

量子化学概論 講義ノート 2

Hartree-Fock (HF) 法

京都大学工学研究科合成・生物化学専攻

長谷川淳也

Hartree-Fock (HF)法は分子軌道法の基本理論である。平衡構造の分子ならば、エネルギーのほぼ99%を計算できるので、定性的に化学現象を理解するには十分正確である。また、電子相関理論を用いて高精度計算を行う場合にも、HF 法で計算した波動関数を出発点として用いる。今回の講義ではスピン軌道を用いて HF 方程式の一般形を導出する。

2. スピン軌道を用いた HF 方程式の導出

導出手順の概略 エネルギー期待値は、波動関数 Ψ が規格化されていること ($\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$) ので、

$$E = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau \quad (2.1)$$

Lagrange 未定乗数法に従って、式(2.1)で表されるエネルギーを最小化するように一電子軌道を決定する。拘束条件は一電子軌道が規格直交性 $\int \phi_i^* \phi_j d\tau = \delta_{i,j}$ を保つことである。

$$L = E - \sum_{i,j} \varepsilon_{j,i} \left(\int \phi_i^* \phi_j d\tau - \delta_{i,j} \right) \quad (2.2)$$

各 i, j ペアごとに未定乗数 $-\varepsilon_{i,j}$ を導入している。負号の有無は結果に影響を与えない。後に導出される方程式を見やすくするために導入した。この Lagrangian が一電子軌道の微小変化 $\phi_i \rightarrow \phi_i + \delta\phi_i$ について、変化しない ($\delta L = 0$ 、極小点を与えるような) $\{\phi_i\}$ を求める。

[演習問題 2-1] 2 電子系の波動関数

$$\Psi(\tau_1, \tau_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\tau_1) & \phi_1(\tau_2) \\ \phi_2(\tau_1) & \phi_2(\tau_2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_1(\tau_1)\phi_2(\tau_2) - \phi_2(\tau_1)\phi_1(\tau_2) \}$$

について、 $\{\phi_i\}$ が規格直交 $\int \phi_i^* \phi_j d\tau = \delta_{i,j}$ であるとき、波動関数 Ψ が規格化 ($\int \Psi^* \Psi d\tau_1 d\tau_2 = 1$) されることを示せ。

[演習問題 2-2] ある関数 $F(\psi) = \int \psi^* \hat{f} \psi d\tau$ が、微小変化 $\psi \rightarrow \psi + \delta\psi$ について、一次の微小変化 $\delta F = 0$ のとき、 $F(\psi)$ が極値となることを示せ。

エネルギー表現を書き下す。式(2.2)に含まれるエネルギー E について、一電子軌道 (スピン軌道 $\{\phi_i\}$) を用いた具体的な表現を求める。これができれば Lagrange 未定乗数法を用いて HF 方程式を導ける。一電子軌道 ϕ_i は規格直交であり、波動関数 Ψ は規格化されているとする。

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau_1 d\tau_2$$

$$= \sum_{i=1}^N \int \Psi^* \hat{h}(\tau_i) \Psi d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N + \sum_{i<j}^N \int \Psi^* \hat{g}(\tau_i, \tau_j) \Psi d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N + \sum_{I<J}^{N^{mc}} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (2.3)$$

式(2.3)の一電子演算子について積分する。まず、行列式 Ψ^* のうちの一項を取り上げる。

$$\left(\frac{1}{\sqrt{N!}} \right)^2 \sum_i \int \varphi_1^*(\tau_1) \varphi_2^*(\tau_2) \cdots \varphi_N^*(\tau_N) \hat{h}(\tau_i) \begin{vmatrix} \varphi_1(\tau_1) & \cdots & \varphi_1(\tau_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\tau_1) & \cdots & \varphi_N(\tau_N) \end{vmatrix} d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N \quad (2.4)$$

