

С. Л. ЗИМОНТ, Н. Я. МАРЬЯШКИН

ВЫЧИСЛЕНИЕ ОДНО- И ДВУХЦЕНТРОВЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИНТЕГРАЛОВ ОТ СЛЕЙТЕРОВСКИХ ФУНКЦИЙ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ФОРМЕ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 27 I 1972)

Наиболее трудоемкой частью квантово-механического расчета молекул является вычисление молекулярных интегралов. Расчету одно- и двух-электронных интегралов от слейтеровских функций посвящено большое количество работ (¹⁻⁶), в которых в большинстве случаев задача решается с помощью приведения функций к общему центру. Возникающее при этом выражение для радиальной части не позволяет провести интегрирование в аналитической форме. В работах (^{7, 8}) предложены методы аналитического вычисления одноэлектронных, а также кулоновских и гибридных двухцентровых интегралов. В настоящей работе предложен аналитический метод расчета всех возможных одно- и двухцентровых молекулярных интегралов по единому алгоритму.

Введем (¹) эллипсоидальную систему координат (ξ, η, φ) с фокусами в точках расположения ядер a и b и осью Z , проходящей в направлении от a к b . Пусть $\Delta_a = 1$ и $\Delta_b = -1$, тогда слейтеровская функция может быть записана в форме

$$\begin{aligned} \Psi_{nlm} &= r^{n-1} \exp(-\delta r) P_l^m(\cos \theta) \exp(im\varphi) = \\ &= \left(\frac{R}{2}\right)^{n-1} \rho^m \frac{(-1)^m (2l)!}{2^l l! (2l-1)!} \exp\left[-\frac{\delta R}{2}(\xi + \eta \Delta_i)\right] \times \\ &\times \sum_{k=0}^{\leq (l-m)/2} \frac{(-1)^k (2l-2k-1)!}{(2k)! (l-m-2k)!} (\xi \eta + \Delta_i)^{l-m-2k} (\xi + \eta \Delta_i)^{n-l+2k-1} \exp(im\varphi), \end{aligned} \quad (1)$$

$i = a, b,$

где $\rho = \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}$. Функцию Ψ легко представить в виде ряда по степеням ξ и η

$$\Psi_{nlm} = \sum_{p=0}^{n-m-1} \xi^p \sum_{q=0}^{n-m-1} \eta^q b_{pq}^{nlm} \exp(im\varphi) \rho^m \exp\left[-\frac{\delta R}{2}(\xi + \eta \Delta_i)\right]. \quad (2)$$

С помощью рекуррентных соотношений для полиномов Лежандра P , приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях ξ и η , легко получить следующие соотношения для b_{pq}^{nlm} :

$$\begin{aligned} b_{pq}^{n+1lm} &= b_{p-1q}^{nlm} + \Delta_i b_{pq-1}^{nlm}, \\ b_{p-1q}^{nlm} + \Delta_i b_{pq-1}^{nlm} &= \frac{2l-1}{l} (b_{p-1q-1}^{nl-1m} + \Delta_i b_{pq}^{nl-1m}) - \frac{l-1}{l} (b_{p-1q}^{nl-2m} + \Delta_i b_{pq-1}^{nl-2m}), \\ (l-m)(b_{p-1q-1}^{nlm} + \Delta_i b_{pq}^{nlm}) - (l+m)(b_{p-1q}^{nl-1m} + \Delta_i b_{pq-1}^{nl-1m}) &= \\ &= b_{p-2q}^{nlm+1} - b_{p-2q-2}^{nlm+1} - b_{pq}^{nlm+1} + b_{pq-2}^{nlm+1}, \quad i = a, b, \end{aligned} \quad (3)$$

причем $b_{pq}^{100} = \delta_{pq}$, $b_{pq}^{nlm} = 0$ при $p, q < 0$; $p, q > N$, где δ_{ij} — символ Кронекера, $N = n - m - 1$.

