

А. А. Васильев, М. Е. Бедрина, Т. А. Андреева

ЗАВИСИМОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА ПО МЕТОДУ ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ ОТ СПОСОБА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ

Санкт-Петербургский государственный университет, Российская Федерация,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Рассмотрено влияние способа представления волновой функции на результаты компьютерного моделирования процесса заполнения молекул фуллерена водородом. Расчеты проводились в рамках метода функционала плотности с использованием базисных функций вида 6-31G, 6-31G**, SDD и LanL2DZ в программном пакете Gaussian09. Поиском энергетического минимума системы с полной свободной оптимизацией геометрии в каждом отдельном случае показано, что количество молекул водорода, которые могут свободно разместиться в полости фуллерена, увеличивается при использовании базисов с псевдопотенциалом. Зависимость результатов расчета от вида обменно-корреляционного потенциала метода функционала электронной плотности оказывается более существенной, чем зависимость от способа представления волновой функции. Библиогр. 14 назв. Ил. 1. Табл. 2.

Ключевые слова: метод функционала плотности, базисные функции, фуллерен, водородная энергетика.

A. A. Vasiliev, M. E. Bedrina, T. A. Andreeva

THE DEPENDENCE OF CALCULATION RESULTS ON THE DENSITY FUNCTIONAL THEORY FROM THE MEANS OF PRESENTING THE WAVE FUNCTION

St. Petersburg State University, 7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg,
199034, Russian Federation

The influence of representation the wave function on the results of a computer simulation of filling fullerene molecules by hydrogen was considered. The calculations were carried out with the density functional method using the basis functions of the form 6-31G, 6-31G**, SDD and LanL.2DZ in the Gaussian09 software package. It is shown that the number of hydrogen molecules that can freely fit into the fullerene cavity increases when using bases with pseudopotential. The dependence of calculation results from the type of the exchange-correlation potential in density functional theory is more significant than the dependence on the means of representing the wave function. Refs 14. Fig. 1. Tables 2.

Keywords: density functional theory, basis functions, fullerene, hydrogen energy.

Введение. Использование фуллеренов и углеродных нанотрубок в качестве контейнеров для транспортировки и хранения водорода — одно из перспективных направлений водородной энергетики. Проблема заключается в предельном количестве

Васильев Александр Андреевич — аспирант; atlasnw@gmail.com

Бедрина Марина Евгеньевна — доктор физико-математических наук, доцент;
m.bedrina@spbu.ru

Андреева Татьяна Анатольевна — кандидат физико-математических наук, доцент;
t.a.andreeva@spbu.ru

Vasiliev Alexander Andreevich — postgraduate student; atlasnw@gmail.com

Bedrina Marina Evgenievna — doctor of physical and mathematical sciences, associate professor;
m.bedrina@spbu.ru

Andreeva Tatiana Anatolyevna — PhD of physical and mathematical sciences, associate professor;
t.a.andreeva@spbu.ru

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2018

водорода, которое можно разместить в полости фуллерена и нанотрубок, оно определяется процентным отношением массы водорода к массе углеродного контейнера. Компьютерное моделирование процесса заполнения фуллеренов и нанотрубок водородом приводит к противоречивым результатам. В работе [1] методом МР2 показано, что только одна молекула водорода может разместиться в полости фуллерена C_{60} . С помощью методов Монте-Карло и молекулярной динамики увеличивается число молекул водорода в фуллерене и нанотрубках, однако при этом не совсем корректно учитываются анизотропные силы отталкивания [2]. Наиболее оправданным подходом является применение современной теории функционала электронной плотности (англ. density functional theory, DFT) [3] — метода расчета электронной структуры молекул, наноструктур и конденсированного вещества в квантовой физике и квантовой химии. Но моделирование физических процессов методом DFT может зависеть как от формы гибридных потенциалов метода [4], так и от способа представления базисных волновых функций, в частности влияния незаполненной электронами области псевдопотенциалов и учета поляризующих функций. Целями работы были изучение взаимодействия атомов водорода с фуллереном методом функционала электронной плотности и исследование зависимости результатов расчета от способа представления волновых функций.

