

多電子系の電子状態理論—とくに相関因子を用いた方法について

日野 理

博士 (理学)

総合研究大学院大学

数物科学研究科

機能分子科学専攻

平成13年度

(2001)

目次

要旨	1
Abstract	3
第1章 序論	5
第2章 Hartree-Fock 近似	9
§ 2.1 粒子-正孔の概念、正規積、Wick の定理	
§ 2.2 変分原理と Hartree-Fock 近似およびその基本的性質	
§ 2.3 数値計算	
§ 2.4 まとめ	
第3章 摂動論	21
§ 3.1 時間に依存しない摂動の形式論	
§ 3.2 Møller-Plesset 摂動論、低次の摂動計算	
§ 3.3 ダイアグラム	
§ 3.4 連結ダイアグラム定理、連結クラスター定理	
§ 3.5 無限次の摂動計算	
§ 3.6 数値計算	
§ 3.7 まとめ	
第4章 Coupled-Cluster 理論	45
§ 4.1 Exponential Ansatz	
§ 4.2 Coupled-Cluster 方程式	
§ 4.3 摂動論、Coupled-Cluster 理論および CI 理論の関係	
§ 4.4 数値計算	
§ 4.5 まとめ	
第5章 多電子波動関数のカスプ	59
§ 5.1 He 原子、Coulomb ポテンシャルの特異性と波動関数のカスプ	
§ 5.2 He 原子の波動関数の CI 展開	
§ 5.3 まとめ	
第6章 Transcorrelated 理論	65
§ 6.1 explicitly correlated method の概観	

§ 6.2 Transcorrelated Hamiltonian、Coulomb ポテンシャルの特異性の除去	
§ 6.3 Transcorrelated Hamiltonian に対する理論的扱い	
§ 6.3.1 Pseudo 軌道理論とそれを用いた LCCSD 方程式の定式化	
§ 6.3.2 Biorthogonal 軌道理論とそれを用いた LCCSD 方程式の定式化	
§ 6.4 数値計算	
§ 6.4.1 3 電子積分に対する近似	
§ 6.4.2 相関因子の決定	
§ 6.4.3 $\zeta_w = 20.0$ におけるエネルギーの基底関数依存性	
§ 6.4.4 異なる ζ_w における比較	
§ 6.4.5 3 電子積分を含む項に対する近似の影響	
§ 6.4.6 大きさに対して無矛盾であることの確認	
§ 6.4.7 Transcorrelated 理論に必要な計算量	
§ 6.5 他の Transcorrelated 理論の可能性	
§ 6.6 まとめ	
第7章 結論	115
謝辞	116
Appendix A 第 2 量子化	117
§ A.1 N 電子系の波動関数	
§ A.2 Fock 空間と生成消滅演算子	
§ A.3 多電子系の演算子の Fock 空間における表現	
Appendix B 低次の波動演算子の計算	126
参考文献	132
発表論文	137

要旨

量子化学計算の最終的な目標は、様々な原子や分子の化学的性質を計算によって予想することである。微少な相対論的効果や電子状態にたいする原子核の運動の影響を除けば、それは、非相対論的な多電子 Hamiltonian の固有エネルギーと固有関数を求めることで達成される。現在、この問題を解析的に解く方法は、ごく少数の電子と原子核からなる系を除いて知られていない。したがって、我々は近似解をもって満足するほかない。Hartree-Fock 近似は、様々な多電子理論のうちで長い間中心的役割を担い、化学的現象を説明するのに役立ってきた。Hartree-Fock 近似は、電子系の全エネルギーの約 99.5% を再現するばかりでなく、“分子軌道” (Molecular Orbital : MO) というような重要な概念も生み出した。しかし、化学的現象の定量的な議論に対して、Hartree-Fock 近似は十分ではない。なぜなら、われわれが関心をもつ現象は、しばしば誤差 0.5% よりも小さなエネルギースケールで生ずるからである。これは、化学反応が HOMO (highest occupied MO) と LUMO (lowest unoccupied MO) に密接に関係しているということからも理解できる。ほとんどの原子または分子では、HOMO と LUMO の軌道エネルギーの差と Hartree-Fock エネルギーの比の絶対値は、0.5% 程度である。したがって、Hartree-Fock 近似の枠内では、化学的現象の定量的議論は多くの場合不可能である。この近似で取扱われない効果を総称して、“電子相関” 効果という。この論文で我々は、それをできるだけ精密に扱う方法を考えた。

この論文の構成は以下のようになっている。まず第 1 章で、電子相関理論を概観する。第 2 章で、Hartree-Fock 近似について説明する。Hartree-Fock 近似はより精密な理論の出発点としての意味をもつ。第 3 章では、多体摂動論 (Many Body Perturbation Theory : MBPT) について議論する。ここでダイアグラム、連結クラスター定理等の重要な事柄が現われる。これらはそれ以後の議論でも用いられる。第 4 章では、摂動論を Coupled-Cluster 理論にまで拡張する。ここで、Coupled-Cluster 理論、MBPT、配置間相互作用 (CI) 理論

との相互関係について考察する。CI 理論が大きさに対して無矛盾ではないことがここで述べられる。第 5 章で、多電子波動関数のみたすべきカスプ条件について述べる。カスプとは、厳密な波動関数が、Coulomb ポテンシャルが発散する点の近傍で持つべき特異点のことである。量子化学で標準的に用いられる多電子波動関数を Slater 行列式の 1 次結合で近似する方法、すなわち、1 電子関数の積で展開する方法ではこれを満たすことはできない。第 6 章で、Transcorrelated 理論の詳細について述べる。まず、通常の Hamiltonian を相関因子によって、相似変換した Transcorrelated Hamiltonian を定義する。この Transcorrelated Hamiltonian によって、Coulomb ポテンシャルのもつ特異性を除去または緩和できることを述べる。そして、その固有値を 1 電子関数展開によって求める方法を議論し、Ne と H₂O に関する数値計算結果を与える。そこで、基底エネルギーの基底関数に対する収束性が、非常に改善されることを報告する。しかし、相関因子の選び方によっては、エネルギーを低く見積もりすぎることもわかった。これに関する対処法も検討した。第 7 章で、まとめと今後の展望についてふれる。この論文では、対象に原子分子を想定したが、原子核や物性論にも応用することは可能である。いくつかの基本的概念および導出された式の証明をを付録で述べておいた。

Abstract

The ultimate goal of quantum chemistry is to predict the properties of a variety of atoms and molecules. This is achieved by finding the eigenvalues and the eigenfunctions of the non-relativistic many-electron Hamiltonian except for the relativistic corrections nor the effects of the motion of nuclei, which are usually small quantities. At present, we can solve the eigenvalue problem analytically only for systems composed of a few particles. Therefore we have to be content with approximate solutions. Among a number of *ab initio* theories for many-electron systems, the Hartree-Fock method has played a central role for a long time to investigate the underlying mechanism of chemical phenomena related to electronic states. It gives almost 99.5% of the total electronic energy as well as the valuable concepts like "molecular orbitals". Most of interesting chemical phenomena, however, usually take place within the energy range of 0.5% of the total electronic energy, which cannot be explained within the framework of the Hartree-Fock method. This is understood if one notice that the chemical reaction has close relation to the HOMO (highest occupied MO) and the LUMO (lowest unoccupied MO) and the difference between their energies is comparative to 0.5% of the total Hartree-Fock energy. This indicates that even the error of 0.5% makes the energetics unreliable: one has to deal with the contributions ignored by the Hartree-Fock method more carefully. In this thesis we develop an electron correlation theory to take into account such contributions.

We give an overview of electron correlation theories in chapter I. In chapter II, we briefly review the Hartree-Fock method, which serves as the starting point of more sophisticated theories. The many body perturbation theory (MBPT), which shall be used to obtain the eigenvalue of transcorrelated Hamiltonian, is described in chapter III.

The diagrams and the linked cluster theorem, which will be used to show the size-consistency of MBPT, are also illustrated briefly. In chapter IV, we then develop the Coupled-Cluster method which is more sophisticated approximation than MBPT. We then compare the Coupled-Cluster method, MBPT and CI method and show that the CI method fails to be size-consistent. In chapter V, we explain the cusp condition, which determines a shape of cusp arises from the singularity of the Coulomb potential upon a wave function. The exact many-electron eigenfunctions must satisfy this condition, but the standard quantum chemical method in which many-electron wavefunctions are expanded as a linear combination of Slater determinants, the products of one-electron functions, failed to satisfy this condition. To overcome this difficulty, in chapter VI, we propose the transcorrelated method: the transcorrelated Hamiltonian is defined as the similarity transformed Hamiltonian using the correlation factor. By the transformation, we can remove the singularity of the Coulomb potential which is the source of the cusp. We develop several methods to obtain the eigenvalues and the eigenfunctions for the transcorrelated Hamiltonian and present the numerical results for the ground state energy of Ne and H₂O. The results indicate the better convergence of correlation energy for the transcorrelated Hamiltonian than that for the original Hamiltonian. We found, however, that this theory does not satisfy the variational principle for some choice of correlation factors and this theory often predict the ground state energy too low. We then discuss a procedure to overcome this difficulty. Chapter VII is devoted to conclusion. In this thesis, we consider the atomic and molecular system as the target, but the generalization to the nuclei or the condensed matter systems are straight forward. Some basic concept of many-electron theories are summarized in Appendices.

第1章 序論

原子分子の量子力学的計算に対して、数値的精度を求めると、多くの場合、Hartree-Fock 近似を超えた扱いが必要になる。また、Hartree-Fock 近似では、 H_2 の結合エネルギーは約 1eV (全結合エネルギーの 25%) もの誤差を与え、CO の双極子モーメントは逆方向を予測するなど定性的な誤りをおかすことさえある。これは、Hartree-Fock 近似では考慮されない“電子相関”を取り入れることで解決される。そのような方法のうち、最も単純な考え方は、配置間相互作用 (Configuration Interaction : CI) 理論であろう。これは、厳密な多電子固有関数を Slater 行列式の 1 次結合と仮定し、係数を最適化することによって計算する方法である。完全な 1 電子基底関数系で展開すれば、得られた解は厳密になる。しかし、そのような極限に近づく計算は、現在の計算機では不可能である。何故なら、全ての可能な配置を考慮した CI (完全 CI) 計算の行列の次元は、 ${}_{2M}C_N$ に比例して増加するからである。ここで、 M, N は基底関数および電子数を意味する。もっとも洗練された、ユニタリ群の性質を用いた理論 (Graphical Unitary Group Approach : GUGA[83,84]) や大行列の固有値計算のための巧妙なアルゴリズムである Direct CI[79,80] を用いて計算量を可能な限り減らしても、計算量がすぐに発散してしまうことは変わらない。そこで、考慮する配置数を物理的考察から選択し、さらに軌道も最適化するという MCSCF 理論[81,82]も提案されているがそれでも化学的性質の定量的議論には不十分であることが多い。CI 理論とは異なる背景を持つのが、摂動論[31-34]である。これは、すでに厳密解が知られている系 (無摂動 Hamiltonian) から出発して知りたい系 (全 Hamiltonian) の近似解を求めるという方法である。近似の精度は、摂動項のべきで与えられる。出発点、すなわち無摂動解が厳密解に非常に近ければ、それは強力な方法である。なぜなら摂動論は、CI 理論よりもずっと少ない計算量しか必要としないからである。例えば、2 次の摂動論であれば必要な計算回数は高々 V^2O^2 に比例するにすぎない。ここで、 V, O は、非占有

および占有軌道の数である。量子化学では、摂動論のことを MBPT (Many Body Perturbation Theory) ということが多い。無限次の MBPT に、電子相関の物理的解釈を加えて洗練したのが Coupled-Cluster 理論[1-3,35-41]である。Coupled-Cluster 理論の与える値は、完全 CI の 90%以上の相関エネルギーを与えることが多い。また、MBPT や Coupled-Cluster 理論は近似のレベルについて様々なものがあるが、近似の精度を上げた極限では完全 CI に一致する。これらは CI 理論とは非常に異なる外観を持っていても、厳密解を Slater 行列式の 1 次結合で近似するという点は共通である。現在の量子化学では、MBPT や Coupled-Cluster 理論は非常に成熟しており、ほぼ完全 CI に近い計算が可能になっている。しかしなお、化学的現象の定量的議論には精度が足りない場合がある。これは主に、方法ではなく、基底関数が完全系でないことに原因がある。つまり、たとえ完全 CI を行ったとしても基底関数が完全系からかけ離れているために、厳密解である完全基底による完全 CI の結果から大きく誤差を生じてしまうのである[3]。残念なことに、Slater 行列式 (基底関数の反対称化された積) の 1 次結合によって厳密な多電子固有関数を展開したとき、基底関数の大きさにたいする展開の収束性は遅い[20-23]。従って、どれほど精巧な理論を使っても、計算された値の誤差が大きすぎることが起こる。これを改善するためには、1 電子関数だけでなく 2 電子関数を用いればよいことが、経験的[14-16]にも数学的[20]にも分かっている。2 電子関数を用いる理論はいくつか提出されてきた[14-19]が、そのなかで現在でも盛んに研究されているのが、Gaussian-Type Geminal (GTG) 理論 [51-55]と R12 理論[57-62]のふたつである。前者においては、Gauss 型の explicitly correlated function によって波動演算子が展開される。これによって、非常に多くの非占有軌道を用いたのと同様な、摂動論や Coupled-Cluster 理論にもとづく計算が可能になる。後者は、対関数に対して r_{12} に比例する項を補正するという考え方に基づいている。やはり、これによって完全基底の効果が取り入れられる。Boys と Handy は、2 電子関数を含む相関因子によって多電子 Hamiltonian を相似変換し (Transcorrelated Hamiltonian)、その固

有値を求めるという方法を考えた。彼らの方法は、2 電子関数をあらわに含んだ最適化計算を必要とするので計算量が大きくなりすぎるという欠点があったが、最近 Ten-no はこれを異なる観点から用いることを提案した[27]。これに関しては第 6 章で詳しく述べる。Ten-no はいくつかの原子分子の基底エネルギーに関して Pseudo 軌道理論によって構成された第ゼロ近似波動関数を参照した 2 次摂動計算を行い、その考え方が有効であることを示唆した。しかし、2 次摂動のレベルではそれが本当に有効であるかを判断するのは難しい。そこで、この研究では無限次の摂動論 (LCCSD = SD-MBPT(∞)) を Transcorrelated Hamiltonian に適用して、系統的にその有効性を検証した[P2,P3]。また、摂動計算の参照関数を構成するために Biorthogonal 軌道を用いた理論を新しく提案した[P1]。

第2章 Hartree-Fock 近似

Hartree-Fock 近似[1-10]は、多電子系に限らず、一般の多フェルミ粒子系の研究において非常に重要な方法である。量子化学では、分子軌道法と Hartree-Fock 近似はほとんど同じ意味である。この近似は各電子が、他の電子のつくる平均的なポテンシャル中を運動するという単純な描像に基づいている。それによって、複雑な多電子系の性質が1電子描像を使って簡単に説明できる。さらに、Hartree-Fock 近似で得られた近似波動関数は、それよりも精度を高めた波動関数を求めるための出発点にもなっている。

§ 2.1 粒子-正孔の概念、正規積、Wick の定理[1,2,4,5,11]

この節では、多電子理論の議論をする上で、基本的ないくつかの概念や事実を述べる。まず、ある1電子基底から作られたN電子系の状態ベクトル $|\Psi_0\rangle = |p_1 p_2 \dots p_N\rangle$ (これを位置表示したものが Slater 行列式である) をとる。“粒子”状態とは、この $|\Psi_0\rangle$ に関して定義される非占有1電子状態、

$$|a\rangle, |b\rangle, \dots; a, b, \dots \notin \{p_1 p_2 \dots p_N\} \quad (2.1)$$

のことである。また、“正孔”状態とは、やはり $|\Psi_0\rangle$ に関して定義される占有1電子状態

$$|i\rangle, |j\rangle, \dots; i, j, \dots \in \{p_1 p_2 \dots p_N\} \quad (2.2)$$

である。これから後、とくに断らないかぎり添字 $i, j, k, l, \dots, a, b, c, d, \dots$ および p, q, r, s, \dots はそれぞれ、占有状態、非占有状態、一般の1電子状態を表すことにする。

粒子-正孔状態に対応する生成消滅演算子を、次のように定義し直す。

$$a_a^\dagger = b_a^\dagger, a_a = b_a \quad (2.3)$$

$$a_i^\dagger = b_i, a_i = b_i^\dagger \quad (2.4)$$

これらの置換えは生成消滅演算子の反交換関係を保存するので、理論上不都合は全く生じない。ここで、第2量子化された多電子 Hamiltonian

$$H = \sum_{pq} \langle p|h|q \rangle a_p^\dagger a_q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq|r_{12}^{-1}|rs \rangle a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r \quad (2.5)$$

を新しく定義された粒子-正孔生成消滅演算子で表すことを考える。すぐにわかるように、このとき

$$a_i^\dagger a_j \rightarrow b_i b_j^\dagger, a_i^\dagger a_j \rightarrow b_i^\dagger b_j^\dagger, \dots \quad (2.6)$$

のように見かけ上、生成演算子と消滅演算子の積の形が式(2.5)と異なる項がたくさん現われる。それらを整理する巧妙なやり方が正規積の考え方である。いくつかの生成消滅演算子の正規積とは、消滅演算子が常に生成演算子の右側にくるように並べかえられたものに、その並べかえの符号をかけたものを言う。記号で書くと、

$$N[b_p b_q \dots b_r b_p^\dagger b_q^\dagger \dots b_r^\dagger] = \text{sgn}(P) b_p^\dagger b_q^\dagger \dots b_r^\dagger b_p b_q \dots b_r \quad (2.7)$$

となる。簡単な例をあげれば、

$$N[b_p b_q^\dagger] = -b_q^\dagger b_p, N[b_p b_q^\dagger b_r^\dagger] = b_q^\dagger b_r^\dagger b_p = -b_r^\dagger b_q^\dagger b_p, \dots \quad (2.8)$$

となる。置換の符号をかけることによって、正規積は任意の生成消滅演算子の積に対して一意的に決まる。さらにふたつの生成消滅演算子 x, y に関する縮約とは、

$$\widehat{xy} = xy - N[xy] \quad (2.9)$$

と定義される。明らかに、

$$\widehat{b_p^\dagger b_q^\dagger} = \widehat{b_p b_q} = \widehat{b_p^\dagger b_q} = 0 \quad (2.10)$$

である。ただ一つゼロにならないのは、

$$\widehat{b_p b_q^\dagger} = b_p b_q^\dagger + b_q^\dagger b_p = \delta_{pq} \quad (2.11)$$

である。正規積が便利なのは、基準とした状態ベクトルに関する期待値が

$$\langle \Psi_0 | N[A] | \Psi_0 \rangle = 0 \quad (2.12)$$

のように消えるからである。ここで A は任意の生成消滅演算子の積である。

さて、Hamiltonian(2.5)を、正規積を使って書きなおす。すると、

$$H = H_0 + H_1 + H_2 \quad (2.13)$$

$$H_0 = \sum_i \langle i|h|i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij|r_{12}^{-1}|ij \rangle_A \quad (2.14)$$

$$H_1 = \sum_{pq} \left(\langle p|h|q \rangle + \sum_i \langle pi|r_{12}^{-1}|qi \rangle_A \right) N[a_p^\dagger a_q] \quad (2.15)$$

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq|r_{12}^{-1}|rs \rangle N[a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r] \quad (2.16)$$

となる。ただし、生成消滅演算子の表式をもとに戻した。式(2.15)と(2.16)には、例えば次のような項が現われる。

$$\begin{aligned} N[a_a^\dagger a_i] &= N[b_a^\dagger b_i^\dagger] = b_a^\dagger b_i^\dagger = a_a^\dagger a_i, \\ N[a_a^\dagger a_b] &= N[b_a^\dagger b_b] = b_a^\dagger b_b = a_a^\dagger a_b, \\ N[a_i^\dagger a_a] &= N[b_i b_a] = b_i b_a = a_i^\dagger a_a, \\ N[a_i^\dagger a_j] &= N[b_i b_j^\dagger] = -b_j^\dagger b_i = -a_j a_i^\dagger \end{aligned}$$

2 電子演算子の部分に関しては、

$$\begin{aligned} N[a_a^\dagger a_b^\dagger a_d a_c] &= a_a^\dagger a_b^\dagger a_d a_c, \\ N[a_i^\dagger a_b^\dagger a_k a_j] &= -a_b^\dagger a_k a_j a_i^\dagger, \\ N[a_i^\dagger a_j^\dagger a_i a_k] &= a_i a_k a_i^\dagger a_j^\dagger, \dots \end{aligned}$$

などが現われる。正規積の性質(2.12)から、ただちに Hamiltonian の期待値は、

$$\langle H \rangle = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \sum_i \langle i|h|i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij|r_{12}^{-1}|ij \rangle_A \quad (2.17)$$

であることがわかる。正規積と縮約を定義したので、Wick の定理[11]を示しておく。これは、多電子理論で必要な計算に役立つ。

[Wick の定理]： A を生成消滅演算子の積とする。このとき、

$$A = N[A] + N[\widehat{A}] \quad (2.18)$$

である。ただし、 $N[\widehat{A}]$ は A の任意の縮約をとった正規積の和を表している。例えば、

$$\begin{aligned} b_p b_q^\dagger b_r b_s^\dagger &= N[b_p b_q^\dagger b_r b_s^\dagger] + N[\overline{b_p b_q^\dagger b_r b_s^\dagger}] + N[b_p b_q^\dagger \overline{b_r b_s^\dagger}] + \\ &N[\overline{b_p b_q^\dagger b_r b_s^\dagger}] + N[\overline{b_p b_q^\dagger} \overline{b_r b_s^\dagger}] \\ &= -b_q^\dagger b_s^\dagger b_p b_r - \delta_{pq} b_s^\dagger b_r - \delta_{rs} b_q^\dagger b_p + \delta_{ps} b_q^\dagger b_r + \delta_{pq} \delta_{rs} \end{aligned}$$

である。

§ 2.2 変分原理と Hartree-Fock 近似、およびその基本的性質

我々の目的は、時間によらない Schrödinger 方程式

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.19)$$

を解くことであるが、この方程式を解析的に解くことはほぼ不可能である。したがって何らかの近似を行わなければならないが、後に述べる摂動法と並んで、強力なのが変分法である。それは、Schrödinger 方程式(2.19)を解くことが、次の変分問題に対する解を求めることと同等であるという事実に基づいている。

[変分問題]：任意の試行関数 Ψ に関するエネルギー期待値

$$\langle H \rangle = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.20)$$

を、次の条件

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad (2.21)$$

のもとで最小にする。

上の問題に対する解が、Schrödinger 方程式の解になっていることは直ちに分かる。試行

関数 Ψ に対する変分を $\delta\Psi$ とする。このとき、 Ψ が上の変分問題の解であるならば、期待値の 1 次変分は消えるから、

$$\langle \delta\Psi | (H - E) | \Psi \rangle + \langle \Psi | (H - E) | \delta\Psi \rangle = 0 \quad (2.22)$$

となる。ここで E はラグランジュの乗数である。 $\delta\Psi$ は任意なので、それは複素共役 $\delta\Psi^*$ と独立であると考えることができる。こうして式(2.22)より、

$$\langle \delta\Psi | (H - E) | \Psi \rangle = 0 \Leftrightarrow (H - E)\Psi = 0 \quad (2.23)$$

とその複素共役な等式が導かれる。これらは、Schrödinger 方程式に他ならない。これは、変分原理と言われている。この原理によれば、あるパラメータに依存する試行波動関数の中で最も小さなエネルギー期待値をもつ波動関数は、真の基底状態の固有関数に対するもっとも良い近似になっていることが結論される。Hartree-Fock 近似とは、試行関数として、ひとつの Slater 行列式を考える理論である。よって、この近似で変化するパラメータは、1 電子軌道である。1 電子軌道に正規直交性を仮定すれば、規格化条件(2.21)は常にみたされる。また、(1 電子) ヒルベルト空間で正規直交性を保存する変換は、ユニタリ変換であるから、1 電子軌道の変形は一般に

$$\phi_p^{new} = \sum_q \phi_q^{old} U_{qp} \quad (2.24)$$

と表せる。ここで U はユニタリ行列である。こうして、Hartree-Fock 近似を“解く”ことは、エネルギー期待値を最小にするような 1 電子軌道を見つけることに帰着する。

行列式の性質から、占有軌道間でのユニタリ変換に対して Slater 行列式は不変である。また、非占有軌道間でのユニタリ変換は、Slater 行列式になら変更をもたらさないのも無意味である。これらを考慮すると、 U に対して、任意のパラメータ u_{ai} を用い、

$$U = \exp \left(\begin{bmatrix} \mathbf{0}_{occ} & -u_{ai}^* \\ u_{ai} & \mathbf{0}_{unocc} \end{bmatrix} \right) \quad (2.25)$$

という形を仮定すれば十分である。ここで、 $\mathbf{0}_{occ}$ は占有軌道の次元をもつ零行列、 $\mathbf{0}_{unocc}$ は

非占有軌道の次元をもつ零行列である。この変換によって占有軌道は、

$$\phi_i^{new} = \phi_i^{old} + \sum_a \phi_a^{old} u_{ai} + O(u^2) \quad (2.26)$$

の変形をうける。これに対応して、生成演算子も

$$(a_i^{new})^\dagger = (a_i^{old})^\dagger + \sum_a (a_a^{old})^\dagger u_{ai} + O(u^2) \quad (2.27)$$

と変化する。Slater 行列式をそれと等価な状態ベクトルで表すと、

$$|\Psi_0^{old}\rangle = \overbrace{(a_i^{old})^\dagger (a_j^{old})^\dagger \dots (a_k^{old})^\dagger}^N |0\rangle \quad (2.28)$$

である。さらに、変形後の状態ベクトルは、

$$\begin{aligned} |\Psi_0^{new}\rangle &= \overbrace{(a_i^{new})^\dagger (a_j^{new})^\dagger \dots (a_k^{new})^\dagger}^N |0\rangle \\ &= \left((a_i^{old})^\dagger + \sum_a (a_a^{old})^\dagger u_{ai} \right) \dots \left((a_k^{old})^\dagger + \sum_a (a_a^{old})^\dagger u_{ak} \right) |0\rangle + O(u^2) \\ &= (a_i^{old})^\dagger \dots (a_k^{old})^\dagger |0\rangle + \sum_a (a_a^{old})^\dagger (a_j^{old})^\dagger \dots (a_k^{old})^\dagger u_{ai} |0\rangle + \dots \\ &\quad + \sum_a (a_i^{old})^\dagger (a_j^{old})^\dagger \dots (a_a^{old})^\dagger u_{ak} |0\rangle + O(u^2) \\ &= |\Psi_0^{old}\rangle + \sum_{ai} u_{ai} (a_a^{old})^\dagger a_i^{old} |\Psi_0^{old}\rangle + O(u^2) \end{aligned} \quad (2.29)$$

となる。添字を簡略化すると、波動関数の 1 次変分は

$$|\delta\Psi_0\rangle = \sum_{ai} u_{ai} a_a^\dagger a_i |\Psi_0\rangle \quad (2.30)$$

と表せる。我々はいま、規格化条件をみたす形での変分を考えたので、式(2.23)のラグランジュ乗数は必要なくなって、

$$\langle \delta\Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = 0 \quad (2.31)$$

が Hartree-Fock 波動関数のみたすべき条件になる。Hamiltonian を正規積で表しておくと、

$$H |\Psi_0\rangle = H_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ai} f_{ai} a_a^\dagger a_i |\Psi_0\rangle + \frac{1}{2} \sum_{abij} \langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i |\Psi_0\rangle \quad (2.32)$$

と書ける。ただし、

$$f_{pq} = \langle p|h|q \rangle + \sum_i \langle pi|r_{12}^{-1}|qi \rangle_A \quad (2.33)$$

である。これは Fock 行列と呼ばれている。式(2.30)と(2.32)から、エネルギーの 1 次変分は

$$\langle \delta\Psi_0|H|\Psi_0 \rangle = \sum_{abij} u_{bj}^* f_{ai} \langle \Psi_0|a_j^\dagger a_b a_a^\dagger a_i|\Psi_0 \rangle = \sum_{abij} u_{bj}^* f_{ai} \delta_{ab} \delta_{ij} = \sum_{ai} u_{ai}^* f_{ai} \quad (2.34)$$

と計算される。ここで u_{ai} は任意であったから、1 次変分が消えるための必要かつ十分な条件が、式(2.31)の複素共役に関する条件とともに導かれる。これを Brillouin 条件という。

[Brillouin 条件] : Hartree-Fock 近似に基づく最適な軌道は、Fock 行列の要素について

$$f_{ai} = f_{ia} = 0 \quad (2.35)$$

をみたす。

次に我々がすべきは、Brillouin 条件をみたす 1 電子軌道（以後、単に軌道という）を見つけることである。しかし、ここではその技術的側面[7-10]については省略し、式(2.35)が成立するような軌道が求められたとして話しを続ける。Brillouin 条件をみたす軌道による、Fock 行列は

$$F = \begin{bmatrix} f_{ij} & 0 \\ 0 & f_{ab} \end{bmatrix} \quad (2.36)$$

のように、占有ブロックと非占有ブロックに分離している。よって、この状態で Fock 行列を対角化するような、軌道に関するユニタリ変換を行っても、 $|\Psi_0\rangle$ は変化しない。このような Fock 行列を対角型にする軌道を正準軌道という。正準軌道を使うと、Fock 行列は

$$f_{pq} = \varepsilon_p \delta_{pq} \quad (2.37)$$

となる。Fock 行列の固有値を、軌道エネルギーという。また、正準軌道がみたす方程式

$$\langle p|h|q \rangle + \sum_i \langle pi|r_{12}^{-1}|qi \rangle_A = \varepsilon_p \delta_{pq} \quad (2.38)$$

を Hartree-Fock 方程式という。スピン座標を使って表示すると、よく見る、

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_A}\right)\phi_p(x) + \sum_i \int d\tilde{x} \phi_i^*(\tilde{x}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \tilde{\mathbf{r}}|} \{\phi_i(\tilde{x})\phi_p(x) - \phi_p(\tilde{x})\phi_i(x)\} = \varepsilon_p \phi_p(x) \quad (2.39)$$

という形なる。次に、軌道エネルギーの物理的な意味について考えるために、

$$|\Psi_k\rangle = a_k |\Psi_0\rangle \quad (2.40)$$

に関する Hamiltonian の期待値を計算してみよう。これは、

$$\langle \Psi_k | H | \Psi_k \rangle = \sum_{i \neq k} \langle i | h | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i, j \neq k} \langle ij | r_{12}^{-1} | ij \rangle_A = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle - \varepsilon_k \quad (2.41)$$

となる。これより、軌道エネルギー ε_k の逆符号をとったものは、Hartree-Fock 基底状態から ϕ_k を占有する電子を取り除くために必要なエネルギー、つまりイオン化ポテンシャルに相当することがわかる。同様の議論から、非占有軌道の軌道エネルギーは、電子親和力に相当する。これらの事実を、Koopmans の定理と言う。ただし、ここで注意しなければならないのは、軌道エネルギーは $N \pm 1$ 電子系に関して最適な軌道をとった場合のエネルギー差とは異なることである。例えば、 $|\Psi_k\rangle$ を基準とした Fock 行列の要素は、式(2.38)の Fock 行列を使うと

$$f_{pq}^{(k)} = f_{pq} - \langle pk | r_{12}^{-1} | qk \rangle = \varepsilon_p \delta_{pq} - \langle pk | r_{12}^{-1} | qk \rangle \quad (2.42)$$

になるが、これは一般に Brillouin 条件をみたさない。電子数の変化によって、最適な軌道が変化することを軌道緩和という。上の議論は、軌道緩和を無視しているのである。

最後に Hellmann-Feynman の定理[13]について述べよう。量子化学では Hamiltonian に対して、原子核を正の点電荷として空間に固定する近似 (Born-Oppenheimer 近似) をする。この近似のもとで系のエネルギーを計算したとき、それを原子核の座標で微分すれば、核間にはたらく力を求めることができる。Hellmann-Feynman の定理は、このような目的に関して非常に有用である。まず、厳密な固有状態に関して次の定理が成立する。

[Hellmann-Feynman の定理] : Hamiltonian H があるパラメータ α (例えば核間距離) を含んでいて、 E を正確なエネルギー固有値、 Ψ をそれに属する規格化された固有関数とする。このとき、

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right| \Psi \right\rangle \quad (2.43)$$

である。

証明は簡単である。まず、

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha} \left| H \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| H \right| \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha} \right\rangle \quad (2.44)$$

であるが、 Ψ は正確な固有関数だから、

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = E \left\{ \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha} \left| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha} \right\rangle \right\} + \left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right| \Psi \right\rangle = E \frac{\partial \langle \Psi | \Psi \rangle}{\partial \alpha} + \left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right| \Psi \right\rangle \quad (2.45)$$

となる。 Ψ が規格化されていることから、最後の等式の第 1 項は消える。したがって、式(2.43)が成立する。Hellmann-Feynman の定理は正確な固有関数のみならず、Hartree-Fock 近似で求められた波動関数についても成立する。この性質は Hartree-Fock 波動関数のもつ大きな特徴のひとつである。

[Hartree-Fock 波動関数に対する Hellmann-Feynman の定理] : Hamiltonian H があるパラメータ α を含んでいて、 Ψ_0 を Hartree-Fock 波動関数とする。このとき、

$$\frac{\partial \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle}{\partial \alpha} = \left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right| \Psi_0 \right\rangle \quad (2.46)$$

が成立する。

証明は正確な固有関数に対するものよりも面倒である。まず、式(2.44)と同様に

$$\frac{\partial \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle}{\partial \alpha} = \left\langle \frac{\partial \Psi_0}{\partial \alpha} \left| H \right| \Psi_0 \right\rangle + \left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right| \Psi_0 \right\rangle + \left\langle \Psi_0 \left| H \right| \frac{\partial \Psi_0}{\partial \alpha} \right\rangle \quad (2.47)$$

である。ここで、

$$\left| \frac{\partial \Psi_0}{\partial \alpha} \right\rangle = \sum_i \left| p_1 p_2 \cdots \frac{\partial p_i}{\partial \alpha} \cdots p_N \right\rangle \quad (2.48)$$

となるが、軌道の正規直交性から、

$$\frac{\partial \langle \phi_i | \phi_j \rangle}{\partial \alpha} = \left\langle \frac{\partial \phi_i}{\partial \alpha} \middle| \phi_j \right\rangle + \left\langle \phi_i \middle| \frac{\partial \phi_j}{\partial \alpha} \right\rangle = 0 \quad (2.49)$$

となるので、

$$\left\langle \phi_j \middle| \frac{\partial \phi_i}{\partial \alpha} \right\rangle = 0 \quad (2.50)$$

が成立する。こうして占有軌道の微分は、占有軌道自身と直交するので、非占有軌道のみで展開できることになる。すなわち、

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial \alpha} = \sum_a \phi_a C_{ai} \quad (2.51)$$

と書ける。これより、

$$\left| \frac{\partial \Psi_0}{\partial \alpha} \right\rangle = \sum_{ia} |p_1 \dots p_a \dots p_N\rangle C_{ai} = \sum_{ia} C_{ai} a_a^\dagger a_i |\Psi_0\rangle \quad (2.52)$$

と変形できる。ここで、式(2.47)の右辺第3項は Brillouin 条件から

$$\left\langle \Psi_0 \middle| H \left| \frac{\partial \Psi_0}{\partial \alpha} \right\rangle \right\rangle = \sum_{ia} C_{ai} \langle \Psi_0 | H a_a^\dagger a_i | \Psi_0 \rangle = \sum_{ia} C_{ai} f_{ia} = 0 \quad (2.53)$$

になる。同様な議論から右辺第1項も消えるので、式(2.46)は証明された。

§ 2.3 数値計算

ここで、10 電子系、Ne および H₂O について Hartree-Fock 近似で得られる基底エネルギーを計算してみる。H₂O のジオメトリには標準値 $R_{\text{OH}} = 1.809$ 、 $\angle \text{HOH} = 104.52^\circ$ [4]を用いた。Ne と O の基底関数には、Dunning の cc-pVXZ (X=D, T, Q, 5) [77] に cc-pCVXZ [78] の内殻分極関数を加えたものを使い、H には cc-pVXZ 基底を使った。ただし、O の 5Z 基底とともに H の cc-pVQZ 基底を用いた。全ての基底関数は短縮しないものを使った。基底関数は、次の表 2-1 にまとめた。また、これから後、基底を参照するときには最上段の XZ (X=D, T, Q, 5) という記号を使う。たとえば、H₂O の TZ 基底とは、10s5p3d1f/4s2p1d

のことである。

基底関数	DZ	TZ	QZ	5Z
Ne	9s4p1d	10s5p3d1f	12s6p5d3f1g	14s8p7d5f3g
H ₂ O	-/3p1s	-/4s2p1d	-/6s3p2d1f	-/6s3p2d1f

