

CASSCF 法
(Complete Active Space SCF)

配置関数の選択の任意性をなくすには？

◎ 3つ軌道空間を考える

殻軌道・・・電子の占有数が2

空軌道・・・電子の占有数がゼロ

原子価軌道・・・電子の占有数が0～2

原子価軌道を決めると、配置関数が決まる。

多配置のつじつまのあった場
(MCSCF)

Multiconfiguration Self-Consistent Field

正準 Hartree-Fock 軌道は CI 計算には最良でない.

→ 変分原理からエネルギーを最小にするよう、軌道を変化させる

MCSCF 波動関数は、

次のような途中で打ち切った CI 展開

$$|\Phi_{MCSCF}\rangle = \sum_I c_I |\Psi_I\rangle \quad (4.47)$$

1つの行列式しか含んでいない場合は、HF法と同じ

展開係数 c_I と波動関数 Ψ_I の両者を最適化する

<H₂の基底状態への応用>

最も単純な MCSCF 波動関数は, 配置数 = 2

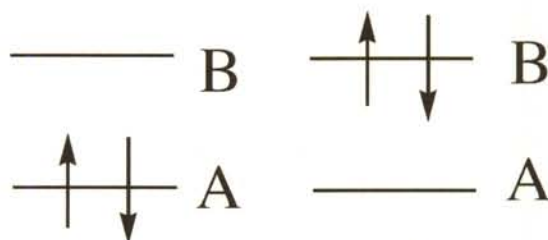
$$|\Psi_{MCSCF}\rangle = c_A |\psi_A \bar{\psi}_A\rangle + c_B |\psi_B \bar{\psi}_B\rangle$$

c_A, c_B は, MCSCF の波動関数を決めている.

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad i = A, B$$

$c_{\mu i}$ は, SCF で最適化される.

2つの閉殻配置



下式の条件の下で

$$\langle \Psi_{MCSCF} | H | \Psi_{MCSCF} \rangle \text{ を最小にする.}$$

$$\langle \psi_A | \psi_A \rangle = \langle \psi_B | \psi_B \rangle = 1$$

$$\langle \psi_A | \psi_B \rangle = 0$$

$$c_A^2 + c_B^2 = 1$$

★最適な CI 展開係数, c_A, c_B , 軌道, ψ_A, ψ_B が決められる.

★正準 Hartree-Fock 軌道に基づく 2 配置 CI 展開から得られるエネルギーよりも低くなる.

◎MR-CI (Multi-reference CI) 法

基底状態が、一つのスレータ行列 Ψ_0 で表されない場合、
または、基底状態と励起状態が同じ程度の精度で取り扱い
たい場合

→ Ψ_0 からの励起に限らず、幾つかの重要な配置を参照配
置(reference configurations)とし、これからの1電子励起、
2電子励起配置を含める

◎CASSCF 波動関数を出発関数とする多配置摂動論

◎MRMP (Multi-reference Møller-Plesset) 法

◎励起状態を取り扱う方法

SAC-CI (Symmetry adopted cluster CI) 法

基底状態同様に励起状態も計算できる

$$|\psi_e\rangle = T|\psi_g\rangle$$

励起演算子： T

相関効果を含む基底状態： $|\psi_g\rangle$

励起状態： $|\psi_e\rangle$

◎その他の電子相関を取り込む方法

Green 関数法

運動方程式法

クラスター展開法

★ 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 のオーダーであり、0.5% に重要な意味がある。 → **電子相関が重要**

クラスター展開法は、相関エネルギーの 98% を算出

<問題の原点>

多電子系の取り扱い →

1 電子の座標のみを含む関数で波動関数を近似

(Hartree 積を思い起こしてみよう)

<改善策>

動的電子相関を考慮 → 波動関数の改善

クラスター展開法では、波動関数を次のように表す。

$$\Phi_{CC} = e^{\hat{T}} \psi_0$$

基底状態の行列式

$$= \left(1 + \hat{T} + \frac{1}{2} \hat{T}^2 + \dots \right) \psi_0$$

励起演算子： T

この波動関数を求める方法を **coupled cluster (CC)法** という。

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots$$

1 電子励起 2 電子励起 3 電子励起
演算子 演算子 演算子

\hat{T}_1 は ψ_0 に作用すると, 1 電子励起状態の線形結合を作る.

$$\hat{T}_1 \psi_0 = \sum_a^{\text{occ}} \sum_r^{\text{vac}} c_a^r \psi_a^r$$

\hat{T}_2 は ψ_0 に作用すると, 2 電子励起状態の線形結合を作る.

$$\hat{T}_2 \psi_0 = \frac{1}{4} \sum_{ab}^{\text{occ}} \sum_{rs}^{\text{vac}} c_{ab}^{rs} \psi_{ab}^{rs}$$

最も重要な 2 電子励起のみ考慮すると,

$$\Phi_{\text{CCD}} = \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2 \hat{T}_2 + \dots \right) \psi_0$$

CCD(with double excitation)法

SD-CI 法は次のように表せる.

$$\Phi_{\text{SD-CI}} = C_0 \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 \right) \psi_0$$

\hat{T}_1 の寄与を除いて異なるところは, 2 電子励起の積の項 $\hat{T}_2 \hat{T}_2 \rightarrow$ 4 電子励起を表現できる \rightarrow 前回の SD-SI の size consistency の問題を満たせる.

CC 法は解くのが大変なので近似を入れる.

◎ 電子対間の相互作用を無視する方法 : **IEPA**

◎ 電子対間の相互作用を近似した形で考慮する
方法 : **CEPA**

結合電子対の理論

中間規格化された完全 CI 波動関数は,

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c<d \\ r<s<t<u}} c_{abcd}^{rstu} |\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots$$

簡単化のため 1,3 電子励起などは無視 (5.47)

(5.47)を次式に代入し, $\langle\Psi_0|, \langle\Psi_{ab}^{rs}|, \langle\Psi_{abcd}^{rstu}|$ など順に掛ける.

