

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H₂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

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

軌道係数 (求めたいもの)
軌道 (原子軌道を参考に作られる既知関数)

原理

2つの電子の座標の交換に対して、波動関数の値が変わる。粒子の性質。

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

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

電子1の座標 電子1の座標

スレーター行列式

2準位系のスレーター行列式

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

$$=$$

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

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

$$=$$

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

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

$$= \begin{vmatrix} \psi_1(\tau_1) & \psi_2(\tau_2) \end{vmatrix}$$

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

$$\psi_{2i-1}(\tau) = \phi_i(\mathbf{r}) \alpha(\omega)$$

または

$$\psi_{2i}(\tau) = \phi_i(\mathbf{r}) \beta(\omega)$$

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。α,βの形は問わない。

Q.以下のスレーター行列式を書き下せ

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H₂分子)

1重項で最安定な詰まり方は

$$\Phi_{HF} = \begin{vmatrix} \psi_1(\tau_1) & \psi_2(\tau_1) \\ \psi_1(\tau_2) & \psi_2(\tau_2) \end{vmatrix}$$

$$=$$

Q.さらに書き下すと

$$\Phi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(\tau_1) & \psi_2(\tau_1) \\ \psi_1(\tau_2) & \psi_2(\tau_2) \end{vmatrix}$$

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

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

電子ハミルトニアン

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

$$\sum_i \hat{h}(\mathbf{r}_i) = \sum_i \hat{h}_i \quad \sum_{i>j} \hat{g}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{i>j} \hat{g}_{i,j} \quad V(\mathbf{R})$$

演算子 演算子 定数扱い (電子座標なし)

分子のエネルギー

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

$$= \langle \Phi_{HF} | \sum_i \hat{h}_i | \Phi_{HF} \rangle + \langle \Phi_{HF} | \sum_{i>j} \hat{g}_{i,j} | \Phi_{HF} \rangle + V(\mathbf{R})$$

H₂(2電子2核)系の時

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

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

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

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

エネルギーの計算

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

$$\Phi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \phi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1))$$

を代入して、積分計算を実行する。

エネルギーの計算

$$\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \int d\omega_1 \int d\omega_2 \left[(\phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \phi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)) \left(\hat{h}(\mathbf{r}_1) + \hat{h}(\mathbf{r}_2) + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) (\phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \phi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)) \right]$$

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

$$\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \int d\omega_1 \int d\omega_2 \left[(\phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \phi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)) \left(\hat{h}(\mathbf{r}_1) + \hat{h}(\mathbf{r}_2) + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) (\phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \phi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)) \right]$$

エネルギーの計算

例2

$$\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \int d\omega_1 \int d\omega_2 \left[(\phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \phi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)) \left(\hat{h}(\mathbf{r}_1) + \hat{h}(\mathbf{r}_2) + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) (\phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \phi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)) \right]$$

エネルギーの計算

例3

$$\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \int d\omega_1 \int d\omega_2 \left[(\phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \phi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)) \left(\hat{h}(\mathbf{r}_1) + \hat{h}(\mathbf{r}_2) + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) (\phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \phi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)) \right]$$

エネルギーの計算

例4

$$\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \int d\omega_1 \int d\omega_2 \left[(\phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \phi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)) \left(\hat{h}(\mathbf{r}_1) + \hat{h}(\mathbf{r}_2) + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) (\phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \phi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)) \right]$$

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

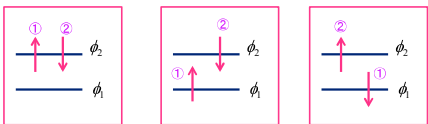
$$(ij|kl) \equiv \iint \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_1)\phi_k^*(\mathbf{r}_2)\phi_l(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

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

- 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。
- 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。



