

ハートリー近似(量子多体系の平均場近似1)

- 0. ハミルトニアン $\hat{H}$ の期待値の変分がシュレディンガー方程式と等価であること
- 1. 独立粒子近似という考え方
- 2. 2電子系におけるハートリー近似
- 3. 3電子系におけるハートリー近似

(0) ハミルトニアン の期待値の変分と

シュレディンガー方程式が等価であること

規格化条件
$$\int \Psi^*(x) \Psi(x) dx = 1 \quad (0.1)$$

極値問題
$$0 = \delta \left[\int \Psi^*(x) \hat{H} \Psi(x) dx \right] \quad (0.2)$$

条件付極値問題に対するラグランジュの未定乗数法 (E : 未定乗数)

$$0 = \delta \left[\int \Psi^*(x) \hat{H} \Psi(x) dx - E \int \Psi^*(x) \Psi(x) dx \right] \quad (0.3)$$

$$\begin{aligned} 0 &= \int \delta \Psi^*(x) \hat{H} \Psi(x) dx + \int \Psi^*(x) \hat{H} \delta \Psi(x) dx \\ &\quad - E \int \delta \Psi^*(x) \Psi(x) dx - E \int \Psi^*(x) \delta \Psi(x) dx \\ &= \int \delta \Psi^*(x) \left[\hat{H} \Psi(x) - E \Psi(x) \right] dx + \int \left[\Psi^*(x) \hat{H} - E \Psi^*(x) \right] \delta \Psi(x) dx \quad (0.4) \end{aligned}$$

$\delta \Psi^*(x)$ と $\delta \Psi(x)$ は独立な変分であるから、それぞれの(係数)はゼロである。

$$\hat{H}\Psi(x) - E\Psi(x) = 0 \quad \rightarrow \quad \hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (0.5)$$

$\delta \Psi(x)$ についても同様に

$$\Psi^*(x)\hat{H} - E\Psi^*(x) = 0$$

である。しかし、両辺のエルミート共役を考えると、

$$\hat{H}^\dagger\Psi(x) - E^*\Psi(x) = 0$$

となる。また、 $\hat{H} = \hat{H}^\dagger, E = E^*$ であるので

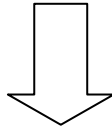
$$\hat{H}\Psi(x) - E\Psi(x) = 0 \quad \rightarrow \quad \hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (0.6)$$

となり、式(0.5)と等しくなる。

1. 独立粒子近似という考え方

1 中心 1 電子系は、自然系としては、解析的に解かれる唯一の量子系である。

多電子系のシュレディンガー方程式は解析的に解くことはできず、
数値的にも厳密解は得られていない。



多電子系は電子の集合体であるから、

- 1) その中の1つの電子に着目して、他の電子からの影響
(クーロン相互作用)を何らかの形で取り込んだ上で、
その電子の波動関数(軌道関数)を計算できれば、
- 2) 各電子に対して計算した波動関数を最後に合成することにより、
全電子系の波動関数を(近似的に)計算できるだろう、
というアイデア

