

非経験的分子軌道法

1 多電子波動関数と演算子

1.1 Born-Oppenheimer 近似

$$\hat{H} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{tot} \quad (1)$$

$$E_{tot} = E_{electron} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2)$$

1.2 スピン関数

2つのスピン関数 $\alpha(\omega), \beta(\omega)$ は完全規格直交系である。

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

電子の座標は $\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \omega\}$ 、波動関数は $\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ であり、 $\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j$ の交換に対して反対称である。スピン軌道 χ は空間軌道 ψ とスピン関数の積であり、規格直交系をなす。

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi_j(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (3)$$

1.3 Slater 行列式

相互作用しない電子からなる形のハミルトニアンは、個々の電子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーを表す演算子を $h(i)$ とすれば、

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N h(i)$$

$h(i)$ は電子間反発をある平均化した形で含んでいる有効1電子ハミルトニアンであるとする事もできる。Hartree積の固有関数はスピン軌道の単なる積で表される。しかし、実際には電子間の反発作用が考慮されておらず、また反対称性を満足しない。

反対称性を満足する波動関数はSlater行列である。これを

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = |\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\dots\chi_k(\mathbf{x}_N)\rangle \quad (4)$$

と略記する。Slater行列式は、Hartree積に比べ、平行スピンを持った2つの電子が相関する"交換相関"が含まれている。ただし、反平行スピンには相関していない。

1.4 Hartree-Fock 近似

1個のSlater行列式による汎関数波動関数のエネルギーを最小化するために、スピン軌道が満足する方程式がHartree-Fock方程式である。

$$f(i)\chi(\mathbf{x}_i) = \varepsilon\chi(\mathbf{x}_i)$$

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i)$$

$f(i)$ はFock演算子と呼ばれる有効1電子演算子で、電子-電子反発を平均化して v^{HF} で扱う。

1.5 配置間相互作用 (CI)

χ が完全系ならば、 N 電子問題の基底・励起状態に対する正確な波動関数は $\{\chi_i\}$ から作られるすべての可能な行列式の線形結合として書ける。

$$|\Phi\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{r<s, a<b} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots \quad (5)$$

1.6 演算子と行列要素

ハミルトニアン中には1電子のみの相互作用と2電子の相互作用の項が存在する。例えば2電子系なら

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_a \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) + \left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \sum_a \frac{Z_A}{r_{2A}} \right) + \frac{1}{r_{12}} \\ &= h(1) + h(2) + \frac{1}{r_{12}} \end{aligned} \quad (6)$$

1電子積分は

$$\langle \Psi_0 | h(1) | \Psi_0 \rangle = \int d\mathbf{x}_1 \chi_1^*(\mathbf{x}_1) h(\mathbf{r}_1) \chi_1(\mathbf{x}_1) = \langle 1 | h | 1 \rangle \quad (8)$$

2 電子積分は

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | r_{12}^{-1} | \Psi_0 \rangle &= \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_1^*(\mathbf{x}_1) \chi_2^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) \\ &- \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_1^*(\mathbf{x}_1) \chi_2^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_2(\mathbf{x}_1) \chi_1(\mathbf{x}_2) \\ &= \langle 12 | 12 \rangle - \langle 12 | 21 \rangle = \langle 12 | 12 \rangle \quad (9) \end{aligned}$$

一般には¹、

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_a^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \langle ab | ab \rangle \quad (10)$$

$\hat{H}^1 = \sum_i^N h(i)$	
case1:	$ K\rangle = \dots mn \dots\rangle$ $\langle K \hat{H}^1 K \rangle = \sum_m^N \langle m h m \rangle$
case2:	$ K\rangle = \dots mn \dots\rangle, L\rangle = \dots pn \dots\rangle$ $\langle K \hat{H}^1 L \rangle = \langle m h p \rangle$
case3:	$ K\rangle = \dots mn \dots\rangle, L\rangle = \dots pq \dots\rangle$ $\langle K \hat{H}^1 L \rangle = 0$

