TRESC数学

$$(\sigma\cdot p)V(\sigma\cdot p)$$

$$= I_2 p_x V p_x + I_2 p_y V p_y + I_2 p_z V p_z$$
$$+ i\sigma_z (p_x V p_y - p_y V p_x)$$
$$+ i\sigma_y (p_z V p_x - p_x V p_z)$$
$$+ i\sigma_x (p_y V p_z - p_z V p_y)$$

$$\sqrt{\frac{\epsilon_i\epsilon_j}{\epsilon_k}}(\sigma\cdot p)V\sqrt{\frac{\epsilon_i\epsilon_j}{\epsilon_k}}(\sigma\cdot p)$$ V的两边对称,算符厄米

$$= I_2\sqrt{\frac{\epsilon_y\epsilon_z}{\epsilon_x}}p_x V\sqrt{\frac{\epsilon_y\epsilon_z}{\epsilon_x}}p_x + I_2\sqrt{\frac{\epsilon_x\epsilon_z}{\epsilon_y}}p_y V\sqrt{\frac{\epsilon_x\epsilon_z}{\epsilon_y}}p_y + I_2\sqrt{\frac{\epsilon_x\epsilon_y}{\epsilon_z}}p_z V\sqrt{\frac{\epsilon_x\epsilon_y}{\epsilon_z}}p_z$$
$$+ i\sigma_z \left(\sqrt{\frac{\epsilon_y\epsilon_z}{\epsilon_x}}p_x V\sqrt{\frac{\epsilon_x\epsilon_z}{\epsilon_y}}p_y - \sqrt{\frac{\epsilon_x\epsilon_z}{\epsilon_y}}p_y V\sqrt{\frac{\epsilon_y\epsilon_z}{\epsilon_x}}p_x\right)$$
$$+ i\sigma_y \left(\sqrt{\frac{\epsilon_x\epsilon_y}{\epsilon_z}}p_z V\sqrt{\frac{\epsilon_y\epsilon_z}{\epsilon_x}}p_x - \sqrt{\frac{\epsilon_y\epsilon_z}{\epsilon_x}}p_x V\sqrt{\frac{\epsilon_x\epsilon_y}{\epsilon_z}}p_z\right)$$
$$+ i\sigma_x \left(\sqrt{\frac{\epsilon_x\epsilon_z}{\epsilon_y}}p_y V\sqrt{\frac{\epsilon_x\epsilon_y}{\epsilon_z}}p_z - \sqrt{\frac{\epsilon_x\epsilon_y}{\epsilon_z}}p_z V\sqrt{\frac{\epsilon_x\epsilon_z}{\epsilon_y}}p_y\right)$$

$$\epsilon_x = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{c^2}{\epsilon^2}p_x^2}} = 1+\frac{p_x^2}{2c^2}$$ (到 c^{-2} 阶)

$$\therefore \sqrt{\frac{\epsilon_y\epsilon_z}{\epsilon_x}} = 1+\frac{p_y^2}{4c^2}+\frac{p_z^2}{4c^2}-\frac{p_x^2}{4c^2} = 1+\frac{1}{4c^2}(p^2-2p_x^2)$$ (到 c^{-2} 阶)

以 $\sqrt{\frac{\epsilon_y\epsilon_z}{\epsilon_x}}p_x V\sqrt{\frac{\epsilon_y\epsilon_z}{\epsilon_x}}p_x$ 为例,化为:

$$\left[1+\frac{1}{4c^2}(p^2-2p_x^2)\right]p_x V\left[1+\frac{1}{4c^2}(p^2-2p_x^2)\right]p_x$$

$$\left[1+\frac{1}{4c^2}(p^2-2p_x^2)\right]p_xV\left[1+\frac{1}{4c^2}(p^2-2p_x^2)\right]p_x$$

$$=p_xVp_x+\frac{1}{4c^2}(p^2-2p_x^2)p_xVp_x+\frac{1}{4c^2}p_xVp_x(p^2-2p_x^2) \quad (到\ c^{-2}阶)$$

$$=p_xVp_x+\frac{1}{4c^2}p^2p_xVp_x+\frac{1}{4c^2}p_xVp_xp^2$$

$$-\frac{1}{2c^2}p_x^2p_xVp_x-\frac{1}{2c^2}p_xVp_x^2p_x$$

p^2 用 $\langle p^2\rangle$ 本征空间描述.

所以要算的有:

p_xVp_x、p_yVp_y、p_zVp_z、$p_x^3Vp_x$、$p_xVp_x^3$、$p_y^3Vp_y$、$p_yVp_y^3$、$p_z^3Vp_z$、$p_zVp_z^3$

p_xVp_y、p_yVp_x、$p_x^3Vp_y$、$p_xVp_y^3$、$p_y^3Vp_x$、$p_yVp_x^3$

p_xVp_z、p_zVp_x、$p_x^3Vp_z$、$p_xVp_z^3$、$p_z^3Vp_x$、$p_zVp_x^3$

p_zVp_y、p_yVp_z、$p_z^3Vp_y$、$p_zVp_y^3$、$p_y^3Vp_z$、$p_yVp_z^3$

共27个 pVp 矩阵元! 这些矩阵元之间不可约分.

$$(\langle\chi_i|p_xVp_z|\chi_j\rangle)^\dagger \overset{实}{=} p_xVp_z|_{ij}$$

$$=\langle\chi_j|p_zVp_x|\chi_i\rangle$$

$$=p_zVp_x|_{ji}$$

$$(\langle\chi_i|p_x^3Vp_z|\chi_j\rangle)^\dagger \overset{实}{=} p_x^3Vp_z|_{ij}$$

$$=\langle\chi_j|p_zVp_x^3|\chi_i\rangle$$

$$=p_zVp_x^3|_{ji}$$

pVp 和 p^3Vp、pVp^3 都是非对称实矩阵 但都只需算上对角.

$$\langle \chi_i | P_x V P_z | \chi_j \rangle$$
$$= \langle \chi_i | (-i\partial_x)^\dagger V -i\partial_z | \chi_j \rangle$$
$$= \langle \chi_i | -i\partial_x V -i\partial_z | \chi_j \rangle$$
$$= -\langle \chi_i | \partial_x V \partial_z | \chi_j \rangle$$

P^2、PVP要取负

$$\langle \chi_i | P_x^3 V P_z | \chi_j \rangle$$
$$= \langle \chi_i | (-i\partial_x)^{3\dagger} V -i\partial_z | \chi_j \rangle$$
$$= \langle \chi_i | -i\cdot(-\partial_x^3) V -i\partial_z | \chi_j \rangle$$
$$= \langle \chi_i | \partial_x^3 V \partial_z | \chi_j \rangle$$

P^3VP、PVP^3不取负.

注意:
$$\langle \chi_i | \partial_x^\dagger \partial_x | \chi_j \rangle = \int dx \langle \chi_i | \partial_x^\dagger | x \rangle \langle x | \partial_x | \chi_j \rangle$$
$$= \int dx \left(\frac{\partial}{\partial x}\chi_i(x)\right)\left(\frac{\partial}{\partial x}\chi_j(x)\right)$$

$$\langle \chi_i | \partial_x \partial_x | \chi_j \rangle = \int dx \langle \chi_i | x \rangle \langle x | \frac{\partial^2}{\partial x^2} | \chi_j \rangle$$
$$= \int dx\, \chi_i(x) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \chi_j(x)$$
$$= \int d\left(\frac{\partial}{\partial x}\chi_j(x)\right) \chi_i(x)$$
$$= \chi_i(x) \frac{\partial}{\partial x}\chi_j(x) \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int dx \frac{\partial}{\partial x}\chi_j(x) \frac{\partial}{\partial x}\chi_i(x)$$
$$\overset{\text{边条}}{=} -\int dx \frac{\partial}{\partial x}\chi_j(x) \frac{\partial}{\partial x}\chi_i(x)$$
$$= -\langle \chi_i | \partial_x^\dagger \partial_x | \chi_j \rangle$$

所以用两边作用方式计算的其实正是$-\nabla^2$阵，不用再取负.

故: $\langle \chi_i | P_x V P_z | \chi_j \rangle = -\langle \chi_i | \partial_x V \partial_z | \chi_j \rangle = \langle \chi_i | \partial_x^\dagger V \partial_z | \chi_j \rangle$ P^2、pVp不取负

$\langle \chi_i | P_x^3 V P_z | \chi_j \rangle = \langle \chi_i | \partial_x^3 V \partial_z | \chi_j \rangle = -\langle \chi_i | \partial_x^{3\dagger} V \partial_z | \chi_j \rangle$ p^3Vp、pVp^3要取负

$x_i \to x_j$ transfer formula:

$$I_x(n_i, n_j) = I_x(n_i+1, n_j-1) + (x_i - x_j) I_x(n_i, n_j-1)$$

$$I_x(n_i, n_j-1) = I_x(n_i+1, n_j-2) + (x_i - x_j) I_x(n_i, n_j-2)$$

$$\vdots$$

$$I_x(n_i, 1) = I_x(n_i+1, 0) + (x_i - x_j) I_x(n_i, 0)$$

$$\therefore I_x(n_i, n_j) = I_x(n_i+2, n_j-2) + 2(x_i - x_j) I_x(n_i+1, n_j-2) + (x_i - x_j)^2 I_x(n_i, n_j-2)$$

$$= I_x(n_i+3, n_j-3) + 3(x_i - x_j) I_x(n_i+2, n_j-3) + 3(x_i - x_j)^2 I_x(n_i+1, n_j-3) + (x_i - x_j)^3 I_x(n_i, n_j-3)$$

$$= I_x(n_i+4, n_j-4) + 4(x_i - x_j) I_x(n_i+3, n_i-4) + 6(x_i - x_j)^2 I_x(n_i+2, n_j-4) + 4(x_i - x_j)^3 I_x(n_i+1, n_j-4) + (x_i - x_j)^4 I_x(n_i, n_j-4)$$

binomial coffecient.

$$\vdots$$

j分量

不是k分量

$$I_x(n_i, n_j) = \sum_{k=0}^{n_j} C_{n_j}^{k} (x_i - x_j)^k I_x(n_i + n_j - k, 0)$$

