

原子散乱因子の近似形式からの 原子間ポテンシャルの計算

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター
井田 隆

経験的分子動力学法でしばしば用いられる BMH (Born-Mayer-Huggins) ポテンシャルでは、バッキンガム (Buckingham) 型のポテンシャルと同様に、原子間の反発力が指数関数でモデル化されるために、異符号のイオン間に働くクーロン引力や、同符号イオンであっても分散相互作用による引力を入れた場合に、ある程度以上原子間距離が近づくと必ず引力が優勢になります。したがって、ランダムな初期配置から構造緩和をしようとするとき、かなりの確率で「原子が融合してしまう」という致命的な欠点があります。また、すべてのイオン種の間で BMH ポテンシャルが含むパラメータの合理的な値が得られているわけではありません。

X線構造解析で用いられる原子散乱因子は、本来電子密度のフーリエ変換を意味します。また、一般的に用いられている原子散乱因子の近似形式は、幅の異なるガウス型関数と定数項の和で表現されています。このことは、電子密度分布を幅の異なるガウス型関数とデルタ関数の和で近似するのと同じことを意味しています。

原子の構造を、「点電荷によって表される原子核」と「ガウス型関数の和で近似される電子雲」とに分けて考えて、二つのイオンの間のポテンシャルを (i) 原子核-原子核、(ii) 原子核-電子雲、(iii) 電子雲-電子雲の間のポテンシャルごとに計算して足し合わせることに考えてみます。そうすれば、原子間距離がゼロに近づくと、プラスの電荷を帯びた原子核の間に働くクーロン反発力のために、必ず無限大に発散するポテンシャルができるはずです。つまり、ランダムな初期配置から始めても、とりあえず「ポテンシャルが極小になるように位置を動かす」構造緩和という方法を用いれば、自然に原子間が適当な間隔になってくれることが期待できます。

X線構造解析のソフトウェアでは原子散乱因子のパラメータを取り込むことができるようになっていて、上記の方法による原子間ポテンシャルの計算機能を組み込むことが比較的容易だと考えられます。

クーロン相互作用を入れたときには r^{-1} に比例する引力または反発力ポテンシャルが働き、双極子-双極子分散相互作用では r^{-6} に比例する引力、双極子-四重極子分散相互作用

では r^{-8} に比例する引力ポテンシャルが働くはずですが。反発項は確かに指数関数的な挙動を示すのですが、双極余割関数 hyperbolic cosecant function あるいはそのべき乗：

$$\operatorname{cosech}^n \frac{r}{\gamma} = \left[\frac{2}{\exp(r/\gamma) - \exp(-r/\gamma)} \right]^n$$

を用いることにすれば、裾の減衰の仕方が指数関数 $\exp(-nr/\gamma)$ に比例する一方で、原点付近では r^{-n} に比例して増大するので、十分に大きい n を用いれば、 $r \rightarrow 0$ で反発項を分散項に常に勝たせることができ、核融合を防ぐポテンシャルをうまくモデル化できる可能性があります。

原子散乱因子の代表的な近似形式は以下の式で表されます。

$$f(s) = \sum_{j=1}^4 a_j \exp(-b_j s^2) + c$$

$$s = \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

これはガウス型関数を 4 つ使った形式ですが、ガウス型関数の数を増やした形式は、基本的にまったく同様に扱えます。

一方で、散乱ベクトル長

$$K = 2s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

を定義すると、原子散乱因子

$$f(K) = \exp(-2\pi^2 K^2 \sigma^2)$$

は、以下の形式で表される電子密度

$$\rho(r) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sigma^3} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right)$$