Кроме того, эти коэффициенты удовлетворяют соотношениям симметрии

$$b_{pq}^{nlm} = \Delta_i^{n-l-1} b_{qi}^{nlm} = \Delta_i^{l+m} b_{N-q, N-p}^{nlm}, \quad i = a, b. \quad (4)$$

Произведение функций, записанных в форме (2), можно привести к виду

$$(\Psi_i^* \Psi_j) = \exp(-\gamma_{ij}\xi - \beta_{ij}\eta) \rho^{m_i+m_j} \exp[i(m_j - m_i)\varphi] \sum_{p, q=0}^{M_{ij}} \xi^p \eta^q B_{pq}^{ij}, \quad (5)$$

$$M_{ij} = n_i + n_j - m_i - m_j - 2, \quad \gamma_{ij} = 1/2 R(\delta_i + \delta_j), \quad \beta_{ij} = 1/2 R(\delta_i \Delta_i + \delta_j \Delta_j).$$

При этом коэффициенты B_{pq}^{ij} удовлетворяют соотношениям (3) и, кроме того, $B_{pq}^{ij} = B_{pq}^{ji}$. В эллипсоидальных координатах нормирующий множитель N для слейтеровской функции

$$N = \left[\frac{(R\delta)^{2n+1}}{2} \frac{2l+1}{(2n)!} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^{1/2}.$$

Интеграл перекрывания с помощью выражения (5) можно записать в форме

$$\langle \Psi_i^* | \Psi_j \rangle = N_i N_j \delta_{m_i m_j} \sum_{p, q=0}^{M_{ij}} \int_1^\infty d\xi \xi^p \exp(-\gamma_{ij}\xi) \int_{-1}^1 d\eta \rho^{2m} \eta^q \exp(-\beta_{ij}\eta) (\xi^2 - \eta^2) B_{pq}^{ij}, \quad (6)$$

где $m = m_i = m_j$.

Введем функцию

$$B(p, m, l, n, \alpha; a, b) = \int_a^b dt t^p \exp(-\alpha t) (t^2 - 1)^{m/2} D_l^n(t), \quad (7)$$

где $D_l^n(t)$ — присоединенный полином Лежандра $P_l^n(t)$ для $|t| \leq 1$ или $\mathcal{P}_l^n(t)$ для $t > 1$ в зависимости от $[a, b]$ (1). Исходя из соотношений для полиномов Лежандра, для функции $B(p, m, l, n, \alpha; a, b)$ легко получить рекуррентные формулы

$$\begin{aligned} B(p, m, l, n, \alpha; a, b) &= \frac{1}{2l+1} [B(p, m-1, l+1, n-1, \alpha; a, b) - \\ &\quad - B(p, m-1, l-1, n-1, \alpha; a, b)]; \\ B(p, m, l, 0, \alpha; a, b) &= \frac{1}{l} [(2l-1)B(p+1, m, l-1, 0, \alpha; a, b) - \\ &\quad - (l-1)B(p, m, l-2, 0, \alpha; a, b)]; \\ B(p, m, 0, 0, \alpha; a, b) &= \sum_{k=0}^m (-1)^k \binom{m}{k} B(p+2m-2k, 0, 0, 0, \alpha; a, b); \\ B(p, 0, 0, 0, \alpha, a, b) &= \\ &= \begin{cases} \frac{1}{\alpha} [a^p \exp(-\alpha a) - b^p \exp(-\alpha b) + pB(p-1, 0, 0, 0, \alpha; a, b)], & \alpha \neq 0, \\ (b^{p+1} - a^{p+1})/(p+1), & \alpha = 0. \end{cases} \end{aligned} \quad (8)$$

Тогда интеграл (6) принимает вид

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i^* | \Psi_j \rangle &= (-1)^m \delta_{m_i m_j} N_i N_j \sum_{p, q=0}^{M_{ij}} B_{pq}^{ij} [B(p+2, 2m, 0, 0, \gamma_{ij}; 1, \infty) \times \\ &\quad \times B(q, 2m, 0, 0, \beta_{ij}; -1, 1) - \\ &\quad - B(p, 2m, 0, 0, \gamma_{ij}; 1, \infty) B(q+2, 2m, 0, 0, \beta_{ij}; -1, 1)]. \end{aligned} \quad (9)$$

Аналогично записываются интегралы притяжения к ядрам и кинетической энергии:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i^* \left| \frac{Z_c}{r_c} \right| \Psi_j \rangle &= (-1)^m \delta m_i m_j N_i N_j z_c \sum_{p, q=0}^{M_{ij}} B_{pq}^{ij} \times \\ &\times [B(p+1, 2m, 0, 0, \gamma_{ij}; 1, \infty) B(q, 2m, 0, 0, \beta_{ij}; -1, 1) - \\ &- \Delta_c B(p, 2m, 0, 0, \gamma_{ij}; 1, \infty) B(q+1, 2m, 0, 0, \beta_{ij}; -1, 1)]; \\ \langle \Psi_i^* \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \Psi_j \rangle &= (-1)^m \delta m_i m_j N_i N_j \sum_{p, q=0}^{M_{ij}} B_{pq}^{ij} \times \\ &\times [B(p+2, 2m, 0, 0, \gamma_{ij}; 1, \infty) B(q, 2m, 0, 0, \beta_{ij}; -1, 1) - \\ &- B(p, 2m, 0, 0, \gamma_{ij}; 1, \infty) B(q+2, 2m, 0, 0, \beta_{ij}; -1, 1)] \times \\ &\times \{(1 - \delta_{pM_{ij}})(1 - \delta_{qM_{ij}}) 2\delta_j n_j - \delta_j^2 - [n_j(n_j - 1) - l_j(l_j + 1)](1 - \delta_{pM_{ij}}) \times \\ &\times (1 - \delta_{pM_{ij}-1})(1 - \delta_{qM_{ij}-1})(1 - \delta_{qM_{ij}})\}. \end{aligned} \quad (10)$$

