

第 1 章

ポテンシャルエネルギー面の概念

分子は電子と原子核からなる。これらがどのように振舞うかに我々の関心がある。原子核は電子よりも数千倍重い (陽子/電子の質量比 >1800) ので, 両者の運動の時間スケールは基本的に大きく異なると考えて良い。よって, これらの運動を分離し, 電子エネルギーを原子核座標の関数として考えるのが便利である。この考えに基づく「断熱近似」を導入し, その破れを「非断熱結合」として議論する。まず, 核と電子を明示した非相対論的 Hamiltonian から出発し, 分子波動関数においてこれらの座標を分離する。これによって導かれる「ポテンシャルエネルギー曲面」は, 我々が分子系を把握し記述する際に中心となる概念である。これは大変便利で広く普及しているので, それが近似概念であることは, ともすれば忘れられがちかも知れない。しかしながら, 断熱近似が適用不能となり, 非断熱遷移や振電相互作用が顕著となるような化学現象は数多く存在する。非断熱分子動力学法の最も基本的な方法である Surface Hopping 法の概要も示す。

1.1 分子 Hamiltonian

核と電子からなる分子系の非相対論的 Hamiltonian

$$H = T_N + T_e + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN} \quad (1.1)$$

を考える。 T は運動エネルギー, V は荷電粒子間の Coulomb ポテンシャルを表す。例えば, 核の運動エネルギーは

$$T_N = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \quad (1.2)$$

電子と核の相互作用は

$$V_{eN} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_I \sum_i \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \quad (1.3)$$

である. ここで, $\mathbf{R}_I = (X_I, Y_I, Z_I)$ は I 番目の原子核の座標ベクトルとして,

$$\nabla_I = \left(\frac{\partial}{\partial X_I}, \frac{\partial}{\partial Y_I}, \frac{\partial}{\partial Z_I} \right)$$

\mathbf{r}_i は i 番目の電子の位置ベクトル, Z_I, M_I は核の原子番号と質量, e は電荷素量, ϵ_0 は真空誘電率, h をプランク定数として $\hbar = h/2\pi$ である. 全項を明示するならば, 分子 Hamiltonian は次のようになる.

$$H = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(- \sum_I \sum_i \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right) \quad (1.4)$$

核と電子からなる全系の波動関数を $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ とすると, Schrödinger 方程式は

$$H\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1.5)$$

となる. しかし, 化学的に興味深い程度の複雑さを持つ系についてこれを解くのは, まず不可能である. そこで, 核と電子の自由度を断熱的に分離することで, 自由度の数を減らすことを試みる.

断熱近似の詳細に進む前に, 電子と陽子 1 個ずつからなる水素原子について簡単に復習しておく. まず, 2 粒子の座標を重心座標と相対座標に変換すると, 運動エネルギー項は分離される. 電子と陽子の間の Coulomb 相互作用は相対座標にのみ依存するので, 問題は換算質量

$$\mu = \frac{mM_H}{m + M_H} = \frac{m}{m/M_H + 1}$$

を持つ 1 自由度 (相対運動) の問題に帰着する. ここで, m は電子の, M_H は陽子の質量である.

■問題 質量 m_1, m_2 , 座標 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ の二つの粒子について, 重心座標を $\mathbf{R} = \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}$, 相対座標を $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ とする. このとき, 古典的運動エネルギーの和

$$T = \frac{m_1}{2} \dot{\mathbf{r}}_1^2 + \frac{m_2}{2} \dot{\mathbf{r}}_2^2$$

を \mathbf{R}, \mathbf{r} で表せ. ($\dot{\mathbf{r}} = d\mathbf{r}/dt$ などである.)

