

科目名	学年	番号	学籍番号	氏名
量子化学 第3回	3			

全問解答し，答え合わせ（自己採点）をして提出せよ。

授業時間外の学習時間： \_\_\_\_\_ 時間 \_\_\_\_\_ 分

[1] 「詳解 量子化学の基礎」の12章の12.1節（173頁～181頁）を読みなさい。

[2] Hartree は 1 電子波動関数の単純な積で多電子系の波動関数を表現した。すなわち， $n$  電子系の波動関数を，

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\cdots\phi_n(\mathbf{r}_n) \quad (1)$$

と表す。これを (a) 入名 積という。このように， $n$  電子系である原子の波動関数を 1 電子波動関数の積で表す方法を (b) 近似という。(1) 式の 1 電子波動関数  $\phi_i(\mathbf{r}_i)$  は，電子  $i$  の (c) だけを含む関数である。すなわち， $\phi_i(\mathbf{r}_i)$  は (d) 関数であり，(e) 成分は考慮していない。

[3]  $n$  個の電子を有する原子のハミルトニアンは次のように書き表すことができる。

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{H}_c(i) + \underbrace{\sum_{i>j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{\text{Coulomb 相互作用}} \quad \text{ただし,} \quad \hat{H}_c(i) = \underbrace{\quad (f) \quad}_{\text{運動エネルギー}} - \underbrace{\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}}_{\text{位置エネルギー}} \quad (2)$$

つまり， $n$  個の電子を有する原子のハミルトニアンは，電子  $i$  の運動エネルギーと位置エネルギー（核との Coulomb 相互作用エネルギー）の和である  $\hat{H}_c(i)$  を  $i$  について総和をとり（第 1 項），電子  $i$  と電子  $j$  の Coulomb (g) 引力 or 反発 エネルギーの総和（第 2 項）を足し合わせることによって表すことができる。ここで，波動関数としては Hartree 積：(1) 式を用いて議論を進める。また， $\phi_i(\mathbf{r}_i)$  は規格直交化されているものとする。常法に従ってエネルギー期待値を求める。

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = \sum_{i=1}^n \int \Psi^* \hat{H}_c(i) \Psi d\tau + \sum_{i>j}^n \int \Psi^* \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \Psi d\tau \quad (3)$$

まず，第 1 項を片づけよう。第 1 項の  $\sum_{i=1}^n$  の中身だけを計算すると，

$$\begin{aligned} \int \Psi^* \hat{H}_c(i) \Psi d\tau &= \int \left[ \phi_1^*(\mathbf{r}_1)\phi_2^*(\mathbf{r}_2)\cdots\phi_i^*(\mathbf{r}_i)\cdots\phi_n^*(\mathbf{r}_n) \right] \hat{H}_c(i) \left[ \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\cdots\phi_i(\mathbf{r}_i)\cdots\phi_n(\mathbf{r}_n) \right] d\mathbf{v} \\ &= \underbrace{\int \phi_1^*(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{v}_1 \cdots \int \phi_i^*(\mathbf{r}_i)\hat{H}_c(i)\phi_i(\mathbf{r}_i) d\mathbf{v}_i \cdots \int \phi_n^*(\mathbf{r}_n)\phi_n(\mathbf{r}_n) d\mathbf{v}_n}_{=1: \text{規格化されている}} \\ &= \int \boxed{(h)} d\mathbf{v}_i \end{aligned} \quad (4)$$

