電子相関

Hartree-Fock-Roothaan法では、変分法的な意味でのパラメータはLCAO係数だけである。したがって、よりよい波動関数をつくるためには基底関数の数を増やすしかない。しかし、基底を極限まで増やしても、HFR法では分子の真のエネルギーに到達できない。これは、電子相関が考慮に入れられていないためである。このことを簡単な例で示そう。今2電子系を考え、2つの電子が同じ分子軌道を占めているとする。この場合の波動関数は、以前述べたように、

$$\Psi(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi(1)\bar{\phi}(2)-\phi(2)\bar{\phi}(1)\right]=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\phi(1) & \bar{\phi}(1)\\ \phi(2) & \bar{\phi}(2)\end{vmatrix} \qquad (1)$$

これを使うと、電子1を$\mathbf{r}_1$にある体積要素$d\mathbf{r}_1$中に見出し、同時に電子2を$\mathbf{r}_2$中にある体積要素$d\mathbf{r}_2$に見出す確率は、

$$P(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2=\int_\omega|\Psi|^2d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2d\omega_1d\omega_2$$

$$=\int_\omega d\omega_1d\omega_2\,\frac{1}{2}\left[\phi_1(r_1)\alpha(\omega_1)\phi_1(r_2)\beta(\omega_2)-\phi_1(r_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(r_1)\beta(\omega_1)\right]^2d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2$$

$$=\frac{1}{2}\left[|\phi_1(\boldsymbol{r}_1)|^2|\phi_1(\boldsymbol{r}_2)|^2+|\phi_1(\boldsymbol{r}_2)|^2|\phi_1(\boldsymbol{r}_1)|^2\right]d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2 \qquad (2)$$

よって、 $$P(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=|\phi_1(\boldsymbol{r}_1)|^2|\phi_1(\boldsymbol{r}_2)|^2 \qquad (3)$$

この式は$\mathbf{r}_1=\mathbf{r}_2$のときOにならない。すなわち、二つの電子が同じ場所に存在する確率が有限の値をもつことになる。

HFR近似のもとでの最良のエネルギーE_{HFR}と真のエネルギーEとの差を相関エネルギーという。

$$E_{corr}=E-E_{HFR} \qquad (4)$$

配置間相互作用と正確な波動関数

N電子系の正確な波動関数を考えるため、簡単な2変数（2電子系）の問題を考える。いま、関数系$\{\phi_i(x)\}$が完全系を成しているとする。そのとき、任意の1変数関数$\Phi(x_1)$は正確に展開できて、

$$\Phi(x_1)=\sum_i a_i\phi_i(x_1) \qquad (9)$$

2変数の関数$\Phi(x_1,x_2)$は、まずx_2が固定されている場合を考えると

$$\Phi(x_1,x_2)=\sum_i a_i(x_2)\phi_i(x_1) \qquad (10)$$

ここで、$a_i(x_2)$は1変数の関数だから上の完全系で展開できる。

$$a_i(x_2)=\sum_j b_{ij}\phi_j(x_2) \qquad (11)$$

これを式(10)に代入すると、

$$\Phi(x_1,x_2)=\sum_{ij} b_{ij}\phi_i(x_1)\phi_j(x_2) \qquad (12)$$

もしΦが反対称であるとすると

$$\Phi(x_1,x_2)=-\Phi(x_2,x_1) \qquad (13)$$

このとき、$b_{ij}=-b_{ji}$かつ$b_{ii}=0$となる。

$$\Phi(x_1,x_2)=\sum_i\sum_{j>i} b_{ij}\left[\phi_i(x_1)\phi_j(x_2)-\phi_j(x_1)\phi_i(x_2)\right]$$

