



2008年冬学期

量子化学III

1章 量子化学の理論

1.4. 電子相関

2008年11月10日

担当：常田貴夫准教授

電子相関はなぜ生じる？

ハミルトニアン演算子とシュレーディンガー方程式は矛盾？

$$\hat{H} = \hat{h} + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}}$$



$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

ハミルトニアン演算子は特異点 ($r_{ij}=0$) を持つのに、
シュレーディンガー方程式の右辺は特異点を持たない

特異点をなくすためには、2電子以上の波動関数は、 $r_{ij} \rightarrow 0$ で消滅しなければならない

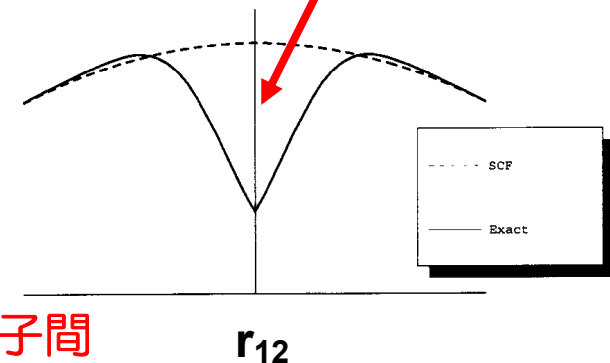
2次密度行列 $\Pi(1, 2; 1, 2)_{r_{12}=0} = 0$

ただし、同軌道に入った逆スピン電子間は除く
ハートリー・フォック波動関数については、

$\Pi_{\text{HF}}^{\sigma_1=\sigma_2}(1, 2; 1, 2)_{r_{12}=0} = 0 \Rightarrow$ **フェルミ孔**を形成

$\Pi_{\text{HF}}^{\sigma_1 \neq \sigma_2}(1, 2; 1, 2)_{r_{12}=0} = \frac{1}{2} P(1,1)P(2,2) \Rightarrow$ **逆スピン電子間の運動は独立**

クーロン孔 (相関孔)

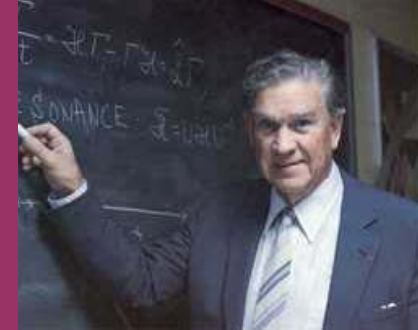


電子相関の定義

ハートリー・フォックエネルギーは全エネルギーの**99%**を与える
ハートリー・フォック法では化学反応を再現できない
→電子相関の欠如のため必要な精度が得られない
化学反応の再現に必要な精度（化学的精度）
＝結合距離**0.1 Å**程度、結合エネルギー数**kcal/mol**程度の誤差

電子相関の定義（レフディンの定義）
電子相関エネルギーは厳密エネルギーと
ハートリー・フォックエネルギーとの差

$$E_{\text{電子相関}} = E_{\text{厳密}} - E_{\text{Hartree-Fock}}$$



P. -O. Löwdin

水素分子の解離ポテンシャル

水素分子の基底電子配置の波動関数：

$$\Psi_{\text{基底配置}} = A\phi_1(1)\phi_1(2)$$

解離極限：

$$\Psi_{\text{基底配置}} = A(\chi_A(1)\chi_B(2) + \chi_B(1)\chi_A(2) + \chi_A(1)\chi_A(2) + \chi_B(1)\chi_B(2))$$

⇒イオン状態波動関数のために解離極限のエネルギーを不安定に見積もる

⇒**励起電子配置**を考慮：

$$\Psi_{\text{励起配置}} = A\phi_2(1)\phi_2(2)$$

解離極限：

$$\Psi_{\text{励起配置}} = A(\chi_A(1)\chi_B(2) + \chi_B(1)\chi_A(2) - \chi_A(1)\chi_A(2) - \chi_B(1)\chi_B(2))$$