となる。すなわち，ハミルトニアンは電子  $i$  だけに作用するから，それ以外の電子の波動関数の積分は規格化条件により 1 となる。第 2 項も同様に処理できる。

$$\begin{aligned} \int \Psi^* \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \Psi d\tau &= \int \left[ \phi_1^*(\mathbf{r}_1)\phi_2^*(\mathbf{r}_2)\cdots\phi_i^*(\mathbf{r}_i)\cdots\phi_n^*(\mathbf{r}_n) \right] \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \left[ \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\cdots\phi_i(\mathbf{r}_i)\cdots\phi_n(\mathbf{r}_n) \right] d\mathbf{v} \\ &= \underbrace{\int \phi_1^*(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{v}_1 \cdots \int \phi_i^*(\mathbf{r}_i)\phi_j^*(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \phi_i(\mathbf{r}_i)\phi_j(\mathbf{r}_j) d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \cdots}_{=1: \text{規格化されている}} \cdots \underbrace{\int \phi_n^*(\mathbf{r}_n)\phi_n(\mathbf{r}_n) d\mathbf{v}_n}_{=1: \text{規格化されている}} \\ &= \int \boxed{(i)} d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \end{aligned} \quad (5)$$

ここでもやはり、電子  $i$  と電子  $j$  以外の波動関数の積分は規格化条件により 1 となる。この 2 つの結果をエネルギー期待値の式に代入すると次式を得る。

$$E = \sum_{i=1}^n \int \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \hat{H}_c(i) \phi_i(\mathbf{r}_i) dv_i + \sum_{i>j}^n \int \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \phi_j^*(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \phi_i(\mathbf{r}_i) \phi_j(\mathbf{r}_j) dv_i dv_j \quad (6)$$

ここで、変分法を用いる。すなわち、 $\phi_i$  が規格直交化しているという制約のもとで、 $\phi$  の形に制限を与えることなく  $E$  を極小にすると次式を得る（導出略）。

$$\left[ \hat{H}_c(i) + \sum_{j(\neq i)}^n \int \frac{e^2 |\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} dv_j \right] \phi_i(\mathbf{r}_i) = E_i \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad \text{ただし } i = 1, 2, \dots, n \quad (7)$$

これは、 $n$  電子系の基底状態を求めるための式で、(j) 人名 の方程式とよばれる。 $|\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2 dv_j$  は  $\phi_j$  の軌道にある電子  $j$  を  $dv_j$  に見いだす (k) であるから、ハミルトニアン第 2 項は、電子  $i$  と微小体積内の電荷  $-e|\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2 dv_j$  との (l) 人名 相互作用とみなすことができる。この方程式は  $n$  個の「連立」方程式である。すなわち、Hartree の方法では、(2) 式のハミルトニアン  $\hat{H}$  と (1) 式の波動関数  $\Psi$  で作られる Schrödinger 方程式を、1 電子波動関数  $\phi_i$  に対する Schrödinger 方程式  $n$  個に分割しているのである。

Hartree の方法において、電子  $i$  は「原子核と自分以外の  $n - 1$  個の電子」によって作られる場の中で定常状態  $\phi_i(\mathbf{r}_i)$  をとっていると考えられる。すなわち、電子  $i$  にとって、残りの  $n - 1$  個の電子はポテンシャルを作るための「背景」とみなされる。すなわち、背景である  $n - 1$  個の波動関数は、Schrödinger 方程式の (m) に含まれることになる。これで、電子  $i$  についての Hartree の式のハミルトニアンに  $\sum_{j(\neq i)}^n |\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2$  が含まれているのが理解できるだろう。

ところで、Hartree の式のハミルトニアンには  $\phi_j(\mathbf{r}_j)$  が含まれているから、あらかじめ  $\phi_j(\mathbf{r}_j)$  を知らなくては方程式を解くことはできない。 $\phi_j(\mathbf{r}_j)$  はこの連立方程式の解のひとつだから、「解を知らなければ問題そのものかわからない」という矛盾に直面する。こういった場合は、次に説明する (n) の方法で問題を処理する。これは、つじつまの合う場合の方法や self-consistent field の頭文字をとって SCF 法 とよばれることもある。なお、撞着とは (o) とか「つじつまが合わないこと」などの意がある。

