4E01　　二重電子反撥ポテンシャル 1/(r12r13) の分子積分公式
（その２）ACEb3k3 型一般公式

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

（序）昨年の第１０回理論化学討論会[1]および第１回分子科学討論会[2]において Slater 軌道(STO)に対する４中心電子反撥積分(ERI)の解析表示式を報告し、数値計算については STO-NG 展開を用いて STO を Gauss 軌道(GTO)に展開し GTO についての ERI は石田の ACEb3k3 アルゴリズム[3]を用いるのが良いことを報告した。この度 Fernandez Rico のグループが開発した STO を基底関数とする分子計算プログラム SMILES に石田の ACEb3k3 アルゴリズムで数値計算するプログラムを実装し表１の如き高速化を実現できた。

表１　STO に対する４中心 ERI の計算時間 (注１，２)

積分のタイプ	N	ACEb3k3	SMILES 2003	倍率
(3d 3d|3d 3d)	12	11 ms	454 ms	41 倍
(4f 4f|4f 4f)	11	49 ms	19 s	390 倍
(5g 5g|5g 5g)	10	84 ms	69 s	820 倍
(6h 6h|6h 6h)	10	237 ms	260 s	1100 倍

注１　sr11000(single processor)により時間測定

注２　ACEb3k3 アルゴリズムを実装したものは SMILES 2007 として公開[4]

この結果から一般に STO に対する分子積分を高速計算するのに ACEb3k3 型アルゴリズムが有効と考えられるので今後種々の分子積分に対してこのアルゴリズムの開発を予定しているが、この度表題の分子積分について ACEb3k3 型一般公式を導出したので報告する。

（一般公式の導出）さて求めたい６中心３電子積分は次式で与えられる。

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}r_{13}} \right\rangle = \int d\vec{r_1} d\vec{r_2} d\vec{r_3} \frac{1}{r_{12}r_{13}} \exp[-\alpha_A r_{1A}^2 - \alpha_B r_{1B}^2 - \alpha_C r_{2C}^2 - \alpha_D r_{2D}^2 - \alpha_E r_{3E}^2 - \alpha_F r_{3F}^2]$$

$$\times S_{L_A m_A}(\overrightarrow{r_{1A}}) S_{L_B m_B}(\overrightarrow{r_{1B}}) S_{L_C m_C}(\overrightarrow{r_{2C}}) S_{L_D m_D}(\overrightarrow{r_{2D}}) S_{L_E m_E}(\overrightarrow{r_{3E}}) S_{L_F m_F}(\overrightarrow{r_{3F}}) \qquad (1)$$

ここで Solid harmonic $S_{L_A m_A}(\overrightarrow{r_{1A}})$ は $\overrightarrow{r_{1A}} = \vec{r_1} - \vec{A} = (x_{1A}, y_{1A}, z_{1A}), r_{1A} = |\overrightarrow{r_{1A}}|$ として

$$S_{L_A m_A}(\overrightarrow{r_{1A}}) = r_{1A}^{L_A} \, P_{L_A}^{|m_A|}(\cos\theta_{1A}) \begin{cases} \cos(|m_A|\phi_{1A}) & m_A \ge 0 \\ \sin(|m_A|\phi_{1A}) & m_A < 0 \end{cases} = \sum_{ijk} a_{ijk}^{L_A m_A} x_{1A}^i y_{1A}^j z_{1A}^k \qquad (2)$$

で与えられる。係数 $a_{ijk}^{L_A m_A}$ については文献[3]を参照されたい。一般公式の導出については文献[3]で示したように次の Solid harmonic gradient 演算子を用いた恒等式

$$S_{L_A m_A}(\overrightarrow{r_{1A}})\exp(-\alpha_A r_{1A}^2) = \frac{1}{(2\alpha_A)^{L_A}} S_{L_A m_A}(\nabla_A)\exp(-\alpha_A r_{1A}^2) \tag{3}$$

が成立するのでこれを用いる。ただし

$$S_{L_A m_A}(\nabla_A) = \sum_{ijk} a_{ijk}^{L_A m_A} \left(\frac{\partial}{\partial A_x}\right)^i \left(\frac{\partial}{\partial A_y}\right)^j \left(\frac{\partial}{\partial A_z}\right)^k \tag{4}$$