表 2-1. Ne と H₂O の基底関数。H₂O について、O の基底関数の構成は上段の Ne と同じなので “-” とした。

これらの基底関数を用いて、Hartree-Fock 計算を行った結果が、表 2-2 である。計算には、1 電子軌道の空間部分をスピンとに依存しない形を仮定した制限 Hartree-Fock 近似 (Restricted Hartree-Fock: RHF) を用いた。この論文では、Hartree-Fock 近似と言えば、RHF を指すものとする。表 2-2 からまずわかることは、基底関数が大きくなるにつれてエネルギーが下がって行くことである。これは、変分パラメータを多くすることで、エネルギーが改善されて行く様子を示している。完全基底を使ったときの Hartree-Fock エネルギーの推定値は、-128.5471 および -76.0674 である [62-65] から、5Z 基底はほぼ完全基底を用いたものと一致している。実験値から見積もられたエネルギーは、それぞれ -128.938 および -76.438 原子単位 (E_h=a.u.) である [62-65]。Hartree-Fock 近似との差は、5Z 基底を使ったとき、Ne と H₂O についてそれぞれ 0.391 および 0.371E_h となる。これらを kcal/mol に換算すると、245.356 および 232.806 kcal/mol にもなる。

基底関数	DZ	TZ	QZ	5Z
Ne	-128.48878	-128.53186	-128.54347	-128.54677
H ₂ O	-76.03043	-76.05731	-76.06489	-76.06687

表 2-2. Ne と H₂O の Hartree-Fock 近似による基底エネルギー。単位は原子単位 E_h。

Hartree-Fock 近似を使った議論がうまく行かない例として、H₂O の解離エネルギーを計

算してみる。5Z 基底を使ったときの開設制限 Hartree-Fock 近似による酸素原子の基底エネルギーは $-74.8122E_h$ であり、水素原子の基底エネルギーは $-0.4999E_h$ である。したがって、Hartree-Fock 近似による H_2O の解離エネルギーは、 $0.2548E_h$ となる。これに対して、実験値は $0.370E_h$ である。この精度だと、解離に関する定量的議論は困難である。一般に物質の解離エネルギーの議論は、Hartree-Fock 近似では不可能である。電子相関があまり関係しない性質については Hartree-Fock 近似でも成功する場合もある。例えば、 NH_3 の窒素原子核の反転運動のポテンシャルは、 C_{3v} と D_{3h} のジオメトリにおける Hartree-Fock エネルギーの誤差（相関エネルギー）がほとんど変化しないので、正確な値が得られる。しかし、ある特定の問題に対して Hartree-Fock 近似を適用することが可能かどうかは、電子相関についての十分な考察がなければ判断できない。結局、Hartree-Fock 近似を超えた議論が必要になる。それは、物理量の計算に関しても同様である。

§2.4 まとめ

この章では、Hartree-Fock 近似について述べた。そのためにまず、生成消滅演算子の正規積、粒子-正孔の概念を導入した。さらに多電子理論の計算で便利な Wick の定理について述べた。Hartree-Fock 近似は、Slater 行列式を試行関数として、変分原理にしたがって固有関数およびエネルギー固有値の近似値を求める理論である。第 2 量子化と粒子-正孔演算子の方法を用いて Hamiltonian を表すと、自然に Fock 行列を導くことができた。さらに変分条件は、Brillouin 条件として与えられることを述べた。正準軌道とは、Fock 演算子の行列要素を対角型にする 1 電子軌道であるが、その固有値は Koopmans の定理から、軌道緩和を無視したイオン化ポテンシャルおよび電子親和力の近似値になる。最後に、Ne と H_2O の基底エネルギーを Hartree-Fock 近似で計算した。それは、実験値に近い値となるが、それでも化学的性質を定量的に議論するには不十分であることが示された。

第3章 摂動論

第2章の最後で見たように、限られた系に対してではあるが、Hartree-Fock 近似によって求められた基底エネルギー固有値は、絶対値として実験で得られる値に近いことを見た。化学現象を扱うには、十分な精度ではないけれども、それを補正することで、望むべき正確さを実現しようとするのは自然な考え方である。摂動論はこのような目的から生み出された理論である。この章では、時間に依存しない摂動論についてのべる。ダイアグラム[1,2,4,5,32,33]についても簡単に説明する。ダイアグラムの定義には様々なやり方があるが、ここでは原子分子の多電子理論において標準的な Goldstone の方法[31]に従う。

§3.1 時間に依存しない摂動の形式論

時間に依存しない Schrödinger 方程式

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (3.1)$$

$$H = H_0 + V \quad (3.2)$$

を考える。ここで、 H_0 と V はそれぞれ無摂動および摂動 Hamiltonian である。無摂動 Hamiltonian については、すでに固有値と固有関数が求められているとする。

$$H_0|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle, n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.3)$$

基底エネルギーをもとめるために、基底状態ベクトル $|\Psi\rangle$ が波動演算子 Ω により、

$$|\Psi\rangle = \Omega|\Psi_0\rangle \quad (3.4)$$

と表せると仮定する。第ゼロ近似波動関数 Ψ_0 は、参照関数と呼ぶことが多い。基底状態ベクトルは、

$$\langle \Psi_0 | \Psi \rangle = 1 \quad (3.5)$$

と中間規格化されているものとする。ここで波動演算子は、

$$\Omega = 1 + \chi, \quad \langle \Psi_0 | \chi | \Psi_0 \rangle = 0 \quad (3.6)$$

と表せる。 χ は相関演算子と呼ばれる。式(3.1)に式(3.2)と(3.4)を代入すると、

$$(H_0 + V)\Omega | \Psi_0 \rangle = E\Omega | \Psi_0 \rangle = (E_0 + \Delta E)\Omega | \Psi_0 \rangle \quad (3.7)$$

となる。ここで、 ΔE はエネルギー補正である。Hartree-Fock 波動関数を基準にした場合、これは相関エネルギーと言われる。さて、

$$E = \langle \Psi_0 | H | \Psi \rangle = \langle \Psi_0 | H\Omega | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | H_0\Omega | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | V\Omega | \Psi_0 \rangle = E_0 + \Delta E \quad (3.8)$$

であるから式(3.7)は

$$(H_0\Omega - E_0\Omega) | \Psi_0 \rangle + V\Omega | \Psi_0 \rangle = \Omega | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | V\Omega | \Psi_0 \rangle \quad (3.9)$$

と変形される。ここで、ふたつの射影演算子

$$P = | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 |, \quad Q = 1 - P \quad (3.10)$$

を定義しさらに、

$$E_0\Omega | \Psi_0 \rangle = \Omega H_0 | \Psi_0 \rangle \quad (3.11)$$

であることを使うと式(3.9)を

$$[\Omega, H_0] | \Psi_0 \rangle = (QV\Omega - \chi PV\Omega) | \Psi_0 \rangle \quad (3.12)$$

と書くことができる。任意の状態ベクトル $|\xi\rangle$ に対して、 $P|\xi\rangle = |\Psi_0\rangle \langle \Psi_0 | \xi \rangle$ であることに

注意すれば、式(3.12)から演算子に対する方程式

$$[\Omega, H_0]P = (QV\Omega - \chi PV\Omega)P \quad (3.13)$$

が得られる。これを一般化された Bloch の関係式という [1,29,30]。これは波動演算子の逐次的な計算に適した便利な恒等式である。摂動 Hamiltonian の次数で波動演算子をまとめ

てみよう。まず、波動演算子を

$$\Omega = 1 + \chi = 1 + \Omega^{(1)} + \Omega^{(2)} + \dots \quad (3.14)$$

と置く。 $\Omega^{(n)}$ は V の n 次の項を含んだ相関演算子である。これを式(3.13)に代入すると、

$$\left[\Omega^{(1)}, H_0 \right] P = QVP \quad (3.15)$$

$$\left[\Omega^{(2)}, H_0 \right] P = QV\Omega^{(1)}P - \Omega^{(1)}PVP \quad (3.16)$$

$$\left[\Omega^{(3)}, H_0 \right] P = QV\Omega^{(2)}P - \Omega^{(2)}PVP - \Omega^{(1)}PV\Omega^{(1)}P \quad (3.17)$$

等が次々に求まる。任意の次数については、

$$\left[\Omega^{(n)}, H_0 \right] P = QV\Omega^{(n-1)}P - \sum_{m=1}^n \Omega^{(n-m)}PV\Omega^{(m-1)}P \quad (3.18)$$

とまとめられる。一般化された Bloch の関係式は、波動演算子を逐次計算によって自己無撞着に決めるときにも役立つ。 $\Omega^{[\alpha]}$ を α 回の計算によって求められた波動演算子として、 $\Omega^{[\alpha+1]}$ を

$$\left[\Omega^{[\alpha+1]}, H_0 \right] P = \left(QV\Omega^{[\alpha]} - \chi PV\Omega^{[\alpha]} \right) P \quad (3.19)$$

のように定義する。この計算が収束すれば、波動演算子が求められたことになる。 $\Omega^{[0]} = 1$ とすれば、 $\Omega^{[\alpha]}$ は V の α 次の摂動波動演算子になり、収束した結果は無限次の摂動と等価になる。

最後に、上に述べた摂動論と Rayleigh-Schrödinger の摂動論との関係について述べよう。まず、中間規格化された厳密な基底状態ベクトルを無摂動 Hamiltonian のレゾルベントで与えた恒等式、

$$|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle + \frac{Q}{z - H_0} (z - E + V) |\Psi\rangle \quad (3.20)$$

から出発しよう[2,4,5]。 z は任意の複素数である。波動演算子は、これを逐次的に解いて、

$$\Omega = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{Q}{z - H_0} (z - E + V) \right\}^n \quad (3.21)$$

と表せる。またエネルギー補正は、

$$\Delta E = \sum_{n=0}^{\infty} \left\langle \Psi_0 \left| V \left\{ \frac{Q}{z - H_0} (z - E + V) \right\}^n \right| \Psi_0 \right\rangle \quad (3.22)$$

となる。 $z = E$ としたものは、Brillouin-Wigner の摂動公式、 $z = E_0$ としたものは Rayleigh-Schrödinger の摂動公式として知られている。 $z = E_0$ として式(3.20)を変形する。

すると

$$\Omega |\Psi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + \frac{Q}{E_0 - H_0} (V - \Delta E) \Omega |\Psi_0\rangle \quad (3.23)$$

となる。左から $E_0 - H_0$ をかけると

$$(E_0 - H_0) \Omega |\Psi_0\rangle = Q(V - \Delta E) \Omega |\Psi_0\rangle = QV \Omega |\Psi_0\rangle - Q\Omega PV \Omega |\Psi_0\rangle \quad (3.24)$$

になる。ここで $(E_0 - H_0) |\Psi_0\rangle = 0$ を使った。さらに $Q\Omega |\Psi_0\rangle = \chi |\Psi_0\rangle$ に注意すると、式(3.24)は式(3.12)と一致することがわかる。以上、一般化された Bloch の関係式から得られる波動演算子およびエネルギー補正が、Rayleigh-Schrödinger の摂動理論から得られるものと全く同等であることが示された。一般化された Bloch の関係式による定式化の利点は、それが複数の状態に対する形式に拡張が容易なところである。したがって、一般化された Bloch の関係式は、縮重または擬縮重したいくつかの状態ベクトルがなす部分空間に対する摂動論を展開するときに威力を発揮する。しかし、ここでは簡単のために無摂動基底状態は縮退していないと仮定する。

§ 3.2 Møller-Plesset 摂動論、低次の摂動計算

Møller-Plesset 摂動論[34]とは、Hartree-Fock 近似によって求められた波動関数を参照関数とした Rayleigh-Schrödinger 摂動理論のことである。これは多体摂動論 (Many Body Perturbation Theory : MBPT) とも呼ばれている。ここで最初に行うのは、波動演

算子を生成消滅演算子で表現することである。無摂動基底状態を Hartree-Fock 基底状態にとると、中間規格化された正確な基底状態は、Hartree-Fock 基底状態とそれに対する励起状態の重ね合わせ

$$|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{ai} \chi_{ai} |\Psi_i^a\rangle + \frac{1}{2} \sum_{ai} \chi_{abij} |\Psi_{ij}^{ab}\rangle + \frac{1}{3!} \sum_{abcijk} \chi_{abcijk} |\Psi_{ijk}^{abc}\rangle + \dots \quad (3.25)$$

で表せる。右辺第 2 項、第 3 項に現われる因子は後で求められる結果が簡単になるように導入されたものである。生成消滅演算子を使うと、この式は直ちに、

$$|\Psi\rangle = \left(1 + \sum_{ai} \chi_{ai} a_a^\dagger a_i + \frac{1}{2} \sum_{ai} \chi_{abij} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i + \frac{1}{3!} \sum_{abcijk} \chi_{abcijk} a_a^\dagger a_b^\dagger a_c^\dagger a_k a_j a_i + \dots \right) |\Psi_0\rangle$$

と表せる。こうして波動演算子は生成消滅演算子を使って、

$$\Omega = 1 + \sum_{ai} \chi_{ai} a_a^\dagger a_i + \frac{1}{2} \sum_{ai} \chi_{abij} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i + \frac{1}{3!} \sum_{abcijk} \chi_{abcijk} a_a^\dagger a_b^\dagger a_c^\dagger a_k a_j a_i + \dots \quad (3.26)$$

と表現できる。次に、無摂動および摂動 Hamiltonian を定義しよう。議論を一般的にするために、軌道は $h(\mathbf{r})$ と、ある任意のポテンシャル $u(x)$ の和について対角化されているとする。すると、

$$H = \sum_p \varepsilon_p a_p^\dagger a_p + \sum_{pq} (-u_{pq}) a_p^\dagger a_q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq | r_{12}^{-1} | rs \rangle a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r \quad (3.27)$$

$$H_0 = \sum_p \varepsilon_p a_p^\dagger a_p \quad (3.28)$$

$$V = \sum_{pq} (-u_{pq}) a_p^\dagger a_q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq | r_{12}^{-1} | rs \rangle a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r \quad (3.29)$$

となる。ここで、

$$h_{pq} + u_{pq} = \varepsilon_p \delta_{pq} \quad (3.30)$$

と決める。以上で計算に移れるのだが、見通しがよくなるので式(3.27)を正規積によって表しておく。無摂動 Hamiltonian は、

$$H_0 = \sum_i \varepsilon_i + \sum_p \varepsilon_p N[a_p^\dagger a_p] \quad (3.31)$$

である。摂動 Hamiltonian には、定数、1 電子励起および 2 電子励起の部分が生じる。

$$\begin{aligned} V &= V_0 + V_1 + V_2 \\ V_0 &= \sum_i (-u_{ii}) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij | r_{12}^{-1} | ij \rangle_A \\ V_1 &= \sum_{pq} v_{pq} N[a_p^\dagger a_q], \quad v_{pq} = -u_{pq} + \sum_i \langle pi | r_{12}^{-1} | qi \rangle_A \\ V_2 &= \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq | r_{12}^{-1} | rs \rangle N[a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r] \end{aligned} \quad (3.32)$$

ポテンシャルを

$$u_{pq}^{\text{HF}} = \sum_i \langle pi | r_{12}^{-1} | qi \rangle_A \quad (3.33)$$

となるように決めれば、1 電子励起部分は消える。Hartree-Fock 近似を行うことは、このようなポテンシャルを求めることでもある。このため $u^{\text{HF}}(x)$ は、Hartree-Fock ポテンシャルと言われている。低次の項をいくつか計算する。同様の計算は後の取り扱いでも現われる。計算過程は Appendix B に述べておいた。まず、1 次の波動演算子は

$$\Omega^{(1)} = \sum_{ai} \frac{v_{ai}}{\varepsilon_i - \varepsilon_a} a_a^\dagger a_i + \frac{1}{2} \sum_{abij} \frac{\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i \quad (3.34)$$

となる。3 電子励起以上は含まれない。1 次のエネルギー補正は

$$\Delta E^{(1)} = \langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | V_0 | \Psi_0 \rangle = V_0 \quad (3.35)$$

になる。 $\langle \Psi_0 | H_0 | \Psi_0 \rangle + V_0$ は、参照状態による全 Hamiltonian の期待値に等しくなる。次に、2 次の波動演算子を計算する。式(3.16)から、

$$[\Omega^{(2)}, H_0] P = QV\Omega^{(1)}P - \Omega^{(1)}PVP$$

であるが、右辺第 2 項は簡単にすることができる。

$$-\Omega^{(1)}PVP = -\Omega^{(1)}|\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|V|\Psi_0\rangle\langle\Psi_0| = -V_0\Omega^{(1)}P \quad (3.36)$$

これより、

$$\left[\Omega^{(2)}, H_0 \right] P = Q(V_1 + V_2) \Omega^{(1)} P \quad (3.37)$$

となる。式(3.37)から、相関演算子の1次と2次の係数の関係、

$$\begin{aligned} (\varepsilon_i - \varepsilon_a) \chi_{ai}^{(2)} = & \\ & v_{ab} \chi_{bi}^{(1)} - v_{ji} \chi_{aj}^{(1)} + v_{jb} (\chi_{abij}^{(1)} - \chi_{abji}^{(1)}) + \left(\langle aj | r_{12}^{-1} | ib \rangle - \langle aj | r_{12}^{-1} | bi \rangle \right) \chi_{bj}^{(1)} \\ & + \left(\langle aj | r_{12}^{-1} | bc \rangle - \langle aj | r_{12}^{-1} | cb \rangle \right) \chi_{bcij}^{(1)} - \left(\langle jk | r_{12}^{-1} | ib \rangle - \langle jk | r_{12}^{-1} | bi \rangle \right) \chi_{abjk}^{(1)} \end{aligned} \quad (3.38)$$

$$\begin{aligned} (\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b) \chi_{abij}^{(2)} = & \\ & + \hat{S}_{ij}^{ab} \left[v_{ai} \chi_{bj}^{(1)} + v_{ac} \chi_{cbij}^{(1)} - v_{kj} \chi_{abik}^{(1)} + \langle ab | r_{12}^{-1} | cj \rangle \chi_{ci}^{(1)} - \langle kb | r_{12}^{-1} | ij \rangle \chi_{ak}^{(1)} \right] \\ & + \hat{S}_{ij}^{ab} \left[\left(\langle ak | r_{12}^{-1} | ic \rangle - \langle ak | r_{12}^{-1} | ci \rangle \right) \chi_{bcjk}^{(1)} - \langle ak | r_{12}^{-1} | ic \rangle \chi_{bckj}^{(1)} - \langle ak | r_{12}^{-1} | cj \rangle \chi_{bcki}^{(1)} \right] \\ & + \hat{S}_{ij}^{ab} \left[\frac{1}{2} \langle ab | r_{12}^{-1} | cd \rangle \chi_{cdij}^{(1)} + \frac{1}{2} \langle kl | r_{12}^{-1} | ij \rangle \chi_{abkl}^{(1)} \right] \end{aligned} \quad (3.39)$$

$$\begin{aligned} (\varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k - \varepsilon_a - \varepsilon_b - \varepsilon_c) \chi_{abcijk}^{(2)} = & \\ & \hat{S}_{ijk}^{abc} \left[\frac{1}{2} v_{ck} \chi_{abij}^{(1)} + \frac{1}{2} \langle bc | r_{12}^{-1} | jk \rangle \chi_{ai}^{(1)} + \langle ab | r_{12}^{-1} | id \rangle \chi_{cakj}^{(1)} - \langle al | r_{12}^{-1} | ij \rangle \chi_{bckl}^{(1)} \right] \end{aligned} \quad (3.40)$$

$$(\varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_a - \varepsilon_b - \varepsilon_c - \varepsilon_d) \chi_{abcdijkl}^{(2)} = \frac{1}{4} \hat{S}_{ijkl}^{abcd} \left[\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle \chi_{cdkl}^{(1)} \right] \quad (3.41)$$

が導かれる。これらの式の証明も Appendix B に示しておいた。ここで、右辺の各項で添字が同じものは、和をとるものとしている。ただし、行列要素の対称和をとる記号

$$\hat{S}_{rs}^{pq} \left[g_{pqrs} \right] = g_{pqrs} + g_{qpsr} \quad (3.42)$$

$$\hat{S}_{stuv}^{pqrs} \left[g_{pqrstv} \right] = g_{pqrstv} + g_{qrptsv} + g_{rpqvst} + g_{qprstv} + g_{rqpvst} + g_{prqvst} \quad (3.43)$$

を導入した。これらの関係式は、高次の摂動計算を行う場合、非常に重要になる。1次と2次の波動演算子が求められたので、最後に2次と3次のエネルギー補正（相関エネルギー）を計算しよう。まず、

$$\Delta E^{(2)} = \langle \Psi_0 | V \Omega^{(1)} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | (V_1 + V_2) \chi^{(1)} | \Psi_0 \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \left\langle \Psi_0 \left| \left(\sum_{pq} v_{pq} N[a_p^\dagger a_q] + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq | r_{12}^{-1} | rs \rangle N[a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r] \right) \times \right. \right. \\
&\quad \left. \left. \left(\sum_{ai} \frac{v_{ai}}{\epsilon_i - \epsilon_a} a_a^\dagger a_i + \frac{1}{2} \sum_{abij} \frac{\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i \right) \Psi_0 \right\rangle \quad (3.44)
\end{aligned}$$

である。Wick の定理を使って、上の積に現われる各項を正規積で表示する。無摂動基底状態について期待値をとれば、正規積の性質から定数項だけが残る。それらは完全に縮約された形をしているので、簡単に見つけることができる。結果は、

$$\Delta E^{(2)} = \sum_{ai} \frac{v_{ia} v_{ai}}{\epsilon_i - \epsilon_a} + \frac{1}{2} \sum_{abij} \frac{(\langle ij | r_{12}^{-1} | ab \rangle - \langle ji | r_{12}^{-1} | ab \rangle) \langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (3.45)$$

となる。相関演算子の係数を使えば、

$$\Delta E^{(2)} = \sum_{ai} v_{ia} \chi_{ai}^{(1)} + \frac{1}{2} \sum_{abij} (\langle ij | r_{12}^{-1} | ab \rangle - \langle ji | r_{12}^{-1} | ab \rangle) \chi_{abij}^{(1)} \quad (3.46)$$

である。3 次の相関エネルギーを、 v および r_{12}^{-1} の行列要素を使って表示するのは大変である。しかし、式(3.38)と(3.39)を解いて求められた係数を使えば、

$$\Delta E^{(3)} = \sum_{ai} v_{ia} \chi_{ai}^{(2)} + \frac{1}{2} \sum_{abij} (\langle ij | r_{12}^{-1} | ab \rangle - \langle ji | r_{12}^{-1} | ab \rangle) \chi_{abij}^{(2)} \quad (3.47)$$

と簡単に表せる。これは式(3.46)と同じ形をしている。一般に n 次の相関エネルギーは、

$$\Delta E^{(n)} = \sum_{ai} v_{ia} \chi_{ai}^{(n-1)} + \frac{1}{2} \sum_{abij} (\langle ij | r_{12}^{-1} | ab \rangle - \langle ji | r_{12}^{-1} | ab \rangle) \chi_{abij}^{(n-1)} \quad (3.48)$$

と表すことができる。この公式は非常に便利である。波動演算子の 3 電子励起以上の部分は、1 電子、2 電子励起部分を通じてのみ、間接的に相関エネルギーに寄与する。

Hartree-Fock 基底状態をとれば $v_{ia} = 0$ であるから、計算すべき摂動項は減る。

§ 3.3 ダイアグラム

これからダイアグラムの方法について説明する[1,2,5,6,31,32]。これは、粒子間に働く相互作用を視覚的に表現する方法である。量子論のみならず、古典統計力学においてもよく似た方法が知られている。これらの方法に共通する点は、どちらも相互作用を摂動と見なして、その冪級数でエネルギー補正を行うという考え方である。エネルギーは系の大きさに比例する量だが、理論として望まれるのは、摂動級数の各項にもこの性質が保存されることである。このような展開方法は自明ではないが、MBPT では、それは連結クラスタ一定理という事実によって保証されている。この言葉は、古典統計力学に由来するものである。量子論で使用されるダイアグラムは、オリジナルである Feynman ダイアグラムの他に、いくつかの種類がある。どれも本質的には同じだが、細部に違いがあり、どの流儀に従ったのかを明らかにしておかないと混乱を生じる。ここでは、量子化学理論でもっとも標準的な Goldstone ダイアグラム[31]について述べよう。

摂動計算で目の当たりにするのは、おびただしい数の行列要素とそれらの積からなる和である。ダイアグラムはこれらの項ひとつひとつを視覚化し、我々の理解を助けてくれる。ダイアグラムによる表記法の説明には、実例を示すのがもっともわかりやすい。数学的な完全さはここでは求めない。ダイアグラムとは、あくまで直観を助けるための道具だからである。まず、1電子演算子のダイアグラムは下のようにまとめられる。

$$\begin{aligned}
 & \text{Diagram 1: } = \sum_B v_{ab} N[a_a^\dagger a_b] \\
 & \text{Diagram 2: } = \sum_{ij} v_{ij} N[a_i^\dagger a_j] \\
 & \text{Diagram 3: } = \sum_{ai} v_{ai} N[a_a^\dagger a_i] \\
 & \text{Diagram 4: } = \sum_{ia} v_{ia} N[a_i^\dagger a_a]
 \end{aligned}$$

図 3-1.1 電子演算子のダイアグラム

右端に⊗マークをもつ水平な点線は 1 電子演算子を表す。矢印は行列要素とともに、水平線の上下に従って、それぞれ粒子・正孔表示した時の生成消滅演算子を表している。また、粒子演算子は上向き、正孔演算子は下向きの矢印で表す。この要領で、2 電子演算子もダイアグラムで表せる。全部で 16 種類あるが、4 つほど示せば、

$$\begin{aligned}
 & \text{Diagram 1: } \text{---} \overset{k}{\nearrow} \text{---} \overset{l}{\nearrow} \text{---} \overset{i}{\searrow} \text{---} \overset{j}{\searrow} \text{---} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij | r_{12}^{-1} | kl \rangle N[a_i^\dagger a_j^\dagger a_i a_k] \\
 & \text{Diagram 2: } \text{---} \overset{a}{\nearrow} \text{---} \overset{b}{\nearrow} \text{---} \overset{i}{\searrow} \text{---} \overset{j}{\searrow} \text{---} = \frac{1}{2} \sum_{abij} \langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle N[a_a^\dagger a_b^\dagger a_i a_j] \\
 & \text{Diagram 3: } \text{---} \overset{a}{\nearrow} \text{---} \overset{b}{\nearrow} \text{---} \overset{c}{\searrow} \text{---} \overset{d}{\searrow} \text{---} = \frac{1}{2} \sum_{abcd} \langle ab | r_{12}^{-1} | cd \rangle N[a_a^\dagger a_b^\dagger a_d a_c] \\
 & \text{Diagram 4: } \text{---} \overset{b}{\nearrow} \text{---} \overset{j}{\nearrow} \text{---} \text{---} \overset{i}{\searrow} \text{---} = \frac{1}{2} \sum_{ibuj} \langle ib | r_{12}^{-1} | aj \rangle N[a_i^\dagger a_b^\dagger a_j a_a]
 \end{aligned}$$

図 3-2. 2 電子演算子のダイアグラム

のようになる。ダイアグラムは縮約の作業を視覚化する。例えば、2 次の波動演算子の計算に現われた

$$\begin{aligned}
 & Q \sum_{bc} v_{bc} N[a_b^\dagger a_c] \sum_{ai} \chi_{ai}^{(1)} a_d^\dagger a_i P = \\
 & \sum_{abci} v_{bc} \chi_{ai}^{(1)} N[a_b^\dagger \overline{a_c a_a^\dagger} a_i] P = \sum_{abi} v_{ba} \chi_{ai}^{(1)} a_b^\dagger a_i P
 \end{aligned} \tag{3.49}$$

という項は、

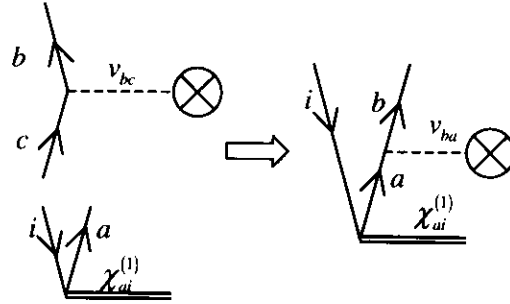


図 3-3. 演算子の積の縮約

と表せる。水平な2重線は波動演算子を表している。ここに、

$$[\Omega^{(2)}, H_0]P \quad (3.50)$$

から生ずるエネルギー分母、 $(\epsilon_i - \epsilon_b)^{-1}$ が掛かるので図 3.3 の右側は

$$\sum_{abi} \frac{v_{ba} \chi_{ai}^{(1)}}{\epsilon_i - \epsilon_b} a_b^\dagger a_i P \quad (3.51)$$

という2次の波動演算子の部分に対応する。図 3-3 の矢印 a のように両側を演算子線でふさがれているものがある。このような矢印を内線という。 b, i のように片方の端しかふさがれていないものを外線という。外線には、生成消滅演算子に対応する。演算子 Q, P に挟まれて残るのは、全ての外線について上側がふさがれていないものだけなので、任意の縮約についてどのような項が波動演算子に寄与するのか、ダイアグラムを書くことで抽出できる。矢印全てが内線であるようなダイアグラムは定数であり、波動演算子には寄与しないが、摂動エネルギーの各項を与える。例えば、2次摂動エネルギーのなかの

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | V_1 \chi_1^{(1)} | \Psi_0 \rangle &= \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{ia} v_{ia} N [a_i^\dagger a_a] \sum_{bj} \chi_{bj}^{(1)} a_b^\dagger a_j \right| \Psi_0 \right\rangle = \\ & \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{ijab} v_{ia} \chi_{bj}^{(1)} N \left[\overline{a_i^\dagger a_a a_b^\dagger a_j} \right] \right| \Psi_0 \right\rangle = \sum_{ia} v_{ia} \chi_{ai}^{(1)} \end{aligned} \quad (3.52)$$

という項は、

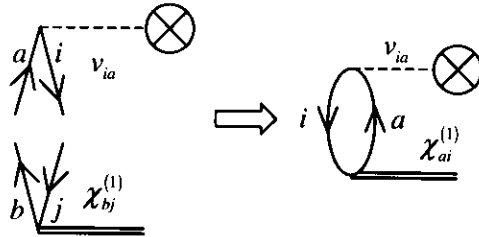


図 3-4. 摂動エネルギーへの寄与 (1)

と表せる。2 電子相互作用からは、

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_0 | V_2 \chi_2^{(1)} | \Psi_0 \rangle &= \\
 \langle \Psi_0 | \frac{1}{2} \sum_{ijab} \langle ij | r_{12}^{-1} | ab \rangle N [a_i^\dagger a_j^\dagger a_b a_a] \frac{1}{2} \sum_{cdkl} \chi_{cdkl}^{(1)} a_c^\dagger a_d^\dagger a_l a_k | \Psi_0 \rangle &= \\
 \langle \Psi_0 | \frac{1}{4} \sum_{ijab} \langle ij | r_{12}^{-1} | ab \rangle \chi_{cdkl}^{(1)} N [a_i^\dagger a_j^\dagger a_b a_a a_c^\dagger a_d^\dagger a_l a_k] | \Psi_0 \rangle &= \\
 \frac{1}{2} \sum_{ijab} [\langle ij | r_{12}^{-1} | ab \rangle - \langle ij | r_{12}^{-1} | ba \rangle] \chi_{ijab}^{(1)} &
 \end{aligned} \tag{3.53}$$

が生じるが、これをダイアグラムで書くと、

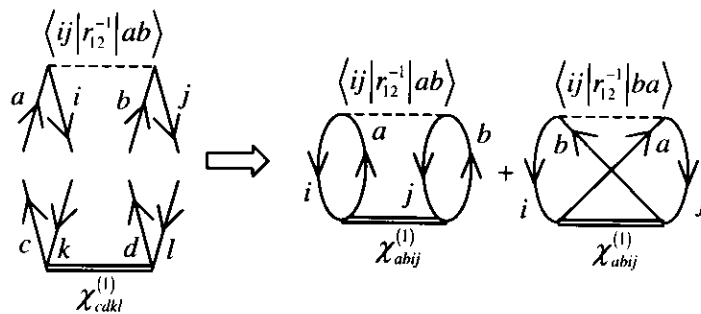


図 3-5. 摂動エネルギーへの寄与 (2)

となる。ここで、等価な項は省略した。また、左側のダイアグラムで内線 a, i と b, j は閉曲線を描く。これをループという。右側のダイアグラムでは、 a, j, b, i がループを描いている。

通常、ダイアグラムは重みを掛けたものを表していると考え。例えば、図 3-5.では、

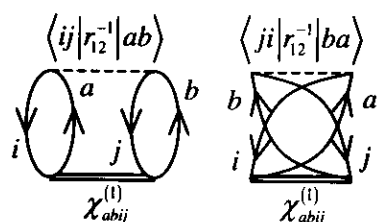


図 3-6. 等価なダイアグラムの例

という項が現われるが、これらは等価なので 2 を掛けて左側のみを残した。ダイアグラムに現われる添字は、それらについて和をとっているので省略することもある。ダイアグラムを書いてから、それを代数的に翻訳するときに注意すべき点は次の 4 つである。

(1) 2 電子相互作用 (あるいは波動演算子) には因子 $1/2$ が伴う。

(2) エネルギー分母を掛ける。

(3) 重みを掛ける。

(4) 縮約にともなう符号を計算する。これは $(-1)^{h+l}$ である。 h, l はそれぞれ正孔に関する内線の数、ダイアグラム中のループの数である。

これらの因子を、ダイアグラムにしたがって作られた行列要素の和に掛ければそれが求められるべき代数表現になっている。最後に n 次の相関エネルギーをダイアグラムで表現しておこう。それは、

$$\Delta E^{(n)} = i \left[\text{Diagram 1} \right] + i \left[\text{Diagram 2} \right] + i \left[\text{Diagram 3} \right]$$

The equation shows three diagrams representing the n -th order correlation energy $\Delta E^{(n)}$. The first diagram is a bubble with two vertices i and j , and two internal lines a and b , with a vertex v_{ia} and a cross symbol. The second diagram is a bubble with two vertices i and j , and two internal lines a and b , with a matrix element $\langle ij | r_{12}^{-1} | ab \rangle$. The third diagram is a square with vertices i, j, a, b and two internal lines a and b , with a matrix element $\langle ij | r_{12}^{-1} | ba \rangle$. All diagrams are labeled with the susceptibility $\chi_{ai}^{(n-1)}$, $\chi_{abij}^{(n-1)}$, and $\chi_{abij}^{(n-1)}$ respectively.