ここでは SCF 法を少し具体的に説明しよう。まずは、適当な波動関数の組  $\phi_1^{(0)} \phi_2^{(0)} \dots \phi_n^{(0)}$  を試行関数として準備し、これを用いてハミルトニアン  $\hat{H}$  を計算する。これで（とりあえずは）問題がはっきりしたので、この方程式を解くことができる<sup>1</sup>。この結果、 $\phi_1^{(1)} \phi_2^{(1)} \dots \phi_n^{(1)}$  を解として得たとしよう。この解は最初に仮定した  $\phi_1^{(0)} \phi_2^{(0)} \dots \phi_n^{(0)}$  とおそらく異なっているであろう。一応の解は得たものの、ハミルトニアンに含まれると仮定した波動関数と異なっていたのでは、問題と答えのつじつまが合っていない。そこで、 $\phi_1^{(1)} \phi_2^{(1)} \dots \phi_n^{(1)}$  を用いて再度ハミルトニアンを計算し直さなくてはならない。この新たなハミルトニアンによる方程式を解いて得た解を  $\phi_1^{(2)} \phi_2^{(2)} \dots \phi_n^{(2)}$  とする。やはり、これが  $\phi_1^{(1)} \phi_2^{(1)} \dots \phi_n^{(1)}$  と一致するかどうか調べる必要がある。一致しなければ、新たな波動関数  $\phi_1^{(2)} \phi_2^{(2)} \dots \phi_n^{(2)}$  を用いて再々度ハミルトニアンを計算する。このあとの作業はもう明白だろうから省略する。おそらくいつかは  $\phi_1^{(i-1)} \phi_2^{(i-1)} \dots \phi_n^{(i-1)}$  と  $\phi_1^{(i)} \phi_2^{(i)} \dots \phi_n^{(i)}$  が一致し、つじつまが合わない状況が解消されるようになるだろう。つまり、つじつまが合う。以上が SCF 法である。すなわち、SCF 法は典型的な (p) 近似法である。また、SCF 法によって得られた解を SCF 解 といい、求められた軌道関数を SCF オービタル、基底状態のエネルギーを SCF エネルギー という。

Hartree の方程式における 1 電子エネルギー  $E_i$  を求めよう。これにはエネルギー期待値を得るのと同じように、

<sup>1</sup>実際に解けるかどうかは別問題。解き始めることができるという意味。

Hartree の式の両辺に左から  $\phi_i^*(\mathbf{r}_i)$  をかけて  $dv_i$  で積分するとよい。

$$\begin{aligned}
\phi_i^*(\mathbf{r}_i) \left[ \hat{H}_c(i) + \sum_{j(\neq i)}^n \int \frac{e^2 |\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} dv_j \right] \phi_i(\mathbf{r}_i) &= \phi_i^*(\mathbf{r}_i) E_i \phi_i(\mathbf{r}_i) && \text{両辺に } \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \text{ をかけた} \\
\phi_i^*(\mathbf{r}_i) \hat{H}_c(i) \phi_i(\mathbf{r}_i) + \sum_{j(\neq i)}^n \int \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \phi_i(\mathbf{r}_i) \frac{e^2 |\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} dv_j &= \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \phi_i(\mathbf{r}_i) E_i && \text{展開した} \\
\int \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \hat{H}_c(i) \phi_i(\mathbf{r}_i) dv_i + \sum_{j(\neq i)}^n \int \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \phi_i(\mathbf{r}_i) \frac{e^2 |\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} dv_j dv_i &= E_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \phi_i(\mathbf{r}_i) dv_i && \text{積分した} \\
&= 1 : \boxed{\text{(q)1 なる理由}} \\
E_i = \underbrace{\int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \hat{H}_c(1) \phi_i(\mathbf{r}_1) dv_1}_{=: H_i} + \sum_{j(\neq i)}^n \int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) \frac{e^2 |\phi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dv_2 dv_1 && \text{整理した} && (8)
\end{aligned}$$