(この操作は, 変分エネルギーを求めることと同等)

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

すると, 次式が得られる.

$$\sum_{\substack{c<d \\ t<u}} c_{cd}^{tu} \langle\Psi_0|H|\Psi_{cd}^{tu}\rangle = E_{corr} \quad (5.48a)$$

$$\begin{aligned} \langle\Psi_{ab}^{rs}|H|\Psi_0\rangle + \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} \langle\Psi_{ab}^{rs}|H - E_0|\Psi_{cd}^{tu}\rangle c_{cd}^{tu} \\ + \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} \langle\Psi_{ab}^{rs}|H|\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle c_{abcd}^{rstu} = E_{corr} c_{ab}^{rs} \end{aligned} \quad (5.48b)$$

- 4 電子励起の係数を含んでいるのが厄介
- そこで、2つの電子対は独立で、4 電子励起の係数は、2 電子励起の係数の積で表されるとする。
- 現実の多電子系では、2つの電子対 ab と cd は独立ではないが、次のような **IEPA** はかなりよい近似であるので、無理ではない。

IEPA (independent electron pair approximation):

独立電子対近似

$$E_{corr}(IEPA) = \sum_{a<b} e_{ab}$$

これは、 $N(N-1)/2$ 組の対エネルギーの和である。

電子対の間の相関エネルギーの総和

→ 電子相関エネルギーのよい近似となる

★ そこで、次のように、4 電子励起を 2 電子励起に還元した形で表す。

$$C_{abcd}^{rstu} \cong C_{ab}^{rs} * C_{cd}^{tu}$$

IEPA に異なる対 ab と cd の間の結合を取り込んで拡張

その中身は,

残り 17 通り --- 後式で使用

$$\begin{aligned}
 C_{abcd}^{rstu} &\equiv C_{ab}^{rs} * C_{cd}^{tu} = C_{ab}^{rs} C_{cd}^{tu} - \langle C_{ab}^{rs} * C_{cd}^{tu} \rangle \\
 &= C_{ab}^{rs} C_{cd}^{tu} - C_{ac}^{rs} C_{bd}^{tu} + C_{ad}^{rs} C_{bc}^{tu} - C_{ab}^{rt} C_{cd}^{su} + C_{ac}^{rt} C_{bd}^{su} - C_{ad}^{rt} C_{bc}^{su} \\
 &+ C_{ab}^{ru} C_{cd}^{st} - C_{ac}^{ru} C_{bd}^{st} + C_{ad}^{ru} C_{bc}^{st} - C_{ab}^{tu} C_{cd}^{rs} + C_{ac}^{tu} C_{bd}^{rs} - C_{ad}^{tu} C_{bc}^{rs} \\
 &- C_{ab}^{su} C_{cd}^{rt} - C_{ac}^{su} C_{bd}^{rt} + C_{ad}^{su} C_{bc}^{rt} - C_{ab}^{st} C_{cd}^{ru} + C_{ac}^{st} C_{bd}^{ru} - C_{ad}^{st} C_{bc}^{ru}
 \end{aligned}
 \tag{5.53}$$

独立な 2 電子励起から 4 電子励起を得るには,

18 通り 存在する.

各項の符号は, Slater 行列式の反対称性に由来する.

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{l}
 \text{4 電子励起状態} \\
 |\Psi_0\rangle
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 | \dots r s t u \dots \rangle \\
 \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \\
 | \dots a b c d \dots \rangle
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 - | \dots r s t u \dots \rangle \\
 \parallel \\
 | \dots r t s u \dots \rangle \\
 \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \\
 | \dots a b c d \dots \rangle
 \end{array}
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 \\
 \\
 \\
 \\
 \\
 C_{ab}^{rs} C_{cd}^{tu} \\
 - C_{ab}^{rt} C_{cd}^{su}
 \end{array}
 \end{array}$$

式(5.48b)に代入すると,

$$\begin{aligned}
& \langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Psi_0 \rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} \langle \Psi_{ab}^{rs} | H - E_0 | \Psi_{cd}^{tu} \rangle c_{cd}^{tu} \\
& + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} \langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Psi_{abcd}^{rstu} \rangle (c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu}) = \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} (\langle \Psi_0 | H | \Psi_{cd}^{tu} \rangle c_{cd}^{tu}) c_{ab}^{rs} \quad (5.54)
\end{aligned}$$

展開すると,

$$\begin{aligned}
& \langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Psi_0 \rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} \langle \Psi_{ab}^{rs} | H - E_0 | \Psi_{cd}^{tu} \rangle c_{cd}^{tu} \\
& - \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} \langle \Psi_0 | H | \Psi_{cd}^{tu} \rangle \langle c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} \rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} \langle \Psi_0 | H | \Psi_{cd}^{tu} \rangle c_{ab}^{rs} c_{cd}^{tu} \\
& = \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} (\langle \Psi_0 | H | \Psi_{cd}^{tu} \rangle c_{cd}^{tu}) c_{ab}^{rs}
\end{aligned}$$

整理すると,

$$\langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Psi_0 \rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} \langle \Psi_{ab}^{rs} | H - E_0 | \Psi_{cd}^{tu} \rangle c_{cd}^{tu} - \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} \langle \Psi_0 | H | \Psi_{cd}^{tu} \rangle \langle c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} \rangle = 0 \quad (5.55)$$

$$\langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Psi_0 \rangle = K_{12}, \quad E_0 = 2\varepsilon_1 - J_{11}, \quad \langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Psi_{cd}^{tu} \rangle = 2\varepsilon_2 - 4J_{12} + J_{22} + 2K_{12}$$

$$\langle \Psi_{ab}^{rs} | H - E_0 | \Psi_{cd}^{tu} \rangle = 2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) + J_{11} + J_{22} - 4J_{12} + 2K_{12} = 2\Delta$$

