

完全変分形分子軌道法プログラム GAMERA における エネルギーの微分表式

森 和 英*・大 江 親 臣**

(1997年1月20日受付, 1997年1月29日改訂)

Differentiation Expressions of Molecular Integrals in a FVMO Method Program “GAMERA”

Kazuhide MORI* and Chikaomi OHE

Abstract: A new molecular orbital method (FVMO method) by which not only the LCAO coefficient but also the orbital exponent and the orbital center which was the internal parameter of the basis function were included to the variational calculation was developed and the program GAMERA was made. In this report, the outline of the FVMO method is first shown and the expressions of molecular integrals used by the program GAMERA and the calculation algorithm are shown.

要旨: LCAO 係数だけでなく, 基底関数の内部パラメータである軌道指数と軌道中心も変分計算に含めた分子軌道法 (FVMO 法) を開発し, そのプログラム GAMERA を作成した。本報告ではプログラム中で用いている積分の表式とその計算アルゴリズムを示す。

1 は じ め に

近年, レーザー技術の発達により, 超短時間 (ピコ秒からフェムト秒) の時間スケールでの種々の測定が可能になり, 原子分子内のきわめて速い運動を見ることが夢ではなくなりつつある。それにともない, 理論的な計算手法においても, 波動関数の記述法について, できるだけ柔軟で動的な変化に対応できる方法を開発しておく必要があると思われる。一方, 電子状態の理論的解析法としてよく使われる通常分子軌道法では一電子波動関数として STF (Slater Type Function) もしくは GTF (Gaussian Type Function) を基底関数とした線形結合で表し (LCAO 法), 変分法を適用することによって系のエネルギーと波動関数を求める。この際, 変分パラメータには LCAO 係数のみを取り, 用いた基底関数の軌道中心は原子核上に置き, 軌道指数は原子もしくは小さな分子について定められたものを用いるのが普通である。

これに対し, 近年, LCAO 係数に加えて STF や GTF の軌道指数や軌道中心についての最

* 情報科学センター非常勤講師, 早稲田計算科学コンソーシアム

** 早稲田大学理工学部化学科

適化に関する研究がいくつか報告されている。まず、軌道指数については、K. Hashimoto らのエネルギー勾配法を用いた軌道指数の最適化についての報告があり、GTF 基底関数の場合について、いくつかの分子に関して詳細な議論がなされている^{1,2)}。また、J. R. Mohallem らは Generator Coordinate Method を原子の Hartree-Fock 方程式に適用し、LCAO 係数と軌道指数に対する最適化を行っている^{4,5)}。さらに、この方法は H. F. M. da Costa らや A. B. F. da Silva らによって分子に対しても拡張された^{6~10)}。そこではエネルギー値の改善効果や軌道指数の分子形成による変化についての議論がされている。一方、軌道中心については、T. Helgaker and J. Almlof らの報告があり、彼らの結論としては、軌道中心を変分計算に含めることによって、双極子モーメント、分極率などの物理量をよく再現できるとしている³⁾。しかしながら、LCAO 係数と軌道指数と軌道中心の3つを同時に最適化した報告は我々の知る限りまだ無い。

我々は GTF 基底関数を用いた分子軌道法に対して、LCAO 係数、軌道指数、軌道中心のすべてを変分計算に含めた方法を開発し、そのプログラム（プログラム名 GAMERA）を作成し、小さな分子や分子間相互作用、さらに陽電子化合物について適用し、報告している^{19~31)}。以下、本報告中ではこの扱いを FVMO (Full Variational Molecular Orbital) 法と呼ぶ。

第2節で、FVMO 法の理論的背景とその概略を紹介し、第3節において、このプログラム GAMERA における分子積分の微分表式とその計算アルゴリズムを示す。

2 Full Variational Molecular Orbital 法

2.1 FVMO 法の概略

この節では、FVMO 法の概略について簡単に述べる。

2.1.1 理論の概略

分子系について、ミクロな観点から動的な描像を眺めるには、時間依存での量子力学的な取り扱いから始める必要がある。まず、分子の状態を記述する波動関数を Φ 、系のハミルトニアンを \hat{H} と置けば、Schrödinger 方程式は次式で与えられる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi = \hat{H} \Phi \quad (2.1)$$

通常の理論的取り扱いとしては、上式を時間依存の変分原理 (TDVP) を用いて変形していくのが普通であるが、ここでは次式で与えられる量子力学的 Lagrangian を用いて話を進める。

$$L \equiv \langle \Phi | \left(i\hbar \frac{d}{dt} - \hat{H} \right) | \Phi \rangle \quad (2.2)$$

ここで波動関数 Φ は系の動的な記述に関して有効な時間依存のパラメータ x_i を含み、かつ、常に規格化されているとする。

この Lagrangian L に対し、力学的見地から Euler-Lagrange の運動方程式を適用する。

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{x}_i} \right) L \equiv 0 \quad (2.3)$$

これは、系の時間発展を記述する方程式であるが、定常状態の場合については次式に帰着される。

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = 0 \quad (2.4)$$

(2.4) 式は通常の変分条件に他ならず、 \hat{H} の期待値は系のエネルギーを与える。
($E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$)

ここで、パラメータ x_i は、定常状態の計算での変分パラメータに対応しており、通常は変分原理の見地からエネルギーの最適化を実現するのに効果的なものが選ばれるが、上述の議論から動的な拡張を考慮した選択が重要であることが示唆されている。

以下に変分パラメータの選択とその動的な意味について簡単に述べる。

ここで、FVMO 法における波動関数 Φ の flexibility の概念図を図 1 に示す。

Hartree-Fock 法では系の波動関数は分子軌道 ϕ_i で構成される単一スレーター行列式で記述される。分子軌道 ϕ_i は GTF (Gaussian Type Function) χ_μ を基底関数とし、規格直交条件を考慮した次式で与える。

Gauss 型関数：

$$C N(\alpha) e^{-\alpha(x-X)^2}$$

($N(\alpha)$: 規格化定数)

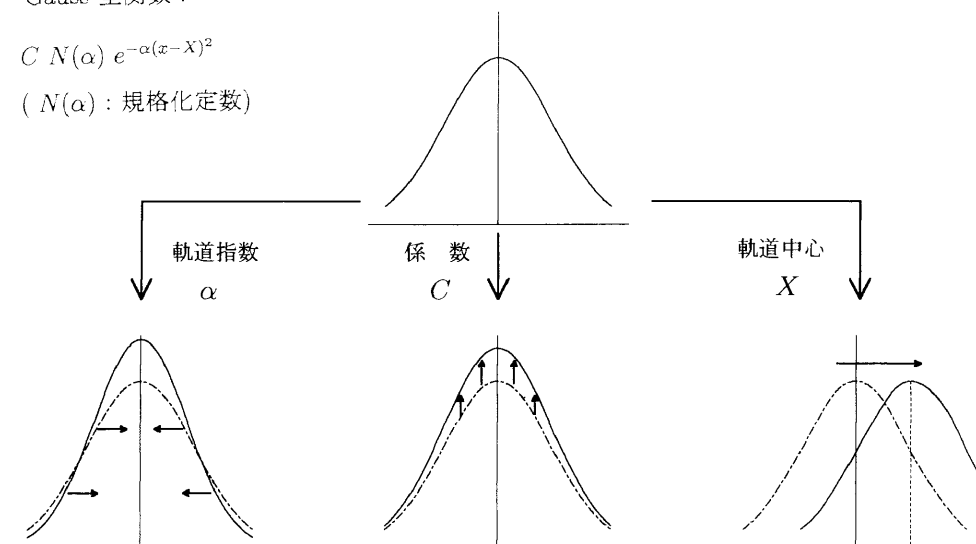


図 1 FVMO 法における flexibility の概念図

$$\phi_i = \sum_{\mu\nu} \chi_\mu (S^{-1/2})_{\mu\nu} C_{\nu i}, \quad S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle \quad (2.5)$$

GTF の具体的な表式は次式で与えられる。

$$\chi_\mu = (x - X_\mu)^l (y - Y_\mu)^m (z - Z_\mu)^n \exp [-\alpha_\mu ((x - X_\mu)^2 + (y - Y_\mu)^2 + (z - Z_\mu)^2)] \quad (2.6)$$

ここで α_μ は軌道指数であり, (X_μ, Y_μ, Z_μ) は軌道中心を意味する。

通常の分子軌道法では, 変分パラメータとして LCAO 係数 C のみを考慮し, 重ね合わせの原理に基づき, 基底関数の数を増やして近似を高めていく。

一方, FVMO 法では, 波動関数の動的な flexibility に着目し, LCAO 係数に加えて基底関数である GTF 中に含まれる軌道指数 α と軌道中心 X, Y, Z も変分の対象とする。

2.1.2 理論的特徴

FVMO の理論的特徴として, 以下の 2 つの定理の成立があげられる。

(1) Hellmann-Feynman の定理^{15,16)}

通常の分子軌道法と異なり, 原子核の位置 X_a と基底関数の中心 X_μ を独立に扱うため, 次の Hellmann-Feynman の定理が成立する。

$$\frac{\partial E}{\partial X_a} = \langle \Phi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial X_a} | \Phi \rangle \quad (2.7)$$

(2) virial 定理^{17,18)}

Born-Oppenheimer 流の断熱近似のもとでは, 電子系の正確解に対して, 平衡構造で, つぎの virial 定理が成立する。これは, 非経験的理論計算における近似解の信頼度を評価する一つの指針としてよく用いられている。

$$2T + V = 0$$

ここで, T は運動エネルギー, V はポテンシャルエネルギーを意味している。

一方, この定理は平衡構造からずれた場合は次式で与えられる。

$$2T + V + \sum_a X_a \frac{\partial E}{\partial X_a} = 0 \quad (2.8)$$

通常の分子軌道法では, 一般に, 平衡点から大きくずれた構造に対して, 上式の成立は保証されず, かつその成立の吟味についてはほとんどなされていない。

一方, FVMO 法では, 軌道指数の変分が常に実行されるため, 上式は常に成立する。

さらに, (1) の Hellmann-Feynman の定理が成立することにより, 式中のエネルギーの原子核の位置による微分部分の計算は簡単化される。

ここで, 計算結果の評価指数として, 通常の平衡点における virial 定数の定義に加え, 次のような拡張 virial 定数を定義しておく。FVMO 法では, これは常に 2 となる。

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{virial 定数} = -\frac{V}{T} \\ \text{拡張 virial 定数} \equiv -\frac{V + \sum_i X_i \frac{\partial E}{\partial X_i}}{T} \end{array} \right. \quad (2.9)$$

この拡張された定理から得られる拡張 virial 定数は化学反応などでの中間状態の計算結果の評価基準となる。

2.2 エネルギー期待値とその微分

変分計算によるエネルギーの最適化では、試行関数である波動関数によりハミルトニアンの期待値を変分パラメータで偏微分した表式が必要とされる。この節では、第2量子化を用いたハミルトニアンの表示とその基底関数の内部パラメータでの微分表式を示す。

2.2.1 ハミルトニアンの第二量子化表示

fermion である電子の波動関数は、物理的要請から電子の交換について、反対称でなければならない。(パウリの排他原理) この要請を満足する波動関数の組立方として、スレーター行列式の線形結合が用いられることが多く、これは配置間相互作用の方法と呼ばれている。このスレーター行列式を構成する一電子関数を分子軌道と呼び、通常は規格直交系が想定される。このスレーター行列式の性質と分子軌道の規格直交性を利用すれば、fermion 系に関する様々な計算手法は第2量子化を用いた表式に書き直すことができ、これによって数学的取り扱いが、かなり軽減されることが多く、さらに応用面についても発展性がわかりやすい。本資料においても、この点に重きを置き、第2量子化による表記法を採用する。

電子系の第2量子化された Hamiltonian は次式で与えられる^{11,12)}。

$$\hat{H} = \sum_{rs} h_{rs} a_r^\dagger a_s + \frac{1}{2} \sum_{rstu} V_{rstu} a_r^\dagger a_s^\dagger a_t a_u \quad (2.10)$$

ここで、 a^\dagger, a はそれぞれ fermion の生成・消滅演算子を意味し、 h, V はそれぞれ一電子および二電子に関する分子積分を意味する。添え字 r, s, t, u はスピン部分と空間部分を含んだ分子軌道の通し番号である。

後での説明のため、Hamiltonian を数演算子 $\hat{f}_r \equiv a_r^\dagger a_r$ と混合演算子 $\hat{q}_s \equiv a_s^\dagger a_s (r \neq s)$ を用いて次のように変形する。

まず、一電子部分と二電子部分に分け各々について書き換えていく。

$$\hat{H} = \hat{H}_I + \hat{H}_{II} \quad (2.11)$$

完全変分形分子軌道法プログラム GAMERA におけるエネルギーの微分表式

$$\hat{H}_I \equiv \sum_{rs} h_{rs} a_r^\dagger a_s = \sum_r h_{rr} \hat{f}_r + \sum_{rs} h_{rs} \hat{q}_{rs} \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{II} &\equiv \frac{1}{2} \sum_{rstu} V_{rstu} a_r^\dagger a_s^\dagger a_t a_u \\ &= \frac{1}{2} \sum_{rstu} V_{rstu} (-\delta_{su} a_r^\dagger a_t + a_r^\dagger a_u a_s^\dagger a_t) \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \sum_{rstu} V_{rstu} a_r^\dagger a_u a_s^\dagger a_t - \sum_{rst} V_{rstu} a_r^\dagger a_t \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \sum_{rst} V_{rtts} a_r^\dagger a_s \hat{f}_t + \sum_{rstu} V_{rtus} a_r^\dagger a_s \hat{q}_{tu} - \sum_{rs} V_{rsrs} \hat{f}_r - \sum_{rst} V_{rtst} \hat{q}_{rs} \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \sum_{rs} V_{rsst} \hat{f}_r \hat{f}_s + \sum_{rst} V_{rtts} \hat{q}_{rs} \hat{f}_t + \sum_{rst} V_{trst} \hat{f}_t \hat{q}_{rs} + \sum_{rstu} V_{rtus} \hat{q}_{rs} \hat{q}_{tu} - \sum_{rs} V_{rsrs} \hat{f}_r - \sum_{rst} V_{rtst} \hat{q}_{rs} \right\} \\ &= \frac{1}{2} \sum_r \hat{f}_r \sum_s (V_{rsst} \hat{f}_s - V_{rsrs}) + \frac{1}{2} \sum_{rst} (V_{rtts} \hat{q}_{rs} \hat{f}_t + V_{trst} \hat{f}_t \hat{q}_{rs} - V_{rtst} \hat{q}_{rs}) + \frac{1}{2} \sum_{rstu} V_{rtus} \hat{q}_{rs} \hat{q}_{tu} \\ &= \frac{1}{2} \sum_r \hat{f}_r \sum_s (V_{rsst} \hat{f}_s - V_{rsrs}) + \frac{1}{2} \sum_{rs} \left\{ \hat{q}_{rs} \sum_t V_{rtts} \hat{f}_t + \sum_t (V_{trst} \hat{f}_t - V_{rtst}) \hat{q}_{rs} \right\} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{rstu} V_{rtus} \hat{q}_{rs} \hat{q}_{tu} \end{aligned} \quad (2.13)$$

(※)

$$\begin{aligned} (\text{※}) &= \frac{1}{2} \sum_{rtus} V_{rtus} \hat{q}_{rs} \hat{q}_{tu} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{r \approx s} \sum_{t \approx u} V_{rtus} a_r^\dagger a_s^\dagger a_t a_u \\ &= \frac{1}{2} \sum_{r \approx s} \sum_{t \approx u} V_{rtus} a_r^\dagger a_u a_s^\dagger a_t \\ &= \frac{1}{2} \sum_{r \approx s} \sum_{t \approx u} V_{rtus} a_r^\dagger a_u (\delta_{st} - a_t^\dagger a_s) \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \sum_t \sum_{(r, s) \approx t} V_{rtst} a_r^\dagger a_s - \sum_{r \approx s} \sum_{t \approx u} V_{rtus} a_r^\dagger a_u a_t^\dagger a_s \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \sum_{r \approx s} V_{rsrs} \hat{f}_r + \sum_t \sum_{(r, s) \approx t} V_{rtst} \hat{q}_{rs} - \sum_t \sum_{(r, s) \approx t} V_{trts} \hat{f}_t a_r^\dagger a_s - \sum_{r \approx s} \sum_{t \approx u} V_{rtus} \hat{q}_{ru} a_t^\dagger a_s \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} \left\{ \sum_{r \cong s} V_{rsrs} \hat{f}_r + \sum_{r, s} \sum_{t \cong (r, s)} V_{rtst} \hat{q}_{rs} - \sum_{r \cong s} V_{rsrs} \hat{f}_r \hat{f}_s - \sum_{t \cong (r, s) \cong t} V_{rtts} \hat{f}_t \hat{q}_{rs} \right. \\
 &\quad \left. - \sum_{r, s} \sum_{t \cong (r, s)} V_{rtst} \hat{q}_{rs} \hat{f}_t - \sum_{r \cong s} \sum_{t \cong u} V_{rtus} \hat{q}_{ru} \hat{q}_{ts} \right\} \\
 &= \frac{1}{2} \left\{ \sum_r \hat{f}_r \sum_{s \cong r} V_{rsrs} (1 - \hat{f}_s) + \sum_{r, s} \hat{q}_{rs} \sum_{t \cong (r, s)} V_{rtst} (1 - \hat{f}_t) + \sum_{r, s} \sum_{t \cong (r, s)} V_{rtts} \hat{f}_t \hat{q}_{rs} - \sum_{r \cong s} \sum_{t \cong u} V_{rtus} \hat{q}_{ru} \hat{q}_{ts} \right\} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_r \hat{f}_r \sum_{s \cong r} V_{rsrs} (1 - \hat{f}_s) + \frac{1}{2} \sum_{rs} \left\{ \hat{q}_{rs} \sum_{t \cong (r, s)} V_{rtst} (1 - \hat{f}_t) - \sum_{t \cong (r, s)} V_{rtts} \hat{f}_t \hat{q}_{rs} \right\} \\
 &\quad - \frac{1}{2} \sum_{r \cong s} \sum_{t \cong u} V_{rtus} \hat{q}_{ru} \hat{q}_{ts} \tag{2.14}
 \end{aligned}$$

2.11, 2.12, 2.13, 2.14より,

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= \sum_r \hat{f}_r \left[h_{rr} + \frac{1}{2} \left\{ \sum_s (V_{rsst} \hat{f}_s - V_{rsrs}) + \sum_{s \cong r} V_{rsrs} (1 - \hat{f}_s) \right\} \right] \\
 &\quad + \sum_{rs} \left[h_{rs} \hat{q}_{rs} + \frac{1}{2} \left\{ \hat{q}_{rs} \sum_t V_{rtts} \hat{f}_t + \sum_t (V_{rtst} \hat{f}_t - V_{rtst}) \hat{q}_{rs} + \hat{q}_{rs} \sum_{t \cong (r, s)} V_{rtst} (1 - \hat{f}_t) - \sum_{t \cong (r, s)} V_{rtts} \hat{f}_t \hat{q}_{rs} \right\} \right] \\
 &\quad - \frac{1}{2} \sum_{r \cong s} \sum_{t \cong u} V_{rtus} \hat{q}_{ru} \hat{q}_{ts} \tag{2.15}
 \end{aligned}$$

次に、上式を電子相関への寄与の仕方から、次の3項に分類する。

$$\left\{ \begin{aligned} \hat{H}_0 &\equiv \sum_r \hat{f}_r \left[h_{rr} + \frac{1}{2} \left\{ \sum_s (V_{rsst} \hat{f}_s - V_{rsrs}) + \sum_{s \cong r} V_{rsrs} (1 - \hat{f}_s) \right\} \right] \\ \hat{H}_1 &\equiv \sum_{rs} \left\{ h_{rs} \hat{q}_{rs} + \frac{1}{2} \left\{ \hat{q}_{rs} \sum_t V_{rtts} \hat{f}_t + \sum_t (V_{rtst} \hat{f}_t - V_{rtst}) \hat{q}_{rs} + \hat{q}_{rs} \sum_{t \cong (r, s)} V_{rtst} (1 - \hat{f}_t) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \sum_{t \cong (r, s)} V_{rtts} \hat{f}_t \hat{q}_{rs} \right\} \right] \\ \hat{H}_2 &\equiv -\frac{1}{2} \sum_{r \cong s} \sum_{t \cong u} V_{rtus} \hat{q}_{ru} \hat{q}_{ts} \end{aligned} \right\}$$