ここで,  $r_i$  や  $r_j$  での積分は (面倒なので積分範囲は明示していないが) 空間座標全範囲にわたる「定積分」である。定積分であれば, 積分変数は自由に選べるから, 積分変数を  $r_i \rightarrow r_1, r_j \rightarrow r_2$  と変えた。(8) 式の最後の行の右辺第 2 項は, 次のように変形する。

$$\begin{aligned}
\text{第 2 項} &= \int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) \left[ \int \frac{e^2 |\phi_1(\mathbf{r}_2)|^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dv_2 + \int \frac{e^2 |\phi_2(\mathbf{r}_2)|^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dv_2 + \cdots + \int \frac{e^2 |\phi_n(\mathbf{r}_2)|^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dv_2 \right] dv_1 \\
&= \int \frac{e^2 |\phi_1(\mathbf{r}_2)|^2 |\phi_i(\mathbf{r}_1)|^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dv_1 dv_2 + \int \frac{e^2 |\phi_2(\mathbf{r}_2)|^2 |\phi_i(\mathbf{r}_1)|^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dv_1 dv_2 + \cdots + \int \frac{e^2 |\phi_n(\mathbf{r}_2)|^2 |\phi_i(\mathbf{r}_1)|^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dv_1 dv_2 \\
&= \sum_{j(\neq i)}^n \underbrace{\int \frac{e^2 |\phi_j(\mathbf{r}_2)|^2 |\phi_i(\mathbf{r}_1)|^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dv_1 dv_2}_{=: J_{ij}} && (9)
\end{aligned}$$

ここで,  $H_i$  と  $J_{ij}$  を次のように定義する。

$$H_i := \int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \hat{H}_c(1) \phi_i(\mathbf{r}_1) dv_1 \quad (10)$$

$$J_{ij} := \int \frac{e^2 |\phi_j(\mathbf{r}_2)|^2 |\phi_i(\mathbf{r}_1)|^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dv_1 dv_2 \quad (11)$$

ここで,  $J_{ij}$  は  $\boxed{\text{(r) 人名}}$  積分とよばれる。このように  $H_i$  と  $J_{ij}$  を定義すれば, 1 電子軌道のエネルギー  $E_i$  は次式のように書ける。

$$E_i = H_i + \sum_{j(\neq i)}^n J_{ij} \quad (12)$$

さて,  $\hat{H}_c(1)$  の定義を思い出せば,  $H_i$  は  $\phi_i$  軌道を占めている電子の運動エネルギーと核との Coulomb エネルギーであることがわかる。また,  $\sum_{j(\neq i)}^n J_{ij}$  は  $\phi_i$  軌道を占めている電子と他のすべての電子との Coulomb 反発エネルギーを表す。これらは, とともに古典的に解釈される量であり, 直観的に理解しやすいだろう。最後に  $n$  電子系の全エネルギー表式を確認しておこう。

$$E = \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i(i>j)} \sum_j J_{ij} \quad (13)$$

$E = \sum_{i=1}^n E_i$  でないことに注意せよ。

[4]  $\sum_{i(i>j)}^5 \sum_j^5 J_{ij}$  を展開せよ。

[5] Slater は次に示すような (s) 式で多電子系の波動関数を表現した。

$$\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\tau_1) & \psi_1(\tau_2) & \dots & \psi_1(\tau_n) \\ \psi_2(\tau_1) & \psi_2(\tau_2) & \dots & \psi_2(\tau_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_n(\tau_1) & \psi_n(\tau_2) & \dots & \psi_n(\tau_n) \end{vmatrix} \quad (14)$$

ここで、波動関数の変数  $\tau_i$  は、位置座標変数 ( $r_i$ ) と (t) 座標変数 ( $\sigma_i$ ) の両方を含む。

[6] 2 電子系で Slater の (s) 再出 式を書くと次のようになる。

$$\Psi(\tau_1, \tau_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(\tau_1) & \psi_1(\tau_2) \\ \psi_2(\tau_1) & \psi_2(\tau_2) \end{vmatrix} \quad (15)$$

