摂動論とは

- 変分法(CI法)とは異なる近似解を得る方法

$\hat{H}\Psi_i = E_i \Psi_i$　これの解 Ψ が知りたいけどわからないとき

$\hat{H}_0 \Psi_i^{(0)} = E_i \Psi_i^{(0)}$　でもこっちの解 $\Psi_i^{(0)}$ は完全にわかっている

$\hat{H}$ と $\hat{H}_0$ が割と　　ときに使える理論が摂動論。

Ψ_i を $\left\{ \quad \right\}$ で展開して表現するが、

展開係数は　　計算なしで求まる。

摂動論とは

- 変分法(CI法)とは異なる近似解を得る方法

$$\hat{H}\Psi_i = E_i \Psi_i$$ ⇐ これの解 Ψ が知りたいけどわからないとき

$$\hat{H}_0\Psi_i^{(0)} = E_i \Psi_i^{(0)}$$ ⇐ でもこっちの解 $\Psi_i^{(0)}$ は完全にわかっている

$\hat{H}$ と $\hat{H}_0$ が割と近いときに使える理論が摂動論。

Ψ_i を $\left\{\Psi_k^{(0)}\right\}$ で展開して表現するが、
展開係数は反復計算なしで求まる。

摂動論

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V}$$ とする。λ は任意の値をとるパラメータ。

ほんとはλ=1しか興味ないが
トリックを使いたいのでこうする。

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \cdots$$

0次エネルギー　1次エネルギー　2次エネルギー
0次波動関数　1次波動関数　2次波動関数　と呼ぶ。

$$\Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \lambda\Psi_i^{(1)} + \lambda^2\Psi_i^{(2)} + \cdots$$

ハミルトニアンが少し変化したのだから、
エネルギーも波動関数も変化する。
しかもλの値に依存して変化しないとおかしい。
λに対して$\boxed{}$展開で表現しておこう。

摂動論

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$$ とする。λ は任意の値をとるパラメータ。

ほんとはλ=1しか興味ないが
トリックを使いたいのでこうする。

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \cdots$$

0次エネルギー　1次エネルギー　2次エネルギー
0次波動関数　1次波動関数　2次波動関数
と呼ぶ。

$$\Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \cdots$$

ハミルトニアンが少し変化したのだから、
エネルギーも波動関数も変化する。
しかもλの値に依存して変化しないとおかしい。
λに対してテーラー展開で表現しておこう。

摂動論

$$\hat{H}\Psi_i = E_i \Psi_i$$ に全部代入。

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda \widehat{V}\right)\left(\Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \cdots\right)$$
$$= \left(E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \cdots\right)\left(\Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \cdots\right)$$

見方を変えると、この式はλを変数とした多項式である。
λにどんな値を代入しても、この式は成立しないといけない。

λの各次数の係数が $\boxed{\quad\quad}$ にならないといけない。

摂動論

$$\hat{H}\Psi_i = E_i \Psi_i$$ に全部代入。

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda\widehat{V}\right)\left(\Psi_i^{(0)} + \lambda\Psi_i^{(1)} + \lambda^2\Psi_i^{(2)} + \cdots\right)$$
$$= \left(E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \cdots\right)\left(\Psi_i^{(0)} + \lambda\Psi_i^{(1)} + \lambda^2\Psi_i^{(2)} + \cdots\right)$$

見方を変えると、この式はλを変数とした多項式である。
λにどんな値を代入しても、この式は成立しないといけない。

λの各次数の係数がすべて0にならないといけない。

摂動論

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda\widehat{V}\right)\left(\Psi_i^{(0)} + \lambda\Psi_i^{(1)} + \lambda^2\Psi_i^{(2)} + \cdots\right)$$

$$= \left(E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \cdots\right)\left(\Psi_i^{(0)} + \lambda\Psi_i^{(1)} + \lambda^2\Psi_i^{(2)} + \cdots\right)$$

λの0次の項 $\left(\boxed{\qquad\qquad}\right) = 0$

λの1次の項 $\lambda\left(\boxed{\qquad\qquad\qquad\qquad}\right) = 0$

λの2次の項 $\lambda^2\left(\boxed{\qquad\qquad\qquad\qquad}\right) = 0$

摂動論

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda \widehat{V}\right)\left(\Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \cdots\right)$$

$$= \left(E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \cdots\right)\left(\Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \cdots\right)$$

λの0次の項 $\left(\hat{H}_0 \Psi_i^{(0)} - E_i^{(0)} \Psi_i^{(0)}\right) = 0$

λの1次の項 $\lambda\left(\hat{H}_0 \Psi_i^{(1)} + \widehat{V} \Psi_i^{(0)} - E_i^{(0)} \Psi_i^{(1)} - E_i^{(1)} \Psi_i^{(0)}\right) = 0$

λの2次の項

$$\lambda^2\left(\widehat{V} \Psi_i^{(1)} + \hat{H}_0 \Psi_i^{(2)} - E_i^{(0)} \Psi_i^{(2)} - E_i^{(1)} \Psi_i^{(1)} - E_i^{(2)} \Psi_i^{(0)}\right) = 0$$

摂動論(波動関数)

