Hartree-Fock 理論

1　軌道の導入

一電子の波動関数を軌道と呼ぶ。

$$\phi_\mu(\boldsymbol{x}) = \psi_p(\boldsymbol{r})\chi(\xi) \tag{1}$$

$\psi_p(\boldsymbol{r})$ は空間軌道である。また、$\chi(\xi)$ はスピン座標 ξ についての関数（スピン関数）であり、次の二つの関数のどちらかをとる：

$$\alpha(\xi) = \begin{cases} 1 & (\xi = 1) \\ 0 & (\xi = -1) \end{cases} \tag{2}$$

$$\beta(\xi) = \begin{cases} 0 & (\xi = 1) \\ 1 & (\xi = -1) \end{cases} \tag{3}$$

一つの電子の状態を記述するには、空間軌道だけでなくスピンの向きも決めなければならない。スピンの完全系は、上向きと下向きを表す 2 つのスピン関数 $\alpha(\xi)$ と $\beta(\xi)$ により張られる。

空間軌道が規格直交化条件

$$\int d\boldsymbol{r}\psi_p^*(\boldsymbol{r})\psi_q(\boldsymbol{r}) = \delta_{pq} \tag{4}$$

を満たすものとする。すると、$\phi_\mu(\boldsymbol{x})$ も規格直交化条件

$$\int d\boldsymbol{x}\phi_p^*(\boldsymbol{x})\phi_q(\boldsymbol{x}) = \delta_{pq} \tag{5}$$

を満たしていることが分かる。

2　Hartree 理論

$$\Psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, .., \boldsymbol{x}_N) = \phi_1(\boldsymbol{x}_1)\phi_2(\boldsymbol{x}_2)\cdots\phi_N(\boldsymbol{x}_N) \tag{6}$$

全体の波動関数が一電子波動関数の単なる積でかけるということは、各電子が互いに独立に運動していることを表している。

3　Hartree-Fock 方程式

Born-Oppenheimer 断熱近似によって分離された電子のハミルトニアン

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v_{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r}_i) + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} \tag{7}$$

$$v_{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r}_i) = -\sum_I \frac{Ze}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_I|} \tag{8}$$

表記を簡単なものにするために、一体演算子

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + v_{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r}_i) \tag{9}$$

と二体演算子

$$\hat{g}_{ij} = \frac{1}{2}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} \tag{10}$$

を導入しておく。添字は空間座標を識別するためのものであることに注意しよう。

$$\Psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, .., \boldsymbol{x}_N) = \begin{vmatrix} \phi_1(\boldsymbol{x}_1) & \phi_1(\boldsymbol{x}_2) & \cdots & \phi_1(\boldsymbol{x}_N) \\ \phi_2(\boldsymbol{x}_1) & \phi_2(\boldsymbol{x}_2) & \cdots & \phi_2(\boldsymbol{x}_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \phi_N(\boldsymbol{x}_1) & \phi_N(\boldsymbol{x}_2) & \cdots & \phi_N(\boldsymbol{x}_N) \end{vmatrix} \tag{11}$$

$\Psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, .., \boldsymbol{x}_N)$ は規格化されているものとする。

エネルギー期待値は

$$E[\Psi] = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = \sum_i \langle\Psi|\hat{h}_i|\Psi\rangle + \sum_{i\neq j} \langle\Psi|\hat{g}_{ij}|\Psi\rangle \tag{12}$$

[1] 一体部分の期待値は

$$\langle\Psi|\sum_i \hat{h}_i|\Psi\rangle = N\langle\Psi|\hat{h}(\boldsymbol{r}_1)|\Psi\rangle = N\cdot\frac{1}{N!}\sum_p \int d\boldsymbol{x}_1 \phi_p^*(\boldsymbol{x}_1)\hat{h}(\boldsymbol{r}_1)\phi_p(\boldsymbol{x}_1)\cdot(N-1)! = \sum_p \langle p|\hat{h}|p\rangle \tag{15}$$

[1] これらの期待値の計算は、スピン関数を用いると次のように表せる。

$$\langle\Psi|\sum_i \hat{h}_i|\Psi\rangle = \sum_p \int d\boldsymbol{r}_1 \psi_p^*(\boldsymbol{r}_1)\hat{h}(\boldsymbol{r}_1)\psi_p(\boldsymbol{r}_1)\int d\xi\chi^*(\xi)\chi(\xi) = \sum_p \int d\boldsymbol{r}_1 \psi_p^*(\boldsymbol{r}_1)\hat{h}(\boldsymbol{r}_1)\psi_p(\boldsymbol{r}_1) \tag{13}$$

