



2008年冬学期

量子化学III

# 1章 量子化学の理論

## 1.3. ハートリー・フォック法

---

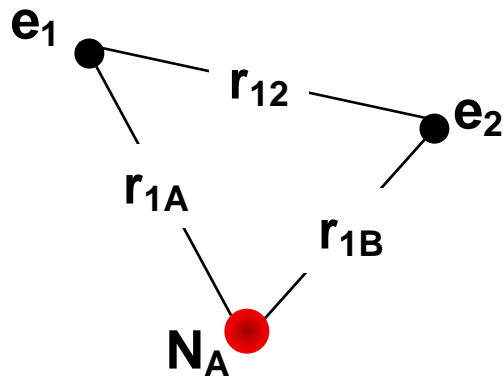
2008年10月27日

担当：常田貴夫准教授

---

# *ab initio* ハートリー法

ヘリウム原子



ハートリー波動関数

$$\Psi = \phi_a(1) \cdot \phi_b(2)$$

最初から (*ab initio*)  
考えてみる

*ab initio* ハートリー方程式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\phi_b^*(2)\phi_b(2)}{r_{12}} d\tau_2 \right\} \phi_a(1) = \epsilon_a \phi_a(1)$$
$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\phi_a^*(1)\phi_a(1)}{r_{12}} d\tau_1 \right\} \phi_b(2) = \epsilon_b \phi_b(2)$$

非線形方程式  $\Rightarrow$  自己無撞着場 (SCF) 法で解く

# ハートリー・フォック近似

パウリの排他原理

電子系の波動関数は反対称である  
=2電子の交換で波動関数の符号が変わる



**W. Pauli**

電子の交換に対して反対称な波動関数

$$\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = -\Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N)$$



波動関数をスレーター行列式で表現

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix}$$



**J. C. Slater**

# ハートリー・フォック エネルギー

スピンを考慮したスレーター行列式

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \cdots & \phi_n(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) & \cdots & \phi_n(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(2n)\alpha(2n) & \phi_1(2n)\beta(2n) & \cdots & \phi_n(2n)\beta(2n) \end{vmatrix}$$

*ab initio* ハートリー・フォック エネルギー

$$\begin{aligned} E &= \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau / \int \Psi^* \Psi d\tau \\ &= \frac{1}{(2n)!} \int \det \{ \phi_1(1)\alpha(1) \cdots \phi_n(2n)\beta(2n) \} \hat{H} \det \{ \phi_1(1)\alpha(1) \cdots \phi_n(2n)\beta(2n) \} d\tau_1 \cdots d\tau_{2n} d\sigma_1 \cdots d\sigma_{2n} \\ &= \int \{ \phi_1(1)\alpha(1) \cdots \phi_n(2n)\beta(2n) \} \hat{H} \det \{ \phi_1(1)\alpha(1) \cdots \phi_n(2n)\beta(2n) \} d\tau_1 \cdots d\tau_{2n} d\sigma_1 \cdots d\sigma_{2n} \\ &= 2 \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{i,j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \end{aligned}$$

$$\begin{cases} \int \phi_k^*(\lambda) \phi_l(\lambda) d\tau_\lambda = \delta_{kl} \\ \int \alpha^*(\lambda) \beta(\lambda) d\sigma_\lambda = \int \beta^*(\lambda) \alpha(\lambda) d\sigma_\lambda = 0 \\ \int \alpha^*(\lambda) \alpha(\lambda) d\sigma_\lambda = \int \beta^*(\lambda) \beta(\lambda) d\sigma_\lambda = 1 \end{cases}$$

$$\begin{cases} h_i = \int \phi_i^*(\lambda) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_\lambda^2 + V(\lambda) \right\} \phi_i(\lambda) d\tau_\lambda \\ J_{ij} = \int \phi_i^*(\lambda) \phi_i(\lambda) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \phi_j^*(\mu) \phi_j(\mu) d\tau_\lambda d\tau_\mu \\ K_{ij} = \int \phi_i^*(\lambda) \phi_j(\lambda) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \phi_j^*(\mu) \phi_i(\mu) d\tau_\lambda d\tau_\mu \end{cases}$$

# *ab initio* ハートリー・フォック法

ハートリー・フォックエネルギー

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



V. A. Fock

分子軌道 $\phi_i$ の微小変化に対する変分法  $\delta E / \delta \phi_i = 0$

## *ab initio* ハートリー・フォック法

ハートリー・フォック方程式

二電子演算子

フォック演算子

$$\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

クーロン演算子

$$\hat{J}_j(\mu)\phi_i(\mu) = \int \phi_j^*(\lambda)\phi_j(\lambda) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \phi_i(\mu) d\tau_\lambda$$

