

# 概要

● 状態の共存, ヒルベルト空間の概念の導入  $\Psi(r)$

● ディラックの表記法の導入  $|\Psi\rangle$

シュレディンガーの波動方程式を解く

ハミルトニアン (エルミート演算子)  $H$  固有値  $E$  固有ベクトル  $\Psi$

$$H\Psi = E\Psi$$

(固有値問題)

期待値  $E$  を求める

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = E_0$$

変分原理: 最良の波動関数は可能な限り低いエネルギーを与える

$E$  は汎関数  $E(\phi)$

前回

多電子系の表現

独立電子近似  
Hartree積

反対称性原理の導入  
Slater行列式

$F$  演算子の導入  
平均場近似

1中心2電子系モデル

基底関数で展開

変分原理に基づいて解ていることと同等

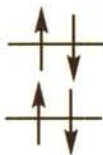
今回

$$F\Psi = \epsilon_{HF} \Psi$$

Hartree-Fock方程式

$$FC = SC\epsilon$$

HF-Roothaan方程式



電子相関を含んでいない

電子相関の考慮

$$\epsilon = \epsilon_{HF} + \epsilon_{corr}$$

$$\Psi^{HF} \rightarrow \Psi_0 \Rightarrow \epsilon \rightarrow \epsilon_0$$

1つの Slater行列式  $\rightarrow$  複数の Slater行列式

永年方程式を解く

演算子 固有値

$$|O - \omega I| = 0$$

ユニタリー変換して対角化

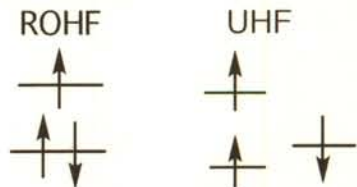
$$U^+ O U = O'$$

演算子 ユニタリー演算子

閉殻系

RHF Liなど表現できない

開殻系



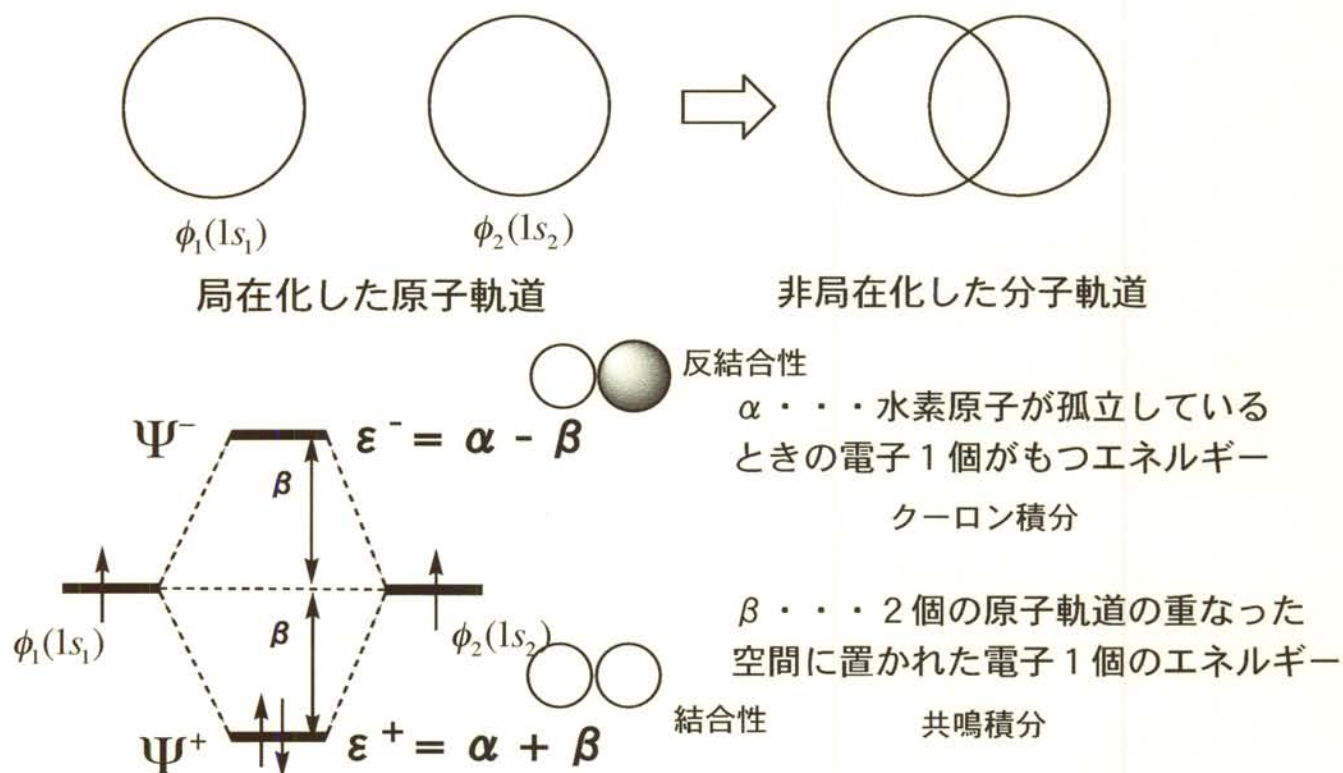
配置間相互作用(CI)の方法

摂動論

クラスター展開法

# H<sub>2</sub>分子の定性的な理解

(永年方程式を解く)



$$\Psi^+ = c_1^+ \phi_1 + c_2^+ \phi_2$$

$$\Psi^- = c_1^- \phi_1 + c_2^- \phi_2$$

エネルギー $\epsilon^+$ ,  $\epsilon^-$ を求めるためには、次の固有値問題を解く。

$$\begin{array}{cccc} 2 \times 2 \text{ 対称行列} & \text{展開係数} & \text{エネルギー} & \text{展開係数} \\ \begin{pmatrix} H_{11} & H_{21} \\ H_{12} & H_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} & = & \epsilon & \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \end{array}$$

つまり次式を解く

$$Hc = \epsilon c \quad (1)$$