日期: /

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-b(x-x_0)^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{b}}$$

Gaussian Production Rule.

$$e^{-b_1(x-x_1)^2} e^{-b_2(x-x_2)^2} = e^{-(b_1+b_2)(x-x_p)^2} e^{-\left(\frac{(x_1-x_2)^2}{\frac{1}{b_1}+\frac{1}{b_2}}\right)}$$

$$x_p = \frac{x_2\frac{1}{b_1}+x_1\frac{1}{b_2}}{\frac{1}{b_1}+\frac{1}{b_2}} = \frac{x_2b_2+x_1b_1}{b_1+b_2}$$

s-shell x:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\infty} du \int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-b_i(x-x_i)^2} e^{-b_j(x-x_j)^2} e^{-b_k(x'-x_k)^2} e^{-b_l(x'-x_l)^2} e^{-u^2(x_1-x_2)^2}$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-G_x} \int_0^{\infty} du \int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-A(x-x_A)^2} e^{-B(x'-x_B)^2} e^{-u^2(x-x')^2}$$

积x:

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-G_x} \int_0^{\infty} du \int_{-\infty}^{\infty} dx' \sqrt{\frac{\pi}{A+u^2}}\, e^{-\frac{Au^2}{A+u^2}(x'-x_A)^2} e^{-B(x'-x_B)^2}$$

积x':

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-G_x} \int_0^{\infty} du \sqrt{\frac{\pi}{A+u^2}} \sqrt{\frac{\pi}{\frac{Au^2}{A+u^2}+B}}\; e^{-\frac{u^2AB}{AB+u^2A+u^2B}(x_A^2-x_B^2)}$$

$u \to t$ XYZ都有

$$= 2e^{-G_x}\sqrt{\frac{\rho}{\pi}} \int_0^1 dt \left(\frac{1}{1-t^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\pi}{\sqrt{AB}} \sqrt{1-t^2}\, e^{-D_x t^2}$$

$$= 2e^{-G_x}\sqrt{\frac{\rho}{\pi}} \int_0^1 dt \frac{\pi}{\sqrt{AB}} e^{-D_x t^2}$$

日期:　　/

Hess的RI算法是否靠谱?

假设基组$|\chi_i\rangle$完备,经Ω作用得到p^2空间本征态,

$$\Omega|\chi_i\rangle = |P_i\rangle \ , \ \langle P_i|\hat{P}^2|P_j\rangle = p_i^2 S_i \delta_{ij}$$

考虑到基组$|\chi_i\rangle$不是归一化的,所以我们不能保证$|P_i\rangle$是归一化的(但可以保证正交),故多出重叠积分项$\langle P_i|P_j\rangle = S_i\delta_{ij}$

厄米算符不同本征值的本征态正交.

对于任意算符矩阵$\langle P_i|\hat{A}|P_j\rangle$有:

$$\langle P_i|\hat{A}|P_j\rangle = \langle \chi_i|\Omega^\dagger \hat{A}\Omega|\chi_j\rangle = \iint dx_1 dx_2 \langle \chi_i|x_1\rangle \Omega^\dagger \underbrace{\langle x_1|\hat{A}|x_2\rangle}_{=\hat{A}_x\delta_{x_1x_2}} \Omega \langle x_2|\chi_j\rangle = \int dx \langle \chi_i|x\rangle \Omega^\dagger \langle x|\hat{A}|x\rangle \Omega \langle x|\chi_j\rangle$$

并非对$|\chi\rangle$的幺正变换

现在我们希望向复合算符矩阵中插入Identity:

$$\hat{I}|\psi\rangle = \hat{I}\sum_n f_n|P_n\rangle = \sum_{mn} f_n|P_m\rangle\langle P_m|P_n\rangle = \sum_n S_n f_n|P_n\rangle \neq |\psi\rangle$$

所以我们必须将Identity算符修正为:

$$\hat{I} = \sum_m \frac{1}{S_m}|P_m\rangle\langle P_m| \quad \text{------} \ (1)$$

故对复合算符矩阵的简单化操作为:

$$\langle P_i|\hat{A}\hat{B}|P_j\rangle = \sum_m \langle P_i|\hat{A}|P_m\rangle\langle P_m|\hat{B}|P_j\rangle/S_m \quad \text{------} \ (2)$$

另外一种更常见的场景是,我们首先算算符$\hat{A}$在原基组下矩阵$\langle \chi_i|\hat{A}|\chi_j\rangle$,然后再将之对角化(求本征矢),这样得到的实际上并不是算符$\hat{A}$本征空间表示,很容易证明对于酉变换Ω:

$$\langle \chi_j|\Omega^\dagger\hat{A}\Omega|\chi_i\rangle = \langle \chi_j|\sum_{j=1}^{N} C_{j\mu}\hat{A}\sum_{i=1}^{N} C_{\nu i}|\chi_i\rangle \neq \sum_{j=1}^{N}\sum_{i=1}^{N} C_{\mu j}\langle \chi_j|\hat{A}|\chi_i\rangle C_{i\nu} = \Omega^\dagger\langle \chi_j|\hat{A}|\chi_i\rangle\Omega$$

而且对于非正交基$\langle \chi_i|\chi_j\rangle \neq S_i\delta_{ij}$,无法通过酉变换使之成为Hermitain算符本征矢(酉变换是保内积的),这明显与$\Omega^\dagger\langle \chi_i|\hat{A}|\chi_j\rangle\Omega$可以实现对角化相悖。但是,这种"外对角化"的操作也确实可以简化复杂算符矩阵的计算,如DKH Hamiltonian中对p^2矩阵元的外对角化。

外对角化插入的Identity可以表示为 $|\chi_m\rangle\Omega \neq \Omega|\chi_m\rangle$，区别于本征矢的Identity.

$$\hat{I}|\psi\rangle = \hat{I}\cdot\sum_n f_n|\chi_n\rangle = \sum_{mn} f_n \frac{|\chi_m\rangle\Omega\Omega^\dagger\langle\chi_m|}{S_{mm}}\chi_n\rangle = \sum_n f_n\left(\sum_m \frac{S_{mn}|\chi_m\rangle}{S_{mm}}\right) \simeq \sum_n f_n|\chi_n\rangle = |\psi\rangle$$

$$\therefore \hat{I} = \sum_m \frac{1}{S_m}|\chi_m\rangle\langle\chi_m|, \quad S_m = \langle\chi_m|\chi_m\rangle \cdots\cdots ③$$

所以仍然可以通过②式对复合算符矩阵元简单化，这样操作前提是接受基组不正交引起的误差.

除非我们效仿Hamiltonian的对角化方法，借助Löwdin对称正交化处理 P^2 和其它矩阵，这样就可插入一个真正的Identity:

$$I = \sum_m |\chi_m\rangle S^{-\frac{1}{2}}\Omega\Omega^\dagger(S^{-\frac{1}{2}})^\dagger\langle\chi_m|$$

注意此处 Ω 变成对 $(S^{-\frac{1}{2}})^\dagger\langle P^2\rangle(S^{-\frac{1}{2}})$ 的对角化矩阵，而且这样处理后单电子fock矩阵就不需要再进行Löwdin正交化操作了。$S^{-\frac{1}{2}}$ 求法：设 $U^\dagger S U = \Lambda$，$\Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 & & \\ & \ddots & \\ & & \lambda_n \end{pmatrix}$，则 $\Lambda^{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} \lambda_1^{-\frac{1}{2}} & & \\ & \ddots & \\ & & \lambda_n^{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix}$，则有:

$$(U\Lambda^{-\frac{1}{2}}U^\dagger)(U\Lambda^{-\frac{1}{2}}U^\dagger) = U\Lambda^{-1}U^\dagger \xlongequal{U^\dagger = U^{-1}} (U\Lambda U^\dagger)^{-1} = S^{-1}$$

因此 $\underbrace{U^\dagger}_{\text{Lowdin}^\dagger}\Lambda^{-\frac{1}{2}}\underbrace{U}_{\text{Lowdin}}$ 即所求矩阵.

S_{0_5} 是对称阵.

日期:　　/

将Hess的RI技术应用到双电子积分中

双电子4指标矩阵元形如:

$$\langle P_i V_{ij} P_i \rangle = \langle \chi_\mu(i)\chi_\nu(j) | P_i V_{ij} P_i | \chi_\kappa(i)\chi_\lambda(j) \rangle$$

在Hess的RI技术中,我们要构造正交归一的p^2本征基矢$|\chi_\mu^{p^2}\rangle$,然后插入Identity:

$$\langle A_iA_jR_iV_{ij}R_iA_iA_j \rangle = \langle \chi_\mu^{p^2}(i)\chi_\nu^{p^2}(j) | A_iA_jR_iV_{ij}R_iA_iA_j | \chi_\kappa^{p^2}(i)\chi_\lambda^{p^2}(j) \rangle$$

$$= \sum_{mn}\sum_{pq} \langle \chi_\mu^{p^2}(i)\chi_\nu^{p^2}(j) | A_iA_j | \chi_m^{p^2}(i)\chi_n^{p^2}(j) \rangle \langle \chi_m^{p^2}(i)\chi_n^{p^2}(j) | R_iV_{ij}R_i | \chi_p^{p^2}(i)\chi_q^{p^2}(j) \rangle \langle \chi_p^{p^2}(i)\chi_q^{p^2}(j) | A_iA_j | \chi_\kappa^{p^2}(i)\chi_\lambda^{p^2}(j) \rangle$$

$$= \sum_{mn}\sum_{pq} \langle \chi_\mu^{p^2}(i) | A_i | \chi_m^{p^2}(i) \rangle \langle \chi_\nu^{p^2}(j) | A_j | \chi_n^{p^2}(j) \rangle \langle \chi_m^{p^2}(i)\chi_n^{p^2}(j) | R_iV_{ij}R_i | \chi_p^{p^2}(i)\chi_q^{p^2}(j) \rangle \langle \chi_p^{p^2}(i) | A_i | \chi_\kappa^{p^2}(i) \rangle \langle \chi_q^{p^2}(j) | A_j | \chi_\lambda^{p^2}(j) \rangle$$

$$= \sum_{mn}\sum_{pq} A_\mu^{p^2}(i) A_\nu^{p^2}(j) \langle \chi_\mu^{p^2}(i)\chi_\nu^{p^2}(j) | R_iV_{ij}R_i | \chi_\kappa^{p^2}(i)\chi_\lambda^{p^2}(j) \rangle A_\kappa^{p^2}(i) A_\lambda^{p^2}(j)$$