ここで、下線部の行列式 Ψ を展開したとき、ゼロでない積分を与える項を残すと

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{N!} \sum_i \int \varphi_1^*(\tau_1) \varphi_2^*(\tau_2) \cdots \varphi_N^*(\tau_N) \hat{h}(\tau_i) \varphi_1(\tau_1) \varphi_2(\tau_2) \cdots \varphi_N(\tau_N) d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N \\ &= \frac{1}{N!} \left\{ \left(\int \varphi_1^*(\tau_1) \hat{h}(\tau_1) \varphi_1(\tau_1) d\tau_1 \right) \left(\int \varphi_2^*(\tau_2) \varphi_2(\tau_2) d\tau_2 \right) \cdots \left(\int \varphi_N^*(\tau_N) \varphi_N(\tau_N) d\tau_N \right) \right. \\ &\quad \left. + \left(\int \varphi_1^*(\tau_1) \varphi_1(\tau_1) d\tau_1 \right) \left(\int \varphi_2^*(\tau_2) \hat{h}(\tau_2) \varphi_2(\tau_2) d\tau_2 \right) \cdots \left(\int \varphi_N^*(\tau_N) \varphi_N(\tau_N) d\tau_N \right) + \cdots \right\} \\ &= \frac{1}{N!} \sum_i \int \varphi_i^*(\tau) \hat{h}(\tau) \varphi_i(\tau) d\tau \end{aligned} \quad (2.5)$$

この導出は、 Ψ^* の他の項を用いても同様で、右側 Ψ 中の対応する項が非ゼロ積分を与える。

$$\begin{aligned} &- \left(\frac{1}{\sqrt{N!}} \right)^2 \sum_i \int \varphi_2^*(\tau_1) \varphi_1^*(\tau_2) \cdots \varphi_N^*(\tau_N) \hat{h}(\tau_i) \begin{vmatrix} \varphi_1(\tau_1) & \cdots & \varphi_1(\tau_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\tau_1) & \cdots & \varphi_N(\tau_N) \end{vmatrix} d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N \\ &= \frac{1}{N!} \sum_i \int \varphi_2^*(\tau_1) \varphi_1^*(\tau_2) \cdots \varphi_N^*(\tau_N) \hat{h}(\tau_i) \varphi_2(\tau_1) \varphi_1(\tau_2) \cdots \varphi_N(\tau_N) d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N \\ &= \frac{1}{N!} \sum_i \int \varphi_i^*(\tau) \hat{h}(\tau) \varphi_i(\tau) d\tau \end{aligned} \quad (2.6)$$

行列式 Ψ^* には合計 $N!$ 項含まれるので、全く同様の導出を経て、最終的に以下ようになる。

$$\sum_{i=1}^N \int \Psi^* \hat{h}(\tau_i) \Psi d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N = \sum_i \int \varphi_i^*(\tau) \hat{h}(\tau) \varphi_i(\tau) d\tau = \sum_i h_i \quad (2.7)$$

次に、式(2.3)に含まれる二電子演算子に関する積分を計算してみる。一電子積分の時と同様に、行列式 Ψ^* のうちの一項を取り上げる。

$$\left(\frac{1}{\sqrt{N!}} \right)^2 \sum_{i<j} \int \varphi_1^*(\tau_1) \varphi_2^*(\tau_2) \cdots \varphi_N^*(\tau_N) \hat{g}(\tau_i, \tau_j) \begin{vmatrix} \varphi_1(\tau_1) & \cdots & \varphi_1(\tau_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\tau_1) & \cdots & \varphi_N(\tau_N) \end{vmatrix} d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N \quad (2.8)$$