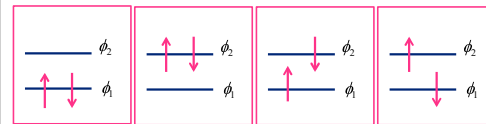
$|\Phi_2\rangle$

$|\Phi_3\rangle$

$|\Phi_4\rangle$

課題1

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

$\square \Psi = S(S+1)\Psi$ (非相対論的)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

$\square \Psi = S_z \Psi$

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

合成スピン演算子は
 \square 1電子スピン演算子の和で記述できる。

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

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

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。

$$\hat{S}_z(\omega)\alpha(\omega) = \frac{1}{2}\beta(\omega) \quad \hat{S}_z(\omega)\alpha(\omega) = \frac{i}{2}\beta(\omega) \quad \hat{S}_z(\omega)\alpha(\omega) = \frac{1}{2}\alpha(\omega)$$

$$\hat{S}_z(\omega)\beta(\omega) = \frac{1}{2}\alpha(\omega) \quad \hat{S}_z(\omega)\beta(\omega) = -\frac{i}{2}\alpha(\omega) \quad \hat{S}_z(\omega)\beta(\omega) = -\frac{1}{2}\beta(\omega)$$

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
 $\hat{S}_+(\omega) = \hat{S}_x(\omega) + i\hat{S}_y(\omega)$ $\hat{S}_+(\omega)\alpha(\omega) = \square$ $\hat{S}_+(\omega)\beta(\omega) = \square$

下降演算子 スピンを1減らす
 $\hat{S}_-(\omega) = \hat{S}_x(\omega) - i\hat{S}_y(\omega)$ $\hat{S}_-(\omega)\alpha(\omega) = \square$ $\hat{S}_-(\omega)\beta(\omega) = \square$

課題2

- 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

- 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!)

↑↑ $|\Phi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(r_1)\psi_1(r_2)\psi_2(r_1)\psi_2(r_2) - \psi_1(r_1)\psi_2(r_1)\psi_2(r_2)\psi_1(r_2)]$ ← 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) $S^2|\Phi_1\rangle = S(S+1)|\Phi_1\rangle$, $S = 0, 2S+1 = 2 \cdot 0 + 1 = 1 \rightarrow 1$ 重項

↑↑ $|\Phi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(r_1)\psi_2(r_1)\psi_2(r_2)\psi_1(r_2) - \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)]$ ← そのままで正しい1重項 ($S_z=0$)

↑↓ $|\Phi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(r_1)\psi_1(r_2)\psi_2(r_1)\psi_2(r_2) - \psi_1(r_1)\psi_2(r_1)\psi_2(r_2)\psi_1(r_2)]$ ← $\frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1 - |\Phi_2\rangle)$ が正しい1重項 ($S_z=0$)

↑↓ $|\Phi_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(r_1)\psi_2(r_1)\psi_2(r_2)\psi_1(r_2) - \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)]$ ← $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\Phi_2\rangle - |\Phi_1\rangle)$ が正しい3重項 ($S_z=0$)

↑↓ $|\Phi_5\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(r_1)\psi_2(r_1)\psi_2(r_2)\psi_1(r_2) - \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)]$ ← そのままで正しい3重項 ($S_z=1$)

↑↓ $|\Phi_6\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(r_1)\psi_2(r_1)\psi_2(r_2)\psi_1(r_2) - \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)]$ ← そのままで正しい3重項 ($S_z=-1$)

C1などの係数の決め方

原理

厳密な固有状態の波動関数 Ψ のエネルギー E はニセの波動関数 $\Psi_{\text{偽}}$ のエネルギー $E_{\text{偽}}$ よりも \square 。エネルギーが一致したら、それは \square 。

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

C1などの係数の決め方

法

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

$$E_{\text{偽}} = \frac{\langle \Psi_{\text{偽}} | \hat{H} | \Psi_{\text{偽}} \rangle}{\langle \Psi_{\text{偽}} | \Psi_{\text{偽}} \rangle}$$

\square 化の必要条件 \square (以降、偽の文字は省略)

