

УДК 539.194

## РАСЧЕТ ДВУХЦЕНТРОВЫХ ИНТЕГРАЛОВ В СЛЕЙТЕРОВСКОМ БАЗИСЕ МЕТОДОМ РЕГУЛЯРИЗАЦИИ

И. В. МАСЛОВ, А. В. НИУККАНЕН, В. И. ПЕРЕВОЗЧИКОВ

(Кафедра физики)

В работе дается развитие нового метода вычисления двухцентровых кулоновских и гибридных интегралов в слейтеровском базисе, основанного на регуляризации расходящихся величин, которые представляют собой интегралы перекрывания с отрицательными главными квантовыми числами. На основе этого метода созданы программы для расчета на ЭВМ двухцентровых кулоновских, гибридных интегралов и интегралов перекрывания с любыми параметрами. Приведены некоторые численные значения интегралов, полученные различными методами.

При расчете матричных элементов в методе Хартри — Фока — Рутана в слейтеровском базисе важную роль играют интегралы перекрывания  $S$ , кулоновские  $Q$  и гибридные  $H$ . Значение алгоритмов расчета этих интегралов возрастает при использовании  $\Sigma$ -факторизации [5] для приближенного вычисления многоцентровых двухэлектронных интегралов. В свою очередь,  $H$  и  $Q$  интегралы можно представить в виде обобщенных интегралов перекрывания, некоторые из них представляют собой расходящиеся величины [2].

В работе развит метод регуляризации обобщенных интегралов перекрывания, предложенный А. В. Ниукканеном [1, 2]. Приведенные формулы позволили реализовать алгоритм в виде программ на языке FORTRAN-IV. Программы вычисляют  $S$ ,  $Q$  и  $H$  интегралы с любыми параметрами.

### Обобщенные интегралы перекрывания

Запишем обобщенные интегралы перекрывания от слейтеровских орбиталей:

$$S = N_i N_j (n_i, l_i, \alpha_i | n_j, l_j, \alpha_j)_m = \int d^3 r \psi_{[i]}^*(\vec{r}_a) \psi_{[j]}(\vec{r}_b), \quad (1)$$

$$\text{где } \psi_{[i]}(\vec{r}) \equiv \psi_{n_i, l_i, \alpha_i, m_i}(\vec{r}) = N_i e^{\alpha_i n_i} (r) Y_{l_i, m_i}(\vec{r}/r), \quad (2)$$

$$e_{\alpha, n}(r) = r^{n-1} e^{-\alpha r}, \quad N_i = (2\alpha_i)^{n_i + 1/2} [(2n_i)!]^{1/2},$$

$$Y_{l, m}(\vec{r}/r) = (-1)^{(m-\mu)/2} \left[ \frac{2l+1}{2} \frac{(l-\mu)!}{(l+\mu)!} \right]^{1/2} P_l^\mu(\cos \vartheta) \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}, \quad (3)$$

$\mu \equiv |m|$ ;  $r, \vartheta, \varphi$  — полярные координаты вектора  $\vec{r}$ .  $Y_{l, m}$  — сфери-

ческая функция,  $P_l^\mu$  — присоединенный полином Лежандра [3],

$\vec{r}_a = \vec{r} - \vec{R}_a$ , здесь  $\vec{R}_a$  — радиус-вектор центра  $a$ .

В дальнейшем нам понадобятся как обычные интегралы перекрывания, так и интегралы (1), в которых  $n_i \leq l_i$ ; такие величины могут расходиться, и в этом случае обобщенным интегралом перекрывания будем называть регулярную часть (1).

Для последующих преобразований выберем на центрах  $a$  и  $b$  правую систему координат так, чтобы ось  $z$  в обоих случаях была направлена вдоль вектора  $\vec{R}_{ab} = \vec{r}_a - \vec{r}_b$  (рис. 1).

Перейдем от переменных  $(r_a, r_b, \varphi)$ , в которых слейтеровские орби-

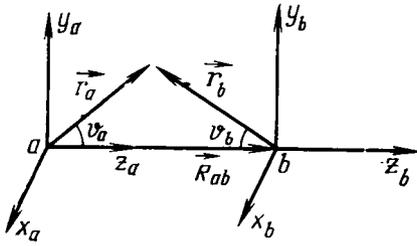


Рис. 1.

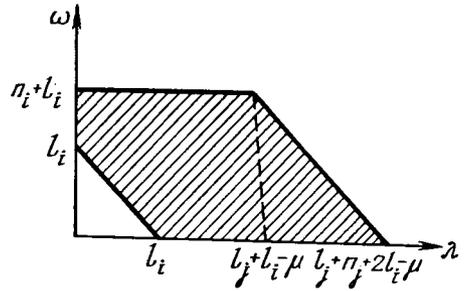


Рис. 2.