これは、次の様に書き直せる  $(H - \varepsilon I)c = 0$  (2)

つまり永年方程式を解けばよい  $|H - \varepsilon I| = 0$  (3)

(変分原理の基づいて解くことと同等)

$$\begin{matrix} 1s_1 & 1s_2 \\ 1s_1 \left| \begin{matrix} H_{11} - \varepsilon & H_{21} \\ H_{12} & H_{22} - \varepsilon \end{matrix} \right| & = 0 \end{matrix}$$

したがって、

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

つまり、

$$(\alpha - \varepsilon)(\alpha - \varepsilon) - \beta \cdot \beta = 0$$

整理すると、

$$\varepsilon^2 - 2\alpha\varepsilon - (\alpha^2 - \beta^2) = 0$$

$$\therefore \varepsilon^+ = \alpha + \beta, \varepsilon^- = \alpha - \beta$$

(重なり積分  $S_{12} = \int \phi_1 \phi_2 dv$  は、導入していない)

次に、固有ベクトルを求める→

$\varepsilon^+$ ,  $\varepsilon^-$  を下式に代入して、それぞれ規格化条件のもと連立方程式を解く.

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{21} \\ H_{12} & H_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

$$c_1^2 + c_2^2 = 1 \quad (\text{規格化条件})$$

ただし,  $H_{11}=H_{22}=\alpha$ ,  $H_{12}=H_{21}=\beta$

$\varepsilon^+ = \alpha + \beta$  の場合;

$$\alpha c_1^+ + \beta c_2^+ = (\alpha + \beta) c_1^+$$

$$\beta c_1^+ + \alpha c_2^+ = (\alpha + \beta) c_2^+$$

整理すると,  $c_1^+ = c_2^+$

規格化条件より,  $c_1^+ = c_2^+ = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$

$\varepsilon^- = \alpha - \beta$  の場合;

$$\alpha c_1^- + \beta c_2^- = (\alpha - \beta) c_1^-$$

$$\beta c_1^- + \alpha c_2^- = (\alpha - \beta) c_2^-$$

整理すると,  $c_1^- = -c_2^-$

規格化条件より,  $c_1^- = -c_2^- = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$

