

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

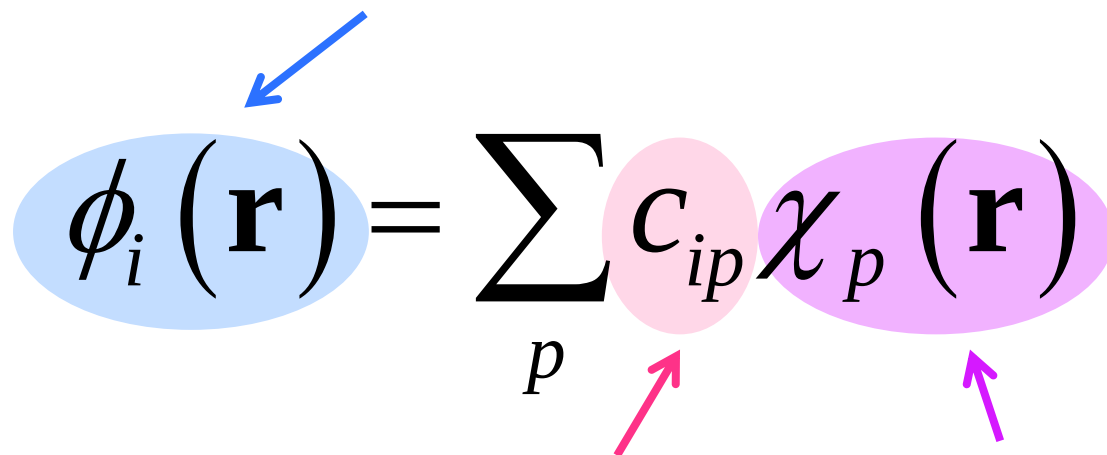
アウトライン2 (MP2法)

- 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？

Linear Combination of Atomic Orbital (LCAO)近似を

用いてより良い1電子軌道(分子軌道)を作る方法



The diagram shows the LCAO equation: $\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_p c_{ip} \chi_p(\mathbf{r})$. The term $\phi_i(\mathbf{r})$ is enclosed in a light blue oval, and a blue arrow points from the text '1電子軌道(分子軌道)' to it. The coefficient c_{ip} is enclosed in a light pink oval, with a pink arrow pointing from the text '分子軌道(MO)係数' to it. The term $\chi_p(\mathbf{r})$ is enclosed in a light purple oval, with a purple arrow pointing from the text '基底関数' to it. The summation symbol $\sum$ and the index p are in black.

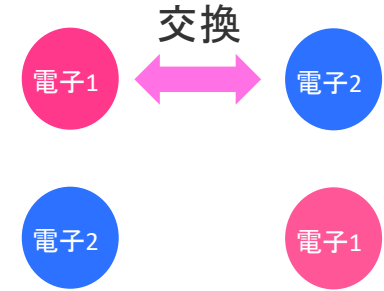
$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_p c_{ip} \chi_p(\mathbf{r})$$

分子軌道(MO)係数
(求めたいもの)

基底関数
(原子軌道を参考に
作られる既知関数)

反対称性原理

2つの電子の座標の交換に対して、



波動関数の符号が変わる。フェルミ粒子の性質。

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

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

電子1の位置座標

電子1のスピン座標

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

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

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(\boldsymbol{\tau}_1)\psi_2(\boldsymbol{\tau}_2) - \psi_1(\boldsymbol{\tau}_2)\psi_2(\boldsymbol{\tau}_1))$$

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

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

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

$$\begin{aligned}\Psi(\boldsymbol{\tau}_1, \boldsymbol{\tau}_1) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_1(\boldsymbol{\tau}_1) \psi_2(\boldsymbol{\tau}_1) - \psi_1(\boldsymbol{\tau}_1) \psi_2(\boldsymbol{\tau}_1) \right) \\ &= 0\end{aligned}$$

2つの電子が同じ位置で同じスピンになる確率は0

Pauliの排他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

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

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

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

または

$$\psi_{2i}(\boldsymbol{\tau}) = \phi_i(\mathbf{r}) \beta(\omega) \quad \text{下スピンのスピン関数}$$

規格直交性

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)は規格直交性を満たす

スピン関数

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

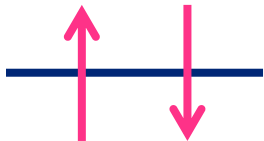
$$\int \alpha^*(\omega) \alpha(\omega) d\omega = \int \beta^*(\omega) \beta(\omega) d\omega = 1$$

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)

_____ ϕ_2 1重項で最安定な詰まり方は

 ϕ_1 $\psi_1(\boldsymbol{\tau}) = \phi_1(\mathbf{r})\alpha(\omega)$ $\psi_2(\boldsymbol{\tau}) = \phi_1(\mathbf{r})\beta(\omega)$

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

$$= \left| \phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) \quad \phi_1(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) \right\rangle$$

Q.さらに書き下すと

$$\begin{aligned}\Phi_{HF} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\phi_1(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_1) \phi_1(\mathbf{r}_2) \beta(\omega_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2) \alpha(\omega_2) \phi_1(\mathbf{r}_1) \beta(\omega_1) \right)\end{aligned}$$

この波動関数に対して、
エネルギー期待値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

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

核の運動エネルギー演算子(電子状態への影響が小さく無視)

