

8章 配置間相互作用法：Configuration Interaction (CI) Method

(0) Hartree-Fock 方程式

(a) 閉殻偶数電子系の場合、分子軌道 $\phi(\mathbf{r})$ には α スピンと β スピンの電子が占有する。

このとき Hartree-Fock 方程式は次式となる。 $2N$ は電子数。

$$\hat{F}'(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}), \quad (i=1,2,3,\dots,N) \quad \textcircled{1}$$

$$\hat{F}'(\mathbf{r}) \equiv \hat{h}(\mathbf{r}) + \sum_{m=1}^N [2\hat{J}_m(\mathbf{r}) - \hat{K}_m(\mathbf{r})] \quad \textcircled{2}$$

(b) スピンを含んだ関数 $\varphi(\mathbf{x})$ (スピン-分子軌道) を使う場合、以下のように番号付けすること
にしよう。

$$\begin{array}{lll} \varphi_1(\mathbf{x}) = \phi_1(\mathbf{r})\alpha(\sigma) & \varphi_3(\mathbf{x}) = \phi_2(\mathbf{r})\alpha(\sigma) & \varphi_5(\mathbf{x}) = \phi_3(\mathbf{r})\alpha(\sigma) \\ \varphi_2(\mathbf{x}) = \phi_1(\mathbf{r})\beta(\sigma) & \varphi_4(\mathbf{x}) = \phi_2(\mathbf{r})\beta(\sigma) & \varphi_6(\mathbf{x}) = \phi_3(\mathbf{r})\beta(\sigma) \dots \end{array}$$

ここで、電子の座標 $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma)$ 、 \mathbf{r} は位置座標、 σ はスピン座標。

このとき Hartree-Fock 方程式は次式となる。

$$\hat{F}(\mathbf{x})\varphi_i(\mathbf{x}) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{x}), \quad (i=1,2,3,\dots,N), \quad N: \text{電子数} \quad \textcircled{3}$$

$$\hat{F}(\mathbf{x}) \equiv \hat{h}(\mathbf{x}) + \sum_{m=1}^{2N} [\hat{J}_m(\mathbf{x}) - \hat{K}_m(\mathbf{x})] \quad \textcircled{4}$$

③や④式は占有軌道ではない分子軌道を決めることができる。これを仮想軌道と呼ぶ。③の
場合なら次式となる。

$$\hat{F}(\mathbf{x})\varphi_a(\mathbf{x}) = \varepsilon_a\varphi_a(\mathbf{x}), \quad (a=2N+1, 2N+2, 2N+3\dots) \quad \text{仮想軌道}$$

また、閉殻偶数電子系の場合、スピン座標を積分すれば、③は①式と等価となる。

(1) 1 電子関数の規格直交性

$$\int \varphi_n(\mathbf{x})^* \varphi_m(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \delta_{nm}, \quad \text{同様に、} \int \phi_n(\mathbf{x})^* \phi_m(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \delta_{nm} \text{ も成立している。}$$

(2) Hartree-Fock 波動関数 = スレーター行列式

$$\Phi_{HF} = \Phi_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \|\varphi_1(\mathbf{x}_1)\varphi_2(\mathbf{x}_2)\varphi_3(\mathbf{x}_3)\dots\varphi_{2N}(\mathbf{x}_{2N})\|$$

(3) 化学的精度

化学反応の精密な解析をするためには、相対的エネルギー誤差は数 kcal/mol 程度に抑えたいものである。
これを「化学的精度」と呼ぶことがある (1 kcal/mol = 0.043 eV = 0.0016 hartree)。

He 原子のエネルギー (hartree 単位)

Hartree-Fock エネルギー	-2.861680 (A)
Schrödinger 方程式で計算したエネルギー	-2.903724 (B)
分子軌道近似の誤差 : (B) - (A)	-0.042044 (1.45%) = 26 kcal/mol