тали имеют наиболее простой вид (2), (3), к переменным  $(\xi, \zeta, \varphi)$ :

$$\xi = r_a/R_{ab}; \quad \zeta = (r_a - r_b + R_{ab})/2R_{ab},$$

$$(0 \leq \zeta \leq 1; \quad \zeta \leq \xi < \infty),$$

$$d_3 \vec{r} = R_{ab}^3 2\xi (\xi - 2\zeta + 1) d\xi d\zeta d\varphi.$$

Интегрируя по  $\varphi$  в (1), из свойства ортогональности получим  $m_i = m_j = m$ , интеграл перекрывания не зависит от знака  $m$ .

Подынтегральная функция в (1) содержит полином вида

$$T_{n_i, l_i, \mu}^{n_j, l_j, \mu}(\zeta, \xi) \equiv (2\xi)^{n_i} (\xi - 2\zeta + 1)^{n_j} P_{l_i}^{\mu}(\cos \vartheta_i) P_{l_j}^{\mu}(\cos \vartheta_j) =$$

$$= \sum_{(\lambda, \omega)} W_{n_i, l_i, \mu}^{n_j, l_j, \mu}(\lambda, \omega) \zeta^{\lambda + \mu} \xi^{\omega + n_i - l_i}. \quad (4)$$

На область суммирования  $(\lambda, \omega)$  накладываются следующие ограничения:

$$0 \leq \lambda \leq n_j + l_j + 2l_i - \mu, \quad (5)$$

$$\max(0; l_i - \lambda) \leq \omega \leq \min(n_j + l_j; n_j + l_j + 2l_i - \mu - \lambda).$$

Количество точек в заштрихованной области на рис. 2 равно  $(n_j + l_j + 1)(n_j + l_j + 2l_i - \mu) - l_i(l_i + 1)/2 - (n_j + l_i)(n_j + l_i + 1)/2$ .

Наиболее экономичный способ расчета коэффициентов полинома  $T(\zeta, \xi)$  применение рекуррентных соотношений. Начнем с вывода соотношения для повышения индекса  $n_j$ .

Из определения  $T$  (4) видно, что

$$T_{n_i, l_i, \mu}^{n_j, l_j, \mu}(\zeta, \xi) = 2\xi T_{n_i - 1, l_i, \mu}^{n_j, l_j, \mu}(\zeta, \xi). \quad (7)$$

В силу (4) имеем

$$\sum_{(\lambda, \omega)} W_{n_i, l_i, \mu}^{n_j, l_j, \mu}(\lambda, \omega) \zeta^{\lambda + \mu} \xi^{\omega + n_i - l_i} =$$

$$= 2\xi \sum_{(\lambda', \omega')} W_{n_i - 1, l_i, \mu}^{n_j, l_j, \mu}(\lambda', \omega') \zeta^{\lambda' + \mu} \xi^{\omega' + n_i - l_i - 1}. \quad (8)$$

Приравняв коэффициенты  $W$  при одинаковых степенях  $\zeta$  и  $\xi$  получим рекуррентное соотношение для повышения значения

$$W_{n_i, l_i, \mu}^{n_j, l_j, \mu}(\lambda, \omega) = 2W_{n_i - 1, l_i, \mu}^{n_j, l_j, \mu}(\lambda, \omega). \quad (9)$$

Для вывода формулы одновременного повышения значений  $l_i$  и  $n_i$  удобно использовать рекуррентные соотношения для полиномов Лежандра [3]

$$P_l^{\mu}(x) = N_l^{\mu} x P_{l-1}^{\mu}(x) + Q_l^{\mu} P_{l-2}^{\mu}(x), \quad (10)$$

$$N_l^{\mu} = (2l - 1)/(l - \mu); \quad Q_l^{\mu} = 1 - N_l^{\mu}.$$

Выразим в (10)  $x = \cos \Theta_a$  через  $(\zeta, \xi)$  и подставим (10) в (4)

$$T_{n_i, l_i, \mu}^{n_j, l_j, \mu}(\zeta, \xi) = N_{l_i}^{\mu} (4\xi\zeta - 4\xi^2 - 2\xi + 4\xi) \cdot T_{n_j-1, l_i-1, \mu}^{n_j, l_j, \mu}(\zeta, \xi) + Q_{l_i}^{\mu} T_{n_i, l_i-2, \mu}^{n_j, l_j, \mu}(\zeta, \xi). \quad (11)$$