配置換相互作用 Configuration interaction (CI)

$$\Psi_{CI} = c_1 |\Phi_1\rangle + c_2 |\Phi_2\rangle + c_3 |\Phi_3\rangle + \dots$$

(HF配置) 異なる配置

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 \rightarrow 完全CI (FCI, Full CI)

\square 系を成す基底関数の場合FCIは \square 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

↑↑ $|\Phi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(r_1)\psi_1(r_2)\psi_2(r_1)\psi_2(r_2) - \psi_1(r_1)\psi_2(r_1)\psi_2(r_2)\psi_1(r_2)]$ ← 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) $S^2|\Phi_1\rangle = S(S+1)|\Phi_1\rangle$, $S = 0, 2S+1 = 2 \cdot 0 + 1 = 1 \rightarrow 1$ 重項

↑↑ $|\Phi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(r_1)\psi_2(r_1)\psi_2(r_2)\psi_1(r_2) - \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)]$ ← そのままで正しい1重項 ($S_z=0$)

↑↓ $|\Phi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(r_1)\psi_1(r_2)\psi_2(r_1)\psi_2(r_2) - \psi_1(r_1)\psi_2(r_1)\psi_2(r_2)\psi_1(r_2)]$ ← $\frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1 - |\Phi_2\rangle)$ が正しい1重項 ($S_z=0$)

↑↓ $|\Phi_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(r_1)\psi_2(r_1)\psi_2(r_2)\psi_1(r_2) - \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)]$ ← $|\Phi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1 - |\Phi_2\rangle)$

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

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

ラグランジュの未定乗数法

$$L = \langle \Psi_{FCI} | \hat{H} | \Psi_{FCI} \rangle - \epsilon (\langle \Psi_{FCI} | \Psi_{FCI} \rangle - 1) = \langle (c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3) | \hat{H} | (c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3) \rangle - \epsilon (\langle (c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3) | (c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3) \rangle - 1)$$

$$= c_1^2 \epsilon H_{11} + c_2^2 \epsilon H_{22} + c_3^2 \epsilon H_{33} + c_1 c_2 \epsilon H_{12} + c_1 c_3 \epsilon H_{13} + c_2 c_3 \epsilon H_{23} + \dots - \epsilon (c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 - 1)$$

$E = \langle \Psi_{FCI} | \hat{H} | \Psi_{FCI} \rangle$ を $\langle \Psi_{FCI} | \Psi_{FCI} \rangle = 1 = 0$ の制約のもとに、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)

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

他の微分の条件も加えると、 $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$

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}

$$\langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle = \int \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(r_1)\psi_1(r_2)\psi_2(r_1)\psi_2(r_2) - \psi_1(r_1)\psi_2(r_1)\psi_2(r_2)\psi_1(r_2)] \hat{H} \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(r_1)\psi_1(r_2)\psi_2(r_1)\psi_2(r_2) - \psi_1(r_1)\psi_2(r_1)\psi_2(r_2)\psi_1(r_2)] d\tau$$

$$= \frac{1}{2} [\langle \psi_1(r_1)\psi_1(r_2)\psi_2(r_1)\psi_2(r_2) | \hat{H} | \psi_1(r_1)\psi_1(r_2)\psi_2(r_1)\psi_2(r_2) \rangle - \langle \psi_1(r_1)\psi_1(r_2)\psi_2(r_1)\psi_2(r_2) | \hat{H} | \psi_1(r_1)\psi_2(r_1)\psi_2(r_2)\psi_1(r_2) \rangle - \langle \psi_1(r_1)\psi_2(r_1)\psi_2(r_2)\psi_1(r_2) | \hat{H} | \psi_1(r_1)\psi_1(r_2)\psi_2(r_1)\psi_2(r_2) \rangle + \langle \psi_1(r_1)\psi_2(r_1)\psi_2(r_2)\psi_1(r_2) | \hat{H} | \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \rangle]$$

$$= H_{11} - (1|1)2$$

ブリルアンの定理より0

$$H_{11} = \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle = \frac{1}{2} (\langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle - \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle) = H_{11} + (1|1)2 = 0 \quad (= H_{11})$$

$$H_{21} = \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle = 2H_{12} + (1|1)1 \quad H_{22} = \langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle = 2H_{22} + (2|2)2$$

$$H_{12} = \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle = (1|2)2 = H_{21} \quad H_{33} = \langle \Phi_3 | \hat{H} | \Phi_3 \rangle = \text{値はあるが省略}$$

