

29. 占有数表示(Fock 表示)の演習問題

– 第2量子化の基礎を理解するために –

占有数表示(Fock 表示)の演習問題

– 第2量子化の基礎を理解するために –

§0 はじめに

フェルミ粒子(フェルミオン(fermion))である電子1対の交換によって波動関数が逆符号になるという反対称性を表現するために Slater 行列式が有効であることは、物理化学や量子力学(化学)の教科書に必ず書かれている。しかし、後述する成書の訳者が述べているように、現在、物理化学や化学物理の最先端の研究現場では、通常の量子化学コースの講義では扱われない用語を用いて日夜研究が進められている。それらの用語のうち、重要な概念の1つが「第2量子化」である。多粒子系の状態を1粒子波動関数の積で記述するのが、なじみ深い第1量子化であるが、場の量子化の理論により場の演算子を定義し、場の演算子を波動関数(基底関数)で展開する際の係数である生成演算子と消滅演算子の性質にもとづき、基底関数に対応する準位(軌道)を占める数(占有数)を用いてボース粒子(ボソン(boson))やフェルミ粒子の多粒子系の物理量を表現するのが第2量子化¹である。しかし、このような表現は初学者にとって難解であり、多くの場合、「第1量子化すらちゃんと理解できていないのに第2量子化なんて・・・」と考えてしまうことが多い²。これは、多くの基礎コースの量子論の講義では、圧倒的に「波動」が主役であり、「量子」論といいながら「粒子」らしさがほとんどないことが原因ではないだろうか。Schrödinger 方程式という偏微分方程式を数学的に解く量子力学(=波動力学)側からだけでなく、占有数表示(Fock 表示)によって「量子」を「粒子」らしく扱う量子力学(=行列力学)側から量子論を眺めることで、「量子」の本質をより深く理解できるかもしれない³。量子化学計算におけるコンピュータの役割は、Schrödinger 方程式を解析的に解くことではなく、大きな基底関数系により生じる膨大な数の行列要素を計算し、巨大な行列を対角化することであるから⁴、その原理は波動力学ではなく行列力学である。恥ずかしながら、筆者は、場の量子論を真正面から解説するには力不足であるため、第2量子化の詳細な解説は専門書に譲り、占有数表示を利用して演習問題を解き、Slater 行列式不要⁵の第2量子化の世界を垣間見ることを目指した。本書は、下記テキストの第6章「占有数表示」の中の数式、練習問題、章末問題のいくつかを対象として導出や解答を試み、占有数表示による取扱いを体験するために書かれた Monograph である。

¹ 「第2量子化」という用語は、第1量子化で導入した波動関数をさらに量子化するという誤解を招きやすいので、「場の量子化」と呼ぶ方がよいとされている。量子化される場と波動関数は別のものである。第1量子化と第2量子化の特徴を端的に表現すると、第1量子化では物理量が演算子で、状態が関数で表現されるが、第2量子化では物理量も状態も演算子で表現される、といえる。

² 筆者は学生時代に第2量子化の意味をまったく理解できなかった。

³ Schrödinger 方程式にはフェルミオンやボソンとしての粒子の性質は盛り込まれていない。

⁴ 2013年にスーパーコンピュータ「京」は100万×100万の密行列(全要素がゼロでない行列)の対角化を1時間以内に完了した。

⁵ 学生時代に「Slater 行列式が不要になる」という文言に面食らった記憶がある。

本書が「テキスト」と呼んで参考にするのは下記の成書である¹。

G. C. Schatz and M. A. Ratner

Quantum Mechanics in Chemistry; Prentice-Hall: Englewood-Cliffs, NJ, 1993.²

(日本語版)

佐藤 伸, 山下晃一 訳「大学院講義 反応量子化学 – 時間依存系の理解のために –」

化学同人 (1998年) (ISBN: 978-4-759-80809-4)

同書は、すべての章の記述が独創的かつ教育的であり、書評でも「… once you open the book you discover its uniqueness. It is a gem.³」(・・・本を開くと、その独創性に気付くでしょう。それは(この本は)至宝です。)と賞賛されている優れたテキストである。

上述したように、本書では、第2量子化の理論自体には深入りせず、具体的に演算子の計算を行うことが目的であるから⁴、式を扱う際に必要な演算子の性質を確認しておく。

フェルミ粒子(電子、核スピン量子数が半整数の原子核など⁵)の生成演算子⁶ a_i^+ および消滅演算子⁷ a_i には以下の性質がある⁸。演算子 \hat{x} , \hat{y} の反交換子(anticommutator)⁹

$$[\hat{x}, \hat{y}]_+ = \hat{x}\hat{y} + \hat{y}\hat{x} \quad (1)$$

について、

$$[a_i, a_j]_+ = [a_i^+, a_j^+]_+ = 0 \quad (2)$$

$$[a_i, a_j^+]_+ = \delta_{ij} \quad (3)$$

を満たし(δ_{ij} は Kronecker のデルタ),

$$|n_1 n_2 n_3 \dots\rangle = (a_1^+)^{n_1} (a_2^+)^{n_2} \dots |vac\rangle = \prod_i (a_i^+)^{n_i} |vac\rangle \quad (4)$$

であるが¹⁰(n_i は準位 i を占有する粒子の数。式(4)の導出は付録1を参照)、フェルミ粒子の場合

¹ 本書で「テキスト」と記した場合、同書を指す。できるだけ、原著あるいは日本語版のテキストを準備して本書をお読みください。

² Dover 版の G. C. Schatz and M. A. Ratner, *Quantum Mechanics in Chemistry*; Dover: Mineola, NY, 2003 (ISBN: 978-0-486-42003-5)には、Appendix C, “Solutions to Problems”として、章末問題(奇数番号)の解答が追記されている。

³ N. R. Kestner, *J. Chem. Educ.* **71**(3), A82–A83 (1994).

⁴ 理論や概念を軽んじるつもりはなく、具体的な計算を通して理論や概念を理解しようというスタンスです。

⁵ その他、陽子、中性子、ニュートリノ、ミュー粒子などがフェルミ粒子である。

⁶ 上昇演算子とも呼ばれる。英語では、creation operator, ladder operator, raising operator, step-up operator などの呼び名がある。

⁷ 下降演算子とも呼ばれる。英語では、annihilation operator, destruction operator, shift operator, lowering operator, step-down operator などの呼び名がある。

⁸ フェルミ粒子に関する演算子をフェルミオン演算子と呼ぶ。フェルミオン演算子を(a ではなく) c で書く成書も多いが、本書は参考にしたテキストに合わせて a で表す(添字 i は量子状態である)。なお、生成演算子、消滅演算子の一般的性質については付録1参照。

⁹ 交換子は差をとるが、反交換子は和をとる。交換子を[], 反交換子を{ }で表す成書も多い。また、反交換子によって表される関係を反交換関係(anticommutation relation)という。

¹⁰ $|n_1 n_2 n_3 \dots\rangle$ のように粒子数で定義される状態ベクトルで表される状態を Fock 状態(粒子数状態)と呼び、Fock 状

合, n_i は0か1しか許されないので,

$$a_i^+ |\text{vac}\rangle = |1_i\rangle \quad (5)$$

$$a_i^+ |1_i\rangle = 0 \quad (6)$$

$$a_i |\text{vac}\rangle = 0 \quad (7)$$

$$a_i |1_i\rangle = |\text{vac}\rangle \quad (8)$$

となる。 $|\text{vac}\rangle$ は真空状態(粒子がない状態)を表している¹。 $|1_i\rangle$ は i という準位(電子であればスピン軌道)をフェルミ粒子1個が占有していることを表している。フェルミ粒子は1つの準位²を1個の粒子しか占有できないから, すでに1個の粒子がある軌道 i に粒子を追加しようとする操作が不可であることを式(6)が表している。また, 真空状態から粒子を減らすことも不可能であるから式(7)が成り立つ。反交換子として書かれた式(2)と(3)は, 単に演算子の性質をまとめたものにしか見えないが, 式(2)を展開すると,

$$a_i a_j + a_j a_i = 0 \longrightarrow a_i a_j = -a_j a_i \quad (9)$$

$$a_i^+ a_j^+ + a_j^+ a_i^+ = 0 \longrightarrow a_i^+ a_j^+ = -a_j^+ a_i^+ \quad (10)$$

が得られ³,

$a_i a_j$ の a_i と a_j (あるいは $a_i^+ a_j^+$ の a_i^+ と a_j^+) を入れ替えると逆符号が付く

ことがわかる。式(9)は準位 i と準位 j にある粒子をそれぞれ1つ減らす(消滅する)とき, 式(10)はそれぞれ1つ増やす(生成する)とき, 準位 i の次に準位 j の占有数を変化させる場合と準位 j の次に準位 i の占有数を変化させる場合とで, 最終状態の符号が逆になることを意味している。なお, $i = j$ の場合, 式(9)および式(10)から,

$$a_i a_i = 0 \quad (11)$$

$$a_i^+ a_i^+ = 0 \quad (12)$$

となる。また, 式(3)からは,

$$a_i a_j^+ + a_j^+ a_i = \delta_{ij} \longrightarrow \begin{cases} a_i a_j^+ = \delta_{ij} - a_j^+ a_i \\ a_j^+ a_i = \delta_{ij} - a_i a_j^+ \end{cases} \quad (13)$$

態による表記を占有数表示(Fock 表示)と呼ぶ。

¹ $\langle \text{vac} | \text{vac} \rangle = 1$ である。 $\langle \text{vac} | \text{vac} \rangle = 1$ は単純な式であるが, 占有数表示に表記法としての優れた特徴を与えている式であり, Slater 行列式では表現できない式である。真空状態を $|0\rangle$ (あるいは, $| \rangle$ や $|\rightarrow\rangle$ など)と書く場合もあるが, 電子が配置した基底状態 $|1_{1\alpha} 1_{1\beta} 1_{2\alpha} 1_{2\beta} \cdots 1_{n\alpha} 1_{n\beta}\rangle \equiv |a_{1\alpha}^+ a_{1\beta}^+ a_{2\alpha}^+ a_{2\beta}^+ \cdots a_{n\alpha}^+ a_{n\beta}^+ | \text{vac}\rangle$ を Fermi 真空あるいは Hartree-Fock 真空と呼び, $|0\rangle$, $| \rangle$, $|\text{HF}\rangle$ などで表記する成書もあるので注意する。

² スピン状態まで指定した意味での準位である。

³ $XY = -YX$ の関係を anticommute(反可換あるいは反交換)と呼ぶ。

が得られるから、

$a_i a_j^\dagger$ (あるいは $a_j^\dagger a_i$) の a_i と a_j^\dagger を入れ替えると逆符号が付き、 δ_{ij} が生じる

という“ルール”が適用できることがわかる。本書では演算子の(入れ替え)計算を頻繁に行うが、準備として、式(9)～(13)を頭に入れておけば十分であり、随所で式(7)の性質を利用する。

もう1つ重要なことは、Slater 行列式と占有数表示がまったく等価であるという点である。たとえば、2つの軌道(ϕ_1, ϕ_2)のそれぞれに電子が2個配置した閉殻状態 ψ は、

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} \phi_{1\alpha}(1) & \phi_{1\beta}(1) & \phi_{2\alpha}(1) & \phi_{2\beta}(1) \\ \phi_{1\alpha}(2) & \phi_{1\beta}(2) & \phi_{2\alpha}(2) & \phi_{2\beta}(2) \\ \phi_{1\alpha}(3) & \phi_{1\beta}(3) & \phi_{2\alpha}(3) & \phi_{2\beta}(3) \\ \phi_{1\alpha}(4) & \phi_{1\beta}(4) & \phi_{2\alpha}(4) & \phi_{2\beta}(4) \end{vmatrix} \quad (14-1)$$

$$= |1_{1\alpha} 1_{1\beta} 1_{2\alpha} 1_{2\beta}\rangle \quad (14-2)$$

$$= a_{1\alpha}^\dagger a_{1\beta}^\dagger a_{2\alpha}^\dagger a_{2\beta}^\dagger |\text{vac}\rangle \quad (14-3)$$

と表すことができる(α, β は電子スピンを表す)¹。Slater 行列式(式(14)-1)と比べて、式(14)-3の表記はあっけないほどシンプルであるが、フェルミ粒子の生成・消滅演算子は Slater 行列式がもっている性質を欠くことなく備えている(Slater 行列式による反対称性は、式(2)、つまり、式(9)により保証されている²)。粒子が電子の場合、演算子 a_i および a_i^\dagger は電子演算子とも呼ばれる。なお、記号 $a_{i\sigma}$ の $i\sigma$ はスピン軌道を表しており、 i が軌道、 σ がスピンに対応する³。生成演算子 $a_{i\sigma}^\dagger$ の作用は Slater 行列式の第1列の左にスピン軌道 $\phi_{i\sigma}$ の列と最下行を新たに追加することに対応し、消滅演算子 $a_{i\sigma}$ の作用は Slater 行列式の第 i 列を第1列の左まで移動して因子 $(-1)^{i-1}$ を付け、移動後の第1列と最下行を削除することに対応する。

本書ではもっぱらフェルミオン演算子を扱うが、ボース粒子の演算子(ボソン演算子⁴)の性質を簡単にまとめておく。演算子 \hat{x}, \hat{y} の交換子(commutator)

$$[\hat{x}, \hat{y}] = \hat{x}\hat{y} - \hat{y}\hat{x} \quad (15)$$

について、

$$[b_i, b_j] = [b_i^\dagger, b_j^\dagger] = 0 \quad (16)$$

¹ 占有数表示では電子の番号付け((1), (2)など)は必要ない。これは、本来、電子が区別できないことに対応しており、占有数表示の優れた点の1つである。

² スピン軌道の入れ替えで符号が変わる $|1_{1\alpha} 1_{1\beta}\rangle = -|1_{1\beta} 1_{1\alpha}\rangle$ のも Slater 行列式と同じである。

³ 1つの Slater 行列式を構成するスピン軌道は Hartree-Fock 近似での1電子(波動)関数である。「1電子」は電子間(反発)相互作用を考慮しないという意味ではなく、1個の注目電子と他電子との相互作用を、注目電子が他の電子が作る平均的な場の中にあると近似する(= Hartree-Fock 近似)ことで、注目電子の位置だけに依存する Hamiltonian(= 1電子 Hamiltonian = Fock 演算子)にもとづいて考える、という意味である。

⁴ 本書ではボソン演算子の生成演算子を b_i^\dagger 、消滅演算子を b_i で書く。

$$[b_i, b_j^\dagger] = \delta_{ij} \quad (17)$$

を満たし,

$$|n_1 n_2 n_3 \dots\rangle = \frac{(b_1^\dagger)^{n_1}}{\sqrt{n_1!}} \frac{(b_2^\dagger)^{n_2}}{\sqrt{n_2!}} \dots | \text{vac} \rangle = \prod_i \frac{(b_i^\dagger)^{n_i}}{\sqrt{n_i!}} | \text{vac} \rangle \quad (18)$$

となる(式(18)の導出は付録1参照。式(18)が式(4)と異なる形に見えるが、フェルミ粒子の n_i は0か1であるから式の形は同じである)。ボース粒子(核スピン量子数が整数の原子核、光子、振動量子など¹⁾)は1つの準位を占有できる粒子数に限りがないので、 n_i は0以上の整数である。フェルミ粒子の式(5)～(8)に対応するボース粒子の式は、

$$b_i^\dagger | \text{vac} \rangle = |1_i\rangle \quad (19)$$

$$b_i^\dagger |1_i\rangle = \sqrt{2} |2_i\rangle \quad (20)$$

$$b_i | \text{vac} \rangle = 0 \quad (21)$$

$$b_i |1_i\rangle = | \text{vac} \rangle \quad (22)$$

であり、式(20)だけが対応するフェルミ粒子の式と異なる。式(16)と式(17)はそれぞれ、フェルミオン演算子の式(2)と式(3)に似ているが、式(16)と式(17)は反交換子ではなく交換子である点に注意する必要がある。式(16)を展開すると、

$$b_i b_j - b_j b_i = 0 \longrightarrow b_i b_j = b_j b_i \quad (23)$$

$$b_i^\dagger b_j^\dagger - b_j^\dagger b_i^\dagger = 0 \longrightarrow b_i^\dagger b_j^\dagger = b_j^\dagger b_i^\dagger \quad (24)$$

が得られ、

$b_i b_j$ の b_i と b_j (あるいは $b_i^\dagger b_j^\dagger$ の b_i^\dagger と b_j^\dagger) を入れ替えても同じ

であることがわかる。したがって、ボース粒子の場合は、準位 i と j の粒子の消滅、生成の際、どちらの準位を先に変化させても最終状態の符号は同じになる。また、式(17)からは、

$$b_i b_j^\dagger - b_j^\dagger b_i = \delta_{ij} \longrightarrow \begin{cases} b_i b_j^\dagger = \delta_{ij} + b_j^\dagger b_i \\ b_j^\dagger b_i = -\delta_{ij} + b_i b_j^\dagger \end{cases} \quad (25)$$

が得られるから、

$b_i b_j^\dagger$ の b_i と b_j^\dagger を入れ替えると δ_{ij} が生じ、 $b_j^\dagger b_i$ の b_j^\dagger と b_i を入れ替えると $-\delta_{ij}$ が生じる
というルールが適用できる。

¹ その他、ヒッグス粒子、(すべての)中間子、グルーオン、クーパー対などもボース粒子である。

§1 テキストの式(6.43)について

テキストに式(6.43)として以下の記述がある。

Consider the operation

$$\begin{aligned}
 a_{k\mu}^+ a_{k\mu} |\cdots n_{k\mu} \cdots\rangle &= \begin{cases} (-1)^\nu a_{k\mu}^+ a_{k\mu} a_{k\mu}^+ |\cdots 0_{k\mu} \cdots\rangle & n_{k\mu} = 1 \\ a_{k\mu}^+ a_{k\mu} |\cdots 0_{k\mu} \cdots\rangle & n_{k\mu} = 0 \end{cases} \\
 &= \begin{cases} (-1)^\nu a_{k\mu}^+ |\cdots 0_{k\mu} \cdots\rangle & n_{k\mu} = 1 \\ 0 & n_{k\mu} = 0 \end{cases} \\
 &= \begin{cases} |\cdots n_{k\mu} \cdots\rangle & n_{k\mu} = 1 \\ 0 & n_{k\mu} = 0 \end{cases}
 \end{aligned} \tag{6.43}$$

where the ket $|\cdots n_{k\mu} \cdots\rangle$ is a Slater determinant with $n_{k\mu}=0$ or 1 electrons in the spin orbital $\phi_{k\mu}$.
(The factor $\nu = \sum_{j < k} n_j$ is a phase factor arising from antisymmetry.)

式(6.43)は複雑な変形ではないが、位相因子と呼んでいる ν の意味がややわかりにくいので式の中身について考察する。

(表記1)

$n_{k\mu}=1$ の場合、テキストの式(6.43)の左辺の $|\cdots n_{k\mu} \cdots\rangle = |\cdots 1_{k\mu} \cdots\rangle$ をテキストの式(6.42d)の形で表すと、

$$|\cdots n_{k\mu} \cdots\rangle = |\cdots 1_{k\mu} \cdots\rangle = \underbrace{a_{l\sigma}^+ a_{m\delta}^+ a_{n\rho}^+}_{\nu \text{ 個}} a_{k\mu}^+ \cdots |\text{vac}\rangle \tag{26}$$

となる¹。これに、演算子 $a_{k\mu}^+ a_{k\mu}$ を作用させると、

$$a_{k\mu}^+ a_{k\mu} |\cdots n_{k\mu} \cdots\rangle = a_{k\mu}^+ a_{k\mu} |\cdots 1_{k\mu} \cdots\rangle = a_{k\mu}^+ a_{k\mu} \overbrace{a_{l\sigma}^+ a_{m\delta}^+ a_{n\rho}^+}^{\nu \text{ 回}} a_{k\mu}^+ \cdots |\text{vac}\rangle \tag{27)-1}$$

¹ テキストの式(6.42c)および式(6.42d)を以下に示す。

$$\begin{aligned}
 \psi &= a_{1\alpha}^+ a_{1\beta}^+ a_{2\alpha}^+ a_{2\beta}^+ \cdots a_{N\alpha}^+ a_{N\alpha}^+ |\text{vac}\rangle \\
 &= \prod_{k=1}^N a_{k\alpha}^+ a_{k\beta}^+ |\text{vac}\rangle
 \end{aligned} \tag{6.42c}$$

$$= \prod_{k=1}^N \prod_{\mu=\alpha,\beta} a_{k\mu}^+ |\text{vac}\rangle \tag{6.42d}$$

$$=(-1)^{\nu} a_{k\mu}^+ a_{l\sigma}^+ a_{m\delta}^+ a_{n\rho}^+ a_{k\mu} a_{k\mu}^+ \cdots | \text{vac} \rangle \quad (27)-2$$

$$=(-1)^{\nu} \overset{\nu \text{ 回}}{\overbrace{a_{k\mu}^+ a_{l\sigma}^+ a_{m\delta}^+ a_{n\rho}^+}} \cdots | \text{vac} \rangle \quad (27)-3$$

$$=(-1)^{2\nu} a_{l\sigma}^+ a_{m\delta}^+ a_{n\rho}^+ a_{k\mu}^+ \cdots | \text{vac} \rangle \quad (27)-4$$

$$=|\cdots 1_{k\mu} \cdots \rangle = |\cdots n_{k\mu} \cdots \rangle \quad (27)-5$$

と変形することができる($i \neq j$ のとき, $a_i^+ a_j^+ = -a_j^+ a_i^+$ (式(10))および $a_i a_j^+ = -a_j^+ a_i$ (式(13))が成り立つことを利用した)。したがって, テキストの式(6.43)では, スピン軌道 $k\mu$ より前に書かれている ν 個のスピン軌道 ($l\sigma, m\delta, n\rho$) に対応する電子演算子 ($a_{l\sigma}^+ a_{m\delta}^+ a_{n\rho}^+$) が省略されていると考えればわかりやすい。

(表記2)

電子演算子が状態ベクトル $|\cdots n_{k\mu} \cdots \rangle$ に作用する際, 「状態ベクトルの一番左に書かれたスピン軌道のみに作用する」という規則を適用する。 $n_{k\mu}=1$ の場合, テキストの式(6.43)の左辺の $|\cdots n_{k\mu} \cdots \rangle = |\cdots 1_{k\mu} \cdots \rangle$ をテキストの式(6.42d)の形で表すと,

$$|\cdots n_{k\mu} \cdots \rangle = |\underbrace{1_{l\sigma} 1_{m\delta} 1_{n\rho}}_{\nu \text{ 個}} 1_{k\mu} \cdots \rangle \quad (28)$$

となる。これに, 演算子 $a_{k\mu}^+ a_{k\mu}$ を作用させると,

$$a_{k\mu}^+ a_{k\mu} |\cdots n_{k\mu} \cdots \rangle = a_{k\mu}^+ a_{k\mu} \overset{\nu \text{ 回}}{\overbrace{1_{l\sigma} 1_{m\delta} 1_{n\rho}}} 1_{k\mu} \cdots \rangle \quad (29)-1$$

$$=(-1)^{\nu} a_{k\mu}^+ a_{k\mu} |1_{k\mu} 1_{l\sigma} 1_{m\delta} 1_{n\rho} \cdots \rangle \quad (29)-2$$

$$=(-1)^{\nu} a_{k\mu}^+ |1_{l\sigma} 1_{m\delta} 1_{n\rho} \cdots \rangle \quad (29)-3$$

$$=(-1)^{\nu} \overset{\nu \text{ 回}}{\overbrace{1_{k\mu} 1_{l\sigma} 1_{m\delta} 1_{n\rho}}} \cdots \rangle \quad (29)-4$$

$$=(-1)^{2\nu} |1_{l\sigma} 1_{m\delta} 1_{n\rho} 1_{k\mu} \cdots \rangle \quad (29)-5$$

$$=|1_{l\sigma} 1_{m\delta} 1_{n\rho} 1_{k\mu} \cdots \rangle = |\cdots n_{k\mu} \cdots \rangle \quad (29)-6$$