其中利用了$\hat{A}$的对角化性质$\langle \chi_\mu^{p^2}(i) | A_i | \chi_m^{p^2}(i) \rangle = A_\mu^{p^2}(i)\delta_{\mu m}$,但是这里面的$p^2$本征基矢的4指标积分过于难以计算,我们考虑真正要构建的2指标积分,也就是Coulomb和Exchange积分:

$$\langle A_iA_jR_iV_{ij}R_iA_iA_j \rangle_{\mu\kappa}^{p^2} = A_\mu^{p^2}(i) A_\kappa^{p^2}(i) \sum_{\nu\lambda} \Big[\langle \chi_\mu^{p^2}(i)\chi_\nu^{p^2}(j) | R_iV_{ij}R_i | \chi_\kappa^{p^2}(i)\chi_\lambda^{p^2}(j) \rangle D_{\nu\lambda}^{p^2} A_\nu^{p^2}(j) A_\lambda^{p^2}(j) \Big]$$

日期: /

$$= A^{p^2}_{\mu}(i) A^{p^2}_{\kappa}(i) \sum_{\nu\lambda} \left[\langle \chi^{p^2}_{\mu}(i) \chi^{p^2}_{\nu}(j) | R_i V_{ij} R_i | \chi^{p^2}_{\kappa}(i) \chi^{p^2}_{\lambda}(j) \rangle D^{p^2\prime}_{\nu\lambda} \right]$$

其中D^{p^2}是p^2本征基矢上的单电子密度矩阵，$D^{p^2\prime}$是复合了$A^{p^2}_{\nu}(j)$与$A^{p^2}_{\lambda}(j)$的新密度矩阵，后面的$\nu\lambda$项可以合并为新的2指标积分！

$$\langle A_i A_j R_i V_{ij} R_i A_i A_j \rangle^{p^2}_{\mu\kappa} = A^{p^2}_{\mu}(i) A^{p^2}_{\kappa}(i) \langle R_i V_{ij} R_i \rangle^{p^2\prime}_{\mu\kappa,c}$$

$$= A^{p^2}_{\mu}(i) A^{p^2}_{\kappa}(i) \left[\Omega^{\dagger} \langle R_i V_{ij} R_i \rangle'_c \Omega \right]_{\mu\kappa}$$

这里我们使用了关键的关系：对于2指标积分，可以和单电子积分矩阵一样做西变换：$\langle X_{ij} \rangle^{p^2}_{\mu\kappa,c} = \left[\Omega^{\dagger} \langle X_{ij} \rangle_c \Omega \right]_{\mu\kappa}$，这样我们就可以通过求$\langle R_i V_{ij} R_i \rangle'_c$来构造完整的Coulomb积分矩阵，唯一不同的是用的密度矩阵是改造后的新密度矩阵。总的算法是这样的：

$$\text{密度矩阵} D_{\nu\lambda} \xrightarrow{\Omega^{\dagger} D \Omega} D^{p^2}_{\nu\lambda} \xrightarrow{D^{p^2}_{\nu\lambda} A^{p^2}_{\nu} A^{p^2}_{\lambda}} D^{p^2\prime}_{\nu\lambda} \xrightarrow{\Omega D^{p^2} \Omega^{\dagger}} D'_{\nu\lambda}$$

$$\Downarrow$$

在Gauss基下计算4指标积分 $\langle \mu(i) \nu(j) | R_i V_{ij} R_i | \kappa(i) \lambda(j) \rangle$

$$\langle R_i V_{ij} R_i \rangle'_{\mu\kappa,c} = \sum_{\nu\lambda} \langle \mu(i) \nu(j) | R_i V_{ij} R_i | \kappa(i) \lambda(j) \rangle D'_{\nu\lambda}$$

$$\Downarrow$$

代入 $A^{p^2}_{\mu}(i) A^{p^2}_{\kappa}(i) \left[\Omega^{\dagger} \langle R_i V_{ij} R_i \rangle'_c \Omega \right]_{\mu\kappa}$ 得到p^2基Coulomb积分

$$\Downarrow$$

西变换回到Gauss基上。

日期:　　/

$$A_p = \sqrt{\frac{E_p+mc^2}{2E_p}}, \qquad R_p = \frac{c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}}{E_p+mc^2} = \boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{P}_p = \mathcal{R}_p\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}.$$

$$H_1^{2e}(V_C) = \sum_{i<j} A_iA_j\left\{\frac{e^2}{r_{ij}} + R_i\frac{e^2}{r_{ij}}R_i + R_j\frac{e^2}{r_{ij}}R_j + \cancel{R_iR_j\frac{e^2}{r_{ij}}R_iR_j}\right\}A_iA_j,$$

$$= (A_p)_1(A_p)_2\left\{\frac{1}{r_{12}} + (R_p)_1(\vec{\alpha}_1\cdot\vec{p}_1)\frac{1}{r_{12}}(\vec{\alpha}_1\cdot\vec{p}_1)(R_p)_1 + (R_p)_1(\vec{\alpha}_1\cdot\vec{p}_1)\frac{1}{r_{12}}(\vec{\alpha}_1\cdot\vec{p}_1)(R_p)_1\right\}(A_p)_1(A_p)_2$$

$$= (A_p)_1(A_p)_2\frac{1}{r_{12}}(A_p)_1(A_p)_2 + (A_pR_p)_1(A_p)_2(\vec{\alpha}_1\cdot\vec{p}_1)\frac{1}{r_{12}}(\vec{\alpha}_1\cdot\vec{p}_1)(A_pR_p)_1(A_p)_2 + (A_p)_1(A_pR_p)_2(\vec{\alpha}_2\cdot\vec{p}_2)\frac{1}{r_{12}}(\vec{\alpha}_2\cdot\vec{p}_2)(A_p)_1(A_pR_p)_2$$

$$\langle \overset{1}{i}\overset{2}{k}|\overset{1}{j}\overset{2}{l}\rangle$$

$$\parallel$$

$$\underset{(11|22)}{\underline{\underline{(ij|kl)}}}\,(A_p)_i^1(A_p)_k^2\frac{1}{r_{12}}(A_p)_j^1(A_p)_l^2 \quad \text{第1项}$$

$$+(A_pR_p)_i^1(A_p)_k^2(\vec{\sigma}_i^1\cdot\vec{p}_i^1)\frac{1}{r_{12}}(\vec{\sigma}_j^1\cdot\vec{p}_j^1)(A_pR_p)_j^1(A_p)_l^2 \quad \text{第2项}$$

$$+(A_p)_i^1(A_pR_p)_k^2(\vec{\sigma}_k^2\cdot\vec{p}_k^2)\frac{1}{r_{12}}(\vec{\sigma}_l^2\cdot\vec{p}_l^2)(A_p)_j^1(A_pR_p)_l^2 \quad \text{第3项}$$

$$D_1' = (A_p)_k D (A_p)_l \quad \text{第1.2项}$$

$$D_2' = (A_pR_p)_k^2 D (A_pR_p)_l^2 \quad \text{第3项}$$

$$(\sigma_xP_x+\sigma_yP_y+\sigma_zP_z)V(\sigma_xP_x+\sigma_yP_y+\sigma_zP_z)$$

$$= \sigma_xP_xV\sigma_xP_x + \sigma_xP_xV\sigma_yP_y + \sigma_xP_xV\sigma_zP_z$$

$$+ \sigma_yP_yV\sigma_xP_x + \sigma_yP_yV\sigma_yP_y + \sigma_yP_yV\sigma_zP_z$$

$$+ \sigma_zP_zV\sigma_xP_x + \sigma_zP_zV\sigma_yP_y + \sigma_zP_zV\sigma_zP_z$$

日期:

Coulomb矩阵贡献.

$(ij|kl) = (ij|kl)[D_{kl}\delta_{s_ks_l}]\delta_{s_is_j}$ 贡献到 s_is_j

$(\sigma_{xi}\sigma_{yj}|kl)D_{kl} = (ij|kl)[D_{kl}\delta_{s_ks_l}]\delta_{\sigma_x s_i\sigma_y s_j}$ 贡献到 s_is_j

$(kl|\sigma_{xi}\sigma_{yj})D_{ij} = (ij|kl)[D_{ij}\delta_{\sigma_x s_i\sigma_y s_j}]\delta_{s_ks_l}$ 贡献到 s_ks_l

Exchange矩阵贡献

相同自旋才能交换

$(ij|kl)D_{jl} = (ij|kl)D_{jl}\delta_{s_is_j}\delta_{s_ks_l}\delta_{s_js_k}$ 贡献到 s_i,s_k

$(\sigma_{xi}j|\sigma_{y}kl)D_{jl} = (ij|kl)D_{jl}\delta_{\sigma_y s_k s_l}\delta_{\sigma_x s_i s_j}\delta_{\sigma_y s_k s_j}$ 贡献到 s_is_k