По аналогии с выводом предыдущего соотношения из (11) получим

$$W_{n_i, l_i, \mu}^{n_j, l_j, \mu}(\lambda, \omega) = N_{l_i}^{\mu} [4W_{n_i-1, l_i, \mu}^{n_j, l_j, \mu}(\lambda-1, \omega-1) - 4W_{n_i-1, l_i-1, \mu}^{n_j, l_j, \mu}(\lambda-2, \omega) - 2W_{n_i-1, l_i-1, \mu}^{n_j, l_j, \mu}(\lambda, \omega-1) + 4W_{n_i-1, l_i-1, \mu}^{n_j, l_j, \mu}(\lambda-1, \omega)] + 4Q_{l_i}^{\mu} W_{n_i-2, l_i-2, \mu}^{n_j, l_j, \mu}(\lambda, \omega-2). \quad (12)$$

Чтобы  $n_i$  и  $l_i$  менялись с одинаковым шагом к последнему слагаемому, дважды применим (9).

Рекуррентное соотношение, повышающее значение  $n_i$

$$T_{n_i, l_i, \mu}^{n_j, l_j, \mu}(\zeta, \xi) = (2\xi - 4\zeta + 2) \cdot T_{n_i, l_i, \mu}^{n_j-1, l_j, \mu}(\zeta, \xi), \\ W_{n_i, l_i, \mu}^{n_j, l_j, \mu}(\lambda, \omega) = 2 [W_{n_i, l_i, \mu}^{n_j-1, l_j, \mu}(\lambda, \omega-1) - 2W_{n_i, l_i, \mu}^{n_j-1, l_j, \mu}(\lambda-1, \omega) + W_{n_i, l_i, \mu}^{n_j-1, l_j, \mu}(\lambda, \omega)]. \quad (13)$$

Для одновременного повышения индексов  $n_i$  и  $l_i$  вновь используем рекуррентные соотношения (10). Это дает

$$T_{n_i, l_i, \mu}^{n_j, l_j, \mu}(\zeta, \xi) = N_{l_j}^{\mu} (2 - 4\xi\zeta + 4\xi^2 + 2\xi - 4\xi) \cdot T_{n_i, l_i, \mu}^{n_i-1, l_i-1, \mu}(\zeta, \xi) + 4Q_{l_j}^{\mu} (\xi - 2\zeta + 1)^2 T_{n_i, l_i, \mu}^{n_j-2, l_j-2, \mu}(\zeta, \xi), \\ W_{n_i, l_i, \mu}^{n_j, l_j, \mu}(\lambda, \omega) = 2N_{l_j}^{\mu} [W_{n_i, l_i, \mu}^{n_j-1, l_j-1, \mu}(\lambda, \omega) + W_{n_i, l_i, \mu}^{n_j-1, l_j-1, \mu}(\lambda, \omega-1) - 2(W_{n_i, l_i, \mu}^{n_j-1, l_j-1, \mu}(\lambda-1, \omega-1) - W_{n_i, l_i, \mu}^{n_j-1, l_j-1, \mu}(\lambda-2, \omega)) + W_{n_i, l_i, \mu}^{n_j-1, l_j-1, \mu}(\lambda-1, \omega)] + 4Q_{l_j}^{\mu} [W_{n_i, l_i, \mu}^{n_j-2, l_j-2, \mu}(\lambda, \omega-2) + 2W_{n_i, l_i, \mu}^{n_j-2, l_j-2, \mu}(\lambda, \omega-1) + W_{n_i, l_i, \mu}^{n_j-2, l_j-2, \mu}(\lambda, \omega) - 4(W_{n_i, l_i, \mu}^{n_j-2, l_j-2, \mu}(\lambda-1, \omega-1) - W_{n_i, l_i, \mu}^{n_j-2, l_j-2, \mu}(\lambda-2, \omega)) + W_{n_i, l_i, \mu}^{n_j-2, l_j-2, \mu}(\lambda-1, \omega)]. \quad (14)$$

Начальные значения для рекуррентных формул (9), (12), (13), (14) имеют вид

$$W_{n_i, l_i, \mu}^{n_j, l_j, \mu}, \text{ где } \lambda_i = \mu + \delta_i, \delta_i = \begin{cases} 0, & \text{если } l_i = \mu \\ 1, & \text{если } l_i = \mu + 1. \end{cases}$$

Такие коэффициенты  $W$  можно выразить через коэффициенты  $\tilde{h}_{\alpha, \beta}^{\gamma, \delta, \epsilon}(\lambda, \omega)$ , введенные в [2]

$$W_{n_i, l_i, \mu}^{n_j, l_j, \mu}(\lambda, \omega) = \omega_{\lambda_i}^{\mu}(0) \omega_{\lambda_j}^{\mu}(0) \tilde{h}_{n_i - \lambda_i, n_j - \lambda_j}^{\delta_i, \delta_j, \mu}(\lambda, \omega), \quad (15)$$

где  $\omega_{\lambda}^{\mu}(0) = (2\lambda)! / 2^{\lambda} \lambda!$  — коэффициенты разложения полиномов Лежандра по степеням аргумента [6].

