第 5 章

Hartree–Fock の変分構造

★★★ 最重要　平均場近似の「1 つ目の顔」。曲がった集合への制限という A 型の典型を、原理から読み解く

物理で「平均場近似」と呼ばれるものには、数学的に見ると 2 つの顔がある。1 つ目は、多体波動関数を Slater 行列式という特別な形に制限して変分をとる操作である。この見方では Hartree–Fock 法は A 型（解を探す集合を狭める近似）の一員であり、数学が保証するのはエネルギーの上界である。2 つ目は、粒子数 $N \to \infty$ で相互作用を $1/N$ に弱めた極限、あるいは原子番号 $Z \to \infty$ の極限で、多体問題の解が 1 体方程式の解に近づくという極限定理である。こちらは B 型であり、第 6 章で扱う。

この章は 1 つ目の顔だけを扱う。ただし第 4 章の Rayleigh–Ritz 法とは決定的に違う点がある。第 4 章では解を探す集合が**線型部分空間**だったので、Céa の補題（Galerkin 解の誤差は最良近似誤差の定数倍で抑えられる）や、固有値の interlacing（部分空間を広げると近似固有値が単調に下がる）が使えた。Slater 行列式の集合は線型空間ではなく、曲がった集合（多様体）である。そのため線型理論の道具は使えず、何が残り何が失われるかを 1 つずつ確かめる必要がある。結論を先に書くと、上界性は残り、Euler–Lagrange 方程式として非線型固有値問題（Hartree–Fock 方程式）が現れ、さらに交換項の符号のおかげで「曲がった集合」の問題を「凸集合」上の問題へ緩和しても答えが変わらない（Lieb の変分原理）。一方で、誤差（相関エネルギー）を小さくする仕組みはこの枠組みの中には含まれていない。

単位は原子単位（$\hbar = m_e = e = 4\pi\varepsilon_0 = 1$、エネルギーの単位は hartree $= 27.2114\,\mathrm{eV}$）を用いる。

5.1 多電子問題の設定と変分原理

★★ 重要　以後の議論の土台。変分原理が任意の部分集合で成り立つことを確認する

5.1.1 ハミルトニアンと反対称な波動関数

電子の位置 $\boldsymbol{r} \in \mathbb{R}^3$ とスピン $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$ を組にして $x = (\boldsymbol{r}, \sigma)$ と書き、x についての積分 $\int \mathrm{d}x$ は「$\boldsymbol{r}$ についての積分とスピンについての和」$\sum_{\sigma} \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}$ を意味するものとする。$|x - y|$ と書いたら空間部分の距離 $|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|$ を表す。

核電荷 $Z_1, \dots, Z_K$ の原子核を位置 $\boldsymbol{R}_1, \dots, \boldsymbol{R}_K$ に固定し（Born–Oppenheimer 近似。第 7 章）、N 個の電子を考える。ハミルトニアンは

$$H_N = \sum_{i=1}^{N} h_i + \sum_{1 \le i < j \le N} \frac{1}{|x_i - x_j|}, \qquad h = -\frac{1}{2}\Delta + V(\boldsymbol{r}), \quad V(\boldsymbol{r}) = -\sum_{k=1}^{K} \frac{Z_k}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_k|} \tag{5.1}$$

である（h_i は i 番目の電子に作用する 1 体演算子、核間反発は定数なので省いた）。総核電荷を $Z = \sum_k Z_k$ と書く。

電子はフェルミ粒子なので、波動関数 $\Psi(x_1, \dots, x_N)$ は任意の 2 変数の入れ替えで符号を変える（反対称）。2 乗可積分な反対称関数の全体を $\mathcal{H}_N$ と書く。$\mathcal{H}_N$ は内積 $\langle \Psi, \Phi \rangle = \int \overline{\Psi}\, \Phi \, \mathrm{d}x_1 \cdots \mathrm{d}x_N$ をもつ線型空間で、完備（Cauchy 列が必ず収束する）である。こういう空間を**ヒルベルト空間**と呼ぶ（第 3 章）。基底状態エネルギーは

$$E_N = \inf\bigl\{ \langle \Psi, H_N \Psi \rangle \ : \ \Psi \in \mathcal{H}_N,\ \|\Psi\| = 1,\ \text{運動エネルギー有限} \bigr\} \tag{5.2}$$

で定義される。inf（下限）と書くのは、最小値を実現する Ψ が存在するかどうかがこの時点では分からないからである。

5.1.2 変分原理は任意の部分集合で成り立つ

(5.2) は下限なので、$\mathcal{H}_N$ の正規化された元からなる**どんな部分集合** $\mathcal{M}$ をとっても

$$E_N \le \inf_{\Psi \in \mathcal{M}} \langle \Psi, H_N \Psi \rangle \tag{5.3}$$

が成り立つ。証明は「小さい集合の下限は大きい集合の下限以上」という一行で終わる。$\mathcal{M}$ が線型部分空間である必要はまったくない。これが Hartree–Fock 法に残る唯一の無条件の保証であり、この章の後半で何度も戻ってくる。

上界は「近い」ことを意味しない

上界 $E_N \le E_{\mathcal{M}}$ は誤差の**符号**を教えるが、**大きさ**については何も言わない。第 4 章の線型理論では、部分空間を広げる列 $V_1 \subset V_2 \subset \cdots$ が全体で稠密なら誤差が 0 に収束することまで言えた。Slater 行列式の集合には「広げていく列」が組み込まれていないので、この種の収束の主張はそもそも立てられない。

例題 5.1　ガウス関数 1 個で水素原子を測る　★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

$N = 1$、$Z = 1$（水素原子）で、試行関数をガウス関数 $g_\alpha(\boldsymbol{r}) = (2\alpha/\pi)^{3/4} \mathrm{e}^{-\alpha r^2}$（$\alpha > 0$）の集合 $\mathcal{M} = \{ g_\alpha : \alpha > 0 \}$ に制限する（スピンは固定する）。$\langle g_\alpha, (-\tfrac{1}{2}\Delta) g_\alpha \rangle = \tfrac{3}{2}\alpha$、$\langle g_\alpha, (-1/r)\, g_\alpha \rangle = -2\sqrt{2\alpha/\pi}$ を使ってよい。厳密な基底エネルギーは $E_1 = -\tfrac{1}{2}$ である。

1. $\mathcal{M}$ に定数倍を許した集合 $\{ c\, g_\alpha \}$ も線型空間でないことを、$g_1 + g_2$ を例に確かめよ。
2. $\mathcal{M}$ 上の下限 $E_{\mathcal{M}}$ を求め、$E_1 \le E_{\mathcal{M}}$ を確かめよ。
3. 1 点だけの部分集合 $\{ g_1 \}$ での値と比べ、集合の包含とエネルギーの大小の関係を述べよ。また (2) の上界だけから誤差の大きさが分かるかを述べよ。

解答. **(1)** $f = c\, g_\alpha$ なら $\ln |f|$ は r^2 の 1 次式で、$-\mathrm{d} \ln |f| / \mathrm{d}(r^2) = \alpha$ は r によらない定数である。一方 $f = g_1 + g_2$ では、g_α の係数を $c_\alpha = (2\alpha/\pi)^{3/4}$ として

$$-\frac{\mathrm{d} \ln f}{\mathrm{d}(r^2)} = \frac{1 \cdot c_1 \mathrm{e}^{-r^2} + 2 \cdot c_2 \mathrm{e}^{-2r^2}}{c_1 \mathrm{e}^{-r^2} + c_2 \mathrm{e}^{-2r^2}}$$

となる。これは指数 1 と 2 の重みつき平均で、重みが r とともに変わるので、$r = 0$ での値 $(c_1 + 2c_2)/(c_1 + c_2)$ から $r \to \infty$ での値 1 へ動く。定数でないので $g_1 + g_2$ はどの $c\, g_\alpha$ とも一致しない。和で閉じていないので線型空間ではない。
(2) $E(\alpha) = \tfrac{3}{2}\alpha - 2\sqrt{2\alpha/\pi}$。$E'(\alpha) = \tfrac{3}{2} - \sqrt{2/(\pi\alpha)} = 0$ より $\alpha^* = \tfrac{8}{9\pi} \approx 0.2829$。このとき $\tfrac{3}{2}\alpha^* = \tfrac{4}{3\pi}$、$2\sqrt{2\alpha^*/\pi} = 2\sqrt{16/(9\pi^2)} = \tfrac{8}{3\pi}$ なので

$$E_{\mathcal{M}} = \frac{4}{3\pi} - \frac{8}{3\pi} = -\frac{4}{3\pi} \approx -0.42441 \;\ge\; -\frac{1}{2}.$$

$\mathcal{M}$ は線型部分空間でないが、変分原理の不等式はそのまま成り立っている。
(3) $\alpha = 1$ では $E(1) = \tfrac{3}{2} - 2\sqrt{2/\pi} \approx -0.09577$。$\{ g_1 \} \subset \mathcal{M} \subset \{$正規化された全関数$\}$ なので、下限は集合が小さいほど大きく、$-0.0958 \ge -0.4244 \ge -0.5$ の順に並ぶ。$E_{\mathcal{M}}$ の誤差は 0.0756（15%）だが、この値が分かるのは厳密値 $-\tfrac{1}{2}$ を別に知っているからである。上界 $E_{\mathcal{M}}$ だけからは「厳密値はこれより下にある」という向きしか分からず、どれだけ下にあるかは分からない（直前の注意）。（検算 `scripts/verify_ch05.py`）

5.2 Slater 行列式の集合は曲がっている

★★★ 最重要 Hartree–Fock が「射影」でなく「曲がった集合への制限」である理由

定義 5.1 (Slater 行列式)**.** 1 粒子空間 $L^2(\mathbb{R}^3 \times \{\uparrow,\downarrow\})$ の正規直交な N 個の関数（スピン軌道）$\varphi_1, \dots, \varphi_N$ に対し

$$\Phi(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\bigl[\varphi_i(x_j)\bigr]_{i,j=1}^{N} \tag{5.4}$$

を Slater 行列式と呼ぶ。行列式は列の入れ替えで符号を変えるので Φ は自動的に反対称で、正規直交性から $\|\Phi\| = 1$ となる。

名前は J. C. Slater による。行列式の形にすることで「同じ状態に 2 個の電子は入れない」（Pauli の排他律）が自動的に満たされる。φ_i を $V = \operatorname{span}\{\varphi_1, \dots, \varphi_N\}$ の中で別の正規直交基底に取り替えると、Φ は（行列式の性質により）位相因子 $\det U$ 倍されるだけである。したがって Slater 行列式は、本質的には「1 粒子空間の中の N 次元部分空間 V」と 1 対 1 に対応する。N 次元部分空間の全体は Grassmann 多様体と呼ばれる曲がった空間であり、線型空間ではない。

5.2.1 1 体縮約密度行列

Slater 行列式かどうかを判定し、さらに Hartree–Fock のエネルギーを簡潔に書くための道具を導入する。

定義 5.2 (1 体縮約密度行列)**.** 正規化された $\Psi \in \mathcal{H}_N$ に対し、

$$\gamma_\Psi(x, y) = N \int \Psi(x, x_2, \dots, x_N)\, \overline{\Psi(y, x_2, \dots, x_N)}\, \mathrm{d}x_2 \cdots \mathrm{d}x_N \tag{5.5}$$

を積分核とする 1 粒子空間上の作用素 $(\gamma_\Psi u)(x) = \int \gamma_\Psi(x, y) u(y)\, \mathrm{d}y$ を Ψ の 1 体縮約密度行列と呼ぶ。対角部分 $\rho_\Psi(x) = \gamma_\Psi(x, x)$ は（スピンつきの）電子密度である。

γ は何を測るか

規格化された 1 粒子状態 u に対し $\langle u, \gamma_\Psi u\rangle$ は「状態 u に何個の電子がいるか」（占有数）である。実際、第二量子化の言葉では $\langle u, \gamma_\Psi u\rangle = \langle \Psi, a_u^\dagger a_u \Psi\rangle$ であり、フェルミ粒子では $0 \le a_u^\dagger a_u \le 1$ だから $0 \le \langle u, \gamma_\Psi u\rangle \le 1$ となる。これが Pauli の排他律の、作用素としての表現である。γ_Ψ は 1 粒子の観測量の期待値をすべて決める（$\langle \Psi, \sum_i A_i \Psi\rangle = \operatorname{Tr}[A\gamma_\Psi]$）。「縮約」の名は、$N-1$ 個の変数を積分して 1 体の量へ縮めることに由来する。

ここで作用素の用語を確認しておく。1 粒子空間上の作用素 A が $0 \le A \le 1$ **を満たす**とは、すべての u について $0 \le \langle u, Au\rangle \le \|u\|^2$ が成り立つことをいう。γ_Ψ は自己共役（$\gamma_\Psi(x,y) = \overline{\gamma_\Psi(y,x)}$）で、固有値 λ_k と正規直交な固有関数 u_k によって $\gamma_\Psi = \sum_k \lambda_k |u_k\rangle\langle u_k|$ と分解できる（自然軌道と占有数）。$0 \le \gamma_\Psi \le 1$ は「すべての λ_k が $[0,1]$ に入る」と同じであり、$\operatorname{Tr}\gamma_\Psi = \sum_k \lambda_k = \int \rho_\Psi = N$ が成り立つ。

命題 5.3 (Slater 行列式の特徴づけ ★★★ 最重要)**.** 正規化された $\Psi \in \mathcal{H}_N$ が *Slater* 行列式であるための必要十分条件は、γ_Ψ が射影（$\gamma_\Psi^2 = \gamma_\Psi$）であることである。このとき γ_Ψ は $V = \operatorname{span}\{\varphi_1, \dots, \varphi_N\}$ への直交射影 $\sum_{i=1}^N |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|$ に等しい。

証明. （必要性）Ψ が Slater 行列式なら、定義に代入して直交性を使うと $\gamma_\Psi(x,y) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(x)\overline{\varphi_i(y)}$ を得る（例題 5.3 で $N=2$ を手で確かめる）。これは V への射影である。
（十分性）γ_Ψ が射影で $\operatorname{Tr}\gamma_\Psi = N$ なら、それはある N 次元部分空間 V への射影である。V に直交する任