と変形することができる。スピン軌道が1対入れ替わるとき因子「-1」が付くのは, Slater 行列式の1対の行(あるいは列)を入れ替えるとき因子「-1」が付く(行列式全体が逆負号になる)ことと同じである。テキストが phase factor(位相因子)と呼んでいる ν は

$$\nu = \sum_{i < k} n_i \quad (30)$$

で定義されるが、式(29)-1からわかるように、演算子が作用する準位 k より前にある粒子の総数であり、フェルミ粒子の場合、 ν 回の入れ替えにより因子 $(-1)^\nu$ が生じる¹。

表記1も表記2も結果は同じであるが、表記2の方が電子演算子の反交換関係を理解しやすい。たとえば、演算子 $a_i^+ a_j^+$ が $|\text{vac}\rangle$ に作用すると、スピン軌道 i と j ($i \neq j$) にそれぞれ電子が1個ずつ生じる、と(だけ)考えてしまうと、

$$a_i^+ a_j^+ |\text{vac}\rangle = a_i^+ a_j^+ |\cdots 0 \cdots\rangle = |1_i 1_j\rangle \quad (31)$$

と書いても、

$$a_j^+ a_i^+ |\text{vac}\rangle = a_j^+ a_i^+ |\cdots 0 \cdots\rangle = |1_i 1_j\rangle \quad (32)$$

と書いてもよいと考えてしまいがちであるが、($a_i^+ a_j^+ = a_j^+ a_i^+$ となってしまうから)式(32)は正しくない。「電子演算子が状態ベクトルの一番左のスピン軌道のみ作用する」という規則に従えば、

$$a_i^+ a_j^+ |\text{vac}\rangle = a_i^+ |1_j\rangle = |1_i 1_j\rangle \quad (33)$$

であり、

$$a_j^+ a_i^+ |\text{vac}\rangle = a_j^+ |1_i\rangle = |1_j 1_i\rangle = -|1_i 1_j\rangle \quad (34)$$

となるから、電子演算子間の関係 $a_i^+ a_j^+ = -a_j^+ a_i^+$ (式(10))を理解しやすい。

§2 Fock 行列要素(テキストの式(6.109b)および式(6.110))の導出

テキスト6.6.2節の Hartree–Fock SCF 法の説明の中に、Fock 行列要素を導出する過程として以下の記述がある。

The operator whose elements are f_{rs} is often called the Fock operator. It is a hermitian operator whose eigenvalues are orbital energies. Using the general form (6.75)² for the molecular electronic hamiltonian in an orthonormal basis. we can find f_{st} as

¹ フェルミ粒子の生成消滅演算子の作用をまとめると、以下のようになる。

$$a_i^+ |1_1 1_2 1_3 \cdots 1_{i-1} 1_{i+1} \cdots\rangle = |1_1 1_2 1_3 \cdots 1_{i-1} 1_{i+1} \cdots\rangle = (-1)^{i-1} |1_1 1_2 1_3 \cdots 1_{i-1} 1_i 1_{i+1} \cdots\rangle$$

$$a_j |1_1 1_2 1_3 \cdots 1_{j-1} 1_j 1_{j+1} \cdots\rangle = (-1)^{j-1} a_j |1_1 1_2 1_3 \cdots 1_{j-1} 1_{j+1} \cdots\rangle = (-1)^{j-1} |1_1 1_2 1_3 \cdots 1_{j-1} 1_{j+1} \cdots\rangle$$

² テキストに書かれている電子 Hamiltonian の一般形(式(6.75))を以下に記す。

$$H = \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma}$$

テキストは2電子積分(行列要素)に $\langle k(1)n(1) | l(2)m(2) \rangle$ 型の表記を採用している。 $\langle k(1)n(2) | l(1)m(2) \rangle$ 型の表記の場合は

$$H = \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle a_{k\sigma}^+ a_{n\rho}^+ a_{m\rho} a_{l\sigma}$$

となる。2電子積分(行列要素)の具体的な形については付録4を参照。占有数表示された電子 Hamiltonian の各項の物理的意味については文献4の解説および付録3を参照。

$$f_{st} = \langle [a_{t\mu}^+, [a_{s\mu}, H]]_+ \rangle = -\langle [a_{t\mu}^+, [H, a_{s\mu}]]_+ \rangle \quad (6.109a)^1$$

$$\begin{aligned} &= -\left\langle \left[a_{t\mu}^+, \left[-\sum_{lm} \sum_{\sigma} h_{lm} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma}, a_{s\mu} \right] \right]_+ \right\rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \left\langle \left[a_{t\mu}^+, \left[\sum_{kl} \sum_{mn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma}, a_{s\mu} \right] \right]_+ \right\rangle \\ &= h_{st} + \sum_{lm} \left\{ \sum_{\sigma} \langle lm | st \rangle \langle a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} \rangle - \langle lt | sm \rangle \langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle \right\} \quad (6.109b) \end{aligned}$$

Exercise: Derive (6.109b) from (6.109a). To do so, remember that $\langle kn | lm \rangle = \langle nk | lm \rangle = \langle lm | nk \rangle$.²
If the state over which one averages in (6.109b) is of closed-shell type, then

$$\langle a_{l\alpha}^+ a_{m\alpha} \rangle = \langle a_{l\beta}^+ a_{m\beta} \rangle$$

and then (6.109b) becomes

$$f_{st}^{\mu} = h_{st} + \sum_{lm} (2\langle st | lm \rangle - \langle sm | lt \rangle) \langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle \quad (6.110)$$

練習問題として課されている，式(6.109a)から式(6.109b)の導出について考えよう。テキストの式(6.109a)第2行(1電子演算子の行列要素)

$$-\left\langle \left[a_{t\mu}^+, \left[\sum_{lm} \sum_{\sigma} h_{lm} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma}, a_{s\mu} \right] \right]_+ \right\rangle \quad (35)$$

のブラとケットは基底状態³を表しているから，基底状態を ψ で表し，式(35)を丁寧に表現すると，

$$-\left\langle \psi \left| \left[a_{t\mu}^+, \left[\sum_{lm} \sum_{\sigma} h_{lm} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma}, a_{s\mu} \right] \right]_+ \right| \psi \right\rangle \quad (36)$$

となる。

はじめに，式(36)の中の交換子(最も内側の[])の一般項を計算する。

¹ 式(6.109a)第1行の導出についてはテキストに記されているが，まず，電子演算子の計算規則を習得することが目的であるから，式(6.109a)第1行の導出を完全に理解する必要はない。

² 実関数の基底関数を $\langle (1)(1) | (2)(2) \rangle$ 型表記しているので， $\langle kn | lm \rangle = \langle nk | lm \rangle = \langle lm | nk \rangle$ が成り立つ。2電子積分の表記については付録4を参照。

³ basis set (基底関数系)や basis function (基底関数)の「基底」と ground state (基底状態)の「基底」を混同しないように注意する必要がある。ここでの基底状態は Born–Oppenheimer 近似での基底電子状態の意味であり， $|\psi\rangle$ は基底電子配置の Slater 行列式に相当する。

$$[a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma}, a_{s\mu}] = a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} a_{s\mu} - \underbrace{a_{s\mu} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma}}_{(37)} \quad (37)$$

の右辺第1項を変形すると(交換する演算子¹にアンダーラインを引く²),

$$a_{l\sigma}^+ \underline{a_{m\sigma} a_{s\mu}} = -\underline{a_{l\sigma}^+ a_{s\mu}} a_{m\sigma} \quad (38)-1$$

$$= -(\delta_{ls} \delta_{\sigma\mu} - a_{s\mu} a_{l\sigma}^+) a_{m\sigma} \quad (38)-2$$

$$= -\delta_{ls} \delta_{\sigma\mu} a_{m\sigma} + \underbrace{a_{s\mu} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma}}_{(38)-3} \quad (38)-3$$

が得られ, $\underbrace{\hspace{1cm}}$ を付けた式(37)の右辺第2項と式(38)-3の第2項が相殺するから, 式(37)は

$$[a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma}, a_{s\mu}] = -\delta_{ls} \delta_{\sigma\mu} a_{m\sigma} \quad (39)$$

となる。したがって, 式(36)の交換子は

$$\left[\sum_{lm} \sum_{\sigma} h_{lm} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma}, a_{s\mu} \right] = - \sum_{lm} \sum_{\sigma} \delta_{ls} \delta_{\sigma\mu} h_{lm} a_{m\sigma} = - \sum_m h_{sm} a_{m\mu} \quad (40)$$

の形になる。式(40)を式(36)の反交換子に代入すると,

$$\left[a_{t\mu}^+, - \sum_m h_{sm} a_{m\mu} \right]_+ = - \sum_m h_{sm} [a_{t\mu}^+, a_{m\mu}]_+ = - \sum_m h_{sm} \delta_{mt} = -h_{st} \quad (41)$$

が得られるから, 式(36)は

$$-\langle \psi | -h_{st} | \psi \rangle = h_{st} \langle \psi | \psi \rangle = h_{st} \quad (42)$$

となる(テキストの式(6.109b)第1項)。なお, h_{st} の具体的な形は付録4を参照。

次に, テキストの式(6.109a)第3行(2電子演算子の行列要素)を計算しよう。

$$-\frac{1}{2} \left\langle \left[a_{t\mu}^+, \left[\sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma}, a_{s\mu} \right] \right]_+ \right\rangle \quad (43)$$

を丁寧に表現すると,

$$-\frac{1}{2} \left\langle \psi \left| \left[a_{t\mu}^+, \left[\sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma}, a_{s\mu} \right] \right]_+ \right| \psi \right\rangle \quad (44)$$

となる。

¹ 演算子の交換計算については付録2参照。

² 本書では, 以降も同様に, 交換する演算子にアンダーラインを引く。

式(44)についても交換子の一般項から計算すると,

$$[a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma}, a_{s\mu}] = a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{s\mu} - \underbrace{a_{s\mu} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma}}_{(45)} \quad (45)$$

であるから, 式(45)の右辺第1項を変形すると¹,

$$a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} \underline{a_{n\sigma} a_{s\mu}} = -a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ \underline{a_{m\rho} a_{s\mu}} a_{n\sigma} \quad (46)-1$$

$$= a_{k\sigma}^+ \underline{a_{l\rho}^+ a_{s\mu}} a_{m\rho} a_{n\sigma} \quad (46)-2$$

$$= \delta_{ls} \delta_{\rho\mu} a_{k\sigma}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} - \underline{a_{k\sigma}^+ a_{s\mu}} a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} \quad (46)-3$$

$$= \delta_{ls} \delta_{\rho\mu} a_{k\sigma}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} - \delta_{ks} \delta_{\sigma\mu} a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} + \underbrace{a_{s\mu} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma}}_{(46)-4}$$

が得られる。式(45)の右辺第2項と式(46)-4の第3項が相殺するから, 式(45)は

$$[a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma}, a_{s\mu}] = \delta_{ls} \delta_{\rho\mu} a_{k\sigma}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} - \delta_{ks} \delta_{\sigma\mu} a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} \quad (47)$$

となる。したがって, 式(44)の反交換子は

$$\left[a_{t\mu}^+, \left[\sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma}, a_{s\mu} \right] \right]_+ \quad (48)-1$$

$$= \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle (\delta_{ls} \delta_{\rho\mu} [a_{t\mu}^+, a_{k\sigma}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma}]_+) - \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle (\delta_{ks} \delta_{\sigma\mu} [a_{t\mu}^+, a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma}]_+) \quad (48)-2$$

$$= \sum_{kmn} \sum_{\sigma} \langle kn | sm \rangle \underbrace{[a_{t\mu}^+, a_{k\sigma}^+ a_{m\mu} a_{n\sigma}]_+}_A - \sum_{lmn} \sum_{\rho} \langle sn | lm \rangle \underbrace{[a_{t\mu}^+, a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\mu}]_+}_B \quad (48)-3$$

と変形することができる。

つづいて, 式(48)-3の A と B を計算しよう。 A は

$$[a_{t\mu}^+, a_{k\sigma}^+ a_{m\mu} a_{n\sigma}]_+ = a_{t\mu}^+ a_{k\sigma}^+ a_{m\mu} a_{n\sigma} + a_{k\sigma}^+ a_{m\mu} a_{n\sigma} a_{t\mu}^+ \quad (49)$$

であり, 式(49)の右辺第1項を変形すると²,

$$\underline{a_{t\mu}^+ a_{k\sigma}^+ a_{m\mu} a_{n\sigma}} = -a_{k\sigma}^+ \underline{a_{t\mu}^+ a_{m\mu}} a_{n\sigma} \quad (50)-1$$

¹ 和記号の引数は k, l, m, n, σ, ρ であり, t, s, μ は固定値である。以降, Kronecker のデルタ (δ_{ij}) を書く際, i と j のどちらを残すべきかがわかりやすいように, i を和記号の引数, j を固定値として書く。

² ここでの変形は, 右辺第1項の先頭の $a_{t\mu}^+$ を, 演算子の入れ替により最後尾まで移動させて第2項の逆符号の項を作り, 第2項と相殺させる方針で進める。

$$= -\delta_{mt} a_{k\sigma}^+ a_{n\sigma} + a_{k\sigma}^+ a_{m\mu} \underline{a_{t\mu}^+ a_{n\sigma}} \quad (50)-2$$

$$= -\delta_{mt} a_{k\sigma}^+ a_{n\sigma} + \delta_{nt} \delta_{\sigma\mu} a_{k\sigma}^+ a_{m\mu} - a_{k\sigma}^+ a_{m\mu} a_{n\sigma} a_{t\mu}^+ \quad (50)-3$$

が得られるから、式(49)の右辺第2項と式(50)-3の右辺第3項が相殺し、 A (式(49))は

$$[a_{t\mu}^+, a_{k\sigma}^+ a_{m\mu} a_{n\sigma}]_+ = -\delta_{mt} a_{k\sigma}^+ a_{n\sigma} + \delta_{nt} \delta_{\sigma\mu} a_{k\sigma}^+ a_{m\mu} \quad (51)$$

となる。

一方、式(48)-3の B は

$$[a_{t\mu}^+, a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\mu}]_+ = a_{t\mu}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\mu} + a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\mu} a_{t\mu}^+ \quad (52)$$

であり、式(52)の右辺第1項を変形すると、

$$\underline{a_{t\mu}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\mu}} = -a_{l\rho}^+ \underline{a_{t\mu}^+ a_{m\rho} a_{n\mu}} \quad (53)-1$$

$$= -\delta_{mt} \delta_{\rho\mu} a_{l\rho}^+ a_{n\mu} + a_{l\rho}^+ a_{m\rho} \underline{a_{t\mu}^+ a_{n\mu}} \quad (53)-2$$

$$= -\delta_{mt} \delta_{\rho\mu} a_{l\rho}^+ a_{n\mu} + \delta_{nt} a_{l\rho}^+ a_{m\rho} - a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\mu} a_{t\mu}^+ \quad (53)-3$$

が得られるから、式(52)の右辺第2項と式(53)-3の第3項が相殺し、 B (式(52))は

$$[a_{t\mu}^+, a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\mu}]_+ = -\delta_{mt} \delta_{\rho\mu} a_{l\rho}^+ a_{n\mu} + \delta_{nt} a_{l\rho}^+ a_{m\rho} \quad (54)$$

となる。

次に、 A (式(51))と B (式(54))を式(48)-3に代入する。式(51)の右辺第1項を式(48)-3の A に代入すると、

$$-\sum_{kmn} \sum_{\sigma} \langle kn | sm \rangle \delta_{mt} a_{k\sigma}^+ a_{n\sigma} = -\sum_{kn} \sum_{\sigma} \langle kn | st \rangle a_{k\sigma}^+ a_{n\sigma} \quad (55)$$

となり、式(51)の右辺第2項を式(48)-3の A に代入すると

$$\sum_{kmn} \sum_{\sigma} \langle kn | sm \rangle \delta_{nt} \delta_{\sigma\mu} a_{k\sigma}^+ a_{m\mu} = \sum_{km} \langle kt | sm \rangle a_{k\mu}^+ a_{m\mu} \quad (56)$$

を得る(式(48)-3の第1項への代入が完了)。

式(54)の右辺第1項を式(48)-3の(負号も含めて) B に代入すると、

$$\sum_{lmn} \sum_{\rho} \langle sn | lm \rangle \delta_{mt} \delta_{\rho\mu} a_{l\rho}^+ a_{n\mu} = \sum_{ln} \langle sn | lt \rangle a_{l\mu}^+ a_{n\mu} \quad (57)$$

となり、式(54)の右辺第2項を式(48)-3の(負号も含めて) B に代入すると、

$$-\sum_{lmn} \sum_{\rho} \langle sn | lm \rangle \delta_{nt} a_{l\rho}^+ a_{m\rho} = -\sum_{lm} \sum_{\rho} \langle st | lm \rangle a_{l\rho}^+ a_{m\rho} \quad (58)$$

を得る(式(48)-3の第2項への代入が完了)。

最後に、式(55)～(58)の和を式(44)に代入すればよいが、その前に、和記号の引数をシンプルにしておく。軌道に関する2つの引数をすべて l と m で表しても(式(44)は基底関数全体について和をとるから)行列要素の値は同じであり、スピンについても、すべて σ で表しても結果は同じであるから、引数を lm と σ に統一すると、式(55)～(58)はそれぞれ、

$$-\sum_{kn} \sum_{\sigma} \langle kn | st \rangle a_{k\sigma}^+ a_{n\sigma} = -\sum_{lm} \sum_{\sigma} \langle lm | st \rangle a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} \quad (59)$$

$$\sum_{km} \langle kt | sm \rangle a_{k\mu}^+ a_{m\mu} = \sum_{lm} \langle lt | sm \rangle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \quad (60)$$

$$\sum_{ln} \langle sn | lt \rangle a_{l\mu}^+ a_{n\mu} = \sum_{lm} \langle sm | lt \rangle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \quad (61)$$

$$-\sum_{lm} \sum_{\rho} \langle st | lm \rangle a_{l\rho}^+ a_{m\rho} = -\sum_{lm} \sum_{\sigma} \langle st | lm \rangle a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} \quad (62)$$

の形になる。また、テキストの2電子積分は $\langle (1)(1) | (2)(2) \rangle$ 型で書かれており¹,

$$\langle lm | st \rangle = \langle st | lm \rangle \quad \text{および} \quad \langle lt | sm \rangle = \langle sm | lt \rangle \quad (63)$$

が成り立つから、式(59) = 式(62)および式(60) = 式(61)となる。以上より、式(59)と式(60)それぞれの2倍を式(44)に代入すると(式(44)の先頭の1/2が消えて)、式(44)は

$$\sum_{lm} \left[\left(\sum_{\sigma} \langle lm | st \rangle \langle \psi | a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} | \psi \rangle \right) - \langle lt | sm \rangle \langle \psi | a_{l\mu}^+ a_{m\mu} | \psi \rangle \right] \quad (64)$$

の形になる。テキストでは、 $\langle a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} \rangle := \langle \psi | a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} | \psi \rangle$ と定義しているから²、式(64)はテキストの式(6.109b)の第2項

$$\sum_{lm} \left[\left(\sum_{\sigma} \langle lm | st \rangle \langle a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} \rangle \right) - \langle lt | sm \rangle \langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle \right] \quad (65)$$

に等しい³。テキストの式(6.109b)は式(42)と式(65)の和であるから、Fock 行列要素である

$$f_{st}^{\mu} = h_{st} + \sum_{lm} \left[\left(\sum_{\sigma} \langle lm | st \rangle \langle a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} \rangle \right) - \langle lt | sm \rangle \langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle \right] \quad (66)$$

¹ 2電子積分の表記に関する詳細は付録4を参照。

² $a := b$ および $b := a$ は a という記号を b の内容で定義するという数学記号である。

³ 同じ $\langle \rangle$ でも意味が異なっており、 $\langle lm | st \rangle := \langle lm | g_{12} | st \rangle$ および $\langle a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} \rangle := \langle \psi_{\text{MO}} | a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} | \psi_{\text{MO}} \rangle$ である。

が得られる¹。閉殻系ではすべての軌道の α 電子と β 電子の数が等しく、 σ についての和は

$$\sum_{\sigma} \langle lm | st \rangle \langle a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} \rangle = \langle lm | st \rangle (\langle a_{l\alpha}^+ a_{m\alpha} \rangle + \langle a_{l\beta}^+ a_{m\beta} \rangle) = 2 \langle lm | st \rangle \langle a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} \rangle \quad (67)$$

となる($\langle a_{l\alpha}^+ a_{m\alpha} \rangle = \langle a_{l\beta}^+ a_{m\beta} \rangle$ である)。 σ と μ が α と β のどんな組み合わせであっても²,

$$\langle a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} \rangle = \langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle \quad (68)$$

が成り立ち、式(66)はテキストの式(6.110)の形

$$f_{st}^{\mu} = h_{st} + \sum_{lm} (2 \langle lm | st \rangle - \langle lt | sm \rangle) \langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle \quad (69)$$

になる。式(69)の $\langle lm | st \rangle$ はクーロン積分であり、 $\langle lt | sm \rangle$ は交換積分である(2電子積分の表記については付録4を参照)。なお、式(69)は、量子化学のテキストでよく見かける Fock 演算子

$$\hat{f} = \hat{h}_1 + \sum_i (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) \quad (70)$$

の基底軌道 s と t による行列要素に対応している³。

§3 水素分子(H_2)の Fock 行列要素(テキストの式(6.117))および1電子軌道エネルギー(式(6.118))の導出

テキスト6.3.3.節で、最もシンプルな等核2中心2軌道 SCF 計算の例として H_2 が扱われており⁴、Fock 行列要素および基底状態の1電子軌道エネルギーを与える式が以下のように記されている。

The classic problem for discussion of chemical bonding is H_2 , using a minimum basis of one 1s orbital on each center. To simplify the description, we assume orthogonality of the basis set, so that

$$\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2 \quad (6.113a)$$

$$[a_i, a_j^+]_{+} = \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2 \quad (6.113b)$$

then in the atomic orbital representation, we have

¹ st は注目している2つの軌道の名称、 μ は両軌道のスピンの名称であり、和の引数ではない点に注意する必要がある。

² $(\sigma, \mu) = (\alpha, \alpha), (\alpha, \beta), (\beta, \alpha), (\beta, \beta)$ のいずれでもよい。

³ \hat{h}_1 は(電子間反発を含まない)1電子演算子、 \hat{J}_i はクーロン演算子、 \hat{K}_i は交換演算子である。Fock 演算子の表記については付録7を参照。

⁴ 各原子の全電子を表す最小数の基底関数の組を最小基底関数系(minimum basis set)と呼ぶ。

$$\begin{aligned}
f_{11} &= h_{11} + \sum_{lm} \langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle (2\langle lm | 11 \rangle - \langle l1 | 1m \rangle) \\
f_{22} &= h_{22} + \sum_{lm} \langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle (2\langle lm | 22 \rangle - \langle l2 | 2m \rangle) \\
f_{12} &= f_{21} = h_{12} + \sum_{lm} \langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle (2\langle lm | 12 \rangle - \langle l2 | 1m \rangle)
\end{aligned} \tag{6.114}$$

