1P068

非直交軌道を用いたCI行列要素の定式化

(1京大院工、2京大福井セ) ○長谷川 淳也[1]、 中辻 博[1,2]

1. Introduction

現在の多くの電子相関理論は直交基底を用いて導出されている。その主な理由は非直交基底を用いて得られる方程式には重なり積分が随所に現れるため、導出が煩雑になり表式が複雑化することにあると考えられる。他方で非直交基底を用いた方程式は valence-bond theory[1]や局在化基底を用いた電子相関理論などに用いられており、電子相関の収束性や計算効率などの観点で有用性が認識されている。また、孤立系の波動関数を用いて、電子移動の transfer integral や分子間相互作用の計算を行なう際にも非直交基底が有用になると考えられる。そこで本研究では、非直交軌道を用いてCI行列要素を計算する方法を提案する。これまでPayneら[2]やHead-Gordonら[3]によって提案された方法では占有－非占有軌道間のstrong orthogonalityを前提としてbiorthogonal 基底への変換を行っているが、本研究で提案する方法はそのような前提を必要としない。また、これまでに直交基底系で導出された方程式をそのまま活用して導出することが可能である。

2. Notations & abbreviations

非直交基底(Original basis)： 占有軌道$i, j, \cdots$, 非占有軌道$a, b, \cdots$, 任意の軌道 $p, q, \cdots$

直交基底(Transformed basis)： 占有軌道$\bar{i}, \bar{j}, \cdots$, 非占有軌道$\bar{a}, \bar{b}, \cdots$, 任意の軌道 $\bar{p}, \bar{q}, \cdots$

非直交基底を用いたCSF: $|0\rangle, |I\rangle, |J\rangle, \ldots$.、直交基底を用いたCSF：$|\bar{0}\rangle, |\bar{I}\rangle, |\bar{J}\rangle, \ldots$.

C_I^A, C_J^B： 状態A, BのCI波動関数におけるCSF *I, J*の係数、原子軌道：$\mu, \nu, \eta, \tau, \ldots$.

3. Strategy

問題として、非直交基底で定義されたハミルトニアン行列要素を直交基底による表現に変換することを考える。

$$H_{IJ}^{AB} = \sum_{I,J} C_I^A C_J^B \langle I | \hat{H} | J \rangle = \sum_{\bar{I},\bar{J}} C_{\bar{I}}^A C_{\bar{J}}^B \langle \bar{I} | \hat{H} | \bar{J} \rangle \tag{1.1}$$

占有軌道から成る空間は零次の行列式に含まれる軌道$\{\varphi_i\}$により定義する。線形変換により直交化された占有軌道$\{\varphi_{\bar{i}}\}$を得る。非占有軌道$\{\varphi_a\}$は占有軌道の成分$\{\varphi_{\bar{i}}\}$をproject outし、占有軌道に直交する"ピュア"な非占有軌道成分$\{\varphi_a^{\perp}\}$と占有軌道の成分$\{\varphi_{\bar{i}}\}$の線形結合$\varphi_a = \varphi_a^{\perp} + \sum_{\bar{k}} \varphi_{\bar{k}} S_{\bar{k},a}$に変換する。$\{\varphi_a^{\perp}\}$を直交化して$\{\varphi_{\bar{a}}\}$を得る。このような線形変換により、非直交な非占有軌道$\{\varphi_a\}$を直交基底系により表現できる。こうして得られた$\{\varphi_{\bar{p}}\}$は規格直交系を張る。

上記の変換過程で用いた変換行列を利用すると、第二量子化の生成･消滅演算子を非直交基底から直交基底に変換できる。占有、非占有軌道についてそれぞれ

$$a_i^{\dagger} = \sum_{\bar{k}} a_{\bar{k}}^{\dagger} Y_{\bar{k}i}^{oo^{\dagger}} \quad , \quad a_i = \sum_{\bar{k}} Y_{i\bar{k}}^{oo} a_{\bar{k}} \tag{1.2}$$

$$a_a^{\dagger} = \sum_{\bar{c}} a_{\bar{c}}^{\dagger} Y_{\bar{c}a}^{vv^{\dagger}} + \sum_{\bar{k}} a_{\bar{k}}^{\dagger} S_{\bar{k}a}^{ov} \quad , \quad a_a = \sum_{\bar{c}} Y_{a\bar{c}}^{vv} a_{\bar{c}} + \sum_{\bar{k}} S_{a\bar{k}}^{vo} a_{\bar{k}} \tag{1.3}$$