Теперь используем рекуррентные соотношения для  $\tilde{h}_{\alpha, \beta}^{\gamma, \delta, \epsilon}(\lambda, \omega)$  по  $|\mu|$  [2], откуда с помощью (15) получим аналогичные соотношения для  $W_{n_i, l_i, \mu}^{n_j, l_j, \mu}(\lambda, \omega)$

$$\begin{aligned}
W_{n_i, l_i, l_i, \mu}^{n_j, l_j, \mu}(\lambda, \omega) = & (2\lambda_i - 1)(2\lambda_j - 1) 16 \left[ W_{n_i-1, l_i-1, l_i-1, \mu-1}^{n_j-1, l_j-1, \mu-1}(\lambda, \omega-2) - \right. \\
& - W_{n_i-1, l_i-1, l_i-1, \mu-1}^{n_j-1, l_j-1, \mu-1}(\lambda-1, \omega-2) - 3W_{n_i-1, l_i-1, l_i-1, \mu-1}^{n_j-1, l_j-1, \mu-1}(\lambda-1, \omega-1) + \\
& + 2 \cdot W_{n_i-1, l_i-1, l_i-1, \mu-1}^{n_j-1, l_j-1, \mu-1}(\lambda-2, \omega-1) + W_{n_i-1, l_i-1, l_i-1, \mu-1}^{n_j-1, l_j-1, \mu-1}(\lambda, \omega-1) - \\
& - W_{n_i-1, l_i-1, l_i-1, \mu-1}^{n_j-1, l_j-1, \mu-1}(\lambda-1, \omega) + 2W_{n_i-1, l_i-1, l_i-1, \mu-1}^{n_j-1, l_j-1, \mu-1}(\lambda-2, \omega) - \\
& \left. - W_{n_i-1, l_i-1, l_i-1, \mu-1}^{n_j-1, l_j-1, \mu-1}(\lambda-3, \omega) \right]. \quad (16)
\end{aligned}$$

Итак, получена замкнутая схема вычисления коэффициентов  $W$  через рекуррентные соотношения. Стартовые значения имеют вид  $W_{0,0,0,0}^{0,0,0,0}(0,0) = 1$ .

Во все рекуррентные соотношения входят числа с одинаковым знаком, следовательно, они численно устойчивы, что особенно важно при реализации аналитического алгоритма на ЭВМ.

Подставив (4) в (1), получим для обобщенного интеграла перекрытия окончательное выражение

$$\begin{aligned}
(n_i, l_i, \alpha_i | n_j, l_j, \alpha_j)_m = & (R_{ab}/2)^{n_i+n_j+1} \cdot 2^{n_i-l_i+2} e^{z/2} \times \\
& \times \left[ \frac{(2l_i+1)(2l_j+1)(l_i-\mu)!(l_j-\mu)!}{2(l_i+\mu)!(l_j+\mu)!} \right]^{1/2} \times \\
& \times \sum_{(\lambda, \omega)} W_{n_i, l_i, l_i, \mu}^{n_j, l_j, \mu}(\lambda, \omega) V_{\lambda+\mu, \omega+n_i-l_i}(z, x), \quad (17)
\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
V_{\lambda, \omega}(z, x) = & \int_0^1 d\xi \zeta^\lambda e^{-z\xi} \int_\xi^\infty d\xi \xi^\omega e^{-x\xi}, \quad (18) \\
x = & (\alpha_i + \alpha_j) R_{ab}, \quad z = -2\alpha_j R_{ab}.
\end{aligned}$$

Заметим, что соотношение (9) введено явно в (17). Это удобно при расчетах на ЭВМ (уменьшается количество коэффициентов  $W$ ).

Интеграл (18) был введен и исследован в [2], где приведены области сходимости, рекуррентные соотношения и предложен способ выделения регулярной части. Основные соотношения имеют вид

$$xV_{\lambda, \omega}(z, x) = \omega V_{\lambda, \omega-1}(z, x) + B_{\lambda+\omega}^+(y), \quad y \equiv z+x, \quad (19)$$

$$zV_{\lambda, \omega}(z, x) = \lambda V_{\lambda-1, \omega}(z, x) - B_{\lambda+\omega}^+(y) - e^{-z} A_\omega(x), \quad (20)$$

$$A_n'(x) = \int_1^\infty d\xi \xi^n e^{-x\xi}, \quad B_n^+(x) = \int_0^1 d\xi \xi^n e^{-x\xi}. \quad (21)$$