式(5.55), (5.53), (5.48a)の組が結合対多電子理論の方程式

結合対多電子理論

Coupled-Pair Many Electron Theory (CPMET)

または,

結合クラスター近似

Coupled-Cluster Approximation (CCA)

2電子励起をのみを含むCCAは,

CCD (2電子励起結合クラスター, coupled-clusters doubles)

CCA は”大きさについて無矛盾”である
(Size-consistency)

<N 個の H₂ 超分子を考える>

最小基底関数系

$$|\Psi_{1_i \bar{1}_i}^{2_i \bar{2}_i}\rangle, \quad i=1, \dots, N \quad \text{2 電子励起 N 個}$$

係数を全て等しいとする : c

$$\text{また, } \langle \Psi_0 | H | \Psi_{1_i \bar{1}_i}^{2_i \bar{2}_i} \rangle = K_{12} \quad (5.56')$$

(行列要素は公式化されている)

(5.48a) より,

$$\sum_{\substack{c < d \\ t < u}} c^{tu} \langle \Psi_0 | H | \Psi_{cd}^{tu} \rangle = E_{corr} \quad (5.48a)$$

$$E_{corr} = \sum_{i=1}^N c_i \langle \Psi_0 | H | \Psi_{1_i \bar{1}_i}^{2_i \bar{2}_i} \rangle$$

式(5.56') より,

$${}^N E_{corr} = NcK_{12} \quad (5.56)$$

$$\langle \Psi_{1_i \bar{1}_i}^{2_i \bar{2}_i} | H | \Psi_{1_i \bar{1}_i 1_j \bar{1}_j}^{2_i \bar{2}_i 2_j \bar{2}_j} \rangle = \langle \Psi_0 | H | \Psi_{1_i \bar{1}_i}^{2_i \bar{2}_i} \rangle = K_{12}, i \neq j \text{ であり,}$$

4電子励起の係数を $c_{1_i \bar{1}_i}^{2_i \bar{2}_i} c_{1_j \bar{1}_j}^{2_j \bar{2}_j} = c^2$ とすると,

式(5.54)は,

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Psi_0 \rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} \langle \Psi_{ab}^{rs} | H - E_0 | \Psi_{cd}^{tu} \rangle c_{cd}^{tu} \\ + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} \langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Psi_{abcd}^{rstu} \rangle (c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu}) = \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} (\langle \Psi_0 | H | \Psi_{cd}^{tu} \rangle c_{cd}^{tu}) c_{ab}^{rs} \quad (5.54) \end{aligned}$$

$$\langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Psi_0 \rangle = K_{12}, \quad E_0 = 2\varepsilon_1 - J_{11}, \quad \langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Psi_{cd}^{tu} \rangle = 2\varepsilon_2 - 4J_{12} + J_{22} + 2K_{12}$$

$$\langle \Psi_{ab}^{rs} | H - E_0 | \Psi_{cd}^{tu} \rangle = 2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) + J_{11} + J_{22} - 4J_{12} + 2K_{12} = 2\Delta$$

したがって

$$K_{12} + 2\Delta c + (N-1)K_{12}c^2 = {}^N E_{corr} c = (NcK_{12})c \quad (5.57)$$

1つの2電子励起が混じる, 4電子励起が N-1 個

これを整理すると,

$$K_{12} + 2\Delta c - K_{12}c^2 = 0$$

よって,

$$c = \frac{\Delta - (\Delta^2 + K_{12}^2)^{\frac{1}{2}}}{K_{12}}$$

これを, 式(5.56) に代入すると,

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

1個の H_2 の正確な E_{corr} の N 倍になっている。

→ Size-consistent である。



全ての高い励起（6電子励起, 8電子励起・・・）の
係数が2電子励起の係数の積で表されるため。



高い計算精度を実現

摂動論のための準備

厳密な電子のシュレディンガー方程式は,

$$H|\Phi_0\rangle = \varepsilon_0|\Phi_0\rangle \quad (3.102)$$

Hartree-Fock ハミルトニアンは,

$$H_0 = \sum_{i=1}^N f(i) \quad (3.103)$$

Fock 演算子の和

正確なエネルギーの摂動展開は,

$$\varepsilon_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} \dots \quad (3.104)$$

無摂動 (0次) のエネルギーは,

$$E_0^{(0)} = \sum_a \varepsilon_a \quad (3.105)$$

ここで,

$$H_0|\Psi_0\rangle = E_0^{(0)}|\Psi_0\rangle \quad (3.106)$$

$$H = H_0 + V \quad (3.107)$$

とすると、摂動 V は、

$$\begin{aligned}
 V &= H - H_0 \\
 &= \sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij}^{-1} - \sum_{i=1}^N f(i) \\
 &= \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij}^{-1} - \sum_{i=1}^N v^{HF}(i)
 \end{aligned}
 \tag{3.108}$$

★これは正確な電子間相互作用と Hartree-Fock のクーロンポテンシャルおよび交換ポテンシャルの和との差。

Hartree-Fock エネルギーは、

$$\begin{aligned}
 E_0 &= \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | H_0 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle \\
 &= \sum_a \varepsilon_a + \langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle = E_0^{(0)} + E_0^{(1)}
 \end{aligned}
 \tag{3.109}$$

$\langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle$ は正確なエネルギーに対する展開式における 1 次のエネルギーとして定義されている。

多体摂動論

Perturbation Theory (PT)

Post-HF

- CI ★ 変分原理に従う
 ★ 正確なエネルギーの上限を与える
 ★ 完全 CI でない限り, size-consistent でない

- PT ★ 変分的でない
 ★ size-consistent である.