$$\begin{aligned}
\langle\Psi|\sum_{i\neq j}\hat{g}(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{r}_j)|\Psi\rangle &= \sum_{p,q}\int\int d\boldsymbol{x}_1 d\boldsymbol{x}_2 \Big\{\phi_p^*(\boldsymbol{x}_1)\phi_q^*(\boldsymbol{x}_2)\hat{g}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\phi_p(\boldsymbol{x}_1)\phi_q(\boldsymbol{x}_2) - \phi_p^*(\boldsymbol{x}_1)\phi_q^*(\boldsymbol{x}_2)\hat{g}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\phi_q(\boldsymbol{x}_1)\phi_p(\boldsymbol{x}_2)\Big\} \\
&= \sum_{p,q}\int\int d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \psi_p^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_q^*(\boldsymbol{r}_2)\hat{g}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\psi_p(\boldsymbol{r}_1)\psi_q(\boldsymbol{r}_2)\int d\xi_1\chi^*(\xi_1)\chi(\xi_1)\int d\xi_2\chi'^*(\xi_2)\chi'(\xi_2) \\
&- \sum_{p,q}\int\int d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \psi_p^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_q^*(\boldsymbol{r}_2)\hat{g}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\psi_q(\boldsymbol{r}_1)\psi_p(\boldsymbol{r}_2)\int d\xi_1\chi^*(\xi_1)\chi'(\xi_1)\int d\xi_2\chi'^*(\xi_2)\chi(\xi_2) \\
&= \sum_{p,q}\int\int d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \psi_p^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_q^*(\boldsymbol{r}_2)\hat{g}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\psi_p(\boldsymbol{r}_1)\psi_q(\boldsymbol{r}_2) - \sum_{p||q}\int\int d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \psi_p^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_q^*(\boldsymbol{r}_2)\hat{g}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\psi_q(\boldsymbol{r}_1)\psi_p(\boldsymbol{r}_2)
\end{aligned} \tag{14}$$

途中、異なるスピン関数を区別するために $\phi_p(\boldsymbol{x}) = \psi_p(\boldsymbol{r})\chi(\xi)$ と $\phi_q(\boldsymbol{x}) = \psi_q(\boldsymbol{r})\chi'(\xi)$ のように表記した。最後の式変形において、スピン関数 $\chi(\xi)$ と $\chi'(\xi)$ の積分の部分により規格直交化条件より異なる向きのスピンを持った項は 0 となる。(16) 式の右辺第 2 項目に現れる和の記号 $\sum_{p||q}$ は、同じ向きのスピンを持ったものについてのみ和をとることを表す。

となる。二体部分は

$$
\begin{aligned}
&\langle\Psi|\sum_{i\neq j}\hat{g}(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{r}_j)|\Psi\rangle = N(N-1)\langle\Psi|\hat{g}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)|\Psi\rangle \\
&= N(N-1)\cdot\frac{1}{N!}\sum_{p,q}\int\int d\boldsymbol{x}_1 d\boldsymbol{x}_2\Big\{\phi_p^*(\boldsymbol{x}_1)\phi_q^*(\boldsymbol{x}_2)\hat{g}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\phi_p(\boldsymbol{x}_1)\phi_q(\boldsymbol{x}_2) \\
&\qquad\qquad - \phi_p^*(\boldsymbol{x}_1)\phi_q^*(\boldsymbol{x}_2)\hat{g}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\phi_q(\boldsymbol{x}_1)\phi_p(\boldsymbol{x}_2)\Big\}\times(N-2)! \\
&= \sum_{p,q}\langle pq|\hat{g}|pq\rangle - \sum_{p,q}\langle pq|\hat{g}|qp\rangle
\end{aligned}
\tag{16}
$$

(16) 式の第 1 項目はクーロン積分、第 2 項目は交換積分と呼ばれる。

以上より、エネルギー期待値が

$$
E[\Psi] = \sum_p \langle p|\hat{h}|p\rangle + \sum_{p,q}\langle pq|\hat{g}|pq\rangle - \sum_{p,q}\langle pq|\hat{g}|qp\rangle \tag{17}
$$

と求まった[2]。上の $E[\Psi]$ は、一電子軌道の組 $\{\phi_p\}$ の汎関数、つまり $E[\Psi] = E[\{\phi_p\}]$ とみることが出来る。エネルギー期待値 $E[\{\phi_p\}]$ を、規格直交化条件 (5) を満たすという制約条件を課しながら極小化する。そのために試行汎関数

$$
L[\{\phi_p\}] = E[\{\phi_p\}] - \sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1}^{N}\varepsilon_{pq}\Big(\int d\boldsymbol{x}\phi_p^*(\boldsymbol{x})\phi_q(\boldsymbol{x}) - \delta_{pq}\Big) \tag{18}
$$

を導入し、これを極小化することを行う。ε_{pq} は Lagrange の未定係数である。L は実数でありかつ $\langle p|q\rangle^* = \langle q|p\rangle$ であることから、$\varepsilon_{pq}^* = \varepsilon_{qp}$ であることが分かる。各項の変分はそれぞれ

$$
\begin{aligned}
&\delta\Big\{\sum_{p,q}\varepsilon_{pq}\Big(\langle\phi_p|\phi_q\rangle - \delta_{pq}\Big)\Big\} = \sum_{p,q}\varepsilon_{pq}\Big(\langle\delta\phi_p|\phi_q\rangle + \langle\phi_p|\delta\phi_q\rangle\Big) \\
&= \sum_{p,q}\varepsilon_{pq}\langle\delta\phi_p|\phi_q\rangle + \sum_{p,q}\varepsilon_{qp}\langle\phi_q|\delta\phi_p\rangle = \sum_{p,q}\varepsilon_{pq}\langle\delta\phi_p|\phi_q\rangle + \sum_{p,q}\varepsilon_{pq}^*\langle\delta\phi_p|\phi_q\rangle^* \\
&= 2\sum_{p,q}\mathrm{Re}[\varepsilon_{pq}\langle\delta\phi_p|\phi_q\rangle]
\end{aligned}
\tag{19}
$$