表 1: Slater 行列式間の 1 電子演算子の行列要素、他はゼロ

$\hat{H}^2 = \sum_i^N \sum_{j>i}^N r_{ij}^{-1}$	
case1:	$ K\rangle = \dots mn \dots\rangle$ $\langle K \hat{H}^2 K \rangle = \frac{1}{2} \sum_m^N \sum_n^N \langle mn mn \rangle$
case2:	$ K\rangle = \dots mn \dots\rangle, L\rangle = \dots pn \dots\rangle$ $\langle K \hat{H}^2 L \rangle = \sum_n^N \langle mn pn \rangle$
case3:	$ K\rangle = \dots mn \dots\rangle, L\rangle = \dots pq \dots\rangle$ $\langle K \hat{H}^2 L \rangle = \langle mn pq \rangle$

表 2: Slater 行列式間の 2 電子演算子の行列要素、他はゼロ

導出のポイント

1 電子演算子は、ある特定の電子のスピンのみ作用する。それ故、他の波動関数が直交性によって消えない必要がある。よって、2 電子励起ではゼロになる。

¹ $\langle ij | kl \rangle = \langle ik | jl \rangle$

$$\begin{aligned} \langle K | \hat{H}^1 | K \rangle &= N(N!)^{-1} \sum_i^{N!} \sum_j^{N!} (-1)^{P_i} (-1)^{P_j} \int d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N \\ &\times \hat{P}_i \{ \chi_m^*(1) \chi_m^*(2) \dots \} h(1) \hat{P}_j \{ \chi_m(1) \chi_m(2) \dots \} \quad (11) \end{aligned}$$

1. $i = j$ のみゼロでない。
2. 電子 1 が χ_m なら、他の (N-1) のスピン軌道に電子を入れるやり方は (N-1)! とおりある。

$$\langle K | \hat{H}^1 | K \rangle = \sum_m^N \langle m | h | m \rangle$$

2 電子演算子は r_{ab}^{-1} の a, b の電子にのみ作用する。

1.7 スピン軌道から空間軌道への移行 (閉殻基底状態)

閉殻基底状態に限定して、スピン関数部分を消去すると、以下の式が得られる²。

$$E_0 = 2 \sum_a (a | h | a) + \sum_{ab} 2(aa | bb) - (ab | ba) \quad (12)$$

- 第 1 項: 1 電子項 $(a | h | a)$ コア積分
電子の運動エネルギーと核引力エネルギーの和の平均
- 第 2 項: クーロン積分 (2 電子積分) $J_{ab} = (aa | bb) = \langle ab | ab \rangle$
電子雲 $|\psi_a(\mathbf{r}_1)|^2$ と $|\psi_b(\mathbf{r}_2)|^2$ の間の古典的なクーロン反発。
- 第 3 項: 交換積分 (2 電子積分) $K_{ab} = (ab | ba) = \langle ab | ba \rangle$

古典的な解釈はない。平行スピンを持った電子間の交換相互作用。実在する物理的な相互作用でなく、1 個の行列式によって記述された系のエネルギーをあらわす便利な方法にすぎない。

反平行スピンなら、

$$\langle ij | ij \rangle = [\psi_i \psi_i | \bar{\psi}_j \bar{\psi}_j] - [\psi_i \bar{\psi}_j | \bar{\psi}_j \psi_i] = J_{ij}$$

² () は空間軌道の演算 < > はスピン軌道の演算

平行スピンなら、

$$\langle ij||ij \rangle = [\bar{\psi}_i \bar{\psi}_i | \bar{\psi}_j \bar{\psi}_j] - [\bar{\psi}_i \bar{\psi}_j | \bar{\psi}_j \bar{\psi}_i] = J_{ij} - K_{ij}$$

例えば、 $|\bar{\psi}_1 \bar{\psi}_2 \bar{\psi}_2 \bar{\psi}_3 \rangle$ のエネルギーは $h_{11} + 2h_{22} + h_{33} + J_{22} + J_{13} + 2J_{12} + 2J_{23} - K_{23} - K_{12} - K_{13}$ となる。

