

# 概要

- 状態の共存, ヒルベルト空間の概念の導入  $\Psi(r)$

- ディラックの表記法の導入  $|\Psi\rangle$

シュレディンガーの波動方程式を解く

(固有値問題)

ハミルトニアン (エルミート演算子)  $H$  固有値  $E$  固有ベクトル  $\Psi$

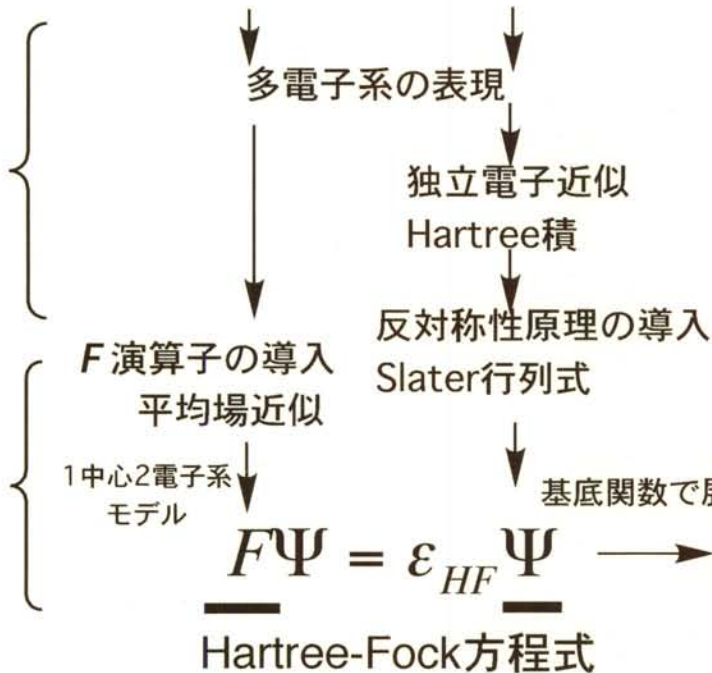
$$H\Psi = E\Psi$$

期待値  $E$  を求める

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = E_0$$

変分原理: 最良の波動関数は可能な限り低いエネルギーを与える

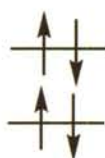
$E$  は汎関数  $E(\phi)$



変分原理に基づいて解ていることと同等

$$FC = SC\varepsilon$$

Roothaan方程式



電子相関を含んでいない

電子相関の考慮

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_{HF} + \varepsilon_{corr}$$

$$\Psi^{HF} \rightarrow \Psi_0 \Rightarrow \varepsilon_{HF} \rightarrow \varepsilon_0$$

1つの Slater行列式 → 複数の Slater行列式

永年方程式を解く

演算子 固有値

$$|O - \omega I| = 0$$

ユニタリー変換して対角化

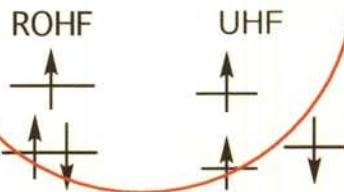
$$U^+ O U = O'$$

演算子 ユニタリー演算子

閉殻系

RHF Liなど表現できない

開殻系



- 配置間相互作用(CI)の方法
- 摂動論
- クラスター展開法

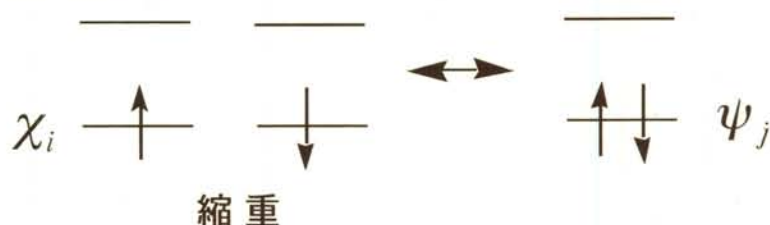
# 制限つき Hartree-Fock 方程式

## スピン軌道から空間軌道への変換

制限つきのスピン軌道の組は,

$$\chi_i(x) = \begin{cases} \psi_j(r)\alpha(\omega) \\ \psi_j(r)\beta(\omega) \end{cases} \quad (3.110)$$

$\alpha$  電子と  $\beta$  電子は同じ波動関数をもつ



制限つき閉殻基底状態は,

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_{N-1}\chi_N\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1\cdots\psi_a\bar{\psi}_a\cdots\psi_{N/2}\bar{\psi}_{N/2}\rangle$$

行列式 N 電子系 対角成分 スピン軌道

空間軌道 バーをつけてスピンを区別

Hartree-Fock 方程式は, 固有値方程式

$$f(1)\chi_i(1) = \varepsilon_i\chi_i(1) \quad (3.112)$$

Fock 演算子 スピン軌道 固有値

式(3.110)を式(3.112)に代入すると,

$$f(1)\psi_j(r_1)\alpha(\omega_1) = \varepsilon_j\psi_j(r_1)\alpha(\omega_1)$$

Fock 演算子 空間軌道 スピン関数

空間軌道へ変換するためには,

スピン関数を掛けて, 積分する

$\beta$  スピンについても同様な結果を得る.