したがって, 分子軌道は, 次のように決まる.

$$\Psi^+ = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1^+ + \phi_2^+), \quad \Psi^- = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1^- - \phi_2^-)$$

## <空間軌道とスピン軌道>

$\{\psi_i | i = 1, 2, \dots, K\}$  空間軌道

$\{\chi_i | i = 1, 2, \dots, 2K\}$  スピン軌道

スピン関数  $\alpha(\omega)$ ,  $\beta(\omega)$  の導入

$$\chi_{2i-1}(x) = \psi_i(r)\alpha(\omega)$$

$$\chi_{2i}(x) = \psi_i(r)\beta(\omega) \quad (1.3)$$

各軌道に電子を1つずつ順に詰める

## < Hartree 積 >

**独立電子近似** : お互いに相互作用しない独立した電子を考える.

そうすると, ハミルトニアンは,

$$H = \sum_{i=1}^N h(i)$$

演算子  $h(i)$  は, 固有関数の組  $\{\chi_j\}$  をもつ.

$$h(i)\chi_j(x_i) = \varepsilon_j\chi_j(x_i)$$

固有関数  $\Psi^{HP}$  は何か?

$$H\Psi^{HP} = E\Psi^{HP}$$

$H$  は, 1電子はミルトニアンの和  $\rightarrow$  個々のスピン軌道の積

つまり,

独立電子近似により, 1つの電子の状態を1電子軌道関数で記述し, それらの積で表す

$$\Psi^{HP}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2)\dots\chi_k(x_N) \quad (1.4)$$

- 電子の同一性を満たさない  $\rightarrow$  反対称性原理を満足しない  
 $\rightarrow$  Slater 行列式の導入
- 電子相関は考慮されていない  $\rightarrow$  Post-HF 法, e.g. CI 法

## < Slater 行列式 >

反対称性原理

電子 1、2 の入れ換え

$$\begin{aligned}\Psi_{12}^{HP}(x_1, x_2) &= \chi_i(x_1)\chi_j(x_2) \\ \Psi_{21}^{HP}(x_2, x_1) &= \chi_i(x_2)\chi_j(x_1)\end{aligned}\quad (1.5)$$

波動関数全体の符号が反転

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1)$$

次のような線形結合をとることで反対称性原理を満足する波動関数を得る

$$\Psi(x_1, x_2) = 2^{-1/2}(\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \chi_j(x_1)\chi_i(x_2)) \quad (1.6)$$

$2^{-1/2}$  規格化因子、 $i = j$  だと波動関数は消える。

反対称性の要求は **Pauli の排他原理**、『2 個以上の電子は同じスピン軌道を占められない』、を生む。

Slater 行列式として次のように書ける。

$$\Psi(x_1, x_2) = 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) \end{vmatrix} \quad (1.7)$$

N 電子系に一般化して

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \cdot & \cdot & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \cdot & \cdot & \chi_k(x_2) \\ \cdot & \cdot & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & \cdot \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \cdot & \cdot & \chi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (1.8)$$

簡略化して行列式の対角成分のみを書く。

行：電子，列：スピン軌道

★ 2 つの電子の交換 → 2 つの行の交換 → 符号が変わる → 反対称性原理を満足

★ 同じスピン軌道を 2 つ電子が占有 → 2 つ列が同じ → 行列式はゼロ → パウリの排他律を満足

さらに簡略化して、

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\chi_i(x_1)\chi_j(x_2)\dots\chi_k(x_N)\rangle$$

