Hartree-Fock法

分子全体の波動関数 (Slater行列式) とそのエネルギー期待値Eはわかったが、前者を構築するために必要な分子軌道ϕ_iの求め方をまだ述べていなかった。これを求めるには、変分法を使って、Eが極小になる条件を探す。ただし、そのさい分子軌道は規格直交化されているという付加条件を課す。付加条件つき極小値問題を解くには、ラグランジュの未定乗数法を使う。すなわち、次式が極小になる条件を探す。

$$L = E - \sum_{i,j=1}^{n} 2\varepsilon_{ji}\left(\int \phi_i \phi_j dv - \delta_{ij}\right) \qquad (1)$$

ここで、ε_{ji}はラグランジュの未定乗数である。定数δ_{ij}の変分は0なので、

$$\delta L = \delta E - \sum_{i,j=1}^{n} 2\varepsilon_{ji}\delta\int \phi_i \phi_j dv = 0 \qquad (2)$$

δは、関数ϕ_iをϕ_iから$\delta\phi_i$のように変化させ、$\delta\phi_i$について1次の項のみを残すことを意味する。以下ではϕを実関数とみなす。付加条件の変分は

$$\delta\int \phi_i(1)\phi_j(1)dv(1) = \int \delta\phi_i(1)\phi_j(1)dv(1) + \int \phi_i(1)\delta\phi_j(1)dv(1) \qquad (3)$$

次に、I_{ii}, J_{ij}およびK_{ij}の部分について個別に計算すると、

$$\delta I_{ii} = 2\int (\delta\phi_i)\hat{h}\phi_i dv \qquad (4)$$

$$\delta J_{ij} = 2\int (\delta\phi_i)\hat{J}_j\phi_i dv + 2\int (\delta\phi_j)\hat{J}_i\phi_j dv \qquad (5)$$

$$\delta K_{ij} = 2\int (\delta\phi_i)\hat{K}_j\phi_i dv + 2\int (\delta\phi_j)\hat{K}_i\phi_j dv \qquad (6)$$

ここで、J_i, K_jは次式のように定義される演算子で、それぞれクーロン演算子、交換演算子とよばれる。

$$\hat{J}_j(1)\phi_i(1) = \int \phi_j(2)\phi_j(2)\frac{1}{r_{12}}dv(2)\phi_i(1) \qquad (7)$$

$$\hat{K}_j(1)\phi_i(1) = \int \phi_i(2)\phi_j(2)\frac{1}{r_{12}}dv(2)\phi_j(1) \qquad (8)$$

式(3)-(6)より、式(2)は

$$\delta L = 4\sum_{i=1}^{n}\int(\delta\phi_i)\left\{\left[\hat{h} + \sum_{j=1}^{n}(2\hat{J}_j - \hat{K}_j)\right]\phi_i - \sum_{j=1}^{n}\varepsilon_{ji}\phi_j\right\}dv = 0 \qquad (9)$$

ここで、$\delta\phi_i$ は任意だから式(9)が成立するためには

$$\left[\hat{h} + \sum_{j=1}^{n}(2\hat{J}_j - \hat{K}_j)\right]\phi_i = \sum_{j=1}^{n}\varepsilon_{ji}\phi_j \qquad (10)$$

これがϕ_i (i=1,12,…,n)が満足すべき方程式である。しかし、実際の計算のためには、もう少し見通しのよい形に変更しておく。

$$\int \phi_k\left[\hat{h} + \sum_{j=1}^{n}(2\hat{J}_j - \hat{K}_j)\right]\phi_i dv = \sum_{j=1}^{n}\varepsilon_{ji}\int \phi_k\phi_j dv = \varepsilon_{ki} \qquad (11)$$

したがって、ε_{ji}は[ ]内の演算子に対する行列要素とみなせる。証明は省くが、ϕ_i (i=1,2,…,n)に適当なユニタリー変換を施すことにより、ε_{ji}がつくる行列を対角化する新しい基底をみいだすことができる。このとき$\varepsilon_{ji}=\delta_{ji}\varepsilon_i$とおいてよい。また、このような変換をしても、式(11)の[ ]内も不変であることが示せる。したがって、

$$\left[\hat{h} + \sum_{j=1}^{n}(2\hat{J}_j - \hat{K}_j)\right]\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \qquad \text{(i=1,2,…,n)} \qquad (12)$$

この方程式はしばしば次のように表記される。

$$\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \qquad \text{(i=1,2,…,n)} \qquad (13)$$

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^{n} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \qquad (14)$$