2. 2電子系に対するハートリー近似

多電子系に対する自己無撞着平均場近似

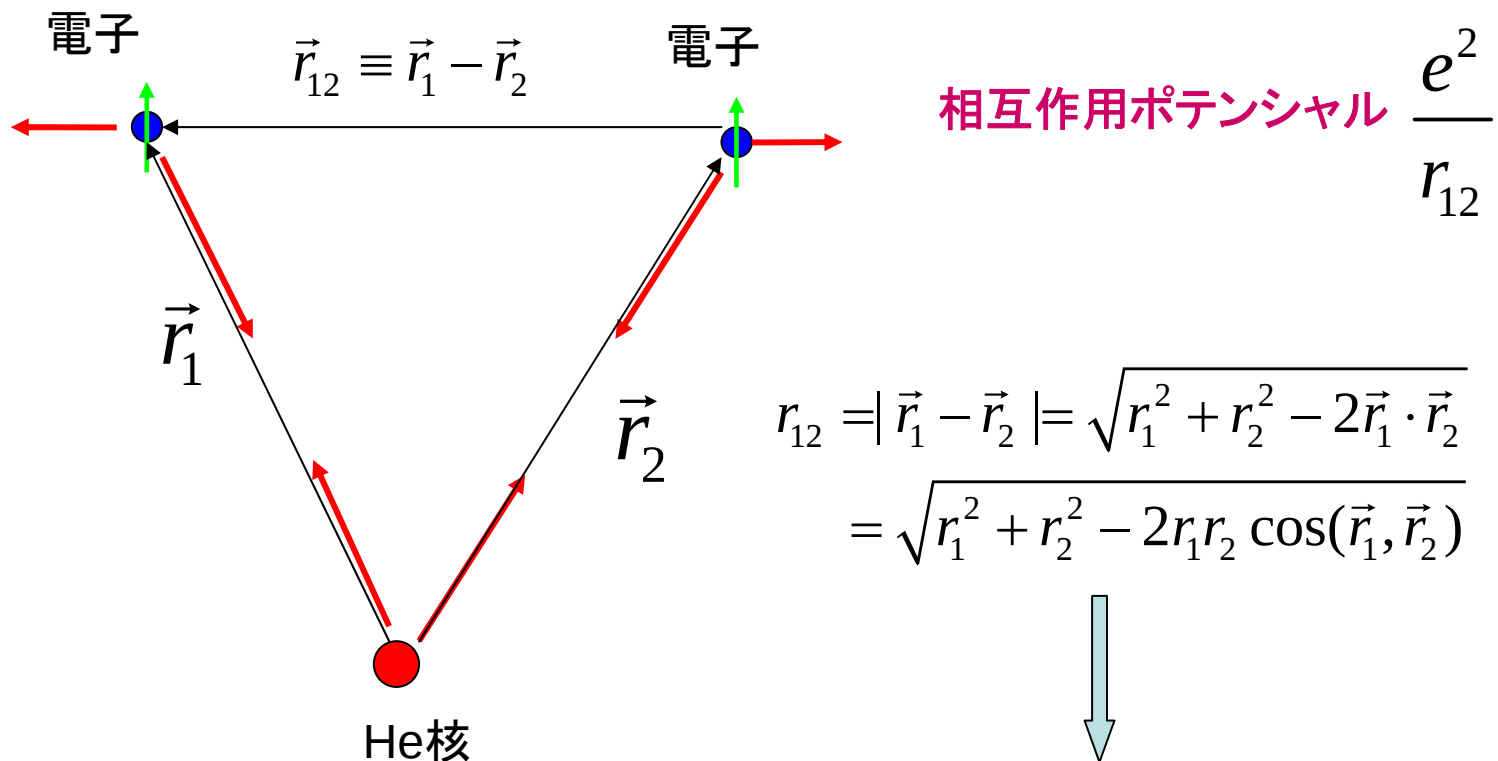
反対称性は考慮されていない

半導体ヘテロ界面における2次元電子系ではよい近似

2方向には平面波〔自由電子的運動〕、それに直交した方向には量子閉じ込め

量子ドットなど閉じ込められた有限電子系ではあまりよくない近似

He原子中の2電子状態—外場の中の相互作用する同種2粒子系—



「静止」近似

重心運動と相対運動の分離が容易ではない

(外場Vの下)1電子に対するハミルトニアンとシュレディンガー方程式

$$\hat{h}_1 \equiv -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 + V(\vec{r}_1), \hat{h}_2 \equiv -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 + V(\vec{r}_2), V(\vec{r}) \equiv -\frac{2e^2}{r} \quad (1.1)$$

($4\pi\epsilon_0 = 1$ という単位系を採用)

$$\hat{h}_1\phi_a^{(0)}(\vec{r}_1) = E_a\phi_a^{(0)}(\vec{r}_1), \text{量子状態 } a \equiv (n_a, \ell_a, m_a) \quad (1.2a)$$

既知とする。

$$\hat{h}_2\phi_b^{(0)}(\vec{r}_2) = E_b\phi_b^{(0)}(\vec{r}_2), \text{量子状態 } b \equiv (n_b, \ell_b, m_b) \quad (1.2b)$$

相互作用する2電子系のハミルトニアン

$$\hat{H} \equiv \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{V}_{12}; \quad \hat{V}_{12} \equiv \frac{e^2}{r_{12}} \quad (2.2)$$

