

3E03 二重クーロンポテンシャルの分子積分公式：  
40年来求め得なかった closed form

東京理科大学 石田和弘

「序」

二重クーロンポテンシャルには  $(1/r_{1C} r_{1D})$ ,  $(1/r_{12} r_{1E})$ ,  $(1/r_{12} r_{13})$  の三種類がある。いずれも分子ハミルトン演算子  $H$  の自乗演算子  $H^2$  に現れる。この  $H^2$  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。この二重クーロンポテンシャルの内  $(1/r_{12} r_{13})$  の分子積分公式については昨年分子構造総合討論会(1D08)にて、先駆者が40年来求め得なかった closed form を、そして今年春の第12回量子化学国際会議(A158)にて、一般公式と数値計算とを報告した。今回は残りの  $(1/r_{1C} r_{1D})$  と  $(1/r_{12} r_{1E})$  の分子積分公式についてやはり先駆者が40年来求め得なかった closed form の導出に成功したので報告する。

「これまでの分子積分公式」

二重クーロンポテンシャルの分子積分公式は三種類ともに1965年にZimering[1]により初めて求められた。以下では  $(1/r_{1C} r_{1D})$  について記述するが、ほかの場合も類似の経過である。Zimering公式は次式で与えられる。

$$I_7 = \pi^{-3/2} \beta^2 \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} x^2 \exp(-x^2) (u^2 + x^2 - 2ux \sin \alpha \sin \gamma)^{-1/2} \\ \times [v^2 + x^2 - 2vx \sin \alpha \sin(\gamma + \Theta)]^{-1/2} \sin \alpha \, d\alpha \, d\gamma \, dx$$

ただし  $u = \beta R_{ab}$ ,  $v = \beta R_{ac}$ ,  $\Theta$  は  $\mathbf{ab}$  と  $\mathbf{ac}$  とのなす角度である。また  $I_7$  は

$$I_7 = \beta^3 \pi^{-3/2} \int \exp(-\beta^2 r_{a1}^2) / r_{b1} r_{c1} \, d\tau_1$$

で定義され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。この式はまだ三重積分がまだ残っている。Zimering は1967年に上式を改良して次式を得た[2]。

$$J_5 = 2\pi^{-1/2} \int_0^\infty \frac{\exp\{-b^2[u^2/(1+u^2)]\} \operatorname{erf}\{[P(u)/(1+u^2)]^{1/2}\}}{[(u^2+1)P(u)]^{1/2}} \, du$$

ただし  $P(u) = a^2(u^2+1) - b^2u^2 + c^2u^2(u^2+1)$ ,  $a = \alpha R_{BC}$ ,  $b = \alpha R_{AC}$ ,  $c = \alpha R_{AB}$ ,

$$\frac{\operatorname{erf} r}{r} = 2\pi^{-1/2} \int_0^1 e^{-r^2 t^2} \, dt \quad \text{また } J_5 \text{ は } J_5 = \left(\frac{\alpha}{\pi^{1/2}}\right)^3 \int \frac{\exp(-\alpha^2 r_{c1}^2)}{\alpha r_{a1} \alpha r_{b1}} \, d\tau_1$$

で定義される三中心積分である。この式は Zimering の論文[2]の式をそのまま転記したものであるが、論文[1]と異なる表記法が用いられている。上式はまだ一重積分がまだ残ってい

る。(1/r<sub>1C</sub> r<sub>1D</sub>)の分子積分公式はこのほかに 1966 年のRoberts式[3]、1970 年のColeman式[4]が報告されているがいずれも一重積分が残ったままである。

「本報告の分子積分公式」

さて求めたい分子積分の一般式は

$$I_1 = \int d\vec{r}_1 S_{L_A m_A}(\vec{r}_{1A}) S_{L_B m_B}(\vec{r}_{1B}) \exp(-\alpha_A r_{1A}^2 - \alpha_B r_{1B}^2) / (r_{1C} r_{1D})$$

$$I_2 = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 S_{L_A m_A}(\vec{r}_{1A}) S_{L_B m_B}(\vec{r}_{1B}) S_{L_C m_C}(\vec{r}_{2C}) S_{L_D m_D}(\vec{r}_{2D}) \exp(-\alpha_A r_{1A}^2 - \alpha_B r_{1B}^2 - \alpha_C r_{2C}^2 - \alpha_D r_{2D}^2) / (r_{12} r_{1E})$$

の四中心および五中心積分である。ここで  $S_{L_A m_A}(\vec{r}_{1A})$  は体球調和関数(solid harmonic)である

る。既に報告した solid harmonic gradient 演算子  $S_{L_A m_A}(\nabla_A)$  [5]を用いると

$$I_1 = [(2\alpha_A)^{L_A} (2\alpha_B)^{L_B}]^{-1} S_{L_A m_A}(\nabla_A) S_{L_B m_B}(\nabla_B) J_1$$

$$I_2 = [(2\alpha_A)^{L_A} (2\alpha_B)^{L_B} (2\alpha_C)^{L_C} (2\alpha_D)^{L_D}]^{-1} S_{L_A m_A}(\nabla_A) S_{L_B m_B}(\nabla_B) S_{L_C m_C}(\nabla_C) S_{L_D m_D}(\nabla_D) J_2$$

ただし  $\gamma_1 = \alpha_A + \alpha_B$ ,  $\gamma_2 = \alpha_C + \alpha_D$ ,  $\mathbf{P} = (\alpha_A/\gamma_1)\mathbf{A} + (\alpha_B/\gamma_1)\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{Q} = (\alpha_C/\gamma_2)\mathbf{C} + (\alpha_D/\gamma_2)\mathbf{D}$ ,

$$J_1 = \exp[-(\alpha_A \alpha_B / \gamma_1) \overline{AB}^2] K_1, \quad K_1 = \int d\vec{r}_1 \exp(-\gamma_1 r_{1P}^2) / (r_{1C} r_{1D}),$$

$$J_2 = \exp[-(\alpha_A \alpha_B / \gamma_1) \overline{AB}^2 - (\alpha_C \alpha_D / \gamma_2) \overline{CD}^2] K_2$$

$$K_2 = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \exp(-\gamma_1 r_{1P}^2 - \gamma_2 r_{2Q}^2) / (r_{12} r_{1E})$$

である。従って一般積分公式を求めるにはまず基本となる  $K_1$ ,  $K_2$  を求めそれを solid harmonic gradient で次々と微分して行けばよいことが分かる。Zimring等はこの基本となる  $K_1$  の積分公式を求めようとしたが closed form が求まらずまだ積分が残った式であったわけである。本報告の積分公式(closed form)は  $K_1$  については 3 変数また  $K_2$  については 4 変数の超幾何関数となったが、いずれも数学文献には見当たらないので関数記号  $F_{DN}^{(3)}$ ,  $F_{NE}^{(4)}$  を提案するがこれら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] J. P. Coleman, J. Phys. **B3**, 1413 (1970)

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