$$
\begin{aligned}
\delta\Big\{\sum_p\langle\phi_p|\hat{h}|\phi_p\rangle\Big\} &= \sum_p\Big\{\langle\delta\phi_p|\hat{h}|\phi_p\rangle + \langle\phi_p|\hat{h}|\delta\phi_p\rangle\Big\} = \sum_p\Big\{\langle\delta\phi_p|\hat{h}|\phi_p\rangle + \langle\delta\phi_p|\hat{h}|\phi_p\rangle^*\Big\} \\
&= 2\sum_p\mathrm{Re}[\langle\delta\phi_p|\hat{h}|\phi_p\rangle]
\end{aligned}
\tag{20}
$$

$$
\begin{aligned}
\delta\Big\{\sum_{p,q}\langle\phi_p\phi_q|\hat{g}|\phi_p\phi_q\rangle\Big\} &= \sum_{p,q}\Big\{\langle\delta\phi_p\phi_q|\hat{g}|\phi_p\phi_q\rangle + \langle\phi_p\delta\phi_q|\hat{g}|\phi_p\phi_q\rangle + \langle\phi_p\phi_q|\hat{g}|\delta\phi_p\phi_q\rangle + \langle\phi_p\phi_q|\hat{g}|\phi_p\delta\phi_q\rangle\Big\} \\
&= 2\sum_{p,q}\Big\{\langle\delta\phi_p\phi_q|\hat{g}|\phi_p\phi_q\rangle + \langle\phi_p\phi_q|\hat{g}|\delta\phi_p\phi_q\rangle\Big\} = 4\sum_{p,q}\mathrm{Re}[\langle\delta\phi_p\phi_q|\hat{g}|\phi_p\phi_q\rangle]
\end{aligned}
\tag{21}
$$

[2] ここでは、二電子積分の和は $p=q$ の項を含んでいる。$p=q$ の項は結局、第二項と第三項で打ち消し合う事になる。

$$
\begin{aligned}
\delta\Big\{\sum_{p,q}\langle\phi_p\phi_q|\hat{g}|\phi_q\phi_p\rangle\Big\} &= \sum_{p,q}\Big\{\langle\delta\phi_p\phi_q|\hat{g}|\phi_q\phi_p\rangle + \langle\phi_p\delta\phi_q|\hat{g}|\phi_q\phi_p\rangle + \langle\phi_p\phi_q|\hat{g}|\delta\phi_q\phi_p\rangle + \langle\phi_p\phi_q|\hat{g}|\phi_q\delta\phi_p\rangle\Big\} \\
&= 2\sum_{p,q}\Big\{\langle\delta\phi_p\phi_q|\hat{g}|\phi_q\phi_p\rangle + \langle\phi_p\phi_q|\hat{g}|\delta\phi_q\phi_p\rangle\Big\} = 4\sum_{p,q}\mathrm{Re}[\langle\delta\phi_p\phi_q|\hat{g}|\phi_q\phi_p\rangle] \qquad (22)
\end{aligned}
$$

のようになる。$\delta L[\{\phi_p\}] = 0$ より

$$
\sum_p \mathrm{Re}\Big[\langle\delta\phi_p|\hat{h}|\phi_p\rangle + 2\sum_q\langle\delta\phi_p\phi_q|\hat{g}|\phi_p\phi_q\rangle - 2\sum_q\langle\delta\phi_p\phi_q|\hat{g}|\phi_q\phi_p\rangle - \sum_q\varepsilon_{pq}\langle\delta\phi_p|\phi_q\rangle\Big] = 0 \qquad (23)
$$

となる。これが任意の p に対して成立するには

$$
\begin{aligned}
\int d\boldsymbol{x}_1\delta\phi_p^*(\boldsymbol{x}_1)\Big\{\Big(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 + v_{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r}_1)\Big)\phi_p^*(\boldsymbol{x}_1) + \sum_q\int d\boldsymbol{x}_2\frac{e^2|\phi_q(\boldsymbol{x}_2)|^2}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\phi_p(\boldsymbol{x}_1) \\
-\sum_q\int d\boldsymbol{x}_2\frac{e^2\phi_q^*(\boldsymbol{x}_2)\phi_p(\boldsymbol{x}_2)}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\phi_q(\boldsymbol{x}_1) - \sum_q\varepsilon_{pq}\phi_q(\boldsymbol{x}_1)\Big\} = 0 \qquad (24)
\end{aligned}
$$

これより、

$$
\begin{aligned}
\Big(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 + v_{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r}_1)\Big)\phi_p^*(\boldsymbol{x}_1) + \sum_q\int d\boldsymbol{x}_2\frac{e^2|\phi_q(\boldsymbol{x}_2)|^2}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\phi_p(\boldsymbol{x}_1) \\
-\sum_q\int d\boldsymbol{x}_2\frac{e^2\phi_q^*(\boldsymbol{x}_2)\phi_p(\boldsymbol{x}_2)}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\phi_q(\boldsymbol{x}_1) = \sum_q\varepsilon_{pq}\phi_q(\boldsymbol{x}_1) \qquad (25)
\end{aligned}
$$

が得られる。

上式を簡単なものにするために、いくつかの演算子を定義する。まず、クーロン演算子

$$
\hat{j}_q(\boldsymbol{r}) \equiv \int d\boldsymbol{x}'\frac{e^2|\phi_q(\boldsymbol{x}')|^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} \qquad (26)
$$

と、交換演算子

$$
\hat{k}_q(\boldsymbol{x})\phi_p(\boldsymbol{x}) \equiv \int d\boldsymbol{x}'\frac{e^2\phi_q^*(\boldsymbol{x}')\phi_p(\boldsymbol{x}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\phi_q(\boldsymbol{x}) \qquad (27)
$$