$\left\{\Psi_k^{(0)}\right\}$ は0次ハミルトニアンの　　状態であり

　　　の組が　　個あって　　系を張っているので、

1次、2次・・・の波動関数は

0次の解の　　結合で記述できる。

$$\Psi_i^{(1)} = \sum_{k \neq i} c_{ik}^{(1)} \Psi_k^{(0)} \qquad \Psi_i^{(2)} = \sum_{k \neq i} c_{ik}^{(2)} \Psi_k^{(0)} \quad \cdots$$

話すとややこしいので省くが、同じ状態の解はここには含めない。（0次波動関数に含まれる）

摂動論(波動関数)

$\left\{\Psi_k^{(0)}\right\}$ は0次ハミルトニアンの固有状態であり

規格直交の組が無限個あって完全系を張っているので、

1次、2次･･･の波動関数は

0次の解の線形結合で記述できる。

$$\Psi_i^{(1)} = \sum_{k \neq i} c_{ik}^{(1)} \Psi_k^{(0)} \qquad \Psi_i^{(2)} = \sum_{k \neq i} c_{ik}^{(2)} \Psi_k^{(0)} \qquad \cdots$$

話すとややこしいので省くが、同じ状態の解はここには含めない。（0次波動関数に含まれる）

摂動論(1次の項)

λの1次の項 $\lambda\left(\hat{H}_0\Psi_i^{(1)}+\hat{V}\Psi_i^{(0)}-E_i^{(0)}\Psi_i^{(1)}-E_i^{(1)}\Psi_i^{(0)}\right)=0$

より $\left(\boxed{\qquad\qquad}\right)\Psi_i^{(0)}+\left(\boxed{\qquad\qquad}\right)\Psi_i^{(1)}=0$

$\Psi_i^{(1)}=\sum_{k\neq i}c_{ik}^{(1)}\Psi_k^{(0)}$ を代入すると

$$\left(\boxed{\qquad\qquad}\right)\Psi_i^{(0)}+\left(\boxed{\qquad\qquad}\right)\sum_{k\neq i}c_{ik}^{(1)}\Psi_k^{(0)}=0$$

左から $\Psi_i^{(0)*}$ をかけて積分すると

$$\left\langle\Psi_i^{(0)}\middle|\left(\boxed{\qquad\qquad}\right)\middle|\Psi_i^{(0)}\right\rangle+\sum_{k\neq i}c_{ik}^{(1)}\left\langle\Psi_i^{(0)}\middle|\left(\boxed{\qquad\qquad}\right)\middle|\Psi_k^{(0)}\right\rangle=0$$

摂動論(1次の項)

λの1次の項 $\lambda\left(\hat{H}_0\Psi_i^{(1)}+\hat{V}\Psi_i^{(0)}-E_i^{(0)}\Psi_i^{(1)}-E_i^{(1)}\Psi_i^{(0)}\right)=0$

より $\left(\hat{V}-E_i^{(1)}\right)\Psi_i^{(0)}+\left(\hat{H}_0-E_i^{(0)}\right)\Psi_i^{(1)}=0$

$\Psi_i^{(1)}=\sum_{k\neq i}c_{ik}^{(1)}\Psi_k^{(0)}$ を代入すると

$$\left(\hat{V}-E_i^{(1)}\right)\Psi_i^{(0)}+\left(\hat{H}_0-E_i^{(0)}\right)\sum_{k\neq i}c_{ik}^{(1)}\Psi_k^{(0)}=0$$

左から $\Psi_i^{(0)*}$ をかけて積分すると

$$\left\langle\Psi_i^{(0)}\middle|\left(\hat{V}-E_i^{(1)}\right)\middle|\Psi_i^{(0)}\right\rangle+\sum_{k\neq i}c_{ik}^{(1)}\left\langle\Psi_i^{(0)}\middle|\left(\hat{H}_0-E_i^{(0)}\right)\middle|\Psi_k^{(0)}\right\rangle=0$$

摂動論(1次の項)

$$\left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \left(\widehat{V} - E_i^{(1)} \right) \middle| \Psi_i^{(0)} \right\rangle + \sum_{k \neq i} c_{ik}^{(1)} \left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \left(\hat{H}_0 - E_i^{(0)} \right) \middle| \Psi_k^{(0)} \right\rangle = 0$$

$$\left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \Psi_k^{(0)} \right\rangle = \delta_{ik}$$

(規格直交条件)

$$\hat{H}_0 \left| \Psi_k^{(0)} \right\rangle = E_k^{(0)} \left| \Psi_k^{(0)} \right\rangle$$

(0次波動関数は
0次ハミルトニアンの固有状態)

を用いると

$$E_i^{(1)} = \boxed{}$$

摂動論(1次の項)

$$\left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \left(\hat{V} - E_i^{(1)} \right) \middle| \Psi_i^{(0)} \right\rangle + \sum_{k \neq i} c_{ik}^{(1)} \left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \left(\hat{H}_0 - E_i^{(0)} \right) \middle| \Psi_k^{(0)} \right\rangle = 0$$

$$\left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \Psi_k^{(0)} \right\rangle = \delta_{ik}$$

(規格直交条件)

$$\hat{H}_0 \left| \Psi_k^{(0)} \right\rangle = E_k^{(0)} \left| \Psi_k^{(0)} \right\rangle$$

(0次波動関数は
0次ハミルトニアンの固有状態)

を用いると

$$E_i^{(1)} = \left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| \Psi_i^{(0)} \right\rangle$$

