

УДК 535.338

## ВЫЧИСЛЕНИЕ ИНТЕГРАЛОВ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВТОРОГО ПОРЯДКА

В. И. БАРАНОВ, Ю. В. НЕФЕДОВ  
(Кафедра физики)

В настоящее время все более актуальной становится проблема расчета вибронных (электронно-колебательных) спектров многоатомных молекул с целью определения структуры сложных химических соединений. При таких расчетах, как правило, используется либо франк-кондоновское, либо более точное — герцберг-теллеровское приближение. В последнем случае предполагается, что полная волновая функция  $\Psi_{ev}$  зависит от произведения колебательной и электронной волновой функции, т. е. в этом приближении электронные и ядерные движения в молекуле разделяются и выполняется так называемое адиабатическое приближение. Однако электронная волновая функция в этом приближении параметрически зависит от колебательных координат, поэтому, используя теорию возмущений, можно получить выражение для электронной волновой функции невырожденных электронных состояний в виде

$$\Psi_s(r, Q) = \Psi_s(r, 0) + \sum_{p \neq s} \sum_{\kappa} \frac{\langle p | A_{\kappa}^s | s \rangle}{\epsilon_s^0 - \epsilon_p^0} Q_{\kappa}^s \Psi_p(r, 0) + \dots,$$

где  $\Psi_s(r, 0)$ ;  $\epsilon_s^0$  — волновая функция и энергия  $s$ -го электронного состояния, отвечающая равновесной геометрии ядер,  $A_{\kappa}^s = \left( \frac{\partial U_{эя}}{\partial Q_{\kappa}^s} \right)_{Q_{\kappa}^s = 0}$  —

оператор электронно-колебательного взаимодействия. В молекулах, где расстояние между электронными уровнями энергии ( $\epsilon_s^0 - \epsilon_p^0$ ) велико по сравнению с энергией колебаний, герцберг-теллеровское приближение выполняется с хорошей точностью. Однако в тех случаях, когда в молекуле есть вырожденные или квазивырожденные электронные состояния, теория возмущений уже неприменима (из-за расходимости

соответствующих рядов вследствие малости  $(\varepsilon_s^0 - \varepsilon_p^0)$ , и для таких молекул невозможно корректно рассчитать уровни энергии, базируясь на адиабатическом приближении.

Решить неадиабатическую электронно-колебательную задачу возможно, например, вариационным методом [3, 4], когда полная волновая функция строится в виде линейной комбинации произведений колебательных функций и электронных конфигураций, т.е. задача решается в базе электронно-колебательных конфигураций. Коэффициенты такого разложения и уровни энергий находятся из вариационной процедуры. Полную электронно-колебательную задачу можно решить также и в базе электронно-колебательных волновых функций, в котором в качестве электронных составляющих выбираются электронные волновые функции, отвечающие решению чисто электронной адиабатической задачи. Тем самым предполагается, что первый шаг вариационной процедуры в базе электронно-колебательных конфигураций выполнен и коэффициенты в электронном конфигурационном взаимодействии определены.

В этом случае при построении вариационной матрицы, соответствующей полному электронно-колебательному гамильтониану, возникает необходимость вычисления интегралов наложения колебательных волновых функций

$$\langle v | Q_{\kappa} | v' \rangle, \langle v | Q_{\kappa} Q_{\kappa'} | v' \rangle,$$

а также интегралов электронно-колебательного взаимодействия

$$\langle p | A_{\kappa}^s | s \rangle, \langle p | A_{\kappa\kappa'}^s | s \rangle$$

(если при этом ограничиться вторым порядком в разложении потенциальной энергии взаимодействия электронов и ядер по нормальным координатам). Существующие в настоящее время комплексы программ [1] позволяют вычислять любые интегралы наложения колебательных волновых функций и интегралы электронно-колебательного взаимодействия вида

$$\langle p | A_{\kappa}^s | s \rangle.$$

Получим алгоритм вычисления интегралов электронно-колебательного взаимодействия

$$\langle p | A_{\kappa\kappa'}^s | s \rangle = \left\langle p \left| \left( \frac{\partial^2 U_{эя}}{\partial Q_{\kappa}^s \partial Q_{\kappa'}^s} \right)_{Q_{\kappa}^s, Q_{\kappa'}^s = 0} \right| s \right\rangle.$$

Для расчета этих интегралов воспользуемся приближением МО ЛКАО, тогда задача сведется к нахождению интегралов по АО:

$$\begin{aligned} & \langle p | A_{\kappa\kappa'}^s | s \rangle = \\ & = - \sum_m Z_m e^2 \sum_{l, l'} C_{pl} C_{sl'} \sum_{\mu, \nu} \alpha_{F\mu} \alpha_{G\nu} \left\langle \mu \left| (\vec{s}_{m\kappa} \vec{\Delta}_1) (\vec{s}_{m\kappa'} \vec{\Delta}_1) \frac{1}{r_{1m}} \right| \nu \right\rangle, \quad (1) \end{aligned}$$