意の χ について $\langle \chi, \gamma_\Psi \chi \rangle = 0$ であり、定義を書き下すと

$$\langle \chi, \gamma_\Psi \chi \rangle = N \int \left| \int \overline{\chi(x_1)} \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)\, \mathrm{d}x_1 \right|^2 \mathrm{d}x_2 \cdots \mathrm{d}x_N = 0$$

となる。よって Ψ は第 1 変数の関数として V に入る。反対称性から他の変数についても同じであり、Ψ は $V \otimes \cdots \otimes V$ の反対称部分に入る。$\dim V = N$ のとき、この反対称部分は 1 次元で、$\varphi_1 \wedge \cdots \wedge \varphi_N$（Slater 行列式）で張られる。 □

5.2.2 2 つの Slater 行列式の和は Slater 行列式でない

例（和が集合から出る） $N = 2$ とし、正規直交な 4 つのスピン軌道 $\varphi_1, \dots, \varphi_4$ から 2 つの Slater 行列式 Φ_{12}（φ_1, φ_2 から作る）と Φ_{34} を作る。重ね合わせ $\Psi = (\Phi_{12} + \Phi_{34})/\sqrt{2}$ の 1 体縮約密度行列を計算すると、交差項は直交性で消えて

$$\gamma_\Psi = \tfrac{1}{2}\big(|\varphi_1\rangle\langle\varphi_1| + |\varphi_2\rangle\langle\varphi_2| + |\varphi_3\rangle\langle\varphi_3| + |\varphi_4\rangle\langle\varphi_4|\big)$$

となる。固有値が 1/2 なので射影ではなく、命題 5.3 により Ψ は Slater 行列式でない。2 つの点を結ぶ線分が集合から外へ出るのだから、Slater 行列式の集合は線型空間でも凸集合でもない。

この事実の帰結を整理する。第 4 章の Rayleigh–Ritz 法では、H を部分空間 V_n に射影した行列 $P_n H P_n$ の固有値問題を解けばよかった。射影は線型写像なので、問題は行列の固有値問題という線型代数に帰着し、min-max 原理から interlacing が出た。Slater 行列式の集合には「射影」に当たる線型写像がない。代わりに出てくるのは、曲がった集合上の最小化問題と、その Euler–Lagrange 方程式としての**非線型**固有値問題である。具体的には次の違いが生じる。

- 最小点の一意性は保証されない。局所最小や、対称性を破った解が現れうる（§5.9 の H_2 の UHF 解）。
- 方程式を反復で解くとき、反復が収束する保証がない（§5.5）。
- 部分空間を広げて誤差を 0 に近づける列が無いので、誤差（相関エネルギー）は計算精度を上げても消えない。

それでも上界性は残る。これが「曲がった集合への制限」としての A 型近似の姿である。

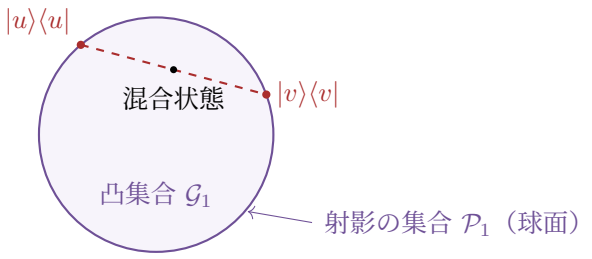


図 5.1　1 粒子空間が 2 次元、$N = 1$ のときの密度行列の全体（Bloch 球の断面）。$0 \le \gamma \le 1$, $\mathrm{Tr}\,\gamma = 1$ を満たす γ の全体 $\mathcal{G}_1$ は球体で、その端点（球面）が射影＝Slater 行列式の集合 $\mathcal{P}_1$ である。球面上の 2 点を結ぶ線分（破線）は球面から外れる。Lieb の変分原理（§5.4）は、Hartree–Fock のエネルギーの最小を球面上で探しても球体全体で探しても同じだと主張する。

例題 5.2　2 電子の Slater 行列式を判定する 2 次式 ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

$N = 2$ とし、正規直交なスピン軌道 $e_1, \dots, e_4$ が張る 4 次元の 1 粒子空間だけを考える。e_i, e_j から作った Slater 行列式を Φ_{ij} と書き、実係数の重ね合わせ $\Psi = \sum_{i<j} c_{ij} \Phi_{ij}$（$\sum_{i<j} c_{ij}^2 = 1$）を考える。$4 \times 4$ の反対称行列 A を $A_{ij} = c_{ij}$、$A_{ji} = -c_{ij}$（$i < j$）で定める。

1. γ_Ψ の e_i 基底での行列が $AA^{\mathsf T}$ であることを示せ。
2. γ_Ψ の固有値が $\mu_1^2, \mu_1^2, \mu_2^2, \mu_2^2$（$\mu_1^2+\mu_2^2=1$）の形であることを示せ。実の反対称行列の固有値は $\pm\mathrm{i}\mu_1, \pm\mathrm{i}\mu_2$（$\mu_k \ge 0$）の形であることを使ってよい。
3. $\det A = (c_{12}c_{34} - c_{13}c_{24} + c_{14}c_{23})^2$ を使い、Ψ が Slater 行列式であるための必要十分条件が $c_{12}c_{34} - c_{13}c_{24} + c_{14}c_{23} = 0$ であることを示せ。
4. $\Psi_\theta = \cos\theta\,\Phi_{12} + \sin\theta\,\Phi_{34}$（$\theta = \pi/6$）と $\Psi' = (\Phi_{12}+\Phi_{13})/\sqrt{2}$ はそれぞれ Slater 行列式か。

解答. **(1)** $\Phi_{ij}(x_1,x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\bigl(e_i(x_1)e_j(x_2) - e_j(x_1)e_i(x_2)\bigr)$ なので、A の反対称性を使うと

$$\Psi(x_1,x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\sum_{i,j=1}^{4} A_{ij}\, e_i(x_1)e_j(x_2)$$

と書ける（$i<j$ の項と $i>j$ の項が組になって Φ_{ij} を作る）。$\gamma_\Psi(x,y) = 2\int \Psi(x,x_2)\overline{\Psi(y,x_2)}\,\mathrm{d}x_2$ に代入し、x_2 の積分で $\int e_j\overline{e_l} = \delta_{jl}$ を使うと

$$\gamma_\Psi(x,y) = 2\cdot\frac{1}{2}\sum_{i,k}\Bigl(\sum_j A_{ij}A_{kj}\Bigr)e_i(x)\overline{e_k(y)} = \sum_{i,k}(AA^{\mathsf T})_{ik}\, e_i(x)\overline{e_k(y)}.$$

(2) $A^{\mathsf T} = -A$ なので $AA^{\mathsf T} = -A^2$。A の固有値が $\pm\mathrm{i}\mu_1, \pm\mathrm{i}\mu_2$ なら、$-A^2$ の固有値は $-(\pm\mathrm{i}\mu_k)^2 = \mu_k^2$ で、それぞれ 2 個ずつ現れる。跡は $\operatorname{Tr} AA^{\mathsf T} = \sum_{i,j}A_{ij}^2 = 2\sum_{i<j}c_{ij}^2 = 2$ なので $2\mu_1^2+2\mu_2^2 = 2$。これは $\operatorname{Tr}\gamma_\Psi = N = 2$ そのものである。
(3) 命題 5.3 により、Ψ が Slater 行列式であることは γ_Ψ の固有値がすべて 0 か 1 であることと同値である。$\mu_1^2+\mu_2^2=1$ のもとでは、これは $\{\mu_1^2,\mu_2^2\} = \{1,0\}$、つまり $\mu_1^2\mu_2^2 = 0$ と同値になる。一方 $\det A$ は固有値の積 $(\mathrm{i}\mu_1)(-\mathrm{i}\mu_1)(\mathrm{i}\mu_2)(-\mathrm{i}\mu_2) = \mu_1^2\mu_2^2$ だから、条件は $\det A = 0$、すなわち $c_{12}c_{34} - c_{13}c_{24} + c_{14}c_{23} = 0$ である。
この条件は係数 c_{ij} の **2 次式**が 0 になることを要求している。2 次式の零点の集合は一般に平らでなく、2 つの解の和は解にならない（和をとると交差項 $c_{12}c'_{34} + c'_{12}c_{34} - \cdots$ が残る）。Slater 行列式の集合が曲がっているという主張を、6 個の係数の空間の中の 1 本の 2 次方程式として目で見た形がこれである。
(4) Ψ_θ では $c_{12} = \cos\theta$、$c_{34} = \sin\theta$、他は 0。2 次式の値は $\cos\theta\sin\theta = \sqrt{3}/4 \neq 0$ なので Slater 行列式でない。$AA^{\mathsf T}$ は対角行列 $\operatorname{diag}(\cos^2\theta, \cos^2\theta, \sin^2\theta, \sin^2\theta)$ で、固有値は $\frac{3}{4}$ と $\frac{1}{4}$ が 2 個ずつである。Ψ' では $c_{12} = c_{13} = 1/\sqrt{2}$、他は 0 で、2 次式の各項はどれも 0 を含むので値は 0。実際 Ψ' は e_1 と $(e_2+e_3)/\sqrt{2}$ から作った Slater 行列式に等しい。2 つの Slater 行列式の和は、共通の軌道を持てば Slater 行列式のままのことがあり、直前の例のように共通の軌道を持たなければ集合から外へ出る。（検算 `scripts/verify_ch05.py`）

5.3 Hartree–Fock エネルギー汎関数

★★★ 最重要 直接項と交換項の起源。以後の定理はすべてこの式の構造から出る

5.3.1 Slater 行列式の 2 体密度

Slater 行列式の期待値を計算するには、2 電子の同時密度

$$\rho^{(2)}(x,y) = N(N-1)\int |\Psi(x,y,x_3,\dots,x_N)|^2\,\mathrm{d}x_3\cdots\mathrm{d}x_N$$

が要る。相互作用エネルギーは $\frac{1}{2}\iint \rho^{(2)}(x,y)/|x-y|\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y$ である。

補題 5.4 (Slater 行列式の多体密度は行列式 ★★ 重要)**.** Φ を *Slater* 行列式、$\gamma(x,y) = \sum_{i=1}^{N} \varphi_i(x)\overline{\varphi_i(y)}$ とすると、n 体の同時密度は

$$\rho^{(n)}(x_1,\dots,x_n) = \frac{N!}{(N-n)!}\int |\Phi|^2 \,\mathrm{d}x_{n+1}\cdots\mathrm{d}x_N = \det\bigl[\gamma(x_j,x_k)\bigr]_{j,k=1}^{n}$$

で与えられる。特に $\rho^{(2)}(x,y) = \rho(x)\rho(y) - |\gamma(x,y)|^2$ である。

証明. 行列 $A_{ij} = \varphi_i(x_j)$ に対し $\det A \overline{\det A} = \det(A^{\mathsf{T}}\overline{A})$ で、$(A^{\mathsf{T}}\overline{A})_{jk} = \sum_i \varphi_i(x_j)\overline{\varphi_i(x_k)} = \gamma(x_j,x_k)$。したがって $|\Phi|^2 = \frac{1}{N!}\det[\gamma(x_j,x_k)]_{j,k=1}^{N}$ となる。次に γ が射影であることから $\int \gamma(x,z)\gamma(z,y)\,\mathrm{d}z = \gamma(x,y)$ と $\int \gamma(z,z)\,\mathrm{d}z = N$ が成り立つ。$m\times m$ の行列式 $\det[\gamma(x_j,x_k)]$ を最後の変数 x_m で積分すると、最後の行と列を含む項は再生性 $\int \gamma(x_j,z)\gamma(z,x_k)\mathrm{d}z = \gamma(x_j,x_k)$ により $(m-1)\times(m-1)$ の行列式に戻り、対角の項は N を与える。行列式を最後の行で展開して数え上げると

$$\int \det\bigl[\gamma(x_j,x_k)\bigr]_{m\times m}\mathrm{d}x_m = (N-m+1)\det\bigl[\gamma(x_j,x_k)\bigr]_{(m-1)\times(m-1)}$$

を得る。これを $m = N, N-1, \dots, n+1$ と繰り返すと係数 $(N-n)!$ が出て、主張になる。 □

5.3.2 エネルギー汎関数

補題 5.4 を使うと、Slater 行列式のエネルギーは γ だけで書ける。1 体部分は $\mathrm{Tr}[h\gamma]$、2 体部分は $\frac{1}{2}\iint(\rho(x)\rho(y) - |\gamma(x,y)|^2)/|x-y|$ である。そこで次の定義をおく。

定義 5.5 (Hartree–Fock エネルギー汎関数)**.** $0 \le \gamma \le 1$、$\mathrm{Tr}\,\gamma = N$ を満たす（運動エネルギー $\mathrm{Tr}[-\frac{1}{2}\Delta\gamma]$ が有限な）作用素 γ に対し、$\rho_\gamma(x) = \gamma(x,x)$ として

$$\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma) = \mathrm{Tr}\Bigl[\Bigl(-\frac{1}{2}\Delta + V\Bigr)\gamma\Bigr] + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho_\gamma(x)\rho_\gamma(y)}{|x-y|}\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y - \frac{1}{2}\iint \frac{|\gamma(x,y)|^2}{|x-y|}\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y \tag{5.6}$$

と定める。第 2 項を**直接項**（Hartree 項）、第 3 項を**交換項**と呼ぶ。

定理 5.6 (Slater–Condon 則 ★★★ 最重要)**.** *Slater* 行列式 Φ に対し $\langle\Phi, H_N\Phi\rangle = \mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma_\Phi)$。軌道で書けば

$$\langle\Phi, H_N\Phi\rangle = \sum_{i=1}^{N}\langle\varphi_i, h\varphi_i\rangle + \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{N}\bigl(J_{ij} - K_{ij}\bigr), \tag{5.7}$$

$$J_{ij} = \iint \frac{|\varphi_i(x)|^2|\varphi_j(y)|^2}{|x-y|}\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y, \qquad K_{ij} = \iint \frac{\overline{\varphi_i(x)}\varphi_j(x)\,\varphi_i(y)\overline{\varphi_j(y)}}{|x-y|}\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y.$$

