



## 第3章 Hartree-Fock 方程式 (交換相互作用)

前章で、多電子系方程式 (2.5) は、適当な 1 電子ポテンシャルが設定できれば、1 電子方程式 (2.15) に還元されることを見た。ここでは、その 1 電子ポテンシャルについて調べるため、変分法を用いて Hartree-Fock 方程式を導く。さらにその中に現れる、平行スピンを持つ電子間にはたらく交換相互作用について言及する。

### 3.1 準備

#### 3.1.1 粒子の同等性と Slater 行列式

「 $N$  個の電子座標<sup>1</sup> の関数である  $N$  電子の波動関数  $\psi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_N\sigma_N)$  が、個々の電子の座標のみを含む 1 電子の波動関数  $\varphi(r_i\sigma_i)$  で表される」と仮定する。その場合、 $\psi$  が  $\varphi$  によってどのように表されるかを調べよう。

Coulomb 相互作用のみを考えた場合、ハミルトニアンはスピンの直接依存しないので、1 電子波動関数  $\varphi$  は、空間部分  $\phi(\mathbf{r})$  とスピン部分  $\eta(\sigma)$  の固有関数の積で書くことができる。

$$\varphi(\tau) = \phi(\mathbf{r})\eta(\sigma), \quad \tau \equiv \mathbf{r}\sigma \quad (3.1)$$

ここで  $\tau$  は電子の空間座標  $\mathbf{r}$  およびスピン座標  $\sigma$  をまとめて表したものである。以後、場合によっては、1 電子波動関数の空間部分  $\phi$  を軌道と呼び、それにスピン固有関数  $\eta$  をかけた  $\varphi$  をスピン軌道と呼ぶことにする。以下では、各スピン軌道は直交規格化条件

$$\int \varphi_i^*(\tau)\varphi_j(\tau) d\tau = \delta_{ij} \quad (3.2)$$

を満たしているものとする<sup>2</sup>。

Heisenberg の不確定性原理によって、1 粒子の座標と運動量を同時に特定できないので、個々の粒子の軌跡を知ることはできない。つまり、同種の粒子は区別できない。したがって、同種の粒子系において任意の 2 粒子を入れかえた状態はもとと同じ状態である。

<sup>1</sup>前章ではあらわに考慮しなかったが、電子には空間座標  $(x, y, z)$  の他に、スピンの自由度 (上向き、下向き) がある。したがって、電子の状態を記述するためには、空間座標に加えてスピン座標  $\sigma$  を指定する必要がある。

<sup>2</sup>積分は  $\int d\tau = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r}$  で、 $\sum_{\sigma}$  はスピン座標  $\sigma$  ( $\frac{1}{2}$  と  $-\frac{1}{2}$ ) について和をとることを意味している。

簡単のため同種2粒子系を考える。それぞれのスピンを含めた座標を  $\tau_1, \tau_2$  とすると、位相  $e^{i\theta}$  だけ異なった状態は同じ状態とみなすことができるから、

$$\psi(\tau_1, \tau_2) = e^{i\theta} \psi(\tau_2, \tau_1) = e^{2i\theta} \psi(\tau_1, \tau_2)$$

が成り立つ。したがって、

$$e^{2i\theta} = 1, \quad e^{i\theta} = \pm 1$$

である。同種  $N$  ( $N \geq 2$ ) 粒子系においても同様に、全系の波動関数は任意の2粒子の交換に関して対称または反対称でなければならない。一般に、整数スピンを持つ粒子 (Bose 粒子) は  $e^{i\theta} = +1$  を満たし、半整数スピンを持つ粒子 (Fermi 粒子) は  $e^{i\theta} = -1$  を満たす。電子は  $1/2$  のスピンを持つ Fermi 粒子であるから、 $N$  電子波動関数  $\psi$  は2電子交換に対して反対称であることが要請される。

$$\psi(\tau_1, \dots, \tau_i, \dots, \tau_j, \dots, \tau_N) = -\psi(\tau_1, \dots, \tau_j, \dots, \tau_i, \dots, \tau_N) \quad (3.3)$$

今後、特に問題がなければ、 $\tau_1, \tau_2, \dots$  を  $1, 2, \dots$  と略記する<sup>3</sup>。

運動エネルギー  $-(\hbar^2/2m)\Delta_i$  や電気双極子モーメント  $er_i$  などの、個々の粒子 (の座標) にのみ作用する演算子を1電子演算子と呼ぶ。その一般形を  $\hat{F}(\tau_i) \equiv \hat{F}_i$  と書くことにする。2電子系において、 $\hat{F}_1$  および  $\hat{F}_2$  の固有函数および固有値が

$$\begin{cases} \hat{F}_1 \varphi_1(1) = f_1 \varphi_1(1) \\ \hat{F}_2 \varphi_2(2) = f_2 \varphi_2(2) \end{cases} \quad (3.4)$$