に対応します。

$$f(K) = \exp(-8\pi^2 s^2 \sigma^2)$$

の関係から、 $b_j = 8\pi^2 \sigma_j^2 \Leftrightarrow \sigma_j = \frac{b_j^{1/2}}{2^{3/2} \pi}$ と関係づけられ、原子散乱因子が

$$f(s) = \sum_{j=1}^5 a_j \exp(-b_j s^2) + c$$

で近似されるということは、全電子密度が

$$P(r) = \sum_{j=1}^5 \frac{a_j}{(2\pi)^{3/2} \sigma_j^3} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma_j^2}\right) + c\delta^3(r) = \sum_{j=1}^5 \frac{2^{9/2} \pi^3 a_j}{(2\pi)^{3/2} b_j^{3/2}} \exp\left(-\frac{2^3 \pi^2 r^2}{2b_j}\right) + c\delta^3(r)$$

$$= \sum_{j=1}^5 \frac{2^3 \pi^{3/2} a_j}{b_j^{3/2}} \exp\left(-\frac{2^2 \pi^2 r^2}{b_j}\right) + c\delta^3(r) = \sum_{j=1}^5 \frac{8\pi^{3/2} a_j}{b_j^{3/2}} \exp\left(-\frac{4\pi^2 r^2}{b_j}\right) + c\delta^3(r)$$

と表されるということと同じことを意味します。ただし、ここで、 $\delta^3(r)$ は3次元のデルタ関数を意味し、 $\delta^3(r) \equiv \delta(x)\delta(y)\delta(z)$ で定義されるとします。上の式の $c\delta^3(r)$ の項は、原点に点電荷 $-ce$ (e は素電荷) があるということと等価です。原子番号 Z のイオンの場合、中心位置に $+Ze$ の点電荷があるので、便宜上合わせて $(Z-c)e$ の点電荷があるとみなすことができます。

以下、(i) 点電荷-点電荷、(ii) 点電荷-ガウス型電荷分布、(iii) ガウス型電荷分布-ガウス型電荷分布の間のポテンシャルに分けて計算式を導きます。

(i) 点電荷-点電荷間のポテンシャル

電荷 $Qe, Q'e$ の二つの点電荷が距離 R 離れて存在するときのポテンシャルは、MKSA 単位系では、真空の誘電率を ϵ_0 として、

$$\Phi(R) = \frac{QQ'e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

で表されます。 $\phi(R) \equiv \frac{4\pi\epsilon_0}{QQ'e^2} \Phi(R)$ とすれば、点電荷-点電荷間のポテンシャルの計算式

は、

$$\phi_{PP}(R) = \frac{1}{R}$$

と表現できます。前述のように原子番号 Z, Z' と原子散乱因子の定数項 c, c' 、 Q, Q' の間には

$$\begin{aligned} Q &= Z - c \\ Q' &= Z' - c' \end{aligned}$$

の関係があります。

(ii) 点電荷-ガウス型電荷分布間のポテンシャル

電荷 e を持つ点電荷と、総電荷数 e 、幅 σ のガウス型電荷分布

$$\rho(r) = \frac{e}{(2\pi)^{3/2} \sigma^3} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right)$$

が距離 R 離れて配置されているときのポテンシャルを求めます。

原点に点電荷があり、 R 離れた位置にあるガウス型電荷分布から受けるポテンシャルを考えます。さらに、ガウス型電荷分布の中心が z 軸上、 $(0, 0, R)$ の位置にあるとしても一般性は失われません。このとき、

$$\phi_{PG}(R) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(|\vec{r} - \vec{R}|)}{|\vec{r}|} dx dy dz = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{|\vec{r}|} \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sigma^3} \exp\left(-\frac{|\vec{r} - \vec{R}|^2}{2\sigma^2}\right) dx dy dz$$

$$\phi_{PG}(R) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sigma^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \exp\left[-\frac{x^2 + y^2 + (z-R)^2}{2\sigma^2}\right] dx dy dz$$

という形式が導かれます。全体の配置の対称性から、直交座標の代わりに、以下の式で表される円筒座標を使うことにします。

$$\begin{aligned} x &= r \cos \phi \\ y &= r \sin \phi \\ dx dy &= r dr d\phi \end{aligned}$$

