

# 大学院講義 電子相関編

阿部穰里

# 目的

- 電子相関法はハートリー・フォック(HF)法に対してより良い電子状態の記述を行う理論です。
- 主に量子化学で用いられるのが、  
配置換相互作用(CI)法  
多体摂動論(PT)法  
クラスター展開 (CC)法です。
- 電子相関法に慣れるために、  
最小基底を用いたH<sub>2</sub>分子のFull CI法とMP2法について、  
自ら導出を行い、エクセルでポテンシャル曲線を求めます。

# アウトライン1 (CI法)

- HFの波動関数とは？その満たすべき条件
- 分子のハミルトニアン
- エネルギー期待値を計算しよう
- 他の配置のエネルギーを求めよう
- 配置間の行列要素を計算しよう
- スピンの固有状態を考えよう
- CIとは？ラグランジュの未定乗数法
- エクセルで計算してみよう

# アウトライン2 (MP2法)

- 2次摂動論の一般式を求めよう
- ゼロ次のハミルトニアン。その固有値は？
- MP2法の表式を求めよう
- エクセルでMP2のエネルギーを求めよう
- HF, CI, MP2のポテンシャルの比較を行おう

# ハートリー・フォック(HF)法とは？

\_\_\_\_\_

近似を

用いてより良い \_\_\_\_\_ 軌道( \_\_\_\_\_ 軌道)を作る方法

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_p c_{ip} \chi_p(\mathbf{r})$$

\_\_\_\_\_

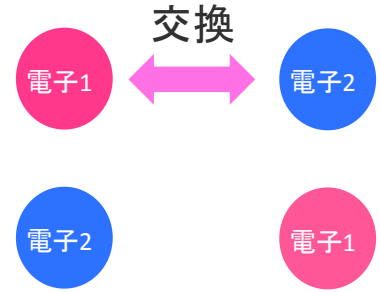
(求めたいもの)

↑  
係数

\_\_\_\_\_

(原子軌道を参考に  
作られる既知関数)

# 交換原理



2つの電子の座標の交換に対して、

波動関数の  が変わる。  粒子の性質。

$$\Psi(\tau_1, \tau_2) = \text{} \Psi(\text{,$$

$$\tau_1 = (x_1, y_1, z_1, \omega_1)$$

電子1の  座標

電子2の  座標

# スレーター行列式

## 2準位系のスレーター行列式

行列式を取る

$$\Psi(\boldsymbol{\tau}_1, \boldsymbol{\tau}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(\boldsymbol{\tau}_1) & \psi_2(\boldsymbol{\tau}_1) \\ \psi_1(\boldsymbol{\tau}_2) & \psi_2(\boldsymbol{\tau}_2) \end{vmatrix}$$

=

# スレーター行列式

前の式の2つの電子の座標を入れかえると

$$\Psi(\tau_2, \tau_1) =$$

=

行列式で表現すると**反対称性原理**を満たす！  
行列式は、行や列の入れ替えで負の符号を与える



# スレーター行列式

2つの電子が全く同じ座標にいる場合

$$\Psi(\tau_1, \tau_1) = \boxed{\phantom{\Psi(\tau_1, \tau_1) = \dots}}$$
$$= \boxed{\phantom{\dots}}$$

2つの電子が同じ位置で同じスピンになる確率は

原理も表現できている

行列式は、同じ値の行や列があると0になる

# スレーター行列式

## 2準位系のスレーター行列式

$$\Psi(\tau_1, \tau_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(\tau_1) & \psi_2(\tau_1) \\ \psi_1(\tau_2) & \psi_2(\tau_2) \end{vmatrix}$$
$$= \left| \psi_1(\tau_1) \quad \psi_2(\tau_2) \right\rangle$$

場所をとり面倒なので、スレーター行列式を上のように記述することにする

# スピン軌道と空間軌道

i番目の空間軌道

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_p c_{ip} \chi_p(\mathbf{r})$$

スピン軌道

$$\psi_{2i-1}(\boldsymbol{\tau}) = \phi_i(\mathbf{r}) \alpha(\omega) \quad \boxed{\phantom{\alpha(\omega)}} \text{の} \\ \text{スピン関数}$$

または

$$\psi_{2i}(\boldsymbol{\tau}) = \phi_i(\mathbf{r}) \beta(\omega) \quad \boxed{\phantom{\beta(\omega)}} \text{の} \\ \text{スピン関数}$$

□性

空間軌道

$$\int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij}$$

HF法で得られる空間軌道(正準軌道)は  
□性を満たす

スピン関数

$$\int \alpha^*(\omega) \beta(\omega) d\omega = \int \beta^*(\omega) \alpha(\omega) d\omega = 0$$

$$\int \alpha^*(\omega) \alpha(\omega) d\omega = \int \beta^*(\omega) \beta(\omega) d\omega = 1$$

これはこういうものとして受け入れる。 $\alpha, \beta$ の形は問わない。

Q.以下のスレーター一行列式を書き下せ

2つの空間軌道に2電子が占有している  
(STO-3G基底を使ったH<sub>2</sub>分子)