と与えられているとする。このとき、

$$\begin{aligned} \{\hat{F}_1 + \hat{F}_2\} \varphi_1(1)\varphi_2(2) &= \{\hat{F}_1 \varphi_1(1)\} \varphi_2(2) + \varphi_1(1) \{\hat{F}_2 \varphi_2(2)\} \\ &= (f_1 + f_2) \varphi_1(1)\varphi_2(2) \end{aligned} \quad (3.5a)$$

が成り立つ。つまり、各固有函数の積  $\varphi_1(1)\varphi_2(2)$  が演算子  $\hat{F}_1 + \hat{F}_2$  の固有函数となっていて、固有値は  $f_1 + f_2$  である。さらに、 $\hat{F}_1$  と  $\hat{F}_2$  が同じ種類の演算子の場合には、

$$\begin{aligned} \{\hat{F}_1 + \hat{F}_2\} \varphi_1(2)\varphi_2(1) &= \varphi_1(2) \{\hat{F}_1 \varphi_2(1)\} + \{\hat{F}_2 \varphi_1(2)\} \varphi_2(1) \\ &= (f_2 + f_1) \varphi_1(2)\varphi_2(1) \end{aligned} \quad (3.5b)$$

が成り立つ。したがって、 $\hat{F}_1 + \hat{F}_2$  に対して同じ固有値  $f_1 + f_2$  を持つ一般の固有函数は、 $c_1, c_2$  を定数として、

$$\psi = c_1 \varphi_1(1)\varphi_2(2) + c_2 \varphi_1(2)\varphi_2(1) \quad (3.5c)$$

<sup>3</sup>例えば, (3.3) は

$$\psi(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = -\psi(1, \dots, j, \dots, i, \dots, N).$$

と書くことができる。

2 電子のハミルトニアンが  $\hat{H}(1, 2) = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$  と書けるならば、すなわち、もし「電子間に相互作用がない」とすれば、(3.5c) のように表される  $\psi$  に対して、

$$\hat{H}(1, 2) \psi = (\epsilon_1 + \epsilon_2) \psi$$

となる。反対称条件:  $c_1 = -c_2$  および規格化条件:  $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$  を満たす 2 電子系の波動関数  $\psi$  として、例えば、

$$\begin{aligned} \psi(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_1(1) \varphi_2(2) - \varphi_1(2) \varphi_2(1) \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (3.6)$$

と選ぶことができる。これを  $N$  電子系に拡張したものが

$$\text{Slater 行列式: } \psi(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_2(N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (3.7)$$

である。

2 つの電子座標  $\tau_i$  と  $\tau_j$  を交換することは、Slater 行列式の第  $i$  列と第  $j$  列を交換することにあたる。行列式の性質から、この操作によって波動関数全体の符号が変わり、粒子交換に関する反対称性を満たしていることがわかる。また、1 電子関数  $\varphi_l$  と  $\varphi_m$  とが等しい場合には、第  $l$  行と第  $m$  行が等しくなるので行列式は恒等的に 0 となる。したがって、Slater 行列式は、2 つの電子が同じスピン軌道を占めることができない という Pauli の原理 を満たしていることもわかる。

話を少し戻して、一般の 2 粒子系では、2 粒子の両方の座標に依存する相互作用が存在する。

$$\hat{H}(1, 2) = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{12}(1, 2)$$

Slater 行列式を導く際、 $\hat{H}_{12}(1, 2)$  は考慮されていないので、Slater 行列式は相互作用が十分小さい場合に良い近似となっていることに注意せよ。

### 3.1.2 Slater 行列式による期待値

$N$  電子系の  $N$  個の電子座標に関して対称な演算子を  $\hat{L}$  とし、Slater 行列式による  $\hat{L}$  の期待値を  $L$  と書くことにする。

まず Slater 行列式は

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathbf{P}} \delta_{\mathbf{P}} \varphi_1(1) \varphi_2(2) \cdots \varphi_N(N) \quad (3.7')$$

