分子軌道法 *Hartree Fock*

1. 多原子系のハミルトニアン

多原子系のハミルトニアンを導入する。
古典的な全エネルギーは以下のように書ける

$$E = \underbrace{\frac{1}{2m}\sum_i p_i^2}_{電子K} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_a \frac{1}{M_a} p_a^2}_{原子核K} - \underbrace{\sum_i \sum_a \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z_a e}{r_{ia}}}_{核-電子} + \underbrace{\sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_{ij}}}_{電子-電子} + \underbrace{\sum_a \sum_{b>a} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}}_{核-核} \tag{1}$$

以下用いる単位系は**原子単位系**

> **NOTE: 原子単位系 atomic unit**
>
> ハートリー単位系とも
> 水素の*Borh*半径a_0を1とするような単位系。他にも
> $4\pi\varepsilon_0, e, m_e, \hbar = 1$
> とする。
> (SI)単位系に対して、(a.u.)と表記する

ハミルトニアンは一般的に以下のように与えられる。
これは、多原子分子について、複数の原子核と、それぞれを回る電子の全てどうしの相互作用を含んでいる

$$\mathscr{H}' = \underbrace{-\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2}_{電子K} \underbrace{-\frac{1}{2}\sum_a \frac{1}{M_a}\nabla_a}_{原子核K} \underbrace{-\sum_i \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}}}_{核-電子} + \underbrace{\sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}}_{電子-電子} + \underbrace{\sum_a \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}}_{核-核} \tag{2}$$

M_a, Z_aは原子核の質量と核荷電, K: 運動エネルギー $Kinetic\ energy$

> **NOTE: Born-Oppenheimer近似**
>
> 核の運動エネルギーを無視する近似
> 電子に比べると、核(陽子, 中性子)の質量が1840倍も大きいため、電子が核周りを運動する際に核は全く動かない、と捉えても良い、という近似
>
> ハンマー投げをする際に、鉄球の回転によって人間の回転が少し歪む、という現象を無視する、みたいなイメージ。(これは遠心力と角運動量保存によるもの)

以下では核の運動エネルギーを無視する。
核同士の相互作用は**定数**となるため、ハミルトニアンの線形性より、

$$\left(\underbrace{-\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2}_{電子K} \underbrace{-\sum_i \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}}}_{核-電子} + \underbrace{\sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}}_{電子-電子} + \underbrace{\sum_a \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}}_{核-核} \right) \Psi = E' \Psi$$

$$\left(\underbrace{-\frac{1}{2}\sum_{i}\nabla_i^2}_{電子K}\underbrace{-\sum_{i}\sum_{a}\frac{Z_a}{r_{ia}}}_{核-電子}\underbrace{+\sum_{i}\sum_{j>i}\frac{1}{r_{ij}}}_{電子-電子}\right)\Psi = \left(E' - \underbrace{\sum_{a}\sum_{b>a}\frac{Z_aZ_b}{R_{ab}}}_{核-核}\right)\Psi$$

つまり核の相互作用項を右辺に押し付けて、核に関する情報を全て取り除くと、ハミルトニアン$\mathscr{H}$以下のようになる。

$$\mathscr{H} = \underbrace{-\frac{1}{2}\sum_{i}\nabla_i^2}_{電子K}\underbrace{-\sum_{i}\sum_{a}\frac{Z_a}{r_{ia}}}_{核-電子}\underbrace{+\sum_{i}\sum_{j>i}\frac{1}{r_{ij}}}_{電子-電子} \tag{3}$$

$$E = E' - \underbrace{\sum_{a}\sum_{b>a}\frac{Z_aZ_b}{R_{ab}}}_{核-核} \tag{4}$$

E: 電子のエネルギー, Ψ: 電子の座標
これは固定された原子核の場における電子に関するシュレディンガー方程式となる

QUESTION:

ハミルトニアンの核-電子, 電子-電子の項も一応定数(?)だから右辺に押し付けられないの??

$$\underbrace{-\sum_{i}\sum_{a}\frac{Z_a}{r_{ia}}}_{核-電子}\underbrace{+\sum_{i}\sum_{j>i}\frac{1}{r_{ij}}}_{電子-電子}$$

→実際には演算子だからダメ

今、さらに注目する電子の数を外側の$2n$個に絞るとする。すると注目していない電子たちと原子核がまた新たな原子核を作っているように見える。内部の電子は原子核とともに分子骨格を作っていると考えるのである。
すると一つの分子中の$2n$個の電子たちの系のハミルトニアンは以下のように書ける

$$\mathscr{H}(1,2,\cdots,2n) = \sum_{i}^{2n}\mathscr{H}_{core}(i) + \sum_{i}^{2n}\sum_{j>i}\frac{1}{r_{ij}} \tag{5}$$

$$\mathscr{H}_{core}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{a}(\frac{Z_a}{r_{ia}}) \tag{6}$$

WARNING!

ここで、Z_aは内部電子の効果も含んだ核荷電である

これを近似的に解いていく方法を考える

---

2. スレーター行列式を使った波動関数の表示

$2n$電子系の波動関数は、スレーター行列式を用いれば以下のように書ける

$$\begin{aligned}
\Psi &= \frac{1}{\sqrt{2n!}}\begin{vmatrix}
\phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(3)\alpha(3) & \cdots & \phi_1(2n)\alpha(2n) \\
\phi_1(1)\beta(1) & \phi_1(2)\beta(2) & \phi_1(3)\beta(3) & \cdots & \phi_1(2n)\beta(2n) \\
\phi_2(1)\alpha(1) & \phi_2(2)\alpha(2) & \phi_2(3)\alpha(3) & \cdots & \phi_2(2n)\alpha(2n) \\
\vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\
\phi_n(1)\beta(1) & \phi_n(2)\beta(2) & \phi_n(3)\beta(3) & \cdots & \phi_n(2n)\beta(2n)
\end{vmatrix} \\
&:= \frac{1}{\sqrt{2n!}}\left|\phi_1(1)\bar{\phi_1}(2)\phi_2(3)\cdots\bar{\phi_n}(2n)\right|
\end{aligned} \tag{7}$$