$$=\sum_{i<j} 2^{1/2} b_{ij}\left|\phi_i(x_1)\phi_j(x_2)\right| \qquad (14)$$

よって、2変数の任意の反対称関数は、1変数の完全系$\{\phi_i(x)\}$からつくられるすべての相異なる行列式によって正確に展開できる。

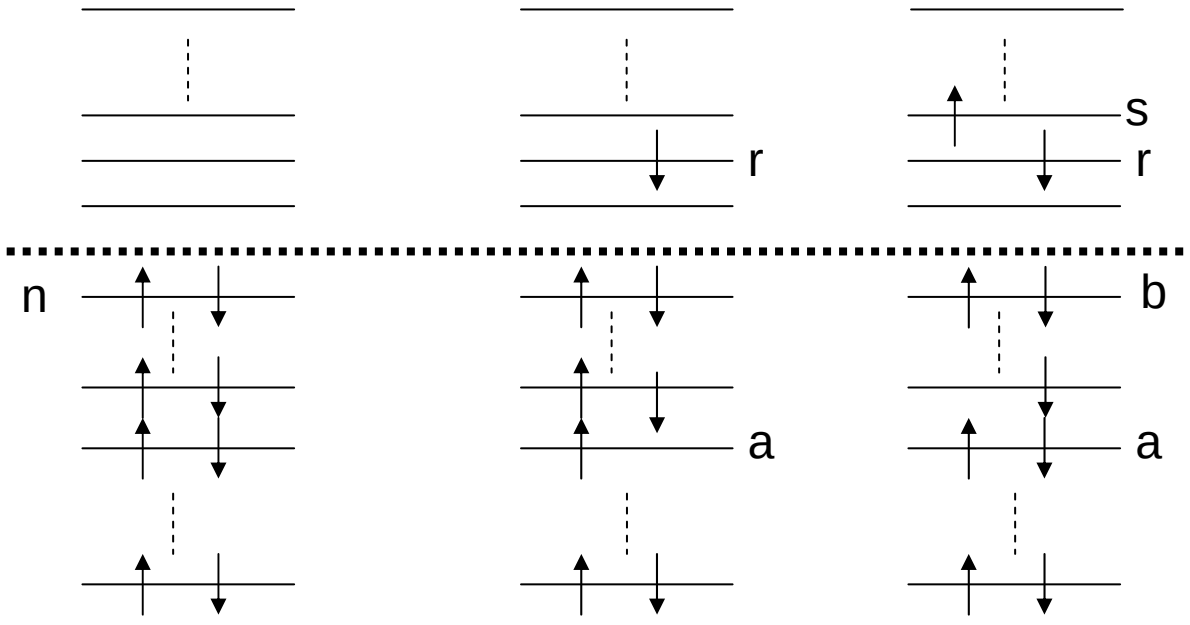
上の結果を一般化すると、N電子問題の基底状態と励起状態に対する正確な波動関数は、スピン軌道（(16)式 $\{\varphi_i\}$）の完全系 からつくられるすべての可能な行列式の線形結合として書くことができる。

“すべての可能な行列式”を、Hartree-Fock行列式から出発して組み立てることができる。すると、系の任意の状態の正確な波動関数は以下のように書ける。

$$\Phi = C_0\Psi_0 + \sum_{ra} C_a^r \Psi_a^r + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} C_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} C_{abc}^{rst} \Psi_{abc}^{rst} + \cdots \quad (15)$$

ここで、a,b,c, …, r,s,t,…は以下の図に示すように、被占有軌道や空軌道に付けられたラベルである。ただし、ここでは分子軌道とスピン関数の積であるスピン軌道に通し番号をつけた。

$$\varphi_i \text{ or } \varphi_{i+1} = \phi_i \text{ or } \overline{\phi}_i \ (\phi_i\alpha \text{ or } \phi_i\beta) \qquad (16)$$



基底電子配置　　1電子励起配置　　2電子励起配置

(16)式のスピン軌道を導入すれば、閉殻2n電子系の基底状態の波動関数は次式となる。

$$\Psi_0 = \left|\varphi_1(1)\varphi_2(2)\varphi_3(3)\varphi_4(4)\cdots\varphi_{2n-1}(2n-1)\varphi_{2n}(2n)\right| \qquad (17)$$

式(15)右辺の励起配置は、これを参照系として構築する。ここで、スピン軌道$\{\varphi_i\}$が完全系を成している一般の場合を考えれば（前回やった有限個の基底関数による展開は今のところ考えない）、(15)式右辺に現れるN電子行列式は無限個存在することになり、任意のN電子波動関数の展開に対する完全系を成している、ということができる。

