

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) 固有値 固有ベクトル

$$H\Psi = E\Psi$$

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

$$E \text{ は汎関数 } E(\phi)$$



F演算子の導入
平均場近似

反対称性原理の導入
Slater行列式

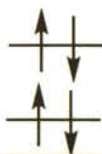
1中心2電子系
モデル

基底関数で展開

$$F\Psi = \epsilon_{HF} \Psi \longrightarrow \text{Hartree-Fock方程式}$$

変分原理に基づいて解ていることと同等

$$FC = SC\epsilon \longrightarrow \text{Roothaan方程式}$$



電子相関を含んでいない

電子相関の考慮

$$\epsilon_0 = \epsilon_{HF} + \epsilon_{corr}$$

$$\Psi^{HF} \rightarrow \Psi_0 \rightarrow \epsilon_{HF} \rightarrow \epsilon_0$$

1つの Slater行列式 複数の Slater行列式

- 配置間相互作用(CI)の方法
- 摂動論
- クラスター展開法

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

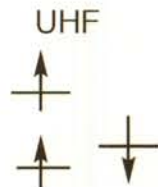
$$U^+ O U = O'$$

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



今回・次回

精度の高い分子軌道法

★ Hartree-Fock 法は，電子エネルギーの 99.5%以上算出するが，化学が問題にするのは，kcal/mol のオーダーである。

→ 電子相関が重要

電子相関エネルギー E^{corr} は，

$$E^{corr} = \varepsilon^{exact} - E^{HF}$$

正確な波動関数 Ψ^{exact} は，

$$\Psi^{exact} = \Phi^{HF} + \chi$$

Φ^{HF} : Hartree-Fock 関数

χ : 補正項

規格化条件を採用すると，

$$\langle \Phi^{HF} | \Phi^{HF} \rangle = \langle \Phi^{HF} | \Psi^{exact} \rangle = 1$$

中間規格化

正確なエネルギーは，

$$\begin{aligned} \varepsilon^{exact} &= \langle \Phi^{HF} | H | \Phi^{HF} \rangle + \langle \Phi^{HF} | H | \chi \rangle \\ &= E^{HF} + E^{corr} \end{aligned}$$

動的電子相関を考慮する。(独立粒子モデルでは考慮されていない。)

補正項 χ を Hartree-Fock 法の配置関数で展開する

$$\chi = \sum_{a,r} C_a^r \Phi_a^r + \sum_{a,b,r,s} C_{ab}^{rs} \Phi_{ab}^{rs} + \dots$$

Φ_a^r : 1 電子励起配置

Φ_{ab}^{rs} : 2 電子励起配置

C_a^r : 1 電子励起配置の係数

C_{ab}^{rs} : 2 電子励起配置の係数

添字の a, b : 被占軌道

添字の r, s : 空軌道

例えば, 2 電子励起配置関数 Φ_{ab}^{rs} は, 軌道関数 a, b で運動していた電子が'衝突'して, 空軌道 r, s にそれぞれ飛んでんでいったことを表す.

Hartree-Fock 法の誤差である電子相関エネルギーは,

$$E^{corr} = \sum_{a,b,r,s} C_{ab}^{rs} \langle \Phi^{HF} | H | \Phi_{ab}^{rs} \rangle$$

- 電子相関エネルギーに寄与するのは, 2 電子励起配置のみ.

- しかし, 1,3,4 電子励起配置は, 2 電子励起配置の展開係数 C_{ab}^{rs} の最適化に影響を与える.

1 電子励起配置と Hartree-Fock 関数とのハミルトニアン行列要素はゼロ

$$\langle \Phi^{HF} | H | \Phi_a^r \rangle = 0 \quad \text{Brillouin の定理}$$

- ★ ただし, 1 電子励起配置は 2 電子励起配置の展開係数 C_{ab}^{rs} を通して寄与する.

電子相関へのアプローチの3つの方法

- 変分法 (代表が CI 法)
- クラスター展開法
- 摂動法

配置間相互作用の方法

CI: configuration interaction

Hartree-Fock法 限界あり e.g. $H_2 \longrightarrow H + H$



Post-HF法

UHFでも定性的

	変分法	size-consistency
SD-CI	○	×
CCD	△	○
摂動論	×	○

<CIの概念>

波動関数を N電子試行関数の線形結合で表す

1電子スピン軌道の組

$$\text{Slater行列式の数} \binom{2K}{N} = \frac{(2K)!}{N!(2K-N)!}$$

↑
電子数

試行関数の展開の打ち切り (時間の節約)

1,2電子励起---重要

SDCI: single and double excited CI

Ψ_0 との違いの表記 Ψ_a^r, Ψ_{ab}^{rs}

励起行列式

2 K 個のスピン軌道の組の Hartree-Fock の基底状態は,

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_N\rangle$$

これは, 2 K 個のものから N 個選び出す組み合わせの中の一つ

$$\binom{2K}{N} = \frac{(2K)!}{N!(2K-N)!}$$

基底状態を参照状態とし、占有スピン軌道と仮想スピン軌道との置き換えを指定する.

1 電子励起行列式

$$|\Psi_a^r\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_r\chi_b\cdots\chi_N\rangle$$

2 電子励起行列式

$$|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_r\chi_s\cdots\chi_N\rangle$$

★すべての $\binom{2K}{N}$ 個の行列式は 1 電子、2 電子、

3 電子・・・N 電子励起状態に分類できる.