摂動論(1次の波動関数)

λの1次の項 $\lambda\left(\hat{H}_0\Psi_i^{(1)}+\hat{V}\Psi_i^{(0)}-E_i^{(0)}\Psi_i^{(1)}-E_i^{(1)}\Psi_i^{(0)}\right)=0$

より $\left(\hat{V}-E_i^{(1)}\right)\Psi_i^{(0)}+\left(\hat{H}_0-E_i^{(0)}\right)\Psi_i^{(1)}=0$

$\Psi_i^{(1)}=\sum_{k\neq i}c_{ik}^{(1)}\Psi_k^{(0)}$ を代入すると

$$\left(\hat{V}-E_i^{(1)}\right)\Psi_i^{(0)}+\left(\hat{H}_0-E_i^{(0)}\right)\sum_{k\neq i}c_{ik}^{(1)}\Psi_k^{(0)}=0$$

左から$\Psi_j^{(0)*}$ $(j\neq i)$ をかけて積分すると

$$\left\langle \boxed{} \middle| \left(\hat{V}-E_i^{(1)}\right) \middle| \Psi_i^{(0)}\right\rangle+\sum_{k\neq i}c_{ik}^{(1)}\left\langle \boxed{} \middle| \left(\hat{H}_0-E_i^{(0)}\right) \middle| \Psi_k^{(0)}\right\rangle=0$$

摂動論(1次の波動関数)

λの1次の項 $\lambda\left(\hat{H}_0\Psi_i^{(1)}+\hat{V}\Psi_i^{(0)}-E_i^{(0)}\Psi_i^{(1)}-E_i^{(1)}\Psi_i^{(0)}\right)=0$

より $\left(\hat{V}-E_i^{(1)}\right)\Psi_i^{(0)}+\left(\hat{H}_0-E_i^{(0)}\right)\Psi_i^{(1)}=0$

$\Psi_i^{(1)}=\sum_{k\neq i}c_{ik}^{(1)}\Psi_k^{(0)}$ を代入すると

$$\left(\hat{V}-E_i^{(1)}\right)\Psi_i^{(0)}+\left(\hat{H}_0-E_i^{(0)}\right)\sum_{k\neq i}c_{ik}^{(1)}\Psi_k^{(0)}=0$$

左から$\Psi_j^{(0)*}$ $(j\neq i)$ をかけて積分すると

$$\left\langle\Psi_j^{(0)}\middle|\left(\hat{V}-E_i^{(1)}\right)\middle|\Psi_i^{(0)}\right\rangle+\sum_{k\neq i}c_{ik}^{(1)}\left\langle\Psi_j^{(0)}\middle|\left(\hat{H}_0-E_i^{(0)}\right)\middle|\Psi_k^{(0)}\right\rangle=0$$

摂動論(1次の波動関数)

$$\left\langle \Psi_j^{(0)} \middle| \left(\widehat{V} - E_i^{(1)} \right) \middle| \Psi_i^{(0)} \right\rangle + \sum_{k \neq i} c_{ik}^{(1)} \left\langle \Psi_j^{(0)} \middle| \left(\hat{H}_0 - E_i^{(0)} \right) \middle| \Psi_k^{(0)} \right\rangle = 0$$

$$\left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \Psi_k^{(0)} \right\rangle = \delta_{ik}$$

(規格直交条件)

$$\hat{H}_0 \left| \Psi_k^{(0)} \right\rangle = E_k^{(0)} \left| \Psi_k^{(0)} \right\rangle$$

(0次波動関数は
0次ハミルトニアンの固有状態)

を用いると

$$c_{ij}^{(1)} = \boxed{}$$

摂動論(1次の波動関数)

$$\left\langle \Psi_j^{(0)} \middle| \left(\widehat{V} - E_i^{(1)}\right) \middle| \Psi_i^{(0)} \right\rangle + \sum_{k \neq i} c_{ik}^{(1)} \left\langle \Psi_j^{(0)} \middle| \left(\hat{H}_0 - E_i^{(0)}\right) \middle| \Psi_k^{(0)} \right\rangle = 0$$

$$\left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \Psi_k^{(0)} \right\rangle = \delta_{ik}$$

(規格直交条件)

$$\hat{H}_0 \left| \Psi_k^{(0)} \right\rangle = E_k^{(0)} \left| \Psi_k^{(0)} \right\rangle$$

(0次波動関数は
0次ハミルトニアンの固有状態)

を用いると

$$c_{ij}^{(1)} = -\frac{\left\langle \Psi_j^{(0)} \middle| \widehat{V} \middle| \Psi_i^{(0)} \right\rangle}{E_j^{(0)} - E_i^{(0)}}$$

摂動論(2次の項)

λの2次の項

$$= 0$$

より $\Psi_i^{(0)} + \Psi_i^{(1)} + \Psi_i^{(2)} = 0$

$\Psi_i^{(1)} = \sum_{k \neq i} c_{ik}^{(1)} \Psi_k^{(0)}$, $\Psi_i^{(2)} = \sum_{k \neq i} c_{ik}^{(2)} \Psi_k^{(0)}$ を代入すると

$$= 0$$

左から $\Psi_i^{(0)*}$ をかけて積分すると

摂動論(2次の項)