\_\_\_\_\_  $\phi_2$

\_\_\_\_\_  $\phi_1$

1重項で最安定な詰まり方は

$\psi_1(\boldsymbol{\tau}) =$

$\psi_2(\boldsymbol{\tau}) =$

$$\Phi_{HF} = \left| \psi_1(\boldsymbol{\tau}_1) \quad \psi_2(\boldsymbol{\tau}_2) \right\rangle$$

$$= \left| \quad \quad \quad \right\rangle$$

# Q.さらに書き下すと

$$\Phi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \boxed{\phantom{\Psi_1}} - \boxed{\phantom{\Psi_2}} \right)$$

この波動関数に対して、  
全エネルギーを求めていくことにする。

$$E_{HF} = \langle \Phi_{HF} | \hat{H}_e | \Phi_{HF} \rangle$$

# 分子のハミルトニアン

$$\hat{H}_{total} = \sum_A \left( -\frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \right) + \hat{H}_e$$

演算子(電子状態への影響が小さく無視)

電子ハミルトニアン

$$\hat{H}_e = \sum_i \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) - \sum_i \sum_A \left( \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \right) + \sum_{i>j} \left( \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) + \sum_{A>B} \left( \frac{1}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \right)$$

$$\sum_i \hat{h}(\mathbf{r}_i) = \sum_i \hat{h}_i$$

$$\sum_{i>j} \hat{g}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{i>j} \hat{g}_{i,j}$$

$$V(\mathbf{R})$$

演算子

演算子

定数扱い  
(電子座標なし)

# 分子のエネルギー

ここは電子波動関数に  
変化を与えない  
いわば定数なので、  
最後に足せばいい

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \langle \Phi_{HF} | \hat{H}_e | \Phi_{HF} \rangle \\ &= \langle \Phi_{HF} | \sum_i \hat{h}_i | \Phi_{HF} \rangle + \langle \Phi_{HF} | \sum_{i>j} \hat{g}_{i,j} | \Phi_{HF} \rangle + V(\mathbf{R}) \\ &\quad \left[ \langle \Phi_{HF} | V(\mathbf{R}) | \Phi_{HF} \rangle \right] \end{aligned}$$

H<sub>2</sub>(2電子2核)系の時

$$\sum_i \hat{h}_i = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 \quad \hat{h}(\mathbf{r}_1) =$$

$$\hat{h}(\mathbf{r}_2) =$$

$$\sum_{i>j} \hat{g}_{i,j} = \hat{g}_{1,2} \quad \hat{g}_{1,2} =$$



# エネルギーの計算

$$\langle \Phi_{HF} | \hat{h}(\mathbf{r}_1) | \Phi_{HF} \rangle + \langle \Phi_{HF} | \hat{h}(\mathbf{r}_2) | \Phi_{HF} \rangle + \langle \Phi_{HF} | \hat{g}_{1,2} | \Phi_{HF} \rangle \text{に}$$

$$\Phi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_1) \phi_1(\mathbf{r}_2) \beta(\omega_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2) \alpha(\omega_2) \phi_1(\mathbf{r}_1) \beta(\omega_1))$$

を代入して、積分計算を実行する。

# エネルギーの計算

$$\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \int d\omega_1 \int d\omega_2 \left[ (\phi_1(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_1) \phi_1(\mathbf{r}_2) \beta(\omega_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2) \alpha(\omega_2) \phi_1(\mathbf{r}_1) \beta(\omega_1))^* \right. \\ \left. \left( \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \hat{h}(\mathbf{r}_2) + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \right. \\ \left. (\phi_1(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_1) \phi_1(\mathbf{r}_2) \beta(\omega_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2) \alpha(\omega_2) \phi_1(\mathbf{r}_1) \beta(\omega_1)) \right]$$

展開すると $2 \times 3 \times 2$ 個の12項存在する！(面倒)

積分変数ごとに計算を分けることができる。

特にスピン座標の積分は

中の演算子に依存しないことを利用する。

# エネルギーの計算

## 例1

$$\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \int d\omega_1 \int d\omega_2 \left[ \underbrace{(\phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1))}^* \right. \\ \left. \left( \underbrace{\hat{h}(\mathbf{r}_1)} + \hat{h}(\mathbf{r}_2) + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \right. \\ \left. \underbrace{(\phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1))} \right]$$

# エネルギーの計算

## 例2

$$\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \int d\omega_1 \int d\omega_2 \left[ \underbrace{(\phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1))}^* \right. \\ \left. \left( \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \underbrace{\hat{h}(\mathbf{r}_2)} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \right. \\ \left. \underbrace{(\phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1))} \right]$$

# エネルギーの計算

## 例3

$$\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \int d\omega_1 \int d\omega_2 \left[ \underbrace{(\phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1))}^* \right. \\ \left. \left( \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \hat{h}(\mathbf{r}_2) + \frac{1}{\underbrace{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}} \right) \right. \\ \left. \underbrace{(\phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1))} \right]$$