Математическая модель. В отличие от традиционных (ab initio) методов квантовой химии, в которых в результате решения уравнения Шредингера для системы, состоящей из N электронов, находится волновая функция, зависящая от всех пространственных и спиновых координат электронов, методы DFT оперируют с функцией, зависящей только от трех пространственных переменных электронной плотности $\rho(r)$. В этом случае функционал полной энергии можно записать следующим образом:

$$E[\rho(\mathbf{r})] \equiv \int V_0(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_S[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (1)$$

В правой части равенства (1) первый член описывает притяжение электронов к ядрам, второй — кинетическую энергию, третий — кулоновские межэлектронные взаимодействия, а последний — все остальные вклады в межэлектронные взаимодействия. Применение вариационного принципа к функционалу полной энергии с пробной функцией $\rho(r)$ приводит к системе одноэлектронных уравнений

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_0(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} \right) \varphi_i(r) = \epsilon_i \varphi_i(r) \quad (2)$$

с обменно-корреляционным потенциалом

$$\frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} = V_{XC}(r), \quad (3)$$

который позволяет косвенно учесть эффект корреляции электронов. Электронная плотность записывается в виде

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2.$$

В качестве дополнительных условий примем условие нормировки и стремление к нулю электронной плотности на бесконечности:

$$\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N, \quad \rho(r) \rightarrow 0 \quad \text{при } r \rightarrow \infty.$$

Решение уравнений (2) определяет одночастичные энергии ϵ_i и волновые функции φ_i для занятых и незанятых электронных состояний. Потенциал (3) зависит от плотности $\rho(r)$, поэтому систему уравнений (2) решают методом самосогласованного поля. Точные выражения для E_{XC} неизвестны, обменно-корреляционный вклад в полную энергию учитывается приближенно. В последние годы были предложены различные виды функционала обменно-корреляционной энергии. Для корректного учета межмолекулярных взаимодействий [5] в компьютерном моделировании процесса заполнения фуллерена водородом лучше использовать гибридные методы DFT [6–8], в которые с тем или иным вкладом включен точный нелокальный хартри-фоковский обменный член, и обменно-корреляционный функционал записывается как линейная комбинация

$$E_{XC}^{\text{hybrid}} = c_{\text{HF}} E_X^{\text{HF}} + c_{\text{DFT}} E_{XC}^{\text{DFT}},$$

где коэффициенты c_{HF} и c_{DFT} являются параметрами функционала. В настоящей работе применялись трехпараметрический обменно-гибридный функционал B3LYP [9]

$$E_{XC}^{\text{B3LYP}} = E_X^{\text{LDA}} + c_0(E_X^{\text{HF}} - E_X^{\text{LDA}}) + C_{\Delta} E_X^{\text{B88}} + E_C^{\text{VWN}} + c_C(E^{\text{LYP}} - E_C^{\text{VWN}}) \quad (4)$$

и функционал PBE0 [10]

$$E_{XC}^{\text{PBE0}} = E_{XC}^{\text{GGA}} + 0.25(E_X^{\text{HF}} - E_X^{\text{GGA}}). \quad (5)$$

В (5) E_{XC}^{GGA} — приближение энергии обменно-корреляционных взаимодействий по методу обобщенного градиента. Обменная часть функционала B3LYP в (4) включает 20% хартри-фоковского обмена, другие составляющие учитывают корреляционные и градиентные поправки. В целом, текущее состояние метода теории функционала плотности таково, что невозможно оценить погрешность расчета, не сравнивая его результаты с другими подходами или с данными экспериментов.

Базисные функции. В методе DFT основное состояние системы определяется набором одночастичных волновых функций, а волновая функция и внешний потенциал — распределением электронной плотности.

На практике для решения уравнения (2) необходимо представлять молекулярную орбиталь (волновую функцию исследуемой системы) в виде комбинации атомных орбиталей — волновых функций атомов, входящих в систему, которые, в свою очередь, представимы как линейная комбинация конечного числа базисных состояний χ_p :

$$\Psi_q = \sum_p C_{pq} \chi_p. \quad (6)$$

Выбор базисных атомных функций является важной задачей, так как именно он определяет, насколько точно разложение (6) аппроксимирует молекулярную орбиталь. Этот ряд должен достаточно быстро сходиться, т. е. малое число атомных орбиталей должно аппроксимировать молекулярную орбиталь с требуемой точностью. На данный момент используются следующие наборы базисных функций, которые различаются показателями экспоненты:

- плоские волны e^{ikr} ;
- слэтеровские орбитали $e^{-\beta r}$;
- гауссовы орбитали $e^{-\beta r^2}$;
- численные орбитали, форма которых оптимизируется из атомных расчетов.