少し面倒なので、 $\tau_1\tau_2$  を 1,2 と略記すると次のように書ける。

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix} \quad (16)$$

電子 1 と電子 2 の役割を交換すると、行列式の符号が反転することを示せ。

[7] 「2電子系で、これらの電子が両方とも 1s 軌道を占め、さらに両方とも  $\alpha$  スピンである」という（明らかに）Pauli の排他律に抵触する状況では、Slater の行列式型波動関数がゼロになることを示せ。

[8] ここでは、Hartree の方法の改良版である <sup>ハートリー フォック ほうほう</sup> Hartree–Fock の方法を大筋だけ説明する。用いる波動関数は、Slater 行列式である。ここでは、偶数個の電子を含む基底状態を考えよう。Pauli の原理より、 $\phi_i$  の  $\alpha$  スピン状態と  $\beta$  スピン状態、すなわち、

$$\psi_i(\tau_i) = \phi_i(\mathbf{r}_i)\alpha(\sigma_i) \quad \text{と} \quad \psi_i(\tau_i) = \phi_i(\mathbf{r}_i)\beta(\sigma_i) \quad (17)$$

が、おのおの 1 個の電子を収容するから、Slater 行列式は次のように表される。

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_2) & \phi_1(\mathbf{r}_3)\alpha(\sigma_3) & \cdots & \phi_1(\mathbf{r}_n)\alpha(\sigma_n) \\ \phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2) & \boxed{\text{(u)}} & \cdots & \phi_1(\mathbf{r}_n)\beta(\sigma_n) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) & \boxed{\text{(v)}} & \phi_2(\mathbf{r}_3)\alpha(\sigma_3) & \cdots & \phi_2(\mathbf{r}_n)\alpha(\sigma_n) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2) & \phi_2(\mathbf{r}_3)\beta(\sigma_3) & \cdots & \phi_2(\mathbf{r}_n)\beta(\sigma_n) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{n/2}(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) & \phi_{n/2}(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_2) & \phi_{n/2}(\mathbf{r}_3)\alpha(\sigma_3) & \cdots & \phi_{n/2}(\mathbf{r}_n)\alpha(\sigma_n) \\ \phi_{n/2}(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_1) & \phi_{n/2}(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2) & \phi_{n/2}(\mathbf{r}_3)\beta(\sigma_3) & \cdots & \boxed{\text{(w)}} \end{vmatrix} \quad (18)$$

この波動関数を用いてエネルギー期待値の表式を得たあと、変分原理を適用すると次式を得る（導出略）。

$$\left[ \hat{H}_c(i) + \sum_{j(\neq i)}^n \int \frac{e^2 |\psi_j(\tau_j)|^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} d\tau_j \right] \psi_i(\tau_i) - \sum_{j(\neq i)}^n \left[ \int \frac{e^2 \psi_j^*(\tau_j) \psi_i(\tau_j)}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} d\tau_j \right] \psi_j(\tau_i) = E_i \psi_i(\tau_i) \quad \text{ただし } i = 1, 2, \dots, n \quad (19)$$

これを Hartree-Fock の式とよぶ。1 電子エネルギー  $E_i$  を求めには、Hartree-Fock の式の両辺に左から  $\psi_i^*(\tau_i)$  をかけて  $d\tau_i$  で積分するとよい。

$$E_i = \int \psi_i^*(\tau_1) \hat{H}_c(1) \psi_i(\tau_1) d\tau_1 + \sum_{j(\neq i)}^n \int \psi_i^*(\tau_1) \psi_j^*(\tau_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_i(\tau_1) \psi_j(\tau_2) d\tau_1 d\tau_2 - \sum_{j(\neq i)}^n \int \psi_i^*(\tau_1) \psi_j^*(\tau_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_i(\tau_2) \psi_j(\tau_1) d\tau_1 d\tau_2 \quad (20)$$