図 3-7. n 次の相関エネルギー

となる。

§ 3.4 連結ダイアグラム定理、連結クラスター定理

ここでは、MBPT のいくつかの重要な性質について述べる。まず、波動演算子に関して、連結ダイアグラム定理[1,32,33]が成立することを述べる。このことから、相関エネルギーに現われる各項に関する連結クラスター定理[1,2,4,5,32,33]が導かれる。連結クラスター定理によって、エネルギーに関する摂動級数の各項が、系の大きさに比例していることが保証される。

3 次の波動演算子を考える。これは、一般化された Bloch の関係式から、

$$\left[\Omega^{(3)}, H_0 \right] P = QV\Omega^{(2)}P - \Omega^{(2)}PVP - \Omega^{(1)}PV\Omega^{(1)}P \quad (3.54)$$

という式によって計算することができる。ここで、 $PVP = V_0P$ と

$$PV\Omega^{(1)}P = |\Psi_0\rangle \langle \Psi_0| V\Omega^{(1)}|\Psi_0\rangle \langle \Psi_0| = \Delta E^{(2)}P \quad (3.55)$$

という関係を使うと、式(3.54)は

$$\left[\Omega^{(3)}, H_0 \right] P = Q(V_1 + V_2)\Omega^{(2)}P - \Delta E^{(2)}\Omega^{(1)}P \quad (3.56)$$

になる。右辺第 1 項から、2 次の波動演算子までには含まれなかったタイプの演算子が導かれる。そのうちのひとつを、ダイアグラムで表すと

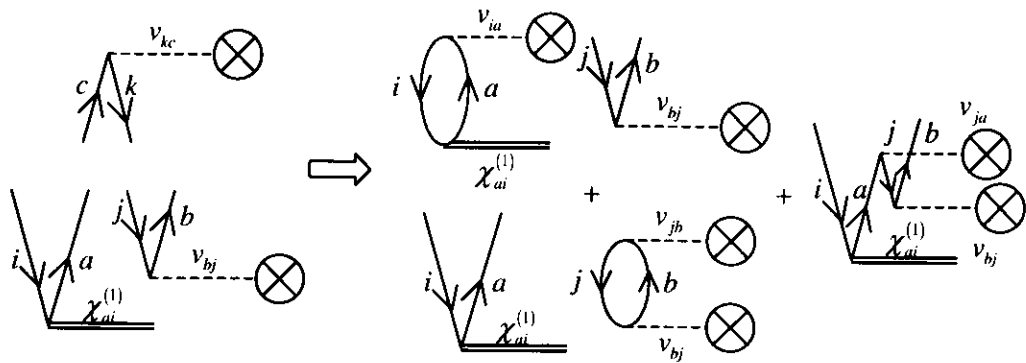


図 3-8. unlinked ダイアグラムから生じる disconnected ダイアグラム

となる。ここでダイアグラムを分類するためのいくつかの言葉を導入する。まず、connected なダイアグラムとは、全ての矢印が相互作用の演算子線を介して、一筆書きでつながっているもののことである。上の図では、左辺上側のダイアグラムと右辺右側のダイアグラムが相当する。connected でないものは、disconnected であるという。さらに、内線のみで閉じた部分を持たないダイアグラムは linked であるという。右辺左側の上下ふたつのダイアグラムを除いて、すべて linked である。linked でないものは unlinked であるという。左辺下側のダイアグラムは、linked だが、disconnected なわけである。高次の波動演算子のダイアグラムでは、それが linked であるか否かは、相互作用の行列要素で完全に表さなければ分からない。3 次の波動演算子で初めて unlinked ダイアグラムが現われる。連結ダイアグラム定理 (Linked Diagram Theorem) は、波動演算子に現われるすべてのダイアグラムは linked であることを主張するものである。実際、右辺左側の上下ふたつのダイアグラムが、式(3.56)右辺第 2 項に含まれる項と打ち消しあう。この定理の一般的証明[32,33] は、面倒なのでここでは省略するが、その雰囲気をつかむために、右辺左側のダイアグラムについて考察しよう。これらのダイアグラムは、エネルギー分母を掛ける前は、

$$\sum_{abij} \frac{v_{ia} \chi_{ai}^{(1)} v_{bj}}{(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b)} a_b^\dagger a_j + \sum_{abij} \frac{v_{jb} v_{bj} \chi_{ai}^{(1)}}{(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b)} a_a^\dagger a_i \quad (3.57)$$

と表せる。これを

$$\chi_{ai}^{(1)} = \frac{v_{ai}}{\varepsilon_i - \varepsilon_a} \quad (3.58)$$

を使って整理すると、式(3.57)は

$$\begin{aligned} \sum_{abij} \left[\frac{v_{ia} v_{ai} v_{bj}}{(\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b)(\varepsilon_i - \varepsilon_a)} + \frac{v_{ia} v_{ai} v_{bj}}{(\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b)(\varepsilon_j - \varepsilon_b)} \right] a_b^\dagger a_j = \\ \sum_{abij} \left[\frac{v_{ia} v_{ai} v_{bj}}{(\varepsilon_i - \varepsilon_a)(\varepsilon_j - \varepsilon_b)} \right] a_b^\dagger a_j = \sum_{ai} \frac{v_{ia} v_{ai}}{\varepsilon_i - \varepsilon_a} \sum_{bj} \frac{v_{bj}}{\varepsilon_j - \varepsilon_b} a_b^\dagger a_j \end{aligned} \quad (3.59)$$

と変形される。最後の式は、 $-\Delta E^{(2)}\Omega^{(1)}$ に含まれる項と打ち消しあう。この他の **unlinked** な 3 次の波動演算子も、 $-\Delta E^{(2)}\Omega^{(1)}$ の各項と打ち消しあう。こうして、式(3.56)は

$$\left[\Omega^{(3)}, H_0 \right] P = \left(Q(V_1 + V_2)\Omega^{(2)} \right)_L P = \left(QV\Omega^{(2)} \right)_L P \quad (3.60)$$

と書き換えられる。添字 L は、**linked** ダイアグラムのみをとることを意味する。ここで本質的だったのは、簡単な代数恒等式

$$\frac{1}{A(A+B)} + \frac{1}{B(A+B)} = \frac{1}{AB} \quad (3.61)$$

である。より高次の波動演算子についても、これを一般化した議論が成立する。例えば 4 次の波動演算子については、

$$\sum_{\hat{S}_{ABC}} \hat{S}_{ABC} \left[\frac{1}{A(A+B)(A+B+C)} \right] = \frac{1}{ABC} \quad (3.62)$$

によって **unlinked** ダイアグラムの打ち消しあいを実証できる。ただし \hat{S}_{ABC} は、 A, B, C に関する置換演算子である。こうして、式(3.60)は一般化され、

$$\left[\Omega^{(n)}, H_0 \right] P = \left(QV\Omega^{(n-1)} \right)_L P \quad (3.63)$$

となることが結論される。これを連結ダイアグラム定理という。

さて、連結ダイアグラム定理を既知とすれば、ただちに連結クラスター定理 (**Linked Cluster Theorem**) が導かれる。これは、相関エネルギーに現われる全ての項についてのダ

イアグラムは、linked であるという主張である。 n 次の相関エネルギーは、図 3-7 のようなダイアグラムで与えられるが、 $n-1$ 次の波動演算子が linked あれば、明らかにそれらも linked である。連結クラスター定理から、MBPT のもっとも重要な性質のひとつである、大きさに対する無矛盾性が導かれる。これは、Hamiltonian を定数倍 $H \rightarrow cH$ したときエネルギーも c 倍されるという性質を、摂動級数の各項が保存しているということである。これは、相互作用しない系をいくつかとり、各個にエネルギーを計算して合計した結果と、初めに全ての系の Hamiltonian を加えて、それに対してエネルギーを計算したものが一致することであると言い換えることもできる。厳密解は計算不可能としても、近似解がこの性質が保存することが望ましいのは、明白である。特に、多数の粒子を含む系では、遠く離れた粒子間の相互作用は非常に小さくなるから、大きさに対する無矛盾性は重要度を増す。それでは、具体的に MBPT の各項が大きさに対して無矛盾であることを説明する。相互作用しない系は、二つとれば十分であるから、Hamiltonian を

$$H = H^A + H^B \quad (3.64)$$

とする。ここで、A と B は十分に離れているとして、行列要素は

$$\begin{aligned} \langle \phi_p^A | h | \phi_p^B \rangle &= 0, \quad \langle \phi_p^A \phi_q^B | r_{12}^{-1} | \phi_r^A \phi_s^B \rangle = \langle \phi_p^A \phi_q^B | r_{12}^{-1} | \phi_r^B \phi_s^A \rangle = \\ \langle \phi_p^A \phi_q^A | r_{12}^{-1} | \phi_r^A \phi_s^B \rangle &= \langle \phi_p^B \phi_q^B | r_{12}^{-1} | \phi_r^B \phi_s^A \rangle = 0 \end{aligned} \quad (3.65)$$

をみたすとする。ただし、 ϕ^A, ϕ^B は A と B に対して個別に Hartree-Fock 近似を行って最適化された軌道とする。式(3.65)のような条件のもとでは、全 Hamiltonian に対して Hartree-Fock 近似計算を行うのと、A と B を別々に計算して軌道を決めることは等価になるから、このように仮定しても構わない。まず、0 次のエネルギーについて、

$$E_0 = \sum_{i_A} \epsilon_{i_A} + \sum_{i_B} \epsilon_{i_B} = E_0^A + E_0^B \quad (3.66)$$

である。次に、1 次の摂動エネルギーについても、

$$\begin{aligned}
\Delta E^{(1)} = V_0 &= \sum_i (-u_{ii}) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij | r_{12}^{-1} | ij \rangle_A = \\
&= \sum_{i_A} (-u_{i_A i_A}) + \frac{1}{2} \sum_{i_A j_A} \langle i_A j_A | r_{12}^{-1} | i_A j_A \rangle_A + \sum_{i_B} (-u_{i_B i_B}) + \frac{1}{2} \sum_{i_B j_B} \langle i_B j_B | r_{12}^{-1} | i_B j_B \rangle_A \quad (3.67) \\
&= \Delta E_A^{(1)} + \Delta E_B^{(1)}
\end{aligned}$$

が成立する。さらに n 次の相関エネルギーであるが、連結クラスター定理によって、これに寄与するダイアグラムに含まれる相互作用は、すべて内線によってつながれている。したがって、もしもある相互作用に A と B の添字を持つものが含まれているとしたら、そこは式(3.65)によってゼロである。結果としてダイアグラム全体がゼロになる。このことから、ゼロでない寄与を持ち得るのは、すべての内線が A または B の添字で統一されているものだけになる。これは、A と B に対して別々に摂動計算をして和をとることに他ならない。数式で表せば、

$$\Delta E^{(n)} = \Delta E_A^{(n)} + \Delta E_B^{(n)} \quad (3.68)$$

ということである。これは求めるべき結果である。

§ 3.5 無限次の摂動計算

前節の式(3.63)は、逐次計算に非常に適した形をしている。これを利用することで、ある種のダイアグラムを無限次まで含めた波動演算子および相関エネルギーを計算することができる。ここで導かれる漸化式は、次の章で議論する CI や Coupled Cluster 理論と密接な関係がある。§ 3.2 で見たように、2 次の波動演算子には、4 電子励起演算子が含まれている。3 次の波動演算子には 8 電子励起、4 次の波動演算子には 16 電子励起、というように、 n 次の波動演算子には 2^n 電子励起演算子が含まれる。よって、全ての摂動項をふくむ高次の摂動計算はすぐに不可能になる。しかし、波動演算子の形を近似することで、部分的に相互作用の無限次の項を取り入れた計算が可能になる。まず、式(3.63)

$$\left[\Omega^{(n)}, H_0 \right] P = \left(QV \Omega^{(n-1)} \right)_L P$$

から基本となる漸化式を定める。これを0次から書き下してゆくと、

$$\begin{aligned} \left[\Omega^{(1)}, H_0 \right] P &= \left[\chi^{(1)}, H_0 \right] P = \left(QV \Omega^{(0)} \right)_L P = \left(QV 1 \right)_L P, \\ \left[\Omega^{(2)}, H_0 \right] P &= \left[\chi^{(2)}, H_0 \right] P = \left(QV \Omega^{(1)} \right)_L P = \left(QV \chi^{(1)} \right)_L P, \\ \left[\Omega^{(3)}, H_0 \right] P &= \left[\chi^{(3)}, H_0 \right] P = \left(QV \Omega^{(2)} \right)_L P = \left(QV \chi^{(2)} \right)_L P, \end{aligned}$$

となる。これらを足し合わせて

$$\left[\sum_{i=1}^n \chi^{(i)}, H_0 \right] P = \left(QV \left(1 + \sum_{i=1}^{n-1} \chi^{(i)} \right) \right)_L P \quad (3.69)$$

となる。ここで

$$\chi^{[n]} = \sum_{i=1}^n \chi^{(i)}, \quad \chi^{[0]} = 0 \quad (3.70)$$

と定義すれば、式(3.69)は $\chi^{[n]}$ についての漸化式と見なせる。 $\chi^{[n]}$ は、 n 次摂動まで取り入れた相関演算子である。もしも任意個数の電子を励起する演算子を含んだ形式で、相関演算子を仮定すれば、式(3.69)から完全な n 次の摂動計算（エネルギーに関しては $n+1$ 次）を行える。しかし、それは不可能なので、励起する電子数を打ち切る近似をする。もっとも簡単なものとして、

$$\Omega = 1 + \chi_1 + \chi_2 = 1 + \sum_{ai} \chi_{ai} a_a^\dagger a_i + \frac{1}{2} \sum_{abij} \chi_{abij} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i \quad (3.71)$$

とすることができる。これは、相関エネルギーを計算するのに、2電子励起演算子までが必要であることを考慮している。§3.2の計算から、この近似は2次の波動演算子（したがって3次の相関エネルギー）まで正しい。それ以上では、1電子および2電子励起波動演算子への3電子励起以上の部分からの寄与が無視される。しかし、式(3.69)が収束すれば、その近似波動演算子(3.71)は、無限個、そして摂動の無限次のダイアグラムを含んでいる。この近似法は、MBPT(∞)[4,37,41]とされている。近似波動演算子がどのようなものを明確

にしたいときは、励起電子数に従って S (single)、D (double) などをつける。今の場合、SD-MBPT(∞)となる。Hartree-Fock 波動関数を第ゼロ近似として採用すれば、相関エネルギーの 1 電子励起部分は消えるので、

$$\Omega = 1 + \chi_2 = 1 + \frac{1}{2} \sum_{abij} \chi_{abij} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i \quad (3.72)$$

とする方法も考えられる。これは、D-MBPT(∞)と言われている。SD-MBPT(∞)に現われる漸化式を導くために必要な計算は、実は § 3.2 ですで行われている。1 次と 2 次の相関演算子の関係式に、QVP から生ずる項を加えればよいだけである。こうして、

$$\begin{aligned} (\varepsilon_i - \varepsilon_a) \chi_{ai}^{[n+1]} &= v_{ai} \\ &+ v_{ab} \chi_{bi}^{[n]} - v_{ji} \chi_{aj}^{[n]} + v_{jb} (\chi_{abij}^{[n]} - \chi_{abji}^{[n]}) + (\langle aj | r_{12}^{-1} | ib \rangle - \langle aj | r_{12}^{-1} | bi \rangle) \chi_{bj}^{[n]} \\ &+ (\langle aj | r_{12}^{-1} | bc \rangle - \langle aj | r_{12}^{-1} | cb \rangle) \chi_{bcij}^{[n]} - (\langle jk | r_{12}^{-1} | ib \rangle - \langle jk | r_{12}^{-1} | bi \rangle) \chi_{abik}^{[n]} \end{aligned} \quad (3.73)$$

および、

$$\begin{aligned} (\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b) \xi_{abij}^{[n+1]} &= \frac{1}{2} \langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle + v_{ai} \chi_{bj}^{[n]} + v_{ac} \chi_{cbij}^{[n]} - v_{kj} \chi_{abik}^{[n]} \\ &+ \langle ab | r_{12}^{-1} | cj \rangle \chi_{ci}^{[n]} - \langle kb | r_{12}^{-1} | ij \rangle \chi_{ak}^{[n]} - \langle ak | r_{12}^{-1} | ic \rangle \chi_{bckj}^{[n]} - \langle ak | r_{12}^{-1} | cj \rangle \chi_{bcki}^{[n]} \end{aligned} \quad (3.74)$$

$$+ (\langle ak | r_{12}^{-1} | ic \rangle - \langle ak | r_{12}^{-1} | ci \rangle) \chi_{bejk}^{[n]} + \frac{1}{2} \langle ab | r_{12}^{-1} | cd \rangle \chi_{cdij}^{[n]} + \frac{1}{2} \langle kl | r_{12}^{-1} | ij \rangle \chi_{abkl}^{[n]}$$

$$\chi_{abij}^{[n]} = \xi_{abij}^{[n+1]} + \xi_{baji}^{[n+1]} \quad (3.75)$$

が導かれる。D-MBPT(∞)であれば、1 電子励起部分をゼロとおいた

$$\begin{aligned} (\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b) \xi_{abij}^{[n+1]} &= \frac{1}{2} \langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle + v_{ac} \chi_{cbij}^{[n]} - v_{kj} \chi_{abik}^{[n]} \\ &- \langle ak | r_{12}^{-1} | ic \rangle \chi_{bckj}^{[n]} - \langle ak | r_{12}^{-1} | cj \rangle \chi_{bcki}^{[n]} + (\langle ak | r_{12}^{-1} | ic \rangle - \langle ak | r_{12}^{-1} | ci \rangle) \chi_{bejk}^{[n]} \end{aligned} \quad (3.76)$$

$$+ \frac{1}{2} \langle ab | r_{12}^{-1} | cd \rangle \chi_{cdij}^{[n]} + \frac{1}{2} \langle kl | r_{12}^{-1} | ij \rangle \chi_{abkl}^{[n]}$$

$$\chi_{abij}^{[n]} = \xi_{abij}^{[n+1]} + \xi_{baji}^{[n+1]} \quad (3.77)$$

解けばよい。波動演算子に 2 以上の多電子励起演算子を含めれば、より多くのダイアグラ

ムを取り込むことができる。あるいはまた、式(3.73)から(3.77)の右辺に含まれている項のいくつかだけをとるという近似も可能である。こうしても無限個のダイアグラムの和をとるという点は変わらない。ただし、どのようなダイアグラムを選ぶかによって結果は変わるので、十分な物理的根拠がない限り全ての項を考慮するのが普通である。

§ 3.6 数値計算

第 3 章に引き続いて、Ne および H₂O の基底エネルギーを摂動論を用いて計算する。基底関数とジオメトリ等の条件は、前章の条件に準じるものとする。参照状態を Hartree-Fock 基底状態として、2 次、3 次、4 次および SD-MBPT(∞)の結果を表 3-1 と表 3-2 に示した。ただし、4 次の相関エネルギーには、3 電子および 4 電子励起から寄与を含めていない。これらの表から、基底関数および摂動のレベルを上げてゆくに従って、相関エネルギーが単調に改善されてゆくことがわかる。唯一の例外は、Ne の 5Z 基底を用いた場合である。2 次の相関エネルギーが 3 次の相関エネルギーよりも低くなっている。これは、基底エネルギーに関する摂動級数が振動しながら収束しているためである。多くの場合、Møller-Plesset 摂動級数は単調に収束するが、Hartree-Fock 波動関数の厳密解に対する近似の精度が悪くなれば、このような振る舞いがおきやすくなる。

基底関数	DZ	TZ	QZ	5Z
Ne				
HF	128 488.78	128 531.86	128 543.47	128 546.77
$E^{[2]}$	255.48	330.53	360.63	370.69
$E^{[3]}$	255.97	331.79	361.12	370.13
$E^{[4]}$	258.20	335.18	364.93	374.13
SD-MBPT(∞)	258.56	335.54	365.27	374.46
H ₂ O				
HF	76 030.43	76 057.31	76 064.89	76 066.87
$E^{[2]}$	257.74	318.46	341.90	348.89
$E^{[3]}$	263.61	323.38	344.43	350.14
$E^{[4]}$	268.58	329.65	351.14	357.11
SD-MBPT(∞)	270.20	331.14	352.55	358.50

表 3-1. Ne および H₂O の相関エネルギー。単位は mE_h である。ほぼ厳密な相関エネルギーは、Ne が^s-390.51mE_h、H₂O が^s-369.88mE_h である。

試みに、

$$h_{pq} = \epsilon_p \delta_{pq} \quad (3.78)$$

となるような 1 電子軌道を初期値として、

$$h_{pq} + \sum_i \langle pi | r_{12}^{-1} | qi \rangle_A = \epsilon_p \delta_{pq} \quad (3.79)$$

となるように対角化した 1 電子軌道を作ることを考える。式(3.79)を数回対角化して 1 電子軌道を改善したときの Ne の基底エネルギーに関する摂動計算の結果を表 3-2 に示す。常に式(3.79)が成立するような軌道が Hartree-Fock 軌道である。計算には TZ 基底を用いた。 $m=0,1$ では、計算は破綻する。なんとか収束した $m=3$ でも、全エネルギーが Hartree-Fock 軌道をとった比べて 629.2mE_hも高くなっているのが、良い近似とは言えない。 $m=5$ は、ほとんど Hartree-Fock 軌道による結果と変わらないまで改善されている。これらにより、摂動計算にとって参照状態の選択がいかに重要かがわかる。

対角化回数	$m=0$	$m=1$	$m=3$	$m=5$
E_{av}	112 336.20	121 405.50	127 885.66	128 531.60
$E^{[2]}$	15 138.09	11 084.02	1 550.19	330.79
	313.63	219.89	344.53	330.40
$E^{[4]}$	22 205.81	18 399.01	1 411.24	335.60
	413.77	882.44	373.16	335.28
$E^{[6]}$	27 336.24	5 250.30	1 320.90	335.95
	532.24	1 694.92	367.59	335.62
SD-MBPT(∞)	発散	発散	1 113.01	336.00
			352.54	335.67

表 3-2. Hartree-Fock 軌道でない 1 電子軌道を用いたときの Ne のエネルギー。単位は -mE_h である。 m は対角化した回数。 E_{av} は参照状態のエネルギー期待値、 $E^{[n]}$ は n 次のエネルギー補正を表す。下段は、2 電子励起部分からの寄与。

§ 3.7 まとめ

この章では、摂動論について述べた。まず、時間に依存しない摂動論を一般化された Bloch の関係式を用いて形式的に展開し、これが Rayleigh-Schrodinger 摂動理論と同等であることを指摘した。さらに波動演算子を生成消滅演算子で構成し、低次の補正を逐次的に計算した。さらに、波動演算子および、エネルギー補正をダイアグラムで記述するやり方について説明し、連結ダイアグラム定理、連結クラスター定理を導入した。波動演算子の形を仮定して、無限次の摂動計算を行う方法も述べた。最後に、Ne と H_2O に関する数値計算を行った。基底関数および摂動の次数を上げて行くと、計算結果が改善されることが実際に確認された。ただし、参照状態が厳密な固有関数に対して良い近似でないと、摂動展開が破綻することもわかった。

第4章 Coupled-Cluster 理論

第3章で摂動論について述べた。とくに §3.5 で無限次の摂動計算について述べたが、そこで肝心なことは、波動演算子の形式をどのように選ぶかであった。我々は単純に波動演算子の励起電子数を打ち切っていたが、より良い形の近似波動演算子を選ぶことは可能だろうか。そのような疑問に対する一つの回答が、Coupled-Cluster 理論である。

§4.1 Exponential Ansatz

連結ダイアグラム定理によれば、波動演算子の摂動展開には linked ダイアグラムのみが寄与するが、それらは connected と disconnected なものに分類できた。我々が注目するのは、disconnected なダイアグラムで与えられる部分である。もっとも簡単な例から見て行こう。2次の波動演算子に含まれる

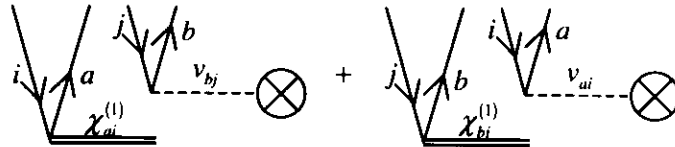


図4-1. 2次の波動演算子に含まれる disconnected ダイアグラム

について考える。1次の波動演算子の係数が、

$$\chi_{ai}^{(1)} = \frac{v_{ai}}{\epsilon_i - \epsilon_a}$$

であることを使って、上の図のダイアグラムを数式で書くと、

$$\sum_{a < b, i < j} \left\{ \frac{v_{ai} v_{bj}}{(\epsilon_i - \epsilon_a)(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b)} + \frac{v_{bj} v_{ai}}{(\epsilon_j - \epsilon_b)(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b)} \right\} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i \quad (4.1)$$

となる。これは直ちに、

$$\frac{1}{2} \sum_{ai} \frac{v_{ai}}{(\epsilon_i - \epsilon_a)} a_a^\dagger a_i \sum_{bj} \frac{v_{bj}}{(\epsilon_j - \epsilon_b)} a_b^\dagger a_j = \frac{1}{2} \sum_{ai} \chi_{ai}^{(1)} a_a^\dagger a_i \sum_{bj} \chi_{bj}^{(1)} a_b^\dagger a_j \quad (4.2)$$

と因数分解できる。ダイアグラムで表すなら、

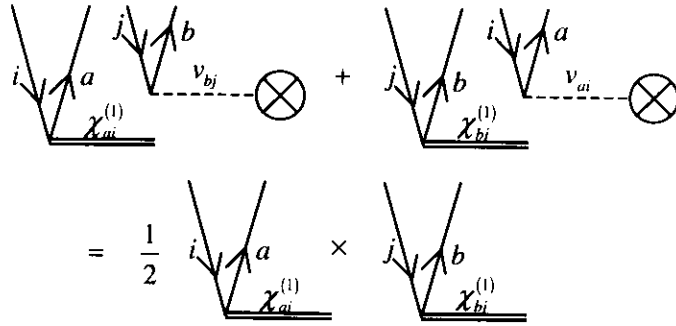


図 4-2. disconnected ダイアグラムの因数分解

ということになる。同様の計算を他の disconnected ダイアグラムについて行くと、2 次の波動演算子について、

$$\chi^{(2)} = \chi_c^{(2)} + \frac{1}{2} \{ \chi_c^{(1)} \}^2 \quad (4.3)$$

となることがわかる。ここで、添字 C は connected を表している。さらに、 $\chi^{(3)}$ に対する寄与を調べると、

$$\chi^{(3)} = \chi_c^{(3)} + \chi_c^{(1)} \chi_c^{(2)} + \frac{1}{6} \{ \chi_c^{(1)} \}^3 \quad (4.4)$$

となる。この分析を続けて行くと、波動演算子は

$$\Omega = \exp(\chi_c^{(1)} + \chi_c^{(2)} + \dots) \quad (4.5)$$

と表せる [1,32]。ここから、

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots$$

$$T_1 = \sum_{ai} t_{ai} a_a^\dagger a_i, \quad T_2 = \frac{1}{2} \sum_{abij} t_{abij} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i, \quad T_3 = \frac{1}{6} \sum_{abcijk} t_{abcijk} a_a^\dagger a_b^\dagger a_c^\dagger a_k a_j a_i, \dots \quad (4.6)$$

と定義して、波動演算子の形を

$$\Omega = \exp(T) = e^T \quad (4.7)$$

とする仮定することができる。これが Exponential Ansatz[1-3,35-43]である。\$T\$ を cluster 演算子という。波動演算子を指数型の演算子で表せる点が、古典統計力学の cluster 展開とよく似ているので、Exponential Ansatz を用いた理論を Coupled-Cluster 理論と呼ぶ。原子核理論や物性論では cluster 演算子を \$S\$ と書いて、この方法を \$e^S\$ 法と言うこともある。

§ 4.2 Coupled Cluster 方程式

前節で Exponential Ansatz を述べた。ここでは、それを利用した無限次の摂動展開を行うための方程式を導く。連結ダイアグラム定理によれば、厳密な波動演算子は

$$[\Omega, H_0]P = (QV\Omega)_L P \quad (4.8)$$

をみたしている。ここに式(4.7)を代入すると、

$$\left[\left(1 + T + \frac{1}{2}T^2 + \dots \right), H_0 \right] P = \left(QV \left(1 + T + \frac{1}{2}T^2 + \dots \right) \right)_L P \quad (4.9)$$

になる。我々が求めたいのは、connected ダイアグラムに対応する cluster 演算子 \$T\$ であるから、両辺を connected ダイアグラムについてまとめて、

$$[T, H_0]P = \left(QV \left(1 + T + \frac{1}{2}T^2 + \dots \right) \right)_C P = (QVe^T)_C P \quad (4.10)$$

とする。これが、一般的な Coupled-Cluster 方程式である[1-3,35-43]。Coupled-Cluster 理論の利点は、cluster 演算子の励起電子数を打ち切っても、指数型演算子を仮定したことによって、任意電子数の電子励起演算子を disconnected ダイアグラムから取り込むことができる場所である。現在もっとも広く用いられている近似は、cluster 演算子を 2 電子励起までで打ち切った CCSD (Coupled Cluster Singles and Doubles) [35-42]である。これ

は、

$$T \approx T_1 + T_2 = \sum_{ai} t_{ai} a_a^\dagger a_i + \frac{1}{2} \sum_{abij} t_{abij} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i \quad (4.11)$$

と近似する方法である。まず、 t_{ai} を決定する方程式を導こう。2 電子相互作用と縮約して、1 電子励起演算子を与えるものだけ残すと、式(4.10)により

$$[T_1, H_0]P = \left(Q_1 V \left(1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2} T_1^2 + T_1 T_2 + \frac{1}{6} T_1^3 \right) \right)_C P \quad (4.12)$$

を得る。ここで Q_m は m 電子励起のみを射影する演算子とする。同じようにして、 t_{abij} を決定する方程式は

$$[T_2, H_0]P = \left(Q_2 V \left(1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2} T_1^2 + T_1 T_2 + \frac{1}{2} T_2^2 + \frac{1}{6} T_1^3 + \frac{1}{2} T_1^2 T_2 + \frac{1}{24} T_1^4 \right) \right)_C P \quad (4.13)$$

となる。後はこれを展開するだけだが、その計算は無限次の摂動よりもさらに面倒で、結果も複雑になる。多くの文献に、この方程式が記載されている[35,36,39-41]。ここでは、Koch らによって提案された巧妙な方法で、CCSD 方程式を導こう[3,42]。そのためにまず、 e^T を波動演算子とした場合の、時間に依存しない Schrödinger 方程式

$$He^T |\Psi_0\rangle = (E_0 + \Delta E) e^T |\Psi_0\rangle \quad (4.14)$$

を考える。これは左から e^T を掛けることによって、

$$\hat{H} e^{T_2} |\Psi_0\rangle = (E_0 + \Delta E) e^{T_2} |\Psi_0\rangle, \quad \hat{H} = e^{-T_1} H e^{T_1} \quad (4.15)$$

と書き換えられる。ここで

$$\hat{V} = \hat{H} - H_0 \quad (4.16)$$

として、式(4.15)を変形すると、

$$\left((H_0 - E_0) + \hat{V} \right) e^{T_2} |\Psi_0\rangle = \Delta E e^{T_2} |\Psi_0\rangle \quad (4.17)$$

になる。よって

$$\langle \Psi_0 | (H_0 - E_0) + \hat{V} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{V} e^{T_2} | \Psi_0 \rangle = \Delta E \quad (4.18)$$

となる。式(4.15)と(4.18)を見ると、これらは相似変換された Hamiltonian、 \hat{H} について相関エネルギーおよび基底状態ベクトルを、波動演算子 e^{T_2} を仮定して求めようとする問題になっている。こうして、1 電子励起部分の効果が陰にとりこまれ、CCSD 方程式は形式的に単純化される。つまり式(4.12)と(4.13)は

$$[T_1, H_0]P = \left(Q_1 \hat{V} (1 + T_2) \right)_c P \quad (4.19)$$

$$[T_2, H_0]P = \left(Q_2 \hat{V} \left(1 + T_2 + \frac{1}{2} T_2^2 \right) \right)_c P \quad (4.20)$$

となる。これらを行列要素で展開するために、まず、生成消滅演算子がどのように変換されるか調べる。

$$\hat{a}_p^\dagger = e^{-T_1} a_p^\dagger e^{T_1} = a_p^\dagger - \sum_{ai} t_{ai} a_a^\dagger \delta_{pi} = \sum_r x_{rp} a_r^\dagger, \quad x_{rp} = \delta_{rp} - t_{rp} \quad (4.21)$$

$$\hat{a}_q = e^{-T_1} a_q e^{T_1} = a_q + \sum_{ai} t_{ai} a_i \delta_{qa} = \sum_r y_{rq} a_r, \quad y_{rp} = \delta_{rp} + t_{rp} \quad (4.22)$$

である。ただし、 t_{rp} は下のような行列の成分を表している。

$$(t_{rp}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ t_{ai} & 0 \end{pmatrix} \quad (4.23)$$

変換された生成消滅演算子によって \hat{H} は、

$$\hat{H} = \sum_{pq} h_{pq} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq | r_{12}^{-1} | rs \rangle \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_s \hat{a}_r \quad (4.24)$$

と書ける。これに式(4.21)と(4.22)を代入すれば、元の生成消滅演算子によって、 \hat{H} を表せる。それは、

$$\hat{H} = \sum_{pq} \hat{h}_{pq} a_p^\dagger a_q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq | \hat{r}_{12}^{-1} | rs \rangle a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r \quad (4.25)$$

$$\hat{h}_{pq} = \sum_{rs} x_{pr} h_{rs} y_{qs}, \quad \langle pq | \hat{r}_{12}^{-1} | rs \rangle = \sum_{tuvw} x_{pr} x_{qu} y_{rv} y_{sw} \langle pq | r_{12}^{-1} | rs \rangle \quad (4.26)$$

となる。ここで積分変換が必要になるが、式(4.23)の形から、すべての行列要素に対して行う必要はない。この方法によって通常の CCSD 方程式よりも計算量が増えるわけではない。

H_0 と \hat{V} は、

$$H_0 = \sum_p \varepsilon_p a_p^\dagger a_p \quad (4.27)$$

$$\hat{V} = \sum_{pq} (-\hat{u}_{pq}) a_p^\dagger a_q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq | \hat{r}_{12}^{-1} | rs \rangle a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r \quad (4.28)$$

$$\hat{h}_{pq} + \hat{u}_{pq} = \varepsilon_p \delta_{pq} \quad (4.29)$$

$$\hat{v}_{pq} = -\hat{u}_{pq} + \sum_i \langle pi | \hat{r}_{12}^{-1} | qi \rangle_A \quad (4.30)$$

で定義される。以上で準備が整った。式(4.19)と(4.20)は行列要素で表すと、

$$\begin{aligned} (\varepsilon_i - \varepsilon_a) t_{ai} &= \hat{v}_{ai} + \hat{v}_{jb} (t_{abij} - t_{abji}) \\ &+ (\langle aj | \hat{r}_{12}^{-1} | bc \rangle - \langle aj | \hat{r}_{12}^{-1} | cb \rangle) t_{bcij} - (\langle jk | \hat{r}_{12}^{-1} | ib \rangle - \langle jk | \hat{r}_{12}^{-1} | bi \rangle) t_{abjk} \end{aligned} \quad (4.31)$$

$$\begin{aligned} (\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b) z_{abij} &= \langle ab | \hat{r}_{12}^{-1} | ij \rangle + \hat{v}_{ac} t_{cbij} - \hat{v}_{kj} t_{abik} \\ &+ (\langle ak | \hat{r}_{12}^{-1} | ic \rangle - \langle ak | \hat{r}_{12}^{-1} | ci \rangle) t_{bcjk} - \langle ak | \hat{r}_{12}^{-1} | ic \rangle t_{bckj} - \langle ak | \hat{r}_{12}^{-1} | cj \rangle t_{bcki} \\ &+ \frac{1}{2} \langle ab | \hat{r}_{12}^{-1} | cd \rangle t_{cdij} + \frac{1}{2} \langle kl | \hat{r}_{12}^{-1} | ij \rangle t_{abkl} + W_{abij} \end{aligned} \quad (4.32)$$

$$\begin{aligned} W_{abij} &= \frac{1}{2} \langle kl | \hat{r}_{12}^{-1} | cd \rangle \{ t_{abkl} t_{cdij} + t_{acki} t_{dbjl} + t_{adkj} t_{bcli} \} + \\ &- \langle kl | \hat{r}_{12}^{-1} | cd \rangle_A \{ t_{abik} t_{dclj} + t_{acik} t_{dbjl} + t_{acij} t_{bdkl} - t_{acik} t_{dblj} \} \end{aligned} \quad (4.33)$$

$$t_{abij} = z_{abij} + z_{baji} \quad (4.34)$$

になる。相関エネルギーは

$$\Delta E = \sum_{ai} v_{ia} t_{ai} + \frac{1}{2} \sum_{abij} (\langle ij | \hat{r}_{12}^{-1} | ab \rangle - \langle ji | \hat{r}_{12}^{-1} | ab \rangle) (t_{abij} + t_{ai} t_{bj}) \quad (4.35)$$

で与えられる。励起電子数を増やした cluster 演算子を使えば、さらに良い近似になる。現

在、実用的な範囲でもっとも正確な方法は、CCSD 計算をした後で disconnected な 3 電子励起演算子を摂動的に取扱う、CCSD(T)[3,39]という近似法である。

§ 4.3 摂動論、Coupled-Cluster 理論および CI 理論の関係

ここで、代表的な 3 つの電子相関理論である摂動論、Coupled-Cluster 理論および CI 理論の相互関係について簡単にふれる。ただしここで言う、CI 理論とは、考慮する部分空間を打ち切ったものとする。

まず、摂動論と Coupled-Cluster 理論の関係について考える。§ 4.1 の議論から明らかのように、Coupled-Cluster 理論は指数型の波動演算子を仮定した無限次の摂動論と等価である。逆に、第 3 章では、波動演算子の disconnected 部分に関してあまり深く考えなかったが、Coupled-Cluster 理論を既知とすれば指数型の波動演算子を仮定して有限次の摂動論を構成することは可能である。これは、Coupled-Cluster 摂動論 (CCPT) [3]と言われる。また、Coupled-Cluster (CC) 方程式に現われるいくつかのダイアグラムを無視して、無限次の摂動計算を行うこともできる。CC 方程式の cluster 演算子に関する 2 次以上の項を無視する近似を LCC 法 (Linearized CC method) [37,38,41,43]と言うが、これは MBPT(∞) と等価である。

次に、摂動論および CC 理論と、CI 理論の関係について考察する。波動演算子を用いた Schrödinger 方程式、

$$[H_0, \Omega]|\Psi_0\rangle + V\Omega|\Psi_0\rangle = \Delta E\Omega|\Psi_0\rangle \quad (4.36)$$

を考える。これは、Schrödinger 方程式を変形しただけなので、それと等価である。また、ここまでは摂動論とも等価であることに注意する。ここで、波動演算子 Ω に近似を加えることで、CI 方程式が導かれる。例えば、

$$\Omega \approx 1 + \sum_{ai} X_{ai} a_a^\dagger a_i + \frac{1}{2} \sum_{abij} X_{abij} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i = 1 + X_1 + X_2 \quad (4.37)$$