λの2次の項

$$\lambda^2\left(\hat{V}\Psi_i^{(1)}+\hat{H}_0\Psi_i^{(2)}-E_i^{(0)}\Psi_i^{(2)}-E_i^{(1)}\Psi_i^{(1)}-E_i^{(2)}\Psi_i^{(0)}\right)=0$$

より $$-E_i^{(2)}\Psi_i^{(0)}+\left(\hat{V}-E_i^{(1)}\right)\Psi_i^{(1)}+\left(\hat{H}_0-E_i^{(0)}\right)\Psi_i^{(2)}=0$$

$\Psi_i^{(1)}=\sum_{k\neq i}c_{ik}^{(1)}\Psi_k^{(0)}$，$\Psi_i^{(2)}=\sum_{k\neq i}c_{ik}^{(2)}\Psi_k^{(0)}$ を代入すると

$$\left(\hat{V}-E_i^{(1)}\right)\sum_{k\neq i}c_{ik}^{(1)}\Psi_k^{(0)}+\left(\hat{H}_0-E_i^{(0)}\right)\sum_{k\neq i}c_{ik}^{(2)}\Psi_k^{(0)}-E_i^{(2)}\Psi_i^{(0)}=0$$

左から $\Psi_i^{(0)*}$ をかけて積分すると

$$\sum_{k\neq i}c_{ik}^{(1)}\left\langle\Psi_i^{(0)}\middle|\left(\hat{V}-E_i^{(1)}\right)\middle|\Psi_k^{(0)}\right\rangle+\sum_{k\neq i}c_{ik}^{(2)}\left\langle\Psi_i^{(0)}\middle|\left(\hat{H}_0-E_i^{(0)}\right)\middle|\Psi_k^{(0)}\right\rangle-E_i^{(2)}\left\langle\Psi_i^{(0)}\middle|\Psi_i^{(0)}\right\rangle=0$$

摂動論(2次の項)

$$\sum_{k\neq i} c_{ik}^{(1)} \left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \left(\widehat{V} - E_i^{(1)}\right) \middle| \Psi_k^{(0)} \right\rangle + \sum_{k\neq i} c_{ik}^{(2)} \left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \left(\hat{H}_0\right) \middle| \Psi_k^{(0)} \right\rangle - E_i^{(2)} \left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \Psi_i^{(0)} \right\rangle = 0$$

$$\left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \Psi_k^{(0)} \right\rangle = \delta_{ik}$$

(規格直交条件)

$$\hat{H}_0 \left| \Psi_k^{(0)} \right\rangle = E_k^{(0)} \left| \Psi_k^{(0)} \right\rangle$$

0次波動関数は
0次ハミルトニアンの固有状態

を用いると

$$E_i^{(2)} = \boxed{}$$

摂動論(2次の項)

$$\sum_{k\neq i} c_{ik}^{(1)} \left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \left(\widehat{V} - E_i^{(1)}\right) \middle| \Psi_k^{(0)} \right\rangle + \sum_{k\neq i} c_{ik}^{(2)} \left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \left(\hat{H}_0\right) \middle| \Psi_k^{(0)} \right\rangle - E_i^{(2)} \left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \Psi_i^{(0)} \right\rangle = 0$$

$$\left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \Psi_k^{(0)} \right\rangle = \delta_{ik}$$

(規格直交条件)

$$\hat{H}_0 \left| \Psi_k^{(0)} \right\rangle = E_k^{(0)} \left| \Psi_k^{(0)} \right\rangle$$

(0次波動関数は
0次ハミルトニアンの固有状態)

を用いると

$$E_i^{(2)} = \sum_{k\neq i} c_{ik}^{(1)} \left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \widehat{V} \middle| \Psi_k^{(0)} \right\rangle$$

摂動論(2次の項)

$$E_i^{(2)} = \sum_{k \neq i} c_{ik}^{(1)} \left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| \Psi_k^{(0)} \right\rangle$$

と

$$c_{ij}^{(1)} = -\frac{\left\langle \Psi_j^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| \Psi_i^{(0)} \right\rangle}{E_j^{(0)} - E_i^{(0)}}$$

より

$$E_i^{(2)} =$$

摂動論(2次の項)

$$E_i^{(2)} = \sum_{k \neq i} c_{ik}^{(1)} \left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| \Psi_k^{(0)} \right\rangle$$

と

$$c_{ij}^{(1)} = -\frac{\left\langle \Psi_j^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| \Psi_i^{(0)} \right\rangle}{E_j^{(0)} - E_i^{(0)}}$$

より

$$E_i^{(2)} = \sum_{k \neq i} -\frac{\left\langle \Psi_k^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| \Psi_i^{(0)} \right\rangle \left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| \Psi_k^{(0)} \right\rangle}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}}$$

摂動論(2次の項)

$$\left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \widehat{V} \middle| \Psi_k^{(0)} \right\rangle = \left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \hat{H} - \boxed{\quad} \middle| \Psi_k^{(0)} \right\rangle$$

$$= \left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \hat{H} \middle| \Psi_k^{(0)} \right\rangle - \boxed{\qquad\qquad}$$

$$= \boxed{\qquad\qquad}$$

$$E_i^{(2)} = \sum_{k \neq i} \frac{\boxed{\qquad\qquad\qquad}}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}}$$

