

第一原理シミュレーション技法

東京大学工学部システム創成学科 学部開講科目

(学内向け講義資料)

石川 顕一
東京大学大学院工学系研究科原子力国際専攻
東京大学工学部システム創成学科 B コース
ishiken@n.t.u-tokyo.ac.jp

2020 年 12 月 13 日

目次

1	多粒子系の波動関数	2
1.1	多粒子系の波動関数	2
1.2	相互作用がない場合	3
1.3	相互作用がある場合 (原子、分子)	5
2	同一種類の粒子	7
2.1	置換演算子	8
3	ハートリー・フォック法	10
3.1	空間軌道表現のハートリー・フォック法	15
3.2	ハートリー・フォック・ローターン法	15
3.3	つじつまの合った場の手続き	18
3.4	$\chi_p(\vec{r})$ の選択	18
3.5	クーブマンズの定理	20
3.6	プログラム (分子軌道法)	23
4	電子相関	23
4.1	電子相関エネルギー	23
4.2	配置間相互作用法	24
4.3	摂動法	26
4.4	多配置 SCF 法	26

1 多粒子系の波動関数

N 個の粒子の系を考える。

古典系： 一般座標 $q_1, \dots, q_n, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n$ で表されるとき

量子系： 波動関数 $\Psi(q_1, \dots, q_n, t)$

量子系の状態について完全な情報を持つ

第一原理シミュレーション (計算) $\rightarrow$ 波動関数を数値的に求める

N 個の粒子、さしあたり $3N$ 個の座標を考える (スピンは無視)

$(x_1, y_1, z_1), \dots, (x_N, y_N, z_N) \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ とベクトルで書くこともできる。

波動関数 $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)$

シミュレーションで必要な変数の数

古典系： $3N \propto N$

量子系： $\vec{r}$ を K 個のグリッド点で離散化すると、 $K^N \rightarrow K = 100$ なら $10^2, 10^4, 10^6, \dots$, 爆発的に、ネズミ講 (マルチ商法) 的に増える。 $\rightarrow$ 量子系のシミュレーションは古典系よりはるかに困難。

1.1 多粒子系の波動関数

N 粒子の質量を $m_1, \dots, m_N$ とすると

$$\begin{array}{l} \text{ハミルトニアン演算子} \quad \hat{H}\Psi \\ \text{運動エネルギー} \\ \text{ポテンシャルエネルギー} \end{array} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \Psi \right) + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi \quad (1)$$

粒子の位置にのみ依存する
場合を考える。(重力, クーロン力)

$$\begin{array}{l} \text{ラプラシアン} \\ \text{運動量} \end{array} \quad \nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (2)$$
$$\vec{p}_i = -\hbar \nabla_i$$

(時間を含む)
時間に依存する シュレーディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H}\Psi \quad (3)$$

時刻 t に粒子 1 が位置 $\vec{r}_1$ を含む微小体積 $d\vec{r}_1$ に見出され、かつ、粒子 2 が位置 $\vec{r}_2$ を含む微小体積 $d\vec{r}_2$ に見出され、かつ、 $\dots$ 、かつ粒子 N が位置 $\vec{r}_N$ を含む微小体積 $d\vec{r}_N$ に見出される確率

$$|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)|^2 d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

変数分離

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = e^{-iEt/\hbar} \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (4)$$

E : エネルギー

時間を含まないシュレーディンガー方程式

$$\hat{H}\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad \text{固有値問題} \quad (5)$$

$|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)|^2 = |\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2$ 粒子の存在確率は時間に依存しない。(定常状態)

$$\underbrace{\begin{matrix} E_1, E_2, \dots, E_N, \dots & \text{エネルギー固有値} \\ \Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_N, \dots & \hat{H} \text{の固有関数} \end{matrix}}_{\text{規格直交完全系}} \quad (6)$$

任意の $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)$ は固有関数の重ね合わせ

$$\Psi = \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar} \Phi_n \quad (7)$$

$\uparrow$
複素定数

で表される。

$$\Phi_1, \Phi_2, \dots, \text{が張る空間} \quad \dots \quad \text{ヒルベルト空間} \quad (8)$$

$$\text{ディラックの記法} \quad |\Psi\rangle = \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar} |\Phi_n\rangle \quad (9)$$

演習

$$\sum_n |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n| = 1 \quad \text{恒等演算子} \quad (10)$$

$$|\Psi\rangle = \sum_n |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n|\Psi\rangle = \sum_n \langle \Phi_n|\Psi\rangle |\Phi_n\rangle \quad (11)$$

$$\langle \Phi_n|\Psi\rangle = c_n e^{iE_n t/\hbar} \quad (12)$$

$$c_n = e^{iE_n t/\hbar} \langle \Phi_n|\Psi\rangle = e^{iE_n t/\hbar} \int \Phi_n^* \Psi d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (13)$$

第一原理シミュレーションの主眼...

エネルギー固有値と固有関数、とくにエネルギーが最低の状態のそれ(基底状態)を求める。

1.2 相互作用がない場合

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{j=1}^N V_j(\vec{r}_j) \quad (14)$$

$$\vec{r}_1 - \vec{r}_2 \text{等に依存しない} \quad \text{例: } \begin{matrix} \text{太陽系} \\ \text{solar system} \end{matrix} \quad (\text{最初のシステム}) \quad (15)$$

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 + V_j(\vec{r}_j) \right] \quad (16)$$

$$= \sum_{j=1}^N \hat{H}_j \quad (17)$$

$$(\hat{H}_j \text{は} \vec{r}_j \text{にのみ作用する}) \quad (18)$$

この場合、 $\hat{H}\Phi = E\Phi$ の解は

$$\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \phi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2) \cdots \chi(\vec{r}_N) \quad (19)$$

のように直積の形にかける。代入して両辺を Φ で割ると

$$\frac{\hat{H}_1\phi_1}{\phi(\vec{r}_1)} + \frac{\hat{H}_2\phi_2}{\phi(\vec{r}_2)} + \cdots = E \quad (20)$$

となる。右辺の項はそれぞれ $\vec{r}_1$ のみの関数、 $\vec{r}_2$ のみの関数、 $\cdots$ なのでそれぞれを定数 $\varepsilon, \varepsilon', \cdots$ とおけて

$$\hat{H}_1\phi(\vec{r}_1) = \varepsilon\phi(\vec{r}_1) \quad \varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots \quad \phi_1, \phi_2, \cdots (\text{完全正規直交基底}) \quad (21)$$

$$\hat{H}_2\psi(\vec{r}_2) = \varepsilon'\psi(\vec{r}_2) \quad \varepsilon'_1, \varepsilon'_2, \cdots \quad \psi_1, \psi_2, \cdots (\text{完全正規直交基底}) \quad (22)$$

$$\vdots \quad (23)$$

一粒子のシュレーディンガー方程式に帰着される（完全正規直交基底の身近な例としては、3次元空間の x, y, z 成分の単位ベクトルが上げられる）。一粒子の固有値、固有関数が求まれば、

$$\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \phi_l(\vec{r}_1)\psi_m(\vec{r}_2) \cdots \quad (24)$$

$$E = \varepsilon_l + \varepsilon'_m + \cdots \quad (25)$$

が得られる。

$$\text{エネルギー固有値は和、固有関数は直積} \quad (26)$$

存在確率密度

$$|Phi|^2 = |\phi(\vec{r}_1)|^2 |\psi(\vec{r}_2)|^2 |\chi(\vec{r}_N)|^2 \quad (27)$$

$$= \text{個々の粒子の確率密度の積} \quad (28)$$

$$= \text{相関がない。}(近づきあったり、避け合ったりがない) \quad (29)$$

$$= \text{個々の粒子は独立} \quad (30)$$

シミュレーションで必要な変数の数

$$\left. \begin{array}{l} KN \ll K^N \\ \propto N \end{array} \right\} \begin{array}{l} \phi \text{に } K \text{ 個} \\ \psi \text{に } K \text{ 個} \\ \vdots \\ \chi \text{に } K \text{ 個} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \phi \text{に } K \text{ 個} \\ \psi \text{に } K \text{ 個} \\ \vdots \\ \chi \text{に } K \text{ 個} \end{array}} \right\} N \text{ 個} \quad (31)$$

システム・・・相互作用することで一体性や全体性を生み出している要素の集まり
「システム」の波動関数には相互作用が必須

1.3 相互作用がある場合 (原子、分子)

原子核は電子の 1000 倍以上重い。

→ 原子核は空間に固定された古典的点状粒子とする (ボルン・オッペンハイマー近似)