正確な波動関数は、行列式の線形結合の和で表される。

$$|\Phi\rangle = c_0|\psi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots$$

完全系 HF 部分の基底状態行列式 励起状態行列式 (複数の行列式の線形結合)

$$\{|\psi_i\rangle\} = \{|\psi_0\rangle, |\psi_a^r\rangle, |\psi_{ab}^{rs}\rangle, \dots\}$$

行列式の無限個の組は、完全系を成している。

正確な解を得るためには基底関数からなる波動関数も完全系でなくてはいけない (実際は不可能)

スピン軌道の配置によって指定され定義されるので、配置間相互作用 (**Configuration Interaction: CI**) と呼ばれる。

$$\text{正確なエネルギー } \varepsilon_0 = E_0 + E_{corr}$$

E_0 : Hartree-Fock 極限のエネルギー

E_{corr} : 相関エネルギー

ε_0 は、完全系 $|\psi_i\rangle$ で作られるハミルトニアン行列の最低固有値

$$\langle \psi_j | H | \psi_i \rangle \quad \text{ハミルトニアン行列の要素}$$

★実際は、 $\binom{2K}{N}$ 個の行列式のほんの一部を使う。(時間節約) 例えば、2電子励起行列式での打ち切り

完全 CI 行列の構造

完全 CI (full-CI) 波動関数

試行関数 1 電子励起行列 2 電子励起行列

$$\begin{aligned}
 |\Phi_0\rangle = & c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle \\
 & + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c<d \\ r<s<t<u}} c_{abcd}^{rstu} |\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots \quad (4.2 a)
 \end{aligned}$$

制限をはずして、次のように書き直せる。

$$\begin{aligned}
 |\Phi_0\rangle = & c_0 |\Psi_0\rangle + \left(\frac{1}{1!}\right)^2 \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \left(\frac{1}{2!}\right)^2 \sum_{abrs} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle \\
 & + \left(\frac{1}{3!}\right)^2 \sum_{\substack{abc \\ rst}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \left(\frac{1}{4!}\right)^2 \sum_{\substack{abcd \\ rstu}} c_{abcd}^{rstu} |\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots \quad (4.2 b)
 \end{aligned}$$

因子(1/n!)は、勘定を1度に保証

2 電子励起の全ての場合

$$c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle, c_{ba}^{rs} |\Psi_{ba}^{rs}\rangle, c_{ab}^{sr} |\Psi_{ab}^{sr}\rangle, c_{ba}^{sr} |\Psi_{ba}^{sr}\rangle$$

式(4.2b)は、次のように書き直せる。

$$|\Phi_0\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + c_s|S\rangle + c_D|D\rangle + c_T|T\rangle + \dots \quad (4.3)$$

<いくつかの性質>

- (1) 1 電子励起行列式 $|\Psi_a^r\rangle$ は、HF 行列式 $|\Psi_0\rangle$ とは、直接相互作用しない。 $\langle\Psi_0|H|\Psi_a^r\rangle = 0$ Brillouin の定理
- (2) スピン軌道が 3 つ以上異なる Slater 行列式間では、相互作用しない。
- (3) (1)の事実はあるが、1 電子励起は、1 電子的性質の記述に重要。 e.g. 双極子能率
- (4) 行列式の重要度。 $D > Q > T$

Brillouin の定理

1 電子励起行列式が、Hartree-Fock 基底状態 $|\Psi_0\rangle$ に対して、最大の補正をすると期待される。(実はそうではない)

試行関数

基底状態の行列式

1 電子励起行列

$$|\Phi_0\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \dots$$

正確な基底状態

複数個の行列式での線形結合で表す

ここで、補正項として、1 電子励起行列式だけを考える。

→ $HC = \varepsilon C$ を考える。

→ 基底 $\{\Psi_0, \{\Psi_a^r\}\}$ におけるハミルトニアン行列を考える。

2 × 2 ハミルトニアン行列を考える

$$\begin{matrix} \Psi_0 & \Psi_a^r & \text{展開係数} \\ \Psi_0 \left(\begin{matrix} \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_0 | H | \Psi_a^r \rangle \\ \langle \Psi_a^r | H | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_a^r | H | \Psi_a^r \rangle \end{matrix} \right) & \begin{pmatrix} c_0 \\ c_a^r \end{pmatrix} & = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} c_0 \\ c_a^r \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (3.97)$$

ここで次式を用いる。

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_a^r \rangle = \langle a | h | r \rangle + \sum_b \langle ab || rb \rangle$$

$$\langle \chi_i | f | \chi_j \rangle = \langle i | h | j \rangle + \sum_b \langle ib || jb \rangle$$

1 電子積分

2 電子積分

すると,

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_a^r \rangle = \langle \chi_a | f | \chi_r \rangle$$

Fock 行列の対角要素に等しい

$$\langle \chi_i | f | \chi_j \rangle = 0, (i \neq j) \text{ なので, 非対角要素は } 0.$$

Hartree-Fock 行列の固有値問題では, 非対角要素はゼロ (定義)

つまり, $|\Psi_0\rangle$ が任意の 1 電子励起行列式と混ざらない.

→ Hartree-Fock 基底状態は, 1 電子励起状態の混合によって改善されない.

★ 2 電子励起行列式 $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$ が $|\Psi_0\rangle$ に対する最初のかつ最も重要な補正を与える.

★ 1 電子励起行列式は, 2 電子励起行列式を通じて, すなわち, $\langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Psi_0 \rangle$ および $\langle \Psi_a^r | H | \Psi_{ab}^{rs} \rangle$ によって間接的に混ざってくる.