0次の波動関数の解に対する
ハミルトニアン行列要素がわかれば
2次摂動エネルギーは求めることができる。

摂動論(2次の項)

$$\left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| \Psi_k^{(0)} \right\rangle = \left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \hat{H} - \hat{H}_0 \middle| \Psi_k^{(0)} \right\rangle$$

$$= \left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \hat{H} \middle| \Psi_k^{(0)} \right\rangle - E_k^{(0)} \left\langle \Psi_i^{(0)} \middle|\middle| \Psi_k^{(0)} \right\rangle$$

$$= \left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \hat{H} \middle| \Psi_k^{(0)} \right\rangle$$

$$E_i^{(2)} = \sum_{k \neq i} - \frac{\left\langle \Psi_k^{(0)} \middle| \hat{H} \middle| \Psi_i^{(0)} \right\rangle \left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \hat{H} \middle| \Psi_k^{(0)} \right\rangle}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}}$$

0次の波動関数の解に対する
ハミルトニアン行列要素がわかれば
2次摂動エネルギーは求めることができる。

MP2法とフォック演算子

0次のハミルトニアンをフォック演算子の和で定義

$$\hat{H}_0 \equiv \sum_{i=1}^{N_e} \hat{f}(r_i)$$

$$\hat{f}\psi_i = \varepsilon_i \psi_i$$

HFの分子軌道は
フォック演算子の固有関数

1電子項　2電子項

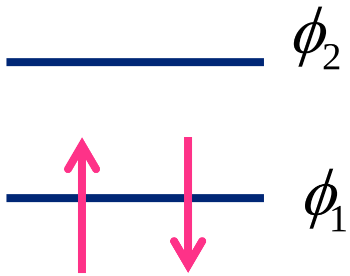
フォック演算子 $$\hat{f}(r_i) \equiv \hat{h}(r_i) + \sum_{j}^{N_e} \left(\hat{J}_j - \hat{K}_j \right)$$

クーロン演算子 $$\hat{J}_j \psi_i(r) \equiv \int \psi_j^*(\tau_2) \psi_j(\tau_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\tau_1) d\tau_2$$

交換演算子 $$\hat{K}_j \psi_i(r) \equiv \int \psi_j^*(\tau_2) \psi_i(\tau_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\tau_1) d\tau_2$$

2電子2軌道系のフォック演算子

空間軌道は2種類、スピン軌道は4種類ある



占有軌道

$$\psi_1(\boldsymbol{\tau}) = \phi_1(\mathbf{r})\alpha(\omega) \qquad \psi_2(\boldsymbol{\tau}) = \phi_1(\mathbf{r})\beta(\omega)$$

$$\psi_3(\boldsymbol{\tau}) = \phi_2(\mathbf{r})\alpha(\omega) \qquad \psi_4(\boldsymbol{\tau}) = \phi_2(\mathbf{r})\beta(\omega)$$

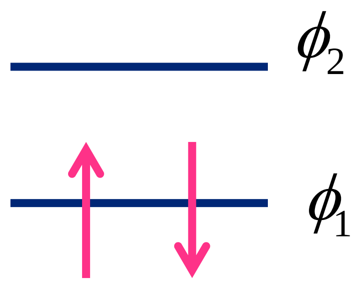
2電子2軌道の2電子演算子

総和は占有軌道でとる

クーロン演算子 $\sum_{j}^{2} \hat{J}_j \psi_i(\tau_1) \equiv$

交換演算子 $\sum_{j}^{2} \hat{K}_j \psi_i(\tau_1) \equiv$

2電子2軌道系のフォック演算子



空間軌道は2種類、スピン軌道は4種類ある

$\psi_1(\boldsymbol{\tau}) = \phi_1(\mathbf{r})\alpha(\omega)$ $\quad\psi_2(\boldsymbol{\tau}) = \phi_1(\mathbf{r})\beta(\omega)$ 占有軌道

$\psi_3(\boldsymbol{\tau}) = \phi_2(\mathbf{r})\alpha(\omega)$ $\quad\psi_4(\boldsymbol{\tau}) = \phi_2(\mathbf{r})\beta(\omega)$

2電子2軌道の2電子演算子

総和は占有軌道でとる

クーロン演算子

$$\sum_j^2 \hat{J}_j \psi_i(\tau_1) \equiv \int \psi_1^*(\tau_2)\psi_1(\tau_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_i(\tau_1)\,d\tau_2 + \int \psi_2^*(\tau_2)\psi_2(\tau_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_i(\tau_1)\,d\tau_2$$

交換演算子

$$\sum_j^2 \hat{K}_j \psi_i(\tau_1) \equiv \int \psi_1^*(\tau_2)\psi_i(\tau_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_1(\tau_1)\,d\tau_2 + \int \psi_2^*(\tau_2)\psi_i(\tau_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_2(\tau_1)\,d\tau_2$$

2電子2軌道系のフォック演算子

- 課題 $\varepsilon_1 = \langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_1 \rangle, \varepsilon_3 = \langle \psi_3 | \hat{f} | \psi_3 \rangle$ を計算せよ。

フォック演算子の各項計算する。1，2電子積分の表記は前頁を参照。

$$\langle \psi_1 | \sum_j^2 \hat{J}_j | \psi_1 \rangle$$

2電子2軌道系のフォック演算子

- 課題 $\varepsilon_1 = \langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_1 \rangle, \varepsilon_3 = \langle \psi_3 | \hat{f} | \psi_3 \rangle$ を計算せよ。