# エネルギーの計算

## 例4

$$\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \int d\omega_1 \int d\omega_2 \left[ \underbrace{(\phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1))^*}_{\left( \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \hat{h}(\mathbf{r}_2) + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right)} \right. \\ \left. \underbrace{(\phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1))}_{\left( \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \hat{h}(\mathbf{r}_2) + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right)} \right]$$

# 積分の略称の定義

## 1電子(分子軌道)積分

$$h_{ij} \equiv \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \hat{h}(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

## 2電子(分子軌道)積分 (化学者の記法)

複素共役を取る軌道

$$\left( \underline{ij} \mid \underline{kl} \right) \equiv \iint \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_k^*(\mathbf{r}_2) \phi_l(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

電子座標1 電子座標2

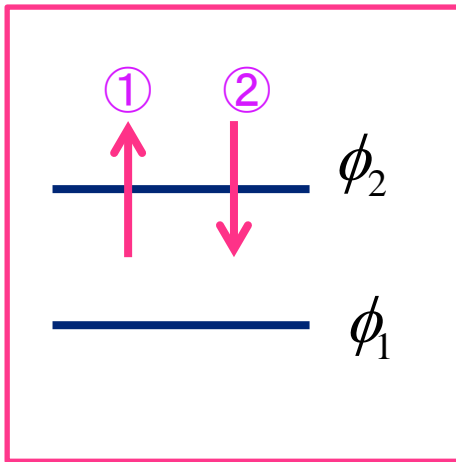
電子相関のエネルギーは、  
1,2電子分子軌道積分を  
用いて表現される。



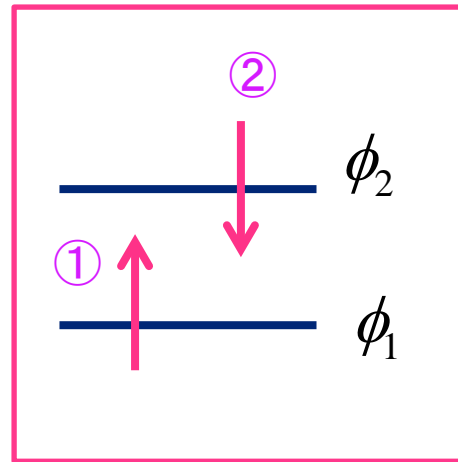


# 課題1

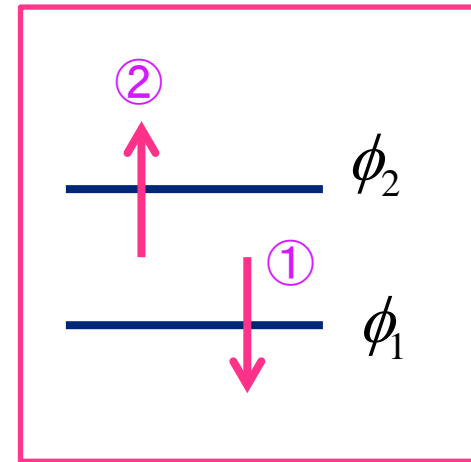
1. HFのエネルギー(核ポテンシャル項を除く)を1, 2電子積分の記法を用いて表せ。
2. 以下の配置に対応する波動関数を書き下し、そのエネルギーも1と同様に表せ。



$|\Phi_2\rangle$



$|\Phi_3\rangle$



$|\Phi_4\rangle$

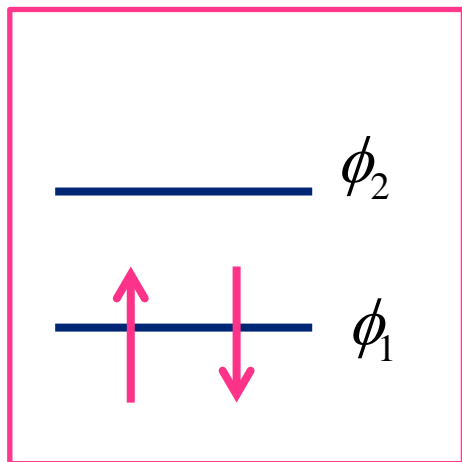


# 課題1

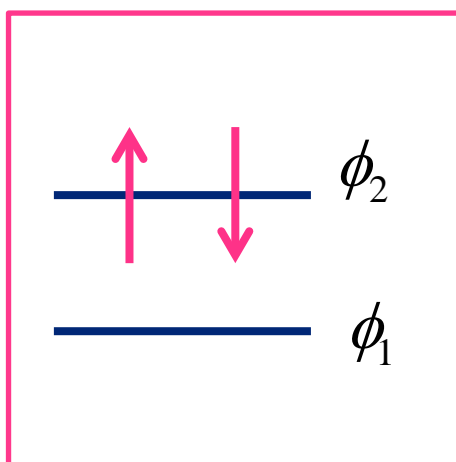
3. 
$$H_{ij} \equiv \langle \Phi_i | \hat{H}_e - V(\mathbf{R}) | \Phi_j \rangle$$