式(4)の右辺に現れる正確なエネルギーEはこのような波動関数から得られるエネルギーに対応する。しかし、上の手続きは無限個の基底関数系を含むため、実際上は実行できない。

実際は有限個のスピン軌道の組 φ_i $(\mathrm{i}=1,2,\cdots,2\mathrm{m})$ を用いることになる。2n電子系の場合これらのスピン軌道から $\binom{2m}{2n}$ 個の行列式が得られるが、これらは基底として完全系ではない。しかし、2m個のスピン軌道によって張られる部分空間の中では、正確な解である。

実際は、それでも行列式の数が多くなるので、部分空間の中での展開を適当なところで打ち切る。たとえば、2電子励起までを残し、それ以上を打ち切る（ Brillouinの定理を参照）。

次に、式(15)で与えられる波動関数や対応するエネルギーを求める方法を考える。解くべき方程式は

$$\mathrm{H}\Phi = E\Phi \qquad (18)$$

また、以後の表式を簡単にするため式(15)を次式のように表わす。

$$\Phi = C_0\Psi_0 + C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 + \cdots = \sum_{i=0} C_i\Psi_i \quad (19)$$

これを式(18)に代入して

$$\sum_{i=0} C_i H\Psi_i = E\sum_{i=0} C_i\Psi_i \qquad (20)$$

これに左からΨ_iをかけて積分すると

$$\sum_{i=0} C_i \int \Psi_j H\Psi_i d\tau = E\sum_{i=0} C_i \int \Psi_j\Psi_i d\tau \qquad (20)$$

積分を文字で置き換え、添え字iとjを交換すると

$$\sum_{j=0} C_j (H_{ij} - ES_{ij}) = 0 \qquad (21)$$

$$H_{ij} = \int \Psi_i H\Psi_j d\tau \qquad (22)$$

$$S_{ij} = \int \Psi_i\Psi_j d\tau \qquad (23)$$

となり、Hartree-Fock法で導出した式によく似ている。

行列方程式の形で書けば

$$\boldsymbol{HC = ESC} \qquad (24)$$

すなわち、波動関数とエネルギーは**H**を対角化する手続きによって得られる。ただし、式(24)は無限次元であるので、実際は前述したように式(15)を適当な基準により有限個で切った波動関数を用いる。

以上の計算では式(22)に示す異なった電子配置間の相互作用を計算する必要があり、式(15)を波動関数として用いる方法を配置間相互作用(configuration interaction, CI)の方法という。

それでは、式(15)をどこで切るのが適当か、もっと正確に言うと、Hartree-Fock基底状態を改良するためには、最低何電子励起まで含めることが必要か考えよう。そのための基礎となるのがBrillouinの定理である。

1電子励起行列式 Ψ_a^r はHartree-Fock行列式 Ψ_0 と直接的には相互作用しない。すなわち、

$$\int \Psi_0 H \Psi_a^r d\tau = 0 \qquad (25)$$

これは、もし1電子励起配置だけ含めたとしたら、基底状態の波動関数の改良には何も寄与しないことを意味する。したがって、最低2電子励起まで残す必要がある。1電子励起配置は2電子励起配置との相互作用を通じて間接的に影響する。以上より、電子相関を含んだエネルギーや波動関数を求めるのに、1電子励起(singly-excited configuratio)と2電子励起(doubly-excited configuration)をすべて含んだ波動関数が用いられる。これをSDCI計算という。それに対して、すべて可能な電子配置を取り入れた計算を完全CI (full CI)計算という。

摂動論による電子相関の取り扱い

Hartree-Fock理論は、正確なハミルトニアンに対し1個のSlater行列式Ψ_0によって波動関数を近似した理論である。それでは見方を変えて、このΨ_0が正確な固有関数となっている近似ハミルトニアンは何か？その答えは次に示すH_0である。

$$H_0 = \sum_{i=1}^{N} f(i) \qquad (26)$$

$$H_0 \Psi_0 = E_0^{(0)} \Psi_0 \qquad (27)$$

ここで、$f(i)$ はi番目の電子に対するFock演算子で、系はN個の電子をもつとした。また、固有値 $E_0^{(0)}$ はHartree-FockエネルギーE_0とは異なることに注意。この固有値は簡単な計算により