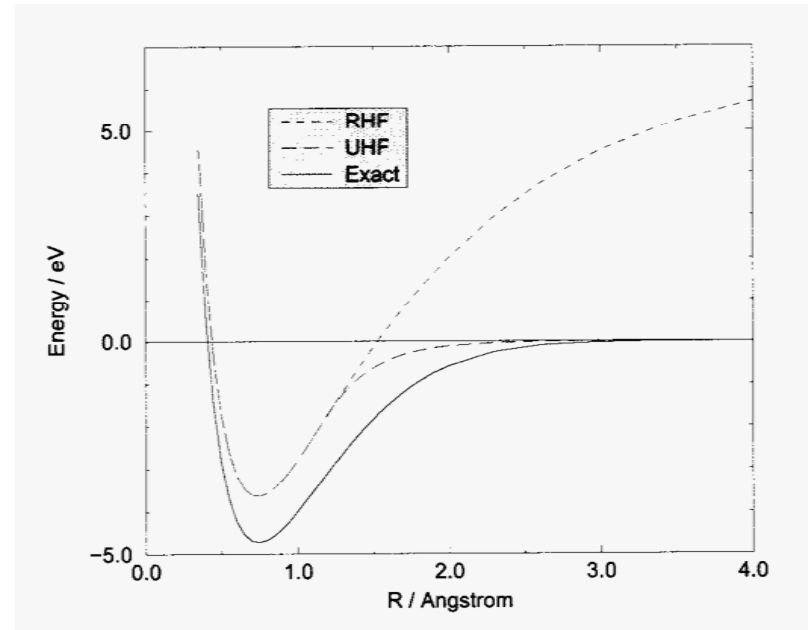
$\Psi_{\text{基底配置}} + \Psi_{\text{励起配置}}$ で正しい解離極限が得られる。

$$\Psi = A(\phi_1(1)\phi_1(2) + \phi_2(1)\phi_2(2)) = 2A\{\chi_A(1)\chi_B(2) + \chi_B(1)\chi_A(2)\}$$

解離極限以外では、 **$\Psi_{\text{基底配置}}$ と $\Psi_{\text{励起配置}}$ の線形結合**を使用

$$\Psi = c_{\text{基底配置}} \Psi_{\text{基底配置}} + c_{\text{励起配置}} \Psi_{\text{励起配置}}$$

配置間相互作用



配置間相互作用 (CI) 法

ハートリー・フォック (HF) 波動関数に電子相関を取り込むには、励起配置の線形結合を取り、エネルギーを最安定化する係数を求めればよい

$$\Psi = C_{HF} \Phi_{HF} + \sum_{ia} C_{i \rightarrow a} \Phi_{i \rightarrow a} + \sum_{ijab} C_{ij \rightarrow ab} \Phi_{ij \rightarrow ab} + \dots$$

$$H_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$$

を計算し、

$$|\mathbf{H} - E\mathbf{S}| = 0$$

を行列対角化により解く

解離における相互作用のみならず、カスプも再現

励起レベルが増えるにつれて、配置数が指数関数的に増加
H₂O分子 藤永-ダニング DZ基底

励起レベル	配置数	相関エネルギー	率
0 (HF)	1	0原子単位	0
2 (SD-CI)	361	-0.14018	94.7
3 (SDT-CI)	3203	-0.14132	95.5
4 (SDTQ-CI)	17678	-0.14777	99.8
full-CI	256473	-0.14803	100.0

計算時間がかなりかかる！

摂動法

計算時間を減らすため、電子相関を効率的に取り込む手法
量子化学計算でよく使われているのは、ハートリー・フォック
エネルギーに対する2次メラー・プレセット (MP2) 摂動法