ラグランジュの未定乗数法

$$L = \langle \Psi_{FCI} | \hat{H} | \Psi_{FCI} \rangle - \epsilon (\langle \Psi_{FCI} | \Psi_{FCI} \rangle - 1) = \langle (c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3) | \hat{H} | (c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3) \rangle - \epsilon (\langle (c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3) | (c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3) \rangle - 1)$$

$$= c_1^2 \epsilon H_{11} + c_2^2 \epsilon H_{22} + c_3^2 \epsilon H_{33} + c_1 c_2 \epsilon H_{12} + c_1 c_3 \epsilon H_{13} + c_2 c_3 \epsilon H_{23} + \dots - \epsilon (c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 - 1)$$

$E = \langle \Psi_{FCI} | \hat{H} | \Psi_{FCI} \rangle$ を $\langle \Psi_{FCI} | \Psi_{FCI} \rangle = 1 = 0$ の制約のもとに、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)

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

他の微分の条件も加えると、 $\begin{pmatrix} H_{11} - \epsilon & H_{12} & H_{13} \\ H_{21} & H_{22} - \epsilon & H_{23} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$

先の計算でここはゼロだったことに注意

課題3. FCIエネルギー計算のステップ(準備)

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

$$\det \begin{pmatrix} H_{11} - \epsilon & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - \epsilon \end{pmatrix} = (H_{11} - \epsilon)(H_{22} - \epsilon) - H_{12}H_{21} = 0$$

より ϵ を数式で求める。

2つ解があることに注意。

それぞれの ϵ 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hij, (ij|kl)の値を用いて $H_{11}, H_{22}, H_{12}, H_{21}$ を求める。また ϵ (2つある)も求める。

それぞれの ϵ 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 Ψ_i が知りたけいどわからないとき

$\hat{H}_0 \Psi_i^{(0)} = E_i \Psi_i^{(0)}$ ← 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 \square ときに使える理論が摂動論。

Ψ_i を \square で展開して表現する、展開係数は \square 計算なしで求める。

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=1しか興味ないがトリックをいいたのでこうする。

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

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

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

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λの値に依存して変化しないとおかしい。λに対して \square 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。

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

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 \square にならないといけない。

摂動論

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

λの0次の項 $\square = 0$

λの1次の項 $\lambda \square = 0$

λの2次の項 $\lambda^2 \square = 0$

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、系を張っているため、
 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まない。(0次波動関数に含まれる)

摂動論(1次の項)

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

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

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

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

左から $\Psi_i^{(0)*}$ をかけて積分すると

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

摂動論(1次の項)

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

$$\langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_k^{(0)} \rangle = \delta_{ik} \quad \hat{H}_0 | \Psi_k^{(0)} \rangle = E_k^{(0)} | \Psi_k^{(0)} \rangle$$

(規格直交条件) (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

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

摂動論(1次の波動関数)

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

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

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

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

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

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

摂動論(1次の波動関数)

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

$$\langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_k^{(0)} \rangle = \delta_{ik} \quad \hat{H}_0 | \Psi_k^{(0)} \rangle = E_k^{(0)} | \Psi_k^{(0)} \rangle$$

(規格直交条件) (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)

$$\lambda \text{の2次の項} \quad \lambda(\hat{H}_0 \Psi_i^{(2)} + \hat{V} \Psi_i^{(1)} + \hat{V} \Psi_i^{(0)} - E_i^{(0)} \Psi_i^{(2)} - E_i^{(1)} \Psi_i^{(1)} - E_i^{(1)} \Psi_i^{(0)}) = 0$$