としてみる。この仮定は、第ゼロ近似状態ベクトルに関して、1電子および2電子励起状態までを考慮した部分空間の中で厳密解を近似することに他ならない。これは、CISD (CI Singles and Doubles) と言われている。CISD 方程式[3,6,39,44]は、式(4.36)より

$$[X_1, H_0]P + \Delta E X_1 P = (Q_1 V (1 + X_1 + X_2))P \quad (4.38)$$

$$[X_2, H_0]P + \Delta E X_2 P = (Q_2 V (1 + X_1 + X_2))P \quad (4.39)$$

となる。係数 X_{ai}, X_{abij} がみたすべき方程式は、摂動論に現われたものとよく似ており、

$$\Delta E = \sum_{ai} v_{ia} X_{ai} + \frac{1}{2} \sum_{abij} (\langle ij | r_{12}^{-1} | ab \rangle - \langle ji | r_{12}^{-1} | ab \rangle) X_{abij} \quad (4.40)$$

$$\begin{aligned} (\varepsilon_i - \varepsilon_a + \Delta E) X_{ai} &= v_{ai} + v_{ab} X_{bi} - v_{ji} X_{aj} \\ &+ v_{jb} (X_{abij} - X_{abji}) + (\langle aj | r_{12}^{-1} | ib \rangle - \langle aj | r_{12}^{-1} | bi \rangle) X_{bj} \\ &+ (\langle aj | r_{12}^{-1} | bc \rangle - \langle aj | r_{12}^{-1} | cb \rangle) X_{bcij} - (\langle jk | r_{12}^{-1} | ib \rangle - \langle jk | r_{12}^{-1} | bi \rangle) X_{abjk} \end{aligned} \quad (4.41)$$

$$\begin{aligned} (\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b + \Delta E) Z_{abij} &= \frac{1}{2} \langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle + v_{ai} X_{bj} + v_{ac} X_{cbij} - v_{kj} X_{abik} \\ &+ \langle ab | r_{12}^{-1} | cj \rangle X_{ci} - \langle kb | r_{12}^{-1} | ij \rangle X_{ak} - \langle ak | r_{12}^{-1} | ic \rangle X_{bckj} - \langle ak | r_{12}^{-1} | cj \rangle X_{bcik} \\ &+ (\langle ak | r_{12}^{-1} | ic \rangle - \langle ak | r_{12}^{-1} | ci \rangle) X_{bcjk} + \frac{1}{2} \langle ab | r_{12}^{-1} | cd \rangle X_{cdij} + \frac{1}{2} \langle kl | r_{12}^{-1} | ij \rangle X_{abkl} \end{aligned} \quad (4.42)$$

$$X_{abij} = Z_{abij} + Z_{baji} \quad (4.43)$$

となる。摂動論と異なるのは、エネルギー分母に相関エネルギーが含まれている点である。

変分原理によって、

$$E = E_0 + \Delta E \quad (4.44)$$

は、厳密なエネルギーの上限を与える。しかし、この方程式には連結クラスター定理から考えておかしな点がある。それは、式(4.41)と(4.42)の左辺に **unlinked** ダイアグラムが含まれていることである。右辺がすべて **linked** であることを考えると、この定式化には大きな

欠陥があることがわかる。すなわち CISD は、大きさに対して無矛盾ではない。同様の考察を行えば、これは全電子励起を含まない波動演算子を仮定した、全ての CI 理論に共通であることがわかる。CISD を修正して、大きさに対して無矛盾な近似理論を作ることは可能である。もっとも極端な考え方は、unlinked ダイアグラムを無視することである。これは、SD-MBPT(∞)に一致する。より繊細なやり方は、unlinked ダイアグラムを打ち消すような項を波動演算子に加えることである。CISD 方程式に現われる unlinked ダイアグラムは

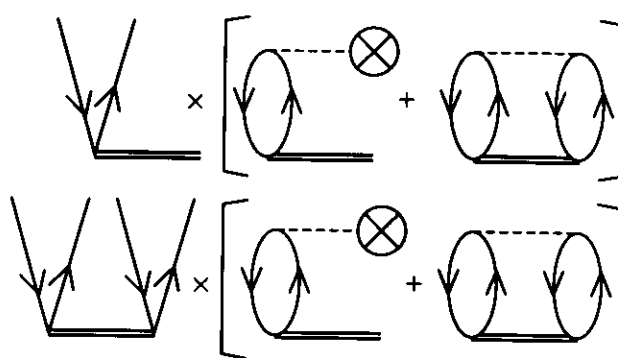


図 4-3. CISD に現われる unlinked ダイアグラム

であるから、まず、

$$\Delta E = \langle \Psi_0 | V (1 + X_1 + X_2) | \Psi_0 \rangle \quad (4.45)$$

と仮定して、右辺にこれを打ち消す disconnected な項を付け加えることにする。すると、

CISD 方程式は、

$$[X_1, H_0]P + \Delta E X_1 P = \left(Q_1 V \left(1 + X_1 + X_2 + \frac{1}{2} X_1^2 + X_1 X_2 \right) \right) P \quad (4.46)$$

$$[X_2, H_0]P + \Delta E X_2 P = \left(Q_2 V \left(1 + X_1 + X_2 + X_1 X_2 + \frac{1}{2} X_2^2 \right) \right) P \quad (4.47)$$

のように修正される。これらの両辺に connected ダイアグラムだけが残ることから、

$$[X_1, H_0]P = \left(Q_1 V \left(1 + X_1 + X_2 + \frac{1}{2} X_1^2 + X_1 X_2 \right) \right)_c P \quad (4.48)$$

$$[X_2, H_0]P = \left(Q_2 V \left(1 + X_1 + X_2 + X_1 X_2 + \frac{1}{2} X_2^2 \right) \right)_C P \quad (4.49)$$

と書く事もできる。このように修正された CISD 理論は、QCISD 理論 (Quadratic CISD) と言われる[45]。CCSD 方程式(4.12)と(4.13)を見てわかるように、これらは、CCSD に含まれる 1 つの 2 次のダイアグラムと 3 次以上の全てのダイアグラムを無視する近似になっている。Hartree-Fock 波動関数を参照関数としたやり方では、

$$\Delta E = \langle \Psi_0 | V (1 + X_2) | \Psi_0 \rangle \quad (4.50)$$

$$[X_1, H_0]P = \left(Q_1 V (1 + X_1 + X_2 + X_1 X_2) \right)_C P \quad (4.51)$$

$$[X_2, H_0]P = \left(Q_2 V \left(1 + X_1 + X_2 + \frac{1}{2} X_2^2 \right) \right)_C P \quad (4.52)$$

のように単純化される。

以上まとめよう。まず、無限次の摂動論は、広義には CC 理論を含んでいる。さらに、CI 理論は、一般に大きさに対して無矛盾でないが、それを回復させる修正が可能である。例えば、unlinked 項を全て無視すれば、それは無限次の摂動論 (MBPT(∞)) に一致する。あるいは、波動演算子に disconnected 部分を加えて unlinked 項と打ち消すようにすれば、それは近似された CC 理論と一致する。これは QCI 理論とも呼ばれるが、今では CC 理論と独立なものと考えられることは少ない。大きさに対して無矛盾であること、任意数の電子励起状態を含んでいることから、CC 理論が最も信頼性の高い方法と言えるが、波動演算子に対する近似を上げてゆくと、いずれの方法も完全 CI に漸近する。これらのことを踏まえると、3 種類の電子相関理論が相互に密接な関係にあることがわかる。

§ 4.4 数値計算

ここでも Ne と H₂O の基底エネルギーに関する数値計算を行って、Coupled-Cluster 理論と他の方法による結果を比較する。LCCSD、CCSD および CCSD(T)の結果を、表 4-1 にまとめた。LCCSD は、SD-MBPT(∞)と等価である。

基底関数	DZ	TZ	QZ	5Z
Ne				
HF	128 488.78	128 531.86	128 543.47	128 546.77
$E^{[2]}$	255.48	330.53	360.63	370.69
LCCSD	258.56	335.54	365.27	374.46
CCSD	257.48	332.81	361.84	370.80
CCSD(T)	259.64	337.68	367.85	377.24
H ₂ O				
HF	76 030.43	76 057.31	76 064.89	76 066.87
$E^{[2]}$	257.74	318.46	341.90	348.89
LCCSD	270.20	331.14	352.55	358.50
CCSD	266.34	325.06	345.74	351.48
CCSD(T)	271.24	333.40	355.27	361.36

表 4-1. Ne および H₂O の相関エネルギー。単位は mE_h である。ほぼ厳密な相関エネルギーは、Ne が $-390.51mE_h$ 、H₂O が $-369.88mE_h$ である [61-65]。

摂動論の計算結果と同様に、近似の各レベルで、基底関数を大きくすれば結果が改善されることがわかる。ここで注目をひくのは、CCSD の近似である LCCSD による結果の方が、CCSD よりも良いエネルギーを与えている点である。これは、エネルギーを摂動展開したとき、ダイアグラム（摂動項）を多くとっても、必ずしもエネルギーが下がるとは限らないという例になっている。LCCSD による相関エネルギーが CCSD よりも（絶対値で）大

きくなることは、よく見られる現象である。それは、CCSDに含まれる cluster 演算子の 2 次以上の項がエネルギーに対して正に寄与するからだと理解される。しかしエネルギー以外の物理量に関して、必ずしも LCCSD が優れているとは言えない。CCSD 方程式を解いたあと、connected な 3 電子励起による補正を加えた CCSD(T)は、LCCSD よりもエネルギーは下がる。次に MBPT(2)、LCCSD、CCSD および CISD を比較してみよう。計算する系は、Ne と Ne₂(Ne 間距離 500 Bohr)で TZ 基底を用いた。ここで確認したいのは、大きさに対する無矛盾性である。Ne 原子間の相互作用は、原子間距離に対して非常に早く減衰するから、Ne₂は事実上相互作用しない二つの孤立 Ne 原子と見なせる。理論が正しければ、CISD を除いて、Ne₂のエネルギーは Ne のエネルギーの 2 倍になっているはずである。これは、表 4-2 にまとめた。

	HF	MBPT(2)	LCCSD	CCSD	CISD
Ne	128 531.86	330.53	335.54	332.81	324.67
Ne ₂	257 063.72	661.06	671.08	665.62	630.80
Ne ₂ /2	128 531.86	330.53	335.54	332.81	315.40

表 4-2. TZ 基底による Ne および Ne₂の基底エネルギー。単位は $\cdot mE_h$ 。

MBPT(2)、LCCSD および CCSD の結果は、Ne₂のエネルギーは正確に Ne のエネルギーの 2 倍になっているが、CISD では Ne₂/2 と Ne₂の差が 9.27mE_hもある。CI 法のこの欠陥は、波動演算子に高次の電子励起を加えれば改善されるが、それでも完全 CI を行わない限り厳密にはなくなる。CI 理論を用いて解離現象を議論するときには、この点に注意する必要がある。

§ 4.5 まとめ

初めに、波動演算子に対する Exponential Ansatz について述べた。これによって、波動

演算子のより精密なとり方が示唆される。次に、cluster 演算子の励起電子数を打ち切ることによって、波動演算子を近似し、これに対する無限次の摂動論を行うための方程式を導いた。これは Coupled-Cluster 方程式と言われる。そこで、2 電子励起まで考慮した CCSD 方程式を行列要素で表した。さらに、摂動論、Coupled Cluster 理論および CI 理論の関係について考察した。CI 理論には、unlinked ダイアグラムが含まれるために、全電子励起まで考慮（つまり完全 CI）しなければ、大きさに対して無矛盾でないことが指摘された。この点を改善するための Quadratic CI 理論は、結局近似された Coupled Cluster 理論と等価であることも述べた。最後に、Ne と H₂O の基底エネルギーに関する数値計算を行い、MBPT(2)、LCCSD、CCSD および CCSD(T)の結果を比較した。さらに CISD が大きさに対して無矛盾でないことを Ne₂ を例にとって示した。

第5章 多電子波動関数のカスプ

これまで、電子相関理論の一般的方法について述べてきた。それらは、基底関数を選んだ後でのモデル Hamiltonian の固有エネルギーおよび、固有関数をいかに正確に計算するかを目的にしたものだった。しかし、かなり大きな 5Z 基底を使い、かつ我々が用いたもっとも信頼できる CCSD(T)によっても、なお厳密に近いと考えられるエネルギーと Ne で約 13mE_h、H₂O で約 8.5 mE_h もの差があった。これでは、全く我々の追求する精度に達していない。この章では、その原因について考察する。そして、我々の用いていた多電子波動関数の 1 電子関数展開という方法論に内在する欠陥が指摘される。

§ 5.1 He 原子、Coulomb ポテンシャルの特異性と波動関数のカスプ

多電子系の一般的な議論は、非常に込み入っているのもっとも簡単な He 原子について考える。He 原子の (電子) Hamiltonian は、

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (5.1)$$

と与えられる。こうして Schrödinger 方程式は

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (5.2)$$

になる。ここで、式(5.2)を

$$\frac{H\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} = E \quad (5.3)$$

と変形してみる。左辺は $\mathbf{r}_1 = 0, \mathbf{r}_2 = 0$ および $r_{12} = 0$ で He 原子核のつくる Coulomb ポテンシャルと電子間の Coulomb ポテンシャルに由来する特異点を含んでいる。他方、波動関数は全空間で連続でなければならないし、右辺は定数である。こうして、左辺の運動エネルギー

ギー成分

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2\right)\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_{\text{kin}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (5.4)$$

は、各 Coulomb ポテンシャルの特異性を打ち消すように、 $\mathbf{r}_1 = 0, \mathbf{r}_2 = 0$ および $\mathbf{r}_{12} = 0$ で発散しなければならない。これは波動関数が、これらの点で無限大の曲率を持つことを意味している。このような尖った点をカuspという。このカuspの形状を、基底状態の波動関数について調べてみよう。He 原子の基底状態は、球対称であるから、考慮しなければならない自由度は、 r_1, r_2 および r_{12} のみになる。つまり、

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi(r_1, r_2, r_{12}) \quad (5.5)$$

となる。式(5.1)の Hamiltonian が

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^2\left(\frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{2}{r_i}\frac{\partial}{\partial r_i} + \frac{4}{r_i}\right) - \left(\frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} + \frac{2}{r_{12}}\frac{\partial}{\partial r_{12}} - \frac{1}{r_{12}}\right) - \left(\frac{\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_{12}}{r_1 r_{12}}\frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}_{12}}{r_2 r_{12}}\frac{\partial}{\partial r_2}\right)\frac{\partial}{\partial r_{12}} \quad (5.6)$$

と書き換えられる[3,14,15]ことを使うと $r_i \rightarrow 0$ の極限で、運動エネルギーと Coulomb ポテンシャルが打ち消す条件は、

$$\left(\frac{\partial\Psi}{\partial r_i}\right)_{r_i=0} = -Z\Psi(r_i=0) \quad (5.7)$$

であることがわかる。同様にして、 $r_{12} \rightarrow 0$ の極限で

$$\left(\frac{\partial\Psi}{\partial r_{12}}\right)_{r_{12}=0} = \frac{1}{2}\Psi(r_{12}=0) \quad (5.8)$$

とならねばならない[3]。式(5.7)、(5.8)はそれぞれ核カusp条件、Correlation カusp条件と言われている。核カusp条件は、基底関数の選び方に関係している。現在、量子化学計算では、主に Gauss 型基底関数を用いられているが、これは核カusp条件を充たさない。しかし、いくつかの Gauss 型基底関数の一次結合で、十分な精度を得られることが知られて

いる。Slater 型基底関数を使えば、核カusp条件はみたされる。問題なのは、Correlation カusp条件の方である。多電子系に対してこれらの条件は

$$\lim_{r_i \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial r_i} \right)_{av} = -Z\Psi(r_i = 0) \quad (5.9)$$

$$\lim_{r_{12} \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial r_{12}} \right)_{av} = \frac{1}{2} \Psi(r_{12} = 0) \quad (5.10)$$

と一般化される[20-22]。ここで、“av”とは角度部分に関して積分していることを示す。次節で、この Correlation カusp条件と 1 電子関数による CI 展開の収束性との関係について考える。

§ 5.2 He 原子の波動関数の CI 展開

ここで、我々が通常用いている 1 電子関数による CI 展開を、He 原子の基底状態の波動関数に適用してみる。基底関数には、次のような Slater 型関数を用いる。

$$\varphi_{nlm}(\mathbf{r}) = r^{n-l} \exp(-\zeta r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad n > l \geq |m| \quad (5.11)$$

簡単のために、主量子数、方位量子数および磁気量子数をまとめて Γ と書くことにする。

He 原子の基底状態はスピン 1 重項なので、一般に

$$\Psi(x_1, x_2) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) \quad (5.12)$$

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\Gamma} C_{\Gamma}^2 \varphi_{\Gamma}(\mathbf{r}_1) \varphi_{\Gamma}(\mathbf{r}_2) + \sum_{\Gamma\Gamma'} C_{\Gamma} C_{\Gamma'} [\varphi_{\Gamma}(\mathbf{r}_1) \varphi_{\Gamma'}(\mathbf{r}_2) + \varphi_{\Gamma}(\mathbf{r}_2) \varphi_{\Gamma'}(\mathbf{r}_1)] \quad (5.13)$$

と展開される。さらに、この波動関数が球対称であるから、

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \exp[-\zeta(r_1 + r_2)] \sum_{\substack{l \geq 0 \\ n_1 \geq n_2 > l}} C_{n_1 n_2 l} (r_1^{n_1-1} r_2^{n_2-1} + r_2^{n_1-1} r_1^{n_2-1}) P_l(\cos \theta_{12}) \quad (5.14)$$

表せる。ここで θ_{12} は、 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ のなす角である。また、

$$r_{12}^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos(\theta_{12}) \quad (5.15)$$

であることから、式(5.14)の波動関数は、一般に

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \exp[-\zeta(r_1 + r_2)] \sum_{ijk} C_{ijk} (r_1^i r_2^j + r_2^j r_1^i) r_{12}^{2k} \quad (5.16)$$

という形で表せる[3]。ここから直ちに、1 電子関数展開の大きな欠点を指摘できる。それは、前節で述べた Correlation カस्प条件をこの波動関数がみたさないということである。実際、式(5.16)の波動関数に関して、

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial r_{12}} \right)_{r_{12}=0} = 0 \quad (5.17)$$

である。Correlation カस्प条件は、基底関数を完全基底にとった極限でみたされるが、現実には、我々は有限個の基底関数を用いなければならない。したがって 1 電子関数展開による CI 法では事実上、正しい固有関数がみたすべき境界条件は常にみたすことはできないのである。Hylleraas は、He 原子の基底状態を計算するのに、

$$\Psi_{\text{Hyl}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \exp[-\zeta(r_1 + r_2)] \sum_{ijk} C_{ijk} (r_1^i r_2^j + r_2^j r_1^i) r_{12}^k \quad (5.18)$$

という形の試行関数を仮定して、非常に精度の良い計算を行った[14]。また、Kutzelnigg は Correlation カस्प条件をみたすように、

$$\Psi_{\text{R12}} = \left(1 + \frac{1}{2} r_{12} \right) \Psi \quad (5.19)$$

という試行関数を仮定した[56]。式(5.18)および(5.19)の波動関数には、電子間距離 r_{12} の奇数次の項が含まれているが、これらは通常の CI 法では扱えないものである。このように電子間距離にあらわに依存する項を含む波動関数を用いた方法を explicitly correlated method という。

ここで、実際に He 原子の基底状態を計算してみる。用いたのは式(5.16)と(5.18)ではなく、より計算しやすい Hylleraas 型 2 電子関数

$$\Psi_{\text{CI}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \exp[-\zeta(r_1 + r_2)] \sum_{ijk} C_{ijk} (r_1 + r_2)^i (r_1 - r_2)^{2j} r_{12}^{2k} \quad (5.20)$$

$$\Psi_{\text{Hyl}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \exp[-\zeta(r_1 + r_2)] \sum_{ijk} C_{ijk} (r_1 + r_2)^i (r_1 - r_2)^{2j} r_{12}^k \quad (5.21)$$

の形にとった[14,15]。ここで最適化されるのは指数 ζ と、展開係数 C_{ijk} である。 (ijk) をどのようにとるかによって、基底エネルギーの値は大きく変化する。精密な計算を行うときには、展開に用いる各項が、なるべく1次独立であるようにしなければならない。しかし、ここでは大雑把に (ijk) を適当に決めて、 (000) から (ijk) までの全ての組み合わせについて、上の2電子関数をとった。表5-1に計算結果をまとめた。

(ijk)	(101)	(112)	(212)	(214)
項数	4	12	18	30
式(5.20)	-2.8822	-2.8961	-2.8965	-2.8986
式(5.21)	-2.8912	-2.9029	-2.9033	-2.9035

表5-1. He原子の基底エネルギー。単位は E_h である。ほぼ厳密な基底エネルギーは、 $-2.9037E_h$ である[15]。

この表からも明らかなように、基底エネルギーの電子間距離 r_{12} の奇数次を含んだ関数による展開の収束は、偶数次の項しか含まない場合に比べてずっと早い。こうして、1電子関数によるCI展開の収束が遅い理由を、それによって構成された波動関数が、Correlationカusp条件をみたさないことに関係づけることができた。

§5.3 まとめ

この章では、He原子を例にとって、1電子関数によるCI展開によるエネルギーの収束が遅い原因について考察した。そこでまず、厳密な多電子波動関数がみたすべき(境界)

条件である、核カスプおよび **Correlation** カスプ条件について述べた。次に、1 電子関数による CI 展開を基底状態について行い、有限個の基底関数を用いる限り、**Correlation** カスプ条件をみたす波動関数を作れないことが指摘された。さらに、Hylleraas の方法による計算から、電子間距離 r_{12} に比例する項がエネルギーの収束に深く関係していることがわかった。こうして、精密なエネルギーを求めるためには、非常に大きな基底関数系をとらねばならないことがわかった。しかし CI 計算は、基底関数の個数を N および電子数を n として、大体 ${}_{2N}C_n$ に比例して配置数が増加するので、すぐに計算不可能な規模になってしまう。そこで、**Correlation** カスプ条件を考慮した電子状態理論が重要になる。

第6章 Transcorrelated 理論

この章では、電子間距離に依存した関数を用いながら、通常が多電子理論と同様に Fock 空間で議論を展開できるような、新しい理論について述べる。序論で述べたとおり、Boys と Handy は、2 電子関数を含む相関因子によって多電子 Hamiltonian を相似変換するという考え方を提案した (Transcorrelated Hamiltonian)。Ten-no はこの Transcorrelated Hamiltonian を彼らとは異なる観点から用い、いくつかの原子分子の基底エネルギーを計算した[27]。ただし、Ten-no の行った計算は、Pseudo 軌道理論によって構成された第ゼロ近似波動関数を参照した 2 次摂動論に基づくものであったのでそれが本当に有効であるかを判断するのは難しい。そこで、この研究では無限次の摂動論 (LCCSD=SD-MBPT(∞)) を Transcorrelated Hamiltonian に適用し、相関因子および基底関数を系統的に変化させて計算を行い、その有効性を検証した[P2,P3]。また、摂動計算の参照関数を構成するために Biorthogonal 軌道を用いた理論を新しく提案した[P1]。ここで議論する内容は、次の発表論文[P1-P3]に深く関係している。

[P1] “Biorthogonal approach for explicitly correlated calculations using the transcorrelated Hamiltonian”, O. Hino, Y. Tanimura, and S. Ten-no, *J. Chem. Phys.* **115**, 7865 (2001)

[P2] “New transcorrelated method improving the feasibility of explicitly correlated calculations”, S. Ten-no, O. Hino, in S. Pal (Ed.) “Recent Advances in Coupled Cluster Theory”, *International Journal of Molecular Sciences*, in press (2002)

[P3] “Application of the transcorrelated Hamiltonian to the linearized coupled cluster singles and doubles model”, O. Hino, Y. Tanimura, and S. Ten-no, *Chem. Phys. Lett.* **353**, 317 (2002)

§ 6.1 explicitly correlated method の概観

第 5 章で述べたように、Correlation カスプの存在によって、多電子波動関数の 1 電子関数を用いた展開の収束は非常に遅い。それに伴って、エネルギーの収束性も遅くなっている。一方、基底関数を大きくした精度の高い完全 CI 法は、配置が膨大になるため非常に小さな系にしか適用できない。摂動論や Coupled-Cluster 理論に関しては、完全 CI に比べて計算規模は、はるかに小さいが、それでも基底関数の数が増えればやはり計算不可能になる。これは 1 電子関数展開に基礎をおく、現在の非経験的量子化学理論の最大の難点とも言える。これと対照的に、Hylleraas[14]や James と Coolidge[15]らによって古くから、波動関数を展開するのに電子間距離 r_{12} に依存する関数を用いると、ごく少数の項で非常に正確な計算が可能であることが知られていた。その理由は、多電子 Hamiltonian に電子間 Coulomb ポテンシャルが含まれていることから、当然のこととみなされた。やがて、加藤敏男[20]が多電子(多粒子)波動関数の、ポテンシャルの特異点近傍でみたすべき境界条件、すなわちカスプ条件を数学的に定式化して、1 電子関数展開の欠点が明確になった。この問題意識から、電子間距離 r_{12} に依存する関数 (explicitly correlated function) を用いた様々な理論が提案された[17-19]。現在でも、この流れを汲む研究は行われている。積分の容易さから、explicitly correlated function に Gauss 型関数をとるのが主流になっている[46-50]。しかし Gauss 型 2 電子関数関数を explicitly correlated function として用いたとしても、Ritz の変分法に基づいた方法は、膨大な多電子積分の計算を必要とする。そのため、適用可能な系は限られてしまう。この難点を克服しようとするのが、対相関理論を explicitly correlated function を用いて改良する試みである。序論でもふれたが、現在、Gaussian-Type Geminal (GTG) 理論[51-55]と R12 理論[57-62]のふたつが主なものである。前者においては、Gauss 型の explicitly correlated function によって波動演算子が展開される。これによ

って、非常に多くの非占有軌道を用いたのと同様な、摂動論や Coupled-Cluster 理論にもとづく計算が可能になる。後者は、対関数に対して r_{12} に比例する項を補正するという考え方に基づいている。やはり、これによって完全基底の効果が取り入れられる。これらの理論は、非常に精密な計算を可能にするが、欠点もある。前者は、4 電子積分まで必要なことがある。これは、電子数と基底関数の増加とともに大きな負担になる。後者は、 r_{12} に関する積分を必要とするが、その個数は系の大きさとともに Coulomb ポテンシャルに関する 2 電子積分よりも早く増加してしまう。これも、計算には大きな負担になる。以下では、Transcorrelated Hamiltonian の定義、相関因子のきめ方、Transcorrelated Hamiltonian の固有値の近似計算理論およびその結果等を詳しく述べる。

§ 6.2 Transcorrelated Hamiltonian、Coulomb ポテンシャルの特異性の除去

多電子波動関数の Correlation カスプは、Coulomb ポテンシャルの $r_{12} = 0$ 近傍における特異性に由来していることは、既に述べたとおりである。したがって、Coulomb ポテンシャルの特異性を何らかの方法で除去、もしくは緩和することができれば、多電子波動関数の 1 電子関数展開の収束性は改善されるのであろう。このような目的から、我々は次のような相似変換された Hamiltonian を考える。

$$\tilde{H} = e^{-F} H e^F \quad (6.1)$$

これは、Transcorrelated Hamiltonian と言われている [24-28,P1-P3]。ここで、指数 F は電子間距離に依存する関数で、

$$F = \sum_{i < j} f(r_{ij}) \quad (6.2)$$

とする。式(6.1)を F のべき級数で表すと

$$\tilde{H} = e^{-F} H e^F = H + [H, F] + \frac{1}{2} [[H, F], F] + \dots \quad (6.3)$$

となるが、これは以下のようにして第2項の交換子で打ち切られることがわかる。まず第1項に関して、

$$[H, F] = \left[\sum_k -\frac{1}{2} \nabla_k^2, \sum_{i < j} f(r_{ij}) \right] = \sum_k \sum_{i < j} -\frac{1}{2} (\nabla_k^2 f(r_{ij}) + 2 \nabla_k f(r_{ij}) \cdot \nabla_k) \quad (6.4)$$

となる。 $k \neq i, j$ で消える項を考えると式(6.4)は

$$\begin{aligned} [H, F] &= \sum_{i < j} -\frac{1}{2} (\nabla_i^2 f(r_{ij}) + 2 \nabla_i f(r_{ij}) \cdot \nabla_i + \nabla_j^2 f(r_{ij}) + 2 \nabla_j f(r_{ij}) \cdot \nabla_j) \\ &= -\sum_{i < j} \left\{ \nabla_i^2 f(r_{ij}) + (\nabla_i f(r_{ij}) \cdot \nabla_i + \nabla_j f(r_{ij}) \cdot \nabla_j) \right\} \end{aligned} \quad (6.5)$$

となる。次に第2項を計算する。それは、式(6.5)から

$$\begin{aligned} [[H, F], F] &= -\sum_{i < j} \sum_{k < l} \left[\nabla_i f(r_{ij}) \cdot \nabla_i + \nabla_j f(r_{ij}) \cdot \nabla_j, \sigma(r_{kl}) \right] \\ &= -\sum_{i < j} \sum_{k < l} (\nabla_i f(r_{ij}) \cdot \nabla_i \sigma(r_{kl}) + \nabla_j f(r_{ij}) \cdot \nabla_j \sigma(r_{kl})) \end{aligned} \quad (6.6)$$

となる。ここで、

$$\left[\nabla_i f(r_{ij}) \cdot \nabla_i, f(r_{kl}) \right] = \nabla_i f(r_{ij}) \cdot \nabla_i f(r_{kl}) \quad (6.7)$$

という恒等式を用いた。やはり、 $k \neq i, j$ で式(6.7)は消えるから、結局第2項は、

$$[[H, S], S] =$$

$$-\sum_{i < j} (\nabla_i f(r_{ij}) \cdot \nabla_i f(r_{ij}) + \nabla_j f(r_{ij}) \cdot \nabla_j f(r_{ij})) \quad (6.8)$$

$$\begin{aligned} & -\sum_{i < j < k} (\nabla_i f(r_{ij}) \cdot \nabla_i f(r_{ik}) + \nabla_j f(r_{jk}) \cdot \nabla_j f(r_{ji}) + \nabla_k f(r_{ki}) \cdot \nabla_k f(r_{kj}) \\ & + \nabla_i f(r_{ik}) \cdot \nabla_i f(r_{ij}) + \nabla_j f(r_{ji}) \cdot \nabla_j f(r_{jk}) + \nabla_k f(r_{kj}) \cdot \nabla_k f(r_{ki})) \end{aligned} \quad (6.9)$$

になる。式(6.9)は、 i, j, k の添字を入れ換える置換演算子 $P(ijk)$ を使って、

$$-\sum_{i < j < k} \sum_P P(ijk) (\nabla_i f(r_{ij}) \cdot \nabla_i f(r_{ik})) \quad (6.10)$$

のように表すこともできる。このように $[[H, S], S]$ は微分を含まない演算子になるので、3

階の交換子 $[[[H,S],S],S]$ は消える。以上をまとめると、

$$\tilde{H} = H + [H, F] + \frac{1}{2} [[H, F], F] = H + K + L \quad (6.11)$$

$$K = \sum_{i < j} K_{ij}, K_{ij} = \nabla_i^2 f(r_{ij}) + \nabla_i f(r_{ij}) \cdot (\nabla_i - \nabla_j) + \nabla_j f(r_{ij}) \cdot \nabla_i f(r_{ij}) \quad (6.12)$$

$$L = \sum_{i < j < k} L_{ijk}, L_{ijk} = -\frac{1}{2} \sum_P P(ijk) (\nabla_i f(r_{ij}) \cdot \nabla_i f(r_{ik})) \quad (6.13)$$

となる[27,P1-P3]。この Transcorrelated Hamiltonian は、もはやエルミートではなく、しかも元々の Hamiltonian に比べると複雑になっている。しかし、 f をうまくとることにより、相似変換によって新たに生じた項と Coulomb ポテンシャルを打ち消すことができる[26,27,P1,P2]。例えば、

$$\nabla_i^2 f(r_{ij}) + \nabla_i f(r_{ij}) \cdot \nabla_i f(r_{ij}) = r_{ij}^{-1} \quad (6.14)$$

となるような関数 f を見出せれば、Coulomb ポテンシャルを Hamiltonian から取り除くことができる。しかし、このようなとり方はあまり好ましくない。何故なら、残りの相互作用によって、Transcorrelated Hamiltonian は、元々の Hamiltonian とは全く異なる性質を持つものに変質してしまうからである。そのような演算子の固有値や固有関数を求めるためには、基底関数の決定等の基礎作業から行わなければならない、実用的とは言い難い。この点から、考え得る最良の選択は、Transcorrelated Hamiltonian が元々の Hamiltonian の性質を大部分保存しつつ、しかも Correlation カスプの原因になっている Coulomb ポテンシャルの特異性が除去もしくは緩和されるように関数 f を決めることであろう。そこで我々は、遠方ですみやかに消える重み関数 $w(r_{ij})$ を掛けた形で

$$\nabla_i^2 f(r_{ij}) + \nabla_i f(r_{ij}) \cdot \nabla_i f(r_{ij}) = r_{ij}^{-1} w(r_{ij}) \quad (6.15)$$

となるように f を選ぶことにする[27,P1,P2]。実際の計算にも便利なことから、重み関数にはガウス型関数を用いた。

$$w(r_{ij}) = \exp(-\zeta_w r_{ij}^2) \quad (6.16)$$

このような重み関数に関して、式(6.15)を厳密にみたとす f は解析的に求められるかもしれないが、我々はこれをいくつかのガウス型関数の 1 次結合で代用する。

$$f(r_{ij}) = -\sum_G^{N_G} c_G \exp(-\zeta_G r_{ij}^2) \quad (6.17)$$

この形も、計算に適しているためである。式(6.17)の指数と係数は、式(6.15)を近似的にみたすように最小 2 乗法で決定した。このように局在化した f を用いることの利点は、Coulomb ポテンシャルの特異性の相殺や、Hamiltonian の性質の保存だけではなく、新たに必要な分子積分の個数が系の大きさに比例する点である。これは GTG 理論や R12 理論にはない性質である。非経験的量子化学計算において、分子積分の個数を少なくすることは非常に重要である。

§ 6.3 Transcorrelated Hamiltonian に対する理論的扱い

前節で得られた Transcorrelated Hamiltonian の固有値と固有関数を求める方法について考えよう。Transcorrelated Hamiltonian を用いることの有用な特徴のひとつは、第 2 量子化の方法が適用できる事である。我々の考えた相関因子 e^F は、電子座標の交換に対して対称であるから、Schrödinger 方程式を

$$He^F|\Phi\rangle = Ee^F|\Phi\rangle \quad (6.18)$$

と書ける。ここから直ちに、反対称部分 $|\Phi\rangle$ に関して

$$e^{-F}He^F|\Phi\rangle = \tilde{H}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \quad (6.19)$$

となり、この相似変換された Schrödinger 方程式を解くことができれば、 $e^F|\Phi\rangle$ は厳密な固有関数となる。方程式(6.19)を解く時に、第 2 量子化の方法を使うことができる。すなわ

ち、Transcorrelated Hamiltonian \tilde{H} を第 2 量子化した形式

$$\begin{aligned} \tilde{H} = & \sum_{pq} h_{pq} a_p^\dagger a_q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq | r_{12}^{-1} + K_{12} | rs \rangle a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r \\ & + \frac{1}{6} \sum_{pqrs} \langle pqr | L_{123} | stu \rangle a_p^\dagger a_q^\dagger a_r^\dagger a_u a_t a_s \end{aligned} \quad (6.20)$$

で表し、その固有値と固有関数を通常の量子力学の方法で求めるのである。ここで、

$$\langle pq | K_{12} | rs \rangle = \iint d1 d2 \phi_p^*(1) \phi_p^*(2) K_{12} \phi_r(1) \phi_s(2) \quad (6.21)$$

$$\langle pqr | L_{123} | stu \rangle = \iiint d1 d2 d3 \phi_p^*(1) \phi_q^*(2) \phi_r^*(3) L_{123} \phi_s(1) \phi_t(2) \phi_u(3) \quad (6.22)$$

である。 \tilde{H} の固有状態を求めるために、摂動法を用いることにする。そのために、参照状態を決めなければならないが、我々は 2 種類の方法、Pseudo 軌道理論、Biorthogonal 軌道理論でこれを構成した[27,P1-P3]。

§ 6.3.1 Pseudo 軌道理論とそれを用いた LCCSD 方程式の定式化

ここで使うのは、元の Hamiltonian から導かれた Hartree-Fock 軌道である。 \tilde{H} を正規積で表すと、

$$\tilde{H} = \tilde{H}_0 + \tilde{H}_1 + \tilde{H}_2 + \tilde{H}_3 \quad (6.23)$$

$$\tilde{H}_0 = \sum_i h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij | r_{12}^{-1} + K_{12} | ij \rangle_A + \frac{1}{6} \sum_{ijk} \langle ijk | L_{123} | ijk \rangle_A \quad (6.24)$$

$$\tilde{H}_1 = \sum_{pq} \tilde{f}_{pq} N [a_p^\dagger a_q] \quad (6.25)$$

$$\tilde{H}_2 = \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \tilde{g}_{pqrs} N [a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r] \quad (6.26)$$

$$\tilde{H}_3 = \frac{1}{6} \sum_{pqrst} \tilde{h}_{pqrst} N [a_p^\dagger a_q^\dagger a_r^\dagger a_u a_t a_s] \quad (6.27)$$

