

1D08 二重電子反撥ポテンシャル $1/(r_{12} r_{13})$ の分子積分公式

40年来求め得なかった closed form

東京理科大学 石田和弘

序) 二重電子反撥ポテンシャル $1/(r_{12} r_{13})$ は分子 Hamiltonian H の自乗演算子 H^2 の中に現れる。この H^2 演算子の期待値が必要になるのは例えば変分法でエネルギー固有値の下限を求める場合などであることは周知の通りである。この二重電子反撥ポテンシャルの分子積分公式については1965年に Zimering [1] により初めて求められた。それは次式で与えられる。

$$I_9 = \pi^{-3/2} \beta^2 \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} x^2 \exp(-x^2) (u^2 + x^2 - 2ux \sin \alpha \sin \gamma)^{-1/2} \\ [v^2 + x^2 - 2vx \sin \alpha \sin(\gamma + \Theta)]^{-1/2} \operatorname{erf}(u^2 + x^2 - 2ux \sin \alpha \sin \gamma)^{1/2} \\ \operatorname{erf}[v^2 + x^2 - 2vx \sin \alpha \sin(\gamma + \Theta)]^{1/2} \sin \alpha \, d\alpha \, d\gamma \, dx$$

ただし $u = \beta R_{ab}$, $v = \beta R_{ac}$, Θ は \vec{ab} と \vec{ac} とのなす角度である。また I_9 は

$$I_9 = \beta^9 \pi^{-9/2} \int \exp[-\beta^2 (r_{a1}^2 + r_{b2}^2 + r_{c3}^2)] / r_{12} r_{13} \, d\tau_1 \, d\tau_2 \, d\tau_3$$

と定義されている三中心積分である。上式は Zimering の論文[1]の式をそのまま転記したものである。さてまだ三重積分が残っている形である。Zimering は1967年にこの式を改良したが依然二重積分が残ったままであった[2]。この分子積分公式は1966年に Roberts [3]により改良がなされた。それは次式で与えられる。

$$H_9 = \beta^2 y^{-1} (\pi x)^{-1/2} \int_p^1 dt L(z) \exp\{\beta^2 (ac)^2 (t-1)\} \{y(x+t-1) + x^2\} (1-t)^{-1/2}$$

ただし $p = \frac{1}{1+x}$, $L(z) = \frac{\operatorname{erf}(z)}{z}$, $z = \frac{\beta y^{1/2} |(t-1)(\vec{a}-\vec{c}) + x(\vec{a}-\vec{b})|}{\{y(x+t-1) + x^2\}^{1/2}}$ である。また

$$H_9 = \frac{\beta^9}{\pi^{9/2}} \int d\tau_1 \, d\tau_2 \, d\tau_3 \exp\{\beta^2 (x r_{1a}^2 + y r_{2b}^2 + r_{3c}^2)\} \frac{1}{r_{12} r_{13}}$$

と定義されている。上式は Roberts の論文[3]の式をそのまま転記したが論文の式には誤りがあったのでそれを修正した式である。さてまだ一重積分が残っている。また積分の中に error function (不完全ガンマ関数) が含まれている。今

回これらの積分を含まないいわゆる closed form の分子積分公式の導出に成功したので報告する。

積分公式) さて求めたい積分は

$$I = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 S_{L_A m_A}(\vec{r}_{1A}) S_{L_C m_C}(\vec{r}_{2C}) S_{L_E m_E}(\vec{r}_{3E}) \exp(-\alpha_A r_{1A}^2 - \alpha_C r_{2C}^2 - \alpha_E r_{2E}^2) \\ \frac{1}{r_{12} r_{13}} S_{L_B m_B}(\vec{r}_{1B}) S_{L_D m_D}(\vec{r}_{2D}) S_{L_F m_F}(\vec{r}_{3F}) \exp(-\alpha_B r_{1B}^2 - \alpha_D r_{2D}^2 - \alpha_F r_{3F}^2)$$

の六中心三電子積分である。ここで $S_{L_A m_A}(\vec{r}_{1A})$ は体球調和関数(solid harmonic) である。既に報告[4]したように solid harmonic gradient 演算子

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

を用いると

$$I = \frac{S_{L_A m_A}(\nabla_A) S_{L_B m_B}(\nabla_B) S_{L_C m_C}(\nabla_C) S_{L_D m_D}(\nabla_D) S_{L_E m_E}(\nabla_E) S_{L_F m_F}(\nabla_F)}{(2\alpha_A)^{L_A} (2\alpha_B)^{L_B} (2\alpha_C)^{L_C} (2\alpha_D)^{L_D} (2\alpha_E)^{L_E} (2\alpha_F)^{L_F}} J$$

ただし

$$J = \exp\left[-\frac{\alpha_A \alpha_B}{\gamma_1} \overline{AB}^2 - \frac{\alpha_C \alpha_D}{\gamma_2} \overline{CD}^2 - \frac{\alpha_E \alpha_F}{\gamma_3} \overline{EF}^2\right] J_0$$

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

$$J_0 = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \frac{1}{r_{12} r_{13}} \exp(-\gamma_1 r_{1P_1}^2 - \gamma_2 r_{2P_2}^2 - \gamma_3 r_{3P_3}^2)$$

である。ここで $\vec{P}_1 = \frac{\alpha_A}{\gamma_1} \vec{A} + \frac{\alpha_B}{\gamma_2} \vec{B}$, $\vec{P}_2 = \frac{\alpha_C}{\gamma_2} \vec{C} + \frac{\alpha_D}{\gamma_2} \vec{D}$, $\vec{P}_3 = \frac{\alpha_E}{\gamma_3} \vec{E} + \frac{\alpha_F}{\gamma_3} \vec{F}$, である。

従ってまず基本となる三中心三電子積分 J_0 を求めてそれを solid harmonic gradient 演算子で微分すればよいことがわかる。この J_0 についての積分公式を Zimring や Roberts が求めたが closed form が求まらず積分が残っている形であったわけである。本報告の積分公式(closed form)は5変数の超幾何関数となり数

学文献には見当たらないので $F_{DE}^{(5)}(a_1, a_2, a_3, b_1, b_2; c_1, c_2, c_3; x_1, x_2, x_3, x_4, x_5)$ という

関数記号を提案するが、この導出は当日に報告する。

[1] S. Zimring, J. Math. Phys., **6**, 336 (1965).

[2] S. Zimring, J. Math. Phys., **8**, 1266 (1967).

[3] P. J. Roberts, Proc. Phys. Soc., **89**, 269 (1966).

[4] K. Ishida, J. Comput. Chem., **23**, 378 (2002).