(4) 配置関数 Configuration

• 1 電子励起配置

$$\Phi_i^a(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_{2N}) = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \left\| \varphi_1(\mathbf{x}_1) \varphi_2(\mathbf{x}_2) \varphi_3(\mathbf{x}_3) \cdots \varphi_a(\mathbf{x}_i) \cdots \varphi_{2N}(\mathbf{x}_{2N}) \right\|$$

i 番目 ↑

• 2 電子励起配置

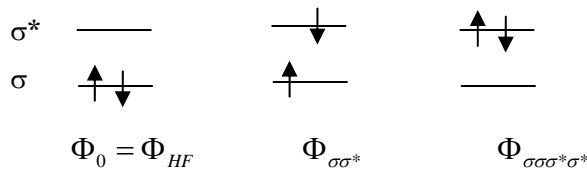
$$\Phi_{ij}^{ab}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_{2N}) = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \left\| \varphi_1(\mathbf{x}_1) \varphi_2(\mathbf{x}_2) \varphi_3(\mathbf{x}_3) \cdots \varphi_a(\mathbf{x}_i) \cdots \varphi_b(\mathbf{x}_j) \cdots \varphi_{2N}(\mathbf{x}_{2N}) \right\|$$

i 番目 ↑ j 番目 ↑

(5) CI 波動関数

$$\begin{aligned} \Phi_{CI} &= c_0 \Phi_0 + \sum_i \sum_a c_{ia} \Phi_{ia} + \sum_{i>j} \sum_{a>b} c_{ijab} \Phi_{ijab} + \sum_{i>j>k} \sum_{a>b>c} c_{ijkabc} \Phi_{ijkabc} + \sum_{i>j>k>l} \sum_{a>b>c>d} c_{ijklabcd} \Phi_{ijklabcd} + \dots \\ &= \sum_{K=0} d_K \Phi_K \end{aligned}$$

(例) H₂ 分子の場合 (σ と σ* 軌道の場合)



$$\Phi_{CI} = c_0 \Phi_0 + c_1 \Phi_{\sigma\sigma^*} + c_2 \Phi_{\sigma\sigma\sigma^*\sigma^*}$$

(6) 配置関数の規格直交性： $\int \Phi_K^* \Phi_L dv = \delta_{KL}$

(7) CI 方程式

CI 波動関数が与えるエネルギー

規格化条件

$$E_{CI} = \int \Phi_{CI}^* \hat{H} \Phi_{CI} dv \qquad \int \Phi_{CI}^* \Phi_{CI} dv = 1$$

規格化条件の下にエネルギーの極小値を与える条件

$$\begin{bmatrix} H_{00} - E_{CI} & H_{01} & \cdots & H_{0M} \\ H_{10} & H_{11} - E_{CI} & \cdots & H_{1M} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{M0} & H_{M1} & \cdots & H_{MM} - E_{CI} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_0 \\ d_1 \\ \cdots \\ d_M \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

ここで、 H_{KL} は配置間のエネルギー積分。

$$H_{KL} \equiv \int \Phi_K^* \hat{H} \Phi_L dv$$

(8) 配置関数の数

占有軌道の数 = ~~電子の数~~ = N、 仮想軌道の数 = K

・ 1 電子励起配置関数の数 $M = N \times K$

・ 2 電子励起配置関数の数 $\frac{N(N-1)}{2} \cdot \frac{K(K-1)}{2}$

・ 総数 $\sum_{n=0}^N {}_N C_n \cdot {}_K C_n$

量子化学が扱うごく普通サイズの分子でも、電子数 100、仮想軌道 100 になる。それでも配置関数の総数は天文学的な数となる。全ての配置関数を考慮した C I (完全 C I, Full-CI) は実際上不可能である。

(9) ゼロ積分と非ゼロ積分と Brillouin 定理

1 電子励起配置 : Hartree-Fock 方程式 $\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i$ が成立しているので次式が成立する。

$$\int \phi_a^* \hat{F} \phi_i d\mathbf{r} = \int \phi_a^* \varepsilon_i \phi_i d\mathbf{r} = \varepsilon_i \int \phi_a^* \phi_i d\mathbf{r} = 0$$