が得られる。$Y_{i\bar{k}}^{oo}, Y_{a\bar{c}}^{vv}$等は変換行列要素、$S_{\bar{k}a}^{ov}$は$\{\varphi_{\bar{i}}\}$と$\{\varphi_a\}$間の重なり積分である。上付きの"$o$","$v$"は占有、非占有軌道を示す。ここで、占有軌道に関する演算子(1.2)は直交化された占有軌道に関する演算子$\{a_{\bar{i}}^{\dagger}, a_{\bar{i}}\}$へと変換されるのに対し、非占有軌道に関する演算子(1.3)は、直交化された非

占有軌道$\{a_{\bar{a}}^{\dagger}, a_{\bar{a}}\}$と占有軌道$\{a_{\bar{i}}^{\dagger}, a_{\bar{i}}\}$に関する演算子の線形結合へと変換されるのが特徴的である。これらを用いて(1.1)式における非直交軌道により定義されたハミルトニアンと波動関数を直交基底からなる表式へと変換できる。得られたハミルトニアンは通常の直交基底系におけるものと全く同じ形

$$\hat{H} = \sum_{\overline{pq}} \bar{h}_{\overline{pq}} \hat{E}_{\overline{pq}} + \frac{1}{2} \sum_{\overline{pqrs}} \bar{g}(\overline{pq} \mid \overline{rs}) \left(\hat{E}_{\overline{pq}} \hat{E}_{\overline{rs}} - \delta_{\overline{rq}} \hat{E}_{\overline{ps}} \right) \tag{1.4}$$

であるが、波動関数については

$$\begin{aligned} \sum_{aibj\cdots dl} C_{ai,bj,\cdots,dl} \underbrace{\hat{S}_{ai}\hat{S}_{bj}\cdots\hat{S}_{dl}}_{\text{n-ple excitation}} \left|0\right\rangle &= \sum_{\overline{piqj}\cdots\overline{tl}} \bar{C}_{\overline{pi},\overline{qj},\cdots,\overline{tl}} \hat{S}_{\overline{pi}}\hat{S}_{\overline{qj}}\cdots\hat{S}_{\overline{tl}} \left|\bar{0}\right\rangle \det\left(\mathbf{Y}^{\mathbf{oo}^{\dagger}}\right) \\ &= \left\{ \Omega\left|\bar{0}\right\rangle + \sum_{\overline{ai}} \Omega_{\overline{ai}} \hat{S}_{\overline{ai}} \left|\bar{0}\right\rangle + \cdots + \sum_{\overline{aibj}\cdots\overline{dl}} \Omega_{\overline{ai},\overline{bj},\cdots,\overline{dl}} \underbrace{\hat{S}_{\overline{ai}}\hat{S}_{\overline{bj}}\cdots\hat{S}_{\overline{dl}}}_{\text{n-ple excitation}} \left|\bar{0}\right\rangle \right\} \det\left(\mathbf{Y}^{\mathbf{oo}^{\dagger}}\right) \end{aligned} \tag{1.5}$$

のように非直交基底系における n 次の励起配置は、直交系における 0~n 次までの励起配置の線形結合により表される。後は直交基底を用いて導出された方程式を活用すれば、非直交基底での方程式が比較的容易に求まる。また、得られた方程式はもとの非直交基底へと容易に変換できる。