電子と陽子の相対運動の Schrödinger 方程式は, 仮に陽子を空間に固定したとして書き下される電子の Schrödinger 方程式において, 電子質量 m を換算質量 μ で置き換えたも

のと同型である。質量比が $M_{\text{H}}/m \simeq 1.8 \times 10^3$ であることを考えれば、 $\mu \simeq m$ と近似すること、すなわち核を固定して電子の運動のみを考えるのは良い近似であることが分かる。そこで、全 Hamiltonian から核の運動エネルギー T_{N} を除いた

$$H_{\text{e}} = T_{\text{e}} + V_{\text{eN}} + V_{\text{ee}} + V_{\text{NN}} \quad (1.6)$$

を、**電子 Hamiltonian** と定義する。これは、空間に固定された核イオンによる静電場の下での電子エネルギーを記述する。

1.2 断熱近似

空間に固定された核イオンの影響下での電子の振舞いを調べることを、断熱近似または Born-Oppenheimer (ボルン・オッペンハイマー) 近似と呼ぶ。この近似の下で、分子シミュレーション法は概ね次の 3 段階からなる。

■1. 電子状態計算： 核座標 \mathbf{R} を固定し、電子に関する Schrödinger 方程式

$$H_{\text{e}} \varphi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = W_n(\mathbf{R}) \varphi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (1.7)$$

を解く。ここで、 $\varphi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ は、 n 番目の電子状態の波動関数である。 $W_n(\mathbf{R})$ は、核配置 \mathbf{R} における n 番目の電子エネルギー準位である。

■2. ポテンシャルエネルギー曲面の構築： 核配置 \mathbf{R} を変えながら、電子状態計算を繰り返す。これにより、ポテンシャルエネルギー曲面 $W_n(\mathbf{R})$ が得られる。

■3. ポテンシャルエネルギー曲面上の原子核運動： 上記のようにして構築したポテンシャルエネルギー曲面 $W_n(\mathbf{R})$ の上での原子核の運動を調べる。ここでは、いくつかのオプションがある。

- 核運動の量子力学的エネルギー準位の計算。まず、 $W_n(\mathbf{r})$ 上の核 Hamiltonian を

$$H_{\text{N}}^{(n)} = T_{\text{N}} + W_n(\mathbf{R}) \quad (1.8)$$

で定義し、核の波動関数 $\chi(\mathbf{r})$ についての Schrödinger 方程式

$$H_{\text{N}}^{(n)} \chi_{n,v}(\mathbf{R}) = E_{n,v} \chi_{n,v}(\mathbf{R}) \quad (1.9)$$

を解いて、固有関数 $\chi_{n,v}(\mathbf{R})$ とエネルギー準位 $E_{n,v}$ を求める。最も簡単な解析としては、ポテンシャルエネルギー曲面の底のまわりで変位の 2 次まで取り、調和振動子として近似する。これを「基準振動解析」と呼ぶ。

- $W_n(\mathbf{R})$ 上での核波動関数の動力学を, 時間依存の Schrödinger 方程式 (2.1 節参照)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_n(\mathbf{R}) = H_N^{(n)} \chi_n(\mathbf{R}) \quad (1.10)$$

により計算する.

- $W_n(\mathbf{R})$ 上での原子核運動を Newton 方程式

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = - \frac{\partial W_n(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (1.11)$$

により計算する. これが, 古典力学的な分子動力学シミュレーションである.

- 同じく, 単一の断熱ポテンシャルエネルギー面上での原子配置を, ボルツマン分布

$$\exp(-W_n(\mathbf{R})/k_B T)$$

に従って生成, 解析する. 代表的な手法として, 量子または古典的なモンテカルロ・シミュレーションが多く用いられる.

このように, 従来は3段階に分かれていたものを, 一度に行ってしまう方法は, On-the-fly(分子動力学計算と電子状態計算を同時に行う)法などと呼ばれる. Car-Parinello 法, Ab initio MD 法, DFTB-MD 法が代表例である. ただし, 核運動を量子力学で扱うのは, 現段階ではコスト的に難しい.

■問題 式 (1.9) で, $\chi_{n,v}(\mathbf{R})$ の添字が n と v の二つある理由を説明せよ.