ここで、下線部の行列式 Ψ を展開したとき、ゼロでない積分を与える項を残すと

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{N!} \left\{ \int \varphi_1^*(\tau_1) \varphi_2^*(\tau_2) \cdots \varphi_N^*(\tau_N) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_1(\tau_1) \varphi_2(\tau_2) \cdots \varphi_N(\tau_N) d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N \right. \\ &\quad \left. - \int \varphi_1^*(\tau_1) \varphi_2^*(\tau_2) \cdots \varphi_N^*(\tau_N) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_2(\tau_1) \varphi_1(\tau_2) \cdots \varphi_N(\tau_N) d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N \right\} \\ &+ \frac{1}{N!} \left\{ \int \varphi_1^*(\tau_1) \varphi_2^*(\tau_2) \varphi_3^*(\tau_3) \cdots \varphi_N^*(\tau_N) \hat{g}(\tau_1, \tau_3) \varphi_1(\tau_1) \varphi_2(\tau_2) \varphi_3(\tau_3) \cdots \varphi_N(\tau_N) d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N \right. \\ &\quad \left. - \int \varphi_1^*(\tau_1) \varphi_2^*(\tau_2) \varphi_3^*(\tau_3) \cdots \varphi_N^*(\tau_N) \hat{g}(\tau_1, \tau_3) \varphi_3(\tau_1) \varphi_2(\tau_2) \varphi_1(\tau_3) \cdots \varphi_N(\tau_N) d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N \right\} \\ &+ \cdots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{N!} \left\{ \int \varphi_1^*(\tau_1) \varphi_2^*(\tau_2) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_1(\tau_1) \varphi_2(\tau_2) d\tau_1 d\tau_2 - \int \varphi_1^*(\tau_1) \varphi_2^*(\tau_2) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_2(\tau_1) \varphi_1(\tau_2) d\tau_1 d\tau_2 \right\} \\
&+ \frac{1}{N!} \left\{ \int \varphi_1^*(\tau_1) \varphi_3^*(\tau_3) \hat{g}(\tau_1, \tau_3) \varphi_1(\tau_1) \varphi_3(\tau_3) d\tau_1 d\tau_3 - \int \varphi_1^*(\tau_1) \varphi_3^*(\tau_3) \hat{g}(\tau_1, \tau_3) \varphi_3(\tau_1) \varphi_1(\tau_3) d\tau_1 d\tau_3 \right\} \\
&+ \dots \\
&= \frac{1}{N!} \left\{ \int \varphi_1^*(\tau_a) \varphi_2^*(\tau_b) \hat{g}(\tau_a, \tau_b) \varphi_1(\tau_a) \varphi_2(\tau_b) d\tau_a d\tau_b - \int \varphi_1^*(\tau_a) \varphi_2^*(\tau_b) \hat{g}(\tau_a, \tau_b) \varphi_2(\tau_a) \varphi_1(\tau_b) d\tau_a d\tau_b \right\} \\
&+ \frac{1}{N!} \left\{ \int \varphi_1^*(\tau_a) \varphi_3^*(\tau_b) \hat{g}(\tau_a, \tau_b) \varphi_1(\tau_a) \varphi_3(\tau_b) d\tau_a d\tau_b - \int \varphi_1^*(\tau_a) \varphi_3^*(\tau_b) \hat{g}(\tau_a, \tau_b) \varphi_3(\tau_a) \varphi_1(\tau_b) d\tau_a d\tau_b \right\} \\
&+ \dots \\
&= \frac{1}{N!} \sum_{i < j}^N \left\{ \int \varphi_i^*(\tau_1) \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_i(\tau_1) \varphi_j(\tau_2) d\tau_1 d\tau_2 - \int \varphi_i^*(\tau_1) \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_j(\tau_1) \varphi_i(\tau_2) d\tau_1 d\tau_2 \right\} \quad (2.9)
\end{aligned}$$

である。つまり、①行列式 Ψ^* から取り出した項に対応するもの、②演算子 $\hat{g}(\tau_i, \tau_j)$ に含まれる積分変数 (τ_i, τ_j) について一回置換がなされた項の2項が残る。②については、行列式における「置換に関する反対称性」に起因し、負号が出ることに注意。

一電子積分の時と同様に、行列式 Ψ^* の他の項を用いても同じ結果を与える。行列式 Ψ^* には合計 $N!$ 項含まれるので、最終的に以下のようになる。

$$\begin{aligned}
\sum_{i < j}^N \int \Psi^* \hat{g}(\tau_i, \tau_j) \Psi d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N &= \sum_{i < j}^N \left\{ \int \varphi_i^*(\tau_1) \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_i(\tau_1) \varphi_j(\tau_2) d\tau_1 d\tau_2 \right. \\
&\quad \left. - \int \varphi_i^*(\tau_1) \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_j(\tau_1) \varphi_i(\tau_2) d\tau_1 d\tau_2 \right\} \quad (2.10) \\
&= \sum_{i < j}^N (J_{ij} - K_{ij})
\end{aligned}$$

ここで、 J_{ij} と K_{ij} はそれぞれクーロン積分、交換積分と呼ばれる。

$$J_{ij} = \int \varphi_i^*(\tau_1) \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_i(\tau_1) \varphi_j(\tau_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.11)$$

$$K_{ij} = \int \varphi_i^*(\tau_1) \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_j(\tau_1) \varphi_i(\tau_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.12)$$

