

Ю. Ф. Сиголаев, С. Г. Семенов

### ПРОГРАММА РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛ В ПРИБЛИЖЕНИИ ППДП НА ЕС ЭВМ

С целью квантовохимического расчета электронной структуры и спектроскопических характеристик многоатомных молекул на ЕС ЭВМ нами составлена и отлажена программа, реализующая метод ССП МО ЛКАО в приближении полного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ППДП). Предусмотрена возможность применения различных систем параметризации названного полумпирического метода (ППДП/2 [1, 2], ППДП/СЗ [3], ППДП/СВ [4], многоэкспоненциальное представление АО [5]) и определения штарк-спектроскопических характеристик, т. е. параметров электронной структуры, определяющих изменение электронного спектра молекулы во внешнем электрическом поле. Дифференцированием полной электронной энергии молекулы  $E(\epsilon)$  по компонентам напряженности внешнего электрического поля  $\epsilon$  можно получить дипольные моменты и поляризуемости молекул в основных и в возбужденных состояниях. Матрица оператора дипольного возмущения вычисляется в симметрично ортогонализованном (по Левдину [6]) базисе.

Альтернативный способ определения дипольных моментов  $\mu$  и поляризуемостей состоит в расчете математического ожидания  $\mu$  и дифференцировании  $\mu$  по  $\epsilon$ . При этом математическое ожидание  $\mu$  может вычисляться по трем формулам:

$$\mu = \sum_A q_A r_A, \quad q_A = Z_A - \sum_{a \in A} P_{aa}$$

— «последовательное» приближение ППДП в базисе сферических АО,

$$\mu = \sum_A (q_A r_A - \sum_{a', a'' \in A} \langle \chi_a | r | \chi_{a'} \rangle P_{a'a''})$$

— приближение, аналогичное ЧПДП,

$$\mu = \sum_A Z_A r_A - \text{Sp} \left( S^{-\frac{1}{2}} P S^{-\frac{1}{2}} \langle \chi | r | \chi \rangle \right)$$

— симметричная ортогонализация базиса АО  $\chi$ .

Здесь  $S$  — матрица перекрытия АО  $\chi$ ;  $P = \frac{1}{2} P^2$  — матрица плотности, вычисленная в приближении ППДП;  $q_A$  — заряд атома  $A$  и  $Z_A$  — заряд его остова.

Арифметическая точность расчета полных электронных энергий достаточно высока, чтобы дипольные моменты и поляризуемости основного электронного состояния молекул, определяемые через математическое ожидание дипольного момента и непосредственным дифференцированием энергии, совпадали (в пределах погрешности эксперимента) в соответствии с теоремой Гельмана — Фейнмана.

Волновые функции и энергии возбужденных состояний вычисляются методом взаимодействия однократно возбужденных конфигураций. Силы осцилляторов электронных переходов выражаются через переходные дипольные моменты:

$$f_{0n} = 2E_n \mu_{0n}^2$$

Векторы  $\mu_{01}$ , определяющие также поляризационные спектры молекул, рассчитываются с учетом всех матричных элементов оператора дипольного возмущения в симметрично ортогонализированном базисе.

Помимо возможности учета внешнего электрического поля (возможно, имитирующего влияние растворителя) достоинством программы является анализ структуры химических связей посредством разложения прямоугольных блоков одноэлектронной матрицы плотности  $P$ , представленной в симметрично ортогонализированном базисе АО, по сингулярным числам [7]. В случае диагональных блоков  $P_{AA}$  таким образом вычисляются натуральные гибридные АО или локализованные на химических связях МО с экстремальными заселенностями  $\lambda_i \equiv P_{ii}$ , из которых отбираются гибридные АО неподделенных электронных пар и локализованные МО с заселенностями  $\lambda_i \approx 2$ . При разложении по сингулярным числам недиагонального блока матрицы плотности, т. е. прямоугольной матрицы  $n_A \times n_B$  порядков связей  $P_{ab}$ , получается минимальное число отличных от нуля максимальных порядков связей  $P_{ab}^- \equiv P_j^-$  ( $j=1, \dots, n' \leq n_A \ll n_B$ ) [8], которые, как правило, можно классифицировать по  $\sigma$ - и  $\pi$ -типам или по неприводимым представлениям локальной группы симметрии.

Затраты машинного времени на расчет параметров электронной структуры и спектра молекулы на ЭВМ ЕС 1052 «спектроскопическим» методом ППДП/СЗ в базисе  $n$  АО и  $m$  синглетных конфигураций ( $2m$  детерминантов Слэтера) с точностью самосогласования матрицы Фока  $F$ , обеспечивающей на  $k$ -й итерации выполнение условия

$$|F_{aa}^{[k]} - F_{aa}^{[k-1]}| < \delta,$$

характеризуются следующими примерами:

$n$	$\delta$ , эВ	$k$	$m$	Время, мин
127	0,006	9	100	15
140	0,006	13	100	25
152	0,007	12	100	28
261	0,008	11	36	92

Максимальное  $n$  при расчетах на ЭВМ ЕС 1052 равно 300 базисным АО.

### Summary

The description of digital computer program for carrying out calculation by some of the more useful semiempirical SCF MO LCAO methods (CNDO/2, CNDO/S3, CNDO/SW, etc.) is given. The program is capable of computing optimum hybrid AOs, localized MOs (using the density matrix formalism), absorption, polarization, Stark and photoelectron spectra of polyatomic molecules. Some properties as oscillator strengths, dipole moments and polarizabilities in the ground and excited states are calculated after transformation of the density matrices to the original basis of atomic orbitals by the Löwdin deorthogonalization procedure. The matrices in the program are large enough to allow 300 basis AOs (for the EC1052 computer).

### Литература

1. Pople J. A., Segal G. A. Approximate self-consistent molecular orbital theory.
2. Calculations with complete neglect of differential overlap. — J. Chem. Phys., 1965, vol. 43, p. S136—S149.
2. Santry D. P., Segal G. A. Approximate self-consistent molecular orbital theory.
4. Calculations on molecules including the elements Na through Cl. — J. Chem. Phys., 1967, vol. 47, N 1, p. 168—174.
3. Duke C. B. Electronic structure of large molecules: CNDO/S3 model. — Int. J. Quant. Chem., Symp., 1979, N 13, p. 267—281.
4. Sichel J. M., Whitehead M. A. Atomic parameters for semi-empirical SCF—LCAO—MO calculations. — Theoret. Chim. Acta, 1967, vol. 7, N 1, p. 32—40.
5. Clementi E., Roetti C. Roothaan—Hartree—Fock atomic wave — functions. — Atomic Data and Nuclear Data Tables, 1974, vol. 14, N 3—4, p. 177—478.
6. Löwdin P.-O. On the non-orthogonality problem. — Adv. Quant. Chem., 1970, vol. 5, p. 185—199.
7. Форсайт Дж., Молер К. Численное решение систем линейных алгебраических уравнений. М., 1969. 167 с.
8. Jug K. A maximum bond order principle. — J. Amer. Chem. Soc., 1977, vol. 99, N 24, p. 7800—7805.

Статья поступила в редакцию 28 июня 1984 г.