ハミルトニアン演算子 H
をフォック演算子 F_i の和
を使って分割し、 V を
摂動展開

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_0 + V \\ \hat{H}_0 &= \sum_i \hat{F}_i \Rightarrow E_{\text{MP2}} = E_{\text{HF}} + \sum_n^{\text{励起配置}} \frac{|\langle \text{HF} | V | n \rangle|^2}{E_{\text{HF}} - E_n} \\ V &= \hat{H} - \sum_i \hat{F}_i \quad \langle \text{HF} | V | n \rangle = \int \Psi_{\text{HF}}^* V \Psi_n d\tau\end{aligned}$$

$$E_{\text{MP2}} = E_{\text{HF}} - \sum_{i < j}^{\text{占有軌道}} \sum_{a < b}^{\text{仮想軌道}} \frac{|\langle ij | ab \rangle - \langle ij | ba \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j}$$
$$\langle ij | ab \rangle = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \phi_i^*(1)\phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_a(1)\phi_b(2) d\tau_1 d\tau_2$$

残るのはこれだけ
 ϕ_i : HF分子軌道
 ε_i : 軌道エネルギー

CI法と比べると、圧倒的に高速に電子相関を見積もれる
計算の精度は十分ではない
3次以上の摂動計算は時間がかかりすぎる

動的電子相関

電子相関は、動的電子相関と静的電子相関の2種類に分類される

動的電子相関

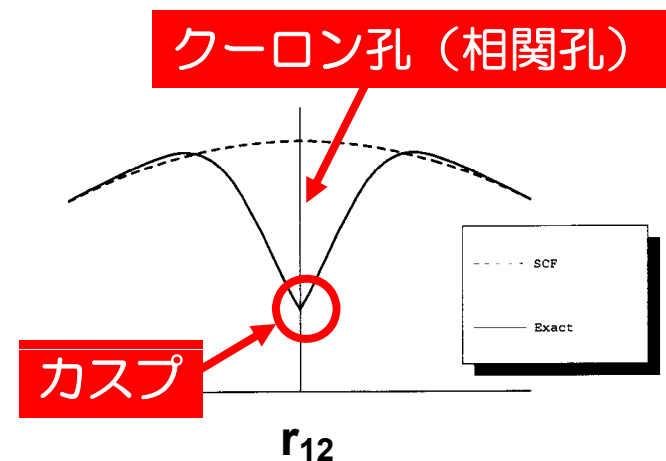
主にハートリー・フォック法が余計に取り込んだ短距離電子反発

動的電子相関は、化学結合（反平行スピンの対）が切れると常に減少
動的電子相関が重要ならば、ハートリー・フォック法は
一般に結合長を過大評価し、結合エネルギーを過小評価する

ハミルトニアン演算子の特異点を取り除くための必要条件として、波動関数の相関カusp条件が存在する（加藤のカusp条件）

$$\left. \frac{\partial \Psi}{\partial r_{12}} \right|_{r_{12}=0} = \frac{\Psi}{2} \Big|_{r_{12}=0}$$

ハートリー・フォック波動関数は相関カusp条件を満足しない（ $r_{12} \rightarrow 0$ で左辺0）
ため、動的電子相関が欠如



静的電子相関

静的電子相関

主にエネルギー的に近接した配置間の長距離相互作用（擬縮退効果）

静的電子相関は、結合解裂の際の軌道の入れ替わりの際に効く
静的電子相関が重要ならば、ハートリー・フォック法は
一般に結合長を過小評価し、結合エネルギーを過大評価する

結合交代などの際に電子配置のエネルギーが近くなると、**摂動の分母が小さくなり**、電子相関が大きくなる

静的電子相関を見積もるには、**エネルギーの近い結合性軌道内の励起配置の線形結合**からなる**多配置波動関数**を作ればよい

きわめて高精度な方法として、多配置波動関数をHF波動関数と置き換えて、動的電子相関を取り込む**多参照法**がある