証明. 1 体部分は $\langle\Phi, \sum_i h_i\Phi\rangle = \mathrm{Tr}[h\gamma_\Phi] = \sum_i\langle\varphi_i, h\varphi_i\rangle$。2 体部分は補題 5.4 の $\rho^{(2)}$ を代入し、$\rho = \sum_i|\varphi_i|^2$ と $|\gamma(x,y)|^2 = \sum_{i,j}\varphi_i(x)\overline{\varphi_j(x)}\,\overline{\varphi_i(y)}\varphi_j(y)$ を展開すれば (5.7) が出る。 □

φ_i と φ_j のスピンが異なれば、$\overline{\varphi_i}\varphi_j$ はスピン和で 0 になるので $K_{ij} = 0$ である。交換項は**同じスピンの電子どうしの間にだけ**働く。

5.3.3 直接項・交換項の意味と自己相互作用の相殺

直接項 $\frac{1}{2}\iint \rho\rho/|x-y|$ は、電子密度 ρ を古典的な電荷雲とみなしたときの静電エネルギーである。物理屋が「各電子は他の電子がつくる平均の場を感じる」と言うときの「平均の場」は、この項から出るポテンシャル $\rho * |x|^{-1}$ を指す。

ところが直接項には、$i = j$ の項 $\frac{1}{2}J_{ii}$、つまり電子が自分自身の電荷雲と反発するという非物理的な寄与が含まれている。(5.7) では $J_{ii} - K_{ii} = 0$（$i=j$ では $K_{ii} = J_{ii}$）なので、交換項がこの**自己**

相互作用を正確に打ち消す。1 電子系（水素原子）では Hartree–Fock は厳密に Schrödinger 方程式に一致する。

交換項のもう 1 つの意味は、補題 5.4 の $\rho^{(2)}$ から読める。位置 x に電子がいるという条件のもとでの他の電子の密度は

$$\frac{\rho^{(2)}(x,y)}{\rho(x)} = \rho(y) - \frac{|\gamma(x,y)|^2}{\rho(x)}$$

であり、第 2 項を y で積分すると $\int |\gamma(x,y)|^2 \mathrm{d}y/\rho(x) = (\gamma^2)(x,x)/\rho(x) = 1$ となる（$\gamma^2=\gamma$）。つまり電子のまわりには、同じスピンの電子をちょうど 1 個分押しのけた「穴」（交換孔、Fermi 孔）が空いている。交換項はこの穴の分だけ反発を減らす補正である。逆にいえば、Slater 行列式は**異なるスピンの電子どうしの避け合い**（Coulomb 孔）を一切含まない。ここが相関エネルギー（§5.9）の出どころになる。

Hartree 近似との関係

反対称化をせずに積 $\varphi_1(x_1)\cdots\varphi_N(x_N)$ を試行関数とするのが Hartree 近似である。その期待値は $\sum_i h_{ii} + \sum_{i<j} J_{ij}$ で、自己相互作用は最初から含まれないが、交換項も無い。ヘリウムの $1s^2$ のように 2 電子のスピンが逆向きで空間軌道が同じ場合は、$K_{12}=0$ なので Hartree と Hartree–Fock は一致する（例題 5.4）。

例題 5.3　2 電子の Slater 行列式の期待値　★★★ 最重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

正規直交なスピン軌道 φ_1, φ_2 から $\Phi(x_1,x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\big(\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_2(x_1)\varphi_1(x_2)\big)$ を作る。h は 1 体演算子とする。

1. $\gamma_\Phi(x,y) = \varphi_1(x)\overline{\varphi_1(y)} + \varphi_2(x)\overline{\varphi_2(y)}$ を示せ。
2. $\langle \Phi, (h_1+h_2)\Phi\rangle = h_{11}+h_{22}$（$h_{ii} = \langle\varphi_i, h\varphi_i\rangle$）を示せ。
3. $\langle \Phi, |x_1-x_2|^{-1}\Phi\rangle = J_{12} - K_{12}$ を示せ。
4. $\varphi_1 = u\,\alpha$、$\varphi_2 = u\,\beta$（同じ空間軌道 u、スピン関数 α=上向き、β=下向き）のとき、エネルギーが $2h_{uu}+J_{uu}$ になることを示せ。

解答. **(1)** 定義より $\gamma_\Phi(x,y) = 2\int \Phi(x,x_2)\overline{\Phi(y,x_2)}\mathrm{d}x_2$。$\Phi(x,x_2)\overline{\Phi(y,x_2)}$ を展開すると 4 項が出る。x_2 について積分すると、$\int \varphi_2(x_2)\overline{\varphi_2(x_2)} = 1$、$\int \varphi_2\overline{\varphi_1} = 0$ などにより

$$\gamma_\Phi(x,y) = 2\cdot\tfrac{1}{2}\big(\varphi_1(x)\overline{\varphi_1(y)} + \varphi_2(x)\overline{\varphi_2(y)}\big)$$

となる（交差項は直交性で消える）。
(2) $\langle\Phi, h_1\Phi\rangle = \int \overline{\Phi} h_1 \Phi$ を展開する。x_2 の積分で直交性が働き、残るのは $\frac{1}{2}(h_{11}+h_{22})$。$h_2$ も同じ値を与えるので和は $h_{11}+h_{22}$。
(3) $|\Phi|^2 = \frac{1}{2}\big(|\varphi_1(x_1)|^2|\varphi_2(x_2)|^2 + |\varphi_2(x_1)|^2|\varphi_1(x_2)|^2\big) - \mathrm{Re}\big[\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2)\overline{\varphi_2(x_1)\varphi_1(x_2)}\big]$。$1/|x_1-x_2|$ をかけて積分すると、第 1 の括弧の 2 項はどちらも J_{12} を与え（$x_1 \leftrightarrow x_2$ の対称性）、合わせて J_{12}。第 2 項は

$$\iint \frac{\overline{\varphi_2(x_1)}\varphi_1(x_1)\;\varphi_2(x_2)\overline{\varphi_1(x_2)}}{|x_1-x_2|}$$

の実部で、これは定義の $K_{21} = \overline{K_{12}}$ に等しい。K_{12} は $x \leftrightarrow y$ の交換で複素共役になる量なので実数であり、結果は $J_{12}-K_{12}$。
(4) (2)(3) から $E = h_{11}+h_{22}+J_{12}-K_{12}$。スピン和をとると $h_{11}=h_{22}=h_{uu}$、$J_{12}=J_{uu}$（空間部分は同じ u）。K_{12} の被積分関数は $\overline{\varphi_1}\varphi_2 = |u|^2\,\overline{\alpha}\beta$ を含み、スピン和 $\sum_\sigma \overline{\alpha(\sigma)}\beta(\sigma) = 0$ で消える。よって $E = 2h_{uu}+J_{uu}$。$\frac{1}{2}\sum_{i,j}(J_{ij}-K_{ij})$ の形で見ると、$i=j$ の 2 項は自己相互作用の相殺で消え、$i\neq j$ の 2 項 $\frac{1}{2}(J_{12}+J_{21}) = J_{uu}$ が残っている。

例題 5.4　ヘリウムを 1s 軌道 1 個で解く ★★★ 最重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

ヘリウム（$Z=2$）の基底状態を、例題 5.3 (4) の形で空間軌道を $u_\zeta(\boldsymbol{r}) = (\zeta^3/\pi)^{1/2}\mathrm{e}^{-\zeta r}$ に制限して近似する。

1. $\langle u_\zeta, (-\tfrac12\Delta)u_\zeta\rangle = \zeta^2/2$、$\langle u_\zeta, (-Z/r)u_\zeta\rangle = -Z\zeta$ を用い、$J_{uu} = 5\zeta/8$ を示せ。ただし密度 $|u_\zeta|^2$ がつくる静電ポテンシャルが $\phi(r) = \frac{1}{r} - \big(\zeta + \frac{1}{r}\big)\mathrm{e}^{-2\zeta r}$ であることを使ってよい。
2. $E(\zeta)$ を最小化し、ζ^* と $E(\zeta^*)$ を求めよ。
3. 結果を Hartree–Fock 極限値 $E^{\mathrm{HF}} = -2.86168$ と厳密値 $E = -2.903724$ と比べ、「遮蔽」の言葉で ζ^* を解釈せよ。

解答. **(1)** $J_{uu} = \int |u_\zeta|^2\phi\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} = 4\zeta^3\int_0^\infty r^2\mathrm{e}^{-2\zeta r}\big[\frac1r - (\zeta+\frac1r)\mathrm{e}^{-2\zeta r}\big]\mathrm{d}r$。$\int_0^\infty r^n\mathrm{e}^{-ar}\mathrm{d}r = n!/a^{n+1}$ を使うと

$$J_{uu} = 4\zeta^3\Big[\frac{1}{4\zeta^2} - \frac{2\zeta}{(4\zeta)^3} - \frac{1}{(4\zeta)^2}\Big] = 4\zeta^3\cdot\frac{16-2-4}{64\zeta^2} = \frac58\zeta.$$

(2) 例題 5.3 (4) より $E(\zeta) = 2\big(\frac{\zeta^2}{2} - Z\zeta\big) + \frac58\zeta = \zeta^2 - \big(2Z - \frac58\big)\zeta$。$E'(\zeta) = 0$ から $\zeta^* = Z - \frac{5}{16} = \frac{27}{16}$、$E(\zeta^*) = -\big(\frac{27}{16}\big)^2 = -\frac{729}{256} = -2.84766$。
(3) 変分原理どおり $E(\zeta^*) > E^{\mathrm{HF}} > E$ である。$E(\zeta^*) - E^{\mathrm{HF}} = 0.0140$ は軌道の形を指数関数 1 つに縛った誤差（基底の誤差）で、$E^{\mathrm{HF}} - E = 0.0420$ は Slater 行列式に縛った誤差（相関エネルギー）である。$\zeta^* = Z - 5/16$ は「各電子は、もう一方の電子に核電荷を 5/16 だけ遮られた有効電荷 27/16 を感じる」と読める。物理屋の「平均場」の直観が、ここでは 1 パラメータの変分の答えとして具体的な数になっている。（検算 `scripts/verify_ch05.py`）

5.4　Lieb の変分原理：曲がった集合を凸集合へ

★★★ 最重要　交換項の符号が「曲がった集合」の問題を凸集合へ緩和できる構造を生む

Slater 行列式の集合は γ の言葉では射影の集合

$$\mathcal{P}_N = \{\gamma :\ \gamma^2 = \gamma,\ \mathrm{Tr}\,\gamma = N\}$$

であり、これは曲がっている。一方、その「凸包」

$$\mathcal{G}_N = \{\gamma :\ 0 \le \gamma \le 1,\ \mathrm{Tr}\,\gamma = N\}$$

は凸集合で（$0\le\gamma\le1$ も $\mathrm{Tr}\,\gamma = N$ も、2 つの元の内分で保たれる）、その端点（線分の内点として書けない点）はちょうど $\mathcal{P}_N$ の元である（図 5.1）。$\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}$ の式 (5.6) は $\mathcal{G}_N$ 全体で意味をもつ。

補題 5.7 (交換積分は直接積分を超えない ★★★ 最重要)**.** 任意の $\varphi,\psi\in L^2$ に対し $0 \le K_{\varphi\psi} \le J_{\varphi\psi}$。ここで $J_{\varphi\psi} = \iint |\varphi(x)|^2|\psi(y)|^2/|x-y|$、$K_{\varphi\psi} = \iint \overline{g(x)}g(y)/|x-y|$、$g = \overline{\psi}\varphi$。

証明. $K \ge 0$ は Coulomb 核の正定値性による。Fourier 変換すると $K_{\varphi\psi} = \int \frac{4\pi}{|\boldsymbol{k}|^2}|\hat g(\boldsymbol{k})|^2\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3} \ge 0$。上界は、$|g(x)| = |\varphi(x)||\psi(x)|$ に注意して

$$K_{\varphi\psi} \le \iint \frac{|\varphi(x)||\psi(x)|\,|\varphi(y)||\psi(y)|}{|x-y|} = \iint \underbrace{\frac{|\varphi(x)||\psi(y)|}{|x-y|^{1/2}}}_{a(x,y)}\,\underbrace{\frac{|\psi(x)||\varphi(y)|}{|x-y|^{1/2}}}_{b(x,y)}$$

と書き、Cauchy–Schwarz 不等式 $\iint ab \le (\iint a^2)^{1/2}(\iint b^2)^{1/2}$ を使う。$\iint a^2$ も $\iint b^2$ も（変数を入れ替えれば）$J_{\varphi\psi}$ に等しい。 □

この補題が、交換項の符号が「直接項と同じ向きの変化を半分以上は打ち消さない」ことを量的に保証する。以下の 3 つの定理（Lieb の変分原理、aufbau、最小解の存在）はすべてこの不等式に乗っている。

5.4.1 2 次の展開

$\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}$ は γ の 2 次式なので、変化 δ（自己共役作用素）に対して**厳密に**

$$\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma+\delta)=\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma)+\operatorname{Tr}[F_\gamma\delta]+\mathcal{Q}(\delta),\qquad \mathcal{Q}(\delta)=\frac{1}{2}\iint\frac{\rho_\delta(x)\rho_\delta(y)}{|x-y|}-\frac{1}{2}\iint\frac{|\delta(x,y)|^2}{|x-y|} \tag{5.8}$$

と展開できる。1 次の係数 F_γ は Fock 演算子と呼ばれ、

$$F_\gamma=-\frac{1}{2}\Delta+V+\rho_\gamma*\frac{1}{|x|}-K_\gamma,\qquad (K_\gamma u)(x)=\int\frac{\gamma(x,y)}{|x-y|}u(y)\,\mathrm{d}y \tag{5.9}$$

である（$\rho_\gamma*|x|^{-1}$ は Hartree ポテンシャル、K_γ は交換演算子）。直接項の 1 次変化 $\iint\rho_\gamma\rho_\delta/|x-y|=\operatorname{Tr}[(\rho_\gamma*|x|^{-1})\delta]$ と、交換項の 1 次変化 $-\mathrm{Re}\iint\overline{\gamma(x,y)}\delta(x,y)/|x-y|=-\operatorname{Tr}[K_\gamma\delta]$ を書き出せば確かめられる。

2 つの特別な方向での $\mathcal{Q}$ を計算しておく。正規直交な φ,ψ に対し

$$\mathcal{Q}\big(|\psi\rangle\langle\psi|-|\varphi\rangle\langle\varphi|\big)=-\big(J_{\varphi\psi}-K_{\varphi\psi}\big)\le 0, \tag{5.10}$$

$$\mathcal{Q}\big(t|\psi\rangle\langle\psi|\big)=\frac{t^2}{2}\big(J_{\psi\psi}-K_{\psi\psi}\big)=0. \tag{5.11}$$