Базис плоских волн применяется в расчетах твердых тел и нами не рассматривался. Слэтеровские орбитали являются наиболее естественными, орбитали изолированных атомов описываются формулами

$$\chi_{nlm}(\zeta, r) = \sqrt{\frac{2\zeta}{(2n)!}} (2\zeta)^n r^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

здесь

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \left[\frac{2l+1}{2\pi\delta_m} \frac{(1-|m|)!}{(1+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos\theta) \begin{cases} \cos m\varphi \dots (m > 0) \\ \sin m\varphi \dots (m < 0) \end{cases}$$

есть нормированные вещественные сферические гармоники, где

$$P_l^{|m|}(\cos\theta) = \frac{1}{2^l l!} [1 - (\cos\theta)^2]^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{l+|m|}}{(d \cos\theta)^{l+|m|}} (\cos^2\theta - 1)^l \quad (7)$$

— присоединенные полиномы Лежандра, δ_m равно 2 при $m = 0$ и равно 1 в остальных случаях. Радиальные функции слэтеровского типа недостаточно точно описывают поведение атомных орбиталей на небольших расстояниях от ядра. Такой недостаток можно устранить аппроксимацией каждой из этих атомных орбиталей, по крайней мере, двумя слэтеровскими функциями с разными орбитальными экспонентами:

$$\chi_{nlm} = N(r^{n'-1} e^{-\zeta_1 r} + r^{n'-1} e^{-\zeta_2 r}) Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

Функции (7) называются дубль-зета-функциями, а соответствующий базисный набор — дубль-зета-базисом (DZ), возможно существование и трипл-зета-базиса (TZ). Однако некоторые интегралы кулоновского типа не могут быть решены аналитически при использовании этого набора. Для удобства вычисления слэтеровская атомная орбиталь аппроксимируется несколькими гауссовыми функциями

$$\chi_{nlm}^G(\alpha, r) = \left(\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{(4\alpha)^{n+\frac{1}{2}}}{(2n-1)!} \right)^{\frac{1}{2}} r^{n-1} \exp(-\alpha r^2) Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

Следовательно, базис гауссовых функций всегда больше базиса слэтеровских атомных орбиталей. Наиболее простым типом базисных наборов является STO- nG , где каждая атомная орбиталь состоит из суммы n (обычно от двух до шести) функций гауссова типа, причем коэффициенты гауссовых функций подобраны таким образом, чтобы их линейные комбинации приближенно описывали поведение орбиталей слэтеровского типа.

Представляя слэтеровскую орбиталь тремя гауссовыми функциями в базисе STO-3G, мы провели предварительные расчеты некоторых фуллереноводородных структур. Однако в силу малого размера базиса полные энергии систем, акцепторная способность углерода и стабильность сопряженных циклов вычислялись с погрешностью, хотя равновесная геометрия передавалась правильно. Чтобы устранить перечисленные недостатки, были выбраны более широкие валентно-расщепленные и биэкспоненциальные базисы. В этих базисах атомные орбитали составлены из двух частей — внутренней, более компактной, и внешней, более диффузной. В валентно-расщепленных базисных наборах на компактную и диффузную составляющие разделены только валентные орбитали. В биэкспоненциальных базисах расщеплены как валентные, так и внутренние орбитали остова. В работе были рассчитаны структуры

фуллерепа C_{60} , заполненные 16, 18, 20 и 22 атомами водорода. Атомы в произвольном порядке были сконцентрированы в центре полости, причем начальная геометрия сохранялась неизменной при расчетах в разных базисах. В процессе свободной оптимизации геометрии атомы отталкивались друг от друга, образовывали молекулы водорода и с учетом межмолекулярных сил распределялись на определенном расстоянии друг от друга и от стенок полости. Расчеты оптимальной структуры и полной энергии данных систем с различным представлением волновой функции производились в программном пакете Gaussian09 [11].

Для этих расчетов выбраны четыре наиболее интересных базиса:

- 6-31 G — базис дважды расщепленной валентной орбитали [12], соответствует общепринятой схеме $m\text{-}npG$ (6-31 G), где m — число гауссовых функций, заменяющих каждую внутреннюю атомную орбиталь, n и p — число гауссовых функций с разными значениями экспонент, аппроксимирующих каждую валентную атомную орбиталь;

- 6-31 G** — этот же базис с учетом поляризующих функций (p — для атомов водорода, d — для атомов углерода);

- SDD — валентный базисный набор с псевдопотенциалом остова [13] (для атомов углерода и водорода соответствует базису d95v);

- Lanl2DZ — биэкспоненциальный базис, моделирующий действие остовных электронов [14].