где  $C_{pl}$  — коэффициенты в конфигурационном взаимодействии;  $\alpha_{F\mu}$  — коэффициенты в разложении молекулярных орбиталей по атомным орбиталам;  $\vec{s}_{m\kappa}$  — смещение  $m$ -го атома при  $\kappa$ -м колебании;  $\langle \mu |$ ,  $| \nu \rangle$  —  $\mu$ -я и  $\nu$ -я атомная орбиталь. Каждый интеграл по АО в (1) представляется в виде суммы 144 интегралов:

$$\left\langle \mu \left| (\vec{s}_{m\kappa} \vec{\Delta}_1) (\vec{s}_{m\kappa'} \vec{\Delta}_1) \frac{1}{r_{1m}} \right| \nu \right\rangle = \sum_{x=1}^3 \sum_{x'=1}^3 s_{m\kappa x} s_{m\kappa' x} \langle \mu | \Delta_{1x} \Delta_{1x'} \frac{1}{r_{1m}} | \nu \rangle,$$

где

$$\begin{aligned} \left\langle \mu \left| \Delta_{1x} \Delta_{1x'} \frac{1}{r_{1m}} \right| \nu \right\rangle & = \left\langle \mu \left| \frac{1}{r_{1m}} \Delta_{1x} \Delta_{1x'} \nu \right\rangle + \left\langle \Delta_{1x} \Delta_{1x'} \mu \left| \frac{1}{r_{1m}} \right| \nu \right\rangle + \\ & + \left\langle \Delta_{1x} \mu \left| \frac{1}{r_{1m}} \right| \Delta_{1x'} \nu \right\rangle + \left\langle \Delta_{1x'} \mu \left| \frac{1}{r_{1m}} \right| \Delta_{1x} \nu \right\rangle. \quad (2) \end{aligned}$$

Воспользуемся, как и ранее в [5] при вычислении интегралов, аппроксимацией АО суммой гауссовых экспонент. В этом случае получим, например, для интеграла  $\left\langle \mu \left| \frac{1}{r_{1m}} \right| \Delta_{1x} \Delta_{1x'} v \right\rangle$  следующее выражение:

$$\left\langle \mu \left| \frac{1}{r_{1m}} \right| \Delta_{1x} \Delta_{1x'} v \right\rangle = \left\langle \mu \left| \frac{1}{r_{1m}} \right| v^{(1)} \right\rangle + \left\langle \mu \left| \frac{1}{r_{1m}} \right| v^{(2)} \right\rangle + \left\langle \mu \left| \frac{1}{r_{1m}} \right| v^{(3)} \right\rangle + \left\langle \mu \left| \frac{1}{r_{1m}} \right| v^{(4)} \right\rangle,$$

где

$$v^{(1)} = N_v l_v (l_v - 1) (x_1 - x_v)^{l_v - 2} (y_1 - y_v)^{m_v} (z_1 - z_v)^{n_v} \sum_{i=1}^h d_i^v \times \\ \times \exp[-\sigma_i^v (\vec{r}_1 - \vec{R}_v)^2],$$

$$v^{(2)} = -2N_v l_v (x_1 - x_v)^{l_v} (y_1 - y_v)^{m_v} (z_1 - z_v)^{n_v} \sum_{i=1}^h \sigma_i^v d_i^v \exp[-\sigma_i^v (\vec{r}_1 - \vec{R}_v)^2],$$

$$v^{(3)} = \frac{l_v + 1}{l_v} v^{(2)},$$

$$v^{(4)} = 4N_v (x_1 - x_v)^{l_v + 2} (y_1 - y_v)^{m_v} (z_1 - z_v)^{n_v} \sum_{i=1}^h (\sigma_i^v)^2 d_i^v \exp[-\sigma_i^v (\vec{r}_1 - \vec{R}_v)^2],$$