(5.10) は $\rho_\delta=|\psi|^2-|\varphi|^2$ と $|\delta(x,y)|^2$ を展開すると、$J_{\psi\psi},J_{\varphi\varphi}$ が直接項と交換項で打ち消し合い、交差項 $-J_{\varphi\psi}+K_{\varphi\psi}$ だけが残ることから出る。符号は補題 5.7 による。(5.11) は自己相互作用の相殺そのものである。

定理 5.8 (Lieb の変分原理 ★★★ 最重要)**.** 相互作用が *Coulomb* 斥力のとき、

$$\inf_{\gamma\in\mathcal{P}_N}\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma)=\inf_{\gamma\in\mathcal{G}_N}\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma).$$

さらに右辺の最小が $\gamma\in\mathcal{G}_N$ で達成されるなら、最小を達成する射影 $\gamma'\in\mathcal{P}_N$ も存在する。

証明の骨格. $\mathcal{P}_N\subset\mathcal{G}_N$ だから左辺 $\ge$ 右辺は明らか。逆向きを示すには、任意の $\gamma\in\mathcal{G}_N$ からエネルギーを上げずに射影へ移れることを示せばよい。

$\gamma=\sum_k\lambda_k|u_k\rangle\langle u_k|$ と固有分解する。γ が射影でなければ $0<\lambda_k<1$ の固有値（分数占有）がある。分数占有がちょうど 1 個ということはない（$\sum_k\lambda_k=N$ は整数で、0 と 1 の固有値の和も整数だから、分数占有の和も整数でなければならない）。そこで分数占有の 2 つ λ_i,λ_j を選び、

$$\gamma(t)=\gamma+t\big(|u_i\rangle\langle u_i|-|u_j\rangle\langle u_j|\big)$$

とおく。固有値は λ_i+t と λ_j-t に変わるだけなので、t が区間 $[-\min(\lambda_i,1-\lambda_j),\ \min(1-\lambda_i,\lambda_j)]$ にある限り $\gamma(t)\in\mathcal{G}_N$ である。展開 (5.8) と (5.10) より

$$\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma(t))=\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma)+ct-\big(J_{u_iu_j}-K_{u_iu_j}\big)t^2$$

(c は定数）で、2 次の係数が ≤ 0 だから t の**凹関数**である。凹関数の区間上の最小は端点でとられるので、どちらかの端点 t_* で $\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma(t_*))\le\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma)$。端点では λ_i+t_* か λ_j-t_* のどちらかが 0 か 1 になり、分数占有が少なくとも 1 つ減る。分数占有が有限個ならこの操作を有限回繰り返して射影に到達する。

分数占有が無限個ある場合は、有限個への切り詰めと極限操作が要る（運動エネルギーの有限性を保ちながら近似する部分で、ここが技術的な難所である）。射影に到達すれば、命題 5.3 と定理 5.6 によりそれは Slater 行列式で、エネルギーはその期待値に等しい。 □

凹な方向があるから端点に落ちる

凸集合上で**凹関数**を最小化すると最小は端点に来る。線型計画法で最適解が頂点に来るのと同じ理屈である。$\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}$ 自体は凹関数ではないが、「占有を一方から他方へ移す」方向に限れば交換項の寄与 $+K$ が直接項の寄与 $-J$ を上回ることはなく、凹になる。だから最小を凸集合 $\mathcal{G}_N$ で探しても、答えは端点 $\mathcal{P}_N$（Slater 行列式）に戻ってくる。
この事実の価値は、曲がった集合 $\mathcal{P}_N$ 上の問題を、凸集合上の問題として扱ってよいことにある。凸集合は内分について閉じているので、2 つの近似解の平均をとっても許容集合から出ない。この性質は、§5.5 の減衰つき反復と、§5.7 の最小解の存在証明（弱極限が許容集合に残ること）で使われる。

交換項がないと成り立たない

交換項を落とした汎関数（reduced Hartree–Fock と呼ばれる）$\mathcal{E}^{\mathrm{rHF}}(\gamma) = \mathrm{Tr}[h\gamma] + \frac{1}{2}\iint \rho_\gamma \rho_\gamma / |x-y|$ では、占有を移す方向の 2 次係数は $\frac{1}{2}\iint \rho_\delta \rho_\delta / |x-y| \geq 0$ で、凸になる。凸関数の最小は凸集合の内部に来うるので、最小解は一般に分数占有をもつ。例題 5.5 でその差を数値で見る。

例題 5.5　占有を移す方向の曲率 ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

同じスピンをもつ水素様軌道 $\varphi_1 = 1s$、$\varphi_2 = 2s$（$Z = 1$）について、$J_{12} = \frac{17}{81}$、$K_{12} = \frac{16}{729}$、$J_{11} = \frac{5}{8}$、$J_{22} = \frac{77}{512}$ が知られている。$\gamma(t) = \gamma_0 + t\big(|\varphi_1\rangle\langle\varphi_1| - |\varphi_2\rangle\langle\varphi_2|\big)$ を考える。

1. Hartree–Fock 汎関数の t^2 の係数を求め、凹であることを確かめよ。
2. reduced Hartree–Fock 汎関数（交換項なし）の t^2 の係数を求め、凸であることを確かめよ。
3. 2 つの結果の違いを、最小解が分数占有をもちうるかどうかの観点から説明せよ。

解答. **(1)** (5.10) より係数は $-(J_{12} - K_{12}) = -\big(\frac{17}{81} - \frac{16}{729}\big) = -\frac{153-16}{729} = -\frac{137}{729} \approx -0.188$。負なので凹である。
(2) 直接項だけなら係数は $\frac{1}{2}\iint \rho_\delta \rho_\delta / |x-y|$、$\rho_\delta = |\varphi_1|^2 - |\varphi_2|^2$ なので

$$\tfrac{1}{2}\big(J_{11} + J_{22} - 2J_{12}\big) = \tfrac{1}{2}\Big(\tfrac{5}{8} + \tfrac{77}{512} - \tfrac{34}{81}\Big) = \tfrac{14749}{82944} \approx 0.178 > 0.$$

凸である。
(3) HF では自己相互作用 J_{11}, J_{22} が交換項で消えており、残るのは「1s と 2s に 1 個ずつ」の配置が持つ反発 $J_{12} - K_{12}$ だけである。占有を半々に分けると、この反発の分だけ得をするように見えるが、2 次係数が負であることは「分けると損」を意味する。半端に分けると、自分の電荷の分身どうしの反発が交換項で正しく差し引かれないからである。rHF では自己相互作用が残っているので、電荷を 2 つの軌道に薄く分けるほど自己反発が減り、得をする。そのため rHF の最小は内部（分数占有）に来うる。（検算 `scripts/verify_ch05.py`）

5.5　Euler–Lagrange 方程式と自己無撞着場

★★★ 最重要 「平均場の方程式」の正体は制約つき変分の停留条件であり、その解法は不動点反復である

5.5.1 Hartree–Fock 方程式の導出

Slater 行列式の範囲で $\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}$ を最小化する。軌道 $\varphi_1, \dots, \varphi_N$ に正規直交性の制約 $\langle \varphi_i, \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ がかかっているので、Lagrange 乗数 Λ_{ij}（$\Lambda_{ji} = \overline{\Lambda_{ij}}$）を導入して

$$\mathcal{L} = \mathcal{E}^{\mathrm{HF}} - \sum_{i,j} \Lambda_{ji} \big(\langle \varphi_i, \varphi_j \rangle - \delta_{ij} \big)$$

の停留点を探す。$\varphi_k \to \varphi_k + \varepsilon\, \eta$ と動かしたとき、展開 (5.8) の 1 次の項から $\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}$ の変化は $2\varepsilon\, \mathrm{Re}\langle \eta, F_\gamma \varphi_k \rangle$ である（$\delta = \varepsilon(|\eta\rangle\langle\varphi_k| + |\varphi_k\rangle\langle\eta|) + \mathcal{O}(\varepsilon^2)$）。任意の η について停留する条件は

$$F_\gamma \varphi_k = \sum_j \Lambda_{jk} \varphi_j \qquad (k = 1, \dots, N) \tag{5.12}$$

である。これは「F_γ が占有空間 $V = \mathrm{Ran}\, \gamma$ を自分自身に写す」こと、同値に $[F_\gamma, \gamma] = 0$ を意味する。

$\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}$ と F_γ は γ だけで決まり、V の中での正規直交基底の取り替え（ユニタリ変換）で不変である。そこで V の中で Λ を対角化する基底を選べば、

$$\boxed{F_\gamma \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \qquad \gamma = \sum_{i=1}^{N} |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|} \tag{5.13}$$

を得る。これが（正準な）Hartree–Fock 方程式で、Lagrange 乗数の固有値 ε_i が**軌道エネルギー**である。

(5.13) は見かけは固有値問題だが、演算子 F_γ が求めたい φ_i 自身を通じて決まるので、**非線型**の固有値問題である。第 4 章の線型固有値問題の理論（min-max、interlacing）はそのままは適用できない。

軌道エネルギーの和は全エネルギーではない

$\varepsilon_i = \langle \varphi_i, F_\gamma \varphi_i \rangle = h_{ii} + \sum_j (J_{ij} - K_{ij})$ なので、$\sum_i \varepsilon_i = \sum_i h_{ii} + \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij})$ となり、(5.7) と比べて電子間相互作用を 2 回数えている。正しくは $\mathcal{E}^{\mathrm{HF}} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij})$。

5.5.2 自己無撞着場（SCF）は不動点

(5.13) の解き方として自然なのは、「γ を仮定 → F_γ を作る → その下から N 個の固有関数を占有 → 新しい γ」という反復である。F_γ の下から N 個の固有関数への射影を $\Phi(\gamma)$ と書くと（F_γ のスペクトル射影 $\mathbf{1}_{(-\infty, \varepsilon_N]}(F_\gamma)$）、解は写像

$$\gamma \;\longmapsto\; \Phi(\gamma)$$

の不動点 $\gamma = \Phi(\gamma)$ である。これを**自己無撞着場**（self-consistent field, SCF）と呼ぶ。名前は「仮定した場（F_γ）が、その場の中で電子が作る場と一致する」ことに由来する。基底関数で展開した有限次元版は Roothaan 反復と呼ばれ、量子化学の計算で使われる標準手法である。

ここで注意すべき点が 2 つある。第一に、Φ を定義するには $\varepsilon_N < \varepsilon_{N+1}$（$N$ 番目と $N+1$ 番目の固有値の間に隙間がある）ことが要る。縮退していると「下から N 個」が決まらない。第二に、不動点は Euler–Lagrange 方程式の解、つまり**停留点**であって最小点とは限らない。Hartree–Fock 方程式には無限個の解（臨界点）があることが Lions によって示されており、方程式を解いただけでは最小解に当たったかどうかは分からない。

5.5.3 SCF 反復は振動しうる

Roothaan 反復は、毎回「現在の F_{γ_n} に関する 1 次近似 $\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma_n) + \mathrm{Tr}[F_{\gamma_n}(\gamma - \gamma_n)]$ を最小にする γ」に跳ぶ操作である。2 次の項 $\mathcal{Q}$ を無視しているので、歩幅が大きすぎて最小点を飛び越え、2 つの状態の間を往復することがある。Cancès と Le Bris は、Roothaan 反復が（ある仮定のもとで）収束す

るか、2 つの状態の間を振動するかのどちらかになることを示し、エネルギーが必ず下がる**最適減衰法**（optimal damping algorithm, ODA）を提案した。ODA の考え方は次のとおりである。

$$\gamma_{n+1} = (1-\lambda_n)\gamma_n + \lambda_n \Phi(\gamma_n), \qquad \lambda_n = \operatorname*{arg\,min}_{\lambda\in[0,1]} \mathcal{E}^{\mathrm{HF}}\big((1-\lambda)\gamma_n + \lambda\Phi(\gamma_n)\big).$$

内分 γ_{n+1} は一般に射影でないが、凸集合 $\mathcal{G}_N$ には入っている。Lieb の変分原理（定理 5.8）があるので、$\mathcal{G}_N$ 上で最小化を進めて構わない。しかも $\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}$ は λ の 2 次式なので、λ_n は閉じた式で求まる。曲がった集合上の反復を凸集合上の反復に置き換えたことで、「エネルギーが単調に下がる」という性質を持った反復が作れたのである。

例題 5.6　2 準位模型での SCF の振動と減衰　★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

1 粒子空間を $\mathbb{C}^2$（基底 e_1, e_2）、粒子数を 1 とし、$\gamma = \begin{pmatrix} p & c \\ \bar{c} & 1-p \end{pmatrix}$ の上のエネルギー

$$\mathcal{E}(\gamma) = \mathrm{Tr}[h\gamma] + \frac{U}{2}\big(\gamma_{11}^2 + \gamma_{22}^2\big), \qquad h = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \delta \end{pmatrix}, \quad 0 < \delta < U$$

を考える（各サイトに Hartree 型の自己反発だけがあり、交換項がない玩具模型）。Fock 行列は $F_\gamma = h + U\,\mathrm{diag}(\gamma_{11}, \gamma_{22})$ である。

1. $\gamma_0 = |e_1\rangle\langle e_1|$（$p=1$）から Roothaan 反復（$F_{\gamma_n}$ の最低固有ベクトルを占有）を行うと、$p = 1, 0, 1, 0, \ldots$ と振動することを示せ。
2. $\mathcal{E}$ の $\mathcal{G}_1$ 上の最小を求めよ。$U=2,\ \delta = 1/2$ では p^* と最小値はいくらか。
3. ODA を $p_0 = 1$ から 1 回行うと p^* に到達することを示せ。固定の減衰率 λ を使うとどうなるか。
4. 最小点で F の 2 つの固有値はどうなっているか。Hartree–Fock では何が違うか。

