

TR ESC 教学

$$(G \cdot P) V(G \cdot P)$$

$$= I_2 P_x V P_x + I_2 P_y V P_y + I_2 P_z V P_z$$

$$+ i G_z (P_x V P_y - P_y V P_x)$$

$$+ i G_y (P_z V P_x - P_x V P_z)$$

$$+ i G_x (P_y V P_z - P_z V P_y)$$

$$\sqrt{\frac{E_x G_z}{G_K}} (G \cdot P) V \sqrt{\frac{E_y G_z}{G_K}} (G \cdot P) \quad \text{V的两边对称, 算简化来}$$

$$= I_2 \sqrt{\frac{E_x G_z}{G_x}} P_x V \sqrt{\frac{E_y G_z}{G_x}} P_x + I_2 \sqrt{\frac{E_x G_z}{G_y}} P_y V \sqrt{\frac{E_y G_z}{G_y}} P_y + I_2 \sqrt{\frac{E_x G_z}{G_z}} P_z V \sqrt{\frac{E_y G_z}{G_z}} P_z$$

$$+ i G_z \left(\sqrt{\frac{E_y G_z}{G_x}} P_x V \sqrt{\frac{E_y G_z}{G_y}} P_y - \sqrt{\frac{E_x G_z}{G_y}} P_y V \sqrt{\frac{E_y G_z}{G_x}} P_x \right)$$

$$+ i G_y \left(\sqrt{\frac{E_x G_z}{G_z}} P_z V \sqrt{\frac{E_y G_z}{G_x}} P_x - \sqrt{\frac{E_y G_z}{G_x}} P_x V \sqrt{\frac{E_x G_z}{G_z}} P_z \right)$$

$$+ i G_x \left(\sqrt{\frac{E_x G_z}{G_y}} P_y V \sqrt{\frac{E_x G_z}{G_z}} P_z - \sqrt{\frac{E_x G_z}{G_z}} P_z V \sqrt{\frac{E_x G_z}{G_y}} P_y \right)$$

$$E_x = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{c^2}{c^2} P_x^2}} = 1 + \frac{P_x^2}{2c^2} \quad (\text{到 } C^{-2} \text{ 归})$$

$$\therefore \sqrt{\frac{E_y G_z}{G_x}} = 1 + \frac{P_y^2}{4c^2} + \frac{P_z^2}{4c^2} - \frac{P_x^2}{4c^2} = 1 + \frac{1}{4c^2}(P^2 - 2P_x^2) \quad (\text{到 } C^{-2} \text{ 归})$$

以 $\sqrt{\frac{E_y G_z}{G_x}} P_x V \sqrt{\frac{E_y G_z}{G_x}} P_x$ 为例, 化为:

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

$$\begin{aligned}
 & \left[1 + \frac{1}{4C^2} (P^2 - 2P_X^2) \right] P_X V \left[1 + \frac{1}{4C^2} (P^2 - 2P_X^2) \right] P_X \\
 &= P_X V P_X + \frac{1}{4C^2} (P^2 - 2P_X^2) P_X V P_X + \frac{1}{4C^2} P_X V P_X (P^2 - 2P_X^2) \quad (\xrightarrow{\text{约}} C^{-2} P^2) \\
 &= P_X V P_X + \frac{1}{4C^2} P^2 P_X V P_X + \frac{1}{4C^2} P_X V P_X \cancel{P^2} \\
 &\quad - \frac{1}{2C^2} P_X^2 P_X V P_X - \frac{1}{2C^2} P_X V P_X^2 P_X
 \end{aligned}$$

P²用<P>本征空间描述.

所以要算的有：

$$\begin{aligned}
 & P_X V P_X, P_Y V P_Y, P_Z V P_Z, P_X^3 V P_X, P_X V P_X^3, P_Y^3 V P_Y, P_Y V P_Y^3, P_Z^3 V P_Z, P_Z V P_Z^3 \\
 & P_X V P_Y, P_Y V P_X, P_X^3 V P_Y, P_X V P_Y^3, P_Y^3 V P_X, P_Y V P_X^3 \\
 & P_X V P_Z, P_Z V P_X, P_X^3 V P_Z, P_X V P_Z^3, P_Z^3 V P_X, P_Z V P_X^3 \\
 & P_Z V P_Y, P_Y V P_Z, P_Z^3 V P_Y, P_Z V P_Y^3, P_Y^3 V P_Z, P_Y V P_Z^3
 \end{aligned}$$

共27个 $P V P$ 矩阵元！这些矩阵元之间不可约合。

$$\begin{aligned}
 & (\langle X_i | P_X V P_Z | X_j \rangle)^{\dagger} \equiv P_Z V P_X |_{ij} \\
 & = \langle X_j | P_Z V P_X | X_i \rangle \\
 & = P_Z V P_X |_{ji}
 \end{aligned}$$

PVP 和 $P^3 VP$, $PV P^3$
都是非对称实矩阵
但都只需算半对角。

$$\begin{aligned}
 & (\langle X_i | P_X^3 V P_Z | X_j \rangle)^{\dagger} \equiv P_Z^3 V P_X |_{ij} \\
 & = \langle X_j | P_Z V P_X^3 | X_i \rangle \\
 & = P_Z V P_X^3 |_{ji}
 \end{aligned}$$

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

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

P^2, PVP 要取负

$P^3 VP, PV P^3$ 不取负

注意: $\langle \chi_i | \partial_x^\dagger \partial_x | \chi_j \rangle = \int dx \langle \chi_i | \partial_x^\dagger | x \rangle \langle x | \partial_x | \chi_j \rangle$

$$= \int dx (\frac{\partial}{\partial x} \chi_i(x)) (\frac{\partial}{\partial x} \chi_j(x))$$

$$\langle \chi_i | \partial_x \partial_x | \chi_j \rangle = \int dx \langle \chi_i | x \rangle \langle x | \frac{\partial^2}{\partial x^2} | \chi_j \rangle$$

$$= \int dx \chi_i(x) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \chi_j(x)$$

$$= \int d(\frac{\partial}{\partial x} \chi_j(x)) \chi_i(x)$$

$$= \chi_i(x) \frac{\partial}{\partial x} \chi_j(x) \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int dx \frac{\partial}{\partial x} \chi_j(x) \frac{\partial}{\partial x} \chi_i(x)$$

边缘 $- \int dx \frac{\partial}{\partial x} \chi_j(x) \frac{\partial}{\partial x} \chi_i(x)$

$$= -\langle \chi_i | \partial_x^\dagger \partial_x | \chi_j \rangle$$

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

$\langle \chi_i | P_x^3 V P_z | \chi_j \rangle = \langle \chi_i | \partial_x^3 V \partial_z | \chi_j \rangle = -\langle \chi_i | \partial_x^3 V \partial_z^\dagger | \chi_j \rangle$ $P^3 VP, PV P^3$ 要取负

$x_i \rightarrow x_j$ transfer formula:

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

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

⋮

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

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

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

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

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

$$= I_x(n_i+4, n_j-4) + 4(x_i - x_j) I_x(n_i+3, n_j-4)$$

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

$$+ (x_i - x_j)^4 I_x(n_i, n_j-4)$$

↑ binomial coefficient.