ただし$\bar{\phi}$はβスピンを持っていることを表している。
反対称化した関数で、$ASMO(antisymmetrized MO)$関数と呼ばれる

NOTE: スレーター行列式

スレーター行列式は、電子状態を表すために使われる一つの表現形式
一般に、N個の電子がN個の軌道χ_iにはいる時の電子状態(全波動関数)Φが以下のように記述されるというもの

$$\Psi := |\chi_1, \chi_2 \cdots, \chi_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}
\chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_N(x_1) \\
\chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_N(x_2) \\
\vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\
\chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \cdots & \chi_N(x_N)
\end{vmatrix}$$

ここで、x_iはi番目の電子を表している。
しかしこの行列表現形式には問題もある。

- 電子がα, βどちらか一方のスピンしか持っていないという前提
- 全体の波動関数が個々の軌道に入る電子状態の線型結合で表せるという近似(**軌道近似**と呼ばれる)

実際には真の波動関数は、このスレーター行列の無限の線型結合で表せる。

TIP: この行列表現形式の1番嬉しいところ

以下の二つの現象と操作が対応しているところ

$$\begin{array}{lcl}
\text{2つ電子の位置を入れ変えると} & & \text{行列の行 or 列を入れ替えると} \\
\text{波動関数は逆符号になる} & \leftrightarrows & \text{-1倍になる} \qquad (8) \\
\text{任意の2つの粒子が同じ座標を持つと} & & \text{任意の2つの行、または列が同じ時は} \\
\text{0(パウリの排他原理)} & \leftrightarrows & \text{0になる(余因子展開しようとすればわかる)} \qquad (9) \\
\text{全ての粒子は区別できない。} & \leftrightarrows & \text{全ての置換パターンが考慮される} \qquad (10)
\end{array}$$

QUESTION:

なんでこんな表し方していいの??

変分原理

$$\frac{\partial E}{\partial \Psi} = 0 \tag{11}$$

これを満たすような$\{\phi_i\}$を決定すればいいのだが、その前にEを求める。

3. エネルギーの決定

いま、Ψが実数関数であることを仮定しているため、エネルギーは以下のように書ける

$$
\begin{aligned}
E &= \int \Psi^* \mathscr{H} \Psi d\boldsymbol{r} \\
&= \int \frac{1}{\sqrt{2n!}} \left| \phi_1(1)\bar{\phi_1}(2)\phi_2(3)\cdots\bar{\phi_n}(2n) \right| \left\{ \sum_i^{2n} \mathscr{H}_{core}(i) + \sum_i^{2n}\sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \right\} \\
&\quad \times \frac{1}{\sqrt{2n!}} \left| \phi_1(1)\bar{\phi_1}(2)\phi_2(3)\cdots\bar{\phi_n}(2n) \right| d\boldsymbol{r}
\end{aligned}
$$

今、ここでは、$n=2$の場合を考えてみる。この時エネルギーは以下のように表される

$$
\begin{aligned}
E &= \int \Psi^* \mathscr{H} \Psi d\boldsymbol{r} \\
&= \frac{1}{4!} \int \left| \phi_1(1)\bar{\phi_1}(2)\phi_2(3)\bar{\phi_2}(4) \right| \left\{ \sum_i^{4} \mathscr{H}_{core}(i) + \sum_i^{4}\sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \right\} \\
&\quad \times \left| \phi_1(1)\bar{\phi_1}(2)\phi_2(3)\bar{\phi_2}(4) \right| d\boldsymbol{r}
\end{aligned}
$$

ここで行列式$\left|\phi_1(1)\bar{\phi_1}(2)\phi_2(3)\bar{\phi_n}(4)\right|$を展開しようとすると、$\phi_1()\bar{\phi_1}()\phi_2()\bar{\phi_2}()$の中に1~4の電子を割り当てた項が出てくる。また全ての置換パターンが出てくるため以下のように書き直すことができる

$$
\begin{aligned}
E =& \frac{1}{4!} \int \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_4} sgn(\sigma)\phi_1(\sigma(1))\bar{\phi_1}(\sigma(2))\phi_2(\sigma(3))\bar{\phi_2}(\sigma(4)) \\
&\times \mathscr{H} \sum_{\sigma' \in \mathfrak{S}_4} sgn(\sigma')\phi_1(\sigma'(1))\bar{\phi_1}(\sigma'(2))\phi_2(\sigma'(3))\bar{\phi_2}(\sigma'(4)) d\boldsymbol{r}
\end{aligned}
$$

TIP:

行列式の定義式を確認してみる
n次正方行列$A=(a_{ij})$の行列式は以下のようにしてかける

$$
detA = \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_n} sgn(\sigma) a_{1\sigma(1)} a_{2\sigma(2)} a_{3\sigma(3)} \cdots a_{n\sigma(n)}
$$

ここで、$\mathfrak{S}_n$は置換全体の集合$\{\sigma(n)\}$を表す。
また、$sgn\sigma$は置換σの符号を表していて

$$
sgn(\sigma) = \begin{cases} 1(\sigma : \text{偶置換}) \\ -1(\sigma : \text{奇置換}) \end{cases}
$$

偶置換$\longrightarrow$偶数回の置換が必要
奇置換$\longrightarrow$奇数回の置換が必要
(1,2,3,4,5)$\longrightarrow$(1,2,3,4,5)これは0回置換、偶置換
(1,2,3,4,5)$\longrightarrow$(1,4,3,2,5)これは1回置換、奇置換

QUESTION: おもに(10)式

置換を使ったこの導出の考え方は微妙？

$$
\begin{aligned}
E =& \frac{1}{4!}\int |\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\phi_2(3)\bar{\phi}_2(4)|\mathscr{H}\left|\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\phi_2(3)\bar{\phi}_2(4)\right| d\boldsymbol{r} \\
=& \underbrace{\frac{1}{4!}\int |\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\phi_2(3)\bar{\phi}_2(4)|\left\{\sum_i^4 \mathscr{H}_{core}(i)\right\}\left|\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\phi_2(3)\bar{\phi}_2(4)\right| d\boldsymbol{r}}_{I:i\text{番目(1つ)の電子に関する演算子の総和}} \\
& + \underbrace{\frac{1}{4!}\int |\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\phi_2(3)\bar{\phi}_2(4)|\left\{\sum_i^4 \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}\right\}\left|\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\phi_2(3)\bar{\phi}_2(4)\right| d\boldsymbol{r}}_{G:\text{電子}-\text{核間の演算子の和}}
\end{aligned} \tag{12}
$$

