(Tip-４-１）重なり積分・分子コア積分・交換積分の計算法概要

(a) 重なり積分・分子コア積分・交換積分の計算式

任意の演算子を **Ha**（１、$1/2\nabla^2$、$Z_A／r_{A\mu}$ 、１／$r_{\mu\nu}$ 等）とすると

$$\int \chi_r(\mu)\,\mathbf{H_a}\,\chi_s(\mu)\,dv_\mu = \int (\Sigma_i^N N^r{}_i d^r{}_i \chi^{r}{}_{0i}{}^{GTO})\,\mathbf{H_a}\,(\Sigma_j^N N^s{}_j d^s{}_j \chi^{s}{}_{0j}{}^{GTO})\,dv$$

$$= \Sigma_i^N \Sigma_j^N N^r{}_i N^s{}_j d^r{}_i d^s{}_j \int \chi^{r}{}_{0i}{}^{GTO}\,\mathbf{H_a}\,\chi^{s}{}_{0j}{}^{GTO}\,dv$$

となるので、**重なり積分・分子コア積分**は、ｓ軌道同士の場合、次のように書ける。

$$S_{rs} = \Sigma_i^N \Sigma_j^N N^r{}_i N^s{}_j d^r{}_i d^s{}_j\ (S_a S_b)$$

$$H_{rs}1 = \Sigma_i^N \Sigma_j^N N^r{}_i N^s{}_j d^r{}_i d^s{}_j\ [S_a S_b]$$

$$H_{rs}2 = \Sigma_i^N \Sigma_j^N N^r{}_i N^s{}_j d^r{}_i d^s{}_j\ \langle S_a S_b \rangle$$

同様にして、**交換積分**も、ｓ軌道同士の場合、次のように書ける。

$$(rs \mid tu) = \Sigma_i^N \Sigma_j^N \Sigma_k^N \Sigma_l^N N^r{}_i N^s{}_j N^t{}_k N^u{}_l d^r{}_i d^s{}_j d^t{}_k d^u{}_l\,(S_a S_b \mid S_c S_d)$$

(b) $\int \chi^{r}{}_{0i}{}^{GTO}\,\mathbf{H_a}\,\chi^{s}{}_{0j}{}^{GTO}\,dv$ すなわち　($S_a S_b$)〔$S_a S_b$〕＜$S_a S_b$＞　($S_a S_b$｜$S_c S_d$)の顕わな表現式

ガウス型軌道の場合、Fourier 変換および Dirac 関数

$$F(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f(r)\exp(-ikr)dr \qquad f(r) = 1/(2\pi)^2 \int F(k)\exp(ikr)dk$$

$$\delta(r_1-r_2) = 1/(2\pi)^3 \int \exp(ik(r_1-r_2))dk \qquad \int \delta(r_1-r_2)h(r_1)dr_1 = h(r_2)$$

を用いて、すべてｓ軌道の時に対して解けて、

$$(SaSb) = \int \exp(-\alpha r_a^2)\cdot\exp(-\beta r_b^2)dv$$

$$= (\pi/p)^{3/2}\cdot \exp(-sR_{ab}^2)$$

$p=(\alpha+\beta)$　$s=\alpha\beta/(\alpha+\beta)$　R_{ab}=(a～b)距離

$$\langle SaSb \rangle = \int \exp(-\alpha r_a^2)\cdot(Z_s/r_s)\cdot\exp(-\beta r_b^2)\,dv$$

$$= Z_s\cdot 2\pi/p\cdot \exp(-sR_{ab}^2)F0(p^{1/2}R_s)$$

$p=(\alpha+\beta)$　$s=\alpha\beta/(\alpha+\beta)$　R_{ab}=(a～b)距離

R_s =(p～s)距離

$$[SaSb] = \int \exp(-\alpha r_a^2)(1/2\nabla^2)\exp(-\beta r_b^2)dv$$

$$= (\pi/p)^{3/2}\cdot s\cdot \exp(-sR_{ab}^2)\ (3-2sR_{ab}^2)$$

$p=(\alpha+\beta)$　$s=\alpha\beta/(\alpha+\beta)$　R_{ab}=(a～b)距離

$$(SaSb \mid ScSd) = \int \exp(-\alpha r_a^2)\cdot\exp(-\beta r_b^2)\cdot(1/r)\cdot\exp(-\gamma r_c^2)\cdot\exp(-\delta r_d^2)dv$$

$$= 2(\pi)^{5/2}\cdot(1/(pq(p+q)^{1/2}))\cdot\exp(-sR_{ab}^2)\exp(-tR_{cd}^2)F0((pq/(p+q))^{1/2}R_{pq})$$

