

Л. А. ГРИБОВ, А. В. НИУККАНЕН, В. И. ПЕРЕВОЗЧИКОВ

**AB INITIO РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ  
С ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОЙ ОЦЕНКОЙ ИНТЕГРАЛОВ**

(Представлено академиком В. И. Кондратьевым 10 I 1975)

Основная трудность ab initio расчетов по методу МО — ЛКАО — ССП (<sup>1-6</sup>) связана с вычислением одно- ( $f_{ij}^{ab}$ ) и двух- ( $g_{ijkl}^{abcd}$ ) электронных интегралов на слэтеровском базисе  $\phi_i^a(\mathbf{r})$ , где верхние индексы отмечают положение центра  $R_a$  функции, а нижние означают обычный набор квантовых чисел  $(\alpha, n, l, m_i)$  (<sup>7</sup>). Штрихованный индекс  $i'$  резервируем для  $s$ -состояния  $(\alpha, n, 00)$ .

Известно, что это весьма трудоемкая операция, что делает такие расчеты возможными только на ЭВМ высокого класса. Для упрощения задачи можно воспользоваться тем обстоятельством, что точность вычисления разных интегралов оказывает различное влияние на точность окончательного результата. Это позволяет построить метод, основанный на дифференцированном способе вычисления квантовомеханических интегралов, который, как показали соответствующие расчеты, сохраняя преимущества традиционных ab initio методов, вместе с тем оказывается несравненно менее трудоемким.

Классифицируем интегралы по числу центров индексом в круглых скобках:  $f^{(n)}$ ,  $1 \leq n \leq 3$ ,  $g^{(m)}$ ,  $1 \leq m \leq 4$ , а также введем специальные обозначения для  $g^{(1)}$ -интегралов и  $g^{(2)}$ -интегралов кулоновского ( $Q, q$ ), гибридного ( $H$ ) и обменного ( $E$ ) типов

$$\begin{aligned} O_{kl}^{ij} &= g_{ijkl}^{aaaa}, & Q_{kl}^{ij} &= g_{ijkl}^{aabb}, & H_{kl}^{ij}(ab) &= g_{ijkl}^{abbb}, \\ E_{kl}^{ij} &= g_{ijkl}^{abab}, & q_{ik} &= Q_{hk}^{ii}. \end{aligned} \quad (1)$$

Интегралы  $Q_{k'l'}^{ij}$ ,  $H_{k'l'}^{ij}$ ,  $q_{ik}$  отнесем к  $QS$ ,  $HS$  и  $qS$  типам соответственно.

Наиболее прост расчет интегралов  $f^{(1)}$ ,  $O$ , которые вычисляются с помощью известных из атомной теории методов (<sup>8</sup>). Промежуточное по сложности место занимают вычисления  $Q$ -,  $H$ -интегралов; они выражаются в конечном виде (<sup>9</sup>) через одноэлектронные функции

$$L_{\alpha\beta}^{\gamma\delta}(p, q) = \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^1 d\eta e^{-p\xi - q\eta} (\xi + \eta)^\alpha (\xi - \eta)^\beta (\xi\eta + 1)^\gamma (1 - \xi\eta)^\delta (\xi^2 - 1)^\epsilon (1 - \eta^2)^\zeta. \quad (2)$$

Расчет интегралов  $f^{(3)}$ ,  $E$ ,  $g^{(3)}$ ,  $g^{(4)}$  проводится обычно либо численно, либо на основе бесконечных разложений, в связи с чем приближенные оценки не слишком больших по величине интегралов такого типа наиболее целесообразны.

В рассматриваемом методе одноэлектронные вклады в хартри — фоковскую матрицу  $H_{\alpha\beta}$  оценивались следующим образом. Для расчета  $f^{(1)}$ -интегралов применялась стандартная угловая техника (<sup>8</sup>). Интегралы  $f^{(2)}$  вычислялись с помощью универсального разложения  $L$ -функций (2) по вспомогательным экспоненциальным интегралам (<sup>10</sup>). Интегралы  $f^{(3)}$  рассчитывались с помощью гауссовых разложений подынтегральных

Таблица 1

Сравнение полных энергий ( $E_{\text{полн}}$ , а.е.) и дипольных моментов ( $D$ , D) в методе п.п.д.в. (приближения I, II) с точным ab initio расчетами. Результаты последних брались из работ, указанных в графе «соединение»

Соединение	$E_{\text{точ пол}}$	$E_{\text{приб полн (I)}}$	Соединение	$E_{\text{точ полн}}$	$E_{\text{приб полн (I)}}$	Соединение	$E_{\text{точ полн}}$	$E_{\text{приб полн (I)}}$	$E_{\text{приб полн (II)}}$	$D_{\text{точ}}$	$D_{\text{приб (II)}}$
H <sub>2</sub> O (4)	-75,541	-75,056	CH <sub>2</sub> (5)	-37,687	-38,299	LiH (3)	-7,970	-7,964	-7,972	-5,923	-5,893
H <sub>2</sub> (9)	-1,270	-1,259	NH <sub>3</sub> (2)	-53,484	-55,412	BH (3)	-25,074	-25,013	-25,044	1,579	1,561
NH (1)	-54,324	-54,402	Li <sub>2</sub> (4)	-14,844	-15,011	FH (3)	-99,536	-99,261	-99,447	1,438	1,385