где  $d_i^v$  и  $\sigma_i^v$  — коэффициенты разложения  $v$ -й АО по гауссовым функциям;  $\vec{r}_1(x_1, y_1, z_1)$  — координаты электрона;  $\vec{R}_v(x_v, y_v, z_v)$  — координаты атома, на котором центрирована  $v$ -я АО. Аналогичные выражения получаются и для всех других интегралов в (2). Таким образом, как и в случае интегралов  $\langle p | A_x^s | s \rangle$ , задача сводится к вычислению интегралов вида  $\left\langle \mu \left| \frac{1}{r_{1m}} \right| v \right\rangle$ , которые равны [5]:

$$\left\langle \mu \left| \frac{1}{r_{1m}} \right| v \right\rangle = N_\mu N_v \sum_{i=1}^{h_1} \sum_{j=1}^{h_1} d_i^\mu d_j^v \sum_{k=1}^{h_2} b_k F_{ijk}^x F_{ijk}^y F_{ijk}^z \exp\{-[\sigma_i^\mu \sigma_j^v (\vec{R}_\mu - \vec{R}_v)^2 + \sigma_k (\sigma_i^\mu (\vec{R}_\mu - \vec{R}_m)^2 + \sigma_j^v (\vec{R}_v - \vec{R}_k)^2)] \delta_{ijk}^{\mu\nu}\},$$

где

$$F_{ijk}^x = \sum_{p=0}^{l_\mu} \sum_{q=0}^{l_\nu} \Gamma\left(\frac{l_\mu - l_\nu - p - q + 1}{2}\right) (\delta_{ijk}^{\mu\nu})^{\frac{l_\mu + l_\nu - p - q + 1}{2}} \binom{l_\mu}{p} \binom{l_\nu}{q} \times \\ \times (\vec{Q}_x - \vec{R}_{\mu x})^p (\vec{Q}_x - \vec{R}_{\nu x})^q, \text{ причем } (l_\mu + l_\nu - p - q) \text{ — четное, } \delta_{ijk}^{\mu\nu} = \\ = (\sigma_i^\mu + \sigma_j^v + \sigma_k)^{-1}, \vec{Q}_x = (\sigma_i^\mu \vec{R}_{\mu x} + \sigma_j^v \vec{R}_{\nu x} + \sigma_k \vec{R}_{kx}) \delta_{ijk}^{\mu\nu}, N_v^{-2} = \left[\Gamma\left(l_\nu + \frac{1}{2}\right)\right]^3 \times \\ \times \sum_{i=1}^{h_1} \sum_{j=1}^{h_1} d_i^v d_j^v (\sigma_i^v + \sigma_j^v).$$

Точность вычисления интегралов электронно-колебательного взаимодействия определяется точностью аппроксимации слетеровских орбиталей суммой гауссовых экспонент, а также точностью электронных волновых функций.

На основании приведенного выше алгоритма создана программа вычисления интегралов электронно-колебательного взаимодействия второго порядка для ЭВМ. Программа построена на базе существующей программы для вычисления интегралов вида

$$\langle p | A_x^s | s \rangle. \quad (3)$$

Такое совмещение программ позволяет вычислять все интегралы электронно-колебательного взаимодействия в едином комплексе с учетом как первой, так и второй производной. Поскольку при вычислении интегралов вида (2) необходимо рассчитывать много интегралов одного типа, то для уменьшения времени счета в программе применен ме-

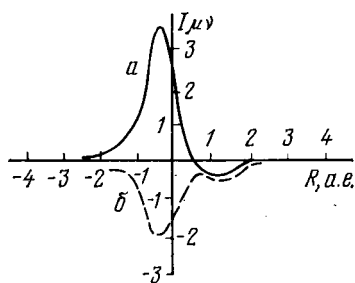


Рис. 1. Зависимость от координат ядра  $m$  значений интегралов:  $a$  —  $I_{1s, 2p_x} = \langle \mu_{1s} | (s_{mk} \vec{v}_1) (s_{mk} \vec{v}_1) | \frac{1}{r_{1m}} \cdot v_{2p_x} \rangle$  и  $b$  —  $I_{1s, 2s}$ . Расстояние между АО равно 1 а. е.,  $m$  находится на прямой, соединяющей центры орбиталей. Расстояние  $R$  отсчитывается от точки, находящейся на середине расстояния между АО.

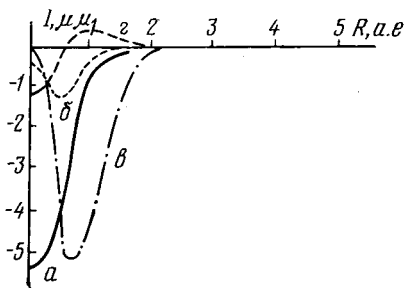


Рис. 2. Зависимость координат ядра  $m$  от значений интегралов:  $a$  —  $I_{1s, 2s}$ ,  $b$  —  $I_{2s, 2s}$ ,  $\delta$  —  $I_{2p_x, 2p_x}$ ,  $\epsilon$  —  $I_{2p_x, 2p_y}$ . Расстояние между АО равно 1 а. е. Расстояние  $R$  отсчитывается так же, как и на рис. 1.