1.3 非断熱結合

前節では, 電子と核の運動を別々に扱うという定性的・直感的な考察から断熱近似を導入した. 本節では, この問題をより解析的に取り扱い, 断熱近似の意味を明確にすることを目指す.

まず, 分子系の全波動関数を電子波動関数の組 $\{\varphi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})\}$ によって展開する.

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_m \chi_m(\mathbf{R}) \varphi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (1.12)$$

全 Hamiltonian $H = T_N + H_e$ の下での Schrödinger 方程式は,

$$[T_N + H_e] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.13)$$

である. 式 (1.12) を式 (1.13) に代入し, φ_n^* を掛け, 電子座標に関して積分すると,

$$\sum_m \langle \varphi_n | T_N | \varphi_m \rangle \chi_m(\mathbf{R}) + W_n(\mathbf{R}) \chi_n(\mathbf{R}) = E \chi_n(\mathbf{R}) \quad (1.14)$$

となる. ここで, 式 (1.7) および規格直交性 $\langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \delta_{nm}$ を用いた. 式 (1.2) のように, T_N は \mathbf{R} に関する微分演算子 ∇_I^2 を含む. これは, $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ と $\chi(\mathbf{R})$ の両者に演算することに注意して, それを実行すると

$$\sum_m \left[\langle \varphi_n | T_N | \varphi_m \rangle - \sum_I \frac{\hbar^2}{M_I} \langle \varphi_n | \nabla_I | \varphi_m \rangle \cdot \nabla_I \right] \chi_m(\mathbf{R}) + T_N \chi_n(\mathbf{R}) + W_n(\mathbf{R}) \chi_n(\mathbf{R}) = E \chi_n(\mathbf{R}) \quad (1.15)$$

が得られる. ここで, $\langle \varphi | \cdots | \varphi \rangle$ の中の T_N と ∇_I は, それより外側には演算しない.

■問題 式 (1.15) を確かめよ.

以上に基づき, 断熱近似を正確に定義することが可能になる. 式 (1.15) の 1 行目を無視することにより,

$$[T_N + W_n(\mathbf{R})] \chi_n(\mathbf{R}) = E \chi_n(\mathbf{R}) \quad (1.16)$$

を得る. これは, 断熱ポテンシャルエネルギー曲面 $W_n(\mathbf{R})$ の上での核波動関数 $\chi_n(\mathbf{R})$ の Schrödinger 方程式の形をしている (式 (1.8), (1.9) 参照). すなわち, 前節で直感的に書き下した式 (1.9) を上記の近似によって導いたことになる. ここで無視した式 (1.15) の 1 行目の各項は, 非断熱結合 (**non-adiabatic couplings**) と呼ばれる.

- 1 次の非断熱結合: $\frac{\hbar^2}{M_I} \langle \varphi_n | \nabla_I | \varphi_m \rangle$
- 2 次の非断熱結合: $\frac{\hbar^2}{2M_I} \langle \varphi_n | \nabla_I^2 | \varphi_m \rangle$

これらは, 異なる電子状態 φ_n と φ_m の間の混合と遷移を引き起こす.

1.4 非断熱結合の性質

ここでは, 非断熱結合について, 有用な性質を幾つか要約する.

1 次の非断熱結合の対角項の実部はゼロである.

$$\text{Re} \langle \varphi_n | \nabla_R | \varphi_n \rangle = 0$$

■証明: 規格化条件 $\langle \varphi_n | \varphi_n \rangle = 1$ の微分 ∇_R を取ると,

$$\langle \nabla_R \varphi_n | \varphi_n \rangle + \langle \varphi_n | \nabla_R \varphi_n \rangle = 2\text{Re} \langle \varphi_n | \nabla_R | \varphi_n \rangle = 0$$