Используя разложение $1/r_{12}$ в эллипсоидальных координатах ⁽⁴⁾, интегрируя по ϕ и разделяя переменные ξ и η , интеграл электрон-электронного взаимодействия можно представить в форме

$$\begin{aligned} \langle ab | cd \rangle &= (-1)^{m_a+m_d} \frac{2}{R} N_a N_b N_c N_d \sum_{l=m}^{\infty} (2l+1) \left[\frac{(l+m)!}{(l-m)!} \right]^2 \times \\ &\times \sum_{p, q=0}^{M_{ab}} \sum_{p', q'=0}^{M_{cd}} B_{pq}^{ab} B_{p'q'}^{cd} \sum_{k=0}^2 \sum_{s=0}^2 (C_{p+k, p'+s}^{ab, cd} + C_{p'+s, p+k}^{cd, ab}) (-1)^{(s+k)/2} \times \\ &\times B(q+2-k, m_a+m_b, l, m, \beta_{ab}; -1, 1) \times \\ &\times B(q'+2-s, m_c+m_d, l, m, \beta_{cd}; -1, 1), \end{aligned} \quad (11)$$

где

$$\begin{aligned} C_{pp'}^{ab, cd} &= \int_1^{\infty} d\xi \exp(-\gamma_{ab}\xi) (\xi^2 - 1)^{1/2 (m_a+m_b)} \times \\ &\times Q_l^m(\xi) B(p', m_c+m_d, l, m, \gamma_{cd}; 1, \xi) \xi^p, \end{aligned}$$

$m = m_b - m_a = m_c - m_d \geq 0$, $Q_l^m(\xi)$ — присоединенный полином Лежандра второго рода ⁽⁴⁾. Введем функцию

$$A(p, q, l, m, \gamma) = \int_1^{\infty} dt \exp(-\gamma t) t^p (t^2 - 1)^{q/2} Q_l^m(t). \quad (12)$$

С помощью соотношений (8) выражение для $C_{pp'}^{ab, cd}$ сводится к конечной сумме функций вида (12) от $\gamma = \gamma_{ab}$ и $\gamma_{ab} + \gamma_{cd}$. Для функций (12) можно использовать первые три рекуррентных соотношения (8); с их помощью расчет $C_{pp'}^{ab, cd}$ сводится к вычислению интегралов типа

$$A(p, 0, 0, 0, \gamma) = \int_1^{\infty} dt \exp(-\gamma t) t^p Q_0(t). \quad (13)$$

В свою очередь ⁽⁹⁾,

$$\int_1^{\infty} dt \exp(-\gamma t) (t-1)^k Q_0(t) = \frac{\exp(-\gamma)}{2\gamma^{k+1}} G_{23}^{22} \left(2\gamma \left| \begin{matrix} 1, 1 \\ k+1, 1, 0 \end{matrix} \right. \right), \quad (14)$$

где $G_{23}^{22}(2\gamma \left| \begin{smallmatrix} 1, 1 \\ k, 1, 0 \end{smallmatrix} \right\rangle)$ — G -функция Мейера. Из (14) легко получить

$$A(k+1, 0, 0, 0, \gamma) = \frac{\exp(-\gamma)}{2\gamma^{k+2}} G_{23}^{22}\left(2\gamma \left| \begin{smallmatrix} 1, 1 \\ k+2, 1, 0 \end{smallmatrix} \right\rangle\right) + \\ + \sum_{n=0}^k (-1)^{k+n} \binom{k+1}{n} A(n, 0, 0, 0, \gamma) \quad (15)$$

и

$$A(0, 0, 0, 0, \gamma) = \frac{\exp(-\gamma)}{2\gamma} G_{23}^{22}\left(2\gamma \left| \begin{smallmatrix} 1, 1 \\ 1, 1, 0 \end{smallmatrix} \right\rangle\right).$$