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\chi_i\chi_j\dots\chi_k\rangle$$

$$|\dots\chi_m\dots\chi_n\dots\rangle = -|\dots\chi_n\dots\chi_m\dots\rangle$$

と表わせる。

◎ Hartree 積 → 反対称化 → Slater 行列 → 交換効果が生じる

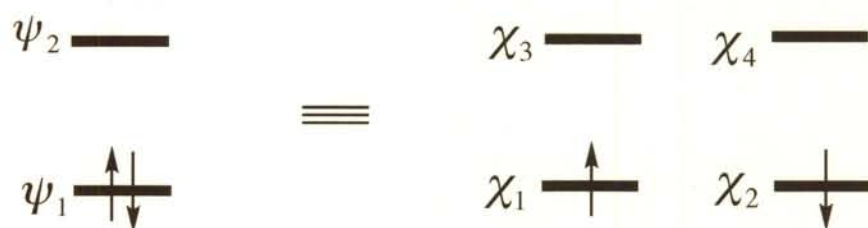
平行スピンを持った電子の運動は**相関している**

→ **交換相関**をとりこんでいる

反平行スピンを持った電子の運動は**相関していない**

→ **非相関波動関数**

# H<sub>2</sub>のモデル



2つの空間軌道  $\longleftrightarrow$  4つのスピン軌道

$$\chi_1(x) = \psi_1(r)\alpha(\omega)$$

$$\chi_2(x) = \psi_1(r)\beta(\omega)$$

$$\chi_3(x) = \psi_2(r)\alpha(\omega)$$

$$\chi_4(x) = \psi_2(r)\beta(\omega)$$

Hartree積

$$\Psi^{HP}(x_1, x_2) = \chi_1(x_1)\chi_2(x_2)$$



Slater行列式

$$\Psi(x_1, x_2) = 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) \end{vmatrix}$$



$$|\psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\rangle$$

スピン軌道



$$|\psi_0\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1\rangle = |1\bar{1}\rangle$$

空間軌道

Hartree-Fock  
基底状態



# 核と電子からなる系のハミルトニアン演算子

$$H|\Phi\rangle = \varepsilon|\Phi\rangle$$

$H$  エルミート演算子  
 (ハミルトニアン)  
 $|\Phi\rangle$  波動関数  
 $\varepsilon$  エネルギー

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Born-Oppenheimer  
近似的を適用

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

(ラプラシアン、ナブラの2乗)

$M$ は核の質量、 $Z$ は核の原子番号

- 第1項 電子の運動エネルギーに対する演算子
- 第2項 核の運動エネルギーに対する演算子
- 第3項 電子と核の間のクーロン引力
- 第4項 電子間の斥力
- 第5項 核間の斥力

$$H_{elec} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{電子のハミルトニアン}$$

$$H_{elec} \Phi_{elec} = \varepsilon_{elec} \Phi_{elec}, \quad \varepsilon_{tot} = \varepsilon_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

# 1 電子および 2 電子積分

● Fock 演算子の導出 → Hartree-Fock 方程式  $F\Psi = \epsilon\Psi$

☆ 多電子系をどう記述するか → 1 中心 2 電子系を考える

☆ 2 電子演算子 → 平均場近似の導入 → 1 電子演算子で表現

● 分子軌道を基底関数で展開 → Roothaan 方程式  $FC = SC\epsilon$

## 2 電子系ハミルトニアン(演算子)

ハミルトニアン 運動エネルギー 電子核間力 (電子1) 運動エネルギー 電子核間力 (電子2) 電子1-電子2間斥力

$$\begin{aligned}
H &= \left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) + \left( -\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{2A}} \right) + \frac{1}{r_{12}} \\
&= h(1) + h(2) + \frac{1}{r_{12}} \tag{2.8}
\end{aligned}$$

1 電子演算子 1 電子演算子 2 電子演算子

$h(1)$ : 1 電子ハミルトニアン

### 1 電子および 2 電子部分

$$\vartheta_1 = h(1) + h(2) \tag{2.9}$$

$$\vartheta_2 = r_{12}^{-1}$$

### 1 電子部分 $\vartheta_1$ について,

$\langle \Psi_0 | \vartheta_1 | \Psi_0 \rangle$  を考える. ( $\vartheta_1$  の固有値 (エネルギー) を求めてみる)