となる。ここで、式(6.25)、(6.26)および(6.27)に現われる行列要素を

$$\begin{aligned}
& \langle pqr | L_{123} | stu \rangle_A \\
&= \langle pqr | L_{123} | stu \rangle + \langle pqr | L_{123} | tus \rangle + \langle pqr | L_{123} | ust \rangle \\
& - \langle pqr | L_{123} | tsu \rangle - \langle pqr | L_{123} | uts \rangle - \langle pqr | L_{123} | sut \rangle
\end{aligned} \tag{6.28}$$

$$\tilde{f}_{pq} = h_{pq} + \sum_i \langle pi | r_{12}^{-1} + K_{12} | qi \rangle_A + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle pij | L_{123} | qij \rangle_A \tag{6.29}$$

$$\begin{aligned}
\tilde{g}_{pqrs} &= \langle pq | r_{12}^{-1} + K_{12} | rs \rangle + \\
& \sum_i [\langle pqi | L_{123} | rsi \rangle - \langle pqi | L_{123} | ris \rangle - \langle pqi | L_{123} | isr \rangle]
\end{aligned} \tag{6.30}$$

$$\tilde{h}_{pqrstu} = \langle pqr | L_{123} | stu \rangle \tag{6.31}$$

と定義した。特に、 \tilde{f}_{pq} は一般化された Fock 行列である。我々は今、Hartree-Fock 軌道を使っているから、1 電子相互作用で摂動にもっとも大きく寄与する $\tilde{f}_{ia}, \tilde{f}_{ai}$ という項が残っている。この部分が大きすぎると、摂動級数の振る舞いが悪化するので、それを小さくするために、

$$\exp(\bar{T}_1) = \exp\left(\sum_{ai} \bar{t}_{ai} a_a^\dagger a_i\right) \tag{6.32}$$

という演算子を導入する。これは軌道を変換するための演算子で、

$$\langle \Psi_0 | a_i^\dagger a_a \tilde{H} \exp(\bar{T}_1) | \Psi_0 \rangle_C = 0 \tag{6.33}$$

となるように決める。式(6.33)を Pseudo 軌道方程式と言う。これを解くと、

$$\hat{H} = \exp(-\bar{T}_1) \tilde{H} \exp(\bar{T}_1) \tag{6.34}$$

と変換したとき、

$$\langle \Psi_0 | a_i^\dagger a_a \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \hat{f}_{ai} = 0 \tag{6.35}$$

$$\hat{f}_{pq} = \sum_{rs} x_{pr} \tilde{f}_{rs} y_{qs} \tag{6.36}$$

が成り立つ。同様の変換は、CCSD 方程式を導いた時にも行った。式(6.35)は、Brillouin の定理を半分だけみたすような形になっている。こうして、Transcorrelated Hamiltonian

に現われる項による軌道緩和を考慮することができる。次に、摂動展開するために、無摂動および、摂動 Hamiltonian を

$$H_0 = \sum_p \epsilon_p a_p^\dagger a_p \quad (6.37)$$

$$\hat{V} = \hat{H} - H_0 \quad (6.38)$$

と定める。ここで、 ϵ_p は Hartree-Fock 軌道エネルギーである。摂動は無限次まで取ることにして、波動演算子は 2 電子励起まで考える。

$$T = T_1 + T_2 = \sum_{ai} t_{ai} a_a^\dagger a_i + \frac{1}{2} \sum_{abij} t_{abij} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i \quad (6.39)$$

これより、解くべき方程式は

$$[T_1, H_0]P = (Q_1 V (1 + T_1 + T_2))_C P \quad (6.40)$$

$$[T_2, H_0]P = (Q_2 V (1 + T_1 + T_2))_C P \quad (6.41)$$

となる。第 4 章でも述べたように、これは CCSD 方程式の cluster 演算子の非線形項を無視した近似になっているので LCCSD とも言う。SD-MBPT(∞)よりも、この言い方を使うことが多いので、以後それに倣うこととする。式(6.40)および(6.41)を行列要素で表すと以下のようになる。

$$\begin{aligned} (\epsilon_i - \epsilon_a) t_{ai} &= \hat{v}_{ai} + \hat{v}_{ab} t_{bi} - \hat{v}_{ji} t_{aj} + \hat{v}_{jb} (t_{abij} - t_{abji}) + \\ &(\hat{g}_{ajib} - \hat{g}_{ajbi}) t_{hj} + (\hat{g}_{ajbc} - \hat{g}_{ajcb}) t_{bcij} - (\hat{g}_{jkib} - \hat{g}_{jkbi}) t_{abjk} + S_{ai} \end{aligned} \quad (6.42)$$

$$S_{ia} = \left\{ \frac{1}{2} (\hat{h}_{abcijk} - \hat{h}_{abcjik}) - (\hat{h}_{ajkbit} - \hat{h}_{ajktib}) \right\} t_{bcjk} \quad (6.43)$$

$$\begin{aligned} (\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b) z_{abij} &= \frac{1}{2} \hat{g}_{abij} + \hat{v}_{ac} t_{cbij} - \hat{v}_{kj} t_{abik} \\ &+ \hat{g}_{abcj} t_{ci} - \hat{g}_{kbij} t_{ak} - \hat{g}_{akic} t_{bckj} - \hat{g}_{ackj} t_{bcki} + (\hat{g}_{akic} - \hat{g}_{acki}) t_{bcjk} + \\ &\frac{1}{2} \hat{g}_{abcd} t_{cdij} + \frac{1}{2} \hat{g}_{klij} t_{abkl} + S_{abij} \end{aligned} \quad (6.44)$$

$$S_{abij} = \frac{1}{2} \left(\hat{h}_{abkijc} - \hat{h}_{abkcji} - \hat{h}_{abkicj} \right) t_{ck} \quad (6.45)$$

$$+ \left(\hat{h}_{klbijc} + \hat{h}_{klbcij} - \hat{h}_{klbicj} \right) t_{ackl} + \left(\hat{h}_{abkcdj} + \hat{h}_{abkdjc} - \hat{h}_{abkcjd} \right) t_{cdik} \quad (6.46)$$

$$t_{abij} = z_{abij} + z_{baji} \quad (6.46)$$

ここで、各方程式に現われる行列要素は、

$$\hat{v}_{pq} = \hat{f}_{pq} - \varepsilon_p \delta_{pq} \quad (6.47)$$

$$\hat{g}_{pqrs} = \sum_{tuvw} x_{pt} x_{qu} \tilde{g}_{tuvw} y_{rv} y_{sw} \quad (6.48)$$

$$\hat{h}_{pqrst} = \sum_{ovwxyz} x_{po} x_{qv} x_{rw} \tilde{h}_{ovwxyz} y_{sx} y_{ty} y_{uz} \quad (6.49)$$

と定義される。 S_{ai} , S_{abij} は Transcorrelated Hamiltonian で現われる 3 電子相互作用による新しい項である。

§ 6.3.2 Biorthogonal 軌道理論とそれを用いた LCCSD 方程式の定式化

ここでは、一般にはあまり使われない Biorthogonal 軌道[66-76]を用いて理論を展開する。まず、Biorthogonal 軌道というものを定義しよう。これは、双直交する 2 つの 1 電子軌道の組のことを言う。

$$B_L = \{\phi_1, \phi_2, \dots\}, B_R = \{\psi_1, \psi_2, \dots\} \quad (6.50)$$

$$\langle \phi_p | \psi_q \rangle = \delta_{pq} \quad (6.51)$$

普通、我々が 1 電子軌道と言っているものは、自分自身と双直交な Biorthogonal 軌道であるとも言える。これらを使った第 2 量子化を行うために、場の演算子をこれらの 1 電子軌道で展開する。

$$\Psi^\dagger(x) = \sum_p c_p^\dagger \phi_p^*(x) \quad (6.52)$$

$$\Psi(x) = \sum_q d_q \psi_q(x) \quad (6.53)$$

Biorthogonal 軌道のそれぞれに対応した生成消滅演算子は、このように定義される。あるいは、逆に

$$c_p^\dagger = \int \Psi^\dagger(x) \psi_p(x) dx \quad (6.54)$$

$$d_q = \int \Psi(x) \phi_q^*(x) dx \quad (6.55)$$

と定義してもよい。以後、これらを双直交生成消滅演算子とすることにする。場の演算子によって、1 電子および 2 電子演算子

$$U = \sum_i u(x_i) \quad (6.56)$$

$$V = \sum_{i<j} v(x_i, x_j) \quad (6.57)$$

は、次のように表される。

$$U = \int \Psi^\dagger(x) u(x) \Psi(x) dx \quad (6.58)$$

$$V = \frac{1}{2} \int \Psi^\dagger(x_1) \Psi^\dagger(x_2) v(x_1, x_2) \Psi(x_2) \Psi(x_1) dx_1 dx_2 \quad (6.59)$$

これらに式(6.52)と(6.53)を代入すると、

$$U = \sum_{pq} \langle \phi_p | u | \psi_p \rangle c_p^\dagger d_q \quad (6.60)$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle \phi_p \phi_q | v | \psi_r \psi_s \rangle c_p^\dagger c_q^\dagger d_s d_r \quad (6.61)$$

となる。したがって、多電子 Hamiltonian は

$$H = \sum_{pq} \langle \phi_p | h | \psi_p \rangle c_p^\dagger d_q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle \phi_p \phi_q | r_{12}^{-1} | \psi_r \psi_s \rangle c_p^\dagger c_q^\dagger d_s d_r \quad (6.62)$$

と書ける。さらに Transcorrelated Hamiltonian は、

$$\begin{aligned} \tilde{H} = H &+ \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle \phi_p \phi_q | K_{12} | \psi_r \psi_s \rangle c_p^\dagger c_q^\dagger d_s d_r \\ &+ \frac{1}{6} \sum_{pqrs} \langle \phi_p \phi_q \phi_r | L_{123} | \psi_s \psi_t \psi_u \rangle c_p^\dagger c_q^\dagger c_r^\dagger d_u d_t d_s \end{aligned} \quad (6.63)$$

と表せる。場の演算子の反交換関係から、双直交生成消滅演算子は、通常の生成消滅演算子と同様な次の反交換関係をみたす。

$$\{c_p^\dagger, d_q\} = \delta_{pq}, \{d_p, d_q\} = 0, \{c_p^\dagger, c_q^\dagger\} = 0 \quad (6.64)$$

ここで、1組の状態ベクトル、

$$|X\rangle = |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N\rangle, |\Phi\rangle = |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N\rangle \quad (6.65)$$

をとる。これを基準にして、双直交生成消滅演算子に対して粒子-正孔演算子を定義する。これまで同様 i, j, k, l, \dots 、 a, b, c, d, \dots および p, q, r, s, \dots は、占有状態、非占有状態、一般の（双直交）1電子状態を表すことにして、

$$c_a^\dagger = b_a^\dagger, d_a = b_a \quad (6.66)$$

$$c_i^\dagger = b_i, d_i = b_i^\dagger \quad (6.67)$$

とする。これによって、第2章で述べたのと全く同じ性質の粒子-正孔演算子が定義される。そして、正規積、縮約および Wick の定理などが修正なしに使用することができる。そこで、まず軌道を決めるために \tilde{H} を正規積で表す。すると、

$$\tilde{H} = \tilde{H}_0 + \tilde{H}_1 + \tilde{H}_2 + \tilde{H}_3 \quad (6.68)$$

$$\tilde{H}_0 = \sum_i h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij | r_{12}^{-1} + K_{12} | ij \rangle_A + \frac{1}{6} \sum_{ijk} \langle ijk | L_{123} | ijk \rangle_A \quad (6.69)$$

$$\tilde{H}_1 = \sum_{pq} \tilde{f}_{pq} N [c_p^\dagger d_q] \quad (6.70)$$

$$\tilde{H}_2 = \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \tilde{g}_{pqrs} N [c_p^\dagger c_q^\dagger d_s d_r] \quad (6.71)$$

$$\tilde{H}_3 = \frac{1}{6} \sum_{pqrst} \tilde{h}_{pqrst} N [c_p^\dagger c_q^\dagger c_r^\dagger d_u d_t d_s] \quad (6.72)$$

になる。ここで、積分要素は Biorthogonal 軌道を用いて、

$$h_{pq} = \langle \phi_p | h | \psi_p \rangle \quad (6.73)$$

$$\langle pq|r_{12}^{-1} + K_{12}|rs\rangle = \langle \phi_p \phi_q | r_{12}^{-1} + K_{12} | \psi_r \psi_s \rangle \quad (6.74)$$

$$\langle pqr|L_{123}|stu\rangle = \langle \phi_p \phi_q \phi_r | L_{123} | \psi_s \psi_t \psi_u \rangle \quad (6.75)$$

とした。Pseudo 軌道理論のときと同様、式(6.70)、(6.71)および(6.72)に現われる行列要素を次のように略記する。

$$\begin{aligned} & \langle pqr|L_{123}|stu\rangle_A \\ &= \langle pqr|L_{123}|stu\rangle + \langle pqr|L_{123}|tus\rangle + \langle pqr|L_{123}|ust\rangle \\ & \quad - \langle pqr|L_{123}|tsu\rangle - \langle pqr|L_{123}|uts\rangle - \langle pqr|L_{123}|sut\rangle \\ \tilde{f}_{pq} &= h_{pq} + \sum_i \langle pi|r_{12}^{-1} + K_{12}|qi\rangle_A + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle pij|L_{123}|qij\rangle_A \\ \tilde{g}_{pqrs} &= \langle pq|r_{12}^{-1} + K_{12}|rs\rangle + \\ & \quad \sum_i [\langle pqi|L_{123}|rsi\rangle - \langle pqi|L_{123}|ris\rangle - \langle pqi|L_{123}|isr\rangle] \\ \tilde{h}_{pqrst} &= \langle pqr|L_{123}|stu\rangle \end{aligned}$$

Pseudo 軌道理論のときには指摘しなかったが、一般化された Fock 行列 \tilde{f}_{pq} はエルミートではない。したがって、その固有ベクトルも正規直交にとることはできない。これは、正規直交な正準軌道が Transcorrelated Hamiltonian には定義できないことを意味する。しかし、Biorthogonal 軌道を用いれば、 \tilde{f}_{pq} を対角化することができる。

$$\tilde{f}_{pq} = \varepsilon_p \delta_{pq} \quad (6.76)$$

これが、この方法の利点である。このように定めた軌道を使って、LCCSD に進む。無摂動および、摂動 Hamiltonian は、

$$H_0 = \sum_p \varepsilon_p c_p^\dagger d_p \quad (6.77)$$

$$\tilde{V} = \tilde{H} - H_0 \quad (6.78)$$

とする。そして、波動演算子は 2 電子励起までを含めた、

$$T = T_1 + T_2 = \sum_{ai} t_{ai} c_a^\dagger d_i + \frac{1}{2} \sum_{abij} t_{abij} c_a^\dagger c_b^\dagger d_j d_i \quad (6.79)$$

を仮定する。LCCSD 方程式およびその行列要素での表示は、Pseudo 軌道理論のときとほとんど同じなので省略する。(式(6.42)から(6.45)までに含まれる行列要素についてのキャレット “^” を取り除けば良い。) Biorthogonal 軌道理論を用いると、 $\tilde{f}_{ia} = \tilde{f}_{ai} = 0$ となって Brillouin 条件が充たされる。

§ 6.4 数値計算

前節で計算に必要な定式化が完了したので、数値計算に移る。ここでも、第 2 章と同じ基底関数を用いた Ne と H₂O の基底エネルギーを計算し、その結果について議論する。しかし、その前にここで行った計算に関して我々が用いた近似について説明しておく。

§ 6.4.1 3 電子積分に対する近似

我々が LCCSD 計算の際に行った近似とは、3 電子積分の取り扱いに関するものである。まず、3 電子積分を 2 電子積分の積の和で表すことを考える。それは、3 電子積分計算を直接行くと、基底関数の個数の 6 乗に比例した分子積分計算が必要になるからである。これは、計算時間と分子積分を計算機上に格納するスペースの大幅な増加を引き起こすので、回避しなければならない問題である。基本となる考え方は、次のような式で与えられる。

$$\begin{aligned}
& \langle pqr | \nabla_1 f_{12} \cdot \nabla_1 f_{13} | stu \rangle \\
&= \int dx_1 \dots \int dx_3 \phi_p^*(x_1) \phi_q^*(x_2) \phi_r^*(x_3) (\nabla_1 f_{12} \cdot \nabla_1 f_{13}) \phi_s(x_1) \phi_t(x_2) \phi_u(x_3) \\
&= \int dx_1 \dots \int dx_4 \phi_p^*(x_1) \phi_q^*(x_2) \phi_r^*(x_3) \delta(x_1, x_4) (\nabla_1 f_{12} \cdot \nabla_4 f_{43}) \phi_s(x_4) \phi_t(x_2) \phi_u(x_3) \\
&\simeq \sum_w \int dx_1 \dots \int dx_4 \phi_p^*(x_1) \phi_q^*(x_2) \phi_r^*(x_3) \phi_w(x_1) \phi_w^*(x_4) (\nabla_1 f_{12} \cdot \nabla_4 f_{43}) \phi_s(x_4) \phi_t(x_2) \phi_u(x_3) \\
&= \sum_w \langle pq | \nabla_1 f_{12} | wt \rangle \cdot \langle wr | \nabla_4 f_{43} | su \rangle = \sum_w \langle pq | \nabla_1 f_{12} | wt \rangle \cdot \langle wr | \nabla_1 f_{12} | su \rangle
\end{aligned}$$

第 3 式から第 4 式への変形は、もしも完全基底を用いていれば厳密である。我々は、当初この式をそのまま用いて計算を行っていたが、この方法では、 ∇f の各成分についての積分要素が必要な上に、対称性によって消える積分の個数が減ってしまう問題がある。これを改善するために、さらに変形を加えて

$$\begin{aligned}
& -\langle pqr | \nabla_1 f_{12} \cdot \nabla_1 f_{13} | stu \rangle \\
& \simeq \frac{1}{2} \sum_w \left[\langle pr | K_{12}^L | wu \rangle \langle wq | f_{12} | st \rangle - \langle pq | f_{12} | wt \rangle \langle wr | K_{12}^L | su \rangle \right] \tag{6.80}
\end{aligned}$$

とした[P1-P3]。計算には、この式を使った。ここで使われた演算子は、

$$K_{12} = \frac{1}{2} (K_{12}^L + K_{21}^L) + K_{12}^O \tag{6.81}$$

$$K_{12}^L = -\nabla_1^2 f_{12} - 2\nabla_1 f_{12} \cdot \nabla_1 \tag{6.82}$$

$$K_{12}^O = -\nabla_1 f_{12} \cdot \nabla_1 f_{12} \tag{6.83}$$

のように定義される。 K_{12}^O と Coulomb ポテンシャルは、加えてひとつにまとめられる上に、

f_{12} は球対称なので、 $\langle pq | f_{12} | rs \rangle$ について対称性を使って積分を計算することができる。

これによって、新たに計算すべき 2 電子積分の数は、すべてを加えても電子間 Coulomb ポテンシャルに関する 2 電子積分と同程度に抑えることができた。我々が今回計算したのは、Ne と H₂O であるが、より空間的に広がった分子を計算すれば Coulomb ポテンシャルに対するスケーリングはさらに向上するはずである。

次に、Transcorrelated Hamiltonian に対する LCCSD 方程式に現われる、3 電子積分からの寄与 S_{ai} , S_{abij} は全て無視した。その第 1 の理由は、計算にかかる時間が非常に大き

いためである。これらを考慮すると、波動演算子の繰り返し計算毎に 3 電子積分の積分変換を、少なくとも 4 つの非占有軌道の添字をもつ要素に対して行わなければならない、さらに、これと式(6.80)の近似式を組み合わせなければならない。現段階では、有効なアルゴリズムを用いたプログラムがないのでこれを無視することにする。第 2 の理由は、相関因子のとり方によって、3 電子積分の寄与は非常に小さくできるということである。これより、実用上、 S_{ai} , S_{abij} を無視しても結果に重大な影響が生じることはないと考える。次に、

$$\begin{aligned} \tilde{g}_{pqrs} = & \langle pq | r_{12}^{-1} + K_{12} | rs \rangle + \\ & \sum_i [\langle pqi | L_{123} | rsi \rangle - \langle pqi | L_{123} | ris \rangle - \langle pqi | L_{123} | isr \rangle] \end{aligned}$$

の右辺第 2 項は、

$$\sum_i \langle abi | L_{123} | jki \rangle_A$$

の形のものだけを残した[P2,P3]。これは、2 次の摂動まで \tilde{g}_{pqrs} を正しく扱うということになる。他の項を無視したのは、2 番目の近似に関すると同じ理由からである。最後に、参照関数を構成するための軌道最適化のときに、一般化された Fock 行列を近似した。Pseudo 軌道理論では

$$\langle \Psi_0 | a_i^\dagger a_a (H + K) \exp(\bar{T}_1) | \Psi_0 \rangle_C = 0 \quad (6.84)$$

すなわち、

$$\hat{f}_{pq} = h_{pq} + \sum_i \langle pi | \hat{r}_{12}^{-1} + \hat{K}_{12} | qi \rangle_A \quad (6.85)$$

とした。また、Biorthogonal 軌道理論では

$$\tilde{f}_{pq} = h_{pq} + \sum_i \langle pi | r_{12}^{-1} + K_{12} | qi \rangle_A \quad (6.86)$$

とした[P1-P3]。軌道の決定に関するこれらの近似は、参照関数の良否には影響する。我々が 3 電子積分を小さくするように相関因子を決定するかぎり、問題はないと考えられる。ここで述べた 3 電子積分に対する近似が結果にどのように反映されるかについて、後で数

値計算の結果を示す。3 電子積分のより厳密な取り扱いは、今後の課題である。

§ 6.4.2 相関因子の決定

§ 6.1 で概略を述べたが、ここで実際に関数 f をどう決めたのか最初に述べておく。基本となるのは、

$$\begin{aligned}\nabla_i^2 f(r_{ij}) + \nabla_i f(r_{ij}) \cdot \nabla_i f(r_{ij}) &= r_{ij}^{-1} \exp(-\zeta_w r_{ij}^2) \\ f(r_{ij}) &= -\sum_G^{N_G} c_G \exp(-\zeta_G r_{ij}^2)\end{aligned}$$

という式である。この研究では $N_G = 10$ とし、関数 f に含まれるガウス型関数の指数 ζ_G を 904000.0 から 0.12 まで、 $\log(\zeta_G)$ が等間隔になるように固定した。その上で、 $\exp(-\zeta_G r_{ij}^2)$ に掛かる係数を最小 2 乗法により

$$\int dr_{ij} \left[\nabla_i^2 f(r_{ij}) + \nabla_i f(r_{ij}) \cdot \nabla_i f(r_{ij}) - r_{ij}^{-1} \exp(-\zeta_w r_{ij}^2) \right]^2 = \min. \quad (6.87)$$

となるように決めた。いくつかの ζ_w に対する最適化の結果を表 6-1 にまとめておく。

$\zeta_G \setminus \zeta_w$	10.0	20.0	40.0	60.0
904000.00	0.0003166468	0.0003165575	0.0003163271	0.0003162557
155617.61	0.0006039345	0.0006045680	0.0006061924	0.0006067176
26788.54	0.0015234819	0.0015196055	0.0015095479	0.0015065763
4611.47	0.0036085856	0.0036363589	0.0037067300	0.0037316452
793.83	0.0089985720	0.0088613452	0.0084914647	0.0084153203
136.65	0.0202928458	0.0218210040	0.0257625657	0.0279778133
23.52	0.0667095037	0.0678023832	0.0547231742	0.0426997297
4.05	0.1019613768	0.0547818610	0.0238550618	0.0142817413
0.70	0.0327941502	0.0158904173	0.0095369761	0.0070604856
0.12	0.0176587366	0.0094665995	0.0043674957	0.0027268126

表 6-1. 関数 f に含まれるガウス型関数の指数および係数

これらの最適化の精度は、平均して 97.5%であった。指数 ζ_G を最適化する変数にとれば、さらに精度は上がる。しかし、ここでは式(6.87)の精度よりも相関因子を用いることで Coulomb ポテンシャルの特異性を緩和することが目的なので、これ以上相関因子の最適化に関する議論は行わない。最後に、最適化によって決定された関数をグラフに描いてみた。

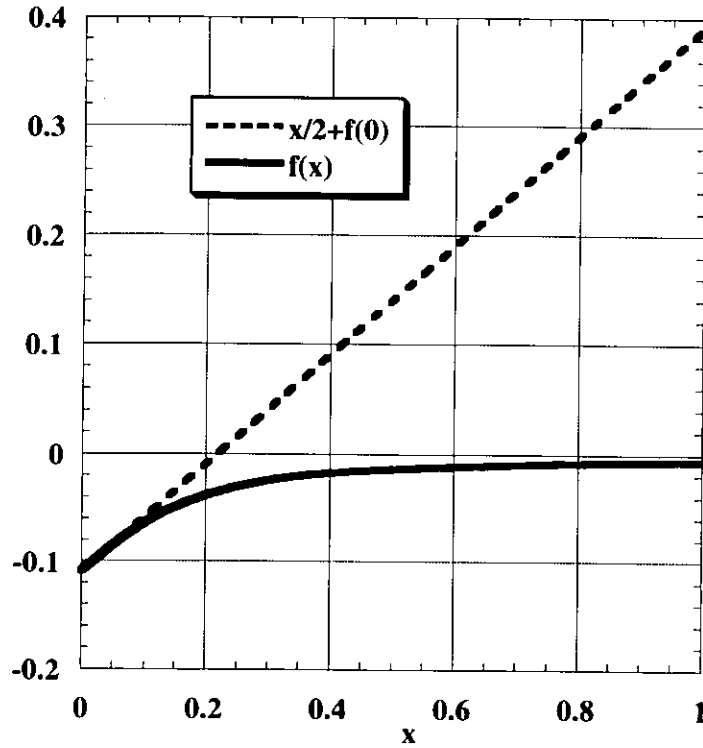


図 6-1 $\zeta_w = 20$ で最適化した関数 f

これにより、 f は原点近傍で傾き $\frac{1}{2}$ に近い値をもつことがわかる。これは、Correlation カ
 スプ条件をみたすためだけであれば、 $f(r_{12}) = \frac{1}{2}r_{12}$ とすればよいことに関係している。さ
 らに、我々の定義した f は原点から遠ざかるとすみやかにゼロに近づいてゆくことがわか
 る。

§ 6.4.3 $\zeta_w = 20.0$ におけるエネルギーの基底関数依存性

最初に、後で行う議論のために n 次の相関エネルギー $E^{[n]}$ を次のように分けて考える。

$$E^{[n]} = \Delta E^{[1]} + E_S^{[n]} + E_D^{[n]} \quad (6.88)$$

$\Delta E^{[1]}$ は、Hartree-Fock エネルギーと Transcorrelated Hamiltonian の軌道を最適化した後の期待値の差、 $E_S^{[n]}, E_D^{[n]}$ はそれぞれ n 次の相関エネルギーの 1 電子および 2 電子励起からの寄与である。Pseudo 軌道理論に関してこれらは、

$$\begin{aligned} \Delta E^{[1]} &= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle - E_{HF}, \quad E_S^{[n]} = \langle \Psi_0 | \hat{v}_{ia} t_{ai}^{[n-1]} | \Psi_0 \rangle, \\ E_D^{[n]} &= \frac{1}{2} \langle \Psi_0 | (\hat{g}_{ijab} - \hat{g}_{jiab}) t_{abij}^{[n-1]} | \Psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (6.89)$$

となり、Biorthogonal 軌道理論に関しては

$$\begin{aligned} \Delta E^{[1]} &= \langle \mathbf{X} | \hat{H} | \Phi \rangle - E_{HF}, \quad E_S^{[n]} = \langle \mathbf{X} | \tilde{v}_{ia} t_{ai}^{[n-1]} | \Phi \rangle, \\ E_D^{[n]} &= \frac{1}{2} \langle \mathbf{X} | (\tilde{g}_{ijab} - \tilde{g}_{jiab}) t_{abij}^{[n-1]} | \Phi \rangle \end{aligned} \quad (6.90)$$

となる。 $t_{ai}^{[m]}, t_{abij}^{[m]}$ は m 次の波動演算子の係数である。本来、Transcorrelated Hamiltonian に現われるエネルギー補正は、3 電子相互作用の寄与

$$E_T^{[n]} = \frac{1}{6} \langle \Psi_0 | \left(\hat{h}_{ijkabc} \right)_A t_{abcijk}^{[n-1]} | \Psi_0 \rangle, \quad E_T^{[n]} = \frac{1}{6} \langle \mathbf{X} | \left(\tilde{h}_{ijkabc} \right)_A t_{abcijk}^{[n-1]} | \Phi \rangle \quad (6.91)$$

を含むはずだが、以下の計算では無視した。

多くのことを調べなければならないが、まず、 $\zeta_w = 20.0$ におけるエネルギーの基底関数依存性について述べる。§ 6.4.1 で述べたような 3 電子積分に関する近似のもとで、 \tilde{H} に関して LCCSD 計算を行い、それを通常の Hamiltonian による LCCSD、CCSD、CCSD(T) および、R12 理論による結果と比較した。Ne と H₂O についてそれぞれ、表 6-2 と表 6-3 に示した。まず Ne の結果を議論する。最初に指摘すべきことは、 \tilde{H} を用いた相関エネルギーの、基底関数の大きさに対する早い収束性である。これは摂動の各次数に共通している。通常の Hamiltonian を用いた場合、LCCSD の下での DZ 基底と 5Z 基底における相関エネルギーの差は 115.90 mE_h あるが、Transcorrelated Hamiltonian を用いたときは、

Pseudo 軌道理論で 19.33 mE_h、そして Biorthogonal 軌道理論で 18.69 mE_h にすぎない。さらに、通常の Hamiltonian を使った場合、QZ 基底と 5Z 基底における相関エネルギーの差は、近似の各レベルで、約 9 mE_h 以上もあり、相関エネルギーはまだ収束していないと考えられる。一方、Transcorrelated Hamiltonian を用いた値では、QZ 基底と 5Z 基底における相関エネルギーの差は 1 mE_h より小さい。表 6-2 からさらに見てとれることは、Transcorrelated Hamiltonian による相関エネルギーにおける $\Delta E^{[1]}$ の寄与の大きさである。これは Pseudo 軌道理論で約 60%、Biorthogonal 軌道理論で約 50% に及んでいる。その分、2 電子相互作用の寄与が小さくなり、相関エネルギーの収束も加速されると考えられる。また、Transcorrelated Hamiltonian を用いた 2 次摂動相関エネルギーは、より高次の相関エネルギーを超えていることにも気づく。とくに Pseudo 軌道理論でその傾向は強い。これは、通常の Hamiltonian を用いた場合でも、5Z 基底の結果に見られるので、Ne に関しては完全基底に近づくとときに生じる現象かもしれない。そして Pseudo 軌道理論による QZ および 5Z 基底での相関エネルギーは、厳密な相関エネルギーに非常に近いと思われる R12-CCSD(T) による値を超えている。これは表 6-2 でわかるように、Pseudo 軌道理論において $\Delta E^{[1]}$ が大きくなりすぎることが原因である。このため E_5 成分は、それを補正するように正になっている。これは、Biorthogonal 軌道理論で摂動項の各成分が負であることと対照的である。さらに絶対値は、Pseudo 軌道理論の E_5 成分のほうが 10 倍以上も大きい。これは、Pseudo 軌道理論では、 \hat{v}_{ia} をゼロに近づけるように軌道を決めていないからだと考えられる。こうして摂動級数の振る舞いは、Biorthogonal 軌道理論による結果の方が安定していることがわかる。最後に、Pseudo 軌道理論および Biorthogonal 軌道理論による 2 次摂動相関エネルギーは、9mE_h 以上の違いがあるが、無限次の LCCSD レベルでは、その差は、4mE_h 以下程度に減少している。これは相関エネルギーは摂動の次数を上げて行くと、参照状態の違いに鈍感になるという傾向を表している。

表 6-3 の H₂O でもほぼ同様の議論が成立する。しかも H₂O では、Pseudo 軌道理論と Biorthogonal 軌道理論の違いがずっと小さくなっている。これは、酸素原子核の電荷がネオンのそれよりも小さいので、電子分布が空間的により広がり、相関因子から受ける影響が少なくなったためと考えられる。いずれにしろ、重要なことは Transcorrelated Hamiltonian を用いて計算された相関エネルギーがやはり QZ 基底でほぼ収束していることである。実際、Pseudo 軌道および Biorthogonal 軌道における LCCSD の値は、QZ 基底と 5Z 基底の間でそれぞれ 0.5 mE_h に過ぎない。これに対して、通常の Hamiltonian を用いた場合には、LCCSD、CCSD または CCSD(T) のレベルで QZ 基底と 5Z 基底での相関エネルギーの差は 6 mE_h もあり収束しているとは言いがたい。

基底関数	DZ	TZ	QZ	5Z
HF	128 488.78	128 531.86	128 543.47	128 546.77
Conventional				
$E^{[2]}$	255.48(0.00)	330.53(0.00)	360.63(0.00)	370.69(0.00)
$E^{[3]}$	255.97(0.00)	331.79(0.00)	361.12(0.00)	370.13(0.00)
$E^{[4]}$	258.20(0.00)	335.18(0.00)	364.93(0.00)	374.13(0.00)
LCCSD	258.56(0.00)	335.54(0.00)	365.27(0.00)	374.46(0.00)
CCSD	257.48	332.81	361.84	370.80
CCSD (T)	259.64	337.68	367.85	377.24
Pseudo-Orbital				
$\Delta E^{[1]}$	229.82	223.56	222.47	222.29
$E^{[2]}$	382.54(-20.78)	392.39(-20.17)	395.40(-20.11)	394.62(-20.11)
$E^{[3]}$	371.75(-33.32)	386.18(-29.64)	391.21(-27.82)	391.00(-26.98)
$E^{[4]}$	371.73(-33.67)	386.16(-30.40)	391.28(-28.76)	391.09(-28.03)
LCCSD	372.19(-33.61)	386.60(-30.35)	391.72(-28.67)	391.52(-27.93)
Biorthogonal				
$\Delta E^{[1]}$	191.20	185.21	184.14	183.95
$E^{[2]}$	368.19(2.61)	381.17(2.48)	385.93(2.48)	385.94(2.49)
$E^{[3]}$	366.67(1.79)	379.36(1.14)	383.65(0.86)	383.08(0.71)
$E^{[4]}$	368.91(1.94)	383.06(1.42)	388.09(1.20)	387.91(1.10)
LCCSD	369.20(1.90)	383.23(1.32)	388.15(1.07)	387.89(0.94)

表 6-2. Ne の相関エネルギー。単位は -mE_h である。数値の右側の括弧内は、 E_s 成分である。293 個の基底関数によって計算された HF、R12-MBPT(2)-A、R12-MP3、R12-MP4、R12-CCSD および R12-CCSD(T) によるエネルギーは、それぞれ $-128\,547.09$ 、 -388.31 、 -383.20 、 -391.70 、 -383.82 そして -390.51mE_h である [61,62]。

基底関数	DZ	TZ	QZ	5Z
HF	76 030.43	76 057.31	76 064.89	76 066.87
Conventional				
$E^{[2]}$	257.74(0.00)	318.46(0.00)	341.90(0.00)	348.89(0.00)
$E^{[3]}$	263.61(0.00)	323.38(0.00)	344.43(0.00)	350.14(0.00)
$E^{[4]}$	268.58(0.00)	329.65(0.00)	351.14(0.00)	357.11(0.00)
LCCSD	270.20(0.00)	331.14(0.00)	352.55(0.00)	358.50(0.00)
CCSD	266.34	325.06	345.74	351.48
CCSD (T)	271.24	333.40	355.27	361.36
Pseudo-Orbital				
$\Delta E^{[1]}$	114.53	112.80	112.55	112.47
$E^{[2]}$	325.38(-4.28)	354.54(-4.15)	362.20(-4.14)	363.11(-4.14)
$E^{[3]}$	323.40(-11.70)	352.19(-11.30)	358.86(-10.87)	359.24(-10.67)
$E^{[4]}$	328.08(-11.12)	357.78(-10.69)	364.70(-10.28)	365.18(-10.11)
LCCSD	329.34(-11.39)	358.95(-11.00)	365.85(-10.59)	366.34(-10.41)
Biorthogonal				
$\Delta E^{[1]}$	104.12	102.39	102.13	102.06
$E^{[2]}$	317.76(0.39)	347.34(0.37)	355.47(0.37)	356.54(0.37)
$E^{[3]}$	322.82(0.47)	351.37(0.42)	357.89(0.39)	358.17(0.36)
$E^{[4]}$	327.38(0.46)	356.97(0.43)	363.89(0.40)	364.38(0.38)
LCCSD	329.02(0.45)	358.53(0.41)	365.38(0.38)	365.87(0.35)

表 6-3. H₂O の相関エネルギー。単位は-mE_hである。数値の右側の括弧内は、 E_s 成分である。301 個の基底関数によって計算された HF、R12-MBPT(2)-A、R12-MP3、R12-MP4、R12-CCSD および R12-CCSD(T) によるエネルギーは、それぞれ-76 067.45、-362.69、-358.84、-371.54、-359.91 そして-369.88 mE_h,である[61,62]。

表 6-2 および表 6-3 に対応するグラフを図 6-2 と図 6-3 に示した。これを見ると、Transcorrelated Hamiltonian を用いたときの、基底関数の大きさに対する相関エネルギーの収束の早さがわかる。またプロットしたのは、Biorthogonal 軌道理論による結果のみとした。これは結果を見やすくするためである。