С помощью функциональных соотношений для G -функций Мейера получаем рекуррентную формулу

$$G_{23}^{22}\left(2\gamma \left| \begin{smallmatrix} 1, 1 \\ n+1, 1, 0 \end{smallmatrix} \right\rangle\right) = n G_{23}^{22}\left(2\gamma \left| \begin{smallmatrix} 1, 1 \\ n, 1, 0 \end{smallmatrix} \right\rangle\right) - \frac{1}{2\gamma} G_{12}^{21}\left(2\gamma \left| \begin{smallmatrix} 0 \\ n-1, 0 \end{smallmatrix} \right\rangle\right). \quad (16)$$

Второй член в формуле (16) можно выразить через W -функцию Уиттекера ⁽¹⁰⁾:

$$G_{12}^{21}\left(2\gamma \left| \begin{smallmatrix} 0 \\ n-1, 0 \end{smallmatrix} \right\rangle\right) = (n-1)! (2\gamma)^{n/2-1} \exp(\gamma) W_{-1/2n, 1/2(n-1)}(2\gamma), \quad (17)$$

а

$$W_{-1/2n, 1/2(n-1)}(2\gamma) = W_{-1/2n, 1/2(1-n)}(2\gamma) = \frac{\exp(\gamma)}{(2\gamma)^{n/2}} \int_{2\gamma}^{\infty} dt t^{-n} \exp(-t) = \\ = \frac{\exp(\gamma)}{(2\gamma)^{n/2}} \left[\frac{(-1)^n \text{Ei}(-2\gamma)}{(n-1)!} + \frac{\exp(-2\gamma)}{(2\gamma)^n} \sum_{k=0}^{n-2} \frac{(-1)^k (2\gamma)^k}{(n-1)!} (n-k-2)! \right], \quad (18)$$

где $\text{Ei}(x)$ — интегральная показательная функция. Из формул (17) и (18) получаем

$$G_{12}^{21}\left(2\gamma \left| \begin{smallmatrix} 1 \\ n+1, 1 \end{smallmatrix} \right\rangle\right) = 2\gamma \left[-G_{12}^{21}\left(2\gamma \left| \begin{smallmatrix} 1 \\ n, 1 \end{smallmatrix} \right\rangle\right) + (n-1)! \right]; \quad (19)$$

$$G_{12}^{21}\left(2\gamma \left| \begin{smallmatrix} 1 \\ 1, 1 \end{smallmatrix} \right\rangle\right) = -2\gamma \exp(2\gamma) \text{Ei}(-2\gamma). \quad (20)$$

Наконец,

$$G_{23}^{22}\left(2\gamma \left| \begin{smallmatrix} 1, 1 \\ 1, 1, 0 \end{smallmatrix} \right\rangle\right) = \exp(\gamma) [\exp(-\gamma) (\ln 2\gamma + C) - \exp(\gamma) \text{Ei}(-2\gamma)], \quad (21)$$

где C — постоянная Эйлера.

Таким образом, все одно- и двухэлектронные интегралы от одно- и двухцентровых распределений от функций Слейтера можно рассчитывать аналитически по единому алгоритму. При расчете интегралов по предложенному алгоритму на ЭВМ БЭСМ-6 оказалось, что время счета сокращается приблизительно в 100 раз по сравнению с методом, основанным на приведении слейтеровских функций к общему центру ⁽¹⁾ и реализованном на той же машине.

Авторы выражают благодарность проф. Н. Д. Соколову за полезное обсуждение работы и Р. Г. Костяновскому за содействие в выполнении работы.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
26 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. E. Harris, H. H. Michels, Adv. Chem. Phys., **13**, 205 (1967). ² H. D. Todd, K. G. Kay, H. J. Silverstone, J. Chem. Phys., **53**, 395 (1970). ³ G. Malli, M. B. Milleur, R. L. Matcha, J. Chem. Phys., **54**, 4964 (1971). ⁴ Р. И. Пакаускас, А. Б. Болотин, Лит. физ. сборн., **58**, 305 (1965). ⁵ D. M. Silver, J. Math. Phys., **12**, 1937 (1971). ⁶ T. Zivkovic, J. N. Murrell, Theor. chim. acta, **21**, 301 (1971). ⁷ И. И. Гусейнов, J. Phys., **B3**, 1399 (1970). ⁸ E. L. Mehler, J. Chem. Phys., **53**, 2581 (1970). ⁹ И. С. Градштейн, И. М. Рыжик, Таблицы интегралов, сумм, рядов, произведений, М., 1963. ¹⁰ H. Bateman, Higher Transcendental Functions, **1**, 1953.