電子ハミルトニアン

電子の運動エネ

電子-核引力

電子-電子反発

核-核反発

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

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

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

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

1電子演算子

2電子演算子

定数扱い
(電子座標なし)¹⁶

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_2 (2電子2核) 系の時

$$\begin{aligned}
 \sum_i \hat{h}_i &= \hat{h}_1 + \hat{h}_2 \\
 \hat{h}(\mathbf{r}_1) &= -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|} - \frac{Z_B}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B|} \\
 \hat{h}(\mathbf{r}_2) &= -\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_A|} - \frac{Z_B}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_B|}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \sum_{i>j} \hat{g}_{i,j} &= \hat{g}_{1,2} \\
 \hat{g}_{1,2} &= \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}
 \end{aligned}$$

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

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

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

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

ここだけ何か値あり $h_{11} \equiv \int \phi_1^*(\mathbf{r}) \hat{h}(\mathbf{r}) \phi_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ と置く

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \int \phi_1^*(\mathbf{r}_1) \hat{h}(\mathbf{r}_1) \phi_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \times \int \phi_1^*(\mathbf{r}_2) \phi_1(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \\ & \times \int \alpha^*(\omega_1) \alpha(\omega_1) d\omega_1 \times \int \beta^*(\omega_2) \beta(\omega_2) d\omega_2 = \frac{1}{2} h_{11} \end{aligned}$$

↑規格化条件より1

例2

エネルギーの計算

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

ここだけ何か値あり

$$\frac{1}{2} \int \phi_1^*(\mathbf{r}_1) \phi_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \times \int \phi_1^*(\mathbf{r}_2) \hat{h}(\mathbf{r}_2) \phi_1(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \\ \times \int \alpha^*(\omega_1) \alpha(\omega_1) d\omega_1 \times \int \beta^*(\omega_2) \beta(\omega_2) d\omega_2 = \frac{1}{2} h_{11}$$

↑規格化条件より1

エネルギーの計算

例3

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

ここだけ何か値あり (11|11)と定義

$$\frac{1}{2} \iint \phi_1^*(\mathbf{r}_1) \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_1^*(\mathbf{r}_2) \phi_1(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ \times \int \alpha^*(\omega_1) \alpha(\omega_1) d\omega_1 \times \int \beta^*(\omega_2) \beta(\omega_2) d\omega_2 = \frac{1}{2} (11|11)$$

規格化条件より²²

エネルギーの計算

例4

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

$$\frac{1}{2} \iint \phi_1^*(\mathbf{r}_1) \phi_1(\mathbf{r}_1) \left(\hat{h}(\mathbf{r}_1) + \hat{h}(\mathbf{r}_2) + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \phi_1^*(\mathbf{r}_2) \phi_1(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$\times \int \alpha^*(\omega_1) \beta(\omega_1) d\omega_1 \times \int \beta^*(\omega_2) \alpha(\omega_2) d\omega_2 = 0$$



直交条件より0

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

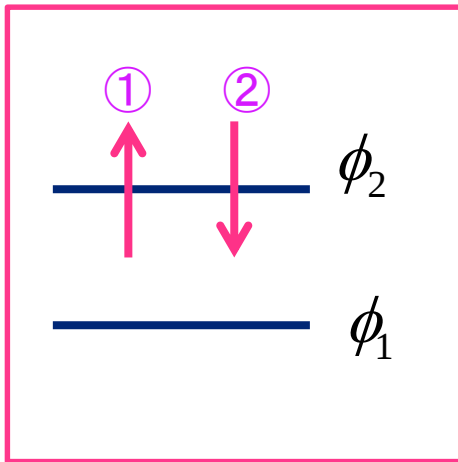
$$(\underline{ij} | \underline{kl}) \equiv \iint \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_k^*(\mathbf{r}_2) \phi_l(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

電子座標1 電子座標2

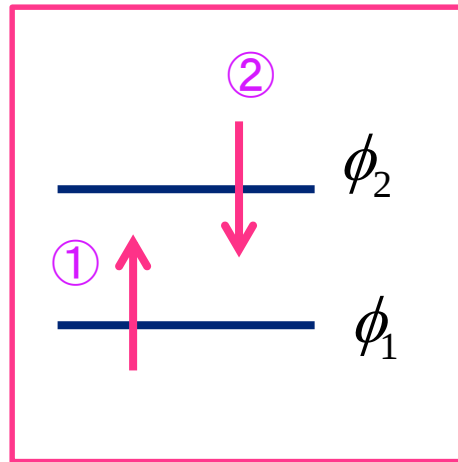
電子相関のエネルギーは、
1,2電子分子軌道積分を
用いて表現される。

課題1

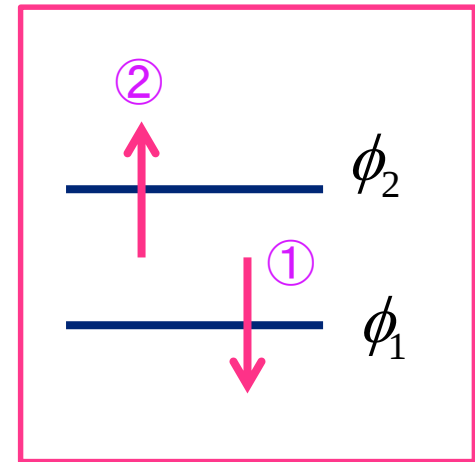
1. HFのエネルギー(核ポテンシャル項を除く)を1, 2電子積分の記法を用いて表せ。
2. 以下の配置に対応する波動関数を書き下し、そのエネルギー(E_2, E_3, E_4)も1と同様に表せ。



$|\Phi_2\rangle$



$|\Phi_3\rangle$



$|\Phi_4\rangle$