式(12),(13)をHartree-Fock方程式、式(14)で定義される演算子をFock演算子とよぶ。

以上で分子軌道の満たすべき方程式は得られたが、まだϕ_i に具体的な形を与える作業が残っている。通常、分子軌道は原子軌道の1次結合で表わす。ϕ_i をm個の原子軌道で展開すると

$$\phi_i = \sum_{r-1}^{m} c_{ri}\chi_r \qquad \text{(i=1,2,…,m)} \qquad (15)$$

これをLCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)近似という。この近似では原子軌道（基底関数）は既知と考えるので、式(13)を満足する分子軌道を求める問題は、係数c_{ri}を最適化する問題に置き換えられたことになる。

したがって、次なる目標は c_{ri} の満たす方程式の導出ということになる。そこで、式(15)を式(13)に代入し、両辺にχ_sをかけて積分すると

$$\sum_{r=1}^{m} c_{ri} \int \chi_s \hat{F} \chi_r dv = \varepsilon_i \sum_{r=1}^{m} c_{ri} \int \chi_s \chi_r dv \qquad (16)$$

さらに、F_{rs}とS_{rs}を次のように定義する。すなわち、

$$F_{rs} \equiv \int \chi_r \hat{F} \chi_s dv = \int \chi_r \hat{h} \chi_s dv + \int \chi_r \sum_{j=1}^{n} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \chi_s dv \qquad (17)$$

$$S_{rs} \equiv \int \chi_r \chi_s dv \qquad (18)$$

すると、式(16)は

$$\sum_{r=1}^{m} c_{ri}(F_{rs} - \varepsilon_i S_{sr}) = 0 \qquad \text{(i=1,2,…,n; s=1,2,…,m)} \qquad (19)$$

この式を解くことによって、分子軌道 ϕ_i とそれに付随するエネルギー ε_i が求められる。ε_i を軌道エネルギーとよぶ。これの値は分子軌道 ϕ_i を占める電子のイオン化ポテンシャルの符号を変えたものに等しい（Koopmansの定理）。また、式(18)のSを重なり積分という。

行列要素F_{rs}の中の$\hat{J}_j$や$\hat{K}_j$にも、分子軌道ϕ_iが含まれている。これらのϕ_iにも式(15)を代入して、F_{rs}を原子軌道だけを含む積分に直す。
$\hat{J}_j$についてやってみると、

$$J_{ij}(1) = \int \phi_i(1)\hat{J}_j(1)\phi_i(1)dv(1)$$

$$= \int\int \phi_i(1)\phi_i(1)\frac{1}{r_{12}}\phi_j(2)\phi_j(2)dv(1)dv(2)$$

$$= \int\int \left[\sum_r c_{ir}\chi_r(1)\right]\left[\sum_s c_{is}\chi_s(1)\right]\frac{1}{r_{12}}\left[\sum_t c_{jt}\chi_t(2)\right]\left[\sum_u c_{iu}\chi_u(2)\right]$$

$$= \sum_r c_{ir}\sum_s c_{is}\sum_t c_{jt}\sum_u c_{ju}(rs|tu) \qquad (20)$$

ここで、

$$(rs|tu) = \int \chi_r(1)\chi_s(1)\frac{1}{r_{12}}\chi_t(2)\chi_u(2)dv(1)dv(2) \qquad (21)$$

$\hat{K}_j$ についても同様な計算を行うと、F_{rs}は

$$F_{rs} = h_{rs} + \sum_{j=1}^{n}\sum_{t,u=1}^{m} c_{tj}c_{uj}\left[2(rs|tu) - (rt|su)\right]$$

$$= h_{rs} + \frac{1}{2}\sum_{t,u=1}^{m} P_{tu}\left[2(rs|tu) - (rt|su)\right] \qquad (22)$$

ここで、式(17)の第3式第1項をh_{rs}とおき、さらに

$$P_{tu} = \sum_{j=1}^{n} 2c_{tj}c_{uj} \qquad (23)$$

P_{rs}を結合次数とよぶ。

F_{rs}を式(22)で与えた、式(19)をLCAO-SCF方程式もしくはRoothaan方程式とよぶ。この方程式を行列式の形で書いておくと便利である。いま、**C**をLCAO係数c_{ri}からなるmxmの正方行列とし、εを軌道エネルギーよりつくられる対角行列とすると、求める行列方程式は式(26)となる。

$$\boldsymbol{C} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1m} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2m} \\ \vdots & & \ddots & \\ c_{m1} & c_{m2} & \cdots & c_{mm} \end{pmatrix} \qquad (24)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & & & \\ & \varepsilon_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & \varepsilon_m \end{pmatrix} \qquad (25)$$

$$\boldsymbol{FC} = \boldsymbol{SC\varepsilon} \qquad (26)$$

最後に2n電子系のエネルギーについてふれておく。式(13)の両辺に左からϕ_iをかけて積分すると、

$$\varepsilon_i = I_{ii} + \sum_{j=1}^{n} (2J_{ij} - K_{ij}) \qquad (27)$$

これを使って、前回導出したエネルギーの式(28)を書き直す。

$$E = \sum_{i=1}^{n} 2I_{ii} + \sum_{i,j=1}^{n} (2J_{ij} - K_{ij}) \qquad (28)$$

その結果、

$$E = 2\sum_{i=1}^{n}\varepsilon_i - \sum_{i,j}^{n}(2J_{ij} - K_{ij}) \qquad (29)$$