функций и оператора  $|r-\mathbf{R}_c|^{-1}$  (11). Дифференцированный подход в случае  $f$ -интегралов позволяет избежать потери точности, к которой приводит метод гауссового разложения при совпадении центра  $\mathbf{R}_c$  функции  $|r-\mathbf{R}_c|^{-1}$  с центрами  $1s$ -функций тяжелых атомов. Точность оценки одноэлектронных вкладов при таком подходе составляет 1–3%.

Из двухэлектронных интегралов точно оценивались с помощью мультипольного разложения  $O$ -интегралы, а также  $qS$ -интегралы на основе обобщения метода работы (10).

В первом из рассматриваемых приближений (1) точных оценок больше не производилось. Оставшиеся  $q$ -интегралы вычисляли по приближенной интерполяционной формуле (12). За нулевое приближение для оставшихся  $g$ -интегралов было принято малликеновское приближение

$$\rho_{ij} = \varphi_i \varphi_j \approx \bar{\rho}_{ij} = Z_i \varphi_i^2 + Z_j \varphi_j^2, \quad Z_i + Z_j = S_{ij} = \int \rho_{ij}(r) dv, \quad (3)$$

$$g_{ijhl} = \sum_{p=1}^j \sum_{l=h}^i U_{pl}{}^{zz}, \quad U_{pl}{}^{zz} = \frac{Z_p Z_l}{R_{pl}^M}, \quad R_{pl}^M = q_{pl}^{-1}, \quad R_{pl} = R_l - R_p. \quad (4)$$

В связи с тем, что проводившаяся нами минимизация  $\langle (\rho_{ij} - \bar{\rho}_{ij})^2 \rangle \rightarrow \min_{z_i, z_j}$

не привела к существенному улучшению нулевого приближения, были взяты малликеновские значения параметров  $Z_i = Z_j = S_{ij}/2$ .

Для улучшения оценок (3), (4) на основе способа, предложенного в (12), для одноцентровых плотностей  $\rho_{ij}$  с дипольными моментами  $\mathbf{d}_{ij}$  были введены модельные диполи  $\mathbf{d}_i = \mathbf{d}_j = \mathbf{d}_{ij}/2$ . По аналогии с выражением (4) для  $U_{pl}{}^{zz}$  вычислялись добавки

$$U_{pl}{}^{Dz} = \frac{(\mathbf{d}_p \mathbf{d}_l)}{(R_{pl}^M)^3} Z_l, \quad U_{pl}{}^{DD} = \frac{(\mathbf{d}_p \mathbf{d}_l) (R_{pl}^M)^2 - 3(\mathbf{d}_p \mathbf{R}_{pl})(\mathbf{d}_l \mathbf{R}_{pl})}{(R_{pl}^M)^5}. \quad (5)$$

Как показывают расчеты, включение добавок (5) наиболее существенно сказывается на разрыхляющих м.о., параметры которых передаются в приближении Малликена неудовлетворительно.

В целом результаты приближения 1 находятся в удовлетворительном согласии с результатами точных расчетов. Правильно передается порядок заполнения уровней, в том числе чередование уровней различной симметрии, связывающих и разрыхляющих состояний и т. п. Редкие исключения связаны с близкими по энергии уровнями. Электронная конфигурация предсказывается правильно. Полные энергии удовлетворительно согласуются с точно рассчитанными (табл. 1). Несмотря на заметные ошибки в определении некоторых орбитальных коэффициентов (в основном малых по величине), общая картина распределения электронной плотности (в особенности для межъядерных промежутков) близка к данным точных расчетов. Вместе с тем некоторые детали электронного распределения (взаимное соотношение орбитальных коэффициентов, абсолютные значения дипольных моментов) определяются в ряде случаев недостаточно точно.

Сравнение орбитальных коэффициентов  $c_i^v(\psi^v(\text{м.о.})) = \sum_i c_i^v \varphi_i(\text{а.о.})$ и энергий  $\varepsilon_v(H_{\text{эф}}\psi^v = \varepsilon_v S\psi^v)$  в методе п.п.д.в. (приближение II) с результатом точного расчета (3) для молекулы LiH. Значения  $\varepsilon_v$  даны в а.е.