この式を使うと、次式の Hartree-Fock 配置と 1 電子励起配置は直接の相互作用の式はゼロとなる (Brillouin 定理)。

$$\int \Phi_{HF}^* H \Phi_{ia} d\nu = \int \Phi_0^* H \Phi_{ia} d\nu = 0$$

2 電子励起配置は Hartree-Fock 配置と直接の相互作用をもつ。

$$\int \Phi_{HF}^* H \Phi_{ijab} d\nu = \int \Phi_0^* H \Phi_{ijab} d\nu \neq 0$$

3 電子励起配置以上は $\Phi_{HF} = \Phi_0$ と直接に相互作用しない。

$$\int \Phi_{HF}^* H \Phi_{ijkabc} d\nu = \int \Phi_0^* H \Phi_{ijkabc} d\nu = 0$$

従って、C I 波動関数を記述するために必要となる最も重要な配置は 2 電子励起配置である。

勿論、1 電子励起配置も 3 電子励起以上の配置も 2 電子励起配置を通して間接的に $\Phi_{HF} = \Phi_0$ と相互作用する。

C I の展開を途中で打ち切った C I を一般に truncated CI と呼ぶ。

展開を 2 電子励起迄で打ち切った C I を 2 電子励起 C I と呼ぶ。

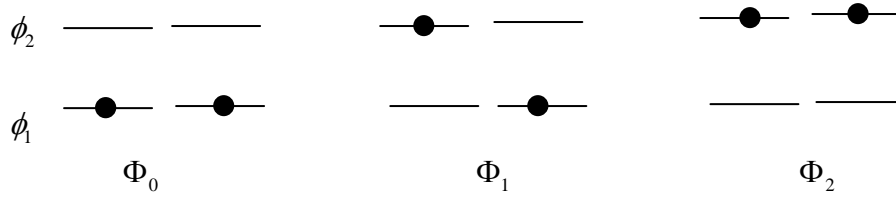
展開を 3 電子励起迄で打ち切った C I を 3 電子励起 C I と呼ぶ。

展開を 4 電子励起迄で打ち切った C I を 4 電子励起 C I と呼ぶ。以下同様。

(9) (再度)水素分子

結合性軌道 : $\varphi_1 = \phi_1\alpha, \quad \varphi_2 = \phi_1\beta$

反結合性軌道 (仮想軌道) : $\varphi_3 = \phi_2\alpha, \quad \varphi_4 = \phi_2\beta$



CI 波動関数

$$\Phi_{CI} = d_0\Phi_0 + d_1\Phi_1 + d_2\Phi_2 \approx d_0\Phi_0 + d_2\Phi_2$$

CI 方程式

$$\begin{bmatrix} E_{HF} - E_{CI} & H_{02} \\ H_{20} & H_{22} - E_{CI} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_0 \\ d_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad H_{IJ} \equiv \int \Phi_I^* \hat{H} \Phi_I dv$$

CI エネルギー

上式の係数行列の行列式をゼロと置く。

$$(E_{HF} - E_{CI})(H_{22} - E_{CI}) - H_{12}^2 = 0 \quad \rightarrow \quad E_{CI}^2 - (E_{HF} + H_{22})E_{CI} + E_{HF}H_{22} - H_{02}^2 = 0$$

2 次方程式の解の公式から

$$E_{CI} = \frac{(H_{22} + E_{HF}) \pm \sqrt{(H_{22} + E_{HF})^2 - 4(E_{HF}H_{22} - H_{02}^2)}}{2}$$

最低エネルギーを求めるのだから、複号±は+を採用する。 $H_{22} - E_{HF} > 0$ を考慮。

$$E_{CI} = \frac{(H_{22} + E_{HF}) - (H_{22} - E_{HF}) \sqrt{1 + \frac{H_{02}^2}{(H_{22} - E_{HF})^2}}}{2}$$