$|\Psi_0\rangle$  反対称性原理を満たした 1 つの行列式

電子1の1電子ハミルトニアン

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_0 | h(1) | \Psi_0 \rangle &= \int dx_1 dx_2 \left[ 2^{-1/2} \{ \chi_1(x_1) \chi_2(x_2) - \chi_2(x_1) \chi_1(x_2) \} \right]^* \\
&\quad \times h(r_1) \left[ 2^{-1/2} \{ \chi_1(x_1) \chi_2(x_2) - \chi_2(x_1) \chi_1(x_2) \} \right] \tag{2.10}
\end{aligned}$$

展開すると,

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 \{ \chi_1^*(x_1) \chi_2^*(x_2) h(r_1) \chi_1(x_1) \chi_2(x_2) \\
 &\quad + \chi_2^*(x_1) \chi_1^*(x_2) h(r_1) \chi_2(x_1) \chi_1(x_2) \\
 &\quad - \chi_1^*(x_1) \chi_2^*(x_2) h(r_1) \chi_2(x_1) \chi_1(x_2) \\
 &\quad - \chi_2^*(x_1) \chi_1^*(x_2) h(r_1) \chi_1(x_1) \chi_2(x_2) \}
 \end{aligned}$$

$x_1$ に着目して,  $\chi_2$ に関する規格直交性から, 第3項と第4項は消えて,

$$\langle \Psi_0 | h(1) | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \int dx_1 \chi_1^*(x_1) h(r_1) \chi_1(x_1) \quad (2.11)$$

$$+ \frac{1}{2} \int dx_1 \chi_2^*(x_1) h(r_1) \chi_2(x_1)$$

電子2の1電子はミルトニアン

$x_2$ に着目して,  $\chi_1$ に関する規格直交性から,  $\langle \Psi_0 | h(2) | \Psi_0 \rangle$ を求める.

ここで,  $\langle \Psi_0 | h(2) | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | h(1) | \Psi_0 \rangle$ であるので,

$$\langle \Psi_0 | \vartheta_1 | \Psi_0 \rangle = \int dx_1 \chi_1^*(x_1) h(r_1) \chi_1(x_1) + \int dx_1 \chi_2^*(x_1) h(r_1) \chi_2(x_1) \quad (2.12)$$

右辺は, 1電子積分 (one electron integral)

**1 電子積分の表記**を用いると,

$$\int dx_1 \chi_i^*(x_1) h(r_1) \chi_j(x_1) = \langle \chi_i | h | \chi_j \rangle = \langle i | h | j \rangle \quad (2.13)$$

したがって,

$$\langle \Psi_0 | \vartheta_1 | \Psi_0 \rangle = \langle 1 | h | 1 \rangle + \langle 2 | h | 2 \rangle \quad (2.14)$$

1電子部分

同様に、2電子部分  $\vartheta_2$  について、行う。

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \vartheta_2 | \Psi_0 \rangle &= \int dx_1 dx_2 \left[ 2^{-1/2} \{ \chi_1(x_1) \chi_2(x_2) - \chi_2(x_1) \chi_1(x_2) \} \right]^* \\ &\quad \times r_{12}^{-1} \left[ 2^{-1/2} \{ \chi_1(x_1) \chi_2(x_2) - \chi_2(x_1) \chi_1(x_2) \} \right] \end{aligned} \quad (2.15)$$

展開すると、

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 \{ \chi_1^*(x_1) \chi_2^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_1(x_1) \chi_2(x_2) \\ &\quad + \chi_2^*(x_1) \chi_1^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_2(x_1) \chi_1(x_2) \\ &\quad - \chi_1^*(x_1) \chi_2^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_2(x_1) \chi_1(x_2) \\ &\quad - \chi_2^*(x_1) \chi_1^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_1(x_1) \chi_2(x_2) \} \end{aligned}$$