$\mathscr{H}_{core}(i)$はi番目の電子についての演算を表しているため、計算が容易である。

3.1. Iの計算

$$
\begin{aligned}
I =& \frac{1}{4!}\int \sum_{\sigma'\in\mathfrak{S}_4} sgn(\sigma')\phi_1(\sigma'(1))\bar{\phi}_1(\sigma'(2))\phi_2(\sigma'(3))\bar{\phi}_2(\sigma'(4)) \\
& \times\left\{\sum_i^4 \mathscr{H}_{core}(i)\right\}\left\{\sum_{\sigma\in\mathfrak{S}_4} sgn(\sigma)\phi_1(\sigma(1))\bar{\phi}_1(\sigma(2))\phi_2(\sigma(3))\bar{\phi}_2(\sigma(4))\right\} d\boldsymbol{r} \\
=& \frac{1}{4!}\int \sum_{\sigma'\in\mathfrak{S}_4} sgn(\sigma')\phi_1(\sigma'(1))\bar{\phi}_1(\sigma'(2))\phi_2(\sigma'(3))\bar{\phi}_2(\sigma'(4)) \\
& \times\left\{\sum_i^4 \sum_{\sigma\in\mathfrak{S}_4} \mathscr{H}_{core}(i) sgn(\sigma)\phi_1(\sigma(1))\bar{\phi}_1(\sigma(2))\phi_2(\sigma(3))\bar{\phi}_2(\sigma(4))\right\} d\boldsymbol{r} \\
=& \frac{1}{4!}\sum_{\sigma'\in\mathfrak{S}_4}\sum_i^4\sum_{\sigma\in\mathfrak{S}_4}\int sgn(\sigma')\phi_1(\sigma'(1))\bar{\phi}_1(\sigma'(2))\phi_2(\sigma'(3))\bar{\phi}_2(\sigma'(4)) \\
& \times \mathscr{H}_{core}(i) sgn(\sigma)\phi_1(\sigma(1))\bar{\phi}_1(\sigma(2))\phi_2(\sigma(3))\bar{\phi}_2(\sigma(4)) d\boldsymbol{r}
\end{aligned}
$$

$\sigma' \neq \sigma$の部分はϕの規格直行性より0となる。(演算子の左右で、配列が異なるものは0になる)

$$
\begin{aligned}
I =& \frac{1}{4!}\sum_i^4\sum_{\sigma\in\mathfrak{S}_4}\int sgn(\sigma)\phi_1(\sigma(1))\bar{\phi}_1(\sigma(2))\phi_2(\sigma(3))\bar{\phi}_2(\sigma(4)) \\
& \times \mathscr{H}_{core}(i) sgn(\sigma)\phi_1(\sigma(1))\bar{\phi}_1(\sigma(2))\phi_2(\sigma(3))\bar{\phi}_2(\sigma(4)) d\boldsymbol{r} \\
=& \frac{1}{4!}\sum_i^4\sum_{\sigma\in\mathfrak{S}_4}\int \phi_1(\sigma(1))\bar{\phi}_1(\sigma(2))\phi_2(\sigma(3))\bar{\phi}_2(\sigma(4)) \\
& \times \mathscr{H}_{core}(i)\phi_1(\sigma(1))\bar{\phi}_1(\sigma(2))\phi_2(\sigma(3))\bar{\phi}_2(\sigma(4)) d\boldsymbol{r}
\end{aligned}
$$

変数を入れ替えても積分結果は変わらないため

$$
\begin{aligned}
I &= \sum_{i}^{4} \int \phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\phi_2(3)\bar{\phi}_2(4)\mathscr{H}_{core}(i)\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\phi_2(3)\bar{\phi}_2(4)d\boldsymbol{r} \\
&= \underbrace{\int \phi_1(1)\mathscr{H}_{core}(1)\phi_1(1)d\boldsymbol{r}}_{I_1} + \underbrace{\int \bar{\phi}_1(2)\mathscr{H}_{core}(2)\bar{\phi}_1(2)d\boldsymbol{r}}_{I_1} \\
&\quad + \underbrace{\int \phi_2(3)\mathscr{H}_{core}(3)\phi_2(3)d\boldsymbol{r}}_{I_2} + \underbrace{\int \bar{\phi}_2(4)\mathscr{H}_{core}(4)\bar{\phi}_2(4)d\boldsymbol{r}}_{I_2} \\
&= \underbrace{\int \phi_1(1)\mathscr{H}_{core}(1)\phi_1(1)d\boldsymbol{r}}_{I_1} + \underbrace{\int \bar{\phi}_1(1)\mathscr{H}_{core}(1)\bar{\phi}_1(1)d\boldsymbol{r}}_{I_1} \\
&\quad + \underbrace{\int \phi_2(1)\mathscr{H}_{core}(1)\phi_2(1)d\boldsymbol{r}}_{I_2} + \underbrace{\int \bar{\phi}_2(1)\mathscr{H}_{core}(1)\bar{\phi}_2(1)d\boldsymbol{r}}_{I_2} \\
&= \sum_{i=1}^{2} 2I_i
\end{aligned} \tag{13}
$$

QUESTION:

これが一致するのはなんで？スピンは関係ないってこと？？

$$\int \phi_1(1)H_{core}(1)\phi_1(1)d\tau(1) = \int \bar{\phi}_1(1)H_{core}(1)\bar{\phi}_1(1)d\tau(1)$$