Отметим также условие сходимости интегралов  $V_{\lambda, \omega}$ :

$$\lambda + \omega + 1 \geq 0. \quad (22)$$

Если условие (22) не выполняется, то величины  $V_{\lambda, \omega}$  заменяются регуляризованными, определяемыми по формулам (19), (20), где расходящиеся интегралы  $B_n^+$  заменены сходящимися выражениями вида

$$B_n^+(x) \equiv \text{Reg} [B_n^+(x)] = -\frac{(-x)^N}{N!} \int_0^x dt e^{-t} B_N^+(-t), \quad N \equiv -n-1. \quad (23)$$

Формулы (19) — (23) позволяют получить любые интегралы  $V_{\lambda, \omega}$  однако рекуррентные соотношения (19) и (20) численно неустойчивы при некоторых значениях параметров. Опишем устойчивую схему вычисления таких интегралов.

Соотношение (19) можно использовать при любых значениях  $\omega \geq 0$ , так как оно не приводит к потере точности. Стартовые значения:  $V_{\lambda, 0}(z, x) = B_\lambda^+(y)$ .

Для вывода численно удобного представления  $V_{\lambda, \omega}(z, x)$  в области  $\omega < 0$  воспользуемся формулой (20) и следующими свойствами интегралов  $V_{\lambda, \omega}$

$$\frac{\partial^k}{\partial z^k} V_{\lambda, \omega}(z, x) = (-1)^k V_{\lambda+k, \omega}(z, x), \quad (24)$$

при  $\omega + \lambda + 1 \geq 0$  функция  $V_{\lambda, \omega}(z, x)$  непрерывна, дифференцируема и ее можно разложить в ряд Лейбнера по  $z$  около точки  $z_0 = 0$

$$V_{\lambda, \omega}(z, x) = \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \frac{\partial^k}{\partial z^k} V_{\lambda, \omega}(z, x) \right]_{z=0} \frac{z^k}{k!} = \sum_{k=0}^{\infty} V_{\lambda+k, \omega}(0, x) \frac{(-z)^k}{k!}. \quad (25)$$

Из (20) имеем  $V_{\lambda, \omega}(0, x) = (B_{\lambda+\omega+1}^+(x) + A_{\omega}(x))/(\lambda+1)$ , откуда в силу (25)

$$V_{\lambda, \omega}(z, x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{B_{\lambda+\omega+1+k}(x)}{(\lambda+k+1)} \frac{(-z)^k}{k!} + A_{\omega}(x) B_{\lambda}^+(z), \quad (26)$$

где  $\lambda + \omega + 1 \geq 0$ . Заметим, что  $z > 0$ , т. е. ряд в (26), где слагаемые с одним знаком, достаточно быстро сходится.

Для вычисления  $A_n(x)$  нами были использованы разложение в ряд при  $x \leq 1$  и метод цепных дробей при  $x > 1$  [7]

Наиболее простое выражение для  $B_n^+(x)$ :

$$B_n^+(x) = n! / x^{n+1} - A_n(x).$$

Большие значения  $n$  и  $x$  приводят к потере точности, поэтому удобно использовать устойчивое рекуррентное соотношение [4]

$$B_{n-1}^+(x) = [xB_n^+(x) + \exp(x)]/n. \quad (27)$$

Стартовые значения для (27) при  $x > 0$  вычисляются с помощью разложения в ряд

$$B_n^+(x) = n! e^{-x} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{(k+n+1)!}. \quad (28)$$

Для  $x < 0$  порядок вычислений с использованием (27) нужно изменить. Пусть  $nl = [x]$  — целая часть  $x$ , тогда при  $1 < n < nl$  используется прямая рекурсия (повышение  $n$ ), а при  $nl \leq n$  — обратная. Чтобы получить стартовое значение, разложим экспоненту в подынтегральном выражении в ряд. В результате имеем

$$B_n^+(x) = \sum_{k=0}^{\infty} (-x)^k / k! (k+n+1). \quad (29)$$

Чтобы избежать машинных нулей при больших  $x$  и  $n$ , можно вычислять  $B_n^+$  по асимптотической формуле  $B_n^+(x) \approx x^n / n!$ , при  $x = 0$  имеем  $B_n^+(0) = 1/(n+1)$ .

Осталось вычислить  $b_n^+(x)$ ,  $n < 0$ . Подставим (28) в (23). После интегрирования получим

$$b_n^+(x) = \sum_{k=1}^{\infty} (-x)^{k+N} / (k+N)! K. \quad (30)$$

Такое выражение пригодно для расчета  $b_n^+(x)$  при  $x < 0$ . Подставляя

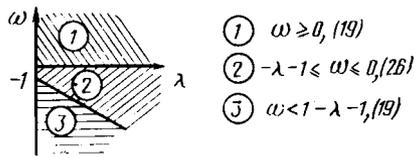


Рис. 3.