Rayleigh-Schrödinger(RS)摂動論

HFハミルトニアン 摂動項

$$H = H_0 + V$$

解きたい固有値問題は,

$$H|\Phi_i\rangle = (H_0 + V)|\Phi_i\rangle = \varepsilon_i|\Phi_i\rangle \quad (6.1)$$

H_0 の固有関数と固有値を H のそれに近づける.

記号の簡潔化

$$H_0|\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \rightarrow H_0|i\rangle = E_i^{(0)}|i\rangle$$

① 次数を示すパラメータ λ を導入

$$H = H_0 + \lambda V \quad (6.3)$$

λ についての Taylor 級数展開を行う。

● 正確な固有値を求める

$$\varepsilon_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (6.4a)$$

$E_i^{(n)}$ を n 次のエネルギーと呼ぶ

● 正確な固有関数を求める

$$|\Phi_i\rangle = |i\rangle + \lambda|\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots \quad (6.4b)$$

n 次の波動関数

② 0 次のエネルギーと行列要素 $\langle i|V|j\rangle$ で表す

(摂動 V を無摂動波動関数ではさむ)

$$\langle i|i\rangle = 1 \quad \text{規格化}$$

$$\langle i|\Phi_i\rangle = 1 \quad \text{中間規格化}$$

式(6.4b)に $\langle i |$ を掛けると,

$$\langle i | \Phi_i \rangle = \langle i | i \rangle + \lambda \langle i | \Psi_i^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle i | \Psi_i^{(2)} \rangle + \dots = 1 \quad (6.5)$$

λ の値について恒等的に成り立つとすると, λ^n の係数はゼロなので,

$$\langle i | \Psi_i^{(n)} \rangle = 0 \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (6.6)$$

式(6.4a), 式(6.4b)を式(6.1)に代入すると,

$$\begin{aligned} & (H_0 + \lambda V) \left(|i\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots \right) \\ &= \left(E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \right) \left(|i\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \dots \right) \end{aligned} \quad (6.6)$$

両辺の λ^n の係数を等しいとおくと,

$$H_0 |i\rangle = E_i^{(0)} |i\rangle \quad n=0 \quad (6.7a)$$

$$H_0 |\Psi_i^{(1)}\rangle + V |i\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)} |i\rangle \quad n=1 \quad (6.7b)$$

$$\begin{aligned} H_0 |\Psi_i^{(2)}\rangle + V |\Psi_i^{(1)}\rangle &= E_i^{(0)} |\Psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)} |i\rangle \\ & \quad n=2 \quad (6.7c) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_0 |\Psi_i^{(3)}\rangle + V |\Psi_i^{(2)}\rangle &= E_i^{(0)} |\Psi_i^{(3)}\rangle + E_i^{(1)} |\Psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(2)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(3)} |i\rangle \\ & \quad n=3 \quad (6.7d) \end{aligned}$$

$\langle i |$ を掛け、直交関係(6.6)を用いると、

$$E_i^{(0)} = \langle i | H_0 | i \rangle \quad (6.8a)$$

$$E_i^{(1)} = \langle i | V | i \rangle \quad (6.8b)$$

$$E_i^{(2)} = \langle i | V | \Psi_i^{(1)} \rangle \quad (6.8c)$$

$$E_i^{(3)} = \langle i | V | \Psi_i^{(2)} \rangle \quad (6.8d)$$

③ 式(6.7)の組を $|\Psi_i^{(n)}\rangle$ について解き、(6.8)を用い、 n 次のエネルギーを求める。

$|\Psi_i^{(1)}\rangle$ を H_0 の固有関数である完全系で展開する。

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_n c_n^{(1)} |n\rangle$$

これに、 $\langle n |$ を掛ける。 H_0 の固有関数は規格直交なので、

$$\langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle = c_n^{(1)}$$

式(6.6) $\langle i | \Psi_i^{(1)} \rangle = 0$ より、 $c_i^{(1)} = 0$

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_n' |n\rangle \langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle \quad (6.9)$$

プライムは、 $n=i$ の項を除くことを意味する。

式(6.8c)に式(6.9)を代入すると、

$$E_i^{(2)} = \langle i|V|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_n \langle i|V|n\rangle \langle n|\Psi_i^{(1)}\rangle$$

1 次の波動関数 $|\Psi_i^{(1)}\rangle$ を定める方程式(6.7b)を書き換えると、

$$(E_i^{(0)} - H_0)|\Psi_i^{(1)}\rangle = (V - E_i^{(1)})|i\rangle \quad (6.10)$$

式(6.10)に $\langle n|$ を掛け、0 次の波動関数が直交しているので、

$$(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})\langle n|\Psi_i^{(1)}\rangle = \langle n|V|i\rangle \quad (6.11)$$

式(6.11)を使うと、次のようになる。

$$E_i^{(2)} = \sum_n \frac{\langle i|V|n\rangle \langle n|V|i\rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} = \sum_n \frac{|\langle i|V|n\rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

2 次のエネルギーの表式

同様な仕方で、

$$E_i^{(3)} = \sum_{nm} \frac{\langle i|V|n\rangle \langle n|V|m\rangle \langle m|V|i\rangle}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)}) - (E_i^{(0)} - E_m^{(0)})} - E_i^{(1)} \sum_n \frac{|\langle i|V|n\rangle|^2}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})^2}$$

3 次のエネルギーの表式

相関エネルギーの摂動展開

N 電子系の Hartree-Fock エネルギーを摂動論の方法で改善する.