すなわち、

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \tag{2.16}$$

さらに、各項を整理して、

$$\hat{H}_0 = \sum_r \hat{f}_r \left[h_{rr} + \frac{1}{2} \sum_s \{ (V_{rsst} \hat{f}_s - V_{rsrs}) + V_{rsrs} (1 - \hat{f}_s) \} - \frac{1}{2} V_{rrr} (1 - \hat{f}_r) \right]$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_r \hat{f}_r \left\{ h_r + \frac{1}{2} \sum_s (V_{rsr} - V_{rsr}) \hat{f}_s \right\} - \frac{1}{2} \sum_r V_{rrr} \hat{f}_r (1 - \hat{f}_r) \\
 &\hat{f}_r (1 - \hat{f}_r) = 0 \text{ より,} \\
 &\hat{H}_0 = \sum_r \hat{f}_r \left\{ h_r + \frac{1}{2} \sum_s (V_{rsr} - V_{rsr}) \hat{f}_s \right\} \tag{2.17}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_1 &= \frac{1}{2} \sum_{rs} \left\{ \hat{q}_{rs} \left(h_{rs} + \sum_t V_{rtts} \hat{f}_t - \sum_{t \neq (r, s)} V_{rtst} \hat{f}_t \right) + \left(h_{rs} + \sum_t V_{trst} \hat{f}_t - \sum_{t \neq (r, s)} V_{trst} \hat{f}_t \right) \hat{q}_{rs} \right. \\
 &\quad \left. - \left(\sum_t V_{rtst} - \sum_{t \neq (r, s)} V_{rtst} \right) \hat{q}_{rs} \right\} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{rs} \left[\hat{q}_{rs} \left\{ h_{rs} + \sum_t (V_{rtts} - V_{rtst}) \hat{f}_t + V_{rrr} \hat{f}_r + V_{sss} \hat{f}_s \right\} \right. \\
 &\quad \left. + \left\{ h_{rs} + \sum_t (V_{trst} - V_{trst}) \hat{f}_t + V_{rrr} \hat{f}_r + V_{sss} \hat{f}_s \right\} \hat{q}_{rs} - (V_{rrr} + V_{sss}) \hat{q}_{rs} \right] \\
 &\hat{q}_{rs} \hat{f}_r = 0, \hat{f}_s \hat{q}_{rs} = 0 \text{ より,}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} \sum_{rs} \left[\hat{q}_{rs} \left\{ h_{rs} + \sum_t (V_{rtts} - V_{rtst}) \hat{f}_t + V_{sss} (\hat{f}_s - 1) \right\} \right. \\
 &\quad \left. + \left\{ h_{rs} + \sum_t (V_{trst} - V_{trst}) \hat{f}_t + \overline{V_{rrr} \hat{f}_r - V_{rrr}} \right\} \hat{q}_{rs} \right] \\
 &\quad V_{rrr} = V_{rrr} \text{ か } V_{rrr} (\hat{f}_r - 1) \\
 &\hat{q}_{rs} (\hat{f}_s - 1) = 0, (\hat{f}_r - 1) \hat{q}_{rs} = 0 \text{ より,} \\
 &\hat{H}_1 = \frac{1}{2} \sum_{rs} \left[\hat{q}_{rs} \left\{ h_{rs} + \sum_t (V_{rtts} - V_{rtst}) \hat{f}_t \right\} + \left\{ h_{rs} + \sum_t (V_{trst} - V_{trst}) \hat{f}_t \right\} \hat{q}_{rs} \right] \tag{2.18}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_2 &= -\frac{1}{2} \sum_{r \neq s} \sum_{t \neq u} V_{rtus} \hat{q}_{ru} \hat{q}_{ts} \\
 \hat{H}_2 &= -\frac{1}{2} \sum_{r \neq u} \sum_{s \neq t} V_{rtus} \hat{q}_{rs} \hat{q}_{tu} \tag{2.19}
 \end{aligned}$$

2.16, 2.17, 2.20, 2.19 より,

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= \sum_r \hat{f}_r \left\{ h_r + \frac{1}{2} \sum_s (V_{rsr} - V_{rsr}) \hat{f}_s \right\} \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_{rs} \left[\hat{q}_{rs} \left\{ h_{rs} + \sum_t (V_{rtts} - V_{rtst}) \hat{f}_t \right\} + \left\{ h_{rs} + \sum_t (V_{trst} - V_{trst}) \hat{f}_t \right\} \hat{q}_{rs} \right]
 \end{aligned}$$

$$-\frac{1}{2} \sum_{r \approx u} \sum_{s \approx t} V_{rtu} \hat{q}_r \hat{q}_{tu} \quad (2.20)$$

ここで、2.20式の意味について説明しておく。

右辺第一項は、粒子数を与える演算子のみで構成されており、スレーター行列式の直交性から同一スレーター行列式間での行列要素についてのみ値を持つ。第二項は混合演算子を一つ含んでおり、片方のスレーター行列式に対して一組の分子軌道を交換した型(一電子励起に対応)の行列式との行列要素として値を持つ。最後の第三項は混合演算子を二つもっており、二組の分子軌道の交換(二電子励起に対応)した型の行列式との間で値を持つ。

特に、Hartree-Fock 法として知られている方法では、電子系を一つのスレーター行列式で記述するため、そのエネルギー期待値は上式の第一項のみで与えられる。この時、二電子部分の前者はクーロン積分、後者は交換積分と呼ばれている。

電子状態の計算手法の理論的な展開は、通常は、この Hartree-Fock 法から始められ、電子相関の取り込みの形で精度を高めていくステップを踏む。

FVMO 法の理論的な改良に関しても、この手続きが採用されており、現時点での FVMO 法プログラム GAMERA は、Hartree-Fock 法に適応したものである。

本資料においては、現時点での GAMERA 解読の資料としてだけでなく、今後の FVMO 法開発にも役立つものにするため、なるべく一般的な形式でまとめていく。

2.2.2 エネルギー期待値およびその一階微分

エネルギー期待値 E は次式で与えられる。

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \sum_{ij} \Gamma_{ij} h_{ij} + \sum_{ijkl} \Gamma_{ijkl} V_{ijkl} \quad (2.21)$$

ここで、

$$\begin{aligned} \Gamma_{ij} &= \langle \Phi | a_i^\dagger a_j | \Phi \rangle \\ \Gamma_{ijkl} &= \langle \Phi | a_i^\dagger a_j^\dagger a_k a_l | \Phi \rangle \end{aligned} \quad (2.23)$$

MO mixing パラメータでの微分

エネルギー期待値の LCAO 係数での変分は通常の Hartree-Fock あるいは MCSCF の一電子軌道に対する方程式と等価なものを誘導する。この結果は大抵の参考書にあげられているため、ここでは第2量子化の表現形式を用いて LCAO 係数の代わりに MO-mixing パラメータで微分した表式について示す。(GAMERA は、標準では LCAO 係数で行うが MO-mixing パラメータにも対応している。)

分子軌道にユニタリー変換をほどこしたエネルギー表式は次式で与えられる。

$$\tilde{E} = \langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle \quad (2.24)$$

ここで,

$$|\tilde{\Phi}\rangle = e^{\hat{\kappa}} |\Phi_0\rangle \quad \hat{\kappa} = \sum_{\mu} (\kappa_{\mu} E_{\mu} - \bar{\kappa}_{\mu} E_{\mu}^{\dagger})$$

$$E_{\mu} \equiv a_s^{\dagger} a_r \quad (s > r) \quad (2.25)$$

$$\left| \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \kappa_{\mu}} \right\rangle_0 = E_{\mu} |\Phi_0\rangle, \quad \left\langle \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \kappa_{\mu}} \right|_0 = -\langle \Phi_0 | E_{\mu}$$

$$\left| \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \bar{\kappa}_{\mu}} \right\rangle_0 = -E_{\mu}^{\dagger} |\Phi_0\rangle, \quad \left\langle \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \bar{\kappa}_{\mu}} \right|_0 = \langle \Phi_0 | E_{\mu}^{\dagger} \quad (2.26)$$

$$\left| \frac{\partial^2 \tilde{\Phi}}{\partial \kappa_{\mu} \partial \kappa_{\nu}} \right\rangle_0 = \frac{1}{2} (E_{\mu} E_{\nu} + E_{\nu} E_{\mu}) |\Phi_0\rangle$$

$$\left| \frac{\partial^2 \tilde{\Phi}}{\partial \kappa_{\mu} \partial \bar{\kappa}_{\nu}} \right\rangle_0 = -\frac{1}{2} (E_{\mu} E_{\nu}^{\dagger} + E_{\nu}^{\dagger} E_{\mu}) |\Phi_0\rangle$$

$$\left| \frac{\partial^2 \tilde{\Phi}}{\partial \bar{\kappa}_{\mu} \partial \kappa_{\nu}} \right\rangle_0 = \frac{1}{2} (E_{\mu}^{\dagger} E_{\nu}^{\dagger} + E_{\nu}^{\dagger} E_{\mu}^{\dagger}) |\Phi_0\rangle$$

$$\left| \frac{\partial^2 \tilde{\Phi}}{\partial \bar{\kappa}_{\mu} \partial \bar{\kappa}_{\nu}} \right\rangle_0 = -\frac{1}{2} (E_{\mu}^{\dagger} E_{\nu} + E_{\nu} E_{\mu}^{\dagger}) |\Phi_0\rangle \quad (2.27)$$

内部パラメータでの微分

FVMO 法では, 基底関数の内部パラメータ Ω_p と LCAO 係数 C_{ij} を独立に扱うため全エネルギー E の Ω_p による偏微分は次式で与えられる。

ここで, 添え字 p は GTF の通し番号を意味し, Ω は対応する GTF の内部パラメータの種類を意味する。($\Omega = X, Y, Z, \alpha$)

$$\frac{\partial E}{\partial \Omega_p} = \sum_{ij} \Gamma_{ij} \frac{\partial h_{ij}}{\partial \Omega_p} + \sum_{ijkl} \Gamma_{ijkl} \frac{\partial V_{ijkl}}{\partial \Omega_p}$$

前項でも述べたように, 現時点での GAMERA は Hartree-Fock 対応であるため, より簡単な表式に書き直される。

すなわち

$$E_{HF} = \langle \Phi_{HF} | \hat{H} | \Phi_{HF} \rangle$$

$$= \langle \Phi_{HF} | \hat{H}_0 | \Phi_{HF} \rangle$$

$$= \sum_i \langle \Phi_{HF} | \hat{f}_i | \Phi_{HF} \rangle h_{ii} + \sum_{ij} \langle \Phi_{HF} | \hat{f}_i \hat{f}_j | \Phi_{HF} \rangle (V_{ijji} - V_{ijij})$$

$$= \sum_i \Gamma_i^{HF} h_{ii} + \sum_{ij} \Gamma_{ij}^{HF} (V_{ijji} - V_{ijij}) \quad (2.28)$$

ここで

$$\begin{aligned}\Gamma_i^{HF} &= \langle \Phi_{HF} | \hat{f}_i | \Phi_{HF} \rangle \\ \Gamma_{ij}^{HF} &= \langle \Phi_{HF} | \hat{f}_i \hat{f}_j | \Phi_{HF} \rangle\end{aligned}\quad (2.29)$$

よって、Hartree-Fock 法においては

$$\frac{\partial E_{HF}}{\partial \Omega_p} = \sum_i \Gamma_i^{HF} \frac{\partial h_{ii}}{\partial \Omega_p} + \sum_{ij} \Gamma_{ij}^{HF} \left(\frac{\partial V_{ijji}}{\partial \Omega_p} - \frac{\partial V_{ijij}}{\partial \Omega_p} \right) \quad (2.30)$$

となり、一般的な場合に比べて限られた種類の分子積分の微分表式が得られれば良いことがわかる。さらに、両者についていえることであるが、分子軌道の和を先に実行することによって、密度行列を用いたより簡単な表式に書き直すことができる。

やはり、前項でも述べたように、本資料では摂動論への応用を含めた Hartree-Fock を越えた水準への FVMO 法の拡張を意識し、次節以後、最も基本である分子積分そのものの微分式から整理していくこととし、密度行列を用いた表式についてはふれない。

3 基底関数内部パラメータ Ω での微分表式

ここでは、エネルギーを構成する分子積分とさらにその分子積分を構成する原子積分の基底関数の内部パラメータ Ω (軌道中心, 軌道指数) による微分表式を示す。

3.1 分子積分の微分表式

分子積分の微分表式を以下に示す。式の導出過程の詳細は Appendix 1 を参照されたい。

3.1.1 一電子積分

$$\begin{aligned}\frac{\partial \langle i | \hat{h} | j \rangle}{\partial \Omega_p} &= (\langle p' | \hat{h} | j \rangle \tilde{C}_{pi} + \langle p' | \hat{h} | i \rangle \tilde{C}_{pj}) \\ &\quad - \sum_{\sigma\tau} \Delta_{\sigma\tau} (\langle p' | \tau \rangle V_{p\sigma} + \langle p' | \sigma \rangle V_{p\tau}) (\langle \tau | \hat{h} | j \rangle Y_{\sigma i} + \langle \sigma | \hat{h} | i \rangle Y_{\tau j})\end{aligned}\quad (3.1)$$

ただし、

$$\begin{aligned}\Delta_{\sigma\tau} &= \frac{d_\sigma^{-1/2} d_\tau^{-1/2}}{d_\sigma^{1/2} + d_\tau^{1/2}} \\ Y_{ij} &= \sum_r V_{ri}^* C_{rj}\end{aligned}$$

と置いた。

3.1.2 二電子積分

二電子積分の微分表式は以下のように表される。

$$\frac{\partial \langle ij | kl \rangle}{\partial \Omega_p} = \{ \langle p' j | kl \rangle \tilde{C}_{pi} + \langle p' i | kl \rangle \tilde{C}_{pj} + \langle p' l | ij \rangle \tilde{C}_{pk} + \langle p' k | ij \rangle \tilde{C}_{pl} \}$$

$$-\sum_{\sigma\tau} \Delta_{\sigma\tau} (\langle p' | \tau \rangle V_{p'} \sigma \langle p' | \sigma \rangle V_p \tau) \{ \langle \tau j | kl \rangle Y_{\sigma i} + \langle \sigma i | kl \rangle Y_{\tau j} + \langle \tau l | ij \rangle Y_{\sigma k} + \langle \sigma k | ij \rangle Y_{\tau l} \} \quad (3.2)$$

Δ , Y は定義と同じものである。

3.2 原子積分の微分表式

原子積分の微分表式は、GTF の微分表式を用いて組み立てられる。特にその表式が GTF の線形結合で表されれば、それを用いて GTF での通常の原子積分の足し合わせで計算できる。以下、3.2.1 で GTF の微分表式を示し、3.2.2 で GTF を用いた原子積分の一般式をまとめておく。

3.2.1 GTF の微分表式

GTF の微分表式を示す。

p 番目の GTF χ_p の一般式は次式で与えられる。

$$\chi_p(l_p, m_p, n_p, \alpha_p) = (x - X_p)^{l_p} (y - Y_p)^{m_p} (z - Z_p)^{n_p} \exp \{ -\alpha_p \{ (x - X_p)^2 + (y - Y_p)^2 + (z - Z_p)^2 \} \}$$

これの $\Omega_p (\Omega = X, Y, Z, \alpha)$ による一階微分は次のようになる。

$$\frac{\partial}{\partial X_p} \chi_p = -l_p \chi_p(l_p - 1, m_p, n_p, \alpha_p) + 2\alpha_p \chi_p(l_p + 1, m_p, n_p, \alpha_p) \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial}{\partial Y_p} \chi_p = -m_p \chi_p(l_p, m_p - 1, n_p, \alpha_p) + 2\alpha_p \chi_p(l_p, m_p + 1, n_p, \alpha_p) \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial}{\partial Z_p} \chi_p = -n_p \chi_p(l_p, m_p, n_p - 1, \alpha_p) + 2\alpha_p \chi_p(l_p, m_p, n_p + 1, \alpha_p) \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_p} \chi_p = -\{ \chi_p(l_p + 2, m_p, n_p, \alpha_p) + \chi_p(l_p, m_p + 2, n_p, \alpha_p) + \chi_p(l_p, m_p, n_p + 2, \alpha_p) \} \quad (3.6)$$

同じパラメータによる二階微分は

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial X_p^2} \chi_p &= l_p(l_p - 1) \chi_p(l_p - 2, m_p, n_p, \alpha_p) - 2\alpha_p l_p \chi_p(l_p, m_p, n_p, \alpha_p) \\ &\quad - 2\alpha_p(l_p + 1) \chi_p(l_p, m_p, n_p, \alpha_p) + 4\alpha_p^2 \chi_p(l_p + 2, m_p, n_p) \\ &= l_p(l_p - 1) \chi_p(l_p - 2, m_p, n_p, \alpha_p) - 2\alpha_p(2l_p + 1) \chi_p(l_p, m_p, n_p, \alpha_p) \\ &\quad + 4\alpha_p^2 \chi_p(l_p + 2, m_p, n_p, \alpha_p) \\ \frac{\partial^2}{\partial Z_p^2} \chi_p &= n_p(n_p - 1) \chi_p(l_p, m_p, n_p - 2, \alpha_p) - 2\alpha_p(2n_p + 1) \chi_p(l_p, m_p, n_p, \alpha_p) \\ &\quad + 4\alpha_p^2 \chi_p(l_p, m_p + 2, n_p, \alpha_p) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial Z_p^2} \chi_p = n_p(n_p - 1) \chi_p(l_p, m_p, n_p - 2, \alpha_p) - 2\alpha_p(2n_p + 1) \chi_p(l_p, m_p, n_p, \alpha_p)$$

$$+ 4\alpha_p^2 \chi_p(l_p, m_p, n_p + 2, \alpha_p)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \alpha_p^2} \chi_p = \chi_p(l_p + 4, m_p, n_p, \alpha_p) + \chi_p(l_p + 2, m_p + 2, n_p, \alpha_p)$$

$$+ \chi_p(l_p + 2, m_p, n_p + 2, \alpha_p) + \chi_p(l_p + 2, m_p + 2, n_p, \alpha_p)$$

$$+ \chi_p(l_p, m_p + 4, n_p, \alpha_p) + \chi_p(l_p, m_p + 2, n_p + 2, \alpha_p)$$

$$+ \chi_p(l_p + 2, m_p, n_p + 2, \alpha_p) + \chi_p(l_p, m_p + 2, n_p + 2, \alpha_p)$$

$$+ \chi_p(l_p, m_p, n_p + 4, \alpha_p)$$

$$= \chi_p(l_p + 4, m_p, n_p, \alpha_p) + \chi_p(l_p, m_p + 4, n_p, \alpha_p)$$

$$+ \chi_p(l_p, m_p, n_p + 4, \alpha_p)$$

$$+ 2\chi_p(l_p + 2, m_p + 2, n_p, \alpha_p) + 2\chi_p(l_p + 2, m_p, n_p + 2, \alpha_p)$$

$$+ 2\chi_p(l_p, m_p + 2, n_p + 2, \alpha_p)$$

異なったパラメータによる二階微分は次のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial X_p \partial Y_p} \chi_p &= m_p l_p \chi_p(l_p - 1, m_p - 1, n_p, \alpha_p) - 2\alpha_p m_p \chi_p(l_p + 1, m_p - 1, n_p, \alpha_p) \\ &\quad - 2\alpha_p l_p \chi_p(l_p - 1, m_p + 1, n_p, \alpha_p) + 4\alpha_p^2 \chi_p(l_p + 1, m_p + 1, n_p, \alpha_p) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial X_p \partial Z_p} \chi_p &= n_p l_p \chi_p(l_p - 1, m_p, n_p - 1, \alpha_p) - 2\alpha_p n_p \chi_p(l_p + 1, m_p, n_p - 1, \alpha_p) \\ &\quad - 2\alpha_p l_p \chi_p(l_p - 1, m_p, n_p + 1, \alpha_p) + 4\alpha_p^2 \chi_p(l_p + 1, m_p, n_p + 1, \alpha_p) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial Y_p \partial Z_p} \chi_p &= n_p m_p \chi_p(l_p, m_p - 1, n_p - 1, \alpha_p) - 2\alpha_p n_p \chi_p(l_p, m_p + 1, n_p - 1, \alpha_p) \\ &\quad - 2\alpha_p m_p \chi_p(l_p, m_p - 1, n_p + 1, \alpha_p) + 4\alpha_p^2 \chi_p(l_p, m_p + 1, n_p + 1, \alpha_p) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial X_p \partial \alpha_p} \chi_p &= (l_p + 2) \chi_p(l_p + 1, m_p, n_p, \alpha_p) \\ &\quad + l_p \chi_p(l_p - 1, m_p + 2, n_p, \alpha_p) + l_p \chi_p(l_p - 1, m_p, n_p + 2, \alpha_p) \\ &\quad - 2\alpha_p \chi_p(l_p + 3, m_p, n_p, \alpha_p) \\ &\quad - 2\alpha_p \chi_p(l_p + 1, m_p + 2, n_p, \alpha_p) - 2\alpha_p \chi_p(l_p + 1, m_p, n_p + 2, \alpha_p) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial Y_p \partial \alpha_p} \chi_p &= (m_p + 2) \chi_p(l_p, m_p + 1, n_p, \alpha_p) \\ &\quad + m_p \chi_p(l_p + 2, m_p - 1, n_p, \alpha_p) + m_p \chi_p(l_p, m_p - 1, n_p + 2, \alpha_p) \\ &\quad - 2\alpha_p \chi_p(l_p, m_p + 3, n_p, \alpha_p) \end{aligned}$$