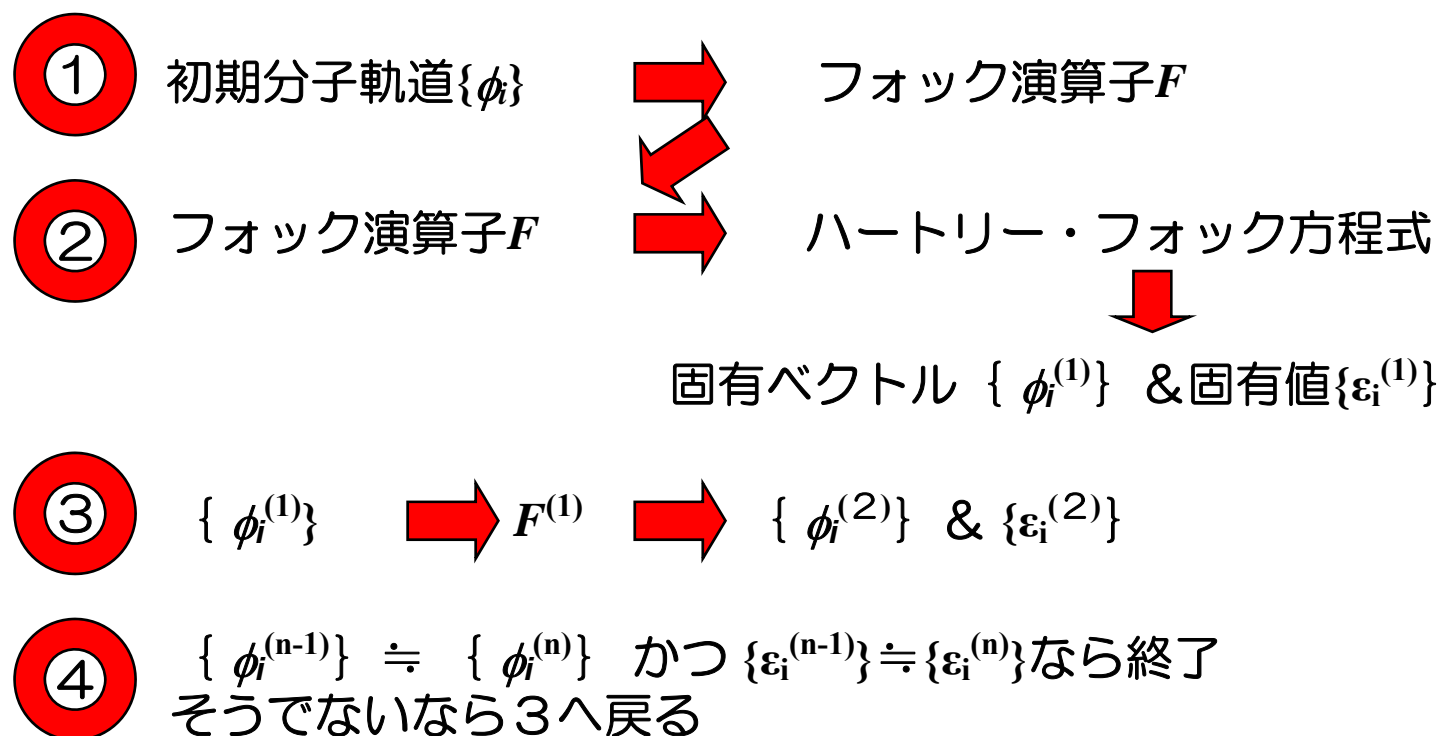
交換演算子

$$\hat{K}_j(\mu)\phi_i(\mu) = \int \phi_j^*(\lambda)\phi_i(\lambda) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \phi_j(\mu) d\tau_\lambda$$

# 自己無撞着場 (SCF) 法

2電子演算子が固有値である $\phi_i$ を含むため、  
ハートリー・フォック方程式は非線型方程式

SCF法により繰り返し計算で解く



# ローターン・ホール法

ハートリー・フォック方程式の実際的な解法

基底関数の導入  
分子軌道関数を基底関数系 $\{\chi_p\}$ で展開

$$\phi_i = \sum_p^{\text{基底関数数}} \chi_p C_{pi} = \chi C_i$$



C. C. J. Roothaan

ハートリー・フォック方程式は行列形式に

$$\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \Rightarrow \mathbf{F}\mathbf{C}_i = \varepsilon_i\mathbf{S}\mathbf{C}_i$$
$$|\mathbf{F} - \varepsilon_i\mathbf{S}| = 0$$

**F**: フォック行列  
**S**: 重なり行列  
**C<sub>i</sub>**: 係数行列

実際には、規格直交な基底関数 ( $\mathbf{S}=\mathbf{0}$ ) を作成し、  
フォック行列  $F$  を対角化して固有値  $\varepsilon_i$  を求める

# クープマンズの定理

行列形式のハートリー・フォック方程式

$$\mathbf{FC}_i = \varepsilon_i \mathbf{SC}_i$$

分子軌道  $\phi_i$  の軌道エネルギー

$$\varepsilon_i = \mathbf{C}_i^\dagger \mathbf{FC}_i = \int \phi_i^* \hat{F} \phi_i d\tau$$

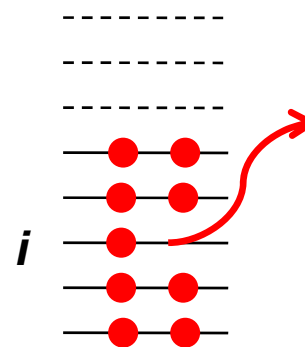
$$= h_i + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij})$$

ハートリー・フォック エネルギー表現

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

全エネルギーは  
軌道エネルギーの  
和ではない！

イオン化



T. J. Koopmans

クープマンズの定理

イオン化エネルギー

$$I_P = -h_i + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij})$$
$$= -\varepsilon_i$$

= 軌道エネルギーの逆符号