$r_{12} = r_{21}$  なので、第1項と第2項、第3項と第4項は、同じ。

したがって、

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \vartheta_2 | \Psi_0 \rangle &= \int dx_1 dx_2 \chi_1^*(x_1) \chi_2^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_1(x_1) \chi_2(x_2) \\ &\quad - \int dx_1 dx_2 \chi_1^*(x_1) \chi_2^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_2(x_1) \chi_1(x_2) \end{aligned} \quad (2.16)$$

右辺は、2電子積分 (two electron integral)

**2電子積分に対する記法**を導入すると、

$$\int dx_1 dx_2 \chi_i^*(x_1) \chi_j^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_k(x_1) \chi_l(x_2) = \langle \chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l \rangle = \langle ij | kl \rangle \quad (2.17)$$

したがって、

$$\langle \Psi_0 | \vartheta_2 | \Psi_0 \rangle = \langle 12 | 12 \rangle - \langle 12 | 21 \rangle \quad (2.18)$$

ハミルトニアンの固有値、エネルギーは、次の様に表される。

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle &= \langle \Psi_0 | \vartheta_1 + \vartheta_2 | \Psi_0 \rangle \\ &= \langle 1|h|1 \rangle + \langle 2|h|2 \rangle + \langle 12 | 12 \rangle - \langle 12 | 21 \rangle \end{aligned} \quad (2.19)$$

# 1 電子および2電子積分の記法

## < 2電子積分の記法 >

“物理学者の記法”

### ◎ 2電子積分

$$\int dx_1 dx_2 \chi_i^*(x_1) \chi_j^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_k(x_1) \chi_l(x_2) = \langle \chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l \rangle = \langle ij | kl \rangle$$

### ◎ 反対称化された2電子積分, e.g. 式(2.16)

$$\begin{aligned} \int dx_1 dx_2 \chi_i^*(x_1) \chi_j^*(x_2) r_{12}^{-1} (1 - P_{12}) \chi_k(x_1) \chi_l(x_2) \\ = \langle ij | kl \rangle - \langle ij | lk \rangle = \langle ij || kl \rangle \end{aligned}$$

$P_{12}$  : パーミュテーション,  
電子1と2の座標を交換する演算子

“化学者の記法”

$$\int dx_1 dx_2 \chi_i^*(x_1) \chi_j(x_1) r_{12}^{-1} \chi_k^*(x_2) \chi_l(x_2) = [ij | kl]$$

化学者の記法  $\Leftrightarrow$  物理学者の記法 を書き換えるには,  
 $j \Leftrightarrow k$  を入れ替える.

## < 1電子積分の記法 >

$$\int dx_1 \chi_i^*(x_1) h(r_1) \chi_j(x_1) = \langle i | h | j \rangle = [i | h | j]$$

物理学者の記法 化学者の記法

物理学者の記法と化学者の記法は同等

< Hartree-Fock の基底状態のエネルギー >

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle &= \langle \Psi_0 | \vartheta_1 + \vartheta_2 | \Psi_0 \rangle & (2.19) \\ &= \langle 1|h|1 \rangle + \langle 2|h|2 \rangle + \langle 12|12 \rangle - \langle 12|21 \rangle \end{aligned}$$

式(2.19)より,

$$1 \rightarrow a$$

$$2 \rightarrow b$$

とすると,

“化学者の記法”

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \sum_a^N [a|h|a] + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N [ab|bb] - [ab|ba]$$

“物理学者の記法”

$$E_0 = \sum_a^N \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle$$

$$E_0 = \sum_a^N \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \langle ab||ab \rangle$$

あるいは,

$$E_0 = \sum_a^N \langle a|h|a \rangle + \sum_a^N \sum_{b>a}^N \langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle$$

$$E_0 = \sum_a^N \langle a|h|a \rangle + \sum_a^N \sum_{b>a}^N \langle ab||ab \rangle$$

制限つけると二重の数え上げることはないので 1/2 はとれる

# クーロン積分と交換積分の物理的解釈

閉殻基底状態の Hartree-Fock のエネルギー

$$E_0 = 2 \sum_a^{N/2} \langle a|h|a \rangle + \sum_{ab}^{N/2} 2 \langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle$$