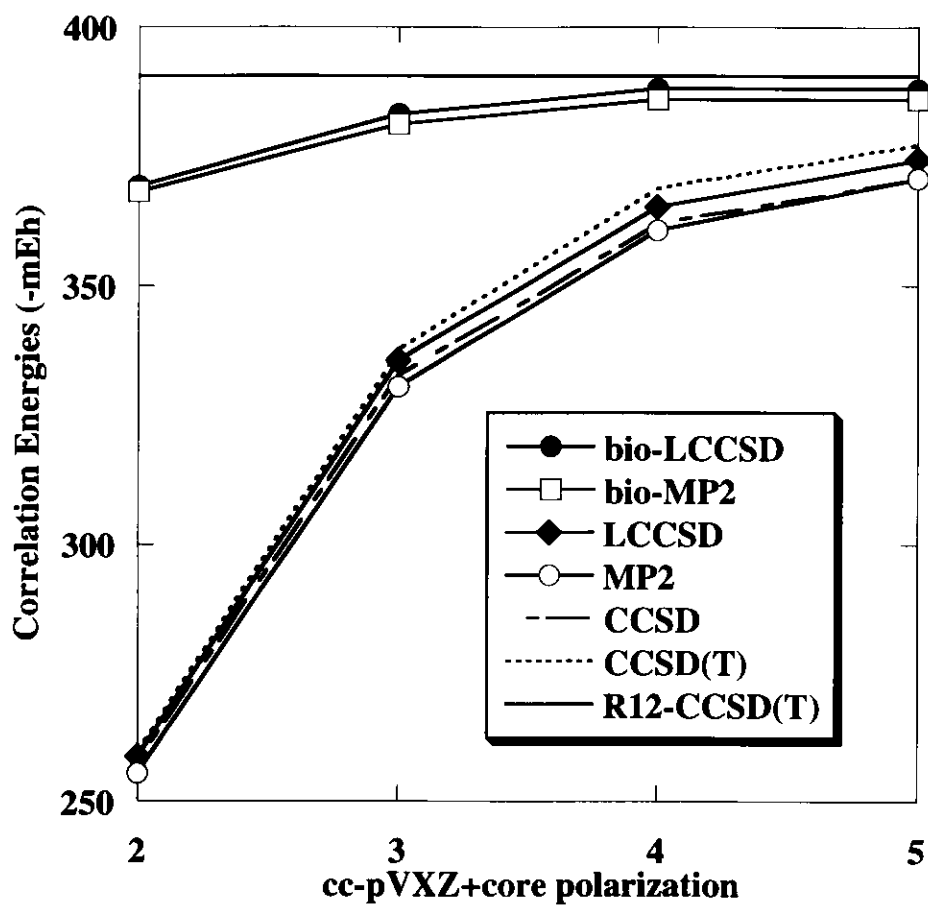


図 6-2 Ne の相関エネルギーの基底関数依存性。“bio-”は、Biorthogonal 軌道理論による結果を示す。R12-CCSD(T)は、293 個の基底関数を用いた文献値[61,62]である。

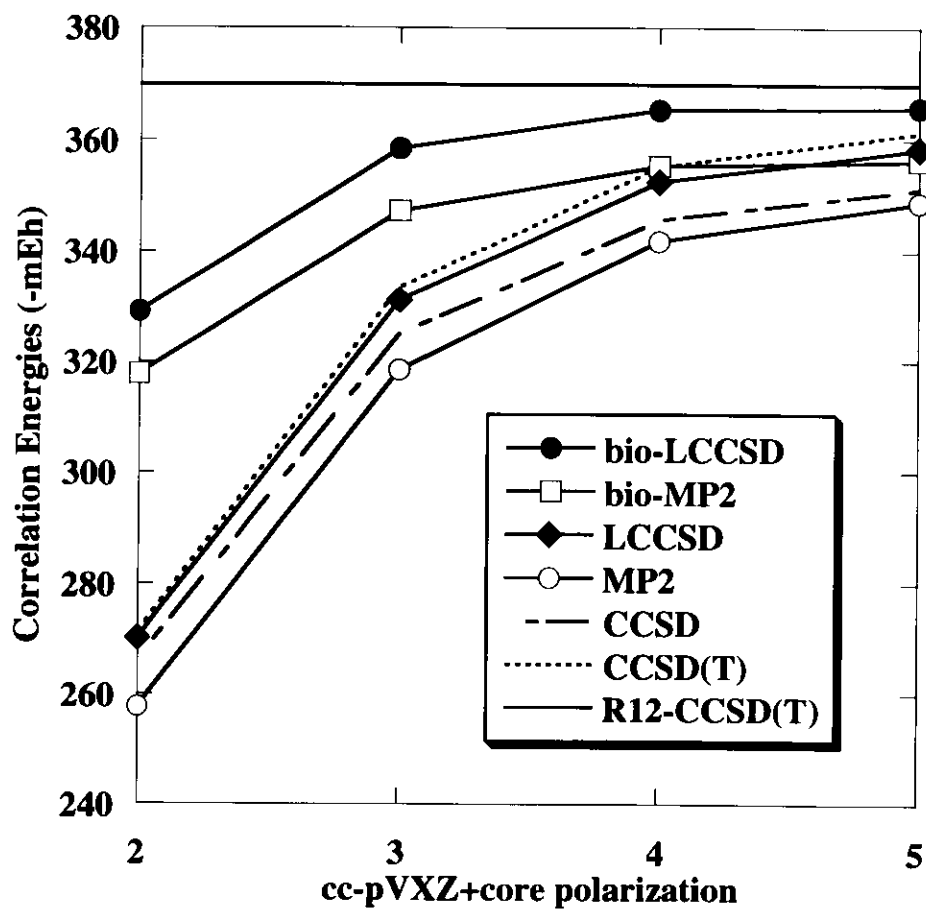


図 6-3 H₂O の相関エネルギーの基底関数依存性。“bio-”は、Biorthogonal 軌道理論による結果を示す。R12-CCSD(T)は、301個の基底関数を用いた文献値[61,62]である。

§ 6.4.4 異なる ζ_w における比較

§ 6.4.3 で Transcorrelated Hamiltonian の有効性を確認することができた。原理的(数
学的)にはどのような相関因子を使っても、同様の結果が得られるものと期待できる。し
かし実際の計算では、相関因子の及ぶ範囲を決定する ζ_w を注意深く選択する必要があるこ
とを以下に示す。表 6-1 で与えられる f で定義された相関因子によって、摂動計算を行っ
たのが、表 6-4 と表 6-5 である。計算には TZ 基底を用いた。

ζ_w	10.0	20.0	40.0	60.0
Pseudo-Orbital				
$\Delta E^{[1]}$	486.26	223.56	108.92	72.01
$E^{[2]}$	431.20(-98.40)	392.39(-20.17)	368.92(-3.35)	359.35(-1.11)
$E^{[3]}$	431.44(-102.22)	386.18(-29.64)	364.42(-9.40)	356.57(-5.09)
$E^{[4]}$	426.06(-107.18)	386.16(-30.40)	367.23(-8.95)	359.82(-4.69)
LCCSD	426.10(-106.93)	386.60(-30.35)	367.51(-9.06)	360.11(-4.77)
LCCSD (QZ)	413.80(-101.46)	391.72(-28.67)	382.18(-8.56)	378.27(-4.54)
Biorthogonal				
$\Delta E^{[1]}$	324.87	185.21	100.022	68.16
$E^{[2]}$	416.63(21.21)	381.17(2.48)	363.01(0.22)	355.63(0.05)
$E^{[3]}$	400.48(10.18)	379.36(1.14)	363.37(0.14)	356.32(0.05)
$E^{[4]}$	408.61(12.45)	383.06(1.42)	366.59(0.16)	359.57(0.06)
LCCSD	407.73(11.87)	383.23(1.32)	366.92(0.15)	359.92(0.05)
LCCSD (QZ)	394.83(10.55)	388.15(1.07)	381.53(0.10)	378.05(0.04)

表 6-4. Ne の相関エネルギーの ζ_w 依存性。単位は mE_h である。HF エネ
ルギーは $-128\,531.86\text{mE}_h$ 。数値の右側の括弧内は、 E_S 成分である。比較
のために QZ 基底による計算結果も示した。

表 6-4 を見ると、 ζ_w が大きくなるにつれて TZ 基底と QZ 基底による相関エネルギーの差が
大きくなり、かつ Pseudo 軌道理論と Biorthogonal 軌道理論による計算結果が接近してい
る。これはもとの Hamiltonian での結果に近づいていることを示している。もっとも小さ
い、 $\zeta_w = 10.0$ の結果は注目される。まず全エネルギーが下がりすぎている。Pseudo 軌道

理論の LCCSD によるエネルギー ($-128\ 957.96\text{mE}_h$) は、実験値 ($-128\ 937.6\text{mE}_h$) より $20\ \text{mE}_h$ も低くなっている。やや改善されている Biorthogonal 軌道理論にも同じことが言える。このような結果が生じた原因は、 $\Delta E^{[1]}$ および E_S が大きすぎることである。Pseudo 軌道理論では、 $\Delta E^{[1]}$ が全相関エネルギーを超えてしまっている。より軌道緩和を取り込んでいる Biorthogonal 軌道理論でも、 $\Delta E^{[1]}$ が全相関エネルギーの約 80% を占めている。これでは摂動展開はうまく機能しない。軌道緩和が大きすぎるということは、すなわち、Transcorrelated Hamiltonian ともとの Hamiltonian が大きくかけ離れてしまったことを意味する。このような演算子には、もはや cc-pVXZ のような通常の基底関数は適さなくなっている。また、相関因子のおよぶ範囲が大きいうことは 3 電子相互作用 L の効果が重要となることを意味する。現在我々が採用している 2 電子励起までしか考慮しない LCCSD ではそれをほとんど無視する形になっている。これでは信頼のおける結果を得ることはできない。とはいえ、 ζ_w を大きくとりすぎれば、元の Coulomb ポテンシャルの相殺効果が小さくなり、Hamiltonian を相似変換する手間の意味がなくなってしまう。こうして、 ζ_w の選択は慎重に行わなければならないことがわかる。

表 6.5 から、Ne に関する議論は、 H_2O にもあてはまる。酸素原子核の電荷が小さいので、振る舞いは Ne に比べてれば良好である。だが、 $\zeta_w = 10.0$ のエネルギーは Ne と同様相関エネルギーを過大評価してしまっている。計算結果の信頼性を向上させるには、基底関数を作り直し、近似の程度を上げて CCSD または CCSD(T) などの計算をする必要がある。このようにすれば $\zeta_w = 10.0$ でも良い結果が得られるかもしれないが、現段階ではプログラムが完成していない。また、良い結果が得られたとしても、低次の摂動計算で相関エネルギーを過大評価するという問題は残ったままである。

ζ_w	10.0	20.0	40.0	60.0
Pseudo-Orbital				
$\Delta E^{[1]}$	224.14	112.80	58.44	39.24
$E^{[2]}$	377.17(-22.74)	354.54(-4.15)	341.06(-0.65)	335.63(-0.21)
$E^{[3]}$	375.11(-31.63)	352.19(-11.30)	341.49(-4.54)	337.48(-2.77)
$E^{[4]}$	375.86(-33.37)	357.78(-10.69)	348.10(-3.94)	344.13(-2.33)
LCCSD	377.28(-33.40)	358.95(-11.00)	349.33(-4.15)	345.43(-2.48)
LCCSD (QZ)	375.32(-31.81)	365.85(-10.59)	361.30(-4.07)	358.37(-2.39)
Biorthogonal				
$\Delta E^{[1]}$	180.25	102.39	55.87	38.08
$E^{[2]}$	363.92(3.67)	347.34(0.37)	337.65(0.03)	333.48(0.01)
$E^{[3]}$	365.78(2.11)	351.37(0.42)	342.00(0.11)	338.00(0.05)
$E^{[4]}$	371.56(2.50)	356.97(0.43)	347.96(0.09)	344.09(0.04)
LCCSD	372.99(2.35)	358.53(0.41)	349.48(0.09)	345.60(0.04)
LCCSD (QZ)	370.82(2.07)	365.38(0.38)	361.44(0.09)	358.55(0.04)

表 6-5. H₂O の相関エネルギーの ζ_w 依存性。単位は mE_h である。HF エネルギーは $-128\,531.86\text{mE}_h$ 。数値の右側の括弧内は、 E_S 成分である。比較のために QZ 基底による計算結果も示した。

ζ_w の選び方のひとつ方法として、対エネルギーを見て決める考え方がある。我々は、元の Hamiltonian の性質を大部分保存したような Transcorrelated Hamiltonian を作りたかったのだし、Coulomb ポテンシャルから取り除きたかったのは $r_{12} = 0$ 近傍の特異性だけだったことを考慮すれば、電子対の距離が最も小さい最内殻の空間軌道に関係した対エネルギーがゼロに近づくような ζ_w をとれば良いと思われる。これは、電子間 Coulomb ポテンシャルと K という演算子が最内殻の広がり程度のところでうまく相殺し、その周りでは電子間 Coulomb ポテンシャルが主要な 2 電子相互作用になるということである。実際に、TZ 基底用いた Ne と H₂O の LCCSD 近似による対エネルギーは表 6-6、表 6-7 のようになる。ここで用いた計算法は、 E_S の寄与のより小さいな Biorthogonal 軌道理論である。

ζ_w	Conv.	10.0	20.0	40.0	60.0
(1,1)	-34.72	39.00	21.94	2.11	-8.53
(2,1)	-4.76	13.50	4.75	-0.15	-1.84
(3,1)	-6.22	22.43	7.22	-0.64	-3.12
(4,1)	-6.22	22.43	7.22	-0.64	-3.12
(5,1)	-6.22	22.43	7.22	-0.64	-3.12
(2,2)	-10.78	-6.86	-9.19	-10.21	-10.47
(3,2)	-24.60	-14.94	-20.93	-23.38	-23.97
(4,2)	-24.60	-14.94	-20.93	-23.38	-23.97
(5,2)	-24.60	-14.94	-20.93	-23.38	-23.97
(3,3)	-23.81	-18.27	-21.55	-22.98	-23.36
(4,3)	-40.48	-28.09	-36.14	-39.16	-39.84
(5,3)	-40.48	-28.09	-36.14	-39.16	-39.84
(4,4)	-23.81	-18.27	-21.55	-22.98	-23.36
(5,4)	-40.48	-28.09	-36.14	-39.16	-39.84
(5,5)	-23.81	-18.27	-21.55	-22.98	-23.36

表 6-6. Ne の対相関エネルギーの ζ_w 依存性。単位は mEh。括弧は i 番目と j 番目の空間軌道を占有する電子対を表し、番号は軌道エネルギーについて昇順に付けた。Conv.とは、通常 (Conventional) の Hamiltonian を用いた値である。

表 6-6 によれば、最内殻軌道をふくむ対エネルギーが $\zeta_w = 10.0$ の場合、大きく正になっている。これは相関因子が Coulomb ポテンシャルを過剰に打ち消してしまっていることを意味している。 $\zeta_w = 20.0$ でも、(1,1)対が 21.94 mEh にもなっている。これによって、 $\zeta_w = 10.0$ で Ne の全エネルギーが低くなりすぎた理由を次のように考察することができる。まず、指数の小さな重み関数を使うと、 $\Delta E^{(1)}$ が大きく負になる。これを補正するのに、 E_S と E_D が大きく正にならねばいけないのだが、それには、軌道に関する微分を含んだ K_{12} 演算子の寄与が大きくなるように内殻軌道に大きな角運動量をもつ基底関数を使う必要がある。ところが、このような基底関数は、通常の Hamiltonian を用いる場合は含まれない。なぜなら、原子の内殻軌道を表現するのに角運動量の大きな関数は必要ないからである。

こうして、 K_{12} 演算子の寄与が小さくなり、結果的に全エネルギーが低くなりすぎてしまうのである。また、3電子相互作用の寄与を十分に取りいれていないことも全エネルギーが下がりすぎることになる原因となっているであろう。Ne の場合は、 $\zeta_w = 40.0$ が最も信頼できる結果を与えると言える。 $\zeta_w = 60.0$ でも良いが、それでは相似変換の効果は小さくなってしまう。

H_2O でも、同様の議論をすることができる。指数 $\zeta_w = 10.0$ は、小さすぎるのがわかる。計算された全エネルギーが下がりすぎているからである。この場合 $\zeta_w = 20.0$ がもっとも有効な相関因子のとり方であると言える。このように重み関数の指数、すなわち、適当な相関因子の有効到達距離は原子によってかなり異なる。我々が行ったテスト計算のように、内殻軌道をもつような原子がひとつだけなら問題はないが、一般の分子に適用する時にどの原子に合わせて重み関数の指数を決めるのかという問題について、簡単な解決法はない。最初に気づく正攻法なやり方としては、電子間距離のみならず、電子の位置にも依存する相関因子を仮定した理論を作ればよい。そのとき、関数 f を例えば、

$$f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = -\sum_G^{N_G} c_G \exp(-\zeta_G r_{ij}^2) + \sum_{pq} c_{pq} \{ \varphi_p(\mathbf{r}_i) \varphi_q(\mathbf{r}_j) + \varphi_p(\mathbf{r}_j) \varphi_q(\mathbf{r}_i) \} \quad (6.92)$$

のように拡張すればよい。ここで、 φ_p は原子軌道（基底関数）である。また、右辺第1項は固定したとしても、第2項は電子状態計算とともに変化させるような定式化を行うべきだろう。そのときどのような条件を課すかは、議論の余地がある。式(6.92)に関連した取り扱いを §6.5 で述べる。

最後に我々の計算から第2周期の原子を扱う限りにおいて、 $\zeta_w = 20.0$ としても問題はないと考えられることを強調しておく。これは、まず電子の衝突する確率をもっとも大きな最内殻軌道付近でのみ相関因子が値を持てば、それより外側では2電子相互作用の過剰な相殺は起こり得ないからである。また、Ne原子は第2周期の元素でもっとも大きな電荷をもつので、その最内殻軌道は第2周期の元素でもっとも小さな空間領域に分布している。

したがって、Ne 原子の最内殻軌道に関する対エネルギーに関して過剰な相殺がなければ、同じ相関因子をより小さな原子番号の元素を含む系に用いても安全と言える。

ζ_w	Conv.	10.0	20.0	40.0	60.0
(1,1)	-35.85	27.063	8.47	-9.64	-18.35
(2,1)	-4.17	6.36	0.79	-1.98	-2.84
(3,1)	-3.61	6.06	0.41	-2.14	-2.84
(4,1)	-4.67	7.74	0.57	-2.70	-3.61
(5,1)	-5.29	8.93	0.66	-3.09	-4.13
(2,2)	-12.76	-10.82	-12.01	-12.50	-12.62
(3,2)	-27.84	-24.26	-26.56	-27.42	-27.62
(4,2)	-24.21	-20.66	-22.96	-23.80	-24.00
(5,2)	-25.45	-21.46	-24.04	-24.99	-25.22
(3,3)	-25.84	-23.92	-25.10	-25.57	-25.69
(4,3)	-38.67	-35.30	-37.58	-38.34	-38.51
(5,3)	-35.39	-31.90	-34.28	-35.06	-35.23
(4,4)	-24.79	-22.41	-23.87	-24.46	-24.61
(5,4)	-38.19	-33.98	-36.82	-37.80	-37.99
(5,5)	-24.40	-21.83	-23.41	-24.04	-24.21

表 6-7. H₂O の対相関エネルギーの ζ_w 依存性。単位は mE_h。括弧は i 番目と j 番目の空間軌道を占有する電子対を表し、番号は軌道エネルギーについて昇順に付けた。Conv.とは、通常 (Conventional) の Hamiltonian を用いた値である。

実際に $\zeta_w = 20.0$ とした場合の相関因子を用いて、Ne、HF、H₂O、NH₃ および CH₄ の基底エネルギーを計算した結果を表 6-8 に示す。

	Ne	HF	H ₂ O	NH ₃	CH ₄
HF	128543.47	100067.71	76064.89	56223.14	40216.34
Conv.	365.27	366.36	352.55	325.52	287.61
Bio.	388.15	383.63	365.38	334.62	294.39
Pseudo	391.72	385.47	365.85	334.41	294.02
Ref.	389.46	387.26	369.23	337.25	295.95

表 6-8. 10 電子系の $\zeta_w = 20.0$ における LCCSD 相関エネルギー。単位は mE_h 。QZ 基底を用いた。Conv.とは、通常 (Conventional) の Hamiltonian を用いた値である。Ref.は、R12-CCSD(T)による 15s9p6d5f4g/6s3p2d 基底を用いたときの文献値[61,62]。

この表 6-8 から、各系について $\zeta_w = 20.0$ として作られた相関因子を用いて計算がうまく行っていることが確認された。通常の Hamiltonian を用いたときと、文献値との差は約 8 から 24 mE_h もあるが、Transcorrelated Hamiltonian を用いた場合、それは 1.5 から 4 mE_h にまで縮まっている。

§ 6.4.5 3 電子積分を含む項に対する近似の影響

ここでは 3 電子積分を含む項に対する近似の影響について議論する。初めに、 S_{ai} と S_{abij} を無視したことについて考える。このために、我々は 2 次摂動のレベルで、式(6.91)の値を $\zeta_w = 20.0$ 、TZ 基底、Biorthogonal 軌道理論で計算してみた。これによって \tilde{h}_{abcijk} の大体の大きさを見積もれるからである。それは Ne で -0.0038 mE_h 、H₂O で -0.0010 mE_h であった。まず、式(6.91)を無視することはこれで正当化される。次に、 S_{ai} と S_{abij} に関しても、ごく大雑把に無視したエネルギーの大きさを見積もってみよう。相関エネルギーを次のように置いてみる。

$$\delta E_{SD}^{[2]} = \sum_{ai} \frac{\tilde{v}_{ia} \tilde{v}_{ai}}{\epsilon_i - \epsilon_a} + \frac{1}{2} \sum_{abij} \frac{(\tilde{g}_{ijab} - \tilde{g}_{jiab}) \tilde{g}_{abij}}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} = -\frac{g^2}{D}$$

$$\delta E_{SD}^{[\infty]} = \sum_{ai} \frac{\tilde{v}_{ia}(t_{ai} - \tilde{v}_{ai})}{\epsilon_i - \epsilon_a} + \frac{1}{2} \sum_{abij} \frac{(\tilde{g}_{ijab} - \tilde{g}_{jiab})(t_{abij} - \tilde{g}_{abij})}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \approx -\frac{g^3}{D}$$

$$\delta E_T^{[2]} = \frac{1}{6} \sum_{abij} \frac{(\tilde{h}_{ijkabc})_A \tilde{h}_{abcijk}}{\epsilon_i + \epsilon_j + \epsilon_k - \epsilon_a - \epsilon_b - \epsilon_c} = -\frac{h^2}{D}$$

ここで、我々が無視した項は、おおよそ

$$\delta E = \sum_{ai} \frac{\tilde{v}_{ia} S_{ai}}{\epsilon_i - \epsilon_a} + \frac{1}{2} \sum_{abij} \frac{(\tilde{g}_{ijab} - \tilde{g}_{jiab})(S_{abij} + S_{baji})}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \approx -\frac{g^2 h}{D}$$

くらいとなる。これを計算すると、Ne では-0.022 mE_h、H₂O で-0.019mE_h程度となった。

次に、

$$\begin{aligned} \tilde{g}_{abij} = & \langle ab | r_{12}^{-1} + K_{12} | ij \rangle + \\ & \sum_k [\langle abk | L_{123} | ijk \rangle - \langle pqi | L_{123} | ikj \rangle - \langle pqi | L_{123} | kji \rangle] \end{aligned} \quad (6.93)$$

$$\tilde{g}_{pqrs} = \langle pq | r_{12}^{-1} + K_{12} | rs \rangle, \quad (pqrs) \neq (abij) \quad (6.94)$$

と近似したことによる影響について調べる。Biorthogonal 軌道を用いた LCCSD による Ne の基底エネルギーを計算した値を表 6-9 に示した。ζ_w = 20.0 である。2 次摂動までは、一致していて、より高次の摂動で式(6.94)の影響が出てくる。まず、E_gはこの近似による影響をほとんど受けないことがわかる。すべての摂動項について、どの基底関数を使っても、差は 0.01 mE_h 以下であった。E_dの差が、ほぼ相関エネルギー全体の差になっている。E_dは、各基底関数で 3 次摂動がもっとも大きな差を示すが、それでもすべて 1.00 mE_h 以下になっている。1.00 mE_h は、我々の目的からすれば無視して構わないというほど小さい値ではないが、当面の重要課題とは考えなくともよい大きさである。

	DZ	TZ	QZ	5Z
近似あり				
$\Delta E^{[1]}$	191.20	185.21	184.14	183.95
$E^{[2]}$	368.19(2.61)	381.17(2.48)	385.93(2.48)	385.94(2.49)
$E^{[3]}$	366.67(1.79)	379.36(1.14)	383.65(0.86)	383.08(0.71)
$E^{[4]}$	368.91(1.94)	383.06(1.42)	388.09(1.20)	387.91(1.10)
LCCSD	369.20(1.90)	383.23(1.32)	388.15(1.07)	387.89(0.94)
近似なし				
$\Delta E^{[1]}$	191.20	185.21	184.14	183.95
$E^{[2]}$	368.19(2.61)	381.17(2.48)	385.93(2.48)	385.94(2.49)
$E^{[3]}$	367.57(1.80)	380.33(1.15)	384.64(0.87)	384.07(0.72)
$E^{[4]}$	369.67(1.94)	383.86(1.41)	388.89(1.19)	388.71(1.09)
LCCSD	369.99(1.91)	384.06(1.32)	389.00(1.06)	388.74(0.93)

表 6-9. Ne の相関エネルギーに関する、2 電子演算子に対する近似の影響。単位は -mE_h である。括弧内は E_S の寄与。

最後に、Fock 行列を

$$\tilde{f}_{pq} = h_{pq} + \sum_i \langle pi | r_{12}^{-1} + K_{12} | qi \rangle \quad (6.95)$$

と近似した影響について考える。表 6-10 に、Ne と H_2O の TZ 基底を用いた計算値を示した。用いた方法は、Pseudo 軌道および Biorthogonal 軌道による LCCSD である。 $\zeta_w = 20.0$ とした。Ne の Pseudo 軌道を用いた計算では、Fock 行列に近似を用いた場合とそうでない場合で、相関エネルギーに 1.39 mE_h の差が生じる。これは、やや大きな値である。それ以外は、 1.00 mE_h 未満にとどまっている。Pseudo 軌道と Biorthogonal 軌道を用いた時の違いでは、前者が Fock 行列の (f_{ia}) ブロックを消すようにしていないために E_S の寄与がかなり大きいことが目立つ。これは、軌道緩和が大きくなりすぎる相関因子を用いた場合、Pseudo 軌道理論の取り扱いにはより注意が必要であることを意味している。

	Ne (Pseudo)	Ne (Bio)	H ₂ O (Pseudo)	H ₂ O (Bio)
近似あり				
$\Delta E^{[1]}$	223.56	185.21	112.80	102.39
LCCSD	386.60(-30.35)	383.23(1.32)	358.95(-11.00)	358.53(0.41)
近似なし				
$\Delta E^{[1]}$	203.72	186.90	108.87	102.64
LCCSD	385.21(-12.18)	383.40(0.00)	358.59(-7.49)	358.44(0.00)

表 6-10. Fock 行列の近似による相関エネルギーへの影響。単位は mE_h、括弧内は E_g の寄与。“Bio” は、Biorthogonal 軌道を意味する。

以上、3 電子積分に対する近似の影響について調べた。我々が主に用いた $\zeta_w = 20.0$ の相関因子では、結果に重大な誤差を生じるものはなかった。これは少なくとも、第 1 周期の全ての原子に当てはまると思われる。

§ 6.4.6 大きさに対して無矛盾であることの確認

摂動論や Coupled-Cluster 理論について述べたときに、それらが大きさに対して無矛盾であることが重要であることを指摘した。ここで、Transcorrelated Hamiltonian による方法もそうであるということを確認しておく。Ne と Ne₂(Ne 間距離 500 Bohr)について TZ 基底で計算したのが、表 6-11 である。方法は、Biorthogonal 軌道理論を用いた。

	HF	$\Delta E^{[1]}$	$E^{[2]}$	$E^{[4]}$	LCCSD
Ne	128 531.86	185.21	381.17	383.06	383.23
Ne ₂	257 063.72	370.41	762.34	766.12	766.46
Ne ₂ /2	128 531.86	185.21	381.17	383.06	383.23

表 6-11. TZ 基底による Ne および Ne₂ の基底エネルギー。単位は mE_h。

これにより、Transcorrelated Hamiltonian を用いても、摂動論は大きさに対して無矛盾

であることがわかる。Transcorrelated Hamiltonian は通常の Hamiltonian に局在化された演算子が加えられた形をしているので、これは数式上は自明とも言えるが、実際に数値計算をして確認することが重要であった。

§ 6.4.7 Transcorrelated 理論に必要な計算量

最後に Transcorrelated Hamiltonian を用いることによって増加する計算量についてコメントしておく。まず摂動展開を行う準備としての、最適な Pseudo 軌道および Biorthogonal 軌道を計算するコストだが、これは 3 電子相互作用を考慮しなければ通常の Hamiltonian を用いる方法と同様に、基底関数の数の 4 乗に比例した浮動小数点計算を必要とする。正味の増加分は、新たに加わった 2 電子相互作用の寄与の計算であるが、我々は局在化した相関因子を用いているのでそれは 4 倍程度のディスクスペースにおさまる。摂動計算も 2 電子相互作用の寄与に関しては同様である。これは、通常の Hamiltonian を用いて、基底関数を大きくするよりもずっと安上がりである。ただし、3 電子相互作用まで考慮すると、LCCSD 近似のレベルで、最大で 2 電子相互作用に対して従来の LCCSD 近似の NV^2 倍の計算を行わなければならない項が生じる。ここで、 N, V は、基底関数および非占有軌道の個数である。つまり、Transcorrelated 理論の成功は、いかにして 3 電子相互作用を扱わずに済ますかに依っている。この論文において我々は、単純に相関因子を局在化させるというやり方で 3 電子相互作用の大部分を無視する近似を行った。それは今のところ、うまく行っているように思われる。Ne と H₂O における基底エネルギー計算にかかった時間を通常の理論と我々の Transcorrelated Method に関して比較したのが表 6-12 である。

	DZ	TZ	QZ	5Z
Ne				
Basis	26	47	85	135
Time				
Conv.	5.0	60.4	1074.7	9493.2
Pseudo	10.0	159.0	3194.5	28013.6
Bio.	9.2	147.5	2992.0	25925.7
H ₂ O				
Basis	40	79	149	199
Time				
Conv.	42.0	944.2	15828.6	67017.2
Pseudo	88.6	2617.7	48857.5	192111.6
Bio.	94.1	2778.6	50503.5	197399.8

表 6-12. LCCSD 計算にかかる時間の比較。Basis は基底関数の個数、Time は秒を表している。Conv.は、通常 (Conventional) の Hamiltonian を用いた値、Pseudo および Bio.は Pseudo 軌道 および Biorthogonal 軌道理論によって第ゼロ近似波動関数を構成した結果である。

この表 6-12 のみでは、基底関数に対する計算時間のスケーリングはよくわからないので、これをもとに対数-対数プロットを行ったのが図 6-4、6-5 である。振る舞いは同様なので、通常の Hamiltonian による結果と Biorthogonal 軌道を用いた結果のみを描いた。

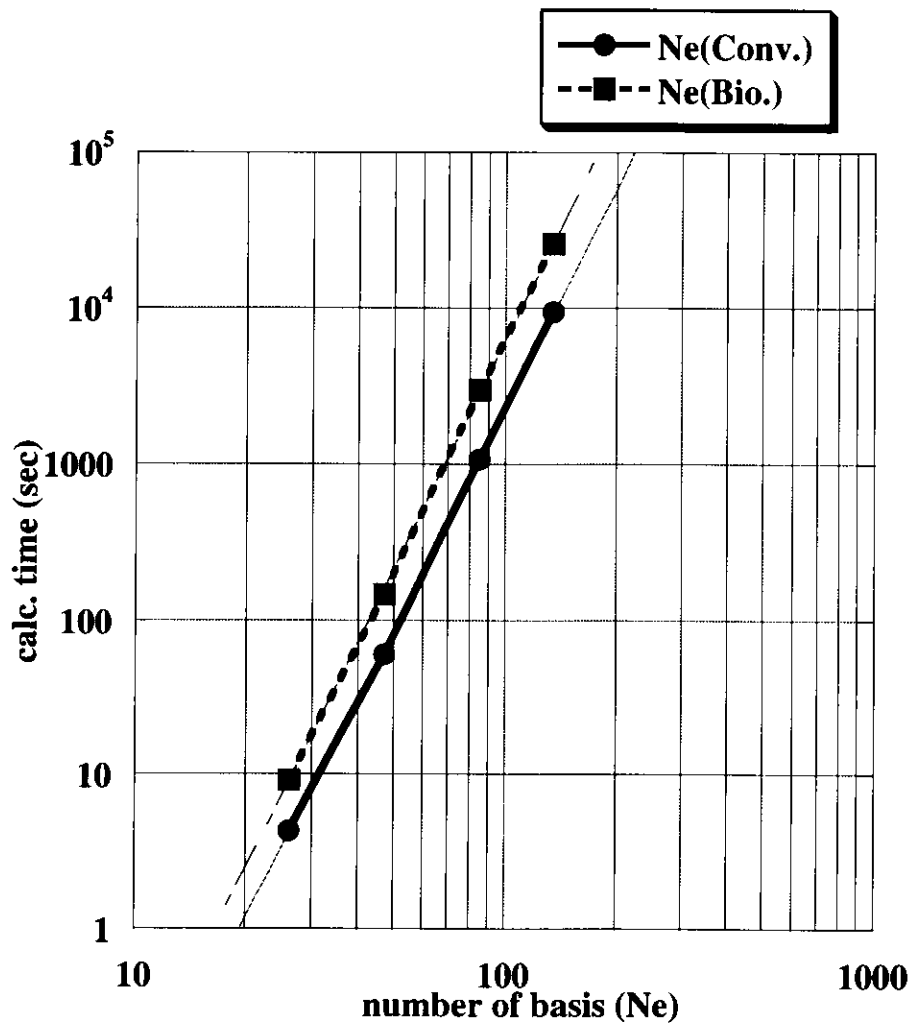


図 6-4. Ne における LCCSD 計算にかかる時間の比較。横軸は基底関数の個数、縦軸は計算時間 (秒) を表している。Conv.は、通常 (Conventional) の Hamiltonian を用いた値、Bio.は Biorthogonal 軌道理論によって第ゼロ近似波動関数を構成した結果を示す。Conv.と Bio. に対する指数はそれぞれ 4.70 および 4.85 であった。

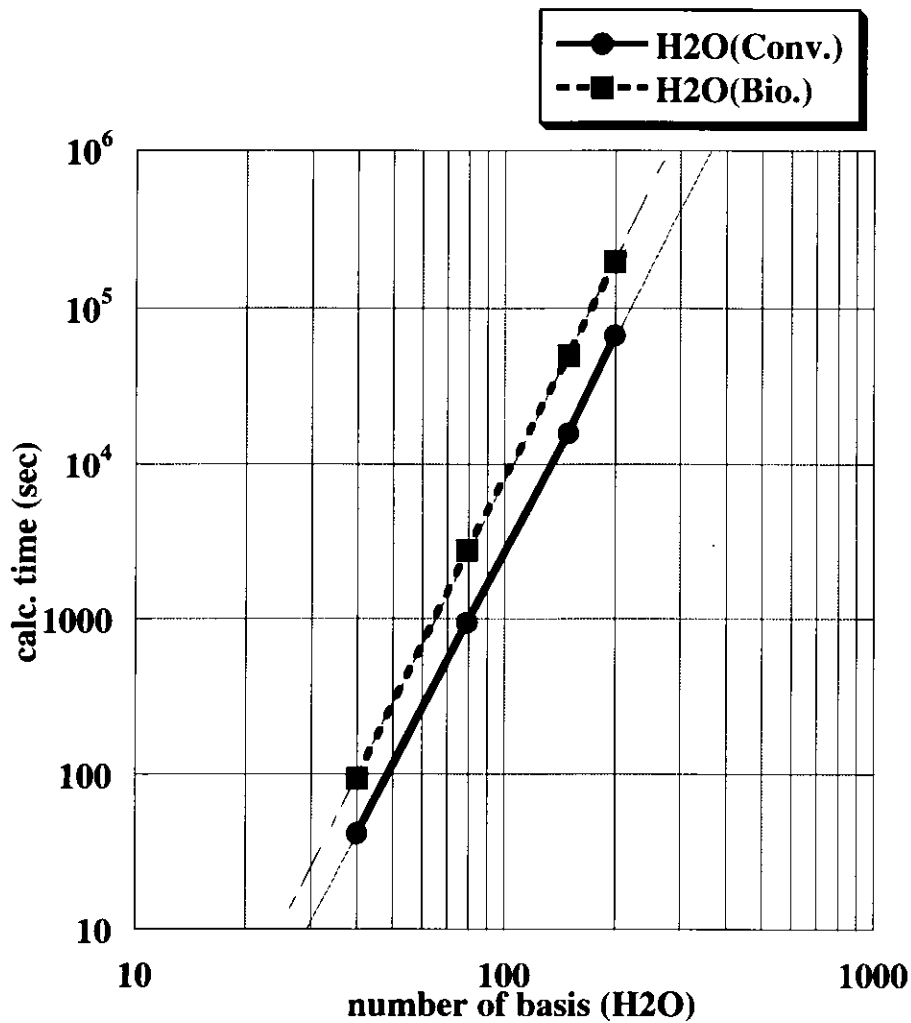


図6-5. H₂OにおけるLCCSD計算にかかる時間の比較。横軸は基底関数の個数、縦軸は計算時間(秒)を表している。Conv.は、通常(Conventional)のHamiltonianを用いた値、Bio.はBiorthogonal軌道理論によって第ゼロ近似波動関数を構成した結果を示す。Conv.とBio.に対する指数はそれぞれ4.57および4.75であった。