<<Brillouin の定理>>

1 電子励起行列式 $|\Psi_a^r\rangle$ は Hartree-Fock 行列式 $|\Psi_0\rangle$ と直積的には相互作用しない. つまり, $\langle \Psi_0 | H | \Psi_a^r \rangle = 0$

相関エネルギーの表式

2 電子励起が重要であることをみる

◎中間規格化の形にしとくと都合がよい。

$|\Psi_0\rangle$ が $|\Phi_0\rangle$ のよい近似であれば,
(c_0 は他よりもずっと大きい)

$$\begin{aligned}
 & \text{試行関数} \quad \text{HF 行列式} \quad \text{1 電子励起行列式} \quad \text{2 電子励起行列式} \\
 |\Phi_0\rangle &= |\Psi_0\rangle + \sum_{ct} c_c^t |\Psi_c^t\rangle + \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} c_{cd}^{tu} |\Psi_{cd}^{tu}\rangle \\
 & + \sum_{\substack{c<d<e \\ t<u<v}} c_{cde}^{tuv} |\Psi_{cde}^{tuv}\rangle + \sum_{\substack{c<d<e<f \\ t<u<v<w}} c_{cdef}^{tuvw} |\Psi_{cdef}^{tuvw}\rangle + \dots \quad (4.4)
 \end{aligned}$$

中間規格化の形にかくと都合がよい

$$\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1 + \sum_{ct} (c_c^t)^2 + \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} (c_{cd}^{tu})^2 + \dots \quad \text{規格化されていない}$$

ただし,

$$\langle \Psi_0 | \Phi_0 \rangle = 1 \quad \text{という性質を持つ (中間規格化)}$$

ハミルトニアン 試行関数 エネルギー

$$H|\Phi_0\rangle = \varepsilon_0|\Phi_0\rangle \quad (4.6)$$

HFエネルギー

両辺から、 $E_0|\Phi_0\rangle$ を引くと、

$$(H - E_0)|\Phi_0\rangle = (\varepsilon_0 - E_0)|\Phi_0\rangle = E_{corr}|\Phi_0\rangle \quad (4.7)$$

エネルギーの期待値を求める。

$\langle\Psi_0|$, $\langle\Psi_a^r|$, $\langle\Psi_{ab}^{rs}|$. . . を順に掛ける。

(変分原理により解くことと等価)

$$\langle\Psi_0|(H - E_0)|\Phi_0\rangle = E_{corr}\langle\Psi_0|\Phi_0\rangle = E_{corr} \quad (4.8)$$

中間規格化を使用

つまり、

$$\begin{aligned} &\langle\Psi_0|(H - E_0)|\Phi_0\rangle \\ &= \langle\Psi_0|H - E_0 \left(|\Psi_0\rangle + \sum_{ct} c_c^t |\Psi_c^t\rangle + \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} c_{cd}^{tu} |\Psi_{cd}^{tu}\rangle + \dots \right) \\ &= \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} c_{cd}^{tu} \langle\Psi_0|H|\Psi_{cd}^{tu}\rangle \end{aligned} \quad (4.9)$$

★ Brillouin の定理を使用

★ 3 電子以上の励起行列式は混ざらない

したがって、式(4.8)と式(4.9)より、

$$E_{corr} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} \langle \Psi_0 | H | \Psi_{ab}^{rs} \rangle \quad (4.10)$$

相関エネルギーは、中間規格された CI 関数の 2 電子励起の係数だけできまる。

★ 2 電子励起状態, D を取り込めばよいということではない。

★ $\{c_{ab}^{rs}\}$ は他の励起の存在によって変化
→ 係数を通じて、他の励起状態も寄与する

例えば、 $\langle \Psi_a^r |$ を掛けると、

$$\langle \Psi_a^r | (H - E_0) | \Phi_0 \rangle = E_{corr} \langle \Psi_a^r | \Phi_0 \rangle$$

Brillouin の定理を用いると、

$$\begin{aligned} \sum_{ct} c_c^t \langle \Psi_a^r | H - E_0 | \Psi_c^t \rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} c_{cd}^{tu} \langle \Psi_a^r | H | \Psi_{cd}^{tu} \rangle + \sum_{\substack{c < d < e \\ t < u < v}} c_{cde}^{tuv} \langle \Psi_a^r | H | \Psi_{cde}^{tuv} \rangle \\ = E_{corr} C_a^r \end{aligned} \quad (4.11)$$

つまり、1,2,3 電子励起の係数は独立でない

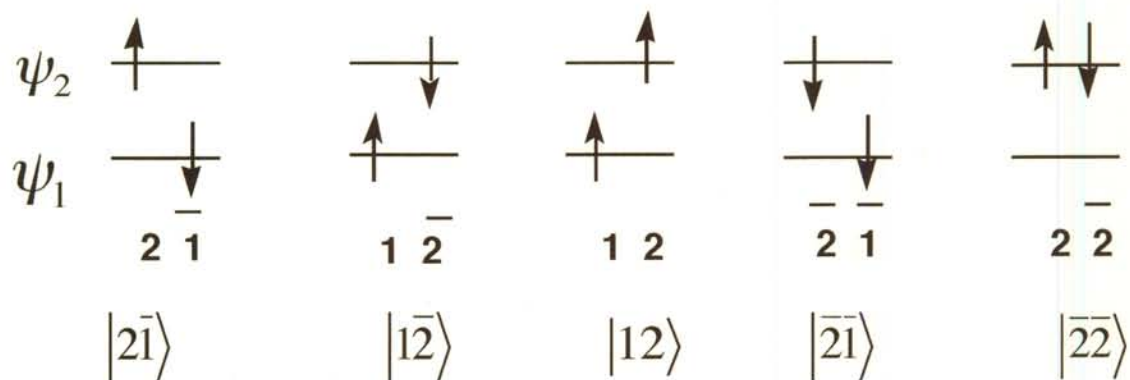
H₂ の電子相関エネルギー

Hartree-Fock 基底状態の波動関数は,

$$|\Psi_0\rangle = |\psi_1 \bar{\psi}_1\rangle = |1\bar{1}\rangle$$

$\begin{array}{c} \psi_2 \text{ ---} \\ \psi_1 \begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \uparrow \downarrow \end{array} \\ 1 \bar{1} \end{array}$

考え得る励起状態は, 5 つ.