(途中計算省略)

すると, 次式を得る.

$$f(1)\psi_j(1) = \varepsilon_j\psi_j(1)$$

ここで,

$$f(1) = h(1) + \sum_a^{N/2} 2J_a(1) - K_a(1) \quad \text{Fock 演算子}$$

1 電子はミルトニアン    クーロン演算子    交換演算子

(空間軌道に変換したので係数に注意)

$$J_a(1) = \int dr_2 \psi_a^*(2) r_{12}^{-1} \psi_a(2) \quad \text{クーロン演算子}$$

$$K_a(1)\psi_i(1) = \left[ \int dr_2 \psi_a^*(2) r_{12}^{-1} \psi_i(2) \right] \psi_a(1)$$

交換演算子

( $\psi_i(2)$  と  $\psi_a(1)$  が交換していることに注意)

## Roothaan 方程式

空間部分の微積分方程式 (**Hartree-Fock 方程式**)

$$f(r_1)\psi_i(r_1) = \varepsilon_i\psi_i(r_1) \quad (3.1)$$

基底関数の組  $\{\phi_\mu | \mu = 1, 2, \dots, K\}$  を導入し, 線形結合によって分子軌道を展開する.

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (3.2)$$

**基底関数が完全系に近ければ, 分子軌道はより正確**

Hartree-Fock 方程式(3.1)に代入すると,

$$f(1) \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu}(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu}(1) \quad (3.3)$$

展開係数 基底関数

分子軌道を求めることは展開係数を求めること

両辺に  $\phi_{\mu}^*(1)$  をかけて積分すると,

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} \int dr_1 \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \int dr_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) \quad (3.4)$$

**重なり行列**  $S$  および **Fock 行列**  $F$  を次のように定義する.

実際は, 基底関数は, 規格化されているが直交していない

$$S_{\mu\nu} = \int dr_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) \quad (3.5)$$

$$F_{\mu\nu} = \int dr_1 \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1) \quad (3.6)$$

したがって,

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (3.7)$$

簡潔な行列方程式は,

$$FC = SC\varepsilon \quad (3.8)$$

$C$  は,  $K \times K$  の正方行列,  $\varepsilon$  は,  $\varepsilon_i$  をもった対角行列

### Roothaan 方程式

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdot & \cdot & C_{1K} \\ C_{21} & C_{22} & \cdot & \cdot & C_{2K} \\ \cdot & \cdot & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & \cdot \\ C_{K1} & C_{K2} & \cdot & \cdot & C_{KK} \end{pmatrix}, \varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & & & & \\ & \varepsilon_2 & & & \\ & & \cdot & & \\ & & & \cdot & \\ & & & & \varepsilon_K \end{pmatrix}$$

$K \times K$  の正方行列                       $\varepsilon_i$  をもった対角行列

◎ Hartree-Fock 分子軌道  $\{\psi_i\}$  と軌道エネルギーを決定するには, 行列方程式  $FC = SC\varepsilon$  を解けばよい. **反復解法によって解く.**

(Fock 行列は,  $C$  の関数 Fock 行列の表式を見よ)

$S$  が単位行列 (基底関数が規格直交系) である  
とすると, (基底関数の直交化については, 次回以降)

$$FC = C\varepsilon \quad (3.9)$$

◎ これは, ふつうの固有値問題であり,  $F$  を対角化して固有値  $\varepsilon$  を求め, 固有ベクトル  $C$  を求める。しかし, 基底関数は一般に非直交系。

## Fock 行列の表式

Fock 演算子は,

$$f(1) = h(1) + \sum_a^{N/2} 2J_a(1) - K_a(1) \quad (4.1)$$

したがって,

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= \int dr_1 \phi_u^*(1) f(1) \phi_v(1) \\ &= \int dr_1 \phi_u^*(1) h(1) \phi_v(1) + \sum_a^{N/2} \int dr_1 \phi_u^* [2J_a(1) - K_a(1)] \phi_v(1) \\ &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_a^{N/2} 2(\mu\nu|aa) - (\mu a|a\nu) \end{aligned}$$

1 電子項   2 電子項   クーロン項   交換項   化学者の記法   (4.2)

ここで, 核-1 電子ハミルトニアン行列は,

$$H_{\mu\nu}^{core} = \int dr_1 \phi_u^*(1) h(1) \phi_v(1) \quad (4.3)$$

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_a \frac{Z_A}{|r_1 - R_A|} \quad (4.4)$$

1 電子演算子 (運動エネルギー+核による引力)

$$T_{\mu\nu} = \int dr_1 \phi_u^*(1) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \phi_v(1) \quad (4.5)$$

$$V_{\mu\nu}^{nucl} = \int dr_1 \phi_u^*(1) \left[ -\sum_A \frac{Z_A}{|r_1 - R_A|} \right] \phi_v(1) \quad (4.6)$$

とすると,

$$H_{\mu\nu}^{core} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nucl} \quad (4.7)$$

分子軌道に対する基底関数展開を(4.2)の2電子項に代入すると,

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_a^{N/2} \sum_{\lambda\sigma} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* [2(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)] \\
 &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right] \\
 &= H_{\mu\nu}^{core} + G_{\mu\nu}
 \end{aligned}$$

(4.8)

2電子積分 計算膨大

### 最終的な Fock 行列に対する表式

(基底関数系が与えられると計算できる.)