ここで $\sqrt{1+x} \approx 1+x/2$ の近似を採用すると次式を得る。

$$E_{CI} = E_{HF} - \frac{H_{02}^2}{H_{22} - E_{HF}}$$

この結果はMP 2 の結果と等価である。

(10) エネルギー曲線

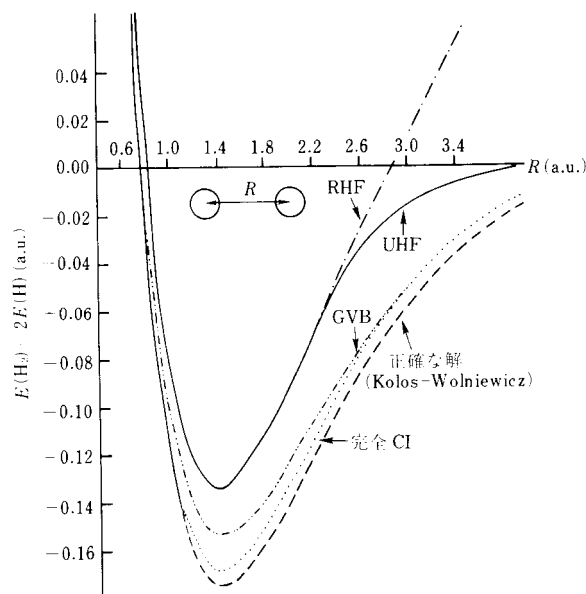


図 4.4 6-31G** による H₂ のポテンシャルエネルギー曲線

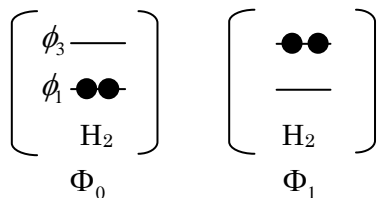
(11) Size consistency (大きさについての無矛盾性)



という化学反応において $\Delta = E(C) - [E(A) + E(B)]$ という Δ の計算が意味をもつためには、理論の精度が分子の大きさ (電子数) に依存しない (= size consistent) でなければならない。これを確かめてみよう。先に結論を述べて置くと、Hartree-Fock 法と MP 2 法は size consistent であり、2 電子励起 CI 法は size consistent ではない。このことを以下に示す。

無限に離れた (相互作用の無い) 2 個の水素分子のエネルギーと、1 個の水素分子のエネルギーの 2 倍 が一致することは size consistency であることの必要条件となる。

まず、1 個の水素分子を考える。下図の 2 つの配置関数を考慮する。



2 電子励起 CI 波動関数

$$\Phi_{CI} = d_0 \Phi_0 + d_1 \Phi_1$$

CI 方程式

$$\begin{bmatrix} E_{HF} - E_{CI} & \Delta \\ \Delta & H_{11} - E_{CI} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_0 \\ d_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

但し $\Delta \equiv H_{01} = H_{10}$ 。

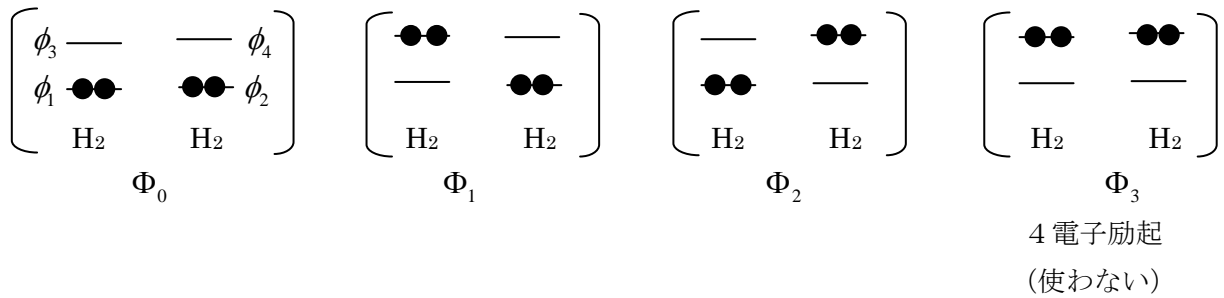
CI エネルギー

$$(E_{HF} - E_{CI})(H_{11} - E_{CI}) - \Delta^2 = 0 \quad \rightarrow \quad E_{CI}^2 - (E_{HF} + H_{11})E_{CI} + E_{HF}H_{11} - \Delta^2 = 0$$