解答. **(1)** $p=1$ のとき $F = \mathrm{diag}(U, \delta)$。$\delta < U$ なので最低固有ベクトルは e_2 で、$p_1 = 0$。すると $F = \mathrm{diag}(0, \delta+U)$ で最低は e_1、$p_2 = 1$。以下この繰り返しである。不動点になる純粋状態は無い。e_1 を占有したまま不動であるには $F_{11} \le F_{22}$、つまり $U \le \delta$ が要り、e_2 では $\delta + U \le 0$ が要るが、どちらも仮定に反する。
(2) h も相互作用も対角成分しか見ないので、$\mathcal{E}$ は p だけで決まる。$\mathcal{E}(p) = \delta(1-p) + \frac{U}{2}\big(p^2 + (1-p)^2\big)$、$\mathcal{E}'(p) = -\delta + U(2p-1) = 0$ より $p^* = \frac{U+\delta}{2U}$。$U=2,\ \delta=\frac{1}{2}$ では $p^* = \frac{5}{8}$、$\mathcal{E}(p^*) = \frac{1}{2}\cdot\frac{3}{8} + \big(\frac{25}{64} + \frac{9}{64}\big) = \frac{23}{32} = 0.71875$。端点の値 $\mathcal{E}(1) = 1$、$\mathcal{E}(0) = \frac{3}{2}$ より低い。
(3) $p_0 = 1$ で $\Phi(\gamma_0)$ は $p = 0$。線分 $p = (1-\lambda)\cdot 1 + \lambda \cdot 0$ 上で $\mathcal{E}$ を最小化すると、$p^* = 5/8$ が線分上にあるので $\lambda_0 = 3/8$ で $p_1 = p^*$ に到達する。固定の λ では $p_{n+1} = (1-\lambda)p_n + \lambda q_n$（$q_n$ は $p_n < p^*$ なら 1、$p_n > p^*$ なら 0）となり、p_n は p^* の両側を行き来しながら幅 λ 程度の範囲で揺れ続ける（$\lambda = 0.1$ で 200 回反復しても揺れが残ることを数値で確かめた）。減衰を小さくしても振幅が小さくなるだけで、収束はしない。
(4) p^* では $F_{11} = Up^* = \frac{U+\delta}{2} = \delta + U(1-p^*) = F_{22}$ で、F は単位行列の定数倍になる。占有軌道と非占有軌道のエネルギーが縮退しており、電子は 2 つの軌道に分数占有で分かれている（満たされない殻）。Roothaan 反復はこの縮退点の近くでは必ずどちらかの端に跳ぶので、たどり着けない。本物の Hartree–Fock では、次節の定理 5.9 がこの状況（最小点での縮退）を禁じる。玩具模型で縮退が起きたのは交換項（自己相互作用の相殺）を持たないからである。ただし本物の HF でも、最小点に隙間があるからといって Roothaan 反復が収束する保証にはならず、振動が実際に起こる。（検算 `scripts/verify_ch05.py`）

5.5.4 ヘリウムの SCF 計算

実際に SCF を回してみる。ヘリウムの $1s^2$ 閉殻を、空間軌道を n 個の s 型ガウス関数 $\mathrm{e}^{-\alpha_k r^2}$（$\alpha_k = \alpha_0 \beta^k$、even-tempered 基底）の線型結合に制限して解く。ガウス関数の重なり・運動・核引力・電子間反発の積分はすべて閉じた式で書ける（核引力と電子間反発には $F_0(t) = \tfrac{1}{2}\sqrt{\pi/t}\,\mathrm{erf}\sqrt{t}$ が現れる）。初期値は電子間相互作用を無視した h の固有関数とし、α_0, β はエネルギーが最小になるように選んだ。

表 5.1　ヘリウムの RHF エネルギー（自作 SCF、even-tempered s 型ガウス n 個）。HF 極限 $E^{\mathrm{HF}} = -2.861680$ との差も示す。

n	α_0	β	E_n [hartree]	$E_n - E^{\mathrm{HF}}$
1	0.767	–	-2.300987	5.6×10^{-1}
2	0.532	7.70	-2.747066	1.1×10^{-1}
4	0.319	4.60	-2.852538	9.1×10^{-3}
6	0.234	3.58	-2.860581	1.1×10^{-3}
8	0.189	3.07	-2.861507	1.7×10^{-4}
10	0.160	2.76	-2.861647	3.3×10^{-5}

表 5.1 の $n = 1$ の値は閉じた式 $-(33 - 8\sqrt{2})/(3\pi)$ で書ける。基底を増やすと値は単調に下がり、HF 極限に近づく（検算 `scripts/verify_ch05.py`）。この収束は第 4 章の線型理論の範囲の話である。軌道の空間（1 粒子空間の部分空間）を広げているだけで、Slater 行列式への制限は固定されているからである。ガウス関数は原点で滑らかなので、原子核の位置での波動関数の尖り（cusp）を再現できず、収束が遅くなる。これは第 4 章で述べた「収束の速さは解の正則性で決まる」の一例である。

図 5.2 は $n = 10$ での SCF 反復の収束を示す。誤差は反復ごとにほぼ一定の比（およそ 1/23）で縮む 1 次収束である。エネルギーの誤差は密度の誤差の 2 乗で決まる（停留点では 1 次の変化が消える）ので、密度の誤差は 1 回の反復でおよそ 0.21 倍になっている。ヘリウムは占有軌道と非占有軌道の軌道エネルギーの隙間が大きく、Roothaan 反復が素直に収束する例である。

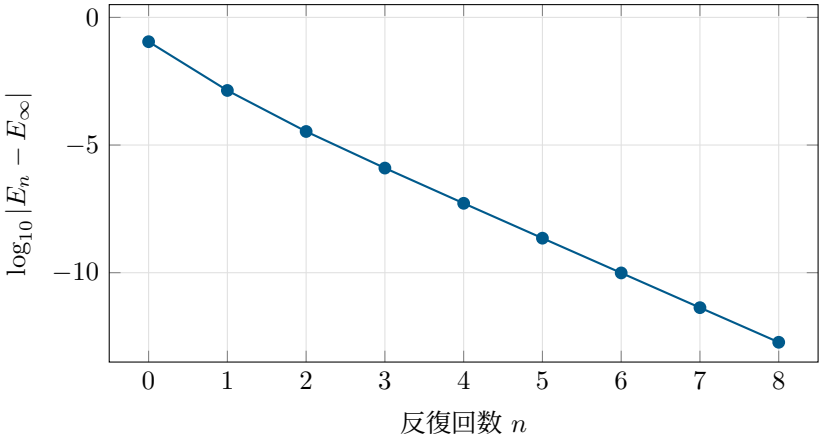


図 5.2　ヘリウム RHF（even-tempered ガウス 10 個）の SCF 反復ごとのエネルギー誤差。初期値は相互作用を無視した h の固有関数（$E_0 = -2.75002$）。直線的な減少は 1 次収束を表す（`scripts/gen_ch05.py`）。

5.6 aufbau 原理：満たされない殻は無い

★★ 重要　「下から順に詰める」が仮定でなく最小性から出ることを示す。交換項の符号の 2 つ目の帰結

化学の教科書で aufbau（構成）原理と呼ばれる「軌道を下から順に詰める」規則は、Hartree–Fock の最小解については定理として成り立つ。

定理 5.9 (満たされない殻は無い ★★ 重要). $\gamma=\sum_{i=1}^{N}|\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|$ が $\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}$ の（射影の中での）最小解で、$F_\gamma\varphi_i=\varepsilon_i\varphi_i$ とする。ψ が占有空間に直交する F_γ の正規化された固有関数で固有値が e なら、すべての i について

$$e-\varepsilon_i\ \geq\ J_{\varphi_i\psi}-K_{\varphi_i\psi}\ >\ 0.$$

とくに占有軌道は F_γ の下から N 個の固有関数であり、最後の占有軌道と最初の非占有軌道の間に縮退は無い。

この結果は Bach, Lieb, Loss, Solovej（1994）による（スピンの向きを制限しない Hartree–Fock について）。

証明の骨格. 占有軌道 φ_i を ψ に入れ替えた $\gamma'=\gamma-|\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|+|\psi\rangle\langle\psi|$ は、ψ が占有空間に直交するので階数 N の射影であり、Slater 行列式に対応する。展開 (5.8) と (5.10) から

$$\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma')-\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma)=\mathrm{Tr}\big[F_\gamma(|\psi\rangle\langle\psi|-|\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|)\big]+\mathcal{Q}=(e-\varepsilon_i)-\big(J_{\varphi_i\psi}-K_{\varphi_i\psi}\big).$$

γ が最小なのでこれは ≥ 0。$J_{\varphi_i\psi}>K_{\varphi_i\psi}$ が真に成り立つことは、補題 5.7 の不等式で等号が成り立つ条件を調べると、φ_i と ψ が直交することと両立しないことから分かる（細部は省く）。F_γ の非占有スペクトルが連続スペクトルを含む場合は、固有関数の代わりに近似固有関数の列を使って同じ議論をすると、隙間が真に正という結論は弱まり $e\geq\varepsilon_N$ が得られる。 □

物理的な意味を確認しておく。電子を 1 つ、占有軌道 φ_i から空き軌道 ψ へ移したときのエネルギー変化は、軌道エネルギーの差 $e-\varepsilon_i$ だけではない。移った電子は、元の軌道に残っていた「自分の抜け殻」との相互作用 $-(J-K)$ を失う分だけ得をする。もし $e=\varepsilon_i$（縮退）なら、この得の分だけ入れ替えた方がエネルギーが低くなり、最小性に反する。例題 5.6 の玩具模型では交換項が無く自己反発が残るので、この議論が成り立たず、縮退した分数占有が最小になった。

対称性を課すと話が変わる

この定理は、軌道にスピンや空間対称性の制限を課さない Hartree–Fock についてのものである。開殻原子（炭素など）では、HF の最小解は球対称性を破りうる。球対称性を保ったまま殻を部分的に満たす計算（化学で日常的に使う制限つきの方法）は、この定理の対象外である。

例題 5.7　交換項があると殻は満たされる ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

例題 5.6 と同じ $\mathbb{C}^2$（基底 e_1,e_2、粒子数 1、$h=\mathrm{diag}(0,\delta)$）で、交換項を入れた汎関数

$$\mathcal{E}(\gamma)=\mathrm{Tr}[h\gamma]+\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{2}W_{ij}\big(\gamma_{ii}\gamma_{jj}-|\gamma_{ij}|^2\big),\qquad W=\begin{pmatrix}U & V\\ V & U\end{pmatrix}$$

を考える。W_{ij} はサイト i とサイト j の電荷の間の反発で、$0<\delta<U$、$V\geq 0$ とする。この汎関数の Fock 行列は $(F_\gamma)_{ii}=h_{ii}+\sum_k W_{ik}\gamma_{kk}-W_{ii}\gamma_{ii}$、$(F_\gamma)_{ij}=h_{ij}-W_{ij}\gamma_{ij}$（$i\neq j$）である。数値は $U=2$, $\delta=\frac{1}{2}$, $V=1$ とする。

1. 射影 $\gamma=|u\rangle\langle u|$ の上では $\mathcal{E}(\gamma)=\langle u,hu\rangle$ となることを示し、射影の中での最小解が $\gamma_1=|e_1\rangle\langle e_1|$ であることを確かめよ。
2. F_{γ_1} を求め、占有軌道 e_1 の軌道エネルギー ε と非占有軌道 e_2 の固有値 e を求めよ。
3. e_1 と e_2 の間の J,K を求めて定理 5.9 の不等式を確かめ、e_1 を e_2 に入れ替えたときのエネルギー変化が $(e-\varepsilon)-(J-K)$ に等しいことを確かめよ。
4. 例題 5.6 の模型で縮退が起きたことと比べ、違いを F の対角成分で説明せよ。

解答. **(1)** $\gamma_{ij}=u_i\overline{u_j}$ なので $|\gamma_{ij}|^2=|u_i|^2|u_j|^2=\gamma_{ii}\gamma_{jj}$ が $i\neq j$ も含めて成り立ち、直接項と交換項が項ごとに打ち消し合う。よって $\mathcal{E}(\gamma)=\langle u,hu\rangle=\delta|u_2|^2\geq 0$ で、等号は $u=e_1$（位相を除く）のときに限る。電子が 1 個なら自分自身との反発は残らないという、水素原子で見た自己相互作用の相殺と同じことである。
(2) γ_1 では $\gamma_{11}=1$、他の成分は 0。

$$(F_{\gamma_1})_{11}=0+U\cdot 1-U\cdot 1=0,\qquad (F_{\gamma_1})_{22}=\delta+V\cdot 1-0=\tfrac{3}{2},\qquad (F_{\gamma_1})_{12}=0-V\cdot 0=0.$$

したがって $F_{\gamma_1}=\mathrm{diag}(0,\tfrac{3}{2})$、$\varepsilon=0$、$e=\tfrac{3}{2}$ で、占有軌道は F の下の固有ベクトルになっている。
(3) J はサイト 1 の単位電荷とサイト 2 の単位電荷の反発なので $J=W_{12}=V=1$。K の被積分関数にあたる重なりの密度 $e_1\overline{e_2}$ はどのサイトでも 0 なので $K=0$。不等式は $e-\varepsilon=\tfrac{3}{2}\geq J-K=1>0$ で成り立つ。入れ替えた $\gamma_2=|e_2\rangle\langle e_2|$ のエネルギーは (1) より $\delta=\tfrac{1}{2}$ で、変化は $\tfrac{1}{2}-0=\tfrac{1}{2}=(e-\varepsilon)-(J-K)$ に一致する。
(4) 例題 5.6 の模型で $p=1$ とすると $F_{11}=U=2$ で、占有軌道のエネルギーに電子が自分自身と反発する分 U が入り、空の軌道 $\delta=\tfrac{1}{2}$ より上に来た。そのため反復は空の軌道へ跳び、最小は分数占有の縮退点になった。交換項があると F_{11} の U は $-W_{11}\gamma_{11}$ で消え、占有軌道は自分を感じない。一方、空の軌道 e_2 の F_{22} には占有電子からの反発 V が入る。占有軌道と空の軌道の間の隙間のうち $J-K$ の分はこの非対称から生じており、それが定理 5.9 の下界の中身である。（検算 `scripts/verify_ch05.py`）