を定義する[3]。すると、方程式は

$$
\Big[\hat{h}(\boldsymbol{r}) + \sum_q\hat{j}_q(\boldsymbol{r}) - \sum_q\hat{k}_q(\boldsymbol{x})\Big]\phi_p(\boldsymbol{x}) = \sum_q\varepsilon_{pq}\phi_q(\boldsymbol{x}_1) \qquad (29)
$$

となる。続いて、Fock 演算子

$$
\hat{f}(\boldsymbol{x}) \equiv \hat{h}(\boldsymbol{r}) + \sum_q\hat{j}_q(\boldsymbol{r}) - \sum_q\hat{k}_q(\boldsymbol{x}) \qquad (30)
$$

[3]交換積分は空間座標のみならずスピン座標にも依存する。これを見るために、軌道をスピン関数を用いてあらわに書く。

$$
\hat{k}_q\psi_p(\boldsymbol{r})\chi(\xi) = \int d\boldsymbol{r}'\frac{e^2\psi_q^*(\boldsymbol{r}')\psi_p(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\int d\xi'\chi'(\xi')\chi(\xi')\cdot\psi_q(\boldsymbol{r})\chi'(\xi) \qquad (28)
$$

ξ の関数 $\chi(\xi)$ に作用した結果、関数形が $\chi'(\xi)$ と変化している。よって、演算子 $\hat{k}_q$ は ξ 依存性を持たなければならない。

を定義すると、

$$\hat{f}(\boldsymbol{x})\phi_p(\boldsymbol{x}) = \sum_q \varepsilon_{pq}\phi_q(\boldsymbol{x}) \tag{31}$$

となる。

元の軌道 $\phi_q(\boldsymbol{x})$ のユニタリー変換で得られた新しい軌道

$$\phi'_p(\boldsymbol{x}) = \sum_q \phi_q(\boldsymbol{x})U_{qp} \tag{32}$$

を考える。元の軌道は規格直交性を満たすように導入したが、ユニタリー変換は

$$\boldsymbol{U}^\dagger = \boldsymbol{U}^{-1} \tag{33}$$

を満たしているので、変換後の軌道も規格直交性を満たす。

軌道で構成される行列

$$\boldsymbol{A} = \begin{bmatrix} \phi_1(\boldsymbol{x}_1) & \phi_2(\boldsymbol{x}_1) & \cdots & \phi_N(\boldsymbol{x}_1) \\ \phi_1(\boldsymbol{x}_1) & \phi_2(\boldsymbol{x}_2) & \cdots & \phi_N(\boldsymbol{x}_2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \phi_1(\boldsymbol{x}_1) & \phi_2(\boldsymbol{x}_N) & \cdots & \phi_N(\boldsymbol{x}_N) \end{bmatrix} \tag{34}$$

を定義する。スレータ積の波動関数は

$$\Psi_{\mathrm{HF}} = \frac{1}{\sqrt{N!}}|\boldsymbol{A}| \tag{35}$$

と表せる。行列 $\boldsymbol{A}$ を用いると変換 (32) は

$$\begin{aligned} \boldsymbol{A'} = \boldsymbol{A}\boldsymbol{U} &= \begin{bmatrix} \phi_1(\boldsymbol{x}_1) & \phi_2(\boldsymbol{x}_1) & \cdots & \phi_N(\boldsymbol{x}_1) \\ \phi_1(\boldsymbol{x}_1) & \phi_2(\boldsymbol{x}_2) & \cdots & \phi_N(\boldsymbol{x}_2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \phi_1(\boldsymbol{x}_1) & \phi_2(\boldsymbol{x}_N) & \cdots & \phi_N(\boldsymbol{x}_N) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_{11} & U_{12} & \cdots & U_{1N} \\ U_{21} & U_{22} & \cdots & U_{2N} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ U_{N1} & U_{N2} & \cdots & U_{NN} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \phi'_1(\boldsymbol{x}_1) & \phi'_2(\boldsymbol{x}_1) & \cdots & \phi'_N(\boldsymbol{x}_1) \\ \phi'_1(\boldsymbol{x}_1) & \phi'_2(\boldsymbol{x}_2) & \cdots & \phi'_N(\boldsymbol{x}_2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \phi'_1(\boldsymbol{x}_1) & \phi'_2(\boldsymbol{x}_N) & \cdots & \phi'_N(\boldsymbol{x}_N) \end{bmatrix} \end{aligned} \tag{36}$$

と書ける。変換後の軌道により構成されたスレーター積の波動関数は

$$\Psi'_{\mathrm{HF}} = \frac{1}{\sqrt{N!}}|\boldsymbol{A'}| = \frac{1}{\sqrt{N!}}|\boldsymbol{A}||\boldsymbol{U}| = |\boldsymbol{U}|\Psi_{\mathrm{HF}} \tag{37}$$

のように、元の波動関数 Ψ_{HF} を用いて書けるが、

$$|\boldsymbol{U}^\dagger\boldsymbol{U}| = |\mathbf{1}| = 1 \tag{38}$$

$$|\boldsymbol{U}^\dagger\boldsymbol{U}| = |\boldsymbol{U}^\dagger||\boldsymbol{U}| = |\boldsymbol{U}|^*|\boldsymbol{U}| = ||\boldsymbol{U}||^2 \tag{39}$$

