非整数の有効主量子数をもつ Slater 関数についての 2 中心遷移モーメント計算（放物線近似の精度検定）

竹 内 望*・森 住 昇*

（昭和 46 年 2 月 10 日受理）

Computations for Two-center Transition Moments Concerning Slater
Orbitals with Non-integer Principal Quantum Numbers
(Precision of the Parabolic Interpolation)

Nozomu TAKEUCHI, Noboru MORIZUMI

Faculty of Engineering, Tokushima University,
2-1, Minami-josanjima, Tokushima

The precision of the parabolic interpolation technique which have been usually applied for the computations of the two-center transition moment integrals with Slater Orbitals of non-integer effective principal quantum numbers is ascertained tolerable by comparing with the results of the McLaurin series expansion technique.

Slater 型の波動関数を用いた 2 中心遷移モーメント積分の数値計算には数多くの報告があるが、その原理は大きく分けて、(a) 2 中心楕円座標を用いる方法^{1)~3)}、(b) 1 中心球座標を用いる方法⁴⁾、の 2 通りに分類できる。実用的には電子計算機の記憶容量との関係もあって、一長一短が認められるが、両者に共通していることは、非整数の有効主量子数をもつ単項の Slater 関数⁵⁾には適用できないことである。一般にこのような場合には整数値について計算の後、放物線近似による内挿法が用いられているが、その精度についての検討は見当らな

い。

一方、Leifer らは非整数有効主量子数をもつ Slater 関数の 2 中心重なり積分を、級数展開法で直接計算しているが⁶⁾、その原理は直ちにモーメント積分へ拡張可能である。

著者らは実際に級数展開法により、 s, p 軌道間の 2 中心遷移モーメント計算を、名目的主量子数が 4 ($n^*=3.7$) に関して行ない、可能な形式についての数表をパラメーターを p および t として作成しているが⁷⁾、放物線近似

6) L. Leifer, F. A. Cotton, and J. R. Leto: J. Chem. Phys. **28**, 364 and 1253 (1958).

7) パラメーター p および t の定義は文献 1)~3) と同じ、数量ではさらに原子間距離 $R=1.0000$ (Å) としているが、これは展開式の 1 例を挙げると

$$(2p_z|z|4s) = N_{2,4} \left(\frac{\sqrt{3}}{4} R \right) \sum_{i=1}^{\infty} C_i [A_{7,7-i} B_{i+1} + A_{6,7-i} (B_i - B_{i+2}) - A_{5,7-i} (B_{i+3} + B_{i+1}) + A_{4,7-i} (B_{i+4} - B_{i+2}) + A_{3,7-i} B_{i+3}]$$

のように独立な R を含んでいるため、一般の場合に比例値を適用できるからである。式中の記号については文献 6) を参照されたい。なお $n^*=4.2$ に関しても数表を完成している。

* 徳島大学工学部（徳島市常三島町 2 丁目 1 番地）

- 1) M. Kotani, A. Amemiya, E. Ishiguro and T. Kimura: "Table of Molecular Integral" II, Maruzen, Tokyo, (1963).
- 2) J. Miller, J. M. Gerhauser, and F. A. Matsen: "Quantum Chemistry Integrals and Tables", University of Texas Press, Austin (1959).
- 3) M. Suzuki, Y. Nihei and H. Kamada: Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 323 (1969).
- 4) W. A. Yeranos: "Moment Integral Calculations," Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Ind. (1966).
- 5) J. C. Slater: Phys. Rev., **36**, 57 (1930).

法の精度検定のため, Table I には $(2p_z|z|4s)$ についての結果を示した. 表から明らかなように放物線近似⁸⁾と直接計算との偏差は一般に小さく, 表の周辺部を除いては一致は良好である. (この傾向はあらゆる 2 中心遷移モーメント計算の形式について共通の現象である.)

したがって, 級数展開法が正しい数値を与えていることは当然であるが⁹⁾, 従来の放物線近似による方法もその使用に当って, パラメーター値に十分注意するならば満足な結果を与えるものと考えられる.