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \underbrace{\sum_{A=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}}_{V_{\text{en}}(\vec{r})} \right) + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{i < j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{V_{\text{en}}(\vec{r}_1, \vec{r}_N)} + \underbrace{\sum_{A=1}^M \sum_{A < B} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}}_{\text{定数 } V_{\text{nn}}} \quad (32)$$

$$\text{波動関数} \cdots \Phi(\underbrace{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N}_{\text{電子の座標}}) \quad (33)$$

$$\nabla_i^2 \cdots \vec{r}_i \text{に関するラプラシアン} \quad (34)$$

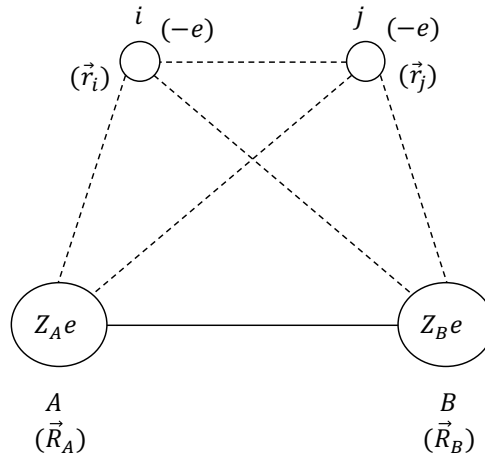
N : 電子の数

M : 原子核の数

Z_A : 原子番号

$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{C} > 0$ (電気素量)

$\epsilon = 8.854 \times 10^{-12} \text{m}^{-3} \text{kq}^{-1} \text{s}^4 \text{A}^4$ (真空の誘電率)



$$\hat{H} = \underbrace{\sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{\text{en}}(\vec{r}_i) \right]}_{\text{独立粒子}} + \underbrace{V_{\text{ee}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}_{\text{相互作用}} + \underbrace{V_{\text{nn}}}_{\text{定数}} \quad (35)$$

ものすごく一般的な話

$$\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{l,m,\dots,p} C_{lm\dots p} \overbrace{\phi_l(\vec{r}_1)\psi_m(\vec{r}_2)\cdots\chi_p(\vec{r}_N)}^{N \text{ 粒子ヒルベルト空間の基底ベクトル}} \quad (36)$$

それぞれは一粒子の関数の
ヒルベルト空間の正規直交基底ベクトル
「分子軌道」

とかける。

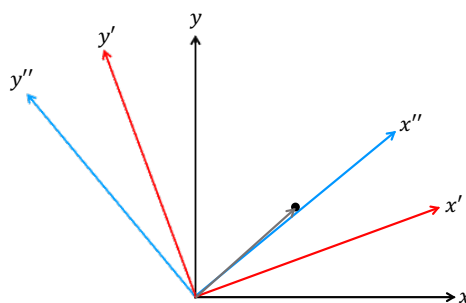
$\sum_{l,m,\dots,p} C_{lm\dots p}$ は本来無限和だが、L 個の和で近似すると、必要な変数の数は

$$LKN \ll K^N \quad (37)$$

$$\propto N \quad (38)$$

となる。

異なる電子に属する基底「ベクトル」 $\phi_l, \psi_m, \dots, \chi_p$ は一般に違っていてもよい。が、同じでもよい。



簡単のため同じものを用いると

$$\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{l,m,\dots,p} C_{lm\dots p} \phi_l(\vec{r}_1)\phi_m(\vec{r}_2)\cdots\phi_p(\vec{r}_N) \quad (39)$$

となる。 $\phi_1, \phi_2, \dots$ は 1 電子ヒルベルト空間の基底ベクトル (分子軌道)

なるべく少ない項の和 ($\sum_{l,m,\dots,p}$) で精度良く Φ を表せるような基底ベクトル $\phi_1, \phi_2, \dots$ を見つけたい。
(分子軌道)

$$\left. \begin{array}{l} \text{ユニタリ変換} \\ \text{(ヒルベルト空間内での回転)} \\ \text{で相互に変換できる} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \cdot \text{ 水素原子の固有関数} \\ \cdot \text{ (1 粒子 3 次元) 調和振動子の固有関数} \\ \cdot \text{ 運動量固有関数 } e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \text{ (平面波)} \end{array} \quad (40)$$

分子軌道は原子軌道の一次結合 (LCAO-MO 法) ← 忘れて!

シミュレーション技術としての第一原理シミュレーションにおいて、「分子軌道」は 1 電子複素関数の基底関数 (1 電子ヒルベルト空間の基底ベクトル) に過ぎない。物理的実体はなく、単なる数学的道具。量子系の状態を表すのは、全電子波動関数 $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$

「都合のよい座標系を選ぶ」

2 同一種類の粒子

・古典物理学

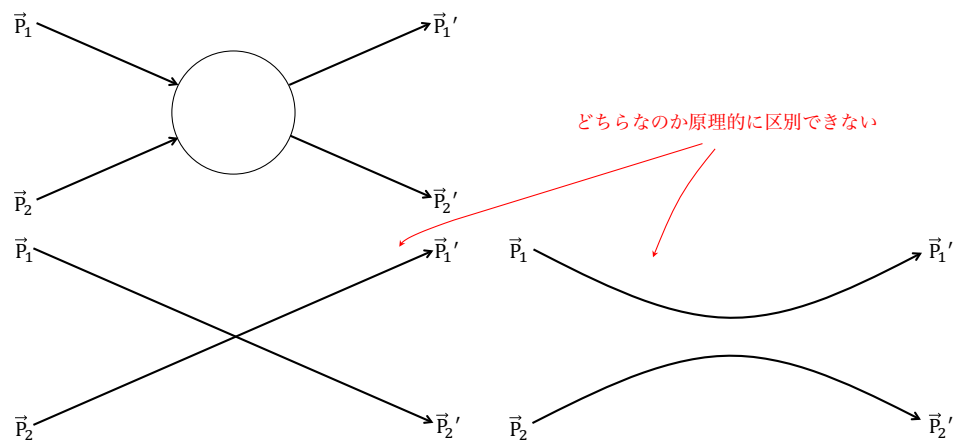
粒子がよく似ていても (同じメーカー、同じ型番の野球ボール、または一卵性双生児)、個々の粒子の運動を追跡することができる。

- ・ 色分け or 番号を書いておく
- ・ 時々刻々の位置をビデオで録画する

・量子力学

同一種類の粒子 (He 原子中の 2 の電子、H₂O 分子中の 10 個の電子) は全く見分けがつかない。

- ・ 色分けも番号を書くことも出来ない
- ・ 時々刻々の位置を測ること自体がシステムの状態を必然的に乱す

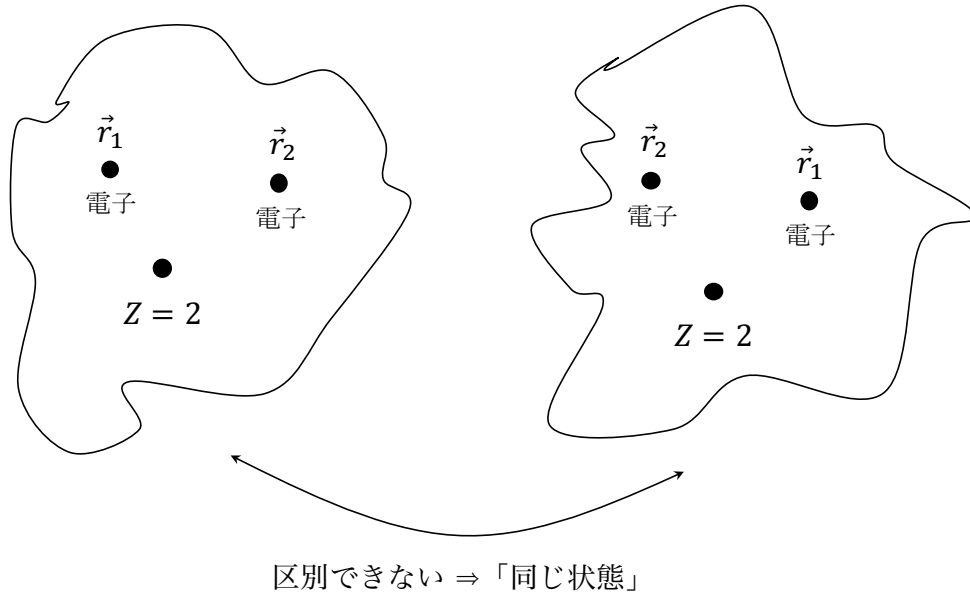


× 「どちらかに決まっているけど、人間には分からない」

○ 「そもそもどちらかには決まっておらず、波動関数は両方を含む」

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = c\Phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad (41)$$

$$|c| = 1 \quad c = e^{i\theta} \quad (42)$$



2.1 置換演算子

$$\hat{P}_{12}\Phi(1,2) = \Phi(2,1) \quad (43)$$

$$\hat{P}_{12} = \hat{P}_{21} \quad \hat{P}_{12}^2 = \hat{1} \quad (\text{恒等演算子}) \quad (44)$$