としたときに、 $H_{12}, H_{13}, H_{14}, H_{23}, H_{24}, H_{34}$

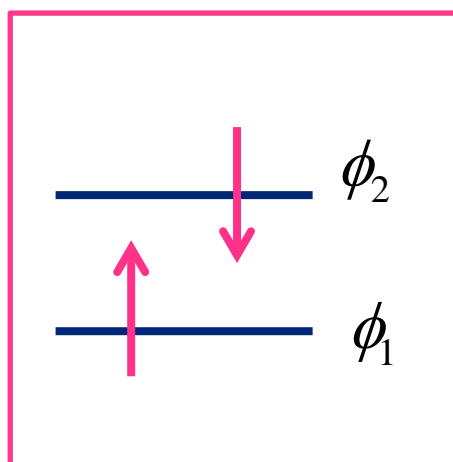
を求めよ。



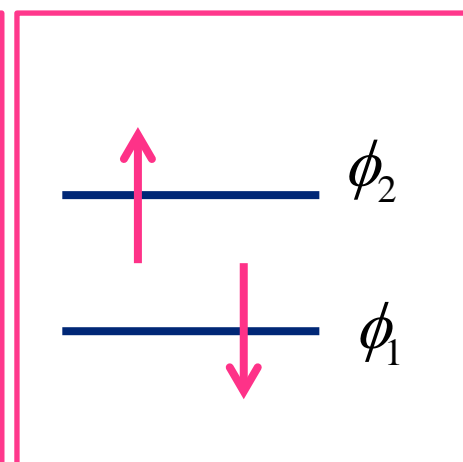
$$|\Phi_1\rangle (= |\Phi_{HF}\rangle)$$



$$|\Phi_2\rangle$$



$$|\Phi_3\rangle$$



$$|\Phi_4\rangle$$



# スピン演算子

$$\square \Psi = S(S+1)\Psi$$

$$\square \Psi = S_z \Psi$$

(非相対論の)波動関数は  
 $\square$ 演算子と $\square$ 演算子の  
固有状態で  
なければならない

$S$ : スピン  $\square$ : スピン多重度 (1重項、2重項、...)

$S_z$ : スピンのz成分

$$\hat{S}^2 = \frac{1}{2}(\hat{S}_+ \hat{S}_- + \hat{S}_- \hat{S}_+) + \hat{S}_z^2$$

合成スピン演算子は  
1電子スピン演算子の和で  
記述できる。

$$\hat{S}_+ = \sum_i \hat{s}_+(\omega_i) \quad \hat{S}_- = \sum_i \hat{s}_-(\omega_i) \quad \hat{S}_z = \sum_i \hat{s}_z(\omega_i)$$

# 1電子スピン演算子

1電子スピン演算子は以下の性質を満たす。

$$\begin{aligned}\hat{s}_x(\omega)\alpha(\omega) &= \frac{1}{2}\beta(\omega) & \hat{s}_y(\omega)\alpha(\omega) &= \frac{i}{2}\beta(\omega) & \hat{s}_z(\omega)\alpha(\omega) &= \frac{1}{2}\alpha(\omega) \\ \hat{s}_x(\omega)\beta(\omega) &= \frac{1}{2}\alpha(\omega) & \hat{s}_y(\omega)\beta(\omega) &= -\frac{i}{2}\alpha(\omega) & \hat{s}_z(\omega)\beta(\omega) &= -\frac{1}{2}\beta(\omega)\end{aligned}$$

---

さらに以下の昇降演算子を定義すると計算が楽。

上昇演算子 スピンを1増やす

$$\hat{s}_+(\omega) \equiv \hat{s}_x(\omega) + i\hat{s}_y(\omega)$$

$$\hat{s}_+(\omega)\alpha(\omega) = \boxed{\phantom{0}} \quad \hat{s}_+(\omega)\beta(\omega) = \boxed{\phantom{0}}$$

下降演算子 スピンを1減らす

$$\hat{s}_-(\omega) \equiv \hat{s}_x(\omega) - i\hat{s}_y(\omega)$$

$$\hat{s}_-(\omega)\alpha(\omega) = \boxed{\phantom{0}} \quad \hat{s}_-(\omega)\beta(\omega) = \boxed{\phantom{0}}$$

# 課題2

1. 課題1. 2で書き下した波動関数について、  
 $|\Phi_1\rangle, |\Phi_2\rangle, |\Phi_3\rangle - |\Phi_4\rangle, |\Phi_3\rangle + |\Phi_4\rangle$  を書き出し、  
スピン部分だけをまとめよ。

# 課題2

2. 先の問題で得られたスピン関数に対して  $\hat{S}^2$  と  $\hat{S}_z$  を作用させた計算を行え。



# 2準位2電子系の取りうる電子配置 (スレーター行列式は6つ！)

$\phi_2$   
 $\phi_1$



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

そのまま正しい1重項( $S_z=0$ )  
(つまりスピン演算子の固有状態)  
 $\hat{S}^2|\Phi_1\rangle = S(S+1)|\Phi_1\rangle$ ,  
 $S=0, 2S+1=2\cdot 0+1=1 > 1$ 重項



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

そのまま正しい1重項( $S_z=0$ )



$$|\Phi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(r_1)\alpha(\omega_1)\phi_2(r_2)\beta(\omega_2) - \phi_1(r_2)\alpha(\omega_2)\phi_2(r_1)\beta(\omega_1)]$$