したがって, 完全 CI 波動関数は,

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + c_1^2 |2\bar{1}\rangle + c_{\bar{1}}^2 |1\bar{2}\rangle + c_{\bar{1}}^2 |12\rangle + c_{\bar{1}}^1 |2\bar{1}\rangle + c_{\bar{1}\bar{1}}^{2\bar{2}} |\bar{2}\bar{2}\rangle$$

1 重項状態なので,

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + c_1^2 |2\bar{1}\rangle + c_{\bar{1}}^2 |1\bar{2}\rangle + c_{\bar{1}\bar{1}}^{2\bar{2}} |\bar{2}\bar{2}\rangle$$

空間対称性を考慮すると,

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + c_{\bar{1}\bar{1}}^{2\bar{2}} |\bar{2}\bar{2}\rangle$$

この試行関数に対応するエネルギーは， CI 行列の最小固有値（変分法に基づく）

$$H = \begin{pmatrix} \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_0 | H | \Psi_{\bar{1}\bar{1}}^{2\bar{2}} \rangle \\ \langle \Psi_{\bar{1}\bar{1}}^{2\bar{2}} | H | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_{\bar{1}\bar{1}}^{2\bar{2}} | H | \Psi_{\bar{1}\bar{1}}^{2\bar{2}} \rangle \end{pmatrix}$$

規則から容易に計算できて，

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = E_0 = 2h_{11} + J_{11} \quad (4.17a)$$

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_{\bar{1}\bar{1}}^{2\bar{2}} \rangle = \langle 1\bar{1} | 2\bar{2} \rangle = (12 | 12) = K_{12} = \langle \Psi_{\bar{1}\bar{1}}^{2\bar{2}} | H | \Psi_0 \rangle \quad (4.17b)$$

$$\langle \Psi_{\bar{1}\bar{1}}^{2\bar{2}} | H | \Psi_{\bar{1}\bar{1}}^{2\bar{2}} \rangle = 2h_{22} + J_{22} \quad (4.17c)$$

Hartree-Fock 軌道エネルギーは，

$$\varepsilon_1 = h_{11} + J_{11}$$

$$\varepsilon_2 = h_{22} + 2J_{12} - K_{12}$$

したがって，対角要素は，

$$E_0 = 2\varepsilon_1 - J_{11} \quad (4.17d)$$

$$\langle \Psi_{\bar{1}\bar{1}}^{2\bar{2}} | H | \Psi_{\bar{1}\bar{1}}^{2\bar{2}} \rangle = 2\varepsilon_2 - 4J_{12} + J_{22} + 2K_{12} \quad (4.17e)$$

◎行列要素が計算できたら、永年行列式かユニタリー変換の方法で、行列の最低固有値を求める。

(ここではこれと等価な仕方で解く.)

$$(H - E_0)(|\Psi_0\rangle + c|\Psi_{\text{II}}^{2\bar{2}}\rangle) = E_{\text{corr}}(|\Psi_0\rangle + c|\Psi_{\text{II}}^{2\bar{2}}\rangle) \quad (4.18)$$

固有値方程式

変分法に基づき解くためには、式(4.18)に、 $\langle\Psi_0|$ と

基底状態の行列式

$\langle\Psi_{\text{II}}^{2\bar{2}}|$ を順にかける。 → 連立方程式を解く

励起状態の行列式

$\langle\Psi_0|$ をかけると、

$$c\langle\Psi_0|H|\Psi_{\text{II}}^{2\bar{2}}\rangle = cK_{12} = E_{\text{corr}} \quad (4.19a)$$

$\langle\Psi_{\text{II}}^{2\bar{2}}|$ をかけると、

$$\langle\Psi_{\text{II}}^{2\bar{2}}|H|\Psi_0\rangle + c\langle\Psi_{\text{II}}^{2\bar{2}}|H - E_0|\Psi_{\text{II}}^{2\bar{2}}\rangle = cE_{\text{corr}}$$

上記2式の連立方程式を解く (4.19b)

式(4.17d)と式(4.17e)より、

$$2\Delta = \langle\Psi_{\text{II}}^{2\bar{2}}|H - E_0|\Psi_{\text{II}}^{2\bar{2}}\rangle \quad (4.20)$$

$$= 2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) + J_{11} + J_{22} - 4J_{12} + 2K_{12}$$

$$\text{したがって、} K_{12} + 2\Delta c = cE_{\text{corr}} \quad (4.21)$$

式(4.19)と式(4.21)から,

$$\begin{pmatrix} 0 & K_{12} \\ K_{12} & 2\Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c \end{pmatrix} = E_{corr} \begin{pmatrix} 1 \\ c \end{pmatrix}$$

行列方程式

これは, CI 固有値方程式

$$\begin{pmatrix} \Psi_0 & \Psi_{\text{II}}^{2\bar{2}} \\ \Psi_0 & \Psi_{\text{II}}^{2\bar{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_0 & K_{12} \\ K_{12} & \langle \Psi_{\text{II}}^{2\bar{2}} | H | \Psi_{\text{II}}^{2\bar{2}} \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix}$$

ハミルトニアン行列

この両辺から,

$$\begin{pmatrix} E_0 & 0 \\ 0 & E_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix} \quad E_0 : \text{Hartree-Fock エネルギー}$$

を引いたものに等しいことが確認できる.

$$c_0=1(\text{中間規格化}), c_1=c$$

式(4.21)より,

$$c = \frac{K_{12}}{E_{corr} - 2\Delta}$$

式(4.21)を式(4.19)に代入すると,

$$E_{corr} = \frac{K_{12}^2}{E_{corr} - 2\Delta}$$

この2次方程式を解くと、

$$E_{corr} = \Delta - \left(\Delta^2 + K_{12}^2\right)^{\frac{1}{2}}$$

したがって、 H_2 の正確なエネルギーは、

$$\varepsilon_0 = E_0 + E_{corr} = 2h_{11} + J_{11} + \Delta - \left(\Delta^2 + K_{12}^2\right)^{\frac{1}{2}}$$