これらの図から明らかなことは、通常の Hamiltonian を用いたときの計算時間と Transcorrelated Hamiltonian を用いたものとは、基底関数に対してほぼ同じ指数で増加してゆくということである。後者の方がわずかに大きな指数で特徴づけられるのは、3 電子相互作用を扱っている結果と推測される。特に顕著なのは、同程度の精度を要求する場合、通常の Hamiltonian で 5Z 基底の計算が Transcorrelated Hamiltonian を用いると TZ 基底で可能なことである。これによって、計算時間を Ne で約 60 分の 1、H₂O で約 25 分の 1 にまで減らすことができる。計算でもっとも時間のかかるのは 2 電子積分を取扱うところなので、局在化した相関因子を用いることがより有効な空間的に広がった系、つまり大きな分子に対してはさらにこの比は改善される。

§ 6.5 他の Transcorrelated 理論の可能性

この節では、Transcorrelated Hamiltonian を用いた他の理論の可能性を考えてみる。定式化のみで、数値計算は行っていない。

まず参照関数を Ψ_0 を決める。厳密な固有関数の近似波動関数ならば任意の関数を仮定できるが、ここでは Slater 行列式と考えて話を進める。ここで、厳密な固有関数が

$$\Psi = e^F \Psi_0 \quad (6.96)$$

であるとする。相関因子 e^F は、波動演算子と見なす。その指数部分は、

$$F = \sum_{v \leq w} D_{vw} \sum_{i < j} f_{vw}(ij) = \sum_{i < j} f(ij) \quad (6.97)$$

$$f_{vw}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \varphi_v(\mathbf{r}_i) \varphi_w(\mathbf{r}_j) + \varphi_v(\mathbf{r}_j) \varphi_w(\mathbf{r}_i) = f_{vw}(ij) \quad (6.98)$$

と定義する。 φ_a, φ_b は原子軌道を意味している。式(6.96)をシュレディンガー方程式に代入すると、

$$He^F \Psi_0 = Ee^F \Psi_0 \quad (6.99)$$

になる。これに左から e^{-F} を掛けると § 6.2 の議論と同様、

$$e^{-F} H e^F \Psi_0 = E \Psi_0 \Rightarrow \tilde{H} \Psi_0 = E \Psi_0 \quad (6.100)$$

となる。式(6.100)の左から、 $\Psi_0 \sum_{i<j} f_{vw}(ij)$ を掛けて積分すると、

$$\left\langle \Psi_0 \left| \sum_{i<j} f_{vw}(ij) \tilde{H} \right| \Psi_0 \right\rangle = E \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{i<j} f_{vw}(ij) \right| \Psi_0 \right\rangle \quad (6.101)$$

$$E = \left\langle \Psi_0 \left| \tilde{H} \right| \Psi_0 \right\rangle \quad (6.102)$$

となる。式(6.101)から、2電子演算子の展開係数の個数と同じ数の方程式が導かれるから、原理的に波動演算子 e^F を決定することができる。 $f_{vw}(ij)$ を電子間距離に依存する関数に置きかえれば、これは Boys と Handy[85,86]による Transcorrelated 理論そのものである(正確には、それを簡略化したものである)。彼らは、電子間距離に依存する関数を用いたので、 $f(ij)$ を展開するため非常に多くの2電子積分と3電子積分を計算しなければならなかった。これは計算機の発達した現在でも、大変な作業である。しかし、 $f(ij)$ を基底関数の積で展開すれば、2電子積分や3電子積分の計算は大幅に軽減される。このやり方では Correlation カスパ条件をみたま相関因子を作ることはできない。したがって、基底関数に対する収束を早めることはあまり期待できないが、その代わりに通常の基底関数を用いた新しい理論となる可能性はある。容易にわかるように $f_{vw}(ij)$ を cluster 演算子と見れば、式(6.96)から(6.102)までと CCD(Coupled-Cluster Doubles)理論との類似は明らかである。異なるのは、 $F|\Psi_0\rangle$ が参照状態と直交していない点と F が局所関数(位置にのみ依存する関数)に制限されることである。前者は大きな違いではないが、後者は Transcorrelated 理論に不利に働くかもしれない。何故なら、一般的な cluster 演算子は非局所的な効果も取り入れることが可能だからである。しかし CCD 理論で主要なのは、電子間 Coulomb ポテンシャルである

から、結果が大きく変化するとは考えにくい。

Transcorrelated 理論の有利な点も存在する。それは、部分的に完全基底による効果を含むことである。このことを説明するために、式(6.101)を展開する。右辺は、容易に

$$E \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{i<j} f_{vw}(ij) \right| \Psi_0 \right\rangle = \langle \Psi_0 | \tilde{H} | \Psi_0 \rangle \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij | f_{vw} | ij \rangle_A \quad (6.103)$$

であることがわかる。ここで、

$$\sum_{i<j} f_{vw}(ij) = \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq | f_{vw} | rs \rangle a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r \quad (6.104)$$

であることを使った。次いで、左辺を展開する前に記号を定義しておく。

$$\tilde{H} = H + [H, F] + \frac{1}{2} [[H, F], F] = H + K^L + K^Q + L \quad (6.105)$$

$$K^L = \sum_{i<j} K_{ij}^L \quad (6.106)$$

$$K^Q = \sum_{i<j} K_{ij}^Q \quad (6.107)$$

$$L = \sum_{i<j<k} L_{ijk} \quad (6.108)$$

$$K_{12}^L = - \left\{ \frac{1}{2} (\nabla_1^2 f(12) + \nabla_2^2 f(12)) + (\nabla_1 f(12) \cdot \nabla_1 + \nabla_2 f(12) \cdot \nabla_2) \right\} \quad (6.109)$$

$$K_{12}^Q = - \frac{1}{2} (\nabla_1 f(12) \cdot \nabla_1 f(12) + \nabla_2 f(12) \cdot \nabla_2 f(12)) \quad (6.110)$$

$$L_{123} = - \frac{1}{2} \sum_P P(123) (\nabla_1 f(12) \cdot \nabla_1 f(13)) \quad (6.111)$$

これらを使うと、**Transcorrelated Hamiltonian** は、第2量子化された形式で

$$\begin{aligned} \tilde{H} = & \sum_{pq} h_{pq} p^\dagger q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq | r_{12}^{-1} + K_{12}^L + K_{12}^Q | rs \rangle a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r \\ & + \frac{1}{6} \sum_{pqrs} \langle pqr | L_{123} | stu \rangle a_p^\dagger a_q^\dagger a_r^\dagger a_u a_t a_s \end{aligned} \quad (6.112)$$

になる。ここで、

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{i<j} f_{vw}(ij) \right. \right\rangle &= \left\langle \Psi_0 \left| \left(\frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij | f_{vw} | ij \rangle_A + \sum_{ia} \sum_j \langle ij | f_{vw} | aj \rangle_A a_i^\dagger a_a \right. \right. \right. \\ &\left. \left. \left. + \frac{1}{2} \sum_{ijab} \langle ij | f_{vw} | ab \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_b a_a \right) \right. \right. \end{aligned} \quad (6.113)$$

$$\begin{aligned} \tilde{H} | \Psi_0 \rangle &= \left(\langle \Psi_0 | \tilde{H} | \Psi_0 \rangle + \sum_{ai} \tilde{f}_{ai} a_a^\dagger a_i + \frac{1}{2} \sum_{abij} \tilde{g}_{abij} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i \right. \\ &\left. + \frac{1}{6} \sum_{abcijk} \langle abc | M_{123} | ijk \rangle a_a^\dagger a_b^\dagger a_c^\dagger a_k a_j a_i \right) | \Psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (6.114)$$

となることを使うと、

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{i<j} f_{vw}(ij) \tilde{H} \right. \right. \left. \left. \left| \Psi_0 \right. \right. \right\rangle &= \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij | f_{vw} | ij \rangle_A \langle \Psi_0 | \tilde{H} | \Psi_0 \rangle \\ &+ \sum_{ia} \left(\sum_j \langle ij | f_{vw} | aj \rangle_A \right) \tilde{f}_{ai} + \frac{1}{2} \sum_{abij} \langle ij | f_{vw} | ab \rangle (\tilde{g}_{abij} - \tilde{g}_{abji}) \end{aligned} \quad (6.115)$$

になる。ただし、

$$\tilde{f}_{pq} = h_{pq} + \sum_i \langle pi | r_{12}^{-1} + K_{12}^L + K_{12}^Q | qi \rangle_A + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle pij | L_{123} | qij \rangle_A \quad (6.116)$$

$$\begin{aligned} \tilde{g}_{pqrs} &= \langle pq | r_{12}^{-1} + K_{12}^L + K_{12}^Q | rs \rangle + \\ &\sum_i (\langle pqi | L_{123} | rsi \rangle - \langle pqi | L_{123} | isr \rangle - \langle pqi | L_{123} | ris \rangle) \end{aligned} \quad (6.117)$$

である。式(6.103)と(6.115)から、

$$\sum_{ia} \left(\sum_j \langle ij | f_{vw} | aj \rangle_A \right) \tilde{f}_{ai} + \frac{1}{2} \sum_{abij} \langle ij | f_{vw} | ab \rangle (\tilde{g}_{abij} - \tilde{g}_{abji}) = 0 \quad (6.118)$$

が導かれる。これは、波動演算子の展開係数 D_{vw} に関する連立2次方程式になっている。この点は、CCD理論と同じである。この式をさらに D_{vw} について書き下す。まず、定数項は、

$$\begin{aligned} V_{vw} &= \sum_{ia} \left(\sum_j \langle ij | f_{vw} | aj \rangle_A \right) \left(h_{ai} + \sum_j \langle aj | r_{12}^{-1} | ij \rangle_A \right) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{abij} \langle ij | f_{vw} | ab \rangle \langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle_A \end{aligned} \quad (6.119)$$

である。つぎに1次の項は、

$$\sum_{xy} X_{vw,xy} D_{xy} \quad (6.120)$$

$$\begin{aligned} X_{vw,xy} = & \sum_{ia} \left(\sum_j \langle ij | f_{vw} | aj \rangle_A \right) \left(\sum_j \langle aj | K_{xy}^L | ij \rangle_A \right) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{abij} \langle ij | f_{vw} | ab \rangle \langle ab | K_{xy}^L | ij \rangle_A \end{aligned} \quad (6.121)$$

となり、2次の項は、

$$\sum_{xy,zu} Y_{vw,xy,zu} D_{xy} D_{zu} \quad (6.122)$$

$$\begin{aligned} Y_{vw,xy,zu} = & \sum_{ia} \left(\sum_j \langle ij | f_{vw} | aj \rangle_A \right) \left(\sum_j \langle aj | K_{xy,zu}^Q | ij \rangle_A + \frac{1}{2} \sum_{jk} \langle ajk | L_{xy,zu} | ijk \rangle_A \right) + \\ & \frac{1}{2} \sum_{abij} \langle ij | f_{vw} | ab \rangle \left(\langle ab | K_{xy,zu}^Q | ij \rangle_A + \sum_k \langle abk | L_{xy,zu} | ijk \rangle_A \right) \end{aligned} \quad (6.123)$$

になる。ただし、演算子を

$$\begin{aligned} K_{xy}^L(12) = & -\frac{1}{2} (\nabla_1^2 f_{xy}(12) + \nabla_2^2 f_{xy}(12)) \\ & - (\nabla_1 f_{xy}(12) \cdot \nabla_1 + \nabla_2 f_{xy}(12) \cdot \nabla_2) \end{aligned} \quad (6.124)$$

$$K_{xy,zu}^Q(12) = -\frac{1}{2} (\nabla_1 f_{xy}(12) \cdot \nabla_1 f_{zu}(12) + \nabla_2 f_{xy}(12) \cdot \nabla_2 f_{zu}(12)) \quad (6.125)$$

$$L_{xy,zu}(123) = -\frac{1}{2} \sum_P P(123) (\nabla_1 f_{xy}(12) \cdot \nabla_1 f_{zu}(13)) \quad (6.126)$$

と定義する。\$V_{vw}, X_{vw,xy}, Y_{vw,xy,zu}\$ を使って式(6.118)を書き直すと、

$$V_{vw} + \sum_{xy} X_{vw,xy} D_{xy} + \sum_{xy,zu} Y_{vw,xy,zu} D_{xy} D_{zu} = 0 \quad (6.127)$$

となる。この方程式の解法としては、例えば次のような逐次計算が考えられる。まず、

$$\tilde{X}_{vw,xy}^{[m]} = X_{vw,xy} + \sum_{zu} Y_{vw,xy,zu} D_{zu}^{[m]} \quad (6.128)$$

とおく。\$D_{vw}^{[m]}\$ は \$m\$ 回目の計算で求められた展開係数で、初期値はゼロにする。そして、

$$D_{vw}^{[m+1]} = -\sum_{xy} \left(\tilde{X}^{[m]} \right)_{vw,xy}^{-1} V_{xy} \quad (6.129)$$

のように展開係数を更新する。展開係数に変化がなくなれば、それが解になる。最後に $\langle \Psi_0 | \tilde{H} | \Psi_0 \rangle$ 計算すれば、それがエネルギーの近似値になる。必要な数式が出そろったので、Transcorrelated 理論が部分的に完全基底の効果を取り入れることができるという主張を説明する。式(6.119)の右辺第 2 項を調べる。まず、

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{abij} \langle ij | f_{vw} | ab \rangle \langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle_A = \\ & \frac{1}{2} \sum_{pqij} \langle ij | f_{vw} | pq \rangle \langle pq | r_{12}^{-1} | ij \rangle_A - \frac{1}{2} \sum_{klj} \langle ij | f_{vw} | kl \rangle \langle kl | r_{12}^{-1} | ij \rangle_A \end{aligned} \quad (6.130)$$

と変形できることに注意する。ここで、1 電子基底関数が完全であると仮定すれば

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{pqij} \langle ij | f_{vw} | pq \rangle \langle pq | r_{12}^{-1} | ij \rangle_A = \\ & \frac{1}{2} \sum_{pqij} \langle ij | f_{vw} | pq \rangle \left(\langle pq | r_{12}^{-1} | ij \rangle - \langle pq | r_{12}^{-1} | ji \rangle \right) = \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij | f_{vw} (12) r_{12}^{-1} | ij \rangle_A \end{aligned} \quad (6.131)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{abij} \langle ij | f_{vw} | ab \rangle \langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle_A = \\ & \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij | f_{vw} (12) r_{12}^{-1} | ij \rangle_A - \frac{1}{2} \sum_{klj} \langle ij | f_{vw} | kl \rangle \langle kl | r_{12}^{-1} | ij \rangle_A \end{aligned} \quad (6.132)$$

となる。つまり、

と変形できる。この式の右辺の各項は解析的に積分できる。こうして完全基底を用いた効果が取り入れられ、さらに非占有軌道に関する和を計算しなくても良くなる。式(6.132)は、この 2 つの特徴をもつ。 $V_{vw}, X_{vw,xy}, Y_{vw,xy,zu}$ は同様の要領で、すべて占有軌道に関する和で求めることができる。それらは以下のようにまとめられる。

$$\begin{aligned}
V_{vw} &= \sum_{ij} \langle ij | f_{vw}(12) h(1) | ij \rangle_A \\
&+ \sum_{ijk} \left(\langle ijk | f_{vw}(12) r_{13}^{-1} | ijk \rangle + \langle jik | f_{vw}(12) r_{13}^{-1} | kji \rangle \right. \\
&- \langle ijk | f_{vw}(12) r_{13}^{-1} | kji \rangle - \langle jik | f_{vw}(12) r_{13}^{-1} | kji \rangle \Big) \\
&- \sum_{il} \left(\sum_j \langle ij | f_{vw} | lj \rangle_A \right) \left(h_{li} + \sum_k \langle lk | r_{12}^{-1} | ik \rangle_A \right) \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij | f_{vw}(12) r_{12}^{-1} | ij \rangle_A - \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij | f_{vw} | kl \rangle \langle kl | r_{12}^{-1} | ij \rangle_A
\end{aligned} \tag{6.133}$$

$$\begin{aligned}
X_{vw,xy} &= \sum_{ijk} \left(\langle ijk | f_{vw}(12) K_{xy}^L(13) | ijk \rangle + \langle jik | f_{vw}(12) K_{xy}^L(13) | kji \rangle \right. \\
&- \langle ijk | f_{vw}(12) K_{xy}^L(13) | kji \rangle - \langle jik | f_{vw}(12) K_{xy}^L(13) | kji \rangle \Big) \\
&- \sum_{il} \left(\sum_j \langle ij | f_{vw} | lj \rangle_A \right) \left(\sum_k \langle lk | K_{xy}^L | ik \rangle_A \right) \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij | f_{vw}(12) K_{xy}^L(12) | ij \rangle_A - \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij | f_{vw} | kl \rangle \langle kl | K_{xy}^L | ij \rangle_A
\end{aligned} \tag{6.134}$$

$$Y_{vw,xy,zu} = Y_{vw,xy,zu}^K + Y_{vw,xy,zu}^L \tag{6.135}$$

$$\begin{aligned}
Y_{vw,xy,zu}^K &= \sum_{ijk} \left(\langle ijk | f_{vw}(12) K_{xy,zu}^Q(13) | ijk \rangle + \langle jik | f_{vw}(12) K_{xy,zu}^Q(13) | kji \rangle \right. \\
&- \langle ijk | f_{vw}(12) K_{xy,zu}^Q(13) | kji \rangle - \langle jik | f_{vw}(12) K_{xy,zu}^Q(13) | kji \rangle \Big) \\
&- \sum_{il} \left(\sum_j \langle ij | f_{vw} | lj \rangle_A \right) \left(\sum_k \langle lk | K_{xy,zu}^Q | ik \rangle_A \right) \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij | f_{vw}(12) K_{xy,zu}^Q(12) | ij \rangle_A - \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij | f_{vw} | kl \rangle \langle kl | K_{xy,zu}^Q | ij \rangle_A
\end{aligned} \tag{6.136}$$

$$\begin{aligned}
Y_{vw,xy,zu}^L = & \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \left(\langle ijkl | f_{vw}(12) L_{xy,zu}(134) | ijkl \rangle + \langle ijkl | f_{vw}(12) L_{xy,zu}(134) | kjli \rangle \right. \\
& + \langle ijkl | f_{vw}(12) L_{xy,zu}(134) | ljik \rangle - \langle ijkl | f_{vw}(12) L_{xy,zu}(134) | kjil \rangle \\
& - \langle ijkl | f_{vw}(12) L_{xy,zu}(134) | ljki \rangle - \langle ijkl | f_{vw}(12) L_{xy,zu}(134) | ijlk \rangle \\
& - \langle jikl | f_{vw}(12) L_{xy,zu}(134) | ijkl \rangle - \langle jikl | f_{vw}(12) L_{xy,zu}(134) | kjli \rangle \\
& - \langle jikl | f_{vw}(12) L_{xy,zu}(134) | ljik \rangle + \langle jikl | f_{vw}(12) L_{xy,zu}(134) | kjil \rangle \\
& \left. + \langle jikl | f_{vw}(12) L_{xy,zu}(134) | ljki \rangle + \langle jikl | f_{vw}(12) L_{xy,zu}(134) | ijlk \rangle \right) \\
& - \sum_{im} \left(\sum_j \langle ij | f_{vw} | mj \rangle_A \right) \left(\frac{1}{2} \sum_{kl} \langle mkl | L_{xy,zu} | ikl \rangle_A \right) \\
& + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \left(\langle ijk | f_{vw}(12) L_{xy,zu}(123) | ijk \rangle + \langle ijk | f_{vw}(12) L_{xy,zu}(123) | jki \rangle \right. \\
& + \langle ijk | f_{vw}(12) L_{xy,zu}(123) | kij \rangle - \langle ijk | f_{vw}(12) L_{xy,zu}(123) | jik \rangle \\
& - \langle ijk | f_{vw}(12) L_{xy,zu}(123) | kji \rangle - \langle ijk | f_{vw}(12) L_{xy,zu}(123) | ikj \rangle \left. \right) \\
& - \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij | f_{vw} | kl \rangle \left(\sum_m \langle klm | L_{xy,zu} | ijm \rangle_A \right)
\end{aligned} \tag{6.137}$$

式(6.133)から(6.137)はかなり複雑だが、いま我々は相関因子を基底関数の積で与えているので比較的簡単に計算できる。既に指摘しておきた通り、これらは非占有軌道に関する和が含まれない。このことの重要性を説明しよう。例として、二つの1電子演算子 α, β をとる。これらから、

$$\sum_i \alpha(i) \beta(i) \tag{6.138}$$

という演算子を作る。この積演算子を第2量子化した表式は、正しくは

$$\sum_{pq} \langle p | \alpha(1) \beta(1) | q \rangle a_p^\dagger a_q \tag{6.139}$$

であるが、量子化学では通常これを

$$\sum_{pq} \sum_r \langle p | \alpha(1) | r \rangle \langle r | \beta(1) | q \rangle a_p^\dagger a_q \tag{6.140}$$

と計算している。これは使っている基底関数が完全なときにのみ正しい。通常の摂動論や

Coupled-Cluster 理論では、この近似を用いざるを得ない。よって、これらの方法では、基底関数が有限個であることから来る誤差が摂動の次数を上げるにつれて大きくなってゆく。Transcorrelated 理論はその欠点を免れている。つまり、有限個の基底関数系を用いているという誤差が最小限に抑えられるわけである。決められた相関因子に対して、Pseudo 軌道または Biorthogonal 軌道理論を用いて軌道を最適化すれば、それは CCSD 理論に対応する取り扱いになる。

§ 6.6 まとめ

この章では、相関因子を用いて Hamiltonian を相似変換し、Coulomb ポテンシャルの特異性を緩和し、波動関数およびエネルギーの 1 電子軌道による展開の収束を早めるための方法を述べた。相似変換された Hamiltonian は、Transcorrelated Hamiltonian と言われる。さらに、Transcorrelated Hamiltonian の固有エネルギーと固有関数を求めるために、これに対する Pseudo 軌道理論および Biorthogonal 軌道理論を定式化し、それらの軌道を用いた摂動計算を Ne と H₂O に関して行った。これによって、実際に基底エネルギーの基底関数に対する収束性が大きく改善された。また、相関因子を特徴づける重み関数をいくつかとり、計算結果を相互に比較した。ここで相関因子のとり方によっては、通常の量子化学計算に用いられる基底関数が不適切になり得ることがわかった。さらに、計算の際、3 電子積分を近似的に扱ったが、これらの影響も調べられた。そして、相関因子の到達範囲を最内殻軌道の広がり程度に保てば、結果に重要な誤差は生じないと結論された。これらに加え、我々の行った計算が大きさに対して無矛盾であること、通常の Hamiltonian を用いたときと計算量は同様のスケーリングをもつことを指摘した。特に、同程度の精度を要求した時、Transcorrelated Hamiltonian を用いると計算時間の大幅な短縮が可能であることを指摘した。このことは大きな系について電子相関を考慮した計算が必要なときに、非

常に威力を発揮する。最後に **Transcorrelated Hamiltonian** を用いた他の理論形式についても考察した。

第7章 結論

この研究では、多電子系の電子状態理論を、基底エネルギーを求めるための方法を中心に議論してきた。特に我々は出発点を Hartree-Fock 近似にとり、この近似によるエネルギーと厳密な基底エネルギーとの差として定義される、相関エネルギーをいかに精密に計算するかを詳しく述べた。その中で摂動論、Coupled-Cluster 理論および CI 理論について議論し、それらの関係についても述べた。これらの方法は、与えられた基底関数に対して相関エネルギーを非常に正確に与える。しかし基底関数の数を増やしても、基底エネルギーは、完全基底の極限にはなかなか到達しなかった。その原因は次のように考えられる。多電子 Hamiltonian に含まれる電子間 Coulomb ポテンシャルは、 $r_{12} = 0$ の近傍で発散し、これに伴い、その固有関数はカuspを持たねばならない。ところが、この Coulomb カusp の 1 電子関数展開による収束は非常に遅く、それが、エネルギーの収束性に直接反映されているのである。我々は、その概要を He 原子の基底状態について説明し、Hylleraas 型関数を用いて基底エネルギーを計算した。カuspを表すのに適当な r_{12} の奇数次の項を含む試行関数の方がはるかに早く収束することがわかり、Coulomb カusp条件の重要性が確認された。最後の章で、Coulomb ポテンシャルの特異性を緩和するような相関因子を用いた相似変換を考え、それによって得られた Transcorrelated Hamiltonian の固有エネルギーを摂動論によって計算した。参照関数を構成するために、Pseudo 軌道理論および Biorthogonal 軌道理論を定式化した。さらに、Transcorrelated Hamiltonian に対する LCCSD 方程式を導出した。これらに従って、Ne および H₂O の基底エネルギーを計算した。その結果、予想されたように、エネルギーの基底関数に関する収束性は非常に改善されることがわかった。今後は、計算手法の精密化、エネルギーだけではなく他の物理量の計算、相関因子の改善、励起状態の計算などに応用することが課題である。

謝辞

この研究は、著者の指導教官である分子科学研究所谷村吉隆助教授と、名古屋大学天能精一郎助教授に多くを負っている。とくに天能助教授からは、量子化学計算について多くを学んだ。ここで御二人に心より感謝申し上げたい。また、研究を行うにあたって両親および細君の朋子氏の支持と援助は欠かせないものであった。ここで感謝の意を表したい。

Appendix A 第2量子化

第2量子化[1-5, 67]という言葉は、量子力学に現われる波動関数を場の演算子として扱い、それらに対して（反）交換関係を定義するという、場の量子論の考え方に由来している。今では、第2量子化は、量子論的な多体系を記述するための標準的な方法になっている。これは、多電子系を対象とする量子化学においても同様である。この章では、多電子理論に必要なフェルミ粒子系（電子系）の第2量子化について述べる。

§ A.1 N 電子系の波動関数

この節では、 N 電子系の状態ベクトルが成すヒルベルト空間を構成する。そのために、まず Π_1 という 1 電子系のヒルベルト空間をとる。 p は 1 電子状態を完全に記述できる量子数を表す。 $|p\rangle$ は、量子数 p で指定される 1 電子状態ベクトルとする。 $\{|p\rangle\}$ はヒルベルト空間 Π_1 の基底になることができるので

$$\sum_{pq} |p\rangle S_{pq}^{-1} \langle q| = 1 \quad (\text{A.1})$$

$$S_{pq} = \langle p|q\rangle \quad (\text{A.2})$$

という完全性の条件をみたす。簡単のために、ここでは

$$\sum_p |p\rangle \langle p| = 1 \quad (\text{A.3})$$

$$\langle p|q\rangle = \delta_{pq} \quad (\text{A.4})$$

のような完全な正規直交系を仮定する。しかし、これから述べる結果は容易に非直交な基底をとった場合に一般化することができる。電子状態を指定するための変数（量子数）として

$$x = (\mathbf{r}, s) \quad (\text{A.5})$$

という、空間およびスピンの自由度を組み合わせたスピン座標を用いることがしばしばあるので、ここで定義しておく。スピン座標に関しては

$$\int dx |x\rangle \langle x| = 1, \quad \int dx = \sum_s \int d\mathbf{r} \quad (\text{A.6})$$

$$\langle x|x'\rangle = \delta(x-x'), \quad \delta(x-x') = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \delta_{ss'} \quad (\text{A.7})$$

が成立する。1電子波動関数 $\phi_p(x)$ とは、状態ベクトル $|p\rangle$ と $|x\rangle$ の内積

$$\phi_p(x) = \langle x|p\rangle \quad (\text{A.8})$$

である。これは状態 $|p\rangle$ の x 表示と言われている。 N 電子系の状態ベクトルから成るヒルトベルト空間は、 Π_1 の直積

$$\Pi_N = \overbrace{\Pi_1 \times \Pi_1 \times \dots \times \Pi_1}^N \quad (\text{A.9})$$

に対してフェルミ統計を考慮した部分空間 Π_N^A である。 Π_N の基底として、Hartree 積

$$|p_1 p_2 \dots p_N\rangle = |p_1\rangle |p_2\rangle \dots |p_N\rangle \quad (\text{A.10})$$

の全体をとることができる。これは式(A.3)、(A.4)から

$$\sum_{p_1 p_2 \dots p_N} |p_1 p_2 \dots p_N\rangle \langle p_1 p_2 \dots p_N| = 1 \quad (\text{A.11})$$

$$\langle p_1 p_2 \dots p_N | p'_1 p'_2 \dots p'_N \rangle = \delta_{p_1 p'_1} \delta_{p_2 p'_2} \dots \delta_{p_N p'_N} \quad (\text{A.12})$$

となることを示せるので、 Π_N の正規直交基底である。ただし、1電子状態の順序は $p_1 \leq p_2 \leq \dots \leq p_N$ となるように決めておく。 Π_N の基底 $\{|p_1 p_2 \dots p_N\rangle\}$ を、フェルミ統計を考慮して制限することにより、 Π_N^A の基底をつくることができる。フェルミ粒子系の状態は、粒子の置換に対して反対称なので

$$|p_1 p_2 \dots p_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\hat{P} \in S_N} \text{sgn}(\hat{P}) \hat{P} |p_1 p_2 \dots p_N\rangle \quad (\text{A.13})$$

とすればよい。ここで S_N は N 次対称群である。これらの全体は、 Π_N^A の基底になっている。

また、これらの状態ベクトルの内積が

$$\begin{aligned} \langle p_1 p_2 \dots p_N | p'_1 p'_2 \dots p'_N \rangle &= \sum_{\hat{P} \in S_N} \text{sgn}(\hat{P}) \langle p_1 | p'_{\hat{P}1} \rangle \langle p_2 | p'_{\hat{P}2} \rangle \dots \langle p_N | p'_{\hat{P}N} \rangle = \\ &= \begin{vmatrix} \langle p_1 | p'_1 \rangle & \langle p_1 | p'_2 \rangle & \dots & \langle p_1 | p'_N \rangle \\ \langle p_2 | p'_1 \rangle & \langle p_2 | p'_2 \rangle & & \langle p_2 | p'_N \rangle \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \langle p_N | p'_1 \rangle & \langle p_N | p'_2 \rangle & \dots & \langle p_N | p'_N \rangle \end{vmatrix} = \delta_{p_1 p'_1} \delta_{p_2 p'_2} \dots \delta_{p_N p'_N} \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

であることから、これらは正規直交でもある。状態ベクトル $|p_1 p_2 \dots p_N\rangle$ の x 表示は、

$$\Psi_{p_1 p_2 \dots p_N}(x_1 x_2 \dots x_N) = (x_1 x_2 \dots x_N | p_1 p_2 \dots p_N) \quad (\text{A.15})$$

で与えられる。これはよく知られた Slater 行列式

$$\Psi_{p_1 p_2 \dots p_N}(x_1 x_2 \dots x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \langle x_1 | p_1 \rangle & \langle x_1 | p_2 \rangle & \dots & \langle x_1 | p_N \rangle \\ \langle x_2 | p_1 \rangle & \langle x_2 | p_2 \rangle & & \langle x_2 | p_N \rangle \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \langle x_N | p_1 \rangle & \langle x_N | p_2 \rangle & \dots & \langle x_N | p_N \rangle \end{vmatrix} \quad (\text{A.16})$$

と等価である。

§ A.2 Fock 空間と生成消滅演算子

§ A.1 で N 電子状態のヒルベルト空間とその基底を定めたので、原理的にはどのような量子論的計算も可能である。しかし、多電子波動関数を頭々に用いた方法は、記述が複雑になり、見通しが悪い。そこで考え出されたのが、Fock 空間である。これは任意の粒子数からなる系のヒルベルト空間の直和

$$\Pi_F = \Pi_0 + \Pi_1 + \dots + \Pi_N + \dots \quad (\text{A.17})$$

で与えられる。 Π_0 は真空状態 $|0\rangle$ のみから成るヒルベルト空間である。電子系（フェルミ粒子系）の場合には、各ヒルベルト空間は反対称化されて

$$\Pi_F^A = \Pi_0^A + \Pi_1^A + \dots + \Pi_N^A + \dots \quad (\text{A.18})$$

となる。ただし $\Pi_0^A = \Pi_0$, $\Pi_1^A = \Pi_1$ である。電子数の異なるヒルベルト空間を結ぶ演算子として、生成消滅演算子を定義する。まず、量子数 p, q, \dots に応じて、生成演算子 $a_p^\dagger, a_q^\dagger, \dots$ は

$$|p\rangle = a_p^\dagger|0\rangle, |pq\rangle = a_p^\dagger a_q^\dagger|0\rangle = a_p^\dagger|q\rangle, \dots \quad (\text{A.19})$$

のように電子数を1だけ増加させる作用をもつ演算子として定義される。状態ベクトルの反対称性から

$$\{a_p^\dagger, a_q^\dagger\} = a_p^\dagger a_q^\dagger + a_q^\dagger a_p^\dagger = 0 \quad (\text{A.20})$$

という反交換系が導かれる。式(A.19)に共役な状態ベクトルをとると

$$\langle p| = \langle 0|a_p, \langle pq| = \langle 0|a_q a_p = \langle q|a_p, \dots \quad (\text{A.21})$$

が得られる。 a_p, a_q, \dots は消滅演算子と言われる。その理由は、

$$\langle p|p\rangle = \langle 0|a_p a_p^\dagger|0\rangle = \langle 0|a_p|p\rangle = 1 \quad (\text{A.22})$$

のように、状態ベクトルに作用して、電子数を1減らす働きを持つからである。真空に作用する時は、 $a_p|0\rangle = 0$ と約束する。消滅演算子についても、反交換関係

$$\{a_p, a_q\} = a_p a_q + a_q a_p = 0 \quad (\text{A.23})$$

が成立する。ここで任意の電子数の状態ベクトル $|K\rangle = |k_1 k_2 \dots\rangle$ に対して、

$$\langle K|\{a_p^\dagger, a_q\}|K\rangle = \langle K|a_p^\dagger a_q + a_q a_p^\dagger|K\rangle = \delta_{pq} \quad (\text{A.24})$$

であることを示そう。これは場合分けすることにより簡単に確認できる。まず、

$$p = q \Rightarrow \langle K | a_p^\dagger a_p + a_p a_p^\dagger | K \rangle = 1$$

である。実際、 $p \in \{k_1, k_2, \dots\}$ ならば

$$a_p a_p^\dagger | K \rangle = 0, \quad \langle K | a_p^\dagger a_p | K \rangle = \langle K - \{p\} | K - \{p\} \rangle = 1$$

であり、 $p \notin \{k_1, k_2, \dots\}$ ならば

$$a_p^\dagger a_p | K \rangle = 0, \quad \langle K | a_p a_p^\dagger | K \rangle = \langle K + \{p\} | K + \{p\} \rangle = 1$$

になる。 $p \neq q$ の場合は、異なる状態ベクトル間の内積になるので式(A.14)により消えてしまう。ここで2つの任意の演算子 A, B の相等について

$$A = B \Leftrightarrow \langle K | A | K \rangle = \langle K | B | K \rangle, \quad \forall K = \{k_1, k_2, \dots\} \quad (\text{A.25})$$

が成立することに注意すれば、式(A.24)から

$$\{a_p^\dagger, a_q\} = a_p^\dagger a_q + a_q a_p^\dagger = \delta_{pq} \quad (\text{A.26})$$

と結論することができる。式(A.20)、(A.23)および(A.26)をまとめてフェルミ粒子系の生成消滅演算子に対する反交換関係という。

§ A.3 多電子系の演算子の Fock 空間における表現

ここで、多電子系の演算子を前節で定義した生成消滅演算子を用いて表現する方法について述べる。 F を1電子系の状態ベクトルに作用する演算子とする。これは、

$$F = \sum_{qp} |q\rangle \langle q| F |p\rangle \langle p| \quad (\text{A.27})$$

と表せる。一般に多電子系の演算子は、電子の交換について対称でなければ物理的に意味をもたないので、 N 電子系の1電子状態を変化させる演算子（以後、これを1電子演算子と言う）は、

$$F_N = F^{(1)} + F^{(2)} + \dots + F^{(N)} \quad (\text{A.28})$$

と書くことができる。括弧の数字 i は、 i 番目の電子に作用することを示している。 F_N を状態ベクトル(A.13)に作用すると、

$$\begin{aligned} F_N |p_1 p_2 \dots p_N\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\hat{P} \in S_N} \text{sgn}(\hat{P}) F_N \hat{P} |p_1 p_2 \dots p_N\rangle = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\hat{P} \in S_N} \text{sgn}(\hat{P}) \hat{P} F_N |p_1 p_2 \dots p_N\rangle = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\hat{P} \in S_N} \text{sgn}(\hat{P}) \hat{P} \sum_{i=1}^N \sum_{q_i} \langle q_i | F | p_i \rangle |p_1 \dots q_i \dots p_N\rangle = \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{q_i} \langle q_i | F | p_i \rangle |p_1 \dots q_i \dots p_N\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