フォック演算子の各項計算する。1，2電子積分の表記は前頁を参照。

$$\langle \psi_1 | \sum_j^2 \hat{J}_j | \psi_1 \rangle$$

$$= \int \psi_1^*(\tau_1)\psi_1^*(\tau_2)\psi_1(\tau_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_1(\tau_1)d\tau_1 d\tau_2$$

$$+ \int \psi_1^*(\tau_1)\psi_2^*(\tau_2)\psi_2(\tau_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_1(\tau_1)d\tau_1 d\tau_2$$

$$= \int \phi_1^*(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_1^*(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\frac{1}{r_{12}}\phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)d\tau_1 d\tau_2$$

$$+ \int \phi_1^*(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_1^*(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)\phi_1(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)\frac{1}{r_{12}}\phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)d\tau_1 d\tau_2$$

$$= 2 \cdot (11|11)$$

2電子2軌道系のフォック演算子

- 課題 $\varepsilon_1 = \langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_1 \rangle, \varepsilon_3 = \langle \psi_3 | \hat{f} | \psi_3 \rangle$ を計算せよ。

フォック演算子の各項計算する。1，2電子積分の表記は前頁を参照。

$$\langle \psi_1 | \sum_j^2 \hat{K}_j | \psi_1 \rangle$$

$$\varepsilon_1 = \langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_1 \rangle = h_{11} + \boxed{}$$ 対称性から ε_2 でも同じ値

2電子2軌道系のフォック演算子

- 課題 $\varepsilon_1 = \langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_1 \rangle, \varepsilon_3 = \langle \psi_3 | \hat{f} | \psi_3 \rangle$ を計算せよ。

フォック演算子の各項計算する。1，2電子積分の表記は前頁を参照。

$$\langle \psi_1 | \sum_j^2 \hat{K}_j | \psi_1 \rangle$$

$$= \int \psi_1^*(\tau_1)\psi_1^*(\tau_2)\psi_1(\tau_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_1(\tau_1)\,d\tau_1 d\tau_2 + \int \psi_1^*(\tau_1)\psi_2^*(\tau_2)\psi_1(\tau_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_2(\tau_1)\,d\tau_1 d\tau_2$$

$$= \int \phi_1^*(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_1^*(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\frac{1}{r_{12}}\phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\,d\tau_1 d\tau_2$$

$$+ \int \phi_1^*(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_1^*(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)\phi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\frac{1}{r_{12}}\phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)\,d\tau_1 d\tau_2$$

$$= (11|11)$$

$$\varepsilon_1 = \langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_1 \rangle = h_{11} + (11|11)$$

対称性からε_2でも同じ値

2電子2軌道系のフォック演算子

- 課題 $\varepsilon_1 = \langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_1 \rangle, \varepsilon_3 = \langle \psi_3 | \hat{f} | \psi_3 \rangle$ を計算せよ。

フォック演算子の各項計算する。1，2電子積分の表記は前頁を参照。

$$\langle \psi_3 | \sum^{2} \hat{J}_j | \psi_3 \rangle$$

2電子2軌道系のフォック演算子

- 課題 $\varepsilon_1 = \langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_1 \rangle, \varepsilon_3 = \langle \psi_3 | \hat{f} | \psi_3 \rangle$ を計算せよ。

フォック演算子の各項計算する。1，2電子積分の表記は前頁を参照。

$$\langle \psi_3 | \sum_j^2 \hat{J}_j | \psi_3 \rangle$$

$$= \int \psi_3^*(\tau_1)\psi_1^*(\tau_2)\psi_1(\tau_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_3(\tau_1)d\tau_1 d\tau_2 + \int \psi_3^*(\tau_1)\psi_2^*(\tau_2)\psi_2(\tau_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_3(\tau_1)d\tau_1 d\tau_2$$

$$= \int \phi_2^*(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_1^*(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\frac{1}{r_{12}}\phi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)d\tau_1 d\tau_2$$

$$+ \int \phi_2^*(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_1^*(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)\phi_1(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)\frac{1}{r_{12}}\phi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)d\tau_1 d\tau_2$$

$$= 2 \cdot (22|11)$$

2電子2軌道系のフォック演算子

- 課題 $\varepsilon_1 = \langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_1 \rangle, \varepsilon_3 = \langle \psi_3 | \hat{f} | \psi_3 \rangle$ を計算せよ。

フォック演算子の各項計算する。1，2電子積分の表記は前頁を参照。

$$\langle \psi_3 | \sum_j^2 \hat{K}_j | \psi_3 \rangle$$

$$\varepsilon_3 = \langle \psi_3 | \hat{f} | \psi_3 \rangle = h_{22} + \boxed{}$$

対称性からε_4 でも同じ値

2電子2軌道系のフォック演算子

- 課題 $\varepsilon_1 = \langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_1 \rangle, \varepsilon_3 = \langle \psi_3 | \hat{f} | \psi_3 \rangle$ を計算せよ。