$$E_0^{(0)} = \sum_a \varepsilon_a \qquad (28)$$

真のハミルトニアンHは、この近似的ハミルトニアンに次の摂動項Vが加わったものとみなすことができる。すなわち、

$$H = H_0 + V \qquad (29)$$

$$V = \sum_{i=1}^{N} h(i) + \sum_{i=1}^{N} \sum_{i>j}^{N} r_{ij}^{-1} - \sum_{i=1}^{N} f(i)$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \sum_{i>j}^{N} r_{ij}^{-1} - \sum_{j=1}^{n} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \sum_{i>j}^{N} r_{ij}^{-1} - \sum_{i=1}^{N} v^{HF}(i)$$

Vは正確な電子間相互作用とHartree-Fockの（クーロンおよび交換）ポテンシャルの差になっている。つまり、電子相関の演算子といえる。

Hartree-Fockのエネルギーは

$$E_0 = \int \Psi_0 H \Psi_0 d\tau = \int \Psi_0 H_0 \Psi_0 d\tau + \int \Psi_0 V \Psi_0 d\tau$$
$$= \sum_a \varepsilon_a + \int \Psi_0 V \Psi_0 d\tau \qquad (30)$$
$$= E_0^{(0)} + E_0^{(1)}$$

これより、摂動論の言葉を使えば、Hartree-Fock近似は電子相関に関して1次の補正を与えていることがわかる。この近似を超えてさらに正確なエネルギーを求めるには、Vに関して2次以上の補正が必要である。それを考えるために、次に摂動論について述べる。

Rayleigh-Schrödingerの摂動論

いま解きたい固有値問題は

$$H\Phi_i = (H_0 + V)\Phi_i = E_i\Phi_i \qquad (31)$$

ただし、H_0の固有関数と固有値はすでに知られているものとする。

$$H_0\Psi_i^{(0)} = E_i^{(0)}\Psi_i^{(0)},\ \int \Psi_{\mathrm{i}}^{(0)*}\Psi_{\mathrm{j}}^{(0)} d\tau = \delta_{ij} \qquad (32)$$

摂動論はH_0の固有値と固有関数を系統的に改善して、だんだんとHの固有関数と固有値へ近づけていく系統的な方法である。さて、摂動Vが十分小さいとき、Φ_iは $\Psi_i^{(0)}$に、E_iは $E_0^{(0)}$ に十分近いであろう。また、摂動の大きさをだんだんと0に近づけていく仮想的な過程を考えると、そのとき波動関数やエネルギーも同時に同程度に真の関数および値に収斂していかなければならない。したがって、摂動の大きさを変えるパラメータλを導入して、

$$H = H_0 + \lambda V \qquad (33)$$

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \cdots \qquad (34)$$

$$\Phi_i = \Psi_i^{(0)} + \lambda\Psi_i^{(1)} + \lambda^2\Psi_i^{(2)} + \cdots \qquad (35)$$

式(34)や(35)は正確なエネルギーや波動関数をλについてTaylor展開したものと見ることもできる。$E_i^{(n)}$ をn次のエネルギーとよぶ。

式((33),(34),(35)を式(31)に代入してλのベキ乗で整理すると、

$$\left\{H_0\Psi_i^{(0)} - E_i^{(0)}\Psi_i^{(0)}\right\} + \lambda\left\{V\Psi_i^{(0)} + H_0\Psi_i^{(1)} - E_i^{(0)}\Psi_i^{(1)} - E_i^{(1)}\Psi_i^{(0)}\right\}$$
$$+ \lambda^2\left\{\mathrm{H}_0\Psi_i^{(2)} + V\Psi_i^{(1)} - E_i^{(0)}\Psi_i^{(2)} - E_i^{(1)}\Psi_i^{(1)} - E_i^{(2)}\Psi_i^{(0)}\right\} + \cdots = 0 \qquad (36)$$

この式がλの値に関わらず成立するためには、{ }の中が0となることが必要である。左辺第1項は式(32)からすでに0である。λの1次項からは

$$\left\{V - E_i^{(1)}\right\}\Psi_i^{(0)} + \left\{\mathrm{H}_0 - E_i^{(0)}\right\}\Psi_i^{(1)} = 0 \qquad (37)$$

