

量子化学概論 講義ノート 2

Hartree-Fock (HF) 方程式 その 1

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。

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

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に、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

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

説明のために、一時的に積分変数を変換する。

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

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

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

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、

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

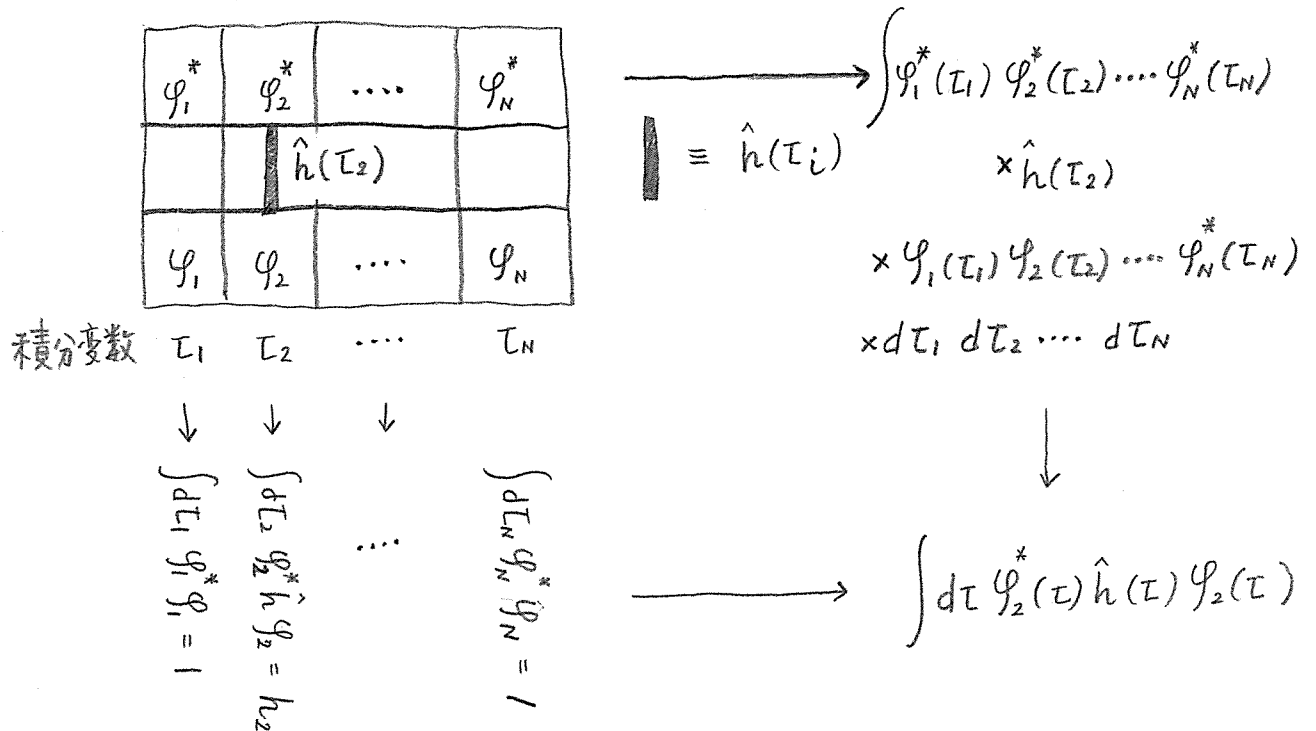
であるから、

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

[演習問題 2-3] 波動関数として、Slater 行列式（反対称化積）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。

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



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