■系： φ_n が実関数ならば、

$$\langle \varphi_n | \nabla_R | \varphi_n \rangle = 0$$

断熱電子基底 $\{\varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})\}$ について、次式が成立つ。

$$(W_m - W_n) \langle \varphi_n | \nabla_R | \varphi_m \rangle = \langle \varphi_n | \nabla_R V | \varphi_m \rangle \quad (1.17)$$

■証明： 次の関係式から出発する。

$$[H_e, \nabla_R] = H_e \nabla_R - \nabla_R H_e = -\nabla_R H_e = -\nabla_R V \quad (1.18)$$

(これは演算子であることに注意。) したがって、任意の電子基底について、次式が成立つ。

$$\langle \varphi_n | H_e \nabla_R - \nabla_R H_e | \varphi_m \rangle = -\langle \varphi_n | \nabla_R V | \varphi_m \rangle$$

今、 $\{\varphi_k\}$ は H_e の固有関数であるから、

$$(W_n - W_m) \langle \varphi_n | \nabla_R | \varphi_m \rangle = -\langle \varphi_n | \nabla_R V | \varphi_m \rangle$$

を得る。 □

■問題 式 (1.18) を確かめよ。

ヒント： 式 (1.18) は微分演算子なので、演算の対象となる関数が右側にあると想定する。

式 (1.17) から、縮退していない ($W_n \neq W_m$) 2つの電子状態について、

$$\langle \varphi_n | \nabla_R | \varphi_m \rangle = \frac{1}{W_m - W_n} \langle \varphi_n | \nabla_R V | \varphi_m \rangle$$

が得られる。これは、エネルギー差 $W_n - W_m$ が小さいとき、すなわち、断熱ポテンシャル曲面の擬交差 (avoided crossing) の近辺で、1次の非断熱結合が大きくなることを示している。

1.5 量子・古典混合シミュレーション

式 (1.9)-(1.11) は、核運動の取り扱いが異なっている (定常状態, 量子動力学, 古典動力学) が、単一の断熱ポテンシャル曲面 W_n のみが関与する点で共通している。中でも量子

動力的なシミュレーションは、たとえ単一のポテンシャル上であっても、多自由度の化学系では実際上容易ではない。これは、主に波動関数の非局所性（波の動きを記述するには全体を扱う必要がある）のためである。異なるポテンシャル面の間非断熱結合を取り入れるのは、さらに問題を複雑にする。これに対し、古典的な分子動力学シミュレーションは、運動方程式の局所性（各瞬間の粒子位置におけるポテンシャルとその勾配のみが必要なこと）のために、量子動力学よりもずっと扱い易い。そこで、核の古典動力学の枠組みの中に非断熱結合の効果を取り入れることを試みる。これが、量子・古典混合分子動力学法である。ここでは最も単純な方法の1つを紹介する。

まず、核の運動は、ある1つの古典軌道 $\mathbf{R}(t)$ に従うとし、波動関数は次の形を持つとする。

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \simeq \sum_n c_n(t) \varphi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \quad (1.19)$$

係数の絶対値の二乗 $|c_n(t)|^2$ が、系を n 番目の電子状態に見出す確率を表す。電子状態間の遷移が起こるときには、古典軌道 $\mathbf{R}(t)$ を決定する方法は自明ではない。おそらく最も簡便な考え方は、断熱ポテンシャル面 $W_n(\mathbf{R})$ の上の古典軌道を採用し、係数 $c_n(t)$ の時間発展を参照して、異なるポテンシャル面の間をスイッチするというものであろう。この種の方法を **surface hopping trajectory** 法と呼ぶ。すると、問題は $c_n(t)$ の時間発展を決めることになる。この目的のために、式 (1.19) を時間依存 Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = [T_N + H_e] \Phi$$

に代入する。

$$i\hbar \sum_m \left(\frac{dc_m}{dt} \varphi_m + c_m \frac{\partial \varphi_m}{\partial t} \right) = \sum_m c_m [T_N + W_m(\mathbf{R})] \varphi_m$$