→ハミルトニアンがスピンに関係ないため一致する

NOTE: スピンの話

スレーター行列表示では、電子は必ず上向き(α),下向き(β)どちらかのスピンを持っている。という前提に立っている。スピン関数α, βは電子のスピン状態sを引数に取り、sは$\pm\frac{\hbar}{2}$の2値変数である。つまり以下のように書ける。

$$\alpha(s) = \frac{\hbar}{2}\delta_{s,\frac{\hbar}{2}} \tag{14}$$

$$\beta(s) = -\frac{\hbar}{2}\delta_{s,-\frac{\hbar}{2}} \tag{15}$$

3.2. Gの計算

次にGを求める。以下に新しいϕ_iの表記を定めておく

$$\Phi_1 = \phi_1 \tag{16}$$

$$\Phi_2 = \bar{\phi}_1 \tag{17}$$

$$\Phi_3 = \phi_2 \tag{18}$$

$$\Phi_4 = \bar{\phi}_2 \tag{19}$$

すると、以下のように書き表せる。

$$G = \frac{1}{4!}\int |\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\phi_2(3)\bar{\phi}_2(4)| \left\{ \sum_{i}^{4}\sum_{j>i}\frac{1}{r_{ij}} \right\} \left|\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\phi_2(3)\bar{\phi}_2(4)\right| d\boldsymbol{r}$$

$$
\begin{aligned}
G =& \frac{1}{4!}\sum_{\sigma'\in\mathfrak{S}_4}\sum_{\sigma\in\mathfrak{S}_4}\int sgn(\sigma')\Phi_{\sigma'(1)}(1)\Phi_{\sigma'(2)}(2)\Phi_{\sigma'(3)}(3)\Phi_{\sigma'(4)}(4) \\
& \times\left\{\sum_{i}^{4}\sum_{j>i}\frac{1}{r_{ij}}\right\} sgn(\sigma)\Phi_{\sigma(1)}(1)\Phi_{\sigma(2)}(2)\Phi_{\sigma(3)}(3)\Phi_{\sigma(4)}(4)d\boldsymbol{r} \\
=& \frac{1}{4!}\sum_{\sigma'\in\mathfrak{S}_4}\sum_{\sigma\in\mathfrak{S}_4} sgn(\sigma)sgn(\sigma')\int \Phi_{\sigma'(1)}(1)\Phi_{\sigma'(2)}(2)\Phi_{\sigma'(3)}(3)\Phi_{\sigma'(4)}(4) \\
& \times\left\{\frac{1}{r_{12}}+\frac{1}{r_{13}}+\frac{1}{r_{14}}+\frac{1}{r_{23}}+\frac{1}{r_{24}}+\frac{1}{r_{34}}\right\}\Phi_{\sigma(1)}(1)\Phi_{\sigma(2)}(2)\Phi_{\sigma(3)}(3)\Phi_{\sigma(4)}(4)d\boldsymbol{r}
\end{aligned}
$$

ここで例えば$\frac{1}{r_{12}}$が掛かる項を見れば

$$
\begin{aligned}
g_{12} &= \sum_{\sigma'\in\mathfrak{S}_4}\sum_{\sigma\in\mathfrak{S}_4} sgn(\sigma)sgn(\sigma')\int \Phi_{\sigma'(1)}(1)\Phi_{\sigma'(2)}(2)\Phi_{\sigma'(3)}(3)\Phi_{\sigma'(4)}(4)\left(\frac{1}{r_{12}}\right)\Phi_{\sigma(1)}(1)\Phi_{\sigma(2)}(2)\Phi_{\sigma(3)}(3)\Phi_{\sigma(4)}(4)d\boldsymbol{r} \\
&= \sum_{\sigma'\in\mathfrak{S}_4}\sum_{\sigma\in\mathfrak{S}_4} sgn(\sigma)sgn(\sigma')\int \Phi_{\sigma'(1)}(1)\Phi_{\sigma'(2)}(2)\Phi_{\sigma'(3)}(3)\Phi_{\sigma'(4)}(4)\Phi_{\sigma(3)}(3)\Phi_{\sigma(4)}(4)\left(\frac{1}{r_{12}}\right)\Phi_{\sigma(1)}(1)\Phi_{\sigma(2)}(2)d\boldsymbol{r} \\
&= \sum_{\sigma'\in\mathfrak{S}_4}\sum_{\sigma\in\mathfrak{S}_4} sgn(\sigma)sgn(\sigma')\int \Phi_{\sigma'(1)}(1)\Phi_{\sigma'(2)}(2)\left(\frac{1}{r_{12}}\right)\Phi_{\sigma(1)}(1)\Phi_{\sigma(2)}(2)d\tau(1,2)\cdot\int \Phi_{\sigma'(3)}(3)\Phi_{\sigma'(4)}(4)\Phi_{\sigma(3)}(3)\Phi_{\sigma(4)}(4)d\tau(3,4)
\end{aligned}
$$

これは$\sigma'(3)=\sigma(3)$かつ$\sigma'(4)=\sigma(4)$の時に0でない値を持つ。

$$
\begin{aligned}
g_{12} =& \sum_{\sigma\in\mathfrak{S}_4} sgn(\sigma)sgn(\sigma)\int \Phi_{\sigma(1)}(1)\Phi_{\sigma(2)}(2)\left(\frac{1}{r_{12}}\right)\Phi_{\sigma(1)}(1)\Phi_{\sigma(2)}(2)d\tau(1,2) \\
& + \sum_{\sigma\in\mathfrak{S}_4} sgn(\sigma)sgn(\sigma)\int \Phi_{\sigma(2)}(1)\Phi_{\sigma(1)}(2)\left(\frac{1}{r_{12}}\right)\Phi_{\sigma(2)}(1)\Phi_{\sigma(1)}(2)d\tau(1,2) \\
=& 2\sum_{\sigma\in\mathfrak{S}_4}\int \Phi_{\sigma(1)}(1)\Phi_{\sigma(2)}(2)\left(\frac{1}{r_{12}}\right)\Phi_{\sigma(1)}(1)\Phi_{\sigma(2)}(2)d\tau(1,2) \\
=& 2K_{12}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
G =& \frac{1}{4!}\sum_{\sigma\in\mathfrak{S}_4}\int \Phi_{\sigma(1)}(1)\Phi_{\sigma(2)}(2)\Phi_{\sigma(3)}(3)\Phi_{\sigma(4)}(4) \\
& \times\left\{\frac{1}{r_{12}}+\frac{1}{r_{13}}+\frac{1}{r_{14}}+\frac{1}{r_{23}}+\frac{1}{r_{24}}+\frac{1}{r_{34}}\right\}\Phi_{\sigma(1)}(1)\Phi_{\sigma(2)}(2)\Phi_{\sigma(3)}(3)\Phi_{\sigma(4)}(4)d\boldsymbol{r}
\end{aligned}
$$

$$
G = \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2}(2J_{ij}-K_{ij}) \tag{20}
$$

よって、エネルギーEは以下のように求められる

$$
E = \sum_{i=1}^{2}2I_i + \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2}(2J_{ij}-K_{ij}) \tag{21}
$$