とも書くことができる。ここで、 $P$  は電子座標  $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N$  についての置換<sup>4</sup> 演算子、 $\delta_P$  は偶置換の時には 1、奇置換の時には  $-1$  をとるものとする。これらの記号を用いると  $\hat{L}$  の期待値は、

$$\begin{aligned} L &= \int \psi^* \hat{L} \psi d\tau_1 \cdots d\tau_N \\ &= \frac{1}{N!} \sum_P \sum_{P'} \delta_P \delta_{P'} \int \{P \varphi_1^*(1) \cdots \varphi_N^*(N)\} \hat{L} \{P' \varphi_1(1) \cdots \varphi_N(N)\} d\tau_1 \cdots d\tau_N \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

となる。積分後には変数 (座標)  $\tau_1, \dots, \tau_N$  は消えるので、(A.2) 全体に任意の置換  $P$  を行なっても積分値  $L$  は一定である。(A.2) に  $P^{-1}$  を行なう。

$$L = \frac{1}{N!} \sum_P \sum_{P'} \delta_P \delta_{P'} \int \{\varphi_1^*(1) \cdots \varphi_N^*(N)\} (P^{-1} \hat{L}) \{P^{-1} P' \varphi_1(1) \cdots \varphi_N(N)\} (P^{-1} d\tau_1 \cdots d\tau_N) \quad (\text{A.2})$$

まず、 $\hat{L}$  は座標に関して対称であるから  $P^{-1} \hat{L} = \hat{L}$  である。また、積分変数の部分 ( $P^{-1} d\tau_1 \cdots d\tau_N$ ) も積分順序を変えるだけであるから  $d\tau_1 \cdots d\tau_N$  に戻してよい。ここで  $P^{-1} P' \equiv Q$  とおくと、

$$\delta_P \delta_{P'} = \delta_P \delta_{PQ} = \delta_P \delta_P \delta_Q = \delta_Q \quad (\text{A.3})$$

となるから

$$L = \frac{1}{N!} \sum_P \sum_{P'} \delta_Q \int \{\varphi_1^*(1) \cdots \varphi_N^*(N)\} \hat{L} \{Q \varphi_1(1) \cdots \varphi_N(N)\} d\tau_1 \cdots d\tau_N$$

さらに、操作  $\{Q\}$  は、操作  $\{P\}$  を  $N!$  個ずつ含む<sup>5</sup>から、結局

$$L = \sum_P \delta_P \int \{\varphi_1^*(1) \cdots \varphi_N^*(N)\} \hat{L} \{P \varphi_1(1) \cdots \varphi_N(N)\} d\tau_1 \cdots d\tau_N \quad (\text{A.4})$$

(i)  $\hat{L} = C$  (座標を含まない定数) の場合 :

(A.4) より  $\int \varphi_1^*(1) \varphi_1(1) d\tau_1$  のような積分が現れる。スピン軌道が規格直交化されていれば、その積分は  $P$  が恒等置換の場合にのみ 0 でないから、

$$L = C$$

<sup>4</sup>ここで言う置換とは1つの順序を別の順序に移すことである。例えば、 $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$  を  $\tau_4, \tau_1, \tau_3, \tau_2$  にすることである。置換のうち、2個だけを入れ替えて他はそのままするものを特に交換と言う。置換は一般に1回以上の交換によって表すことができる。偶数回の交換によって得られる置換を偶置換と呼び、奇数回の交換によって得られる置換を奇置換と呼ぶ。もとの順序を全く変えない置換を恒等置換と呼び、偶置換に含める。

<sup>5</sup>例えば  $N = 2$  のとき、

	$\{P\}$	$\{P^{-1}\}$	$\times$	$\{P'\}$	$=$	$\{Q\}$
恒等	$\tau_1 \ \tau_2$	$\tau_1 \ \tau_2$	$\rightarrow$	$\tau_1 \ \tau_2$		$\tau_1 \ \tau_2$
			$\searrow$			$\tau_2 \ \tau_1$
交換	$\tau_2 \ \tau_1$	$\tau_2 \ \tau_1$	$\nearrow$	$\tau_2 \ \tau_1$		$\tau_2 \ \tau_1$
			$\rightarrow$	$\tau_2 \ \tau_1$		$\tau_1 \ \tau_2$
	$2!$ 個	$2!$		$2!$	$=$	$2! \times 2!$

と  $2!$  個の同じ操作が含まれている。

(ii)  $\hat{L} = \sum_{i=1}^N \hat{L}_i$  (1 電子演算子の和) の場合: 例えば、 $e\mathbf{r}_i$ 、 $V_i(\mathbf{r}_i)$ 、 $-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i$  など