N 個の同一粒子に拡張できる。

$$\hat{P}_{ij}\Phi(1,2,\dots,i,\dots,j,\dots,N) = \Phi(1,2,\dots,j,\dots,i,\dots,N) \quad (i \neq j) \quad (45)$$

i 番目の粒子と j 番目の粒子を入れかえる

$$= c \underbrace{\Phi(1,2,\dots,i,\dots,j,\dots,N)}_{\hat{P}_{ij} \text{ の固有関数}} \quad (|c| = 1) \quad (46)$$

$$\hat{P}_{ij} = \hat{P}_{ji} \quad \hat{P}_{ij}^2 = \hat{1} \quad (47)$$

$$c^2 = 1 \quad \therefore c = \pm 1 \quad (48)$$

N 個の同一粒子の波動関数は $\hat{P}_{ij}$ の固有状態で、固有値は $c = 1$ または $c = -1$

$c = 1$ $\hat{P}_{ij}\Phi = \Phi$ ボーズ粒子… 整数スピンの粒子
(対称)

例) 光子 (スピン 1)、ヒッグス粒子 (スピン 0)、重陽子 (スピン 1)、 ^4He の原子核 (スピン 0)

← 複合粒子でもよい

$c = -1$ $\hat{P}_{ij}\Phi = -\Phi$ フェルミ粒子… 半整数スピンの粒子
(反対称)

例) 電子、陽子、中性子、 ^3He の原子核 (スピン 1/2)

・ 波動関数は位置 $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots$ だけでなくスピン状態 (スピン座標) $\sigma_1, \sigma_2, \dots$ にも依存する

空間座標とスピン座標をまとめて $\tau = (\vec{r}, \sigma)$ と表すことがある。

ヒルベルト空間はスピンについては 2 次元 ($\uparrow, \downarrow$)
 $\alpha \quad \beta$

$$\begin{aligned} \text{電子状態} & \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{空間部分} \cdots \varphi(\vec{r}) & \text{3次元座標の複素関数のヒルベルト空間 (無限次元)} \\ \text{スピン部分} \cdots \chi(\sigma) & \text{2次元のヒルベルト空間} \end{array} \right. \\ \phi(\tau) = \phi(\vec{r}, \sigma) & \end{aligned} \quad (49)$$

$$\begin{aligned} \phi(\tau) & \quad \text{スピン軌道} \\ \sigma & \quad \text{スピン座標} \cdots \text{古典力学に対応するものはない} \end{aligned} \quad (50)$$

・ 2 電子系を考える。(ヘリウム、水素分子)

τ_1, τ_2 の任意の関数 $F(\tau_1, \tau_2)$ について、

$$\Phi(\tau_1, \tau_2) = F(\tau_1, \tau_2) - F(\tau_2, \tau_1) \quad (51)$$

$$= -\Phi(\tau_1, \tau_2) \quad (\text{反対称}) \quad (52)$$

$$\text{反対称化演算子} = c(1 - P_{12}) \quad (53)$$

定数 c は規格化 $|\Phi(\tau_1, \tau_2)| = 1$ を満たすように定める。

$$\Phi(\tau_1, \tau_2) = \sum_{l,m} c_{lm} \phi_l(\tau_1) \phi_m(\tau_2) \quad (54)$$

$$(1 - P_{12}) \phi_l(\tau_1) \phi_m(\tau_2) = \phi_l(\tau_1) \phi_m(\tau_2) - \phi_m(\tau_1) \phi_l(\tau_2) \quad (55)$$

$$= \begin{vmatrix} \phi_l(\tau_1) & \phi_m(\tau_1) \\ \phi_l(\tau_2) & \phi_m(\tau_2) \end{vmatrix} \quad (\text{行列式}) \quad (56)$$

規格化を考える。

$$\langle \phi_l(1) \phi_m(2) - \phi_m(1) \phi_l(2) | \phi_l(1) \phi_m(2) - \phi_m(1) \phi_l(2) \rangle = 1 + 1 - \delta_{lm} - \delta_{lm} \quad (57)$$

$$= 2(1 - \delta_{lm}) \quad (58)$$

1) $l = m$ のとき

$$\begin{vmatrix} \phi_l(\tau_1) & \phi_m(\tau_1) \\ \phi_l(\tau_2) & \phi_m(\tau_2) \end{vmatrix} = 0 \quad (59)$$

2 つの電子は同じスピン軌道に入らない。(パウリの (排他) 原理)

$$\Phi(\tau, \tau) = -\Phi(\tau, \tau) = 0 \quad (60)$$

スピンの同じ 2 つの電子は同じ位置にいられない。

2) $l \neq m$ のとき

$$\Phi(1, 2) = \sum_{l \neq m} c_{lm} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_l(1) & \phi_m(1) \\ \phi_l(2) & \phi_m(2) \end{vmatrix} \right) \quad (61)$$

$$\sum_{l \neq m} |c_{lm}|^2 = 1 \quad (62)$$

$\phi_l(\tau)$ は一電子ヒルベルト空間の任意の規格直交基底ベクトル

・ N 電子の場合

$$\Phi(1, 2, \dots, N) = \sum_{l \neq m \neq n \neq \dots} c_{lmn\dots} \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_l(1) & \phi_m(1) & \phi_n(1) & \dots \\ \phi_l(2) & \phi_m(2) & \dots & \dots \\ \vdots & & \ddots & \\ \phi_l(N) & \phi_m(N) & \dots & \dots \end{vmatrix} \quad (63)$$

$$\sum_{l \neq m \neq n \neq \dots} |c_{lmn\dots}|^2 = 1 \quad (64)$$

スレーター行列式
Slater determinant

- P_{ij} は i 行と j 行の入れ替え
→ 行列式の性質から反対称性を満たす。
- $l, m, n, \dots$ のうち同じものがあると全く同じ 2 つの列がある。→ 行列式はゼロ
→ 2 つ以上の電子が同じスピン軌道に入ることはない。(パウリの排他原理)

スレーター行列式は $|\phi_l \phi_m \phi_n \dots|$ と簡略化することがある。

3 ハートリー・フォック法

- N 電子波動関数

$$\Phi(1, 2, \dots, N) = \sum_{l \neq m \neq n \neq \dots} c_{lmn\dots} \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_l(1) & \phi_m(1) & \phi_n(1) & \dots \\ \phi_l(2) & \phi_m(2) & \dots & \dots \\ \vdots & & \ddots & \\ \phi_l(N) & \phi_m(N) & \dots & \dots \end{vmatrix} \quad (65)$$

$$\text{スレーター行列式} \quad (66)$$

- 最もシンプルな形

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_a(1) & \phi_b(1) & \phi_c(1) & \dots \\ \phi_a(2) & \phi_b(2) & \dots & \dots \\ \vdots & & \ddots & \\ \phi_a(N) & \phi_b(N) & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

真の解に近くなる規格直交基底 $\phi_a, \dots$ を求める。(座標系を求める)

→ 変分原理

$$\phi_a, \phi_b, \dots \text{の変分に対して} \quad (67)$$

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (68)$$

$$\text{が停留値を取るような} \Psi \quad (69)$$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{i < j} g(i, j) \quad (70)$$

運動エネルギー 電子電子クーロンポテンシャル
+
核からのクーロンポテンシャル

簡単のため、2 電子で考える。

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{2}(\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)) \quad (71)$$

$$\langle \Psi | h(1) | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \left[\begin{aligned} &\langle \phi_a(1)\phi_b(2) | h(1) | \phi_a(1)\phi_b(2) \rangle - \langle \phi_a(1)\phi_b(2) | h(1) | \phi_b(1)\phi_a(2) \rangle \\ &= \langle \phi_a(1) | h(1) | \phi_a(1) \rangle \langle \phi_b(2) | \phi_b(2) \rangle \quad = \langle \phi_a(1) | h(1) | \phi_b(1) \rangle \langle \phi_b(2) | \phi_a(2) \rangle \end{aligned} \right] \quad (72)$$

$$- \langle \phi_b(1)\phi_a(2) | h(1) | \phi_a(1)\phi_b(2) \rangle + \langle \phi_b(1)\phi_a(2) | h(1) | \phi_b(1)\phi_a(2) \rangle \quad (73)$$

$$= \frac{1}{2}(\langle \phi_a | h | \phi_a \rangle + \langle \phi_b | h | \phi_b \rangle) \quad (74)$$

$$\langle \Psi | h(2) | \Psi \rangle = \frac{1}{2}(\langle \phi_a | h | \phi_a \rangle + \langle \phi_b | h | \phi_b \rangle) \quad (75)$$

$$\langle \Psi | h(1) + h(2) | \Psi \rangle = \langle \phi_a | h | \phi_a \rangle + \langle \phi_b | h | \phi_b \rangle \quad (76)$$