⋮

j分量

↗ 不足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.

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

s-Shell x_1 :

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

$$\frac{2}{N\pi} \int_0^{\infty} du \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-b_1(x-x_1)^2} e^{-b_2(x-x_2)^2} e^{-b_k(x-x_k)^2} e^{-b_l(x_l-x_k)^2} e^{-u^2(x_l-x_k)^2}$$

$$= \frac{2}{N\pi} e^{-Gx} \int_0^{\infty} du \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-A(x-x_A)^2} e^{-B(x'-x_B)^2} e^{-U^2(x-x')^2}$$

设 $x:$

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

设 $x':$

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

$u \rightarrow t$

XY2 部分

$$= 2e^{-Gx} \sqrt{\frac{\pi}{\pi}} \int_0^1 dt \left(\frac{1}{1-t^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\pi}{NAB} \sqrt{1-t^2} e^{-Dxt^2}$$

$$= 2e^{-Gx} \sqrt{\frac{\pi}{\pi}} \int_0^1 dt \frac{\pi}{NAB} e^{-Dxt^2}$$

日期：

Hess的RI算法是否靠谱？

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

$$\Omega|X_i\rangle = |P_i\rangle, \langle P_i|\hat{P}^2|P_j\rangle = P_i^2 S_{ij} \delta_{ij}$$

考虑到基组 $|X_i\rangle$ 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 $\langle P_i|P_j\rangle = S_{ij} \delta_{ij}$

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

厄米算符不同本征值的本征态正交。

$$\begin{aligned} \langle P_i|\hat{A}|P_j\rangle &= \langle X_i|\Omega^\dagger \hat{A} \Omega|X_j\rangle = \iint dx_1 dx_2 \langle X_i|x_1\rangle \Omega^\dagger \langle x_1|\hat{A}|x_2\rangle \Omega \langle x_2|X_j\rangle = \int dx \langle X_i|x\rangle \Omega^\dagger \langle x|\hat{A}|x\rangle \Omega \langle x|X_j\rangle \\ &\quad \text{并非对 } |X\rangle \text{ 的正变换} \end{aligned}$$

现在我们希望向量空间矩阵中插入 Identity：

$$\hat{I}|Y\rangle = \hat{I} \sum_n f_n |P_n\rangle = \sum_m f_m |P_m\rangle \langle P_m|P_n\rangle = \sum_n S_n f_n |P_n\rangle \neq |Y\rangle$$

所以我们必须将 Identity 算符修正为：

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

故对混合算符矩阵的简单化操作为：

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

另外一种更常见的场景是，我们首先计算算符 \hat{A} 在基组下矩阵 $\langle X_i|\hat{A}|X_j\rangle$ ，然后再将其对角化（成本不变），这样得到的实际上并不是算符 \hat{A} 本征空间基子，很容易证明对子西变换 Ω ：

$$\langle X_i|\Omega^\dagger \hat{A} \Omega|X_j\rangle = \langle X_i|\sum_{j=1}^N C_{ji} \hat{A} \sum_{i=1}^N C_{ij}|X_j\rangle \neq \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N C_{ji} \langle X_i|\hat{A}|X_j\rangle C_{ij} = \Omega^\dagger \langle X_i|\hat{A}|X_j\rangle \Omega$$

而且对于非正交基 $\langle X_i|X_j\rangle \neq S_{ij} \delta_{ij}$ ，无法通过西变换使之成为 Hermitian 算符本征矢（西变换是保内积的），这明显与 $\Omega^\dagger \langle X_i|\hat{A}|X_j\rangle \Omega$ 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 DMR Hamiltonian 对广义矩阵元的外对角化。

日期： /

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

$$|\hat{I}| = \hat{I} \cdot \sum_n f_n |X_n\rangle = \sum_m f_m |\chi_m\rangle \Omega \Omega^\dagger \langle \chi_m| X_m \rangle = \sum_n f_n \left(\sum_m \frac{S_m |\chi_m\rangle}{S_m} \right) \approx \sum_n f_n |X_n\rangle = |I|$$

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

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引起误差。

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

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

注意此处 Ω 变成对 $(S^{\frac{1}{2}})^\dagger P^2 (S^{\frac{1}{2}})$ 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：

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

因此 $U^\dagger \Lambda^{\frac{1}{2}} U$ 即所求矩阵。

\uparrow
 \downarrow
 Löwdin^t Löwdin

$S_{0.5}$ 是对称阵。

日期:

将Hess的RI技术应用到双电子4指标矩阵中

双电子4指标矩阵元形式:

$$\langle P_i V_{ij} P_i \rangle = \langle \chi_m^{(i)} \chi_j^{(j)} | P_i V_{ij} P_i | \chi_k^{(i)} \chi_\lambda^{(j)} \rangle$$

在Hess的RI技术中,我们要构造正交归一的P²本征基矢 $|\chi_m^{(i)}\rangle$,然后插入Identity:

$$\langle A_i A_j R_i V_{ij} R_i A_i A_j \rangle = \langle \chi_m^{(i)} \chi_j^{(j)} | A_i A_j R_i V_{ij} R_i A_i A_j | \chi_k^{(i)} \chi_\lambda^{(j)} \rangle$$

$$= \sum_{mn} \sum_{pq} \langle \chi_m^{(i)} \chi_j^{(j)} | A_i A_j | \chi_n^{(i)} \chi_p^{(j)} \rangle \langle \chi_m^{(i)} \chi_n^{(i)} |$$

$$R_i V_{ij} R_i | \chi_p^{(i)} \rangle \langle \chi_q^{(j)} | A_i A_j | \chi_k^{(i)} \chi_\lambda^{(j)} \rangle$$

$$= \sum_{mn} \sum_{pq} \langle \chi_m^{(i)} | A_i | \chi_n^{(i)} \rangle \langle \chi_j^{(j)} | A_j | \chi_p^{(j)} \rangle \langle \chi_m^{(i)} \chi_n^{(i)} |$$

$$R_i V_{ij} R_i | \chi_p^{(i)} \rangle \langle \chi_q^{(j)} | A_i | \chi_k^{(i)} \rangle \langle \chi_n^{(i)} | A_j | \chi_\lambda^{(j)} \rangle$$

$$= \sum_{mn} \sum_{pq} A_m^{(i)} A_n^{(i)} \langle \chi_m^{(i)} \chi_j^{(j)} | R_i V_{ij} R_i | \chi_k^{(i)} \chi_\lambda^{(j)} \rangle A_p^{(i)} A_q^{(i)}$$