$p=(\alpha+\beta)$　$s=\alpha\beta/(\alpha+\beta)$　R_{ab}=(a～b)距離

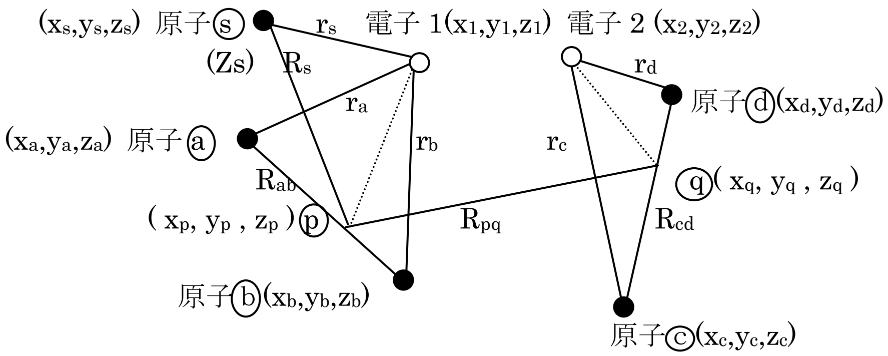
$q=(\gamma+\delta)$　$t=\gamma\delta/(\gamma+\delta)$　R_{cd}=(c～d)距離

R_{pq}=(p～q)距離

ここに、

$$F0(x) = 1/x\cdot \int \exp(-u^2)du = erf(x)/x\,, \qquad erf(\infty) = (\pi)^{1/2}/2$$

距離関係は、下図で、



$$r_a^2 = x_a^2 + y_a^2 + z_a^2$$
$$R_{ab}^2 = (x_a - x_b)^2 + (y_a - y_b)^2 + (z_a - z_b)^2$$
$$R_{pq}^2 = (x_p - x_q)^2 + (y_p - y_q)^2 + (z_p - z_q)^2$$
$$R_s^2 = (x_p - x_s)^2 + (y_p - y_s)^2 + (z_p - z_s)^2$$

$x_a = x_1 - x_a$ （x_1：電子座標 、x_a：原子 a 座標）

$y_a = y_1 - y_a$ （y_1：電子座標 、y_a：原子 a 座標）

$z_a = z_1 - z_a$ （z_1：電子座標 、z_a：原子 a 座標）

$$x_p = (\alpha x_a + \beta x_b) / (\alpha + \beta)$$
$$y_p = (\alpha y_a + \beta y_b) / (\alpha + \beta)$$
$$z_p = (\alpha z_a + \beta z_b) / (\alpha + \beta)$$
$$x_q = (\gamma x_a + \delta x_b) / (\gamma + \delta)$$
$$y_q = (\gamma y_a + \delta y_b) / (\gamma + \delta)$$
$$z_q = (\gamma z_a + \delta z_b) / (\gamma + \delta)$$

s-p 軌道組、p-p 軌道組等の他の軌道の組合せに対しては、任意の演算子を $\mathbf{H_a}$（1、$1/2\nabla^2$、$Z_A／r_{A\mu}$ 、1／$r_{\mu\nu}$ 等）として

$$\begin{aligned}
&\partial/\partial x_a \int \exp(-\alpha r_a^2)\mathbf{H_a} \exp(-\beta r_b^2)dv \\
&= \int \partial/\partial x_a \exp(-\alpha r_a^2)\, \mathbf{H_a}\exp(-\beta r_b^2)dv \\
&= \int (-2\alpha r_a)(x_a/r_a)(-1) \exp(-\alpha r_a^2)\, \mathbf{H_a}\exp(-\beta r_b^2)dv \\
&= 2\alpha \int x_a \exp(-\alpha r_a^2)\, \mathbf{H_a}\exp(-\beta r_b^2)dv \\
&\quad = 2\alpha (x_a S_b) \qquad \text{for} \quad \mathbf{H_a} = 1 \\
&\quad = 2\alpha 〔x_a S_b〕 \qquad \text{for} \quad \mathbf{H_a} = 1/2\nabla^2 \\
&\quad = 2\alpha < x_a S_b > \qquad \text{for} \quad \mathbf{H_a} = Z_A／r_{A\mu}
\end{aligned}$$

同様に、

$$\begin{aligned}
&\partial/\partial x_a \int \exp(-\alpha r_a^2)\cdot\exp(-\beta r_b^2)\, \mathbf{H_a} \exp(-\gamma r_c^2)\cdot\exp(-\delta r_d^2)dv \\
&= 2\alpha \int x_a \exp(-\alpha r_a^2)\cdot\exp(-\beta r_b^2)\, \mathbf{H_a} \exp(-\gamma r_c^2)\cdot\exp(-\delta r_d^2)dv \\
&\quad = 2\alpha (x_a S_b \mid S_c S_d) \qquad \text{for} \quad \mathbf{H_a} = 1／r_{\mu\nu}
\end{aligned}$$

整理し直すと、

$$\left.\begin{aligned}
&(x_a S_b) = 1/(2\alpha)\cdot\partial/\partial x_a\ (S_a S_b) \\
&〔x_a S_b〕 = 1/(2\alpha)\cdot\partial/\partial x_a\ 〔S_a S_b〕 \\
&< x_a S_b > = 1/(2\alpha)\cdot\partial/\partial x_a\ < S_a S_b > \\
&(x_a S_b \mid S_c S_d) = 1/(2\alpha)\cdot\partial/\partial x_a\ (S_a S_b \mid S_c S_d)
\end{aligned}\right\}$$