1.8 第二量子化

生成演算子 (creation)

$$a_i^\dagger |\chi_k \cdots \chi_l \rangle = |\chi_i \chi_k \cdots \chi_l \rangle$$

消滅演算子 (annihilation)

$$a_i |\chi_i \chi_k \cdots \chi_l \rangle = |\chi_k \cdots \chi_l \rangle$$

$$a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i = 1$$

$$|K \rangle = |\chi_i \chi_j \rangle, \langle K | a_i^\dagger = \langle \chi_j |, \langle \chi_j | a_i = \langle K |$$

$$a_i^\dagger a_k^\dagger \cdots a_l^\dagger | \rangle = |\chi_i \chi_k \cdots \chi_l \rangle$$

これを使って行列要素の計算が可能になる。

生成・消滅演算子による多粒子演算子 \hat{H}^1, \hat{H}^2 の表現

$$\hat{H}^1 = \sum_{ij} \langle i|h|j \rangle a_i^\dagger a_j$$

$$\hat{H}^2 = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|kl \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_k a_l$$

これより、例えば

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \hat{H}^1 | \Psi_0 \rangle &= \sum_{ij} \langle i|h|j \rangle \langle \Psi_0 | a_i^\dagger a_j | \Psi_0 \rangle \\ &= \sum_{ij} \langle i|h|j \rangle \langle \Psi_0 | \delta_{ij} - a_j a_i^\dagger | \Psi_0 \rangle \\ &= \sum_i \langle i|h|i \rangle \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle \quad (13) \\ &= \sum_i \langle i|h|i \rangle \end{aligned}$$

1.9 スピン対称性を満足する配置

1 粒子のスピン角運動量は通常の間運動量と同様に、1 つのベクトル演算子 (微小回転を表す) で表される。また、交換関係も満たす。

$$\mathbf{s} = s_x \mathbf{i} + s_y \mathbf{j} + s_z \mathbf{k}$$

$$[s_x, s_y] = i s_z, [s_y, s_z] = i s_x, [s_z, s_x] = i s_y$$

1 粒子のスピンを記述する状態の完全系は s^2 と s_z の成分 (s_z) の固有関数にとることができる (s^2, s_z は可換であると同意)。

$$s^2 |s, m_s \rangle = s(s+1) |s, m_s \rangle \quad (14)$$

$$s_z |s, m_s \rangle = m_s |s, m_s \rangle \quad (15)$$

$$(16)$$

1 個の電子の場合、 $s = 1/2, m_s = \pm 1/2$ から、 $s^2 |\alpha \rangle = \frac{3}{4} |\alpha \rangle, s_z |\alpha \rangle = \frac{1}{2} |\alpha \rangle$ 、全スピンを記述する場合は、 $s = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots, m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s$

全スピン角運動量演算子 $\hat{S} = \sum s(i), \hat{S}_\alpha = \sum s_\alpha(i)$ 、ハミルトニアンはスピン座標を全く含まないので、 \hat{S}^2, \hat{S}_z はともにハミルトニアンと可換 ($[\hat{H}, \hat{S}^2] = 0$) なので、ハミルトニアンの固有関数 $|\Phi \rangle$ と同じ固有関数となる。

$$\hat{S}^2 |\Phi \rangle = S(S+1) |\Phi \rangle \quad (17)$$

$$\hat{S}_z |\Phi \rangle = M_S |\Phi \rangle \quad (18)$$

S, M_S は N 電子状態 $|\Phi \rangle$ の全スピンとその z 成分を指定する量子数。S=0, 1/2, 1, 3/2 は多重項 (2S+1)=1, 2, 3 を持つ 1 重項、2 重項などと呼ばれる³。

2 Hartree-Fock 近似

2.1 HF 方程式

スピン軌道からなる 1 個の行列式

$$|\Psi \rangle = |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_a \chi_b \cdots \chi_N \rangle$$

