

量子化学概論 講義ノート 3

Hartree-Fock (HF) 方程式 その 2

京都大学福井謙一記念研究センター

長谷川淳也

ラグランジュ未定乗数法による HF 方程式の導出 まず、一電子軌道の微小変化に伴うエネルギーの変化を表す式を求める。

$$\begin{aligned} \delta E = & \sum_i^N \int \delta \varphi_i(\tau) \hat{h} \varphi_i(\tau) d\tau \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \int \delta \varphi_i^*(\tau_1) \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g} \varphi_i(\tau_1) \varphi_j(\tau_2) d\tau_1 d\tau_2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \int \varphi_i^*(\tau_1) \delta \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g} \varphi_i(\tau_1) \varphi_j(\tau_2) d\tau_1 d\tau_2 \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \int \delta \varphi_i^*(\tau_1) \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g} \varphi_j(\tau_1) \varphi_i(\tau_2) d\tau_1 d\tau_2 - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \int \varphi_i^*(\tau_1) \delta \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g} \varphi_j(\tau_1) \varphi_i(\tau_2) d\tau_1 d\tau_2 \\ & + (c.c.) \end{aligned} \quad (2.1)$$

$r_1 \leftrightarrow r_2$ 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、

$$\begin{aligned} \delta E = & \sum_i^N \int \delta \varphi_i(\tau) \hat{h} \varphi_i(\tau) d\tau \\ & + \sum_{i,j}^N \int \delta \varphi_i^*(\tau_1) \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g} \varphi_i(\tau_1) \varphi_j(\tau_2) d\tau_1 d\tau_2 - \sum_{i,j}^N \int \delta \varphi_i^*(\tau_1) \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g} \varphi_j(\tau_1) \varphi_i(\tau_2) d\tau_1 d\tau_2 \\ & + (c.c.) \end{aligned} \quad (2.2)$$

ここで各 $\delta \varphi_i$ ごとに整理すると、

$$\begin{aligned} \delta E = & \sum_i^N \int d\tau_1 \delta \varphi_i(\tau_1) \left\{ \hat{h} \varphi_i(\tau_1) \right. \\ & \left. + \sum_j^N \int \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g} \varphi_i(\tau_1) \varphi_j(\tau_2) d\tau_2 - \sum_j^N \int \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g} \varphi_j(\tau_1) \varphi_i(\tau_2) d\tau_2 \right\} \\ & + (c.c.) \end{aligned} \quad (2.3)$$

次に、前回の資料の式(2.2)の右辺第二項について、一次の微小変化は

$$-\sum_{i,j} \varepsilon_{j,i} \int d\tau_1 \delta \varphi_i^*(\tau_1) \varphi_j(\tau_1) - \sum_{i,j} \varepsilon_{j,i} \int d\tau_1 \varphi_i^*(\tau_1) \delta \varphi_j(\tau_1) = -\sum_{i,j} \varepsilon_{j,i} \int d\tau_1 \delta \varphi_i^*(\tau_1) \varphi_j(\tau_1) + (c.c.) \quad (2.4)$$

である。以上により、一電子軌道の微小変化に対して、 $\delta L = 0$ となるためには

$$\hat{h} \varphi_i(\tau_1) + \sum_j^N \int \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g} \varphi_i(\tau_1) \varphi_j(\tau_2) d\tau_2 - \sum_j^N \int \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g} \varphi_j(\tau_1) \varphi_i(\tau_2) d\tau_2 - \sum_j \varepsilon_{j,i} \varphi_j(\tau_1) = 0 \quad (2.5)$$

及び、式(2.3)と式(2.4)の(c.c.)項について、更に複素共役をとって、

$$\hat{h} \varphi_i(\tau_1) + \sum_j^N \int \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g} \varphi_i(\tau_1) \varphi_j(\tau_2) d\tau_2 - \sum_j^N \int \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g} \varphi_j(\tau_1) \varphi_i(\tau_2) d\tau_2 - \sum_i \varepsilon_{j,i}^* \varphi_i(\tau_1) = 0 \quad (2.6)$$

式(2.5)と(2.6)は第4項以外は一致します。更に、導入した Lagrange 未定乗数行列 ε がエルミートと仮定 ($\varepsilon_{j,i} = \varepsilon_{i,j}^*$) すれば、式(2.5)と(2.6)の差は

$$\sum_j (\varepsilon_{j,i} - \varepsilon_{i,j}^*) \varphi_j(\tau_1) = 0 \quad (2.7)$$

よって、式(2.5)のみを解けばよいことがわかる。行列 ε は後述するように、一電子軌道のエネルギーを意

味するので実対称行列であるべきであり、これは必然的な仮定と言える。

(2.5)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・フォック演算子 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。

$$\hat{J}_j \varphi_i(\tau_1) = \hat{J}_j(\tau_1) \varphi_i(\tau_1) = \int \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_j(\tau_2) \varphi_i(\tau_1) d\tau_2 \quad (2.8)$$

$$\hat{K}_j \varphi_i(\tau_1) = \hat{K}_j(\tau_1) \varphi_i(\tau_1) = \int \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_i(\tau_2) \varphi_j(\tau_1) d\tau_2 \quad (2.9)$$

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。

$$J_{ij} = \int \varphi_i^*(\tau_1) \hat{J}_j(\tau_1) \varphi_i(\tau_1) d\tau_1 = \int \varphi_i^*(\tau_1) \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_i(\tau_1) \varphi_j(\tau_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.10)$$

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

これらの演算子を用いると、HF方程式(2.5)は

$$\left[\hat{h}(\tau_1) + \sum_j^N (\hat{J}_j(\tau_1) - \hat{K}_j(\tau_1)) \right] \varphi_i(\tau_1) = \sum_j \varphi_j(\tau_1) \varepsilon_{j,i} \quad (2.12)$$

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(2.8)および式(2.9)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(2.12)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

$$\hat{F}(\tau_1) = \hat{h}(\tau_1) + \sum_j^N (\hat{J}_j(\tau_1) - \hat{K}_j(\tau_1)) \quad (2.13)$$

と呼ばれている。これにより、HF方程式は

$$\hat{F}(\tau_1) \varphi_i(\tau_1) = \sum_j \varphi_j(\tau_1) \varepsilon_{j,i} \quad (2.14)$$

と書くことができる。