

АЛГОРИТМ ВЫЧИСЛЕНИЯ ИНТЕГРАЛОВ ПЕРЕКРЫВАНИЯ В СИСТЕМЕ КОМПЬЮТЕРНОЙ АЛГЕБРЫ «MAPLE»

А.А. Корниенко, Е.Б. Дунина, А.В. Шадурский

При моделировании многоатомных систем в качестве базисных принято использовать функции изолированных атомов или ионов. Функции получают из решения уравнений Хартри-Фока-Рутана и записывают в виде суперпозиции орбиталей Слэтеровского типа. Однако расчеты двухцентровых интегралов на таких орбиталях являются весьма трудоемкими. В связи с этим, часто целесообразно функции атома, построенные на Слэтеровских орбиталях, аппроксимировать набором орбиталей Гауссовского типа. При этом вычисления становятся менее громоздкими, появляется возможность выполнить их аналитически. Еще десять лет назад это был единственный способ расчета интегралов.

В данной работе выполнен анализ алгоритмов расчета интегралов перекрытия с точки зрения современного состояния компьютерной техники и современных программных продуктов. Разработан оптимальный алгоритм расчета интегралов перекрытия в системе компьютерной алгебры «MAPLE».

Аппроксимация орбиталей Слэтеровского типа Гауссовскими.

Радиальная функция изолированного атома или иона определяется через Слэтеровские орбитали следующим образом [1-2]:

$$R_{nl}^S(\zeta, r) = \sum_i [(2n)!]^{-1/2} (2\zeta_i)^{n+1/2} r^{n-1} \exp(-\zeta_i r). \quad (1)$$

Данную функцию можно приближенно записать в виде линейной комбинации Гауссовских орбиталей:

$$R_{nl}^S(\zeta, r) \cong \sum_{i=1}^N c_i R_{nl}^G(\alpha_i, r), \quad (2)$$

где

$$R_n^G(\alpha; r) = 2^{n+1} [(2n-1)!!]^{-1/2} (2\pi)^{-1/4} \alpha^{(2n+1)/4} r^{n-1} e^{-\alpha r^2} \quad (3)$$

– орбиталь Гауссовского типа. Параметры разложения c_i и α_i определяются из минимума среднеквадратичного отклонения:

$$V = \int_0^{\infty} [R_{nl}^S - \sum_{i=1}^N c_i R_{nl}^G(\alpha_i)]^2 r^2 dr. \quad (4)$$

Процесс минимизации будет более эффективен, если в выражении (4) выполнить интегрирование [3]:

$$V = 1 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_i c_j S_{ij}, \quad (5)$$

где матричный элемент, S_{ij} определен следующим образом:

$$S_{ij} = \left(\frac{2\sqrt{\alpha_i \alpha_j}}{\alpha_i + \alpha_j} \right)^{n+1/2}. \quad (6)$$

В данной работе функцию (1) мы аппроксимировали десятью Гауссовскими орбиталями ($N=10$). При этом условии, как следует из (5), дисперсия V зависит от 10

параметров C_i и 10 параметров α_i , что очень затрудняет поиск ее минимума. Для упрощения расчетов целесообразно уменьшить число независимых переменных в (5). Одним из способов понижения размерности является сведение набора α_i к двум независимым параметрам α_0 и g , применив алгоритм:

$$\alpha_1 = \alpha_0, \alpha_2 = \alpha_0 g, \alpha_3 = \alpha_0 g^2, \dots, \alpha_i = \alpha_0 g^{i-1}. \quad (7)$$

Таким образом, при выполнении необходимого условия минимума дисперсия $V = V(\alpha_0, g)$ становится функцией только двух независимых переменных. Вариация α_0 и g осуществляется с помощью метода координатного спуска до тех пор, пока не получится минимум с заданной точностью.

Для простоты последующих расчетов целесообразно все функции Слэтеровского типа (1) раскладывать по определенным орбиталям Гауссовского типа $(ns)^S \rightarrow (1s)^G, (np)^S \rightarrow (2p)^G, (np)^S \rightarrow (2p)^G, \dots, (nf)^S \rightarrow (4f)^G$. Параметры разложения c_i и α_i и значения дисперсии приведены в таблицах 1-3.