其中利用了A的对角化性质 $\langle \chi_m^{(i)} | A_i | \chi_n^{(i)} \rangle = A_m^{(i)} \delta_{mn}$,但是这里面的

P²本征基矢的4指标积过于难以计算,我们考虑真正要构建的2指标积,

也就是Coulomb and Exchange积:

$$\langle A_i A_j R_i V_{ij} R_i A_i A_j \rangle_{MK}^{P^2} = A_m^{(i)} A_n^{(i)} \sum_{jk} \left[\langle \chi_m^{(i)} \chi_j^{(j)} | R_i V_{ij} R_i | \chi_k^{(i)} \chi_\lambda^{(j)} \rangle \right]$$

$$D_{jk}^{P^2} A_{vk}^{(i)} A_{\lambda v}^{(i)}$$

日期：

$$= A_{\mu}^{P^2}(\mathbf{c}) A_{\kappa}^{P^2}(\mathbf{c}) \sum_{ij} [\langle X_{\mu}^{P^2}(i) X_{\nu}^{P^2}(j) | R_i V_{ij} R_i | X_{\kappa}^{P^2}(i) X_{\lambda}^{P^2}(j) \rangle D_{ij}^{P^2}]$$

其中 $D_{ij}^{P^2}$ 是 P^2 本征基矢上的单电子密度矩阵， $D_{ij}^{P^2}$ 是复合了 $A_{\mu}^{P^2}(\mathbf{c})$ 与 $A_{\kappa}^{P^2}(\mathbf{c})$ 的新密度

矩阵，后面的 $\langle \dots \rangle$ 可以合并为新的 2 指标积分！

$$\langle A_i A_j | R_i V_{ij} R_i | A_i A_j \rangle_{MK}^{P^2} = A_{\mu}^{P^2}(\mathbf{c}) A_{\kappa}^{P^2}(\mathbf{c}) \langle R_i V_{ij} R_i \rangle_{MK,c}^{P^2}$$

$$= A_{\mu}^{P^2}(\mathbf{c}) A_{\kappa}^{P^2}(\mathbf{c}) [\Omega^{\dagger} \langle R_i V_{ij} R_i \rangle_c \Omega]_{MK}$$

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酉变换： $\langle X_{ij} \rangle_{MK,c}^{P^2} = [\Omega^{\dagger} \langle X_{ij} \rangle_c \Omega]_{MK}$ ，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 算符矩阵，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：

$$\text{密度矩阵 } D_{ij} \xrightarrow{\Omega^{\dagger} D \Omega} D_{ij}^{P^2} \xrightarrow{D_{ij}^{P^2} A_{\mu}^{P^2} A_{\kappa}^{P^2}} D_{ij}^{P^2} \xrightarrow{\Omega D^P \Omega^{\dagger}} D_{ij}^P$$



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

$$\langle R_i V_{ij} R_i \rangle_{MK,c}^P = \sum_{kl} \langle \mu(i) \nu(j) | R_i V_{ij} R_i | \kappa(l) \lambda(j) \rangle D_{kl}^P$$



代入 $A_{\mu}^{P^2}(\mathbf{c}) A_{\kappa}^{P^2}(\mathbf{c}) [\Omega^{\dagger} \langle R_i V_{ij} R_i \rangle_c \Omega]_{MK}$ 得到 P^2 基 Coulomb 算符



酉变换回到 Gauss 基上。

日期: /

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

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

$$= (Ap)_1 (Ap)_2 \left\{ \frac{1}{r_{12}} + (Rp)_1 (\vec{\omega}_1 \cdot \vec{p}_1) \frac{1}{r_{12}} (\vec{\omega}_1 \cdot \vec{p}_1) (Rp)_1 + (Rp)_1 (\vec{\omega}_1 \cdot \vec{p}_1) \frac{1}{r_{12}} (\vec{\omega}_1 \cdot \vec{p}_1) (Rp)_1 \right\} (Ap)_1 (Ap)_2$$

$$= (Ap)_1 (Ap)_2 \frac{1}{r_{12}} (Ap)_1 (Ap)_2 + (Ap Rp)_1 (Ap)_2 (\vec{\omega}_1 \cdot \vec{p}_1) \frac{1}{r_{12}} (\vec{\omega}_1 \cdot \vec{p}_1) (Ap Rp)_1 (Ap)_2$$

$$\begin{matrix} \langle 12 | 12 \rangle \\ // \end{matrix} \quad + (Ap)_1 (Ap Rp)_2 (\vec{\omega}_1 \cdot \vec{p}_2) \frac{1}{r_{12}} (\vec{\omega}_1 \cdot \vec{p}_2) (Ap)_1 (Ap Rp)_2$$

$$\frac{(12|12)}{(11|22)} (Ap)_1^1 (Ap)_2^2 \frac{1}{r_{12}} (Ap)_1^1 (Ap)_2^2 \text{ 第 1 次}$$

$$+ (Ap Rp)_1^1 (Ap)_2^2 (\vec{\omega}_1 \cdot \vec{p}_1) \frac{1}{r_{12}} (\vec{\omega}_1 \cdot \vec{p}_1) (Ap Rp)_1^1 (Ap)_2^2 \text{ 第 2 次}$$

$$+ (Ap)_1^1 (Ap Rp)_2^2 (\vec{\omega}_2 \cdot \vec{p}_2) \frac{1}{r_{12}} (\vec{\omega}_2 \cdot \vec{p}_2) (Ap)_1^1 (Ap Rp)_2^2 \text{ 第 3 次}$$

$$D_1^1 = (Ap)_k D (Ap)_k \text{ 第 1.2 次}$$

$$D_1^2 = (Ap Rp)_k^2 D (Ap Rp)_k^2 \text{ 第 3 次}$$

$$(\Gamma_x P_x + \Gamma_y P_y + \Gamma_z P_z) V (\Gamma_x P_x + \Gamma_y P_y + \Gamma_z P_z)$$

$$= \Gamma_x P_x V \Gamma_x P_x + \Gamma_x P_x V \Gamma_y P_y + \Gamma_x P_x V \Gamma_z P_z$$

$$+ \Gamma_y P_y V \Gamma_x P_x + \Gamma_y P_y V \Gamma_y P_y + \Gamma_y P_y V \Gamma_z P_z$$

$$+ \Gamma_z P_z V \Gamma_x P_x + \Gamma_z P_z V \Gamma_y P_y + \Gamma_z P_z V \Gamma_z P_z$$