## 電荷密度

全電荷密度は、次のようにあら表わせる。

$$\rho(r) = 2 \sum_a^{N/2} |\psi_a(r)|^2 \quad (5.1)$$

N 電子系, 空間軌道

全空間で積分すると, 全電子数を与える。

$$\int dr \rho(r) = 2 \sum_a^{N/2} \int dr |\psi_a(r)|^2 = 2 \sum_a^{N/2} 1 = N \quad (5.2)$$

基底関数  $\psi_a = \sum C_{\mu a} \phi_\mu$  を(5.1)に代入すると,

$$\begin{aligned} \rho(r) &= 2 \sum_a^{N/2} \psi_a^*(r) \psi_a(r) \\ &= 2 \sum_a^{N/2} \sum_v C_{va}^* \phi_v^*(r) \sum_\mu C_{\mu a} \phi_\mu(r) \\ &= \sum_{\mu\nu} \left[ 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{va}^* \right] \phi_\mu(r) \phi_\nu^*(r) \quad (5.3) \\ &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu(r) \phi_\nu^*(r) \end{aligned}$$

ここで,

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{va}^* \quad (5.4)$$

**密度行列**あるいは電荷結合次数行列と呼ばれる。



◎ 基底関数系が与えられ、1 度計算されてしまうと、変化しない 1 電子部分  $H^{core}$  と密度行列  $P$  と 2 電子部分  $G$  からなる。

Fock 行列は密度行列に依存し、

$$F = F(P) \quad (3.156)$$

すなわち、展開係数  $C$  に依存する。

$$F = F(C) \quad (3.157)$$

Roothaan の方程式は非線形

$$F(C)C = SC\varepsilon \quad (3.158)$$

したがって反復解法によって解く。

$$FC = SC\varepsilon \quad (3.159)$$

$S$  が単位行列（基底関数が規格直交系）である  
とすると、

$$FC = C\varepsilon \quad (3.160)$$

ふつうの固有値問題であり、 $F$  を対角化して固有値  $\varepsilon$  を求め、固有ベクトル  $C$  を求める。

しかし、基底関数は一般に非直交系 → 次回以降

## 非制限行列式

閉殻系 → RHF (制限 Hartree-Fock)法

開殻系 →  $\left\{ \begin{array}{l} \text{ROHF (制限開殻 Hartree-Fock)法} \\ \text{UHF (非制限 Hartree-Fock)法} \end{array} \right.$

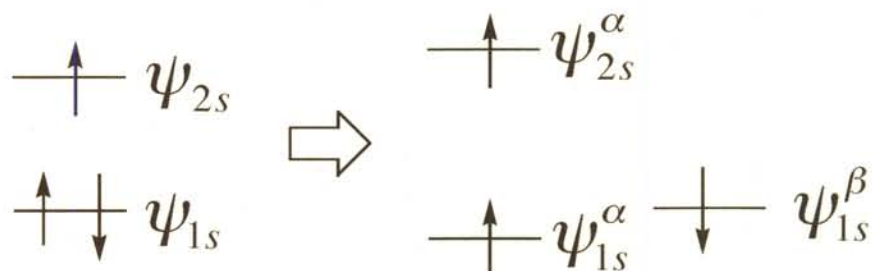
★ 行列式 (例 Li 原子)

$$\text{RHF 基底状態 } |{}^2\Psi_{RHF}\rangle = |\psi_{1s}\bar{\psi}_{1s}\psi_{2s}\rangle$$

空間軌道は,  $\alpha$  スピンと  $\beta$  スピンは共通であるように制限されている.

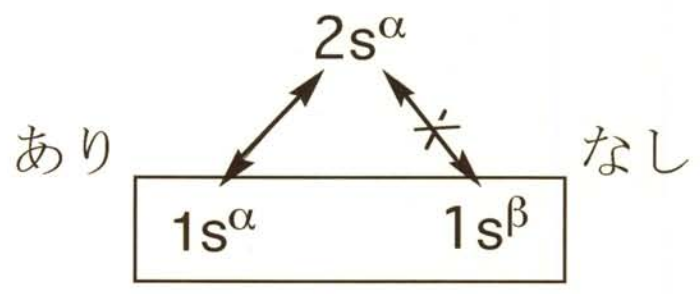
$$\text{UHF 基底状態 } |\Psi_{UHF}\rangle = |\psi_{1s}^{\alpha}\bar{\psi}_{1s}^{\beta}\psi_{2s}^{\alpha}\rangle$$

異なるスピンに対して異なる軌道を使うことで, 制限を緩和する. → より低いエネルギーが得られる.