тод параллельного их вычисления (до 8 за одно обращение к программе). В среднем один интеграл вида (2) вычисляется за 0,5 с, что сравнимо с временем счета интегралов от первой производной (0,15 с). В целом, например, время расчета всех интегралов вида (2) для молекул этилена на ЕС-1033 15 мин (базис STO-3G). Однако время, необходимое для вычисления интегралов электронно-колебательного взаимодействия, пропорционально  $(N \times C)^2$  ( $N$  — число колебательных координат;  $C$  — число конфигураций в КВ взаимодействии) и будет существенно возрастать для более сложных молекул. Отсюда возникает проблема предварительной оценки таких интегралов. Исходя из теоретических соображений, данные интегралы должны обладать локальными свойствами и убывать при увеличении расстояния между центрами АО. Для проверки этого были выполнены расчеты некоторых интегралов для атомных орбиталей  $s$ - и  $p$ -типов. Некоторые из полученных зависимостей приведены на рис. 1 и 2. Для них характерно увеличение, по сравнению с первой производной, количества осцилляций функций, а также резкое убывание практически до нуля, уже на двух атомных единицах расстояния. Таким образом, метод предварительной оценки интегралов здесь полностью применим в том виде, как в работе [2] для первой производной, причем границы, в которых эти интегралы становятся пренебрежимо малыми, уменьшаются приблизительно в 1,5—2,0 раза.

В программу вычисления интегралов электронно-колебательного взаимодействия введено также еще одно усовершенствование, позволяющее сократить время счета. Здесь учитывается, что при аппроксимации слетеровской орбитали суммой гауссовых экспонент не все члены суммы дают одинаковый вклад в общий интеграл. В программу введен некоторый уровень «обрезания» такой суммы, т. е. те члены, которые меньше этого уровня, зануляются. Этот прием позволяет сократить время счета примерно на 20—30 % при снижении точности на 3—5 %, что не имеет существенного значения в дальнейших расчетах.

В таблице приведены некоторые из вычисленных интегралов электронно-колебательного взаимодействия первого и второго порядка для молекул воды (в базисе STO-5G) и этилена (в базисе STO-3G); электронные волновые функции получены методом CNDO/S.

Некоторые интегралы электронно-колебательного взаимодействия

$$(I - \langle p | A_{xx}^s | s \rangle; II - \langle p | A_{xx'}^s | s \rangle,$$

где  $s=0$  — соответствует основному электронному состоянию)

Тип интеграла	$\kappa\kappa'$ ( $\nu$ , $\text{см}^{-1}$ )	Номер возбужденных электронных состояний ( $p$ )		
		1	2	4
$\text{H}_2\text{O}$				
I	1 (3658)	0	0,0146	-0,0417
	2 (1598)	0	0,0044	0,0106
II	1,1	0	-0,0062	0,0056
	1,2	0	-0,0014	-0,0032
	2,2	0	0,0027	-0,0015
$\text{C}_2\text{H}_4$				
I	1 (1338)	-0,0065	0	0
	2 (1627)	0,0035	0	0
	3 (3011)	-0,0095	0	0
II	1,1	-0,0012	0	0
	1,2	-0,0001	0	0
	2,2	-0,0006	0	0
	1,3	0,0002	0	0
	2,3	0,0004	0	0
	3,3	0,0004	0	0

Примечание. Интеграл типа I и II для молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$  при  $p=3$  равны 0.

В целом, как и следовало ожидать, значения интегралов уменьшаются при переходе от первого порядка ко второму.

Таким образом, создание программы для вычисления интегралов электронно-колебательного взаимодействия вида  $\langle p | A_{\kappa\kappa'}^s | s \rangle$  дало возможность проводить расчеты электронно-колебательных спектров молекул с учетом вторых производных по нормальным координатам.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов В. И., Савин Ф. А., Грибов Л. А. Программы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. М.: Наука, 1983. — 2. Баранов В. И. Усовершенствование метода и комплекса программ расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. — ЖПС, 1983, т. 39, с. 258—263. — 3. Грибов Л. А., Прокофьева Н. И. Алгоритмы вариационного решения электронно-колебательной задачи в теории молекулярных спектров. — ЖПС, 1979, т. 31, с. 1054—1059. — 4. Грибов Л. А., Прокофьева Н. И. Метод наложения электронно-колебательных конфигураций в теории спектров многоатомных молекул. — ЖПС, 1981, т. 35, с. 827—833. — 5. Baranov V. J., Gribov L. A., Novosadov V. K. — J. Mol. Struct., 1982, vol. 70, N 1, p. 1—29.

Статья поступила 14 марта 1983 г.

#### SUMMARY

The article contains the algorithm for calculating electron-oscillating interaction integrals of the type  $\langle p | A_{\kappa\kappa'}^s | s \rangle$  and describes peculiarities and possibilities of computer programme for the realization of this algorithm.