4. $2n$個電子系のエネルギー

$n=2$の場合を敷衍すれば以下のように求められる

$$
E = \sum_{i=1}^{n}2I_i + \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}(2J_{ij}-K_{ij}) \tag{22}
$$

また、I_i, J_{ij}, K_{ij}は以下のように定義される

$$I_i = \int \phi_i(1) H_{core}(1) \phi_i(1) d\tau(1) \tag{23}$$
$$J_{ij} = \int \phi_i(1)\phi_i(1) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) \phi_j(2)\phi_j(2) d\tau(1,2) \tag{24}$$
$$K_{ij} = \int \phi_i(1)\phi_j(1) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) \phi_j(2)\phi_i(2) d\tau(1,2) \tag{25}$$

5. 閉殻電子構造を持つ$2n$個の電子系 LCAO-SCF 方程式

変分原理ではない、エネルギー最小値の求め方。
$MO\phi_i$をエネルギーの低い順序,$\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_n$に2個ずつの電子をスピンを反対向きにして詰めていった閉殻電子構造を持つ$2n$個の電子系を問題として扱う。

5.1. LCAO近似でMO$\{\phi_i\}$を表す

MO法では、$MO\ \phi_i$は分子を構成する原子の原子軌道χ_rの線型結合で表される。

$$\phi_i = \sum_r c_{ri}\chi_r$$

電子のエネルギーが最小になるような$LCAO$係数c_{ri}を決めることがしばしば求められる。対称性の良い分子では、c_{ri}は一義的に決まるが、一般の場合はそうともいかない

分子軌道ϕ_iは規格直行系になるようにc_{ri}およびχ_rを設定する必要がある。

$$S_{ij} = \int \phi_i(1)\phi_j(1) d\tau(1) = \delta_{ij} \tag{26}$$

5.2. *Lagrange*の未定乗数法でエネルギー極値を持つ条件を求める

条件付きの最小値を求めるために、ラグランジュの未定乗数法を使う。未定乗数を$-2\varepsilon_{ij}$とすれば

$$E' = \sum_{i=1}^{n} 2I_i + \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}(2J_{ij} - K_{ij}) - \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} 2\varepsilon_{ij}S_{ij}$$

このE'について、$\frac{\partial E'}{\partial \phi_i} = 0$となるように$\phi_i$を決定すればいい。ここで、クーロン演算子$J_j$と交換演算子$K_j$を以下のように定義する

$$J_j(1)\phi_i(1) = \int \phi_j(2)\phi_j(2) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) d\tau(2) \phi_i(1) \tag{27}$$
$$K_j(1)\phi_i(1) = \int \phi_j(2)\phi_i(2) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) d\tau(2) \phi_j(1) \tag{28}$$

> **NOTE: ラグランジュの未定乗数法**
>
> 条件付きの極値を求めるときに使うMethod
> $g(c_1, c_2, \cdots, c_n) = 0$を満たす下での$f(c_1, c_2, \cdots, c_n)$に極値を与える$(c_1, c_2, \cdots, c_n)$は
>
> $$L(c_1, c_2, \cdots, c_n, \lambda) = f(c_1, c_2, \cdots, c_n) - \lambda g(c_1, c_2, \cdots, c_n)$$
>
> とおいた時に
>
> $$\frac{\partial L}{\partial \lambda} = \frac{\partial L}{\partial c_i} = 0 (1 \leqq i \leqq n)$$

> を満たす。という手法。

これを用いると、

$$\begin{aligned}\delta I_i = I_i(\phi_i+\delta\phi_i) - I_i(\phi_i) &= \int (\phi_i+\delta\phi_i) H_{core} (\phi_i+\delta\phi_i) d\tau - \int \phi_i H_{core} \phi_i d\tau \\ &= \int \delta\phi_i H_{core} \phi_i d\tau + \int \delta\phi_i H_{core} \delta\phi_i d\tau + \int \phi_i H_{core} \delta\phi_i d\tau \\ &\approx 2 \int \delta\phi_i H_{core} \phi_i d\tau \end{aligned} \tag{29}$$

$\delta\phi_i$の2次以上の微少量は無視する。またH_{core}はエルミート性があるため$\int \delta\phi_i H_{core} \phi_i d\tau = \int \phi_i H_{core} \delta\phi_i d\tau$が成立する。
同様にS_{ij}は

$$\begin{aligned}\delta S_{ij} =& S_{ij}(\phi_i+\delta\phi_i, \phi_j+\delta\phi_j) - S_{ij}(\phi_i, \phi_j) \\ =& \int (\phi_i+\delta\phi_i)(\phi_j+\delta\phi_j) d\tau - \int \phi_i\phi_j d\tau \\ =& \int \delta\phi_i\phi_j d\tau + \int \phi_i\delta\phi_j d\tau + \int \delta\phi_i\delta\phi_j d\tau \\ \approx& \int \delta\phi_i\phi_j d\tau + \int \phi_i\delta\phi_j d\tau \end{aligned} \tag{30}$$

$$\begin{aligned}\delta J_{ij} =& J_{ij}(\phi_i+\delta\phi_i, \phi_j+\delta\phi_j) - J_{ij}(\phi_i, \phi_j) \\ =& \int (\phi_i(1)+\delta\phi_i(1))^2 \left(\frac{1}{r_{12}}\right) (\phi_j(2)+\delta\phi_j(2))^2 d\tau(1,2) - \int \phi_i(1)\phi_i(1) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) \phi_j(2)\phi_j(2) d\tau(1,2) \\ \approx& \int (\phi_i^2(1) + 2\phi_i(1)\delta\phi_i(1)) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) (\phi_j^2(2) + 2\phi_j(2)\delta\phi_j(2)) d\tau(1,2) - \int \phi_i^2(1) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) \phi_j^2(2) d\tau(1,2) \\ =& \int 2\phi_i(1)\delta\phi_i(1) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) (\phi_j^2(2) + 2\phi_j(2)\delta\phi_j(2)) d\tau(1,2) + 2\int \phi_i^2(1) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) \phi_j(2)\delta\phi_j(2) d\tau(1,2) \\ \approx& \int 2\phi_i(1)\delta\phi_i(1) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) \phi_j^2(2) d\tau(1,2) + 2\iint \phi_i^2(1) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) d\tau_1 \phi_j(2)\delta\phi_j(2) d\tau_2 \\ =& 2\int \underbrace{\int \phi_j^2(2) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) d\tau_2 \phi_i(1)}_{J_j(1)\phi_i(1)} \delta\phi_i(1) d\tau_1 + 2\int \underbrace{\int \phi_i^2(1) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) d\tau_1 \phi_j(2)}_{J_i(2)\phi_j(2)} \delta\phi_j(2) d\tau_2 \\ =& 2\int J_j(1)\phi_i(1)\delta\phi_i(1) d\tau_1 + 2\int J_i(2)\phi_j(2)\delta\phi_j(2) d\tau_2 \\ =& 2\int J_j\phi_i\delta\phi_i d\tau + 2\int J_i\phi_j\delta\phi_j d\tau \end{aligned} \tag{31}$$