N 粒子では

$$\langle \Psi | \sum_{i=1}^N h(i) | \Psi \rangle = \sum_{R=1}^N \langle \phi_R | h | \phi_R \rangle = \sum_R h_{RR}$$

$$\langle \Psi | g(1, 2) | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \left[\langle \phi_a(1)\phi_b(2) | g(1, 2) | \phi_a(1)\phi_b(2) \rangle - \langle \phi_a(1)\phi_b(2) | g(1, 2) | \phi_b(1)\phi_a(2) \rangle \right. \quad (77)$$

$$\left. - \langle \phi_b(1)\phi_a(2) | g(1, 2) | \phi_a(1)\phi_b(2) \rangle + \langle \phi_b(1)\phi_a(2) | g(1, 2) | \phi_b(1)\phi_a(2) \rangle \right] \quad (78)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{第1項と第4項は } a \text{ と } b \text{ を入れ替えただけで、同じ値} \\ \quad \Rightarrow \langle \phi_a(1)\phi_b(2) | g(1, 2) | \phi_a(1)\phi_b(2) \rangle \\ \text{第2項と第3項は } a \text{ と } b \text{ を入れ替えただけで、同じ値} \\ \quad \Rightarrow \langle \phi_a(1)\phi_b(2) | g(1, 2) | \phi_b(1)\phi_a(2) \rangle \end{array} \right. \quad (79)$$

$$\Rightarrow h \text{ のようには分離できない。} \quad (80)$$

$$= \langle \phi_a\phi_b | g | \phi_b\phi_a \rangle - \langle \phi_a\phi_b | g | \phi_b\phi_a \rangle \quad (81)$$

N 粒子では

$$\langle \Psi | \sum_{i < j} g(i, j) | \Psi \rangle = \sum_{R < S} \langle \phi_R\phi_S | g | \phi_R\phi_S \rangle - \langle \phi_R\phi_S | g | \phi_S\phi_R \rangle$$

具体的には、

$$\langle \phi_R | h(1) | \phi_R \rangle = \int \phi_R^*(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{en}}(\vec{r}) \right) \phi_R(x) dx \quad (82)$$

各スピン軌道ごとの一粒子エネルギー (運動 + 核からのクーロン) の期待値

(83)

$$J_{RS} = \langle \phi_R \phi_S | g | \phi_R \phi_S \rangle \quad \text{クーロン積分} \quad (84)$$

$$= \iint |\phi_R(x_1)|^2 \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) |\phi_S(x_2)|^2 dx_1 dx_2 \quad (85)$$

スピン軌道 R の電子と S の電子の間のクーロンエネルギーの期待値

(86)

$$K_{RS} = \langle \phi_R \phi_S | g | \phi_S \phi_R \rangle \quad \text{交換積分} \quad (87)$$

$$= \iint \phi_R(x_1)^* \phi_S(x_2)^* \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \phi_S(x_1) \phi_R(x_2) dx_1 dx_2 \quad (88)$$

電子 1 と電子 2 を交換した $\phi_R(x_1) \phi_S(x_2)$ と $\phi_S(x_1) \phi_R(x_2)$

(89)

が原理的に区別できないことによるエネルギー

(90)

1) R と S のスピンの反対向き、または空間的な重なりがない場合

$$K_{RS} = 0$$

2) R と S のスピンの同じ向きで、かつ空間的な重なりがある場合

$$-K_{RS} < 0$$

パウリの原理で同じ位置にいられない (避け合う) ので、クーロンエネルギーが下がる。

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{R=1}^N h_{RR} + \sum_{R<S}^N (J_{RS} - K_{RS}) \quad (91)$$

$$(\textcolor{red}{J_{RS} = J_{SR}, K_{RS} = K_{SR}, J_{RR} = K_{RR}}) \quad (92)$$

$$= \sum_{R=1}^N h_{RR} + \frac{1}{2} \sum_{R,S}^N (J_{RS} - K_{RS}) \quad (93)$$

$$E[\phi] = \sum_{R=1}^N \langle \phi_R | h | \phi_R \rangle + \frac{1}{2} \sum_{R,S} [\langle \phi_R \phi_S | g | \phi_R \phi_S \rangle - \langle \phi_R \phi_S | g | \phi_S \phi_R \rangle] \quad (94)$$

$$\phi_{R,S} \rightarrow \phi_{R,S} + \delta\phi_{R,S} \quad (95)$$

$$E[\phi + \delta\phi] = \sum_{R=1}^N \langle \phi_R + \delta\phi_R | h | \phi_R + \delta\phi_R \rangle \quad (96)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{R,S} [\langle (\phi_R + \delta\phi_R)(\phi_S + \delta\phi_S) | g | (\phi_R + \delta\phi_R)(\phi_S + \delta\phi_S) \rangle \quad (97)$$

$$- \langle (\phi_R + \delta\phi_R)(\phi_S + \delta\phi_S) | g | (\phi_S + \delta\phi_S)(\phi_R + \delta\phi_R) \rangle] \quad (98)$$

$$\delta\phi\text{の1次} \frac{\delta E}{\delta\phi} = \sum_{R=1}^N (\langle \delta\phi_R | h | \phi_R \rangle + \langle \phi_R | h | \delta\phi_R \rangle) \quad (101)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{R,S} \left[\underbrace{\langle \delta\phi_R \phi_S | g | \phi_R \phi_S \rangle + \langle \phi_R \delta\phi_S | g | \phi_R \phi_S \rangle}_{\text{この2項は}\sum_{R,S}\text{を取ると同じ}} + \underbrace{\langle \phi_R \phi_S | g | \delta\phi_R \phi_S \rangle + \langle \phi_R \phi_S | g | \phi_R \delta\phi_S \rangle}_{\text{この2項は}\sum_{R,S}\text{を取ると同じ}} \right] \quad (102)$$

$$\left[\underbrace{-\langle \delta\phi_R \phi_S | g | \phi_S \phi_R \rangle - \langle \phi_R \delta\phi_S | g | \phi_S \phi_R \rangle}_{\text{この2項は}\sum_{R,S}\text{を取ると同じ}} - \underbrace{\langle \phi_R \phi_S | g | \delta\phi_S \phi_R \rangle - \langle \phi_R \phi_S | g | \phi_S \delta\phi_R \rangle}_{\text{この2項は}\sum_{R,S}\text{を取ると同じ}} \right] \quad (103)$$

$$= \sum_{R=1}^N \left(\langle \delta\phi_R | h | \phi_R \rangle + \langle \phi_R | h | \delta\phi_R \rangle_{\text{c.c}} \right) \quad (104)$$

$$+ \sum_{R,S}^N \left[\langle \delta\phi_R \phi_S | g | \phi_R \phi_S \rangle + \langle \phi_R \phi_S | g | \delta\phi_R \phi_S \rangle_{\text{c.c}} - \langle \delta\phi_R \phi_S | g | \phi_S \phi_R \rangle - \langle \phi_R \phi_S | g | \delta\phi_S \phi_R \rangle_{\text{c.c}} \right] \quad (105)$$

$$\sum_{R,S}^N \text{中第一項の } \phi_S | g | \phi_R \phi_S \text{ を } \left[\int \frac{\phi_S^*(2) \phi_S(2)}{r_{12}} d\tau_2 \right] \phi_R(1) \equiv \hat{J}_S \phi_R(1), \quad (106)$$

$$\sum_{R,S}^N \text{中第三項の } \phi_S | g | \phi_S \phi_R \text{ を } \left[\int \frac{\phi_S^*(2) \phi_R(2)}{r_{12}} d\tau_2 \right] \phi_S(1) \equiv \hat{K}_S \phi_R(1), \text{ と表すことにすれば,} \quad (107)$$

$$= \sum_{R=1}^N \langle \delta\phi_R | h | \phi_R \rangle + \sum_{R,S}^N \left(\langle \delta\phi_R | \hat{J}_S | \phi_R \rangle - \langle \delta\phi_R | \hat{K}_S | \phi_R \rangle \right) + \text{c.c} \quad (108)$$

$$= \sum_R^N \langle \delta\phi_R | h + \underbrace{\sum_S^N \hat{J}_S}_{\hat{J}} - \underbrace{\sum_S^N \hat{K}_S}_{\hat{K}} | \phi_R \rangle + \text{c.c} \quad (109)$$

$$\hat{F} \equiv h + \hat{J} - \hat{K} \text{ と定義すると} \quad (110)$$

$$= \sum_{R=1}^N \langle \delta\phi_R | \hat{F} | \phi_R \rangle + \text{c.c} \quad (111)$$