$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\Phi_3\rangle - |\Phi_4\rangle)$  が正しい1重項  
( $S_z=0$ )



$$|\Phi_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(r_1)\beta(\omega_1)\phi_2(r_2)\alpha(\omega_2) - \phi_1(r_2)\beta(\omega_2)\phi_2(r_1)\alpha(\omega_1)]$$

$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\Phi_3\rangle + |\Phi_4\rangle)$  が正しい3重項  
( $S_z=0$ )



$$|\Phi_5\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(r_1)\alpha(\omega_1)\phi_2(r_2)\alpha(\omega_2) - \phi_1(r_2)\alpha(\omega_2)\phi_2(r_1)\alpha(\omega_1)]$$

そのまま正しい3重項( $S_z=1$ )



$$|\Phi_6\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(r_1)\beta(\omega_1)\phi_2(r_2)\beta(\omega_2) - \phi_1(r_2)\beta(\omega_2)\phi_2(r_1)\beta(\omega_1)]$$

そのまま正しい3重項( $S_z=-1$ )



# 配置換相互作用

## Configuration interaction (CI)


$$\Psi_{CI} = c_1 \underbrace{|\Phi_1\rangle}_{\text{(HF配置)}} + c_2 \underbrace{|\Phi_2\rangle}_{\text{異なる配置}} + c_3 \underbrace{|\Phi_3\rangle}_{\text{異なる配置}} + \dots$$

HF配置(スレーター行列式)に別の配置のスレーター行列式の状態の線形結合をとると波動関数により自由度をもたせて記述できる。


ある基底関数を用いてすべての電子配置の線形結合をとる  
→ 完全CI (FCI, Full CI)

系を成す基底関数の場合FCIはに一致する  
電子相関は異なる配置をどう混ぜるかという問題


# 1重項に限定すると配置は3つ


$\phi_2$  
 $|\Phi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(r_1)\alpha(\omega_1)\phi_1(r_2)\beta(\omega_2) - \phi_1(r_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(r_1)\beta(\omega_1)]$

そのままで正しい1重項( $S_z=0$ )  
 (つまりスピン演算子の固有状態)  
 $\hat{S}^2|\Phi_1\rangle = S(S+1)|\Phi_1\rangle,$   
 $S=0, 2S+1=2\cdot 0+1=1 > 1$ 重項

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

そのままで正しい1重項( $S_z=0$ )

$\phi_2$  
 $|\Phi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(r_1)\alpha(\omega_1)\phi_2(r_2)\beta(\omega_2) - \phi_1(r_2)\alpha(\omega_2)\phi_2(r_1)\beta(\omega_1)]$

$\phi_2$  
 $|\Phi_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(r_1)\beta(\omega_1)\phi_2(r_2)\alpha(\omega_2) - \phi_1(r_2)\beta(\omega_2)\phi_2(r_1)\alpha(\omega_1)]$

$\frac{1}{\sqrt{2}} (|\Phi_3\rangle - |\Phi_4\rangle)$  が正しい1重項  
 ( $S_z=0$ )  
 $|\tilde{\Phi}_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Phi_3\rangle - |\Phi_4\rangle)$

$$\Psi_{FCI} (1重項) = c_1 \square + c_2 \square + c_3 \square$$

として  $c_1, c_2, c_3$  を最適化することにより良い波動関数を求める

# C1などの係数の決め方

## 原理

厳密な固有状態の波動関数  $\Psi$  の  
エネルギー  $E$  は

二つの波動関数  $\Psi_{\text{偽}}$  のエネルギー  $E_{\text{偽}}$   
よりも

エネルギーが一致したら、それは

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad \text{input} \quad E_{\text{偽}} = \frac{\langle \Psi_{\text{偽}} | \hat{H} | \Psi_{\text{偽}} \rangle}{\langle \Psi_{\text{偽}} | \Psi_{\text{偽}} \rangle}$$

# C1などの係数の決め方

法

二セの波動関数  $\Psi_{\text{偽}}$  のエネルギー  $E_{\text{偽}}$  をより  なるようにすれば、 解に近づく。

$$E_{\text{偽}} = \frac{\langle \Psi_{\text{偽}} | \hat{H} | \Psi_{\text{偽}} \rangle}{\langle \Psi_{\text{偽}} | \Psi_{\text{偽}} \rangle} \quad \text{を} \quad \text{input} \quad \text{化する} c \text{ を選ぶ。}$$

化の必要条件

〔以降、偽の文字は省略〕

# ラグランジュの未定乗数法

$$\begin{aligned} L &= \langle \Psi_{FCI} | \hat{H} | \Psi_{FCI} \rangle - \varepsilon (\langle \Psi_{FCI} | \Psi_{FCI} \rangle - 1) \\ &= \langle (c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2 + c_3 \tilde{\Phi}_3)^* | \hat{H} | (c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2 + c_3 \tilde{\Phi}_3) \rangle - \varepsilon (\langle (c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2 + c_3 \tilde{\Phi}_3)^* | (c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2 + c_3 \tilde{\Phi}_3) \rangle - 1) \\ &= c_1^* c_1 H_{11} + c_1^* c_2 H_{12} + c_1^* c_3 H_{13} + c_2^* c_1 H_{21} + c_2^* c_2 H_{22} + c_3^* c_3 H_{33} + \dots - \varepsilon (c_1^* c_1 + c_2^* c_2 + c_3^* c_3 - 1) \end{aligned}$$