となることがわかる。ここで任意の置換演算子と F_N が可換であることを用いた。次に、生成消滅演算子を使って定義された演算子

$$\hat{F} = \sum_{qp} \langle q | F | p \rangle a_q^\dagger a_p \quad (\text{A.30})$$

が状態ベクトル(A.13)にどのように作用するか計算してみる。すると、

$$\begin{aligned} \hat{F} |p_1 p_2 \dots p_N\rangle &= \hat{F} a_{p_1}^\dagger a_{p_2}^\dagger \dots a_{p_N}^\dagger |0\rangle = \\ &= [\hat{F}, a_{p_1}^\dagger] a_{p_2}^\dagger \dots a_{p_N}^\dagger |0\rangle + a_{p_1}^\dagger \hat{F} a_{p_2}^\dagger \dots a_{p_N}^\dagger |0\rangle = \\ &= [\hat{F}, a_{p_1}^\dagger] a_{p_2}^\dagger \dots a_{p_N}^\dagger |0\rangle + a_{p_1}^\dagger [\hat{F}, a_{p_2}^\dagger] \dots a_{p_N}^\dagger |0\rangle + a_{p_1}^\dagger a_{p_2}^\dagger \hat{F} a_{p_3}^\dagger \dots a_{p_N}^\dagger |0\rangle = \dots = \\ &= [\hat{F}, a_{p_1}^\dagger] a_{p_2}^\dagger \dots a_{p_N}^\dagger |0\rangle + a_{p_1}^\dagger [\hat{F}, a_{p_2}^\dagger] \dots a_{p_N}^\dagger |0\rangle + \dots + a_{p_1}^\dagger a_{p_2}^\dagger \dots [\hat{F}, a_{p_N}^\dagger] |0\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

となる。ただし、

$$[A, B] = AB - BA \quad (\text{A.32})$$

は演算子 A と B の交換子であり、 $\hat{F}|0\rangle = 0$ を使った。ここで、生成消滅演算子の反交換関係から

$$[\hat{F}, a_r^\dagger] = \sum_{qp} \langle q | F | p \rangle [a_q^\dagger a_p, a_r^\dagger] = \sum_q \langle q | F | r \rangle a_q^\dagger \quad (\text{A.33})$$

となるから、

$$\hat{F}|p_1 p_2 \dots p_N\rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{q_i} \langle q_i | F | p_i \rangle a_{p_i}^\dagger \dots a_{q_i}^\dagger \dots a_{p_N}^\dagger |0\rangle \quad (\text{A.34})$$

が得られる。これは式(A.29)と等価である。このことから、1電子演算子 F_N と \hat{F} を同一視することができる。このとき注意しなければならないことは、 F_N が N 電子系の状態ベクトルに作用する演算子であるのに対して、 \hat{F} は電子数に依らない表現になっている点である。さらに2電子演算子

$$V_N = \sum_{i < j=1}^N V(i, j) \quad (\text{A.35})$$

について同様の議論を行う。 V は2電子に作用する演算子なので、

$$V = \sum_{pqrs} |pq\rangle \langle pq| V |rs\rangle \langle rs| \quad (\text{A.36})$$

と書ける。式(A.29)と同じようにして

$$V_N |p_1 p_2 \dots p_N\rangle = \sum_{i < j=1}^N \sum_{q_i q_j} \langle q_i q_j | F | p_i p_j \rangle |p_1 \dots q_i \dots q_j \dots p_N\rangle \quad (\text{A.37})$$

となることがわかる。ここで

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{pqrs} (pq|V|rs) a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r \quad (\text{A.38})$$

という演算子を導入する。これを状態ベクトル(A.13)に作用させると

$$\begin{aligned} \hat{V} |p_1 p_2 \dots p_N\rangle &= \hat{V} a_{p_1}^\dagger a_{p_2}^\dagger \dots a_{p_N}^\dagger |0\rangle = \sum_{i=1}^N a_{p_i}^\dagger \dots [\hat{V}, a_{p_i}^\dagger] \dots a_{p_N}^\dagger |0\rangle = \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{q_i q_j q} a_{p_i}^\dagger \dots [\hat{V}, a_{p_i}^\dagger] \dots a_{p_N}^\dagger |0\rangle = \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{q_i r_i s_i} (q_i r_i | V | p_i s_i) a_{p_i}^\dagger \dots a_{q_i}^\dagger a_{r_i}^\dagger a_{s_i} \dots a_{p_N}^\dagger |0\rangle = \\ &= \sum_{i < j=1}^N \sum_{q_i q_j} (q_i q_j | V | p_i p_j) a_{p_i}^\dagger \dots a_{q_i}^\dagger \dots a_{q_j}^\dagger \dots a_{p_N}^\dagger |0\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.39})$$

となって、やはり V_N と \hat{V} が等価であることがわかる。ここで

$$[\hat{V}, a_r^\dagger] = \sum_{pqrs} (pq|V|rs) a_p^\dagger a_q^\dagger a_s \quad (\text{A.40})$$

という関係を用いた。量子化学の習慣では、 V の行列要素は、 $\langle \dots \rangle$ によって表すので、式 (A.38) を

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq|V|rs \rangle a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r \quad (\text{A.41})$$

と書くことにする。反対称化された行列要素は、

$$\langle pq|V|rs \rangle_A = \langle pq|V|rs \rangle - \langle pq|V|sr \rangle \quad (\text{A.42})$$

と表す。以上の議論は 3 電子以上の演算子についても一般化される。例えば 3 電子演算子

$$W_N = \sum_{i < j < k=1}^N W(i, j, k) \quad (\text{A.43})$$

は生成消滅演算子によって、

$$\hat{W} = \frac{1}{6} \sum_{pqrst} \langle pqr|W|stu \rangle a_p^\dagger a_q^\dagger a_r^\dagger a_u a_t a_s \quad (\text{A.44})$$

と表せる。

次に 1 電子状態を指定する量子数を変更すると、生成消滅演算子はどのような影響をうけるか考察する。正規直交規格化されている 1 電子状態ベクトルの集合 $\{|P\rangle\}$ をとる。 P は 1 電子状態を完全に記述できる量子数とする。これまで採用していた 1 電子状態ベクトルと、 $|P\rangle$ は一般に次のようなユニタリ変換

$$|P\rangle = \sum_p |p\rangle \langle p|P\rangle \quad (\text{A.45})$$

によって関係づけられる。ゆえに、

$$a_p^\dagger |0\rangle = \sum_p a_p^\dagger |0\rangle \langle p|P\rangle \quad (\text{A.46})$$

となる。式 (A.46) は、 P 状態を含んだ任意の電子数の状態ベクトルについて成立するので、

$$a_p^\dagger = \sum_p a_p^\dagger \langle p|P\rangle \quad (\text{A.47})$$

が導かれる。さらにこの Hermite 共役をとると、

$$a_p = \sum_P \langle P | p \rangle a_P \quad (\text{A.48})$$

が得られる。こうして 1 電子状態の量子数を P に変更することで、例えば 1 電子演算子は、

$$\hat{F} = \sum_{QP} \langle Q | F | P \rangle a_Q^\dagger a_P \quad (\text{A.49})$$

と表すことができる。ここで、 $|P\rangle = |x\rangle$ にすることを考えよう。式(A.47)および(A.48)から、

$$\Psi^\dagger(x) = \sum_p a_p^\dagger \langle p | x \rangle = \sum_p a_p^\dagger \phi_p^*(x) \quad (\text{A.50})$$

$$\Psi(x) = \sum_p a_p \langle x | p \rangle = \sum_p a_p \phi_p(x) \quad (\text{A.51})$$

がわかる。 $\Psi^\dagger(x), \Psi(x)$ は、スピン座標 x に電子を生成消滅させる演算子で、これらは場の演算子と言われている。最後に、多電子 Hamiltonian

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{N_n} \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$$

を生成消滅演算子で表そう。式(A.30)、(A.41)に従って、

$$\hat{H} = \sum_{pq} \langle p | h | q \rangle a_p^\dagger a_q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq | r_{12}^{-1} | rs \rangle a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r \quad (\text{A.52})$$

となる。ただし、

$$h(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{A=1}^{N_n} \frac{Z_A}{r_A} \quad (\text{A.53})$$

とした。上の Hamiltonian はすでに位置表示されているので、場の演算子によって

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \int dx \Psi^\dagger(x) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{A=1}^{N_n} \frac{Z_A}{r_A} \right) \Psi(x) + \\ & \frac{1}{2} \iint dx_1 dx_2 \Psi^\dagger(x_1) \Psi^\dagger(x_2) \frac{1}{r_{12}} \Psi(x_2) \Psi(x_1) \end{aligned} \quad (\text{A.54})$$

と表すことができる。

Appendix B 低次の波動演算子の計算

これで準備が整ったので、低次の摂動項をいくつか計算してみる。これから行う計算は、後でより高次の摂動計算を行ったり、相関因子を用いた方法に応用されるので詳述しておく。1次の波動演算子は

$$\left[\Omega^{(1)}, H_0 \right] P = QVP$$

をみtas。ここで、1次の波動演算子を

$$\Omega^{(1)} = \Omega_1^{(1)} + \Omega_2^{(1)} + \dots, \quad \Omega_1^{(1)} = \sum_{ai} \chi_{ai}^{(1)} a_a^\dagger a_i, \quad \Omega_2^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_{ai} \chi_{abij}^{(1)} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i, \dots \quad (\text{B.1})$$

のように励起電子数に応じて分類する。1電子励起部分に関して、

$$\left[\Omega_1^{(1)}, H_0 \right] P = \sum_{ai} (\varepsilon_i - \varepsilon_a) \chi_{ai}^{(1)} a_a^\dagger a_i P \quad (\text{B.2})$$

$$QV_1 P = Q \sum_{pq} v_{pq} N \left[a_p^\dagger a_q \right] P = \sum_{ai} v_{ai} a_a^\dagger a_i P \quad (\text{B.3})$$

と計算される。射影演算子 Q, P に挟まれた正規積は、粒子および正孔の生成演算子を含むものだけが残ることを使った。正規積が摂動計算で都合が良いのは、この性質による。式(B.2)と(B.3)を比べると、

$$\chi_{ai}^{(1)} = \frac{v_{ai}}{\varepsilon_i - \varepsilon_a} \quad (\text{B.4})$$

であることがわかる。したがって、1次の波動演算子の1電子励起部分は

$$\Omega_1^{(1)} = \sum_{ai} \frac{v_{ai}}{\varepsilon_i - \varepsilon_a} a_a^\dagger a_i \quad (\text{B.5})$$

となる。2電子励起部分も同様に

$$\left[\Omega_2^{(1)}, H_0 \right] P = \frac{1}{2} \sum_{abij} (\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b) \chi_{abij}^{(1)} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i P \quad (\text{B.6})$$

$$QV_2 P = \frac{1}{2} \sum_{abij} \langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i P \quad (\text{B.7})$$

と計算できるから、

$$\Omega_2^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_{abij} \frac{\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i \quad (\text{B.8})$$

になる。次に2次の波動演算子の計算を行う。これは、

$$[\Omega^{(2)}, H_0] P = Q(V_1 + V_2)\Omega^{(1)} P$$

によって計算できる。この式の左辺は、式(B.2)、(B.6)とほとんど同じであるから後回しにして、右辺の計算を行う。これは、

$$\begin{aligned} & Q \left(\sum_{pq} v_{pq} N[a_p^\dagger a_q] + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq | r_{12}^{-1} | rs \rangle N[a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r] \right) \times \\ & \left(\sum_{ai} \frac{v_{ai}}{\varepsilon_i - \varepsilon_a} a_a^\dagger a_i + \frac{1}{2} \sum_{abij} \frac{\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i \right) P \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

となる。この計算は、面倒だが Wick の定理を使うことで少し楽になる。まず

$$Q \left(\sum_{pq} v_{pq} N[a_p^\dagger a_q] \right) \left(\sum_{ai} \frac{v_{ai}}{\varepsilon_i - \varepsilon_a} a_a^\dagger a_i \right) P \quad (\text{B.10})$$

について詳しく見て行く。ここには、次の4項が現われる。

$$Q a_b^\dagger a_c a_a^\dagger a_i P \quad (\text{B.11})$$

$$Q a_b^\dagger a_j a_a^\dagger a_i P \quad (\text{B.12})$$

$$Q a_j^\dagger a_b a_a^\dagger a_i P \quad (\text{B.13})$$

$$-Q a_j a_k^\dagger a_a^\dagger a_i P \quad (\text{B.14})$$

Q および P に挟まれた部分を正規積で表して、消えない部分だけを取り出す。まず、

$$\begin{aligned} a_b^\dagger a_c a_a^\dagger a_i &= b_b^\dagger b_c b_a^\dagger b_i^\dagger = N[b_b^\dagger b_c b_a^\dagger b_i^\dagger] + N[b_b^\dagger \overline{b_c b_a^\dagger b_i^\dagger}] \\ &= b_b^\dagger b_a^\dagger b_i^\dagger b_c + \delta_{ac} b_b^\dagger b_i^\dagger \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

よって、式(B.11)から、

$$Q a_b^\dagger a_c a_a^\dagger a_i P = \delta_{ac} a_b^\dagger a_i P \quad (\text{B.16})$$

が残る。同様に、

$$a_b^\dagger a_j a_a^\dagger a_i = N[b_b^\dagger b_j^\dagger b_a^\dagger b_i^\dagger] = b_a^\dagger b_b^\dagger b_j^\dagger b_i^\dagger \quad (\text{B.17})$$

より、

$$Q a_b^\dagger a_j a_a^\dagger a_i P = a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i P \quad (\text{B.18})$$

となる。式(B.13)と(B.14)については、

$$\begin{aligned} a_j^\dagger a_b a_a^\dagger a_i &= b_j b_b b_a^\dagger b_i^\dagger \\ &= N[b_j b_b b_a^\dagger b_i^\dagger] + N[b_j \overline{b_b b_a^\dagger b_i^\dagger}] + N[\overline{b_j b_b b_a^\dagger b_i^\dagger}] + N[\overline{b_j b_b b_a^\dagger b_i^\dagger}] \\ &= b_a^\dagger b_i^\dagger b_j b_b - \delta_{ab} b_i^\dagger b_j - \delta_{ij} b_a^\dagger b_b + \delta_{ab} \delta_{ij} \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

$$\begin{aligned} -a_j a_k^\dagger a_a^\dagger a_i &= -b_j^\dagger b_k b_a^\dagger b_i^\dagger = -N[b_j^\dagger b_k b_a^\dagger b_i^\dagger] - N[b_j^\dagger \overline{b_k b_a^\dagger b_i^\dagger}] \\ &= -b_a^\dagger b_i^\dagger b_j^\dagger b_k - \delta_{ik} b_a^\dagger b_j^\dagger \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

となるので、

$$Q a_j^\dagger a_b a_a^\dagger a_i P = 0 \quad (\text{B.21})$$

$$-Q a_j a_k^\dagger a_a^\dagger a_i P = -\delta_{ik} a_a^\dagger a_j P \quad (\text{B.22})$$

という結果を得る。以上をまとめると

$$\begin{aligned} &Q \left(\sum_{pq} v_{pq} N[a_p^\dagger a_q] \right) \left(\sum_{ai} \frac{v_{ai}}{\epsilon_i - \epsilon_a} a_a^\dagger a_i \right) P \\ &= \left(\sum_{abi} \frac{v_{ba} v_{ai}}{\epsilon_i - \epsilon_a} a_b^\dagger a_i - \sum_{aij} \frac{v_{ai} v_{ij}}{\epsilon_i - \epsilon_a} a_a^\dagger a_j + \sum_{abij} \frac{v_{ai} v_{bj}}{\epsilon_i - \epsilon_a} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i \right) P \end{aligned} \quad (\text{B.23})$$

になる。これは1次の波動演算子を使って

$$\begin{aligned} &Q \left(\sum_{pq} v_{pq} N[a_p^\dagger a_q] \right) \left(\sum_{ai} \chi_{ai}^{(1)} a_a^\dagger a_i \right) P \\ &= \left(\sum_{abi} v_{ba} \chi_{ai}^{(1)} a_b^\dagger a_i - \sum_{aij} v_{ij} \chi_{ai}^{(1)} a_a^\dagger a_j + \sum_{abij} \frac{1}{2} (v_{bj} \chi_{ai}^{(1)} + v_{ai} \chi_{bj}^{(1)}) a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i \right) P \end{aligned} \quad (\text{B.24})$$

と表される。続いて、

$$Q \left(\sum_{pq} v_{pq} N[a_p^\dagger a_q] \frac{1}{2} \sum_{abij} \frac{\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i \right) P \quad (\text{B.25})$$

を計算する。1次の波動演算子の記号をあらわに書くのは面倒なので、相関演算子の係数

$$\chi_{abij}^{(1)} = \frac{\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (\text{B.26})$$

を使う。残るのは粒子および正孔の生成演算子を含むものだけであるから、

$$\begin{aligned} Qb_c^\dagger b_d b_a^\dagger b_b^\dagger b_j^\dagger b_i^\dagger P &= N \left[\overline{b_c^\dagger b_d b_a^\dagger b_b^\dagger b_j^\dagger b_i^\dagger} \right] P + N \left[\overline{b_c^\dagger b_d b_a^\dagger b_b^\dagger b_j^\dagger b_i^\dagger} \right] P \\ &= (\delta_{da} b_c^\dagger b_b^\dagger b_j^\dagger b_i^\dagger + \delta_{db} b_a^\dagger b_c^\dagger b_j^\dagger b_i^\dagger) P \end{aligned} \quad (\text{B.27})$$

$$Qb_c^\dagger b_k b_a^\dagger b_b^\dagger b_j^\dagger b_i^\dagger P = b_a^\dagger b_b^\dagger b_c^\dagger b_k b_j^\dagger b_i^\dagger P \quad (\text{B.28})$$

$$\begin{aligned} Qb_k b_c b_a^\dagger b_b^\dagger b_j^\dagger b_i^\dagger P &= N \left[\overline{b_k b_c b_a^\dagger b_b^\dagger b_j^\dagger b_i^\dagger} \right] P + N \left[\overline{b_k b_c b_a^\dagger b_b^\dagger b_j^\dagger b_i^\dagger} \right] P \\ &+ N \left[\overline{b_k b_c b_a^\dagger b_b^\dagger b_j^\dagger b_i^\dagger} \right] P + N \left[\overline{b_k b_c b_a^\dagger b_b^\dagger b_j^\dagger b_i^\dagger} \right] P \\ &= (-\delta_{kj} \delta_{ca} b_b^\dagger b_i^\dagger + \delta_{ki} \delta_{ca} b_b^\dagger b_j^\dagger + \delta_{kj} \delta_{cb} b_a^\dagger b_i^\dagger - \delta_{ki} \delta_{cb} b_a^\dagger b_j^\dagger) P \end{aligned} \quad (\text{B.29})$$

$$\begin{aligned} -Qb_k^\dagger b_l b_a^\dagger b_b^\dagger b_j^\dagger b_i^\dagger P &= -N \left[\overline{b_k^\dagger b_l b_a^\dagger b_b^\dagger b_j^\dagger b_i^\dagger} \right] P - N \left[\overline{b_k^\dagger b_l b_a^\dagger b_b^\dagger b_j^\dagger b_i^\dagger} \right] P \\ &= -(\delta_{lj} b_a^\dagger b_b^\dagger b_k b_i^\dagger + \delta_{li} b_a^\dagger b_b^\dagger b_k b_j^\dagger) P \end{aligned} \quad (\text{B.30})$$

となる。これらより、

$$\begin{aligned} &Q \left(\sum_{pq} v_{pq} N[a_p^\dagger a_q] \frac{1}{2} \sum_{abij} \chi_{abij}^{(1)} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i \right) P \\ &= \left(\frac{1}{12} \sum_{abcijk} (v_{ck} \chi_{abij}^{(1)} + v_{ck} \chi_{baji}^{(1)} + v_{ai} \chi_{cbkj}^{(1)} + v_{bj} \chi_{acik}^{(1)} + v_{ai} \chi_{bcjk}^{(1)} + v_{bj} \chi_{caki}^{(1)}) a_a^\dagger a_b^\dagger a_c^\dagger a_k a_j a_i \right) P \\ &+ \left(\sum_{abcij} \frac{1}{2} (v_{ac} \chi_{cbij}^{(1)} + v_{bc} \chi_{caji}^{(1)}) a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i \right) P - \left(\sum_{abijk} \frac{1}{2} (v_{kj} \chi_{abik}^{(1)} + v_{ki} \chi_{bajk}^{(1)}) a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i \right) P \\ &+ \left(\sum_{abij} v_{jb} (\chi_{abij}^{(1)} - \chi_{abji}^{(1)}) a_a^\dagger a_i \right) P \end{aligned} \quad (\text{B.31})$$

が求められる。添字の入換えによって全く同じ寄与を与える項が生じるが、それらはひと

つにまとめた。このような項どうしは、等価であるという。またその個数を、重みという。

さらに計算を行うと

$$\begin{aligned}
& Q \left(\frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq | r_{12}^{-1} | rs \rangle N [a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r] \sum_{ai} \chi_{ai}^{(1)} a_a^\dagger a_i \right) P \\
&= \left(\frac{1}{12} \sum_{abcijk} (\langle bc | r_{12}^{-1} | jk \rangle \chi_{ai}^{(1)} + \langle ca | r_{12}^{-1} | ki \rangle \chi_{bj}^{(1)} + \langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle \chi_{ck}^{(1)} \right. \\
&\quad \left. \langle cb | r_{12}^{-1} | kj \rangle \chi_{ai}^{(1)} + \langle ac | r_{12}^{-1} | ik \rangle \chi_{bj}^{(1)} + \langle ba | r_{12}^{-1} | ji \rangle \chi_{ck}^{(1)}) a_a^\dagger a_b^\dagger a_c^\dagger a_k a_j a_i \right) P \\
&\quad + \left(\frac{1}{2} \sum_{abcij} (\langle ab | r_{12}^{-1} | cj \rangle \chi_{ci}^{(1)} + \langle ba | r_{12}^{-1} | ci \rangle \chi_{cj}^{(1)}) a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i \right) P \\
&\quad - \left(\frac{1}{2} \sum_{abijk} (\langle kb | r_{12}^{-1} | ij \rangle \chi_{ak}^{(1)} + \langle ka | r_{12}^{-1} | ji \rangle \chi_{bk}^{(1)}) a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i \right) P \\
&\quad + \left(\sum_{abij} (\langle aj | r_{12}^{-1} | ib \rangle - \langle aj | r_{12}^{-1} | bi \rangle) \chi_{bj}^{(1)} a_a^\dagger a_i \right) P
\end{aligned} \tag{B.32}$$

となり、最後に

$$\begin{aligned}
& Q \left(\frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq | r_{12}^{-1} | rs \rangle N [a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r] \frac{1}{2} \sum_{abij} \chi_{abij}^{(1)} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i \right) P = \\
&\quad \left(\frac{1}{4!} \sum_{abcdijkl} \frac{1}{4} \hat{S}_{ijkl}^{abcd} [\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle \chi_{cdkl}^{(1)}] a_a^\dagger a_b^\dagger a_c^\dagger a_d^\dagger a_l a_k a_j a_i \right) P \\
&\quad - \left(\frac{1}{6} \sum_{abcijkl} \hat{S}_{ijk}^{abc} [\langle al | r_{12}^{-1} | ij \rangle \chi_{bckl}^{(1)}] a_a^\dagger a_b^\dagger a_c^\dagger a_k a_j a_i \right) P \\
&\quad + \left(\frac{1}{6} \sum_{abcdijk} \hat{S}_{ijk}^{abc} [\langle ab | r_{12}^{-1} | id \rangle \chi_{cdkj}^{(1)}] a_a^\dagger a_b^\dagger a_c^\dagger a_k a_j a_i \right) P \\
&\quad + \left(\frac{1}{2} \sum_{abcijk} \hat{S}_{ij}^{ab} [(\langle ak | r_{12}^{-1} | ic \rangle - \langle ak | r_{12}^{-1} | ci \rangle) \chi_{bcjk}^{(1)}] a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i \right) P \\
&\quad - \left(\frac{1}{2} \sum_{abcijk} \hat{S}_{ij}^{ab} [\langle ak | r_{12}^{-1} | ic \rangle \chi_{bckj}^{(1)} + \langle ak | r_{12}^{-1} | cj \rangle \chi_{bcki}^{(1)}] a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i \right) P
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left(\frac{1}{2} \sum_{abcdij} \left(\langle ab | r_{12}^{-1} | cd \rangle \chi_{cdij}^{(1)} + \langle kl | r_{12}^{-1} | ij \rangle \chi_{abkl}^{(1)} \right) a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i \right) P \\
& + \left(\sum_{abcij} \left(\langle aj | r_{12}^{-1} | bc \rangle - \langle aj | r_{12}^{-1} | cb \rangle \right) \chi_{bcij}^{(1)} a_a^\dagger a_i \right) P \\
& - \left(\sum_{abijk} \left(\langle jk | r_{12}^{-1} | ib \rangle - \langle jk | r_{12}^{-1} | bi \rangle \right) \chi_{abjk}^{(1)} a_a^\dagger a_i \right) P
\end{aligned} \tag{B.33}$$

が求まる。これらをまとめると、

相関演算子の 1 次と 2 次の係数の関係、

$$\begin{aligned}
& (\varepsilon_i - \varepsilon_a) \chi_{ai}^{(2)} = \\
& v_{ab} \chi_{bi}^{(1)} - v_{ji} \chi_{aj}^{(1)} + v_{jb} \left(\chi_{abij}^{(1)} - \chi_{abji}^{(1)} \right) + \left(\langle aj | r_{12}^{-1} | ib \rangle - \langle aj | r_{12}^{-1} | bi \rangle \right) \chi_{bj}^{(1)} \\
& + \left(\langle aj | r_{12}^{-1} | bc \rangle - \langle aj | r_{12}^{-1} | cb \rangle \right) \chi_{bcij}^{(1)} - \left(\langle jk | r_{12}^{-1} | ib \rangle - \langle jk | r_{12}^{-1} | bi \rangle \right) \chi_{abjk}^{(1)}
\end{aligned} \tag{B.34}$$

$$\begin{aligned}
& (\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b) \chi_{abij}^{(2)} = \\
& + \hat{S}_{ij}^{ab} \left[v_{ai} \chi_{bj}^{(1)} + v_{ac} \chi_{cbij}^{(1)} - v_{kj} \chi_{abik}^{(1)} + \langle ab | r_{12}^{-1} | cj \rangle \chi_{ci}^{(1)} - \langle kb | r_{12}^{-1} | ij \rangle \chi_{ak}^{(1)} \right] \\
& + \hat{S}_{ij}^{ab} \left[\left(\langle ak | r_{12}^{-1} | ic \rangle - \langle ak | r_{12}^{-1} | ci \rangle \right) \chi_{bcjk}^{(1)} - \langle ak | r_{12}^{-1} | ic \rangle \chi_{bckj}^{(1)} - \langle ak | r_{12}^{-1} | cj \rangle \chi_{bcki}^{(1)} \right] \\
& + \hat{S}_{ij}^{ab} \left[\frac{1}{2} \langle ab | r_{12}^{-1} | cd \rangle \chi_{cdij}^{(1)} + \frac{1}{2} \langle kl | r_{12}^{-1} | ij \rangle \chi_{abkl}^{(1)} \right]
\end{aligned} \tag{B.35}$$

$$\begin{aligned}
& (\varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k - \varepsilon_a - \varepsilon_b - \varepsilon_c) \chi_{abcijk}^{(2)} = \\
& \hat{S}_{ijk}^{abc} \left[\frac{1}{2} v_{ck} \chi_{abij}^{(1)} + \frac{1}{2} \langle bc | r_{12}^{-1} | jk \rangle \chi_{ai}^{(1)} + \langle ab | r_{12}^{-1} | id \rangle \chi_{cdkj}^{(1)} - \langle al | r_{12}^{-1} | ij \rangle \chi_{bckl}^{(1)} \right]
\end{aligned} \tag{B.36}$$

$$(\varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_a - \varepsilon_b - \varepsilon_c - \varepsilon_d) \chi_{abcdijkl}^{(2)} = \frac{1}{4} \hat{S}_{ijkl}^{abcd} \left[\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle \chi_{cdkl}^{(1)} \right] \tag{B.37}$$

が導かれる。

参考文献

- [1] I. Lindgren and J. Morrison, "Atomic Many-Body Theory", Springer-Verlag (1982)
- [2] J-P Blaizot and G. Ripka, "Quantum Theory of Finite Systems", MIT Press (1985)
- [3] T. Helgaker, P. Jørgensen and J. Olsen, "Molecular Electronic Structure Theory", Wiley (2000)
- [4] N. H. March, W. H. Young and S. Sampanthar, "The Many-Body Problem in Quantum Mechanics", Dover (1995)
- [5] S. Raimes, "Many Electron Theory", North-Holland (1972)
- [6] A. Szabo and N. S. Ostlund, "Modern Quantum Chemistry", Dover (1996)
- [7] C. C. J. Roothan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951)
- [8] J. A. Pople and R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **22**, 571 (1954)
- [9] P-O. Löwdin, *Phys. Rev.* **97**, 1490 (1954)
- [10] R. McWeeny and G. Dierksen, *J. Chem. Phys.* **49**, 4852 (1968)
- [11] G. C. Wick, *Phys. Rev.* **80**, 268 (1950)
- [12] T. Koopmans, *Physica* **1**, 129 (1933)
- [13] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939)
- [14] E. A. Hylleraas, *Z. Physik.* **54**, 347 (1929)
- [15] T. Kinoshita, *Phys. Rev.* **105**, 1490 (1957)
- [16] H. M. James and A. S. Coolidge, *J. Chem. Phys.* **1**, 825 (1932)
- [17] R. Jastrow, *Phys. Rev.* **98**, 1479 (1955)
- [18] J. W. Clark and E. Feenberg, *Phys. Rev.* **113**, 288 (1959)
- [19] L. Szász, *Phys. Rev.* **126**, 169 (1962)
- [20] T. Kato, *Comm. Pure Appl. Math.* **10**, 151 (1957)

- [21] M. Hoffmann-Ostenhof and R. Seiler, *Phys. Rev. A* **23**, 21 (1981)
- [22] B. R. Johnson, *Phys. Rev. A* **24**, 2339 (1981)
- [23] R. N. Hill, *J. Chem. Phys.* **83**, 1173 (1985)
- [24] S. F. Boys and N. C. Handy, *Proc. Roy. Soc.* **A310**, 43 (1969)
- [25] S. Obara and K. Hirao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **66**, 3300 (1993)
- [26] M. Nooijen and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **109**, 8232 (1998)
- [27] S. Ten-no, *Chem. Phys. Lett.* **330**, 169 (2000)
- [28] S. Ten-no, *Chem. Phys. Lett.* **330**, 175 (2000)
- [29] C. Bloch, *Nucl. Phys.* **6**, 329 (1958)
- [30] I. Lindgren, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **12**, 33 (1978)
- [31] J. Goldstone, *Proc. Roy. Soc.* **A239**, 267 (1957)
- [32] B. H. Brandow, *Rev. Mod. Phys.* **39**, 771 (1967)
- [33] R. Manne, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **11**, 175 (1977)
- [34] C. Møller and M. S. P. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934)
- [35] J. Čížek, *J. Chem. Phys.* **45**, 4256 (1966)
- [36] J. Čížek, *Adv. Chem. Phys.* **14**, 35 (1969)
- [37] W. Kutzelnigg, "Pair Correlation Theories" in "Methods of Electronic Structure Theory" edited by H. F. Schaefer, Plenum Press (1977)
- [38] R. Ahlrichs and P. Scharf, "The Coupled Pair Approximation" in "Ab initio Methods in Quantum Chemistry-I" edited by K. P. Lawley, Wiley (1987)
- [39] D. Cremer and Z. He, "New Developments in Many Body Perturbation Theory and Coupled Cluster Theory" in "Conceptual Perspectives in Quantum Chemistry" edited by J. -L. Calais and E. Kryachko, Kluwer Academic Publishers (1997)
- [40] R. J. Bartlett, I. Shavitt and G. D. Purvis III, *J. Chem. Phys.* **71**, 281 (1979)

- [41] G. D. Purvis III and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **76**, 1910 (1982)
- [42] H. Koch, O. Christiansen, R. Kobayashi, P. Jørgensen and T. Helgaker, *Chem. Phys. Lett.* **228**, 233 (1994)
- [43] I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.* **23** (1983) 341
- [44] R. K. Nesbet, *Phys. Rev.* **109**, 1632 (1958)
- [45] J. A. Pople, M. Head-Gordon and K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **87**, 5968 (1987)
- [46] K. Singer, *Proc. Roy. Soc.* **A258**, 412 (1960)
- [47] N. C. Handy, *Mol. Phys.* **26**, 169 (1973)
- [48] B. Jeziorski and K. Szalewicz, *Phys. Rev. A* **19**, 2360 (1979)
- [49] J. Komasa, W. Cencek and J. Rychlewski *Phys. Rev. A* **52**, 4500 (1995)
- [50] D. A. Shershakov, V. V. Nechaev and V. I. Berezin, *J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys.* **33**, 123 (2000)
- [51] K-C. Pan and H. F. King, *J. Chem. Phys.* **53**, 4397 (1970)
- [52] L. Adamowicz and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **67**, 4298 (1977)
- [53] K. Szalewicz, B. Jeziorski, H. J. Monkhorst and J. G. Zabolitzky, *J. Chem. Phys.* **79**, 5543 (1983)
- [54] B. Jeziorski, H. J. Monkhorst, K. Szalewicz and J. G. Zabolitzky, *J. Chem. Phys.* **81**, 368 (1984)
- [55] B. J. Persson and P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **105**, 5915 (1996)
- [56] W. Kutzelnigg, *Theor. Chim. Acta* **68**, 445 (1985)
- [57] W. Kutzelnigg and W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **94**, 1985 (1991)
- [58] V. Termath, W. Klopper and W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **94**, 2002 (1991)
- [59] W. Klopper and W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **94**, 2020 (1991)
- [60] J. Noga and W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **101**, 7738 (1994)

- [61] H. Müller, W. Kutzelnigg and J. Noga, *Mol. Phys.* **92**, 535 (1997)
- [62] J. Noga, W. Klopper and W. Kutzelnigg, "CC-R12: An explicitly correlated coupled cluster theory" in "Recent Advances in Coupled-Cluster Methods", edited by R. J. Bartlett, World Scientific (1997)
- [63] K. Jankowski and P. Malinowski, *Phys. Rev. A* **21**, 45 (1980)
- [64] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch and J. Noga, *J. Chem. Phys.* **106**, 9639 (1997)
- [65] A Halkier, T Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen and A. K. Wilson, *Chem. Phys. Lett.* **286**, 243 (1998)
- [66] I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.* **23**, 341 (1983)
- [67] P. R. Surján, "Second Quantized Approach to Quantum Chemistry", Springer-Verlag (1989)
- [68] P. R. Surján ,I. Mayer and I. Lukovits, *Chem. Phys. Lett.* **119**, 538 (1985)
- [69] I. Mayer and Á. Vibók, *Chem. Phys. Lett.* **140**, 558 (1987)
- [70] P. R. Surján ,I. Mayer, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **226**, 47 (1991)
- [71] N. Fuchikami and R. Block, *Physica* **112B**, 369 (1982)
- [72] J. F. Gouyet, *J. Chem. Phys.* **59**, 4637 (1973)
- [73] J. F. Gouyet, *J. Chem. Phys.* **60**, 3690 (1974)
- [74] B. Ng and D. J. Newman, *J. Chem. Phys.* **83**, 1758 (1985)
- [75] A. A. Cantu, D. J. Klein, F. A. Matsen and T. H. Seligman, *Theor. Chim. Acta* **38**, 341 (1975)
- [76] J. M. Norbeck and R. McWeeny, *Chem. Phys. Lett.* **34**, 206 (1975)
- [77] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989)
- [78] D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **103**, 4572 (1995)
- [79] E. R. Davidson, *J. Compt. Phys.* **17**, 87 (1975)

- [80] V. R. Saunders, J. H. van Lenthe, *Mol. Phys.* **48**, 923 (1983)
- [81] R. Shepard, *Adv. Chem. Phys.* **69**, 63 (1987)
- [82] B. O. Roos, *Adv. Chem. Phys.* **69**, 399 (1987)
- [83] R. Paunz, "Spin eigenfunctions", Plenum (1979)
- [84] P. E. M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **70**, 5391 (1979)
- [85] N. C. Handy, *Mol. Phys.* **23**, 1 (1972)
- [86] N. C. Handy and S. F. Boys, *Theor. Chim. Acta* **31**, 195 (1973)

発表論文

[P1]“Biorthogonal approach for explicitly correlated calculations using the transcorrelated Hamiltonian”, O. Hino, Y. Tanimura, and S. Ten-no, *J. Chem. Phys.* **115**, 7865 (2001)

[P2]“New transcorrelated method improving the feasibility of explicitly correlated calculations”, S. Ten-no, O. Hino, in S. Pal (Ed.)“Recent Advances in Coupled Cluster Theory”, *International Journal of Molecular Sciences*, in press (2002)

[P3]“Application of the transcorrelated Hamiltonian to the linearized coupled cluster singles and doubles model”, O. Hino, Y. Tanimura, and S. Ten-no, *Chem. Phys. Lett.* **353**, 317 (2002)