1 1 2 2

$(\sigma_{xi}\sigma_{yj}|kl)$贡献

$(\sigma_{xi}\sigma_{yj}|kl)\cdot D_1'(kl)$

$(\sigma_{xi}\sigma_{yj}|lk)\cdot D_1'(lk)$ $J1(ij)$, P_xVP_y

$(\sigma_{yj}\sigma_{xi}|kl)\cdot D_1'(kl)$

$(\sigma_{yj}\sigma_{xi}|lk)\cdot D_1'(lk)$ $J1(ji)$, P_yVP_x

$(kl|\sigma_{xi}\sigma_{yj})\cdot D_2'(ij)$ $J2(kl)$, P_xVP_y

$(kl|\sigma_{yj}\sigma_{xi})\cdot D_2'(ji)$ $J2(kl)$, P_yVP_x

$(lk|\sigma_{xi}\sigma_{yj})\cdot D_2'(ij)$ $J2(lk)$, P_xVP_y

$(lk|\sigma_{yj}\sigma_{xi})\cdot D_2'(ji)$ $J2(lk)$, P_yVP_x

$(\sigma_{xi}\sigma_{yj}|kl)\cdot D_1'(kl)$贡献: $\sigma_x'\sigma_y' = i\sigma_z'$

$J_1^{\alpha\alpha} = i(P_xiP_yj|kl)(D_1^{\alpha\alpha}+D_1^{\beta\beta})$

$J_1^{\beta\beta} = -i(P_xiP_yj|kl)(D_1^{\alpha\alpha}+D_1^{\beta\beta})$

$(\sigma_{xi}\sigma_{zj}|kl)\cdot D_1'(kl)$贡献: $\sigma_x'\sigma_z' = -i\sigma_y'$

$J_1^{\alpha\beta} = -(P_xiP_zj|kl)(D_1^{\alpha\alpha}+D_1^{\beta\beta})$

$J_1^{\beta\alpha} = (P_xiP_zj|kl)(D_1^{\alpha\alpha}+D_1^{\beta\beta})$

$(kl|\sigma_{xi}\sigma_{zj})\cdot D_2'(\sigma_{xi}\sigma_{zj})$贡献: $\sigma_x'\sigma_z' = -i\sigma_y'$

$J_1^{\alpha\alpha} = (P_xiP_zj|kl)(D_2^{\beta\alpha}-D_2^{\alpha\beta})$

$J_1^{\beta\beta} = (P_xiP_zj|kl)(D_2^{\beta\alpha}-D_2^{\alpha\beta})$

对于例如σ_x,σ_y的搭配，只存在k和l相等时的排重。
对于例如σ_x,σ_x的搭配，存在i和j、k和l相等时的排重。

1 1 2 2

$(\sigma_{xi}j|\sigma_{yk}l)$贡献

作为$(\sigma_{xi}j|\sigma_{yk}l)$贡献$(\sigma_{xi}\sigma_{yk}|jl)$作为Coulomb矩阵时的Exchange矩阵.
$(\sigma_{yk}\sigma_{xi}|lj)$

$K_1(ik)$. P_xVP_y $D_1'(jl)$

$K_1(ki)$. P_yVP_x $D_1'(lj)$

作为$(j\sigma_{xi}|l\sigma_{yk})$贡献$(jl|\sigma_{xi}\sigma_{yk})$作为Coulomb矩阵时的Exchange矩阵.
$(lj|\sigma_{yk}\sigma_{xi})$

$K_2(jl)$, P_xVP_y $D_2'(ik)$

$K_2(lj)$, P_yVP_x $D_2'(ki)$

其它6种等价的排列或没有对应的Coulomb矩阵，或重复贡献.

对于例如σ_x,σ_y的搭配，任何情况下不需要排重
对于例如σ_x,σ_x的搭配，只有$i=k$且$j=l$时排重。

σ作用到$K^{\beta\beta}$，系数$-i$

σ作用到$K^{\alpha\alpha}$，系数i

$(\sigma_{xi}j|\sigma_{yk}l)D_1'(jl)$贡献:

带D_1'的一定是$D_1^{\alpha\alpha}$或$D_1^{\beta\beta}$贡献.

$K_1^{\alpha\alpha} = i(P_xij|P_ykl)D_1^{\beta\beta}$

$K_1^{\beta\beta} = -i(P_xij|P_ykl)D_1^{\alpha\alpha}$

对称四指标 $(ij|kl)$ Exchange贡献

作为$(ij|kl)$贡献$(ik|jl)$作为Coulomb矩阵时的Exchange矩阵.
$(ki|lj)$

作为$(ij|lk)$贡献$(il|jk)$作为Coulomb矩阵时的Exchange矩阵.
$(li|kj)$

作为$(ji|kl)$贡献$(jk|il)$作为Coulomb矩阵时的Exchange矩阵.
$(kj|li)$

作为$(ji|lk)$贡献$(jl|ik)$作为Coulomb矩阵时的Exchange矩阵.
$(lj|ki)$

其它4种等价的排列重复贡献.

$(\sigma_{xi}j|\sigma_{yk}l)D_2'(ik)$贡献:

带D_2'的一定对$K^{\alpha\alpha}$或$K^{\beta\beta}$贡献.

$K_1^{\alpha\alpha} = -i(P_xij|P_ykl)D_2^{\beta\beta}$

$K_1^{\beta\beta} = i(P_xij|P_ykl)D_2^{\alpha\alpha}$

σ作用到$D^{\beta\beta}$，系数$-i$

σ作用到$D^{\alpha\alpha}$，系数i

日期: /

DKH2双电子积分指标索引:

Coulomb

$(\sigma_x i \sigma_x j\|kl)$ & $(kl\|\sigma_x i \sigma_x j)$	$i: 1\sim cbdm$ $j: 1\sim i$ $k: 1\sim cbdm$ $l: 1\sim k$	$(\sigma_x i \sigma_y j\|kl)$ & $(kl\|\sigma_x i \sigma_y j)$	$i: 1\sim cbdm$ $j: 1\sim cbdm$ $k: 1\sim cbdm$ $l: 1\sim k$

Exchange

$(\sigma_x ij\|\sigma_x kl)$ & $(j\sigma_x i\|l\sigma_x k)$	$i: 1\sim cbdm$ $j: 1\sim cbdm$ $k: 1\sim i$ $l: 1\sim cbdm$	$(\sigma_x ij\|\sigma_y kl)$ & $(j\sigma_x i\|l\sigma_y k)$	$i: 1\sim cbdm$ $j: 1\sim cbdm$ $k: 1\sim cbdm$ $l: 1\sim cbdm$

	Exchange		Coulomb	$\mu=\nu$	$\mu\neq\nu$
Exchange	$(\sigma_\mu i j\|\sigma_\nu k l)$	$\rightarrow$	$(\sigma_\mu i \sigma_\nu k\|j l)$	✓	✓
			$(\sigma_\nu k \sigma_\mu i\|l j)$	✓	✓
	交换ik $(\sigma_\mu k j\|\sigma_\nu i l)$	$\rightarrow$	$(\sigma_\mu k \sigma_\nu i\|j l)$	×	✓
			$(\sigma_\nu i \sigma_\mu k\|j l)$	×	✓
	交换jl $(\sigma_\mu i l\|\sigma_\nu k j)$	$\rightarrow$	$(\sigma_\mu i \sigma_\nu k\|l j)$	✓	✓
			$(\sigma_\nu k \sigma_\mu i\|j l)$	✓	✓
	交换ik,jl $(\sigma_\mu k l\|\sigma_\nu i j)$	$\rightarrow$	$(\sigma_\mu k \sigma_\nu i\|l j)$	×	✓
			$(\sigma_\nu i \sigma_\mu k\|j l)$	×	✓

日期: /

4指标pVp积分的Cauchy-Schwarz筛选

对于非相对论4指标积分，有所谓"物理表示"和"化学表示"之分，二者均满足Cauchy-Schwarz不等式：

$$\langle ij|V_{12}|kl\rangle^2 \le \langle ij|V_{12}|ij\rangle\langle kl|V_{12}|kl\rangle$$

$$(ik|V_{12}|jl)^2 \le (ik|V_{12}|ik)(jl|V_{12}|jl)$$

而对于DKH2计算中的pVp积分，先从物理表示推导：

$$\langle ij|p_1 V_{12} p_1|kl\rangle = \langle p_1 ij|V_{12}|p_1 kl\rangle$$

令 $\langle p_1 ij| = \langle Ij|$, $|p_1 kl\rangle = |Kl\rangle$，代入非相对论的Cauchy-Schwarz不等式：

$$\langle Ij|V_{12}|Kl\rangle^2 \le \langle Ij|V_{12}|Ij\rangle\langle Kl|V_{12}|Kl\rangle$$ (保证算符是对称的)

故有：

$$\langle p_1 ij|V_{12}|p_1 kl\rangle^2 \le \langle p_1 ij|V_{12}|p_1 ij\rangle\langle p_1 kl|V_{12}|p_1 kl\rangle$$

用化学表示就是：

$$(IK|V_{12}|jl)^2 \le (IK|V_{12}|IK)(jl|V_{12}|jl)$$

或 $(p_i p_k|V_{12}|jl)^2 \le (p_i p_k|V_{12}|p_i p_k)(jl|V_{12}|jl)$ 计算困难.

或者直接用物理表示转化过来.

$$(IK|V_{12}|jl)^2 \le (II|V_{12}|jj)(KK|V_{12}|ll)$$

或 $(p_i p_k|V_{12}|jl)^2 \le (p_i p_i|V_{12}|jj)(p_k p_k|V_{12}|ll)$ 计算容易

日期:　　　/

下面我们讨论下 $(IK|V_{12}|IK)(jl|V_{12}|jl)$ 和 $(II|V_{12}|jj)(KK|V_{12}|ll)$ 在各情况下谁更紧，谁更松。

$(IK|V_{12}|IK)(jl|V_{12}|jl)$ 表示电子1的自相互作用乘电子2的自相互作用。当电子1或2的对密度 (IK) 在空间上越紧凑，电子1与电子2之间相隔很远时，这一项会很大，大于另一上限 $(II|V_{12}|jj)(KK|V_{12}|ll)$。而 $(II|V_{12}|jj)(KK|V_{12}|ll)$ 表示电子1的部分密度与电子2的部分密度的相互作用，是跨电子的，只有当 (IK) 对与 (jl) 对相隔很近时才会比较大，大于另一上限 $(IK|V_{12}|IK)(jl|V_{12}|jl)$。

也就是说，对于我们想要筛掉的那些4指标积分（r_1 与 r_2 隔得远，双电子排斥十分弱），$(II|V_{12}|jj)(KK|V_{12}|ll)$ 在此情形下更紧凑；而对于那些本就较大的4指标积分，反正也不需要筛掉，故紧凑不紧凑无所谓。类比一张筛网，在应筛之处密，无关之处疏，故明显更适合于Cauchy-Schwarz筛分。

另外，计算 $(P_iP_i|V_{12}|jj)$ 只需要算3个矩阵，且积分本身包含的项也少；而 $(P_iP_k|V_{12}|P_iP_k)$ 至少要算6个矩阵，且积分本身包含的项也多；在计算上前者也容易得多。

同理，对于交换积分的Schwarz筛选应为：

$(Ij|V_{12}|Kl)^2 \leq (Ij|Ij)(Kl|Kl)$

日期: /

基组变换的顺序和规则.