上と同様にスピン軌道の規格直交条件を考慮すると、

$$\begin{aligned} L &= \sum_i \int \varphi_i^*(i) \hat{L}_i \varphi_i(i) d\tau_i \\ &= \sum_i \int \varphi_i^*(1) \hat{L}_1 \varphi_i(1) d\tau_1 \end{aligned} \quad (3.8a)$$

$$= \sum_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \hat{L}_1 \phi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (3.8b)$$

となる。第 1 式から第 2 式へは積分変数を置き換えただけである。

(iii)  $\hat{L} = \sum_{i>j} \hat{L}_{ij}$  (2 電子演算子の和) の場合:  $\frac{e^2}{r_{ij}} = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$

$$\begin{aligned} L &= \sum_{i>j} \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \hat{L}_{12} \varphi_i(1) \varphi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &\quad - \sum_{i>j} \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \hat{L}_{12} \varphi_i(2) \varphi_j(1) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (3.9a)$$

例えば、 $\varphi_i$  と  $\varphi_j$  のスピンの反平行で、 $\varphi_i = \phi_i\alpha$ 、 $\varphi_j = \phi_j\beta$  の場合、第 2 項の積分におけるスピン座標に関する和は、

$$\sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) \alpha(\sigma_2) \beta(\sigma_1) = 0$$

となる。したがって第 2 項の積分は  $\varphi_i$  と  $\varphi_j$  のスピン固有関数が等しいときのみ 0 でない。

$$\begin{aligned} L &= \sum_{i>j} \int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \hat{L}_{12} \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &\quad - \sum_{i>j}^{\parallel} \int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \hat{L}_{12} \phi_i(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (3.9b)$$

$\sum_{i>j}^{\parallel}$  の  $\parallel$  は、 $\varphi_i$  と  $\varphi_j$  のスピンの平行の場合にのみ和をとることを意味している。

### 3.2 変分法による Hatree-Fock 方程式の導出

全電子系の Schrödinger 方程式 (2.5) は次の変分原理<sup>6</sup> と等価である。

$$\delta E = \delta \left\{ \int \psi^* H \psi d\tau \right\} = 0 \quad (3.10)$$

<sup>6</sup>例えば、小出昭一郎：量子力学 (I) (改訂版) (裳華房) §7.6 変分原理とシュレーディンガー方程式。

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1 \quad (3.11)$$

(3.11) の規格化条件<sup>7</sup>のもとで、エネルギー期待値  $E$  を最小にする  $\psi$  が  $H$  の基底状態で、その極小値  $E$  が  $H$  の最低固有値である。 $H$  を 1 電子演算子と 2 電子演算子に分けておく。

$$H = \sum_i H_i + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.12)$$

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{\lambda} \frac{Z_{\lambda} e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\lambda}|} \quad (3.13)$$

「全電子波動関数  $\psi$  に Slater 行列式を用いる」ことにする (Fock 近似)。Slater 行列式 (3.7) によるエネルギー期待値は、前節の結果を用いて、

$$\begin{aligned} E = \langle H \rangle &= \int \psi^* H \psi d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N \\ &= \sum_i \int \varphi_i^*(1) H_1 \varphi_i(1) d\tau_1 + \sum_{i>j} \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &\quad - \sum_{i>j} \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(2) \varphi_j(1) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (3.14)$$

となる。ここで、 $\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$  である。また、便宜上、各積分を

$$\begin{aligned} \langle i|H_1|i \rangle &\equiv \int \varphi_i^*(1) H_1 \varphi_i(1) d\tau_1 \\ \langle ij||ij \rangle &\equiv \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ \langle ij||ji \rangle &\equiv \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(2) \varphi_j(1) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned}$$

と書くことにする。 $\langle ij||ij \rangle$ 、 $\langle ij||ji \rangle$  はそれぞれ Coulomb 積分、交換積分と呼ばれる。

$E$  を極小にする  $\{\varphi_i\}$  ( $i = 1, \dots, N$ ) を求めよう。そのためには、(3.2) のように規格化されている任意の  $\varphi_i^*$  に対して、

$$\begin{aligned} \delta E &= \int \delta \varphi_i^*(1) H_1 \varphi_i(1) d\tau_1 + \sum_{j(\neq i)} \int \delta \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &\quad - \sum_{j(\neq i)} \int \delta \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(2) \varphi_j(1) d\tau_1 d\tau_2 - \epsilon_i \int \delta \varphi_i(1) \varphi_i(1) d\tau_1 = 0 \end{aligned} \quad (3.15)$$