The molecular orbitals are, from simple symmetry considerations,

$$\phi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 \pm \phi_2) \tag{6.115}$$

and in this representation the ground MO state is

$$\begin{aligned}
\psi_{\text{MO}} &= a_{+\beta}^+ a_{+\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \\
&= \frac{1}{2} \{ (a_{1\beta}^+ a_{1\alpha}^+ + a_{2\beta}^+ a_{2\alpha}^+) + (a_{1\beta}^+ a_{2\alpha}^+ + a_{2\beta}^+ a_{1\alpha}^+) \} | \text{vac} \rangle
\end{aligned} \tag{6.116}$$

which is an equal admixture of covalent and ionic structures. One can then show by direct substitution that $\langle a_{2\mu}^+ a_{2\mu}^+ \rangle = \langle a_{1\mu}^+ a_{1\mu}^+ \rangle = 1/2$ and $\langle a_{-\mu}^+ a_{-\mu}^+ \rangle = \langle a_{+\mu}^+ a_{+\mu}^+ \rangle = 1$, then the Fock operator matrix is

$$\mathbf{f} = \begin{pmatrix} h_{++} + \langle ++ | ++ \rangle & 0 \\ 0 & h_{--} + 2\langle -- | ++ \rangle - \langle -+ | +- \rangle \end{pmatrix} \tag{6.117}$$

where $h_{++} = h_{11} + h_{12}$, $h_{--} = h_{11} - h_{12}$, and the one-electron energy level of the ground state is

$$\varepsilon_+ = h_{11} + h_{12} + \frac{1}{4} \{ 2\langle 11 | 11 \rangle + 8\langle 21 | 11 \rangle + 4\langle 12 | 12 \rangle + 2\langle 11 | 22 \rangle \} \tag{6.118}$$

(we have used $\langle 11 | 11 \rangle = \langle 22 | 22 \rangle$ and $\langle 11 | 12 \rangle = \langle 22 | 21 \rangle$). The total energy in this state is

$$E_{\text{tot}} = \langle \psi_{\text{MO}} | H | \psi_{\text{MO}} \rangle = 2h_{++} + \langle ++ | ++ \rangle \tag{6.119}^1$$

上記の記述の中身を順次確認してみよう。テキストの式(6.114)には原子軌道表示(AO 基底系)での Fock 行列要素が記されているが、テキストの式(6.117)の Fock 行列は分子軌道表示(MO 基底系)で書かれている。つまり、テキストの式(6.117)は次式の形である。

$$\mathbf{f} = \begin{pmatrix} f_{++} & f_{+-} \\ f_{-+} & f_{--} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_{++} & 0 \\ 0 & f_{--} \end{pmatrix} \tag{71}$$

1行1列要素(f_{++})を計算するために、AO 基底系のテキストの式(6.114)の第1式を MO 基底系に書き換えると²,

¹ テキストの式(6.119)の導出は§4で行う。

² 複雑な変形は不要で、原子軌道の名称1を分子軌道の名称+に書き換えるだけでよい。

$$f_{++} = h_{++} + \sum_{lm} (2\langle lm | ++ \rangle - \langle l+ | +m \rangle) \langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle \quad (72)$$

となる(l, m は MO 基底関数の軌道の名称)。式(72)は、式(69)に $s=+, t=+$ を適用した式である。なお、テキストでは $\langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle$ が和記号の直後に書かれているが、式(72)では式(69)の表記に合わせて末尾に記した。MO 基底として、次の2つの MO を用いる¹(テキストの式(6.115))。

$$\phi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2) \quad (1\sigma_g^+ \text{ 軌道}) \quad (73)$$

$$\phi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2) \quad (1\sigma_u^+ \text{ 軌道}) \quad (74)$$

ϕ_1 と ϕ_2 はいずれも H_2 中の H 原子の 1s 原子軌道である²(位置は異なるが、軌道自体は同じものである(図1))。

式(72)の右辺第1項の h_{++} について³、演算子を h_1 と書くと、

$$h_{++} = \langle \phi_+ | h_1 | \phi_+ \rangle \quad (75)-1$$

$$= \frac{1}{2} \langle \phi_1 + \phi_2 | h_1 | \phi_1 + \phi_2 \rangle \quad (75)-2$$

$$= \frac{1}{2} (\langle \phi_1 | h_1 | \phi_1 \rangle + \langle \phi_1 | h_1 | \phi_2 \rangle + \langle \phi_2 | h_1 | \phi_1 \rangle + \langle \phi_2 | h_1 | \phi_2 \rangle) \quad (75)-3$$

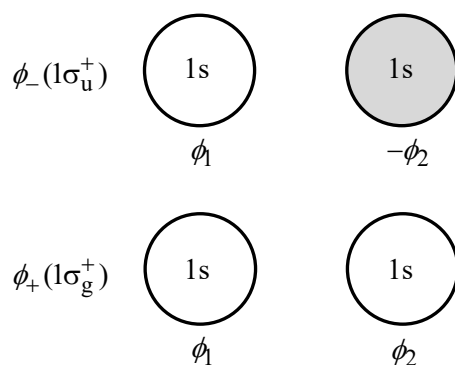


図1. H_2 の原子軌道 (ϕ_1, ϕ_2) と分子軌道 (ϕ_+, ϕ_-)

¹ 等角2原子分子の場合、対称性の考察から最小基底関数系(の+と-の線形結合)で作られる MO が Fock 行列を対角化するので(テキストの式(6.117)), SCF 計算(後述)の必要がないが、これは特別なケースである。その意味では、最小基底関数系で H_2 を扱うことは Hartree-Fock 法の原理を学習するには有益であるが、SCF 反復計算を具体的に体験するには不向きである。

² やや数学的に表現すると、「 ϕ_+ と ϕ_- は ϕ_1 と ϕ_2 によって張られる空間内の Hartree-Fock 軌道である」となる。

³ h_{++} はテキストの式(6.60a)型の積分である(§6および付録4参照)。

$$= \frac{1}{2}(2\langle\phi_1|h_1|\phi_1\rangle + 2\langle\phi_1|h_1|\phi_2\rangle) \quad (75)-4$$

$$= h_{11} + h_{12} \quad (75)-5$$

が得られる¹。なお、式(75)の変形に、 $h_{11} = \langle\phi_1|h_1|\phi_1\rangle = \langle\phi_2|h_1|\phi_2\rangle = h_{22}$ および $h_{12} = \langle\phi_1|h_1|\phi_2\rangle = \langle\phi_2|h_1|\phi_1\rangle = h_{21}$ を適用した。

式(72)の右辺第2項を得るには $\langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle$ を計算する必要がある。対象としている状態は電子配置 $(1\sigma_g^+)^2$ の基底状態 $|\psi_{\text{MO}}\rangle$ であるから²、 $\langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle = \langle \psi_{\text{MO}} | a_{l\mu}^+ a_{m\mu} | \psi_{\text{MO}} \rangle$ である (μ は和の引数ではなく、 α か β のいずれかであることを注意(式(72)))。 $|\psi_{\text{MO}}\rangle = a_{+\beta}^+ a_{+\alpha}^+ |\text{vac}\rangle$ であるから、 $a_{l\mu}^+ a_{m\mu}$ を $|\psi_{\text{MO}}\rangle$ ではさんだ行列要素

$$\langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle = \langle \psi_{\text{MO}} | a_{l\mu}^+ a_{m\mu} | \psi_{\text{MO}} \rangle = \langle \text{vac} | a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{l\mu}^+ a_{m\mu} a_{+\beta}^+ a_{+\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (76)$$

(μ は α または β) を計算する³。 $\mu = \alpha$ として、「演算子 $|\text{vac}\rangle$ 」部を変形すると⁴,

$$a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{l\alpha}^+ \underline{a_{m\alpha} a_{+\beta}^+ a_{+\alpha}^+} | \text{vac} \rangle \quad (77)-1$$

$$= -a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{l\alpha}^+ a_{+\beta}^+ \underline{a_{m\alpha} a_{+\alpha}^+} | \text{vac} \rangle \quad (77)-2$$

$$= -\delta_{m+} a_{+\alpha} \underline{a_{+\beta} a_{l\alpha}^+ a_{+\beta}^+} | \text{vac} \rangle + a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{l\alpha}^+ a_{+\beta}^+ a_{+\alpha}^+ \underbrace{a_{m\alpha}}_0 | \text{vac} \rangle \quad (77)-3$$

$$= \delta_{m+} a_{+\alpha} \underline{a_{l\alpha}^+ a_{+\beta}^+} | \text{vac} \rangle \quad (77)-4$$

$$= \delta_{m+} \underline{a_{+\alpha} a_{l\alpha}^+} | \text{vac} \rangle - \delta_{m+} a_{+\alpha} a_{l\alpha}^+ a_{+\beta}^+ \underbrace{a_{+\beta}}_0 | \text{vac} \rangle \quad (77)-5$$

$$= \delta_{l+} \delta_{m+} | \text{vac} \rangle - \delta_{m+} a_{l\alpha}^+ \underbrace{a_{+\alpha}}_0 | \text{vac} \rangle \quad (77)-6$$

$$= \delta_{l+} \delta_{m+} | \text{vac} \rangle \quad (77)-7$$

が得られる⁵。念のため、 $\mu = \beta$ の場合も計算すると、

¹ h_{++} および h_{--} は分子コア積分と呼ばれる。あとでわかるように、 $h_{+-} = h_{-+} = 0$ であるから、MO の名称を1つだけ記し、 h_{++} および h_{--} を、それぞれ h_+ および h_- と書くこともある(成書によっては I_+ と書く場合もある)。

² $|\psi_{\text{MO}}\rangle$ は、ケット内に MO と書かれているが、1つの MO を指すのではなく、最低準位の MO に電子が2個配置した状態の Slater 行列式に相当する。

³ $|\psi_{\text{MO}}\rangle = a_{+\beta}^+ a_{+\alpha}^+ |\text{vac}\rangle$ と書けるから、その Hermite 共役(=随伴)は $\langle \psi_{\text{MO}} | = \langle \text{vac} | a_{+\alpha} a_{+\beta}$ となる。電子演算子 a_i と a_i^+ は互いに Hermite 共役の関係($(a_i)^\dagger = a_i^+$)にある(付録1参照)。

⁴ ここでの変形(演算子の入れ替え)は、フェルミオン演算子の反交換関係 $a_i a_j^+ = \delta_{ij} - a_j^+ a_i$ の右辺第1項(δ_{ij})により演算子の数を減らし(1回の入れ替えで2個減る)、第2項($a_j^+ a_i$)により消滅演算子の位置を右に移動させ、最終的に $|\text{vac}\rangle$ に作用させて $a_i |\text{vac}\rangle = 0$ により項を消去する方針で進める。

⁵ フェルミオン演算子の反交換関係を利用しない、エレガントな計算方法については付録5, 6を参照。

$$a_{+\alpha}a_{+\beta}a_{l\beta}^+a_{m\beta}a_{+\beta}^+a_{+\alpha}^+|\text{vac}\rangle \quad (78)-1$$

$$= \delta_{m+}a_{+\alpha}a_{+\beta}a_{l\beta}^+a_{+\alpha}^+|\text{vac}\rangle - a_{+\alpha}a_{+\beta}a_{l\beta}^+a_{+\beta}^+a_{m\beta}a_{+\alpha}^+|\text{vac}\rangle \quad (78)-2$$

$$= \delta_{l+}\delta_{m+}a_{+\alpha}a_{+\alpha}^+|\text{vac}\rangle - \delta_{m+}a_{+\alpha}a_{l\beta}^+a_{+\beta}a_{+\alpha}^+|\text{vac}\rangle \quad (78)-3a$$

$$+ a_{+\alpha}a_{+\beta}a_{l\beta}^+a_{+\beta}^+a_{+\alpha}^+ \underbrace{a_{m\beta}|\text{vac}\rangle}_0 \quad (78)-3b$$

$$= \delta_{l+}\delta_{m+}|\text{vac}\rangle - \delta_{l+}\delta_{m+}a_{+\alpha}^+ \underbrace{a_{+\alpha}|\text{vac}\rangle}_0 + \delta_{m+}a_{+\alpha}a_{l\beta}^+a_{+\alpha}^+ \underbrace{a_{+\beta}|\text{vac}\rangle}_0 \quad (78)-4$$

$$= \delta_{l+}\delta_{m+}|\text{vac}\rangle \quad (78)-5$$

となり， $\mu = \alpha$ の場合と同じ結果になる。したがって，式(76)は

$$\langle a_{l\mu}^+a_{m\mu} \rangle = \langle \text{vac} | a_{+\alpha}a_{+\beta}a_{l\mu}^+a_{m\mu}a_{+\beta}^+a_{+\alpha}^+ | \text{vac} \rangle = \langle \text{vac} | \delta_{l+}\delta_{m+} | \text{vac} \rangle = \delta_{l+}\delta_{m+} \quad (79)$$

であるから， $\langle a_{l\mu}^+a_{m\mu} \rangle \neq 0$ となるのは $l = +$ ， $m = +$ ，つまり， $a_{+\mu}^+a_{+\mu}$ の場合のみであり， $\langle a_{l\mu}^+a_{m\mu} \rangle = 1$ となる(テキストの式(6.116)以下の記述に一致)。式(79)を式(72)の右辺第2項に代入すると，

$$\sum_{lm} (2\langle lm | ++ \rangle - \langle l+ | +m \rangle) \langle a_{l\mu}^+a_{m\mu} \rangle \quad (80)-1$$

$$= \sum_{lm} (2\langle lm | ++ \rangle - \langle l+ | +m \rangle) \delta_{l+}\delta_{m+} \quad (80)-2$$

$$= 2\langle ++ | ++ \rangle - \langle ++ | ++ \rangle \quad (80)-3$$

$$= \langle ++ | ++ \rangle \quad (80)-4$$

となるから，式(72)および式(80)より，テキストの式(6.117)の1行1列の行列要素

$$\boxed{f_{++} = h_{++} + \langle ++ | ++ \rangle} \quad (81)$$

が得られる¹。通常用いられる記号で表すと，

$$f_{++} = \varepsilon_+ = h_{++} + J_{++} \quad (82)$$

¹ i, j が分子軌道の場合， $\langle ii | jj \rangle$ は分子クーロン積分と呼ばれ($\langle (1)(1) | (2)(2) \rangle$ 型表記)，通常， J_{ij} で表し， $J_{ij} = J_{ji}$ である。 $\langle ij | ji \rangle$ は分子交換積分と呼ばれ，通常， K_{ij} で表し， $K_{ij} = K_{ji}$ である。なお， $0 \leq K_{ij} \leq J_{ij}$ および $2K_{ij} \leq J_{ii} + J_{jj}$ の関係があり，当然ながら， $J_{ii} = K_{ii}$ が成り立つ。なお，クーロン積分を K で，交換積分を J で表す成書もあるが，Green Book(文献8)はクーロン積分を J で，交換積分を K で表記している。

となる¹。 ε_+ は基底状態での ϕ_+ 軌道の1電子軌道エネルギーである。

テキストの式(6.117)の2行2列の行列要素(f_{--})を計算するために、テキストの式(6.114)の第2式を MO 基底系に書き換えると、

$$f_{--} = h_{--} + \sum_{lm} (2\langle lm | - - \rangle - \langle l - | - m \rangle) \langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle \quad (83)$$

となる。 $\langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle$ は、すでに、 $l=+$, $m=+$ のときのみ1となることがわかっているから(式(79)), 式(83)は

$$f_{--} = h_{--} + 2\langle ++ | - - \rangle - \langle + - | - + \rangle \quad (84)$$

となるが、 $\langle ++ | - - \rangle = \langle - - | ++ \rangle$ および $\langle + - | - + \rangle = \langle - + | + - \rangle$ を式(84)に適用すれば², テキストの式(6.117)の2行2列の行列要素

$$f_{--} = h_{--} + 2\langle - - | ++ \rangle - \langle - + | + - \rangle \quad (85)$$

が得られる($h_{--} = h_{11} - h_{22}$ は、式(75)の計算を ϕ_- で行えば容易に得られる)。通常用いられる記号で表すと、

$$f_{--} = \varepsilon_- = h_{--} + 2J_{+-} - K_{+-} \quad (86)$$

となる³。 ε_- は基底状態での ϕ_- 軌道の1電子軌道エネルギーである。

テキストの式(6.117)の1行2列(f_{+-})および2行1列(f_{-+})の要素がいずれも0になることは簡単にわかる。AO 基底系で書かれているテキストの式(6.114)の第3式を MO 基底系に書き換えると、

$$f_{+-} = f_{-+} = h_{+-} + \sum_{lm} (2\langle lm | + - \rangle - \langle l - | + m \rangle) \langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle \quad (87)$$

となる。 h_{+-} は

$$h_{+-} = \langle \phi_+ | h_1 | \phi_- \rangle \quad (88)-1$$

¹ 式の内訳を考察すると、 ϕ_+ 軌道上の2個の電子のうち1個がもつエネルギー(ε_+)は、

- ・ h_{++} : 自分自身の運動エネルギーと原子核とのポテンシャルエネルギーの和
- ・ J_{++} : ϕ_+ 軌道上のもう1個の電子とのクーロン相互作用(電子間反発)エネルギーの和であると解釈することができる。

² 2電子積分は $\langle (1)(1) | (2)(2) \rangle$ 型で書かれている。

³ 式の内訳を考察すると、 ϕ_- 軌道に電子を1個配置したとき、その電子がもつエネルギー(ε_-)は、

- ・ h_{--} : 自分自身の運動エネルギーと原子核とのポテンシャルエネルギーの和
- ・ J_{+-} : ϕ_+ 軌道上の2個の電子とのクーロン相互作用(電子間反発)エネルギー(2個分なので $2J_{+-}$)
- ・ K_{+-} : ϕ_+ 軌道上で自分と平行なスピンをもつ電子との交換相互作用エネルギー(Hartree-Fock 近似では、反平行スピンをもつ電子間に交換相互作用は生じない)

の和であると解釈することができる(クーロン相互作用(電子間反発)は相互のスピンには関係なく生じ、交換相互作用は平行スピン間でのみ生じるといえるが、交換相互作用エネルギーは系のエネルギーを表現するための1つの形でしかなく、実在する物理的な相互作用ではない。交換相互作用にクーロン相互作用のような古典的解釈を与えることはできない(文献2(日本語版), p. 91, 94, 122参照)。

$$= \frac{1}{2} \langle \phi_1 + \phi_2 | h_1 | \phi_1 - \phi_2 \rangle \quad (88)-2$$

$$= \frac{1}{2} (\langle \phi_1 | h_1 | \phi_1 \rangle - \langle \phi_1 | h_1 | \phi_2 \rangle + \langle \phi_2 | h_1 | \phi_1 \rangle - \langle \phi_2 | h_1 | \phi_2 \rangle) \quad (88)-3$$

$$= 0 \quad (88)-4$$

である。

式(87)の右辺第2項については、 $\langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle \neq 0$ の要請から $l = +$, $m = +$ であり(式(79)), 2電子積分はそれぞれ

$$\langle lm | + - \rangle = \langle + + | + - \rangle := \langle \phi_+ \phi_+ | g_{12} | \phi_+ \phi_- \rangle \quad (89)$$

および

$$\langle l - | + m \rangle = \langle + - | + + \rangle := \langle \phi_+ \phi_- | g_{12} | \phi_+ \phi_+ \rangle \quad (90)$$

となる(g_{12} は電子反発エネルギーの演算子 $g_{12} = e^2 / r_{12}^2$)。式(89)および式(90)がいずれも0になることは、対称性の考察から容易にわかる。Hamiltonian は全対称であるから、その構成要員である g_{12} も全対称である。MO の ϕ_+ は対称心反転操作に対して g 対称であるが、 ϕ_- は u 対称である。したがって、 $\phi_+ \phi_+$ は g , $\phi_+ \phi_-$ は u 対称である。したがって、直積を考えると(g_{12} は g 対称),

$$\langle + + | + - \rangle := \langle \phi_+ \phi_+ | g_{12} | \phi_+ \phi_- \rangle = g \otimes g \otimes u = u \quad (91)$$

$$\langle + - | + + \rangle := \langle \phi_+ \phi_- | g_{12} | \phi_+ \phi_+ \rangle = u \otimes g \otimes g = u \quad (92)$$

となる。いずれも被積分関数が全対称ではないから、 $\langle + + | + - \rangle$ と $\langle + - | + + \rangle$ は0であり、式(88)と式(91), (92)より $f_{+-} = f_{-+} = 0$ が得られる。

テキストの式(6.118)は f_{++} (テキストの式(6.117)の行列の1行1列要素)を AO 基底系で表したものである。Fock 演算子行列が対角化されているから、対角成分がそのまま基底状態での ϕ_+ 軌道の 1電子軌道エネルギー ε_+ に対応しており(式(82)),

$$J_{++} = \langle + + | + + \rangle := \langle + + | g_{12} | + + \rangle = \langle \phi_+ \phi_+ | g_{12} | \phi_+ \phi_+ \rangle \quad (93)$$

であるから、 ϕ_+ に式(73)を代入すると、

$$J_{++} = \langle + + | + + \rangle = \frac{1}{4} \langle (\phi_1 + \phi_2)(\phi_1 + \phi_2) | g_{12} | (\phi_1 + \phi_2)(\phi_1 + \phi_2) \rangle \quad (94)-1$$

$$= \frac{1}{4} \langle (\phi_1 \phi_1 + \phi_1 \phi_2 + \phi_2 \phi_1 + \phi_2 \phi_2) | g_{12} | (\phi_1 \phi_1 + \phi_1 \phi_2 + \phi_2 \phi_1 + \phi_2 \phi_2) \rangle \quad (94)-2$$

$$= \frac{1}{4} (\langle \underline{11} | \underline{11} \rangle + \langle 11 | 12 \rangle + \langle 11 | 21 \rangle + \langle \underline{11} | \underline{22} \rangle) \quad (94)-3a$$

$$+ \langle 12 | 11 \rangle + \langle \underline{12} | \underline{12} \rangle + \langle \underline{12} | \underline{21} \rangle + \langle 12 | 22 \rangle \quad (94)-3b$$

$$+\langle 21|11\rangle + \langle 21|12\rangle + \langle 21|21\rangle + \langle 21|22\rangle \quad (94)\text{-}3\text{c}$$

$$+\langle 22|11\rangle + \langle 22|12\rangle + \langle 22|21\rangle + \langle 22|22\rangle) \quad (94)\text{-}3\text{d}$$

が得られる(なお, $\langle \phi_i \phi_j | g_{12} | \phi_k \phi_l \rangle = \langle ij | kl \rangle$ である)。2電子積分間の関係

$$\langle 11|11\rangle = \langle 22|22\rangle \quad (95)$$

$$\langle 11|22\rangle = \langle 22|11\rangle \quad (96)$$

$$\langle 12|12\rangle = \langle 12|21\rangle = \langle 21|12\rangle = \langle 21|21\rangle \quad (97)$$

$$\langle 11|12\rangle = \langle 11|21\rangle = \langle 12|11\rangle = \langle 21|11\rangle = \langle 22|12\rangle = \langle 22|21\rangle = \langle 12|22\rangle = \langle 21|22\rangle \quad (98)$$

により¹, 式(94)で共通のアンダーラインを付けた項同士およびアンダーラインがない項同士が等しいから,

$$J_{++} = \langle ++ | ++ \rangle = \frac{1}{4} (2\langle 11|11\rangle + 8\langle 21|11\rangle + 4\langle 12|12\rangle + 2\langle 11|22\rangle) \quad (99)$$

となり, 式(75)と合わせて, テキストの式(6.118)

$$\varepsilon_+ = h_{++} + \frac{1}{4} (2\langle 11|11\rangle + 8\langle 21|11\rangle + 4\langle 12|12\rangle + 2\langle 11|22\rangle) \quad (100)$$

が得られる。右辺第2項をさらに約分すると,

$$f_{++} = \varepsilon_+ = h_{++} + \frac{1}{2} (\langle 11|11\rangle + 4\langle 21|11\rangle + 2\langle 12|12\rangle + \langle 11|22\rangle) \quad (101)$$