Coulomb矩阵贡献:

$$\text{日期} (i \bar{i} | k l) = (i \bar{i} | k l) [D_{\text{el}} S_{\text{el}}] S_{\text{ex}} S_{\text{ex}} \text{贡献到 } S_{\text{ex}}$$

$$(j \bar{j} | k l) D_{\text{el}} = (j \bar{j} | k l) [D_{\text{el}} S_{\text{el}}] S_{\text{ex}} S_{\text{ex}} \text{贡献到 } S_{\text{ex}}$$

$$(k l | G_{\text{ex}}(j \bar{j})) D_{\text{el}} = (k l | G_{\text{ex}}(j \bar{j})) [D_{\text{el}} S_{\text{ex}} S_{\text{ex}}] S_{\text{ex}} \text{贡献到 } S_{\text{ex}}$$

Exchange矩阵贡献:

→ 相同向量的梯度贡献

$$(i \bar{i} | k l) D_{\text{el}} = (i \bar{i} | k l) D_{\text{el}} S_{\text{el}} S_{\text{ex}} S_{\text{ex}} \text{贡献到 } S_{\text{el}}, S_{\text{ex}}$$

$$(j \bar{j} | k l) D_{\text{el}} = (j \bar{j} | k l) D_{\text{el}} S_{\text{el}} S_{\text{ex}} S_{\text{ex}} \text{贡献到 } S_{\text{el}}, S_{\text{ex}}$$

1122
(i \bar{i} | k l) 贡献

$(i \bar{i} k l), D_1^i(kl)$	$J_1(i \bar{i}), P_x V_p$
$(i \bar{i} k l), D_1^i(kl)$	$J_1(i \bar{i}), P_y V_x$
$(i \bar{i} k l), D_2^i(kl)$	$J_2(i \bar{i}), P_x V_p$
$(i \bar{i} k l), D_2^i(kl)$	$J_2(i \bar{i}), P_y V_x$
$(k l i \bar{i}), D_1^i(kl)$	$J_2(kl), P_x V_p$
$(k l i \bar{i}), D_2^i(kl)$	$J_2(kl), P_y V_x$

$(i \bar{i} | k l), D_1^i(kl)$ 贡献: $\Gamma_{x \bar{x}}^i = i \Gamma_{z z}^i$

$$J_1^{dd} = i (P_x | P_z | k l) (D_1^{dd} + D_1^{pp})$$

$$J_1^{pp} = -i (P_x | P_z | k l) (D_1^{dd} + D_1^{pp})$$

$(i \bar{i} | k l), D_2^i(kl)$ 贡献: $\Gamma_{x \bar{x}}^i = -i \Gamma_{y y}^i$

$$J_1^{dp} = - (P_x | P_z | k l) (D_2^{dd} + D_2^{pp})$$

$$J_1^{pd} = (P_x | P_z | k l) (D_2^{dd} + D_2^{pp})$$

$(k l | i \bar{i}), D_2^i(kl)$ 贡献: $\Gamma_{x \bar{x}}^i = -i \Gamma_{y y}^i$

$$J_2^{dd} = (P_x | P_z | k l) (D_2^{dd} - D_2^{pp})$$

$$J_2^{pp} = (P_x | P_z | k l) (D_2^{dd} - D_2^{pp})$$

对于例如 Γ_x, Γ_y 的搭配, 只存在 k 和 l 相等时的排重。
对于例如 Γ_x, Γ_z 的搭配, 存在 $i=k$ 且 $j=l$ 时的排重。

1122
(i \bar{i} | k l) 贡献

作为 $(i \bar{i} k l)$ 贡献 $(i \bar{i} k l i j)$ 作为 Coulomb 短程时的 Exchange 贡献. $(j k l i j)$	$K_1(i \bar{i}), P_x V_p, D_1^i(kl)$
作为 $(i \bar{i} k l)$ 贡献 $(j l i k i k)$ 作为 Coulomb 短程时的 Exchange 贡献. $(l j k i k i)$	$K_2(j l), P_x V_p, D_1^i(kl)$

其它6种等价的排列式没有对应的 Coulomb 贡献, 或重复贡献!

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

对称四指标
 $C_{ij}(kl)$
Exchange贡献

作为 $(i \bar{i} k l)$ 贡献 $(i k l)$ 作为 Coulomb 短程时的 Exchange 贡献. $(k i l)$
作为 $(i \bar{i} k l)$ 贡献 $(i l k)$ 作为 Coulomb 短程时的 Exchange 贡献. $(l i k)$
作为 $(i \bar{i} k l)$ 贡献 $(i k l)$ 作为 Coulomb 短程时的 Exchange 贡献. $(k i l)$
作为 $(i \bar{i} k l)$ 贡献 $(i l k)$ 作为 Coulomb 短程时的 Exchange 贡献. $(l i k)$

其它4种等价的排列重复贡献。

↓ 作用到 K^{pp} , 系数 $-i$ ↓ 作用到 K^{dd} , 系数 i
 $(i \bar{i} | k l), D_1^i(kl)$ 贡献:
带 D_1^i 的一定是 D_1^{dd} 或 D_1^{pp} 。
 $K_1^{dd} = i (P_x | P_z | k l) D_1^{dd}$
 $K_1^{pp} = -i (P_x | P_z | k l) D_1^{pp}$

↓ 作用到 D_2^{dd} , 系数 i ↓ 作用到 D_2^{pp} , 系数 $-i$
 $(i \bar{i} | k l), D_2^i(kl)$ 贡献:
带 D_2^i 的一定是 K_2^{dd} 或 K_2^{pp} 。
 $K_2^{dd} = -i (P_x | P_z | k l) D_2^{dd}$
 $K_2^{pp} = i (P_x | P_z | k l) D_2^{pp}$

日期: /

DKH2双电子积分指标索引:

$(\sigma_{xixj} \tau_{xkl})$	$i: l \sim cdm$	$(\sigma_{xixj} \tau_{kl})$	$i: l \sim cdm$	Coulomb
&	$j: l \sim i$	&	$j: l \sim cdm$	
$(\tau_{kl} \sigma_{xixj})$	$k: l \sim cdm$	$(\tau_{kl} \sigma_{xij})$	$k: l \sim cdm$	
	$l: l \sim k$		$l: l \sim k$	

$(\sigma_{xij} \tau_{xkl})$	$i: l \sim cdm$	$(\sigma_{xij} \tau_{ykl})$	$i: l \sim cdm$	Exchange
&	$j: l \sim cdm$	&	$j: l \sim cdm$	
$(\tau_{xil} \sigma_{xjk})$	$k: l \sim i$	$(\tau_{xil} \sigma_{yjk})$	$k: l \sim cdm$	
	$l: l \sim cdm$		$l: l \sim cdm$	