<sup>7</sup>変分という言葉で言えば、束縛条件あるいは拘束条件。

を満たす必要がある。ここで  $\epsilon_i$  は Lagrange の未定乗数である。(3.15) より、

$$\text{Hartree-Fock 方程式 : } \begin{aligned} H_1 \varphi_i(1) + \left[ \sum_{j(\neq i)} \int |\varphi_j(2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_2 \right] \varphi_i(1) \\ - \sum_{j(\neq i)} \left[ \int \varphi_j^*(2) \varphi_i(2) \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_2 \right] \varphi_j(1) = \epsilon_i \varphi_i(1) \end{aligned} \quad (3.16)$$

が得られる。これが 1 電子函数  $\varphi_i$  に対する Hartree-Fock (HF) 方程式である。

- HF 方程式の第 1 項 :  
着目する電子の運動エネルギーと殻による静電ポテンシャルエネルギー、つまり、他の電子が存在しないとした場合の 1 電子エネルギーに対応している。
- 第 2 項 : Hartree 項  
着目する電子以外の全ての電子が着目電子の位置につくる古典的な静電ポテンシャル。
- 第 3 項 : 交換項  
粒子の交換に関して反対称な Slater 行列式を用いたために現れた、着目電子と平行なスピンを持つ電子による負のポテンシャル (§3.4 参照)。

(3.16) 式の  $\sum_{j(\neq i)}$  は、 $j = i$  を含めても第 2 項と第 3 項でキャンセルするので  $\sum_j$  と書いてよい。

軌道  $\phi(r)$  に対する HF 方程式は、(3.16) の第 3 項の和  $\sum_j$  を  $\sum_j^{\parallel}$  に置き換えて、

$$\begin{aligned} H_1 \phi_i(\mathbf{r}_1) + \left[ \sum_j \int |\phi_j(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \right] \phi_i(\mathbf{r}_1) \\ - \sum_j^{\parallel} \left[ \int \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_i(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \right] \phi_j(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_1) \end{aligned} \quad (3.16')$$

となる。 $\parallel$  は、前節同様、 $\varphi_i$  とスピンが平行な  $\varphi_j$  について和をとることを意味する。

HF 方程式を解いて軌道  $\phi_i$  (またはスピン軌道  $\varphi_i$ ) を求めるためには、注目している  $i$  番目の軌道以外の  $N - 1$  個の軌道が必要である。しかし、他の状態もまた HF 方程式によって与えられるから、 $N$  元連立積分微分方程式となっている。したがって、適当な初期函数の集合を与えて逐次近似していくことが必要になる。

問題 3-1 (3.16) を導いたのと同様にして、 $\varphi_i^*$  の満たすべき方程式を導け。変分を行う前に、エネルギー期待値 (3.14) の交換積分の中の 2 つの積分変数を入れ替えておくこと簡単に導くことができるが、なぜ積分変数を入れ替えてよいのか。

問題 3-2 HF 方程式を満たす  $\phi_i$  と  $\phi_j$  ( $\epsilon_i \neq \epsilon_j$ ) とが直交していることを示せ。

### 3.3 Koopmans の定理

HF 方程式 (3.16) の右辺に現れる 1 電子軌道エネルギー  $\epsilon_i$  の意味は、Koopmans の定理によって与えられる。すなわち、ある状態  $\varphi_i$  に対応する  $\epsilon_i$  の符号をかえたものが、その軌道から電子を取り除くのに必要なイオン化エネルギーとなっている。

(3.16) に左から  $\varphi_i^*$  をかけて積分すると、

$$\epsilon_i = \langle i|H_1|i\rangle + \sum_j \left( \langle ij||ij\rangle - \langle ij||ji\rangle \right) \quad (3.17)$$

これを用いると、 $N$  電子系全体のエネルギー  $E_N$  (3.14) は、

$$\begin{aligned} E_N &= \sum_i \langle i|H_1|i\rangle + \sum_{i>j} \left( \langle ij||ij\rangle - \langle ij||ji\rangle \right) \\ &= \sum_i \langle i|H_1|i\rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left( \langle ij||ij\rangle - \langle ij||ji\rangle \right) \\ &= \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left( \langle ij||ij\rangle - \langle ij||ji\rangle \right) \end{aligned} \quad (3.18)$$