ここで、 $\tau_i$  や  $\tau_j$  での積分が、空間座標とスピン座標の全範囲にわたる定積分であるから、変数を  $\tau_i \rightarrow \tau_1, \tau_j \rightarrow \tau_2$  と変えた。ここで、(17) 式で示したように、 $\psi(\tau)$  を軌道関数  $\phi(\mathbf{r})$  とスピン成分  $\alpha(\sigma)$  もしくは  $\beta(\sigma)$  の積で表して積分を進める。 $\alpha(\sigma)$  と  $\beta(\sigma)$  の規格直交性を利用すれば、スピン成分の積分を処理することができる。とりあえず、 $\psi_i$  も  $\psi_j$  も  $\alpha$  スピン状態であるとすれば、次の結果を得る。

$$\begin{aligned} E_i &= \int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \alpha^*(\sigma_1) \hat{H}_c(1) \phi_i(\mathbf{r}_1) \alpha(\sigma_1) dv_1 d\sigma_1 \\ &+ \sum_{j(\neq i)}^n \int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \alpha^*(\sigma_1) \boxed{\text{(x)}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \phi_i(\mathbf{r}_1) \alpha(\sigma_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) \alpha(\sigma_2) dv_1 dv_2 d\sigma_1 d\sigma_2 \\ &- \sum_{j(\neq i)}^n \int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \alpha^*(\sigma_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \alpha^*(\sigma_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \phi_i(\mathbf{r}_2) \alpha(\sigma_2) \phi_j(\mathbf{r}_1) \alpha(\sigma_1) dv_1 dv_2 d\sigma_1 d\sigma_2 \\ &= \underbrace{\int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \hat{H}_c(1) \phi_i(\mathbf{r}_1) dv_1}_{=H_i} \underbrace{\int \alpha^*(\sigma_1) \alpha(\sigma_1) d\sigma_1}_{\text{規格化されている}} \\ &+ \sum_{j(\neq i)}^n \underbrace{\int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) dv_1 dv_2}_{=J_{ij}} \underbrace{\int \boxed{\text{(y)}} d\sigma_1}_{\text{規格化されている}} \underbrace{\int \alpha^*(\sigma_2) \alpha(\sigma_2) d\sigma_2}_{\text{規格化されている}} \\ &- \sum_{j(\neq i)}^n \underbrace{\int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \phi_i(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_1) dv_1 dv_2}_{=:K_{ij} \text{ 交換積分}} \underbrace{\int \alpha^*(\sigma_1) \alpha(\sigma_1) d\sigma_1}_{\text{規格化されている}} \underbrace{\int \boxed{\text{(z)}} d\sigma_2}_{\text{規格化されている}} \\ &= H_i + \sum_{j(\neq i)}^n J_{ij} - \sum_{j(\neq i)}^n K_{ij} \quad (21) \end{aligned}$$

容易に想像がつくように、 $\psi_i$  と  $\psi_j$  がともに  $\beta$  スピン状態であるとしても  $\boxed{(\alpha) \text{ 同じ or 異なる}}$  結果を得る。しかし、 $\psi_i$  と  $\psi_j$  のスピン状態が異なる場合は、第 3 項が異なる結果となる。第 3 項だけを書き出せば、

$$\begin{aligned} \text{第 3 項} &= - \sum_{j(\neq i)}^n \int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \alpha^*(\sigma_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \beta^*(\sigma_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \phi_i(\mathbf{r}_2) \alpha(\sigma_2) \phi_j(\mathbf{r}_1) \beta(\sigma_1) dv_1 dv_2 d\sigma_1 d\sigma_2 \\ &= - \sum_{j(\neq i)}^n \underbrace{\int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \phi_i(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_1) dv_1 dv_2}_{=:K_{ij} \text{ 交換積分}} \underbrace{\int \boxed{(\beta)}}_{\text{直交化されている}} d\sigma_1 \underbrace{\int \beta^*(\sigma_2) \alpha(\sigma_2) d\sigma_2}_{\text{直交化されている}} \\ &= 0 \quad (22) \end{aligned}$$