(29) в (23), имеем

$$b_n^+(x) = -\frac{(-x)^N}{N!} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!(k+N+1)} \int_0^x dt e^{-t} t^k =$$

$$= -\frac{(-x)^N}{N!} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{k+1}}{k!(k+N+1)} \int_0^1 d\xi \xi^k e^{-x\xi}.$$

Используя определение  $B_n^+$ , запишем

$$b_n^+(x) = \frac{(-x)^{N+1}}{N!} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x_k^k}{k!(k+N+1)} B_k^+(x). \quad (31)$$

Так как всегда  $B_n^+(* > 0)$ , то (31) устойчиво при  $x > 0$ ,

В области  $\lambda + \omega + 1 < 0$  в рекуррентном соотношении (19) вместо  $B_n^+$  нужно взять его регулярную часть (2) и использовать (19) на понижение  $\omega$ . В этой области рекурсия (19) численно устойчива.

На рис. 3 показаны области, где устойчивы различные представления  $V_{\lambda, \omega}(z, x)$ .

Использование рассмотренных выше формул позволяет составить удобную для программирования схему вычисления обобщенных интегралов перекрывания и обеспечивает хорошее быстродействие программ.

### Расчет двухцентровых гибридных и кулоновских интегралов

Если использовать введенные ранее обозначения для слейтеровских орбиталей, то гибридный интеграл получит вид

$$H = \int \psi_{[i]}^*(\vec{r}_{1a}) \psi_{[i']}(\vec{r}_{1a}) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_{[i'']}(\vec{r}_{2a}) \psi_{[j]}(\vec{r}_{2a}) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2. \quad (32)$$

Предлагаемый метод вычисления интегралов (32) основан на использовании разложения Лапласа

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2\mu+1} \frac{r_-^\mu}{r_+^{\mu+1}} \sum_{\sigma=-\mu}^{\mu} Y_{\mu, \sigma}^*(\theta_1, \varphi_1) I_{\mu, \sigma}(\theta_2, \varphi_2), \quad (33)$$

где  $r_- = \min(r_1, r_2)$ ,  $r_+ = \max(r_1, r_2)$ , а  $(\theta_1, \varphi_1)$ ,  $(\theta_2, \varphi_2)$  — угловые координаты векторов  $\vec{r}_1$  и  $\vec{r}_2$  и разложения Клебша — Гордона [3]

$$Y_{l_1, m_1}(\theta, \varphi) Y_{l_2, m_2}(\theta, \varphi) = \sum_{L, M} C_{(l_1, m_1; l_2, m_2)}^{L, M} I_{L, M}(\theta, \varphi),$$

$$C_{(l_1, m_1; l_2, m_2)}^{L, M} = \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2L+1)}} C_{l_1, 0, l_2, 0}^{L, 0} C_{l_1, m_1, l_2, m_2}^{L, M}, \quad (34)$$

где  $C_{l_1, m_1, l_2, m_2}^{L, M}$  — коэффициенты Клебша — Гордона [3]. Эти коэффициенты отличаются от нуля, если

$$|l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2, M = m_1 + m_2.$$

Подстановка (33) и (34) в (32) приводит к разложению, в котором часть интегралов может расходиться. Это означает, что наиболее прямой и естественный способ вычисления интегралов  $H$  и  $Q$  (см. ниже), основанный на использовании формул (33), (34), применим на практике

лишь в исключительных случаях. Предлагаемый способ расчета позволяет распространить такой подход на случай любых интегралов, так как дает возможность заменить расходящиеся величины их регулярными частями.

После подстановки разложений Лапласа и Клебша — Гордана в (32) и интегрирования по углам первой переменной под знаком интеграла останется следующее выражение:

$$\int r_{1a}^{N+1} e^{-\delta r_{1a}} \frac{r_{1a}^L}{r_{1a}^{L+1}} Y_{L, M}(\vartheta_{2a}, \varphi_2) \cdot r_{2a}^{n_i'-1} e^{-\alpha_i' r_{12a}} Y_{l_i', m_i'}(\vartheta_{2a}, \varphi_2) \times \\ \times r_{2b}^{n_j'-1} e^{-\alpha_j' r_{2b}} Y_{l_j, m_j}(\vartheta_{2b}, \varphi_2) dr_{1a} d^3 \vec{r}_2. \quad (35)$$

В (35) введены обозначения

$$n_i + n_j' - 1 = N, \quad m_i' - m_j = M, \quad \alpha_i + \alpha_j' = \delta.$$