完全変分形分子軌道法プログラム GAMERA におけるエネルギーの微分表式

$$\begin{aligned}
& -2\alpha_p \chi_p(l_p+2, m_p+1, n_p, \alpha_p) - 2\alpha_p \chi_p(l_p, m_p+1, n_p+2, \alpha_p) \\
& \frac{\partial^2}{\partial Z_p \partial \alpha_p} \chi_p = (n_p+2) \chi_p(l_p, m_p, n_p+1, \alpha_p) \\
& + n_p \chi_p(l_p+2, m_p, n_p-1, \alpha_p) + n_p \chi_p(l_p, m_p+2, n_p-1, \alpha_p) \\
& - 2\alpha_p \chi_p(l_p, m_p, n_p+3, \alpha_p) \\
& - 2\alpha_p \chi_p(l_p+2, m_p, n_p+1, \alpha_p) - 2\alpha_p \chi_p(l_p, m_p+2, n_p+1, \alpha_p)
\end{aligned}$$

微分ではないが、GAMERA では類似の関係式として双極子モーメントや分極率等の計算において、次の関係が使われている。

$$\begin{aligned}
x \chi_p(l_p, m_p, n_p, \alpha_p) &= (x - X_p) \chi_p(l_p, m_p, n_p, \alpha_p) + X_p \chi_p(l_p, m_p, n_p, \alpha_p) \\
&= \chi_p(l_p+1, m_p, n_p, \alpha_p) + X_p \chi_p(l_p, m_p, n_p, \alpha_p) \\
y \chi_p(l_p, m_p, n_p, \alpha_p) &= \chi_p(l_p, m_p+1, n_p, \alpha_p) + Y_p \chi_p(l_p, m_p, n_p, \alpha_p) \\
z \chi_p(l_p, m_p, n_p, \alpha_p) &= \chi_p(l_p, m_p, n_p+1, \alpha_p) + Z_p \chi_p(l_p, m_p, n_p, \alpha_p)
\end{aligned}$$

3.2.2 GTF を用いた原子積分の表式

以下に、GTF を用いた種々の原子積分表式の一覧をしておく。

式の導出過程の詳細は Appendix 2 を参照されたい。

★ Overlap Integral

$$\begin{aligned}
& \langle \chi_A(\alpha_A, l_A, m_A, n_A) | \chi_B(\alpha_B, l_B, m_B, n_B) \rangle \\
&= \left(\frac{\pi}{\gamma} \right)^{3/2} \exp(-\alpha_A \alpha_B \overrightarrow{AB}^2 / \gamma) \sum_{i=0}^{\lfloor l_A + l_B / 2 \rfloor} f_{2i}(l_A, l_B, \overrightarrow{AP}_x, \overrightarrow{BP}_x) \frac{(2i-1)!!}{(2\gamma)^i} \\
&\quad \times \sum_{j=0}^{\lfloor m_A + m_B / 2 \rfloor} f_{2j}(m_A, m_B, \overrightarrow{AP}_y, \overrightarrow{BP}_y) \frac{(2j-1)!!}{(2\gamma)^j} \\
&\quad \times \sum_{k=0}^{\lfloor n_A + n_B / 2 \rfloor} f_{2k}(n_A, n_B, \overrightarrow{AP}_z, \overrightarrow{BP}_z) \frac{(2k-1)!!}{(2\gamma)^k}
\end{aligned} \tag{3.7}$$

★ Kinetic energy Integral

$$\begin{aligned}
& \langle \chi_A(\alpha_A, l_A, m_A, n_A) | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_B(\alpha_B, l_B, m_B, n_B) \rangle \\
&= \alpha_B \{ 2(l_B + m_B + n_B) + 3 \} S(l_B, m_B, n_B) \\
&\quad - 2\alpha_B^2 \{ S(l_B+2, m_B, n_B) + S(l_B, m_B+2, n_B) + S(l_B, m_B, n_B+2) \} \\
&\quad - \frac{1}{2} \{ l_B(l_B+1) S(l_B-2, m_B, n_B) + m_B(m_B-1) S(l_B, m_B-2, n_B) \\
&\quad + n_B(n_B-1) S(l_B, m_B, n_B-2) \}
\end{aligned}$$

但し、

$$S(l_B, m_B, n_B) = \langle \chi_A(\alpha_A, l_A, m_A, n_A) \chi_B(\alpha_B, l_B, m_B, n_B) \rangle \quad (3.8)$$

★ Nuclear Attraction Integral

$$\begin{aligned} & \langle \chi(A, \alpha_A, l_A, m_A, n_A) \left| \frac{1}{r_C} \right| \chi(B, \alpha_B, l_B, m_B, n_B) \rangle \\ &= \frac{2\pi}{\gamma} \exp(-\alpha_A \alpha_B \overrightarrow{AB}^2 / \gamma) \sum_{i=0}^{l_A+l_B} \sum_{r=0}^{\lceil i/2 \rceil} \sum_{u=0}^{\lceil i-2r/2 \rceil} \sum_{j=0}^{m_A+m_B} \sum_{s=0}^{\lceil j/2 \rceil} \sum_{t=0}^{\lceil j-2s/2 \rceil} \sum_{k=0}^{n_A+n_B} \sum_{l=0}^{\lceil k/2 \rceil} \sum_{u=0}^{\lceil k-2l/2 \rceil} \\ & \quad \times A_{i,r,u}(l_A, l_B, \overrightarrow{AP_x}, \overrightarrow{BP_x}, \overrightarrow{CP_x}, \gamma) \cdot A_{j,s,t}(m_A, m_B, \overrightarrow{AP_y}, \overrightarrow{BP_y}, \overrightarrow{CP_y}, \gamma) \\ & \quad \times A_{k,l,u}(n_A, n_B, \overrightarrow{AP_z}, \overrightarrow{BP_z}, \overrightarrow{CP_z}, \gamma) \cdot F_V(\gamma \overrightarrow{CP}^2) \\ & \quad \times \{v=i+j+k-2(r+s+t)-(u+v+w)\} \end{aligned} \quad (3.9)$$

ここで,

$$A_{i,r,u} = {}_i X_{r,u} Z_{ij}^x f_i(l_A, l_B, \overrightarrow{AP_x}, \overrightarrow{BP_x})$$

$$\circ \quad {}_i X_{r,u} = (-1)^{i-u} \frac{i!}{r! u! (i-2r-2u)!}$$

$$\circ \quad {}_i Z_j^x = \left(\frac{1}{\sqrt{4\gamma}} \right)^j \overrightarrow{CP_x}^{i-2j}$$

またフログラムを作るに際して以下の関係式を用いた。

$$\circ \quad {}_i X_{r,u-1} = (-1)^{i-u-1} \frac{i!}{r! (u-1)! (i-2r-2u+2)!}$$

$${}_i X_{r,u} = -\frac{(i-2r-2u+2)(i-2r-2u+1)}{u} \cdot {}_i X_{r,u-1}$$

$${}_i X_{r,0} = (-1)^i \frac{i!}{r! (i-2r)!}$$

$${}_i X_{r-1,0} = (-1)^i \frac{i!}{(r-1)! (i-2r+2)!}$$

$${}_i X_{r,0} = \frac{(i-2r+2)(i-2r+1)}{r} \cdot {}_i X_{r-1,0}$$

★ Electron Repulsion Integral

$$\begin{aligned} & \langle \chi(A, \alpha_A, l_A, m_A, n_A) \chi(B, \alpha_B, l_B, m_B, n_B) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi(C, \alpha_C, l_C, m_C, n_C) \chi(D, \alpha_D, l_D, m_D, n_D) \rangle \\ &= \sqrt{\frac{\pi}{\gamma_1 + \gamma_2}} \frac{2\pi^2}{\gamma_1 \gamma_2} \exp(-\alpha_A \alpha_B \overrightarrow{AB}^2 / \gamma_1 - \alpha_C \alpha_D \overrightarrow{CD}^2 / \gamma_2) \end{aligned}$$

完全変分形分子軌道法プログラム GAMERA におけるエネルギーの微分表式

$$\begin{aligned}
& \times \sum_{i_1=0}^{l_A+l_B} \sum_{i_2=0}^{l_C+l_D} \sum_{r_1=0}^{\lfloor i_1/2 \rfloor} \sum_{r_2=0}^{\lfloor i_2/2 \rfloor} \sum_{u=0}^{\lfloor i_1+i_2-2(r_1+r_2)/2 \rfloor} \\
& \times (-1)^{i_2} f_{i_1}(l_A, l_B, \overrightarrow{\text{AP}}_x, \overrightarrow{\text{BP}}_x) f_{i_2}(l_C, l_D, \overrightarrow{\text{CQ}}_x, \overrightarrow{\text{DQ}}_x) \\
& \times \frac{i_1! i_2!}{(4\gamma_1)^{i_1} (4\gamma_2)^{i_2} \delta^{i_1+i_2}} \frac{(4\gamma_1)^{r_1} (4\gamma_2)^{r_2} \delta^{2(r_1+r_2)}}{r_1! r_2! (i_1-2r_1)! (i_2-2r_2)!} \{i_1+i_2-2(r_1+r_2)\}! \\
& \times \frac{(-1)^u \delta^u (\overrightarrow{\text{PQ}}_x)^{i_1+i_2-2(r_1+r_2)-2u}}{u! \{i_2+i_2-2(r_1+r_2)-2u\}!} \\
& \times \sum_{j_1=0}^{m_A+m_B} \sum_{j_2=0}^{m_C+m_D} \sum_{s_1=0}^{\lfloor j_1/2 \rfloor} \sum_{s_2=0}^{\lfloor j_2/2 \rfloor} \sum_{v=0}^{\lfloor j_1+j_2-2(s_1+s_2)/2 \rfloor} \\
& \times (-1)^{j_2} f_{j_1}(m_A, m_B, \overrightarrow{\text{AP}}_y, \overrightarrow{\text{BP}}_y) f_{j_2}(m_C, m_D, \overrightarrow{\text{CQ}}_y, \overrightarrow{\text{DQ}}_y) \\
& \times \frac{j_1! j_2!}{(4\gamma_1)^{j_1} (4\gamma_2)^{j_2} \delta^{j_1+j_2}} \frac{(4\gamma_1)^{s_1} (4\gamma_2)^{s_2} \delta^{2(s_1+s_2)}}{s_1! s_2! (j_1-2s_1)! (j_2-2s_2)!} \{j_1+j_2-2(s_1+s_2)\}! \\
& \times \frac{(-1)^v \delta^v (\overrightarrow{\text{PQ}}_y)^{j_1+j_2-2(s_1+s_2)-2v}}{v! \{j_1+j_2-2(s_1+s_2)-2v\}!} \\
& \times \sum_{k_1=0}^{n_A+n_B} \sum_{k_2=0}^{n_C+n_D} \sum_{t_1=0}^{\lfloor k_1/2 \rfloor} \sum_{t_2=0}^{\lfloor k_2/2 \rfloor} \sum_{w=0}^{\lfloor k_1+k_2-2(t_1+t_2)/2 \rfloor} \\
& \times \frac{k_1! k_2!}{(4\gamma_1)^{k_1} (4\gamma_2)^{k_2} \delta^{k_1+k_2}} \frac{(4\gamma_1)^{t_1} (4\gamma_2)^{t_2} \delta^{2(t_1+t_2)}}{t_1! t_2! (k_1-2t_1)! (k_2-2t_2)!} \{k_1+k_2-2(t_1+t_2)\}! \\
& \times \frac{(-1)^w \delta^w (\overrightarrow{\text{PQ}}_z)^{k_1+k_2-2(t_1+t_2)-2w}}{w! \{k_1+k_2-2(t_1+t_2)-2w\}!} F_v \left(\frac{\overrightarrow{\text{PQ}}^2}{4\delta} \right)
\end{aligned}$$

但し,

$$\left[\begin{aligned}
& v = (i_1 + i_2 + j_1 + j_2 + k_1 + k_2) - 2(r_1 + r_2 + s_1 + s_2 + t_1 + t_2) - (u + v + w) \\
& \delta = \frac{1}{4\gamma_1} + \frac{1}{4\gamma_2} \\
& f_i(l_A, l_B, \overrightarrow{\text{AP}}_x, \overrightarrow{\text{BP}}_x) = \sum_{k=\max\{0, i-l_B\}}^{\min\{l_A, i\}} l_A C_k l_B C_{i-k} \overrightarrow{\text{AP}}_x^{l_A-k} \overrightarrow{\text{BP}}_x^{l_B-i+k}
\end{aligned} \right.$$

またプログラムを作るに際して以下のようにした。

$$\begin{aligned}
& \sum_{i_1=0}^{l_A+l_B} \sum_{i_2=0}^{l_C+l_D} \sum_{r_1=0}^{\lfloor i_1/2 \rfloor} \sum_{r_2=0}^{\lfloor i_2/2 \rfloor} \sum_{u=0}^{\lfloor i_1+i_2-2(r_1+r_2)/2 \rfloor} \\
& \times (-1)^{i_2} f_{i_1}(l_A, l_B, \overrightarrow{\text{AP}}_x, \overrightarrow{\text{BP}}_x) f_{i_2}(l_C, l_D, \overrightarrow{\text{CQ}}_x, \overrightarrow{\text{DQ}}_x) \\
& \times \frac{i_1! i_2!}{(4\gamma_1)^{i_1} (4\gamma_2)^{i_2} \delta^{i_1+i_2}} \frac{(4\gamma_1)^{r_1} (4\gamma_2)^{r_2} \delta^{2(r_1+r_2)}}{r_1! r_2! (i_1-2r_1)! (i_2-2r_2)!} \{i_1+i_2-2(r_1+r_2)\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \times \frac{(-1)^u \delta^u (\overrightarrow{PQ_x})_{i_1+i_2-2(r_1+r_2)-2u}}{u! \{i_1+i_2-2(r_1+r_2)-2u\}!} \\
 & \left[\begin{array}{l} \text{上式に対して,} \\ \\ {}_n Y_r = \frac{n!}{r! (n-2r)!} \quad r=0 \sim \left[\frac{n}{2} \right] \\ \\ \text{を定義すると,} \end{array} \right] \\
 & = (-1)^{i_1} f_{i_1}^x f_{i_2}^x {}_n Y_{r_1} {}_n Y_{r_2} {}_n Y_{i_1+i_2-2(r_1+r_2)} Y_u \frac{\overrightarrow{PQ_x}_{i_1+i_2-2(r_1+r_2)-2u}}{(4\gamma_1)^{i_1-r_1} (4\gamma_2)^{i_2-r_2} \delta^{i_1+i_2-2(r_1+r_2)-u}}
 \end{aligned}$$

上式, 下線部の式中の指数は以下の領域にある。

$$\begin{aligned}
 \circ \quad & 0 \leq (i_1 - r_1) \leq l_A + l_B, \quad 0 \leq (i_2 - r_2) \leq l_C + l_D, \\
 & 0 \leq i_1 + i_2 - 2(r_1 + r_2) - u \leq l_A + l_B + l_C + l_D, \\
 & 0 \leq i_1 + i_2 - 2(r_1 + r_2) - 2u \leq l_A + l_B + l_C + l_D.
 \end{aligned}$$