そうすると、

$$\begin{aligned} \phi_{PG}(R) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sigma^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{1}{(r^2 + z^2)^{1/2}} \exp\left[-\frac{r^2 + (z-R)^2}{2\sigma^2}\right] r dr d\phi dz \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \sigma^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{r}{(r^2 + z^2)^{1/2}} \exp\left[-\frac{r^2 + (z-R)^2}{2\sigma^2}\right] dr dz \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \sigma^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{r}{(r^2 + z^2)^{1/2}} \exp\left(-\frac{r^2 + z^2}{2\sigma^2}\right) \exp\left[-\frac{(z-R)^2 - z^2}{2\sigma^2}\right] dr dz \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \sigma^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{r}{(r^2 + z^2)^{1/2}} \exp\left(-\frac{r^2 + z^2}{2\sigma^2}\right) \exp\left(\frac{2Rz - R^2}{2\sigma^2}\right) dr dz \end{aligned}$$

となりますが、

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} \operatorname{erf}\left(\frac{(r^2 + z^2)^{1/2}}{2^{1/2} \sigma}\right) &= \frac{2}{\pi^{1/2}} \cdot \frac{1}{2^{1/2} \sigma} \cdot \frac{r}{(r^2 + z^2)^{1/2}} \exp\left(-\frac{r^2 + z^2}{2\sigma^2}\right) \\ &= \frac{2^{1/2}}{\pi^{1/2} \sigma} \cdot \frac{r}{(r^2 + z^2)^{1/2}} \exp\left(-\frac{r^2 + z^2}{2\sigma^2}\right) \end{aligned}$$

の関係から、

$$\int \frac{r}{(r^2 + z^2)^{1/2}} \exp\left(-\frac{r^2 + z^2}{2\sigma^2}\right) dr = \frac{\pi^{1/2} \sigma}{2^{1/2}} \operatorname{erf}\left(\frac{(r^2 + z^2)^{1/2}}{2^{1/2} \sigma}\right)$$

となることを利用すれば、 r についての積分は解けて、

$$\begin{aligned} \phi_{PG}(R) &= \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \sigma^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{r}{(r^2 + z^2)^{1/2}} \exp\left(-\frac{r^2 + z^2}{2\sigma^2}\right) \exp\left(\frac{2Rz - R^2}{2\sigma^2}\right) dr dz \\ &= \frac{1}{2\sigma^2} \exp\left(-\frac{R^2}{2\sigma^2}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{|z|}{2^{1/2} \sigma}\right)\right] \exp\left(\frac{Rz}{\sigma^2}\right) dz \\ &= \frac{1}{2\sigma^2} \exp\left(-\frac{R^2}{2\sigma^2}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \operatorname{erfc}\left(\frac{|z|}{2^{1/2} \sigma}\right) \exp\left(\frac{Rz}{\sigma^2}\right) dz \\ &= \frac{1}{2\sigma^2} \exp\left(-\frac{R^2}{2\sigma^2}\right) \left[\int_{-\infty}^0 \operatorname{erfc}\left(-\frac{z}{2^{1/2} \sigma}\right) + \int_0^{\infty} \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2^{1/2} \sigma}\right) \right] \exp\left(\frac{Rz}{\sigma^2}\right) dz \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\phi_{PG}(R) &= \frac{1}{2\sigma^2} \exp\left(-\frac{R^2}{2\sigma^2}\right) \left[\int_0^\infty \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2^{1/2}\sigma}\right) \exp\left(-\frac{Rz}{\sigma^2}\right) dz + \int_0^\infty \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2^{1/2}\sigma}\right) \exp\left(\frac{Rz}{\sigma^2}\right) dz \right] \\
&= \frac{1}{2\sigma^2} \exp\left(-\frac{R^2}{2\sigma^2}\right) \int_0^\infty \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2^{1/2}\sigma}\right) \left[\exp\left(-\frac{Rz}{\sigma^2}\right) + \exp\left(\frac{Rz}{\sigma^2}\right) \right] dz \\
&= \frac{1}{\sigma^2} \exp\left(-\frac{R^2}{2\sigma^2}\right) \int_0^\infty \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2^{1/2}\sigma}\right) \cosh\left(\frac{Rz}{\sigma^2}\right) dz
\end{aligned}$$