フォック演算子の各項計算する。1，2電子積分の表記は前頁を参照。

$$\langle \psi_3 | \sum_j^2 \hat{K}_j | \psi_3 \rangle$$

$$= \int \psi_3^*(\tau_1)\psi_1^*(\tau_2)\psi_3(\tau_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_1(\tau_1)d\tau_1 d\tau_2 + \int \psi_3^*(\tau_1)\psi_2^*(\tau_2)\psi_3(\tau_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_2(\tau_1)d\tau_1 d\tau_2$$

$$= \int \phi_2^*(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_1^*(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\phi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\frac{1}{r_{12}}\phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)d\tau_1 d\tau_2$$

$$+ \int \phi_2^*(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_1^*(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)\phi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\frac{1}{r_{12}}\phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)d\tau_1 d\tau_2$$

$$= (21|12)$$

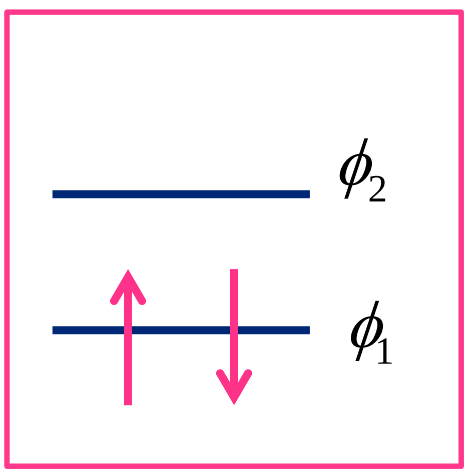
$$\varepsilon_3 = \langle \psi_3 | \hat{f} | \psi_3 \rangle = h_{22} + 2 \cdot (11|22) - (21|12)$$

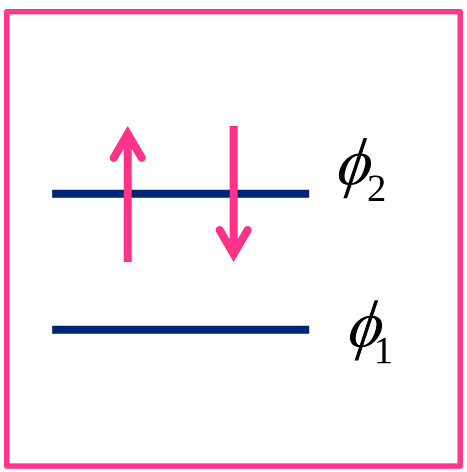
対称性から ε_4 でも同じ値

0次エネルギー

$$\hat{H}_0 \equiv \sum_{i=1}^{2} \hat{f}(\tau_i) = \hat{f}(\tau_1) + \hat{f}(\tau_2)$$

$\hat{f}\psi_i = \varepsilon_i \psi_i$ のとき $\hat{H}_0|\Phi_1\rangle, \hat{H}_0|\Phi_2\rangle$ を求めよ。





$$|\Phi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_1(r_1)\alpha(\omega_1)\phi_1(r_2)\beta(\omega_2) - \phi_1(r_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(r_1)\beta(\omega_1)\right]$$

$$|\Phi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_2(r_1)\alpha(\omega_1)\phi_2(r_2)\beta(\omega_2) - \phi_2(r_2)\alpha(\omega_2)\phi_2(r_1)\beta(\omega_1)\right]$$

$|\Phi_1\rangle \left(= |\Phi_{HF}\rangle\right)$ $\qquad$ $|\Phi_2\rangle$

0次エネルギー

$\left(\hat{f}(\tau_1)+\hat{f}(\tau_2)\right)|\Phi_1\rangle$

$\left(\hat{f}(\tau_1)+\hat{f}(\tau_2)\right)|\Phi_2\rangle$

$|\Phi_1\rangle, |\Phi_2\rangle$ どちらも $\hat{H}_0$ の　　　　になる

一般にHFの1電子軌道で得られるスレーター行列式は $\hat{H}_0$ の

0次エネルギー

$$\left(\hat{f}(\tau_1)+\hat{f}(\tau_2)\right)|\Phi_1\rangle$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{f}(\tau_1)+\hat{f}(\tau_2)\right)\left[\psi_1(\tau_1)\psi_2(\tau_2)-\psi_1(\tau_2)\psi_2(\tau_1)\right]$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left(\varepsilon_1\psi_1(\tau_1)\psi_2(\tau_2)-\varepsilon_2\psi_1(\tau_2)\psi_2(\tau_1)\right)+\left(\varepsilon_2\psi_1(\tau_1)\psi_2(\tau_2)-\varepsilon_1\psi_1(\tau_2)\psi_2(\tau_1)\right)\right]$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varepsilon_1+\varepsilon_2)\left[\psi_1(\tau_1)\psi_2(\tau_2)-\psi_1(\tau_2)\psi_2(\tau_1)\right]=(\varepsilon_1+\varepsilon_2)|\Phi_1\rangle$$

$$\left(\hat{f}(\tau_1)+\hat{f}(\tau_2)\right)|\Phi_2\rangle$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{f}(\tau_1)+\hat{f}(\tau_2)\right)\left[\psi_3(\tau_1)\psi_4(\tau_2)-\psi_3(\tau_2)\psi_4(\tau_1)\right]$$