重なり積分の計算例を以下に示す。

$(x_a S_b) = 1/(2\alpha)\cdot\partial/\partial x_a\ (SaSb$

$= 1/(2\alpha)\cdot(\pi/p)^{3/2}\cdot(-2s)\,(x_a - x_b)\exp(-sR_{ab}^2)$

$= (\pi/p)^{3/2}\cdot(-s/\alpha)\,(x_a - x_b)\exp(-sR_{ab}^2)$

$= (\pi/p)^{3/2}\cdot\exp(-sR_{ab}^2)\,(\Delta x_a)\quad,\quad \Delta x_a = (\beta/(\alpha+\beta))\,(x_b - x_a)$

$= (x_p - x_a)$

$(S_a x_b) = 1/(2\beta)\cdot\partial/\partial x_b(SaSb)$

$= (\pi/p)^{3/2}\cdot\exp(-sR_{ab}^2)\,(\Delta x_b)\quad,\quad \Delta x_b = (\alpha/(\alpha+\beta))\,(x_a - x_b)$

$= (x_p - x_b)$

$(x_a x_b) = 1/(2\beta)\cdot\partial/\partial x_b\ \{1/(2\alpha)\,\partial/\partial x_a(SaSb)\ \} = 1/(2\alpha)\cdot\ 1/(2\beta)\cdot\partial^2/\partial x_b\partial x_a(SaSb)$

$= 1/(2\beta)\,(\pi/p)^{3/2}\cdot\exp(-sR_{ab}^2)\ \{(\Delta x_a)\,(-2s)\,(x_b - x_a) +\ \beta/(\alpha+\beta)\ \}$

$= (\pi/p)^{3/2}\cdot\exp(-sR_{ab}^2)\ \{\Delta x_a \Delta x_b + 1/(2p)\ \}$

$(x_a y_b) = 1/(2\beta)\cdot\partial/\partial y_b\ \{1/(2\alpha)\,\partial/\partial x_a(SaSb)\ \} = 1/(2\alpha)\cdot 1/(2\beta)\cdot\partial^2/\partial y_b\partial x_a(SaSb)$

$= 1/(2\beta)\,(\pi/p)^{3/2}\cdot\exp(-sR_{ab}^2)\ \{(\Delta x_a)\,(-2s)(y_b - y_a)\}$

$= (\pi/p)^{3/2}\cdot\exp(-sR_{ab}^2)\ \{\Delta x_a \Delta y_b\}\}\quad,\quad \Delta y_b = (\alpha/(\alpha+\beta))\,(y_a - y_b)$

$= (y_p - y_b)$

$(x_a x_a)$は、$(x_a x_b)$の b を a に置き換えて変えて計算すればよい。詳細は、Tip-4-3 参照のこと。

＜追記＞

d 軌道計算・p 軌道までの双極子モーメント計算には、以下の微分が必要である。

$(x_a^n, x_b^m) = 1/(2\alpha)\ \{\ \partial/\partial x_a(x_a^{n-1}, x_b^m)\ + (n-1)\,(x_a^{n-2}, x_b^m)\}$

$= 1/(2\beta)\ \{\ \partial/\partial x_b(x_a^n, x_b^{m-1})\ + (m-1)\,(x_a^n, x_b^{m-2})\}$

であるから、例えば、

$(x_a x_a, x_b) = 1/(2\alpha)\ \{\ \partial/\partial x_a(x_a, x_b)\ +\ (S_a x_b)\}$

$= (\pi/p)^{3/2}\cdot\exp(-sR_{ab}^2)\ \{\Delta x_a \Delta x_a \Delta x_b + 1/p\,\Delta x_a + 1/(2p)\,\Delta x_b\}$

$(x_a x_a, y_b) = 1/(2\alpha)\ \{\ \partial/\partial x_a(x_a, y_b)\ +\ (S_a y_b)\}$

$= (\pi/p)^{3/2}\cdot\exp(-sR_{ab}^2)\ \{\Delta x_a \Delta x_a \Delta y_b + 1/(2p)\ \Delta y_b\}$

$(x_a x_a, x_b x_b) = 1/(2\beta)\ \{\ \partial/\partial x_b(x_a x_a, x_b)\ +\ (x_a x_a, S_b)\}$

$= (\pi/p)^{3/2}\cdot\exp(-sR_{ab}^2)\ \{\Delta x_a^2 \Delta x_b^2 + 1/(2p)\,\Delta x_a^2 + 1/(2p)\ \Delta x_b^2$

$+ 2/p\,\Delta x_a \Delta x_b + 1/(2p)\cdot 3/(2p)\ \}$

$(x_a x_a, y_b y_b) = 1/(2\beta)\ \{\ \partial/\partial y_b\,(x_a x_a, y_b)\ +\ (x_a x_a, S_b)\}$

$= (\pi/p)^{3/2}\cdot\exp(-sR_{ab}^2)\ \{\Delta x_a^2 \Delta y_b^2 + 1/(2p)\,\Delta x_a^2 + 1/(2p)\ \Delta y_b^2$

$+ 1/(2p)\cdot 1/(2p)\ \}$

等々。