と書くことができる。

ここでスピン軌道  $\varphi_k$  にある電子を抜き取って、無限遠へ持っていくことを考える。無限遠へ持っていった電子のエネルギーは 0 とし、残された  $N-1$  個の電子系のエネルギーを  $E_{N-1}$  とすると、

$$\begin{aligned} E_N &= \sum_{i(\neq k)} \langle i|H_1|i\rangle + \frac{1}{2} \sum_{i(\neq k)} \sum_{j(\neq k)} \left( \langle ij||ij\rangle - \langle ij||ji\rangle \right) \\ &\quad + \langle k|H_1|k\rangle + \sum_i \left( \langle ik||ik\rangle - \langle ik||ki\rangle \right) \\ E_N &= E_{N-1} + \epsilon_k \end{aligned} \quad (3.19)$$

となり、 $-\epsilon_k$  がイオン化エネルギー (1 電子励起エネルギー) を与えることがわかる。

ただし、上の議論では、スピン軌道  $\varphi_k$  にある電子を抜き取ったことによる「他の電子状態の波動函数的変化 (緩和) を無視している」ことに注意せよ。

### 3.4 交換正孔

HF 方程式の交換項の意味について考えるために、まず Slater 行列式の性質について調べる。

Slater 行列式 (3.16) によって与えられる  $N$  電子状態 (Fock 近似) において、2 点  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  に電子が同時に存在する確率  $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  を考える。この確率は、確率密度を  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  以外の  $N - 2$  個の座標について積分し、 $N$  個全てのスピン座標について和をとることによって

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \sum_{\sigma_1} \cdots \sum_{\sigma_N} \int \psi^*(1, \dots, N) \psi(1, \dots, N) d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N \\ &= \frac{(N-2)!}{N!} \sum_i \sum_j \{ |\varphi_i(1)|^2 |\varphi_j(2)|^2 - \delta_{\sigma_i \sigma_j} \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \varphi_i(2) \varphi_j(1) \} \quad (3.20) \end{aligned}$$

で与えられる。 $\delta_{\sigma_i \sigma_j}$  は、 $\varphi_i$  と  $\varphi_j$  のスピン状態が同じ (平行) なら 1、反平行ならば 0 とする。

(3.20) より 2 電子が反平行、平行の場合に対して、それぞれ

$$P_{\parallel}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{\sigma} n^{\sigma}(\mathbf{r}_1) n^{-\sigma}(\mathbf{r}_2) \quad (3.21)$$

$$P_{\parallel}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{\sigma} n^{\sigma}(\mathbf{r}_1) \{ n^{\sigma}(\mathbf{r}_2) + n_x^{\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \} \quad (3.22)$$

となる。ただし、

$$n^{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_i \delta_{\sigma \sigma_i} |\varphi_i(\mathbf{r}\sigma)|^2 \quad (3.23)$$

$$n_x^{\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = - \left| \sum_i \delta_{\sigma \sigma_i} \varphi_i^*(\mathbf{r}_1\sigma) \varphi_i(\mathbf{r}_2\sigma) \right|^2 / n^{\sigma}(\mathbf{r}_1) \quad (3.24)$$

である。

(i) 2 点  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  の電子のスピンが反平行の場合

$n^{\sigma}(\mathbf{r})$  は同じスピン座標  $\sigma$  を持つ電子の密度で、(3.21) はそれぞれの向きのスピンに対して、2 点での 1 電子密度の単なる積で表されている。すなわち、Fock 近似では スピンの異なる電子は互いに独立に振舞う。

(ii) 2 電子のスピンが平行の場合

この場合には単なる積ではなくて、ある種の補正  $n_x^{\sigma}$  が加わっている。(3.24) から、この補正は空間のあらゆる場所で負または 0 となる。つまり、平行スピンをもつ電子密度を減少させるようにはたらいっている。

$n_x^{\sigma}$  は、 $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_1$  のとき

$$n_x^{\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = -n^{\sigma}(\mathbf{r}_1) \quad (3.25)$$

となるので、 $P_{\parallel}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = 0$  である。このことは、同じスピンを持つ電子は同じ位置に存在することができないという、Pauli の原理に対応している。Slater 行列式は Pauli の原

理を満たすように構成されているから当然の結果である。また、 $n_x^\sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  を  $\mathbf{r}_2$  に関して積分すると、

$$\int n_x^\sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = -1 \quad (3.26)$$

となり、全空間での減少分はちょうど電子1個分であることがわかる。

$n_x^\sigma$  の具体的な函数形を一般的な場合について求めることは難しいが、各軌道が自由電子平面波  $e^{ik \cdot r}$  で表される場合には簡単に計算することができる。 $n$  を平均電子数密度とし、スピンの向きに偏りがないとすると、 $n^\sigma(\mathbf{r}) = n/2$  で、

$$n_x^\sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{9}{2}n \left\{ \frac{j_1(k_F r_{12})}{k_F r_{12}} \right\}^2$$

