

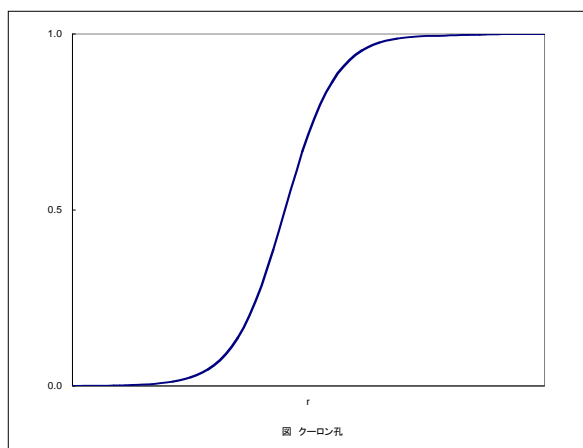
ディビジョン番号	3
ディビジョン名	理論化学・情報化学・計算化学

大項目	1. 理論化学
中項目	1-1. 電子状態
小項目	1-1-3. 電子相関 (2)

概要 (200字以内)

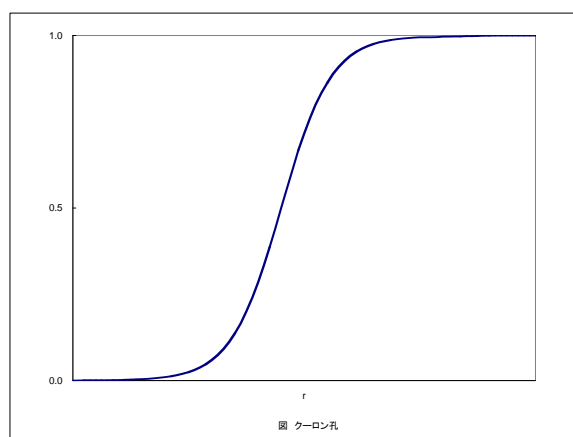
ハートリー・フォック近似においては、異スピンを持つ電子間の近距離でのクーロン反発（クーロン孔）が表現されない。電子相関はクーロン孔が表す電子間の関係である。電子相関によるエネルギーの低下を計算する方法には、配置間相互作用法、摂動法、クラスター展開法などがある。

将来的には、一電子関数に基づくハートリー・フォック近似からの展開ではなく、二体関数（ジェミナル）を基にした相関理論の発展が望まれる。



現状と最前線

電子間にはクーロン反発力が働きお互いに近傍にいることは出来ない。しかし、平均場近似であるハートリー・フォック近似においては、異スピンを持つ電子間の近距離でのクーロン反発が表現されない。ハートリー・フォック近似では同スピンを持つ電子間の近距離でのクーロン反発（フェルミ孔）は自動的にかなり正確に取り込まれている。したがって、ハートリー・フォック近似を第ゼロ近似とするポスト・ハートリー・フォック計算においては、この異スピンを持つ電子間の近距離でのクーロン反発をいかに正確に取り込むかということが中心問題となる。クーロン反発のために電子がお互いの近傍には存在し得ないということが、電子相関の起源である。ある電子の近傍では異スピンの電子の存在確率はほぼゼロになっている。これがクーロン孔である（図参照）。クーロン孔を正確に表現することに



よるエネルギーの低下を相関エネルギーという。相関エネルギー (E_{corr}) は次式のように定義されている。

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}}$$

ここで、 E_{exact} は非相対論的取り扱いによる正確なエネルギー値であり、 E_{HF} はハートリー・フォック近似における正確なエネルギー値である。

分子の電子状態の理論計算においては、相関エネルギーをいかに正確に計算するかということが中心問題となる。方法としては、配置間相互作用 (CI) 法、多体摂動論あるいは結合クラスター近似による計算法などがある。それぞれ、代表例として 1, 2 電子励起 CI 法 (CISD)、メラー・プレセットによる 2 次摂動法 (MP2)、1, 2 電子励起クラスター展開法 (CCSD) などがある。特に、高精度のものとして CCSD(T) がある。反応の遷移状態や解離状態、あるいは励起状態などでは、多数の電子配置でしか表現できない場合がしばしば生じる。そのような場合には多参照電子配置をもとにした取り扱いが必要となる。多参照配置 1, 2 電子励起 CI 法や多参照配置 2 次摂動法などがある。多参照配置のクラスター展開法は様々な試みがあるが、まだ、決定版といえるものが存在しているとはいえない。

将来予測と方向性

- ・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題

クラスター展開法の多参照配置バージョンの決定版の登場、さらには、そのコードの GAUSSIAN や GAMESS などよく使われる汎用プログラム上への公開が望まれる。

- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

一電子関数に基づくハートリー・フォック近似からの展開ではなく、二体関数 (ジェミナル) を基にした露な相関理論の発展が望まれる。

キーワード

ハートリー・フォック近似, クーロン孔, 相関エネルギー, 二体関数 (ジェミナル)

(執筆者: 三好永作)