5.7 最小解の存在：電子は無限遠へ逃げないか

★★ 重要　無限次元の最小化に特有の難所（質量の流出）と、その乗り越え方

ここまでは「最小解 γ があるとすれば」と仮定してきた。有限次元なら、下に有界な連続関数は有界閉集合上で最小値をとる。無限次元ではこれが成り立たない。

5.7.1 弱収束と質量の流出

1 粒子空間の関数の列 u_n が u に**弱収束**する（$u_n\rightharpoonup u$）とは、すべての χ について $\langle\chi,u_n\rangle\to\langle\chi,u\rangle$ となることをいう（第 2 章）。「どの固定した観測装置で見ても u_n と u の区別がつかなくなる」という意味であり、ノルムの収束（強収束）より弱い。ノルムが有界な列は必ず弱収束する部分列をもつ（有限次元の Bolzano–Weierstrass の定理の代わりになる）。ただし極限ではノルムが落ちうる。

> **例（質量が無限遠へ逃げる）** u を正規化された関数とし、$u_n(\boldsymbol{r})=u(\boldsymbol{r}-n\boldsymbol{e})$（$\boldsymbol{e}$ は単位ベクトル）とおく。どの χ についても $\langle\chi,u_n\rangle\to 0$ なので $u_n\rightharpoonup 0$ だが、$\|u_n\|=1$ である。もう 1 つの例は $u_n(\boldsymbol{r})=n^{-3/2}u(\boldsymbol{r}/n)$ で、関数が薄く広がって弱収束の極限は 0 になる。どちらも「質量（ノルム）が極限で失われる」。

Hartree–Fock の最小化列 γ_n（$\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma_n)\to\inf$）についても同じことが起こりうる。電子の一部が無限遠へ逃げれば、極限 γ の跡 $\mathrm{Tr}\,\gamma$ は N より小さくなり、γ は N 電子の許容集合に入らない。Lions は、このような最小化列で起こりうることが「コンパクト（質量が局在したまま残る）」「消失（全体が薄く広がる）」「分裂（一部が遠くへ離れる）」の 3 通りに限られることを示し、後の 2 つを排除するための一般的な処方を与えた。これが**集中コンパクト性**（concentration–compactness）の方法である。

5.7.2 Lieb–Simon の定理

定理 5.10 (Lieb–Simon（1977） ★★ 重要)**.** 原子または分子で、電子数 N が総核電荷 Z に対し $N<Z+1$（すなわち中性または正イオン）なら、$\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}$ の $\mathcal{P}_N$ 上の最小解が存在し、それは *Hartree–Fock* 方程式 (5.13) を満たす。

証明の骨格（集中コンパクト性の考え方に沿って再構成したもの）．**第 1 段（下からの有界性と弱極限）** 2 体部分は非負である。実際 $0 \le \gamma \le 1$ なら $|\gamma(x,y)|^2 \le \gamma(x,x)\gamma(y,y)$ なので、交換項は直接項を超えない。水素型の不等式 $-\frac{1}{4}\Delta - \frac{Z_k}{|\boldsymbol{r}|} \ge -Z_k^2$ を使うと核引力は運動エネルギーの半分で抑えられ、

$$\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma) \;\ge\; \tfrac{1}{2}\operatorname{Tr}[-\tfrac{1}{2}\Delta\gamma] - C(N,Z)$$

となる。したがって最小化列 γ_n の運動エネルギーは有界で、弱収束する部分列がとれる。その極限 γ は $0 \le \gamma \le 1$ を満たすが、$\operatorname{Tr}\gamma = \lambda \le N$ でしかない。ここで凸集合 $\mathcal{G}_N$ の利点が出る。閉じた凸集合 $\{0 \le \gamma \le 1,\ \operatorname{Tr}\gamma \le N\}$ は弱極限をとっても外へ出ないが、射影の集合 $\mathcal{P}_N$ はそうではない（遠ざかる軌道への射影の列は弱く 0 に収束する）。曲がった集合のままでは極限が許容集合から落ちてしまうので、凸集合へ緩和した問題で極限をとる。

第 2 段（下半連続性。難所） 逃げた部分のエネルギーは非負である。逃げた電子は核から遠いので核引力はほぼ 0 で、運動エネルギーと「直接項 − 交換項」はどちらも非負だからである。したがって

$$\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma) \le \liminf_{n} \mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma_n) = \inf_{\mathcal{P}_N} \mathcal{E}^{\mathrm{HF}}$$

となる。この不等式を厳密にするには、γ_n を核の近くと遠くに切り分ける局所化（境界の運動エネルギーの誤差が 0 に行くような切り分け方）と、核引力の項が弱収束で連続であることを示す必要がある。ここが技術的な中心で、本書では認めて進む。

第 3 段（質量は失われない） $\lambda < N$ と仮定して矛盾を導く。F_γ のポテンシャル部分 $V + \rho_\gamma * |x|^{-1}$ は遠方で $-(Z-\lambda)/|\boldsymbol{r}|$ のように振る舞う。核電荷は整数なので、$N < Z+1$ は $N \le Z$ と同じであり、$Z-\lambda > Z-N \ge 0$、つまり遠方には正味の**引力**の Coulomb の尾が残る。Coulomb の尾をもつ 1 体演算子は無限個の負の固有値をもつ（大きさ R の領域に広がった試行関数では運動エネルギーが $\sim R^{-2}$、ポテンシャルが $\sim -(Z-\lambda)/R$ で、R が大きければ負になる。水素原子の Rydberg 系列と同じ理屈で、第 3 章の min-max 原理から固有値の個数が数えられる）。交換演算子 K_γ は非負なので $-K_\gamma$ はエネルギーを下げる側にしか働かない。そこで遠方に広がった正規化関数 ψ で $\langle\psi, F_\gamma\psi\rangle < 0$ となるものをとり、$\gamma + t|\psi\rangle\langle\psi|$ を作る（γ と両立するように ψ を選べることは技術的に確かめる）。(5.11) より

$$\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma + t|\psi\rangle\langle\psi|) = \mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma) + t\langle\psi, F_\gamma\psi\rangle < \mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma)$$

で、自己相互作用の相殺のおかげで 2 次の項がちょうど消えている。足りない電子 $N-\lambda$ 個分をこのように（互いに遠く離した関数で）付け加えると、N 電子の許容集合の元で、エネルギーが $\inf_{\mathcal{P}_N}\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}$ より真に低いものができる（第 2 段の不等式と合わせる）。これは下限の定義に反する。よって $\lambda = N$。

第 4 段 $\lambda = N$ なら $\gamma \in \mathcal{G}_N$ で $\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma) \le \inf$、つまり γ は $\mathcal{G}_N$ 上の最小解である。Lieb の変分原理（定理 5.8）により、射影の最小解、すなわち Slater 行列式の最小解が存在する。 □

逃げると損をするから逃げない

証明の核心は第 3 段の一文、「無限遠へ逃げた電子は、核の正味の引力 $Z-(N-1) > 0$ を感じるので、戻ってきた方がエネルギーが下がる」である。物理屋にはほとんど自明に聞こえるが、無限次元の最小化問題では、この直観を「最小化列のどの部分列も質量を失わない」という主張に翻訳する作業（第 2 段の局所化）が本当の仕事になる。

負イオンでは保証が無い

$N \ge Z+1$ では第 3 段が崩れる。最後の電子が遠方で感じるのは正味電荷 $Z-(N-1) \le 0$、つまり引力がないか斥力である。この場合、最小解の存在は一般には保証されない。実際、N が Z より十分大きいと HF の最小解が存在しないことが知られている（Solovej による Hartree–Fock 理論での電離予想の解決）。

具体例として、水素の負イオン H^-（$Z=1$, $N=2$）を考える。閉殻 RHF の値は -0.48792 hartree（自作 SCF、ガウス 10 個）で、H 原子と無限遠の電子の組 -0.5 より**高い**。HF の範囲では H^- は H と自由電子に分かれた方が得になり、安定性を説明できない。一方、厳密な H^- のエネルギーは -0.52775 で H より低い（H^- は実在する）。H^- の束縛は、HF が持たない相関エネルギーだけによって生じている。（検算 `scripts/verify_ch05.py`）

例題 5.8　遠くへ広げた電子は得をするか ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

定理 5.10 の証明の第 3 段を、具体的な関数で確かめる。核電荷 Z の核のまわりで、上向きの電子 1 個が 1s 軌道 u_Z に入っている（$u_\zeta(\boldsymbol{r}) = (\zeta^3/\pi)^{1/2}\mathrm{e}^{-\zeta r}$。局在した電荷は $\lambda = 1$ 個分）。ここに下向きの電子を 1 個、軌道 u_s で付け加える（$s > 0$ が小さいほど遠くへ広がる）。スピンが逆なので交換項は無く、エネルギーの増分は

$$\Delta E(s) = \langle u_s,\, \bigl(-\tfrac{1}{2}\Delta - \tfrac{Z}{r}\bigr)u_s\rangle + J(Z,s) = \frac{s^2}{2} - Zs + J(Z,s), \qquad J(a,b) = \frac{ab(a^2+3ab+b^2)}{(a+b)^3}$$

である。$J(a,b)$ は $|u_a|^2$ と $|u_b|^2$ の静電相互作用で、$a = b = \zeta$ では例題 5.4 の $\frac{5}{8}\zeta$ に戻る。

1. $s \to 0$ で $\Delta E(s) = -(Z-1)s + \dfrac{s^2}{2} - \dfrac{2s^3}{Z^2} + O(s^4)$ を示せ。
2. $Z = 2$（He）で $\Delta E(\frac{1}{2})$ を求めよ。
3. $Z = 1$（H に電子を足す）では、すべての $s > 0$ で $\Delta E(s) > 0$ であることを示せ。
4. (1)〜(3) を、証明の第 3 段の言葉で解釈せよ。

解答. **(1)** $x = s/Z$ とおくと $J(Z,s) = s\,(1+3x+x^2)(1+x)^{-3}$。$(1+x)^{-3} = 1-3x+6x^2+O(x^3)$ を掛けると x の 1 次の係数は $3-3=0$、2 次の係数は $6-9+1=-2$ なので $J(Z,s) = s - \frac{2s^3}{Z^2} + O(s^4)$。これを代入して

$$\Delta E(s) = \frac{s^2}{2} - Zs + s - \frac{2s^3}{Z^2} + O(s^4) = -(Z-1)s + \frac{s^2}{2} - \frac{2s^3}{Z^2} + O(s^4).$$

(2) $J(2,\frac{1}{2}) = \dfrac{1\cdot(4+3+\frac{1}{4})}{(5/2)^3} = \dfrac{29}{4}\cdot\dfrac{8}{125} = \dfrac{58}{125}$。よって $\Delta E(\frac{1}{2}) = \frac{1}{8} - 1 + \frac{58}{125} = \dfrac{125-1000+464}{1000} = -\dfrac{411}{1000}$。電子を付け加えるとエネルギーが下がる。

(3) $Z = 1$ で通分すると

$$2(1+s)^3\Delta E(s) = s^2(1+s)^3 - 2s(1+s)^3 + 2s(1+3s+s^2) = s^2\bigl(1-s+s^2+s^3\bigr)$$

となる（括弧の中を展開すると s と s^2 の項がそれぞれ打ち消し合う）。$1-s+s^2 = (s-\frac{1}{2})^2 + \frac{3}{4} > 0$ と $s^3 > 0$ より、$\Delta E(s) = \dfrac{s^2(1-s+s^2+s^3)}{2(1+s)^3} > 0$。

(4) 軌道 u_s の広がりは $R \sim 1/s$ で、(1) の $\frac{s^2}{2}$ は運動エネルギー $\sim R^{-2}$、$-(Z-1)s$ は遠方で感じる正味の Coulomb の尾 $-(Z-\lambda)/R$ にあたる。$Z > \lambda$ なら R を大きくすると尾の項が勝って $\Delta E < 0$ となり、遠方に置いた電子は付け加えた方が得をする。第 3 段はこれを使って「質量が無限遠へ逃げた最小化列は最小でない」と結論した。$Z = 1$ では正味の電荷 $Z-\lambda$ が 0 で 1 次の項が消え、運動エネルギーの $\frac{s^2}{2}$ が残って $\Delta E > 0$ になる。この試行関数の範囲では、2 個目の電子は束縛されない。直前の注意の H^- の話と同じ向きの結果だが、ここでは芯の軌道を固定しているので、それの証明にはなっていない。（検算 `scripts/verify_ch05.py`）

5.8　Koopmans の定理

★★ 重要　Lagrange 乗数にすぎない軌道エネルギーに物理的な意味を与える近似の、正確な位置づけ

軌道エネルギー ε_i は Lagrange 乗数として導入された数学的な量である。これにイオン化エネルギーという物理的な意味を与えるのが Koopmans の定理である。

定理 5.11 (Koopmans の定理 ★★ 重要)**.** Φ を N 電子の *Hartree–Fock* 解（軌道 $\varphi_1, \dots, \varphi_N$、軌道エネルギー $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N$）とし、軌道 φ_k を取り除いて**他の軌道を変えずに**作った $N-1$ 電子の *Slater* 行列式を Φ_k^{fr} とする。このとき

$$\langle \Phi_k^{\mathrm{fr}},\, H_{N-1} \Phi_k^{\mathrm{fr}} \rangle - \langle \Phi,\, H_N \Phi \rangle = -\varepsilon_k .$$

証明. (5.7) で、k を含む項だけが差に寄与する。1 体部分から h_{kk}、2 体部分から $\frac{1}{2}\sum_j (J_{kj}-K_{kj}) + \frac{1}{2}\sum_i (J_{ik}-K_{ik}) = \sum_j (J_{kj}-K_{kj})$（$j=k$ の項は 0）が落ちるので、差は $-\big(h_{kk} + \sum_j (J_{kj}-K_{kj})\big) = -\langle \varphi_k,\, F_\gamma \varphi_k \rangle = -\varepsilon_k$。 □

この定理は等式であり、近似が入るのは「イオンの状態を、中性原子の軌道を凍結した Slater 行列式で表す」ところである。イオン化エネルギー $I = E_{N-1} - E_N$ の近似としての $-\varepsilon_k$ の誤差には、符号の逆な 2 つの源がある。

- **軌道緩和**。イオンでは電子が 1 つ減って遮蔽が弱まるので、残りの軌道は縮む。イオンの軌道を最適化し直す（ΔSCF と呼ぶ）とイオンのエネルギーは下がる。これは変分原理から**必ず**成り立つので、$I^{\Delta\mathrm{SCF}} \le -\varepsilon_k$ が定理として言える。
- **相関**。$I^{\Delta\mathrm{SCF}}$ は両方の状態の相関エネルギーを無視している。電子が多い中性原子の方が電子対が多く、相関エネルギー（負）の絶対値が大きいのがふつうなので、厳密な I は $I^{\Delta\mathrm{SCF}}$ より大きくなる傾向がある。こちらは定理ではなく経験則である。

