

Свойства GTO's (Gaussian Type Orbitals) [1, sec.10, p.792]

Будем записывать гауссову функцию в координатном представлении в следующем виде

$$G_{ijk}(\mathbf{r}, \alpha, \mathbf{A}) = x_A^i y_A^j z_A^k \exp(-\alpha r_A^2), \quad (1)$$

где α – показатель экспоненты, \mathbf{r} – координаты электрона, \mathbf{A} – центр гауссовой функции (обычно совпадает с положением некоторого ядра) и

$$\mathbf{r}_A = \mathbf{r} - \mathbf{A}. \quad (2)$$

Набор неотрицательных чисел i, j, k обычно называют набором "угловых квантовых чисел" (angular quantum numbers). Гауссова функции в координатном представлении может быть факторизована в произведение гауссовых функций

$$G_{ijk}(\mathbf{r}, \alpha, \mathbf{A}) = G_i(x, \alpha, A_x) G_j(y, \alpha, A_y) G_k(z, \alpha, A_z), \quad (3)$$

где, например, $G_i(x, \alpha, A_x)$ равен

$$G_i(x, \alpha, A_x) = x_A^i \exp(-\alpha x_A^2) = (x - A_x) \exp(-\alpha(x - A_x)^2). \quad (4)$$

Эрмитовой гауссовой функцией с показателем p и центрированной в \mathbf{P} называют функцию вида

$$\Lambda_{tuv}(\mathbf{r}, p, \mathbf{P}) = (\partial/\partial P_x)^t (\partial/\partial P_y)^u (\partial/\partial P_z)^v \exp(-p r_P^2), \quad (5)$$

где

$$\mathbf{r}_P = \mathbf{r} - \mathbf{P}. \quad (6)$$

Как и GTO эрмитовы гауссовы функции могут быть представлены в виде произведения функций вида

$$\Lambda_t(x, p, P_x) = (\partial/\partial P_x)^t \exp(-p(x - P_x)^2). \quad (7)$$

Исходя из определения эрмитовой гауссовой функции устанавливаем следующее дифференциальное соотношение

$$\frac{\partial \Lambda_t}{\partial P_x} = \Lambda_{t+1} = 2p(\partial/\partial P_x)^t (x - P_x) \exp(-p(x - P_x)^2) = -\frac{\partial \Lambda_t}{\partial x}. \quad (8)$$

$$\Lambda_{t+1} = (\partial/\partial P_x)^t \frac{\partial \Lambda_0}{\partial P_x} = (\partial/\partial P_x)^t \frac{\partial \exp(-p(x - P_x)^2)}{\partial P_x} = 2p(\partial/\partial P_x)^t (x - P_x) \Lambda_0. \quad (9)$$

Чтобы вытащить $x_P = x - P_x$ из под операторов дифференцирования, воспользуемся коммутатором

$$[(\partial/\partial P_x)^t, x_P] = -t(\partial/\partial P_x)^{t-1}. \quad (10)$$

Покажем, что коммутатор оператора дифференцирования по P_x t -го порядка с x_P действительно равен $-t(\partial/\partial P_x)^{t-1}$. Для этого возьмем некоторую пробную функцию $f(P_x)$, дифференцируемую вплоть до порядка t и подействуем коммутатором на нее:

$$\left[\left(\frac{\partial}{\partial P_x} \right)^t, (x - P_x) \right] f(P_x) = \left(\frac{\partial}{\partial P_x} \right)^t (x - P_x) f(P_x) - (x - P_x) \left(\frac{\partial}{\partial P_x} \right)^t f(P_x). \quad (11)$$

Для рассмотрения первого слагаемого воспользуемся формулой Лейбница для производной произведения произвольного порядка (аналог бинома Ньютона):

$$\left(\frac{\partial}{\partial P_x}\right)^t (x - P_x)f(P_x) = \sum_{k=0}^t C_t^k \left(\frac{\partial}{\partial P_x}\right)^k (x - P_x) \left(\frac{\partial}{\partial P_x}\right)^{t-k} f(P_x). \quad (12)$$

Заметим, что лишь два слагаемых, соответствующие $k = 0, 1$ не равны 0:

$$\left(\frac{\partial}{\partial P_x}\right)^0 (x - P_x) = x - P_x, \quad \left(\frac{\partial}{\partial P_x}\right)^1 (x - P_x) = -1. \quad (13)$$

То есть, производная t -го порядка от произведения $(x - P_x)f(P_x)$ равна

$$\left(\frac{\partial}{\partial P_x}\right)^t (x - P_x)f(P_x) = (x - P_x) \left(\frac{\partial}{\partial P_x}\right)^t f(P_x) - t \left(\frac{\partial}{\partial P_x}\right)^{t-1} f(P_x). \quad (14)$$

Подставляя полученное выражение в выражение для коммутатора, приходим к:

$$\left[\left(\frac{\partial}{\partial P_k}\right)^t, (x - P_x)\right] f(P_x) = -t \left(\frac{\partial}{\partial P_x}\right)^{t-1} f(P_x), \quad (15)$$

или, в операторном виде, опуская пробную функцию $f(P_x)$:

$$[(\partial/\partial P_x)^t, x_P] = -t (\partial/\partial P_x)^{t-1}. \quad (16)$$

Подставляем левую часть коммутатора в выражение (9):

$$\Lambda_{t+1} = 2px_P(\partial/\partial P_x)^t \Lambda_0 - 2pt(\partial/\partial P_x)^{t-1} \Lambda_0 = 2p(x_P \Lambda_t - t \Lambda_{t-1}), \quad (17)$$

$$x_P \Lambda_t = \frac{1}{2p} \Lambda_{t+1} + t \Lambda_{t-1}. \quad (18)$$

Также обратим внимание на интеграл от *единичной* эрмитовой гауссовой функции.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Lambda_t(x) dx = (\partial/\partial P_x)^t \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-p(x - P_x)^2) dx. \quad (19)$$

Т.к. интеграл в правой части независит от P_x , то при дифференцировании по P_x получаем 0; представим это в виде дельта-функции.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Lambda_t(x) dx = \delta_{t0} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-px_P^2) dx = \delta_{t0} \sqrt{\frac{\pi}{p}}. \quad (20)$$

Список литературы

1. T. Helgraker, P. R. Taylor. Gaussian Basis Sets and Molecular Integrals, Modern Electronic Structure Theory, ch.12, 1995.