制限つき行列式から非制限行列式への移行

### 交換相互作用



$1s^\alpha$  の電子と  $1s^\beta$  の電子は異なるポテンシャルを感じる。  
 →  $2s^\alpha$  の電子のスピンは、 $1s$  殻を分極する。

K 個の規格直交空間軌道の組  $\{\psi_i^\alpha\}$

$$\langle \psi_i^\alpha | \psi_j^\alpha \rangle = \delta_{ij}$$

K 個の規格直交空間軌道の組  $\{\psi_i^\beta\}$

$$\langle \psi_i^\beta | \psi_j^\beta \rangle = \delta_{ij}$$

この2つの組は、直交していない。

$$\langle \psi_i^\alpha | \psi_j^\beta \rangle = S_{ij}^{\alpha\beta}$$

$S_{ij}^{\alpha\beta}$  は、重なり行列。

2K 個の非制限スピン軌道ができる。

$$\begin{aligned} \chi_{2i-1}(x) &= \psi_i^\alpha(r)\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(x) &= \psi_i^\beta(r)\beta(\omega) \end{aligned} \quad i=1,2,\dots,K$$

## 非制限開殻 Hartree-Fock 法

(UHF 法: Unrestricted Hartree-Fock 法)

Hartree-Fock 固有方程式の一般系は,

$$f(1)\chi_i(1) = \varepsilon_i\chi_i(1) \quad (3.308)$$

非制限スピン軌道は, 次のように記述できる.

$$\chi_i(x) = \begin{cases} \psi_j^\alpha(r)\alpha(\omega) \\ \psi_j^\beta(r)\beta(\omega) \end{cases} \quad (3.309)$$

- ★ 制限つきの場合は,  $\psi_j^\alpha = \psi_j^\beta = \psi_j$
- ★  $\alpha, \beta$  スピン電子は, 異なる空間軌道の組を持つ.  
(異なる空間関数で表現されている.)

$$\begin{aligned} & \{\psi_j^\alpha | j = 1, 2, \dots, K\} \\ & \{\psi_j^\beta | j = 1, 2, \dots, K\} \end{aligned}$$

$\{\psi_j^\alpha\}, \{\psi_j^\beta\}$  を定める空間部分の方程式を導く

→ スピン変数  $\omega$  に対して積分して消去する

式(3.309)を式(3.308)に代入すると,

$$f(1)\psi_j^\alpha(r_1)\alpha(\omega_1) = \varepsilon_j\psi_j^\alpha(r_1)\alpha(\omega_1)$$

$$f(1)\psi_j^\beta(r_1)\beta(\omega_1) = \varepsilon_j\psi_j^\beta(r_1)\beta(\omega_1)$$

$\alpha, \beta$  スピン電子は, 異なる空間部分を持つのでエネルギーは異なる.

$$\begin{aligned} \varepsilon_i \text{ は, } \chi_i(x) \equiv \psi_j^\beta\beta, \quad \chi_i(x) \equiv \psi_j^\alpha\alpha \text{ のエネルギー} \\ \varepsilon_i = \varepsilon_j^\alpha, \quad \varepsilon_i = \varepsilon_j^\beta \end{aligned}$$

したがって,

$$f(1)\psi_j^\alpha(r_1)\alpha(\omega_1) = \varepsilon_j^\alpha\psi_j^\alpha(r_1)\alpha(\omega_1)$$

$$f(1)\psi_j^\beta(r_1)\beta(\omega_1) = \varepsilon_j^\beta\psi_j^\beta(r_1)\beta(\omega_1)$$

$\alpha^*(\omega_1)$  を掛け, スピン変数について積分すると,

$$f^\alpha(1)\psi_j^\alpha(1) = \varepsilon_j^\alpha\psi_j^\alpha(1) \quad (3.312)$$

$$f^\beta(1)\psi_j^\beta(1) = \varepsilon_j^\beta\psi_j^\beta(1) \quad (3.313)$$

空間軌道  $\psi_j^\alpha$ ,  $\psi_j^\beta$  を定める Hartree-Fock 方程式

空間部分の Fock 演算子は,

$$f^\alpha(r_1) = \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(r_1, \omega_1) \alpha(\omega_1)$$

$$f^\beta(r_1) = \int d\omega_1 \beta^*(\omega_1) f(r_1, \omega_1) \beta(\omega_1)$$

ここで, 制限付きの Fock 演算子を思い起こす.

$$f(1) = h(1) + \sum_b [J_b(1) - K_b(1)] \quad (3.16)$$

演算子  $f^\alpha(1)$  は, 次の様に書ける.

$$f^\alpha(1) = h(1) + \sum_a^{N^\alpha} [J_a^\alpha(1) - K_a^\alpha(1)] + \sum_a^{N^\beta} J_a^\beta(1) \quad (3.316)$$

$\alpha$  スピンに関するもの

$\beta$  スピンに関するもの

◎  $h(1)$ :  $\alpha$  スピンを持った電子の運動エネルギーと核からの引力は

スピンの依存しない。

◎ クーロンポテンシャル  $J_a^\alpha(1)$ , 交換ポテンシャル  $-K_a^\alpha(1)$  :

$\psi_a^\alpha$  軌道を占有する  $N^\alpha$  個の  $\alpha$  スピンをもった電子からくる

◎ クーロンポテンシャル  $J_a^\beta(1)$  :

$\psi_a^\beta$  軌道を占有する  $N^\beta = N - N^\alpha$  個の  $\beta$  スピンをもった電子からくる

$\beta$  スピンを持った電子に関する対応する Fock 演算子は,

$$f^\beta(1) = h(1) + \sum_a^{N^\beta} [J_a^\beta(1) - K_a^\beta(1)] + \sum_a^{N^\alpha} J_a^\alpha(1) \quad (3.318)$$