	Exchange	Coulomb	$\mu = \nu$	$\mu \neq \nu$
	$(\tau_{uij} \tau_{vkl})$	$(\tau_{uij} \tau_{vkl} il)$	✓	✓
		$(\tau_{ukj} \tau_{vii})$	✓	✓
Exchange	$\begin{cases} \text{交换ik} \\ (\tau_{ukj} \tau_{vii}) \end{cases}$	$(\tau_{ukj} \tau_{vii} il)$	✗	✓
		$(\tau_{vi} \tau_{ukj} il)$	✗	✓
	$\begin{cases} \text{交换il} \\ (\tau_{uil} \tau_{vki}) \end{cases}$	$(\tau_{uil} \tau_{vki} lj)$	✓	✓
		$(\tau_{ukl} \tau_{vii})$	✓	✓
	$\begin{cases} \text{交换ik, il} \\ (\tau_{ukl} \tau_{vii}) \end{cases}$	$(\tau_{ukl} \tau_{vii} lj)$	✗	✓
		$(\tau_{vi} \tau_{ukl} lj)$	✗	✓

日期:

4指标pVp积分的Cauchy-Schwarz 不等式

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:

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

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

而对于DKH2计算中的pVp积分,先从物理表示推导:

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

令 $\langle p_i ij| = \langle I i j|$, $|p_j kl\rangle = |K l k\rangle$, 得入非相对论的 Cauchy-Schwarz 不等式:

$$\langle ij|V_{12}|KL\rangle^2 \leq \langle ij|V_{12}|ij\rangle \langle KL|V_{12}|KL\rangle \quad (\text{保证算符是对称的})$$

故有:

$$\langle p_i ij|V_{12}|p_j kl\rangle^2 \leq \langle p_i ij|V_{12}|p_i ij\rangle \langle p_k kl|V_{12}|p_j kl\rangle$$

用化学表示就是:

$$\begin{aligned} (IK|V_{12}|jl)^2 &\leq (IK|V_{12}|IK)(jl|V_{12}|jl) \\ \text{或 } (P_i P_k|V_{12}|jl)^2 &\leq (P_i P_k|V_{12}|P_i P_k)(jl|V_{12}|jl) \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \text{计算困难.} \\ \text{计算容易.} \end{array} \right.$$

或者直接用物理表示简化过来:

$$\begin{aligned} (IK|V_{12}|jl)^2 &\leq (II|V_{12}|ii)(KK|V_{12}|ll) \\ \text{或 } (P_i P_k|V_{12}|jl)^2 &\leq (P_i P_i|V_{12}|ii)(P_k P_k|V_{12}|ll) \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \text{计算困难.} \\ \text{计算容易.} \end{array} \right.$$

日期：

下面我们讨论下 $(IK|V_2|IK)(jl|V_2|jl)$ 和 $(II|V_2|ii)(KK|V_2|ll)$ 在各情况下谁更紧，谁更松。

$(IK|V_2|IK)(jl|V_2|jl)$ 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，这项会很大，大于另一上限 $(II|V_2|ii)(KK|V_2|ll)$ 。而 $(II|V_2|ii)(KK|V_2|ll)$ 表示电子 1 的部分密度与电子 2 的部分密度的相互作用，是跨界的，只有当 (IK) 对与 (jl) 对相隔很近时才会比较大，大于另一上限 $(IK|V_2|IK)(jl|V_2|jl)$ 。

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)， $(II|V_2|ii)(KK|V_2|ll)$ 在此情形下更紧凑；而对于那些本身就较大的 4 指标积分，反正也不需要筛掉，故紧凑不紧凑无所谓。类比一张席网，在应筋之处密，无关之处疏，故明显更适合于 Cauchy-Schwarz 筛分。

另外，计算 $(PiPi|V_2|ii)$ 只需要算 3 个矩阵，且积分本身包含的项也少；而 $(PiPk|V_2|PiPk)$ 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：

$$(Ij|V_2|Kl) \leq (Ij|Ij)(Kl|Kl)$$

日期:

复密度矩阵计算

$$\sum_j^{\text{occ}} C_{\sigma j} C_{\lambda j}^* = \sum_j^{\text{occ}} (R_{\sigma j} + i I_{\sigma j})(R_{\lambda j} - i I_{\lambda j})$$

$$= \sum_j^{\text{occ}} R_{\sigma j} R_{\lambda j} - i I_{\lambda j} R_{\sigma j} + i I_{\sigma j} R_{\lambda j} + I_{\sigma j} I_{\lambda j}$$

$$\sum_j^{\text{occ}} C_{\sigma j} C_{\sigma j}^* = \sum_j^{\text{occ}} R_{\sigma j} R_{\sigma j} + i I_{\lambda j} R_{\sigma j} - i I_{\sigma j} R_{\lambda j} + I_{\sigma j} I_{\lambda j}$$

厄未 ✓

$$\sum_j^{\text{occ}} C_{\sigma j} C_{j\lambda}^* = \sum_j^{\text{occ}} (R_{\sigma j} + i I_{\sigma j})(R_{j\lambda} - i I_{j\lambda})$$

$$= \sum_j^{\text{occ}} R_{\sigma j} R_{j\lambda} - i I_{j\lambda} R_{\sigma j} + i I_{\sigma j} R_{j\lambda} + I_{\sigma j} I_{j\lambda}$$

$$\sum_j^{\text{occ}} C_{\sigma j} C_{j\sigma}^* = \sum_j^{\text{occ}} R_{\sigma j} R_{j\sigma} + i I_{j\sigma} R_{\sigma j} - i I_{\sigma j} R_{j\sigma} + I_{\sigma j} I_{j\sigma}$$

不厄未

复密度矩阵下的PG2计算

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

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

$$\underline{P \cdot G \text{ 厄未}} = (P_{\mu\nu}^R + i P_{\mu\nu}^I)(G_{\nu\mu}^R + i G_{\nu\mu}^I) + (P_{\nu\mu}^R - i P_{\nu\mu}^I)(G_{\mu\nu}^R - i G_{\mu\nu}^I)$$

$$= \underline{P_{\mu\nu}^R G_{\nu\mu}^R - P_{\mu\nu}^I G_{\nu\mu}^I + P_{\nu\mu}^R G_{\mu\nu}^R - P_{\nu\mu}^I G_{\mu\nu}^I}$$

实部保留, 虚部抵消.

