

2A1a Slater 軌道に対する 4 中心電子反撥積分の解析表示式

東京理科大学 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る。これまでの試みとして Barnett-Coulson の zeta 関数を用いた公式[1]、Filter-Steinborn の B 関数を用いた公式[2]、Shavitt-Karplus の Gauss 変換法公式[3]、などが知られているが、すべてまだ積分が残ったままである。また表題の積分を数値計算する研究として代表的なものを挙げれば Safouhi による数値積分による方法[4]、Fernandez-Rico によるいわゆる STO-NG 展開法を用いた計算[5]などがある。本研究では表題の解析表示式の導出に成功し長年の未解決問題を解決したので報告する。

「解析表示式の導出」

本研究では Shavitt-Karplus の Gauss 変換法公式から出発する。簡単のため 1s-STO についての積分公式を求める。まず Shavitt-Karplus 公式は次の通りである。

$$\begin{aligned}\langle r_{12}^{-1} \rangle_E &= \iint (r_{12})^{-1} \exp[-\alpha_1 r_{1A} - \alpha_2 r_{1B} - \alpha_3 r_{2C} - \alpha_4 r_{2D}] d\tau_1 d\tau_2 \\ \langle r_{12}^{-1} \rangle_E &= \frac{\sqrt{\pi}}{8} \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4 \int_0^1 du \int_0^1 dv \int_0^1 dw \int_0^\infty dz \frac{F_0(qz) \exp[-fz - (g/z)]}{[u(1-u)v(1-v)]^{3/2} [w(1-w)]^3 z^{11/2}} \\ f &= u(1-u)w\overline{AB}^2 + v(1-v)(1-w)\overline{CD}^2, \quad q = w(1-w)p^2, \\ g &= \frac{1}{4} \left[\frac{\alpha_1^2}{uw} + \frac{\alpha_2^2}{(1-u)w} + \frac{\alpha_3^2}{v(1-w)} + \frac{\alpha_4^2}{(1-v)(1-w)} \right], \quad p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2,\end{aligned}$$

$$p_x = u(A_x - B_x) - v(C_x - D_x) + B_x - D_x$$

上式を出発点として積分が残らない解析表示式を求めるが紙数の関係で詳細は当日に報告する。結果として得られた解析表示式は第二種変形 Bessel 関数 $K_\nu(z)$ の和として与えられ、それをさらに冪級数展開して得られる多変数の超幾何関数が一様収束することが証明できたので求めた表示式が解析関数であることが数学的に証明できたことになる。

「数値計算について」

多変数の超幾何関数の数値計算は数理解析学者でもまだほとんど研究がされていない状況であるため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 法)[6]を用いて計算するのがよいと考えられる。

- [1] Barnett, M. P. (1963) *Methods in Comput. Phys.* 2, 95 [2] Grotendorst, J & Steinborn, E. O. (1988) *Phys. Rev. A* 38, 3857 [3] Shavitt, I & Karplus, M. (1965) *J. Chem. Phys.* 43, 398 [4] Bouferguene, A & Safouhi, H. (2006) *Int. J. Quantum Chem.* 106, 2398 [5] Fernandez-Rico, J. et al., (1998) *J. Comput. Chem.* 19, 1284 [6] Ishida, K. (1998) *J. Chem. Phys.* 109, 881