

# 異なる一電子基底を使った二電子 CI 比較

## H 軌道 (非 CF 軌道) vs F 軌道 (SCF 軌道)

藤原大地

2025 年 7 月 4 日

# 目次

- ▶ 第1章 理論（前回のおさらい）
- ▶ 第2章 プログラム概要
- ▶ 第3章 結果と考察
  - ▶ 3.1 多電子波動関数の比較
  - ▶ 3.2 エネルギーの  $\omega$  依存性

# 第1章 理論

中間規格化された多電子波動関数  $|\Phi_0\rangle$  を導入する

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{a,r} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a<b, r<s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots$$

このとき、**Full CI エネルギー**  $E_{Total}$  は **HF エネルギー**  $E_0$  と **相関エネルギー**  $E_{corr}$  に分けられる：

$$E_{Total} = E_0 + E_{corr}$$

**HF エネルギー**：基底スレーターのみの多電子エネルギー

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle$$

**相関エネルギー**：電子相関に起因する負のエネルギー

$$(\mathcal{H} - E_0) |\Phi_0\rangle = E_{corr} |\Phi_0\rangle$$

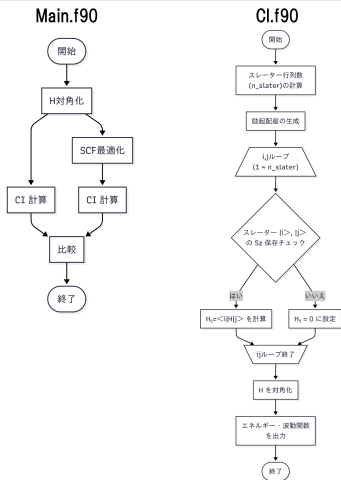
遷移エネルギーはつぎの形で計算され

$$H_{ij} = \langle \Psi_i | \mathcal{H} | \Psi_j \rangle$$

次に二つの要請を満たすとき  $H_{ij} = 0$  である

- ▶  $\Psi_i$  と  $\Psi_j$  で  $S_z$  固有値が保存されない
- ▶  $\Psi_i$  と  $\Psi_j$  で異なる違いが 3 個以上

## 第2章 プログラム概要



一電子系 H 演算子の波動関数と SCF 最適化された F 演算子の波動関数のそれぞれで CI 計算を行い、比較するプログラムを作成した.

## 第3章 結果の考察

今回は 100nm サイズの InSb 量子ドットに閉じ込めた二電子系を対象に, Singlet 状態と Triplet 状態で, SCFCI と非 SCFCI の結果をを比較した.

特に次二項目についえ整理した..

- ▶ 多電子波動関数の比較
- ▶ エネルギーの  $\omega$  依存性

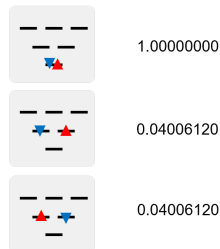
# 3.1 多電子波動関数の比較

Singlet(1-2 配座)  $\omega = 15[a.u.]$

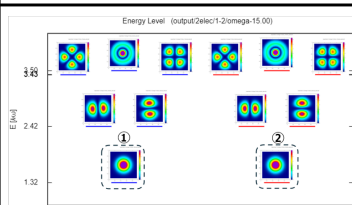
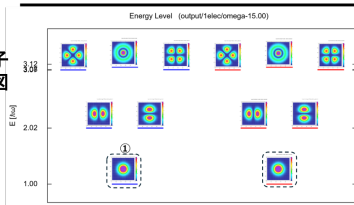
非SCF基底CI

SCF基底CI

多電子  
波動関数



一電子  
準位図

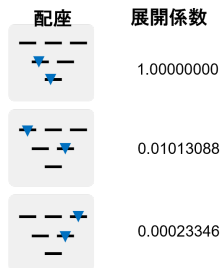
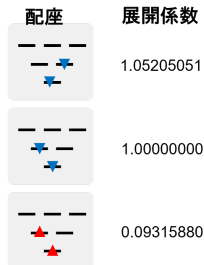


# Triplet(1-3 配座) $\omega = 15[a.u.]$

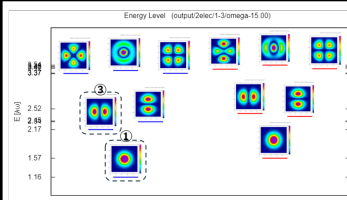
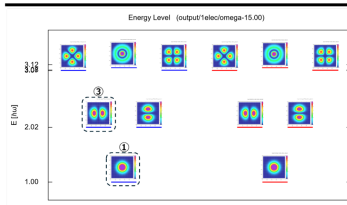
非SCF基底CI

SCF基底CI

多電子  
波動関数



一電子  
準位図



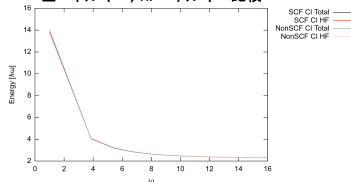
非 SCF 基底の多電子波動関数は縮退軌道が混成しているので、jz ユニタリ変換を施す必要がある。



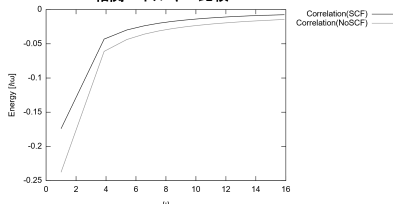
## 3.2 多電子波動関数の比較

### Singlet(1-2 配座)

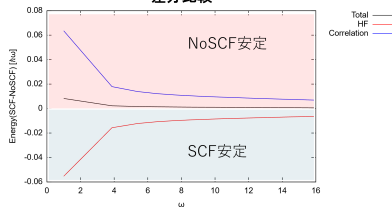
全エネルギー, HFエネルギー比較



相関エネルギー比較

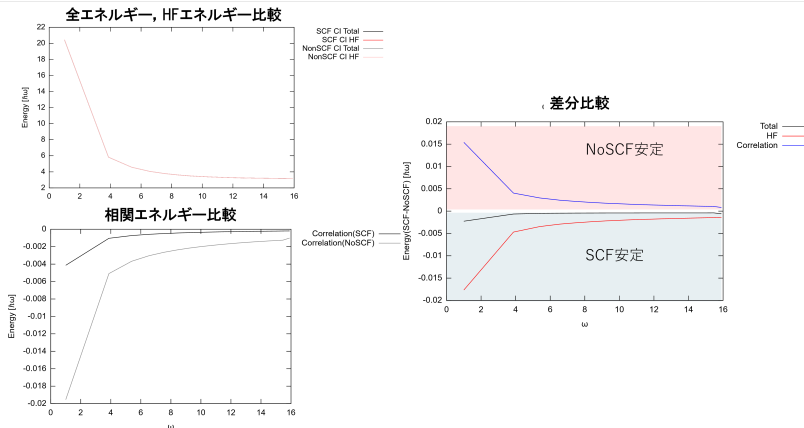


差分比較



相関による非 SCFCI の安定について, 今回の singlet 系の計算では一電子軌道の対称性はどちらも保たれているので, 対称性が原因ではないと考えられる.

# Triplet(1-3 配座)



相関エネルギーによる安定化が上回り, SCFCI のほうのエネルギーが安定した.