

Hartree-Fock 近似に関するノート

永井佑紀

平成 17 年 4 月 28 日

1 Hartree 近似について

相互作用をしている系を考えたとき、単純には粒子は独立に運動していると考えることが多い。したがって、試行関数として

$$\Psi_H = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \quad (1)$$

のような関数を考え、 $\langle E \rangle$ が最小になるように波動関数を決めるという方法をとることができる（変分法）。しかしこれは、パウリの排他律を考慮していない。

2 Hartree-Fock 近似の試行関数

パウリの排他律を考慮した試行関数は、二電子の場合には、

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix} \quad (2)$$

と書くことができる。これはスレーター行列式と呼ばれている。この場合も $\langle E \rangle$ が最小になる関数をもっともよい波動関数とする。ハミルトニアン H を、

$$H = h_1 + h_2 + V \quad (3)$$

とする。ここで、

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{e^2}{r_i} \quad (4)$$

$$V = \frac{e^2}{r_{12}} \quad (5)$$

である。エネルギー期待値 $\langle E \rangle$ は、

$$\langle E \rangle = (\Psi_{HF}, H\Psi_{HF}) \quad (6)$$

であるので、これを計算し、 ϕ_i の規格直交条件の下で最小になる ϕ_i を決めればよい。

3 具体的な方法

式 (2) を用いてエネルギー期待値 $\langle E \rangle$ を計算する。まず Ψ_{HF} を書き下すと、

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) - \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)\} \quad (7)$$

となる。〈 E 〉を規格直交条件を考慮して計算すると、

$$\langle E \rangle = \langle k_1 | h_1 | k_1 \rangle + \langle k_2 | h_2 | k_2 \rangle + \sum_{i \neq j=1}^2 \{ \langle k_i k_j | V | k_i k_j \rangle - \langle k_i k_j | V | k_j k_i \rangle \} \quad (8)$$

となる。

(計算する際のテクニカルな注意：スレーター行列式には因子 $1/\sqrt{2}$ がある。期待値を計算したとき、ひとつの演算子に対して全部で四つの項が出てくるが、積分を実行することで同一値になるものが二つあり、結局二つの項しか残らない。 h_i に関しては規格直交条件より片方が零、 V に関してはそうならないので二項あるのである。)

ここで、

$$\langle k_i | h_i | k_i \rangle = \int \phi_i^*(x) h_i(x) \phi_i(x) dx \quad (9)$$

$$\langle k_i k'_i | V | k'_j k'_j \rangle = \int \int \phi_i^*(x) \phi_i^*(x') V(x, x') \phi_j(x) \phi_j(x') dx dx' \quad (10)$$

と書いた。式 (8) のポテンシャル関連項の第一項は二粒子がそのまま相互作用しているが、第二項では、粒子の状態が入れ替わって相互作用している。つまり二つの粒子が軌道を交換している。そこでこの第二項を交換相互作用または交換積分と呼ぶ。これに対し第一項を直接積分と呼ぶ。交換相互作用は波動関数の対称性から生じているので注意。

4 変分の実行

二粒子の場合である式 (8) を、積分順序がわかるようにブラケットの方法で書き直すと

$$\langle E \rangle = \langle k_1 | h_1 | k_1 \rangle + \langle k_2 | h_2 | k_2 \rangle \quad (11)$$

$$+ \langle k_1 | \langle k_2 | V | k_2 \rangle | k_1 \rangle + \langle k_2 | \langle k_1 | V | k_1 \rangle | k_2 \rangle \quad (12)$$

$$- (\langle k_1 | \langle k_2 | V | k_1 \rangle | k_2 \rangle + \langle k_2 | \langle k_1 | V | k_2 \rangle | k_1 \rangle) \quad (13)$$

$$= \langle k_1 | h_1 | k_1 \rangle + \langle k_2 | h_2 | k_2 \rangle + \sum_i^2 \{ \langle k_i | J_i | k_i \rangle - \langle k_i | K_i | k_i \rangle \} \quad (14)$$

となる。ここで、演算子 J と K は、

$$\langle k_i | J_i | k_i \rangle = \langle k_i | \langle k_j | V | k_j \rangle | k_i \rangle \quad (15)$$

$$\langle k_i | K_i | k_i \rangle = \langle k_i | \langle k_i | V | k_j \rangle | k_j \rangle \quad (16)$$

を満たす演算子とする。

(補足：ここで式 (16) のブラケットをとった状態の意味するところは、 $|k_i\rangle$ は演算子 K_i の固有ベクトルではないということであり、かつ、この演算子を作用させた固有関数は、このベクトル空間の基底のうちの違う固有関数 $|k_j\rangle$ のみで書けるということである。これは、この演算子がある固有状態から異なる固有状態に飛び移らせる演算子であるということだろうか。つまり、ある軌道から異なる軌道に飛び移らせる演算子である。ここから、交換相互作用という由来があるのかもしれない。)

エネルギー期待値の極値を求めるわけだが、規格直交の条件の下での極値を求めなければならない。したがって、Lagrange の未定係数法を用いて

$$\langle E \rangle - \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \lambda_{ij} \langle k_i | k_j \rangle \quad (17)$$

の ϕ_j^* についての変分を 0 にする。ここで、 λ_{ij} が未定係数である。変分は形式的には、式 (17) のブラケットによる表示における $\langle k_j |$ を取り去ることで実行したことになる。したがって、

$$(h_i + J_i - K_i) | k_i \rangle = \epsilon_i | k_i \rangle \quad (18)$$

となる。ここで、左辺の演算子はエルミートであるということと、規格直交条件を用いた。未定係数は各粒子のエネルギー固有値に等しい。上式が二粒子の Hartree-Fock 方程式である。