日期：

开壳层GGA泛函的KS矩阵元计算.

$$\text{已知: } E^{xc} = \int \Sigma(p_\alpha(\vec{r}), p_\beta(\vec{r}), \nabla_{\alpha\alpha}(\vec{r}), \nabla_{\alpha\beta}(\vec{r}), \nabla_{\beta\beta}(\vec{r})) d\vec{r}$$

$$\text{其中 } \nabla_{\alpha\beta} = \vec{\nabla} p_\alpha \cdot \vec{\nabla} p_\beta \dots$$

$$\text{且有 } V_\alpha^{xc} = \frac{\delta E^{xc}}{\delta p_\alpha(\vec{r})}, \quad V_\beta^{xc} = \frac{\delta E^{xc}}{\delta p_\beta(\vec{r})}$$

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

以计算 V_α^{xc} 为例, 对 p_α 施加微小扰动 δp_α , 导致 $\nabla_{\alpha\alpha}$, $\nabla_{\alpha\beta}$, $\nabla_{\beta\beta}$ 变化为:

$$\delta \nabla_{\alpha\alpha} = 2 \vec{\nabla} p_\alpha \cdot \vec{\nabla} (\delta p_\alpha) \quad \delta \nabla_{\alpha\beta} = \vec{\nabla} p_\beta \cdot \vec{\nabla} (\delta p_\alpha) \quad \delta \nabla_{\beta\beta} = 0$$

则有:

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

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

$$\int d\vec{r} \left[2 \frac{\partial \Sigma}{\partial \nabla_{\alpha\alpha}} \vec{\nabla} p_\alpha \cdot \vec{\nabla} (\delta p_\alpha) \right]$$

$$= \int d\vec{r} \left[\vec{\nabla} \cdot (\delta p_\alpha \frac{\partial \Sigma}{\partial \nabla_{\alpha\alpha}} \vec{\nabla} p_\alpha) \right] - \int d\vec{r} \delta p_\alpha \vec{\nabla} \cdot \left(2 \frac{\partial \Sigma}{\partial \nabla_{\alpha\alpha}} \vec{\nabla} p_\alpha \right)$$

$$= - \int d\vec{r} \delta p_\alpha \vec{\nabla} \cdot \left(2 \frac{\partial \Sigma}{\partial \nabla_{\alpha\alpha}} \vec{\nabla} p_\alpha \right)$$

日期:

$$\text{另有 } \int d\vec{r} \left[\frac{\partial \epsilon}{\partial p_\alpha} \vec{\nabla} p_\beta \cdot \vec{\nabla} (\delta p_\alpha) \right]$$

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

$$= - \int d\vec{r} \delta p_\alpha \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p_\alpha} \vec{\nabla} p_\beta \right)$$

$$\therefore \frac{\delta E^{xc}}{\delta p_\alpha} = \frac{\partial \epsilon}{\partial p_\alpha} - \vec{\nabla} \cdot \left(2 \frac{\partial \epsilon}{\partial p_\alpha} \vec{\nabla} p_\alpha \right) - \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p_\alpha} \vec{\nabla} p_\beta \right)$$

故:

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

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

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:

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

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

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

$$\text{另有 } \int d\vec{r} \left[- \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p_\beta} \vec{\nabla} p_\beta \right) \chi_\mu \chi_\nu \right]$$

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

$$= \int d\vec{r} \left[\frac{\partial \epsilon}{\partial p_\beta} \vec{\nabla} p_\beta \cdot \vec{\nabla} (\chi_\mu \chi_\nu) \right]$$

日期： /

練上：

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

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

日期:

不同基组初值波函数投影。

$$|\Psi_i^B\rangle = \sum_m C_{mi}^B |\chi_m^B\rangle$$

$$|\Psi_i^A\rangle = \sum_v C_{vi}^A |\chi_v^A\rangle$$

$$|\Psi_i^B\rangle \neq |\Psi_i^A\rangle$$

$$\sum_m C_{mi}^B |\chi_m^B\rangle \approx \sum_v C_{vi}^A |\chi_v^A\rangle$$

$$\sum_m C_{mi}^B \langle \chi_m^B | \chi_m^B \rangle \approx \sum_v C_{vi}^A \langle \chi_v^A | \chi_v^A \rangle$$

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

正交归一性。

$$C_B^\top S_{BB} C_B = C_A^\top S_{AB} S_{BB}^{-1} S_{BB} S_{BA}^\top C_A$$

$$= C_A^\top S_{AB} S_{BB}^{-1} S_{BA} C_A$$

$$\neq I$$

因此投影后的轨道需要正交化，即对初值MO做正交化：

$$X^\top C_B^\top S_{BB} C_B X = I$$

这跟对重叠矩阵(CAO)正交化不同，后者是 $X S_{BB} X^\top = I$ ，只有当 $C_B^\top C_B = I$ 时二者才等价。如果是SCF时通过Fock对角化得到的MO，满足 $C_B^\top C_B = I$ ，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:

$$Fock = h + (J - K)$$

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

② Kohn-Sham

$$Fock = h + J - xK + (1-x)X + C$$

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

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

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

经验证，上式计算得到的 E_{ele} 与实际电荷不符；也就是说实际上， x 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 波函数唯一算法是 $E_{ele} = h + \frac{1}{2} \sum^{\infty} J - \frac{1}{2} x \sum^{\infty} K + (1-x)X + C$

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。

日期:

高速运动系下二分量 MO 坐标与角速度的观测值.

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:

$$X^{\text{rest}} = \Lambda(X^{\text{motion}}) |_{\Delta t=0}$$

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,

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

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 Inertial 变换, 直接求连不容易; 反之, 可利用其拟向性质, 对于静止系中只有正向不为 0 的 \vec{s}_0 ($0, 0, s$) 变换后方向必然相等:

日期:

$$\vec{s}_2' = \vec{s}_2 - \frac{\gamma}{\gamma+1} \beta_3 s \vec{p}$$

其模方为:

$$\begin{aligned}\vec{s}_2'^2 &= \frac{\gamma^2}{(\gamma+1)^2} \beta_3^2 s^2 \beta_1^2 + \frac{\gamma^2}{(\gamma+1)^2} \beta_3^2 s^2 \beta_2^2 + (s - \frac{\gamma}{\gamma+1} \beta_3^2 s)^2 \\ &= s^2 \left[\frac{\gamma^2}{(\gamma+1)^2} \beta_3^2 \beta_1^2 + \frac{\gamma^2}{(\gamma+1)^2} \beta_3^2 \beta_2^2 + (1 - 2 \frac{\gamma}{\gamma+1} \beta_3^2 + \frac{\gamma^2}{(\gamma+1)^2} \beta_3^4) \right] \\ &= s^2 \left[\frac{\gamma^2}{(\gamma+1)^2} \beta_3^2 \beta_1^2 + 1 - \frac{2\gamma}{\gamma+1} \beta_3^2 \right]\end{aligned}$$