より、行列式 $|\boldsymbol{U}|$ は

$$|\boldsymbol{U}| = e^{i\theta} \tag{40}$$

となる。したがって、変換後の波動関数 Ψ'_{HF} は元の Ψ_{HF} とたかだか位相因子しか違わない。故に、変換に対して波動関数による期待値は不変である。全エネルギーの極小を与える軌道の組は一意には定まらない。

ユニタリー変換の元で Fock 演算子が不変であることを示す。Fock 演算子のうち、軌道に依存しているのはクーロン演算子と交換演算子である。変換後のクーロン演算子は

$$\sum_q \hat{j}'_q(\boldsymbol{r}) = \sum_q \int d\boldsymbol{x'} \frac{e^2|\phi'_q(\boldsymbol{x'})|^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}|} = \sum_{\alpha\beta}\sum_q U^*_{\alpha q}U_{\beta q}\int d\boldsymbol{x'}\frac{e^2\phi^*_\alpha(\boldsymbol{x'})\phi_\beta(\boldsymbol{x'})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}|} \tag{41}$$

となるが、ここで

$$\sum_q U^*_{\alpha q}U_{\beta q} = \sum_q (\boldsymbol{U}^\dagger)_{q\alpha}(\boldsymbol{U})_{\beta q} = (\boldsymbol{U}\boldsymbol{U}^\dagger)_{\beta\alpha} = (\boldsymbol{U}\boldsymbol{U}^{-1})_{\beta\alpha} = \delta_{\alpha\beta} \tag{42}$$

であるので、

$$\sum_q \hat{j}'_q(\boldsymbol{r}) = \sum_{\alpha\beta}\delta_{\alpha\beta}\int d\boldsymbol{x'}\frac{e^2\phi^*_\alpha(\boldsymbol{x'})\phi_\beta(\boldsymbol{x'})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}|} = \sum_\alpha \int d\boldsymbol{x'}\frac{e^2\phi^*_\alpha(\boldsymbol{x'})\phi_\alpha(\boldsymbol{x'})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}|} = \sum_q \hat{j}_q(\boldsymbol{r}) \tag{43}$$

のように、変換前に対して不変であることがわかった。交換積分の方も同様に、変換に対して不変であることが示せる。よって、変換に対して Fock 演算子は不変である。

(31) に $\phi^*_r(\boldsymbol{x})$ をかけて積分すると、Lagrange の未定係数が

$$\int d\boldsymbol{x}\phi^*_r(\boldsymbol{x})\hat{f}(\boldsymbol{x})\phi_p(\boldsymbol{x}) = \sum_q \varepsilon_{pq}\delta_{rq} = \varepsilon_{pr} \tag{44}$$

のように表せることが分かる。変換後の未定係数は

$$\varepsilon'_{pq} = \int d\boldsymbol{x}\phi'^*_p(\boldsymbol{x})\hat{f}(\boldsymbol{x})\phi'_q(\boldsymbol{x}) = \sum_{\alpha\beta}U^*_{\alpha p}U_{\beta q}\int d\boldsymbol{x}\phi^*_\alpha(\boldsymbol{x})\hat{f}(\boldsymbol{x})\phi_\beta(\boldsymbol{x}) = \sum_{\alpha\beta}U^*_{\alpha p}\varepsilon_{\alpha\beta}U_{\beta q} \tag{45}$$

となり、これを行列表式でかくと

$$\boldsymbol{\varepsilon'} = \boldsymbol{U}^\dagger\boldsymbol{\varepsilon}\boldsymbol{U}^\dagger \tag{46}$$

である。$\varepsilon^*_{pq} = \varepsilon_{qp}$ であることより $\boldsymbol{\varepsilon}$ はエルミート行列である。したがって、変換 (46) によって $\boldsymbol{\varepsilon}$ を対角化するようなユニタリー行列を得ることが可能である。すなわち、$\boldsymbol{\varepsilon}$ を対角行列とするような軌道の組み $\{\phi'_p\}$ は必ず存在する。

$$\hat{f}(\boldsymbol{x})\phi'_p(\boldsymbol{x}) = \varepsilon_p\phi'_p(\boldsymbol{x}) \tag{47}$$

これが Hartree-Fock(HF) 方程式である。今後、プライムは省略して、

$$\hat{f}(\boldsymbol{x})\phi_p(\boldsymbol{x}) = \varepsilon_p\phi_p(\boldsymbol{x}) \tag{48}$$

とかくことにする。

HF 方程式は一見したところ線形固有値方程式に見える。しかし、解となる $\{\phi_p\}$ がクーロン演算子と交換演算子を通じて Fock 演算子に含まれている。よって、HF 方程式は実際には非線形方程式であり、繰り返しの手法によって解かなければならない。

4 Koopmans の定理

$$E_N = \langle \Psi_N | \hat{H} | \Psi_N \rangle \tag{49}$$

N 電子系の Slater 積の波動関数 $|\Psi_N\rangle$ から、$1 \le l \le N$ を満たす l 番目の準位から電子を引き抜いた関数を $\left|\Psi^l_{N-1}\right\rangle$ としよう。このときのエネルギー期待値を

$$E^l_{N-1} = \langle \Psi^l_{N-1} | \hat{H} | \Psi^l_{N-1} \rangle \tag{50}$$

と表そう。

$\left|\Psi^l_{N-1}\right\rangle$ は $N-1$ 電子系（イオン状態）の基底状態とは限らない。$|\Psi_N\rangle$ と $\left|\Psi^l_{N-1}\right\rangle$ は異なる状態を表すので、イオン状態に対する最適な軌道が $|\Psi_N\rangle$ のものと等しいとは限らない。もし $N-1$ 電子系（イオン状態）において最適な軌道の組みが $|\Psi_N\rangle$ を構成する軌道と全く同じものである（つまり電子励起による軌道の変形効果が無視できる）と仮定したなら、(50) と E_N の差を次のように計算できる。