となる。

式(85)に現れた $J_{+-} = \langle -- | ++ \rangle$ と $K_{+-} = \langle -+ | +- \rangle$ の AO による表記を計算しておこう(追加で, $J_{--} = \langle -- | -- \rangle$ も計算しておく)。

$$J_{+-} = \langle -- | ++ \rangle = \langle \phi_- \phi_- | g_{12} | \phi_+ \phi_+ \rangle \quad (102)\text{-}1$$

$$= \langle (\phi_1 - \phi_2)(\phi_1 - \phi_2) | g_{12} | (\phi_1 + \phi_2)(\phi_1 + \phi_2) \rangle \quad (102)\text{-}2$$

$$= \langle (\phi_1 \phi_1 - \phi_1 \phi_2 - \phi_2 \phi_1 + \phi_2 \phi_2) | g_{12} | (\phi_1 \phi_1 + \phi_1 \phi_2 + \phi_2 \phi_1 + \phi_2 \phi_2) \rangle \quad (102)\text{-}3$$

$$= \frac{1}{4} (\langle 11|11\rangle + \langle 11|12\rangle + \langle 11|21\rangle + \langle 11|22\rangle) \quad (102)\text{-}4\text{a}$$

¹ 原子軌道に関する積分($\langle 12|11\rangle$ など)を原子積分と呼ぶ。分子積分と原子積分を区別するために原子積分を($12|11$)と表記する成書もある。本書ではテキストに合わせて MO を+, -, AO を数字で記し, 積分の記号はすべてブラ・ケット表記する。なお, ここでは原子軌道を実関数として扱っている。

$$-\langle 12|11\rangle - \underline{\langle 12|12\rangle} - \underline{\langle 12|21\rangle} - \langle 12|22\rangle \quad (102)\text{-4b}$$

$$-\langle 21|11\rangle - \underline{\langle 21|12\rangle} - \underline{\langle 21|21\rangle} - \langle 21|22\rangle \quad (102)\text{-4c}$$

$$+ \underline{\underline{\langle 22|11\rangle}} + \langle 22|12\rangle + \langle 22|21\rangle + \underline{\underline{\langle 22|22\rangle}} \quad (102)\text{-4d}$$

$$= \frac{1}{4}(2\langle 11|11\rangle - 4\langle 12|12\rangle + 2\langle 11|22\rangle) \quad (102)\text{-5}$$

$$= \frac{1}{2}(\langle 11|11\rangle - 2\langle 12|12\rangle + \langle 11|22\rangle) \quad (102)\text{-6}$$

であるから,

$$J_{+-} = \langle --|++\rangle = \frac{1}{2}(\langle 11|11\rangle - 2\langle 12|12\rangle + \langle 11|22\rangle) \quad (103)$$

が得られる。また,

$$K_{+-} = \langle -+|+-\rangle = \langle \phi_- \phi_+ | g_{12} | \phi_+ \phi_- \rangle \quad (104)\text{-1}$$

$$= \langle (\phi_1 - \phi_2)(\phi_1 + \phi_2) | g_{12} | (\phi_1 + \phi_2)(\phi_1 - \phi_2) \rangle \quad (104)\text{-2}$$

$$= \langle (\phi_1 \phi_1 + \phi_1 \phi_2 - \phi_2 \phi_1 - \phi_2 \phi_2) | g_{12} | (\phi_1 \phi_1 - \phi_1 \phi_2 + \phi_2 \phi_1 - \phi_2 \phi_2) \rangle \quad (104)\text{-3}$$

$$= \frac{1}{4}(\underline{\underline{\langle 11|11\rangle}} - \langle 11|12\rangle + \langle 11|21\rangle - \underline{\underline{\langle 11|22\rangle}}) \quad (104)\text{-4a}$$

$$+ \langle 12|11\rangle - \underline{\langle 12|12\rangle} + \underline{\langle 12|21\rangle} - \langle 12|22\rangle \quad (104)\text{-4b}$$

$$- \langle 21|11\rangle + \underline{\langle 21|12\rangle} - \underline{\langle 21|21\rangle} + \langle 21|22\rangle \quad (104)\text{-4c}$$

$$- \underline{\underline{\langle 22|11\rangle}} + \langle 22|12\rangle - \langle 22|21\rangle + \underline{\underline{\langle 22|22\rangle}} \quad (104)\text{-4d}$$

$$= \frac{1}{4}(2\langle 11|11\rangle - 2\langle 11|22\rangle) \quad (104)\text{-5}$$

$$= \frac{1}{2}(\langle 11|11\rangle - \langle 11|22\rangle) \quad (104)\text{-6}$$

であるから,

$$K_{+-} = \langle -+|+-\rangle = \frac{1}{2}(\langle 11|11\rangle - \langle 11|22\rangle) \quad (105)$$

が得られる。さらに,

$$J_{--} = \langle --|--\rangle = \langle \phi_- \phi_- | g_{12} | \phi_- \phi_- \rangle \quad (106)\text{-1}$$

$$= \langle (\phi_1 - \phi_2)(\phi_1 - \phi_2) | g_{12} | (\phi_1 - \phi_2)(\phi_1 - \phi_2) \rangle \quad (106)\text{-2}$$

$$= \langle (\phi_1\phi_1 - \phi_1\phi_2 - \phi_2\phi_1 + \phi_2\phi_2) | g_{12} | (\phi_1\phi_1 - \phi_1\phi_2 - \phi_2\phi_1 + \phi_2\phi_2) \rangle \quad (106)-3$$

$$= \frac{1}{4} (\langle \underline{11|11} \rangle - \langle 11|12 \rangle - \langle 11|21 \rangle + \langle \underline{11|22} \rangle) \quad (106)-4a$$

$$- \langle 12|11 \rangle + \langle \underline{12|12} \rangle + \langle \underline{12|21} \rangle - \langle 12|22 \rangle \quad (106)-4b$$

$$- \langle 21|11 \rangle + \langle \underline{21|12} \rangle + \langle \underline{21|21} \rangle - \langle 21|22 \rangle \quad (106)-4c$$

$$+ \langle \underline{22|11} \rangle - \langle 22|12 \rangle - \langle 22|21 \rangle + \langle \underline{22|22} \rangle) \quad (106)-4d$$

$$= \frac{1}{4} (2\langle 11|11 \rangle - 8\langle 21|11 \rangle + 4\langle 12|12 \rangle + 2\langle 11|22 \rangle) \quad (106)-5$$

$$= \frac{1}{2} (\langle 11|11 \rangle - 4\langle 21|11 \rangle + 2\langle 12|12 \rangle + \langle 11|22 \rangle) \quad (106)-6$$

であるから,

$$J_{--} = \langle --|-- \rangle = \frac{1}{2} (\langle 11|11 \rangle - 4\langle 21|11 \rangle + 2\langle 12|12 \rangle + \langle 11|22 \rangle) \quad (107)$$

が得られる¹。

MO 基底系の Fock 行列(式(71))

$$f_{\text{MO}} = \begin{pmatrix} f_{++} & f_{+-} \\ f_{-+} & f_{--} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_{++} & 0 \\ 0 & f_{--} \end{pmatrix} \quad (108)$$

と AO 基底系の Fock 行列

$$f_{\text{AO}} = \begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} \\ f_{21} & f_{22} \end{pmatrix} \quad (109)$$

¹ テキストが採用している $\langle (1)(1) | (2)(2) \rangle$ 型表記の場合,

・クーロン積分

$$J_{++} = \langle ++|++ \rangle$$

$$J_{+-} = \langle ++|-- \rangle = \langle --|++ \rangle = J_{-+}$$

$$J_{--} = \langle --|-- \rangle$$

・交換積分

$$K_{+-} = \langle +-|-+ \rangle = \langle -+|+- \rangle = K_{-+}$$

となる。また, $\langle (1)(2) | (1)(2) \rangle$ 型表記の場合は,

・クーロン積分

$$J_{++} = \langle ++|++ \rangle$$

$$J_{+-} = \langle +-|+- \rangle = \langle -+|+- \rangle = J_{-+}$$

$$J_{--} = \langle --|-- \rangle$$

・交換積分

$$K_{+-} = \langle +-|-+ \rangle = \langle -+|+- \rangle = K_{-+}$$

である。2電子積分(行列要素)の表記については付録4参照。

は、行列 \mathbf{C}

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (110)$$

を介して、

$$\mathbf{f}_{\text{AO}}\mathbf{C} = \mathbf{C}\mathbf{f}_{\text{MO}} \quad (111)$$

つまり、

$$\mathbf{C}^{-1}\mathbf{f}_{\text{AO}}\mathbf{C} = \mathbf{f}_{\text{MO}} \quad (112)$$

という関係になっており、これを行列で書くと、

$$\begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} \\ f_{21} & f_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_{++} & f_{+-} \\ f_{-+} & f_{--} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_{++} & 0 \\ 0 & f_{--} \end{pmatrix} \quad (113)$$

となる(行列 \mathbf{f}_{AO} が行列 \mathbf{C} による相似変換により対角化されたものが \mathbf{f}_{MO} である。 \mathbf{f}_{AO} を対角化する行列 \mathbf{C} が式(73), (74)から容易に得られているのは、等核2中心系に最小基底関数系を適用したシンプルで特別なケースだからである)。また、行列 \mathbf{C} は unitary 行列であり、

$$\mathbf{C}^\dagger\mathbf{C} = \mathbf{C}^{-1}\mathbf{C} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \mathbf{E} \quad (114)$$

を満たしている(unitary 行列は $\mathbf{C}^\dagger = \mathbf{C}^{-1}$ を満たすが¹、式(114)で $\mathbf{C}^{-1} = \mathbf{C}$ となっているのは特別なケースである。また、 \mathbf{E} は単位行列である)。固有値 f_{++} と f_{--} に対応する MO の固有関数(ϕ_+ と ϕ_-)は、行列 \mathbf{C} により、

$$(\phi_+, \phi_-) = (\phi_1, \phi_2)\mathbf{C} \quad (115)-1$$

$$= (\phi_1, \phi_2) \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (115)-2$$

$$= \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2, \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 \right) \quad (115)-3$$

$$= \left(\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2), \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2) \right) \quad (115)-4$$

で与えられ、これが、式(73)と式(74)に記された MO 固有関数である。行列 \mathbf{f}_{AO} を対角化する行列 \mathbf{C} の各列の成分が、AO から MO を作る線形結合の係数となるから²、 \mathbf{f}_{AO} が対角化できた瞬間に MO の固有値と固有関数が得られる。

テキストでは基底関数系が正規直交系、つまり、

¹ \mathbf{C}^\dagger の † は行列 \mathbf{C} の Hermite 共役を意味する。

² 行列 \mathbf{C} は係数行列と呼ばれる。

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2 \quad (116)$$

と仮定しているが、重なり積分が0でなければ,

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = S_{ij} \quad (117)$$

である。これを電子演算子の計算に反映させると,

$$a_i a_j^+ = S_{ij} - a_j^+ a_i \quad (118)$$

となる。重なり積分が0でない場合、式(111)の右辺に重なり積分行列 \mathbf{S} が入り,

$$\mathbf{f}_{\text{AO}} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \mathbf{f}_{\text{MO}} \quad (119)$$

の形になる¹(式(119)を Roothaan 方程式と呼ぶ)。式(119)での \mathbf{f}_{AO} と \mathbf{f}_{MO} の関係は基底関数系行列と固有関数系行列(=固有値対角行列)であるから、それぞれを \mathbf{f}_{base} と $\mathbf{f}_{\text{eigen}}$ と表せば、一般的に,

$$\mathbf{f}_{\text{base}} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \mathbf{f}_{\text{eigen}} \quad (120)$$

と表すことができる。式(120)の $\mathbf{f}_{\text{eigen}}$ を得るには、まず、 \mathbf{S} について

$$\mathbf{B}^{-1} \mathbf{S} \mathbf{B} = \mathbf{E} \quad (121)$$

を満たす行列 \mathbf{B} を見つける。行列 \mathbf{B} で行列 \mathbf{C} を変換して得られる行列を \mathbf{C}' とすると ($\mathbf{C}' = \mathbf{B} \mathbf{C}$),

$$\mathbf{C} = \mathbf{B}^{-1} \mathbf{C}' \quad (122)$$

であるから、式(122)を式(120)に代入して,

$$\mathbf{f}_{\text{base}} \mathbf{B}^{-1} \mathbf{C}' = \mathbf{S} \mathbf{B}^{-1} \mathbf{C}' \mathbf{f}_{\text{eigen}} \quad (123)$$

を得る。式(123)の両辺に左から \mathbf{B} をかけると,

$$\mathbf{B} \mathbf{f}_{\text{base}} \mathbf{B}^{-1} \mathbf{C}' = \mathbf{B} \mathbf{S} \mathbf{B}^{-1} \mathbf{C}' \mathbf{f}_{\text{eigen}} = \mathbf{E} \mathbf{C}' \mathbf{f}_{\text{eigen}} = \mathbf{C}' \mathbf{f}_{\text{eigen}} \quad (124)$$

となり、 $\mathbf{f}'_{\text{base}} := \mathbf{B} \mathbf{f}_{\text{base}} \mathbf{B}^{-1}$ を定義すると,

$$\mathbf{f}'_{\text{base}} \mathbf{C}' = \mathbf{C}' \mathbf{f}_{\text{eigen}} \quad (125)$$

の形になるから,

$$\mathbf{C}'^{-1} \mathbf{f}'_{\text{base}} \mathbf{C}' = \mathbf{f}_{\text{eigen}} \quad (126)$$

として $\mathbf{f}_{\text{eigen}}$ (と同時に \mathbf{C}') が得られる。実際の計算では、式(120)から式(126)までの1回の計算では終了しない。その理由は、最終的に知りたい \mathbf{C}' は $\mathbf{C}' = \mathbf{B} \mathbf{C}$ で与えられるが、もともと \mathbf{C} は未知であるから、いきなり正確な \mathbf{C}' は得られない(言い換えると、 $\mathbf{f}_{\text{eigen}}$ の要素である f_{st}^{μ} (式(69))を表す式に含まれている $\langle a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} \rangle := \langle \psi_{\text{eigen}} | a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} | \psi_{\text{eigen}} \rangle$ に², 計算をはじめ

¹ 行列 \mathbf{S} は対角要素がすべて1で、非対角要素が1より小さい Hermite 行列である。

² $\langle a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} \rangle$ は密度行列あるいは電荷結合次数行列(charge-density-bond-order matrix)と呼ばれる。

る時点では未知の ψ_{eigen} が含まれている(ψ_{eigen} は基底関数と行列 \mathbf{C} により決まる(式(115)))。したがって、1回目の計算では近似的な \mathbf{C} を使って計算を行い、式(126)で得た \mathbf{C}' を2回目の計算での \mathbf{C} として用いる計算を行い、 \mathbf{C} と \mathbf{C}' が誤差内で一致するまで繰り返す¹。この計算方法を self-consistent-field (SCF; 自己無撞着²)法と呼ぶ。

§4 基底状態の全電子エネルギー(テキストの式(6.119))の導出³

4.1 MO 基底系での計算

系の電子 Hamiltonian はテキストの式(6.75)

$$H = \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} a_{l\sigma}^{\dagger} a_{m\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle a_{k\sigma}^{\dagger} a_{l\rho}^{\dagger} a_{m\rho} a_{n\sigma} \quad (127)$$

である⁴。基底状態の全(電子)エネルギーは $\langle \psi_{\text{MO}} | H | \psi_{\text{MO}} \rangle$ で与えられる。本節では、式(127)を MO 基底系の式として扱い(k, l, m, n が MO の+ ($=\phi_+$; 式(73))または- ($=\phi_-$; 式(74))に対応)、基底状態のエネルギー⁵を計算する。

式(127)の右辺第1項由来のエネルギーは

$$\left\langle \psi_{\text{MO}} \left| \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} a_{l\sigma}^{\dagger} a_{m\sigma} \right| \psi_{\text{MO}} \right\rangle = \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} \langle \psi_{\text{MO}} | a_{l\sigma}^{\dagger} a_{m\sigma} | \psi_{\text{MO}} \rangle \quad (128)$$

となるが、 $\langle \psi_{\text{MO}} | a_{l\sigma}^{\dagger} a_{m\sigma} | \psi_{\text{MO}} \rangle$ 、つまり $\langle a_{l\sigma}^{\dagger} a_{m\sigma} \rangle$ については式(79)で計算済みである($\langle a_{l\sigma}^{\dagger} a_{m\sigma} \rangle = \delta_{l+} \delta_{m+}$ であるから、 $l=+$ 、 $m=+$ のときのみ値をもち、 $\langle a_{+\sigma}^{\dagger} a_{+\sigma} \rangle = 1$)。ただし、式(128)では(式(72)や式(83)と違って) $\sigma=\alpha$ と $\sigma=\beta$ 両方の和をとるから、

$$\sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} \langle a_{l\sigma}^{\dagger} a_{m\sigma} \rangle = h_{++} \langle a_{+\alpha}^{\dagger} a_{+\alpha} \rangle + h_{++} \langle a_{+\beta}^{\dagger} a_{+\beta} \rangle = 2h_{++} \quad (129)$$

¹ 多くの場合、計算で得られる全電子エネルギーの変化が約 10^{-6} Hartree = 2.63 J 以内で一致するまで繰り返す。

² 誤って「むとんちやく」と読む人がいるが、読み方が無頓着である。「撞着」は、前と後でくい違いがあり、つじつまが合わないことを意味する。

³ テキストの式(6.119)は§3の引用部に記した。

⁴ h_{lm} および $\langle kn | lm \rangle$ については付録4を参照。占有数表示された Hamiltonian の h_{lm} および $\langle kn | lm \rangle$ 中の関数 $\{\phi_i\}$ はすべて空間軌道関数であり、電子スピン関数は含まれていない。 h_{lm} の場合は軌道 l と m が反平行スピンをもつと $h_{lm}=0$ になり、 $\langle kn | lm \rangle$ の場合も、軌道 k と n あるいは軌道 m と l のスピンの反平行だと $\langle kn | lm \rangle = 0$ になるが、そうならないように、演算子が $a_{l\sigma}^{\dagger} a_{m\sigma}$ および $a_{k\sigma}^{\dagger} a_{l\rho}^{\dagger} a_{m\rho} a_{n\sigma}$ と設定されている(前者では軌道 l も m も同じスピン σ であり、後者では軌道 k と l が同じスピン σ 、軌道 m と n が同じスピン ρ をもつ)。Slater 行列式を用いる式展開の場合、0ではないクーロン積分や交換積分を見出すために、電子スピンの組み合わせを見つける作業が必要になるが、占有数表示の場合、Hamiltonian を組み上げた時点で分子積分が0でない状態になっている(素晴らしい!)。

⁵ このエネルギーは Hartree-Fock 近似による1電子波動関数である MO にもとづく基底状態のエネルギーであり、「Hartree-Fock エネルギー」と呼ばれるが、Hartree-Fock Hamiltonian の固有値ではない(筆者は、学生時代、「Hartree-Fock Hamiltonian の固有値は Hartree-Fock エネルギーではない」という事実に衝撃を受け大混乱した)。Hartree-Fock Hamiltonian (= Fock 演算子の全電子についての和)の固有値は1電子軌道エネルギーの全電子についての和である。また、Hartree-Fock Hamiltonian の固有関数は、1電子 Hamiltonian である Fock 演算子 F による Fock 方程式 ($F\phi_i = \epsilon_i \phi_i$) の固有関数群 (= スピン軌道群) $\{\phi_i\}$ で作る Slater 行列式であり、Fock 演算子の固有値 ϵ_i が軌道 i の(1電子)軌道エネルギーである。

が得られる(テキストの式(6.119)の右辺第1項)。

式(127)の右辺第2項については,

$$\frac{1}{2} \left\langle \psi_{\text{MO}} \left| \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} \right| \psi_{\text{MO}} \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \langle \psi_{\text{MO}} | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | \psi_{\text{MO}} \rangle \quad (130)$$

となるので, $\langle \psi_{\text{MO}} | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | \psi_{\text{MO}} \rangle = \langle a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} \rangle$ を計算する必要がある。
 $|\psi_{\text{MO}}\rangle = a_{+\beta}^+ a_{+\alpha}^+ |\text{vac}\rangle$ であるから,

$$\langle \psi_{\text{MO}} | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | \psi_{\text{MO}} \rangle = \langle \text{vac} | a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{+\beta}^+ a_{+\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (131)$$

となり, 第3節で計算した $\langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle$ (式(76)) よりも演算子の数が2つ増えるので手間は(かなり)増すが, 計算方法(方針)は式(76)のときと同じである¹。「演算子 $|\text{vac}\rangle$ 」部を変形すると,

$$a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{+\beta}^+ a_{+\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (132)-1$$

$$= \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{+\alpha}^+ | \text{vac} \rangle - a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{+\beta}^+ a_{n\sigma} a_{+\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (132)-2$$

となるが, 項の数が多く式が混み合うので, 式(132)-2の第1項と第2項を別々に変形する。

(式(132)-2の第1項)

$$\delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{+\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (133)-1$$

$$= \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle \quad (133)-2$$

$$= \delta_{k+} \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} a_{+\alpha} a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle - \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} a_{+\alpha} a_{k\sigma}^+ a_{+\beta} a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle \quad (133)-3$$

$$= \delta_{k+} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} | \text{vac} \rangle \quad (133)-4$$

(式(132)-2の第2項)

$$-a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{+\beta}^+ a_{n\sigma} a_{+\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (134)-1$$

$$= -\delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{+\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (134)-2$$

$$= -\delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle \quad (134)-3$$

$$= \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} a_{+\alpha} a_{k\sigma}^+ a_{+\beta} a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle \quad (134)-4$$

$$= \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} a_{+\alpha} a_{k\sigma}^+ | \text{vac} \rangle \quad (134)-5$$

¹ Kronecker のデルタだけの積になるまで演算子の入れ替えを繰り返す。

$$= \delta_{k+} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} | \text{vac} \rangle \quad (134)-6$$

以上の計算により、式(131)が

$$\langle a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} \rangle := \langle \psi_{\text{MO}} | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | \psi_{\text{MO}} \rangle \quad (135)-1$$

$$= \langle \text{vac} | (\delta_{k+} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} + \delta_{k+} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta}) | \text{vac} \rangle \quad (135)-2$$

$$= \delta_{k+} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} + \delta_{k+} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} \quad (135)-3$$

と得られたので、式(130)に代入すると、

$$\frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \langle a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} \rangle \quad (136)-1$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle (\delta_{k+} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} + \delta_{k+} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta}) \quad (136)-2$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{klmn} \langle kn | lm \rangle (\delta_{k+} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n+} + \delta_{k+} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n+}) \quad (136)-3$$

$$= \frac{1}{2} (\langle ++ | ++ \rangle + \langle ++ | ++ \rangle) \quad (136)-4$$

$$= \langle ++ | ++ \rangle \quad (136)-5$$

となる(テキストの式(6.119)の右辺第2項)。式(129)と合わせて、テキストの式(6.119)

$$E_{\text{tot}} = \langle \psi_{\text{MO}} | H | \psi_{\text{MO}} \rangle = 2h_{++} + \langle ++ | ++ \rangle \quad (137)$$

が得られる¹(式(137)が「Hartree-Fock エネルギー」である)。通常用いられる記号で表すと、

$$E_{\text{tot}} = 2h_{++} + J_{++} \quad (138)$$

となる。式(137)が示している重要な点は、軌道エネルギーが式(81)

$$f_{++} = h_{++} + \langle ++ | ++ \rangle \quad (139)$$

である軌道(ϕ_+)を2個の電子が占有しているにもかかわらず、全エネルギーは軌道エネルギーの2倍($2f_{++}$)になっていないことである。その理由は、式(139)の中身を考えれば明らかになる。式(139)を導出したところで、その内訳を記したが、 h_{++} は軌道 ϕ_+ 上の1個の電子の運動エネルギーと原子核とのポテンシャルエネルギーの和であるから、電子が2個あれば2倍になる。一方、クーロン積分 $J_{++} = \langle ++ | ++ \rangle$ は、軌道 ϕ_+ 上のもう1個の電子との電子間反発