のように変形できます。ここで、

$$\text{公式: } \int \cosh(bx) \operatorname{erfc}(ax) dx = \frac{1}{b} \sinh(bx) \operatorname{erfc}(ax) - \frac{1}{2b} e^{b^2/(4a^2)} \left[\operatorname{erf}\left(ax + \frac{b}{2a}\right) - \operatorname{erf}\left(ax - \frac{b}{2a}\right) \right]$$

を使い、 $a = \frac{1}{2^{1/2}\sigma}$ 、 $b = \frac{R}{\sigma^2}$ とすれば、

$$\begin{aligned}
\phi_{PG}(R) &= \frac{1}{\sigma^2} \exp\left(-\frac{R^2}{2\sigma^2}\right) \int_0^\infty \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2^{1/2}\sigma}\right) \cosh\left(\frac{Rz}{\sigma^2}\right) dz \\
&= \frac{1}{\sigma^2} \exp\left(-\frac{R^2}{2\sigma^2}\right) \left[\frac{1}{b} \sinh(bz) \operatorname{erfc}(az) - \frac{1}{2b} e^{b^2/(4a^2)} \left[\operatorname{erf}\left(az + \frac{b}{2a}\right) - \operatorname{erf}\left(az - \frac{b}{2a}\right) \right] \right]_0^\infty \\
&= \frac{1}{\sigma^2} \exp\left(-\frac{R^2}{2\sigma^2}\right) \frac{1}{2b} e^{b^2/(4a^2)} \left\{ -[\operatorname{erf}(\infty) - \operatorname{erf}(\infty)] + \left[\operatorname{erf}\left(\frac{b}{2a}\right) - \operatorname{erf}\left(-\frac{b}{2a}\right) \right] \right\} \\
&= \frac{1}{\sigma^2} \exp\left(-\frac{R^2}{2\sigma^2}\right) \frac{1}{b} e^{b^2/(4a^2)} \operatorname{erf}\left(\frac{b}{2a}\right) \\
&= \frac{1}{b\sigma^2} \exp\left(-\frac{R^2}{2\sigma^2} + \frac{b^2}{4a^2}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{b}{2a}\right) = \frac{1}{R} \exp\left(-\frac{R^2}{2\sigma^2} + \frac{2\sigma^2 R^2}{4\sigma^4}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{2^{1/2}\sigma R}{2\sigma^2}\right) \\
&= \frac{1}{R} \operatorname{erf}\left(\frac{R}{2^{1/2}\sigma}\right)
\end{aligned}$$

という形式が導かれます。

この時点で、形式的にはプロトン H⁺ と任意のアニオンとの間のポテンシャルを計算できます。ただし、例えば、O⁻ の原子散乱因子の近似形式 (9 パラメータモデル; International Tables for Crystallography, Vol. C) のパラメータは以下のようなものになっています。

| Atom | O ⁻ |
|-------|----------------|
| a_1 | 4.1916 |
| b_1 | 12.8573 |
| a_2 | 1.63969 |
| b_2 | 4.17236 |

| | |
|-------|----------|
| a_3 | 1.52673 |
| b_3 | 47.0179 |
| a_4 | -20.307 |
| b_4 | -0.01404 |
| c | 21.9412 |

これは中心位置に電子数 21.9412 個分のデルタ関数を置くことを意味するだけでなく、無限遠でポテンシャルが無限大に発散することも意味しています。この 9 パラメータモデルはあまりにも不自然なので、11 パラメータモデル [D. Waasmaier, D. & Kirfel, A. (1995). *Acta Cryst. A* **51**, 416-431.] :

$$f(s) = \sum_{j=1}^5 a_j \exp(-b_j s^2) + c$$

を用いることにします。これは、電子密度が ρ ,

$$P(r) = \sum_{j=1}^5 \frac{a_j}{(2\pi)^{3/2} \sigma_j^3} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma_j^2}\right) + c\delta^3(r)$$

$$\sigma_j = \frac{b_j^{1/2}}{2^{3/2}\pi}$$

で与えられることを意味します。O, F, Cl, Br, I の原子散乱因子の近似形式 [11 パラメータモデル D. Waasmaier, D. & Kirfel, A. (1995). *Acta Cryst. A* **51**, 416-431.] のパラメータ