あるいは、原子軌道についての積分を使って表わすと、

$$E = \sum_{i=1}^{n}(I_{ii} + \varepsilon_i) = \frac{1}{2}\sum_{r,s=1}^{m}P_{rs}(h_{rs} + F_{rs}) \qquad (30)$$

式(29)より、全電子エネルギーは被占軌道のエネルギーを単純に2回ずつ加えて合わせたものとは一致しない。

分子の全エネルギーは、Born-Oppenheimer近似のもとで、

$$E_{total} = E + E_{nucl} = E + \sum_{\beta>\alpha}^{N}\frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} \qquad (31)$$

Self-Consistent Field（SCF) Calculation

式(19)や(26)の解き方を考える。式(19)を書き下すと、

$$\begin{aligned}
&(F_{11} - S_{11}\varepsilon_i)c_{1i} + (F_{12} - S_{12}\varepsilon_i)c_{2i} + \cdots + (F_{1m} - S_{1m}\varepsilon_i)c_{mi} = 0 \\
&(F_{21} - S_{21}\varepsilon_i)c_{1i} + (F_{22} - S_{22}\varepsilon_i)c_{2i} + \cdots + (F_{2m} - S_{2m}\varepsilon_i)c_{mi} = 0 \\
&\vdots \\
&(F_{m1} - S_{m1}\varepsilon_i)c_{mi} + (F_{m2} - S_{m2}\varepsilon_i)c_{mi} + \cdots + (F_{mm} - S_{mm}\varepsilon_i)c_{mi} = 0
\end{aligned} \qquad (32)$$

すなわち、式(19)はLCAO係数に関する連立1次方程式である。
よって、これがc_{ri}=0以外の解をもつためには、

$$\begin{vmatrix}
F_{11} - S_{11}\varepsilon_i & F_{12} - S_{12}\varepsilon_i & \cdots & F_{1m} - S_{1m}\varepsilon_i \\
F_{21} - S_{21}\varepsilon_i & F_{22} - S_{22}\varepsilon_i & \cdots & F_{2m} - S_{2m}\varepsilon_i \\
\vdots & & & \vdots \\
F_{m1} - S_{m1}\varepsilon_i & F_{m2} - S_{m2}\varepsilon_i & \cdots & F_{mm} - S_{mm}\varepsilon_i
\end{vmatrix} = 0 \qquad (33)$$

SCFの手順

(1) 原子の位置座標（分子の幾何構造）を決める。
(2) S_{rs}, h_{rs},(rs|tu)などの積分を計算する。
(3) c_{ri}の初期値を仮定する。
(4) このc_{ri}と(2)で求めた積分より完全な形のF_{rs}を評価し、式(33)を解いて、ε_iを求める。
(5) 式(32)を解いて、各ε_iに対する係数の組c_{ri}を求める。
(6) この新たに得られたc_{ri}の組を用いて、再び手順(4)と(5)を実行する。
(7) (4)-(6)手順をc_{ri}やε_iの値が決められた閾値以内に収まるまで繰り返す。

行列方程式(26)を解く場合

$$X^{+}SX = 1 \qquad (34)$$

を満たす変換行列Xが得られたとする。そのとき、

$$C = XC'$$

により、係数行列Cを変換する。この式を式(26)に代入して

$$FXC' = SXC'\varepsilon \qquad (35)$$

この式に左からX^{+}をかけると

$$(X^{+}FX)C' = (X^{+}SX)C'\varepsilon \qquad (36)$$

新しい行列**F**'を次のように定義する。

$$F' = X^{+}FX \qquad (37)$$

すると、

$$F'C' = C'\varepsilon \qquad (38)$$

F'を対角化することによってC'を解くことができる。C'がえられれば式(34)より、Cが求められる。

SCF手順

(1)～(4)は同一

(5') 重なり行列**S**を対角化し変換行列Xを得る。

(6') **F'**を得て、これを対角化し、**C'**とεを得る。

(7') **C**=**XC'**を計算する。

(8') (6)と同一。

(9') (7)と同一。

問題　式(26)を解くと何個の分子軌道が得られるか。閉殻2n電子系では空軌道は何個あるか。

Koopmansの定理の証明

閉殻2n電子系のエネルギー式(28)を参考に、占有軌道の一つϕ_kから電子を1個取り除いたときのエネルギーを計算すると

$$E_k^+ = E - \left\{ I_{kk} + \sum_j (2J_{kj} - K_{kj}) \right\} \qquad (39)$$

式(12)から

$$\varepsilon_k = \int \phi_k \left[\hat{h} + \sum_{j=1}^{n} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \phi_k = I_{kk} + \sum_{j=1}^{n} (2J_{kj} - K_{kj}) \qquad (40)$$