¹ 付録6で Hartree-Fock エネルギーを別の方法により導出する。

エネルギーであり、1対の電子について1回カウントすればよいが、これを2倍してしまうと、電子間反発エネルギーを1回分過剰にたし合わせたことになる。したがって、クーロン積分1つ分が全エネルギーに寄与するのである。別の表現をすると、電子間反発を考慮しなければ、全エネルギーは軌道エネルギーを電子の個数倍したものに等しいが¹、電子間反発を考慮すると、全エネルギーは軌道エネルギーの和にはならない、といえる²。

式(131)のように、演算子の数が8個にもなると、演算子を入れ替える回数の増加とともに計算の手間が増えるので、演算子部を半分に分けて別々に計算する方法が有効である³。式(132)の演算子部を2つに分けて、

$$(a_{+\alpha}a_{+\beta}a_{k\sigma}^+a_{l\rho}^+)(a_{m\rho}a_{n\sigma}a_{+\beta}^+a_{+\alpha}^+)|\text{vac}\rangle \quad (140)$$

とし、式(140)の後半部(右半分)を計算すると、

$$a_{m\rho}a_{n\sigma}a_{+\beta}^+a_{+\alpha}^+|\text{vac}\rangle \quad (141)-1$$

$$= \delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}a_{m\rho}a_{+\alpha}^+|\text{vac}\rangle - a_{m\rho}a_{+\beta}^+a_{n\sigma}a_{+\alpha}^+|\text{vac}\rangle \quad (141)-2$$

$$= \delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}|\text{vac}\rangle - \delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}a_{m\rho}a_{+\beta}^+|\text{vac}\rangle \quad (141)-3$$

$$= \delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}|\text{vac}\rangle - \delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}|\text{vac}\rangle \quad (141)-4$$

$$= (\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha} - \delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta})|\text{vac}\rangle \quad (141)-5$$

が得られ、式(141)-5を式(140)に代入したと想定して式(140)の前半部を計算すると、

$$a_{+\alpha}a_{+\beta}a_{k\sigma}^+a_{l\rho}^+|\text{vac}\rangle \quad (142)-1$$

$$= \delta_{k+}\delta_{\sigma\beta}a_{+\alpha}a_{l\rho}^+|\text{vac}\rangle - a_{+\alpha}a_{k\sigma}^+a_{+\beta}a_{l\rho}^+|\text{vac}\rangle \quad (142)-2$$

$$= \delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}|\text{vac}\rangle - \delta_{l+}\delta_{\rho\beta}a_{+\alpha}a_{k\sigma}^+|\text{vac}\rangle \quad (142)-3$$

$$= \delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}|\text{vac}\rangle - \delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}|\text{vac}\rangle \quad (142)-4$$

¹ Hückel 法では電子間反発を考慮しない(=Hamiltonian に含めない)ので、(軌道エネルギー)×(電子の個数)が全エネルギーとなる。

² この電子間反発の効果に関連して文献3が記している重要な例を紹介する。文献3は6.2節(p. 69)で「多くの教科書では、3d を差しおいて4s に電子がはいりはじめるのは、図6.7の(a)のように4s の軌道エネルギー ϵ_{4s} が3d の軌道エネルギー ϵ_{3d} より低くなるからだ、としてあるが、軌道エネルギーが Haatree-Fock 方程式から与えられるものとするかぎり、(a) $\epsilon_{4s} < \epsilon_{3d}$ は正しくなく、図6.7の(b) $\epsilon_{3d} < \epsilon_{4s}$ のほうが正しい。」と述べたのち、13.1節(p. 172)で「軌道エネルギーの和がそのまま全エネルギーにならないということは、6.2節で残した宿題の解答のヒントを与えてくれる。 ϵ_{4s} が ϵ_{3d} より高いにもかかわらず、4s のほうに先に電子がはいるのは、そうしたほうが全系の電子間相互作用エネルギーが低く、全エネルギーが低い値をとるからである。」と記している。なお、文中の図6.7には4s 軌道の1つの箱と3d 軌道の5つの箱が描かれており、図6.7(a)では4s より3d の方が高い位置に、(b)では3d より4s が高い位置に描かれている。

³ 演算子を入れ替えるごとに2つの演算子が減るから、項の中の演算子の数が偶数の場合、2つに分けて計算すると効率的である。

$$=(\delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}-\delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta})|\text{vac}\rangle \quad (142)\text{-}5$$

が得られる。したがって、式(140)は

$$(\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}-\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta})(\delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}-\delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta})|\text{vac}\rangle \quad (143)$$

となり、式(143)の演算子部を展開した

$$\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}\delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}-\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}\delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} \quad (144)\text{-}1a$$

$$-\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}\delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}+\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}\delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} \quad (144)\text{-}1b$$

$$=\delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}+\delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} \quad (144)\text{-}2$$

は式(135)-3に等しい($\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}$ や $\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}$ は実現不可能であるから0となる)。

4.2 AO 基底系での計算¹

前節では、テキストの式(6.75)の電子 Hamiltonian

$$H=\sum_{\sigma}\sum_{lm}h_{lm}a_{l\sigma}^+a_{m\sigma}+\frac{1}{2}\sum_{klmn}\sum_{\sigma\rho}\langle kn|lm\rangle a_{k\sigma}^+a_{l\rho}^+a_{m\rho}a_{n\sigma} \quad (145)$$

を MO 基底系として扱ったが、本節では AO 基底系として扱ってみよう(k, l, m, n を AO の1($=\phi_1$)または2($=\phi_2$)に対応させる)。²

式(145)の右辺第1項由来の(基底状態の)電子エネルギーは、式(128)と同様に、

$$\left\langle\psi_{\text{MO}}\left|\sum_{\sigma}\sum_{lm}h_{lm}a_{l\sigma}^+a_{m\sigma}\right|\psi_{\text{MO}}\right\rangle=\sum_{\sigma}\sum_{lm}h_{lm}\langle\psi_{\text{MO}}|a_{l\sigma}^+a_{m\sigma}|\psi_{\text{MO}}\rangle \quad (146)$$

となるが、以下では、 $\langle\psi_{\text{MO}}|a_{l\sigma}^+a_{m\sigma}|\psi_{\text{MO}}\rangle$ 、つまり $\langle a_{l\sigma}^+a_{m\sigma}\rangle$ を AO 基底系を用いて計算する(言い換えると、式(77), (78)の AO 基底系版計算)。MO 基底系と AO 基底系の電子演算子間の関係は、式(73)と式(74)より、

$$a_{+\mu}^+=\frac{1}{\sqrt{2}}(a_{1\mu}^++a_{2\mu}^+) \quad (147)$$

$$a_{-\mu}^+=\frac{1}{\sqrt{2}}(a_{1\mu}^+-a_{2\mu}^+) \quad (148)$$

であるから(テキストの式(6.87)に相当³)、基底状態 $|\psi_{\text{MO}}\rangle$ を AO 基底系で表すと、

$$|\psi_{\text{MO}}\rangle=a_{+\beta}^+a_{+\alpha}^+|\text{vac}\rangle \quad (149)\text{-}1$$

¹ 本計算はテキストでは扱われていない。

² MO 基底系でも AO 基底系でも重なり積分を無視しているから、両基底系の結果が同じになることは予想できるが、異なる基底による計算を行うと、占有数表示における基底の意味や役割の理解に役立つ(であろう)。

³ テキストの式(6.87)は $a_{\lambda}^+=\sum_k c_{\lambda k}^* a_k^+$ であり、 λ は MO の番号、 k は AO の番号である(AO の線形結合で MO を構成することを反映している)。

$$= \frac{1}{2}(a_{1\beta}^+ + a_{2\beta}^+)(a_{1\alpha}^+ + a_{2\alpha}^+) | \text{vac} \rangle \quad (149)-2$$

$$= \frac{1}{2}(a_{1\beta}^+ a_{1\alpha}^+ + a_{2\beta}^+ a_{2\alpha}^+ + a_{1\beta}^+ a_{2\alpha}^+ + a_{2\beta}^+ a_{1\alpha}^+) | \text{vac} \rangle \quad (149)-3$$

となる(式(149)-3はテキストの式(6.116)そのものであり, テキストに書かれている「covalent structure(共有構造)」は式(149)-3の第3項と第4項, 「ionic structure(イオン構造)」は第1項と第2項に対応する)。したがって, 式(146)の行列要素を AO 基底系の演算子で表すと,

$$\langle \psi_{\text{MO}} | a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} | \psi_{\text{MO}} \rangle \quad (150)-1$$

$$= \frac{1}{4} \langle \text{vac} | (a_{1\alpha} a_{1\beta} + a_{2\alpha} a_{2\beta} + a_{2\alpha} a_{1\beta} + a_{1\alpha} a_{2\beta}) a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} (a_{1\beta}^+ a_{1\alpha}^+ + a_{2\beta}^+ a_{2\alpha}^+ + a_{1\beta}^+ a_{2\alpha}^+ + a_{2\beta}^+ a_{1\alpha}^+) | \text{vac} \rangle \quad (150)-2$$

となり, 16個の項が生じる。1つの項の「演算子 $| \text{vac} \rangle$ 」部分が $a_{r\alpha} a_{s\beta} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} a_{t\beta}^+ a_{u\alpha}^+ | \text{vac} \rangle$ の形に書けるから(r, s, t, u それぞれが AO の番号(1または2)をとる), これを変形すると,

$$a_{r\alpha} a_{s\beta} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} a_{t\beta}^+ a_{u\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (151)-1$$

$$= \delta_{mt} \delta_{\sigma\beta} a_{r\alpha} a_{s\beta} a_{l\sigma}^+ a_{u\alpha}^+ | \text{vac} \rangle - a_{r\alpha} a_{s\beta} a_{l\sigma}^+ a_{t\beta}^+ a_{m\sigma} a_{u\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (151)-2$$

$$= \delta_{ls} \delta_{mt} \delta_{\sigma\beta} a_{r\alpha} a_{u\alpha}^+ | \text{vac} \rangle - \delta_{mt} \delta_{\sigma\beta} a_{r\alpha} a_{l\sigma}^+ a_{s\beta} a_{u\alpha}^+ | \text{vac} \rangle - \delta_{mu} \delta_{\sigma\alpha} a_{r\alpha} a_{s\beta} a_{l\sigma}^+ a_{t\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (151)-3$$

$$= \delta_{ru} \delta_{ls} \delta_{mt} \delta_{\sigma\beta} | \text{vac} \rangle + \delta_{mu} \delta_{\sigma\alpha} a_{r\alpha} a_{l\sigma}^+ a_{s\beta} a_{t\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (151)-4$$

$$= \delta_{ru} \delta_{ls} \delta_{mt} \delta_{\sigma\beta} | \text{vac} \rangle + \delta_{st} \delta_{mu} \delta_{\sigma\alpha} a_{r\alpha} a_{l\sigma}^+ | \text{vac} \rangle \quad (151)-5$$

$$= \delta_{ru} \delta_{ls} \delta_{mt} \delta_{\sigma\beta} | \text{vac} \rangle + \delta_{st} \delta_{lr} \delta_{mu} \delta_{\sigma\alpha} | \text{vac} \rangle \quad (151)-6$$

$$= (\delta_{ru} \delta_{ls} \delta_{mt} \delta_{\sigma\beta} + \delta_{st} \delta_{lr} \delta_{mu} \delta_{\sigma\alpha}) | \text{vac} \rangle \quad (151)-7$$

となる。したがって, 式(150)の一般項が式(151)-7で与えられるから, 式(151)-7を式(146)に代入して,

$$\sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} \langle \psi_{\text{MO}} | a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} | \psi_{\text{MO}} \rangle \quad (152)-1$$

$$= \frac{1}{4} \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} (\delta_{ru} \delta_{ls} \delta_{mt} \delta_{\sigma\beta} + \delta_{st} \delta_{lr} \delta_{mu} \delta_{\sigma\alpha}) \quad (152)-2$$

$$= \frac{1}{4} \sum_{lm} h_{lm} (\delta_{ru} \delta_{ls} \delta_{mt} + \delta_{st} \delta_{lr} \delta_{mu}) \quad (152)-3$$

表1. r, s, t, u の組ごとの $\delta_{ru}\delta_{ls}\delta_{mt}$ と $\delta_{st}\delta_{lr}\delta_{mu}$ による寄与のまとめ

| r | s | t | u | $\delta_{ru}\delta_{ls}\delta_{mt}$ | $h_{lm} = h_{st}$ | $\delta_{st}\delta_{lr}\delta_{mu}$ | $h_{lm} = h_{ru}$ |
|-----|-----|-----|-----|-------------------------------------|-------------------|-------------------------------------|-------------------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | h_{11} | 1 | h_{11} |
| 1 | 1 | 1 | 2 | 0 | | 1 | h_{12} |
| 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | h_{12} | 0 | |
| 1 | 1 | 2 | 2 | 0 | | 0 | |
| 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | h_{21} | 0 | |
| 1 | 2 | 1 | 2 | 0 | | 0 | |
| 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | h_{22} | 1 | h_{11} |
| 1 | 2 | 2 | 2 | 0 | | 1 | h_{12} |
| 2 | 1 | 1 | 1 | 0 | | 1 | h_{21} |
| 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | h_{11} | 1 | h_{22} |
| 2 | 1 | 2 | 1 | 0 | | 0 | |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | h_{12} | 0 | |
| 2 | 2 | 1 | 1 | 0 | | 0 | |
| 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | h_{21} | 0 | |
| 2 | 2 | 2 | 1 | 0 | | 1 | h_{21} |
| 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | h_{22} | 1 | h_{22} |

を得る(ここから、0を与えない r, s, t, u の組を見つけなければならない)。 r, s, t, u の組¹ごとに式(152)-3の2つの項の寄与をまとめたものが表1である。表1を一見したところ、1組の r, s, t, u については、 $l=m$ の場合、 $\delta_{ru}\delta_{ls}\delta_{mt}$ と $\delta_{st}\delta_{lr}\delta_{mu}$ それぞれが1となるから $\langle a_{1\sigma}^+ a_{1\sigma} \rangle = \langle a_{2\sigma}^+ a_{2\sigma} \rangle = (1/4) \times 2 = 1/2$ となり²、 $l \neq m$ の場合は $\delta_{ru}\delta_{ls}\delta_{mt}$ か $\delta_{st}\delta_{lr}\delta_{mu}$ のいずれか一方しか1にならないので、 $\langle a_{1\sigma}^+ a_{2\sigma} \rangle = \langle a_{2\sigma}^+ a_{1\sigma} \rangle = (1/4) \times 1 = 1/4$ となるように見えるが、 r, s, t, u の組み合わせ全体を見ると、 $l=m$ でも $l \neq m$ でも、 $(l, m) = (1, 1), (1, 2), (2, 1), (2, 2)$ の寄与はいずれも4になるから、式(152)-3は

$$\frac{1}{4} \sum_{lm} h_{lm} (\delta_{ru}\delta_{ls}\delta_{mt} + \delta_{st}\delta_{lr}\delta_{mu}) \quad (153)-1$$

$$= \frac{1}{4} (4h_{11} + 4h_{12} + 4h_{21} + 4h_{22}) \quad (153)-2$$

$$= h_{11} + h_{12} + h_{21} + h_{22} \quad (153)-3$$

$$= 2(h_{11} + h_{12}) = 2h_{++} \quad (153)-4$$

となり、テキストの式(6.119)の右辺第1項が得られる。なお、式(153)で、 $h_{11} = h_{22}$ および

¹ r, s, t, u がそれぞれ1と2の値をとるから、全体で $2^4 = 16$ とおりの組み合わせがある。

² テキストに $\langle a_{1\sigma}^+ a_{1\sigma} \rangle = \langle a_{2\sigma}^+ a_{2\sigma} \rangle = 1/2$ は記されているが、 $\langle a_{1\sigma}^+ a_{2\sigma} \rangle$ と $\langle a_{2\sigma}^+ a_{1\sigma} \rangle$ に関する記述はない。

$h_{12} = h_{21}$ の関係を利用した。当然ながら、式(153)-4は MO 基底で計算した式(129)に等しい。
つづいて、式(145)の右辺第2項由来の(基底状態の)電子エネルギー

$$\frac{1}{2} \left\langle \psi_{\text{MO}} \left| \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} \right| \psi_{\text{MO}} \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \langle \psi_{\text{MO}} | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | \psi_{\text{MO}} \rangle \quad (154)$$

を計算しよう¹。AO 基底系での $|\psi_{\text{MO}}\rangle$ が式(149)で表されるから、式(154)の行列要素は

$$\langle \psi_{\text{MO}} | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | \psi_{\text{MO}} \rangle \quad (155)-1$$

$$= \frac{1}{4} \langle \text{vac} | (a_{1\alpha} a_{1\beta} + a_{2\alpha} a_{2\beta} + a_{2\alpha} a_{1\beta} + a_{1\alpha} a_{2\beta}) a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} (a_{1\beta}^+ a_{1\alpha}^+ + a_{2\beta}^+ a_{2\alpha}^+ + a_{1\beta}^+ a_{2\alpha}^+ + a_{2\beta}^+ a_{1\alpha}^+) | \text{vac} \rangle \quad (155)-2$$

となる²(式(150)よりも中央の電子演算子の個数が2個増えたが、全体で16個の項が生じる点
は同じである)。1つの項の「演算子 $|\text{vac}\rangle$ 」部分が $a_{r\alpha} a_{s\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{t\beta}^+ a_{u\alpha}^+ | \text{vac} \rangle$ の形に書
けるから(ここでも、 r, s, t, u それぞれが AO の番号(1または2)をとる)、これを変形すると、

$$a_{r\alpha} a_{s\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{t\beta}^+ a_{u\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (156)-1$$

$$= \delta_{nt} \delta_{\sigma\beta} a_{r\alpha} a_{s\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{u\alpha}^+ | \text{vac} \rangle - a_{r\alpha} a_{s\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{t\beta}^+ a_{n\sigma} a_{u\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (156)-2$$

を得る³。式(156)-2の第1項と第2項を別々に変形すると、

(式(156)-2の第1項)

$$\delta_{nt} \delta_{\sigma\beta} a_{r\alpha} a_{s\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{u\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (157)-1$$

$$= \delta_{mu} \delta_{nt} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} a_{r\alpha} a_{s\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle \quad (157)-2$$

$$= \delta_{ks} \delta_{mu} \delta_{nt} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} a_{r\alpha} a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle - \delta_{mu} \delta_{nt} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} a_{r\alpha} a_{k\sigma}^+ a_{s\beta} a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle \quad (157)-3$$

$$= \delta_{ks} \delta_{lr} \delta_{mu} \delta_{nt} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} | \text{vac} \rangle \quad (157)-4$$

(式(156)-2の第2項)

$$-a_{r\alpha} a_{s\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{t\beta}^+ a_{n\sigma} a_{u\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (158)-1$$

$$= -\delta_{nu} \delta_{\sigma\alpha} a_{r\alpha} a_{s\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{t\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (158)-2$$

$$= -\delta_{mt} \delta_{nu} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} a_{r\alpha} a_{s\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle \quad (158)-3$$

¹ 演算子の数が増えてかなり手間がかかる計算になるが、がんばれば結果は出る。

² 1行に入らないので、フォントを小さくしました。

³ 演算子8個の積なので、2つに分けた方が容易であるが、ここでは8個のままで計算してみます。

$$= \delta_{mt} \delta_{nu} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} a_{r\alpha} a_{k\sigma}^+ \underline{a_{s\beta} a_{l\rho}^+} | \text{vac} \rangle \quad (158)\text{-}4$$

$$= \delta_{ls} \delta_{mt} \delta_{nu} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} \underline{a_{r\alpha} a_{k\sigma}^+} | \text{vac} \rangle \quad (158)\text{-}5$$

$$= \delta_{kr} \delta_{ls} \delta_{mt} \delta_{nu} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} | \text{vac} \rangle \quad (158)\text{-}6$$

となるから，式(155)の $\langle \psi_{\text{MO}} | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | \psi_{\text{MO}} \rangle$ が

$$\langle \psi_{\text{MO}} | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | \psi_{\text{MO}} \rangle = \frac{1}{4} (\delta_{ks} \delta_{lr} \delta_{mu} \delta_{nt} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} + \delta_{kr} \delta_{ls} \delta_{mt} \delta_{nu} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta}) \quad (159)$$

で表される(式(159)のうち，0を与えない r, s, t, u の組はあとで見出す)。式(159)を式(154)の右辺に代入すると，

$$\frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \langle \psi_{\text{MO}} | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | \psi_{\text{MO}} \rangle \quad (160)\text{-}1$$

$$= \frac{1}{8} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle (\delta_{ks} \delta_{lr} \delta_{mu} \delta_{nt} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} + \delta_{kr} \delta_{ls} \delta_{mt} \delta_{nu} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta}) \quad (160)\text{-}2$$

$$= \frac{1}{8} \sum_{klmn} \langle kn | lm \rangle (\delta_{ks} \delta_{lr} \delta_{mu} \delta_{nt} + \delta_{kr} \delta_{ls} \delta_{mt} \delta_{nu}) \quad (160)\text{-}3$$

となり，式(160)-3の一般項について， r, s, t, u の組ごとの寄与をまとめた表2の結果を代入す

| 表2. r, s, t, u の組ごとの $\langle kn lm \rangle \delta_{ks} \delta_{lr} \delta_{mu} \delta_{nt}$ と $\langle kn lm \rangle \delta_{kr} \delta_{ls} \delta_{mt} \delta_{nu}$ | | | | | |
|--|-----|-----|-----|---|---|
| r | s | t | u | $\langle kn lm \rangle \delta_{ks} \delta_{lr} \delta_{mu} \delta_{nt} = \langle st ru \rangle$ | $\langle kn lm \rangle \delta_{kr} \delta_{ls} \delta_{mt} \delta_{nu} = \langle ru st \rangle$ |
| 1 | 1 | 1 | 1 | $\langle 11 11 \rangle$ | $\langle 11 11 \rangle$ |
| 1 | 1 | 1 | 2 | $\langle 11 12 \rangle$ | $\langle 12 11 \rangle$ |
| 1 | 1 | 2 | 1 | $\langle 12 11 \rangle$ | $\langle 11 12 \rangle$ |
| 1 | 1 | 2 | 2 | $\langle 12 12 \rangle$ | $\langle 12 12 \rangle$ |
| 1 | 2 | 1 | 1 | $\langle 21 11 \rangle$ | $\langle 11 21 \rangle$ |
| 1 | 2 | 1 | 2 | $\langle 21 12 \rangle$ | $\langle 12 21 \rangle$ |
| 1 | 2 | 2 | 1 | $\langle 22 11 \rangle$ | $\langle 11 22 \rangle$ |
| 1 | 2 | 2 | 2 | $\langle 22 12 \rangle$ | $\langle 12 22 \rangle$ |
| 2 | 1 | 1 | 1 | $\langle 11 21 \rangle$ | $\langle 21 11 \rangle$ |
| 2 | 1 | 1 | 2 | $\langle 11 22 \rangle$ | $\langle 22 11 \rangle$ |
| 2 | 1 | 2 | 1 | $\langle 12 21 \rangle$ | $\langle 21 12 \rangle$ |
| 2 | 1 | 2 | 2 | $\langle 12 22 \rangle$ | $\langle 22 12 \rangle$ |
| 2 | 2 | 1 | 1 | $\langle 21 21 \rangle$ | $\langle 21 21 \rangle$ |
| 2 | 2 | 1 | 2 | $\langle 21 22 \rangle$ | $\langle 22 21 \rangle$ |
| 2 | 2 | 2 | 1 | $\langle 22 21 \rangle$ | $\langle 21 22 \rangle$ |
| 2 | 2 | 2 | 2 | $\langle 22 22 \rangle$ | $\langle 22 22 \rangle$ |