物理学者の記法

$$E_0 = 2 \sum_a (a|h|a) + \sum_{ab} 2(aa|bb) - (ab|ba)$$

1 電子部分

2 電子部分

化学者の記法

丸括弧で表記する場合は、総和の上限は不要

## 1 電子積分

$$(a|h|a) = h_{aa} = \int dr_1 \Psi_a^*(r_1) \left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \Psi_a(r_1)$$

運動エネルギー      電子-核間引力

## 2 電子積分

$$(aa|bb) = \int dr_1 dr_2 |\Psi_a(r_1)|^2 r_{12}^{-1} |\Psi_b(r_2)|^2$$

電荷雲 $|\Psi_a(r_1)|^2$ と $|\Psi_b(r_2)|^2$ の間のクーロン反発

**クーロン積分  $J_{ab}$  と書く**

$$(ab|ba) = \int dr_1 dr_2 \Psi_a^*(r_1) \Psi_b(r_1) r_{12}^{-1} \Psi_b^*(r_2) \Psi_a(r_2)$$

具体的なイメージはない. 量子力学の理論からでてくる要請

交換相関(平行スピンを持った電子の運動は相関)していることを意味する

**交換積分  $K_{ab}$  と書く**

# Hartree-Fock 方程式

1 個の行列式を用いる理論

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_N\rangle \quad N \text{ 電子系}$$

Hartree 積  $\rightarrow$  反対称性原理を満足する Slater 行列式  
基底状態の 1 個の行列式

◎ 閉殻基底状態の Hartree-Fock のエネルギー

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle \\ &= \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} [aa | bb] - [ab | ba] \quad (3.2) \end{aligned}$$

1 電子積分  2 電子積分

クーロン積分  交換積分

式(2.19)参照, 化学者の記法(表記の入れ替わりに注意)

◎  $E_0$  を極小化する最良のスピン軌道が満足する方程式

$$\begin{aligned} h(1)\chi_a(1) + \sum_{b \neq a} \left[ \int dx_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \chi_a(1) - \sum_{b \neq a} \left[ \int dx_2 \chi_b^*(2) \chi_a(2) r_{12}^{-1} \right] \chi_b(1) \\ = \varepsilon_a \chi_a(1) \end{aligned} \quad (3.4)$$

運動エネルギー+電子-核間引力  クーロン項  交換項

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}$$

$\chi_a(1)$ : 1 電子のスピン軌道,  $\varepsilon_a$ : 軌道のエネルギー

★  $\chi_a$  の中の電子 1 は他の電子からの次のクーロンポテンシャルを感じる. 平均場近似が導入されている  $\rightarrow$  1 電子演算子で表される (ハミルトニアン演算子の中では 2 電子演算子)

$$v_a^{coul}(1) = \sum_{b \neq a} \int dx_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1}$$



## ◎ クーロン演算子と交換演算子

### を用いた Hartree-Fock 方程式

式(3.4)は次のように書き換えられる.

$$\left[ h(1) + \sum_{b \neq a} J_b(1) - \sum_{b \neq a} K_b(1) \right] \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) \quad (3.9)$$

$J_b(1)$  : クーロン演算子,  $K_b(1)$  : 交換演算子

ここで,

$$K_b(1)\chi_a(1) = \left[ \int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_b(1)$$

$$J_b(1)\chi_a(1) = \left[ \int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2) \right] \chi_a(1)$$

$\chi_a$ に入っている1電子のクーロン演算子  $J_b(1)$ , 交換演算子  $K_b(1)$  の期待値は,

$$\langle \chi_a(1) | J | \chi_a(1) \rangle = \int dx_1 dx_2 \chi_a^*(1) \chi_a(1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(2) \chi_b(2) = [aa | bb]$$

上述の**クーロン積分**  $J_{ab}$  と等しい

$$\langle \chi_a(1) | K | \chi_a(1) \rangle = \int dx_1 dx_2 \chi_a^*(1) \chi_b(1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(2) \chi_a(2) = [ab | ba]$$

上述の**交換積分**  $K_{ab}$  と等しい

したがって, 式(3.9)は, 式(3.2)に戻る.