$\hat{J}\phi(x)$ の値は、 $x' \neq x$ での $\phi(x')$ に依存しない

→ 局所 ($|\phi_b|^2$ で分布する電子 b からのクーロン力)

$\hat{K}\phi(x)$ の値は、 x での $\phi(x)$ の値だけでなく、 $x' \neq x$ での $\phi(x')$ にも依存する

→ 非局所 (古典システムでの直観では理解できない量子システムの「神秘的な」一面)

$\hat{K}_b$ は ϕ_b と ϕ のスピンの逆ならゼロ

ϕ_b と ϕ が空間的に離れていればゼロ

ϕ_b と ϕ のスピンの同じで空間分布が重なっていると、そこで電子 1 と電子 2 が入れ替わっても原理的には気付けない「同種粒子」の効果

(区別できない)

(112)

フォック演算子 $\hat{F} \equiv h + \hat{J} - \hat{K}$ とおくと ϕ_a の変分 $\delta\phi_a$ について、

$$\delta \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \delta\phi_a | \hat{F} | \phi_a \rangle + \langle \phi_a | \hat{F} | \delta\phi_a \rangle_{\text{c.c}}$$

正しい ϕ_a では、 $\langle \phi_a | \phi_b \rangle = 0$ を満たす任意の $\delta\phi_a$ で $\delta \langle \Psi | H | \Psi \rangle = 0$

束縛条件は $\langle \phi_a | \phi_a \rangle = 1 \rightarrow \langle \delta\phi_a | \phi_a \rangle + \langle \phi_a | \delta\phi_a \rangle = 0$

ラグランジュの未定定数法

左側の $\delta\phi_a$ について

$$\langle \delta\phi_a | \hat{F} | \phi_a \rangle - \varepsilon_a \langle \delta\phi_a | \phi_a \rangle = 0 \quad (113)$$

これが、 ϕ_a の任意の変分 $\delta\phi_a$ について成り立つことから、

$$\hat{F} | \phi_a \rangle = \varepsilon_a | \phi_a \rangle \quad \text{同様に} \quad \hat{F} | \phi_b \rangle = \varepsilon_b | \phi_b \rangle \quad (114)$$

固有値方程式 (ハートリー・フォック方程式)

$$\hat{F} | \phi \rangle = \varepsilon | \phi \rangle \quad (115)$$

の最もエネルギー ($\varepsilon_1, \varepsilon_2$) が低いスピン軌道を ϕ_a, ϕ_b として採用する。

エネルギー

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (116)$$

$$= \langle \phi_a | h | \phi_a \rangle + \langle \phi_b | h | \phi_b \rangle \quad (117)$$

$$+ \langle \phi_a | J - K | \phi_a \rangle + \langle \phi_b | J - K | \phi_b \rangle \quad \text{ダブルカウンティング} \quad (118)$$

$$- \frac{1}{2} [\langle \phi_a | J - K | \phi_a \rangle + \langle \phi_b | J - K | \phi_b \rangle] \quad (119)$$

$$= \frac{1}{2} [\langle \phi_a | \hat{F} | \phi_a \rangle + \langle \phi_b | \hat{F} | \phi_b \rangle + \langle \phi_a | h | \phi_a \rangle + \langle \phi_b | h | \phi_b \rangle] \quad (120)$$

$$= \frac{1}{2} [\varepsilon_a + \varepsilon_b + \langle \phi_a | h | \phi_a \rangle + \langle \phi_b | h | \phi_b \rangle] \quad (121)$$

$E \neq \varepsilon_a + \varepsilon_b$ に注意

演算子 $\hat{F} = h + \hat{J} - \hat{K}$ の $\hat{J} - \hat{K}$ を作るのに本来これから求める ϕ_a, ϕ_b が必要
 $\hat{J}, \hat{K}$ を作るのに使う ϕ_a, ϕ_b と、その $\hat{F}$ に対して、

$$\hat{F} | \phi \rangle = \varepsilon | \phi \rangle \quad (122)$$

を解いて求めた ϕ_a, ϕ_b が同じになっていないとつじつまが合わない。つじつまの合った解を求める方法 (ハートリー・フォック法) を「つじつまの合う場 (自己無撞着場、self-consistent field, SCF)」の方法と呼ぶ。

3.1 空間軌道表現のハートリー・フォック法

(中嶋 5.6)

$$\text{スピン軌道 } \phi(\vec{r}, \sigma) = \psi(\vec{r})\alpha(\sigma) \quad (123)$$

$$\text{or} \quad (124)$$

$$\psi(\vec{r})\beta(\sigma) \quad (125)$$

$$(\psi(\vec{r}) \text{ は空間軌道}) \quad (126)$$

電子数 N が偶数 (閉殻系)

α スピンの電子と β スピンの電子をペアにして、同じ空間軌道でつめる。

制限付きハートリーフォック法

$$\phi_{2i-1}(\vec{r}, \sigma) = \underbrace{\psi_i(\vec{r})}_{\tau} \alpha(\sigma) \quad (127)$$

$$\phi_{2i}(\vec{r}, \sigma) = \psi_i(\vec{r}) \beta(\sigma) \quad (128)$$

(α と β をペアにしない $\rightarrow$ 非制限ハートリーフォック法)

$$\text{UHF} \quad E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{R=1}^N h_{RR} + \frac{1}{2} \sum_{R,S}^N (J_{RS} - K_{RS}) \quad (129)$$

$$\text{RHF} \quad E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = 2 \sum_{R=1}^{N/2} \underbrace{h_{RR}}_{\substack{\alpha \\ \beta}} \times 2 + \sum_{R,S}^{N/2} \left(\underbrace{2J_{RS}}_{\substack{\alpha\alpha \\ \beta\alpha \\ \alpha\beta \\ \beta\beta}} - \underbrace{K_{RS}}_{\substack{\alpha\alpha \\ \beta\beta}} \right) \times 4 \quad (130)$$

フォック演算子

$$\hat{F} = \hat{h} + \frac{1}{2} \sum_{R=1}^{N/2} (2\hat{J}_R - \hat{K}_R) \quad (131)$$

$$\hat{F}\psi_R = \epsilon_R \psi_R \quad (132)$$

3.2 ハートリー・フォック・ローターン法

(又は、LCAO 展開) 現在主流の解き方空間軌道 $\psi_i(\vec{r})$ の具体的な取り扱い

- 空間グリッド上の値で表現 $\leftarrow$ これも $\chi_p(\vec{r})$ の線形結合といえる。

$\rightarrow$ 計算量膨大

$\psi_i(\vec{r})$ を原子軌道 $\chi_p(\vec{r})$ の線形結合で表す (LCAO 展開)。 $\chi_p(\vec{r})$ は各原子を中心とし、与える形は固定。

$$\psi_i = \sum_{p=1}^M C_{pi} \chi_p$$

RHF で考える。

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_{ii} + \sum_{i,j}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (133)$$

$$h_{ii} = \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle = \sum_{pq} C_{pi}^* C_{qi} \underbrace{\langle \chi_p | \hat{h} | \chi_q \rangle}_{h_{pq}} \quad (134)$$

$$2 \sum_{i=1}^{N/2} = 2 \sum_{p,q} \underbrace{\left(\sum_i C_{pi}^* C_{qi} \right)}_{D_{pq}} h_{pq} = 2 \sum_{pq} D_{pq} h_{pq} \quad (135)$$

$$J_{ij} = \iint |\psi_i(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_j(2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (136)$$

$$= \iint \sum_{pq} C_{pi}^* \chi_p^*(1) C_{qi} \chi_q(1) \frac{1}{r_{12}} \sum_{rs} C_{rj}^* \chi_r^*(2) C_{sj} \chi_s(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (137)$$

$$= \sum_{pq} C_{qi} C_{pi}^* \sum_{rs} C_{rj}^* C_{sj} \overbrace{\iint \chi_p^*(1) \chi_q(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_r^*(2) \chi_s(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}^{\equiv (pq|rs)} \quad (138)$$

