量子力学における近似解法

実際の問題:　多電子原子，複雑なポテンシャル

⇨ ポテンシャルのモデル化

コンピュータの進展

変分法，Self-consistent method, 摂動法

変分法

“変分原理＝近似度の判断基準”

周知の関数列 $\{\varphi_i\}$ （$\neq$ 厳密な解） $\xrightarrow{\text{パラメータを調整}}$ 近似解

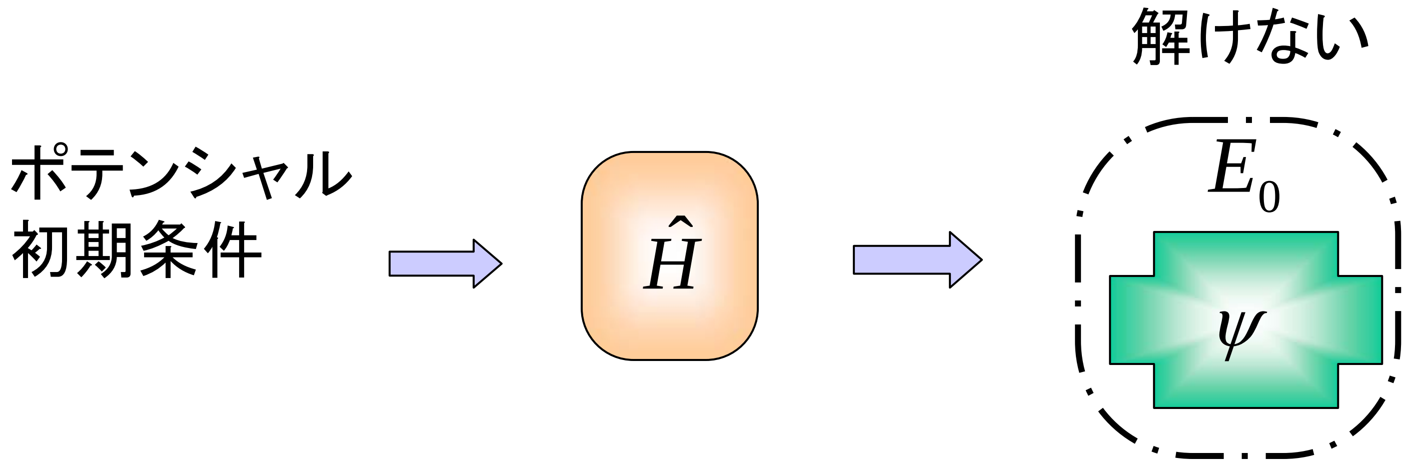
$$\hat{H}\psi = E\psi$$

E_0： 最小固有値

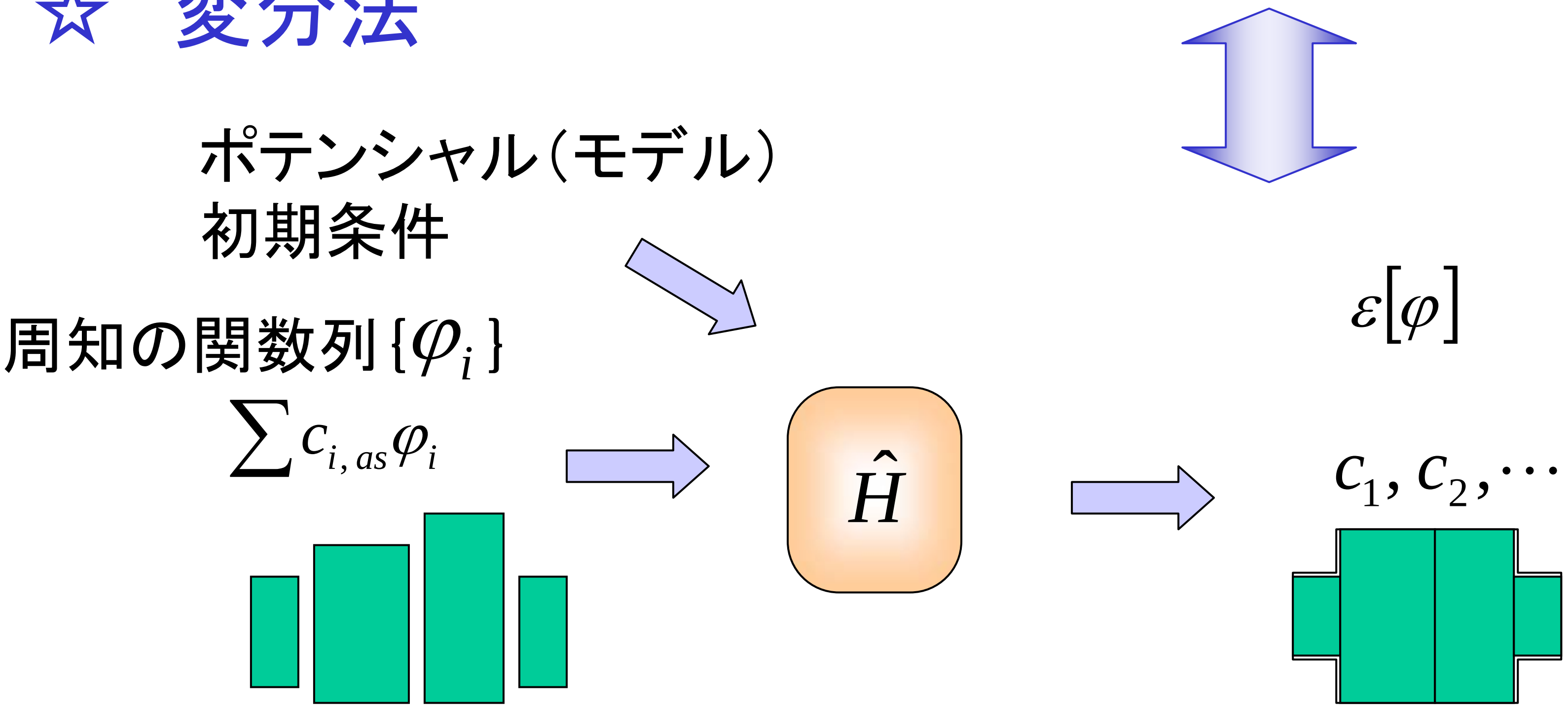
φ： 任意に取った関数

エネルギー期待値: $$\varepsilon[\varphi] = \frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi dq}{\int \varphi^* \varphi dq}$$

$$\boxed{\varepsilon[\varphi] \geq E_0}$$


解けない
ポテンシャル
初期条件
$\hat{H}$
E_0
ψ

☆ 変分法


ポテンシャル（モデル）
初期条件
周知の関数列 $\{\varphi_i\}$
$\sum c_{i,as}\varphi_i$
$\hat{H}$
$\varepsilon[\varphi]$
$c_1, c_2, \cdots$

$$\varphi = \sum_i \varphi_i c_i$$

$$\varepsilon[\varphi] = \frac{\int \sum_i c_i^* \varphi_i^* \hat{H} \sum_j \varphi_j c_j dq}{\int \sum_i c_i^* \varphi_i^* \sum_j \varphi_j c_j dq} = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* H_{ij} c_j}{\sum_i \sum_j c_i^* S_{ij} c_j}$$

$$H_{ij} = \int \varphi_i^* \hat{H} \varphi_j dq, \quad S_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j dq$$

$$\frac{\partial \varepsilon[\varphi]}{\partial \{c_i\}} = 0 \quad \equiv \quad \frac{\partial \varepsilon[\varphi]}{\partial c_1} = 0, \frac{\partial \varepsilon[\varphi]}{\partial c_2} = 0, \frac{\partial \varepsilon[\varphi]}{\partial c_3} = 0, \cdots$$

$$\sum_j \left(H_{ij} - \varepsilon S_{ij}\right) c_j = 0$$

永年方程式

$$\left| H_{ij} - \varepsilon S_{ij} \right| = 0$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon S_{11} & H_{12} - \varepsilon S_{12} & \cdots & H_{1m} - \varepsilon S_{1m} \\ H_{21} - \varepsilon S_{21} & H_{22} - \varepsilon S_{22} & \cdots & H_{2m} - \varepsilon S_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - \varepsilon S_{n1} & H_{n2} - \varepsilon S_{n2} & \cdots & H_{nm} - \varepsilon S_{nm} \end{vmatrix} = 0$$