$$\therefore E_{CI} = \frac{(H_{11} + E_{HF}) - (H_{11} - E_{HF})\sqrt{1 + \frac{4\Delta^2}{(H_{11} - E_{HF})^2}}}{2} \approx E_{HF} + \frac{\Delta^2}{E_{HF} - H_{11}}$$

前提条件が単純なので（1分子に2軌道）、近似するとMP2と同等の式になる（下線）↑。

次に、2個の水素分子（無限に離れているので2個の水素分子には相互作用はないとする）を考える。



2電子励起 CI 波動関数

$$\Phi_{CI} = d_0\Phi_0 + d_1\Phi_1 + d_2\Phi_2$$

CI 方程式

$$\begin{bmatrix} H_{00} - E_{CI} & H_{10} & H_{20} \\ H_{01} & H_{11} - E_{CI} & H_{21} \\ H_{02} & H_{12} & H_{22} - E_{CI} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_0 \\ d_1 \\ d_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

ここで、

$$\Delta \equiv H_{01} = H_{10} = H_{02} = H_{20}$$

$$H_{00} = E_{HF}(H_2 + H_2) = 2E_{HF}(H_2) = 2E_{HF}$$

$$H_{12} = H_{21} = 0 \quad (\text{電子の占有状態が2電子以上異なると} H \text{積分はゼロになる})$$

$$H_{11} = H_{22} = E_{HF} + H \quad (H \text{ は前ページの1個の水素分子のときの} H_{11} \text{ と同じ})$$

とすると、

$$\begin{bmatrix} 2E_{HF} - E_{CI} & \Delta & \Delta \\ \Delta & E_{HF} + H - E_{CI} & 0 \\ \Delta & 0 & E_{HF} + H - E_{CI} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_0 \\ d_1 \\ d_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

CI エネルギー

$$(2E_{HF} - E_{CI})(H + E_{HF} - E_{CI})^2 - 2\Delta^2(H + E_{HF} - E_{CI}) = 0$$

$$(H + E_{HF} - E_{CI})[(2E_{HF} - E_{CI})(H + E_{HF} - E_{CI}) - 2\Delta^2] = 0$$

$$\begin{aligned}
& (H + E_{HF} - E_{CI}) \left[(2E_{HF} - E_{CI})(H + E_{HF} - E_{CI}) - 2\Delta^2 \right] = 0 \\
& (H + E_{HF} - E_{CI}) \left[E_{CI}^2 - (2E_{HF} + H + E_{HF})E_{CI} + (2E_{HF})(H + E_{HF}) - 2\Delta^2 \right] = 0 \\
\therefore E_{CI} &= \frac{(2E_{HF} + H_{11} + E_{HF}) - (2E_{HF} - H_{11} - E_{HF}) \sqrt{1 + \frac{4 \times 2\Delta^2}{(E_{HF} - H_{11})^2}}}{2} \\
&= \frac{3E_{HF} + H}{2} + \frac{E_{HF} - H}{2} \sqrt{1 + \frac{4 \times 2\Delta^2}{(E_{HF} - H)^2}}
\end{aligned}$$

この式は1個の水素分子のエネルギーの2倍ではない。それゆえ、2電子励起CI法はsize-consistentではない。

例によって、 $\sqrt{1+x} \approx 1+x/2$ の近似式を使うと次式を得る。

$$E_{CI} \approx 2E_{HF} + \frac{2\Delta^2}{E_{HF} - H} = 2 \left[E_{HF} + \frac{\Delta^2}{E_{HF} - H} \right]$$