2電子系に対する近似的な波動関数(ハートリー積)

$$\Phi^H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv \phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) \quad (2.3a)$$

$$\langle \phi_a | \phi_{a'} \rangle = \delta_{aa'}, \langle \phi_b | \phi_{b'} \rangle = \delta_{bb'} \quad (2.3b)$$

まだ未定の一電子状態を用いて！！

← $\phi_a(\vec{r}_1), \phi_b(\vec{r}_2)$

2電子系のハミルトニアン の期待値をエネルギー一定条件の下で極値を考える

〔未定乗数を E^H とするラグランジュの未定乗数法を用いると〕

$$\begin{aligned} 0 &= \delta \left[\iint \Phi^{H*}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) (\hat{H} - E^H) \Phi^H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right] \\ &= \iint \delta \Phi^{H*}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) (\hat{H} - E^H) \Phi^H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &\quad + \iint \Phi^{H*}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) (\hat{H} - E^H) \delta \Phi^H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.4) \end{aligned}$$

$\delta \Phi^{H*}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ と $\delta \Phi^H(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ は互いに独立な変分であるから、
どちら一方の変分を考えればよい。

ここでは変分 $\delta \Phi^{H*}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ を考えると

$$\begin{aligned} 0 &= \iint \delta \Phi^{H*}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) (\hat{H} - E^H) \Phi^H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= \iint \left[\delta \phi_a^*(\vec{r}_1) \phi_b^*(\vec{r}_2) + \phi_a^*(\vec{r}_1) \delta \phi_b^*(\vec{r}_2) \right] (\hat{H} - E^H) \left[\phi_a(\vec{r}_1) \phi_b(\vec{r}_2) \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.5) \end{aligned}$$

さらに、 $\delta\phi_a^*(\vec{r}_1), \delta\phi_b^*(\vec{r}_2)$ は互いに独立な変分であるから、どちらか一方を考慮すればよく、 $\delta\phi_a^*(\vec{r}_1)$ の係数をゼロとおくと、次式が得られる。

$$\begin{aligned} 0 &= \int \phi_b^*(\vec{r}_2) (\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{V}_{12} - E^H) [\phi_a(\vec{r}_1) \phi_b(\vec{r}_2)] d\vec{r}_2 \\ &= \left[\hat{h}_1 + \left\{ \int \phi_b^*(\vec{r}_2) \hat{h}_2 \phi_b(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \right\} + \left\{ \int \phi_b^*(\vec{r}_2) \hat{V}_{12} \phi_b(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \right\} - E^H \right] \phi_a(\vec{r}_1) \quad (2.6) \end{aligned}$$

ここで

$$\varepsilon'_b \equiv \left\{ \int \phi_b^*(\vec{r}_2) \hat{h}_2 \phi_b(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \right\} \equiv \langle \phi_b | \hat{h}_2 | \phi_b \rangle, \quad (2.7a)$$

$$\hat{V}_1^H \equiv \langle \phi_b | \hat{V}_{12} | \phi_b \rangle \equiv \left\{ \int \phi_b^*(\vec{r}_2) \hat{V}_{12} \phi_b(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \right\}, \quad (2.7b)$$

$$\varepsilon_a \equiv E^H - \varepsilon'_b, \quad (2.7c)$$

電子1に対する
ハートリーポテンシャル

他の電子(今は電子2だけ)の影響
(電子1と2の相互作用)を、他の電子の存在確率密度をかけて積分
(=平均化)

電子1に対するハートリー方程式が得られる。

$$\left(\hat{h}_1 + \hat{V}_1^H \right) \phi_a(\vec{r}_1) = \varepsilon_a \phi_a(\vec{r}_1) \quad (2.8)$$

同様に、 $\delta\phi^*(\vec{r}_2)$ の係数をゼロとおくと、次式が得られる。

$$\begin{aligned}
 0 &= \int \phi_a^*(\vec{r}_1) (\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{V}_{12} - E^H) [\phi_a(\vec{r}_1) \phi_b(\vec{r}_2)] d\vec{r}_1 \\
 &= \left[\hat{h}_2 + \left\{ \int \phi_a^*(\vec{r}_1) \hat{h}_1 \phi_a(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \right\} + \left\{ \int \phi_a^*(\vec{r}_1) \hat{V}_{12} \phi_a(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \right\} - E^H \right] \phi_a(\vec{r}_1) \quad (2.9)
 \end{aligned}$$