ここで

$$\circ \quad {}_n Y_r = {}_n Y_{r-1} \times \frac{(n-2r+2)(n-2r+1)}{r}$$

の関係を使った。

4 Appendix 1: 直交化基底を用いた分子積分の微分表式

4.1 分子積分の一階微分

4.1.1 一電子積分

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \langle i | \hat{h} | j \rangle}{\partial \Omega_p} &= \frac{\partial}{\partial \Omega_p} \sum_{rs} \langle r | \hat{h} | s \rangle C_n^* C_{sj} \\
 &= \sum_{rs} \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial \Omega_p} \langle \alpha | \hat{h} | \beta \rangle \langle S^{-1/2} \rangle_{\alpha r}^* \langle S^{-1/2} \rangle_{\beta s} C_n^* C_{sj} \\
 &= \sum_{rs} \sum_{\alpha\beta} \left\{ \frac{\partial \langle \alpha | \hat{h} | \beta \rangle}{\partial \Omega_p} \langle S^{-1/2} \rangle_{\alpha r}^* \langle S^{-1/2} \rangle_{\beta s} C_n^* C_{sj} + \langle \alpha | \hat{h} | \beta \rangle \left(\frac{\partial S^{-1/2}}{\partial \Omega_p} \right)_{\alpha r}^* \langle S^{-1/2} \rangle_{\beta s} \right. \\
 &\quad \left. + \langle \alpha | \hat{h} | \beta \rangle \langle S^{-1/2} \rangle_{\alpha r}^* \left(\frac{\partial S^{-1/2}}{\partial \Omega_p} \right)_{\beta s} \right\} C_n^* C_{sj} \\
 &= \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial \langle \alpha | \hat{h} | \beta \rangle}{\partial \Omega_p} \tilde{C}_{\alpha i}^* \tilde{C}_{\beta j} + \sum_{\alpha\beta} \langle \alpha | \hat{h} | \beta \rangle \sum_r \left\{ \left(\frac{\partial S^{-1/2}}{\partial \Omega_p} \right)_{\alpha r}^* C_n^* \tilde{C}_{\beta j} + \left(\frac{\partial S^{-1/2}}{\partial \Omega_p} \right)_{\beta s}^* \tilde{C}_{\alpha i}^* C_{rj} \right\} \\
 \left(\frac{\partial S^{-1/2}}{\partial \Omega_p} \right)_{rs} &= (VM_p^{-1} V^*)_{rs} = \sum_{\sigma\tau} V_{r\sigma} (M_p^{-1})_{\sigma\tau} V_{\tau s}^*
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (M_p^{(1)})_{\sigma\tau} &= -\frac{d_\sigma^{-1/2} d_\tau^{-1/2}}{d_\sigma^{-1/2} + d_\tau^{1/2}} \sum_{\mu\nu} V_{\mu\sigma}^* \frac{\partial \langle \mu | \nu \rangle}{\partial \Omega_p} V_{\nu\tau} \\
 \left(\frac{\partial S^{-1/2}}{\partial \Omega_p} \right)_{rs} &= -\sum_{\mu\nu} \frac{\partial \langle \mu | \nu \rangle}{\partial \Omega_p} \sum_{\sigma\tau} \frac{d_\sigma^{-1/2} d_\tau^{-1/2}}{d_\sigma^{1/2} + d_\tau^{1/2}} V_{\mu\sigma}^* V_{\nu\tau} V_{r\sigma} V_{s\tau}^* \\
 \Delta_{\sigma\tau} &= \frac{d_\sigma^{-1/2} d_\tau^{-1/2}}{d_\sigma^{1/2} + d_\tau^{1/2}} \text{ とおけば} \\
 \left(\frac{\partial S^{-1/2}}{\partial \Omega_p} \right)_{rs} &= -\sum_{\mu\nu} \frac{\partial \langle \mu | \nu \rangle}{\partial \Omega_p} \sum_{\sigma\tau} \Delta_{\sigma\tau} V_{\mu\sigma}^* V_{\nu\tau} V_{r\sigma} V_{s\tau}^* \\
 \frac{\partial \langle i | \hat{h} | j \rangle}{\partial \Omega_p} &= \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial \langle \alpha | \hat{h} | \beta \rangle}{\partial \Omega_p} \tilde{C}_{\alpha i}^* \tilde{C}_{\beta j} \\
 &\quad - \sum_{\mu\nu} \frac{\partial \langle \mu | \nu \rangle}{\partial \Omega_p} \sum_{\sigma\tau} \Delta_{\sigma\tau} V_{\mu\sigma}^* V_{\nu\tau} \sum_{\alpha\beta} \langle \alpha | \hat{h} | \beta \rangle \sum_r (V_{r\sigma} V_{\alpha\tau}^* C_{ri}^* \tilde{C}_{\beta j} + V_{\beta\sigma} V_{r\tau}^* \tilde{C}_{\alpha i}^* C_{rj}) \\
 &= \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial \langle \alpha | \hat{h} | \beta \rangle}{\partial \Omega_p} \tilde{C}_{\alpha i}^* \tilde{C}_{\beta j} \\
 &\quad - \sum_{\mu\nu} \frac{\partial \langle \mu | \nu \rangle}{\partial \Omega_p} \sum_{\sigma\tau} \Delta_{\sigma\tau} V_{\mu\sigma}^* V_{\nu\tau} \sum_{\alpha\beta} \langle \alpha | \hat{h} | \beta \rangle \\
 &\quad \times \left\{ \sum_r (V_{r\sigma} C_{ri}^*) V_{\alpha\tau}^* \tilde{C}_{\beta j} + \sum_r (V_{r\tau}^* C_{rj}) V_{\beta\sigma} \tilde{C}_{\alpha i}^* \right\} \\
 Y_{ij} &= \sum_r V_{r\tau}^* C_{rj} \text{ とおけば} \\
 \frac{\partial \langle i | \hat{h} | j \rangle}{\partial \Omega_i} &= \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial \langle \alpha | \hat{h} | \beta \rangle}{\partial \Omega_p} \tilde{C}_{\alpha i}^* \tilde{C}_{\beta j} \\
 &\quad - \sum_{\mu\nu} \frac{\partial \langle \mu | \nu \rangle}{\partial \Omega_p} \sum_{\sigma\tau} \Delta_{\sigma\tau} V_{\mu\sigma}^* V_{\nu\tau} Y_{\sigma i}^* \left(\sum_{\alpha\beta} \langle \alpha | \hat{h} | \beta \rangle \sum_{\alpha\beta} \langle \alpha | \hat{h} | \beta \rangle V_{\alpha\tau}^* \tilde{C}_{\beta j} \right) \\
 &\quad + Y_{\tau j} \left(\sum_{\alpha\beta} V_{\beta\sigma} \tilde{C}_{\alpha i}^* \right) \\
 &= \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial \langle \alpha | \hat{h} | \beta \rangle}{\partial \Omega_p} \tilde{C}_{\alpha i}^* \tilde{C}_{\beta j} \\
 &\quad - \sum_{\sigma\tau} \Delta_{\sigma\tau} \left(\sum_{\alpha\beta} \frac{\partial \langle \alpha | \beta \rangle}{\partial \Omega_p} V_{\alpha\sigma}^* V_{\beta\tau} \right) (Y_{\sigma i}^* \langle \tau | \hat{h} | j \rangle + Y_{\tau j} \langle i | \hat{h} | \sigma \rangle) \\
 &= \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial \langle \alpha | \hat{h} | \beta \rangle}{\partial \Omega_p} \tilde{C}_{\alpha i}^* \tilde{C}_{\beta j}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - \sum_{\sigma\tau} \Delta_{\sigma\tau} \left(\sum_{\alpha\beta} \frac{\partial \langle \alpha | \beta \rangle}{\partial \Omega_p} V_{\alpha\sigma}^* V_{\beta\tau} \right) (Y_{\sigma i}^* \langle \tau | \hat{h} | j \rangle + Y_{\tau i} \langle \sigma | \hat{h} | i \rangle^*) \\
 \frac{\partial \langle i | \hat{h} | j \rangle}{\partial \Omega_p} &= \frac{\partial \langle \alpha | \hat{h} | \beta \rangle}{\partial \Omega_p} \tilde{C}_{\alpha i} \tilde{C}_{\beta j} \\
 & - \sum_{\sigma\tau} \Delta_{\sigma\tau} \left(\sum_{\alpha\beta} \frac{\partial \langle \alpha | \beta \rangle}{\partial \Omega_p} V_{\alpha\sigma} V_{\beta\tau} \right) (Y_{\sigma i} \langle \tau | \hat{h} | j \rangle + Y_{\tau i} \langle \sigma | \hat{h} | i \rangle) \\
 \frac{\partial}{\partial \Omega_p} \langle r | \hat{A} | s \rangle &= \left\langle \frac{\partial r}{\partial \Omega_p} \middle| \hat{A} | s \right\rangle \equiv \langle p' | \hat{A} | s \rangle \delta_{pr} \\
 \frac{\partial}{\partial \Omega_p} \langle r | \hat{A} | s \rangle &= \left\langle r \middle| \hat{A} \frac{\partial s}{\partial \Omega_p} \right\rangle \equiv \langle r | \hat{A} | p' \rangle \delta_{sp} \\
 \frac{\partial \langle i | \hat{h} | j \rangle}{\partial \Omega_p} &= \sum_{\beta} \langle p' | \hat{h} | \beta \rangle \tilde{C}_{p i} \tilde{C}_{\beta j} \\
 & - \sum_{\sigma\tau} \Delta_{\sigma\tau} \left(\sum_{\beta} \beta \langle p' | \beta \rangle V_{p\sigma} V_{\beta\tau} \right) (Y_{\sigma i} \langle \tau | \hat{h} | j \rangle + Y_{\tau i} \langle \sigma | \hat{h} | i \rangle) \\
 &= \langle p' | \hat{h} | j \rangle \tilde{C}_{p i} - \sum_{\sigma\tau} \Delta_{\sigma\tau} \langle p' | \tau \rangle V_{p\sigma} (Y_{\sigma i} \langle \tau | \hat{h} | j \rangle + Y_{\tau i} \langle \sigma | \hat{h} | i \rangle) \\
 \frac{\partial \langle i | \hat{h} | j \rangle}{\partial \Omega_p} &= \sum_{\alpha} \langle \alpha | \hat{h} | p' \rangle \tilde{C}_{\alpha i} \tilde{C}_{p j} \\
 & - \sum_{\sigma\tau} \Delta_{\sigma\tau} \left(\sum_{\alpha} \langle \alpha | p' \rangle V_{\alpha\sigma} V_{p\tau} \right) (Y_{\sigma i} \langle \tau | \hat{h} | j \rangle + Y_{\tau i} \langle \sigma | \hat{h} | i \rangle) \\
 &= \langle i | \hat{h} | p' \rangle \tilde{C}_{p j} - \sum_{\sigma\tau} \Delta_{\sigma\tau} \langle \sigma | p' \rangle V_{p\tau} (Y_{\sigma i} \langle \tau | \hat{h} | j \rangle + Y_{\tau i} \langle \sigma | \hat{h} | i \rangle) \\
 &= \langle p' | \hat{h} | i \rangle \tilde{C}_{p i} - \sum_{\sigma\tau} \Delta_{\sigma\tau} \langle p' | \sigma \rangle V_{p\tau} (Y_{\sigma i} \langle \tau | \hat{h} | j \rangle + Y_{\tau i} \langle \sigma | \hat{h} | i \rangle) \\
 \frac{\partial \langle i | \hat{h} | j \rangle}{\partial \Omega_p} &= (\langle p' | \hat{h} | j \rangle \tilde{C}_{p i} + \langle p' | \hat{h} | i \rangle \tilde{C}_{p j}) \\
 & - \sum_{\sigma\tau} \Delta_{\sigma\tau} (\langle p' | \tau \rangle V_{p\sigma} + \langle p' | \sigma \rangle V_{p\tau}) (Y_{\sigma i} \langle \tau | \hat{h} | j \rangle + Y_{\tau i} \langle \sigma | \hat{h} | i \rangle) \\
 \frac{\partial \langle i | \hat{h} | j \rangle}{\partial \Omega_p} &= (\langle p' | \hat{h} | j \rangle \tilde{C}_{p i} + \langle p' | \hat{h} | i \rangle \tilde{C}_{p j}) \\
 & - \sum_{\sigma\tau} \Delta_{\sigma\tau} (\langle p' | \tau \rangle V_{p\sigma} + \langle p' | \sigma \rangle V_{p\tau}) (\langle \tau | \hat{h} | j \rangle Y_{\sigma i} + \langle \sigma | \hat{h} | i \rangle Y_{\tau i})
 \end{aligned}$$

4.1.2 二電子積分

$$\frac{\partial \langle ij | kl \rangle}{\partial \Omega_p} = \frac{\partial}{\partial \Omega_p} \langle \rho_{ij}(1) | \rho_{kl}(2) \rangle = \left\langle \frac{\partial \rho_{ij}}{\partial \Omega_p} \middle| kl \right\rangle + \left\langle \rho_{ij} \middle| \frac{\partial \rho_{kl}}{\partial \Omega_p} \right\rangle$$

完全変分形分子軌道法プログラム GAMERA におけるエネルギーの微分表式

$$= \left\langle \frac{\partial \rho_{ij}}{\partial \Omega_p} \middle| kl \right\rangle + \left\langle \frac{\partial \rho_{kl}}{\partial \Omega_p} \middle| ij \right\rangle$$

$$\langle \sigma j | kl \rangle = \sum_{\alpha} \langle \alpha j | kl \rangle V_{\alpha\sigma}^*$$

$$\langle \tau j | kl \rangle = \sum_{\alpha} \langle \alpha j | kl \rangle V_{\alpha\tau}^*$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle ij | kl \rangle}{\partial \Omega_p} = & \sum_{\alpha\beta} \left\{ \left\langle \frac{\partial \rho_{\alpha\beta}}{\partial \Omega_p} \middle| kl \right\rangle \tilde{C}_{\alpha i}^* \tilde{C}_{\beta j} + \left\langle \frac{\partial \rho_{\alpha\beta}}{\partial \Omega_p} \middle| ij \right\rangle \tilde{C}_{\alpha k}^* \tilde{C}_{\beta l} \right\} \\ & - \sum_{\sigma\tau} \Delta_{\sigma\tau} \left[\left\{ \sum_{\alpha\beta} \left(\frac{\partial \langle \alpha | \beta \rangle}{\partial \Omega_p} \right) V_{\alpha\sigma}^* V_{\beta\tau} \right\} \{ \langle \tau j | kl \rangle Y_{\sigma i}^* \right. \\ & \left. + \langle \sigma i | kl \rangle Y_{\tau j} + \langle \tau l | ij \rangle Y_{\sigma k} + \langle \sigma k | ij \rangle Y_{\tau l} \} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle ij | kl \rangle}{\partial \bar{\Omega}_p} = & \{ \langle p' j | kl \rangle \tilde{C}_{p i} + \langle p' l | ij \rangle \tilde{C}_{p k} \} \\ & - \sum_{\sigma\tau} \Delta_{\sigma\tau} \{ \langle p' \tau \rangle V_{p'\sigma} \} \{ \langle \tau j | kl \rangle Y_{\sigma i} + \langle \sigma i | kl \rangle Y_{\tau j} + \langle \tau l | ij \rangle Y_{\sigma k} + \langle \sigma k | ij \rangle Y_{\tau l} \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle ij | kl \rangle}{\partial \Omega_p} = & \{ \langle p' i | kl \rangle \tilde{C}_{p j} + \langle p' k | ij \rangle \tilde{C}_{p l} \} \\ & - \sum_{\sigma\tau} \Delta_{\sigma\tau} \{ \langle p' \sigma \rangle V_{p'\tau} \} \{ \langle \tau j | kl \rangle Y_{\sigma i} + \langle \sigma i | kl \rangle Y_{\tau j} + \langle \tau l | ij \rangle Y_{\sigma k} + \langle \sigma k | ij \rangle Y_{\tau l} \} \end{aligned}$$

$\bar{\Omega}_p, \Omega_p$ の区別がない場合

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle ij | kl \rangle}{\partial \Omega_p} = & \{ \langle p' j | kl \rangle \tilde{C}_{p i} + \langle p' i | kl \rangle \tilde{C}_{p j} + \langle p' l | ij \rangle \tilde{C}_{p k} + \langle p' k | ij \rangle \tilde{C}_{p l} \} \\ & - \sum_{\sigma\tau} \Delta_{\sigma\tau} (\langle p' \tau \rangle V_{p'\sigma} \langle p' \sigma \rangle V_{p'\tau}) \{ \langle \tau j | kl \rangle Y_{\sigma i} + \langle \sigma i | kl \rangle Y_{\tau j} + \langle \tau l | ij \rangle Y_{\sigma k} + \langle \sigma k | ij \rangle Y_{\tau l} \} \end{aligned}$$

4.2 直交化 basis の微分表式¹¹⁾

$$\tilde{\chi} = \chi S^{-1/2}$$

$$\frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial \Omega_p} = \left(\frac{\partial \chi}{\partial \Omega_p} \right) S^{-1/2} + \chi \left(\frac{\partial S}{\partial \Omega_p} \right) S^{-1/2} + \chi \left(\frac{\partial S^{-1/2}}{\partial \Omega_p} \right)$$

$S^{-1/2} S = S^{1/2}$ の両辺を微分すれば,

$$\left(\frac{\partial S^{-1/2}}{\partial \Omega_p} \right) S + S^{-1/2} \left(\frac{\partial S}{\partial \Omega_p} \right) = \left(\frac{\partial S^{1/2}}{\partial \Omega_p} \right)$$

$S^{-1/2} S^{1/2} = I$ の両辺を微分

$$\left(\frac{\partial S^{-1/2}}{\partial \Omega_p}\right) S^{1/2} + S^{-1/2} \left(\frac{\partial S^{-1/2}}{\partial \Omega_p}\right) = 0$$

$$\left(\frac{\partial S^{1/2}}{\partial \Omega_p}\right) = -S^{1/2} \left(\frac{\partial S^{-1/2}}{\partial \Omega_p}\right) + S^{1/2}$$

$$\left(\frac{\partial S^{-1/2}}{\partial \Omega_p}\right) S + S^{-1/2} \left(\frac{\partial S}{\partial \Omega_p}\right) = -S^{1/2} \left(\frac{\partial S^{-1/2}}{\partial \Omega_p}\right) S^{1/2}$$

$$\left(\frac{\partial S^{-1/2}}{\partial \Omega_p}\right) S^{1/2} + S^{1/2} \left(\frac{\partial S^{-1/2}}{\partial \Omega_p}\right) = -S^{-1/2} \left(\frac{\partial S}{\partial \Omega_p}\right) S^{-1/2}$$

一方, $V^\dagger S V = D$ より

$$S^{1/2} = V D^{1/2} V^\dagger$$

$$S^{-1/2} = V D^{-1/2} V^\dagger$$

$$\left(\frac{\partial S^{-1/2}}{\partial \Omega_p}\right) V D^{1/2} V^\dagger + V D^{1/2} V^\dagger \left(\frac{\partial S^{-1/2}}{\partial \Omega_p}\right) = -S^{-1/2} \left(\frac{\partial S^{-1/2}}{\partial \Omega_p}\right) S^{-1/2}$$

$$V^\dagger \left(\frac{\partial S^{-1/2}}{\partial \Omega_p}\right) V D^{1/2} + D^{1/2} V^\dagger \left(\frac{\partial S^{-1/2}}{\partial \Omega_p}\right) V = -V^\dagger S^{-1/2} \left(\frac{\partial S^{-1/2}}{\partial \Omega_p}\right) S^{-1/2} V$$

両式の ij 成分は

$$\left\{ V^\dagger \left(\frac{\partial S^{-1/2}}{\partial \Omega_p}\right) V \right\}_{ij} \{D^{1/2}\}_{ij} + D^{1/2}_{ii} \left\{ V^\dagger \left(\frac{\partial S^{-1/2}}{\partial \Omega_p}\right) V \right\}_{ij} = - \left\{ V^\dagger S^{-1/2} \left(\frac{\partial S}{\partial \Omega_p}\right) S^{-1/2} V \right\}_{ij}$$

$$\left\{ V^\dagger \left(\frac{\partial S^{-1/2}}{\partial \Omega_p}\right) V \right\}_{ij} = - \frac{1}{d_i^{1/2} + d_j^{1/2}} \left\{ V^\dagger S^{-1/2} \left(\frac{\partial S}{\partial \Omega_p}\right) S^{-1/2} V \right\}_{ij}$$

$$= \frac{1}{d_i^{1/2} + d_j^{1/2}} \left\{ D^{-1/2} V^\dagger \left(\frac{\partial S}{\partial \Omega_p}\right) V D^{-1/2} \right\}_{ij}$$

$$= - \frac{d_i^{-1/2} d_j^{-1/2}}{d_i^{1/2} + d_j^{1/2}} \left\{ V^\dagger \left(\frac{\partial S}{\partial \Omega_p}\right) V \right\}_{ij}$$

$$M_{ij,p}^{(1)} = - \frac{d_i^{-1/2} d_j^{-1/2}}{d_i^{1/2} + d_j^{1/2}} \left\{ V^\dagger \left(\frac{\partial S}{\partial \Omega_p}\right) V \right\}_{ij} \text{ とおけば,}$$

$$\left(\frac{\partial S^{-1/2}}{\partial \Omega_p}\right) = V M_p^{(1)} V^\dagger$$

$$(M_p^{(1)})_{\sigma\tau} = - \frac{d_\sigma^{-1/2} d_\tau^{-1/2}}{d_\sigma^{1/2} + d_\tau^{1/2}} \sum_{\mu\nu} V_{\mu\nu}^\dagger \left(\frac{\partial \langle \mu | \nu \rangle}{\partial \Omega_p}\right) V_{\nu\tau}$$

$$\left(\frac{\partial S^{-1/2}}{\partial \Omega_p}\right)_{rs} = (V M_p^{(1)} V^\dagger)_{rs} = \sum_{\sigma\tau} V_{r\sigma} (M_p^{(1)})_{\sigma\tau} V_{s\tau}^\dagger$$

完全変分形分子軌道法プログラム GAMERA におけるエネルギーの微分表式

$$\begin{aligned}
 &= - \sum_{\mu\nu} \left(\frac{\partial \langle \mu | \nu \rangle}{\partial \Omega_p} \right) \sum_{\sigma\tau} \frac{d_{\sigma}^{-1/2} d_{\tau}^{-1/2}}{d_{\sigma}^{1/2} + d_{\tau}^{1/2}} V_{\mu\sigma}^{\dagger} V_{\nu\tau} V_{\tau\sigma} V_{\sigma\tau}^{\dagger} \\
 \Delta_{\sigma\tau} &= \frac{d_{\sigma}^{-1/2} d_{\tau}^{-1/2}}{d_{\sigma}^{1/2} + d_{\tau}^{1/2}} \text{ と置けば,} \\
 &= \sum_{\mu\nu} \left(\frac{\partial \langle \mu | \nu \rangle}{\partial \Omega_p} \right) \sum_{\sigma\tau} \Delta_{\sigma\tau} V_{\mu\sigma}^{\dagger} V_{\nu\tau} V_{\tau\sigma} V_{\sigma\tau}^{\dagger}
 \end{aligned}$$

5 Appendix 2 : GTF 分子積分表式¹²⁾

以下の 2 つの Gauss 型関数を考える。

$$\begin{cases} \chi(A, \alpha_A, l_A, m_A, n_A) = x_A^{l_A} y_A^{m_A} z_A^{n_A} \exp(-\alpha_A r_A^2) \\ \chi(B, \alpha_B, l_B, m_B, n_B) = x_B^{l_B} y_B^{m_B} z_B^{n_B} \exp(-\alpha_B r_B^2) \end{cases}$$