2 つの誤差が逆向きに働くので、Koopmans の値は凍結という粗い近似のわりに実測に近いことが多い。ヘリウムの数値は次のとおりである（自作 SCF と厳密値 $E = -2.903724$ から計算）。

	I [hartree]	I [eV]
Koopmans $-\varepsilon_{1s}$	0.91794	24.98
厳密値 $E(\mathrm{He}^+) - E(\mathrm{He})$	0.90372	24.59
ΔSCF $E(\mathrm{He}^+) - E^{\mathrm{HF}}(\mathrm{He})$	0.86168	23.45

He^+ は 1 電子系なので HF は厳密で $E(\mathrm{He}^+) = -2$ である。緩和の寄与は -0.0563、相関の寄与は $+0.0420$ で、たしかに逆符号になっている（検算 `scripts/verify_ch05.py`）。

例題 5.9　1s 軌道 1 個の模型での Koopmans 値 ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

例題 5.4 の模型（$\zeta^* = 27/16$）で考える。

1. 軌道エネルギー $\varepsilon = h_{uu} + J_{uu}$ を求めよ。
2. 軌道を凍結した He^+ のエネルギーを求め、Koopmans の定理を確かめよ。
3. He^+ の軌道を緩和させると（指数 ζ を最適化し直すと）イオン化エネルギーはどうなるか。

解答. **(1)** $h_{uu} = \frac{\zeta^2}{2} - 2\zeta$、$J_{uu} = \frac{5}{8}\zeta$ なので $\varepsilon = \zeta\big(\frac{\zeta}{2} - \frac{11}{8}\big)$。$\zeta = \frac{27}{16}$ を代入して $\varepsilon = \frac{27}{16}\cdot\big(\frac{27}{32} - \frac{44}{32}\big) = -\frac{459}{512} = -0.89648$。
(2) 凍結した He^+ は電子 1 個が u_{ζ^*} に入った状態で、エネルギーは $h_{uu} = \frac{27}{16}\big(\frac{27}{32} - 2\big) = -\frac{999}{512} = -1.95117$。中性原子は $-\frac{729}{256} = -\frac{1458}{512}$ なので差は $\frac{-999+1458}{512} = \frac{459}{512} = -\varepsilon$。
(3) He^+ で ζ を最適化すると $\frac{\zeta^2}{2} - 2\zeta$ の最小で $\zeta = 2$、エネルギー -2（厳密）。イオン化エネルギーは $-2 + 2.84766 = 0.84766$ に下がる。凍結値 0.89648 との差 -0.0488 が緩和の寄与で、符号は変分原理から決まる。遮蔽してくれていた相方の電子がいなくなったので、残った電子の軌道は有効電荷 27/16 から 2 へ縮む。

5.9 相関エネルギーと Hartree–Fock の限界

★★★ 最重要 曲がった集合への制限が残す誤差の大きさと、平均場では原理的に表せない状況

定義 5.12 (相関エネルギー)**.** $E_{\mathrm{corr}} = E_N - E^{\mathrm{HF}}$。ここで $E^{\mathrm{HF}} = \inf_{\mathcal{P}_N} \mathcal{E}^{\mathrm{HF}}$ は（基底の誤差を含まない）HF 極限値である。変分原理から $E_{\mathrm{corr}} \le 0$。

ヘリウムでは $E_{\mathrm{corr}} = -2.903724 - (-2.861680) = -0.042044$ hartree $= -1.144$ eV である。全エネルギーの 1.4% にすぎないが、化学反応のエネルギー（数 eV）と同じ桁である。表 5.1 との関係を整理すると、HF の誤差は 2 段の A 型制限の和になっている。

1. **Slater 行列式への制限**（曲がった集合）。誤差は E_{corr}。計算をどれだけ精密にしても消えない。
2. **軌道を有限個の基底関数に制限**（線型部分空間）。誤差は $E_n - E^{\mathrm{HF}}$。第 4 章の理論どおり、基底を増やすと単調に 0 へ近づく。

2 つ目は第 4 章の線型理論で制御できるが、1 つ目を減らすには集合そのものを広げる（複数の Slater 行列式の線型結合＝配置間相互作用 CI。第 4 章の線型の枠組みへ戻る）しかない。

5.9.1 H_2 の解離：平均場が原理的に失敗する例

相関には 2 つの顔がある。電子どうしが近づくと反発で避け合うことによる短距離の相関（動的相関）と、1 つの Slater 行列式では状態の性格がそもそも表せないことによる相関（静的相関）である。後者の典型が水素分子の解離である。

最小基底として、2 つの陽子 A, B のまわりの 1s 型関数 a, b（STO-3G、指数スケール $\zeta = 1.24$）だけを使う。対称性から、閉殻 RHF の空間軌道は結合性軌道 $\sigma_g \propto a + b$ に決まる。

例題 5.10　最小基底 H_2 の RHF 解離極限 ★★★ 最重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

核間距離 $R \to \infty$ で、重なり $S = \langle a, b\rangle$ や a, b にまたがる積分は 0 になる。H 原子のこの基底でのエネルギーを $E_{\mathrm{H}} = \langle a, (-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_A})a\rangle$、同じ中心の反発積分を $U = \iint |a(x)|^2 |a(y)|^2 / |x - y|$ とする。

1. RHF 波動関数の空間部分 $\sigma_g(\boldsymbol{r}_1)\sigma_g(\boldsymbol{r}_2)$ を、共有結合項 $a(1)b(2) + b(1)a(2)$ とイオン項 $a(1)a(2) + b(1)b(2)$ に分解し、それぞれの重みを求めよ。
2. RHF のエネルギーが $R \to \infty$ で $2E_{\mathrm{H}} + \frac{U}{2} - \frac{1}{2R}$ に近づくことを示せ。
3. $E_{\mathrm{H}} = -0.46658$、$U = 0.77461$ のとき、RHF の解離極限と正しい極限 $2E_{\mathrm{H}}$ の差を求めよ。
4. 2 配置 σ_g^2 と σ_u^2（$\sigma_u \propto a - b$）の CI で、解離極限の波動関数がどうなるかを述べよ。

解答. **(1)** $S \to 0$ で $\sigma_g = (a+b)/\sqrt{2}$。$\sigma_g(1)\sigma_g(2) = \frac{1}{2}\big[(a_1 b_2 + b_1 a_2) + (a_1 a_2 + b_1 b_2)\big]$。2 つの括弧はそれぞれノルム $\sqrt{2}$ で互いに直交するので、重みは $\frac{1}{2} \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$ ずつ。RHF は H·H（共有結合）と H^+H^-（イオン）を**必ず半々**に混ぜる。
(2) $E = 2h_{gg} + J_{gg} + \frac{1}{R}$。$h_{gg} \to h_{aa} = E_{\mathrm{H}} - \langle a, r_B^{-1} a\rangle \approx E_{\mathrm{H}} - \frac{1}{R}$。$J_{gg} = \frac{1}{4}\big[(aa|aa) + (bb|bb) + 2(aa|bb)\big]$ +（重なりを含む項）$\to \frac{1}{4}(2U + \frac{2}{R})$。合わせて $E \to 2E_{\mathrm{H}} - \frac{2}{R} + \frac{U}{2} + \frac{1}{2R} + \frac{1}{R} = 2E_{\mathrm{H}} + \frac{U}{2} - \frac{1}{2R}$。
(3) $R \to \infty$ の極限は $2E_{\mathrm{H}} + \frac{U}{2} = -0.93316 + 0.38730 = -0.54586$。正しい極限 -0.93316 より 0.3873 hartree（10.5 eV）も高く、-1 hartree（厳密な H 原子 2 個）にも遠く及ばない。原因は (1) のイオン項で、遠く離れた H^- は電子 2 個が同じ原子に乗っている分の反発 U を払う。
(4) $\sigma_u(1)\sigma_u(2) = \frac{1}{2}\big[-(a_1 b_2 + b_1 a_2) + (a_1 a_2 + b_1 b_2)\big]$。$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_g^2 - \sigma_u^2)$ とすればイオン項が打ち消し合い、共有結合項だけ（Heitler–London 型）が残る。数値でも $R = 40$ で CI 係数は $(0.7071, -0.7071)$ となり、エネルギーは $2E_{\mathrm{H}}$ に一致した。2 つの Slater 行列式の**線型結合**

が要るのだから、これは 1 つの Slater 行列式（平均場）の範囲では原理的に表せない。（検算 `scripts/verify_ch05.py`）

図 5.3 に、同じ最小基底での RHF・UHF・CI（2 配置）のポテンシャル曲線を示す。UHF（スピン上向きと下向きの電子に別々の空間軌道を許す HF）は、ある距離（この基底では約 2.2 bohr。Coulson–Fischer 点と呼ばれる）より遠くで対称性を破った解（上向き電子が A に、下向き電子が B に寄る解）へ移り、正しい解離極限 $2E_{\mathrm{H}}$ に到達する。その代わり、UHF の波動関数はもはやスピン一重項でなく、解離極限では三重項が半分混ざる。エネルギーを正しくする代償に対称性を失うのであり、これは「平均場は静的相関を記述できない」ことの別の表れである。平衡核間距離（RHF では 1.346 bohr）付近では RHF と UHF は一致し、CI との差 -0.0206 hartree が（この粗い基底での）相関エネルギーになる。

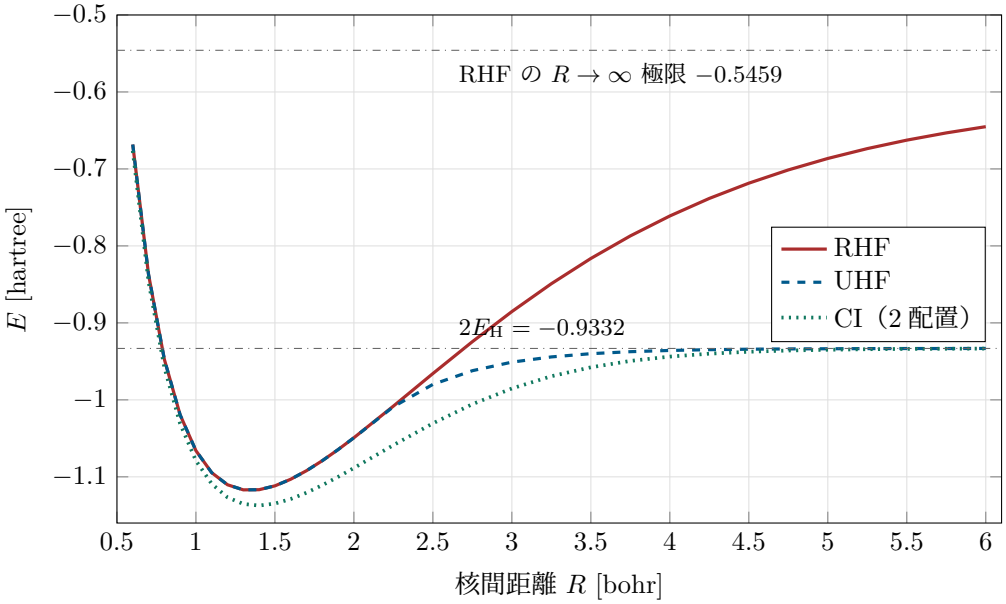


図 5.3　最小基底（STO-3G）の H_2 のポテンシャル曲線。RHF は解離で誤った極限へ向かい、UHF は約 2.2 bohr で対称性を破って正しい極限に到達する。CI は全域で最も低い。横線は基底での H 原子 2 個のエネルギー $2E_{\mathrm{H}}$ と RHF の解離極限（`scripts/gen_ch05.py`）。

UHF で解離が直ったわけではない

UHF の解離極限は正しいエネルギーを与えるが、それは対称性を破った解を許したからである。正しい波動関数（共有結合の一重項）は 2 つの Slater 行列式の和であり、1 つの Slater 行列式ではどう選んでも表せない。「エネルギーが合う」と「状態が正しい」は別の主張である。HF の最小解が対称性を破りうるのは、Slater 行列式の集合が曲がっていて最小点が一意とは限らないからであり、§5.6 の注意で触れた開殻原子での球対称性の破れも同じ現象である。

5.10　物理屋の直観との対応と、第 6 章へ

★★★ 最重要　平均場の直観のうち、何が証明され何が証明されていないかの線引き

「各電子は、他の電子がつくる平均の場の中を独立に運動する」という直観を、この章の言葉で書き直すと次の 2 つになる。

1. 多体の試行関数を、積（を反対称化した Slater 行列式）の形に制限して変分をとる。
2. その停留条件（Euler–Lagrange 方程式）が、1 体の演算子 F_γ の固有値問題という形をとる。F_γ に入っている $\rho_\gamma * |x|^{-1}$ が「平均の場」である。

「平均の場」は近似の出発点ではなく、制限された変分問題の**結果**として現れる。そして、この近似の正当化として数学が保証しているのは次のことに限られる。

- 上界 $E^{\mathrm{HF}} \geq E_N$（変分原理）。
- 中性・正イオンで最小解が存在すること（Lieb–Simon）、最小解が下から詰めた構造をもつこと（aufbau）。
- 最小化問題を凸集合上の問題に置き換えてよいこと（Lieb）。

ここには、誤差 $E^{\mathrm{HF}} - E_N$ が小さいという主張は含まれていない。He では 1.4% と小さく、H_2 の解離や H^- の束縛では定性的に誤る。どちらが起こるかは、変分の枠組みの中からは判定できない。

では「HF は良い近似だ」という主張が定理になる場面はあるか。それは何らかの**パラメータの極限**の中だけである。

- 粒子数 $N \to \infty$ で相互作用を $1/N$ に弱める平均場極限。多体の基底状態のエネルギーが 1 体（Hartree）汎関数の最小値に、1 粒子あたりで収束する。
- 原子番号 $Z \to \infty$ の極限。主要項は Thomas–Fermi 理論で決まり、HF は厳密な基底エネルギーをさらに高い次数まで正しく与える。

