

PACS: 31.15.-p, 02.70.Wz

С.М. Орел

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ ДВУХЦЕНТРОВЫХ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОТ РАССТОЯНИЯ МЕЖДУ ЯДРАМИ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 11 октября 2016 года

Предложен эффективный алгоритм получения с использованием компьютерной алгебры аналитических выражений для матричных элементов двухцентровых обменных интегралов в базе одночастичных волновых функций слэтеровского типа. Приведены результаты расчета величин некоторых двухцентровых интегралов, иллюстрирующие высокую точность вычислений при различных сочетаниях параметров Слэтера.

Ключевые слова: обменный интеграл, компьютерная алгебра, разложение Неймана

Запропоновано ефективний алгоритм отримання з використанням комп'ютерної алгебри аналітичних виразів для матричних елементів двоцентрових обмінних інтегралів у базі одночастинкових хвильових функцій слетерівського типу. Наведено результати розрахунку величин деяких двоцентрових інтегралів, що ілюструють високу точність обчислень при різних сполученнях параметрів Слетера.

Ключові слова: обмінний інтеграл, комп'ютерна алгебра, розкладання Неймана

Введение

Непосредственное вычисление многоцентровых матричных элементов квантовой теории молекул в базе функций слэтеровского типа является сложной математической задачей. С развитием теории вычисления многоцентровых интегралов появляются новые методы, совершенствование которых направлено на достижение максимальной эффективности и точности расчетов [1–4]. Для повышения точности вычислений и получения аналитических выражений используются возможности компьютерной алгебры [1,3,5], реализованные в таких программах, как Mathematica, Maple и др.

Особое место в ряду многоцентровых интегралов занимают двухцентровые. Известно, что двухцентровые кулоновский и гибридный интегралы можно вычислить в замкнутом виде [6] и их величины могут быть определены с высокой точностью. По сравнению с методами, использующими численное интегрирование, эти расчеты требуют больших затрат машинного

времени, но их точность остается высокой для многих сочетаний одночастичных атомных орбиталей (АО), что позволяет использовать результаты для оценки эффективности численных методов. Получение же аналитических зависимостей обменных интегралов от расстояния между ядрами является весьма сложной задачей, что хорошо иллюстрирует пример расчета с одночастичными $1s$ -функциями, приведенный в [6]. Вследствие этого символьные вычисления используются на промежуточных этапах, но на завершающем этапе расчета применяются численные методы интегрирования (см., например, [1]). В настоящей работе предложен алгоритм построения последовательности вычислений, позволяющий получить для обменных интегралов аналитические выражения.

Оптимизация вычислений двухцентровых обменных интегралов

Расчеты проводили с использованием разложения Неймана, которое в эллипсоидных координатах имеет вид

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{2}{R} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{M=-k}^k (-1)^M (2k+1) \left[\frac{(k-|M|)!}{(k+|M|)!} \right]^2 P_k^{|M|}(\min(\mu_1, \mu_2)) \times \\ \times Q_k^{|M|}(\max(\mu_1, \mu_2)) P_k^{|M|}(v_1) P_k^{|M|}(v_2) \exp(iM(\varphi_1 - \varphi_2)), \quad (1)$$

где $P_k^{|M|}$ и $Q_k^{|M|}(x) = (1-x^2)^{|M|/2} \frac{d^{|M|}}{dx^{|M|}} Q_k(x)$ – присоединенные функции

Лежандра первого и второго рода [7]. Переход от сферических полярных координат с центрами на атомах A и B , отстоящих друг от друга на расстоянии R , к эллипсоидным координатам осуществляли по формулам

$$r_A = \frac{R}{2}(\mu + \nu), \quad r_B = \frac{R}{2}(\mu - \nu), \quad \cos \theta_A = \frac{1 + \mu\nu}{\mu + \nu}, \quad \cos \theta_B = \frac{\mu\nu - 1}{\mu - \nu}. \quad (2)$$

В качестве базисных использовали нормированные АО слэтеровского типа [6]:

$$\psi(\zeta, \mathbf{r}) = N r^{n-1} \exp(-\zeta r) P_l^{|m|}(\cos \theta) \exp(im\varphi). \quad (3)$$