Table I. Computed results for $(2p_z|z|4s)$ for $R=1.000 \text{ \AA}$ with the variable parameters p and t , where $p=(\mu_a+\mu_b)R/2$, $t=(\mu_a-\mu_b)/(\mu_a+\mu_b)$, and R is the distance between two atoms, a and b . (Slater orbital is in a form; $R_{nl}(r)=N_{nl}r^{n*-1}\exp(-\mu r)$.) The first lines are the transition moments obtained directly by the McLaurin series expansion technique (A). The second lines are the differences between the interpolation and the direct computation ($\delta=a-A$). The third lines are the absolute values of the relative error $|\delta/A|$ in %.

p	$t=-0.75$	$t=-0.50$	$t=-0.25$	$t=0.00$	$t=0.25$	$t=0.50$	$t=0.75$
0.5	1.9165	5.5757	7.0853	5.7034	3.0073	0.8811	0.0725
	-0.0011	-0.0118	-0.0063	0.0227	0.0345	0.0037	-0.0183
	0.06	0.21	0.09	0.40	1.01	0.42	25.24
1.0	0.9926	2.7452	3.4012	2.7440	1.4907	0.4616	0.0410
	-0.0003	-0.0052	-0.0036	0.0084	0.0154	0.0037	-0.0081
	0.03	0.19	0.11	0.31	1.03	0.80	19.76
2.0	0.5622	1.3014	1.4514	1.1683	0.7049	0.2629	0.0295
	0.0000	-0.0012	-0.0015	0.0002	0.0038	0.0037	-0.0024
	0.00	0.09	0.10	0.02	0.54	1.41	8.14
3.0	0.4408	0.8116	0.7565	0.5860	0.4062	0.1929	0.0282
	0.0001	0.0004	0.0004	-0.0011	-0.0005	0.0025	-0.0001
	0.02	0.05	0.05	0.19	0.12	1.30	3.55
4.0	0.3884	0.5687	0.4177	0.2877	0.2317	0.1457	0.0283
	0.0001	0.0009	0.0015	-0.0004	-0.0018	0.0008	-0.0008
	0.03	0.16	0.36	0.14	0.78	0.55	2.83
5.0	0.3560	0.4233	0.2390	0.1277	0.1190	0.1055	0.0289
	0.0000	0.0007	0.0015	0.0005	-0.0014	-0.0004	0.0000
	0.00	0.17	0.63	0.39	1.18	0.38	0.00
6.0	0.3284	0.3234	0.1419	0.0463	0.0489	0.0711	0.0266
	-0.0001	0.0003	0.0011	0.0009	-0.0007	-0.0010	0.0009
	0.03	0.09	0.78	1.94	1.43	1.41	3.38
7.0	0.3008	0.2478	0.0873	0.0093	0.0093	0.0434	0.0245
	-0.0001	0.0002	0.0006	0.0008	0.0001	-0.0010	0.0007
	0.03	0.08	0.69	8.60	1.08	2.30	2.86
8.0	0.2720	0.1880	0.0551	-0.0047	-0.0097	0.0228	0.0220
	0.0002	0.0001	0.0003	0.0005	0.0003	-0.0008	0.0003
	0.07	0.05	0.54	10.64	3.09	3.51	1.36
10.0	0.2314	0.1078	0.0231	-0.0071	-0.0167	-0.0008	0.0157
	-0.0135	-0.0037	-0.0005	0.0001	0.0005	0.0002	0.0003
	5.83	3.43	2.17	1.41	2.99	25.00	1.91

8) $(n_a p_z|z|n_b s)$ として $n_a=2$; $n_b=2, 3$ および 5 ($n_b^*=4$) より内挿法により求めた.

9) 小数点以下 6 桁までの収斂値を得たが, 5 桁以下を四捨五入して表示した. 特定のパラメーター値について, ひとつの形式のモーメント計算を行うのには約 1K 弱のコアメモリーを必要とした. (TOSBAC 3400) を使用した).