上記の Gauss 型関数の積を考える。但し、この時ただ単に積を取ったのでは 2 中心の積分になってしまう。これを 1 中心の形に直したい。今、次の式を考える。

$$\vec{P} = \frac{\alpha_A \vec{A} + \alpha_B \vec{B}}{\alpha_A + \alpha_B}$$

これより、各点 A, B を中心としている表記になっている関数の形を点 P を中心とする形に変更する。

$$\begin{aligned} \vec{r}_A &= \vec{r} - \vec{A} = (\vec{r} - \vec{P}) + (\vec{P} - \vec{A}) = \vec{r}_P + \vec{AP} \\ \vec{r}_B &= \vec{r} - \vec{B} = (\vec{r} - \vec{P}) + (\vec{P} - \vec{B}) = \vec{r}_P + \vec{BP} \end{aligned}$$

但し、

$$\vec{r}_P = (x_P, y_P, z_P)$$

として、全て \vec{r}_P で書き表す。さて今、後々のために次の式変形を行う。

$$\begin{aligned} x_A^{l_A} \cdot x_B^{l_B} &= (x_P + \vec{AP}_x)^{l_A} \cdot (x_P + \vec{BP}_x)^{l_B} \\ &= \left(\sum_{k_1=0}^{l_A} l_A C_{k_1} x_P^{k_1} \vec{AP}_x^{l_A-k_1} \right) \cdot \left(\sum_{k_2=0}^{l_B} l_B C_{k_2} x_P^{k_2} \vec{BP}_x^{l_B-k_2} \right) \\ &= \sum_{k_1=0}^{l_A} \sum_{k_2=0}^{l_B} l_A C_{k_1} l_B C_{k_2} \vec{AP}_x^{l_A-k_1} \vec{BP}_x^{l_B-k_2} x_P^{k_1+k_2} \\ &\quad [k_1+k_2=j \text{ と置く。} \Rightarrow k_2=j-k_1] \\ &= \sum_{j=0}^{l_A+l_B} \left(\sum_{k_1=\max(0, j-l_B)}^{\min(l_A, j)} l_A C_{k_1} l_B C_{j-k_1} \vec{AP}_x^{l_A-k_1} \vec{BP}_x^{l_B-j+k_1} \right) x_P^j \end{aligned}$$

$$\left[\begin{array}{c} k_2 = j - k_1 \\ 0 \leq k_2 = j - k_1 \leq l_B \\ 0 \leq j - k_1 \leq l_B \\ \Downarrow \\ k_1 \leq j, j - l_B \leq k_1 \\ 0 \leq k_1 \leq l_A \\ \Downarrow \\ \max(0, j - l_B) \leq k_1 \leq \min(l_A, j) \end{array} \right]$$

$$= \sum_{j=0}^{l_A + l_B} f_j(l_A, l_B, \overrightarrow{AP_x}, \overrightarrow{BP_x}) x_P^j$$

$$f_j(l_A, l_B, \overrightarrow{AP_x}, \overrightarrow{BP_x}) = \sum_{k=\max(0, j-l_B)}^{\min(l_A, j)} C_{k, l_B} C_{j-k, l_A} \overrightarrow{AP_x}^{l_A-k} \overrightarrow{BP_x}^{l_B+j-k}$$

これを用いて今後の式変形を行う。

5.1 Overlap Integral

ここでは Overlap Integral の表式を求める。

$$\int \chi(\alpha_A, l_A, m_A, n_A) \cdot \chi(\alpha_B, l_B, m_B, n_B) dr$$

$$= \sum_{i=0}^{l_A+l_B} \sum_{j=0}^{m_A+m_B} \sum_{k=0}^{n_A+n_B} f_j(l_A, l_B, \overrightarrow{AP_x}, \overrightarrow{BP_x}) \cdot f_j(m_A, m_B, \overrightarrow{AP_y}, \overrightarrow{BP_y})$$

$$\times f_k(n_A, n_B, \overrightarrow{AP_z}, \overrightarrow{BP_z}) \cdot \int x_P^i y_P^j z_P^k \exp(-\alpha_A r_A^2 - \alpha_B r_B^2) dr$$

ここで下線の部分の () の中身に注目して

$$\left[\begin{array}{l} \alpha_A r_A^2 + \alpha_B r_B^2 = \alpha_A (\overrightarrow{r_P}^2 + 2 \overrightarrow{r_P} \cdot \overrightarrow{AP} + \overrightarrow{AP}^2) + \alpha_B (\overrightarrow{r_P}^2 + 2 \overrightarrow{r_P} \cdot \overrightarrow{BP} + \overrightarrow{BP}^2) \\ = (\alpha_A + \alpha_B) \overrightarrow{r_P}^2 + 2 \overrightarrow{r_P} \cdot (\alpha_A \overrightarrow{AP} + \alpha_B \overrightarrow{BP}) + \alpha_A \overrightarrow{AP}^2 + \alpha_B \overrightarrow{BP}^2 \\ \text{ここで} \\ \overrightarrow{AP} = \overrightarrow{P} - \overrightarrow{A} = \frac{\alpha_A \overrightarrow{A} + \alpha_B \overrightarrow{B}}{\alpha_A + \alpha_B} - \overrightarrow{A} \\ = \frac{\alpha_A \overrightarrow{A} + \alpha_B \overrightarrow{B} - \alpha_A \overrightarrow{A} - \alpha_B \overrightarrow{A}}{\alpha_A + \alpha_B} = \frac{\alpha_B (\overrightarrow{B} - \overrightarrow{A})}{\alpha_A + \alpha_B} \\ = \frac{\alpha_B}{\alpha_A + \alpha_B} \overrightarrow{AB} \end{array} \right]$$

$$\text{同様に } \overrightarrow{\text{BP}} = -\frac{\alpha_A}{\alpha_A + \alpha_B} \overrightarrow{\text{AB}}$$

これを用いて

$$2\overrightarrow{r_P}(\alpha_A \overrightarrow{\text{AP}} + \alpha_B \overrightarrow{\text{BP}}) = 2\overrightarrow{r_P} \left(\frac{\alpha_A \alpha_B}{\alpha_A + \alpha_B} \overrightarrow{\text{AB}} - \frac{\alpha_B \alpha_A}{\alpha_A + \alpha_B} \overrightarrow{\text{AB}} \right) = 0$$

$$\alpha_A \overrightarrow{\text{AP}}^2 + \alpha_B \overrightarrow{\text{BP}}^2 = \frac{\alpha_A^2 \alpha_B^2}{(\alpha_A + \alpha_B)^2} \overrightarrow{\text{AB}}^2 + \frac{\alpha_B^2 \alpha_A^2}{(\alpha_A + \alpha_B)^2} \overrightarrow{\text{AB}}^2$$

$$= \frac{\alpha_A \alpha_B (\alpha_A + \alpha_B)}{(\alpha_A + \alpha_B)^2} \overrightarrow{\text{AB}}^2 = \frac{\alpha_A \alpha_B}{\alpha_A + \alpha_B} \overrightarrow{\text{AB}}^2$$

となり,

$$\exp(-\alpha_A \overrightarrow{r_A}^2 + \alpha_B \overrightarrow{r_B}^2) = \exp(-\alpha_A \alpha_B \overrightarrow{\text{AB}}^2 / \gamma) \cdot \exp(-\gamma \overrightarrow{r_P}^2)$$

ここで $\gamma = \alpha_A + \alpha_B$ である。

$$= \exp(-\alpha_A \alpha_B \overrightarrow{\text{AB}}^2 / \gamma) \sum_{ijk} f_i^x f_j^y f_k^z \int x_P^i y_P^j z_P^k \exp(-\gamma \overrightarrow{r_P}^2) d\mathbf{r}$$

$$= \exp(-\alpha_A \alpha_B \overrightarrow{\text{AB}}^2 / \gamma) \sum_{ijk} f_i^x f_j^y f_k^z \int \{x_P^i \exp(-\gamma x_P^2)\}$$

$$\times \{y_P^j \exp(-\gamma y_P^2)\} \{z_P^k \exp(-\gamma z_P^2)\} dx_P dy_P dz_P$$

ここで次式を用いる

$$\int_{-\infty}^{\infty} x_P^i \exp(-\gamma x_P^2) dx_P = \begin{pmatrix} 0 & (i=2k+1) \\ 2 \int_0^{\infty} x_P^i \exp(-\gamma x_P^2) dx_P \\ = \frac{(i-1)!!}{2^{i/2}} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma^{i+1}}} \end{pmatrix}$$

$$\left(\int_0^{\infty} x^{2n} \exp(-\alpha x^2) dx = \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2n+1}}} \right)$$

$$= \exp(-\alpha_A \alpha_B \overrightarrow{\text{AB}}^2 / \gamma) \sum_{i=0}^{\lceil l_A + l_B / 2 \rceil} f_{2i}(l_A, l_B, \overrightarrow{\text{AP}}, \overrightarrow{\text{BP}}) \frac{\pi^{1/2}}{(2\gamma)^i} (2i-1)!! \frac{1}{\gamma^{1/2}} \times \dots$$

$$= \left(\frac{\pi}{\gamma} \right)^{3/2} \exp(-\alpha_A \alpha_B \overrightarrow{\text{AB}}^2 / \gamma) \sum_{i=0}^{\lceil l_A + l_B / 2 \rceil} f_{2i}(l_A, l_B, \overrightarrow{\text{AP}}, \overrightarrow{\text{BP}}) \frac{(2i-1)!!}{(2\gamma)^i}$$

$$\times \sum_{j=0}^{\lceil m_A + m_B / 2 \rceil} f_{2j}(m_A, m_B, \overrightarrow{\text{AP}}, \overrightarrow{\text{BP}}) \frac{(2j-1)!!}{(2\gamma)^j}$$

$$\times \sum_{k=0}^{\lceil (n_A + n_B)/2 \rceil} f_{2k}(n_A, n_B, \overrightarrow{AP_z}, \overrightarrow{BP_z}) \frac{(2k-1)!!}{(2\gamma)^k}$$

5.2 Kinetic Energy Integral

Kinetic Energy Integral は以下の式で表される。

$$\int \chi_A(\alpha_A, l_A, m_A, n_A) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \chi_B(\alpha_B, l_B, m_B, n_B) dr$$

この積分の後半部分に注目する。つまり、

$$-\frac{\nabla^2}{2} \chi_B(\alpha_B, l_B, m_B, n_B) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) x_B^{l_B} y_B^{m_B} z_B^{n_B} \exp(-\alpha_B \vec{r}_B^2)$$

の部分である。この部分に注目して考えるとまず一階微分は、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} x_B^{l_B} y_B^{m_B} z_B^{n_B} \exp\{-\alpha_B(x_B^2 + y_B^2 + z_B^2)\} \\ = l_B x_B^{l_B-1} y_B^{m_B} z_B^{n_B} \exp\{-\alpha_B(x_B^2 + y_B^2 + z_B^2)\} \\ - 2\alpha_B x_B^{l_B+1} y_B^{m_B} z_B^{n_B} \exp\{-\alpha_B(x_B^2 + y_B^2 + z_B^2)\} \end{aligned}$$

となり、続けて二階微分は、

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} x_B^{l_B} y_B^{m_B} z_B^{n_B} \exp\{-\alpha_B(x_B^2 + y_B^2 + z_B^2)\} \\ = l_B(l_B-1) x_B^{l_B-2} y_B^{m_B} z_B^{n_B} \exp\{-\alpha_B(x_B^2 + y_B^2 + z_B^2)\} \\ - 2\alpha_B l_B x_B^{l_B} y_B^{m_B} z_B^{n_B} \exp\{-\alpha_B(x_B^2 + y_B^2 + z_B^2)\} \\ - 2\alpha_B(l_B+1) x_B^{l_B+2} y_B^{m_B} z_B^{n_B} \exp\{-\alpha_B(x_B^2 + y_B^2 + z_B^2)\} \\ + 4\alpha_B^2 x_B^{l_B-2} y_B^{m_B} z_B^{n_B} \exp\{-\alpha_B(x_B^2 + y_B^2 + z_B^2)\} \\ = -2\alpha_B(2l_B+1) \chi_B(\alpha_B, l_B, m_B, n_B) + 4\alpha_B^2 \chi_B(\alpha_B, l_B+2, m_B, n_B) \\ + l_B(l_B-1) \chi_B(\alpha_B, l_B-2, m_B, n_B) \end{aligned}$$

となる。よって、

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \chi_B(\alpha_B, l_B, m_B, n_B) \\ = \alpha_B(2l_B+1) \chi_B(\alpha_B, l_B, m_B, n_B) - 2\alpha_B^2 \chi_B(\alpha_B, l_B+2, m_B, n_B) - \frac{l_B(l_B-1)}{2} \chi_B(\alpha_B, l_B-2, m_B, n_B) \end{aligned}$$

である。 y, z に関しても同様にして求められる。まとめると、

$$-\frac{\nabla^2}{2} \chi_B(\alpha_B, l_B, m_B, n_B)$$

完全変分形分子軌道法プログラム GAMERA におけるエネルギーの微分表式

$$\begin{aligned}
&= \alpha_B \{2(l_B + m_B + n_B) + 3\} \chi_B(\alpha_B, l_B, m_B, n_B) \\
&\quad - 2\alpha_B^2 \{ \chi_B(\alpha_B, l_B + 2, m_B, n_B) + \chi_B(\alpha_B, l_B, m_B + 2, n_B) + \chi_B(\alpha_B, l_B, m_B, n_B + 2) \} \\
&\quad - \frac{1}{2} \{ l_B(l_B - 1) \chi_B(\alpha_B, l_B - 2, m_B, n_B) + m_B(m_B - 1) \chi_B(\alpha_B, l_B, m_B - 2, n_B) \\
&\quad + n_B(n_B - 1) \chi_B(\alpha_B, l_B, m_B, n_B - 2) \}
\end{aligned}$$

今、前節で求めた Overlap Integral を以下の様に置き上の式を書き直す。

$$S(l_B, m_B, n_B) = \langle \chi_A(\alpha_A, l_A, m_A, n_A) | \chi_B(\alpha_B, l_B, m_B, n_B) \rangle$$

これより以下のように書き表せる。

$$\begin{aligned}
&\langle \chi_A(\alpha_A, l_A, m_A, n_A) | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_B(\alpha_B, l_B, m_B, n_B) \rangle \\
&= \alpha_B \{2(l_B + m_B + n_B) + 3\} S(l_B, m_B, n_B) \\
&\quad - 2\alpha_B^2 \{ S(l_B + 2, m_B, n_B) + S(l_B, m_B + 2, n_B) + S(l_B, m_B, n_B + 2) \} \\
&\quad - \frac{1}{2} \{ l_B(l_B + 1) S(l_B - 2, m_B, n_B) + m_B(m_B - 1) S(l_B, m_B - 2, n_B) + n_B(n_B - 1) S(l_B, m_B, n_B - 2) \}
\end{aligned}$$

5.3 Nuclear Attraction Integral

Nuclear Attraction Integral は以下の式で表される。

$$\begin{aligned}
\text{NAI} &= \int \chi(A, \alpha_A, l_A, m_A, n_A) \frac{1}{r_C} \chi(B, \alpha_B, l_B, m_B, n_B) dr \\
&= \int \exp(-\alpha_A \alpha_B \overrightarrow{AB}^2 / \gamma) \sum_{ijk} f_i(l_A, l_B, \overrightarrow{AP}_x, \overrightarrow{BP}_x) f_j(m_A, m_B, \overrightarrow{AP}_y, \overrightarrow{BP}_y) \\
&\quad \times f_k(n_A, n_B, \overrightarrow{AP}_z, \overrightarrow{BP}_z) \frac{1}{r_C} x_P^i y_P^j z_P^k \exp(-\gamma r_P^2) dr \\
&\quad \left[\begin{aligned} &\frac{1}{r_C} = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{dk'}{k'^2} e^{ik' \cdot \overrightarrow{r_C}} = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{dk'}{k'^2} e^{ik' \cdot \overrightarrow{CP}} \cdot e^{ik' \cdot \overrightarrow{r_C}} \\ &\text{ここで } \overrightarrow{r_C} = \overrightarrow{r} - \overrightarrow{C} = (\overrightarrow{r} - \overrightarrow{P}) + (\overrightarrow{P} - \overrightarrow{C}) = \overrightarrow{r_P} + \overrightarrow{CP} \\ &\text{の関係を用いた} \end{aligned} \right]
\end{aligned}$$