$$H = H_0 + V \quad (6.58)$$

H_0 は Hartree-Fock ハミルトニアン

$$H_0 = \sum_i f(i) = \sum_i [h(i) + v^{HF}(i)] \quad (6.59)$$

摂動は次のようになる.

$$V = \sum_{i<j} r_{ij}^{-1} - V^{HF} = \sum_{i<j} r_{ij}^{-1} - \sum_i v^{HF}(i) \quad (6.60)$$

(HF のクーロン相互作用+交換相互作用を除いたもの)

Møller-Plesset 摂動論

◎HF ハミルトニアン, HF 波動関数から出発する

◎MP n 法と呼ぶ. n は次数

Hartree-Fock 波動関数 $|\Psi_0\rangle$ は, H_0 の固有関数である.

$$H_0|\Psi_0\rangle = E_0^{(0)}|\Psi_0\rangle$$

その固有値は,

$$E_0^{(0)} = \sum_a \varepsilon_a$$

これが 0 次の摂動エネルギー

1 次のエネルギーは,

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= \langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle \\ &= \langle \Psi_0 | \sum_{i<j} r_{ij}^{-1} | \Psi_0 \rangle - \langle \Psi_0 | \sum_i v^{HF}(i) | \Psi_0 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle - \sum_a \langle a | v^{HF} | a \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle \end{aligned}$$

Hartree-Fock エネルギーは、0 次と 1 次のエネルギーの和

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_a \varepsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle$$

Hartree-Fock エネルギーに対する最初の補正は、
2 次で生じる。

2 次のエネルギーの表式

$$E_0^2 = \frac{1}{4} \sum_{abrs} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}$$

3 次のエネルギーの表式

$$E_0^3 = \frac{1}{8} \sum_{abcdrs} \frac{\langle ab || rs \rangle \langle cd || ab \rangle \langle rs || cd \rangle}{(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s)(\epsilon_c + \epsilon_d - \epsilon_r - \epsilon_s)}$$

$$+ \frac{1}{8} \sum_{abrstu} \frac{\langle ab || rs \rangle \langle rs || tu \rangle \langle tu || ab \rangle}{(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s)(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_t - \epsilon_u)}$$

$$+ \sum_{abcrst} \frac{\langle ab || rs \rangle \langle cs || tb \rangle \langle rt || ac \rangle}{(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s)(\epsilon_a + \epsilon_c - \epsilon_r - \epsilon_t)}$$