特に、交換積分はスレーター行列式における列の置換に関する反対称性、即ちフェルミ粒子である電子のパウリ反対称性原理に起因する。

以上をまとめると、 N 電子系のエネルギーは

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N = \sum_i^N h_i + \sum_{i < j}^N (J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{I < J}^{N^{mc}} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (2.13)$$

と表される。ここで、 $J_{ij} = J_{ji}$, $K_{ij} = K_{ji}$, $J_{ii} = K_{ii}$ を用いると、

$$\sum_{i < j}^N (J_{ij} - K_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{i < j}^N (J_{ij} + J_{ji} - K_{ij} - K_{ji}) + \frac{1}{2} \sum_i^N (J_{ii} - K_{ii}) = \frac{1}{2} \sum_{i, j}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.14)$$

であるから、

$$E = \sum_i^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i, j}^N (J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{I < J}^{N^{mc}} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (2.15)$$

[演習問題 2-3] 波動関数として、Slater 行列式 (対称化積) ではなく Hartree 積を用いた場合に、 N 電子系のエネルギーの表現を書き下せ。

ラグランジュ未定乗数法による HF 方程式の導出 まず、エネルギーの微小変化を表す式を求める。

$$\begin{aligned}
 \delta E &= \sum_i^N \int \delta \varphi_i(\tau) \hat{h}(\tau) \varphi_i(\tau) d\tau \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \int \delta \varphi_i^*(\tau_1) \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_i(\tau_1) \varphi_j(\tau_2) d\tau_1 d\tau_2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \int \varphi_i^*(\tau_1) \delta \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_i(\tau_1) \varphi_j(\tau_2) d\tau_1 d\tau_2 \\
 &- \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \int \delta \varphi_i^*(\tau_1) \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_j(\tau_1) \varphi_i(\tau_2) d\tau_1 d\tau_2 - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \int \varphi_i^*(\tau_1) \delta \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_j(\tau_1) \varphi_i(\tau_2) d\tau_1 d\tau_2 \\
 &+ (c.c.)
 \end{aligned} \tag{2.16}$$

$r_1 \leftrightarrow r_2$ の変数入れ替えや $i \leftrightarrow j$ のインデックス入れ替えに対して積分値が変わらないことを利用すると、

$$\begin{aligned}
 \delta E &= \sum_i^N \int \delta \varphi_i(\tau) \hat{h}(\tau) \varphi_i(\tau) d\tau \\
 &+ \sum_{i,j}^N \int \delta \varphi_i^*(\tau_1) \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_i(\tau_1) \varphi_j(\tau_2) d\tau_1 d\tau_2 - \sum_{i,j}^N \int \delta \varphi_i^*(\tau_1) \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_j(\tau_1) \varphi_i(\tau_2) d\tau_1 d\tau_2 \\
 &+ (c.c.)
 \end{aligned} \tag{2.17}$$

ここで各 $\delta \varphi_i$ ごとに整理すると、

$$\begin{aligned}
 \delta E &= \sum_i^N \int d\tau_1 \delta \varphi_i(\tau_1) \left\{ \hat{h}(\tau_1) \varphi_i(\tau_1) \right. \\
 &+ \sum_j^N \int \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_i(\tau_1) \varphi_j(\tau_2) d\tau_2 - \sum_j^N \int \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_j(\tau_1) \varphi_i(\tau_2) d\tau_2 \left. \right\} \\
 &+ (c.c.)
 \end{aligned} \tag{2.18}$$

次に、式(2.2)の右辺第二項につて、一次の微小変化は

$$- \sum_{i,j}^N \varepsilon_{j,i} \int d\tau_1 \delta \varphi_i^*(\tau_1) \varphi_j(\tau_1) - \sum_{i,j}^N \varepsilon_{j,i} \int d\tau_1 \varphi_i^*(\tau_1) \delta \varphi_j(\tau_1) \tag{2.19}$$

である。以上により、 $\delta L = 0$ となるためには

$$\hat{h}(\tau_1) \varphi_i(\tau_1) + \sum_j^N \int \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_i(\tau_1) \varphi_j(\tau_2) d\tau_2 - \sum_j^N \int \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_j(\tau_1) \varphi_i(\tau_2) d\tau_2 - \sum_j \varepsilon_{j,i} \varphi_j(\tau_1) = 0 \tag{2.20}$$