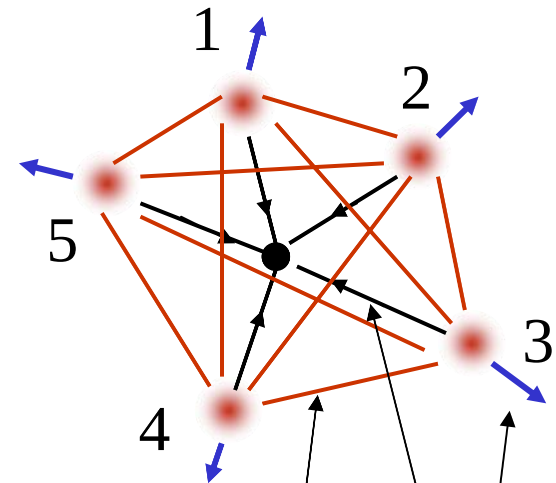
SCF (Self-Consistent Field）法

［ハートリー・フォック法］

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{j=1}^{n}\nabla_j - \sum_{j=1}^{n}\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_j} + \sum_{i>j}^{n}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}$$

$$= \sum_{i=1}^{n}\hat{H}_i + \sum_{i>j}^{n}\hat{G}_{ij}$$



2電子相互作用

1電子相互作用

1電子演算子： $\hat{H}_i = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla_j - \dfrac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_j}$

2電子演算子： $\hat{G}_{ij} = \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}$

状態関数が積： $\psi = |1\rangle|2\rangle|3\rangle\cdots|n\rangle$ と仮定しても

$$\sum_{i=1}^{n}\hat{H}_i|1\rangle|2\rangle|3\rangle\cdots|n\rangle + \sum_{j=1}^{n}\int_{-\infty}^{\infty}\langle i|\hat{G}_{ij}|j\rangle dr_j|1\rangle|2\rangle|3\rangle\cdots|n\rangle = E|1\rangle|2\rangle|3\rangle\cdots|n\rangle$$

の多元多関数方程式 $\longrightarrow$ 解析不可能

☆ 変分法

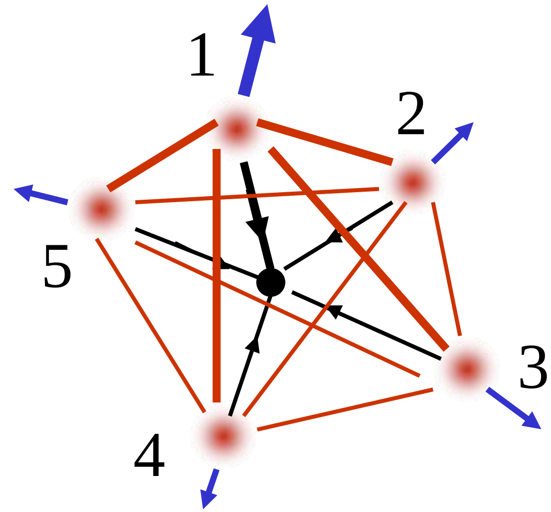
$$\underbrace{\left(\hat{H}_i + \sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{n}\int_{-\infty}^{\infty}\left\langle j, r_j\left|\hat{G}_{ij}\right|j, r_j\right\rangle dr_j\right)}_{\text{数値として近似}}\left|i, r_i\right\rangle = \varepsilon_i\left|i, r_i\right\rangle$$

数値として近似　　　１電子のみの状態関数の方程式

ハートリー演算子： $\hat{H}_H = \hat{H}_i + \sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{n}\int_{-\infty}^{\infty}\left\langle j, r_j\left|\hat{G}_{ij}\right|j, r_j\right\rangle dr_j$

[変分法の過程]

（電子1の状態関数の方程式の算出）



（1）独立電子近似などで $\left|j, r_j\right\rangle$ を仮定

（2～5の位置（状態関数）を仮定）

（2） $\hat{G}_{ij} = e^2 / \left(4\pi\,\varepsilon_0 r_{ij}\right)$ を算出

（ $\hat{G}_{12} = e^2 / \left(4\pi\,\varepsilon_0 r_{12}\right), \cdots, \hat{G}_{15} = e^2 / \left(4\pi\,\varepsilon_0 r_{15}\right)$ を算出，太赤線）

（3）ハートリー演算子を用いて $\left|i, r_i\right\rangle$ の算出

（ $\left|1, r_1\right\rangle$ の算出，太青線，太黒線，太赤線による方程式）

（4） $\left|i, r_i\right\rangle$ を用いて $\hat{G}_{ij} = e^2 / \left(4\pi\,\varepsilon_0 r_{ij}\right)$ を算出し，ハートリー演算子を $\hat{H}_H^{(1)}$ に修正

（5） $\hat{H}_H$ が収束するまで繰返し計算

ハートリー方程式のポテンシャル

$$U_i(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\,\varepsilon_0 r_i} + \sum_{j=1}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\psi_i^{*}(r_i)\psi_j(r_j)}{r_{ij}}dr_j = -\frac{Z_{eff}(r)e^2}{4\pi\,\varepsilon_0 r_i}$$