Результаты. Вычисленные в разных базисах значения полных энергий незначительно отличаются друг от друга. В произвольном порядке помещенные в полость фуллерепа C_{60} 18 атомов водорода в процессе оптимизации геометрии образуют 9 молекул, которые достаточно симметрично располагаются в центре полости (рисунок).

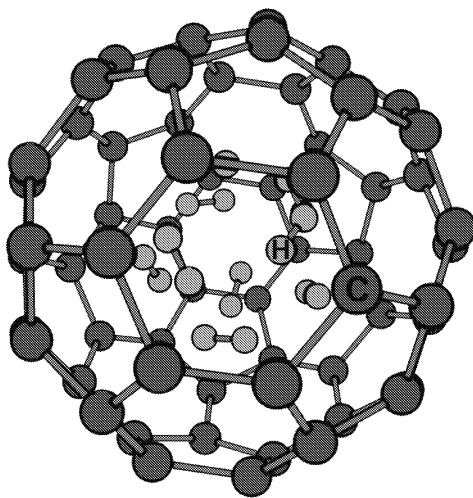


Рис. Оптимизированная геометрия фуллерепа C_{60} с 18 атомами водорода в базисе 6-31G**

Оптимизация проводилась по методу Х. Бернарда Шлегеля (BERNY) с аналитическим вычислением градиентов энергии. Для поиска глобального минимума энергии системы итерационно вычисляется приближенная матрица силовых постоянных, которые уточняются на каждом шаге. Чтобы убедиться в истинности найденного значения минимума энергии, был выполнен расчет колебательных спектров всей системы. Отсутствие мнимых частот свидетельствует о достоверности определенной равновес-

ной геометрии. В табл. 1 приведены результаты моделирования заполнения фуллера водородом, выполненные методами ВЗЛР и РВЕ0 в базисах 6-31G и 6-31G**. При попытке поместить 10 молекул водорода в полость фуллера в расчетах в базисах 6-31G и 6-31G** происходят разрыв одной из молекул водорода на атомы и присоединение атома водорода к внутренней поверхности фуллера с образованием химической связи. Длина связи между атомом углерода внутренней поверхности фуллера и атомом водорода составляет 1.12 Å (ВЗЛР) и 1.15 Å (РВЕ0). При разрыве связи в молекуле водорода и присоединении атомов к стенкам в базисах 6-31G и 6-31G** сходимость процесса оптимизации геометрии ухудшается, что можно объяснить наличием нескольких эквивалентных локальных минимумов. При расчетах в базисах SDD и LanL2DZ разрыв одной из молекул происходит на уровне 11 молекул водорода, при этом один из атомов остается в полости, не связываясь с внутренней поверхностью. Расстояние в молекулах водорода в полости фуллера уменьшается по сравнению со свободной молекулой. Следовательно, в зависимости от способа представления волновой функции меняется количество молекул водорода в полости фуллера. Изменение происходит только на одну молекулу водорода в различных базисных представлениях. Содержание массы водорода относительно массы углерода составляет 2.5–2.8%. Дипольный момент системы характеризует нарушение симметрии в полиэдре. Вычисленные частоты нормальных колебаний молекул водорода в полости фуллера различаются как для представленных базисов, так и для методов DFT.

Результаты компьютерного моделирования представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1. Полные энергии E_{total} (а. е.), дипольные моменты D (Дб), расстояния $R_{C(H)-H}$ (Å) и частоты ν_{H-H} (cm^{-1}) колебаний атомов водорода

$C_{60}H_{18}$				
ВЗЛР			РВЕ0	
	6-31G	6-31G**	6-31G	6-31G**
E_{tot}	2295.50141	2296.12228	2293.02802	2293.65106
D	0.2928	0.2928	0.0893	0.0896
R_{H-H}	0.72 (0.74) ^{a)}	0.72 (0.74)	0.74 (0.74)	0.73 (0.74)
ν_{H-H}	4400 ^{b)} 4532 4582	4479 4612 4642	4121 4262 4310	4222 4368 4407
	4584 4640 4643	4643 4699 4670	4414 4420 4457	4476 4492 4508
	4701 4702 4715	4745 4746 4755	4471 4485 4561	4544 4552 4589
$C_{60}H_{20}$				
ВЗЛР			РВЕ0	
	6-31G**		6-31G**	
E_{tot}	2297.12621		2294.67339	
R_{C-H}	1.12		1.15	

a) В скобках указаны значения R_{H-H} молекулы водорода в вакууме.

b) Значения частот приведены без учета масштабирующего множителя.