考虑到 $\frac{\gamma^2}{\gamma+1} = \frac{\gamma-1}{\beta_3^2}$

$$\begin{aligned}\therefore \vec{s}_2'^2 &= s^2 \left[\frac{\gamma-1}{\gamma+1} \beta_3^2 + 1 - \frac{2\gamma}{\gamma+1} \beta_3^2 \right] \\ &= s^2 \left[1 - \beta_3^2 \right]\end{aligned}$$

故考虑 Imitative 变换后的 \vec{s}_2 为:

$$s_2' = \frac{1 - \frac{\gamma}{\gamma+1} \beta_3^2}{\sqrt{1 - \beta_3^2}} s$$

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： /

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

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

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

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

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

用于反映TRS破缺程度的kappa参数计算：

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

标量计算中 $K = \sqrt{N_\alpha - N_\beta}$ ，二³量时对该值的偏差可视为SOC导致的对TRS的偏离。

日期

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

把 S_{ab} 作用到任一旋量轨道 ($\frac{S_a}{S_b}$)

$$P_{MK}^S = \frac{2S+1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi d\beta \sin\beta \int_0^{2\pi} d\gamma D_{MK}^{S*} e^{-\frac{i}{2}\alpha S_z} e^{-\frac{i}{2}\beta S_y} e^{-\frac{i}{2}\gamma S_x} \left(\frac{S_a}{S_b} \right)$$

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

上旋量 =

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

$$= \frac{(2S+1)S_a}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi d\beta \sin\beta \int_0^{2\pi} d\gamma e^{ic(m-\frac{1}{2})\alpha} d\mu e^{ick(-\frac{1}{2})\gamma} \cos\frac{\beta}{2}$$

$$- \frac{(2S+1)S_b}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi d\beta \sin\beta \int_0^{2\pi} d\gamma e^{ic(m-\frac{1}{2})\alpha} d\mu e^{ick(+\frac{1}{2})\gamma} \sin\frac{\beta}{2}$$

$$= \frac{(2S+1)S_a}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\alpha e^{ic(m-\frac{1}{2})\alpha} \int_0^\pi d\beta d\mu \sin\beta \cos\frac{\beta}{2} \int_0^{2\pi} d\gamma e^{ick(-\frac{1}{2})\gamma}$$

$$- \frac{(2S+1)S_b}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\alpha e^{ic(m-\frac{1}{2})\alpha} \int_0^\pi d\beta d\mu \sin\beta \sin\frac{\beta}{2} \int_0^{2\pi} d\gamma e^{ick(+\frac{1}{2})\gamma}$$

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

日期： /

把 S_{MK} 作用到旋量态 $|+\rangle$ 上并将投影态与正内积：

$$\langle + | P_{MK}^S | + \rangle = \frac{2S+1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi d\beta \int_0^{2\pi} d\gamma \sin\beta D_{MK}^{S*} \cdot \langle + | \hat{U}_{SM} | + \rangle$$

令旋转算符 $\hat{U}_{SM} | + \rangle (\alpha, \beta, \gamma) = | + \rangle (\alpha, \beta, \gamma)$

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

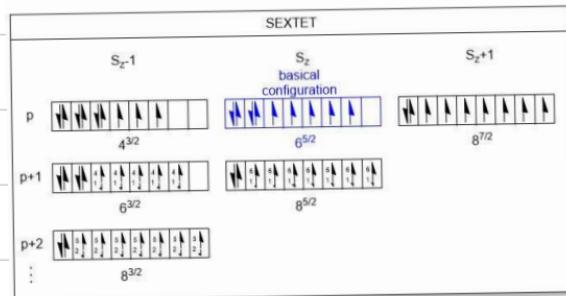
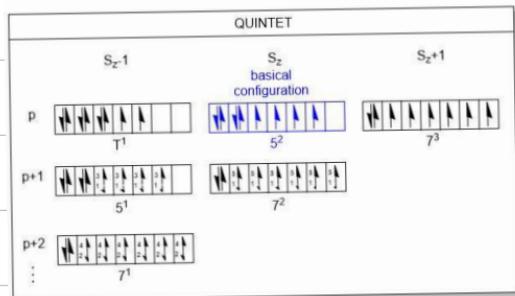
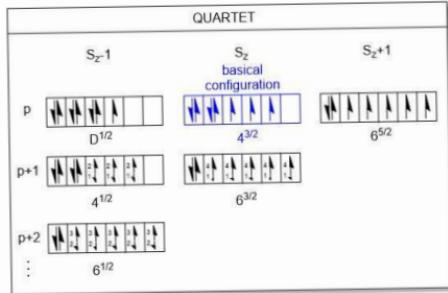
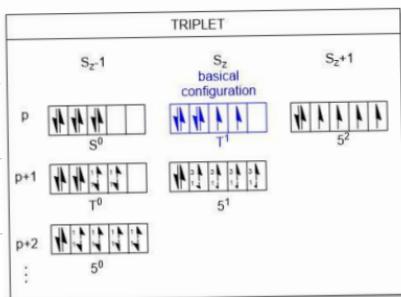
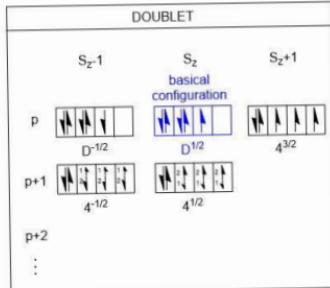
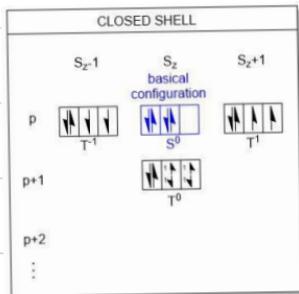
$$\begin{aligned} \text{则 } \langle + | P_{MK}^S | + \rangle &= \frac{2S+1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi d\beta \int_0^{2\pi} d\gamma \sin\beta D_{MK}^{S*}(\alpha, \beta, \gamma) \cdot \langle + | + \rangle (\alpha, \beta, \gamma) \\ &= \frac{2S+1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi d\beta \int_0^{2\pi} d\gamma \sin\beta D_{MK}^{S*}(\alpha, \beta, \gamma) \cdot \det(\langle \phi | \psi \rangle) \\ &= \frac{2S+1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi d\beta \int_0^{2\pi} d\gamma \sin\beta D_{MK}^{S*}(\alpha, \beta, \gamma) \det(\text{oper}_\phi^{\dagger} \text{oper}_\psi) \end{aligned}$$

(oper_ϕ 是正刻归一基上的正刻归一轨道)