Таблица 1 - Параметры разложения 2s- и 2p-функций иона фтора по Гауссовским орбиталям

$(2s)^S - (1s)^G$		$(2p)^S - (2p)^G$	
c_i	α_i	c_i	α_i
.032286	.10563	.003042	.027604
.316733	.277248	.083406	.069434
.531028	.727695	.200268	.174654
.300752	1.909986	.320878	.43932
-.108732	5.013151	.335864	1.105057
-.165551	13.158049	.237875	2.779638
-.089915	34.536011	.101434	6.991845
-.035023	90.646878	.031996	17.587141
-.009386	237.921412	.007624	44.238330
-.005874	624.473774	.002393	111.276179
Дисперсия:	0.000005	Дисперсия:	0.000003

Таблица 2 - Параметры разложения 2s- и 2p-функций иона кислорода по Гауссовским орбиталям

$(2s)^S - (1s)^G$		$(2p)^S - (2p)^G$	
c_i	α_i	c_i	α_i
-.111756	.107131	.190729	.014744
-.381487	.280781	.180957	.03945
-.525045	.735902	.117204	.105553
-.165337	1.92873	.323509	.282421
.156949	5.055023	.317247	.755653
.142093	13.248744	.226206	2.021844
.071142	34.723725	.092479	5.409695
.025319	91.00765	.025789	14.474309
.007234	238.522578	.006094	38.727807
.004155	625.145469	.001484	103.621044
Дисперсия:	0.000009	Дисперсия:	0.00007

Таблица 3 - Параметры разложения 4f-функции иона празеодима по Гауссовским орбиталям

$(4f)^S - (4f)^G$	
c_i	α_i
.032064	.197913
.136935	.48862
.3586	1.206334
.417125	2.978269
.304741	7.35293
.111287	18.153355
.030286	44.818093
.002301	110.649602
.001133	273.178387
-.000263	674.439218
Дисперсия:	0.000002

Расчет интегралов перекрытия на Гауссовских орбиталях.

При вычислении интегралов перекрытия на функциях изолированных ионов в декартовых координатах начало координат помещается на ион редкоземельного элемента, а ось Z проходит через ион-лиганд

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} R_{n_1 l_1}(x, y, z) Y_{l_1 m_1}^*(x, y, z) \cdot R_{n_2 l_2}(x, y, z + R) Y_{l_2 m_2}^*(x, y, z + R) dx dy dz. \quad (8)$$

Существует способ оптимизации данной методики расчета, основанный на сведении двух функций $R_{n_i}(x, y, z)$, центрированных в точках A и B, к общему центру [4]:

$$\exp(-\alpha_1 r_A^2) \exp(-\alpha_2 r_B^2) = \exp(-\alpha_1 \alpha_2 \overline{AB}^2 / \gamma) \exp(-r_p^2 \gamma), \quad (9)$$

где r_p – радиус-вектор общего центра, $\gamma = \alpha_1 + \alpha_2$, а параметр \overline{AB} совпадает по смыслу с R в (8). В этом случае интеграл (8) записывается через функции $\chi(A, \alpha_1, l_1, m_1, n_1)$ и $\chi(B, \alpha_2, l_2, m_2, n_2)$, которые интегрируются в аналитическом виде [4]:

$$\begin{aligned} \iiint \chi(A, \alpha_1, l_1, m_1, n_1) \chi(B, \alpha_2, l_2, m_2, n_2) dx dy dz = & \left(\frac{\overline{AB}}{\gamma} \right)^3 \exp(-\alpha_1 \alpha_2 \overline{AB}^2 / \gamma) \times \\ & \sum_{i=1}^{\lfloor \frac{l_1+l_2}{2} \rfloor} f_{2i}(l_1, l_2, \overline{PA}_x, \overline{PB}_x) \frac{(2i-1)!!}{(2\gamma)^i} \sum_{j=1}^{\lfloor \frac{m_1+m_2}{2} \rfloor} f_{2j}(m_1, m_2, \overline{PA}_y, \overline{PB}_y) \times \\ & \frac{(2j-1)!!}{(2\gamma)^j} \sum_{k=1}^{\lfloor \frac{n_1+n_2}{2} \rfloor} f_{2k}(n_1, n_2, \overline{PA}_z, \overline{PB}_z) \frac{(2k-1)!!}{(2\gamma)^k}. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь $f_j(l, m, a, b)$ – коэффициенты при x^j в разложении произведения $(x+a)^l(x+b)^m$.
В нашем случае лиганд расположен на оси Z, поэтому:

$$\begin{aligned} \overline{PA}_x = \overline{PB}_x = 0, \quad \overline{PA}_y = \overline{PB}_y = 0. \\ \overline{PA}_z = \overline{PA} = \frac{\alpha_1 A + \alpha_2 B}{\alpha_1 + \alpha_2} - A = -\frac{\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \overline{AB} = -\frac{\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} R, \end{aligned}$$

$$\overline{PB}_z = \overline{PB} = \frac{\alpha_1 A + \alpha_2 B}{\alpha_1 + \alpha_2} - B = \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2} \overline{AB} = \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2} R.$$

Таким образом, согласно (10) интегралы перекрытия записываются в виде суммы. Программа для вычисления $f_j(l, m, a, b)$ составлена в виде отдельной процедуры для любых значений l и m . Для сравнения аналогичные интегралы вычислены также согласно (8). Все результаты приведены в таблицах 4-5, где первый способ соответствует интегрированию по формуле (8), второй – по (10).

Таблица 4 - Интегралы перекрытия 4f- и 2s- волновых функций

R (a.e.)	(4f Pr 2s F)		(4f Pr 2s O)	
	1 способ	2 способ	1 способ	2 способ
0	0	0	0	0
2	-.118846	-.118845	.094634	.094633
4	-.027998	-.027998	.029555	.029555
6	-.003211	-.003211	.004162	.004162
8	-.000229	-.000229	.000433	.000433
10	-.000014	-.000014	.000037	.000037

Таблица 5 - Интегралы перекрытия 4f- и 2p-волновых функций

R(a.e.)	(4f Pr 2p F)				(4f Pr 2p O)			
	1 способ		2 способ		1 способ		2 способ	
	m=0	m=±1	m=0	m=±1	m=0	M=±1	m=0	m=±1
0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	-.044638	.162039	-.044640	.162038	-.026449	.14011	-.026449	.140109
4	-.028934	.024113	-.028934	.024113	-.027098	.024485	-.027098	.024485
6	-.006816	.003377	-.006814	.003377	-.006416	.004073	-.006416	.004073
8	-.001290	.000482	-.001289	.000482	-.001430	.001083	-.001430	.001083
10	-.000257	.000074	-.000257	.000074	-.000570	.000429	-.000570	.000429

Анализ результатов показывает, что наиболее предпочтительным способом интегрирования является метод сведения функций к общему центру. Несмотря на то, что программировать его несколько сложнее, расчеты по нему выполняются значительно быстрее по сравнению с интегрированием по формуле (8). Программной средой для моделирования была выбрана система "Maple", так как в ней можно легко программировать формулы и возможны вычисления в аналитическом виде.

Список использованных источников

1. Enrico Clementi and McLean A.D. Atomic Negative Ions // Phys.Rev., 1964. Vol. 133. P. A420-A421.
2. Synec M., Corsiglia L. Approximate analytical wave functions for Pr^{3+} // Phys.Rev., 1967. Vol. 26A. P. 19-20.
3. Kivosi O-ohata, Hiroshi Taketa and Sigeru Huzinaga. Gaussian Expansions of Atomic Orbitals // Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 21, 1966. P. 2306-2308.
4. Hiroshi Taketa, Sigeru Huzinaga and Kivosi O-ohata. Gaussian-Expansion Methods for Molecular Integrals // Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 21, 1966. P. 2313-2316.

SUMMARY

The conversion of the radial Slater's functions of Pr^{3+} , O^{2-} and F^- ions in Gaussian's ones has been carried out. The overlap integrals have been calculated and the conclusion concerning the most rational method of calculation has been drawn.