及び、式(2.18)の(c.c.)項と式(2.19)の第2項について、更に複素共役をとって、

$$\hat{h}(\tau_1) \varphi_i(\tau_1) + \sum_j^N \int \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_i(\tau_1) \varphi_j(\tau_2) d\tau_2 - \sum_j^N \int \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_j(\tau_1) \varphi_i(\tau_2) d\tau_2 - \sum_i \varepsilon_{j,i}^* \varphi_i(\tau_1) = 0 \tag{2.21}$$

式(2.20)と(2.21)は第4項以外は一致します。式(2.20)と(2.21)の差をとると

$$\sum_j (\varepsilon_{j,i} - \varepsilon_{i,j}^*) \varphi_j(\tau_1) = 0 \tag{2.22}$$

$\varphi_j(\tau_1)=0$ は物理的に無意味なので、 $\varepsilon_{j,i} = \varepsilon_{i,j}^*$ が導かれる。よって、導入した Lagrange 未定乗数行列 ε がエルミートと仮定すれば、式(2.20)のみを解けばよいことがわかる。行列式 ε は後述するように、軌道エネルギーを意味するので実対称行列であり、これは必然的な仮定と言える。

(2.20)は一般的な形式の HF 方程式である。この方程式により、軌道の規格直交性を保ち(即ち、全波動関数を規格化し)、全エネルギー(2.3)を最小化する一電子軌道 $\{\varphi_i\}$ が計算できる。

クーロン演算子・交換演算子・フック演算子 クーロン積分 J_{ij} 、交換積分 K_{ij} を表記するために、クーロン演算子 \hat{J}_j 及び、交換演算子 \hat{K}_j を導入する。

$$\hat{J}_j \varphi_i(\tau_1) = \hat{J}_j(\tau_1) \varphi_i(\tau_1) = \int \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_j(\tau_2) \varphi_i(\tau_1) d\tau_2 \quad (2.23)$$

$$\hat{K}_j \varphi_i(\tau_1) = \hat{K}_j(\tau_1) \varphi_i(\tau_1) = \int \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_i(\tau_2) \varphi_j(\tau_1) d\tau_2 \quad (2.24)$$

これらの演算子により、クーロン・交換積分は以下のように表される。

$$J_{ij} = \int \varphi_i^*(\tau_1) \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_i(\tau_1) \varphi_j(\tau_2) d\tau_1 d\tau_2 = \int \varphi_i^*(\tau_1) \hat{J}_j(\tau_1) \varphi_i(\tau_1) d\tau_1 \quad (2.25)$$

$$K_{ij} = \int \varphi_i^*(\tau_1) \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_j(\tau_1) \varphi_i(\tau_2) d\tau_1 d\tau_2 = \int \varphi_i^*(\tau_1) \hat{K}_j(\tau_1) \varphi_i(\tau_1) d\tau_1 \quad (2.26)$$

これらの演算子を用いると、HF 方程式(2.20)は

$$\left[\hat{h}(\tau_1) + \sum_j^N (\hat{J}_j(\tau_1) - \hat{K}_j(\tau_1)) \right] \varphi_i(\tau_1) = \sum_j \varphi_j(\tau_1) \varepsilon_{j,i} \quad (2.27)$$

と書き換えられる。クーロン・交換演算子は、元は電子間クーロン反発エネルギーを表す二電子演算子 $1/|r_1 - r_2|$ であり、二つの電子の座標 τ_1, τ_2 を含む。しかし、式(2.23)および式(2.24)のように、電子座標 τ_2 について積分される。従って、 \hat{J}_j および \hat{K}_j は τ_1 に依存する一電子演算子になった。また、 \hat{h} も一電子演算子である。よって、HF 方程式(2.27)は一電子演算子に関する方程式である。角括弧で囲まれた一電子演算子は、電子間反発についての二電子演算子を積分し、平均化して得られた一電子演算子であり、Fock 演算子