TRESC中涉及对算符矩阵(A)、系数矩阵(C)、密度矩阵(R)在笛卡尔基(c)、球谐基(s)、正交归一基(f)下的数值表示，它们之间有众所周知的变换方法，但还是要说清规则以避坑。

1. 对系数矩阵只应涉及 $C_s \to C_c$ 的变换，且由于MO按列分布，变换是左乘：$C_c = UC_s$；

2. 对密度矩阵只应涉及 $C_s \to C_c$ 的变换，$R_c = C_cC_c^T = UC_sC_s^TU^T = UR_sU^T$

3. 对算符矩阵只应涉及 $C_c \to C_s$ 的变换，$A_s = U^TA_cU$

数学上，并不是说只能按照指定的方向变换，而是不能来回变换，这是变换矩阵 U 不满秩导致的；实际计算中上面指定方向变换是必需的，故反向变换不被允许。同理如果线性相关太强，fbdm < sbdm，则 $s \to f$ 变换也是单向的。

复密度矩阵计算

$$\left.\begin{aligned}
\sum_{j}^{occ} C_{\sigma j} C^{*}_{\lambda j} &= \sum_{j}^{occ} (R_{\sigma j} + i I_{\sigma j})(R_{\lambda j} - i I_{\lambda j}) \\
&= \sum_{j}^{occ} R_{\sigma j} R_{\lambda j} - i I_{\lambda j} R_{\sigma j} + i I_{\sigma j} R_{\lambda j} + I_{\sigma j} I_{\lambda j} \\
\sum_{j}^{occ} C_{\lambda j} C^{*}_{\sigma j} &= \sum_{j}^{occ} R_{\lambda j} R_{\sigma j} + i I_{\lambda j} R_{\sigma j} - i I_{\sigma j} R_{\lambda j} + I_{\lambda j} I_{\sigma j}
\end{aligned}\right\} \text{厄米} \checkmark$$

$$\left.\begin{aligned}
\sum_{j}^{occ} C_{\sigma j} C^{*}_{j\lambda} &= \sum_{j}^{occ} (R_{\sigma j} + i I_{\sigma j})(R_{j\lambda} - i I_{j\lambda}) \\
&= \sum_{j}^{occ} R_{\sigma j} R_{j\lambda} - i I_{j\lambda} R_{\sigma j} + i I_{\sigma j} R_{j\lambda} + I_{\sigma j} I_{j\lambda} \\
\sum_{j}^{occ} C_{\lambda j} C^{*}_{j\sigma} &= \sum_{j}^{occ} R_{\lambda j} R_{j\sigma} + i I_{\lambda j} R_{j\sigma} - i I_{j\sigma} R_{\lambda j} + I_{\lambda j} I_{j\sigma}
\end{aligned}\right\} \text{不厄米}$$

复密度矩阵下的PG2计算

$$PG2 = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} G_{\nu\mu} = \cdots + P_{\mu\nu} G_{\nu\mu} + \cdots + P_{\nu\mu} G_{\mu\nu} + \cdots$$

其中 $P_{\mu\nu} G_{\nu\mu} + P_{\nu\mu} G_{\mu\nu} = (P^{R}_{\mu\nu} + i P^{I}_{\mu\nu})(G^{R}_{\nu\mu} + i G^{I}_{\nu\mu}) + (P^{R}_{\nu\mu} + i P^{I}_{\nu\mu})(G^{R}_{\mu\nu} + i G^{I}_{\mu\nu})$

<u>P.G厄米</u> $(P^{R}_{\mu\nu} + i P^{I}_{\mu\nu})(G^{R}_{\nu\mu} + i G^{I}_{\nu\mu}) + (P^{R}_{\mu\nu} - i P^{I}_{\mu\nu})(G^{R}_{\nu\mu} - i G^{I}_{\nu\mu})$

$$= \underline{P^{R}_{\mu\nu} G^{R}_{\nu\mu} - P^{I}_{\mu\nu} G^{I}_{\nu\mu}} + \underline{P^{R}_{\nu\mu} G^{R}_{\mu\nu} - P^{I}_{\nu\mu} G^{I}_{\mu\nu}}$$

实部保留,虚部抵消.

日期:　　/

开壳层GGA泛函的KS矩阵元计算.

已知: $E^{xc}=\int \varepsilon(\rho_\alpha(\vec{r}),\rho_\beta(\vec{r}),\sigma_{\alpha\alpha}(\vec{r}),\sigma_{\alpha\beta}(\vec{r}),\sigma_{\beta\beta}(\vec{r}))d\vec{r}$

其中 $\sigma_{\alpha\beta}=\vec{\nabla}\rho_\alpha\cdot\vec{\nabla}\rho_\beta$ ---

且有 $V_\alpha^{xc}=\frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho_\alpha(\vec{r})}$，$V_\beta^{xc}=\frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho_\beta(\vec{r})}$

$$F_{\mu\nu}^{xc\alpha}=\int\chi_\mu V_\alpha^{xc}\chi_\nu d\vec{r},\quad F_{\mu\nu}^{xc\beta}=\int\chi_\mu V_\beta^{xc}\chi_\nu d\vec{r}$$

以计算V_α^{xc}为例，对ρ_α施加微小扰动$\delta\rho_\alpha$，导致$\sigma_{\alpha\alpha}$，$\sigma_{\alpha\beta}$，$\sigma_{\beta\beta}$变化为:

$$\delta\sigma_{\alpha\alpha}=2\vec{\nabla}\rho_\alpha\cdot\vec{\nabla}(\delta\rho_\alpha)\qquad\delta\sigma_{\alpha\beta}=\vec{\nabla}\rho_\beta\cdot\vec{\nabla}(\delta\rho_\alpha)\qquad\delta\sigma_{\beta\beta}=0$$

则有:

$$\delta E_\alpha^{xc}=\int d\vec{r}\left[\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho_\alpha}\delta\rho_\alpha+2\frac{\partial\varepsilon}{\partial\sigma_{\alpha\alpha}}\vec{\nabla}\rho_\alpha\cdot\vec{\nabla}(\delta\rho_\alpha)+\frac{\partial\varepsilon}{\partial\sigma_{\alpha\beta}}\vec{\nabla}\rho_\beta\cdot\vec{\nabla}(\delta\rho_\alpha)\right]$$

借助关系 $\vec{\nabla}\cdot(f\vec{A})=f(\vec{\nabla}\cdot\vec{A})+\vec{A}\cdot(\vec{\nabla}f)$，有:

$$\int d\vec{r}\left[2\frac{\partial\varepsilon}{\partial\sigma_{\alpha\alpha}}\vec{\nabla}\rho_\alpha\cdot\vec{\nabla}(\delta\rho_\alpha)\right]$$

$$=\oint d\vec{s}\left[\vec{\nabla}\cdot\left(\delta\rho_\alpha 2\frac{\partial\varepsilon}{\partial\sigma_{\alpha\alpha}}\vec{\nabla}\rho_\alpha\right)\right]-\int d\vec{s}\,\delta\rho_\alpha\vec{\nabla}\cdot\left(2\frac{\partial\varepsilon}{\partial\sigma_{\alpha\alpha}}\vec{\nabla}\rho_\alpha\right)$$

$$=-\int d\vec{r}\,\delta\rho_\alpha\vec{\nabla}\cdot\left(2\frac{\partial\varepsilon}{\partial\sigma_{\alpha\alpha}}\vec{\nabla}\rho_\alpha\right)$$

日期:　　/

另有 $\int d\vec{r}\left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial \gamma_{\alpha\beta}}\vec{\nabla}\rho_\beta\cdot\vec{\nabla}(\delta\rho_\alpha)\right]$

$$=\oint d\vec{s}\left[\vec{\nabla}\cdot\left(\delta\rho_\alpha\frac{\partial \varepsilon}{\partial \gamma_{\alpha\beta}}\vec{\nabla}\rho_\beta\right)\right]-\int d\vec{s}\,\delta\rho_\alpha\vec{\nabla}\cdot\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \gamma_{\alpha\beta}}\vec{\nabla}\rho_\beta\right)$$

$$=-\int d\vec{r}\,\delta\rho_\alpha\vec{\nabla}\cdot\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \gamma_{\alpha\beta}}\vec{\nabla}\rho_\beta\right)$$

$$\therefore \frac{\delta E_\alpha^{xc}}{\delta\rho_\alpha}=\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho_\alpha}-\vec{\nabla}\cdot\left(2\frac{\partial \varepsilon}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}}\vec{\nabla}\rho_\alpha\right)-\vec{\nabla}\cdot\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \gamma_{\alpha\beta}}\vec{\nabla}\rho_\beta\right)$$

故:

$$F_{\mu\nu}^{xc\alpha}=\int \chi_\mu V_\alpha^{xc}\chi_\nu d\vec{r}$$

$$=\int d\vec{r}\left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho_\alpha}-\vec{\nabla}\cdot\left(2\frac{\partial \varepsilon}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}}\vec{\nabla}\rho_\alpha\right)-\vec{\nabla}\cdot\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \gamma_{\alpha\beta}}\vec{\nabla}\rho_\beta\right)\right]\chi_\mu\chi_\nu$$