制限つき Hartree-Fock と同様に, クーロン演算子と交換演算子は定義できて,

$$J_a^\alpha(1) = \int dr_2 \psi_a^{\alpha*}(2) r_{12}^{-1} \psi_a^\alpha(2) \quad (3.319)$$

$$K_a^\alpha(1) \psi_i^\alpha(1) = \left[ \int dr_2 \psi_a^{\alpha*}(2) r_{12}^{-1} P_{12} \psi_a^\alpha(2) \right] \psi_i^\alpha(1)$$

パーミュテーション (3.320a)

$J_a^\beta$ ,  $K_a^\beta$  についても全く同じ様に定義できて,

$$J_a^\beta(1) = \int dr_2 \psi_a^{\beta*}(2) r_{12}^{-1} \psi_a^\beta(2)$$

$$K_a^\beta(1) \psi_i^\beta(1) = \left[ \int dr_2 \psi_a^{\beta*}(2) r_{12}^{-1} P_{12} \psi_a^\beta(2) \right] \psi_i^\beta(1)$$

パーミュテーション (3.320b)

式(3.312), 式(3.313)は, 連立していて, 独立には解けない.

◎  $f^\alpha$  は,  $J_a^\beta$  を通して占有  $\beta$  軌道  $\Psi_a^\beta$  に依存

◎  $f^\beta$  は,  $J_a^\alpha$  を通して占有  $\alpha$  軌道  $\Psi_a^\alpha$  に依存

→ 連立させて, 反復的に解く

●非制限軌道にある電子のエネルギー

(運動エネルギー+核からの引力)

$$h_{ii}^\alpha = (\psi_i^\alpha | h | \psi_i^\alpha) \text{ or } h_{ii}^\beta = (\psi_i^\beta | h | \psi_i^\beta)$$

●異なるスピンをもった電子間のクーロン相互作用は,

$$J_{ij}^{\alpha\beta} = J_{ji}^{\beta\alpha} = (\psi_i^\alpha | J_j^\beta | \psi_i^\alpha) = (\psi_j^\beta | J_i^\alpha | \psi_j^\beta) = (\psi_i^\alpha \psi_i^\alpha | \psi_j^\beta \psi_j^\beta)$$

●同じスピンをもった電子間のクーロン相互作用は,

$$J_{ij}^{\alpha\alpha} = (\psi_i^\alpha | J_j^\alpha | \psi_i^\alpha) = (\psi_j^\alpha | J_i^\alpha | \psi_j^\alpha) = (\psi_i^\alpha \psi_i^\alpha | \psi_j^\alpha \psi_j^\alpha)$$

$$J_{ij}^{\beta\beta} = (\psi_i^\beta | J_j^\beta | \psi_i^\beta) = (\psi_j^\beta | J_i^\beta | \psi_j^\beta) = (\psi_i^\beta \psi_i^\beta | \psi_j^\beta \psi_j^\beta)$$

●同じスピンをもった電子間の交換相互作用は,

$$K_{ij}^{\alpha\alpha} = (\psi_i^\alpha | K_j^\alpha | \psi_i^\alpha) = (\psi_j^\alpha | K_i^\alpha | \psi_j^\alpha) = (\psi_i^\alpha \psi_j^\alpha | \psi_j^\alpha \psi_i^\alpha)$$

$$K_{ij}^{\beta\beta} = (\psi_i^\beta | K_j^\beta | \psi_i^\beta) = (\psi_j^\beta | K_i^\beta | \psi_j^\beta) = (\psi_i^\beta \psi_j^\beta | \psi_j^\beta \psi_i^\beta)$$

●異なるスピンをもった電子間の交換相互作用はない.

非制限エネルギーは、これらを全て考慮して次のように書ける.

$$E_0 = \sum_a^{N^\alpha} h_{aa}^\alpha + \sum_a^{N^\beta} h_{aa}^\beta + \frac{1}{2} \sum_a^{N^\alpha} \sum_b^{N^\alpha} (J_{ab}^{\alpha\alpha} - K_{ab}^{\alpha\alpha})$$

二重の数え上げを防ぐため

$$+ \frac{1}{2} \sum_a^{N^\beta} \sum_b^{N^\beta} (J_{ab}^{\beta\beta} - K_{ab}^{\beta\beta}) + \sum_a^{N^\alpha} \sum_b^{N^\beta} J_{ab}^{\alpha\beta} \quad (3.327)$$

二重の数え上げを防ぐため



## Pople-Nesbet 方程式 (基底関数の導入)

基底関数  $\{\phi_\mu | \mu = 1, 2, \dots, N\}$  を導入する.

$$\psi_i^\alpha = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i}^\alpha \phi_\mu \quad i=1, 2, \dots, K \quad (3.328)$$

$$\psi_i^\beta = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i}^\beta \phi_\mu \quad i=1, 2, \dots, K \quad (3.329)$$

$$f^\alpha(1)\psi_j^\alpha(1) = \varepsilon_j^\alpha \psi_j^\alpha(1) \quad (3.312)$$

式(3.328)を式(3.312)に代入すると,

$$\sum_v C_{vj}^\alpha f^\alpha(1)\phi_v(1) = \varepsilon_j^\alpha \sum_v C_{vj}^\alpha \phi_v(1) \quad (3.330)$$

$\phi_\mu^*(1)$  を掛け積分すると,

$$\sum_v F_{\mu v}^\alpha C_{vj}^\alpha = \varepsilon_j^\alpha \sum_v S_{\mu v} C_{vj}^\alpha \quad j=1, 2, \dots, K \quad (3.331)$$

実際, 基底関数は, 直交していない.