≈のところは、2次以上の項の無視が入っている。

> **QUESTION:**
>
> クーロン演算子Jは後ろ全体にかかってるのに、$\delta\phi$を左側に出していいの？？
> 正確には$\frac{1}{r_{12}}$が後ろ全体にかかってるから、クーロン演算子の定義自体これが妥当ではないのでは？？

$$
\begin{aligned}
K_{ij} =& K_{ij}(\phi_i + \delta\phi_i, \phi_j + \delta\phi_j) - K_{ij}(\phi_i, \phi_j) \\
=& \int (\phi_i(1) + \delta\phi_i(1))(\phi_j(1) + \delta\phi_j(1)) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) (\phi_j(2) + \delta\phi_j(2))(\phi_i(2) + \delta\phi_i(2)) d\tau(1,2) \\
& - \int \phi_i(1)\phi_j(1) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) \phi_j(2)\phi_i(2) d\tau(1,2) \\
\approx& \int (\phi_i(1)\phi_j(1) + \phi_j(1)\delta\phi_i(1) + \phi_i(1)\delta\phi_j(1)) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) (\phi_i(2)\phi_j(2) + \phi_j(2)\delta\phi_i(2) + \phi_i(2)\delta\phi_j(2)) d\tau(1,2) \\
& - \int \phi_i(1)\phi_j(1) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) \phi_j(2)\phi_i(2) d\tau(1,2) \\
\approx& \int \phi_i(1)\phi_j(1) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) (\phi_j(2)\delta\phi_i(2) + \phi_i(2)\delta\phi_j(2)) d\tau(1,2) \\
& + \int (\phi_j(1)\delta\phi_i(1) + \phi_i(1)\delta\phi_j(1)) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) \phi_i(2)\phi_j(2) d\tau(1,2) \\
=& \iint \phi_i(1)\phi_j(1) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) d\tau_1 (\phi_j(2)\delta\phi_i(2) + \phi_i(2)\delta\phi_j(2)) d\tau_2 \\
& + \iint \phi_i(2)\phi_j(2) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) d\tau_2 (\phi_j(1)\delta\phi_i(1) + \phi_i(1)\delta\phi_j(1)) d\tau_1 \\
=& \int \left\{ \underbrace{\int \phi_i(1)\phi_j(1) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) d\tau_1 \phi_j(2)}_{K_j(2)\phi_i(2)} \delta\phi_i(2) + \underbrace{\int \phi_i(1)\phi_j(1) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) d\tau_1 \phi_i(2)}_{K_i(2)\phi_j(2)} \delta\phi_j(2) \right\} d\tau_2 \\
& + \int \left\{ \underbrace{\int \phi_i(2)\phi_j(2) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) d\tau_2 \phi_j(1)}_{K_j(1)\phi_i(1)} \delta\phi_i(1) + \underbrace{\int \phi_i(2)\phi_j(2) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) d\tau_2 \phi_i(1)}_{K_i(1)\phi_j(1)} \delta\phi_j(1) \right\} d\tau_1 \\
=& \int K_j(2)\phi_i(2)\delta\phi_i(2) + K_i(2)\phi_j(2)\delta\phi_j(2) d\tau_2 + \int K_j(1)\phi_i(1)\delta\phi_i(1) + K_i(1)\phi_j(1)\delta\phi_j(1) d\tau_1 \\
=& \int K_j\phi_i\delta\phi_i d\tau + \int K_i\phi_j\delta\phi_j d\tau + \int K_j\phi_i\delta\phi_i d\tau + \int K_i\phi_j\delta\phi_j d\tau \\
=& 2\int K_j\phi_i\delta\phi_i d\tau + 2\int K_i\phi_j\delta\phi_j d\tau
\end{aligned} \tag{32}
$$

よってこれらを合わせると

$$
\begin{aligned}
\delta E' =& \sum_{i=1}^{n} 4 \int \delta\phi_i H_{core}\phi_i d\tau \\
& + \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \left(2\left\{ 2\int J_i\phi_j\delta\phi_j d\tau + 2\int J_i\delta\phi_j\phi_j d\tau \right\} - \left\{ 2\int K_j\phi_i\delta\phi_i d\tau + 2\int K_i\phi_j\delta\phi_j d\tau \right\} \right) \\
& - \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} 2\varepsilon_{ij} \left\{ \int \delta\phi_i\phi_j d\tau + \int \phi_i\delta\phi_j d\tau \right\} \\
=& \sum_{i=1}^{n} 4\int \delta\phi_i H_{core}\phi_i d\tau + \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \left(2\left\{ 4\int J_j\phi_i\delta\phi_i d\tau \right\} - \left\{ 4\int K_j\phi_i\delta\phi_i d\tau \right\} \right) - \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} 4\varepsilon_{ij} \left\{ \int \delta\phi_i\phi_j d\tau \right\} \\
=& 4\sum_{i=1}^{n} \left\{ \int \delta\phi_i H_{core}\phi_i d\tau + \sum_{j=1}^{n} \left(2\int J_j\phi_i\delta\phi_i d\tau - \int K_j\phi_i\delta\phi_i d\tau \right) - \sum_{j=1}^{n} \varepsilon_{ij} \int \delta\phi_i\phi_j d\tau \right\} \\
=& 4\sum_{i=1}^{n} \int \left\{ \delta\phi_i H_{core}\phi_i + \sum_{j=1}^{n} (2J_j\phi_i\delta\phi_i - K_j\phi_i\delta\phi_i) - \sum_{j=1}^{n} \varepsilon_{ij}\delta\phi_i\phi_j \right\} d\tau \\
=& 4\sum_{i=1}^{n} \int \delta\phi_i \left\{ \left[H_{core} + \sum_{j=1}^{n} (2J_j - K_j) \right] \phi_i - \sum_{j=1}^{n} \varepsilon_{ij}\phi_j \right\} d\tau
\end{aligned} \tag{33}
$$