前節と同様、 φ_n^* を掛けて電子座標について積分する。規格直交性 $\langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \delta_{nm}$ に注意すると、

$$i\hbar \frac{dc_n}{dt} + i\hbar \sum_m c_m \left\langle \varphi_n \left| \frac{\partial \varphi_m}{\partial t} \right. \right\rangle = W_n(\mathbf{R})c_n + \sum_m c_m \langle \varphi_n | T_N | \varphi_m \rangle \quad (1.20)$$

を得る。右辺の最終項は、2次の非断熱結合を表しており、ここでは無視することにする。左辺第2項は、次式のようになる。

$$\left\langle \varphi_n \left| \frac{\partial}{\partial t} \varphi_m \right. \right\rangle = \langle \varphi_n | \nabla_{\mathbf{R}} | \varphi_m \rangle \cdot \dot{\mathbf{R}}(t) \equiv \mathbf{d}_{nm}(\mathbf{R}) \cdot \dot{\mathbf{R}}(t)$$

1次の非断熱結合がこのようにして現れるのは興味深い。以上より、確率振幅係数 $\{c_n(t)\}$ に関して、次のような運動方程式の組が見出される。

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) = W_n(\mathbf{R})c_n(t) - i\hbar \sum_m \mathbf{d}_{nm}(\mathbf{R}) \cdot \dot{\mathbf{R}}(t) c_m(t)$$

これらとポテンシャル面上での核座標 $\mathbf{R}(t)$ の運動方程式が, surface hopping 法を構成する. 実際には, ポテンシャル面の中の飛び移り (hopping) を判断する基準や, 全エネルギーが保存するようにする手続きを決めなくてはならない. これらの詳細については, 数多くの論文がある.

1.6 断熱表示と透熱表示

以上においては, 電子波動関数 φ_n は電子 Hamiltonian の固有関数の組であるとしてきた. しかし, これは分子波動関数を記述する際に必ずしも必要ではない. 本節では, 電子基底関数について他の選択肢について調べる. これにより, 非断熱遷移の性質を異なった視点から見る事が可能になる.

以下では, 基本的に 1.3 節と似通った手続きを踏む. 分子波動関数は, 電子基底関数 $\{\varphi_n\}$ による展開

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_m \chi_m(\mathbf{R}) \varphi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

で表されるとする. ただし, ここでは $\varphi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ が電子 Schrödinger 方程式 (1.7) の固有関数であるとはしない. したがって, 電子 Hamiltonian の行列表示 $W_{nm}(\mathbf{R}) \equiv \langle \varphi_n | H_{el} | \varphi_m \rangle$ は対角的ではない.

一方, 1.3 節のように電子基底 φ_m が電子 Schrödinger 方程式の固有関数である特別な場合を断熱表示と呼ぶ. このとき, 電子 Hamiltonian は対角的 $W_{nm}(\mathbf{R}) = \delta_{nm} W_m(\mathbf{R})$ である.

第 1.3 節と類似の手続きに従えば, Schrödinger 方程式 $H\Psi = E\Psi$ は次式を導く.

$$[T_N + W_{nn}(\mathbf{R}) + L_{nn}(\mathbf{R})] \chi_n(\mathbf{R}) + \sum_{m \neq n} [W_{nm}(\mathbf{R}) + L_{nm}(\mathbf{R})] \chi_m(\mathbf{R}) = E \chi_n(\mathbf{R}) \quad (1.21)$$

ここで, 非断熱結合演算子 L_{nm} を次式で定義した.

$$L_{nm} = \langle \varphi_n | T_N | \varphi_m \rangle - \sum_I \frac{\hbar^2}{M_I} \langle \varphi_n | \nabla_I | \varphi_m \rangle \cdot \nabla_I \quad (1.22)$$

■問題 式 (1.21) を導け. また, $W_{nm}(\mathbf{R}) = \delta_{nm} W_m(\mathbf{R})$ となる断熱表示の場合に, 式 (1.21) が式 (1.15) に帰着することを確かめよ.