$\chi_p(\vec{r})$ の形は与えられているので計算できる

$$\sum_{ij}^{N/2} J_{ij} = D_{pq} D_{rs} (pq|rs) \quad (139)$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i(1)^* \psi_j(2)^* \frac{1}{r_{12}} \psi_j(1) \psi_i(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (140)$$

$$= \iint \sum_p C_{pi}^* \chi_p^*(1) \sum_r C_{rj}^* \chi_r^*(2) \frac{1}{r_{12}} \sum_s C_{sj} \chi_j(1) \sum_q C_{qi} \chi_q(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (141)$$

$$\sum_{ij}^{N/2} K_{ij} = \sum_{pq} \left(\sum_i C_{pi}^* C_{qi} \right) \sum_{rs} \left(\sum_j C_{rj}^* C_{sj} \right) \iint \chi_p^*(1) \chi_s(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_r^*(2) \chi_q(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (142)$$

$$= D_{pq} D_{rs} (ps|rq) \quad \leftarrow \text{計算できる} \quad (143)$$

s と q の交換

$$E(\{C_{pi}\}) = 2 \sum_{pq} D_{pq} h_{pq} + \sum_{pq} \sum_{rs}^M [2(pq|rs) - (ps|rq)] D_{pq} D_{rs} \quad (144)$$

$$\hat{F} |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle \quad (145)$$

$$\sum_p C_{pi} \hat{F} |\chi_p\rangle = \varepsilon_i \sum_p C_{pi} |\chi_p\rangle \quad (146)$$

$$\sum_p C_{pi} \langle \chi_q | \hat{F} | \chi_p \rangle = \varepsilon_i \sum_p C_{pi} \langle \chi_1 | \chi_p \rangle \quad (147)$$

$$\begin{array}{ccccc} \text{フォック行列} & & \text{重なり行列} & & \\ F & \vec{C}_i = \varepsilon_i & S & \vec{C}_i & \end{array} \quad (148)$$

$$F_{qp} = h_{qp} + \sum_{rs}^M D_{rs} [2(qp|rs) - (qs|rp)] \quad (149)$$

$$D_{rs} = \sum_{rs} \sum_i C_{ri}^* C_{si} \quad (150)$$

F を求めるのに C が必要。

$$H\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad \psi_i = \sum_p \chi_p C_{pi} \quad (151)$$

$$\langle \psi_i | H | \psi_i \rangle = \varepsilon_i \langle \psi_i | \psi_i \rangle \quad (152)$$

$$\sum_p q C_{pi}^* C_{qi} H_{pq} = \varepsilon \sum_{pq} C_{pi}^* C_{qi} S_{pq} \quad (153)$$

$$\sum_q H_{pq} C_{qi} = \varepsilon \sum_q S_{pq} C_{qi} \quad (154)$$

$$(HC)_{pi} = (SC)_{pi} \epsilon_i \quad (155)$$

S が単位行列なら、

$$(HC)_{pi} = C_{pi}\varepsilon_i \quad (156)$$

$$\begin{pmatrix} HC \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & & & \\ & \varepsilon_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & \varepsilon_i & \\ & & & & \ddots \end{pmatrix} \quad (157)$$

となる。

$$\sum_p H \chi_p C_{pi} = \varepsilon_i \sum_p \chi_p C_{pi} \quad (158)$$

$$\text{左から } \langle \chi_q | \quad (159)$$

$$\sum_p H_{qp} C_{pi} = \varepsilon_i \sum_p S_{qp} C_{pi} \quad (160)$$

$$(HC)_{qi} = \varepsilon_i(SC)_{qi} \quad (161)$$

$$H\vec{C}_i = \varepsilon_i S\vec{C}_i \quad (162)$$

$$S^{-1}H\vec{C}_i = \varepsilon\vec{C}_i \quad (163)$$

という固有値問題

3.3 つじつまの合った場の手続き

(中嶋 5.8)

$$F\vec{C} = \varepsilon S\vec{C} \quad (164)$$

$$S \dots \text{エルミート} \quad (165)$$

$$U^\dagger S U = s \quad (\text{対角}) \quad (166)$$

$$V = U s^{-1/2} \quad (167)$$

$$V^\dagger S V = I (\text{単位行列}) \quad (168)$$

$$V^\dagger F \vec{C} = \varepsilon V^\dagger S \vec{C} \quad (169)$$

$$\underbrace{V^\dagger F V}_{\bar{F}} \underbrace{V^{-1} \vec{C}}_{\vec{C}'} = \varepsilon \underbrace{V^\dagger S V}_I \underbrace{V^{-1} \vec{C}}_{\vec{C}'} \quad (170)$$

$$(171)$$

$$\bar{F} \vec{C}' = \varepsilon \vec{C}' \quad (172)$$

$$\text{固有値問題} \quad (173)$$

$$\vec{C} = V \vec{C}' \quad (174)$$

F を求めるには、 $\vec{C}_i$ が必要。

- (1) $\vec{C}_i$ の initial guess $\vec{C}_i^{(0)}$
 $\downarrow$
- (2) $D_{rs}^{(n)}$ を計算
 $\downarrow$
- (2) $D_{rs}^{(n)}$ を計算
 $\downarrow$
- (3) $F^{(n)}$ を求める
 $\downarrow$
- (4) 固有値問題を解き、 $\vec{C}_i^{(n+1)}$ を求める $\rightarrow$
 $\downarrow$
- (1) に戻る ($\vec{C}_i^{(n+1)} \simeq \vec{C}_i^{(n)}$ となるまで繰り返す)

3.4 $\chi_p(\vec{r})$ の選択

(中嶋 5.9)

$$\text{ガウス型関数 (ガウス型軌道)} \quad (175)$$

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{R}_A) = (\vec{r} - \vec{R}_A)^{(n-1)} \exp[-\zeta(\vec{r} - \vec{R}_A)^2] Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (176)$$

$$\vec{R}_A : \text{原子の位置} \quad (177)$$

$$\text{or} \quad (178)$$

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{R}_A) = (x - x_A)^l (y - y_A)^m (z - z_A)^n \exp[-\zeta(\vec{r} - \vec{R}_A)^2] \quad (179)$$

が使われることが多い。(GAUSSIAN, GAMESS)

$\updownarrow$

$$\text{水素原子} \quad 1S \quad 2e^{-r} \quad \dots \text{スレーター型} \quad (180)$$

$$\chi_A = \exp[-\alpha(\vec{r} - \vec{R}_A)^2] \quad (181)$$

$$\chi_B = \exp[-\beta(\vec{r} - \vec{R}_B)^2] \quad (182)$$

J, K を計算するとき、 $\chi_A \chi_B$ が必要

$$\chi_A(\vec{r}) \chi_B(\vec{r}) = \exp[-\alpha(\vec{r} - \vec{R}_A)^2 - \beta(\vec{r} - \vec{R}_B)^2] \quad (183)$$

$$= \exp[-(\alpha + \beta)r^2 - 2\vec{r} \cdot (-\alpha\vec{R}_A - \beta\vec{R}_B) - (\alpha^2\vec{R}_A^2 + \beta^2\vec{R}_B^2)] \quad (184)$$

$$= \exp \left[-(\alpha + \beta) \left\{ r^2 - 2\vec{r} \cdot \frac{\alpha\vec{R}_A + \beta\vec{R}_B}{\alpha + \beta} + \frac{\alpha\vec{R}_A^2 + \beta\vec{R}_B^2}{\alpha + \beta} \right\} \right] \quad (185)$$

$$= \exp \left[-(\alpha + \beta) \left\{ \left(\vec{r} - \frac{\alpha\vec{R}_A + \beta\vec{R}_B}{\alpha + \beta} \right)^2 + \frac{\alpha\vec{R}_A^2 + \beta\vec{R}_B^2}{\alpha + \beta} - \frac{(\alpha\vec{R}_A + \beta\vec{R}_B)^2}{(\alpha + \beta)^2} \right\} \right] \quad (186)$$

$$\left(R_p \equiv \frac{\alpha\vec{R}_A + \beta\vec{R}_B}{\alpha + \beta} \right) \quad (187)$$

また

$$\frac{\alpha\vec{R}_A^2 + \beta\vec{R}_B^2}{\alpha + \beta} - \frac{(\alpha\vec{R}_A + \beta\vec{R}_B)^2}{(\alpha + \beta)^2} = \frac{\alpha\vec{R}_A^2 + \beta\vec{R}_B^2 - \alpha^2\vec{R}_A^2 - 2\alpha\beta\vec{R}_A \cdot \vec{R}_B - \beta\vec{R}_B^2}{(\alpha + \beta)^2} \quad (188)$$

$$= \frac{\cancel{\alpha\vec{R}_A^2} + \cancel{\beta\vec{R}_B^2} - \alpha^2\vec{R}_A^2 - 2\alpha\beta\vec{R}_A \cdot \vec{R}_B - \beta\vec{R}_B^2}{(\alpha + \beta)^2} \quad (189)$$

$$= \frac{\alpha\beta}{(\alpha + \beta)^2} (\vec{R}_A - \vec{R}_B)^2 \quad (190)$$

より、

$$\chi_A(\vec{r}) \chi_B(\vec{r}) = \exp \left[-\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} (\vec{R}_A - \vec{R}_B)^2 \right] \exp \left[-(\alpha + \beta)(\vec{r} - \vec{R}_p)^2 \right] \quad (191)$$