TIP:

$f(x,y)=f(y,x)$の時

$$\sum_i\sum_j f(i,j)+f(j,i)=2\sum_i\sum_j f(i,j)$$

$\delta E'=0$となる$\{\phi_i\}$は以下の関係を満たす

$$\left[H_{core}+\sum_{j=1}^{n}(2J_j-K_j)\right]\phi_i-\sum_{j=1}^{n}\varepsilon_{ij}\phi_j=0 \tag{34}$$

$\boldsymbol{\varepsilon}=(\varepsilon_{ij}),\boldsymbol{\phi}=(\phi_i)$を用いて行列表示にすると

$$\left[H_{core}+\sum_{j=1}^{n}(2J_j-K_j)\right]\boldsymbol{\phi}=\boldsymbol{\varepsilon\phi} \tag{35}$$

5.3. 極値条件の書き換え *Hartree-Fock*の式の導出

$\varepsilon_{ij}=\delta_{ij}\varepsilon_i$と置き換えても良い

QUESTION:

1. ε_{ij}がエルミット行列$\boldsymbol{\varepsilon}$となる
2. $\boldsymbol{\varepsilon}$がユニタリ変換で対角化される
3. 式(34)をユニタリ変換しても形が変わらない

1.の証明
$I_i,J_{ij},K_{ij}\phi_i\in\mathbb{R}$より

$$\left[H_{core}+\sum_{j=1}^{n}(2J_j-K_j)\right]\phi_i-\sum_{j=1}^{n}\varepsilon_{ij}\phi_j=0 \tag{36}$$
$$\left[H_{core}+\sum_{j=1}^{n}(2J_j-K_j)\right]\phi_i-\sum_{j=1}^{n}\varepsilon^*_{ij}\phi_j=0 \tag{37}$$

辺々を引くと

$$0=\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}(\varepsilon_{ij}-\varepsilon^*_{ji})S_{ij}\ \therefore \varepsilon_{ij}=\varepsilon^*_{ji}$$

NOTE: ユニタリ変換

クーロン演算子と、交換演算子がユニタリ変換に対して普遍なことの証明

ε_iは$MO\phi_i$のMOエネルギーと呼ばれる。

NOTE: Koopmansの定理

$MO\phi_i$を占める電子のイオン化エネルギーはMOエネルギーε_iの符号を変えた値に等しい

$$\left[H_{core}+\sum_{j=1}^{n}(2J_j-K_j)\right]\phi_i=\varepsilon_i\phi_i \tag{38}$$

クーロン演算子と交換演算子を使ってJ_{ij},K_{ij}は以下のように書ける

$$
\begin{aligned}
J_{ij} &= \int \phi_i(1)\phi_i(1)\left(\frac{1}{r_{12}}\right)\phi_j(2)\phi_j(2)d\tau(1,2) \\
&= \int J_i(2)\phi_j(2)\phi_j(2)d\tau(2) = \int J_i\phi_j\phi_j d\tau = \int J_j\phi_i\phi_i d\tau
\end{aligned} \tag{39}
$$

$$
\begin{aligned}
K_{ij} &= \int \phi_i(1)\phi_j(1)\left(\frac{1}{r_{12}}\right)\phi_j(2)\phi_i(2)d\tau(1,2) \\
&= \int K_i(2)\phi_j(2)\phi_j(2)d\tau(2) = \int K_i\phi_j\phi_j d\tau = \int K_j\phi_i\phi_i d\tau
\end{aligned} \tag{40}
$$

これらを用いると

$$
\int \phi_i^*\varepsilon_i\phi_i d\tau = \int \phi_i^*\left\{H_{core} + \sum_j 2(J_j - K_j)\right\}\phi_i d\tau
$$

$$
E = \sum_{i=1}^{n}(I_i + \varepsilon_i) \tag{41}
$$

> ⓘ **QUESTION:**
>
> 全体のエネルギーEは個々のAOのエネルギーにI_iを足したものの和で表されるってこと？？
> 単純な$\sum_i \varepsilon_i$ではないのね

この式は、$2n$電子系のエネルギーEがこのように表される時、$\delta E = 0$となり、これを満たす$\{\phi_i\}$で展開した波動関数が求めるべき真の波動関数であるということを意味している

n個の$MO\{\phi_i\}$それぞれをm個の基底となる$AO\{\chi_i\}$の線型結合で表す時、$\phi_i = \sum_{r=1}^{m} C_{ri}\chi_r$と表され

$$
\boldsymbol{\phi} = (\phi_1, \phi_2 \cdots \phi_n) \tag{42}
$$

$$
\boldsymbol{\chi} = (\chi_1, \chi_2 \cdots \chi_m) \tag{43}
$$

$$
\mathbb{C} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{m1} & c_{m2} & \cdots & c_{mn} \end{pmatrix} \tag{44}
$$

$$
\boldsymbol{\phi} = \boldsymbol{\chi}\mathbb{C} \tag{45}
$$

また、以下のようにH_{rs}とそれを成分に持つ行列$\mathbb{H} = (H_{rs})$を定義しておく

$$
H_{rs} = \int \chi_r H_{core}\chi_s d\tau \tag{46}
$$

すると、I_iは以下のように書ける

$$
I_i = \int \phi_i H_{core}\phi_i d\tau = \int (\sum_r c_{ri}\chi_r)H_{core}(\sum_s c_{si}\chi_s)d\tau \tag{47}
$$

$$
= \sum_r\sum_s c_{ri}c_{si}H_{rs} \tag{48}
$$

$$
= \boldsymbol{c}_i^{\dagger}\mathbb{H}\boldsymbol{c}_i \tag{49}
$$

これを導入すると$\delta E'$は

6. 1電子ハミルトニアン

ハミルトニアンが1電子のハミルトニアンの和で表されると考えてみる。つまり前項までで

$$\mathscr{H}(1,2,\cdots,2n)=\sum_{i}^{2n}\mathscr{H}_{core}(i)+\sum_{i}^{2n}\sum_{j>i}\frac{1}{r_{ij}}$$
$$\mathscr{H}_{core}(i)=-\frac{1}{2}\nabla_i^2-\sum_a(\frac{Z_a}{r_{ia}})$$