³閉殻は S=0 で純粋な 1 重項

が電子ハミルトニアン \hat{H} によって定義される N 電子系の基底状態に対する最良の近似となるようなスピン軌道の組 $\{\chi_a\}$ を見つけ出す。変分法によれば、最良のスピン軌道の電子エネルギー E_0 を極小にするものである。

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab | ab \rangle \quad (19)$$

χ が規格直交系である束縛条件のもとで、最良のスピン軌道を求める方程式が Hartree-Fock 方程式である。

$$\begin{aligned} [h(1) + v^{HF}(1)] \chi_a(1) &= \left[h(1) + \sum_{b \neq a} F_b(1) - \sum_{b \neq a} G_b(1) \right] \chi_a(1) \\ &= \varepsilon_a \chi_a(1) \end{aligned} \quad (20)$$

v^{HF} は HF ポテンシャル、 $h(1) + v^{HF}(1)$ を Fock 演算子という。 $F_b(1)$ はクーロン演算子であり、 χ_b に入っている1個の電子から生じる x_1 における平均的局所ポテンシャルである。 $G_b(1)$ は交換演算子であり、 $\chi_a(x_1)$ に $G_b(x_1)$ が作用した結果は、 x_1 における値だけではなく、全空間の χ_a の値に依存する。それぞれの演算子の期待値はクーロン積分、交換積分になる。

$$F_b(1) = \int d\mathbf{x}_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1}$$

$$G_b(1) \chi_a(1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_b(1)$$

2.2 HF 方程式の解釈

$$f|\chi_j\rangle = \varepsilon_j |\chi_j\rangle \quad j = 1, 2, \dots, \infty$$

Fock 演算子は固有値として、スピン軌道エネルギー ε_j を持つ。これが占有スピン軌道まで埋まる。占有されていない軌道を非占有スピン軌道という。占有軌道のエネルギーは

$$\varepsilon_a = \langle a | h | a \rangle + \sum_{b=1}^N \langle ab | ab \rangle$$

となり、その和は以下のように正しい期待値 (19) と等しくない⁴。

⁴全エネルギーと軌道エネルギーの和は等しくない

$$\sum_a^N \varepsilon_a = \sum_a^N \langle a | h | a \rangle + \sum_a^N \sum_b^N \langle ab | ab \rangle$$

これは、占有スピン軌道エネルギーは、その軌道から1個の電子を取り除くのに必要なエネルギー(イオン化ポテンシャル)をあらわしているからである。ただし、取り除く際には、他の軌道を固定する固定軌道近似を用いている。よって、非占有スピン軌道に電子を1個加える電子親和力に関しては精度が低い。

2.3 Brillouin の定理

1電子励起行列式 $|\Psi_a^r\rangle$ は HF 行列式 $|\Psi_0\rangle$ と直接的には相互作用しない。 $\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_a^r \rangle = 0$

3 制限つき閉殻 HF 法

3.1 制限つきスピン軌道

制限つきのスピン軌道の組は以下の形となる。

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi_j(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (21)$$

閉殻 Fock 演算子は、スピン軌道表記から空間軌道表記に書き直して、

$$f(1) = h(1) + \sum_a^{N/2} 2J_a(1) - K_a(1) \quad (22)$$

$$J_a(1) = \int d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(2) r_{12}^{-1} \psi_a(2) \quad (23)$$

$$K_a(1) \psi_i(1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(2) r_{12}^{-1} \psi_i(2) \right] \psi_a(1) \quad (24)$$

ここで、 J は閉殻クーロン演算子、 K は閉殻交換演算子である⁵。閉殻行列式に対するエネルギーは

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = 2 \sum_a h_{aa} + 2 \sum_a \sum_b J_{ab} - K_{ab}$$

ただし、 $|\Psi_0\rangle = |\psi_1 \bar{\psi}_1 \cdots \psi_{N/2} \bar{\psi}_{N/2}\rangle$

⁵ a は分子軌道を指す

閉殻系の空間軌道を使った軌道エネルギーの表記は

$$\varepsilon_i = \langle \chi_i | f | \chi_i \rangle = 2 \sum_a h_{ii} + \sum_b^{N/2} J_{ib} - K_{ib}$$