再次借助关系 $\vec{\nabla}\cdot(f\vec{A})=f(\vec{\nabla}\cdot\vec{A})+\vec{A}\cdot(\vec{\nabla}f)$，有:

$$\int d\vec{r}\left[-\vec{\nabla}\cdot\left(2\frac{\partial \varepsilon}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}}\vec{\nabla}\rho_\alpha\right)\chi_\mu\chi_\nu\right]$$

$$=-\oint d\vec{s}\left[\vec{\nabla}\cdot\left(\chi_\mu\chi_\nu 2\frac{\partial \varepsilon}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}}\vec{\nabla}\rho_\alpha\right)\right]+\int d\vec{r}\left[2\frac{\partial \varepsilon}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}}\vec{\nabla}\rho_\alpha\cdot\vec{\nabla}(\chi_\mu\chi_\nu)\right]$$

$$=\int d\vec{r}\left[2\frac{\partial \varepsilon}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}}\vec{\nabla}\rho_\alpha\cdot\vec{\nabla}(\chi_\mu\chi_\nu)\right]$$

另有 $\int d\vec{r}\left[-\vec{\nabla}\cdot\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \gamma_{\alpha\beta}}\vec{\nabla}\rho_\beta\right)\chi_\mu\chi_\nu\right]$

$$=-\oint d\vec{s}\left[\vec{\nabla}\cdot\left(\chi_\mu\chi_\nu\frac{\partial \varepsilon}{\partial \gamma_{\alpha\beta}}\vec{\nabla}\rho_\beta\right)\right]+\int d\vec{r}\left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial \gamma_{\alpha\beta}}\vec{\nabla}\rho_\beta\cdot\vec{\nabla}(\chi_\mu\chi_\nu)\right]$$

$$=\int d\vec{r}\left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial \gamma_{\alpha\beta}}\vec{\nabla}\rho_\beta\cdot\vec{\nabla}(\chi_\mu\chi_\nu)\right]$$

日期:　　　/

综上：

$$F_{\mu\nu}^{xc\alpha}=\int d\vec{r}\left[\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho_\alpha}\chi_\mu\chi_\nu+\left(2\frac{\partial\varepsilon}{\partial\gamma_{\alpha\alpha}}\vec{\nabla}\rho_\alpha+\frac{\partial\varepsilon}{\partial\gamma_{\alpha\beta}}\vec{\nabla}\rho_\beta\right)\cdot\vec{\nabla}(\chi_\mu\chi_\nu)\right]$$

$$F_{\mu\nu}^{xc\beta}=\int d\vec{r}\left[\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho_\beta}\chi_\mu\chi_\nu+\left(2\frac{\partial\varepsilon}{\partial\gamma_{\beta\beta}}\vec{\nabla}\rho_\beta+\frac{\partial\varepsilon}{\partial\gamma_{\alpha\beta}}\vec{\nabla}\rho_\alpha\right)\cdot\vec{\nabla}(\chi_\mu\chi_\nu)\right]$$

不同基组初猜波函数投影.

$$|\psi_i^B\rangle = \sum_\mu C_{\mu i}^B |\chi_\mu^B\rangle$$

$$|\psi_i^A\rangle = \sum_\nu C_{\nu i}^A |\chi_\nu^A\rangle$$

$$|\psi_i^B\rangle \simeq |\psi_i^A\rangle$$

$$\sum_\mu C_{\mu i}^B |\chi_\mu^B\rangle \simeq \sum_\nu C_{\nu i}^A |\chi_\nu^A\rangle$$

$$\sum_\mu C_{\mu i}^B \langle\chi_\lambda^B|\chi_\mu^B\rangle \simeq \sum_\nu C_{\nu i}^A \langle\chi_\lambda^B|\chi_\nu^A\rangle$$

$$C_B S_{BB} \simeq C_A S_{BA}$$

正交归一性:

$$\begin{aligned} C_B^T S_{BB} C_B &= C_A^T S_{AB} S_{BB}^{-1} S_{BB} S_{BB}^{-1} S_{BA} C_A \\ &= C_A^T S_{AB} S_{BB}^{-1} S_{BA} C_A \\ &\neq I \end{aligned}$$

因此投影后的轨道需要正交化，即对初猜MO做正交化:

$$X^T C_B^T S_{BB} C_B X = I$$

这跟对重叠矩阵(AO)正交化不同，后者是 $X S_{BB} X^T = I$，只有当 $C_B^T C_B = I$ 时二者才等价。如果是SCF时通过Fock对角化得到的MO，满足 $C_B^T C_B = I$，所以只要对S对角化；而上面投影得到的MO并不满足此关系。

这个正交化就用对称正交化(Löwdin方法)，因为我认为已收敛的MO满足Pauli反对称，不太可能出现2条MO几乎相同使X不满秩(即线性相关问题).

日期:　　　/

Hartree-Fock与Kohn-Sham的Fock/KS矩阵与电子能

①. Hartree-Fock:

$$\text{Fock} = h + (J - K)$$

$$E_{ele} = h + \frac{1}{2}\sum^{SO}(J - K) = \sum^{SO} E_{orb} - \frac{1}{2}\sum^{SO}(J - K)$$

②. Kohn-Sham

$$\text{Fock} = h + J - xK + (1-x)X + C$$

$$E_{ele} = h + \frac{1}{2}\sum^{SO} J - \frac{1}{2}x\sum^{SO} K + (1-x)X + C$$

$$= h + \sum^{SO} J - \frac{1}{2}\sum^{SO} J - x\sum^{SO} K + \frac{1}{2}x\sum^{SO} K + (1-x)X + C$$

$$= \sum^{SO} E_{orb} - \frac{1}{2}\sum^{SO}(J - xK)$$

经验证，上式计算得到的Eele与实际电子能不符；就是说实际上，xc能量不具备轨道的加和性质，它不与轨道直接关联而是与整体波函数(密度)关联。KS电子能唯一算法是 $E_{ele} = h + \frac{1}{2}\sum^{SO} J - \frac{1}{2}x\sum^{SO} K + (1-x)X + C$

DFT计算不能仅靠分析轨道得到结论，分子的性质不是仅由轨道决定。

高速运动系下2分量MO坐标与自旋的观测值.

已知静止系的可观测量，求运动系的可观测量，必须经历Lorentz变换；其中的关键是，必须以运动系的"同时"($\Delta t=0$)为前提，即：

$$X_{rest} = \Lambda(X_{motion})\big|_{\Delta t=0}$$

这必须对Lorentz矩阵的空间部分(3×3)求逆，先列出正向变换的空间部分可写作：

$$\begin{aligned} L &= I + \frac{\gamma-1}{\beta^2}(\vec{\beta}\vec{\beta}^T) \\ &= I + kM \end{aligned}$$

根据Sherman公式：

$$\begin{aligned} (I+kM)^{-1} &= I - \frac{kM}{1+k\,tr(M)} \\ &= I - \frac{\frac{\gamma-1}{\beta^2}\beta\beta^T}{1+\frac{\gamma-1}{\beta^2}\beta^2} \\ &= I - \frac{\gamma}{\gamma+1}\beta\beta^T = L^{-1} \end{aligned}$$

此式可方便地求出运动系的波函数空间部分，但自旋部分更复杂，涉及非线性的Imitative变换，直接求逆不容易；反之，可利用其拟向性质，对于静止系中只有z方向不为0的 $\vec{S_z}$ $(0,0,s)$，变换后方向必然相等于：

$$\vec{S_z}' = \vec{S_z} - \frac{\gamma}{\gamma+1}\beta_3 s\vec{\beta}$$

其模方为:

$$\vec{S_z}'^2 = \frac{\gamma^2}{(\gamma+1)^2}\beta_3^2 s^2\beta_1^2 + \frac{\gamma^2}{(\gamma+1)^2}\beta_3^2 s^2\beta_2^2 + (s - \frac{\gamma}{\gamma+1}\beta_3^2 s)^2$$

$$= s^2\left[\frac{\gamma^2}{(\gamma+1)^2}\beta_3^2\beta_1^2 + \frac{\gamma^2}{(\gamma+1)^2}\beta_3^2\beta_2^2 + (1 - 2\frac{\gamma}{\gamma+1}\beta_3^2 + \frac{\gamma^2}{(\gamma+1)^2}\beta_3^4)\right]$$

$$= s^2\left[\frac{\gamma^2}{(\gamma+1)^2}\beta_3^2\beta^2 + 1 - \frac{2\gamma}{\gamma+1}\beta_3^2\right]$$

考虑到 $\frac{\gamma^2}{\gamma+1} = \frac{\gamma-1}{\beta^2}$

$$\therefore \vec{S_z}^2 = s^2\left[\frac{\gamma-1}{\gamma+1}\beta_3^2 + 1 - \frac{2\gamma}{\gamma+1}\beta_3^2\right]$$

$$= s^2\left[1 - \beta_3^2\right]$$

故考虑Imitative变换后的 $\vec{S_z}$ 为:

$$S_z' = \frac{1 - \frac{\gamma}{\gamma+1}\beta_3^2}{\sqrt{1-\beta_3^2}}s$$

考虑系数的取值:

$$(1 - \frac{\gamma}{\gamma+1}\beta_3^2)^2 \leq 1 - \beta_3^2$$

$$1 - \frac{2\gamma}{\gamma+1}\beta_3^2 + \frac{\gamma^2}{(\gamma+1)^2}\beta_3^4 \leq 1 - \beta_3^2$$

日期: /

$$-\frac{2\gamma}{\gamma+1}+\frac{\gamma^2}{(\gamma+1)^2}\beta_3^2 \le -1$$

$$-2\gamma^2-2\gamma+\gamma^2\beta_3^2 \le -\gamma^2-2\gamma-1$$

$$1-\gamma^2+\gamma^2\beta_3^2 \le 0$$

$$1-\beta^2 \le 1-\beta_3^2$$

此式恒成立，当且仅当$\beta^2=\beta_3^2$时取等，这与Imitative变换定义相符。这一不等式关系表明运动系下自旋态趋于平均化，偏离$\pm\frac{1}{2}$，当运动系趋近光速时，即$\lim_{\beta\to 0} s_z' = \lim_{\beta\to 0}\sqrt{1-\beta_3^2}\,s = 0$，此时电子自旋行为趋近玻色子。

用于反映TRS破缺程度的kappa参数计算：

$\kappa = \|MM^*+I\| = \left[\sum_{ij}(M_{ij}M_{ij}^*+\delta_{ij})^2\right]^{\frac{1}{2}}$ 其中$M_{ij}=\langle\psi_i|-i\sigma_y|\psi_j\rangle$

标量计算中$\kappa=\sqrt{N_\alpha-N_\beta}$，二分量时对该值的偏差可视为SOC导致的对TRS的偏离.