А.о. (i)	М.о. (v)	1σ		2σ		3σ		4σ	
		метод	п.п.д.в.	метод	п.п.д.в.	метод	п.п.д.в.	метод	п.п.д.в.
		ab initio	п.п.д.в.	ab initio	п.п.д.в.	ab initio	п.п.д.в.	ab initio	п.п.д.в.
	$\varepsilon_v$	-2,426	-2,422	-0,300	-0,303	0,050	0,056	0,446	0,501
1sLi	$c_i^v$	0,996	0,996	0,141	0,140	0,162	0,162	-0,034	-0,035
2sLi		0,017	0,020	-0,308	-0,310	-0,890	-0,905	0,842	0,824
2pσLi		-0,007	-0,001	-0,211	-0,231	0,495	0,474	1,190	1,195
1sH		0,006	0,001	-0,704	-0,690	0,274	0,287	-1,301	-1,306

В улучшенной расчетной схеме (приближение II) прежние точные оценки были дополнены на основе обобщения метода (10) точными оценками всех  $QS$ - и  $HS$ -интегралов. Поправочные модельные диполи  $\mathbf{d}_i, \mathbf{d}_j$  вводились не только для одноцентровых, но и для двухцентровых плотностей  $\rho_{ij}$ , что приводит к приближенному включению в расчетную схему всех сколько-нибудь значительных интегралов. Выбирая из числа базисных некоторую пробную  $s$ -плотность  $\rho_{k'v}$  на центре  $i$  и  $\rho_{m'v}$  на центре  $j$ , мы калибровали  $\sigma$  компоненты векторов  $\mathbf{d}_i, \mathbf{d}_j$  в 2-центровом случае условием совпадения точных значений  $HS$ -интегралов  $H_{k'v}^{ij}(ba)$  и  $H_{m'v}^{ij}(ab)$  с соответствующими приближенными значениями, рассчитанными с помощью формул (4), (5). Поперечные  $\pi$ -компоненты получали перераспределением дипольного момента  $\mathbf{d}_{ij}$  плотности  $\rho_{ij}$  в обратной пропорции к Slaterовским параметрам. Таким образом, в число опорных (участвующих не только в формировании  $H_{\text{эф}}$ , но и в приближенных формулах для других интегралов) включались наряду с  $q$ - и  $S$ - также  $QS$ - и  $HS$ -интегралы, что повышает эффективность расчетной схемы.

Как видно из табл. 1 и 2, приближение II находится в хорошем согласии с результатами точных ab initio расчетов как по полным энергиям и дипольным моментам, так и по детальной структуре электронного распределения (параметры  $c_i^v, \varepsilon_v$ ). Предварительные расчеты привели также к удовлетворительным значениям равновесного расстояния и производной дипольного момента.

Предлагаемый метод приближенного полного дифференцированного включения интегралов (п.п.д.в.) не уступает по точности результатам гораздо более трудоемкого приближенного расчета (13), связанного с громоздким преобразованием базиса и точным расчетом значительной части  $f^{(3)-}, E-, g^{(3)-}, g^{(4)-}$ -интегралов, а по затратам машинного времени занимает промежуточное положение между упомянутым методом и полумпирическими моделями (14, 15), что позволяет проводить вычисления на ЭВМ среднего класса. Метод реализован в виде программы на языке АЛГОЛ и опробован на ЭВМ БЭСМ-4.

Московская сельскохозяйственная академия им. К. А. Тимирязева

Поступило  
26 XII 1974

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> B. J. Ransil, Rev. Mod. Phys., v. 32, 245 (1960). <sup>2</sup> M. Klessinger, R. McWeeny, J. Chem. Phys., v. 42, 3343 (1965). <sup>3</sup> J. Gerratt, I. M. Mills, J. Chem. Phys., v. 49, 1719 (1968). <sup>4</sup> D. M. Bishop, M. Randić, J. Chem. Phys., v. 44, 2480 (1966). <sup>5</sup> D. R. McLaughlin, C. F. Bender, Theoret. chim. acta (Berl.), v. 25, 352 (1972). <sup>6</sup> L. F. Mattheiss, Phys. Rev., v. 123, 1209 (1961). <sup>7</sup> Дж. Слэгер, Электронная структура молекул, М., 1965. <sup>8</sup> И. И. Соболевман, Введение в теорию атомных спектров, М., 1963. <sup>9</sup> A. C. Wahl, P. E. Cade, C. C. J. Roothan, J. Chem. Phys., v. 41, 2578 (1964). <sup>10</sup> A. B. Нуукканен, ЖСХ, т. 15, 952 (1974). <sup>11</sup> Л. А. Грибов, В. В. Жогина и др., ЖСХ, т. 14, 536 (1973). <sup>12</sup> А. В. Нуукканен, В. Н. Тимошин, Л. А. Грибов, ЖСХ, т. 15, № 1 (1975). <sup>13</sup> D. B. Cook, P. C. Hollis, R. McWeeny, Molec. Phys., v. 13, 553 (1967). <sup>14</sup> R. Hoffman, J. Chem. Phys., v. 40, 2480 (1964). <sup>15</sup> J. A. Popl, D. P. Santry, G. A. Segal, J. Chem. Phys., v. 43, S129 (1965).