上式の最後の表現はMP2法と同等です (MP2はsize-consistent)。因みに、水素分子を3個並べたら上式の**2**が**3**になります (お時間があれば試してみましょう)。また、前項の4電子励起配置 Φ_3 を使えばsize-consistentになる (4電子系で4電子励起CIを実施すればsize-consistentになるのは当然なのです)。

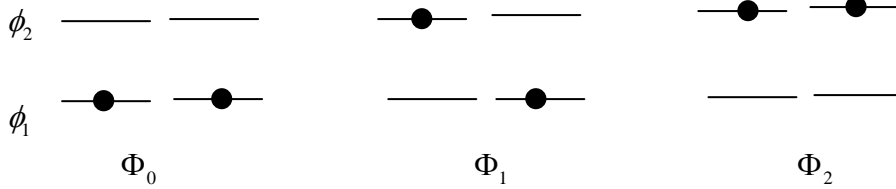
Hartree-Fock法は、ほぼ自明にsize-consistentです。無限遠に離れた2つの水素分子を考えてみる。



分子軌道のエネルギーは、左側の水素分子は $h_1 + J_{11}$ で、右側の水素分子は $h_2 + J_{22}$ です。2つの水素分子を一緒に考えると、 ϕ_1 と ϕ_2 が占有軌道だから、 $h_1 + h_2 + J_{11} + J_{22} + (2J_{12} - K_{12})$ ですが、2つの水素分子は無限遠方であるという仮定から、 $J_{12} = 0$, $K_{12} = 0$ である。従って、 $h_1 + h_2 + J_{11} + J_{22}$ となり、これは左右の水素分子のエネルギーの和に等しい。

演習問題

- (1) 相互に無限遠方に離れた3つの水素分子を考える。夫々の水素分子間には相互作用はない。
- ① 6電子系として全体を計算した場合のエネルギー、
 - ② 1個の水素原子（2電子系）のエネルギーの3倍、
- の両者が、MP2法とHartree-Fock法で等しいことを示せ。
- (2) 3ページ(9)の設定（水素分子）において、Brillouin定理を証明せよ。



成立すべき条件は以下のHartree-Fock方程式である。つまり、

$$\hat{F}'(\mathbf{r})\phi_1(\mathbf{r}) = \varepsilon_1\phi_1(\mathbf{r})$$

ϕ_1 に2電子が占有しているので1電子のエネルギー演算子（Fock演算子）は次式となる。

$$\hat{F}'(\mathbf{r}) \equiv \hat{h}(\mathbf{r}) + \hat{J}_1(\mathbf{r})$$

Hartree-Fock方程式に左から ϕ_2 を掛けて積分すると

$$\int \phi_2(\mathbf{r})\hat{F}'(\mathbf{r})\phi_1(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \varepsilon_1 \int \phi_2(\mathbf{r})\phi_1(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0$$

上式の右辺=0は直交条件を使った。この式を以後に使う。

さて、Brillouin定理として成立すべき式を以下に示す。

$$H_{01} = \iint \Phi_0 \hat{H} \Phi_1 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = 0$$

具体的な波動関数の形を代入して計算を進める。1重項波動関数であることに注意。

$$\begin{aligned} H_{01} &= \iint \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)\hat{H} \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)] \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)d\mathbf{r}_1 d\sigma_1 d\mathbf{r}_2 d\sigma_2 \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \iint \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)\hat{H}[\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)]d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \iint \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)\hat{H}\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[\int \phi_1 \hat{h} \phi_2 d\mathbf{r} + \iint \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right] \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[\int \phi_1 \hat{h} \phi_2 d\mathbf{r} + \int \phi_1(\mathbf{r}_1) \int \phi_1(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_1(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_2 \phi_2(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1 \right] \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[\int \phi_1 \hat{h} \phi_2 d\mathbf{r} + \int \phi_1(\mathbf{r}_1) \hat{J}_1(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1 \right] \end{aligned}$$