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

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

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

左から $\Psi_i^{(0)*}$ をかけて積分すると

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

摂動論(2次の項)

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

$$\langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_k^{(0)} \rangle = \delta_{ik} \quad \hat{H}_0 | \Psi_k^{(0)} \rangle = E_k^{(0)} | \Psi_k^{(0)} \rangle$$

(規格直交条件) (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)

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

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

摂動論(2次の項)

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

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

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

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

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

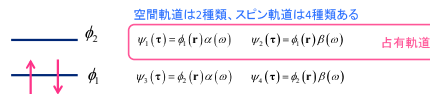
$$\hat{H}_0 \equiv \sum_{i=1}^N \hat{f}(r_i) \quad \hat{f} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad \text{HFの分子軌道はフォック演算子の固有関数}$$

$$\text{フォック演算子} \quad \hat{f}(r) \equiv \hat{h}(r) + \sum_j \left(\hat{J}_j - \hat{K}_j \right)$$

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

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

2電子2軌道系のフォック演算子



2電子2軌道の2電子演算子

$$\text{クーロン演算子} \quad \sum_{j,k} \hat{J}_{jk} \psi_j(\tau_1) \psi_k(\tau_1) =$$

$$\text{交換演算子} \quad \sum_{j,k} \hat{K}_{jk} \psi_j(\tau_1) \psi_k(\tau_1) =$$

2電子2軌道系のフォック演算子

課題 $\epsilon_1 = \langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_1 \rangle, \epsilon_3 = \langle \psi_3 | \hat{f} | \psi_3 \rangle$ 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。

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

2電子2軌道系のフォック演算子

課題 $\epsilon_1 = \langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_1 \rangle, \epsilon_3 = \langle \psi_3 | \hat{f} | \psi_3 \rangle$ 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。

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

$$\epsilon_1 = \langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_1 \rangle = h_{11} +$$

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 $\epsilon_1 = \langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_1 \rangle, \epsilon_3 = \langle \psi_3 | \hat{f} | \psi_3 \rangle$ 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。

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

$$\epsilon_3 = \langle \psi_3 | \hat{f} | \psi_3 \rangle = h_{33} +$$

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 $\epsilon_1 = \langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_1 \rangle, \epsilon_3 = \langle \psi_3 | \hat{f} | \psi_3 \rangle$ 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。

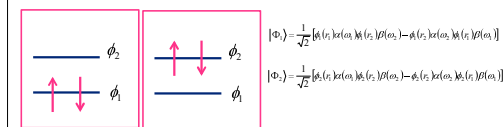
$$\langle \psi_3 | \sum_j \hat{K}_j | \psi_3 \rangle$$

$$\epsilon_3 = \langle \psi_3 | \hat{f} | \psi_3 \rangle = h_{33} +$$

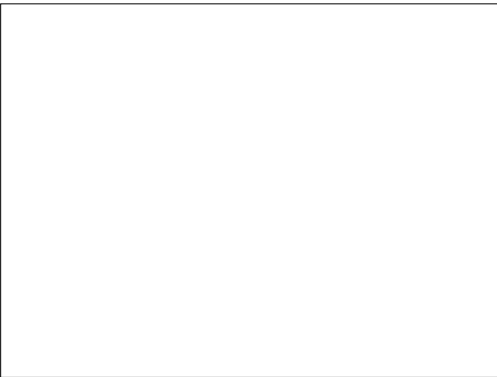
0次エネルギー

$$\hat{H}_0 \equiv \sum_{i=1}^2 \hat{f}(r_i) = \hat{f}(r_1) + \hat{f}(r_2)$$

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



$$|\Phi_1\rangle (= |\Phi_{HF}\rangle) \quad |\Phi_2\rangle$$



0次エネルギー

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

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

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

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

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

$|\Phi_2\rangle$

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。