2 電子励起 CI (DCI)

完全 CI 行列は膨大 → CI を 2 電子励起のみを考慮

(2 電子励起は重要)

中間規格化された DCI 試行関数は、

(CI 波動関数は規格化されていないので中間規格化された波動関数を用いる)

$$|\Phi_{DCI}\rangle = |\Phi_0\rangle + \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} c_{cd}^{tu} |\Psi_{cd}^{tu}\rangle \quad (4.25)$$

相関エネルギーを求めるためには次式を解く。

$$(H - E_0)|\Phi_{DCI}\rangle = E_{corr}|\Phi_{DCI}\rangle$$

固有値方程式

E_0

: HF エネルギー

つまり、

$$(H - E_0) \left(|\Phi_0\rangle + \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} c_{cd}^{tu} |\Psi_{cd}^{tu}\rangle \right) = E_{corr} \left(|\Phi_0\rangle + \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} c_{cd}^{tu} |\Psi_{cd}^{tu}\rangle \right)$$

これに、 $\langle\Phi_0|$, $\langle\Psi_{ab}^{rs}|$ を順に掛ける。

(線形変分法で解くことと等価)

$\langle \Phi_0 |$ を掛けると,

$$\sum_{\substack{c < d \\ t < u}} c_{cd}^{tu} \langle \Phi_0 | H | \Psi_{cd}^{tu} \rangle = E_{corr} \quad (4.26a)$$

$\langle \Psi_{ab}^{rs} |$ を掛けると, (4.26b)

$$\langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Phi_0 \rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} c_{cd}^{tu} \langle \Psi_{ab}^{rs} | H - E_0 | \Psi_{cd}^{tu} \rangle = c_{ab}^{rs} E_{corr}$$

$$(B)_{rasb} = \langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Phi_0 \rangle$$

$$(D)_{rasb,tcud} = \langle \Psi_{ab}^{rs} | H - E_0 | \Psi_{cd}^{tu} \rangle$$

$$(c)_{rasb} = c_{ab}^{rs}$$

とすると, 式(4.26a), (4.26b)より,

$$B^+ c = E_{corr} \quad (4.28a)$$

$$B + Dc = cE_{corr} \quad (4.28b)$$

この連立方程式を解けばよい

つまり,

$$\begin{pmatrix} 0 & B^+ \\ B & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c \end{pmatrix} = E_{corr} \begin{pmatrix} 1 \\ c \end{pmatrix}$$

$\begin{pmatrix} 0 & B^+ \\ B & D \end{pmatrix}$ の最低固有値が相関エネルギー

(4.28b)より,

$$c = -(D - 1E_{corr})^{-1} B$$

(4.28a)に代入すると,

$$E_{corr} = -B^+ (D - 1E_{corr})^{-1} B$$

E_{corr} が両辺にあるので, 反復法で解く.

つまり, $E_{corr} = 0$ とすると,

$$E'_{corr} = -B^+ D^{-1} B$$

これを右辺に使うと, E''_{corr} が求められる. これを

収束するまで繰り返す.

展開を打ち切った CI(DCI)と
 “大きさについての無矛盾性”の問題

相互作用していない2量体のエネルギー： E^2

単量体のエネルギー： E^1

このとき,

$E^2 = 2 E^1$ ならば, size-consistent である.

DCI は size-consistent でない.

<2H₂の場合>

★ 2つの単量体が同時に2電子励起

→ 2量体において4電子励起を意味する

DCI では4電子励起を記述できない

HF 基底状態は,

$$|\Psi_0\rangle = |1_1 \bar{1}_1 1_2 \bar{1}_2\rangle \quad \begin{array}{cc} 2_1 & \text{---} & \text{---} & 2_2 \\ 1_1 & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & 1_2 \end{array}$$

2量体のHFエネルギーは,

$${}^2 E_0 = 2(2\varepsilon_1 - J_{11}) \quad (4.54)$$

$$\varepsilon_1 = h_{11} + J_{11}$$

対称性から 1 電子励起は考えなくてよいので,

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{i=1}^2 c_i |\Psi_{1_i \bar{1}_i}^{2_i \bar{2}_i}\rangle \quad \text{中間規格化の形} \quad (4.55)$$

試行関数 HF 基底 2電子励起

行列方程式 $(H - E_0)C = E_{corr}C$ を解く

規則を利用して,

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_{1_1 \bar{1}_1}^{2_1 \bar{2}_1} \rangle = \langle \Psi_0 | H | \Psi_{1_2 \bar{1}_2}^{2_2 \bar{2}_2} \rangle = K_{12}$$

また, 式(4.20)より,

$$\langle \Psi_{1_2 \bar{1}_2}^{2_2 \bar{2}_2} | H - E_0 | \Psi_{1_2 \bar{1}_2}^{2_2 \bar{2}_2} \rangle = \langle \Psi_{1_2 \bar{1}_2}^{2_2 \bar{2}_2} | H | \Psi_{1_2 \bar{1}_2}^{2_2 \bar{2}_2} \rangle - E_0 = 2\Delta$$

CI 行列方程式は,

$$\begin{matrix} \Psi_0 & \Psi_{1_1 \bar{1}_1}^{2_1 \bar{2}_1} & \Psi_{1_2 \bar{1}_2}^{2_2 \bar{2}_2} \\ \Psi_0 & \Psi_{1_1 \bar{1}_1}^{2_1 \bar{2}_1} & \Psi_{1_2 \bar{1}_2}^{2_2 \bar{2}_2} \end{matrix} \begin{pmatrix} 0 & K_{12} & K_{12} \\ K_{12} & 2\Delta & 0 \\ K_{12} & 0 & 2\Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E_{corr} \begin{pmatrix} 1 \\ c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \quad (DCI)$$