今、後半の部分に注目して式を変形する。

$$\begin{aligned}
&\int \frac{1}{r_C} x_P^i y_P^j z_P^k \exp(-\gamma r_P^2) dr_P \\
&= \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{dk'}{k'^2} e^{ik' \cdot \overrightarrow{CP}} \int x_P^i y_P^j z_P^k \exp(-\gamma r_P^2) e^{ik' \cdot \overrightarrow{r_P}} dr_P
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{dk'}{k'^2} e^{ik' \cdot \text{CP}} \int_{-\infty}^{\infty} dx_P e^{ik'_x x_P} e^{-\gamma x_P} \int_{-\infty}^{\infty} dy_P e^{ik'_y y_P} e^{-\gamma y_P} \\
 &\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} dz_P e^{ik'_z z_P} e^{-\gamma z_P} \\
 &\quad \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{ix_P x^n} \exp(-ax^2) dx = i^n \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{2\sqrt{a}}\right)^n H_n\left(\frac{y}{2\sqrt{a}}\right) \exp\left(-\frac{y^2}{4a}\right) \right] \\
 &\quad \text{ここで, } H_n \text{ は} \\
 &\quad H_n(z) = (-1)^n \exp(z^2) \frac{d^n}{dz^n} \exp(-z^2) \\
 &\quad = n! \sum_{i=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} \frac{(-1)^i (2z)^{n-2i}}{i! (n-2i)!} \\
 &\quad \text{(Hermitian function) である。} \\
 &= \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{dk'}{k'^2} e^{ik' \cdot \text{CP}} \cdot i^i \left(\frac{\pi}{\gamma}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{2\sqrt{\gamma}}\right)^i H_i\left(\frac{k'_x}{2\sqrt{\gamma}}\right) \exp\left(-\frac{k'^2_x}{4\gamma}\right) \\
 &\quad \times x^j \left(\frac{\pi}{\gamma}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{2\sqrt{\gamma}}\right)^j H_j\left(\frac{k'_y}{2\sqrt{\gamma}}\right) \exp\left(-\frac{k'^2_y}{4\gamma}\right) \\
 &\quad \times i^k \left(\frac{\pi}{\gamma}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{2\sqrt{\gamma}}\right)^k H_k\left(\frac{k'_z}{2\sqrt{\gamma}}\right) \exp\left(-\frac{k'^2_z}{4\gamma}\right) \\
 &= \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{dk'}{k'^2} e^{ik' \cdot \text{CP}} i^{i+j+k} \left(\frac{\pi}{\gamma}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{2\sqrt{\gamma}}\right)^{i+j+k} \exp\left(-\frac{k'^2}{4\gamma}\right) H_i\left(\frac{k'_x}{2\sqrt{\gamma}}\right) \\
 &\quad \times H_j\left(\frac{k'_y}{2\sqrt{\gamma}}\right) H_k\left(\frac{k'_z}{2\sqrt{\gamma}}\right) \\
 &= \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{dk'}{k'^2} e^{ik' \cdot \text{CP}} i^{i+j+k} \left(\frac{\pi}{\gamma}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{2\sqrt{\gamma}}\right)^{i+j+k} \exp\left(-\frac{k'^2}{4\gamma}\right) H_i\left(\frac{k'_x}{2\sqrt{\gamma}}\right) \\
 &\quad \times H_j\left(\frac{k'_y}{2\sqrt{\gamma}}\right) H_k\left(\frac{k'_z}{2\sqrt{\gamma}}\right) \\
 &= \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{dk'}{k'^2} e^{ik' \cdot \text{CP}} i^{i+j+k} \left(\frac{\pi}{\gamma}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{2\sqrt{\gamma}}\right)^{i+j+k} \exp\left(-\frac{k'^2}{4\gamma}\right) H_i\left(\frac{k'_x}{2\sqrt{\gamma}}\right) \\
 &\quad \times H_j\left(\frac{k'_y}{2\sqrt{\gamma}}\right) H_k\left(\frac{k'_z}{2\sqrt{\gamma}}\right) \\
 &= \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{dk'}{k'^2} e^{ik' \cdot \text{CP}} i^{i+j+k} \left(\frac{\pi}{\gamma}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{2\sqrt{\gamma}}\right)^{i+j+k} \exp\left(-\frac{k'^2}{4\gamma}\right) i! \sum_{r=0}^{\lfloor i/2 \rfloor} \frac{(-1)^r \left(\frac{k'_x}{\sqrt{\gamma}}\right)^{i-2r}}{r! (i-2r)!} \\
 &\quad \times j! \sum_{s=0}^{\lfloor j/2 \rfloor} \frac{(-1)^s \left(\frac{k'_y}{\sqrt{\gamma}}\right)^{j-2s}}{s! (j-2s)!} \cdot k! \sum_{t=0}^{\lfloor k/2 \rfloor} \frac{(-1)^t \left(\frac{k'_z}{\sqrt{\gamma}}\right)^{k-2t}}{t! (k-2t)!}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{\pi}{\gamma} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{2\sqrt{\gamma}} \right)^{i+j-k} i!j!k! \int \frac{dk'}{k'^2} e^{ik' \cdot \mathbf{CP}} \exp \left(-\frac{k'^2}{4\gamma} \right) \\
 &\quad \times \sum_{r=0}^{\lceil i/2 \rceil} \sum_{s=0}^{\lceil j/2 \rceil} \sum_{t=0}^{\lceil k/2 \rceil} \frac{(-1)^{r+s+t} \left(\frac{1}{\sqrt{\gamma}} \right)^{i+j-k-2r-2s-2t} k_x'^{r-2r} k_y'^{s-2s} k_z'^{t-2t}}{(i-2r)!(j-2s)!(k-2t)!} \\
 &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{\pi}{\gamma} \right)^{3/2} \left(\frac{i}{2\gamma} \right)^{i+j-k} \sum_{r=0}^{\lceil i/2 \rceil} \sum_{s=0}^{\lceil j/2 \rceil} \sum_{t=0}^{\lceil k/2 \rceil} \frac{(-\gamma)^{r+s+t} i!j!k!}{r!(i-2r)!s!(j-2s)!t!(k-2t)!} \\
 &\quad \times \int \frac{dk'}{k'^2} e^{ik' \cdot \mathbf{CP}} k_x'^{r-2r} k_y'^{s-2s} k_z'^{t-2t} \exp \left(-\frac{k'^2}{4\gamma} \right) \\
 &\quad \left[\begin{array}{l} \text{ここで,} \\ \exp(-\delta k^2) = 2\delta k^2 \int_0^1 S^{-3} \exp \left(-\frac{\delta}{S^2} k^2 \right) dS \\ \text{を利用する。} \quad \delta \Rightarrow \frac{1}{4\gamma} \end{array} \right] \\
 &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{\pi}{\gamma} \right)^{3/2} \left(\frac{i}{2\gamma} \right)^{i+j-k} \sum_{r=0}^{\lceil i/2 \rceil} \sum_{s=0}^{\lceil j/2 \rceil} \sum_{t=0}^{\lceil k/2 \rceil} \frac{(-\gamma)^{r+s+t} i!j!k!}{r!(i-2r)!s!(j-2s)!t!(k-2t)!} \\
 &\quad \times \int dk' e^{ik' \cdot \mathbf{CP}} k_x'^{r-2r} k_y'^{s-2s} k_z'^{t-2t} \frac{1}{2\gamma} \int_0^1 S^{-3} \exp \left(-\frac{k'^2}{4\gamma S^2} \right) dS \\
 &= \frac{1}{2\pi^2} \frac{\pi^{3/2}}{2\gamma^{5/2}} \left(\frac{i}{2\gamma} \right)^{i+j-k} \sum_{r=0}^{\lceil i/2 \rceil} \sum_{s=0}^{\lceil j/2 \rceil} \sum_{t=0}^{\lceil k/2 \rceil} \frac{(-\gamma)^{r+s+t} i!j!k!}{r!(i-2r)!s!(j-2s)!t!(k-2t)!} \\
 &\quad \times \int_0^1 dS S^{-3} \int dk' e^{ik' \cdot \mathbf{CP}} k_x'^{r-2r} k_y'^{s-2s} k_z'^{t-2t} \exp \left(-\frac{1}{4\gamma S^2} k'^2 \right) \\
 &\quad \left[\begin{array}{l} \text{ここで, 以下を用いる。} \\ \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx} k^n \exp \left(-\frac{1}{4\gamma S^2} k^2 \right) \\ = i^n (\pi 4\gamma S^2)^{1/2} \left(\frac{\sqrt{4\gamma S^2}}{2} \right)^n H_n \left(\frac{\sqrt{4\gamma S^2} x}{2} \right) \exp \left(-\frac{4\gamma S^2}{4} x^2 \right) \\ = i^n 2S (\pi \gamma)^{1/2} (\sqrt{\gamma} S)^n H_n(\sqrt{\gamma} S x) \exp(-\gamma S^2 x^2) \end{array} \right] \\
 &= \frac{1}{2\pi^2} \frac{\pi^{3/2}}{2\gamma^{5/2}} \left(\frac{-1}{2\gamma} \right)^{i+j-k} \{2(\pi \gamma)^{1/2}\}^3 (\sqrt{\gamma})^{i+j-k} \sum_{r=0}^{\lceil i/2 \rceil} \sum_{s=0}^{\lceil j/2 \rceil} \sum_{t=0}^{\lceil k/2 \rceil} \frac{(-\gamma)^{r+s+t} i!j!k! (-1)^{r+s+t}}{r!(i-2r)!s!(j-2s)!t!(k-2t)!}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \times \gamma^{-r-s-t} \int_0^1 dS H_{i-2r}(\sqrt{\gamma} S \overrightarrow{\text{CP}}_x) H_{j-2s}(\sqrt{\gamma} S \overrightarrow{\text{CP}}_y) H_{k-2t}(\sqrt{\gamma} S \overrightarrow{\text{CP}}_z) \\
 & \times \exp(-\gamma S^2 \overrightarrow{\text{CP}}^2) S^{i+j+k-2r-2s-2t} \\
 & \left[\begin{array}{l} \text{ここで再び} \\ H_n(\sqrt{\gamma} Sx) = n! \sum_{u=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} \frac{(-1)^n (2\sqrt{\gamma} Sx)^{n-2u}}{u! (n-2u)!} \\ \text{を用いる。} \end{array} \right] \\
 & = \int_0^1 dS \frac{2\pi}{\gamma} \left(-\frac{1}{2}\right)^i \gamma^{-i/2} \sum_{r=0}^{\lfloor i/2 \rfloor} \frac{i! (i-2r)!}{r! (i-2r)!} \sum_{u=0}^{\lfloor i-2r/2 \rfloor} \frac{(-1)^u (2\sqrt{\gamma} S \overrightarrow{\text{CP}}_x)^{i-2r-2u}}{u! (i-2r-2u)!} \\
 & \quad \times \left(-\frac{1}{2}\right)^j \gamma^{-j/2} \sum_{s=0}^{\lfloor j/2 \rfloor} \frac{j! (j-2s)!}{s! (j-2s)!} \sum_{v=0}^{\lfloor j-2s/2 \rfloor} \frac{(-1)^v (2\sqrt{\gamma} S \overrightarrow{\text{CP}}_y)^{j-2s-2v}}{v! (j-2s-2v)!} \\
 & \quad \times \left(-\frac{1}{2}\right)^k \gamma^{-k/2} \sum_{t=0}^{\lfloor k/2 \rfloor} \frac{k! (k-2t)!}{t! (k-2t)!} \sum_{w=0}^{\lfloor k-2t/2 \rfloor} \frac{(-1)^w (2\sqrt{\gamma} S \overrightarrow{\text{CP}}_z)^{k-2t-2w}}{w! (k-2t-2w)!} \\
 & \quad \times \exp(-\gamma S^2 \overrightarrow{\text{CP}}^2) S^{i+j+k-2r-2s-2t} \\
 & = \frac{2\pi}{\gamma} (-1)^i \sum_{r=0}^{\lfloor i/2 \rfloor} \frac{i!}{r!} \sum_{u=0}^{\lfloor i-2r/2 \rfloor} \frac{(-1)^u (1/4\gamma)^{r+u} \overrightarrow{\text{CP}}_x^{i-2r-2u}}{u! (i-2r-2u)!} \\
 & \quad \times (-1)^j \sum_{s=0}^{\lfloor j/2 \rfloor} \frac{j!}{s!} \sum_{v=0}^{\lfloor j-2s/2 \rfloor} \frac{(-1)^v (1/4\gamma)^{s+v} \overrightarrow{\text{CP}}_y^{j-2s-2v}}{v! (j-2s-2v)!} \\
 & \quad \times (-1)^k \sum_{t=0}^{\lfloor k/2 \rfloor} \frac{k!}{t!} \sum_{w=0}^{\lfloor k-2t/2 \rfloor} \frac{(-1)^w (1/4\gamma)^{t+w} \overrightarrow{\text{CP}}_z^{k-2t-2w}}{w! (k-2t-2w)!} \\
 & \quad \times \int_0^1 dS S^{2\{i+j+k-2r-2s-2t-(u+v+w)\}} \exp(-\gamma \overrightarrow{\text{CP}}^2 S^2) \\
 & \left[\begin{array}{l} \text{ここで,} \\ F_V(t) = \int_0^1 S^{2V} \exp(-tS^2) dS \\ \text{を用いると} \\ \int_0^1 dS S^{2\{i+j+k-2r-2s-2t-(u+v+w)\}} \exp(-\gamma \overrightarrow{\text{CP}}^2 S^2) \\ = F_{i+j+k-2(r+s+t)-(u+v+w)}(\gamma \overrightarrow{\text{CP}}^2) \\ \text{となる。} \end{array} \right]
 \end{aligned}$$

以上をもとの式に代入して,

$$\begin{aligned}
 NAI = & \frac{2\pi}{\gamma} \exp(-\alpha_A \alpha_B \overrightarrow{AB}^2 / \gamma) \\
 & \times \sum_i^{l_A + l_B} (-1)^i f_i(l_A, l_B, \overrightarrow{AP}_x, \overrightarrow{BP}_x) \sum_{r=0}^{\lceil i/2 \rceil} \frac{i!}{r!} \sum_{u=0}^{\lceil i-2r/2 \rceil} \frac{(-1)^u (1/4\gamma)^{r+u} \overrightarrow{CP}_x^{i-2r-2u}}{u! (i-2r-2u)!} \\
 & \times \sum_j^{m_A + m_B} (-1)^j f_j(m_A, m_B, \overrightarrow{AP}_y, \overrightarrow{BP}_y) \sum_{s=0}^{\lceil j/2 \rceil} \frac{j!}{s!} \sum_{v=0}^{\lceil j-2s/2 \rceil} \frac{(-1)^v (1/4\gamma)^{s+v} \overrightarrow{CP}_y^{j-2s-2v}}{v! (j-2s-2v)!} \\
 & \times \sum_k^{n_A + n_B} (-1)^k f_k(n_A, n_B, \overrightarrow{AP}_z, \overrightarrow{BP}_z) \sum_{t=0}^{\lceil k/2 \rceil} \frac{k!}{t!} \sum_{w=0}^{\lceil k-2t/2 \rceil} \frac{(-1)^w (1/4\gamma)^{t+w} \overrightarrow{CP}_z^{k-2t-2w}}{w! (k-2t-2w)!} \\
 & \times F_v(\gamma \overrightarrow{CP}^2) \{v = i + j + k - 2(r + s + t) - (u + v + w)\}
 \end{aligned}$$

ここで次の記号を導入する。

$$\begin{aligned}
 A_{i,r,u}(l_A, l_B, \overrightarrow{AP}_x, \overrightarrow{BP}_x, \overrightarrow{CP}_x, \gamma) &= (-1)^i f_i(l_A, l_B, \overrightarrow{AP}_x, \overrightarrow{BP}_x) \frac{i! (-1)^u (1/4\gamma)^{r+u} \overrightarrow{CP}_x^{i-2r-2u}}{r! u! (i-2r-2u)!} \\
 &= (-1)^{i-u} \frac{i! (1/4\gamma)^{r+u} \overrightarrow{CP}_x^{i-2r-2u}}{r! u! (i-2r-2u)!} f_i(l_A, l_B, \overrightarrow{AP}_x, \overrightarrow{BP}_x)
 \end{aligned}$$

これを用いると以下のようになる。

$$\begin{aligned}
 NAI = & \frac{2\pi}{\gamma} \exp(-\alpha_A \alpha_B \overrightarrow{AB}^2 / \gamma) \sum_{i=0}^{l_A + l_B} \sum_{r=0}^{\lceil i/2 \rceil} \sum_{u=0}^{\lceil i-2r/2 \rceil} \sum_{j=0}^{m_A + m_B} \sum_{s=0}^{\lceil j/2 \rceil} \sum_{v=0}^{\lceil j-2s/2 \rceil} \sum_{k=0}^{n_A + n_B} \sum_{t=0}^{\lceil k/2 \rceil} \sum_{w=0}^{\lceil k-2t/2 \rceil} \\
 & \times A_{i,r,u}(l_A, l_B, \overrightarrow{AP}_x, \overrightarrow{BP}_x, \overrightarrow{CP}_x, \gamma) \cdot A_{j,s,v}(m_A, m_B, \overrightarrow{AP}_y, \overrightarrow{BP}_y, \overrightarrow{CP}_y, \gamma) \\
 & \times A_{k,t,w}(n_A, n_B, \overrightarrow{AP}_z, \overrightarrow{BP}_z, \overrightarrow{CP}_z, \gamma) \cdot F_v(\gamma \overrightarrow{CP}^2) \{v = i + j + k - 2(r + s + t) - (u + v + w)\}
 \end{aligned}$$

5.4 Electron Repulsion Integral

Electron Repulsion Integral は以下の式で表される。

$$\begin{aligned}
 \text{ERI} = & \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \chi(A, \alpha_A, l_A, m_A, n_A) \chi(B, \alpha_B, l_B, m_B, n_B) \frac{1}{r_{12}} \\
 & \times \chi(C, \alpha_C, l_C, m_C, n_C) \chi(D, \alpha_D, l_D, m_D, n_D) \\
 = & \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 x_A^{l_A} y_A^{m_A} z_A^{n_A} \exp(-\alpha_A \overrightarrow{r_A}^2) x_B^{l_B} y_B^{m_B} z_B^{n_B} \exp(-\alpha_B \overrightarrow{r_B}^2) \\
 & \times \frac{1}{r_{12}} x_C^{l_C} y_C^{m_C} z_C^{n_C} \exp(-\alpha_C \overrightarrow{r_C}^2) x_D^{l_D} y_D^{m_D} z_D^{n_D} \exp(-\alpha_D \overrightarrow{r_D}^2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \left[\begin{aligned}
 & \text{ここで, Overlap Integral を求める途中に出てくる以下の関連式を使う。} \\
 & \chi(A, \alpha_A, l_A, m_A, n_A) \chi(B, \alpha_B, l_B, m_B, n_B) \\
 & = \exp(-\alpha_A \alpha_B \overrightarrow{AB}^2 / \gamma_1) \sum_{i_1=0}^{l_A+l_B} \sum_{j_1=0}^{m_A+m_B} \sum_{k_1=0}^{n_A+n_B} f_{i_1}(l_A, l_B, \overrightarrow{AP_x}, \overrightarrow{BP_x}) \\
 & \quad \times f_{j_1}(m_A, m_B, \overrightarrow{AP_y}, \overrightarrow{BP_y}) f_{k_1}(n_A, n_B, \overrightarrow{AP_z}, \overrightarrow{BP_z}) x_P^{i_1} y_P^{j_1} z_P^{k_1} \exp(-\gamma_1 \overrightarrow{r_P}^2) \\
 & \text{但し, } \gamma_1 = \alpha_A + \alpha_B \text{ である。}
 \end{aligned} \right] \\
 & = \exp(-\alpha_A \alpha_B \overrightarrow{AB}^2 / \gamma_1 - \alpha_C \alpha_D \overrightarrow{CD}^2 / \gamma_2) \sum_{i_1, j_1, k_1} \sum_{i_2, j_2, k_2} \\
 & \quad \times f_{i_1}(l_A, l_B, \overrightarrow{AP_x}, \overrightarrow{BP_x}) f_{j_1}(m_A, m_B, \overrightarrow{AP_y}, \overrightarrow{BP_y}) f_{k_1}(n_A, n_B, \overrightarrow{AP_z}, \overrightarrow{BP_z}) \\
 & \quad \times f_{i_2}(l_C, l_D, \overrightarrow{CQ_x}, \overrightarrow{DQ_x}) f_{j_2}(m_C, m_D, \overrightarrow{CQ_y}, \overrightarrow{DQ_y}) f_{k_2}(n_C, n_D, \overrightarrow{CQ_z}, \overrightarrow{DQ_z}) \\
 & \quad \times \frac{\int \int dr_P dr_Q x_P^{i_1} y_P^{j_1} z_P^{k_1} \exp(-\gamma_1 \overrightarrow{r_P}^2) \frac{1}{r_{12}} x_Q^{i_2} y_Q^{j_2} z_Q^{k_2} \exp(-\gamma_2 \overrightarrow{r_Q}^2)}{r_{12}}
 \end{aligned}$$

但し,

$$\gamma_1 = \alpha_A + \alpha_B, \gamma_2 = \alpha_C + \alpha_D, \overrightarrow{P} = \frac{\alpha_A \overrightarrow{A} + \alpha_B \overrightarrow{B}}{\alpha_A + \alpha_B}, \overrightarrow{Q} = \frac{\alpha_C \overrightarrow{C} + \alpha_D \overrightarrow{D}}{\alpha_C + \alpha_D}$$

また $dr_1, dr_2 \Rightarrow dr_P, dr_Q$ とした。

今, 下線の部分に注目して式を変形する。

$$\begin{aligned}
 & \int \int dr_P dr_Q x_P^{i_1} y_P^{j_1} z_P^{k_1} \exp(-\gamma_1 \overrightarrow{r_P}^2) \frac{1}{r_{12}} x_Q^{i_2} y_Q^{j_2} z_Q^{k_2} \exp(-\gamma_2 \overrightarrow{r_Q}^2) \\
 & \left[\begin{aligned}
 & \text{ここで, } \overrightarrow{r_{12}} = \overrightarrow{r_2} - \overrightarrow{r_1} = (\overrightarrow{r_Q} + \overrightarrow{Q}) - (\overrightarrow{r_P} + \overrightarrow{P}) = \overrightarrow{r_Q} - \overrightarrow{r_P} + \overrightarrow{PQ} \\
 & \text{但し, } \overrightarrow{r_P} = \overrightarrow{r_1} - \overrightarrow{P}, \overrightarrow{r_Q} = \overrightarrow{r_2} - \overrightarrow{Q} \text{ の関連を用いた。} \\
 & \text{これより} \\
 & \frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{dk}{k^2} \exp(i \vec{k} \cdot \overrightarrow{r_{12}}) = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{dk}{k^2} \exp\{i \vec{k} \cdot (\overrightarrow{r_Q} - \overrightarrow{r_P} + \overrightarrow{PQ})\}
 \end{aligned} \right] \\
 & = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{dk}{k^2} \exp(i \vec{k} \cdot \overrightarrow{PQ}) \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{i k_x x_P} x_P^{i_1} e^{-\gamma_1 x_P^2} \int_{-\infty}^{\infty} dx_Q e^{i k_x x_Q} x_Q^{i_2} e^{-\gamma_2 x_Q^2} \\
 & \quad \times \int_{-\infty}^{\infty} dy_P e^{i k_y y_P} y_P^{j_1} e^{-\gamma_1 y_P^2} \int_{-\infty}^{\infty} dy_Q e^{i k_y y_Q} y_Q^{j_2} e^{-\gamma_2 y_Q^2} \\
 & \quad \times \int_{-\infty}^{\infty} dz_P e^{i k_z z_P} z_P^{k_1} e^{-\gamma_1 z_P^2} \int_{-\infty}^{\infty} dz_Q e^{i k_z z_Q} z_Q^{k_2} e^{-\gamma_2 z_Q^2}
 \end{aligned}$$

$$\left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{ixy} x^n \exp(-ax^2) dx = i^n \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{2\sqrt{a}}\right)^n H_n\left(\frac{y}{2\sqrt{a}}\right) \exp\left(-\frac{y^2}{4a}\right) \right]$$