ると,

$$\frac{1}{8} \sum_{klmn} \langle kn | lm \rangle (\delta_{ks} \delta_{lr} \delta_{mu} \delta_{nt} + \delta_{kr} \delta_{ls} \delta_{mt} \delta_{nu}) \quad (161)-1$$

$$= \frac{1}{8} (2 \langle \underbrace{11 | 11} \rangle + 2 \langle 11 | 12 \rangle + 2 \langle 11 | 21 \rangle + 2 \langle \underline{11 | 22} \rangle) \quad (161)-2a$$

$$+ 2 \langle 12 | 11 \rangle + 2 \langle \underline{12 | 12} \rangle + 2 \langle \underline{12 | 21} \rangle + 2 \langle 12 | 22 \rangle \quad (161)-2b$$

$$+ 2 \langle 21 | 11 \rangle + 2 \langle \underline{21 | 12} \rangle + 2 \langle \underline{21 | 21} \rangle + 2 \langle 21 | 22 \rangle \quad (161)-2c$$

$$+ 2 \langle \underline{22 | 11} \rangle + 2 \langle 22 | 12 \rangle + 2 \langle 22 | 21 \rangle + 2 \langle \underline{22 | 22} \rangle) \quad (161)-2d$$

が得られる。式(161)の同種のアンダーライン同士およびアンダーラインのない項同士が同じ値となるので(式(95)~(98)参照), 式(161)は

$$\frac{1}{8} (4 \langle 11 | 11 \rangle + 16 \langle 21 | 11 \rangle + 8 \langle 12 | 12 \rangle + 4 \langle 11 | 22 \rangle) \quad (162)-1$$

$$= \frac{1}{4} (2 \langle 11 | 11 \rangle + 8 \langle 21 | 11 \rangle + 4 \langle 12 | 12 \rangle + 2 \langle 11 | 22 \rangle) \quad (162)-2$$

となり, 式(99), つまり, MO 表記の $\langle ++ | ++ \rangle$ に等しい。式(160)-1は式(154)そのものであるから, 式(154)は $\langle ++ | ++ \rangle$ に等しい。したがって, 式(153)の結果と合わせ, 基底状態の全電子エネルギーとして

$$E_{\text{tot}} = \langle \psi_{\text{MO}} | H | \psi_{\text{MO}} \rangle \quad (163)-1$$

$$= 2(h_{11} + h_{12}) + \frac{1}{2} (\langle 11 | 11 \rangle + 4 \langle 21 | 11 \rangle + 2 \langle 12 | 12 \rangle + \langle 11 | 22 \rangle) \quad (163)-2$$

$$= 2h_{++} + \langle ++ | ++ \rangle \quad (163)-3$$

が得られる。当然ながら, AO 基底系を用いても(式(163)-2), AO 基底系で構築した MO を基底に用いても(式(163)-3 = 式(137)), 得られる全電子エネルギーは同じである¹。

式(112)で示した, f_{AO} と f_{MO} の関係 $\mathbf{C}^{-1} f_{\text{AO}} \mathbf{C} = f_{\text{MO}}$, つまり, 式(113)から得られる関係

$$f_{\text{MO}} = \begin{pmatrix} f_{++} & 0 \\ 0 & f_{--} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} f_{11} + f_{21} + f_{12} + f_{22} & f_{11} + f_{21} - f_{12} - f_{22} \\ f_{11} - f_{21} + f_{12} - f_{22} & f_{11} - f_{21} - f_{12} + f_{22} \end{pmatrix} \quad (164)-1$$

$$= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 2f_{11} + 2f_{12} & 0 \\ 0 & 2f_{11} - 2f_{12} \end{pmatrix} \quad (164)-2$$

¹ AO 基底系での計算は, 手間がかかる割には, MO 基底系と同じ結果になるが(MO 基底系と同じになることは想定済み), Schatz がテキストの式(6.59d)について述べている「もし, たとえば, $klmn$ が原子軌道を表すならば, 式(6.59d)は原子軌道の表示になる。他方, $klmn$ は分子軌道にも対称軌道にも浮動基底関数にもなれる」ことが実感できる意味で, AO 基底系での計算は有意義である。

$$= \begin{pmatrix} f_{11} + f_{12} & 0 \\ 0 & f_{11} - f_{12} \end{pmatrix} \quad (164)-3$$

を確かめておく (f_{MO} は式(71)の f , つまり, テキストの式(6.117)と同じ行列である)。テキストの式(6.114)より,

$$f_{11} = h_{11} + \sum_{lm} (2\langle lm|11\rangle - \langle l1|1m\rangle) \langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle \quad (165)$$

$$f_{12} = f_{21} = h_{12} + \sum_{lm} (2\langle lm|12\rangle - \langle l2|1m\rangle) \langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle \quad (166)$$

であり, $\langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle$ については, 式(153)-3で1組の (l, m) の寄与が1となっているが, (式(152)からわかるように)式(153)では $\sigma = \alpha, \beta$ の2つについて和をとったのに対して, 式(165)と式(166)では σ に関する和はとらないから, 1組の (l, m) による寄与は1/2である。したがって, 式(165)と式(166)より,

$$f_{11} = h_{11} + \frac{1}{2} \left(\overbrace{2\langle 11|11\rangle - \langle 11|11\rangle}^{l=1, m=1} + \overbrace{2\langle 22|11\rangle - \langle 21|12\rangle}^{l=2, m=2} \right) \quad (167)-a$$

$$+ \overbrace{2\langle 12|11\rangle - \langle 11|12\rangle}^{l=1, m=2} + \overbrace{2\langle 21|11\rangle - \langle 21|11\rangle}^{l=2, m=1} \quad (167)-b$$

$$f_{12} = h_{12} + \frac{1}{2} \left(\overbrace{2\langle 11|12\rangle - \langle 12|11\rangle}^{l=1, m=1} + \overbrace{2\langle 22|12\rangle - \langle 22|12\rangle}^{l=2, m=2} \right) \quad (168)-a$$

$$+ \overbrace{2\langle 12|12\rangle - \langle 12|12\rangle}^{l=1, m=2} + \overbrace{2\langle 21|12\rangle - \langle 22|11\rangle}^{l=2, m=1} \quad (168)-b$$

が得られる。式(95) ~ (98)の関係を利用し, テキストに合わせて, $\langle 11|11\rangle$, $\langle 21|11\rangle$, $\langle 12|12\rangle$, $\langle 11|22\rangle$ の4種を用いると,

$$f_{11} = h_{11} + \frac{1}{2} (\langle 11|11\rangle + 2\langle 21|11\rangle - \langle 12|12\rangle + 2\langle 11|22\rangle) \quad (169)$$

$$f_{12} = h_{12} + \frac{1}{2} (2\langle 21|11\rangle + 3\langle 12|12\rangle - \langle 11|22\rangle) \quad (170)$$

と表すことができるから, 式(164)-3の1行1列要素として,

$$f_{++} = f_{11} + f_{12} = h_{11} + h_{12} + \frac{1}{2} (\langle 11|11\rangle + 4\langle 21|11\rangle + 2\langle 12|12\rangle + \langle 11|22\rangle) \quad (171)$$

が得られる。式(171)は式(100)および式(101), つまり, テキストの式(6.118)に等しい(式(100)は, テキストの表記に合わせて, 右辺の分数の分母を4として書いている)。また, 式(171)は式(81)にあたるテキストの式(6.117)の1行1列要素にも等しい。

式(164)-3の2行2列要素は,

$$f_{--} = f_{11} - f_{12} = h_{11} - h_{12} + \frac{1}{2}(\langle 11|11 \rangle - 4\langle 12|12 \rangle + 3\langle 11|22 \rangle) \quad (172)$$

となり，これは MO 表記の式(85)に等しい。式(171)と式(172)は，それぞれ，基底状態の MO(ϕ_+ と ϕ_-)の1電子軌道エネルギー(ε_+ と ε_-)である。

§5 1電子励起状態(1重項と3重項)および2電子励起状態のエネルギー

前節で基底状態のエネルギーを計算したが，本節では MO の ϕ_+ から ϕ_- に電子が1個励起した電子配置($1\sigma_g^+)(1\sigma_u^+$)のエネルギーを計算しよう。1電子励起状態(1重項と3重項)のエネルギー計算はテキストの章末問題6・6(b)に該当し，テキストには次のように記されている。

Consider the minimum-basis H_2 molecules as discussed in Section 6.6.3.

((a)は省略)

(b) Show that the energy difference between the singlet state

$$\psi_{\text{sing}}^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_{+\alpha}^+ a_{-\beta}^+ + a_{-\alpha}^+ a_{+\beta}^+) | \text{vac} \rangle \quad (173)^1$$

and the triplet state

$$\psi_{\text{trip}}^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_{+\alpha}^+ a_{-\beta}^+ - a_{-\alpha}^+ a_{+\beta}^+) | \text{vac} \rangle \quad (174)$$

is $2K$, where

$$K = \langle -+ | + - \rangle \quad (175)$$

is the exchange integral in the MO approximation.

エネルギーを計算する前に，式(173)と式(174)の結合の符号について考察しておこう。式(173)と式(174)の結合の符号が不自然に感じられないだろうか。多くの成書に，2つの電子スピンから1重項と3重項が生じ，それぞれのスピン関数が

$$\begin{aligned} \text{(1重項)} \quad & \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \end{aligned} \quad (176)$$

$$\begin{aligned} \text{(3重項)} \quad & \begin{cases} \alpha(1)\beta(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)) \\ \beta(1)\alpha(2) \end{cases} \end{aligned} \quad (177)$$

により表されると書かれている。1重項の式(176)では， $\alpha(1)\beta(2)$ と $\beta(1)\alpha(2)$ が負号で結合され，3重項(式(177))では正号で結合されているのに対して，式(173)と式(174)では結合の符号

¹ テキストには式番号がないので，本書の書式に合わせて式番号を付けた。

が逆になっている。まず、この符号の食い違いに関する疑問を解消しておこう¹。式(173)の中のそれぞれの演算子の効果を確認すると、

$$a_{+\alpha}^+ a_{-\beta}^+ |\text{vac}\rangle = a_{+\alpha}^+ |1_{-\beta}\rangle = |1_{+\alpha} 1_{-\beta}\rangle \quad (178)$$

$$a_{-\alpha}^+ a_{+\beta}^+ |\text{vac}\rangle = a_{-\alpha}^+ |1_{+\beta}\rangle = |1_{-\alpha} 1_{+\beta}\rangle \quad (179)$$

となる。各占有数表示に対応する状態を Slater 行列式で表すと(式(14)参照)、式(178)は

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_+(1)\alpha(1) & \phi_-(1)\beta(1) \\ \phi_+(2)\alpha(2) & \phi_-(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_+(1)\alpha(1)\phi_-(2)\beta(2) - \phi_-(1)\beta(1)\phi_+(2)\alpha(2)] \quad (180)$$

であり、式(179)は

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_-(1)\alpha(1) & \phi_+(1)\beta(1) \\ \phi_-(2)\alpha(2) & \phi_+(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_-(1)\alpha(1)\phi_+(2)\beta(1) - \phi_+(1)\beta(1)\phi_-(2)\alpha(2)] \quad (181)$$

と書けるから、式(180)と式(181)の和と差を計算すると、

$$\text{式(180)} + \text{式(181)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_+(1)\phi_-(2) + \phi_-(1)\phi_+(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (182)$$

$$\text{式(180)} - \text{式(181)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_+(1)\phi_-(2) - \phi_-(1)\phi_+(2)][\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \quad (183)$$

となり、和が1重項($\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)$)に、差が3重項($\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)$)に対応している(ということは、式(173)と式(174)の結合の符号は正しい)。結合の符号が不自然に感じられた要因は、演算子の書き順にあり、式(178)と式(179)では軌道の並び順(+と-)が逆になっている(式(180)と式(181)の Slater 行列式でも軌道に対応する列が入れ替わっている)。したがって、同じ軌道の順番で書けば、 $|1_{-\alpha} 1_{+\beta}\rangle = -|1_{+\beta} 1_{-\alpha}\rangle$ であり、また、 $a_{-\alpha}^+ a_{+\beta}^+ = -a_{+\beta}^+ a_{-\alpha}^+$ であるから、式(173)と式(174)は

$$\psi_{\text{sing}}^* = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{+\alpha}^+ a_{-\beta}^+ - a_{+\beta}^+ a_{-\alpha}^+) |\text{vac}\rangle \quad (184)$$

$$\psi_{\text{trip}}^* = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{+\alpha}^+ a_{-\beta}^+ + a_{+\beta}^+ a_{-\alpha}^+) |\text{vac}\rangle \quad (185)$$

と書くことができ、式(184)と式(185)の表記と見慣れた式(176)と式(177)はそれぞれの符号が同じなので、不自然さを感じない。

テキストは章末問題6・7の解答で $\text{Be}((1s)^2(2s)(2p))$ の1重項状態と3重項状態を、それぞれ

$$^1\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \{a_{2p\beta}^+ a_{2s\alpha}^+ a_{1s\beta}^+ a_{1s\alpha}^+ + a_{2p\alpha}^+ a_{2s\beta}^+ a_{1s\beta}^+ a_{1s\alpha}^+\} |\text{vac}\rangle \quad (186)$$

¹ 符号の食い違いの理由を知る読者は、説明を読み飛ばしてください。

$$^3\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \{a_{2p\beta}^+ a_{2s\alpha}^+ a_{1s\beta}^+ a_{1s\alpha}^+ - a_{2p\alpha}^+ a_{2s\beta}^+ a_{1s\beta}^+ a_{1s\alpha}^+ \} | \text{vac} \rangle \quad (187)$$

と記しているが，軌道の表記が同順なので，それぞれの結合の符号を逆符号にする必要がある。
つづくエネルギー計算の一般式は式(186)と式(187)の形で書かれているが，具体的に triplet のエネルギーを計算する式では結合の符号が+で書かれている。

励起1重項状態のエネルギー計算から始めよう。Hamiltonian(式(127))の第1項由来のエネルギーは

$$\sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} \langle \psi_{\text{sing}}^* | a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} | \psi_{\text{sing}}^* \rangle \quad (188)-1$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} \langle \text{vac} | (a_{-\beta} a_{+\alpha} + a_{+\beta} a_{-\alpha}) | a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} | (a_{+\alpha}^+ a_{-\beta}^+ + a_{-\alpha}^+ a_{+\beta}^+) | \text{vac} \rangle \quad (188)-2$$

の形になる(ψ_{sing}^* の表記として式(173)を採用した)。演算子部の展開から生じる4つの項の「演算子|vac>」部は次のいずれかの形になる。

$$a_{-\beta} a_{+\alpha} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} a_{i\alpha}^+ a_{j\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (189)$$

$$a_{+\beta} a_{-\alpha} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} a_{i\alpha}^+ a_{j\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (190)$$

ただし， $(i, j) = (+, -)$ または $(i, j) = (-, +)$ である。式(189)を変形すると，

$$a_{-\beta} a_{+\alpha} a_{l\sigma}^+ \underline{a_{m\sigma} a_{i\alpha}^+ a_{j\beta}^+} | \text{vac} \rangle \quad (191)-1$$

$$= \delta_{mi} \delta_{\sigma\alpha} a_{-\beta} \underline{a_{+\alpha} a_{l\sigma}^+ a_{j\beta}^+} | \text{vac} \rangle - a_{-\beta} a_{+\alpha} a_{l\sigma}^+ \underline{a_{i\alpha}^+ a_{m\sigma} a_{j\beta}^+} | \text{vac} \rangle \quad (191)-2$$

$$= \delta_{l+} \delta_{mi} \delta_{\sigma\alpha} \underline{a_{-\beta} a_{j\beta}^+} | \text{vac} \rangle - \delta_{mi} \delta_{\sigma\alpha} a_{-\beta} a_{l\sigma}^+ \underline{a_{+\alpha} a_{j\beta}^+} | \text{vac} \rangle - \delta_{mj} \delta_{\sigma\beta} a_{-\beta} \underline{a_{+\alpha} a_{l\sigma}^+ a_{i\alpha}^+} | \text{vac} \rangle \quad (191)-3$$

$$= \delta_{j-} \delta_{l+} \delta_{mi} \delta_{\sigma\alpha} | \text{vac} \rangle + \delta_{mj} \delta_{\sigma\beta} a_{-\beta} a_{l\sigma}^+ \underline{a_{+\alpha} a_{i\alpha}^+} | \text{vac} \rangle \quad (191)-4$$

$$= \delta_{j-} \delta_{l+} \delta_{mi} \delta_{\sigma\alpha} | \text{vac} \rangle + \delta_{i+} \delta_{mj} \delta_{\sigma\beta} \underline{a_{-\beta} a_{l\sigma}^+} | \text{vac} \rangle \quad (191)-5$$

$$= \delta_{j-} \delta_{l+} \delta_{mi} \delta_{\sigma\alpha} | \text{vac} \rangle + \delta_{i+} \delta_{l-} \delta_{mj} \delta_{\sigma\beta} | \text{vac} \rangle \quad (191)-6$$

$$= (\delta_{j-} \delta_{l+} \delta_{mi} \delta_{\sigma\alpha} + \delta_{i+} \delta_{l-} \delta_{mj} \delta_{\sigma\beta}) | \text{vac} \rangle \quad (191)-7$$

が得られ，式(190)を変形すると，

$$a_{+\beta} a_{-\alpha} a_{l\sigma}^+ \underline{a_{m\sigma} a_{i\alpha}^+ a_{j\beta}^+} | \text{vac} \rangle \quad (192)-1$$

$$= \delta_{mi} \delta_{\sigma\alpha} a_{+\beta} \underline{a_{-\alpha} a_{l\sigma}^+ a_{j\beta}^+} | \text{vac} \rangle - a_{+\beta} a_{-\alpha} a_{l\sigma}^+ \underline{a_{i\alpha}^+ a_{m\sigma} a_{j\beta}^+} | \text{vac} \rangle \quad (192)-2$$

$$= \delta_{l-} \delta_{mi} \delta_{\sigma\alpha} \underline{a_{+\beta} a_{j\beta}^+} | \text{vac} \rangle - \delta_{mi} \delta_{\sigma\alpha} a_{+\beta} a_{l\sigma}^+ \underline{a_{-\alpha} a_{j\beta}^+} | \text{vac} \rangle - \delta_{mj} \delta_{\sigma\beta} a_{+\beta} \underline{a_{-\alpha} a_{l\sigma}^+} a_{i\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (192)-3$$

$$= \delta_{j+} \delta_{l-} \delta_{mi} \delta_{\sigma\alpha} | \text{vac} \rangle + \delta_{mj} \delta_{\sigma\beta} a_{+\beta} a_{l\sigma}^+ \underline{a_{-\alpha} a_{i\alpha}^+} | \text{vac} \rangle \quad (192)-4$$

$$= \delta_{j+} \delta_{l-} \delta_{mi} \delta_{\sigma\alpha} | \text{vac} \rangle + \delta_{i-} \delta_{mj} \delta_{\sigma\beta} \underline{a_{+\beta} a_{l\sigma}^+} | \text{vac} \rangle \quad (192)-5$$

$$= \delta_{j+} \delta_{l-} \delta_{mi} \delta_{\sigma\alpha} | \text{vac} \rangle + \delta_{i-} \delta_{l+} \delta_{mj} \delta_{\sigma\beta} | \text{vac} \rangle \quad (192)-6$$

$$= (\delta_{j+} \delta_{l-} \delta_{mi} \delta_{\sigma\alpha} + \delta_{i-} \delta_{l+} \delta_{mj} \delta_{\sigma\beta}) | \text{vac} \rangle \quad (192)-7$$

が得られる(式(191)-1と式(192)-1は+と-が入れ替わっただけであるから、式(192)の計算をしなくても式(191)-7の+と-を入れ替えれば、式(192)-7が得られる¹⁾。

式(188)-2の行列要素の4つの項は

$$\langle \text{vac} | a_{-\beta} a_{+\alpha} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} a_{+\alpha}^+ a_{-\beta}^+ | \text{vac} \rangle + \langle \text{vac} | a_{-\beta} a_{+\alpha} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} a_{-\alpha}^+ a_{+\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (193)-a$$

$$+ \langle \text{vac} | a_{+\beta} a_{-\alpha} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} a_{+\alpha}^+ a_{-\beta}^+ | \text{vac} \rangle + \langle \text{vac} | a_{+\beta} a_{-\alpha} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} a_{-\alpha}^+ a_{+\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (193)-b$$

であり、式(193)-a の第1項は式(191)の $(i, j) = (+, -)$ 、式(193)-a の第2項は式(191)の $(i, j) = (-, +)$ 、式(193)-b の第1項は式(192)の $(i, j) = (+, -)$ 、式(193)-b の第2項は式(192)の $(i, j) = (-, +)$ に対応するから、式(193)の4つの項の式(188)-2への寄与を計算すると、

$$(\text{式(193)-a 第1項}) \quad \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} (\delta_{--} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{\sigma\alpha} + \delta_{++} \delta_{l-} \delta_{m-} \delta_{\sigma\beta}) = \frac{1}{2} (h_{++} + h_{--}) \quad (194)$$

$$(\text{式(193)-a 第2項}) \quad \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} (\delta_{+-} \delta_{l+} \delta_{m-} \delta_{\sigma\alpha} + \delta_{-+} \delta_{l-} \delta_{m+} \delta_{\sigma\beta}) = 0 \quad (195)$$

$$(\text{式(193)-b 第1項}) \quad \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} (\delta_{-+} \delta_{l-} \delta_{m+} \delta_{\sigma\alpha} + \delta_{+-} \delta_{l+} \delta_{m-} \delta_{\sigma\beta}) = 0 \quad (196)$$

$$(\text{式(193)-b 第2項}) \quad \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} (\delta_{++} \delta_{l-} \delta_{m-} \delta_{\sigma\alpha} + \delta_{--} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{\sigma\beta}) = \frac{1}{2} (h_{--} + h_{++}) \quad (197)$$

となり、式(127)の Hamiltonian の第1項由来の1重項状態のエネルギー(式(188))として

$$\sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} \langle \psi_{\text{sing}}^* | a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} | \psi_{\text{sing}}^* \rangle = h_{++} + h_{--} \quad (198)$$

が得られる。励起3重項状態の場合、式(193)-a と式(193)-b それぞれの第2項の係数が-1になるが、いずれの項も0であるから(式(195)および式(196))、Hamiltonian の第1項に由来する3重項状態のエネルギーは1重項状態と同じになる。

¹⁾ この点にもっと早く言及すべきでした。

$$\sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} \langle \psi_{\text{trip}}^* | a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} | \psi_{\text{trip}}^* \rangle = h_{++} + h_{--} \quad (199)$$

言い換えると、電子間相互作用(電子間反発)を考慮しなければ、1重項状態と3重項状態のエネルギー差は生じない¹。

次に、式(127)の Hamiltonian の第2項由来の1重項状態と3重項状態のエネルギーを計算しよう。Hamiltonian の第2項由来のエネルギーは(1重項状態と3重項状態について合わせて書くと)、

$$\frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \langle \psi^* | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | \psi^* \rangle \quad (200)-1$$

$$= \frac{1}{4} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \langle \text{vac} | (a_{-\beta} a_{+\alpha} \pm a_{+\beta} a_{-\alpha}) | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | (a_{+\alpha}^+ a_{-\beta}^+ \pm a_{-\alpha}^+ a_{+\beta}^+) | \text{vac} \rangle \quad (200)-2$$

の形になる(式(200)-2の係数の1/4は、式(200)-1の係数の1/2と式(173)同士(あるいは式(174)同士)のかけ合わせによる1/2の積の結果である)。 ψ^* は1重項状態または3重項状態を表し、式(200)-2の複号の正号が1重項状態で負号が3重項状態に対応する。式(200)-2で生じる4つの項の「演算子|vac>」部は次のいずれかの形になる。

$$a_{-\beta} a_{+\alpha} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{i\alpha}^+ a_{j\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (201)$$

$$a_{+\beta} a_{-\alpha} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{i\alpha}^+ a_{j\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (202)$$