$E = \langle \Psi_{FCI} | \hat{H} | \Psi_{FCI} \rangle$  を  $\langle \Psi_{FCI} | \Psi_{FCI} \rangle - 1 = 0$  の制限のもとに、最小化したいとき

上記のLを微分して調べればよい。(εはラグランジュの未定乗数係数)

$$\frac{\partial L}{\partial c_1^*} = c_1 H_{11} + c_2 H_{12} + c_3 H_{13} - c_1 \varepsilon = 0$$

他の微分の条件も加えると、

$$\begin{pmatrix} \phantom{c_1} \\ \phantom{c_2} \\ \phantom{c_3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$H_{11}, H_{12}$  などの行列要素の計算が必要(課題1で行った!)

# FCI計算に必要な行列要素 $H_{ij}$

$$\begin{aligned} & \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_3 \rangle \\ &= \int \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(r_1)\alpha(\omega_1)\phi_1(r_2)\beta(\omega_2) - \phi_1(r_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(r_1)\beta(\omega_1)]^* \\ & \quad \left[ \hat{h}(r_1) + \hat{h}(r_2) + \frac{1}{r_{12}} \right] \\ & \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(r_1)\alpha(\omega_1)\phi_2(r_2)\beta(\omega_2) - \phi_1(r_2)\alpha(\omega_2)\phi_2(r_1)\beta(\omega_1)] d\tau \\ &= h_{12} + (11|12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_4 \rangle \\ &= \int \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(r_1)\alpha(\omega_1)\phi_1(r_2)\beta(\omega_2) - \phi_1(r_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(r_1)\beta(\omega_1)]^* \\ & \quad \left[ \hat{h}(r_1) + \hat{h}(r_2) + \frac{1}{r_{12}} \right] \\ & \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(r_1)\beta(\omega_1)\phi_2(r_2)\alpha(\omega_2) - \phi_1(r_2)\beta(\omega_2)\phi_2(r_1)\alpha(\omega_1)] d\tau \\ &= -h_{12} - (12|11) \end{aligned}$$

↓ ブリルアンの定理より0

$$H_{13} = \langle \Phi_1 | \hat{H} | \tilde{\Phi}_3 \rangle = \frac{1}{2} (\langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_3 \rangle - \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_4 \rangle) = h_{12} + (12|11) = 0 \quad (= H_{31})$$

$$H_{11} = \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle = 2h_{11} + (11|11) \quad H_{22} = \langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle = 2h_{22} + (22|22)$$

$$H_{12} = \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle = (12|12) = H_{21} \quad H_{33} = \langle \tilde{\Phi}_3 | \hat{H} | \tilde{\Phi}_3 \rangle = \text{値はあるが省略}$$



# ラグランジュの未定乗数法

$$\begin{aligned}
 L &= \langle \Psi_{FCI} | \hat{H} | \Psi_{FCI} \rangle - \varepsilon (\langle \Psi_{FCI} | \Psi_{FCI} \rangle - 1) \\
 &= \langle (c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2 + c_3 \tilde{\Phi}_3)^* | \hat{H} | (c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2 + c_3 \tilde{\Phi}_3) \rangle - \varepsilon (\langle (c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2 + c_3 \tilde{\Phi}_3)^* | (c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2 + c_3 \tilde{\Phi}_3) \rangle - 1) \\
 &= c_1^* c_1 H_{11} + c_1^* c_2 H_{12} + c_1^* c_3 H_{13} + c_2^* c_1 H_{21} + c_2^* c_2 H_{22} + c_3^* c_3 H_{33} + \dots - \varepsilon (c_1^* c_1 + c_2^* c_2 + c_3^* c_3 - 1)
 \end{aligned}$$

$E = \langle \Psi_{FCI} | \hat{H} | \Psi_{FCI} \rangle$  を  $\langle \Psi_{FCI} | \Psi_{FCI} \rangle - 1 = 0$  の制限のもとに、最小化したいとき

上記のLを微分して調べればよい。(εはラグランジュの未定乗数係数)

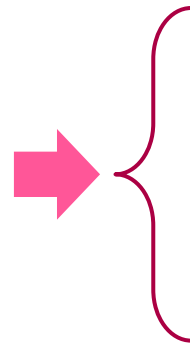
$$\frac{\partial L}{\partial c_1^*} = c_1 H_{11} + c_2 H_{12} + c_3 H_{13} - c_1 \varepsilon = 0$$

他の微分の条件も加えると、

$$\begin{pmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} & H_{13} \\ H_{21} & H_{22} - \varepsilon & H_{23} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

先の計算でここはゼロだったことに注意

$$\begin{pmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} & 0 \\ H_{21} & H_{22} - \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & H_{33} - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$



$$\begin{pmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$(H_{33} - \varepsilon)c_3 = 0$$

