2E15

Slater 軌道に対する４中心電子反撥積分の解析表示式
（その２）ACE-b3k3 型一般公式

東京理科大理　石田和弘（e-mail: k-ishida@fancy.ocn.ne.jp）

「序」表題の解析表示式を求めることは量子力学の約８０年の歴史が始まって以来の未解決問題として知られていたが、今春の理論化学討論会においてこの未解決問題を解決したことを報告した。[1] その報告では 1s-STO に対する４中心電子反撥積分の解析表示式を求めたものであったが、今回一般の Solid harmonic 型 STO に対する４中心電子反撥積分の解析表示式を求め、それが Solid harmonic GTO に対する石田の随伴座標展開法の ACE-b3k3 型[2]一般公式と類似のものであることが分かったので報告する。

「これまでの一般公式」これまで報告されている一般の Solid harmonic 型 STO に対する一般公式は Grotendorst & Steinborn [3]により与えられている。まず求める積分は

$$(1)\quad V_{n_1\ell_1 m_1 n_3 \ell_3 m_3}^{n_2\ell_2 m_2 n_4 \ell_4 m_4}(\rho_1,\rho_2,\rho_3,\rho_4;\overrightarrow{R_1},\overrightarrow{R_2},\overrightarrow{R_3},\overrightarrow{R_4}) = \int \left[B_{n_1\ell_1}^{m_1}(\rho_1,\vec{r}-\overrightarrow{R_1})\right]^* \left[B_{n_3\ell_3}^{m_3}(\rho_3,\vec{r}\,'-\overrightarrow{R_3})\right]^*$$

$$\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} B_{n_2\ell_2}^{m_2}(\rho_2,\vec{r}-\overrightarrow{R_2}) B_{n_4\ell_4}^{m_4}(\rho_4,\vec{r}\,'-\overrightarrow{R_4})\, d^3\vec{r}\, d^3\vec{r}\,'$$

と定義される。ただしここで Filter & Steinborn の B 関数[4]は

$B_{n\ell}^{m}(\rho,\vec{r}) = \dfrac{1}{2^{n+\ell}(n+\ell)!}\hat{k}_{n-1/2}(\rho\, r)\mathrm{Y}_{\ell}^{m}(\rho\vec{r})$ で与えられる。ここで Complex solid harmonic は $\mathrm{Y}_{\ell}^{m}(\vec{r}) = r^{\ell} Y_{\ell}^{m}(\theta,\phi)$ であり、$\hat{k}_{n-1/2}(z) = \sqrt{2/\pi}\; z^{n-1/2} K_{n-1/2}(z)$ である。$K_{\nu}(z)$ は第二種変形 Bessel 関数である。一般の nℓ 型 STO は B 関数の線形結合として表されるので(1)式を求めればその線形結合として一般の $(n\ell)-STO$ に対する一般公式が与えられることになる。そして Grotendorst & Steinborn[3]による(1)式の一般公式は

$$(2)\quad V_{n_1\ell_1 m_1 n_3 \ell_3 m_3}^{n_2\ell_2 m_2 n_4 \ell_4 m_4}(\rho_1,\rho_2,\rho_3,\rho_4;\overrightarrow{R_1},\overrightarrow{R_2},\overrightarrow{R_3},\overrightarrow{R_4}) \approx \sum_{\ell_1'=0}^{\ell_1}\sum_{m_1'}\sum_{\ell_2'=0}^{\ell_2}\sum_{m_2'}\sum_{\ell_3'=0}^{\ell_3}\sum_{m_3'}\sum_{\ell_4'=0}^{\ell_4}\sum_{m_4'}$$

$$\sum_{\ell_{12}=\ell_{12}^{\min}}^{\ell_1-\ell_1'+\ell_2-\ell_2'}\ \sum_{\ell_{34}=\ell_{34}^{\min}}^{\ell_3-\ell_3'+\ell_4-\ell_4'}\ \sum_{\ell'=\ell'_{\min}}^{\ell_{12}+\ell_{34}} \int_0^1 s^{n_2+\ell_2+\ell_1-\ell_1'}(1-s)^{n_1+\ell_1+\ell_2-\ell_2'}\int_0^1 t^{n_3+\ell_3+\ell_4-\ell_4'}(1-t)^{n_4+\ell_4+\ell_3-\ell_3'}$$

$$Y_{\ell'}^{m_2-m_2'-(m_1-m_1')-[m_3-m_3'-(m_4-m_4')]}\left[\frac{(1-s)\overrightarrow{R_{21}}-(1-t)\overrightarrow{R_{34}}+\overrightarrow{R_{14}}}{|(1-s)\overrightarrow{R_{21}}-(1-t)\overrightarrow{R_{34}}+\overrightarrow{R_{14}}|}\right]$$