| Atom | O ⁻ | F ⁻ | Cl ⁻ | Br ⁻ | I ⁻ |
|-------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| a_1 | 3.106934 | 0.457649 | 1.061802 | 17.714310 | 20.010330 |
| b_1 | 19.868080 | 0.917243 | 0.144727 | 2.122554 | 4.565931 |
| a_2 | 3.235142 | 3.841561 | 7.139886 | 6.466926 | 17.835524 |
| b_2 | 6.960252 | 5.507803 | 1.171795 | 19.050768 | 0.444266 |
| a_3 | 1.148886 | 1.432771 | 0.164955 | 6.947385 | 8.104130 |
| b_3 | 0.170043 | 6.254271 | 19.467656 | 0.152708 | 32.430672 |
| a_4 | 0.783981 | 0.801876 | 2.355626 | 4.402674 | 2.231118 |
| b_4 | 65.693512 | 51.076207 | 60.320301 | 58.690361 | 95.149040 |
| a_5 | 0.676953 | 3.395941 | 35.829404 | -0.697279 | 9.158548 |
| b_5 | 0.630757 | 15.821679 | 0.000436 | 58.690372 | 0.014906 |
| c | 0.046136 | 0.069525 | -34.916604 | 1.152674 | -3.341004 |

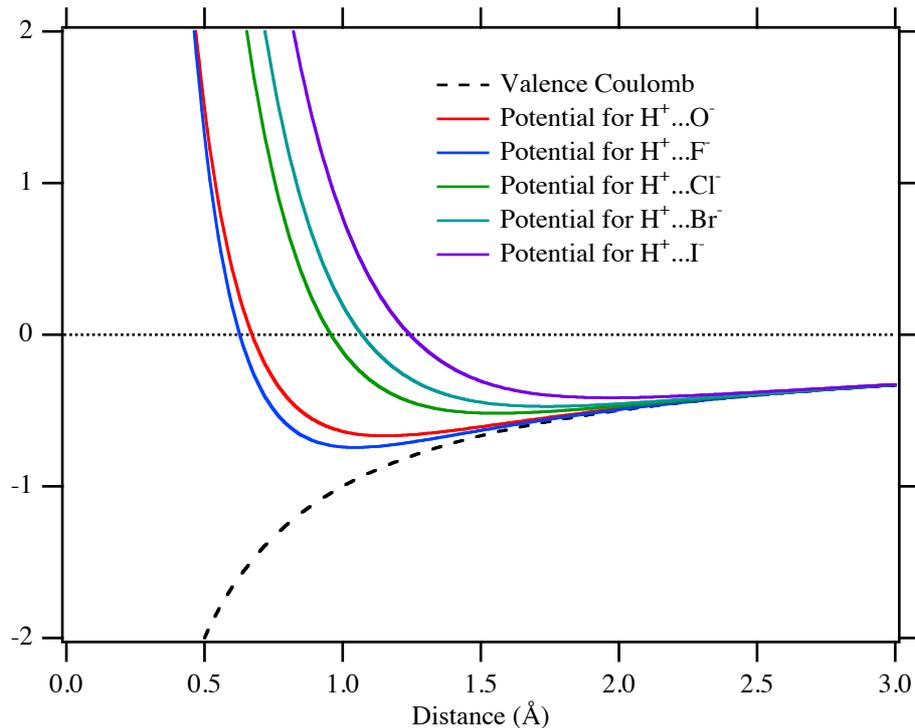
プロトン H^+ との間のポテンシャルは,

$$\phi_{X^- - H^+}(R) = \frac{(Z-c)}{R} - \frac{1}{R} \sum_{j=1}^5 a_j \operatorname{erf}\left(\frac{R}{2^{1/2} \sigma_j}\right), \quad \sigma_j = \frac{b_j^{1/2}}{2^{3/2} \pi}$$

あるいは

$$\phi_{X^- - H^+}(R) = \frac{(Z-c)}{R} - \frac{1}{R} \sum_{j=1}^5 a_j \operatorname{erf}\left(\frac{\pi R}{b_j^{1/2}}\right)$$

