

УДК 539.194

БЫСТРЫЙ РАСЧЕТ ИНТЕГРАЛОВ ПЕРЕКРЫВАНИЯ И ПРИТЯЖЕНИЯ К ЯДРУ

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

(Кафедра физики)

Предложен универсальный алгоритм быстрого расчета интегралов перекрытия и притяжения к ядру слетеровских орбиталей для любых значений квантовых чисел и межатомных расстояний. Приведен широкий диапазон значений интегралов перекрытия и притяжения к ядру.

Расчет молекулярных интегралов играет решающую роль при вычислении электронной структуры и различных параметров молекул и комплексов. Основные трудности при этом связаны с появлением в процессе вычисления матричных элементов гамильтониана огромного числа молекулярных интегралов. И хотя различные методы оценки молекулярных интегралов (в частности, интегралов перекрытия и притяжения к ядру) в слетеровском базисе хорошо изучены, вопрос о создании более экономичных по времени алгоритмов их расчета является актуальным. Интегралы перекрытия представляют собой основной класс молекулярных интегралов. Существуют различные приближенные методы расчета молекулярной структуры, при которых используются только интегралы перекрытия (например, приближение Малликена). Кроме того, в неэмпирических методах различные молекулярные интегралы сводятся к интегралам перекрытия.

Орбитали слетеровского типа (с радиальной частью $r^n e^{-ar}$) отличаются хорошим поведением при больших и малых значениях r и очень эффективны для описания распределения электронной плотности. Однако при использовании интегралов с такими орбиталями создаются значительные вычислительные трудности. Предложенная схема расчета интегралов перекрытия в слетеровском базисе позволяет достаточно быстро и эффективно проводить вычисления на ЭВМ. Ниже дается краткое описание алгоритма расчета интегралов перекрытия и притяжения к ядру, на основе которого была создана программа для ЭВМ.

Двухцентровые интегралы перекрытия запишем в виде

$$S_{ab} = \int \Psi_a^*(\vec{r}_a) \Psi_b(\vec{r}_b) dV. \quad (1)$$

Обозначив полярные координаты вектора \vec{r} через (r, θ, φ) , получим эле-

дующее выражение для слетеровской орбитали:

$$\Psi_{\xi, n, l, m}(\vec{r}) = (2\xi)^{n+\frac{1}{2}} [(2n)!] r^{-\frac{1}{2}n-1} e^{-\xi r} Y_{l, m}(\theta, \varphi), \quad (2)$$

здесь $Y_{l, m}(\theta, \varphi)$ — сферическая функция [1].

Далее, переходя в эллипсоидальную систему координат, можно выразить интеграл (1) через одноэлектронную функцию $L_{\alpha, \beta}^{\gamma, \delta, \epsilon}(\tau, \rho)$ [5]

$$S_{a, b} = N \sum_{\nu=0}^{[\frac{1}{2}(l_a-1-m)]} \sum_{\eta=0}^{[\frac{1}{2}(l_b-1-m)]} \omega_{\nu}^{l_a, m} \omega_{\eta}^{l_b, m} / L_{n_a-l_a+2\nu, n_b-l_b+2\eta}^{l_a, m, l_b, m}(\tau, \rho), \quad (3)$$

где N — нормировочный множитель

$$N = \frac{(1+\tau)^{n_a+\frac{1}{2}} (1-\tau)^{n_b+\frac{1}{2}} \rho^{n_a+n_b+1}}{[(2n_a)! (2n_b)!]^{\frac{1}{2}}} / \left[\frac{(2l_a+1)(2l_b+1)(l_a-|m|)!(l_b-|m|)!}{4(l_a+|m|)!(l_b+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}},$$

$\omega_{\nu}^{l, m}$ — коэффициенты разложения присоединенных полиномов Лежандра в ряд по степеням аргумента.

И, наконец, зависимость интеграла (1) от экспоненциальных показателей ξ_a и ξ_b межатомного расстояния R_{ab} сводится к зависимости только от двух параметров: τ и ρ .

В работах А. В. Ниукканена [2, 3] представлены методы быстрого расчета одноэлектронной L-функции, которые сводятся к вычислению коэффициентов $R_{\alpha, \beta}^{\gamma, \delta, \epsilon}(t, l)$ и вспомогательных интегралов $A_n(x)$ и $B_n(x)$

$$L_{\alpha, \beta}^{\gamma, \delta, \epsilon}(\tau, \rho) = \sum_{t, l} R_{\alpha, \beta}^{\gamma, \delta, \epsilon}(t, l) A_l(\rho) B_{\alpha+\beta+2t-l}(\tau, \rho). \quad (4)$$

Интегралы

$$A_n(x) = \int_0^{\infty} t^n e^{-xt} dt,$$

$$B_n(x) = \int_{-1}^1 t^n e^{-xt} dt$$

хорошо изучены, и в литературе описаны алгоритмы расчета на ЭВМ [4, 71. Использование рекуррентных соотношений [21 для коэффициентов $R_{\alpha, \beta}^{\gamma, \delta, \epsilon}(t, l)$, а также учет симметрии этих коэффициентов позволяют значительно сократить время расчетов на ЭВМ и используемую память.