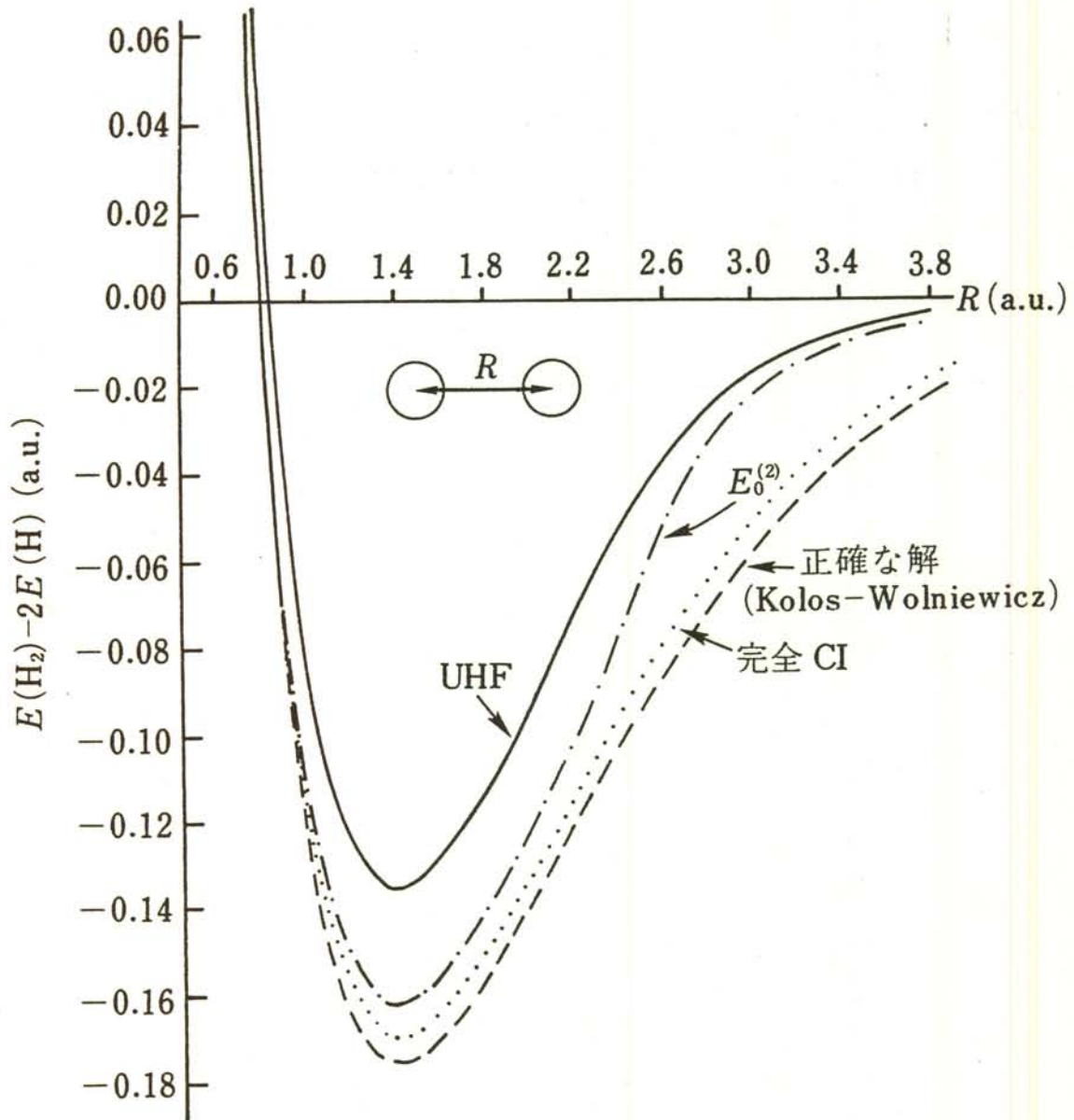


図 6.3 6-31G** を用いた H_2 のポテンシャルエネルギー曲線

表 2.11 *ab initio* 計算による H₂O の分子構造

基底関数	エネルギー /H	結合距離 /Å	結合角 /°	ω_1	振動数 ω_2 /cm ⁻¹	ω_3
SCF						
4-31G	-74.895492	0.966	109.4	3778	1683	3914
6-31G	-75.972623	0.964	109.8	3808	1677	3950
6-31G*	-75.998968	0.956	103.9	3959	1798	4064
6-31G**	-76.015308	0.949	104.6	4080	1753	4185
cc-pVDZ	-76.027389	0.946	104.5	4112	1775	4209
cc-pVTZ	-76.058329	0.941	106.0	4127	1753	4229
cc-pVQZ	-76.065664	0.940	106.2	4131	1751	4230
CASSCF						
4-31G	-74.951901	0.997	104.7	3356	1627	3500
6-31G	-75.028743	0.994	105.2	3385	1625	3533
6-31G*	-75.053453	0.981	101.1	3571	1740	3694
6-31G**	-76.067331	0.973	101.5	3698	1698	3815
cc-pVDZ	-76.079103	0.970	101.6	3738	1716	3848
cc-pVTZ	-76.109802	0.963	103.1	3769	1701	3883
cc-pVQZ	-76.117359	0.961	103.4	3779	1699	3892
CCSD(T)						
cc-pVDZ	-76.241305	0.966	101.9	3822	1690	3927
cc-pVTZ	-76.332217	0.959	103.6	3842	1668	3945
cc-pVQZ	-76.359798	0.958	104.1	3845	1659	3951
実測値		0.9572	104.5	3832	1649	3943
実測値		0.9578				

表 2.7 DZp 基底の H₂O の CI 計算とクラスター展開計算の比較

方法	Slater 行列 式の数	分子構造		
		r_e	完全 CI 計算との誤差/mH $1.5 \times r_e$	$2.0 \times r_e$
SCF	1	216.08 (0.0)	270.91 (0.0)	369.98 (0.0)
CISD	2349	12.9 (94.1)	30.4 (88.8)	75.6 (79.6)
CISDT	50187	10.6 (95.1)	23.5 (91.3)	60.3 (83.7)
CISDTQ	558823	0.40 (99.8)	1.55 (99.4)	6.29 (98.3)
CCSD	2349	4.12 (98.1)	10.2 (96.2)	21.4 (94.2)
CCSD(T)		0.72 (98.9)	2.09 (99.2)	4.63 (98.7)
CCSDT	50187	0.53 (99.8)	1.78 (99.3)	-2.47 (100.7)
CCSDTQ	558823	0.02 (99.99)	0.14 (99.95)	-0.02 (100.01)
完全 CI	27944852	0.0 (100.0)	0.0 (100.0)	0.0 (100.0)

()内の値は取り込まれた電子相関エネルギーを % で表わしたものだ。

(T)は摂動論で 3 電子励起 T を評価する方法。

C. W. Bauschlicher & P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.*, 85, 2779(1986)から引用。

表 2.12 *ab initio* 計算による HC≡CH の分子構造

基底関数	エネルギー /H	結合距離/Å		振動数 /cm ⁻¹					
		C—C	C—H	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	
TZ2p									
SCF	-76.84939	1.1797	1.0536	3671	2208	3556	785	855	
CISD	-77.15840	1.1934	1.0564	3590	2098	3462	635	787	
CCSD	-77.18397	1.2009	1.0610	3533	2039	3408	578	755	
CCSD(T)	-77.19920	1.2073	1.0618	3508	1991	3386	528	734	
TZ(2df, 2pd)									
SCF	-76.85264	1.1799	1.0542	3668	2210	3556	813	870	
CISD	-77.18963	1.1907	1.0559	3613	2131	3503	788	839	
CCSD	-77.21752	1.1980	1.0595	3560	2078	3453	752	813	
CCSD(T)	-77.23443	1.2042	1.0611	3536	2032	3434	716	794	
実測値		1.20257	1.06215	3495	2008	3415	624	747	

表2 CI法, SAC法によるC₂H₄の基底状態の計算

方法	変数の数	相関エネルギー	%
SD-CI	5,057	-0.27758	91.3
SDT-CI	109,473	-0.28448	93.6
SDTQ-CI	1,046,758	-0.30398	100.0
CCSD	5,057	-0.30116	99.1
SAC-A	5,057	-0.30102	99.0
SAC-B	5,057	-0.30122	99.1

a) SCF エネルギー; -78.05053 hartree からの相対値.

CI 計算; P. Saxe, D. J. Fox, H. F. Schaefer, N. C.

Handy, *J. Chem. Phys.*, **77**, 5584 (1982).

クラスター計算; 平尾公彦, 秦野甯世, *Chem. Phys.*

Lett., **100**, 519 (1983).