ここで,

$S$  : 重なり行列

$$F_{\mu v}^\alpha = \int dr_1 \phi_\mu^*(1) f^\alpha(1) \phi_v(1) \quad (3.332)$$

$\beta$  軌道についても同様な結果が得られる。

$$F^{\alpha} C^{\alpha} = S C^{\alpha} \epsilon^{\alpha} \quad (3.333)$$

$$F^{\beta} C^{\beta} = S C^{\beta} \epsilon^{\beta} \quad (3.334)$$

### Pople-Nesbet 方程式

(Roothaan 方程式の非制限の場合への一般化に相当)  $\text{d)}$

$F^{\alpha}, F^{\beta}$  は, ともに  $C^{\alpha}, C^{\beta}$  の両方に依存している

→ 2 つの行列固有値問題を連立して解く

## 非制限密度行列

$\alpha$  および  $\beta$  スピン電子の電荷密度は,

$$\alpha \text{ スピン電子} : \rho^\alpha(r) = \sum_a^{N^\alpha} |\psi_a^\alpha(r)|^2 \quad (3.335)$$

$$\beta \text{ スピン電子} : \rho^\beta(r) = \sum_a^{N^\beta} |\psi_a^\beta(r)|^2 \quad (3.336)$$

$|\psi_a^\alpha(r)|^2 dr$ : 電子を見いだす確率

$|\psi_a^\alpha(r)|^2$ : 確率密度関数

全電荷密度は,

$$\rho^T(r) = \rho^\alpha(r) + \rho^\beta(r) \quad (3.337)$$

積分すると,

$$\int dr \rho^T(r) = N = N^\alpha + N^\beta \quad (3.338)$$

全電子数

スピン密度は, 次の様に定義する.

$$\rho^s(r) = \rho^\alpha(r) - \rho^\beta(r) \quad (3.339)$$

$$\psi_i^\alpha = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i}^\alpha \phi_\mu \quad i=1,2, \dots, K \quad (3.328)$$

$$\psi_i^\beta = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i}^\beta \phi_\mu \quad i=1,2, \dots, K \quad (3.329)$$

式(3.328)と式(3.329)を式(3.335)と式(3.336)に代入すると,

$$\rho^\alpha(r) = \sum_a^{N^\alpha} |\psi_a^\alpha(r)|^2 = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu}^\alpha \phi_\mu(r) \phi_\nu^*(r) \quad (3.340)$$

$$\rho^\beta(r) = \sum_a^{N^\beta} |\psi_a^\beta(r)|^2 = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu}^\beta \phi_\mu(r) \phi_\nu^*(r) \quad (3.341)$$

密度行列は,

$$P_{\mu\nu}^\alpha = \sum_a^{N^\alpha} C_{\mu a}^\alpha (C_{\nu a}^\alpha)^* \quad (3.342)$$

$$P_{\mu\nu}^\beta = \sum_a^{N^\beta} C_{\mu a}^\beta (C_{\nu a}^\beta)^* \quad (3.343)$$

全密度行列 :  $P^T = P^\alpha + P^\beta$

スピン密度行列 :  $P^S = P^\alpha - P^\beta$

## Fock 行列の表式

基底関数で展開して,

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\nu}^{\alpha} &= \int dr_1 \phi_{\mu}^*(1) f^{\alpha}(1) \phi_{\nu}(1) \\
 &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_a^{N^{\alpha}} \left[ (\phi_{\mu} \phi_{\nu} | \psi_a^{\alpha} \psi_a^{\alpha}) - (\phi_{\mu} \psi_a^{\alpha} | \psi_a^{\alpha} \phi_{\nu}) \right] \\
 &\quad + \sum_a^{N^{\beta}} (\phi_{\mu} \phi_{\nu} | \psi_a^{\beta} \psi_a^{\beta}) \quad (3.346)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\nu}^{\beta} &= \int dr_1 \phi_{\mu}^*(1) f^{\beta}(1) \phi_{\nu}(1) \\
 &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_a^{N^{\beta}} \left[ (\phi_{\mu} \phi_{\nu} | \psi_a^{\beta} \psi_a^{\beta}) - (\phi_{\mu} \psi_a^{\beta} | \psi_a^{\beta} \phi_{\nu}) \right] \\
 &\quad + \sum_a^{N^{\alpha}} (\phi_{\mu} \phi_{\nu} | \psi_a^{\alpha} \psi_a^{\alpha}) \quad (3.347)
 \end{aligned}$$