という具合に、スピン部分の積分が 0 になるので 3 項目が消える。これらすべての状況を考え合わせると、 $\sum$  につける記号  $\parallel$  を同じスピン状態にあるときだけ和をとると約束して、

$$E_i = H_i + \sum_{j(\neq i)}^n J_{ij} - \sum_{j(\neq i), \parallel}^n K_{ij} \quad (23)$$

と書くのがよい。(21) 式で  $K_{ij}$  で表した項は  $(\gamma)$  という。

$$K_{ij} := \int \phi_i^*(\mathbf{r}_1)\phi_j^*(\mathbf{r}_2)\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}\phi_i(\mathbf{r}_2)\phi_j(\mathbf{r}_1)dv_1dv_2 \quad (24)$$

$(\gamma)$  再出 は、スピンの場合のみ残る項であり、一般に正の値をとることが知られているから（証明略）、スピンの場合においてはそれだけエネルギーが低下することを意味する（ $K$  には負号がついている）。Pauli の排他律によって、同じスピンを持つ電子は同じ軌道を占めることができないので、結果として、同じスピンの電子どうしは離れた場所に存在し、Coulomb 反発力を弱くすることをこの積分値が表現している。これは、電子の反対称性を考慮しない  $(\delta)$  の方法では得られなかった結果である。

最後に  $n$  電子系の全エネルギーを求めておこう。これは、Hartree の方法のときと同じように、 $E \neq \sum_{i=1}^n E_i$  に注意しなければならない。

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i>j} \left( \sum_{j(\neq i)} J_{ij} - \sum_{j(\neq i), ||} K_{ij} \right) \\ &= \sum_{i=1}^n H_i + \frac{1}{2} \left( \sum_{j \neq i} J_{ij} - \sum_{j \neq i, ||} K_{ij} \right) \end{aligned} \quad (25)$$

ちなみに、1 電子エネルギーの和  $E' = \sum_{i=1}^n E_i$  と  $E$  の関係は、次のように表される。右辺第 2 項の負号に留意せよ。

$$E = \sum_{i=1}^n E_i - \frac{1}{2} \sum_{i>j} \left( \sum_{j(\neq i)} J_{ij} - \sum_{j(\neq i), ||} K_{ij} \right) \quad (26)$$

## 解答

[1] なし

[2] (a) : Hartree (ハートリー) (b) : 1 電子 (c) : 座標 (d) : 軌道 (e) : スピン

[3] (f) :  $-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_i$  (g) : 反発 (h) :  $\phi_i^*(\mathbf{r}_i)\hat{H}_c(i)\phi_i(\mathbf{r}_i)$  (i) :  $\phi_i^*(\mathbf{r}_i)\phi_j^*(\mathbf{r}_j)\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}\phi_i(\mathbf{r}_i)\phi_j(\mathbf{r}_j)$

(j) : Hartree (ハートリー) (k) : 確率 (l) : Coulomb (クーロン) (m) : 演算子

(n) : 自己無撞着場 (o) : 矛盾 (p) : 逐次 (q) :  $\phi_i(\mathbf{r}_i)$  が規格化されているから

(r) : Coulomb (クーロン)

[4] まずは、内側の  $\sum_j$  を展開し、そのあと外側の  $\sum_{i(i>j)}$  を展開する。ここでは、 $\sum_{i(i>j)}$  を展開する際に、とりあえず条件  $i > j$  を考慮せずに展開し、その後で  $i > j$  を満たさないものを斜線で消した。