で与えられます。O, F, Cl, Br, I について計算した結果は、下図のようになりました。



O, F, Cl, Br, I についてポテンシャルが極小になるのは、それぞれ 1.15, 1.05, 1.56, 1.74, 1.97 Å で、極小値は $e^2 / (4\pi \epsilon_0 (1\text{Å}))$ を単位として -0.667, -0.743, -0.518, -0.423, -0.416 となりました。

電気素量 $e = 1.60217646 \times 10^{-19}$ C, 真空の誘電率 $\epsilon_0 = 8.85418782 \times 10^{-12} \text{ m}^{-3} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^4 \text{ A}^2$, $e / (4\pi \epsilon_0 (1\text{Å})) = 14.3996439$ V から、電子ボルト単位では、ポテンシャルの極小値は -16.56, -10.70, -7.46, -6.09, -5.99 eV です。

ところで、OH 共有結合の原子間距離は 0.957 Å [国立天文台編 理科年表 平成12年], HF と HCl の原子間距離はそれぞれ 0.9169, 1.2746 Å [坂根先生のWebページ: <http://www.chem.ous.ac.jp/~gsakane/fun/e120/e120.html>]; (社)日本化学会編 化学便覧 基礎編 改訂5版 丸善 2004年] です。

さらに、シャノンの有効イオン半径 [Shannon, R. D. (1976). *Acta Cryst. A* **32**, 751-767.] から計算される 1 配位の H^+ への距離、静電ポテンシャルが最小となる距離を比較すると以下のようになります。

| Atom | Charge | Coordination Number | Shannon's ionic radius (Å) | Calculated Distance to H ⁺ (CN: 1) (Å) | Distance for minimum potential (Å) | Interatomic distance of HX (Å) |
|------|--------|---------------------|----------------------------|---|------------------------------------|--------------------------------|
| H | 1 | 1 | -0.38 | | | |
| H | 1 | 2 | -0.18 | | | |
| O | -2 | 2 | 1.35 | 0.97 | 1.15 | |
| OH | -1 | 2 | 1.32 | 0.94 | 1.15 | |
| F | -1 | 2 | 1.285 | 0.905 | 1.05 | 0.9169 |
| Cl | -1 | 6 | 1.81 | 1.43 | 1.56 | 1.2746 |
| Br | -1 | 6 | 1.96 | 1.58 | 1.74 | 1.4145 |
| I | -1 | 6 | 2.20 | 1.82 | 1.97 | 1.6090 |

原子散乱因子近似形式を利用したクーロンポテンシャル計算では、エネルギーが極小となる原子間隔が現実の分子の原子間距離より少し遠くなっていますが、これは共有結合をまったく無視していること、現実の物質では格子和によってもう少し引力が強調されることなどによるかもしれません。しかし、X線回折実験による構造推定を補助する目的では、原子散乱因子の近似形式を利用したクーロンポテンシャル計算だけでも充分役に立ちそうに思われます。

(iii) ガウス型電荷分布-ガウス型電荷分布間のポテンシャル

総電荷数 1, 幅 σ, σ' の 2 つのガウス型電荷分布

$$\rho(r) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sigma^3} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right)$$

$$\rho'(r) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sigma'^3} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma'^2}\right)$$

が距離 R 離れて配置されているときのポテンシャルを求めます。

原点に幅 σ のガウス型電荷分布があり、 R 離れた位置にある幅 σ' のガウス型電荷分布から受けるポテンシャルを考えます。幅 σ' のガウス型電荷分布の中心が z 軸上、 $(0, 0, R)$ の位置にあるとしても一般性は失われません。

(ii) の結果：

$$\phi_{PG}(R) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(|\vec{r} - \vec{R}|)}{|\vec{r}|} dx dy dz = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{|\vec{r}|} \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sigma^3} \exp\left(-\frac{|\vec{r} - \vec{R}|^2}{2\sigma^2}\right) dx dy dz$$

$$= \frac{1}{R} \operatorname{erf}\left(\frac{R}{2^{1/2}\sigma}\right)$$

を利用します。この結果は、幅 σ のガウス型電荷分布から距離 R 離れた位置で点電荷が受けるポテンシャルが $\frac{1}{R} \operatorname{erf}\left(\frac{R}{2^{1/2}\sigma}\right)$ で表されることを意味します。したがって、中心位置が