という一つのガウス関数に集約可能。

$$\int \exp(-\alpha r_1^2) \frac{1}{r_{12}} \exp(-\beta r_2^2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (192)$$

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2\lambda+1} \frac{r_{\leq}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} \sum_{q=-\lambda}^{\lambda} Y_{\lambda q}^*(\hat{r}_1) Y_{\lambda q}(\hat{r}_2) \quad (193)$$

この場合、 $\begin{pmatrix} \lambda=0 \\ q=0 \end{pmatrix}$ のみが残る。

$$\frac{1}{r_{12}} \Rightarrow \frac{4\pi}{r_{>}} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right)^2 = \frac{1}{r_{>}} \quad (194)$$

$$(4\pi)^2 \int \exp(-\alpha r_1^2 - \beta r_2^2) \frac{1}{r_{>}} dr_1 dr_2 = (4\pi)^2 \int_0^{\infty} dr_2 \left[\int_0^{r_2} \frac{dr_1}{r_2} + \int_{r_2}^{\infty} \frac{dr_1}{r_1} \exp(-\alpha r_1^2 - \beta r_2^2) \frac{1}{r_{>}} \right] \quad (195)$$

$$\int_{r_2}^{\infty} \frac{e^{-\alpha r_1^2}}{r_1} dr_1 = \frac{1}{2} \Gamma(0, \alpha r_2^2) \quad (196)$$

3.5 クープマンズの定理

(中島 P.106)

N 電子系の HF エネルギー

$$E(N) = \sum_{j=0}^N h_{jj} + \frac{1}{2} \sum_{j,k}^N (J_{jk} - K_{jk}) \neq \sum_{j=1}^N \varepsilon_j \quad (197)$$

軌道をそのままにして、軌道 i から電子を引き抜く (イオン化)

$$E_i(N-1) = \sum_{j \neq i}^N h_{jj} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j \neq i \\ k \neq i}}^N (J_{jk} - K_{jk}) \neq \sum_{j=1}^N \varepsilon_j \quad (198)$$

$$E(N) - E_i(N-1) = h_{ii} K \frac{1}{2} \sum_{k \neq i}^N (J_{ik} - K_{ik}) + \sum_{j \neq i}^N (J_{ji} - K_{ji}) + \frac{1}{2} (J_{ii} - K_{ii}) \quad (199)$$

$$= h_{ii} + \sum_{j=1}^N (J_{ji} - K_{ji}) \quad (K_{ii} = J_{ii} \text{ に注意}) \quad (200)$$

軌道エネルギー ($\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i \phi_i$)

$$\varepsilon_i = \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_i \rangle = h_{ii} + \sum_{j=1}^N (J_{ji} - K_{ji}) \quad (201)$$

$$E(N) - E_i(N-1) = \varepsilon_i \quad \text{イオン化エネルギー} \quad (202)$$

3.5.1 ハートリー・フォック法のまとめ

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_a(1) & \phi_b(1) & \phi_c(1) & \cdots \\ \phi_a(2) & \phi_b(2) & \cdots & \cdots \\ \vdots & & \ddots & \\ \phi_a(N) & \phi_b(N) & \cdots & \cdots \end{vmatrix}$$

スレーター行列式

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) + \sum_{i < j} g(i, j) \quad (203)$$

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \underset{\text{原子核からのクーロンポテンシャル}}{V_{\text{en}}(\vec{r}_i)} \quad (204)$$

$$g(i, j) = \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{1}{r_{ij}} \quad (205)$$

$$E[\phi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (206)$$

$$= \sum_{R=1}^N \underbrace{\langle \phi_R | \hat{h} | \phi_R \rangle}_{h_{RR}} + \frac{1}{2} \sum_{R=1}^N \sum_{S=1}^N \left[\overbrace{\langle \phi_R \phi_S | g | \phi_R \phi_S \rangle}^{J_{RS} \text{ クーロン積分}} - \overbrace{\langle \phi_R \phi_S | g | \phi_S \phi_R \rangle}^{K_{RS} \text{ 交換積分}} \right] \quad (207)$$

$$\langle \phi_R | \hat{h} | \phi_R \rangle = \int \phi_R^*(\tau) \hat{h} \phi_R(\tau) d\tau \quad (208)$$

$$\langle \phi_i \phi_j | g | \phi_k \phi_l \rangle = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) g(1, 2) n \phi_k(1) \phi_l(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (209)$$

変分法を使い、

$$\hat{J}_R \phi(1) = \phi(1) \int \frac{|\phi_R(2)|}{r_{12}} d\tau_2 \quad \text{局所} \quad (210)$$

$$\hat{K}_R \phi(1) = \phi_R(1) \int \frac{\phi_R(2) \phi(2)}{r_{12}} d\tau_2 \quad \text{非局所} \quad (211)$$

$$(212)$$

フォック演算子

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{R=1}^N (\hat{J}_R - \hat{K}_R) \quad (213)$$

$$\hat{J}_R : \text{他の電子からのクーロンエネルギー} \quad (214)$$

$$\hat{K}_R : \text{他の電子からの交換エネルギー} \quad (215)$$

$$\hat{F} \phi_R = \varepsilon_R \phi_R \quad \text{ハートリー・フォック方程式} \quad (216)$$

$$\varepsilon_R : \text{軌道エネルギー} \quad (217)$$

$$\phi_R : \text{ハートリー・フォック軌道} \quad (218)$$

3.2 系全体のエネルギー

$$\neq \sum_{R=1}^N \varepsilon_R \leftarrow \text{こうでないことに注意} \quad (219)$$

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (220)$$

$$= \sum_{R=1}^N \langle \phi_R | \hat{h} | \phi_R \rangle + \frac{1}{2} \sum_{R=1}^N \sum_{S=1}^N \langle \phi_R | \hat{J}_S - \hat{K}_S | \phi_R \rangle \quad (221)$$

$$= \sum_{R=1}^N \langle \phi_R | \hat{h} + \frac{1}{2} \sum_{S=1}^N (\hat{J}_S - \hat{K}_S) | \phi_R \rangle \quad (222)$$

$$= \sum_{R=1}^N \langle \phi_R | \frac{1}{2} \hat{h} + \frac{1}{2} \hat{F} | \phi_R \rangle \quad (223)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{R=1}^N (\varepsilon_R + h_{RR}) \text{ or } \quad (224)$$

$$= \sum_{R=1}^N \langle \phi_R | \frac{1}{2} \hat{F} - \frac{1}{2} \sum_{S=1}^N (\hat{J}_S - \hat{K}_S) | \phi_R \rangle \quad (225)$$

$$= \sum_{R=1}^N \langle \phi_R | \frac{1}{2} \hat{F} | \phi_R \rangle - \frac{1}{2} \sum_{R=1}^N \sum_{S=1}^N (J_{RS} - K_{RS}) \quad (226)$$

$$= \sum_{R=1}^N \varepsilon_R - \frac{1}{2} \sum_{R=1}^N \sum_{S=1}^N (J_{RS} - K_{RS}) \quad (227)$$

$$(228)$$

クーブマンズの定理 (3.5)

イオン化状態	ホルムアルデヒドのイオン化エネルギー		
	実験のイオン化 エネルギー (eV)	HF 軌道エネルギー (6-31G)(au)	クーブマンズイオン化 エネルギー (eV)
X ² B ₂	10.88	-0.86722	11.83
A ² B ₁	14.38	-0.69632	14.69
B ² A ₁	15.85	-0.65229	17.75
C ² B ₂	16.25	-0.53996	18.95
D ² A ₁	21.15 ± 0.15	-0.43474	23.60

イオン化状態の A₁, B₁, B₂ は状態の対称性を表す。左肩の 2 は二重項を意味する。エネルギーの低い順に X, A, B, C, D, ... とつける。

3.6 プログラム (分子軌道法)

分子軌道計算をためにはコンピュータを計算ソフトウェアの力を借りることになる。世界中で多くの分子軌道法のプログラムパッケージが開発され、公開されている。代表的な分子軌道法ソフトウェアは Gaussian プログラムである。1970 年にポープル (1998 年ノーベル賞) が発表した Gaussian70 が元になっていて、以来数年おきに機能が拡張されたバージョンが発表されている。現在のバージョンは Gaussian09 であり、有料で配布されている。多くの理論手法や機能が含まれていて、できない計算はないと言ってもいいくらいである。また、実験化学者にも使いやすいインターフェースをもっていて、世界中で最もよく使われている分子軌道法のソフトウェアである。Gaussian と双璧をなすのが GAMESS(US) である。GAMESS はアイオワ州立大学の研究グループが中心となって、世界中の研究者により開発が進められている。多くの日本の研究者も開発に寄与していて、Gaussian 同様多くの理論手法を含んでいる。電子相関の計算や相対論効果の計算もできる。Gaussian が有料であるのに対して、GAMESS は無料で配布されている。現在では、パーソナルコンピュータを使えば比較的大きな分子でも計算することが可能であるので、本書を読んで分子軌道計算に興味をもった読者は、分子軌道法のプログラムを手に入れていろいろ計算してみるといいだろう。