Таблица 2. Полные энергии E_{total} (а. е.)

Модель	$C_{60}H_{18}$	$C_{60}H_{20}$	$C_{60}H_{22}$
Базис	E_{total}		
SDD	-2296.246	-2296.617	-2297.582
LanL2DZ	-2296.239	-2296.614	-2297.591

Поиск энергетического минимума системы свободной оптимизацией геометрии является достаточно сложной и ресурсоемкой задачей. Задача для многих частиц, где одновременно варьируется положение всех атомов углерода и водорода, занимает порядка 10–15 дней процессорного времени. В параллельном режиме вычисления на 4 процессорах оно сокращается до 3–4 дней. Следует отметить, что сходимости итерационного процесса можно было достичь только при задании более высокой точности вычисления интегралов и более точной сетки для численного интегрирования.

Закключение. В работе показано, что метод функционала плотности с гибридным трехпараметрическим потенциалом V3LYP и метод PBE0 позволяют корректно описывать слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия за счет косвенного учета эффекта корреляции электронов. Проанализирована зависимость результатов компьютерного моделирования заполнения фуллерена C_{60} водородом от представления базисных функций. Влияние базисных функций приводит к различным значениям полной энергии системы и к равновесным структурам, отличающимся друг от друга на одну молекулу водорода. Однако при изменении базиса картина заполнения принципиально не меняется. Отсутствует возможность заполнения молекул фуллерена водородом более чем на 2.8%. Этот результат компьютерного моделирования соответствует экспериментальным данным.

Литература

1. Dolgonos G., Peslherbe G. Conventional and density-fitting local Moller–Plesset theory calculations of C-60 and its endohedral H-2@C-60 and 2H(2)@C-60 complexes // *Chemical Physics Letters*. 2011. Vol. 513, N 4–6. P. 236–240.
2. Williams K., Eklund C. Monte Carlo simulations of H-2 physisorption in finite-diameter carbon nanotube ropes // *Chemical Physics Letters*. 2000. Vol. 320, N 3–4. P. 352–358.
3. Koch W., Holthausen M. C. A chemist's guide to density functional theory. Second ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. 306 p.
4. Андреева Т. А., Бедрина М. Е. Влияние гибридных потенциалов метода DFT на результаты исследования жидкокристаллической фазы вещества // *Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 10. Прикладная математика. Информатика. Процессы управления*. 2015. Вып. 1. С. 16–25.
5. Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1982. 312 с.
6. Semenov S., Sigolaev Y., Bedrina M. Computer simulation of the structure of large molecules: 2D Polybuckminsterfullerenes and their Boraza Analogs with Bisingle Nitrogen–Boron Bonds // *Russian Journal of General Chemistry*. 2009. Vol. 79, N 12. P. 2658–2662.
7. Раїк А. В., Бедрина М. Е. Моделирование процесса адсорбции воды на поверхности кристаллов // *Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 10. Прикладная математика. Информатика. Процессы управления*. 2011. Вып. 2. С. 67–75.
8. Andreeva T., Bedrina M., Egorov N. Dimerization of 4-cyano-4'-n-pentylbiphenyl in vacuum and under constant electric field // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. 2015. Vol. 33, N 3. P. 03D102–1–7.
9. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Physical Review B*. 1988. Vol. 37. P. 785–789.
10. Perdew J., Ernzerhof M., Burke K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations // *Journal of Chemical Physics*. 1996. N 105. P. 9982–9985.
11. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. GAUSSIAN-09, Rev. C.01. Wallingford, CT: Gaussian Inc., 2010.
12. Francl M. M., Pietro W. J., Hehre W. J., Binkley J. S., Gordon M. S. Selfconsistent molecular orbital methods. XXIII. A polarizabilitytype basis set for secondrow elements // *The Journal of Chemical Physics*. 1982. Vol. 77. P. 3654–3665.
13. Leininger T., Nicklass A., Stoll H., Dolg M., Schwerdtfeger P. The accuracy of the pseudopotentials approximation. II. A comparison of various core sizes for indium pseudopotentials in calculations for spectroscopic constants of InH, InF, and InCl // *The Journal of Chemical Physics*. 1996. Vol. 105. P. 1052–1059.