★ 2つの2電子励起状態は, 4つのスピン軌道で異なっている
 るので混合しない

次の連立方程式を解く

$$K_{12}(c_1 + c_2) = {}^2E_{corr}(DCI) \quad (4.57a)$$

$$K_{12} + 2\Delta c_1 = {}^2E_{corr}(DCI)c_1 \quad (4.57b)$$

$$K_{12} + 2\Delta c_2 = {}^2E_{corr}(DCI)c_2 \quad (4.57c)$$

$$c_1 = c_2 = \frac{K_{12}}{{}^2E_{corr}(DCI) - 2\Delta} \quad (4.58)$$

これを(4.57a)に代入して,

$${}^2E_{corr}(DCI) = \frac{2K_{12}^2}{{}^2E_{corr}(DCI) - 2\Delta} \quad (4.59)$$

2次方程式を解いて,

$${}^2E_{corr}(DCI) = \Delta - (\Delta^2 + 2K_{12}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (4.60)$$

単量体のエネルギー(4.61)の2倍になっていない.

$${}^1E_{corr}(DCI) = {}^1E_{corr}(exact) = \Delta - (\Delta^2 + K_{12}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (4.61)$$

N 量体への一般化

$$\begin{pmatrix} 0 & K_{12} & K_{12} & \cdots & K_{12} \\ K_{12} & 2\Delta & 0 & \cdots & 0 \\ K_{12} & 0 & 2\Delta & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ K_{12} & 0 & 0 & 0 & 2\Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} = {}^N E_{corr}(DCI) \begin{pmatrix} 1 \\ c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix}$$

これを解くと,

$${}^N E_{corr}(DCI) = \Delta - (\Delta^2 + NK_{12}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (4.62)$$

N が大きくなると(4.62)と(4.63)の差は大きくなる.

N 個の単量体のエネルギーは, (式 4.23 より)

$${}^N E_{corr}(exact) = N(\Delta - (\Delta^2 + K_{12}^2)^{\frac{1}{2}}) \quad (4.63)$$

単量体のエネルギーの N 倍

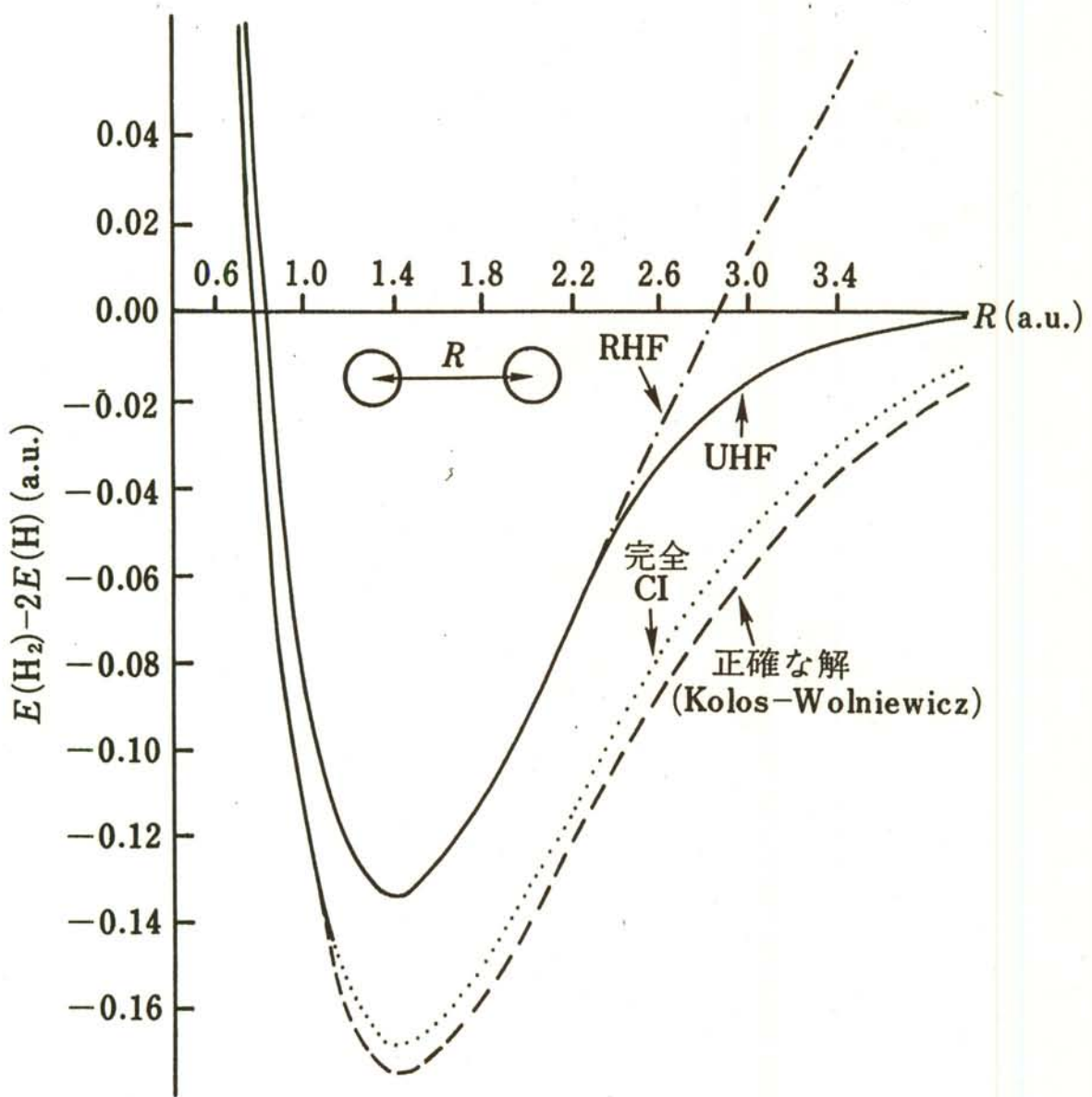


図 4.3 6-31G** を用いた H_2 のポテンシャルエネルギー曲線

表 7-5 H₂O の基底状態の full CI 計算と他の方法の比較^{a)}

方法	配置数	相関エネルギー E_{corr}	率
HF	1	0 hartree	0%
CI 全 D	342	-0.13934	94.1
CI 全 S+D	361	-0.14018	94.7
CI 全 S+D+T	3203	-0.14132	95.5
CI 全 S+D+T+Q	17678	-0.14777	99.8
CI full	256473	-0.14803	100
MBPT 2次		-0.13948	94.2
3次		-0.14087	95.2
4次		-0.14704	99.3
CCD		-0.14543	98.2