3.2 Roothaan 方程式

スピン軌道の消去により、分子軌道の計算は空間部分の HF 方程式を解く問題になった。

$$f(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}_1)$$

Roothaan は、これを既知の空間基底関数の組を導入して代数方程式の組に変換し、行列操作によって解く方法を開発した。未知の分子軌道を基底関数の組 $\{\phi_\mu(\mathbf{r}) | \mu = 1, 2, \dots, K\}$ の線形結合によって表す。

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (25)$$

組 $\{\phi_\mu\}$ が完全系であれば、これは正確な展開となるが、実際には有限の K の組を用いる。よって、基底の選定が重要になってくる (後章)。

HF 方程式は展開係数 $C_{\mu i}$ を計算する問題に帰着される。

$$\sum_\nu F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_\nu S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (26)$$

$F_{\mu\nu}$ は Fock 演算子の基底関数の組 $\{\phi_\mu\}$ による表現行列である。 $S_{\mu\nu}$ は重なり行列である。

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1)$$

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1)$$

Fock 演算子の表現行列はさらに式 (22) より、

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_a^{N/2} 2(\mu\nu|aa) - (\mu a|a\nu)$$

ここで、 a は分子軌道、 μ は原子軌道を指す。 $H_{\mu\nu}^{core}$ は核-1 電子ハミルトニアン行列であり、

$$H_{\mu\nu}^{core} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) h(1) \phi_\nu(1) \quad (27)$$

$$= \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \phi_\nu(1) \quad (28)$$

$$+ \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \left[-\sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|} \right] \phi_\nu(1) \quad (29)$$

$$= T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nuc} \quad (30)$$

T は運動エネルギーを表す⁶。

Fock 行列は、式 (25) より、

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_a^{N/2} \sum_{\lambda\sigma} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* [2(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)]$$

$$= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\sigma\lambda) - 1/2(\mu\lambda|\sigma\nu)] \quad (32)$$

$$= H_{\mu\nu}^{core} + G_{\mu\nu} \quad (33)$$

よって、密度行列を適当な値に設定した後、Fock 演算子を計算し、新しい密度行列を得る。その密度行列を使って、Fock 演算子を計算する手順で解がセルフコンシストになるまで繰り返す。

しかし、一般には基底関数が直交していないため、重なり行列が現れ、固有値問題として解けない。よって、基底関数の組を変換して規格直交系を作成する。この方法には、対称直交化と、正準直交化の 2 つがある。

$$\phi'_\mu = \sum_\nu X_{\nu\mu} \phi_\nu \quad \mu = 1, 2, \dots, K$$

$$C' = X^{-1}C, F' = X^\dagger F X$$

結局 $F'C' = C'\varepsilon$ となる。

1. 計算すべき分子と基底関数系 $\{\phi_\mu\}$ を定める。
2. 必要な分子積分、 $S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}^{core}, (\mu\nu|\lambda\sigma)$ を計算する
3. 重なり行列を対角化し、変換行列 X を得る。
4. 密度行列 P の初期値を設定
5. P と $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ から G を計算する。
6. Fock 行列を変換して、 $F' = -X^\dagger F X$ を得る。
7. F' を対角化して、 C' と ε を得る。
8. $C = X C'$ を計算する。
9. C から新しい密度行列 P を作る。
10. 解が収束するまで続ける。

⁶核に近づくるとポテンシャルエネルギーが大きな負の値になり、"核に落ち込まないように速く運動して"大きな運動エネルギーを持つ

しかし、閉殻 HF 計算は、解離生成物が閉殻系でない場合、適切に解離を記述することができないという大きな欠点がある。

3.3 物理量の期待値

エネルギーは

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^{core} + F_{\mu\nu})$$

population analysis(電子密度解析)では、電子の数を定義する。

$$N = 2 \sum_a^{N/2} \int d\mathbf{r} |\phi_a(\mathbf{r})|^2 = \text{tr} PS$$

正味の電荷 (net charge) は以下の式となる。

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu} (PS)_{\mu\mu}$$

3.4 電荷密度

全電荷密度

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_a^{N/2} |\psi_a(\mathbf{r})|^2$$