表 7.2 種々の方法による電子相関エネルギー (H_2O , 6-31G* 基底)

方法	全エネルギー (au)	相関エネルギー (au)
HF	-76.01050	0
MP2	-76.19663	-0.186
MP3	-76.20256	-0.192
MP4SDQ	-76.20527	-0.195
MP4SDTQ	-76.20705	-0.197
SDCI	-76.19808	-0.188
CCD	-76.20503	-0.195
ST4CCD	-76.20757	-0.197

表 7.4 構造最適化に及ぼす電子相関の影響 (6-31G* 基底関数)(l : Å, θ : 度)

分子	パラメータ	HF	MP2	MP3	MP4	CID	MP4/6-311G**	実験値
H_2	l (H-H)	0.730	0.738	0.742	0.744	0.746	0.742	0.742
LiH	l (Li-H)	1.636	1.640	1.643	1.648	1.649	1.597	1.596
CH_4	l (C-H)	1.084	1.090	1.091	1.094	1.091	1.094	1.092
NH_3	l (N-H)	1.002	1.017	1.017	1.021	1.016	1.017	1.012
	θ (H-N-H)	107.2	106.3	106.2	105.8	106.3	105.6	106.7
H_2O	l (O-H)	0.947	0.969	0.967	0.970	0.966	0.959	0.958
	θ (H-O-H)	105.5	104.0	104.3	103.9	104.3	102.4	104.5
HF	l (H-F)	0.911	0.934	0.932	0.935	0.931	0.913	0.917

表 5.3 平衡核配置における H₂O の相関エネルギー (a.u.) : 4 章で述べた 39-STO 基底による

	E_{corr}
SDCI ^a	-0.2756
IEPA ^a	-0.3274
L-CCA ^b	-0.2908
CCA ^b	-0.2862
完全 CI (推定値)	-0.298 ± 0.003
正確な値	-0.37

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

^b R. J. Bartlett, I. Shavitt, and G. D. Purvis, *J. Chem. Phys.* **71** : 281 (1979).

表 5.4 H₂O の平衡核配置と力の定数 : 4 章に述べた 39-STO 基底による

	SCF ^a	SDCI ^a	L-CCA ^b	CCA ^b	実験値
R_e (a. u.)	1.776	1.800	1.810	1.806	1.809
θ_e	106.1°	104.9°	104.6°	104.7°	104.5°
f_{RR}	9.79	8.88	8.51	8.67	8.45
$f_{\theta\theta}$	0.88	0.81	0.80	0.80	0.76

^a B. J. Rosenberg, W. C. Ermler, and I. Shavitt, *J. Chem. Phys.* **65** : 4072 (1976).

^b R. J. Bartlett, I. Shavitt, and G. D. Purvis, *J. Chem. Phys.* **71** : 281 (1979).

これらの文献には、もっとたくさんの力の定数が与えられている。

表 6.8 39-STO を用いた H_2O の相関エネルギー
(a. u.) : 核配置は実験値による

	E_{corr}
$E_0^{(2)a}$	-0.2818
$E_0^{(2)} + E_0^{(3)a}$	-0.2850
SDCI ^b	-0.2756
IEPA ^b	-0.3274
L-CCA ^a	-0.2908
CCA ^a	-0.2862
完全 CI の推定値	-0.298 ± 0.003
正確な値	-0.37

^a R. J. Bartlett, I. Shavitt, and G. D. Purvis, *J. Chem. Phys.* **71** : 281 (1979).

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

表 6.9 H_2O の平衡核配置といくつかの力の定数 : 39-STO 基底を用いた計算

	R_e (a. u.)	θ_e	f_{RR}^b	$f_{\theta\theta}^b$
SCF ^a	1.776	106.1	9.79	0.88
$E_0^{(2)}$	1.811	104.4	8.55	0.78
$E_0^{(2)} + E_0^{(3)}$	1.803	104.8	8.80	0.81
SDCI ^a	1.800	104.9	8.88	0.81
L-CCA	1.810	104.6	8.51	0.80
CCA	1.806	104.7	8.67	0.80
実験値	1.809	104.5	8.45	0.76

^a B. J. Rosenberg, W. C. Ermler, and I. Shavitt, *J. Chem. Phys.* **65** : 4072 (1976). 他の結果は R. J. Bartlett, I. Shavitt, and G. D. Purvis, *J. Chem. Phys.* **71** : 281 (1979) を見よ. これらの文献には, このほかに数多くの力の定数が与えられている.

^b 力の定数の単位は 10^5 dyn/cm, 角度はラジアン.

表 6.3 H₂ の $R = 1.4$ における相関エネルギー (a. u.)

基底関数系	$E_0^{(2)}$	完全 CI に対する %	$E_0^{(2)} + E_0^{(3)}$	完全 CI に対する %	完全 CI
STO-3G	-0.0132	64	-0.0180	87	-0.0206
4-31G	-0.0174	70	-0.0226	91	-0.0249
6-31G**	-0.0263	78	-0.0319	94	-0.0339
(10s, 5p, 1d) ^a	-0.0321	81	-0.0376	95	-0.0397
正確な値 ^b			-0.0409		

^a $E_0^{(2)}$ については J. M. Schulman and D. N. Kaufman, *J. Chem. Phys.* **53** : 477 (1970), $E_0^{(3)}$ については U. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **62** : 4634 (1975), 完全 CI については C. E. Dykstra (未発表).

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

表 6.4 H₂ の平衡結合長 (a. u.)

基底関数系	SCF	$E_0^{(2)}$	完全 CI
STO-3G	1.346	1.368	1.389
4-31G	1.380	1.394	1.410
6-31G**	1.385	1.387	1.396
正確な値 ^a		1.401	

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

表 6.5 10 電子系の平衡結合長 (a. u.)