$Z_{eff}(r)$:　核ポテンシャルの他電子によるシールド

系の全エネルギー

$$E = \sum_{i=1}^{n}\varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\int\int_{-\infty}^{\infty}\hat{G}_{ij}\langle i, r_i | i, r_i\rangle\langle j, r_j | j, r_j\rangle dr_i dr_j$$

系の状態関数　$\longleftarrow$　スレイター行列式

ハートリー・フォック方程式

$$\left(\hat{H}_i + \sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{n}\int_{-\infty}^{\infty}\langle j, r_j | \hat{G}_{ij} | j, r_j\rangle dr_j\right)|i, r_i\rangle - \sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{n}\int_{-\infty}^{\infty}\langle j, r_j | \hat{G}_{ij} | j, r_j\rangle dr_j | j, r_i\rangle = \varepsilon_i |i, r_i\rangle$$

摂動理論

$$\hat{H}\left|\psi_i\right\rangle = E_i\left|\psi_i\right\rangle$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

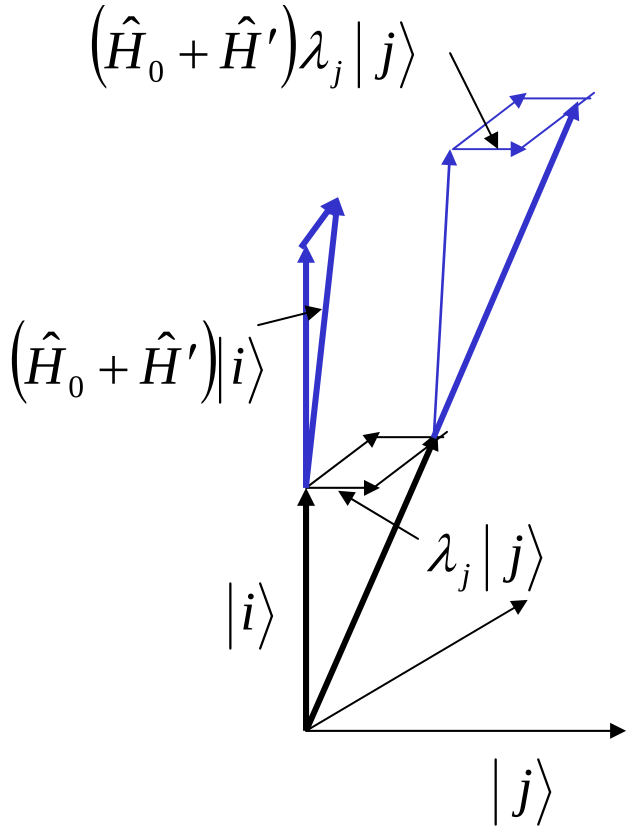
［縮退のない場合］

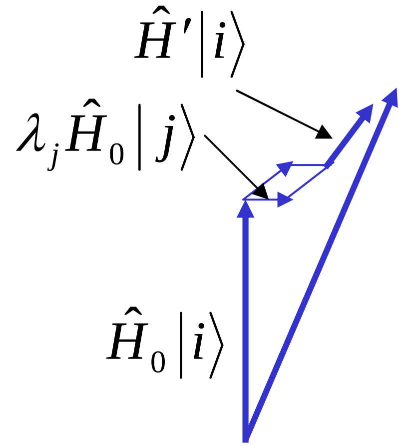
無摂動のハミルトニアン

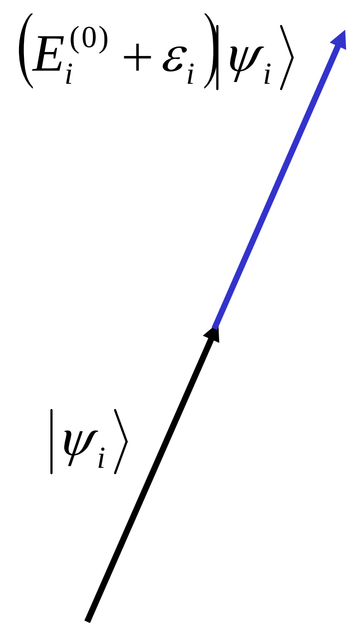
$$\hat{H}_0; \qquad \hat{H}_0\left|i\right\rangle = E_i^{(0)}\left|i\right\rangle$$