日期: /

二分量波函数的旋转群积分 (Rotation Group Integration, RGI)

把 $S_{\alpha\beta\gamma}$ 作用到任一旋量轨道 $\begin{pmatrix} S_a \\ S_b \end{pmatrix}$

$$P^S_{MK} = \frac{2S+1}{8\pi^2}\int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\pi} d\beta \sin\beta \int_0^{2\pi} d\gamma\, D^{S*}_{MK}\cdot e^{-\frac{i}{2}\alpha\sigma_z} e^{-\frac{i}{2}\beta\sigma_y} e^{-\frac{i}{2}\gamma\sigma_z}\begin{pmatrix} S_a \\ S_b \end{pmatrix}$$

$$= \frac{2S+1}{8\pi^2}\int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\pi} d\beta \sin\beta \int_0^{2\pi} e^{im\alpha} d^S_{mk} e^{ik\gamma}\begin{pmatrix} e^{-\frac{i}{2}(\alpha+\gamma)}\cos\frac{\beta}{2} S_a - e^{-\frac{i}{2}(\alpha-\gamma)}\sin\frac{\beta}{2} S_b \\ e^{\frac{i}{2}(\alpha-\gamma)}\sin\frac{\beta}{2} S_a + e^{\frac{i}{2}(\alpha+\gamma)}\cos\frac{\beta}{2} S_b \end{pmatrix}$$

上旋量 =

$$\frac{2S+1}{8\pi^2}\int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\pi} d\beta \sin\beta \int_0^{2\pi} d\gamma\, e^{im\alpha} d^S_{mk} e^{ik\gamma}\left[e^{-\frac{i}{2}(\alpha+\gamma)}\cos\frac{\beta}{2} S_a - e^{-\frac{i}{2}(\alpha-\gamma)}\sin\frac{\beta}{2} S_b\right]$$

$$= \frac{(2S+1)S_a}{8\pi^2}\int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\pi} d\beta \sin\beta \int_0^{2\pi} d\gamma\, e^{i(m-\frac{1}{2})\alpha} d^S_{mk} e^{i(k-\frac{1}{2})\gamma}\cos\frac{\beta}{2}$$

$$- \frac{(2S+1)S_b}{8\pi^2}\int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\pi} d\beta \sin\beta \int_0^{2\pi} d\gamma\, e^{i(m-\frac{1}{2})\alpha} d^S_{mk} e^{i(k+\frac{1}{2})\gamma}\sin\frac{\beta}{2}$$

$$= \frac{(2S+1)S_a}{8\pi^2}\int_0^{2\pi} d\alpha\, e^{i(m-\frac{1}{2})\alpha} \int_0^{\pi} d\beta\, d^S_{mk} \sin\beta \cos\frac{\beta}{2} \int_0^{2\pi} d\gamma\, e^{i(k-\frac{1}{2})\gamma}$$

$$- \frac{(2S+1)S_b}{8\pi^2}\int_0^{2\pi} d\alpha\, e^{i(m-\frac{1}{2})\alpha} \int_0^{\pi} d\beta\, d^S_{mk} \sin\beta \sin\frac{\beta}{2} \int_0^{2\pi} d\gamma\, e^{i(k+\frac{1}{2})\gamma}$$

明显这种情况在 $M=\frac{3}{2}、\frac{5}{2}\ldots$ 时积分值为0，意味着永远不可能投影出 $M=\frac{3}{2}、\frac{5}{2}\ldots$ 的态，这不合理。原因在于 P^S_{MK} 应作用于整体的多电子态 $|\Psi\rangle$，而非依次作用到轨道上。

把$S_{\alpha\beta\gamma}$作用到旋量态$|\Psi\rangle$上并将投影态与Ψ内积:

$$\langle\Psi|P^S_{MK}|\Psi\rangle = \frac{2S+1}{8\pi^2}\int_0^{2\pi}d\alpha\int_0^{\pi}d\beta\int_0^{2\pi}d\gamma \sin\beta\, D^{S*}_{MK}\cdot\langle\Psi|\hat{U}_{SU2}|\Psi\rangle$$

令旋转后$\hat{U}_{SU2}|\Psi\rangle(\alpha,\beta,\gamma) = |\Phi\rangle(\alpha,\beta,\gamma)$

且$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}}\det\begin{pmatrix}\psi_1(x_1) & \cdots & \psi_1(x_N)\\ \vdots & \ddots & \vdots\\ \psi_N(x_1) & \cdots & \psi_N(x_N)\end{pmatrix}$ $|\Phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}}\det\begin{pmatrix}\phi_1(x_1) & \cdots & \phi_1(x_N)\\ \vdots & \ddots & \vdots\\ \phi_N(x_1) & \cdots & \phi_N(x_N)\end{pmatrix}$

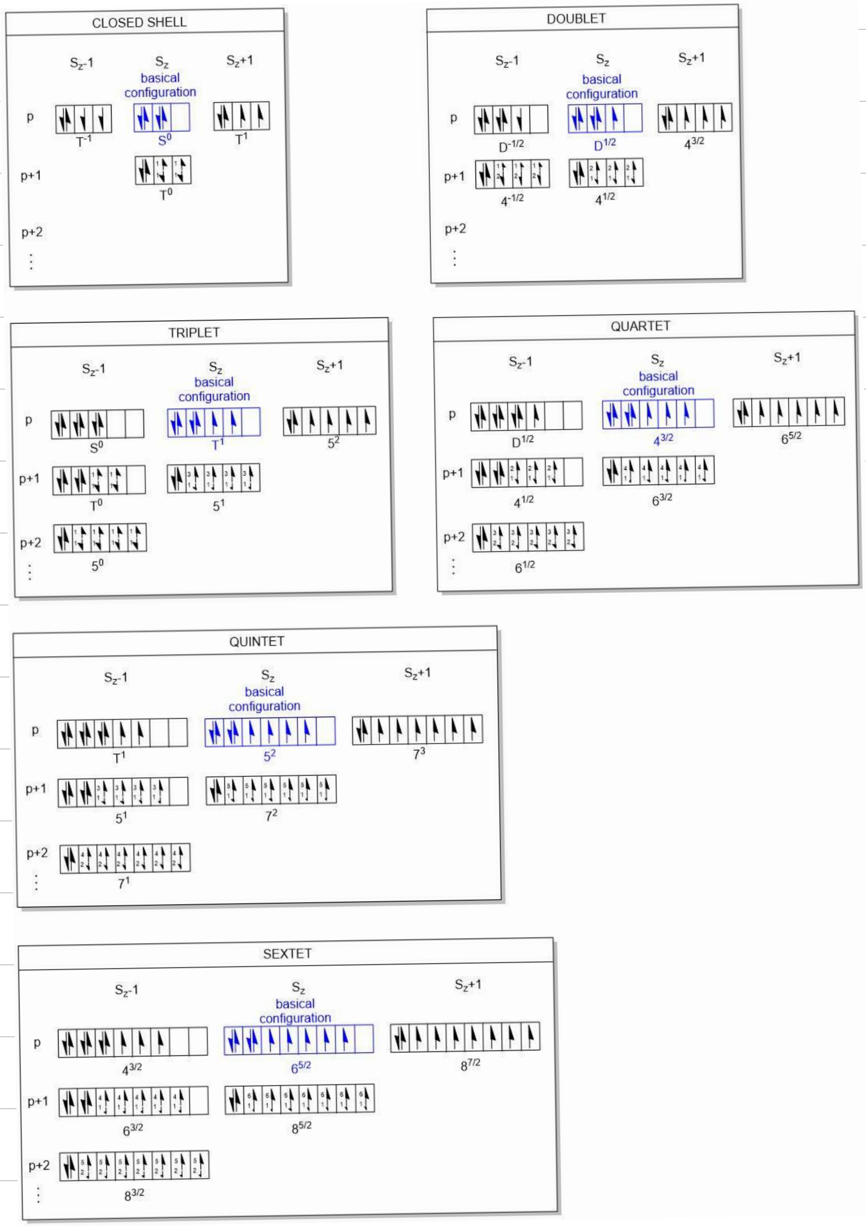
则
$$\begin{aligned}\langle\Psi|P^S_{MK}|\Psi\rangle &= \frac{2S+1}{8\pi^2}\int_0^{2\pi}d\alpha\int_0^{\pi}d\beta\int_0^{2\pi}d\gamma \sin\beta\, D^{S*}_{MK}(\alpha,\beta,\gamma)\cdot\langle\Psi|\Phi\rangle(\alpha,\beta,\gamma)\\ &= \frac{2S+1}{8\pi^2}\int_0^{2\pi}d\alpha\int_0^{\pi}d\beta\int_0^{2\pi}d\gamma \sin\beta\, D^{S*}_{MK}(\alpha,\beta,\gamma)\cdot\det(\langle\phi|\psi\rangle)\\ &= \frac{2S+1}{8\pi^2}\int_0^{2\pi}d\alpha\int_0^{\pi}d\beta\int_0^{2\pi}d\gamma \sin\beta\, D^{S*}_{MK}(\alpha,\beta,\gamma)\det(\mathrm{oper3}^\dagger_\phi\,\mathrm{oper3}_\psi)\end{aligned}$$

(oper3是正交归一基上的正交归一轨道)

对于二分量单行列式态,要构造S^2和S_z的纯态,首先要从被投影态$|\Psi\rangle$中提取相同S_z的成分,然后旋转投影:对于具有相同S^2但不同S_z的分量,使用Wigner D矩阵D^S_{MK}将其转换为相同S_z会导致态间相互污染。因此,需要对所有可能的M令K=M。

$$\langle\Psi|P^S_{MK}|\Psi\rangle = \frac{2S+1}{8\pi^2}\int_0^{2\pi}d\alpha\int_0^{\pi}d\beta\int_0^{2\pi}d\gamma \sin\beta\, e^{iM\alpha}e^{iM\gamma}d^S_{MM}(\beta)\cdot\det(\mathrm{oper3}^\dagger_\phi\,\mathrm{oper3}_\psi)$$

由于Wigner-Eckart定理，只有$|\Delta S|\le 1$且$|\Delta S_z|\le 1$的态之间会发生耦合(只有SOC的情形)，因此在确定了basical configuration后，需要考虑的自旋组态是有限的:



Gauss有限核模型下的单电子势能积分(V_Integral_1e)

$$\left\langle \frac{1}{r_c} \right\rangle_{ij} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} dx\, (x-x_i)^m (x-x_j)^n e^{-(b+t^2)\bar{x}^2} \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz$$

其中b, $\bar{x}$为i,j两个Gauss核之积的方差及中心.