## ◎ Fock 演算子

Fock 演算子  $f$  を次のように定義する.

$$f(1) = h(1) + \sum_b J_b(1) - K_b(1) \quad (3.16)$$

Hartree-Fock 方程式は,

$$f|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle \quad (3.17)$$

ポテンシャル  $v^{HF}$  を,

$$v^{HF}(1) = \sum_b J_b(1) - K_b(1) \quad (3.18)$$

1 電子演算子

とすると

$$f(1) = h(1) + v^{HF}(1) \quad (3.19)$$

1 電子演算子

$P_{12}$  を用いると

$$\begin{aligned} f(1) &= h(1) + v^{HF}(1) \\ &= h(1) + \sum_b \int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} (1 - P_{12}) \chi_b(2) \end{aligned}$$

(3.21)

## 制限つき閉殻 Hartree-Fock 法

N 電子系制限つき閉殻 Hartree-Fock 波動関数は,

$$\begin{aligned} |\Psi_0\rangle &= |\chi_1\chi_2\chi_3\chi_4\cdots\chi_{N-1}\chi_N\rangle \\ &= |\Psi_1\bar{\Psi}_1\Psi_2\bar{\Psi}_2\cdots\Psi_{N/2}\bar{\Psi}_{N/2}\rangle \end{aligned} \quad (2.167)$$

スピン軌道の組  $\{\chi_a|a=1,2,\dots,N\}$  を使った波動関数エネルギーは,

$$E_0 = \sum_a^N [a|h|a] + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N [aa|bb] - [ab|ba] \quad (2.169)$$

空間軌道へ移行すると,

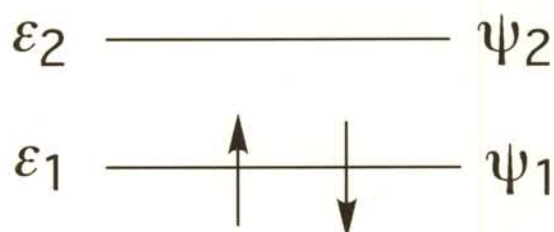
$$E_0 = 2 \sum_a (a|h|a) + \sum_{ab} 2(aa|bb) - (ab|ba) \quad (2.177)$$

丸かっこ使用では総和の上限は不要.

物理学者の記法では,

$$E_0 = 2 \sum_a^{N/2} \langle a|h|a\rangle + \sum_{ab}^{N/2} 2\langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle \quad (2.178)$$

# H<sub>2</sub>モデル



●2個の電子

運動エネルギー  
核からの引力

$$h_{11} = (\Psi_1 | h | \Psi_1)$$

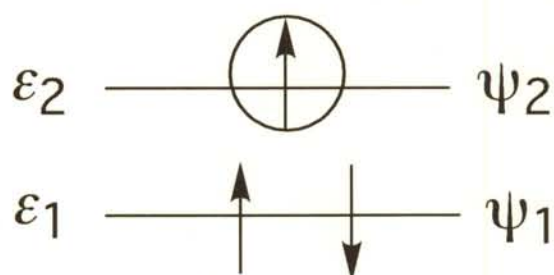
●2電子間のクーロン反発

$$J_{11} = (\Psi_1 \Psi_1 | \Psi_1 \Psi_1)$$

(2個の電子は反平行スピンなので交換相互作用しない)

Hartree-Fockエネルギーは,

$$E_0 = 2h_{11} + J_{11}$$



丸で囲まれた電子のエネルギーは,

$$\varepsilon_2 = \underbrace{h_{22}}_{\text{運動エネルギー+核からの引力}} + \underbrace{2J_{12}}_{\text{クーロン相互作用}} - \underbrace{K_{12}}_{\text{平行スピンをもった電子との交換相互作用}}$$

運動エネルギー+  
核からの引力

平行スピンをもった  
電子との交換相互作用

↑  
クーロン相互作用