对于二分量单行列式态，要构造 S_z^2 和 S_z 的纯态，首先要从被投影态 $| + \rangle$ 中提取相同 S_z 的部分，然后旋转投影；对于具有相同 S_z^2 但不同 S_z 的分量，使用 Wigner D 矩阵 D_{MK}^S 将其转换为相同 S_z 会集散子态间相互污染。因此，需要对所有可能的从 $K=M$ 。

$$\langle + | P_{MK}^S | + \rangle = \frac{2S+1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi d\beta \int_0^{2\pi} d\gamma \sin\beta e^{im\alpha} e^{im\nu} d_{mn}^S(\beta) \cdot \det(\text{oper}_\phi^{\dagger} \text{oper}_\psi)$$

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



日期:

Gauss有限核模型下的单电子势能积分 (V-Integral-le)

$$\langle \frac{1}{r} \rangle_{ij} = \frac{1}{N\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} dx (x-x_i)^m (x-x_j)^n e^{-(b+t^2)x^2} \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz$$

其中 b, \bar{x} 为 i, j 两个 Gauss 核之积的方差及中心。

$$\text{由 } \operatorname{erfc}(w) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^w e^{-u^2} du, \text{ 全 } u=rt, \text{ 得 } \frac{\operatorname{erfc}(w)}{r} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^w e^{-r^2 t^2} r dt / r = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^w e^{-r^2 t^2} dt$$

$$\langle \frac{\operatorname{erfc}(w)}{r} \rangle_{ij} = \frac{2}{N\pi} \int_0^w dt \int_{-\infty}^{\infty} dx (x-x_i)^m (x-x_j)^n e^{-(b+t^2)x^2} \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz$$



积出来不含 t 的系数

$$\sum_m \int_0^w dt \cos((ct+b)^{-\frac{m}{2}} e^{-b^2 t^2}) \quad \text{其中 } m=3, 5, 7, \dots$$

$$\begin{aligned} \frac{t^2}{t^2+b} &= \frac{u^2}{1-u^2} \\ b^2 &= \frac{bu^2}{1-u^2} \end{aligned} \sum_m \int_0^{\frac{w}{\sqrt{w+b}}} du \cos \left[\frac{bu^2}{1-u^2} + \frac{b-bu^2}{1-u^2} \right] - \frac{m}{2} e^{-br^2 u^2} \sqrt{b} (1-u^2)^{-\frac{3}{2}}$$

$$= \sum_m b^{\frac{1-m}{2}} \int_0^{\frac{w}{\sqrt{w+b}}} du \cos(c(1-u^2)^{\frac{m-3}{2}}) e^{-br^2 u^2}$$

$$= \sum_k (-1)^k b^{-(k+1)} \cos((2k+3)) \int_0^{\frac{w}{\sqrt{w+b}}} du (cu+1)^k (cu-1)^k e^{-br^2 u^2} \quad k = \frac{m-3}{2} = 0, 1, 2, \dots$$

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

$$I_0 = \int_0^{\frac{w}{\sqrt{w+b}}} e^{-br^2 u^2} du \stackrel{t=\sqrt{bR}u}{=} \frac{1}{\sqrt{bR}} \int_0^{\frac{w}{\sqrt{w+b}} \sqrt{bR}} e^{-t^2} dt = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{bR}} \operatorname{erf}\left(\frac{w}{\sqrt{w+b}} \sqrt{bR}\right)$$

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

日期:

在 $R=0$ 时 Taylor 展开: $I_0 = \frac{1}{2} \int_{\frac{w}{w+b}}^{\infty} \operatorname{erfc}\left(\frac{w}{\sqrt{w+b}} u\right) du = \frac{1}{\sqrt{bR^2}} \left(GNC \sqrt{bR^2} - \frac{GNC^3 bR^3}{3} + \dots \right)$
 $= GNC - \frac{GNC^3 bR^3}{3} + \dots$

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

$\Rightarrow R \rightarrow 0$ 时, $I_1 \rightarrow -\frac{1}{2bR^2} \left(-bR^2 \frac{w^2}{w+b} \right) = \frac{1}{2} \frac{w^2}{w+b} = \frac{1}{2} GNC^2$

在 $R=0$ 时 Taylor 展开: $I_1 = -\frac{1}{2bR^2} \left(e^{-bR^2 \frac{w^2}{w+b}} - 1 \right) = -\frac{1}{2bR^2} \left[1 + \frac{(-bR^2 GNC^2)}{1!} + \frac{(-bR^2 GNC^2)^2}{2!} + \dots - 1 \right]$
 $= \frac{1}{2} \left[-\frac{GNC^2}{1!} - \frac{bR^2 GNC^4}{2!} - \dots \right]$

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

$\Rightarrow R \rightarrow 0$ 时, $I_2 \rightarrow \frac{1}{3} GNC^3$

在 $R=0$ 时 Taylor 展开: $I_2 = -\frac{1}{2bR^2 \sqrt{w+b}} e^{-bR^2 \frac{w^2}{w+b}} + \frac{1}{2bR^2} I_0$
 $= \frac{1}{2bR^2} \left[GNC - \frac{GNC^3 bR^3}{3} + \dots - GNC - \frac{-bR^2 GNC^3}{1!} - \frac{(bR^2)^2 GNC^5}{2!} - \dots \right]$
 $= \frac{1}{2} \left[-\frac{GNC^3}{3} + \dots - \frac{GNC^3}{1!} - \frac{bR^2 GNC^5}{2!} - \dots \right]$

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

$\Rightarrow R \rightarrow 0$ 时, $I_3 \rightarrow \frac{1}{4} GNC^4$

在 $R=0$ 时 Taylor 展开: $I_3 = -\frac{1}{2bR^2} \left(\frac{w}{w+b} \right)^3 e^{-bR^2 \frac{w^2}{w+b}} + \frac{1}{2bR^2} I_1$
 $= \frac{1}{2bR^2} \left[2 \cdot \frac{1}{2} \left[-\frac{GNC^2}{1!} - \frac{bR^2 GNC^4}{2!} - \dots \right] - GNC^2 - \frac{-bR^2 GNC^4}{1!} - \frac{(bR^2)^2 GNC^6}{2!} - \dots \right]$
 $= \frac{1}{2bR^2} \left[2 \cdot \frac{1}{2} \left[-\frac{bR^2 GNC^4}{2!} - \dots \right] - \frac{-bR^2 GNC^4}{1!} - \frac{(bR^2)^2 GNC^6}{2!} - \dots \right]$

日期: /

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

$$\text{当 } R \rightarrow 0 \text{ 时, } I_3 \rightarrow \frac{1}{5} GNC^5$$

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

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

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

⋮

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

$$\text{当 } R \rightarrow 0 \text{ 时, } I_n \rightarrow \frac{1}{n+1} GNC^{n+1}$$

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

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