$$\begin{aligned}
E_N &= \sum_{p(\neq l)} \langle p|\hat{h}|p\rangle + \langle l|\hat{h}|l\rangle + \sum_{p,q(\neq l)} \Big(\langle pq|\hat{g}|pq\rangle + \langle lq|\hat{g}|lq\rangle + \langle pl|\hat{g}|pl\rangle \Big) \\
&- \sum_{p||q(\neq l)} \Big(\langle pq|\hat{g}|qp\rangle + \langle lq|\hat{g}|ql\rangle + \langle pl|\hat{g}|lp\rangle \Big) \\
&= E^l_{N-1} + \langle l|\hat{h}|l\rangle + 2 \sum_{p(\neq l)} \langle pl|\hat{g}|pl\rangle - 2 \sum_{q(\neq l, p||l)} \langle lq|\hat{g}|ql\rangle \\
&= E^l_{N-1} + \varepsilon_l
\end{aligned} \tag{51}$$

5 制限付き閉殻 Hartree-Fock 法

偶数（N）個の電子を持つ分子を考える。全ての電子はスピンの向きが反平行であり、$n = N/2$ 個の空間軌道を二重に占有しているとする。

HF 方程式

$$\hat{f}(\boldsymbol{x})\phi_p(\boldsymbol{x}) = \varepsilon_p \phi_p(\boldsymbol{x}) \tag{52}$$

電子軌道 $\phi_p(\boldsymbol{x})$ は α スピン（上向き）を持っているとする[4]。

$$\hat{f}(\boldsymbol{x})\psi_p(\boldsymbol{r})\alpha(\xi) = \varepsilon_p \psi_p(\boldsymbol{r})\alpha(\xi) \tag{53}$$

両辺に $\alpha^*(\xi)$ をかけて ξ について積分すると

$$\int d\xi \alpha^*(\xi) \hat{f}(\boldsymbol{x}) \alpha(\xi) \psi_p(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_p \psi_p(\boldsymbol{r}) \tag{54}$$

[4] β スピンを持つとしても最終結果は同じである。

左辺を計算する。

$$\int d\xi \alpha^*(\xi)\hat{f}(\boldsymbol{x})\alpha(\xi)\psi_p(\boldsymbol{r}) = \Big(\hat{h}(\boldsymbol{r}) + \sum_q \hat{j}_q(\boldsymbol{r})\Big)\psi_p(\boldsymbol{r}) - \sum_q \int d\xi \alpha^*(\xi)\hat{k}_q(\boldsymbol{x})\alpha(\xi)\psi_p(\boldsymbol{r}) \tag{55}$$

今、閉殻系を考えているので、占有軌道 q についての和は α スピンを持ったものとそれと同数の β スピンを持ったものの和

$$\sum_{q=1}^{N} = \sum_{q(\alpha)=1}^{N/2} + \sum_{q(\beta)=1}^{N/2} \tag{56}$$

に置き換えられる。

クーロン演算子 $\hat{j}_q(\boldsymbol{r})$ は α スピンか β スピンかに依らないので、

$$\sum_{q=1}^{N} \hat{j}_q(\boldsymbol{r}) = 2\sum_{q=1}^{N/2} \hat{j}_q(\boldsymbol{r}) \tag{57}$$

となる。交換演算子の方は

$$\begin{aligned}
&-\sum_q \int d\xi \alpha^*(\xi)\hat{k}_q(\boldsymbol{x})\alpha(\xi)\psi_p(\boldsymbol{r}) \\
&= -\sum_{q(\alpha)=1}^{N/2} \int d\xi \alpha^*(\xi) \int\int d\boldsymbol{r'} d\xi' \psi_q^*(\boldsymbol{r'})\alpha^*(\xi')\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}|}\psi_p(\boldsymbol{r'})\alpha(\xi')\psi_q(\boldsymbol{r})\alpha(\xi) \\
&- \sum_{q(\beta)=1}^{N/2} \int d\xi \alpha^*(\xi) \int\int d\boldsymbol{r'} d\xi' \psi_q^*(\boldsymbol{r'})\beta^*(\xi')\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}|}\psi_p(\boldsymbol{r'})\alpha(\xi')\psi_q(\boldsymbol{r})\beta(\xi) \\
&= -\sum_{q(\alpha)=1}^{N/2} \int d\xi \alpha^*(\xi) \int\int d\boldsymbol{r'} d\xi' \psi_q^*(\boldsymbol{r'})\alpha^*(\xi')\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}|}\psi_p(\boldsymbol{r'})\alpha(\xi')\psi_q(\boldsymbol{r})\alpha(\xi) \\
&= -\sum_{q=1}^{N/2} \int d\boldsymbol{r'} \psi_q^*(\boldsymbol{r'})\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}|}\psi_p(\boldsymbol{r'})\psi_q(\boldsymbol{r})
\end{aligned} \tag{58}$$

以上を踏まえると

$$\Big(\hat{h}(\boldsymbol{r}) + 2\sum_{q=1}^{N/2} \hat{j}_q(\boldsymbol{r})\Big)\psi_p(\boldsymbol{r}) - \sum_{q=1}^{N/2} \int d\boldsymbol{r'} \psi_q^*(\boldsymbol{r'})\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}|}\psi_p(\boldsymbol{r'})\psi_q(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_p \psi_p(\boldsymbol{r}) \tag{59}$$