$$\begin{aligned} \sum_{i(i>j)} \sum_j J_{ij} &= \sum_{i(i>j)} (J_{i1} + J_{i2} + J_{i3} + J_{i4} + J_{i5}) \\ &= \cancel{J_{11}} + \cancel{J_{12}} + \cancel{J_{13}} + \cancel{J_{14}} + \cancel{J_{15}} & i = 1 \\ &+ J_{21} + \cancel{J_{22}} + \cancel{J_{23}} + \cancel{J_{24}} + \cancel{J_{25}} & i = 2 \\ &+ J_{31} + J_{32} + \cancel{J_{33}} + \cancel{J_{34}} + \cancel{J_{35}} & i = 3 \\ &+ J_{41} + J_{42} + J_{43} + \cancel{J_{44}} + \cancel{J_{45}} & i = 4 \\ &+ J_{51} + J_{52} + J_{53} + J_{54} + \cancel{J_{55}} & i = 5 \\ &= J_{21} + J_{31} + J_{32} + J_{41} + J_{42} + J_{43} + J_{51} + J_{52} + J_{53} + J_{54} \end{aligned}$$

[5] (s) : 行列 (t) : スピン

[6] はじめの行列式  $\Psi(1, 2)$  と 1 と 2 を入れ替えた行列式  $\Psi(2, 1)$  を書くと,

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix} \quad \Psi(2, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(2) & \psi_1(1) \\ \psi_2(2) & \psi_2(1) \end{vmatrix}$$

となる。これらを展開して比べると, 符号が反転することがすぐにわかる。

$$\begin{aligned} \Psi(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1)) \\ \Psi(2, 1) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(2)\psi_2(1) - \psi_1(1)\psi_2(2)) = -\Psi(1, 2) \end{aligned}$$

なお, 行列式は 2 つの列 (または行) を入れ換えると符号だけが変化するという性質を持つ。

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} b & a \\ d & c \end{vmatrix}$$

1 と 2 を入れ替えた行列式は, はじめの行列式の 1 列目と 2 列目を入れ替えた物に相当するから, 入れ替える前の行列式と符号が反転する。


[7] 題意の状況を Slater 行列式型波動関数で表すには,  $\psi_1 = \phi_{1s} \cdot \alpha$ ,  $\psi_2 = \phi_{1s} \cdot \alpha$  として行列式を書けば良い。そうすれば,

$$\begin{aligned} \Psi(\tau_1, \tau_2) &= \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \phi_{1s}(\mathbf{r}_1) \cdot \alpha(\sigma_1) & \phi_{1s}(\mathbf{r}_2) \cdot \alpha(\sigma_2) \\ \phi_{1s}(\mathbf{r}_1) \cdot \alpha(\sigma_1) & \phi_{1s}(\mathbf{r}_2) \cdot \alpha(\sigma_2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{1s}(\mathbf{r}_1) \cdot \alpha(\sigma_1)\phi_{1s}(\mathbf{r}_2) \cdot \alpha(\sigma_2) - \phi_{1s}(\mathbf{r}_2) \cdot \alpha(\sigma_2)\phi_{1s}(\mathbf{r}_1) \cdot \alpha(\sigma_1)) \\ &= 0 \end{aligned}$$

となり, 波動関数はゼロになる。

[8] (u) :  $\phi_1(\mathbf{r}_3)\beta(\sigma_3)$  (v) :  $\phi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_2)$  (w) :  $\phi_{n/2}(\mathbf{r}_n)\beta(\sigma_n)$  (x) :  $\phi_j^*(\mathbf{r}_2)\alpha^*(\sigma_2)$  (y) :  $\alpha^*(\sigma_1)\alpha(\sigma_1)$   
(z) :  $\alpha^*(\sigma_2)\alpha(\sigma_2)$  ( $\alpha$ ) : 同じ ( $\beta$ ) :  $\alpha^*(\sigma_1)\beta(\sigma_1)$  ( $\gamma$ ) : 交換積分 ( $\delta$ ) : Hartree

今日の講義でわからないことや, この宿題でわからない箇所があれば, お伝えください。また, 講義に対する要望があればお書きください。感想などでも結構です。もちろん, 成績等には一切関係ありません。

 記述欄