Двухцентровые интегралы притяжения к ядру. Можно выделить два типа этих интегралов:

$$A_1 = \int \Psi_a^*(\vec{r}_a) \frac{1}{r_b} \Psi_b(\vec{r}_b) dV, \quad (5)$$

$$A_2 = \int \Psi_a^*(\vec{r}_a) \frac{1}{r_b} \Psi_a(\vec{r}_a) dV. \quad (6)$$

Рассмотрим вычисление интегралов типа A_1 . Их можно свести к интегралам перекрывания. Запишем сначала действие оператора $1/r_b$ на Ψ_b :

$$\frac{1}{r} \Psi_{\xi, n, l, m}(\vec{r}) = \frac{2\xi}{\sqrt{2n(2n-1)}} \Psi_{\xi, n-1, l, m}(\vec{r}). \quad (7)$$

Из (7) видно, что интеграл (5) можно представить в виде

$$A_1 = \frac{2\xi_b}{\sqrt{2n_b(2n_b-1)}} \int \Psi_{a, n_a, l_a, m}^*(\vec{r}_a) \Psi_{b, n_b-1, l_b, m}(\vec{r}_b) dV. \quad (8)$$

Интеграл в (8) и есть интеграл перекрывания (1).

Рассмотрим интегралы типа A_2 . Произведение двух слетеровских

Значения интегралов перекрытия и притяжения к ядру для различных значений межатомных расстояний и квантовых чисел

M	N_a	L_a	N_b	L_b	ξ_a	ξ_b	R_{ab}	Интегралы перекрытия S_{ab}	Интегралы притяжения к ядру A_1 (здесь $N'_b = N_{b+1}$)
0	7	0	5	0	1	1	3	0,779901	0,164417
0	7	0	5	0	1	1	4	0,731411	0,154194
0	7	0	5	0	1	1	2	0,818359	0,172525
0	7	0	5	0	1	1	8	0,498418	0,105175
4	7	4	5	4	1	1	2	0,754941	0,159155
4	7	4	5	4	1	1	3	0,650675	0,137174
4	7	4	5	4	1	1	4	0,530370	0,111812
3	7	3	5	4	1	1	8	0,240675	0,0507387
0	2	2	3	3	1	1	2	0,396306	0,144710
1	2	2	3	3	1	1	2	-0,385890	-0,140907
2	2	2	3	3	1	1	2	0,566564	0,206879
0	2	2	3	3	1	1	3	0,193597	0,0706916
1	2	2	3	3	1	1	3	-0,919606	-0,335792
2	2	2	3	3	1	1	3	0,505037	0,184413
0	2	2	3	3	1	1	4	0,0558400	0,0203898
1	2	2	3	3	1	1	4	0,0775336	0,0283110
2	2	2	3	3	1	1	4	0,211130	0,0770937

орбиталей на одном центре можно представить в виде суммы слетеровских орбиталей на том же центре [1]

$$\Psi_{\xi, n, l, m}(\vec{r}) \Psi_{\xi', n', l', m'}(\vec{r}) = \frac{(2\xi)^{n+\frac{1}{2}} (2\xi')^{n'+\frac{1}{2}}}{[2(\xi + \xi')]^{n+n'-\frac{1}{2}}} \sqrt{\frac{[2(n+n'-1)]!}{(2n)!(2n')!}} \quad (9)$$

$$\sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} \frac{(2l+1)(2l'+1)}{4\pi(2L+1)} C_{l, 0, l' 0}^{L, 0+m'} C_{l, m, l' m'}^{L, m+m'} \Psi_{(\xi+\xi'), (n+n'-1), L, (m+m')}(\vec{r}).$$

Для расчета A_2 с учетом (9) необходимо знать интеграл

$$\int \Psi_a^*(\vec{r}_a) \frac{1}{r_b} dV. \quad (10)$$

Далее можно использовать

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{2\xi}} \Psi_{\xi, 0, 0, 0}(\vec{r}) = 1$$

и записать интеграл (10) в виде

$$\int \Psi_a^*(\vec{r}_a) \frac{1}{r_b} dV = \lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{2\xi'}} \int \Psi_a^*(\vec{r}_a) \frac{1}{r_b} \Psi_{b, \xi, 0, 0, 0}(\vec{r}_b) dV.$$

Таким образом, расчет интегралов притяжения к ядру второго типа (6) также сводится к вычислению интегралов перекрытия.

Результаты

В таблице приведены значения интегралов перекрытия и притяжения к ядру для различных значений межатомных расстояний и квантовых чисел.

Для S , P , d базиса наши результаты совпадают в пределах точности вычислений с интегралами, приведенными в [4]. При расчетах на ЭВМ типа ЕС и использовании обычной точности (7 знаков) в нашей программе можно получить 5 верных значащих цифр. Время расчета одного интеграла на машине ЕС-1033 — около 0,02 с.

Приведенные в таблице значения интегралов перекрытия и притяжения к ядру для больших квантовых чисел могут быть полезными при отладке других программ.

В заключение можно отметить, что созданная программа экономична, проста в обращении и может быть использована как вспомогатель-

ный блок в других программах, а также как самостоятельная программа для расчетов интегралов перекрывания, широко применяемых в практике спектроскопических исследований вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Варшалович Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К. Квантовая теория углового момента. — Л.: Наука, 1975. — 2. Ниуккаиен А. В. Упрощение универсального подхода к вычислению одноэлектронных интегралов. — ЖСХ, т. 15, № 5, 1974, с. 925. — 3. Ниуккаиен А. В. Усовершенствование структуры приближенных вариантов метода Хартри—Фока—Рутана. — ЖСХ, т. 21, № 6, 1980, с. 11. — 4. Кругляк Ю. А. Таблицы интегралов квантовой химии. Т. 1, № 2. Киев: Наука, 1976. — 5. Whal A. C., Cade P. E. Roothaan C. C. J. — J. Chem. Phys., 1964, vol. 41, p. 2578. — 6. Harris F. E., Michels H. H. — Advan. Chem. Phys., 1967, vol. 13, p. 205. — 7. Corbato F. J. — J. Chem. Phys., 1955, vol. 24, p. 452.
- Статья поступила 12 мая 1987 г.

SUMMARY

A universal algorithm of rapid overlap and attraction to the nucleus from slater type orbitals for any values of quantum numbers and interatomic distances is proposed.