閉殻 (closed) クーロン演算子

$$\hat{j}_q^c(\boldsymbol{r}) \equiv \int d\boldsymbol{r'} \frac{e^2|\psi_q(\boldsymbol{r'})|^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}|} \tag{60}$$

閉殻交換演算子

$$\hat{k}_q^c(\boldsymbol{r})\psi_p(\boldsymbol{r}) \equiv \int d\boldsymbol{r'} \psi_q^*(\boldsymbol{r'})\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}|}\psi_p(\boldsymbol{r'})\psi_q(\boldsymbol{r}) \tag{61}$$

を導入すると、閉殻系の HF 方程式

$$\hat{f}(\boldsymbol{r})\psi_p(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_p \psi_p(\boldsymbol{r}) \tag{62}$$

が得られる。$\hat{f}(\boldsymbol{r})$ は閉殻 Fock 演算子である。

$$\hat{f}(\boldsymbol{r}) \equiv \hat{h}(\boldsymbol{r}) + 2\sum_{q=1}^{N/2} \hat{j}_q^c(\boldsymbol{r}) - \sum_{q=1}^{N/2} \hat{k}_q^c(\boldsymbol{r}) \tag{63}$$

以後、特に断りがない限り Fock 演算子とそれを与える演算子の上付き添字 c は省略する。

6 Roothaan の方程式

閉殻系の HF 方程式

$$\hat{f}(\boldsymbol{r})\psi_p(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_p \psi_p(\boldsymbol{r}) \tag{64}$$

を数値的に解くための手続きについて触れる。

K 個の既知の基底関数系 $\{a_\nu(\boldsymbol{r}) | \nu = 1, 2, .., K\}$ を導入し、解 $\psi_p(\boldsymbol{r})$ をその線型結合で表せるとする：

$$\psi_p(\boldsymbol{r}) = \sum_{\nu}^{K} C_{\nu p} a_\nu(\boldsymbol{r}) \tag{65}$$

これを閉殻系の HF 方程式に代入し、左から $a_\mu^*(\boldsymbol{r})$ をかけて積分すると

$$\sum_\nu C_{\nu p} \int d\boldsymbol{r} a_\mu^*(\boldsymbol{r}) \hat{f}(\boldsymbol{r}) a_\nu(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_p \sum_\nu C_{\nu p} \int d\boldsymbol{r} a_\mu^*(\boldsymbol{r}) a_\nu(\boldsymbol{r}) \tag{66}$$

ここで、二つの行列を定義する。一つは重なり行列

$$S_{\mu\nu} = \int d\boldsymbol{r} a_\mu^*(\boldsymbol{r}) a_\nu(\boldsymbol{r}) \tag{67}$$

である。もう一つは Fock 行列

$$F_{\mu\nu} = \int d\boldsymbol{r} a_\mu^*(\boldsymbol{r}) \hat{f}(\boldsymbol{r}) a_\nu(\boldsymbol{r}) \tag{68}$$

であり、Fock 演算子の基底 $\{a_\nu\}$ における表現行列である。すると、HF 方程式は以下の行列方程式に置き換わる：

$$\sum_\nu F_{\mu\nu} C_{\nu p} = \varepsilon_p \sum_\nu S_{\mu\nu} C_{\nu p} \tag{69}$$

$$\boldsymbol{FC} = \boldsymbol{\varepsilon SC} \tag{70}$$

$\boldsymbol{C}$ は展開係数からなる $K \times K$ の行列

$$\boldsymbol{C} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1K} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2K} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ C_{K1} & C_{K2} & \cdots & C_{KK} \end{bmatrix} \tag{71}$$

であり、$\boldsymbol{\varepsilon}$ は軌道エネルギーを対角成分に持った対角行列

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & & & 0 \\ & \varepsilon_2 & & \\ & & \cdots & \\ 0 & & & \varepsilon_K \end{bmatrix} \tag{72}$$

である。

roothaan 方程式を解いて得られた $\boldsymbol{C}$ から、系の電子密度を計算することができる。

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \langle \Psi_{\mathrm{HF}} | \hat{\rho}(\boldsymbol{r}) | \Psi_{\mathrm{HF}} \rangle = 2 \sum_{q}^{N/2} |\psi_q(\boldsymbol{r})|^2 \tag{73}$$

これに空間軌道の基底関数による展開式を代入すると

$$\rho(\boldsymbol{r}) = 2 \sum_{q}^{N/2} \sum_{\mu,\nu} C^*_{\mu q} C_{\nu q} a^*_\mu(\boldsymbol{r}) a_\nu(\boldsymbol{r}) = \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} a^*_\mu(\boldsymbol{r}) a_\nu(\boldsymbol{r}) \tag{74}$$