ただし、 $(i, j) = (+, -)$ または $(i, j) = (-, +)$ である。演算子の数が多いので、2分して計算しよう。式(201)を

$$(a_{-\beta} a_{+\alpha} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+) (a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{i\alpha}^+ a_{j\beta}^+) | \text{vac} \rangle \quad (203)$$

と書き、式(203)の後半部(右半分)を計算すると、

$$a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{i\alpha}^+ a_{j\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (204)-1$$

$$= \delta_{ni} \delta_{\sigma\alpha} a_{m\rho} a_{j\beta}^+ | \text{vac} \rangle - a_{m\rho} a_{i\alpha}^+ a_{n\sigma} a_{j\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (204)-2$$

$$= \delta_{mj} \delta_{ni} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} | \text{vac} \rangle - \delta_{nj} \delta_{\sigma\beta} a_{m\rho} a_{i\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (204)-3$$

$$= \delta_{mj} \delta_{ni} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} | \text{vac} \rangle - \delta_{mi} \delta_{nj} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} | \text{vac} \rangle \quad (204)-4$$

¹ この結論は多くの教科書に記されているが、Davidson(文献15, 16)がHeについて、Hamiltonian の第1項に含まれる核-電子間引力項に由来するエネルギーの低下は3重項状態の方が1重項状態よりも大きく、電子間反発項の交換積分の差を補う以上に大きいため、3重項状態が1重項状態よりもエネルギー的に低くなることを示した。その後、文献17, 18および26~28による高精度の計算でもDavidsonが示した機構は指示され、現在では、3重項状態が1重項状態よりも安定である原因は電子間反発エネルギー(交換積分)の差ではなく、核-電子間引力エネルギーの差によると理解されている。

$$= (\delta_{mj}\delta_{ni}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} - \delta_{mi}\delta_{nj}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}) | \text{vac} \rangle \quad (204)-5$$

が得られ、式(204)-5を式(203)に代入したと想定して式(203)の前半部を計算すると、

$$a_{-\beta} a_{+\alpha} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle \quad (205)-1$$

$$= \delta_{k+}\delta_{\sigma\alpha} a_{-\beta} a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle - a_{-\beta} a_{k\sigma}^+ a_{+\alpha} a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle \quad (205)-2$$

$$= \delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} | \text{vac} \rangle - \delta_{l+}\delta_{\rho\alpha} a_{-\beta} a_{k\sigma}^+ | \text{vac} \rangle \quad (205)-3$$

$$= \delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} | \text{vac} \rangle - \delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha} | \text{vac} \rangle \quad (205)-4$$

$$= (\delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} - \delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}) | \text{vac} \rangle \quad (205)-5$$

となる。式(204)-5と式(205)-5を式(203)に代入し、演算子部を展開すると、式(200)-2の行列要素への式(201)による寄与として、

$$(\delta_{mj}\delta_{ni}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} - \delta_{mi}\delta_{nj}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha})(\delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} - \delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}) \quad (206)-1$$

$$= \delta_{mj}\delta_{ni}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}\delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} - \delta_{mj}\delta_{ni}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}\delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha} \quad (206)-2a$$

$$- \delta_{mi}\delta_{nj}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}\delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} + \delta_{mi}\delta_{nj}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}\delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha} \quad (206)-2b$$

$$= \delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{mj}\delta_{ni}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} + \delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{mi}\delta_{nj}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha} \quad (206)-3$$

が得られる。式(202)は式(201)の+と-を入れ替えたものであるから、式(202)による式(200)-2の行列要素への寄与は、式(206)-3の+と-を入れ替えた

$$\delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{mj}\delta_{ni}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} + \delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{mi}\delta_{nj}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha} \quad (207)$$

となる。式(200)-2の行列要素を構成する4つの項は

$$\langle \text{vac} | (a_{-\beta} a_{+\alpha} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{+\alpha}^+ a_{-\beta}^+ | \text{vac} \rangle \pm \langle \text{vac} | (a_{-\beta} a_{+\alpha} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{-\alpha}^+ a_{+\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (208)-a$$

$$\pm \langle \text{vac} | a_{+\beta} a_{-\alpha} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{+\alpha}^+ a_{-\beta}^+ | \text{vac} \rangle + \langle \text{vac} | a_{+\beta} a_{-\alpha} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{-\alpha}^+ a_{+\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (208)-b$$

であるが(複号の正号が1重項状態、負号が3重項状態)、式(208)-a の第1項は式(206)-3の $(i, j) = (+, -)$ 、式(208)-a の第2項は式(206)-3の $(i, j) = (-, +)$ 、式(208)-b の第1項は式(207)の $(i, j) = (+, -)$ 、式(208)-b の第2項は式(207)の $(i, j) = (-, +)$ に対応するから、式(208)の4つの項の式(200)-2への寄与をそれぞれ計算すると、

(式(208)-a 第1項)

$$\frac{1}{4} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \langle \text{vac} | (\delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{m-}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} + \delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{m+}\delta_{n-}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}) | \text{vac} \rangle \quad (209)-1$$

$$= \frac{1}{4}(\langle ++|- \rangle + \langle --|+ \rangle) = \frac{1}{2}\langle ++|- \rangle \quad (209)-2$$

(式(208)-a 第2項)

$$\frac{1}{4} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn|lm \rangle \langle \text{vac} | (\delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{m+}\delta_{n-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} + \delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{m-}\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}) | \text{vac} \rangle \quad (210)-1$$

$$= \frac{1}{4}(\langle +-|- \rangle + \langle -+|+ \rangle) = \frac{1}{2}\langle +-|- \rangle = \frac{1}{2}\langle -+|+ \rangle \quad (210)-2$$

(式(208)-b 第1項)

$$\frac{1}{4} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn|lm \rangle \langle \text{vac} | (\delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{m-}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} + \delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{m+}\delta_{n-}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}) | \text{vac} \rangle \quad (211)-1$$

$$= \frac{1}{4}(\langle -+|+ \rangle + \langle +-|- \rangle) = \frac{1}{2}\langle -+|+ \rangle \quad (211)-2$$

(式(208)-b 第2項)

$$\frac{1}{4} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn|lm \rangle \langle \text{vac} | (\delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{m+}\delta_{n-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} + \delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{m-}\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}) | \text{vac} \rangle \quad (212)-1$$

$$= \frac{1}{4}(\langle --|+ \rangle + \langle ++|- \rangle) = \frac{1}{2}\langle ++|- \rangle \quad (212)-2$$

となる。したがって、式(127)の Hamiltonian の第2項に由来する1重項状態のエネルギー(式(200))は

$$\frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn|lm \rangle \langle \psi_{\text{sing}}^* | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | \psi_{\text{sing}}^* \rangle = \langle ++|- \rangle + \langle -+|+ \rangle \quad (213)$$

であり、3重項状態のエネルギーは

$$\frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn|lm \rangle \langle \psi_{\text{trip}}^* | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | \psi_{\text{trip}}^* \rangle = \langle ++|- \rangle - \langle -+|+ \rangle \quad (214)$$

となる。以上より、励起1重項状態の全電子エネルギー ${}^1E^*$ (= 式(198) + 式(213))として、

$${}^1E^* = h_{++} + h_{--} + \langle ++|- \rangle + \langle -+|+ \rangle \quad (215)$$

が得られる。一般的な記号を用いて書けば、

$${}^1E^* = h_{++} + h_{--} + J_{+-} + K_{+-} \quad (216)$$

であり、AO 基底系で表すと(式(103)と式(105)を適用),

$${}^1E^* = 2h_{11} + \langle 11|11 \rangle - \langle 12|12 \rangle \quad (217)$$

となる。また、3重項状態の全電子エネルギー ${}^3E^*$ (= 式(199) + 式(214))として,

$${}^3E^* = h_{++} + h_{--} + \langle ++|-- \rangle - \langle -+|+- \rangle \quad (218)$$

が得られる。これもよく目にする記号を用いて書けば,

$${}^3E^* = h_{++} + h_{--} + J_{+-} - K_{+-} \quad (219)$$

であり、AO 基底系で表すと,

$${}^3E^* = 2h_{11} + \langle 11|22 \rangle - \langle 12|12 \rangle \quad (220)$$

となる。したがって、テキストの問題文に記されているように、1重項状態と3重項状態のエネルギー差(${}^1E^* - {}^3E^*$)は交換積分の2倍($2K_{+-} = 2\langle -+|+- \rangle = \langle 11|11 \rangle - \langle 11|22 \rangle$)となる¹。

式(215)で表される ${}^1E^*$ 状態のエネルギーの式に交換積分 $K_{+-} = \langle -+|+- \rangle$ が含まれているが、式(85)の内訳に関する記述「Hartree-Fock 近似では、反平行スピンをもつ電子間に交換相互作用は生じない」に矛盾しているように思える²。水素分子(H_2 , 図1)の1重項励起状態 ${}^1E^*$ の電子配置 $(1\sigma_g^+)^1(1\sigma_u^+)^1$ に対応する Slater 行列式を

$$\psi = |\phi_+(1)\bar{\phi}_-(2)| \quad (221)$$

と表し(ϕ_+ はスピン軌道 $\phi_+\alpha$, $\bar{\phi}_-$ はスピン軌道 $\phi_-\beta$ を表す), 電子反発エネルギー項 g_{12} の行列要素を計算すると,

$$\langle \psi | g_{12} | \psi \rangle = \langle \phi_+(1)\bar{\phi}_-(2) | g_{12} | \phi_+(1)\bar{\phi}_-(2) \rangle \quad (222)-1$$

$$= \langle \phi_+(1)\bar{\phi}_-(2) | \phi_+(1)\bar{\phi}_-(2) \rangle = \langle \phi_+(1)\bar{\phi}_-(2) | \phi_+(1)\bar{\phi}_-(2) \rangle - \underbrace{\langle \phi_+(1)\bar{\phi}_-(2) | \bar{\phi}_-(1)\phi_+(2) \rangle}_0 \quad (222)-2$$

$$= \langle +(1)+(1) | -(2)-(2) \rangle = J_{+-} \quad (222)-3$$

¹ 1重項状態と3重項状態はスピン状態が異なるから、スピン-軌道相互作用やスピン-スピン相互作用などの磁気的相互作用がエネルギー差の要因であると考えがちであるが、エネルギー差の要因は静電的相互作用(クーロン相互作用)である点が重要である。

(重要追記)

ここで記した、3重項状態が1重項状態よりも電子反発項の交換積分 $\langle -+|+- \rangle$ の2倍分安定という説明は、1929年に Slater が発表した解釈(文献25)であり、現在、ほとんどの教科書がこの解釈を記している。しかし、Davidson(文献15, 16)が He について、エネルギー差の要因は電子反発エネルギーの差ではなく、核-電子間引力エネルギーであることを示した。その後の高精度計算(文献17, 18, 26 ~ 28)によっても Davidson の解釈が正しいことが実証されており、現在では、3重項状態が1重項状態より安定である原因は電子間反発エネルギー(交換積分)の差ではなく、核-電子間引力エネルギーの差によると理解されている。詳細は文献29の【Hund の規則の解釈】を参照。

² 筆者が学生時代に抱いた疑問です。

となり¹, (確かに)交換積分は現れない($\langle \phi_+ \bar{\phi}_- | \bar{\phi}_- \phi_+ \rangle$ はスピンの直交性により0)。なお, 式(222)-2から式(222)-3への書き換えの際, テキストが採用しているクーロン積分と交換積分の表記($\langle (1)(1) | (2)(2) \rangle$ 型)に合致するように変形した(付録4参照)。式(222)が交換積分を与えないのは, 電子配置に対応する Slater 行列式を式(221), つまり, 1つの行列式(式(180))だけで表したからであり, 正しくは, 式(182)を適用しなければならない²。そこで,

$$\psi_{\text{sing}}^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\phi_+(1)\bar{\phi}_-(2)\rangle - |\bar{\phi}_+(1)\phi_-(2)\rangle) \quad (223)$$

を用いて電子反発エネルギー項 g_{12} の行列要素を計算すると,

$$\langle \psi_{\text{sing}}^* | g_{12} | \psi_{\text{sing}} \rangle \quad (224)-1$$

$$= \frac{1}{2} \langle [|\phi_+(1)\bar{\phi}_-(2)\rangle - |\bar{\phi}_+(1)\phi_-(2)\rangle] | g_{12} | [|\phi_+(1)\bar{\phi}_-(2)\rangle - |\bar{\phi}_+(1)\phi_-(2)\rangle] \rangle \quad (224)-2$$

$$= \frac{1}{2} [\langle [|\phi_+(1)\bar{\phi}_-(2)\rangle | g_{12} | |\phi_+(1)\bar{\phi}_-(2)\rangle] - \langle [|\phi_+(1)\bar{\phi}_-(2)\rangle | g_{12} | |\bar{\phi}_+(1)\phi_-(2)\rangle] \rangle \quad (224)-3a$$

$$- \langle [|\bar{\phi}_+(1)\phi_-(2)\rangle | g_{12} | |\phi_+(1)\bar{\phi}_-(2)\rangle] + \langle [|\bar{\phi}_+(1)\phi_-(2)\rangle | g_{12} | |\bar{\phi}_+(1)\phi_-(2)\rangle] \rangle] \quad (224)-3b$$

$$= \frac{1}{2} [\langle \phi_+(1)\bar{\phi}_-(2) | \phi_+(1)\bar{\phi}_-(2) \rangle - \underbrace{\langle \phi_+(1)\bar{\phi}_-(2) | \bar{\phi}_-(1)\phi_+(2) \rangle}_0] \quad (224)-4a$$

$$- \underbrace{\langle \phi_+(1)\bar{\phi}_-(2) | \bar{\phi}_+(1)\phi_-(2) \rangle}_0 - \underbrace{\langle \phi_+(1)\bar{\phi}_-(2) | \phi_-(1)\bar{\phi}_+(2) \rangle}_0] \quad (224)-4b$$

$$- \underbrace{\langle \bar{\phi}_+(1)\phi_-(2) | \phi_+(1)\bar{\phi}_-(2) \rangle}_0 - \underbrace{\langle \bar{\phi}_+(1)\phi_-(2) | \bar{\phi}_-(1)\phi_+(2) \rangle}_0] \quad (224)-4c$$

$$+ \langle \bar{\phi}_+(1)\phi_-(2) | \bar{\phi}_+(1)\phi_-(2) \rangle - \underbrace{\langle \bar{\phi}_+(1)\phi_-(2) | \phi_-(1)\bar{\phi}_+(2) \rangle}_0] \quad (224)-4d$$

$$= \frac{1}{2} [\langle + (1) + (1) | - (2) - (2) \rangle - \langle - (1) - (1) | - (2) + (2) \rangle] \quad (224)-5a$$

$$- \langle - (1) + (1) | - (2) + (2) \rangle - \langle + (1) + (1) | - (2) - (2) \rangle] \quad (224)-5b$$

$$= \frac{1}{2} [J_{+-} - (-K_{+-}) - (-K_{+-}) + J_{+-}] \quad (224)-6$$

$$= J_{+-} + K_{+-} \quad (224)-7$$

¹ 中央に2本の仕切り線を記した行列要素 $\langle k(1)n(2) || l(1)m(2) \rangle$ は「反対称行列要素」と呼ばれ,

$$\langle kn || lm \rangle := \langle kn | lm \rangle - \langle kn | ml \rangle$$

で定義される(詳細は付録4)。右辺第1項がクーロン積分, 第2項が交換積分に対応し, 4つのスピン軌道のスピンの組み合わせにより残る項が下記のように決まる。

- 4つのスピン軌道のスピンが平行: 2項とも残る
- k と l のスピンが平行, n と m のスピンが平行, k と n のスピンは反平行: クーロン積分のみ残る
- k と m のスピンが平行, n と l のスピンが平行, k と n のスピンは反平行: 交換積分のみ残る

² 言い換えると, $|\phi_+(1)\bar{\phi}_-(2)\rangle$ は \mathbf{S}^2 の固有関数ではない(1重項としての固有値0をもたない)。 \mathbf{S} は系の全スピン角運動量演算子。

となり、式(215)および式(216)に現れた $J_{+-} + K_{+-}$ が得られる。交換積分 K_{+-} は式(224)-4の2重アンダーラインを付けた2つの項に対応しているが、これらの2項は式(223)の異なる Slater 行列式の積(交差項)に由来している。3重項状態の場合は、3重項の3つの関数のうち1つの行列式で表される

$$\psi_{\text{trip}}^* = |\phi_+(1)\phi_-(2)| \quad (225)$$

を用いても、

$$\langle \psi_{\text{trip}}^* | g_{12} | \psi_{\text{trip}}^* \rangle \quad (226)-1$$

$$= \langle \phi_+(1)\phi_-(2) | \phi_+(1)\phi_-(2) \rangle - \langle \phi_+(1)\phi_-(2) | \phi_-(1)\phi_+(2) \rangle \quad (226)-2$$

$$= \langle ++ | -- \rangle - \langle +- | -+ \rangle \quad (226)-3$$

$$= J_{+-} - K_{+-} \quad (226)-4$$

となり、式(218)および式(219)に現れた $J_{++} - K_{+-}$ を与える ($\psi_{\text{trip}}^* = |\bar{\phi}_+ \bar{\phi}_-|$ でも同じ結果になる)。以上より、「反平行スピンをもつ電子間に交換相互作用は生じない」のは、**1つの Slater 行列式**で表された状態の場合であるといえる。これは、後述する(付録4)反対称2電子積分 $\langle a(1)b(2) | a(1)b(2) \rangle := \langle a(1)b(2) | a(1)b(2) \rangle - \langle a(1)b(2) | b(1)a(2) \rangle$ の交換積分項 $\langle a(1)b(2) | b(1)a(2) \rangle$ が、1つの Slater 行列式の中の反平行スピンをもつ2つのスピン軌道 (a,b) について必ず0になることに対応している。

式(200)から式(214)までの計算を比較的容易に計算する別法を紹介する。式(200)-2の |演算子|vac> 部の演算子を次のように2つに分ける。

$$(a_{-\beta}a_{+\alpha} \pm a_{+\beta}a_{-\alpha}) | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | (a_{+\alpha}^+ a_{-\beta}^+ \pm a_{-\alpha}^+ a_{+\beta}^+) | \text{vac} \rangle \quad (227)-1$$

$$= [(a_{-\beta}a_{+\alpha} \pm a_{+\beta}a_{-\alpha}) a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+] [a_{m\rho} a_{n\sigma} (a_{+\alpha}^+ a_{-\beta}^+ \pm a_{-\alpha}^+ a_{+\beta}^+)] | \text{vac} \rangle \quad (227)-2$$

$$= \underbrace{(a_{-\beta}a_{+\alpha} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+)}_A \pm \underbrace{(a_{+\beta}a_{-\alpha} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+)}_B \underbrace{(a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{+\alpha}^+ a_{-\beta}^+)}_C \pm \underbrace{(a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{-\alpha}^+ a_{+\beta}^+)}_D | \text{vac} \rangle \quad (227)-3$$

はじめに、 D について計算すると、

$$D: a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{-\alpha}^+ a_{+\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (228)-1$$

$$= \delta_{n-} \delta_{\sigma\alpha} a_{m\rho} a_{+\beta}^+ | \text{vac} \rangle - a_{m\rho} a_{-\alpha}^+ a_{n\sigma} a_{+\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (228)-2$$

$$= \delta_{m+} \delta_{n-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} | \text{vac} \rangle - \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} a_{m\rho} a_{-\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (228)-3$$

$$= \delta_{m+} \delta_{n-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} | \text{vac} \rangle - \delta_{m-} \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} | \text{vac} \rangle \quad (228)-4$$

$$= (\delta_{m+} \delta_{n-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} - \delta_{m-} \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha}) | \text{vac} \rangle \quad (228)-5$$

が得られる。次の C は、 D の軌道の+と-を入れ替えただけであるから、計算しなくても、式(228)-5の+と-を入れ替えれるだけでよい(これは便利！)。したがって、

$$C: a_{m\rho}a_{n\sigma}a_{+\alpha}^+a_{-\beta}^+|\text{vac}\rangle \quad (229)\text{-}1$$

$$=(\delta_{m-}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}-\delta_{m+}\delta_{n-}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha})|\text{vac}\rangle \quad (229)\text{-}2$$

となる。さらに、 B は、 D の $(m, \rho, n, \sigma, -, \alpha, +, \beta)$ を $(+, \beta, -, \alpha, k, \sigma, l, \rho)$ に書き換えたものであるから、式(228)-5を置き換えると、

$$B: a_{+\beta}a_{-\alpha}a_{k\sigma}^+a_{l\rho}^+|\text{vac}\rangle \quad (230)\text{-}1$$

$$=(\delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}-\delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha})|\text{vac}\rangle \quad (230)\text{-}2$$

を得る。 A は B の $+$ と $-$ を入れ替えたものであるから、

$$A: a_{-\beta}a_{+\alpha}a_{k\sigma}^+a_{l\rho}^+|\text{vac}\rangle \quad (231)\text{-}1$$

$$=(\delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}-\delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha})|\text{vac}\rangle \quad (231)\text{-}2$$

となり、式(228)~(231)を式(227)に代入すると、

$$(a_{-\beta}a_{+\alpha} \pm a_{+\beta}a_{-\alpha})|a_{k\sigma}^+a_{l\rho}^+a_{m\rho}a_{n\sigma}|(a_{+\alpha}^+a_{-\beta}^+ \pm a_{-\alpha}^+a_{+\beta}^+)|\text{vac}\rangle \quad (232)\text{-}1$$

$$=(\delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}-\delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha} \pm \delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} \mp \delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}) \quad (232)\text{-}2a$$

$$\times(\delta_{m-}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}-\delta_{m+}\delta_{n-}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha} \pm \delta_{m+}\delta_{n-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} \mp \delta_{m-}\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha})|\text{vac}\rangle \quad (232)\text{-}2b$$

$$=(\delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{m-}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} \pm \delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{m+}\delta_{n-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} \quad (232)\text{-}3a$$

$$+\delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{m+}\delta_{n-}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha} \pm \delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{m-}\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha} \quad (232)\text{-}3b$$

$$\pm \delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{m-}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} + \delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{m+}\delta_{n-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} \quad (232)\text{-}3c$$

$$\pm \delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{m+}\delta_{n-}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha} + \delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{m-}\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}) \quad (232)\text{-}3d$$

となる。式(232)を式(200)に代入して変形すると、

$$\frac{1}{4} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle (\delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{m-}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} \pm \delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{m+}\delta_{n-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} \quad (233)\text{-}1a$$

$$+\delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{m+}\delta_{n-}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha} \pm \delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{m-}\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha} \quad (233)\text{-}1b$$

$$\pm \delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{m-}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} + \delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{m+}\delta_{n-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} \quad (233)\text{-}1c$$

$$\pm \delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{m+}\delta_{n-}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha} + \delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{m-}\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}) \quad (233)\text{-}1d$$

$$=\frac{1}{2} \sum_{klmn} \langle kn | lm \rangle (\delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{m-}\delta_{n+} \pm \delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{m+}\delta_{n-} + \delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{m+}\delta_{n-} \pm \delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{m-}\delta_{n+}) \quad (233)\text{-}2$$

$$=\frac{1}{2} (\langle ++ | -- \rangle \pm \langle +- | -+ \rangle + \langle -- | ++ \rangle \pm \langle -+ | +- \rangle) \quad (233)\text{-}3$$

$$= \langle ++|- - \rangle \pm \langle -+|+- \rangle = \begin{cases} \langle ++|- - \rangle + \langle -+|+- \rangle & (1\text{重項}) \\ \langle ++|- - \rangle - \langle -+|+- \rangle & (3\text{重項}) \end{cases} \quad (233)-4$$