Далее можно вычислить интеграл по  $r_1$ . Область интегрирования разобьем на две части:  $r_{1a} < r_{2a}$  и  $r_{1a} \geq r_{2a}$  и воспользуемся тем, что

$$\int dx x^n e^{-\xi x} = \sum_{\nu=1}^{n+1} \frac{n!}{(n-\nu+1)!} \frac{x^{n+1-\nu}}{\xi^\nu} e^{-x\xi}.$$

Получаем

$$\int_0^\infty dr_{1a} r_{1a}^{N+1} e^{-\delta r_{1a}} \frac{r_{1a}^L}{r_{1a}^{L+1}} = \frac{(N+L+1)!}{r_{2a}^{L+1} \delta^{N+L+2}} e^{-\delta r_{2a}} \sum_{\nu=1}^{N+L+1} \frac{(N+L+1)!}{(N+L+2-\nu)!} \times \\ \times \frac{r_{2a}^{N+1-\nu}}{\delta^\nu} + e^{-\delta r_{2a}} \sum_{\nu=1}^{N-L+1} \frac{(N-L)!}{(N-L+1-\nu)!} \frac{r_{2a}^{N+1-\nu}}{\delta^\nu}. \quad (36)$$

Теперь, как видно из (35) и (36), остался интеграл только по координатам второго электрона, который можно свести к сумме обобщенных интегралов перекрывания.

В правой части (36) последние две суммы можно частично объединить, поскольку они содержат слагаемые с одинаковыми степенями  $r_{2a}$ .

После всех преобразований приходим к следующему выражению для гибридного интеграла (32):

$$H = (-1)^{m_i'} N_i' N_j' N_i N_j \sum_L C^{L, M}(l_i, -m_i; l_i', m_i') \cdot \\ \frac{4\pi}{2L+1} \sum_{L'} C^{L', M'}(L, M; l_i', m_i') \left\{ \sum_{\nu=2}^{N-L+1} \left[ \frac{(N-L)!}{(N-L+1-\nu)!} - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{(N+L+1)!}{(N+L+2-\nu)!} \right] \frac{1}{\delta^\nu} (n_i + N + 1 - \nu, L', \alpha_i' + \delta | n_j, l_j, \alpha_j)_{m_j} + \right. \\ \left. + \frac{(N+L+1)!}{\delta^{N+L+2}} (n_i' - L - 1, L', \alpha_i'' | n_j, l_j, \alpha_j)_{m_j} - \right. \\ \left. - \sum_{\nu=1}^{2L+1} \frac{(N+L+1)!}{(2L+1-\nu)!} \frac{1}{\delta^{N-L+1+\nu}} (n_i' + L - \nu, L', \alpha_i' + \delta | n_j, l_j, \alpha_j)_{m_j} \right\} \times \\ \times \delta_{m_i + m_i' - m_i', m_j}. \quad (37)$$

На индексы суммирования  $L$  и  $L'$  наложены ограничения

$$\max(|l_i - l_i'|, |M|) \leq L \leq l_i + l_i', \\ \max(|L - l_i'|, |M - m_i'|) \leq L' \leq L + l_i'.$$

$L, L'$  изменяются с шагом 2 от максимального значения. Гибридный интеграл выражен через конечную сумму обобщенных интегралов перекры-

Кулоновские интегралы (для s-функций  $\alpha = 6, 7$ ; для p-функций  $\alpha = 1, 9, 5$ ;  $R_{ab} = 2, 0675$ )

Квантовые числа				Интегралы
100	100	100	100	0,4836759 (0,48368)
100	100	100	210	0,0142351 (0,01424)
100	100	210	210	0,5490906 (0,54913)
100	210	100	210	0,0008358 (0,00084)
100	210	210	210	0,0164921 (0,01649)
210	210	210	210	0,5319481 (0,53195)
100	100	211	211	0,4397716 (0,43976)
100	210	211	211	0,01046331 (0,01046)
100	211	100	211	0,00041883 (0,00042)
210	210	211	211	0,4652478 (0,46525)
210	211	210	211	0,0119754 (0,01198)
211	211	211	211	0,4123349 (0,41856)

Примечание. Здесь и в табл. 2 в скобках даны интегралы из работы [8].

вания, для которых расчетные формулы приведены выше.