最後の変形では、密度行列

$$P_{\mu\nu} \equiv 2 \sum_{q}^{N/2} C^*_{\mu q} C_{\nu q} \tag{75}$$

を導入した。

Fock 行列の表式をあらわにかくと[5]

$$\begin{aligned}
F_{\mu\nu} &= \int d\boldsymbol{r} a^*_\mu(\boldsymbol{r}) \hat{f}(\boldsymbol{r}) a_\nu(\boldsymbol{r}) = \int d\boldsymbol{r} a^*_\mu(\boldsymbol{r}) \hat{h}(\boldsymbol{r}) a_\nu(\boldsymbol{r}) + \sum_{q}^{N/2} \int d\boldsymbol{r} a^*_\mu(\boldsymbol{r}) \{2\hat{j}_q(\boldsymbol{r}) - \hat{k}_q(\boldsymbol{r})\} a_\nu(\boldsymbol{r}) \\
&= H^{\mathrm{core}}_{\mu\nu} + \sum_{q}^{N/2} \sum_{\alpha,\beta} C^*_{\alpha q} C_{\beta q} \Big\{ 2 \int\int d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{r'} \frac{e^2 a^*_\mu(\boldsymbol{r}) a^*_\alpha(\boldsymbol{r'}) a_\beta(\boldsymbol{r'}) a_\nu(\boldsymbol{r})}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r'}|} \\
&\qquad - \int\int d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{r'} \frac{e^2 a^*_\mu(\boldsymbol{r}) a^*_\alpha(\boldsymbol{r'}) a_\nu(\boldsymbol{r'}) a_\beta(\boldsymbol{r})}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r'}|} \Big\} \\
&= H^{\mathrm{core}}_{\mu\nu} + \sum_{\alpha,\beta} P_{\beta\alpha} \Big\{ (\mu\nu|\alpha\beta) - \frac{1}{2} (\mu\beta|\alpha\nu) \Big\} \\
&= H^{\mathrm{core}}_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}
\end{aligned} \tag{78}$$

核-1電子ハミルトニアン行列

$$H^{\mathrm{core}}_{\mu\nu} \equiv \int d\boldsymbol{r} a^*_\mu(\boldsymbol{r}) \hat{h}(\boldsymbol{r}) a_\nu(\boldsymbol{r}) \tag{79}$$

[5] クーロン演算子と交換演算子に空間軌道の基底関数による展開式を代入すると

$$\hat{j}_q(\boldsymbol{r}) = \int d\boldsymbol{r'} \frac{e^2 |\psi_q(\boldsymbol{r'})|^2}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r'}|} = \sum_{\alpha\beta} C^*_{\alpha q} C_{\beta q} \int d\boldsymbol{r'} \frac{e^2 a^*_\alpha(\boldsymbol{r'}) a_\beta(\boldsymbol{r'})}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r'}|} \tag{76}$$

$$\hat{k}_q(\boldsymbol{r}) a_\nu(\boldsymbol{r}) = \int d\boldsymbol{r'} \psi^*_q(\boldsymbol{r'}) \frac{e^2}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r'}|} a_\nu(\boldsymbol{r'}) \psi_q(\boldsymbol{r}) = \sum_{\alpha\beta} C^*_{\alpha q} C_{\beta q} \int d\boldsymbol{r'} a^*_\alpha(\boldsymbol{r'}) \frac{e^2}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r'}|} a_\nu(\boldsymbol{r'}) a_\beta(\boldsymbol{r}) \tag{77}$$

となる。

二電子積分

$$(\mu\nu|\alpha\beta) = \int\int d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r'}\frac{e^2a_\mu^*(\boldsymbol{r})a_\alpha^*(\boldsymbol{r'})a_\beta(\boldsymbol{r'})a_\nu(\boldsymbol{r})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}|} \tag{80}$$

制限付き HF 法において、エネルギー期待値は

$$E_0 = 2\sum_p^{N/2}\langle\psi_p|\hat{h}(\boldsymbol{r})|\psi_p\rangle + \sum_{p,q}^{N/2}\big(2\langle\psi_p\psi_q|\hat{g}|\psi_p\psi_q\rangle - \langle\psi_p\psi_q|\hat{g}|\psi_q\psi_p\rangle\big) = \sum_p^{N/2}\Big(\langle\psi_p|\hat{h}(\boldsymbol{r})|\psi_p\rangle + \varepsilon_p\Big) \tag{81}$$

となるが、

$$\varepsilon_p = \int d\boldsymbol{r}\psi_p^*(\boldsymbol{r})\hat{f}(\boldsymbol{r})\psi_p(\boldsymbol{r}) = \sum_{\alpha,\beta}C_{\alpha p}^*C_{\beta p}\int d\boldsymbol{r}a_\alpha^*(\boldsymbol{r})\hat{f}(\boldsymbol{r})a_\beta(\boldsymbol{r}) = \sum_{\alpha,\beta}C_{\alpha p}^*C_{\beta p}F_{\alpha\beta} \tag{82}$$

$$\langle\psi_p|\hat{h}(\boldsymbol{r})|\psi_p\rangle = \int d\boldsymbol{r}\psi_p^*(\boldsymbol{r})\hat{h}(\boldsymbol{r})\psi_p(\boldsymbol{r}) = \sum_{\alpha,\beta}C_{\alpha p}^*C_{\beta p}\int d\boldsymbol{r}a_\alpha^*(\boldsymbol{r})\hat{h}(\boldsymbol{r})a_\beta(\boldsymbol{r}) = \sum_{\alpha,\beta}C_{\alpha p}^*C_{\beta p}H_{\alpha\beta}^{\mathrm{core}} \tag{83}$$

より

$$E_0 = \sum_p^{N/2}\sum_{\alpha,\beta}C_{\alpha p}^*C_{\beta p}(F_{\alpha\beta} + H_{\alpha\beta}^{\mathrm{core}}) = \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}P_{\beta\alpha}(F_{\alpha\beta} + H_{\alpha\beta}^{\mathrm{core}}) \tag{84}$$