このように定義されていたハミルトニアンが以下のように近似されるものとする

$$\mathscr{H}(1,2,\cdots,2n)=\sum_{i=1}^{2n}H_{eff}(i) \tag{50}$$

このようにして与えられたハミルトニアンに対して、同様の手順を踏んでみる

6.1. スレーター行列で全体の波動関数ΨをMO$\{\phi_i\}$で近似する

$$\Psi=\frac{1}{\sqrt{2n!}}|\phi_1\bar{\phi}_1\cdots\phi_n\bar{\phi}_n|$$

6.2. エネルギーを計算する

$$\begin{aligned}
E=&\int\Psi\mathscr{H}\Psi d\tau\\
=&\frac{1}{2n!}\int|\phi_1\bar{\phi}_1\cdots\phi_n\bar{\phi}_n|\sum_{i=1}^{2n}H_{eff}(i)|\phi_1\bar{\phi}_1\cdots\phi_n\bar{\phi}_n|d\tau\\
=&\frac{1}{2n!}\sum_{i=1}^{2n}\sum_{\sigma\in\mathfrak{S}_{2n}}\sum_{\sigma'\in\mathfrak{S}_{2n}}\int\phi_1\bar{\phi}_1\cdots\phi_n\bar{\phi}_nH_{eff}(i)\phi_1\bar{\phi}_1\cdots\phi_n\bar{\phi}_nd\tau\\
=&\frac{1}{2n!}\sum_{i=1}^{2n}\sum_{\sigma\in\mathfrak{S}_{2n}}\int\phi_1\bar{\phi}_1\cdots\phi_n\bar{\phi}_nH_{eff}(i)\phi_1\bar{\phi}_1\cdots\phi_n\bar{\phi}_nd\tau\\
=&\frac{1}{2n!}\sum_{i=1}^{n}\sum_{\sigma\in\mathfrak{S}_{2n}}\int\phi_iH_{eff}(i)\phi_id\tau+\int\bar{\phi}_iH_{eff}(i)\bar{\phi}_id\tau\\
=&2\sum_{i=1}^{n}\int\phi_iH_{eff}(i)\phi_id\tau
\end{aligned}$$

6.3. *Lagrange*の未定乗数法でエネルギー極値を持つ条件を求める

拘束条件は$S_{ij}=\int\phi_i\phi_jd\tau=\delta_{ij}$
未定乗数を$-2\varepsilon_{ij}$として

$$E'=2\sum_{i=1}^{n}\int\phi_iH_{eff}(i)\phi_id\tau-2\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\varepsilon_{ij}\int\phi_i\phi_jd\tau$$

微分して

$$\delta E'=4\sum_{i=1}^{n}\int\delta\phi_iH_{eff}(i)\phi_id\tau-2\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\varepsilon_{ij}\left\{\int\delta\phi_i\phi_jd\tau+\int\phi_i\delta\phi_jd\tau\right\}$$

$$\delta E'=4\sum_{i=1}^{n}\int\delta\phi_iH_{eff}(i)\phi_id\tau-4\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\varepsilon_{ij}\int\delta\phi_i\phi_jd\tau$$

よって極値を持つ条件は

$$\sum_{i=1}^{n} \delta\phi_i \int \left\{ H_{eff}(i)\phi_i - \sum_{j=1}^{n} \varepsilon_{ij}\phi_j \right\} d\tau = 0$$

これを適切に対角化することで$\varepsilon_{ij} = \delta_{ij}\varepsilon_i$とできるため

$$H_{eff}(i)\phi_i - \varepsilon_i\phi_i = 0$$

これをエネルギーの式に代入すると

$$E = 2\sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i$$

> **QUESTION:**
>
> ここから先の議論いらなくない？？
>
> $$E = 2\sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i$$
>
> という結論は得られてる。$\{\phi_i\}$がまだ決定されてない？？

6.4. LCAO近似でMO$\{\phi_i\}$をAO$\{\chi_i\}$で表す

$$\phi_i = \sum_{r=1}^{m} c_{ri}\chi_r$$

と近似すれば

$$(H_{eff}(i) - \varepsilon_i)\sum_{r=1}^{m} c_{ri}\chi_r = 0$$

エネルギーは

$$\begin{aligned} E &= 2\sum_{i=1}^{n} \int \phi_i H_{eff} \phi_i d\tau && (51) \\ &= 2\sum_{i=1}^{n} \int \sum_{r=1}^{m} c_{ri}\chi_r H_{eff} \sum_{s=1}^{m} c_{si}\chi_s d\tau && (52) \\ &= 2\sum_{i=1}^{n}\sum_{r=1}^{m}\sum_{s=1}^{m} c_{ri}c_{si} \int \chi_r H_{eff} \chi_s d\tau && (53) \\ &= 2\sum_{i=1}^{n}\sum_{r=1}^{m}\sum_{s=1}^{m} c_{ri}c_{si} H_{rs} && (54) \end{aligned}$$

7. 番外編

> **NOTE: エルミート行列**
>
> エルミート行列とは以下のような性質を満たす正方行列$\mathbb{A} = (a_{ij})$のこと
>
> $$\begin{aligned} \mathbb{A}^* &= \mathbb{A} && (55) \\ a_{ji} &= \overline{a_{ij}} && (56) \end{aligned}$$

ただし*は共役転置を表す。
対称行列の複素共役版と考えれば良い。また対角成分は必ず実数となる。
エルミート行列は適切なユニタリ行列を持って対角化が可能である。つまり

$$\mathbb{U}^{-1}\mathbb{A}\mathbb{U} = \mathbb{U}^{*}\mathbb{A}\mathbb{U} = (c_i\delta_{ij})$$

という形にできる。

NOTE: ユニタリ行列

ユニタリ行列とは以下のような性質を満たす正方行列$\mathbb{U} = (a_{ij})$のこと

$$\mathbb{U}^{*}\mathbb{U} = \mathbb{U}\mathbb{U}^{*} = \mathbb{I} \tag{57}$$

ただし*は共役転置を表す。