$$\left|\psi_i\right\rangle = \left|i\right\rangle + \sum_{j\neq i}\lambda_j\left|j\right\rangle, \quad E_i = E_i^{(0)} + \varepsilon_i$$

$$\left(\hat{H}_0 + \hat{H}'\right)\left(\left|i\right\rangle + \sum_{j\neq i}\lambda_j\left|j\right\rangle\right) = \left(E_i^{(0)} + \varepsilon_i\right)\left(\left|i\right\rangle + \sum_{j\neq i}\lambda_j\left|j\right\rangle\right)$$







$$\left(\varepsilon_i - \hat{H}'\right)\left|i\right\rangle + \sum_{j\neq i}\lambda_j\left(\varepsilon_i + E_i^{(0)} - E_j^{(0)} - \hat{H}'\right)\left|j\right\rangle = 0$$

$\left\langle i\right|\times$

$$\varepsilon_i = \left\langle i\middle|\hat{H}'\middle|i\right\rangle + \sum_{j\neq i}\lambda_j\left\langle i\middle|\hat{H}'\middle|j\right\rangle$$

$$= H'_{ii} + \sum_{j\neq i}\lambda_j H'_{ij}$$

$\left\langle j\right|\times$

$$-\left\langle j\middle|\hat{H}'\middle|i\right\rangle + \lambda_j\left(\varepsilon_i + E_i^{(0)} - E_j^{(0)}\right) - \sum_{j\neq i}\lambda_j\left\langle j\middle|\hat{H}'\middle|j\right\rangle = 0$$

$$\lambda_j = \frac{1}{\Delta E_{ij}^{(0)}}\frac{1}{\left(1+\varepsilon_i/\Delta E_{ij}^{(0)}\right)}\left(H'_{ji} + \sum_{j\neq i}\lambda_j H'_{jj}\right)$$

$$= \frac{1}{\Delta E_{ij}^{(0)}}\left(H'_{ji} + \sum_{j\neq i}\lambda_j H'_{jj}\right)\left(1 - \frac{\varepsilon_i}{\Delta E_{ij}^{(0)}} + O\left(\varepsilon_i^2\right)\right)$$

$$\Delta E_{ij}^{(0)} = E_i^{(0)} - E_j^{(0)}$$

第1近似

$$\varepsilon_i = H'_{ii}, \quad \lambda_i = H'_{ji}\Big/\Delta E_{ij}^{(0)}$$

第2近似

$$\varepsilon_i = H'_{ii} + \sum_{j\neq i} \frac{H'_{ji} H'_{ij}}{\Delta E_{ij}^{(0)}}$$

$$\lambda_j = \frac{H'_{ji}}{\Delta E_{ij}^{(0)}} + \sum_{j\neq i} \left\{ \sum_{k\neq i} \frac{H'_{jk} H'_{ki}}{\Delta E_{ij}^{(0)} \Delta E_{ik}^{(0)}} - \frac{H'_{ii} H'_{ij}}{\left(\Delta E_{ij}^{(0)}\right)^2} \right\}$$

エネルギー，状態ベクトル

$$E_i = E_i^{(0)} + H'_{ii} + \sum_{j\neq i} \frac{H'_{ji} H'_{ij}}{\Delta E_{ij}^{(0)}}$$

$$\left|\psi_i\right\rangle = \left|i\right\rangle + \sum_{j\neq i} \left|j\right\rangle \left[\frac{H'_{ji}}{\Delta E_{ij}^{(0)}} + \sum_{j\neq i} \left\{ \sum_{k\neq i} \frac{H'_{jk} H'_{ki}}{\Delta E_{ij}^{(0)} \Delta E_{ik}^{(0)}} - \frac{H'_{ii} H'_{ij}}{\left(\Delta E_{ij}^{(0)}\right)^2} \right\} \right]$$

基底状態のエネルギー

$$E_i = E_0^{(0)} + H'_{00} + \sum_{j\neq 0} \frac{\left|H'_{j0}\right|^2}{\Delta E_{0j}^{(0)}}$$

［縮退のある場合］

水素原子： 励起状態は縮退

電子，核スピン相互作用により縮退が解ける

$$E_i^{(0)} - E_j^{(0)} = 0 \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_i \lambda_j = H'_{ji} + \sum_{j \neq i} \lambda_j H'_{jj}$$

$$\varepsilon_j = \sum_j^a \frac{H'_{ij} H'_{ji}}{H'_{ii}}, \qquad \lambda_j = \frac{\sum_j^a H'_{ij} H'_{jj}}{\sum_j^a H'_{ij} H'_{ji}}$$