したがって、式(39)の{}内はϕ_kの軌道エネルギーに等しいので、

$$E_k^+ - E = -\varepsilon_k \qquad (41)$$

以上の導出では、電子が1個失われたときの分子軌道を閉殻を形成しているときと同じと仮定している。実際はこれは正しくない。したがって、この定理から得られるイオン化ポテンシャルはあくまでも近似的なものである。

Born-Oppenheimer近似

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e$$

スピン軌道

ϕ(i)α(i)，ϕ(i)β(i)　(i=1,2,…)

Pauliの排他原理→Slater行列式

$$\Psi(1,2,\cdots,2n) = \left|\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\phi_2(3)\bar{\phi}_2(4)\cdots\phi_n(2n-1)\bar{\phi}_n(2n)\right|$$

波動関数とユニタリー変換

分子軌道の組$\{\phi_i\}$とそれにユニタリー変換を施して得られた新しい分子軌道の組$\{\phi_i^{'}\}$を考える。

$$\phi_i^{'} = \sum_j \phi_j U_{ji} \qquad (42)$$

ここで、 $\boldsymbol{U}^{+} = \boldsymbol{U}^{-1}$ (43)

ユニタリー変換は、規格直交性を保存することに注意。

いま正方行列を

$$\boldsymbol{A} = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \bar{\phi}_1(1) & \cdots & \bar{\phi}_n(1) \\ \phi_1(2) & & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ \phi_1(2n) & \cdots & \cdots & \bar{\phi}_n(2n) \end{vmatrix} \qquad (44)$$

(44)式と行列の積の規則を用いると

$$\boldsymbol{A}' = \boldsymbol{A}\boldsymbol{U} = \begin{pmatrix} \phi_1(1) & \bar{\phi}_1(1) & \cdots & \bar{\phi}_n(1) \\ \phi_1(2) & & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ \phi_1(2n) & \cdots & \cdots & \bar{\phi}_n(2n) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & \cdots & U_{1n} \\ U_{21} & & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ U_{n1} & \cdots & \cdots & U_{nn} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \phi_1'(1) & \bar{\phi}_1'(1) & \cdots & \bar{\phi}_n'(1) \\ \phi_1'(2) & & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ \phi_1'(2n) & \cdots & \cdots & \bar{\phi}_n'(2n) \end{pmatrix} \qquad (45)$$

次に、

$$\det(\boldsymbol{AB}) = \det(\boldsymbol{A})\det(\boldsymbol{B}) \qquad (46)$$

を使うと、変換された分子軌道からなる行列式ともとの分子軌道からなる行列式の間には、

$$\det(\boldsymbol{A}'') = \det(\boldsymbol{U})\det(\boldsymbol{A}) \qquad (47)$$

$$\boldsymbol{U}^{+}\boldsymbol{U} = \boldsymbol{1} \qquad (48)$$

を使うと、

$$\det(\boldsymbol{U}^{+}\boldsymbol{U}) = \det(\boldsymbol{U}^{+})\det(\boldsymbol{U}) = (\det(\boldsymbol{U}))^{*}\det(\boldsymbol{U})$$

$$= \left|\det(\boldsymbol{U})\right|^{2} = \det(\boldsymbol{1}) = 1 \qquad (49)$$

したがって、

$$\det(\boldsymbol{U}) = e^{i\theta} \qquad (50)$$

よって、変換された行列式det(A')はもとの行列式det(A)と高々位相因子しか違わない。Uが実行列ならば、位相因子は±1になる。

さて、det（A)に規格化因子を乗ずると基底状態の波動関数になることに注意する。すなわち、

$$\Psi(1,2,\cdots,2n) = \frac{1}{\sqrt{2n!}}\det(\boldsymbol{A}) \qquad \text{第3回講義資料(22)式}$$

つまり、(50)式より分子軌道にユニタリー変換を施しても波動関数は位相因子しか変化しない。任意の観測可能な量は$|\Psi|^2$に依存するので、本質的にユニタリー変換によって波動関数は変化しない。したがって、全エネルギーに停留値を与えるような分子軌道（スピン軌道）は一意的には定まらない。