こっちは今興味がない

$|\Phi_1\rangle$  と  $|\Phi_2\rangle$  しか  
混ざらない

$\begin{pmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$  が  な解  $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$  以外を持つためには

その  が存在せず、 が 0

つまり

$$\begin{pmatrix} \phantom{H_{11} - \varepsilon} & \phantom{H_{12}} \\ \phantom{H_{21}} & \phantom{H_{22} - \varepsilon} \end{pmatrix} = 0$$

### 課題3. FCIエネルギー計算のステップ(準備)

$\Psi_{FCI}$  (1重項) =  $c_1|\Phi_1\rangle + c_2|\Phi_2\rangle$  に対して

$$\det\begin{pmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - \varepsilon \end{pmatrix} = (H_{11} - \varepsilon)(H_{22} - \varepsilon) - H_{12}H_{21} = 0 \quad \text{より } \varepsilon \text{ を数式で求める。}$$

2つ解があることに注意。

それぞれの  $\varepsilon$  の時の、 $c_1, c_2$  を数式で求める。

ただし  $c_1^2 + c_2^2 = 1$  (規格化条件) を満たすようにする。

求めた  $c_1, c_2$  で  $E = \langle \Psi_{FCI} | \hat{H} | \Psi_{FCI} \rangle$  を計算する式を作っておく。

### 課題3. FCIエネルギー計算のステップ(エクセル)

式ができれば、エクセルにある $h_{ij}$ ,  $(ij|kl)$ の値を用いて

$H_{11}, H_{22}, H_{12}, H_{21}$  を求める。また  $\varepsilon$  (2つある)も求める。

それぞれの  $\varepsilon$  の時の、 $c_1, c_2$ をエクセルで求める。

対応するエネルギー  $E = \langle \Psi_{FCI} | \hat{H} | \Psi_{FCI} \rangle$  もエクセルで求める。

そして、核エネルギーを足し、核間距離を横軸にしてプロットする。

# 摂動論とは

- 変分法(CI法)とは異なる近似解を得る方法

$\hat{H}\Psi_i = E_i \Psi_i$  ← この解  $\Psi$  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。

$\Psi_i$  を  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

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

ほんとは $\lambda=1$ しか興味ないが  
トリックを使いたいのでこうする。

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

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。

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

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 $\lambda$ の値に依存して変化しないとおかしい。

$\lambda$ に対して  展開で表現しておこう。

# 摂動論

$$\hat{H}\Psi_i = E_i \Psi_i \quad \text{に全部代入。}$$

$$\begin{aligned} & (\hat{H}_0 + \lambda\hat{V})\left(\Psi_i^{(0)} + \lambda\Psi_i^{(1)} + \lambda^2\Psi_i^{(2)} + \dots\right) \\ &= \left(E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots\right)\left(\Psi_i^{(0)} + \lambda\Psi_i^{(1)} + \lambda^2\Psi_i^{(2)} + \dots\right) \end{aligned}$$

見方を変えると、この式は $\lambda$ を変数とした多項式である。  
 $\lambda$ 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。

$\lambda$ の各次数の係数が  にならないといけない。

# 摂動論

$$\begin{aligned} & (\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) (\Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \dots) \\ &= (E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots) (\Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \dots) \end{aligned}$$

$\lambda$ の0次の項  $\left( \boxed{\phantom{\Psi_i^{(0)}}} \right) = 0$

$\lambda$ の1次の項  $\lambda \left( \boxed{\phantom{\Psi_i^{(1)}}} \right) = 0$

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



# 摂動論(波動関数)

$\{\Psi_k^{(0)}\}$  は0次ハミルトニアンのものである状態であり

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。

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

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)

$\lambda$ 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  $\left( \quad \right) \Psi_i^{(0)} + \left( \quad \right) \Psi_i^{(1)} = 0$

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

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

左から  $\Psi_i^{(0)*}$  をかけて積分すると

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

# 摂動論(1次の項)

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

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

(規格直交条件)

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

(0次波動関数は  
0次ハミルトニアン固有状態)

を用いると

$$E_i^{(1)} = \boxed{\phantom{0}}$$

# 摂動論(1次の波動関数)

$\lambda$ 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

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

# 摂動論(1次の波動関数)

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

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

(規格直交条件)

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

(0次波動関数は  
0次ハミルトニアン固有状態)

を用いると

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



# 摂動論(2次の項)

$\lambda$ の2次の項

$$\boxed{\hspace{15em}} = 0$$

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

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

$$\boxed{\hspace{15em}} = 0$$

左から  $\Psi_i^{(0)*}$  をかけて積分すると

$$\boxed{\hspace{15em}}$$

# 摂動論(2次の項)

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

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

(規格直交条件)

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

(0次波動関数は  
0次ハミルトニアン固有状態)

を用いると

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

# 摂動論(2次の項)

$$E_i^{(2)} = \sum_{k \neq i} c_{ik}^{(1)} \langle \Psi_i^{(0)} | \widehat{V} | \Psi_k^{(0)} \rangle \quad \text{と} \quad c_{ij}^{(1)} = - \frac{\langle \Psi_j^{(0)} | \widehat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_j^{(0)} - E_i^{(0)}} \quad \text{より}$$