14. Hay P. J., Wadt W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg // *The Journal of Chemical Physics*. 1985. Vol. 82. P. 270–283.

Для цитирования: Васильев А. А., Бедрина М. Е., Андреева Т. А. Зависимость результатов расчета по методу функционала электронной плотности от способа представления волновой функции // *Вестник Санкт-Петербургского университета. Прикладная математика. Информатика. Процессы управления*. 2018. Т. 14. Вып. 1. С. 51–58. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu10.2018.106>

References

1. Dolgonos G., Peslherbe G. Conventional and density-fitting local Moller–Plesset theory calculations of C-60 and its endohedral H-2@C-60 and 2H(2)@C-60 complexes. *Chemical Physics Letters*, 2011, vol. 513, no. 4–6, pp. 236–240.
2. Williams K., Eklund C. Monte Carlo simulations of H-2 physisorption in finite-diameter carbon nanotube ropes. *Chemical Physics Letters*, 2000, vol. 320, no. 3–4, pp. 352–358.
3. Koch W., Holthausen M. C. *A chemist's guide to density functional theory*. Second ed. Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH Press, 2001, 306 p.
4. Андреева Т. А., Бедрина М. Е. Влияние гибридных потенциалов метода DFT на результаты исследования жидкокристаллической фазы вешества [The influence of hybrid potentials of the DFT method on the results of study of liquid crystal phase of a substance]. *Vestnik of Saint Petersburg State University. Series 10. Applied Mathematics. Computer Science. Control Processes*, 2015, iss. 1, pp. 16–25. (In Russian)
5. Kaplan I. G. *Vvedenie v teoriyu mezhmolekuliarnykh vzaimodeistvii* [Introduction to the theory of intermolecular interactions]. Moscow, Nauka Publ., 1982, 312 p. (In Russian)
6. Semenov S., Sigolaev Y., Bedrina M. Computer simulation of the structure of large molecules: 2D Polybuckminsterfullerenes and their Boraza Analogs with Bisingle Nitrogen–Boron Bonds. *Russian Journal of General Chemistry*, 2009, vol. 79, no. 12, pp. 2658–2662.
7. Raik A. V., Bedrina M. E. Modelirovanie protsessa adsorbtsii vody na poverkhnosti kristallov [Modeling of water adsorption process on crystal surfaces]. *Vestnik of Saint Petersburg State University. Series 10. Applied Mathematics. Computer Science. Control Processes*, 2011, iss. 2, pp. 67–75. (In Russian)
8. Андреева Т., Бедрина М., Егоров Н. Dimerization of 4-cyano-4'-n-pentylbiphenyl in vacuum and under constant electric field. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 2015, vol. 33, no. 3, pp. 03D102–1–7.
9. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 1988, vol. 37, pp. 785–789.
10. Perdew J., Ernzerhof M., Burke K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *Journal of Chemical Physics*, 1996, no. 105, pp. 9982–9985.
11. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. *GAUSSIAN-09, Rev. C.01*. Wallingford, CT, Gaussian Inc., 2010.
12. Francl M. M., Pietro W. J., Hehre W. J., Binkley J. S., Gordon M. S. Selfconsistent molecular orbital methods. XXIII. A polarizationtype basis set for secondrow elements. *The Journal of Chemical Physics*, 1982, vol. 77, pp. 3654–3665.
13. Leininger T., Nicklass A., Stoll H., Dolg M., Schwerdtfeger P. The accuracy of the pseudopotential approximation. II. A comparison of various core sizes for indium pseudopotentials in calculations for spectroscopic constants of InH, InF, and InCl. *The Journal of Chemical Physics*, 1996, vol. 105, pp. 1052–1059.
14. Hay P. J., Wadt W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *The Journal of Chemical Physics*, 1985, vol. 82, pp. 270–283.

For citation: Vasiliev A. A., Bedrina M. E., Andreeva T. A. The dependence of calculation results on the density functional theory from the means of presenting the wave function. *Vestnik of Saint Petersburg University. Applied Mathematics. Computer Science. Control Processes*, 2018, vol. 14, iss. 1, pp. 51–58. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu10.2018.106>

Статья рекомендована к печати проф. Н. В. Егоровым.

Статья поступила в редакцию 15 октября 2017 г.

Статья принята к печати 11 января 2018 г.