	STO-3G	4-31G	6-31G*	6-31G**	実験値
CH ₄					
SCF	2.047	2.043	2.048	2.048	2.050
E ₀ ⁽²⁾	2.077	2.065	2.060	2.048	
NH ₃					
SCF	1.952	1.873	1.897	1.897	1.913
E ₀ ⁽²⁾	1.997	1.907	1.922	1.912	
H ₂ O					
SCF	1.871	1.797	1.791	1.782	1.809
E ₀ ⁽²⁾	1.916	1.842	1.831	1.816	
FH					
SCF	1.812	1.742	1.722	1.703	1.733
E ₀ ⁽²⁾	1.842	1.790	1.765	1.740	

表 6.6 NH₃ と H₂O の平衡結合角

	STO-3G	4-31G	6-31G*	6-31G**	実験値
NH ₃					
SCF	104.2	115.8	107.5	107.6	106.7
$E_0^{(2)}$	100.9	113.9	106.3	106.1	
H ₂ O					
SCF	100.0	111.2	105.5	106.0	104.5
$E_0^{(2)}$	97.2	108.8	104.0	103.9	

表 6.7 N₂ と CO の平衡結合長 (a. u.)

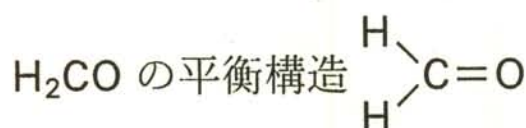
基底関数系	N ₂			CO		
	SCF	$E_0^{(2)}$	$E_0^{(2)} + E_0^{(3)}$	SCF	$E_0^{(2)}$	$E_0^{(2)} + E_0^{(3)}$
STO-3G	2.143	2.322	2.222	2.166	2.264	2.216
4-31G	2.050	2.171	2.098	2.132	2.216	2.169
6-31G*	2.039	2.133	2.109	2.105	2.175	2.145
実験値			2.074			2.132

表 7.15 $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{H}^+(\text{NH}_3)_2$ 反応のエンタルピー変化の理論計算

方法	$E_T(\text{NH}_3)$ (au)	$E_T(\text{NH}_4^+)$ (au)	$E_T(\text{H}^+(\text{NH}_3)_2)$ (au)	ΔH (kcal/mol)
SHF/6-31G*	-56.18436	-56.53077	-112.75700	-24.8
3HF/6-311G**	-56.20975	-56.55778	-112.80677	-23.1
3HF/6-311++G(d,p)	-56.21396	-56.55819	-112.80783	-20.9
6MP2/6-31G*	-56.35738	-56.70358	-113.11083	-29.8
6MP2/6-311G**	-56.40875	-56.75502	-113.21256	-29.1
MP2/6-311++G(d,p)	-56.41546	-56.75562	-113.21497	-26.0
MP4SDQ/6-311G**	-56.42302	-56.77125	-113.24077	-27.7
MP4SDQ/6-311++G(d,p)	-56.42913	-56.77186	-113.24309	-24.9
実験値				-24.8

表 2.13 H₂CO の平衡構造

計算方法	C—O	C—H	<HCH
DZp			
SCF	1.189	1.094	116.2
MCSCF	1.224	1.122	118.9
CISD	1.210	1.099	116.3
CCSD	1.219	1.103	116.4
TZ2p			
SCF	1.178	1.091	116.2
MCSCF	1.213	1.118	—
CISD	1.195	1.093	116.4
CCSD	1.204	1.098	116.6
実測値	1.203±0.003	1.099±0.009	116.5±1.2

表 2.14 H₂CO → H₂ + CO 解離反応の遷移状態の構造

計算方法	C—O	C—H _a	C—H _b	H _a —H _b	<OCH _b
DZp					
SCF	1.151	1.102	1.583	1.208	112.5
CISD	1.178	1.096	1.570	1.210	110.9
CCSD	1.188	1.094	1.595	1.250	110.2
MCSCF	1.190	1.100	1.718	1.371	110.9
MRSDCI	1.183	1.096	1.637	1.301	110.2
TZ2p					
SCF	1.130	1.099	1.663	1.267	114.3
CISD	1.153	1.094	1.635	1.263	112.2
CCSD	1.163	1.093	1.661	1.307	111.3

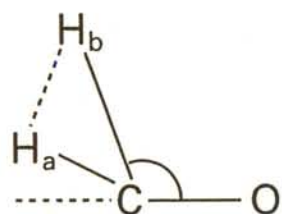
H₂CO → H₂ + CO 解離反応の遷移状態構造

表 2.15 $\text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$ 反応の活性化エネルギー計算の推移

年	研究者	波動関数	基底関数	活性化 エネルギー /kcal mol ⁻¹
1974	Jaffe, Heys, 諸熊	SCF	4-31G	99.2 ^a
1976	Jaffe, 諸熊	MCSCF	4-31G	104.2 ^a
1979	Goddard, Schaefer	SCF	DZp	96.7
		CISD	DZp	86.7
1981	Frish, Krishnan, Pople	MP4(SDQ)	TZp	83.3
		MP4(SDTQ)	TZp	79.6
1982	Goddard, Yama- guchi, Schaefer	SCF	DZp	100.2
		CISD	DZp	88.9
1983	Dupuis, Lester, Lengsfeld, Liu	CASSCF/(6, 6) +CI	TZp	80.9
1984	Frish, Binkley, Schaefer	MP4(SDQ)	TZ3p	89.56
		MP4(SDTQ)	TZ3p	85.94
1989	Scuseria, Schaefer	SCF	TZ2p	96.0
		CISD	TZ2p	89.5
		CCSD	TZ2p	85.0
		CCSD-T	TZ2p	81.4
1996	中野, 中山, 平尾, Dupuis	MRMP/(12, 10)	cc-pVQZ	80.8
		MRMP/(10, 10)	cc-pVQZ	79.2
		MRMP/(12, 11)	cc-pVQZ	79.1
実測値				79.2±0.8

a) ゼロ点振動による補正なし.