Запишем кулоновский интеграл

$$Q = \int \Psi_{[i]}^*(\vec{r}_{1a}) \Psi_{[i']}(\vec{r}_{1a}) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \cdot \Psi_{[j]}^*(\vec{r}_{2b}) \Psi_{[j']}(\vec{r}_{2b}) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2. \quad (38)$$

Преобразования для кулоновского и гибридного интегралов аналогичны, поэтому приведем сразу конечный результат

$$Q = N_i N_{i'} N_j N_{j'} (-1)^{m_i' + m_j} \sum_{L_i} \frac{4\pi}{2L_i + 1} \cdot C^{L_i, M_i}(l_i, -m_i; l_i', m_i') \times \\ \times \sum_{L_j} C^{L_j, M_j}(l_j, -m_j; l_j', m_j') \left\{ \frac{(N_i + L_i + 1)!}{\delta_i^{N_i + L_i + 2}} (-L_i, L_i, 0 | N_j, L_j, \delta_j)_{M_j} + \right. \\ \left. + \sum_{\nu=2}^{N_i - L_i + 1} \left[ \frac{(N_i - L_i)!}{(N_i - L_i + 1 - \nu)!} - \frac{(N_i + L_i + 1)!}{(N_i + L_i + 2 - \nu)!} \right] \frac{1}{\delta^\nu} (N_i + 2 - \nu, L_i, \right. \\ \left. \delta_i | N_j, L_j, \delta_j)_{M_j} - \sum_{\nu=1}^{2L_i + 1} \frac{(N_i + L_i + 1)!}{(2L_i + 1 - \nu)!} \frac{1}{\delta^{N_i - L_i + 1 + \nu}} \times \right. \\ \left. \times (L_i + 1 - \nu, L_i, \delta_i | N_j, L_j, \delta_j)_{M_j} \right\} \delta_{M_i, M_j}.$$

В (39) введены следующие обозначения:

$$N_i = n_i + n_i' - 1, \quad M_i = m_i' - m_i, \quad \delta_i = \alpha_i + \alpha_i', \\ N_j = n_j + n_j' - 1, \quad M_j = m_j' - m_j, \quad \delta_j = \alpha_j + \alpha_j'.$$

Для индексов суммирования должны выполняться ограничения

$$\max(|l_i - l_i'|, |M_i|) \leq L_i \leq l_i + l_i', \\ \max(|l_j - l_j'|, |M_j|) \leq L_j \leq l_j + l_j',$$

$L_i, L_j$  изменяются с шагом 2 от максимального значения.

Вычисления по приведенным выше формулам показали, что идея использования регуляризации расходящихся интегралов в выражениях для кулоновских и гибридных двухцентровых интегралов в слейтеровском базисе, которая имела до сих пор чисто теоретический интерес, оказывается плодотворной в решении прикладных и расчетных задач. Кроме того, развитая в работе техника регуляризации может быть применима и для решения других физических задач, когда возникает необходи-

Квантовые числа				Интегралы
100	100	100	100	$0,904151 \cdot 10^{-4}$ ( $0,9 \cdot 10^{-4}$ )
100	100	100	210	0,2446900 (0,24469)
100	100	210	210	0,2902820 (0,29028)
100	210	100	210	0,0026741 (0,00267)
100	210	210	210	0,0174020 (0,01720)
210	210	210	210	0,2578814 (0,25789)
100	100	211	211	0,1805997 (0,18060)
100	210	211	211	0,0034473 (0,00345)
210	210	211	211	0,1608816 (0,16088)
210	211	210	211	0,0165133 (0,01651)
211	211	211	211	0,1577381 (0,16442)

мость выделения регулярной части расходящихся выражений со сходной с интегралами перекрывания структурой.

Соотношения для вычисления промежуточных величин, полученные в работе, достаточно удобны для программирования и, что особенно важно, численно устойчивы. Использование рекуррентных соотношений для большинства вспомогательных величин и сохранение большей части коэффициентов в оперативной памяти ЭВМ обеспечивают хорошее быстрое действие программ.

В табл. 1 и 2 приведены значения кулоновских и гибридных интегралов, для которых мы сумели найти данные независимых расчетов [8].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ниукканен А. В. Усовершенствование структуры приближенных вариантов метода Хартри — Фока — Рутана. — Журн. структурной химии, 1980, т. 21, № 6, с. 11. — 2. Ниукканен А. В. Универсальный метод расчета вспомогательных одноэлектронных функций  $L_{\alpha, \beta, \gamma}^{\delta, \epsilon}$ . — Журн. структурной химии, 1980, т. 21, № 6, с. 151. — 3. Варшалович Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К. Квантовая теория углового момента. — Л.: Наука, 1975. — 4. Александров Б. С., Болотин А. Б., Поню - шайте Н. П. и др. Многоцентровые интегралы. Вильнюс, 1975. — 5. Niukkanen A. W., Gribov L. A. Theoret. Chim. Acta (Berl.), 1983, vol. 62, p. 443. — 6. Janke E., Emde F. — Tables of funktions with formulae and curves. Dover Publications Inc. New York, 1945. — 7. Sherr Ch. W. — Communications of the A. C. M., 1973, vol. 6, N 12, p. 761. — 8. Sherr Ch. W. — J. Chem. Phys., 1955, vol. 23, p. 569.

Статья поступила 18 октября 1988 г.