距離 R 離れた幅 σ のガウス型電荷分布が受けるポテンシャルは、

$$\begin{aligned} \phi_{GG}(R) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{R}|} \operatorname{erf}\left(\frac{|\vec{r}' - \vec{R}|}{2^{1/2}\sigma}\right) \rho'(|\vec{r}'|) dx' dy' dz' \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{|\vec{r}|} \operatorname{erf}\left(\frac{|\vec{r}|}{2^{1/2}\sigma}\right) \rho'(|\vec{r} + \vec{R}|) dx dy dz \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} \operatorname{erf}\left[\frac{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}}{2^{1/2}\sigma}\right] \rho'\left[\left(x^2 + y^2 + (z + R)^2\right)^{1/2}\right] dx dy dz \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} \operatorname{erf}\left[\frac{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}}{2^{1/2}\sigma}\right] \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sigma^3} \exp\left[-\frac{x^2 + y^2 + (z + R)^2}{2\sigma^2}\right] \\ &\quad \times dx dy dz \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sigma^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} \operatorname{erf}\left[\frac{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}}{2^{1/2}\sigma}\right] \exp\left[-\frac{x^2 + y^2 + (z + R)^2}{2\sigma^2}\right] \\ &\quad \times dx dy dz \end{aligned}$$

と表されます。ここで、直交座標から球面座標への座標変換：

$$x = r \sin\theta \cos\varphi$$

$$y = r \sin\theta \sin\varphi$$

$$z = r \cos\theta$$

$$dx dy dz = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

を施します。そうすると、

$$\begin{aligned} \phi_{GG}(R) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sigma^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} \frac{1}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{2^{1/2}\sigma}\right) \exp\left[-\frac{r^2 \sin^2\theta + (r \cos\theta + R)^2}{2\sigma^2}\right] \\ &\quad r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \sigma^3} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} r \operatorname{erf}\left(\frac{r}{2^{1/2}\sigma}\right) \exp\left[-\frac{r^2 \sin^2\theta + (r \cos\theta + R)^2}{2\sigma^2}\right] \sin\theta dr d\theta \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \sigma^3} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} r \operatorname{erf}\left(\frac{r}{2^{1/2}\sigma}\right) \exp\left(-\frac{r^2 + 2rR \cos\theta + R^2}{2\sigma^2}\right) \sin\theta d\theta dr \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \sigma^3} \exp\left(-\frac{R^2}{2\sigma^2}\right) \int_0^{\pi} r \operatorname{erf}\left(\frac{r}{2^{1/2}\sigma}\right) \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) \int_0^{\pi} \exp\left(-\frac{rR \cos\theta}{\sigma^2}\right) \sin\theta d\theta dr \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\phi_{GG}(R) &= \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \sigma'^3} \exp\left(-\frac{R^2}{2\sigma'^2}\right) \int_0^\infty r \operatorname{erf}\left(\frac{r}{2^{1/2}\sigma}\right) \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma'^2}\right) \left[\frac{\sigma'^2}{rR} \exp\left(-\frac{rR \cos\theta}{\sigma'^2}\right) \right]_0^\pi \\
&\quad \times dr \\
&= \frac{1}{(2\pi)^{1/2} R\sigma'} \exp\left(-\frac{R^2}{2\sigma'^2}\right) \int_0^\infty r \operatorname{erf}\left(\frac{r}{2^{1/2}\sigma}\right) \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma'^2}\right) \left[\exp\left(\frac{rR}{\sigma'^2}\right) - \exp\left(-\frac{rR}{\sigma'^2}\right) \right] dr \\
&= \frac{1}{(2\pi)^{1/2} R\sigma'} \exp\left(-\frac{R^2}{2\sigma'^2}\right) \int_0^\infty \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma'^2}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{r}{2^{1/2}\sigma}\right) \left[2 \sinh\left(\frac{rR}{\sigma'^2}\right) \right] dr \\
&= \frac{2^{1/2}}{\pi^{1/2} R\sigma'} \exp\left(-\frac{R^2}{2\sigma'^2}\right) \int_0^\infty \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma'^2}\right) \sinh\left(\frac{rR}{\sigma'^2}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{r}{2^{1/2}\sigma}\right) dr \\
\phi_{GG}(R) &= \frac{2^{1/2}}{\pi^{1/2} R\sigma'} \exp\left(-\frac{R^2}{2\sigma'^2}\right) \int_0^\infty \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma'^2}\right) \sinh\left(\frac{rR}{\sigma'^2}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{r}{2^{1/2}\sigma}\right) dr
\end{aligned}$$