ここで, H_n は

$$H_n(z) = (-1)^n \exp(z^2) \frac{d^n}{dz^n} \exp(-z^2)$$

$$= n! \sum_{i=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} \frac{(-1)^i (2z)^{n-2i}}{i! (n-2i)!}$$

(Hermitian function) である。

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{dk}{k^2} \exp(i \vec{k} \cdot \vec{PQ}) \cdot i^{i_1} \left(\frac{\pi}{\gamma_1}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{2\sqrt{\gamma_1}}\right)^{i_1} H_{i_1}\left(\frac{-k_x}{2\sqrt{\gamma_1}}\right) \exp\left(-\frac{k_x^2}{4\gamma_1}\right) \\ &\quad \times i^{i_2} \left(\frac{\pi}{\gamma_2}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{2\sqrt{\gamma_2}}\right)^{i_2} H_{i_2}\left(\frac{k_x}{2\sqrt{\gamma_2}}\right) \exp\left(-\frac{k_x^2}{4\gamma_2}\right) \\ &\quad \times i^{j_1} \left(\frac{\pi}{\gamma_1}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{2\sqrt{\gamma_1}}\right)^{j_1} H_{j_1}\left(\frac{-k_y}{2\sqrt{\gamma_1}}\right) \exp\left(-\frac{k_y^2}{4\gamma_1}\right) \\ &\quad \times i^{j_2} \left(\frac{\pi}{\gamma_2}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{2\sqrt{\gamma_2}}\right)^{j_2} H_{j_2}\left(\frac{k_y}{2\sqrt{\gamma_2}}\right) \exp\left(-\frac{k_y^2}{4\gamma_2}\right) \\ &\quad \times i^{k_1} \left(\frac{\pi}{\gamma_1}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{2\sqrt{\gamma_1}}\right)^{k_1} H_{k_1}\left(\frac{-k_z}{2\sqrt{\gamma_1}}\right) \exp\left(-\frac{k_z^2}{4\gamma_1}\right) \\ &\quad \times i^{k_2} \left(\frac{\pi}{\gamma_2}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{2\sqrt{\gamma_2}}\right)^{k_2} H_{k_2}\left(\frac{k_z}{2\sqrt{\gamma_2}}\right) \exp\left(-\frac{k_z^2}{4\gamma_2}\right) \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{dk}{k^2} \exp(i \vec{k} \cdot \vec{PQ}) \left(\frac{i}{2\sqrt{\gamma_1}}\right)^{i_1} \left(\frac{i}{2\sqrt{\gamma_2}}\right)^{i_2} \frac{\pi}{\sqrt{\gamma_1 \gamma_2}} \exp(-\delta k_x^2) \\ &\quad \times i_1! \sum_{r_1=0}^{\lfloor i_1/2 \rfloor} \frac{(-1)^{r_1} \left(\frac{-k_x}{\sqrt{\gamma_1}}\right)^{i_1-2r_1}}{r_1! (i_1-2r_1)!} \times i_2! \sum_{r_2=0}^{\lfloor i_2/2 \rfloor} \frac{(-1)^{r_2} \left(\frac{k_x}{\sqrt{\gamma_2}}\right)^{i_2-2r_2}}{r_2! (i_2-2r_2)!} \\ &\quad \times \left(\frac{i}{2\sqrt{\gamma_1}}\right)^{j_1} \left(\frac{i}{2\sqrt{\gamma_2}}\right)^{j_2} \frac{\pi}{\sqrt{\gamma_1 \gamma_2}} \exp(-\delta k_y^2) \\ &\quad \times j_1! \sum_{s_1=0}^{\lfloor j_1/2 \rfloor} \frac{(-1)^{s_1} \left(\frac{-k_y}{\sqrt{\gamma_1}}\right)^{j_1-2s_1}}{s_1! (j_1-2s_1)!} \times j_2! \sum_{s_2=0}^{\lfloor j_2/2 \rfloor} \frac{(-1)^{s_2} \left(\frac{k_y}{\sqrt{\gamma_2}}\right)^{j_2-2s_2}}{s_2! (j_2-2s_2)!} \\ &\quad \times \left(\frac{i}{2\sqrt{\gamma_1}}\right)^{k_1} \left(\frac{i}{2\sqrt{\gamma_2}}\right)^{k_2} \frac{\pi}{\sqrt{\gamma_1 \gamma_2}} \exp(-\delta k_z^2) \end{aligned}$$

$$\times k_1! \sum_{t_1=0}^{\lceil k_1/2 \rceil} \frac{(-1)^{t_1} \left(\frac{-k_z}{\sqrt{\gamma_1}} \right)^{k_1-2t_1}}{t_1! (k_1-2t_1)!} \times k_2! \sum_{t_2=0}^{\lceil k_2/2 \rceil} \frac{(-1)^{t_2} \left(\frac{k_z}{\sqrt{\gamma_2}} \right)^{k_2-2t_2}}{t_2! (k_2-2t_2)!}$$

$$\text{但し, } \delta = \frac{1}{4\gamma_1} + \frac{1}{4\gamma_2}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\pi}{2} \int \frac{dk}{k^2} \exp(i \vec{k} \cdot \vec{PQ}) \left(\frac{i}{2\sqrt{\gamma_1}} \right)^{i_1+j_1+k_1} \left(\frac{i}{2\sqrt{\gamma_2}} \right)^{i_2+j_2+k_2} \left(\frac{1}{\gamma_1\gamma_2} \right)^{3/2} \exp(-\delta \vec{k}^2) \\ &\times \sum_{r_1=0}^{\lfloor t_1/2 \rfloor} \sum_{r_2=0}^{\lfloor t_2/2 \rfloor} \frac{(-1)^{r_1+r_2} i_1! i_2! (-1)^{i_1-2r_1}}{r_1! r_2! (i_1-2r_1)! (i_2-2r_2)!} \left(\frac{1}{\sqrt{\gamma_1}} \right)^{i_1-2r_1} \left(\frac{1}{\sqrt{\gamma_2}} \right)^{i_2-2r_2} k_x^{i_1+i_2-2r_1-2r_2} \\ &\times \sum_{s_1=0}^{\lfloor j_1/2 \rfloor} \sum_{s_2=0}^{\lfloor j_2/2 \rfloor} \frac{(-1)^{s_1+s_2} j_1! j_2! (-1)^{j_1-2s_1}}{s_1! s_2! (j_1-2s_1)! (j_2-2s_2)!} \left(\frac{1}{\sqrt{\gamma_1}} \right)^{j_1-2s_1} \left(\frac{1}{\sqrt{\gamma_2}} \right)^{j_2-2s_2} k_y^{j_1+j_2-2s_1-2s_2} \\ &\times \sum_{t_1=0}^{\lfloor k_1/2 \rfloor} \sum_{t_2=0}^{\lfloor k_2/2 \rfloor} \frac{(-1)^{t_1+t_2} k_1! k_2! (-1)^{k_1-2t_1}}{t_1! t_2! (k_1-2t_1)! (k_2-2t_2)!} \left(\frac{1}{\sqrt{\gamma_1}} \right)^{k_1-2t_1} \left(\frac{1}{\sqrt{\gamma_2}} \right)^{k_2-2t_2} k_z^{k_1+k_2-2t_1-2t_2} \\ &= \frac{\pi}{2} \int \frac{dk}{k^2} \exp(i \vec{k} \cdot \vec{PQ}) \left(\frac{i}{2\gamma_1} \right)^{i_1+j_1+k_1} \left(\frac{i}{2\gamma_2} \right)^{i_2+j_2+k_2} \left(\frac{1}{\gamma_1\gamma_2} \right)^{3/2} \exp(-\delta \vec{k}^2) \\ &\times \sum_{r_1=0}^{\lfloor t_1/2 \rfloor} \sum_{r_2=0}^{\lfloor t_2/2 \rfloor} \frac{(-1)^{r_1+r_2} i_1! i_2! \gamma_1^{r_1} \gamma_2^{r_2}}{r_1! r_2! (i_1-2r_1)! (i_2-2r_2)!} k_x^{i_1+i_2-2r_1-2r_2} \\ &\times \sum_{s_1=0}^{\lfloor j_1/2 \rfloor} \sum_{s_2=0}^{\lfloor j_2/2 \rfloor} \frac{(-1)^{s_1+s_2} j_1! j_2! \gamma_1^{s_1} \gamma_2^{s_2}}{s_1! s_2! (j_1-2s_1)! (j_2-2s_2)!} k_y^{j_1+j_2-2s_1-2s_2} \\ &\times \sum_{t_1=0}^{\lfloor k_1/2 \rfloor} \sum_{t_2=0}^{\lfloor k_2/2 \rfloor} \frac{(-1)^{t_1+t_2} k_1! k_2! \gamma_1^{t_1} \gamma_2^{t_2}}{t_1! t_2! (k_1-2t_1)! (k_2-2t_2)!} k_z^{k_1+k_2-2t_1-2t_2} \end{aligned}$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{ここで,} \\ \exp(-\delta k^2) = 2\delta k^2 \int_0^0 S^{-3} \exp\left(-\frac{\delta}{S^2} k^2\right) dS \\ \text{を利用する。} \end{array} \right]$$

$$\begin{aligned} &= \pi \delta \left(\frac{i}{2\gamma_1} \right)^{i_1+j_1+k_1} \left(\frac{i}{2\gamma_2} \right)^{i_2+j_2+k_2} \left(\frac{1}{\gamma_1\gamma_2} \right)^{3/2} \\ &\times \sum_{r_1=0}^{\lfloor t_1/2 \rfloor} \sum_{r_2=0}^{\lfloor t_2/2 \rfloor} \frac{i_1! i_2! (-1)^{i_1+r_1+r_2} \gamma_1^{r_1} \gamma_2^{r_2}}{r_1! r_2! (i_1-2r_1)! (i_2-2r_2)!} \times \sum_{s_1=0}^{\lfloor j_1/2 \rfloor} \sum_{s_2=0}^{\lfloor j_2/2 \rfloor} \frac{j_1! j_2! (-1)^{j_1+s_1+s_2} \gamma_1^{s_1} \gamma_2^{s_2}}{s_1! s_2! (j_1-2s_1)! (j_2-2s_2)!} \\ &\times \sum_{t_1=0}^{\lfloor k_1/2 \rfloor} \sum_{t_2=0}^{\lfloor k_2/2 \rfloor} \frac{k_1! k_2! (-1)^{k_1+t_1+t_2} \gamma_1^{t_1} \gamma_2^{t_2}}{t_1! t_2! (k_1-2t_1)! (k_2-2t_2)!} \times \int dk \exp(i \vec{k} \cdot \vec{PQ}) \end{aligned}$$

$$\times k_x^{i_1+i_2-2r_1-2r_2} k_y^{j_1+j_2-2s_1-2s_2} k_z^{k_1+k_2-2t_1-2t_2} \int_0^1 S^{-3} \exp\left(-\frac{\delta}{S^2} \vec{k}^2\right) dS$$

ここでまた下線部のみ考える。

$$\begin{aligned} & \int_0^1 dS S^{-3} \int dk \exp(i \vec{k} \cdot \vec{PQ}) k_x^{i_1+i_2-2r_1-2r_2} k_y^{j_1+j_2-2s_1-2s_2} k_z^{k_1+k_2-2t_1-2t_2} \exp\left(-\frac{\delta}{S^2} \vec{k}^2\right) \\ &= \int_0^1 dS S^{-3} \int dk_x \exp(i k_x \vec{PQ}_x) k_x^{i_1+i_2-2r_1-2r_2} \exp\left(-\frac{\delta}{S^2} k_x^2\right) \\ & \quad \times \int dk_y \exp(i k_y \vec{PQ}_y) k_y^{j_1+j_2-2s_1-2s_2} \exp\left(-\frac{\delta}{S^2} k_y^2\right) \\ & \quad \times \int dk_z \exp(i k_z \vec{PQ}_z) k_z^{k_1+k_2-2t_1-2t_2} \exp\left(-\frac{\delta}{S^2} k_z^2\right) \end{aligned}$$

$$\left[\begin{aligned} & \text{ここで,} \\ & \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx} k^n \exp\left(-\frac{\delta}{S^2} k^2\right) \\ &= i^n \left(\frac{\pi S^2}{\delta}\right)^{1/2} \left(\frac{S}{2\sqrt{\delta}}\right)^n H_n\left(\frac{Sx}{2\sqrt{\delta}}\right) \exp\left(-\frac{S^2}{4\delta} x^2\right) \\ &= i^n \left(\frac{\pi}{\delta}\right)^{1/2} S \left(\frac{S}{2\sqrt{\delta}}\right)^n n! \sum_{i=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} \frac{(-1)^i \left(\frac{Sx}{\sqrt{\delta}}\right)^{n-2i}}{i!(n-2i)!} \exp\left(-\frac{S^2}{4\delta} x^2\right) \\ &= S \left(\frac{\pi}{\delta}\right)^{1/2} \left(\frac{i}{2\delta}\right)^n n! \sum_{i=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} \frac{(-1)^i \delta^i (Sx)^{n-2i}}{i!(n-2i)!} \exp\left(-\frac{S^2}{4\delta} x^2\right) S^n \\ & H_n(z) = n! \sum_{i=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} \frac{(-1)^i (2z)^{n-2i}}{i!(n-2i)!} \text{を用いた。} \end{aligned} \right]$$

$$\begin{aligned} &= \int_0^1 dS \left(\frac{\pi}{\delta}\right)^{3/2} \left(\frac{i}{2\delta}\right)^{i_1+i_2-2(r_1+r_2)} \{i_1+i_2-2(r_1+r_2)\}! \\ & \quad \times \sum_{u=0}^{\lfloor i_1+i_2-2(r_1+r_2)/2 \rfloor} \frac{(-1)^u \delta^u (S \vec{PQ}_x)^{i_1+i_2-2(r_1+r_2)-2u}}{u! \{i_1+i_2-2(r_1+r_2)-2u\}!} S^{i_1+i_2-2(r_1+r_2)} \exp\left(-\frac{S^2}{4\delta} \vec{PQ}_x^2\right) \\ & \quad \times \left(\frac{i}{2\delta}\right)^{j_1+j_2-2(s_1+s_2)} \{j_1+j_2-2(s_1+s_2)\}! \sum_{v=0}^{\lfloor j_1+j_2-2(s_1+s_2)/2 \rfloor} \frac{(-1)^v \delta^v (S \vec{PQ}_y)^{j_1+j_2-2(s_1+s_2)-2v}}{v! \{j_1+j_2-2(s_1+s_2)-2v\}!} \\ & \quad \times S^{j_1+j_2-2(s_1+s_2)} \exp\left(-\frac{S^2}{4\delta} \vec{PQ}_y^2\right) \times \left(\frac{i}{2\delta}\right)^{k_1+k_2-2(t_1+t_2)} \{k_1+k_2-2(t_1+t_2)\}! \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \times \sum_{u=0}^{\lceil k_1+k_2-2(t_1+t_2)/2 \rceil} \frac{(-1)^u \delta^u (S \overrightarrow{PQ_z})^{k_1+k_2-2(t_1+t_2)-2u}}{w! \{k_1+k_2-2(t_1+t_2)-2w\}!} S^{k_1+k_2-2(t_1+t_2)} \exp \left(-\frac{S^2}{4\delta} \overrightarrow{PQ_z}^2 \right) \\
 & = \left(\frac{\pi}{\delta} \right)^{3/2} \int_0^1 dS S^{2\lceil i_1+i_2+j_1+j_2+k_1+k_2-2(r_1+r_2+s_1+s_2+t_1+t_2)-\lceil u+v+w \rceil \rceil} \exp \left(-\frac{S^2}{4\delta} \overrightarrow{PQ}^2 \right) \\
 & \times \left(\frac{i}{2\delta} \right)^{i_1+i_2-2(r_1+r_2)} \frac{\{i_1+i_2-2(r_1+r_2)\}!}{\sum_{u=0}^{\lceil i_1+i_2-2(r_1+r_2)/2 \rceil} \frac{(-1)^u \delta^u (\overrightarrow{PQ_x})^{i_1+i_2-2(r_1+r_2)-2u}}{u! \{i_1+i_2-2(r_1+r_2)-2u\}!}} \\
 & \times \left(\frac{i}{2\delta} \right)^{j_1+j_2-2(s_1+s_2)} \frac{\{j_1+j_2-2(s_1+s_2)\}!}{\sum_{v=0}^{\lceil j_1+j_2-2(s_1+s_2)/2 \rceil} \frac{(-1)^v \delta^v (\overrightarrow{PQ_y})^{j_1+j_2-2(s_1+s_2)-2v}}{v! \{j_1+j_2-2(s_1+s_2)-2v\}!}} \\
 & \times \left(\frac{i}{2\delta} \right)^{k_1+k_2-2(t_1+t_2)} \frac{\{k_1+k_2-2(t_1+t_2)\}!}{\sum_{w=0}^{\lceil k_1+k_2-2(t_1+t_2)/2 \rceil} \frac{(-1)^w \delta^w (\overrightarrow{PQ_z})^{k_1+k_2-2(t_1+t_2)-2w}}{w! \{k_1+k_2-2(t_1+t_2)-2w\}!}}
 \end{aligned}$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{ここで,} \\ \\ F_v(t) = \int_0^1 S^{2v} \exp(-tS^2) dS \\ \\ \text{を用いると,} \\ \\ \int_0^1 dS S^{2\lceil i_1+i_2+j_1+j_2+k_1+k_2-2(r_1+r_2+s_1+s_2+t_1+t_2)-\lceil u+v+w \rceil \rceil} \exp \left(-\frac{S^2}{4\delta} \overrightarrow{PQ}^2 \right) \\ \\ = F_{\lceil i_1+i_2-j_1-j_2-k_1-k_2-2(r_1+r_2+s_1+s_2+t_1+t_2)-\lceil u+v+w \rceil \rceil} \left(\frac{\overrightarrow{PQ}^2}{4\delta} \right) \\ \\ \text{となる。} \end{array} \right]$$

$$\begin{aligned}
 & = \left(\frac{\pi}{\delta} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{2\delta} \right)^{i_1+i_2-2(r_1+r_2)} \{i_1+i_2-2(r_1+r_2)\}! \\
 & \times \sum_{u=0}^{\lceil i_1+i_2-2(r_1+r_2)/2 \rceil} \frac{(-1)^u \delta^u (\overrightarrow{PQ_x})^{i_1+i_2-2(r_1+r_2)-2u}}{u! \{i_1+i_2-2(r_1+r_2)-2u\}!} i^{i_1+i_2-2(r_1+r_2)} \\
 & \times \left(\frac{1}{2\delta} \right)^{j_1+j_2-2(s_1+s_2)} \{j_1+j_2-2(s_1+s_2)\}! \\
 & \times \left(\frac{1}{2\delta} \right)^{j_1+j_2-2(s_1+s_2)} \{j_1+j_2-2(s_2+s_2)\}! \\
 & \times \sum_{v=0}^{\lceil j_1+j_2-2(s_1+s_2)/2 \rceil} \frac{(-1)^v \delta^v (\overrightarrow{PQ_y})^{j_1+j_2-2(s_1+s_2)-2v}}{v! \{j_1+j_2-2(s_1+s_2)-2v\}!} i^{j_1+j_2-2(s_1+s_2)} \\
 & \times \left(\frac{1}{2\delta} \right)^{k_1+k_2-2(t_1+t_2)} \{k_1+k_2-2(t_1+t_2)\}!
 \end{aligned}$$