4 電子相関

4.1 電子相関エネルギー

$$\text{クーロン積分} \quad \langle \phi_R \phi_S | g | \phi_R \phi_S \rangle \quad (229)$$

$$= \int \frac{|\phi_R(1)|^2 |\phi_S(2)|^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad (230)$$

$$= \text{電荷分布 } \rho_R = |\phi_R|^2 \text{ と } \rho_S = |\phi_S|^2 \text{ の間の平均的なクーロンエネルギー} \quad (231)$$

$$\Rightarrow \text{クーロン反発で電子同士がさけ合う効果 (「電子相関」) が入っていない。} \quad (232)$$

$$\rightarrow \text{もっとエネルギーは低いはず} \quad (233)$$

$$E_{\text{exact}} < E_{\text{HF}} \quad (234)$$

$$E_{\text{相関}} = E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}} \quad \text{電子相関エネルギー} \quad (235)$$

(中嶋 P.113)

H ₂ O	全エネルギー	全エネルギー (au)	HOH 角 (°)
HF	-76.065519	0.9396	106.3
CCSD(T)	-76.359798	0.9578	104.1
実験		0.9572~8	104.5

差 8eV (実験的には重要)

99.6%

HF 法はそれなりにすばらしい。

4.2 配置間相互作用法

(中嶋 P.117) ハートリーフォック軌道 $\phi_l, \phi_m, \dots$ 1 電子基底ベクトル

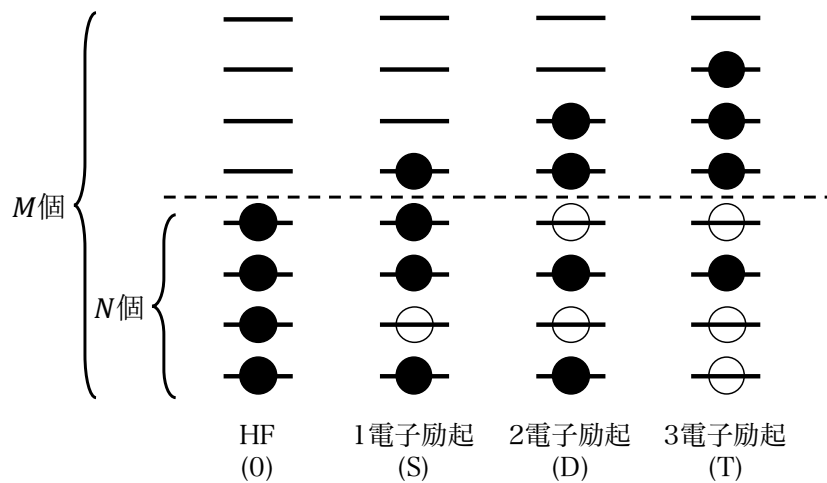
$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \sum_{\substack{\neq m \neq n \neq \dots}} C_{lmn\dots} |\phi_l \phi_m \phi_n \dots| \quad (236)$$

$$\neq m \neq n \neq \dots : I \quad \text{電子配置インデックス} \quad (237)$$

$$C_{lmn\dots} : C_I \quad \text{CI 係数} \quad (238)$$

$$|\phi_l \phi_m \phi_n \dots| : \Phi_I \quad \text{スレーター行列式} \quad \text{配置関数 (電子配置)} \quad (239)$$

$\phi_l, \phi_m, \dots$ 用に $M(> N)$ 個の原子軌道 (or グリッド点) を使うと、 M 個の HF 軌道 (スピン軌道) が求まる。



$$\Psi_{\text{CI}} = \sum_I^{0,S,D} C_I \Phi_I \quad \text{CI 法} \quad (240)$$

$$\begin{aligned} &0 \dots \text{HF} \\ &0, S \dots \text{CIS} \\ &0, S, D \dots \text{CISD} \\ &0, S, D, T \dots \text{CISDT} \end{aligned} \quad (241)$$

$C_I \dots$ 変分法で求める。

$$E[C_I] = \langle \Psi_{\text{CI}} | \hat{H} | \Psi_{\text{CI}} \rangle = \langle \sum_I C_I \Phi_I | \hat{H} | \sum_I C_I \Phi_I \rangle \quad (242)$$

$$= \sum_{I,J} C_I^* C_J \langle \Phi_I | \hat{H} | \Phi_J \rangle = \sum_{I,J} C_I^* C_J H_{IJ} \quad (243)$$

$$E[C_I + \delta C_I] - E[C_I] = \sum_{I,J} (\delta C_I^* C_J + C_I^* \delta C_J) H_{IJ} \quad (244)$$

$$1 = \langle \Phi_{C_I} | \Phi_{C_I} \rangle = \sum_I C_I^* C_I \quad (245)$$

$$0 = \sum_I (\delta C_I^* C_J + C_I^* \delta C_J) \quad (246)$$

$$\sum_J C_J H_{IJ} = E_{\text{CI}} C_I \quad (247)$$

$$\hat{H} \vec{C} = E_{\text{CI}} \vec{C} \quad \text{固有値方程式} \quad (248)$$

$$H_{IJ} \neq 0 \quad \text{only if } I \text{ と } J \text{ が 2 励起以内} \quad (249)$$

$$\text{また } H_{0S} = H_{S0} = 0 \quad (\text{ブリルアンの定理}) \quad (250)$$

H_{IJ} の多くはゼロ (スパース)

$$\langle \Phi_I | h(i) | \Phi_J \rangle \dots i \text{ 以外は同じ} \quad 1 \text{ 励起以内} \quad (251)$$

$$\langle \Phi_I | g(i, j) | \Phi_J \rangle \dots i, j \text{ 以外は同じ} \quad 2 \text{ 励起以内} \quad (252)$$

$$(253)$$

4.2.1 ブリルアンの定理 (2 電子系)

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)] \quad (254)$$

$$\Phi_1 = \Phi_b^c = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\phi_c(2) - \phi_c(1)\phi_a(2)] \quad (255)$$

$$(256)$$

$$\langle \Phi_0 | h(1) | \Phi_1 \rangle = \frac{1}{2} \langle \phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2) | h(1) | \phi_a(1)\phi_c(2) - \phi_c(1)\phi_a(2) \rangle \quad (257)$$

$$= \frac{1}{2} h_{bc} \quad (258)$$

$$\langle \Phi_0 | h(2) | \Phi_1 \rangle = \frac{1}{2} h_{bc} \quad (259)$$

$$\langle \Phi_0 | g | \Phi_1 \rangle = \frac{1}{2} \langle \phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2) | g | \phi_a(1)\phi_c(2) - \phi_c(1)\phi_a(2) \rangle \quad (260)$$

$$= \frac{1}{2} \{ \langle ab | g | ac \rangle + \langle ba | g | ca \rangle - \langle ab | g | ca \rangle - \langle ba | g | ac \rangle \} \quad (261)$$

$$= \langle ab | g | ac \rangle - \langle ab | g | ca \rangle \quad (262)$$

$$= \langle b | \hat{J}_a | c \rangle - \langle b | \hat{K}_a | c \rangle \quad (263)$$

$$\langle \Phi_0 | g | \Phi_1 \rangle = \langle b | \hat{F} | c \rangle = 0 \quad (264)$$

4.3 摂動法

(中嶋 P.119)

(メラープレセット法)

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}^{(1)} \text{ に対して摂動法を使う} \quad (265)$$

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^N \hat{F}(i) \cdots \text{フォック演算子} \quad (266)$$

$$E_{HF} = E^{(0)} + E^{(1)} \quad (267)$$

電子相関は 2 次の項から

$$E^{(2)} = \sum_I^D \frac{V_{DI}^{(1)} V_{ID}^{(1)}}{E_0^{(0)} - E_I^{(0)}} = \sum_I^D \frac{\langle \Phi_0 | V^{(1)} | \Phi_I \rangle \langle \Phi_I | V^{(1)} | \Phi_0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_I^{(0)}} \quad (268)$$

$$S \text{ はゼロ (ブリルアン)}, T \text{ 以上もゼロ} \quad (269)$$

4.4 多配置 SCF 法

(中嶋 P.122)

CI 法 ... スピン軌道 ϕ_l :1 配置で求める

↓

CI 係数を求める

MCSCF 法 ... スピン軌道と C_I を同時に変分自由度として求める。

