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

Будем записывать гауссову функцию в координатном представлении в следующем виде

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

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

$$\mathbf{r}_A = \mathbf{r} - \mathbf{A}. \tag{2}$$

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

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

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

$$G_i(x, \alpha, A_x) = x_A^i \exp(-\alpha x_A^2) = (x - A_x) \exp\left(-\alpha(x - A_x)^2\right). \tag{4}$$

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

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

где

$$\mathbf{r}_P = \mathbf{r} - \mathbf{P}. \tag{6}$$

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

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

Исходя из определения эрмитовой гауссовой функции устанавливаем следующее дифференциальное соотношение

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

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

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

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

Покажем, что коммутатор оператора дифференицрования 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:

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

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

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

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

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

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

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

Подставляя полученное выражение в выражение для коммутатора, приходим к:

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

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

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

Подставляем левую часть коммутатора в выражение (9):

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

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

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

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

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

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

Список литературы

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