と変形できます。

А. П. Прудников, Ю. А. Брычков и О. И. Маричев, “Интегралы и Ряды Специальные Функции 新数学公式集 II 特殊関数”, 2.8.10.2 節, 大槻義彦監修, 室谷義昭訳, 丸善

(1992) [A. P. Prudnikov, Yu. A. Brychkov, and O. I. Marichev, “Integrals and Series Vol. 2 Special Functions”, section 2.8.6.2, Gordon and Breach Science Publishers, New York, London, Tokyo (1986) (first ed. in Moscow, Nauka, 1983).]

によれば,

$$\int_0^\infty \exp(-px^2) \sinh(bx) \operatorname{erf}(cx) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{p}} \exp\left(\frac{b^2}{4p}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{bc}{2\sqrt{c^2 p + p^2}}\right)$$

[Re p > 0; |arg c| < π/4]

とされているので,

$$\phi_{GG}(R) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi} R\sigma'} \exp\left(-\frac{R^2}{2\sigma'^2}\right) \int_0^\infty \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma'^2}\right) \sinh\left(\frac{Rr}{\sigma'^2}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}\sigma}\right) dr$$

$p = \frac{1}{2\sigma'^2}$, $b = \frac{R}{\sigma'^2}$, $c = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma}$ として公式を当てはめて,

$$\begin{aligned}
\phi_{GG}(R) &= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi} R\sigma'} \exp\left(-\frac{R^2}{2\sigma'^2}\right) \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{p}} \exp\left(\frac{b^2}{4p}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{bc}{2\sqrt{c^2 p + p^2}}\right) \\
&= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi} R\sigma'} \exp\left(-\frac{R^2}{2\sigma'^2}\right) \frac{\sqrt{\pi}\sigma'}{\sqrt{2}} \exp\left(\frac{\sigma'^2 R^2}{2\sigma'^4}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{\frac{R}{\sigma'^2} \frac{1}{\sqrt{2}\sigma}}{2\sqrt{\frac{1}{2\sigma'^2} \frac{1}{2\sigma'^2} + \frac{1}{4\sigma'^4}}}\right) \\
&= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi} R\sigma'} \exp\left(-\frac{R^2}{2\sigma'^2}\right) \frac{\sqrt{\pi}\sigma'}{\sqrt{2}} \exp\left(\frac{R^2}{2\sigma'^2}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{R}{\sqrt{2}\sqrt{\sigma'^2 + \sigma^2}}\right) \\
&= \frac{1}{R} \operatorname{erf}\left(\frac{R}{\sqrt{2}\sqrt{\sigma'^2 + \sigma^2}}\right)
\end{aligned}$$

となります。この形式は、(ii) の場合も含んだ形式になっています。

結局のところ、(i), (ii), (iii) の場合をすべて合わせて

$$\phi_{GG}(R) = \begin{cases} \frac{1}{R} \operatorname{erf}\left(\frac{R}{\sqrt{2}\sqrt{\sigma'^2 + \sigma^2}}\right) & [\sigma'^2 + \sigma^2 > 0] \\ \frac{1}{R} & [\sigma'^2 + \sigma^2 = 0] \end{cases}$$

と表現できることがわかります。