相互作用だから、 $\hat{V}_{ij} = \hat{V}_{ji}$

ここで

$$\varepsilon'_a \equiv \left\{ \int \phi_a^*(\vec{r}_1) \hat{h}_1 \phi_a(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \right\} \equiv \langle \phi_a | \hat{h}_1 | \phi_a \rangle, \quad (2.10a)$$

$$\hat{V}_2^H \equiv \langle \phi_a | \hat{V}_{12} | \phi_a \rangle \equiv \left\{ \int \phi_a^*(\vec{r}_1) \hat{V}_{12} \phi_a(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \right\}, \quad (2.10b)$$

$$\varepsilon_b \equiv E^H - \varepsilon'_b, \quad (2.10c)$$

電子2に対するハートリー方程式が得られる。

$$\left(\hat{h}_2 + \hat{V}_2^H \right) \phi_b(\vec{r}_2) = \varepsilon_b \phi_b(\vec{r}_2) \quad (2.11)$$

電子2に対する
ハートリーポテンシャル

他の電子(今は電子1だけ)の影響
(電子1と2の相互作用)を、他の電
子の存在確率密度をかけて積分
(=平均化)

2電子系におけるハートリー方程式

(全系のハミルトニアン期待値を極小にする一粒子状態を決める)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 + U(\vec{r}_1) \right] \phi_a(\vec{r}_1) = \varepsilon \phi_a(\vec{r}_1)$$

$$U(\vec{r}_1) \equiv -\left(\frac{2e^2}{r_1} \right) + \int \left(\frac{e^2}{r_{12}} \right) \phi_b^*(\vec{r}_2) \phi_b(\vec{r}_2) d\vec{r}_2$$

$$= -\left(\frac{2e^2}{r_1} \right) + V_1^{\text{H}}$$

外部ポテンシャル

(狭義の) 自己無撞着ポテンシャル

電子1に対する自己無撞着ポテンシャル

電子1に対する電子2の電荷分布
による斥力ポテンシャル

Φが決まるまで未定のはず！！

電子2に対するハートリー方程式

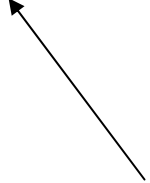
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 + U(\vec{r}_2) \right] \phi_b(\vec{r}_2) = \varepsilon \phi_b(\vec{r}_2)$$

$$U(\vec{r}_2) \equiv -\left(\frac{2e^2}{r_2} \right) + \int \left(\frac{e^2}{r_{12}} \right) \phi_a^*(\vec{r}_1) \phi_a(\vec{r}_1) d\vec{r}_1$$

電子2に対する自己無撞着ポテンシャル

Φが決まるまで未定のはず！！

電子2に対する電子1の電荷分布
による斥力ポテンシャル



2電子系の基底状態の全エネルギー

$$\begin{aligned} E^{\text{H}} &\equiv \langle \Phi^{\text{H}} | \hat{H} | \Phi^{\text{H}} \rangle \\ &= \langle \Phi^{\text{H}} | \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{V}_{12} | \Phi^{\text{H}} \rangle \\ &= \langle \Phi^{\text{H}} | \hat{h}_1 + \hat{V}_{12} | \Phi^{\text{H}} \rangle + \langle \Phi^{\text{H}} | \hat{h}_2 + \hat{V}_{12} | \Phi^{\text{H}} \rangle - \langle \Phi^{\text{H}} | \hat{V}_{12} | \Phi^{\text{H}} \rangle \\ &= \varepsilon_a + \varepsilon_b - \iint \phi_a^*(\vec{r}_1) \phi_b^*(\vec{r}_2) \left(\frac{e^2}{r_{12}} \right) \phi_a(\vec{r}_1) \phi_b(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned}$$