$$\int_0^{\infty}\frac{p^{\ell_1-\ell_1'+\ell_2-\ell_2'+\ell_3-\ell_3'+\ell_4-\ell_4'}\, j_{\ell'}(p\,|(1-s)\overrightarrow{R_{21}}-(1-t)\overrightarrow{R_{34}}+R_{14}\,|)}{[\gamma_{12}(\rho_1,\rho_2;p,s)]^{2(n_1+\ell_1+n_2+\ell_2)-(\ell_1'+\ell_2')+1}[\gamma_{43}(\rho_3,\rho_4;p,t)]^{2(n_3+\ell_3+n_4+\ell_4)-(\ell_3'+\ell_4')+1}}$$

$$S^{n_2+\ell_2-\ell_2',\ell_2',m_2'}_{n_1+\ell_1-\ell_1',\ell_1',m_1'}(\gamma_{12}(\rho_1,\rho_2;p,s);\gamma_{12}(\rho_1,\rho_2;p,s);\overrightarrow{R_{21}})$$

$$\left[S^{n_3+\ell_3-\ell_3',\ell_3',m_3'}_{n_4+\ell_4-\ell_4',\ell_4',m_4'}(\gamma_{43}(\rho_3,\rho_4;p,t);\gamma_{43}(\rho_3,\rho_4;p,t);\overrightarrow{R_{34}})\right]^* dpdtds$$

である。ただし一般公式はきわめて長大な式であるため核心の積分部分以外は省略した。また現れている変数の定義などもスペースの都合で省略する。これまでの一般公式は上記のごとく少なくとも三重積分がまだ残っている。

「解析表示式の導出」まず一般の Solid harmonic 型 $(n\ell)-STO$ を次のように定義する。

$$(3)\quad (n\ell)-STO = S_{\ell m}(\vec{r})\, r^{N-1}\exp(-\alpha\, r) \quad (N = n-\ell > 0)$$

ただし、Solid harmonic は $S_{\ell m}(\vec{r}) = r^{\ell} P_{\ell}^{|m|}(\cos\theta)\begin{cases}\cos m\phi & (m \geq 0)\\ \sin m\phi & (m < 0)\end{cases}$ である。これは Complex solid harmonic $\mathrm{Y}_{\ell}^{m}(\vec{r})$ を実関数にしたものである。次に求める電子反撥積分は

$$(4)\quad \left\langle r_{12}^{-1}\right\rangle_S = \int d\vec{r_1}d\vec{r_2}\frac{1}{r_{12}} r_{1A}^{N_A-1} r_{1B}^{N_B-1} r_{2C}^{N_C-1} r_{2D}^{N_D-1} S_{\ell_A m_A}(\overrightarrow{r_{1A}}) S_{\ell_B m_B}(\overrightarrow{r_{1B}}) S_{\ell_C m_C}(\overrightarrow{r_{2C}}) S_{\ell_D m_D}(\overrightarrow{r_{2D}})$$
$$\times\exp[-\alpha_1 r_{1A} - \alpha_2 r_{1B} - \alpha_3 r_{2C} - \alpha_4 r_{2D}]$$

である。さて Ns-STO に対する Gauss 変換公式は[5]

$$(5)\quad r^{N-1}\exp(-\alpha\, r) = \frac{1}{2^N\sqrt{\pi}}\int_0^\infty ds\, s^{-(N+1)/2}\exp[-\frac{\alpha^2}{4s} - sr^2] H_N(\frac{\alpha}{\sqrt{4s}})$$

ただし $H_N(x)$は Hermite 多項式である。(5)式を(4)式に代入すれば[1]の報告と同様にして積分の全く残っていない求める積分公式を得ることができるが、スペースの都合で以下は当日に報告する。

「数値計算について」本研究で得られた一般公式はその核心部分が多変数の超幾何関数であるため数理解析の研究者の間でもまだほとんど研究がされていない状況で、数値計算については今後の研究に委ねられる。現時点での最も現実的な方法は Fernandez Rico のグループが行っているように STO-NG 展開を行って GTO についての４中心積分は石田の随伴座標展開法(ACE-b3k3 法)[2]を用いて計算するのがよいと考えられる。

[1] 石田和弘、第１０回理論化学討論会要旨集 2A1a（2007 年 5 月 15 日於名古屋大学）

[2] Ishida, K. (1998) J. Chem. Phys. **109**, 881.

[3] Grotendorst, J. & Steinborn, E. O. (1988) Phys. Rev. **A38**, 3857.

[4] Filter, E. & Steinborn, E. O. (1978) Phys. Rev. **A18**, 1.

[5] Shavitt, I. & Karplus, M. (1965) J. Chem. Phys. **43**, 398.