これらは第 6 章で扱う B 型の近似であり、「平均場が正しくなる」理由（相関が $1/N$ で弱まる、あるいは大部分の電子が半古典的に振る舞う）を極限操作として数学に組み込んだものである。この章の A 型の見方と第 6 章の B 型の見方は、同じ Hartree–Fock 方程式を別の角度から正当化する。前者は「どんな N, Z でも成り立つが上界しか言わない」、後者は「誤差が小さいことまで言えるが極限でしか成り立たない」。

例題 5.11　2 電子イオンを上下から挟む ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

核電荷 Z の 2 電子イオン（$Z = 1$ が H^-、$Z = 2$ が He）の基底エネルギーを $E(Z)$ とする。

1. 例題 5.4 と同じ計算で、上界 $E(Z) \leq -(Z - \frac{5}{16})^2$ を示せ。
2. 電子間反発が非負であることから、下界 $E(Z) \geq -Z^2$ を示せ。
3. 上界と下界の相対的な幅 $r(Z) = 1 - (Z - \frac{5}{16})^2/Z^2$ を $Z = 1, 2, 10$ で求め、$Z \to \infty$ でのふるまいを述べよ。
4. He の厳密値 -2.903724 と比べ、この章の A 型の保証と第 6 章の B 型の保証の違いを述べよ。

解答. **(1)** 例題 5.4 の (2) で Z を一般にしたままにすると $E(\zeta) = \zeta^2 - (2Z - \frac{5}{8})\zeta$ で、最小は $\zeta^* = Z - \frac{5}{16}$、値は $-(Z - \frac{5}{16})^2$。変分原理により $E(Z)$ はこれ以下である。
(2) $H_2 = h_1 + h_2 + 1/|x_1 - x_2| \geq h_1 + h_2$（作用素の意味で）。$h = -\frac{1}{2}\Delta - Z/r$ の最低固有値は $-Z^2/2$ なので、どんな正規化された Ψ でも $\langle \Psi, (h_1 + h_2)\Psi \rangle \geq -Z^2$。下限をとって $E(Z) \geq -Z^2$。
(3) $r(Z) = \dfrac{\frac{5}{8}Z - \frac{25}{256}}{Z^2}$。$Z = 1$ で $\frac{135}{256} \approx 0.527$、$Z = 2$ で $\frac{295}{1024} \approx 0.288$、$Z = 10$ で ≈ 0.0615。$Z \to \infty$ では $r(Z) \approx \frac{5}{8Z} \to 0$ で、上下の評価は主要項 $-Z^2$ で一致する。幅そのもの $\frac{5}{8}Z - \frac{25}{256}$ は大きくなるので、縮むのは相対的な幅だけである。
(4) He の上界 $-\frac{729}{256} = -2.84766$ は厳密値から相対的に 1.93% しか離れていない。しかし (1)(2) だけから言えるのは「誤差は 28.8% 以下」であり、1.93% という小ささは厳密値を別に知って初めて分かる。Z を固定したままでは、A 型（Slater 行列式への制限）の枠組みは上界を与えるだけで、誤差の大きさを保証しない。誤差が小さいと言えるのは $Z \to \infty$ という極限の中だけで、それも相対的な意味に限られる。このように極限の中で誤差を制御するのが第 6 章の B 型の見方である。（検算 `scripts/verify_ch05.py`）

5.11 この章のまとめ

★★★ 最重要 Hartree–Fock を A 型（曲がった集合への制限）として見たときに保証されること

Hartree–Fock の変分構造

- Slater 行列式の集合は線型空間でも凸集合でもない（1 体縮約密度行列が射影であることと同値）。第 4 章の線型理論（Céa、interlacing、収束）は使えないが、変分原理による上界は任意の部分集合で成り立つ。
- Slater 行列式のエネルギーは 1 体縮約密度行列 γ の汎関数 $\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma)$（直接項 − 交換項）で書ける。交換項は自己相互作用を正確に打ち消し、交換孔を表す。
- 交換積分は直接積分を超えない（$0 \le K \le J$）。この符号から、占有を移す方向で $\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}$ が凹になり、射影の集合上の最小と凸集合 $0 \le \gamma \le 1$ 上の最小が一致する（Lieb の変分原理）。同じ不等式から、最小解では占有軌道が Fock 演算子の下から N 個で、縮退が無い（aufbau）。
- Euler–Lagrange 方程式は非線型固有値問題 $F_\gamma \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$ で、軌道エネルギーは Lagrange 乗数である。SCF はその不動点反復で、振動しうる。凸集合への緩和により、エネルギーが単調に下がる減衰反復（ODA）が作れる。
- 中性・正イオンでは最小解が存在する（Lieb–Simon）。難所は最小化列から質量が無限遠へ逃げる可能性で、逃げた電子が正味の引力を感じることで排除される。負イオンでは保証が無く、H^- は HF では束縛されない。
- Koopmans の定理は凍結軌道の下での等式で、緩和（必ず I を下げる）と相関（ふつう I を上げる）の誤差が逆符号に働く。
- 相関エネルギー（He で -0.042 hartree）は計算を精密にしても消えない。H_2 の解離では RHF がイオン項を半分混ぜて誤った極限を与え、平均場では静的相関を表せない。

近似の 3 型との関係をまとめる。この章で扱った Hartree–Fock 法は、A 型（解を探す集合を狭める近似）のうち、集合が線型空間でなく曲がった多様体である場合にあたる。変分原理は上界を正当化し、Lieb の変分原理・aufbau 定理・Lieb–Simon の存在定理は、その上界を与える最小化問題が数学的にきちんと立っていること（解が存在し、Euler–Lagrange 方程式で特徴づけられ、凸問題として扱えること）を正当化した。軌道を有限個の基底関数で展開する段階は線型の A 型で、第 4 章の理論がその収束を正当化する。しかし Slater 行列式への制限そのものが小さな誤差しか生まないことは、A 型の枠組みの中では何も正当化されておらず、それを言うには第 6 章の B 型（極限）の視点が必要になる。

総合問題　2 サイト Hubbard 模型で平均場の得失を測る ★★★ 最重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

2 つのサイト 1, 2 に電子が 2 個（上向き 1 個、下向き 1 個）いる模型を考える。1 粒子空間はサイトの基底 $|1\rangle, |2\rangle$ に限り、1 体部分はサイト間の跳び移り $h = -t\big(|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|\big)$（$t > 0$）、相互作用は同じサイトに 2 個の電子が乗ったときだけ働く反発 $U \ge 0$ とする。§5.9 の H_2 の最小基底模型から、サイトをまたぐ積分を落として残したものにあたり、サイト間の距離が大きいほど t は小さい。数値は $t = 1$, $U = 4$ とする。

(1) 合成スピン 0 の基底状態は、共有結合の状態 $|\mathrm{cov}\rangle$（各サイトに 1 個ずつ乗った一重項）とイオンの状態の対称結合 $|\mathrm{ion}\rangle$（2 個とも同じサイトに乗る 2 つの状態の和）が張る 2 次元部分空間に入り、そこでのハミルトニアンの行列は $\begin{pmatrix} 0 & -2t \\ -2t & U \end{pmatrix}$ である。基底エネルギー

E_0 を求めよ。（使う道具：第 4 章の Rayleigh–Ritz 法、第 3 章の min-max 原理）

(2) 2 個の電子を結合性軌道 $\sigma = (|1\rangle + |2\rangle)/\sqrt{2}$ に上向きと下向きで入れた Slater 行列式（RHF）のエネルギー E_{RHF} を求め、共有結合の成分とイオンの成分の重みを答えよ。（使う道具：第 5 章 §3 の Slater–Condon 則、§8 の H_2 の例題）

(3) 上向きの電子を $|a\rangle = \cos\theta|1\rangle + \sin\theta|2\rangle$、下向きの電子を $|b\rangle = \sin\theta|1\rangle + \cos\theta|2\rangle$ に入れた Slater 行列式（UHF）のエネルギーが $E(\theta) = -2t\sin 2\theta + \frac{U}{2}\sin^2 2\theta$ であることを示し、$0 \le \theta \le \pi/4$ で最小化せよ。（使う道具：第 5 章 §3、§8 の UHF）

(4) $\theta = \pi/4$（RHF）は U によらず $E(\theta)$ の停留点であることを示し、$U > 2t$ ではそれが極大であることを示せ。（使う道具：第 5 章 §5 の、SCF の不動点は停留点であって最小点とは限らないという注意）

(5) $t = 1$, $U = 4$ での E_0, E_{UHF}, E_{RHF} の大小を試行関数の集合の包含から説明し、RHF と UHF の相関エネルギーを求めよ。さらに $U \gg t$ での E_{UHF}/E_0 を求め、平均場の誤差が相対的にも消えないことを述べよ。（使う道具：第 5 章 §1 の変分原理、第 1 章の A 型の見方、例題 5.11 との対比）

解答. **(1)** 合成スピン 0 の状態のうち、イオンの状態の反対称結合はサイトの入れ替えで符号を変えるので $|\mathrm{cov}\rangle$、$|\mathrm{ion}\rangle$ と混ざらず、基底状態は与えられた 2 次元部分空間に入る。この部分空間は H で不変なので、第 4 章の Rayleigh–Ritz 法をこの部分空間で行えば近似でなく厳密な固有値が出る。行列の固有方程式 $E(E-U) - 4t^2 = 0$ の小さい方の根をとって

$$E_0 = \frac{U}{2} - \sqrt{\frac{U^2}{4} + 4t^2} = 2 - 2\sqrt{2} \approx -0.8284.$$

(2) 1 体部分は電子 1 個につき $\langle\sigma, h\sigma\rangle = -t$ で、2 個で $-2t$。2 個がサイト 1 に同時に乗る確率は $|\sigma_1|^2|\sigma_1|^2 = \frac{1}{4}$、サイト 2 も同じで、反発の期待値は $U\left(\frac{1}{4}+\frac{1}{4}\right) = \frac{U}{2}$。よって $E_{\mathrm{RHF}} = -2t + \frac{U}{2} = 0$。空間部分は $\sigma(1)\sigma(2) = \frac{1}{2}\big[(|1\rangle|2\rangle + |2\rangle|1\rangle) + (|1\rangle|1\rangle + |2\rangle|2\rangle)\big]$ で、例題 5.10 と同じく共有結合とイオンが $\frac{1}{2}$ ずつの重みで混ざる。t がどれだけ小さくても（原子をどれだけ離しても）この重みは変わらない。
(3) 上向き電子の 1 体エネルギーは $\langle a, ha\rangle = -2t\cos\theta\sin\theta = -t\sin 2\theta$、下向きも同じで、合わせて $-2t\sin 2\theta$。スピンが逆なので交換項は無く、反発は 2 個が同じサイトに乗る確率に U を掛けたもので

$$U\big(|a_1|^2|b_1|^2 + |a_2|^2|b_2|^2\big) = U\big(\cos^2\theta\sin^2\theta + \sin^2\theta\cos^2\theta\big) = \frac{U}{2}\sin^2 2\theta.$$

$x = \sin 2\theta \in [0,1]$ とおくと $E = -2tx + \frac{U}{2}x^2$ は $x = 2t/U$ を頂点とする放物線である。$U \le 2t$ なら頂点は区間の外か端にあり、最小は $x = 1$（$\theta = \pi/4$、RHF）で $E = -2t + \frac{U}{2}$。$U > 2t$ なら $x = 2t/U$ で

$$E_{\mathrm{UHF}} = -\frac{2t^2}{U}.$$

$t = 1$, $U = 4$ では $\sin 2\theta = \frac{1}{2}$、$\theta = \pi/12$、$E_{\mathrm{UHF}} = -\frac{1}{2}$。上向き電子はサイト 1 に確率 $\cos^2(\pi/12) \approx 0.93$ で寄り、下向き電子はサイト 2 に寄る。左右の対称性を破った解である。
(4) $\varphi = 2\theta$ とおくと $\mathrm{d}E/\mathrm{d}\varphi = -2t\cos\varphi + U\sin\varphi\cos\varphi = \cos\varphi\,(U\sin\varphi - 2t)$ で、$\varphi = \pi/2$ では $\cos\varphi = 0$ なので U によらず 0 になる。2 階微分は $\mathrm{d}^2E/\mathrm{d}\varphi^2 = 2t\sin\varphi + U\cos 2\varphi$ で、$\varphi = \pi/2$ では $2t - U$。したがって $\mathrm{d}^2E/\mathrm{d}\theta^2 = 4(2t-U)$ で、$U > 2t$ では負（$t = 1$, $U = 4$ で -8）になり、RHF は θ 方向の極大である。RHF は Hartree–Fock 方程式の解（SCF の不動点）であり続けるが、最小解ではない。左右対称な初期値から Roothaan 反復を始めると対称性は反復で保たれるので、この極大から動けない。

(5) RHF の Slater 行列式は UHF の族の $\theta = \pi/4$ の場合で、UHF の族は合成スピンの z 成分 0 の全状態の部分集合である。小さい集合ほど下限は大きいので $E_0 \le E_{\mathrm{UHF}} \le E_{\mathrm{RHF}}$、数値では $-0.8284 \le -0.5 \le 0$。相関エネルギーは RHF に対して $E_0 - E_{\mathrm{RHF}} \approx -0.8284$、UHF に対して $E_0 - E_{\mathrm{UHF}} \approx -0.3284$ である。どちらの集合も線型空間でない曲がった集合で、A 型の制限として上界を与えるだけであり、この差の大きさについて変分原理は何も言わない。
$U \gg t$ では $E_0 = \frac{U}{2}\bigl(1 - \sqrt{1 + 16t^2/U^2}\bigr) \approx -\frac{4t^2}{U}$ なので、$E_{\mathrm{UHF}}/E_0 \to \frac{1}{2}$ となる。対称性を破った UHF でも、原子を離した極限で残る結合エネルギーの半分しか取れず、RHF は $E_{\mathrm{RHF}} = \frac{U}{2} - 2t$ と符号まで誤る。例題 5.11 では $Z \to \infty$ という極限で平均場の相対誤差が 0 に近づいたが、ここでの $U/t \to \infty$ は H_2 の解離と同じ向きの極限で、平均場の相対誤差は 0 に近づかない。極限をとれば平均場が正しくなるわけではなく、どの極限で正しくなるかを示すことが第 6 章の B 型の仕事になる。（検算 `scripts/verify_ch05.py`）