となる<sup>8</sup>。ただし、 $k_F = \sqrt[3]{3\pi^2 n}$  で、 $j_1$  は1次の球 Bessel 函数である。 $r_{12} \rightarrow 0$  とすれば、 $n_x^\sigma \rightarrow -n/2 = -n^\sigma(\mathbf{r}_1)$  となることが確かめられる。

一般の場合にも、Slater 行列式で記述される電子系 (Fock 近似) では、各電子はそのスピンと同じ向きのスピンを持つ電子が近寄れない領域を伴いながら運動している。その領域では電子密度が全体の平均値よりも小さくなっていて、全空間での減少分はちょうど電子1個分であったから、1種の正孔と見なすことができる。この正孔のことを交換正孔または Fermi 正孔と呼び、 $n_x^\sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  を交換 (Fermi) 正孔密度と呼ぶ。この正孔の起源は、Slater 行列式の構成の仕方、すなわち Pauli の原理によるものであって、電子間の直接の Coulomb 反撥によるものではない<sup>9</sup>。

全電子系のエネルギー (3.18) の交換積分による部分、交換エネルギー  $E_x$ 、を  $n^\sigma$  および  $n_x^\sigma$  を用いて表すと、

$$\begin{aligned} E_x &= -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_1 \sigma_1) \varphi_j^*(\mathbf{r}_2 \sigma_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(\mathbf{r}_2 \sigma_2) \varphi_j(\mathbf{r}_1 \sigma_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{1}{2} \sum_\sigma \int d\mathbf{r}_1 n^\sigma(\mathbf{r}_1) \int d\mathbf{r}_2 n_x^\sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \end{aligned} \quad (3.27)$$

と書くことができる。したがって、交換エネルギーは、電子とそれに伴う交換正孔との静電相互作用と解釈することができる。

HF 方程式 (3.16) の交換項は、 $j$  番目のスピン軌道  $\varphi_j$  に [ ] 部分の演算子が作用する形になっているが、HF 方程式の他の項と同じように、 $i$  番目のスピン軌道  $\varphi_i$  に作用

<sup>8</sup>金森 他 著：岩波講座 現代の物理学 7 固体-構造と物性 §2.1 Hartree-Fock 近似。

<sup>9</sup>反平行スピンを持つ電子間にも Coulomb 相互作用がはたらくが、Fock 近似の範囲では、その間にはこのような正孔は現れない。(3.21)。

する形に書き直してみる。

$$\begin{aligned}
 & - \sum_j \delta_{\sigma_i \sigma_j} \left[ \int \varphi_j^*(\mathbf{r}_2 \sigma_2) \varphi_i(\mathbf{r}_2 \sigma_2) \frac{e^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \right] \varphi_j(\mathbf{r}_1 \sigma_1) \\
 \equiv & \quad + \left[ \int \rho_x^i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \right] \varphi_i(\mathbf{r}_1 \sigma_1) \quad (3.28a) \\
 \equiv & \quad V_x^i(\mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{r}_1 \sigma_1) \quad (3.28b)
 \end{aligned}$$

ここで、

$$\rho_x^i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = - \frac{\varphi_i^*(\mathbf{r}_1 \sigma_1) \varphi_i(\mathbf{r}_2 \sigma_2) \sum_j \delta_{\sigma_i \sigma_j} \varphi_j^*(\mathbf{r}_2 \sigma_2) \varphi_j(\mathbf{r}_1 \sigma_1)}{|\varphi_i(\mathbf{r}_1 \sigma_1)|^2} \quad (3.29)$$

である。(3.28a) は、見かけ上、ある種の電荷密度  $-e\rho_x^i$  (交換電荷密度) との静電相互作用となっている。先に定義した交換正孔密度  $n_x^\sigma$  は、この  $\rho_x^i$  を用いて、

$$n_x^\sigma = \sum_i \delta_{\sigma \sigma_i} \frac{|\varphi_i(\mathbf{r}_1 \sigma_1)|^2}{n^\sigma(\mathbf{r}_1)} \rho_x^i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (3.30)$$

と表される。交換正孔密度  $n_x^\sigma$  は、それぞれの状態に対応する  $\rho_x^i$  に平行スピンを持つ全状態に対する各状態の割合  $|\varphi_i|^2/n^\sigma$  をかけて足し合わせたものになっている。 $\rho_x^i$  も  $n_x^\sigma$  と同様に、

$$\rho_x^i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = -n^\sigma(\mathbf{r}_1) \quad (3.31)$$

$$\int \rho_x^i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = -1 \quad (3.32)$$