が得られるが、この式の両辺に$\Psi_i^{(0)*}$を乗じて積分すると、

$$\int \Psi_i^{(0)*} V\Psi_i^{(0)} d\tau - E_i^{(1)} + \int \Psi_i^{(0)*} H_0\Psi_i^{(1)} d\tau - E_i^{(0)} \int \Psi_i^{(0)*}\Psi_i^{(1)} d\tau = 0 \qquad (38)$$

この式の左辺第3項はH_0のエルミート性を使うと

$$\int \Psi_i^{(0)*} H_0\Psi_i^{(1)} d\tau = \int \Psi_i^{(1)} H_0^*\Psi_i^{(0)*} d\tau = \left\{\int \Psi_i^{(1)} H_0^*\Psi_i^{(0)*} d\tau\right\}^*$$
$$= E_i^{(0)*}\left\{\int \Psi_i^{(1)}\Psi_i^{(0)*} d\tau\right\}^*$$
$$= E_i^{(0)} \int \Psi_i^{(1)*}\Psi_i^{(0)} d\tau \qquad (39)$$

となるため、第4項と打ち消しあう。よって、1次の補正は

$$\lambda E_i^{(1)} = \int \Psi_i^{(0)} \lambda V\Psi_i^{(0)} d\tau \qquad (40)$$

波動関数の1次の補正項を求めるためには、次の展開を出発点にする。

$$\Psi_i^{(1)} = \sum_{j=1} c_{ji}^{(1)} \Psi_j^{(0)} \qquad (41)$$

これを式(37)に代入して両辺の左側から$\Psi_k^{(0)*}$を乗じて積分すると

$$\int \Psi_k^{(0)*} V \Psi_i^{(0)} d\tau - E_i^{(1)} \int \Psi_k^{(0)*} \Psi_i^{(0)} d\tau + \sum_j c_{ji}^{(1)} \left\{ \int \Psi_k^{(0)*} H_0 \Psi_j^{(0)} d\tau - E_i^{(0)} \int \Psi_k^{(0)*} \Psi_j^{(1)} d\tau \right\} = 0 \qquad (42)$$

式(32)を考慮すると、左辺第2項は0、{ }内はj=kの場合だけ残る。よって、

$$c_{ki}^{(1)} = \frac{\int \Psi_k^{(0)*} V \Psi_i^{(0)} d\tau}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (k \neq i) \qquad (43)$$

したがって、1次の補正を含む波動関数は

$$\Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} = \Psi_i^{(0)} + \sum_{j \neq i} \frac{\int \Psi_j^{(0)*} \lambda V \Psi_i^{(0)} d\tau}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \Psi_j^{(0)} \qquad (44)$$

ここで、パラメータλを消去するためλV＝H'とおけば、摂動H'が存在するときの、エネルギーの1次の補正および1次の補正を考慮した波動関数は

$$E_i^{(1)} = \int \Psi_i^{(0)} H' \Psi_i^{(0)} d\tau \qquad (45)$$

$$\Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \sum_{j \neq i} \frac{\int \Psi_j^{(0)*} H' \Psi_i^{(0)} d\tau}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \Psi_j^{(0)} \qquad (46)$$

問題　エネルギーの2次の補正項は次のように与えられる。これを示せ。

$$E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{\int \Psi_i^{(0)*} H \Psi_j^{(0)} d\tau \int \Psi_j^{(0)*} H \Psi_i^{(0)} d\tau}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \qquad (47)$$

以上より、式(30)の $E_0^{(1)}$ は、式(27)を満たす波動関数Ψ_0を0次の波動関数としたとき、摂動ハミルトニアンV（式(29)）に対する1次の補正であることがわかる。前述したことを繰り返すが、それゆえ、Hartree-Fock近似を超えて電子相関を考慮するには、2次以上のエネルギーの補正が必要である。式(47)などを用いて、これを行う方法をMøller-Plessetの摂動論という。Gaussianプログラムなどでは、MP2, MP3, MP4などと略記されている。

系のサイズについての無矛盾性

○　摂動論　　×　DCIなどのCI法