密度行列 / 結合次数 (ボンドオーダー)

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^*$$

4 基底関数

4.1 短縮

分子軌道を原子基底関数で展開する。

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_{\mu}$$

基底波動関数 ϕ_{μ} の計算には Slater 型関数 $\phi_{1s}^{SF}(\zeta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = (\zeta^3/\pi)^{1/2} e^{-\zeta|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|}$ が向いているが、積分を行う際の有利さより Gauss 関数 $\phi_{1s}^{GF}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = (2\alpha/\pi)^{3/4} e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|^2}$ の線形結合が使われる⁷。

⁷短縮 (contraction) と呼ぶ

$$\phi_{\mu}^{CGF}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} \phi_p^{GF}(\alpha_{p\mu}, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \quad (34)$$

L は短縮の長さ、 $d_{p\mu}$ は短縮の係数、 $\alpha_{p\mu}$ は Gauss 軌道指数である。短縮パラメータを適切に選ぶことによって、Slater 型関数を基底関数として使い、かつ積分は Gauss 関数を使える。短縮の Gauss 型関数には、 $1s, 2p_x, 3d_{xy}$ のみが積分計算の簡単化の都合で使われる。よって、例えば $2s, 3s$ は $1s$ Gauss 型関数で展開される。

水素原子のエネルギーを 4 項の Gauss 型関数で展開したものを (4s) 非短縮基底関数という。Gauss 型原始関数を 4 個用い、基底関数を 2 個にすると、[2s] 短縮基底関数が得られる⁸。SCF 計算は基底関数の 4 乗に比例した計算なので、基底関数の減少は大いに価値がある。

4.2 STO-3G

3 個の原子短縮 Gauss 型関数の短縮を使って、Slater 関数を近似する。s 軌道と p 軌道はひとまとめにして考えるのが特徴である (短縮指数を共有している)。最小基底関数系は H, He には 1 個⁹、Li ~ Ne では 5 個、Na ~ Ar では 9 個、K ~ Ca までは 13 個である。最小基底関数系はあまりにも小型であり、定量的に正確な解を得るものではない。Slater 軌道指数 ζ を 1.0 とおいた関数に対するフィッティングを行ったのち (原子に対して最良の軌道指数)、分子軌道における最適な軌道指数 ζ を見つける。

4.3 2倍基底関数系:4-31G

最小基底関数のおのおのに対して 2 個の関数を使う (価電子部のみ)。軌道指数の値を 1 つは少し大きめに、もう一つは小さめにする。これによって、非線形な軌道指数を変化させなくても、線形パラメータの変分によって、基底関数が分子内で実質的に広がったり、縮んだりすることが可能になる。4-31G 基底は H, He には 2 個、Li ~ Ne では 9 個、Na ~ Ar では 13 個である。

3 項の原始 Gauss 型関数 (内側の原子価殻関数) と 1 項の原始 Gauss 関数 (外側の原子価殻関数) からなり、かつ

⁸(4s)/[2s] 短縮、最も広がった原始関数を非短縮のままにして、残りの 3 個を 1 個の基底関数に短縮するなど、非短縮基底関数の決め方、短縮の方法は数々ある。

⁹上記のように 2 個にしない

内殻の関数は 4 項の Gauss 型関数の短縮であることを意味している。

STO-3G と同様に、2s,2p の関数の軌道指数は同じである。短縮形は (8s4p/4s)[3s2p/2s] である。

4.4 分極基底関数系:6-31G*,6-31G**

基底関数を 2 倍にした後に分極関数を加える。Li ~ F までに *d* 型の関数、H にたいしては *p* 型の関数を加える。電場による電荷分布の分極を表現する。

6-31G は、内殻の関数が 6 項の原子 Gauss 型関数の短縮であるという意味である。(11s4p1d/4s)/[4s2p1d/2s] という表記になる。H は 2 個、Li ~ F は 15 個の関数を持つ。