今, 電子基底 $\varphi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ を適当に選ぶことにより, 非断熱結合 $\langle \varphi_n | \nabla_I | \varphi_m \rangle$ が最小化さ

れ, L_{nm} が無視出来るようになるとする. そうすると, 上式は次のように近似される.

$$[T_N + W_{nn}(\mathbf{R})]\chi_n(\mathbf{R}) + \sum_{m \neq n} W_{nm}(\mathbf{R})\chi_m(\mathbf{R}) = E\chi_n(\mathbf{R}) \quad (1.23)$$

これは, 式 (1.15) と似ているが, 定性的に異なっている. それは, 電子状態間の混合と遷移を引き起こしているのが, 非断熱結合項ではなくて, 電子 Hamiltonian 行列の非対角要素 W_{nm} である点である.

1.7 付録：3つの近似

第 1.2 節で, 断熱近似の基礎を見た. この近似は, さらに Born-Huang 近似, Born-Oppenheimer 近似, Crude-adiabatic 近似という 3 種に分類されることがある.

1. **Born-Huang (BH)** 近似は, 式 (1.21) からさらに次の仮定を置くことで導かれる.

- 断熱基底を取る. よって, W は対角的な断熱ポテンシャル面 $W_{nm}(\mathbf{R}) = \delta_{nm}W_m(\mathbf{R})$ とする.
- 非断熱結合演算子 $L_{nm}(\mathbf{R})$ の非対角項を無視する.
- 対角項 $L_{nn}(\mathbf{R})$ は残す.

対角項 $L_{nn}(\mathbf{R})$ を残すというのが, Born-Huang 近似の特徴である.

2. **Born-Oppenheimer (BO)** 近似は, 第 1.2 で見たように, Born-Huang 近似の上に, さらに対角項 $L_{nn}(\mathbf{R})$ も無視する. すなわち,

- Born-Oppenheimer = Born-Huang + 対角項 $L_{nn}(\mathbf{R})$ を無視.

3. **Crude-adiabatic (CA)** 近似は, 次のように要約される.

- 電子基底として, ある特定の核配置 \mathbf{R}_0 における電子波動関数 $\{\varphi_n\}$ を採用し, その \mathbf{R} 依存性を無視する. すなわち,

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \simeq \sum_m \chi_m(\mathbf{R})\varphi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \quad (1.24)$$

通常, \mathbf{R}_0 としては, 基底状態における平衡核配置を選ぶことが多い.

- 非対角項は無視する.

CA 近似についてももう少し説明を加える. この近似は, ある特定の核配置 \mathbf{R}_0 における電子 Schrödinger 方程式

$$H_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)\varphi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) = W_m(\mathbf{R}_0)\varphi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)$$

から得られる電子波動関数 $\{\varphi_n\}$ を用いる. 次に, 電子 Hamiltonian を参照核配置 \mathbf{R}_0 の周りで展開し, \mathbf{R} への依存性を次式のように ΔU で表す.

$$H_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = H_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) + \Delta U(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

\mathbf{R}_0 が定数であるから、式 (1.24) を用いることは、 $L_{nm} = 0$ を意味する。よって、式 (1.21) は次式に帰着する。

$$[T_N + W_n(\mathbf{R}_0) + \Delta U_{nn}(\mathbf{R})]\chi_n(\mathbf{R}) + \sum_{m \neq n} \Delta U_{nm}(\mathbf{R})\chi_m(\mathbf{R}) = E\chi_n(\mathbf{R})$$

ただし、

$$\Delta U_{nm}(\mathbf{R}) = \int d\mathbf{r} \varphi_n^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \Delta U(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)$$

である。通常の CA 近似では、さらに非対角項を無視して、最終的に次式を用いる。

$$[T_N + W_n(\mathbf{R}_0) + \Delta U_{nn}(\mathbf{R})]\chi_n(\mathbf{R}) = E\chi_n(\mathbf{R})$$