$$=(\varepsilon_3+\varepsilon_4)|\Phi_2\rangle$$

$|\Phi_1\rangle, |\Phi_2\rangle$ どちらも $\hat{H}_0$ の固有状態になる

一般にHFの1電子軌道で得られるスレーター行列式は $\hat{H}_0$ の固有状態

MP2エネルギーを求めよう

0，1，2次のエネルギーの和を求める必要がある。
i=1の基底状態を考えると0次関数はHF関数に対応。
0次を示す添え字を省略し、CIの時に表わした
配置の関数の記法で表す。

$$E_1^{(0)} = \left\langle \Phi_1 \middle| \hat{H}_0 \middle| \Phi_1 \right\rangle$$

$$E_1^{(1)} = \left\langle \Phi_1 \middle| \widehat{V} \middle| \Phi_1 \right\rangle$$

$$E_1^{(2)} = \sum_{k \neq 1} - \frac{\left\langle \Phi_k \middle| \hat{H} \middle| \Phi_1 \right\rangle \left\langle \Phi_1 \middle| \hat{H} \middle| \Phi_k \right\rangle}{E_k - E_1}$$

MP2エネルギーを求めよう

0次＋1次は

$$E_1^{(0)}+E_1^{(1)}=$$

これは以前に求めた　　　　に等しい

2次の項に含めるべき励起配置は？

CIの時に計算した
配置間の行列要素

$$E_1^{(2)}=\sum_{k\neq 1}-\frac{\left\langle \Phi_k \middle| \hat{H} \middle| \Phi_1 \right\rangle \left\langle \Phi_1 \middle| \hat{H} \middle| \Phi_k \right\rangle}{E_k-E_1}$$

1重項、かつHFとの行列要素が0にならない　　　のみ。

MP2エネルギーを求めよう

0次＋1次は

$$E_1^{(0)} + E_1^{(1)} = \left\langle \Phi_1 \middle| \hat{H}_0 \middle| \Phi_1 \right\rangle + \left\langle \Phi_1 \middle| \hat{V} \middle| \Phi_1 \right\rangle = \left\langle \Phi_1 \middle| \hat{H} \middle| \Phi_1 \right\rangle$$

これは以前に求めたHFエネルギーに等しい

2次の項に含めるべき励起配置は？

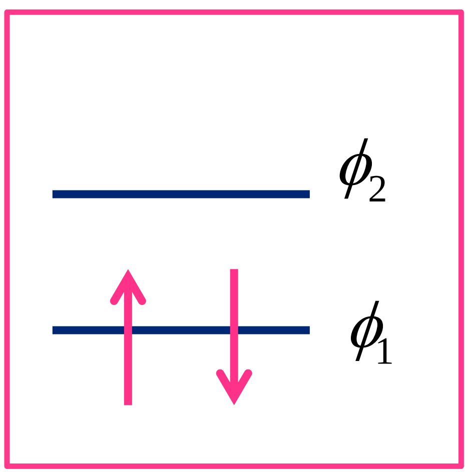
CIの時に計算した
配置間の行列要素

$$E_1^{(2)} = \sum_{k \neq 1} - \frac{\left\langle \Phi_k \middle| \hat{H} \middle| \Phi_1 \right\rangle \left\langle \Phi_1 \middle| \hat{H} \middle| \Phi_k \right\rangle}{E_k - E_1}$$

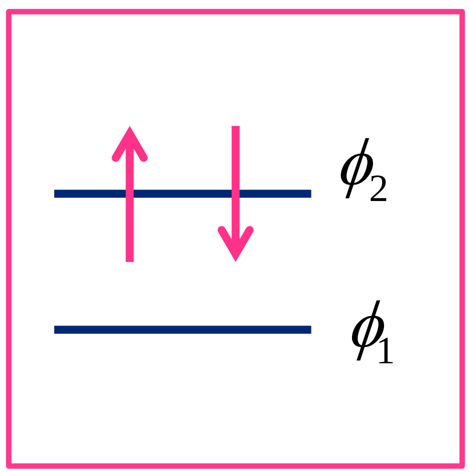
1重項、かつHFとの行列要素が0にならない、$\left| \Phi_2 \right\rangle$ のみ。

MP2エネルギーを求めよう

$$E_1^{(0)} + E_1^{(1)} = \left\langle \Phi_1 \middle| \hat{H} \middle| \Phi_1 \right\rangle \qquad E_1^{(2)} = -\frac{\left\langle \Phi_2 \middle| \hat{H} \middle| \Phi_1 \right\rangle \left\langle \Phi_1 \middle| \hat{H} \middle| \Phi_2 \right\rangle}{E_2 - E_1}$$



$\left| \Phi_1 \right\rangle \left(= \left| \Phi_{HF} \right\rangle \right)$



$\left| \Phi_2 \right\rangle$

行列要素は
すでにCIの時に計算済み。

分母のEを1，2電子積分で
表わし、MP2エネルギー

$$E_1^{(0)} + E_1^{(1)} + E_1^{(2)}$$

をエクセルで計算。

最後の課題！

エクセルで、HF, CI, MP2のポテンシャルカーブを同一の図に記述しよう。

これまで計算した項に核ポテンシャルの項が含まれないので、最後に $V(R)$ を足すことを忘れずに。

GaussianでSTO-3G基底を用いたH_2分子の計算を行い、HF,CI,MP2のエネルギーが、自分が求めたものと一致するか確認せよ。
(やり方は理論研の学生に聞く)
核間距離については、1 ,3, 10 a.u.のみ行えばよい。