由 $\mathrm{erf}(wr) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{wr} e^{-u^2} du$, 令 $u=rt$, 得 $\frac{\mathrm{erf}(wr)}{r} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{w} e^{-r^2t^2} r\, dt / r = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{w} e^{-r^2t^2} dt$

$$\left\langle \frac{\mathrm{erf}(wr_c)}{r_c} \right\rangle_{ij} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{w} dt \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dx\, (x-x_i)^m (x-x_j)^n e^{-(b+t^2)\bar{x}^2} \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz}$$

$$\Downarrow$$

积出来不含t的系数

$$\sum_m \int_0^{w} dt\, \mathrm{coe} \cdot (t^2+b)^{-\frac{m}{2}} e^{-b\frac{R^2t^2}{t^2+b}}$$, 其中$m=3,5,7\ldots$

$$\frac{\frac{t^2}{t^2+b}=u^2}{t^2=\frac{bu^2}{1-u^2}} \quad \sum_m \int_0^{\frac{w}{\sqrt{w^2+b}}} du\, \mathrm{coe} \left[\frac{bu^2}{1-u^2} + \frac{b-bu^2}{1-u^2}\right]^{-\frac{m}{2}} e^{-bR^2u^2} \sqrt{b}\, (1-u^2)^{-\frac{3}{2}}$$

$$= \sum_m b^{\frac{1-m}{2}} \int_0^{\frac{w}{\sqrt{w^2+b}}} du\, \mathrm{coe} \cdot (1-u^2)^{\frac{m-3}{2}} e^{-bR^2u^2}$$

$$= \sum_k (-1)^k b^{-(k+1)} \mathrm{coe}(2k+3) \int_0^{\frac{w}{\sqrt{w^2+b}}} du\, (u+1)^k (u-1)^k e^{-bR^2u^2} \qquad k=\frac{m-3}{2}=0,1,2\ldots$$

递推公式: $$I_n = \int_0^{\frac{w}{\sqrt{w^2+b}}} u^n e^{-bR^2u^2} du$$

$$I_0 = \int_0^{\frac{w}{\sqrt{w^2+b}}} e^{-bR^2u^2} du \overset{t=\sqrt{b}Ru}{=\!=} \frac{1}{\sqrt{b}R} \int_0^{\frac{w}{\sqrt{w^2+b}}\sqrt{b}R} e^{-t^2} dt = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{bR^2}}\, \mathrm{erf}\left(\frac{w}{\sqrt{w^2+b}}\sqrt{bR^2}\right)$$

当$R \to 0$时, $I_0 \to \frac{w}{\sqrt{w^2+b}} = GNC$

日期: /

在$R=0$处Taylor展开: $I_0=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{bR^2}}\operatorname{erf}\left(\frac{w}{\sqrt{w^2+b}}\sqrt{bR^2}\right)=\frac{1}{\sqrt{bR^2}}\left(GNC\sqrt{bR^2}-\frac{GNC^3\sqrt{bR^2}^3}{3}+\cdots\right)$

$$=GNC-\frac{GNC^3bR^2}{3}+\cdots$$

$$I_1=\int_0^{\frac{w}{\sqrt{w^2+b}}}ue^{-bR^2u^2}du=-\frac{1}{2bR^2}e^{-bR^2u^2}\Big|_0^{\frac{w}{\sqrt{w^2+b}}}=-\frac{1}{2bR^2}\left(e^{-bR^2\frac{w^2}{w^2+b}}-1\right)$$

当$R\to0$时, $I_1\to-\frac{1}{2bR^2}\left(-bR^2\frac{w^2}{w^2+b}\right)=\frac{1}{2}\frac{w^2}{w^2+b}=\frac{1}{2}GNC^2$

在$R=0$处Taylor展开: $I_1=-\frac{1}{2bR^2}\left(e^{-bR^2\frac{w^2}{w^2+b}}-1\right)=-\frac{1}{2bR^2}\left[1+\frac{(-bR^2GNC^2)}{1!}+\frac{(-bR^2GNC^2)^2}{2!}+\cdots-1\right]$

$$=\frac{1}{2}\left[-\frac{-GNC^2}{1!}-\frac{bR^2GNC^4}{2!}-\cdots\right]$$

$$I_2=\int_0^{\frac{w}{\sqrt{w^2+b}}}u^2e^{-bR^2u^2}du=-\frac{1}{2bR^2}ue^{-bR^2u^2}\Big|_0^{\frac{w}{\sqrt{w^2+b}}}+\frac{1}{2bR^2}I_0=-\frac{1}{2bR^2}\frac{w}{\sqrt{w^2+b}}e^{-bR^2\frac{w^2}{w^2+b}}+\frac{1}{2bR^2}I_0$$

当$R\to0$时, $I_2\longrightarrow\frac{1}{3}GNC^3$

在$R=0$处Taylor展开: $I_2=-\frac{1}{2bR^2}\frac{w}{\sqrt{w^2+b}}e^{-bR^2\frac{w^2}{w^2+b}}+\frac{1}{2bR^2}I_0$

$$=\frac{1}{2bR^2}\left[GNC-\frac{GNC^3bR^2}{3}+\cdots-GNC-\frac{-bR^2GNC^3}{1!}-\frac{(bR^2)^2GNC^5}{2!}-\cdots\right]$$

$$=\frac{1}{2}\left[-\frac{GNC^3}{3}+\cdots-\frac{-GNC^3}{1!}-\frac{bR^2GNC^5}{2!}-\cdots\right]$$

$$I_3=\int_0^{\frac{w}{\sqrt{w^2+b}}}u^3e^{-bR^2u^2}du=-\frac{1}{2bR^2}u^2e^{-bR^2u^2}\Big|_0^{\frac{w}{\sqrt{w^2+b}}}+\frac{1}{2bR^2}2I_1=-\frac{1}{2bR^2}\left(\frac{w}{\sqrt{w^2+b}}\right)^2e^{-bR^2\frac{w^2}{w^2+b}}+\frac{1}{2bR^2}2I_1$$

当$R\to0$时, $I_3\longrightarrow\frac{1}{4}GNC^4$

在$R=0$处Taylor展开: $I_3=-\frac{1}{2bR^2}\left(\frac{w}{\sqrt{w^2+b}}\right)^2e^{-bR^2\frac{w^2}{w^2+b}}+\frac{1}{2bR^2}2I_1$

$$=\frac{1}{2bR^2}\left[2\cdot\frac{1}{2}\left[-\frac{-GNC^2}{1!}-\frac{bR^2GNC^4}{2!}-\cdots\right]-GNC^2-\frac{-bR^2GNC^4}{1!}-\frac{(bR^2)^2GNC^6}{2!}-\cdots\right]$$

$$=\frac{1}{2bR^2}\left[2\cdot\frac{1}{2}\left[-\frac{bR^2GNC^4}{2!}-\cdots\right]-\frac{-bR^2GNC^4}{1!}-\frac{(bR^2)^2GNC^6}{2!}-\cdots\right]$$

日期: /

$$I_4=\int_0^{\frac{w}{\sqrt{w^2+b}}} u^4 e^{-bR^2u^2}du=-\frac{1}{2bR^2}u^3e^{-bR^2u^2}\Big|_0^{\frac{w}{\sqrt{w^2+b}}}+\frac{1}{2bR^2}3I_2=-\frac{1}{2bR^2}\left(\frac{w}{\sqrt{w^2+b}}\right)^3e^{-bR^2\frac{w^2}{w^2+b}}+\frac{1}{2bR^2}3I_2$$

当R->0时, $I_3\to\frac{1}{5}GNC^5$

在R=0处Taylor展开: $I_4=-\frac{1}{2bR^2}\left(\frac{w}{\sqrt{w^2+b}}\right)^3e^{-bR^2\frac{w^2}{w^2+b}}+\frac{1}{2bR^2}3I_2$

$$=\frac{1}{2bR^2}\left[3\cdot\frac{1}{2}\left[-\frac{GNC^3}{3}+\cdots-\frac{-GNC^3}{1!}-\frac{bR^2GNC^5}{2!}-\cdots\right]-GNC^3-\frac{-bR^2GNC^5}{1!}-\frac{(bR^2)^2GNC^7}{2!}-\cdots\right]$$

$$=\frac{1}{2}\left[3\cdot\frac{1}{2}\left[\frac{GNC^5}{10}+\cdots-\frac{GNC^5}{2!}-\cdots\right]-\frac{-GNC^5}{1!}-\frac{bR^2GNC^7}{2!}-\cdots\right]$$

⋮

$$I_n=-\frac{1}{2bR^2}\left(\frac{\omega}{\sqrt{w^2+b}}\right)^{n-1}e^{-bR^2\frac{w^2}{w^2+b}}+\frac{n-1}{2bR^2}I_{n-2}$$

当R->0时, $I_n\to\frac{1}{n+1}GNC^{n+1}$

在R=0处Taylor展开: $I_n(i)=\frac{1}{2}\left[(n-1)\,I_{n-2}(i+1)-\mathrm{expTaycoe}(i+1)\right]$

$I_n(i)$是Taylor展开级数中$GNC^{n+1}\cdot[GNC^2bR^2]^{i-1}$的系数.