さらに, 基底関数で展開して,

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\nu}^{\alpha} &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \sum_a^{N^{\alpha}} C_{\lambda a}^{\alpha} (C_{\sigma a}^{\alpha})^* [(\mu\nu | \sigma\lambda) - (\mu\lambda | \sigma\nu)] \\
 &\quad + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \sum_a^{N^{\beta}} C_{\lambda a}^{\beta} (C_{\sigma a}^{\beta})^* (\mu\nu | \sigma\lambda)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma}^{\alpha} [(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)] + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma}^{\beta} (\mu\nu|\sigma\lambda) \\
&= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma}^T (\mu\nu|\sigma\lambda) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha} (\mu\lambda|\sigma\nu) \quad (3.348)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F_{\mu\nu}^{\beta} &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \sum_a^{N\beta} C_{\lambda a}^{\beta} (C_{\sigma a}^{\beta})^* [(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)] \\
&\quad + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \sum_a^{N^{\alpha}} C_{\lambda a}^{\alpha} (C_{\sigma a}^{\alpha})^* (\mu\nu|\sigma\lambda) \\
&= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma}^{\beta} [(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)] + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma}^{\alpha} (\mu\nu|\sigma\lambda) \\
&= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma}^T (\mu\nu|\sigma\lambda) - P_{\lambda\sigma}^{\beta} (\mu\lambda|\sigma\nu) \quad (3.349)
\end{aligned}$$

$$P_{\mu\nu}^{\alpha} = P_{\mu\nu}^{\beta} = \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^T \quad \text{は, 成り立たない.}$$

$$F^{\alpha} C^{\alpha} = S C^{\alpha} \varepsilon^{\alpha} \quad (3.351)$$

$$F^{\beta} C^{\beta} = S C^{\beta} \varepsilon^{\beta} \quad (3.352)$$

$F^{\alpha}$ は,  $P^{\beta}$ に依存

$F^{\beta}$ は,  $P^{\alpha}$ に依存

$$P^\alpha = P^\beta = (1/2)P$$

ならば,

$$F^\alpha = F^\beta = F$$

Pople-Nesbet 方程式  $\rightarrow$  Roothaan 方程式

式(3.348)と式(3.349)を見よ

$N^\alpha = N^\beta$  の場合

★Roothaan 方程式の制限つき解は、

Pople-Nesbet 方程式の 1 つの解

$P^\alpha = P^\beta$  の初期設定では、必ず得られる。

(反復解法の具体的手続きについては、次回以降)

★ある条件のもとでは、Pople-Nesbet 方程式に、より

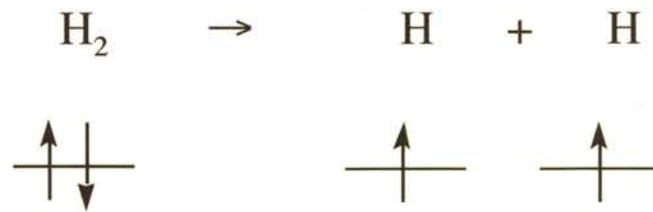
低いエネルギーをもつ第 2 の解が存在する。

$P^\alpha \neq P^\beta$  という初期設定を用いる。

設定次第で、2 つの解のどちらかに収束する。

通常、非制限 Hartree-Fock は、 $N^\alpha \neq N^\beta$  の場合に用いる。

しかし、次のような解離の問題には、2 つの解を持ちうることは重要



◎通常の核配置では、非制限解は、存在しない.

◎しかし、大きな結合長では、非制限解が存在する.

◎結合の解離の際の電子対をなさなくなる様子をうまく記述する.