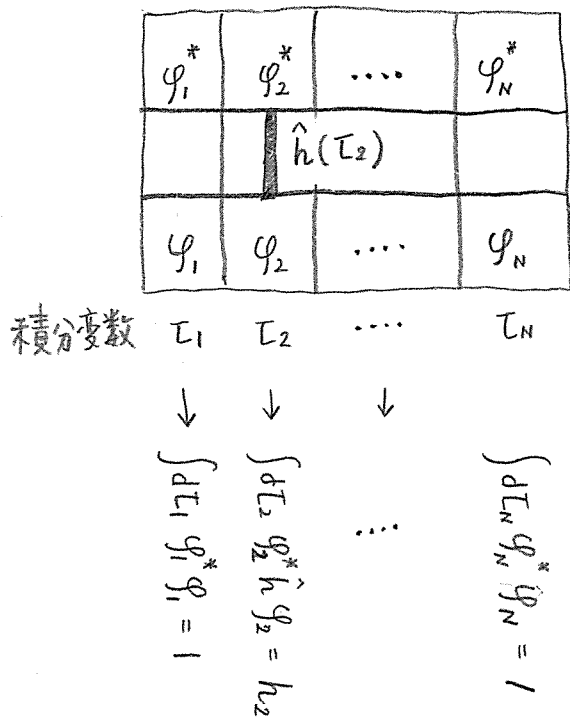
$$\hat{F}(\tau_1) = \hat{h}(\tau_1) + \sum_j^N (\hat{J}_j(\tau_1) - \hat{K}_j(\tau_1)) \quad (2.28)$$

と呼ばれている。これにより、HF 方程式は

$$\hat{F}(\tau_1) \varphi_i(\tau_1) = \sum_j \varphi_j(\tau_1) \varepsilon_{j,i} \quad (2.29)$$

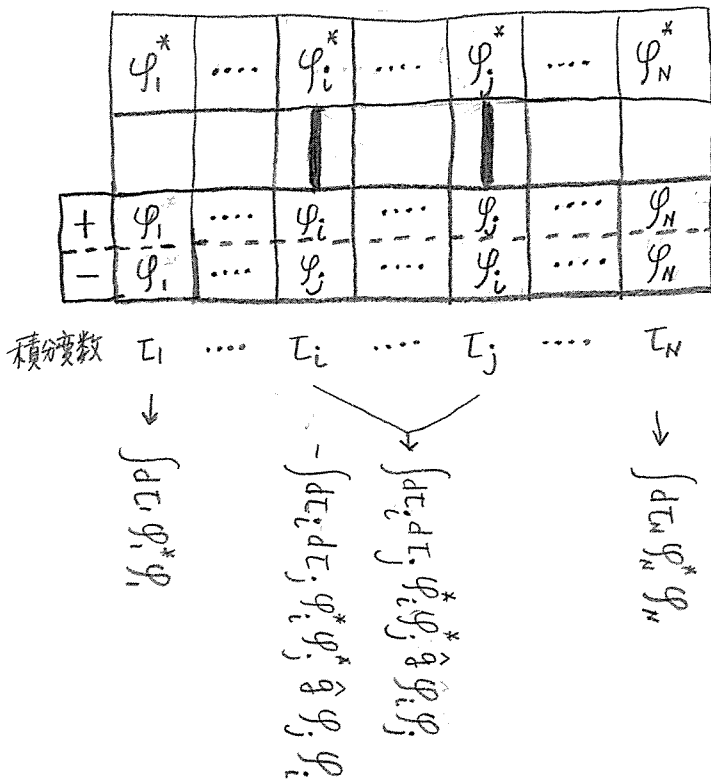
と書くことができる。

I. 一電子積分において
 ゼロでない積分値を与える積分の概念図



$$\begin{aligned}
 & \longrightarrow \int \varphi_1^*(\tau_1) \varphi_2^*(\tau_2) \dots \varphi_N^*(\tau_N) \\
 & \quad \equiv \hat{h}(\tau_i) \quad \times \hat{h}(\tau_2) \\
 & \quad \times \varphi_1(\tau_1) \varphi_2(\tau_2) \dots \varphi_N(\tau_N) \\
 & \quad \times d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N \\
 & \quad \downarrow \\
 & \longrightarrow \int d\tau \varphi_2^*(\tau) \hat{h}(\tau) \varphi_2(\tau)
 \end{aligned}$$

II. 二電子積分において
 ゼロでない積分値を与える積分の概念図



$$\begin{aligned}
 & \longrightarrow \int d\tau_1 d\tau_2 \varphi_i^*(\tau_1) \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g} \varphi_i(\tau_1) \varphi_j(\tau_2) \\
 & \quad - \int d\tau_1 d\tau_2 \varphi_i^*(\tau_1) \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g} \varphi_j(\tau_1) \varphi_i(\tau_2)
 \end{aligned}$$