完全変分形分子軌道法プログラム GAMERA におけるエネルギーの微分表式

$$\times \sum_{u=0}^{\lceil k_1+k_2-2(\lceil t_1+t_2 \rceil/2) \rceil} \frac{(-1)^u \delta^u(\overrightarrow{\text{PQ}}_z)^{k_1+k_2-2(\lceil t_1+t_2 \rceil/2)-2u}}{w! \{k_1+k_2-2(\lceil t_1+t_2 \rceil/2)-2w\}!} i^{k_1+k_2-2(\lceil t_1+t_2 \rceil/2)} \\ \times F_{\lceil i_1+i_2+j_1+j_2+k_1+k_2 \rceil-2(\lceil r_1+r_2+s_1+s_2 \rceil/2)-\lceil t_1+t_2 \rceil-\lceil u \rceil+\lceil v \rceil+\lceil w \rceil} \left(\frac{\overrightarrow{\text{PQ}}^2}{4\delta} \right)$$

これより,

$$\iint dr_P dr_Q x_P^{i_1} y_P^{j_1} z_P^{k_1} \exp(-\gamma_1 \overrightarrow{r_P}^2) \frac{1}{r_{12}} x_Q^{i_2} y_Q^{j_2} z_Q^{k_2} \exp(-\gamma_2 \overrightarrow{r_Q}^2) \\ = \pi \delta \left(\frac{i}{2\gamma_1} \right)^{i_1+j_1+k_1} \left(\frac{i}{2\gamma_2} \right)^{i_2+j_2+k_2} \left(\frac{1}{\gamma_1 \gamma_2} \right)^{3/2} \left(\frac{\pi}{\delta} \right)^{3/2} \\ \times \sum_{r_1=0}^{\lceil i_1/2 \rceil} \sum_{r_2=0}^{\lceil i_2/2 \rceil} \sum_{u=0}^{\lceil i_1+i_2-2(\lceil r_1+r_2 \rceil/2) \rceil} \frac{i_1! i_2! (-1)^{i_1+r_1+r_2} \gamma_1^{r_1} \gamma_2^{r_2}}{r_1! r_2! (i_1-2r_1)! (i_2-2r_2)!} \{i_1+i_2-2(r_1+r_2)\}! \\ \times \frac{(-1)^u \delta^u(\overrightarrow{\text{PQ}}_x)^{i_1+i_2-2(\lceil r_1+r_2 \rceil/2)-2u}}{u! \{i_1+i_2-2(\lceil r_1+r_2 \rceil/2)-2u\}!} i^{i_1+i_2-2(\lceil r_1+r_2 \rceil/2)} \left(\frac{1}{2\delta} \right)^{i_1+i_2-2(\lceil r_1+r_2 \rceil/2)} \\ \times \sum_{s_1=0}^{\lceil j_1/2 \rceil} \sum_{s_2=0}^{\lceil j_2/2 \rceil} \sum_{v=0}^{\lceil j_1+j_2-2(\lceil s_1+s_2 \rceil/2) \rceil} \frac{j_1! j_2! (-1)^{j_1+s_1+s_2} \gamma_1^{s_1} \gamma_2^{s_2}}{s_1! s_2! (j_1-2s_1)! (j_2-2s_2)!} \{j_1+j_2-2(s_1+s_2)\}! \\ \times \frac{(-1)^v \delta^v(\overrightarrow{\text{PQ}}_y)^{j_1+j_2-2(\lceil s_1+s_2 \rceil/2)-2v}}{v! \{j_1+j_2-2(\lceil s_1+s_2 \rceil/2)-2v\}!} i^{j_1+j_2-2(\lceil s_1+s_2 \rceil/2)} \left(\frac{1}{2\delta} \right)^{j_1+j_2-2(\lceil s_1+s_2 \rceil/2)} \\ \times \sum_{t_1=0}^{\lceil k_1/2 \rceil} \sum_{t_2=0}^{\lceil k_2/2 \rceil} \sum_{w=0}^{\lceil k_1+k_2-2(\lceil t_1+t_2 \rceil/2) \rceil} \frac{k_1! k_2! (-1)^{k_1+t_1+t_2} \gamma_1^{t_1} \gamma_2^{t_2}}{t_1! t_2! (k_1-2t_1)! (k_2-2t_2)!} \{k_1+k_2-2(\lceil t_1+t_2 \rceil/2)\}! \\ \times \frac{(-1)^w \delta^w(\overrightarrow{\text{PQ}}_z)^{k_1+k_2-2(\lceil t_1+t_2 \rceil/2)-2w}}{w! \{k_1+k_2-2(\lceil t_1+t_2 \rceil/2)-2w\}!} i^{k_1+k_2-2(\lceil t_1+t_2 \rceil/2)} \left(\frac{1}{2\delta} \right)^{k_1+k_2-2(\lceil t_1+t_2 \rceil/2)} \times F_v \left(\frac{\overrightarrow{\text{PQ}}^2}{4\delta} \right) \\ = \frac{\pi}{\gamma_1 + \gamma_2} \frac{2\pi^2}{\gamma_1 \gamma_2} \left(\frac{1}{2\gamma_1} \right)^{i_1+j_1+k_1} \left(\frac{1}{2\gamma_2} \right)^{i_2+j_2+k_2} i^{i_1+j_1+k_1} i^{i_2+j_2+k_2} \\ \times \sum_{r_1=0}^{\lceil i_1/2 \rceil} \sum_{r_2=0}^{\lceil i_2/2 \rceil} \sum_{u=0}^{\lceil i_1+i_2-2(\lceil r_1+r_2 \rceil/2) \rceil} \left(\frac{1}{2\delta} \right)^{i_1+i_2} (2\delta)^{2(\lceil r_1+r_2 \rceil/2)} \frac{i_1! i_2! \gamma_1^{r_1} \gamma_2^{r_2} \{i_1+i_2-2(r_1+r_2)\}!}{r_1! r_2! (i_1-2r_1)! (i_2-2r_2)!} \\ \times \frac{(-1)^u \delta^u(\overrightarrow{\text{PQ}}_x)^{i_1+i_2-2(\lceil r_1+r_2 \rceil/2)-2u}}{u! \{i_1+i_2-2(\lceil r_1+r_2 \rceil/2)-2u\}!} (-1)^{i_1+r_1+r_2} i^{i_1+i_2-2(\lceil r_1+r_2 \rceil/2)} \\ \times \sum_{s_1=0}^{\lceil j_1/2 \rceil} \sum_{s_2=0}^{\lceil j_2/2 \rceil} \sum_{v=0}^{\lceil j_1+j_2-2(\lceil s_1+s_2 \rceil/2) \rceil} \left(\frac{1}{2\delta} \right)^{j_1+j_2} (2\delta)^{2(\lceil s_1+s_2 \rceil/2)} \frac{j_1! j_2! \gamma_1^{s_1} \gamma_2^{s_2} \{j_1+j_2-2(s_1+s_2)\}!}{s_1! s_2! (j_1-2s_1)! (j_2-2s_2)!} \\ \times \frac{(-1)^v \delta^v(\overrightarrow{\text{PQ}}_y)^{j_1+j_2-2(\lceil s_1+s_2 \rceil/2)-2v}}{v! \{j_1+j_2-2(\lceil s_1+s_2 \rceil/2)-2v\}!} (-1)^{j_1+s_1+s_2} i^{j_1+j_2-2(\lceil s_1+s_2 \rceil/2)}$$

$$\begin{aligned}
 & \times \sum_{t_1=0}^{\lceil k_1/2 \rceil} \sum_{t_2=0}^{\lceil k_2/2 \rceil} \sum_{u=0}^{\lceil k_1+k_2-2(t_1+t_2)/2 \rceil} \left(\frac{1}{2\delta} \right)^{k_1+k_2} (2\delta)^{2(t_1+t_2)} \frac{k_1!k_2!\gamma_1^{t_1}\gamma_2^{t_2}\{k_1+k_2-2(t_1+t_2)\}!}{t_1!t_2!(k_1-2t_1)!(k_2-2t_2)!} \\
 & \times \frac{(-1)^u \delta^u (\overrightarrow{\text{PQ}}_z)^{k_1+k_2-2(t_1+t_2)-2u}}{w!\{k_1+k_2-2(t_1+t_2)-2w\}!} (-1)^{k_1+t_1+t_2} k_1+k_2-2(t_1+t_2) \times F_v \left(\frac{\overrightarrow{\text{PQ}}^2}{4\delta} \right) \\
 & = \sqrt{\frac{\pi}{\gamma_1+\gamma_2}} \frac{2\pi^2}{\gamma_1\gamma_2} \sum_{r_1=0}^{\lceil i_1/2 \rceil} \sum_{r_2=0}^{\lceil i_2/2 \rceil} \sum_{u=0}^{\lceil i_1+i_2-2(r_1+r_2)/2 \rceil} \frac{i_1!i_2!}{(4\gamma_1)^{i_1}(4\gamma_2)^{i_2}\delta^{i_1+i_2}} \frac{(4\gamma_1)^{r_1}(4\gamma_2)^{r_2}\delta^{2(r_1+r_2)}}{r_1!r_2!(i_1-2r_1)!(i_2-2r_2)!} \\
 & \times \{i_1+i_2-2(r_1+r_2)\}! \frac{(-1)^u \delta^u (\overrightarrow{\text{PQ}}_x)^{i_1+i_2-2(r_1+r_2)-2u}}{u!\{i_1+i_2-2(r_1+r_2)-2u\}!} \\
 & \times \sum_{s_1=0}^{\lceil j_1/2 \rceil} \sum_{s_2=0}^{\lceil j_2/2 \rceil} \sum_{v=0}^{\lceil j_1+j_2-2(s_1+s_2)/2 \rceil} \frac{j_1!j_2!}{(4\gamma_1)^{j_1}(4\gamma_2)^{j_2}\delta^{j_1+j_2}} \frac{(4\gamma_1)^{s_1}(4\gamma_2)^{s_2}\delta^{2(s_1+s_2)}}{s_1!s_2!(j_1-2s_1)!(j_2-2s_2)!} \\
 & \times \{j_1+j_2-2(s_1+s_2)\}! \frac{(-1)^v \delta^v (\overrightarrow{\text{PQ}}_y)^{j_1+j_2-2(s_1+s_2)-2v}}{v!\{j_1+j_2-2(s_1+s_2)-2v\}!} \\
 & \times \sum_{t_1=0}^{\lceil k_1/2 \rceil} \sum_{t_2=0}^{\lceil k_2/2 \rceil} \sum_{u=0}^{\lceil k_1+k_2-2(t_1+t_2)/2 \rceil} \frac{k_1!k_2!}{(4\gamma_1)^{k_1}(4\gamma_2)^{k_2}\delta^{k_1+k_2}} \frac{(4\gamma_1)^{t_1}(4\gamma_2)^{t_2}\delta^{2(t_1+t_2)}}{t_1!t_2!(k_1-2t_1)!(k_2-2t_2)!} \\
 & \times \{k_1+k_2-2(t_1+t_2)\}! \frac{(-1)^u \delta^u (\overrightarrow{\text{PQ}}_z)^{k_1+k_2-2(t_1+t_2)-2u}}{w!\{k_1+k_2-2(t_1+t_2)-2w\}!} \\
 & \times F_v \left(\frac{\overrightarrow{\text{PQ}}^2}{4\delta} \right) \times (-1)^{i_2-j_2+k_2}
 \end{aligned}$$

よって,

$$\begin{aligned}
 \text{ERI} &= \sqrt{\frac{\pi}{\gamma_1+\gamma_2}} \frac{2\pi^2}{\gamma_1\gamma_2} \exp(-\alpha_A\alpha_B \overrightarrow{\text{AB}}^2/\gamma_1 - \alpha_C\alpha_D \overrightarrow{\text{CD}}^2/\gamma_2) \\
 & \times \sum_{t_1=0}^{l_A+l_B} \sum_{t_2=0}^{l_C+l_D} \sum_{r_1=0}^{\lceil i_1/2 \rceil} \sum_{r_2=0}^{\lceil i_2/2 \rceil} \sum_{u=0}^{\lceil i_1+i_2-2(r_1+r_2)/2 \rceil} \\
 & \times (-1)^{i_2} f_{i_1}(l_A, l_B, \overrightarrow{\text{AP}}_x, \overrightarrow{\text{BP}}_x) f_{i_2}(l_C, l_D, \overrightarrow{\text{CQ}}_x, \overrightarrow{\text{DQ}}_x) \\
 & \times \frac{i_1!i_2!}{(4\gamma_1)^{i_1}(4\gamma_2)^{i_2}\delta^{i_1+i_2}} \frac{(4\gamma_1)^{r_1}(4\gamma_2)^{r_2}\delta^{2(r_1+r_2)}}{r_1!r_2!(i_1-2r_1)!(i_2-2r_2)!} \{i_1+i_2-2(r_1+r_2)\}! \\
 & \times \frac{(-1)^u \delta^u (\overrightarrow{\text{PQ}}_x)^{i_1+i_2-2(r_1+r_2)-2u}}{u!\{i_1+i_2-2(r_1+r_2)-2u\}!} \\
 & \times \sum_{j_1=0}^{m_A+m_B} \sum_{j_2=0}^{m_C+m_D} \sum_{s_1=0}^{\lceil j_1/2 \rceil} \sum_{s_2=0}^{\lceil j_2/2 \rceil} \sum_{v=0}^{\lceil j_1+j_2-2(s_1+s_2)/2 \rceil} \\
 & \times (-1)^{j_2} f_{j_1}(m_A, m_B, \overrightarrow{\text{AP}}_y, \overrightarrow{\text{BP}}_y) f_{j_2}(m_C, m_D, \overrightarrow{\text{CQ}}_y, \overrightarrow{\text{DQ}}_y)
 \end{aligned}$$

完全変分形分子軌道法プログラム GAMERA におけるエネルギーの微分表式

$$\begin{aligned}
& \times \frac{j_1!j_2!}{(4\gamma_1)^{j_1}(4\gamma_2)^{j_2}\delta^{j_1+j_2}} \frac{(4\gamma_1)^{s_1}(4\gamma_2)^{s_2}\psi^{2(s_1+s_2)}}{s_1!s_2!(j_1-2s_1)!(j_2-2s_2)!} \{j_1+j_2-2(s_1+s_2)\}! \\
& \times \frac{(-1)^r \delta^r (\overrightarrow{\text{PQ}}_x)^{j_1+j_2-2(s_1+s_2)-2r}}{v! \{j_1+j_2-2(s_1+s_2)-2v\}!} \\
& \times \sum_{k_1=0}^{n_A+n_B} \sum_{k_2=0}^{n_C+n_D} \sum_{t_1=0}^{\lceil k_1/2 \rceil} \sum_{t_2=0}^{\lceil k_2/2 \rceil} \sum_{w=0}^{\lceil k_1+k_2-2(t_1+t_2)/2 \rceil} \\
& \times (-1)^{k_2} f_{k_1}(n_A, n_B, \overrightarrow{\text{AP}}_x, \overrightarrow{\text{BP}}_x) f_{k_2}(n_C, n_D, \overrightarrow{\text{Q}}_x, \overrightarrow{\text{DQ}}_x) \\
& \times \frac{k_1!k_2!}{(4\gamma_1)^{k_1}(4\gamma_2)^{k_2}\delta^{k_1+k_2}} \frac{(4\gamma_1)^{t_1}(4\gamma_2)^{t_2}\delta^{2(t_1+t_2)}}{t_1!t_2!(k_1-2t_1)!(k_2-2t_2)!} \{k_1+k_2-2(t_1+t_2)\}! \\
& \times \frac{(-1)^w \delta^w (\overrightarrow{\text{PQ}}_x)^{k_1+k_2-2(t_1+t_2)-2w}}{w! \{k_1+k_2-2(t_1+t_2)-2w\}!} \\
& \times F_v \left(\frac{\overrightarrow{\text{PQ}}^2}{4\delta} \right)
\end{aligned}$$

但し,

$$\left[\begin{aligned}
v &= (i_1+i_2+j_1+j_2+k_1+k_2) - 2(r_1+r_2+s_1+s_2+t_1+t_2) - (u+v+w) \\
\delta &= \frac{1}{4\gamma_1} + \frac{1}{4\gamma_2} \\
f_i(l_A, l_B, \overrightarrow{\text{AP}}_x, \overrightarrow{\text{BP}}_x) &= \sum_{k=\max\{0, i-l_B\}}^{\min\{l_A, i\}} {}_{l_A}\text{C}_k {}_{l_B}\text{C}_{i-k} \overrightarrow{\text{AP}}_x^{l_A-k} \overrightarrow{\text{BP}}_x^{l_B-i+k}
\end{aligned} \right.$$

謝辞 本資料作成に当たり、煩雑な手書きの原稿を正確に解読し、TeX の原稿へと変換するのを手伝っていただいた、後藤 真史氏および宗像 健之氏に対してこの場を通じて感謝の意を表したいと思います。

参 考 文 献

- 1) K. Hashimoto and Y. Osamura, Can. J. Chem. 70, 547 (1992)
- 2) K. Hashimoto and Y. Osamura, Chem. Phys. Letter 164, 353 (1989)
- 3) T. Helgaker and J. Almlof, J. Chem. Phys., 89, 4889 (1988)
- 4) J. R. Mohallem, R. M. Dreizler and M. Trsic, Int. J. Quanta. Chem. (Sym.), 20, 45 (1986)
- 5) J. R. Mohallem, Z. Phys. D, 3, 339 (1986)
- 6) H. F. M. da Costa and M. Trsic, Mol. Phys. 62, 91 (1987)
- 7) A. B. F. da Silva, H. F. M. da Costa and M. Trsic, Mol. Phys. 68, 433 (1989)
- 8) H. F. M. da Costa, A. B. F. da Silva, J. R. Mohallem, A. M. Simas and M. Trsic, Chem. Phys. 154, 379 (1991)
- 9) H. F. M. da Costa, A. M. Simas, V. H. Smith Jr and M. Trsic, Chem. Phys. Letter 192, 195 (1992)
- 10) A. B. F. da Silva and M. Trsic, Mol. Phys. 78, 1301 (1993)

- 11) P. Jorgensen and J. Simons, Second Quantization-Based Methods in Quantum Chemistry (Academic Press, New York, 1981)
- 12) A. Szabo and N. Ostlund, Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory (Macmillan, New York, 1982)
- 13) P. Jorgensen and J. Simons, J. Chem. Phys., 79, 352 (1983)
- 14) H. Taketa and S. Huzinaga and K. O-ohata, J. Phys. Soc. Japan, 21, 2313 (1966)
- 15) R. P. Feynman, Phys. Rev. 56, 340 (1939)
- 16) M. S. Gopinathan and M. A. Whitehead, J. Chem. Phys. 65 196 (1976)
- 17) Epstein, S. T. The Variation Method in Quantum Chemistry, Academic Press: New York, 1974
- 18) J. O. Slater, J. Chem. Phys. 1, 687 (1933)
- 19) 高田, 森, 宗像, 大江, 伊藤, 日本物理学会第50回年会, 28aPS-58, (1995)
- 20) 小林, 種田, 後藤, 森, 宗像, 鈴木 (賢), 相賀, 笹金, 伊藤, 日本化学会第69春季年会, 1E137, (1995)
- 21) 鈴木 (賢), 末原, 種田, 森, 笹金, 相賀, 伊藤, 日本化学会第69春季年会, 1E138, (1995)
- 22) 種田, 小林, 後藤, 森, 伊藤, 日本化学会第69春季年会, 1E139, (1995)
- 23) 後藤, 森, 宗像, 笹金, 相賀, 小林, 伊藤, 日本化学会第69春季年会, 1E140, (1995)
- 24) 種田, 森, 伊藤, 分子構造総合討論会, 4A02, (1995)
- 25) 宗像, 森, 大江, 伊藤, 分子構造総合討論会, 4Pb38, (1995)
- 26) 後藤, 森, 宗像, 高田, 大江, 伊藤, 分子構造総合討論会, 3P056, (1995)
- 27) 大江, 伊藤, 宗像, 森, 鈴木 (一), 分子構造総合討論会, 3E08, (1996)
- 28) 宗像, 森, 大江, 分子構造総合討論会, 4P3b04, (1996)
- 29) 森, 笹金, 後藤, 宗像, 大江, 鈴木 (一), 分子構造総合討論会, 4P3b03, (1996)
- 30) 立川, 斎藤, 大江, 森, 鈴木 (一), 分子構造総合討論会, 3E09, (1996)
- 31) M. Tachikawa, K. Mori and K. Suzuki, 5th Conference on Current Trends in Computational Chemistry, 1996年11月, Mississippi, U.S.A.