State interaction between SE-CI wave functions

応用例として、SE-CI 波動関数間のハミルトニアン相互作用と重なり積分の表式を示す。

$$\begin{aligned} H_{AB} &= C_{ai}^{A^{\dagger}} \left\langle 0 \right| S_{ai}^{\dagger} \hat{H} S_{bj} \left| 0 \right\rangle C_{bj}^{B} = \bar{C}_{\overline{pi}}^{A^{\dagger}} \left\langle \bar{0} \right| S_{\overline{pi}}^{\dagger} \hat{H} S_{\overline{qj}} \left| \bar{0} \right\rangle \bar{C}_{\overline{qj}}^{B} \cdot \det\left(\mathbf{S}^{\mathbf{oo}}\right) \\ &= \left[\sum_{\overline{abi}} \bar{F}_{\overline{ab}} \bar{C}_{\overline{ai}}^{A^{\dagger}} \bar{C}_{\overline{bi}}^{B} - \sum_{\overline{aij}} \bar{F}_{\overline{ji}} \bar{C}_{\overline{ai}}^{A^{\dagger}} \bar{C}_{\overline{aj}}^{B} + \sum_{\overline{abij}} \left\{ 2\left(\overline{ai} \mid \overline{jb}\right) - \left(\overline{ab} \mid \overline{ji}\right) \right\} \bar{C}_{\overline{ai}}^{A^{\dagger}} \bar{C}_{\overline{bj}}^{B} \right. \\ &\quad + \sum_{\overline{aik}} \left(\bar{h}_{\overline{kk}} + \bar{F}_{\overline{kk}} \right) \bar{C}_{\overline{ai}}^{A^{\dagger}} \bar{C}_{\overline{ai}}^{B} \\ &\quad + 2 \sum_{\overline{ai}} \bar{F}_{\overline{ai}} \bar{C}_{\overline{ai}}^{A^{\dagger}} \left(\sum_{\bar{l}} \bar{C}_{\overline{ll}}^{B} \right) + 2 \left(\sum_{\bar{l}} \bar{C}_{\overline{ll}}^{A^{\dagger}} \right) \sum_{\overline{bj}} \bar{F}_{\overline{bj}} \bar{C}_{\overline{bj}}^{B} \\ &\quad \left. + 2 \left(\sum_{\overline{kk}} \bar{C}_{\overline{kk}}^{A^{\dagger}} \right) \left(\sum_{\bar{l}} \left(\bar{h}_{\overline{ll}} + \bar{F}_{\overline{ll}} \right) \right) \left(\sum_{\bar{m}} \bar{C}_{\overline{mm}}^{B} \right) \right] \cdot \det\left(\mathbf{S}^{\mathbf{oo}}\right) \end{aligned} \tag{1.6}$$

$$S_{AB} = \sum_{aibj} C_{ia}^{A\dagger} \left\langle 0 \right| \hat{S}_{ia}^{\dagger} \cdot \hat{S}_{bj} \left| 0 \right\rangle C_{bj}^{B} = \left\{ \sum_{\overline{ai}} \bar{C}_{\overline{ia}}^{A\dagger} \bar{C}_{\overline{ai}}^{B} + 2 \sum_{ijkl} C_{\overline{ii}}^{A\dagger} C_{\overline{kk}}^{B} \right\} \det\left(\mathbf{S}^{\mathbf{oo}}\right) \tag{1.7}$$

非直交基底で表現された SE-CI 波動関数は、直交系に変換すると、1 電子励起と占有軌道間の rotation の線形結合に分割される。(1.6)式における第 2,3 行は直交基底で表現された SE-CI 行列要素に等しい。第 4,5 行は非直交基底を用いていることに由来する項であり、軌道間の重なり積分が単位行列である場合にはゼロとなる。また、この方程式に逆変換を施せば、もとの非直交基底からなる表式が得られる。

References

[1] J. Gerratt, Adv. At. Mol. Phys. 7 (1971) 141.
[2] P. W. Payne, J. Chem. Phys. 77 (1982) 5639.
[3] M. Head-Gordon, P. E. Maslen, and C. A. White, J. Chem. Phys. 108 (1998) 616.