電子間相互作用の二重勘定の除去

$$E^{\text{H}} \neq \varepsilon_a + \varepsilon_b$$

自己無撞着解法の手順

(狭義の) 自己無撞着ポテンシャルの適当な関数形を仮定する

$$U^{(0)}(r_j) \quad (j = 1, 2)$$

$U^{(0)}(r_j)$ というポテンシャルをもつハートリー方程式を解く

$$\phi_a^{(0)}(\vec{r}_j), \varepsilon_a^{(0)}$$

$\phi_a^{(0)}(\vec{r}_j)$ を用いて、自己無撞着ポテンシャルを計算する

$$U^{(1)}(r_j)$$

$$\phi^{(n)} \rightarrow U^{(n+1)}$$

のように、 n 番目のHartree解を用いて $(n+1)$ 番目のポテンシャルを計算し、
予め設定した、次のような、収束半径 δ を用いた収束判定条件を満たすまで
計算を反復する

$$|\phi^{(n)} - \phi^{(n+1)}| < \delta$$

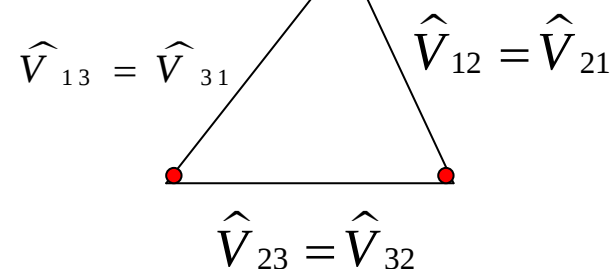
3. 3電子系に対するハートリー近似

相互作用する3電子系のハミルトニアン

$$\hat{H} \equiv \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{h}_3 + (\hat{V}_{12} + \hat{V}_{13} + \hat{V}_{23}); \quad \hat{V}_{12} \equiv \frac{e^2}{r_{12}}, etc \quad (3.1)$$

$$= \sum_{i=1}^3 \hat{h}_i + \sum_{1 \leq i < j}^3 \hat{V}_{ij} = \sum_{i=1}^3 \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^3 \hat{V}_{ij}$$

相互作用だから、 $\hat{V}_{ij} = \hat{V}_{ji}$



3電子系に対する近似的な波動関数(ハートリー積)

$$\Phi^H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv \phi_a(\vec{r}_1) \phi_b(\vec{r}_2) \phi_c(\vec{r}_3) \quad (3.2a)$$

$$\langle \phi_a | \phi_{a'} \rangle = \delta_{aa'}, \langle \phi_b | \phi_{b'} \rangle = \delta_{bb'}, \langle \phi_c | \phi_{c'} \rangle = \delta_{cc'} \quad (3.2b)$$

2電子系と同様にして、条件付変分を考える。

変分 $\delta\phi^*_a$ より

$$\begin{aligned} 0 &= \left\langle \phi_b \phi_c \left| \left[\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{h}_3 + (\hat{V}_{12} + \hat{V}_{13} + \hat{V}_{23}) - E^H \right] \right| \phi_b \phi_c \right\rangle \left| \phi_a \right\rangle \\ &= \left[\hat{h}_1 + \langle \phi_b | \hat{h}_2 | \phi_b \rangle + \langle \phi_c | \hat{h}_3 | \phi_c \rangle + \langle \phi_b | \hat{V}_{12} | \phi_b \rangle + \langle \phi_c | \hat{V}_{13} | \phi_c \rangle + \langle \phi_b \phi_c | \hat{V}_{23} | \phi_b \phi_c \rangle - E^H \right] \quad (3.3) \end{aligned}$$

$$\varepsilon'_b \equiv \langle \phi_b | \hat{h}_2 | \phi_b \rangle, \quad \varepsilon'_c \equiv \langle \phi_c | \hat{h}_3 | \phi_c \rangle \quad (3.4)$$

$$\varepsilon_a \equiv E^H - \varepsilon'_b - \varepsilon'_c, \quad (3.5)$$

3電子系におけるハートリー・ポテンシャルを導入する

$$\hat{V}_1^H \equiv \langle \phi_a | (\hat{V}_{12} + \hat{V}_{13}) | \phi_a \rangle = \sum_{j \neq 1}^3 \langle \phi_a | \hat{V}_{1j} | \phi_a \rangle, \quad (3.6a)$$

$$\hat{V}_2^H \equiv \sum_{j \neq 2}^3 \langle \phi_b | \hat{V}_{2j} | \phi_b \rangle, \quad \hat{V}_3^H \equiv \sum_{j \neq 3}^3 \langle \phi_c | \hat{V}_{3j} | \phi_c \rangle. \quad (3.6b)$$