a) 文献17による．基底は Dunning-Huzinaga DZ. S, D, T, Q はそれぞれ一電子, 二電子, 三電子, 四電子励起を示す．率は相関エネルギーを full CI と比べたときの割合．

表 4.2 H_2 の $R = 1.4$ a. u. における各種の基底関数を用いた際の相関エネルギー (a. u.)

基底関数系	DCI	SDCI	1 電子の寄与
STO-3G	-0.02056	-0.02056	0
4-31G	-0.02487	-0.02494	-0.00007
6-31G**	-0.03373	-0.03387	-0.00014
(10s, 5p, 1d) ^a	-0.03954	-0.03969	-0.00015
正確な値 ^b		-0.0409	

^a J. M. Schulman と D. N. Kaufman (*J. Chem. Phys.* **53**: 477 (1970)) が与えている大きな Gauss 型基底を使った C. E. Dykstra の計算 (未発表).

^b W. Kolos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **49**: 404 (1968) による非常に精度の高い計算.

表 4.5 BeH_2 に対する励起レベルからの相関エネルギー (a. u.)^a

励起レベル	最小基底	2 倍基底
1+2	-0.030513	-0.074033
3	-0.000329	-0.000428
4	-0.000340	-0.001439
5	-0.0000001	-0.000011
6	-0.00000002	-0.000006
計	-0.031182	-0.075917
正確な相関エネルギー		-0.14

^a K. Hsu, R. P. Hosteny, and I. Shavitt, 未発表の結果.

表 4.3 H₂ の平衡結合長 (a. u.)

基底関数系	SCF	完全 CI
STO-3G	1.346	1.389
4-31G	1.380	1.410
6-31G**	1.385	1.396
正確な値 ^a	1.401	

^a W. Kolos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **49** : 404 (1968).

表 4.6 H₂O の 39-STO を用いた相関エネルギー (a. u.) : 核配置は実験値による^a

	E_{corr}
DCI	-0.2740
SDCI	-0.2756
完全 CI (推定)	-0.298 ± 0.003
正確な値	-0.37

^a B. J. Rosenberg and I. Shavitt, *J. Chem. Phys.* **63** : 2162 (1975).

表 4.8 H_2O の最低イオン化ポテンシャル (a. u.) : Koopmans の定理を使った計算と H_2O と H_2O^+ の SDCI 計算を行った結果 (39-STO 基底関数系による)^a

	最低 IP
Koopmans	0.507
SDCI	0.452
実験値	0.463

^a B. J. Rosenberg and I. Shavitt, *J. Chem. Phys.* **63** : 2162 (1975).

表 4.9 N_2 のイオン化ポテンシャル (a. u.) : Koopmans の定理を使った計算と N_2 と N_2^+ の SDCI 計算を行った結果 (6s, 4p, 3d, 2f からなる大きな Slater 型基底関数系による)^a

軌道	Koopmans	SDCI	実験値
$3\sigma_g$	0.635	0.580	0.573
$1\pi_u$	0.615	0.610	0.624

^a W. C. Ermler and A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* **73** : 2297 (1980).

表 4.8 H₂O の最低イオン化ポテンシャル (a. u.) : Koopmans の定理を使った計算と H₂O と H₂O⁺ の SDCI 計算を行った結果 (39-STO 基底関数系による)^a

	最低 IP
Koopmans	0.507
SDCI	0.452
実験値	0.463

^a B. J. Rosenberg and I. Shavitt, *J. Chem. Phys.* **63** : 2162 (1975).

表 4.9 N₂ のイオン化ポテンシャル (a. u.) : Koopmans の定理を使った計算と N₂ と N₂⁺ の SDCI 計算を行った結果 (6s, 4p, 3d, 2f からなる大きな Slater 型基底関数系による)^a

軌道	Koopmans	SDCI	実験値
3 σ_g	0.635	0.580	0.573
1 π_u	0.615	0.610	0.624

^a W. C. Ermler and A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* **73** : 2297 (1980).

表 4.10 CO の双極子能率 (a. u.) への 1 電子励起の影響：
 拡張 STO 基底関数系による計算^a (正の双極子は
 C^-O^+ に対応)

波動関数	エネルギー	双極子能率
SCF	-112.788	-0.108
SCF+138 doubles	-113.016	-0.068
SCF+200 doubles	-113.034	-0.072
SCF+138 doubles + 62 singles	-113.018	+0.030
実験値		+0.044

^a F. Grimaldi, A. Lecourt, and C. Moser, *Int. J. Quantum Chem.*
 S1 : 153 (1967).