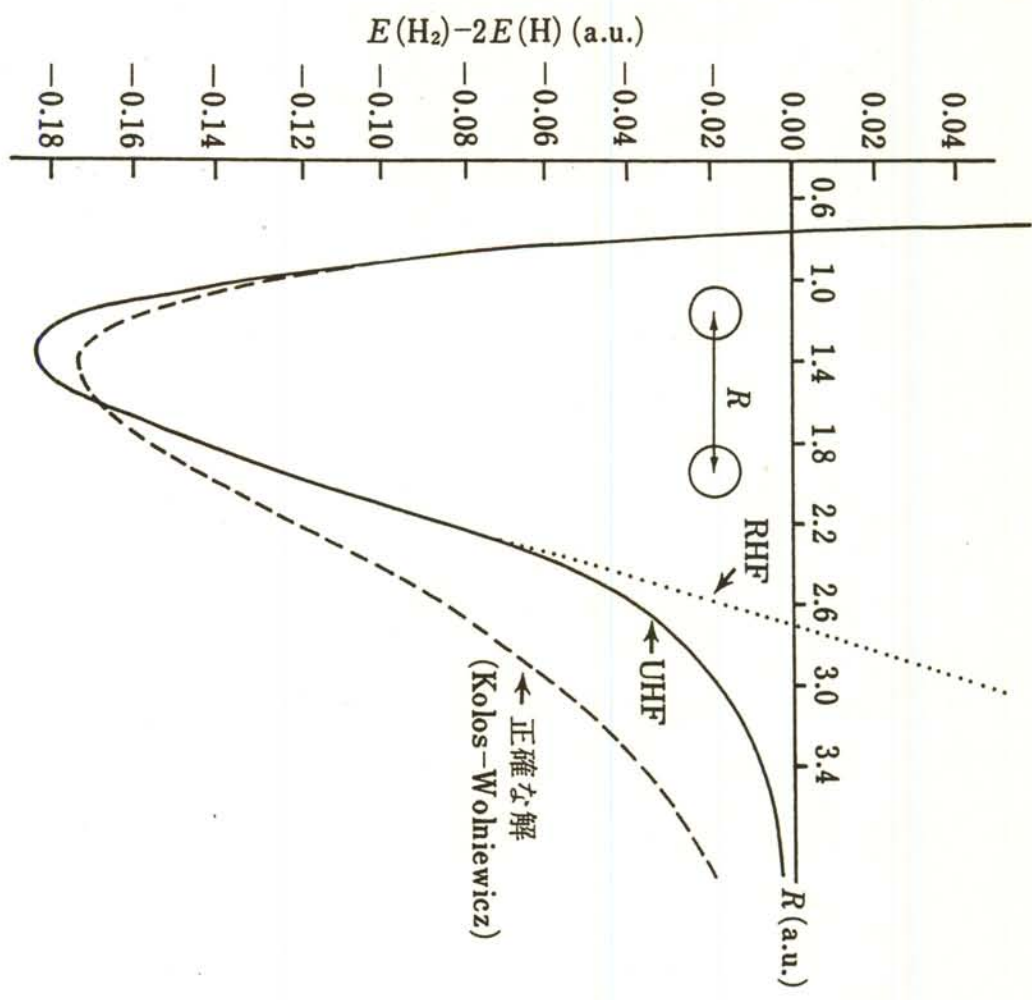


図 3.18 STO-3G による  $H_2$  のポテンシャル曲線

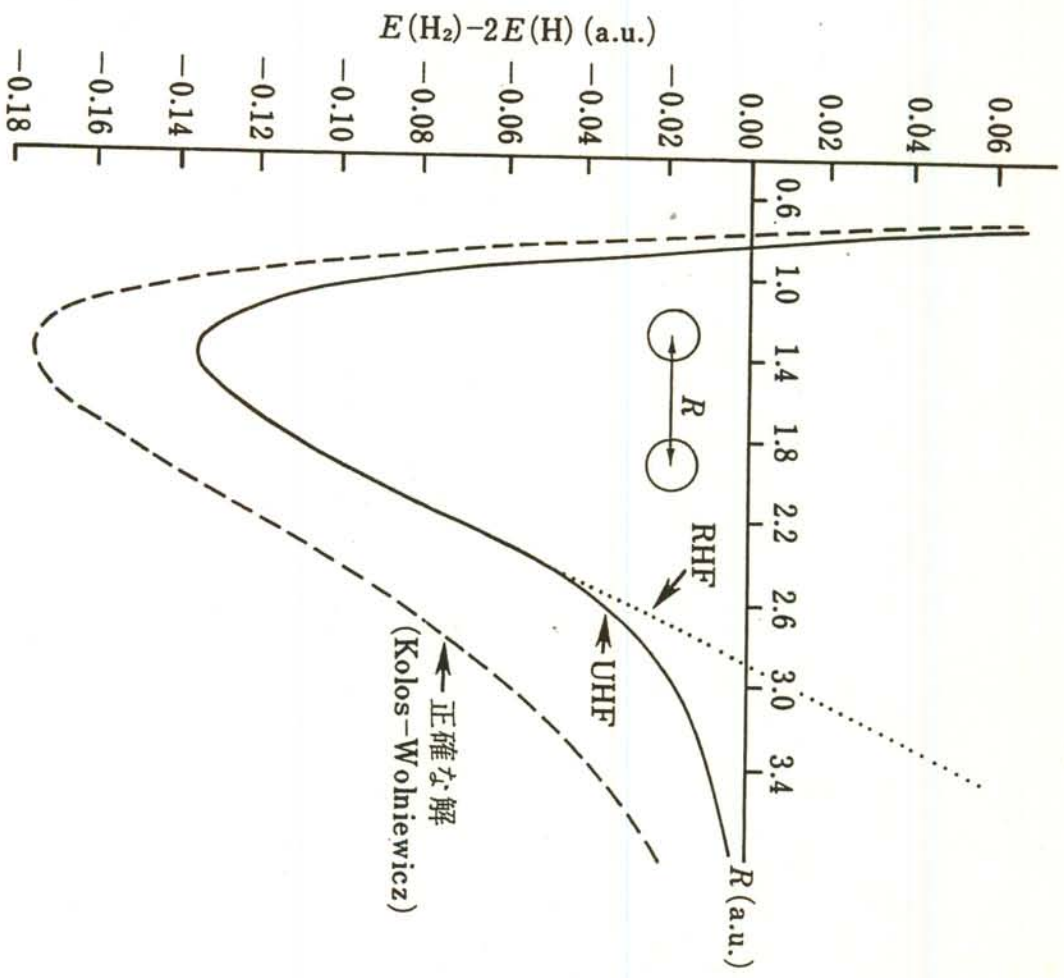


図 3.19 6-31G\*\* による  $H_2$  のポテンシャル曲線