である。(3)式を(1)式に対して適用すると、

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}r_{13}} \right\rangle = \frac{S_{L_A m_A}(\nabla_A) S_{L_B m_B}(\nabla_B) S_{L_C m_C}(\nabla_C) S_{L_D m_D}(\nabla_D) S_{L_E m_E}(\nabla_E) S_{L_F m_F}(\nabla_F)}{(2\alpha_A)^{L_A}(2\alpha_B)^{L_B}(2\alpha_C)^{L_C}(2\alpha_D)^{L_D}(2\alpha_E)^{L_E}(2\alpha_F)^{L_F}} \left\langle \frac{1}{r_{12}r_{13}} \right\rangle_0 \tag{5}$$

ただし

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}r_{13}} \right\rangle_0 = \int d\vec{r_1} d\vec{r_2} d\vec{r_3} \frac{1}{r_{12}r_{13}} \exp[-\alpha_A r_{1A}^2 - \alpha_B r_{1B}^2 - \alpha_C r_{2C}^2 - \alpha_D r_{2D}^2 - \alpha_E r_{3E}^2 - \alpha_F r_{3F}^2] \tag{6}$$

この(6)式はすでに報告した如く[5]、５変数の超幾何関数 $F_{DE}^{(5)}$ を用いて

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}r_{13}} \right\rangle_0 = \frac{4\pi^{7/2}}{\gamma_2\gamma_3(\gamma_1+\gamma_2+\gamma_3)^{3/2}} \exp\left[-\frac{\alpha_A\alpha_B}{\gamma_1}\overline{AB}^2 - \frac{\alpha_C\alpha_D}{\gamma_2}\overline{CD}^2 - \frac{\alpha_E\alpha_F}{\gamma_3}\overline{EF}^2\right] F_{DE}^{(5)} \tag{7}$$

と表される。ただし

$$F_{DE}^{(5)} = \sum_{n_1n_2n_3n_4n_5=0}^{\infty} \frac{x_1^{n_1}x_2^{n_2}x_3^{n_3}x_4^{n_4}x_5^{n_5}}{n_1!n_2!n_3!n_4!n_5!} \frac{(3/2)_{n_1+n_2+n_3+n_4+n_5}(1/2)_{n_1+n_2}(1/2)_{n_1+n_3}(1)_{n_4}(1)_{n_5}}{(3/2)_{n_1+n_2+n_3}(3/2)_{n_1+n_2+n_4}(3/2)_{n_1+n_3+n_5}} \tag{8}$$

である。ここで $\gamma_1 = \alpha_A + \alpha_B, \gamma_2 = \alpha_C + \alpha_D, \gamma_3 = \alpha_E + \alpha_F$,

$$x_1 = -\frac{\gamma_2\gamma_3\overline{P_2P_3}^2}{\gamma_1+\gamma_2+\gamma_3},\ x_2 = -\frac{\gamma_1\gamma_3\overline{P_1P_3}^2}{\gamma_1+\gamma_2+\gamma_3},\ x_3 = -\frac{\gamma_2\gamma_1\overline{P_2P_1}^2}{\gamma_1+\gamma_2+\gamma_3},\ x_4 = \frac{\gamma_3}{\gamma_1+\gamma_2+\gamma_3},$$

$$x_5 = \frac{\gamma_2}{\gamma_1+\gamma_2+\gamma_3},\ x_0 = \frac{\gamma_1}{\gamma_1+\gamma_2+\gamma_3},\ \vec{P_1} = \frac{\alpha_A}{\gamma_1}\vec{A} + \frac{\alpha_B}{\gamma_1}\vec{B},\ \vec{P_2} = \frac{\alpha_C}{\gamma_2}\vec{C} + \frac{\alpha_D}{\gamma_2}\vec{D},$$

$\vec{P_3} = \frac{\alpha_E}{\gamma_3}\vec{E} + \frac{\alpha_F}{\gamma_3}\vec{F}$ である。以後 $S_{L_A m_A}(\nabla_A)\bullet\bullet\bullet S_{L_F m_F}(\nabla_F)$ の各微分を順次行えば ACEb3k3 型一般公式が得られる。

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

[2] 石田和弘 第１回分子科学討論会要旨集 2E15 (2007 年 9 月東北大学)

[3] Ishida, K. (1998) J. Chem. Phys. **109**, 881; (2002) J. Comput. Chem. **23**, 378.

[4] Fernandez Rico, J., et al. (2008) Int. J. Quantum Chem. **108**, 1415.

[5] Ishida, K. (2005) Chin. Phys. Lett. **22**, 3052.