表 4.11 H_2O の双極子能率 (a. u.) : 39-
 STO 基底関数系による実験の平
 衡核配置での SCF および SDCI
 計算^a

	双極子能率
SCF	0.785
SDCI	0.755
実験値	0.728

^a B. J. Rosenberg and I. Shavitt, *J. Chem.*
Phys. **63** : 2162 (1975).

$$\begin{array}{cccccc}
 & & |\Psi'_a\rangle & |\Psi_{ab}^{rs}\rangle & |\Psi_{abc}^{rst}\rangle & |\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle & \dots \\
 & |\Psi_0\rangle & |S\rangle & |D\rangle & |T\rangle & |Q\rangle & \dots \\
 \langle \Psi_0| & \langle \Psi_0|\mathcal{H}|\Psi_0\rangle & 0 & \langle \Psi_0|\mathcal{H}|D\rangle & 0 & 0 & \dots \\
 |S\rangle & \langle S|\mathcal{H}|S\rangle & \langle S|\mathcal{H}|D\rangle & \langle S|\mathcal{H}|T\rangle & 0 & \dots & \dots \\
 |D\rangle & \langle D|\mathcal{H}|D\rangle & \langle D|\mathcal{H}|T\rangle & \langle D|\mathcal{H}|Q\rangle & \dots & \dots & \dots \\
 |T\rangle & \langle T|\mathcal{H}|T\rangle & \langle T|\mathcal{H}|Q\rangle & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 |Q\rangle & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \langle S|\mathcal{H}|T\rangle \leftrightarrow \langle \Psi'_a|\mathcal{H}|\Psi_{cde}^{tuv}\rangle \\
 \langle D|\mathcal{H}|D\rangle \leftrightarrow \langle \Psi_{ab}^{rs}|\mathcal{H}|\Psi_{cd}^{tu}\rangle
 \end{array}$$

図 4.1 完全 CI 行列の構造

表 2.5 Hartree-Fock 基底状態に関する 1 電子演算子行列要素

$$\mathcal{O}_1 = \sum_{i=1}^N h(i)$$

ケース 1: $\langle \Psi_0 | \mathcal{O}_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_a^N [a|h|a] = \sum_a^N \langle a|h|a \rangle$

ケース 2: $\langle \Psi_0 | \mathcal{O}_1 | \Psi_a^r \rangle = [a|h|r] = \langle a|h|r \rangle$

ケース 3: $\langle \Psi_0 | \mathcal{O}_1 | \Psi_{ab}^{rs} \rangle = 0$

表 2.6 Hartree-Fock 基底状態に関する 2 電子演算子行列要素

$$\mathcal{O}_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij}^{-1}$$

ケース 1: $\langle \Psi_0 | \mathcal{O}_2 | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N [aa|bb] - [ab|ba] = \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \langle ab||ab \rangle$

ケース 2: $\langle \Psi_0 | \mathcal{O}_2 | \Psi_a^r \rangle = \sum_b^N [ar|bb] - [ab|br] = \sum_b^N \langle ab||rb \rangle$

ケース 3: $\langle \Psi_0 | \mathcal{O}_2 | \Psi_{ab}^{rs} \rangle = [ar|bs] - [as|br] = \langle ab||rs \rangle$

表 4.1 1 重項スピンの対称性を満足する配置間の行列要素
(軌道が実関数である場合)

1 電子励起

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_a^r \rangle = 0$$

$$\langle {}^1\Psi_a^r | \mathcal{H} - E_0 | {}^1\Psi_b^s \rangle = (\epsilon_r - \epsilon_a) \delta_{rs} \delta_{ab} - (rs|ba) + 2(ra|bs)$$

2 電子励起

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | {}^1\Psi_{aa}^{rr} \rangle = K_{ra}$$

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | {}^1\Psi_{aa}^{rs} \rangle = 2\frac{1}{2} (sa|ra)$$

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | {}^1\Psi_{ab}^{rr} \rangle = 2\frac{1}{2} (rb|ra)$$

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | {}^A\Psi_{ab}^{rs} \rangle = 3\frac{1}{2} ((ra|sb) - (rb|sa))$$

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | {}^B\Psi_{ab}^{rs} \rangle = (ra|sb) + (rb|sa)$$

$$\langle {}^1\Psi_{aa}^{rr} | \mathcal{H} - E_0 | {}^1\Psi_{aa}^{rr} \rangle = 2(\epsilon_r - \epsilon_a) + J_{aa} + J_{rr} - 4J_{ra} + 2K_{ra}$$

$$\langle {}^1\Psi_{aa}^{rs} | \mathcal{H} - E_0 | {}^1\Psi_{aa}^{rs} \rangle = \epsilon_r + \epsilon_s - 2\epsilon_a + J_{aa} + J_{rs} + K_{rs} - 2J_{sa} - 2J_{ra} + K_{sa} + K_{ra}$$

$$\langle {}^1\Psi_{ab}^{rr} | \mathcal{H} - E_0 | {}^1\Psi_{ab}^{rr} \rangle = 2\epsilon_r - \epsilon_a - \epsilon_b + J_{rr} + J_{ab} + K_{ab} - 2J_{rb} - 2J_{ra} + K_{rb} + K_{ra}$$

$$\langle {}^A\Psi_{ab}^{rs} | \mathcal{H} - E_0 | {}^A\Psi_{ab}^{rs} \rangle = \epsilon_r + \epsilon_s - \epsilon_a - \epsilon_b + J_{ab} + J_{rs} - K_{ab}$$

$$-K_{rs} - J_{sb} - J_{sa} - J_{rb} - J_{ra} + \frac{3}{2}(K_{sb} + K_{sa} + K_{rb} + K_{ra})$$

$$\langle {}^B\Psi_{ab}^{rs} | \mathcal{H} - E_0 | {}^B\Psi_{ab}^{rs} \rangle = \epsilon_r + \epsilon_s - \epsilon_a - \epsilon_b + J_{ab} + J_{rs} + K_{ab}$$

$$+ K_{rs} - J_{sb} - J_{sa} - J_{rb} - J_{ra} + \frac{1}{2}(K_{sb} + K_{sa} + K_{rb} + K_{ra})$$

$$\langle {}^A\Psi_{ab}^{rs} | \mathcal{H} | {}^B\Psi_{ab}^{rs} \rangle = \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{1}{2}} (K_{sb} - K_{sa} - K_{rb} + K_{ra})$$