5 演習問題

- 問題 3.11 密度演算子
- 問題 3.12 ベキ等

6 非制限開核 HF 法

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_j^\alpha(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi_j^\beta(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (35)$$

ただし、 $\psi_j^\alpha \neq \psi_j^\beta$ 、よって、HF 式は 2 つの式となり、連立して解くこととなる¹⁰。

$$\mathbf{F}^\alpha \mathbf{C}^\alpha = \mathbf{S} \mathbf{C}^\alpha \epsilon^\alpha \quad (36)$$

$$\mathbf{F}^\beta \mathbf{C}^\beta = \mathbf{S} \mathbf{C}^\beta \epsilon^\beta \quad (37)$$

α スピンの不対電子がある場合、それより内殻の α スピン電子とはクーロン相互作用と交換相互作用を持つが、 β スピン電子とはクーロン相互作用のみしか持たない。これにより、 α 電子と β 電子が異なったエネルギー・空間軌道を占める。これが非制限法のメリットである。

また、同じ原子上にある複数の電子の間ではスピンの平行になる傾向がある "原子内の Hund の規則"。互いに重なり合って化学結合を作る軌道に入っている電子のスピンの

¹⁰ スピン密度を定義しておくとも便利。 $\rho^S(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) - \rho^\beta(\mathbf{r})$

は反平行になろうとする。といった現象を説明することができる。

しかし、相関効果の取り込みの欠如により、実験とは一致しない。基底関数の貧弱さも問題になる。

7 配置相互作用 (CI)

MO 法により求めた基底状態を改良する方法。励起状態の関数による 1 次結合を作り、近似を高める。

完全 CI 波動関数は

$$|\Phi_0\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a<b,r<s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots$$

特徴

- 異なるスピンの波動関数は混じらない
- 1 重項を使う場合、 \hat{S}_z の固有値 0 の固有関数以外は除く (\hat{S} の固有関数であるスピン対称性を満足する配置をつくる)
- HF 基底状態 $|\Psi_0\rangle$ は 1 電子励起状態とは混ざらない (Brillouin の定理)
- 2 電子励起状態が重要

7.1 2 電子励起 CI(DCI)

$$|\Phi_{DCI}\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{c<d,t<u} c_{cd}^{tu} |\Psi_{cd}^{tu}\rangle + \dots$$

これを $(\hat{H} - E_0)\Phi_0 = E_{corr}|\Phi_0\rangle$ に代入し、順に $\langle\Psi_0|, \langle\Psi_{ab}^{tu}|$ をかけると、

$$\sum_{c<d,t<u} c_{cd}^{tu} \langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_{cd}^{tu}\rangle = E_{corr} \quad (38)$$

$$\langle\Psi_{ab}^{rs}|\hat{H}|\Psi_0\rangle + \sum_{c<d,t<u} c_{cd}^{tu} \langle\Psi_{ab}^{rs}|\hat{H} - E_0|\Psi_{cd}^{tu}\rangle = c_{ab}^{rs} E_{corr} \quad (39)$$

$$\mathbf{B}_{rasb} = \langle\Psi_{ab}^{rs}|\hat{H}|\Psi_0\rangle \quad (40)$$

$$\mathbf{D}_{rasb,tcud} = \langle\Psi_{ab}^{rs}|\hat{H} - E_0|\Psi_{cd}^{tu}\rangle \quad (41)$$

$$\mathbf{C}_{rasb} = c_{ab}^{rs} \quad (42)$$

これをまとめると

$$\begin{pmatrix} 0 & B^t \\ B & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c \end{pmatrix} = E_{corr} \begin{pmatrix} 1 \\ c \end{pmatrix} \quad (43)$$

相関エネルギーは CI 行列 (左辺第 1 項) の最低固有値となる。これは、反復的に解かれる。

7.2 CI法の改良

- 自然軌道 (NO)

最も速く収束する CI 展開を与える軌道、軌道の配置の数が少なくすむ。

- 多配置のつじつまの合った場 (MCSCF)