を満たす。

交換電荷密度  $-e\rho_x^i$  による交換ポテンシャル  $V_x^i$  は、普通のポテンシャルとは異なり、求めようとする状態  $\varphi_i$  自身に依存している。もともと交換ポテンシャルの計算は複雑であり、 $N$  電子系に対して  $N$  個の交換ポテンシャルを用意することは不可能である。交換ポテンシャルの近似法をいくつかあげておく。

- Hartree 方程式

交換項を全く無視する。

全電子波動関数  $\psi$  として Slater 行列式の代わりに、スピン軌道の単なる積

$$\psi = \varphi_1(1)\varphi_2(2)\cdots\varphi_N(N) \quad (3.33)$$

を用いて HF 方程式を導いたのと同様にして変分を行なうと、§2.3 の Hartree 方程式

$$H_1 \varphi_i(1) + \left[ \sum_{j(\neq i)} \int |\varphi_j(2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_2 \right] \varphi_i(1) = \epsilon_i \varphi_i(1) \quad (2.15)$$

が得られる。ちょうど HF 方程式の交換項を除いた形となっている。HF 方程式を満たすスピン軌道が互いに直交しているのに対し、Hartree 方程式を満たすスピン軌道は互いに直交していない。交換相互作用を無視して Hartree 方程式を用いたとしても、やはり  $N(\sim 10^{23})$  元連立積分微分方程式を解くのは容易なことではない。

- Slater の (統計的) 交換ポテンシャル<sup>10</sup>

$$V_x^\sigma(\mathbf{r}) = -3e^2 \left\{ \frac{3}{4\pi} n^\sigma(\mathbf{r}) \right\}^{1/3} \quad (3.34)$$

平行スピンを持つ各状態に対する交換ポテンシャル  $V_x^i$  に割合  $|\varphi_i|^2/n^\sigma$  をかけて足し合わせたものを同種スピン状態全てに用いる。その場合、

$$\begin{aligned} V_x^\sigma(\mathbf{r}) &= \sum_i \delta_{\sigma\sigma_i} \frac{|\varphi_i(\mathbf{r}_1\sigma_1)|^2}{n^\sigma(\mathbf{r}_1)} V_x^i(\mathbf{r}) \\ &= \int n_x^\sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \end{aligned}$$

となる。さらに  $n_x^\sigma$  に対する平面波近似  $-\frac{9}{2}n \left\{ \frac{j_1(k_F r_{12})}{k_F r_{12}} \right\}^2$  を用いると (3.34) が得られる<sup>11</sup>。

- $X_\alpha$  法

$$V_x^\sigma(\mathbf{r}) = -3\alpha e^2 \left\{ \frac{3}{4\pi} n^\sigma(\mathbf{r}) \right\}^{1/3}$$

Slater の方法を実験と合うように因子  $2/3 \leq \alpha \leq 1$  をかけて調整する。 $\alpha$  の上限は Slater の交換ポテンシャルであるが、下限の  $2/3$  は密度汎函数法によって与えられる。

- 密度汎函数法

この手法では、交換ポテンシャルは  $E_x$  の  $n^\sigma(\mathbf{r})$  についての汎函数微分

$$V_x^\sigma(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_x}{\delta n^\sigma(\mathbf{r})}$$

で与えられる。(3.34) を導いたのと同様の計算 (仮定) をして  $E_x$  を求め、この汎函数微分を行なうと、(3.34) のちょうど  $2/3$  倍の値が得られる<sup>12</sup>。

これまでに見てきた電子間相互作用の大きさと対応する近似法は、

<sup>10</sup>J. C. Slater, Phys. Rev. **81** 385 (1951).

<sup>11</sup>金森 他 著：岩波講座 現代の物理学 7 固体-構造と物性 §2.1 Hartree-Fock 近似。

<sup>12</sup>同上。

$$\begin{array}{ccccc} \text{(古典的な静電相互作用)} & > & \text{(交換相互作用)} & > & \text{(それ以外の相関作用)} \\ \text{Hartree} & & \text{Hartree-Fock} & & \text{CI} \end{array}$$

となっている。

問題 3-3 (3.26)、(3.31)、(3.32) を示せ。

問題 3-4 Hartree 方程式を満たす軌道が互いに直交していないことを示せ。函数 (3.33) の規格化条件では、各スピン軌道は規格化さえされていればよいことに注意せよ。