Рассмотрим вклад от k -го члена ряда (1) при $M = m_A - m_B$ и $m_A + m'_A = m_B + m'_B$ в искомый обменный интеграл:

$$\langle \psi(\zeta_A) \psi(\zeta_B) | \psi(\zeta'_A) \psi(\zeta'_B) \rangle_k = \\ = \int_1^{\infty} d\mu_1 \int_1^{\infty} d\mu_2 \exp(-\alpha\mu_1 - \beta\mu_2) \int_{-1}^1 dv_1 \int_{-1}^1 dv_2 \exp(-\gamma\nu_1 - \gamma\nu_2) F_k(\mu_1, \mu_2, \nu_1, \nu_2), \quad (4)$$

где $\alpha = R(\zeta_A + \zeta_B)/2$, $\gamma = R(\zeta_A - \zeta_B)/2$, $\beta = R(\zeta'_A + \zeta'_B)/2$, $\delta = R(\zeta'_A - \zeta'_B)/2$. Функция $F_k(\mu_1, \mu_2, \nu_1, \nu_2)$ представляет собой сумму, каждое слагаемое которой содержит произведения вида $\nu_1^p P_k^{|M|}(\nu_1) \nu_2^{p'} P_k^{|M|}(\nu_2)$. Для одночастичных s -орбиталей максимальная величина p равна $p_{\max} = n_A + n_B$, поэтому при $\gamma = 0$ вклады в обменные интегралы от членов ряда (1) с $k > p_{\max}$ тождественно равны нулю, т.е. эти интегралы могут быть вычислены в замкнутом виде.

Можно показать, что указанное ограничение на величину k реализуется при любых допустимых сочетаниях АО, а если к тому же квантовые числа n , l , m у орбиталей ψ_A и ψ_B совпадают, интегралы с нечетными $k < 2n_A$ тоже обращаются в нуль. Например, в обменный интеграл $\langle 1s_A 1s_B | 2p_A 1s_B \rangle$ при $\zeta_A = \zeta_B = \zeta'_B = \zeta'_A = 1$ дают отличные от нуля вклады только два члена разложения (1) с $k = 0, 2$, а его зависимость от R имеет вид

$$\begin{aligned} \langle 1s_A 1s_B | 2p_A 1s_B \rangle = & \left[\frac{5}{16} R - \frac{23}{40} R^2 - \frac{3}{10} R^3 - \frac{1}{30} R^4 + \right. \\ & \left. + \left(\frac{3}{5} + \frac{6}{5} R + R^2 + \frac{2}{5} R^3 + \frac{1}{15} R^4 \right) (\ln(R) + C) \right] \exp(-2R) + \\ & + \left(\frac{3}{5} - \frac{6}{5} R + R^2 - \frac{2}{5} R^3 + \frac{1}{15} R^4 \right) Ei(-4R) \exp(2R) - \left(\frac{6}{5} - \frac{2}{5} R^2 + \frac{2}{15} R^4 \right) Ei(-2R), \end{aligned} \quad (5)$$

где C – постоянная Эйлера, Ei – интегральная показательная функция [7].

Функция $Q_k^{|M|}(\mu)$ имеет логарифмическую особенность, которая существенно усложняет вычисление обменных интегралов [6]. Эффективный способ решения этой проблемы проиллюстрируем на примере вычисления интеграла вида

$$I = \int_1^{\infty} y^n P_k(y) \exp(-ay) dy \int_y^{\infty} x^m Q_k(x) \exp(-bx) dx. \quad (6)$$

Чтобы исключить появление в подынтегральных выражениях функций Ei , проинтегрируем уравнение (6) по частям, тогда

$$\begin{aligned} I = & \int_1^{\infty} y^n P_k(y) \exp(-ay) dy \int_1^{\infty} x^m Q_k(x) \exp(-bx) dx + \\ & + \int_1^{\infty} x^m Q_k(x) \exp(-bx) dx \int_1^x y^n P_k(y) \exp(-ay) dy. \end{aligned} \quad (7)$$

Основная часть затрат машинного времени обусловлена теперь вычислением интегралов от функций вида $x^n \exp(-bx) \ln \frac{x+1}{x-1}$, входящих в $Q_k(x)$, поэтому целесообразно заменить процедуру интегрирования таких функций на дифференцирование по параметру b :

$$\int_1^{\infty} x^n \exp(-bx) \ln \frac{x+1}{x-1} dx = (-1)^n \frac{d^n}{db^n} \times$$

$$\times \int_1^{\infty} \exp(-bx) \ln \frac{x+1}{x-1} dx (-1)^n \frac{d^n}{db^n} \frac{\ln(2b) + C + \exp(2b) \text{Ei}(-2b)}{b \exp(b)}. \quad (8)$$