エネルギーを最小にするように軌道も変化させる $|\Psi_{MCSCF}\rangle = \sum_I C_I |\Psi_I\rangle$ で、 C_I と $|\Psi_I\rangle$ の両方を最適化する。

- 一般化された原子価結合 (GVB)

VB 法に SCF を持ち込んだ。

7.3 CIの打ち切りの問題

サイズに対する無矛盾性”size consistent”に反する。DCI は結晶のような巨視的な系の相関エネルギーに対しては全く役に立たない近似である¹¹。

8 電子対・結合電子対理論

8.1 独立電子対近似 (IEPA)

電子対の相関エネルギーで展開する。

$$E_{corr} = \sum_{a<b} e_{ab} = \sum_{r<a} c_{ab}^{rs} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle \quad (44)$$

ab の対のみ励起させ、相関させた対関数 $|\Psi_{ab}\rangle$ を中間規格化を使って定義する。

$$|\Psi_{ab}\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{r<s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle \quad (45)$$

¹¹相関エネルギーがゼロになる

これから、以下の式が得られる。

$$\sum_{t<u} c_{ab}^{tu} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{ab}^{tu} \rangle = e_{ab} \quad (46)$$

$$\langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \sum_{t<u} c_{ab}^{tu} \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} - E_0 | \Psi_{ab}^{tu} \rangle = c_{ab}^{rs} e_{ab} \quad (47)$$

$$(B_{ab})_{rs} = \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (48)$$

$$(D_{ab})_{rs,tu} = \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} - E_0 | \Psi_{ab}^{tu} \rangle \quad (49)$$

$$(c_{ab})_{rs} = c_{ab}^{rs} \quad (50)$$

これをまとめると

$$\begin{pmatrix} 0 & B_{ab}^t \\ B_{ab} & D_{ab} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c_{ab} \end{pmatrix} = E_{corr} \begin{pmatrix} 1 \\ c_{ab} \end{pmatrix} \quad (51)$$

この行列固有値問題を占有電子の $N(N-1)/2$ 個の対のそれぞれについて解く。IEPA は DCI を各対について別々に実行することと等価である。IEPA は大きさについて無矛盾である。しかし、スピン軌道の対エネルギーとスピン対称性を満足する対エネルギーを用いた相関エネルギーは同じにはならない。また、局在化軌道と非局在化軌道の対相関エネルギーも同じにはならない。つまり、ユニタリ変換に対して不変とならない。

8.2 結合クラスター近似

CI をより穏やかに断ち切る方法であり、4 電子励起の係数を 2 電子励起の係数の積で近似する。

$$c_{abcd}^{rstu} \simeq c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} = c_{ab}^{rs} c_{cd}^{tu} - \langle c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} \rangle$$

これは 18 項に及ぶ式になる。結局、

$$\sum_{c<d,t<u} c_{cd}^{tu} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{cd}^{tu} \rangle = E_{corr} \quad (52)$$

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \sum_{c<d,t<u} c_{cd}^{tu} \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} - E_0 | \Psi_{cd}^{tu} \rangle \\ & - \sum_{c<d,t<u} \langle c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} \rangle \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{cd}^{tu} \rangle = 0 \quad (53) \end{aligned}$$

非線形、サイズに対して無矛盾、ユニタリ変換に関して不変、変分的な方法ではないという特徴がある。

8.3 線形 CCA(L-CCA)

$\langle c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} \rangle = 0$ とする近似。

変分的方法ではないが、サイズに対して無矛盾である。

8.4 結合電子対近似 (CEPA)

$\langle c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} \rangle$ をすべてゼロにしないで $c = a, d = b$ の項のみ残す。 $\langle c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} \rangle = c_{ab}^{rs} c_{ab}^{tu}$ となる。

CEPA は IEPA と対 ab と対 cd の結合を取り込んでいるが、DCI と違って大きさについて無矛盾である。しかし、ユニタリ変換に対しては不変ではない。局在と非局在ユニタリ変換に対してはほぼ不変である。