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





# 摂動論(2次の項)

$$\langle \Psi_i^{(0)} | \widehat{V} | \Psi_k^{(0)} \rangle = \langle \Psi_i^{(0)} | \widehat{H} - \square | \Psi_k^{(0)} \rangle$$

$$= \langle \Psi_i^{(0)} | \widehat{H} | \Psi_k^{(0)} \rangle - \square$$

$$= \square$$

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

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

$$\hat{H}_0 \equiv \sum_{i=1}^{N_e} \hat{f}(r_i) \quad \hat{f}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad \begin{array}{l} \text{HFの分子軌道は} \\ \text{フォック演算子の固有関数} \end{array}$$

1電子項                      2電子項

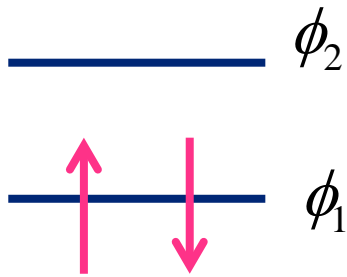
フォック演算子  $\hat{f}(r_i) \equiv \hat{h}(r_i) + \sum_j^{N_e} (\hat{J}_j - \hat{K}_j)$

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



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

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

$$\sum_j^2 \hat{J}_j \psi_i(\tau_1) \equiv$$

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

- 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。

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


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

対称性から  $\varepsilon_2$  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。

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


# 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。

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

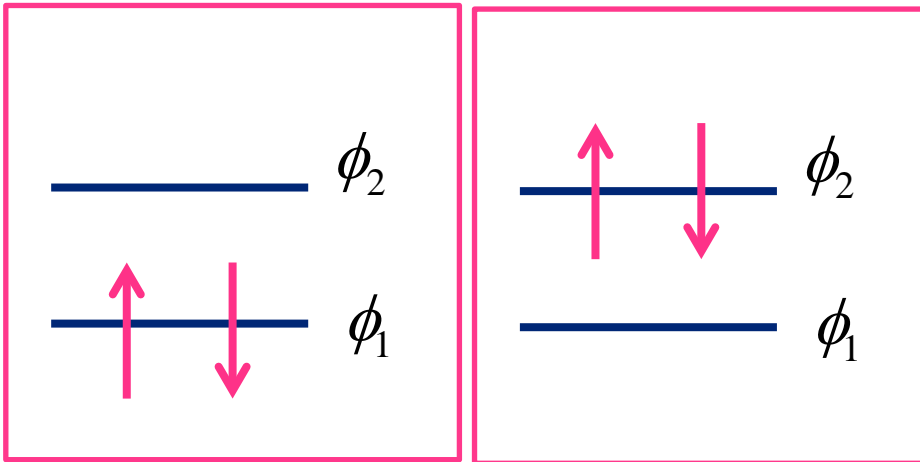
$$\varepsilon_3 = \langle \psi_3 | \hat{f} | \psi_3 \rangle = h_{22} +$$

対称性から  $\varepsilon_4$  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。



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

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

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

$$|\Phi_2\rangle$$





# 0次エネルギー

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

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

$|\Phi_1\rangle, |\Phi_2\rangle$  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

# 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。

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

$$E_1^{(1)} = \langle \Phi_1 | \hat{V} | \Phi_1 \rangle$$

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

# 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

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

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

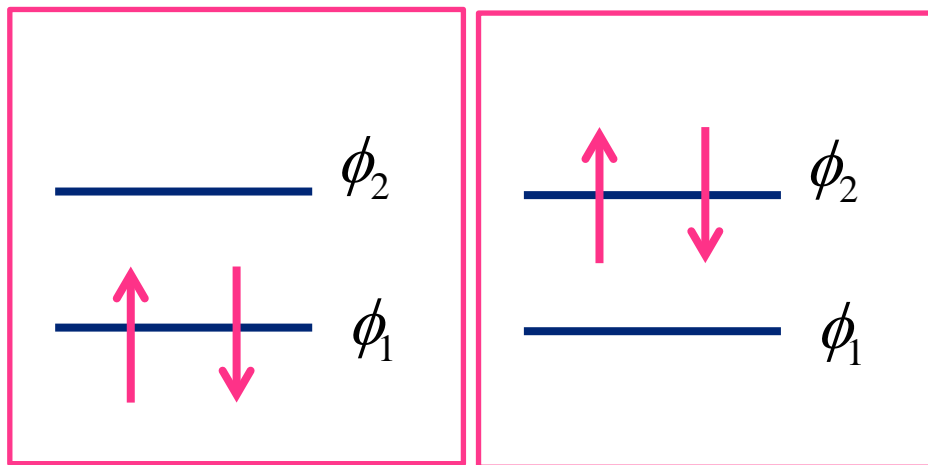
$$E_1^{(0)} + E_1^{(1)} = \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle \quad E_1^{(2)} = - \frac{\langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle}{E_2 - E_1}$$

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。



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

$|\Phi_2\rangle$

# 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。