相互作用だから、 $\hat{V}_{ij} = \hat{V}_{ji}$

電子2, 3に対しても、同様にして、
3電子系におけるハートリー方程式が得られる。

$$\left(\hat{h}_1 + \hat{V}_1^{\text{H}} \right) \phi_a(\vec{r}_1) = \varepsilon_a \phi_a(\vec{r}_1), \quad (3.7a)$$

$$\left(\hat{h}_2 + \hat{V}_2^{\text{H}} \right) \phi_b(\vec{r}_2) = \varepsilon_b \phi_b(\vec{r}_2), \quad (3.7b)$$

$$\left(\hat{h}_3 + \hat{V}_3^{\text{H}} \right) \phi_c(\vec{r}_3) = \varepsilon_c \phi_c(\vec{r}_3), \quad (3.7c)$$

次のように、まとめて表記することもできる：

$$\left(\hat{h}_i + \hat{V}_i^{\text{H}} \right) \phi_{a_i}(\vec{r}_i) = \varepsilon_{a_i} \phi_{a_i}(\vec{r}_i), \quad (3.8)$$

$$\hat{V}_i^{\text{H}} = \sum_{j \neq i}^3 \left\langle \phi_{a_i} \left| \hat{V}_{ij} \right| \phi_{a_i} \right\rangle, \quad (a_1 \equiv a, a_2 \equiv b, a_3 \equiv c) \quad (3.9)$$

3電子系の基底状態エネルギー(ハートリー近似)

$$\begin{aligned}
 E^H &\equiv \langle \Phi^H | \hat{H} | \Phi^H \rangle \\
 &= \langle \phi_a \phi_b \phi_c | [\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{h}_3 + (\hat{V}_{12} + \hat{V}_{13} + \hat{V}_{23})] | \phi_a \phi_b \phi_c \rangle \\
 &= \langle \phi_a | \hat{h}_1 | \phi_a \rangle + \langle \phi_b | \hat{h}_2 | \phi_b \rangle + \langle \phi_c | \hat{h}_3 | \phi_c \rangle \\
 &\quad + \langle \phi_a \phi_b | \hat{V}_{12} | \phi_a \phi_b \rangle + \langle \phi_a \phi_c | \hat{V}_{13} | \phi_a \phi_c \rangle + \langle \phi_b \phi_c | \hat{V}_{23} | \phi_b \phi_c \rangle \\
 &= \langle \phi_a | \hat{h}_1 + [\langle \phi_b | \hat{V}_{12} | \phi_b \rangle + \langle \phi_c | \hat{V}_{13} | \phi_c \rangle] | \phi_a \rangle \\
 &\quad + \langle \phi_b | \hat{h}_2 + [\langle \phi_a | \hat{V}_{21} | \phi_a \rangle + \langle \phi_c | \hat{V}_{23} | \phi_c \rangle] | \phi_b \rangle \\
 &\quad + \langle \phi_c | \hat{h}_3 + [\langle \phi_a | \hat{V}_{31} | \phi_a \rangle + \langle \phi_b | \hat{V}_{32} | \phi_b \rangle] | \phi_c \rangle \\
 &\quad - \langle \phi_a \phi_b | \hat{V}_{12} | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_a \phi_c | \hat{V}_{13} | \phi_a \phi_c \rangle - \langle \phi_b \phi_c | \hat{V}_{23} | \phi_b \phi_c \rangle \\
 &= \sum_{i=1}^3 \langle \phi_{a_i} | (\hat{h}_i + \hat{V}_i^H) | \phi_{a_i} \rangle - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \langle \phi_{a_i} | \hat{V}_i^H | \phi_{a_i} \rangle \\
 \therefore E^H &= \varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_c - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \langle \phi_{a_i} | \hat{V}_i^H | \phi_{a_i} \rangle \quad (3.10)
 \end{aligned}$$

参考文献

- [1]小出昭一郎、「量子力学(II)」(改訂版)、裳華房, 1990年。
- [2]武次徹也、平尾公彦「早分かり分子軌道法」、裳華房, 2003年。
- [3]大野公男「量子化学」、裳華房。