Результаты и их обсуждение

При $\gamma = 0$ (или $\delta = 0$) величины обменных интегралов могут быть рассчитаны с очень высокой точностью (таблица), а полученные аналитические выражения позволяют исследовать зависимости таких матричных элементов от расстояния между центрами (рисунок). Как показали многочисленные

Таблица

Обменные интегралы

№ п/п	Матричный элемент	R, а.у.	Вычисленное значение	Результаты расчетов других авторов
1	$\langle 2s2s 2s2s \rangle$	1.0	0.0015122863709859	0.0015122863709859 [1]
2	$\langle 2p2p 2p2p \rangle$	2.0	0.0439915210016	0.0439910 [5]
3	$\langle 2p1s 2p1s \rangle$	1.0	0.1720662274608	0.1720662 [5]
4	$\langle 1s_A 1s_B 1s_A 1s_B \rangle$	2.0	0.0113974633651	0.01139799 [2]

Примечания:

1. Все величины даны в атомных единицах.
2. Параметры ζ : 1 – $\zeta_A = \zeta_B = 5$, $\zeta'_A = \zeta'_B = 0.01$; 2, 3 – $\zeta_A = \zeta'_A = \zeta_B = \zeta'_B = 1$;
- 4 – $\zeta_A = \zeta'_A = 5.7$, $\zeta_B = \zeta'_B = 1$.

расчеты с различными наборами АО, при $\gamma \neq 0$ и $\delta \neq 0$ основной вклад в обменный интеграл дают слагаемые с $k \leq \max(n_A + n_B, n'_A + n'_B)$. В таблице приведен результат расчета матричного элемента $\langle 1s_A 1s_B | 1s_A 1s_B \rangle$ при $\zeta_A = \zeta'_A = 5.7$, $\zeta_B = \zeta'_B = 1$ и максимальном значении $k = 12$. Если же суммировать только по $k = 0, 1, 2$, получается величина обменного интеграла, равная 0.01133 а.у., что является хорошим приближением к точному значению. Остальные слагаемые (с $k > 2$) образуют быстро сходящийся ряд: каждый последующий член этого ряда примерно на порядок меньше предыдущего.

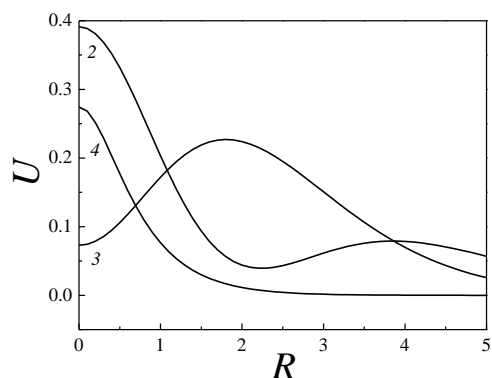


Рис. Графики зависимостей обменных интегралов от расстояния между центрами. Кривые обозначены в соответствии с нумерацией матричных элементов в таблице

В заключение заметим, что при проведении серии вычислений с использованием некоторого множества АО целесообразно составить электронные таблицы зависимостей $I_{knm}(a,b)$ (6) для актуального набора значений k и степеней n, m переменных интегрирования.

1. *J.F. Rico, R. Lopez, G. Ramirez, C. Tablero*, Phys. Rev. **A49**, 3381 (1994).
2. *Б.К. Новосадов, О.Ю. Никитин*, Ж. структ. химии **42**, 1105 (2001).
3. *H. Safouh, A. Bouferguene*, Int. J. Quantum Chem. **106**, 65 (2006).
4. *P.E. Hoggan*, Int. J. Quantum Chem. **110**, 98 (2010).
5. *H.W. Jones*, Int. J. Quantum Chem. **42**, 779 (1992).
6. *Дж. Слэтер*, Электронная структура молекул, Мир, Москва (1965).
7. *И.С. Градштейн, И.М. Рыжик*, Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений, Физматгиз, Москва (1963).

S.M. Orel

ANALYTICAL INTERNUCLEAR SEPARATION DEPENDENCES OF TWO-SITE MATRIX ELEMENTS OF EXCHANGE INTERACTION

With using computer algebra, an effective algorithm of derivation of analytical expressions of matrix elements of two-site exchange integrals on the basis of single-particle wave functions of Slater type is suggested. The results of calculation of some two-site integrals are presented that illustrate high accuracy of calculations at different combinations of Slater parameters.

Keywords: exchange integral, computer algebra, Neumann expansion

Fig. Internuclear separation dependences of exchange integrals. The curves are marked according to the indexing of the matrix elements in the Table