となり、式(213)と式(214)が得られる。

3重項状態を式(174)で表したが、3重項状態には式(177)に示した3つの関数がある。式(177)の $\alpha(1)\alpha(2)$ に相当する $\psi_{\text{trip}}^*(\alpha\alpha) = a_{+\alpha}^+ a_{-\alpha}^+ |\text{vac}\rangle$ を用いてエネルギーを計算してみよう¹。式(127)の右辺第1項由来のエネルギーは

$$\sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} \langle \psi_{\text{trip}}^*(\alpha\alpha) | a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} | \psi_{\text{trip}}^*(\alpha\alpha) \rangle = \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} \langle \text{vac} | a_{-\alpha} a_{+\alpha} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} a_{+\alpha}^+ a_{-\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (234)$$

であり、式(128)の右辺の一般項の「演算子 $|\text{vac}\rangle$ 」部は

$$a_{-\alpha} a_{+\alpha} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} a_{+\alpha}^+ a_{-\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (235)$$

となるが、式(235)は式(191)に $(i, j) = (+, -)$ を適用し、スピン β を α に書き換えたものであるから、式(191)より、

$$a_{-\alpha} a_{+\alpha} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} a_{+\alpha}^+ a_{-\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (236)-1$$

$$= (\delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{\sigma\alpha} + \delta_{l-} \delta_{m-} \delta_{\sigma\alpha}) | \text{vac} \rangle \quad (236)-2$$

が得られる。式(236)を式(234)に代入すると、

$$\sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} \langle \text{vac} | a_{-\alpha} a_{+\alpha} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} a_{+\alpha}^+ a_{-\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (237)-1$$

$$= \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} (\delta_{m+} \delta_{l+} \delta_{\sigma\alpha} + \delta_{l-} \delta_{m-} \delta_{\sigma\alpha}) \quad (237)-2$$

$$= \sum_{lm} h_{lm} (\delta_{m+} \delta_{l+} + \delta_{l-} \delta_{m-}) \quad (237)-3$$

$$= h_{++} + h_{--} \quad (237)-4$$

となるから、 ψ_{trip}^* (式(174))を用いた場合の式(199)に一致する。

式(127)の右辺第2項由来の $\psi_{\text{trip}}^*(\alpha\alpha)$ のエネルギーは

$$\frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \langle \psi_{\text{trip}}^*(\alpha\alpha) | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | \psi_{\text{trip}}^*(\alpha\alpha) \rangle \quad (238)-1$$

¹ $\psi_{\text{trip}}^* = (1/\sqrt{2})(a_{+\alpha}^+ a_{-\beta}^+ - a_{-\alpha}^+ a_{+\beta}^+) | \text{vac} \rangle$ と同じエネルギーが得られることは想定済みであるが、検算してみよう。

$$= \frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \langle \text{vac} | a_{-\alpha} a_{+\alpha} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{+\alpha}^+ a_{-\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (238)-2$$

であるが，式(238)-2の和の一般項もすでに計算した式(201)に $(i, j) = (+, -)$ を適用し，スピン β を α に書き換えた形であるから，式(201)から得た式(206)-1にこの置き換えを適用すると（注意：式(206)-2で消去された項が，今回は消去されない可能性があるから式(206)-3に置き換えを適用してはならない），

$$\langle \text{vac} | a_{-\alpha} a_{+\alpha} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{+\alpha}^+ a_{-\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (239)-1$$

$$= (\delta_{m-} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} - \delta_{m+} \delta_{n-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha}) (\delta_{k+} \delta_{l-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} - \delta_{k-} \delta_{l+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha}) \quad (239)-2$$

$$= \delta_{m-} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} \delta_{k+} \delta_{l-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} - \delta_{m-} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} \delta_{k-} \delta_{l+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} \quad (239)-3a$$

$$- \delta_{m+} \delta_{n-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} \delta_{k+} \delta_{l-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} + \delta_{m+} \delta_{n-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} \delta_{k-} \delta_{l+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} \quad (239)-3b$$

$$= \delta_{k+} \delta_{l-} \delta_{m-} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} - \delta_{k-} \delta_{l+} \delta_{m-} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} \quad (239)-4a$$

$$- \delta_{k+} \delta_{l-} \delta_{m+} \delta_{n-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} + \delta_{k-} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} \quad (239)-4b$$

が得られる。式(239)-4の4つの項を順次，式(238)-2に代入すると，

$$\text{(式(239)-4a 第1項)} \quad \frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \delta_{k+} \delta_{l-} \delta_{m-} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} = \frac{1}{2} \langle ++ | -- \rangle \quad (240)$$

$$\text{(式(239)-4a 第2項)} \quad -\frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \delta_{k-} \delta_{l+} \delta_{m-} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} = -\frac{1}{2} \langle -+ | +- \rangle \quad (241)$$

$$\text{(式(239)-4b 第1項)} \quad -\frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \delta_{k+} \delta_{l-} \delta_{m+} \delta_{n-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} = -\frac{1}{2} \langle +- | -+ \rangle \quad (242)$$

$$\text{(式(239)-4b 第2項)} \quad \frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \delta_{k-} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} = \frac{1}{2} \langle -- | ++ \rangle \quad (243)$$

となるから，式(240)～(243)の総和である式(238)として，

$$\frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \langle \psi_{\text{trip}}^*(\alpha\alpha) | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | \psi_{\text{trip}}^*(\alpha\alpha) \rangle \quad (244)-1$$

$$= \frac{1}{2} \langle ++ | -- \rangle - \frac{1}{2} \langle -+ | +- \rangle - \frac{1}{2} \langle +- | -+ \rangle + \frac{1}{2} \langle -- | ++ \rangle \quad (244)-2$$

$$= \frac{1}{2} \langle ++ | -- \rangle - \frac{1}{2} \langle -+ | +- \rangle - \frac{1}{2} \langle +- | -+ \rangle + \frac{1}{2} \langle ++ | -- \rangle \quad (244)-3$$

$$=\langle ++|- - \rangle - \langle - +|+ - \rangle \quad (244)-4$$

を得る。 $\psi_{\text{trip}}^*(\alpha\alpha)$ を用いて得た式(244)-4は ψ_{trip}^* を用いた場合の式(214)に一致している。したがって、式(177)の $\alpha(1)\alpha(2)$ に相当する状態 $\psi_{\text{trip}}^*(\alpha\alpha)$ のエネルギー ${}^3E_{\alpha\alpha}^*$ は

$${}^3E_{\alpha\alpha}^* = h_{++} + h_{--} + \langle ++|- - \rangle - \langle - +|+ - \rangle \quad (245)$$

となり、式(218)に等しい。式(177)の $\beta(1)\beta(2)$ に相当する状態を用いても同じ結果になるから、3重項に含まれる3つの状態のエネルギーは電子間反発を考慮しても分裂しないことがわかる¹。

最後に、2電子励起状態(電子配置： $(1\sigma_u^+)^2$)のエネルギーを計算するが、これまでと同様の計算を繰り返す必要はない。2電子励起状態は1重項であり、 $\psi_{\text{sing}}^{**} = a_{-\beta}^+ a_{-\alpha}^+ |\text{vac}\rangle$ と表せるが、 ψ_{sing}^{**} は基底状態 $\psi_{\text{sing}}^* = a_{+\beta}^+ a_{+\alpha}^+ |\text{vac}\rangle$ のMOの記号+を-に置き換えた形になっている。したがって、式(137)のMOの記号+を-に書き換えるだけでよいから、2電子励起1重項状態のエネルギー ${}^1E^{**}$ は

$${}^1E^{**} = 2h_{--} + \langle - -|- - \rangle \quad (246)$$

と得られる(ナント、あっけない)。通常用いられる記号で表せば、

$${}^1E^{**} = 2h_{--} + J_{--} \quad (247)$$

であり、AO基底系で表すと式(107)を適用)

$${}^1E^{**} = 2(h_{11} - h_{12}) + \frac{1}{2}(\langle 11|11 \rangle - 4\langle 21|11 \rangle + 2\langle 12|12 \rangle + \langle 11|22 \rangle) \quad (248)$$

となる。

以上、本書で計算した2準位2電子系²の軌道エネルギーと電子状態エネルギーを、それぞれ表3と表4にまとめる。

¹ 3重項状態が分裂するためには磁氣的相互作用を考慮する必要がある。

² H_2 , π 電子近似のエチレン, ホルムアルデヒドが該当する。

表3. 軌道エネルギー

| 分子軌道 | 基底系 | 本文中の式 |
|-----------------------|-----|--|
| $\phi_+(1\sigma_g^+)$ | MO | $f_{++} = \varepsilon_+ = h_{++} + J_{++} = h_{++} + \langle ++ ++ \rangle$ (81), (82) |
| | AO | $f_{++} = h_{11} + h_{12} + \frac{1}{2}(\langle 11 11 \rangle + 4\langle 21 11 \rangle + 2\langle 12 12 \rangle + \langle 11 22 \rangle)$ (101) |
| $\phi_-(1\sigma_u^+)$ | MO | $f_{--} = \varepsilon_- = h_{--} + 2J_{+-} - K_{+-} = h_{--} + 2\langle -+ ++ \rangle - \langle -+ +- \rangle$ (85), (86) |
| | AO | $f_{--} = h_{11} - h_{12} + \frac{1}{2}(\langle 11 11 \rangle - 4\langle 12 12 \rangle + 3\langle 11 22 \rangle)$ (172) |

• $h_{++} = h_{11} + h_{12}$ および $h_{--} = h_{11} - h_{12}$

表4. 電子状態エネルギー(Hartree-Fock エネルギー)

| 電子配置 | term | 基底系 | 本文中の式 |
|----------------------------------|---------------|-----|--|
| $(1\sigma_g^+)^2$ | $1\Sigma_g^+$ | MO | $E_{\text{tot}} := {}^1E = 2h_{++} + J_{++} = 2h_{++} + \langle ++ ++ \rangle$ (137), (138) |
| | | AO | $E_{\text{tot}} := {}^1E = 2(h_{11} + h_{12}) + \frac{1}{2}(\langle 11 11 \rangle + 4\langle 21 11 \rangle + 2\langle 12 12 \rangle + \langle 11 22 \rangle)$ (163)-2 |
| $(1\sigma_g^+)^1(1\sigma_u^+)^1$ | $1\Sigma_u^+$ | MO | ${}^1E^* = h_{++} + h_{--} + J_{+-} + K_{+-} = h_{++} + h_{--} + \langle ++ -- \rangle + \langle -+ +- \rangle$ (215), (216) |
| | | AO | ${}^1E^* = 2h_{11} + \langle 11 11 \rangle - \langle 12 12 \rangle$ (217) |
| | $3\Sigma_u^+$ | MO | ${}^3E^* = h_{++} + h_{--} + J_{+-} - K_{+-} = h_{++} + h_{--} + \langle ++ -- \rangle - \langle -+ +- \rangle$ (218), (219) |
| | | AO | ${}^3E^* = 2h_{11} + \langle 11 22 \rangle - \langle 12 12 \rangle$ (220) |
| $(1\sigma_u^+)^2$ | $1\Sigma_g^+$ | MO | ${}^1E^{**} = 2h_{--} + J_{--} = 2h_{--} + \langle -- -- \rangle$ (246), (247) |
| | | AO | ${}^1E^{***} = 2(h_{11} - h_{12}) + \frac{1}{2}(\langle 11 11 \rangle - 4\langle 21 11 \rangle + 2\langle 12 12 \rangle + \langle 11 22 \rangle)$ (248) |

§6 まとめ

典型的な教科書の展開は、量子状態のエネルギー固有値 E と固有関数 $\psi(r;R)$ を得るために、Hamiltonian¹

$$H(r;R) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (249)$$

による Schrödinger 方程式

$$H(r;R)\psi(r;R) = E\psi(r;R) \quad (250)$$

を数学的に解いて $\psi(r;R)$ と

$$E = \langle \psi(r;R) | H(r;R) | \psi(r;R) \rangle \quad (251)$$

を得るという流れである。一方、占有数表示では、Hamiltonian が

$$H = \sum_\sigma \sum_{lm} h_{lm} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} \quad (252)$$

の形になり(式(127)), 式(249)の右辺第1項と第2項が式(252)の右辺第1項に、式(249)の右辺第3項が式(252)の右辺第2項に対応しているが、式(249)の $H(r;R)$ と式(252)の H は数学的に同じではない。 $H(r;R)$ と H の関係についてはテキストが見事にまとめてくれているので、以下に引用する。

In nearly all chemical situations, however (exceptions occur for spin systems), the basis is not complete, and in that sense the hamiltonian of (6.59d) represents a finite basis approximation to the exact Coulomb hamiltonian (6.59d). In general, larger basis sets will make (6.59d) closer, in some sense, to (6.59a), but only for a complete set is equivalent exact. Thus, in general, any form (5.59d) represents a finite-basis model system for the true hamiltonian. As stressed in Section 6.4.4², these model systems are defined by fixing the basis sets $\{\phi_i\}$ and the matrix elements of (6.59d), but even for the same full hamiltonian (6.59a), different choices of basis set correspond to different models, whose calculated properties will differ. (しかし、(例外はスピン系で起きるが)ほとんどすべての化学的状況において、基底関数系は完全ではなく、その意味において式(6.59d)のハミルトニアンは正確なクーロンハミルトニアン(6.59a)に対するある種の³近似を表している。一般に、大きな基底関数系ほど式(6.59d)を(6.59a)に近づけるが、同等な正確さになるのは完全系のときだけに限られる。このように式(6.59d)は、真のハミルトニアンに対するある基底⁴モデル系を表している。6.4.4節⁵で強調したように、これらのモデル系は基底関数系 $\{\phi_i\}$ と式(5.59d)の行列要素を決めることで定義される。しかし、同じ全ハミルトニアン(6.59a)についてさえも、基底関数系の違う選択が異なるモデルに対応することになり、計算される性質も違ってくる。)

¹ ここで示した Hamiltonian は Born–Oppenheimer 近似での Hamiltonian である。 m_e は電子の質量、 i は電子の番号、 α は原子核の番号、 $r_{\alpha i}$ は電子 i と原子核 α の距離、 r_{ij} は電子 i と電子 j の距離である。

² 原本では「6.4.4」と書かれていますが、「6.3.4」が正しいと思います。

³ 日本語版では「finite basis」が「ある種の」と訳されていますが、「有限基底の」と表現してもよいと思います。

⁴ 日本語版では「finite-basis」が「ある基底」と訳されていますが、「有限基底」と表現してもよいと思います。

⁵ 日本語版でも(原本と同じく)「6.4.4節」と書かれていますが、「6.3.4節」が正しいと思います。

(注意：テキストの式(6.59a) = 本書の式(249), テキストの式(6.59d) = 本書の式(252)である。)

式(252)から明らかなように, h_{lm} と $\langle kn|lm \rangle$ を準備しなければ H は得られない。 h_{lm} と $\langle kn|lm \rangle$ は, テキストに

$$h_{lm} = \langle \phi_l(1) | -\frac{p_1^2}{2m_e} - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha 1}} | \phi_m(1) \rangle \quad (253)$$

$$\langle kn|lm \rangle = \langle \phi_k(1) \phi_n(1) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi_l(2) \phi_m(2) \rangle \quad (254)$$

と記されている¹(式(253)と式(254)は, それぞれテキストの式(6.60a)と式(6.60b)である)。式(253)の中央の演算子は電子の運動エネルギー($p_1^2 = -\hbar^2 \nabla_1^2$)および原子核と電子の間のポテンシャルエネルギーに対応し, 式(254)は2電子間の反発ポテンシャルエネルギーを表している。式(253)と式(254)で関数にはさまれている項

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \left(\frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha 1}} \right) + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (255)$$

は式(249)の中身であるから, 式(252)の h_{lm} と $\langle kn|lm \rangle$ の中に式(249)が“潜んで” いるのである²。言い換えると, 占有数表示は強力な表記法であるが, そのメリットと引き替えに h_{lm} と $\langle kn|lm \rangle$ が必要であり, h_{lm} と $\langle kn|lm \rangle$ を得るためには基底関数のセット $\{\phi_i\}$ が必要になるというしくみである。

第2量子化(占有数表示)により得られる結果は第1量子化(Slater 行列式)による結果と同じであり, テキストでも

... second quantization introduces no new physics, no new phenomena; it is merely a convenient, powerful, mnemonic notation.

(・・・第2量子化は新しい物理や新しい現象を導入しているわけではなく, 便利で強力な記憶しやすい記号法を導入しているだけである。)

と記されており, また, 文献2(上)でも,

第2量子化は何ら新しい物理をもたらすものではない。たいへん美しく簡潔ではあるけれども, 多電子系を扱うときの力点を N 電子波動関数から前節で議論した1電子積分 $\langle i|h|j \rangle$ と2電子積分 $\langle ij|kl \rangle$ へと移した方法にすぎない。

と述べられている。しかし, 空間座標で表現された Hamiltonian $H(r;R)$ (式(249))よりも,

¹ 2電子積分の表記については付録4を参照。

² $\psi(r;R)$ を直観的にイメージしやすい基底関数(たとえば, 1s, 2p などの原子軌道)で分解しておき, あとで基底関数を組み合わせて $\psi(r;R)$ を構築するが, その過程の中で基底関数による行列要素(h_{lm} と $\langle kn|lm \rangle$)が必要になるのは当然である。

基底関数で表現された H (式(252))の方が，注目した状態の固有関数やエネルギーの構成要素を理解しやすいことは容易に理解できよう。また，占有数表示での演算子(部)の計算結果(たとえば，演算子の積の真空期待値)は基底関数の具体的な形には依存せず，演算子の(反)交換関係のみで決まる点が大きな特徴である。

以上まとめると，占有数表示は，解析的に厳密には解けない方程式を数学的に高い近似で解こうとするのではなく，大きな基底関数を準備すれば，より厳密解に近い解が得られるという原理に従って，高精度のエネルギーと固有関数を獲得しようという“作戦”を実現したものである。

付録1. 生成演算子，消滅演算子の一般的性質¹

フェルミオン演算子 (a_i, a_i^+) かボソン演算子 (b_i, b_i^+) かによらず，生成演算子 c_i^+ と消滅演算子 c_i は以下の性質をもつ。

$$c_i^+ |n_i\rangle = e^{i\phi} \sqrt{n_i+1} |n_i+1\rangle \quad (256)$$

$$c_i |n_i\rangle = e^{i\phi} \sqrt{n_i} |n_i-1\rangle \quad (257)$$

位相 ϕ は慣習²に従って0にとるから，

$$c_i^+ |n_i\rangle = \sqrt{n_i+1} |n_i+1\rangle \quad (258)$$

$$c_i |n_i\rangle = \sqrt{n_i} |n_i-1\rangle \quad (259)$$

となる。式(258)と式(259)それぞれの Hermite 共役をとると，

$$\langle n_i | c_i = \sqrt{n_i+1} \langle n_i+1 | \quad (260)$$

$$\langle n_i | c_i^+ = \sqrt{n_i} \langle n_i-1 | \quad (261)$$

となる³。ブラ・ケット表記では演算子が左側にあるブラに作用すると見ることもできるから⁴，式(260)は「消滅演算子がブラに作用するときは生成演算子として作用する」こと，式(261)は「生成演算子がブラに作用するときは消滅演算子として作用する」ことを表している。

演算子 $c_i^+ c_i$ については，

$$c_i^+ c_i |n_i\rangle = c_i^+ \sqrt{n_i} |n_i-1\rangle = n_i |n_i\rangle \quad (262)$$

となるから，状態ベクトル $|n_i\rangle$ は演算子 $c_i^+ c_i$ の固有関数であり，固有値 n_i をもつ。演算子 $c_i^+ c_i$ は状態ベクトルに作用して状態 i の占有数を与えるから，粒子数演算子 (particle number operator)⁵ と呼ばれる。 c_i^+ と c_i の順番を入れ替えた演算子 $c_i c_i^+$ では，

$$c_i c_i^+ |n_i\rangle = c_i \sqrt{n_i+1} |n_i+1\rangle = (n_i+1) |n_i\rangle \quad (263)$$

となる。

式(258)から，

$$c_i^+ |n_i-1\rangle = \sqrt{n_i} |n_i\rangle \quad (264)$$

が得られるから，これを变形して，

¹ 生成演算子と消滅演算子を合わせて昇降演算子と呼ぶ場合がある。

² これを Condon-Shortley phase と呼ぶ。

³ $(c_i^+)^{\dagger} = c_i$ および $(c_i)^{\dagger} = c_i^+$ である。

⁴ 文献14参照。

⁵ 数演算子あるいは個数演算子とも呼ばれる。粒子数演算子は Hermite 演算子である(粒子数という実数固有値をもつ)が，昇降演算子は Hermite 演算子ではないので対応する物理量はない。

$$|n_i\rangle = \frac{c_i^+}{\sqrt{n_i}} |n_i - 1\rangle \quad (265)$$

を得る($\langle n_i | n_i \rangle = 1$ であるから, $|n_i\rangle$ は規格化された状態ベクトルである)。式(265)より

$$|n_i - 1\rangle = \frac{c_i^+}{\sqrt{n_i - 1}} |n_i - 2\rangle \quad (266)$$

が成り立つから, 式(266)を式(265)に代入して

$$|n_i\rangle = \frac{c_i^+}{\sqrt{n_i}} |n_i - 1\rangle = \frac{c_i^+}{\sqrt{n_i}} \frac{c_i^+}{\sqrt{n_i - 1}} |n_i - 2\rangle \quad (267)$$

を得る。これを順次繰り返すと,

$$|n_i\rangle = \frac{(c_i^+)^{n_i}}{\sqrt{n_i!}} |\text{vac}\rangle \quad (268)$$

になる。

フェルミ粒子の場合, $n_i = 0$ または 1 であることを証明しよう。演算子 $a_i^+ a_i a_i^+ a_i$ を $|n_i\rangle$ に作用させると,

$$a_i^+ a_i a_i^+ a_i |n_i\rangle = a_i^+ a_i n_i |n_i\rangle = n_i^2 |n_i\rangle \quad (269)$$

と同時に,

$$a_i^+ \underline{a_i a_i^+} a_i |n_i\rangle = a_i^+ a_i |n_i\rangle - a_i^+ a_i^+ \underbrace{a_i a_i}_0 |n_i\rangle = n_i |n_i\rangle \quad (270)$$

が成り立つから(式(11)参照),

$$n_i^2 = n_i \longrightarrow n_i(n_i - 1) = 0 \longrightarrow n_i = 0 \text{ または } 1 \quad (271)$$

である。

式(268)の演算子 c_i^+ をボソン演算子 b_i^+ に書き換えれば, 式(18)

$$|n_1 n_2 n_3 \cdots\rangle = \prod_i \frac{(b_i^+)^{n_i}}{\sqrt{n_i!}} |\text{vac}\rangle \quad (272)$$

が得られる。式(268)の演算子 c_i^+ をフェルミオン演算子 a_i^+ に書き換えた式は

$$|n_1 n_2 n_3 \cdots\rangle = \prod_i \frac{(a_i^+)^{n_i}}{\sqrt{n_i!}} |\text{vac}\rangle \quad (273)$$

であるが, 式(271)のように, n_i は0か1しかとらないので,

$$|n_1 n_2 n_3 \cdots\rangle = \prod_i (a_i^+)^{n_i} |\text{vac}\rangle \quad (274)$$

となり¹、これが式(4)である。

フェルミオン演算子とボソン演算子について、

$$a_i^+ a_i | \text{vac} \rangle = 0 \quad (275)$$

$$b_i^+ b_i | \text{vac} \rangle = 0 \quad (276)$$

および

$$a_i^+ a_i | 1_i \rangle = | 1_i \rangle \quad (277)$$

$$b_i^+ b_i | 1_i \rangle = | 1_i \rangle \quad (278)$$

である。しかし、

$$a_i a_i^+ | \text{vac} \rangle = | \text{vac} \rangle \quad (279)$$

$$b_i b_i^+ | \text{vac} \rangle = | \text{vac} \rangle \quad (280)$$

であるが、

$$a_i a_i^+ | 1_i \rangle = 0 \quad (281)$$

$$b_i b_i^+ | 1_i \rangle = 2 | 1_i \rangle \quad (282)$$

となることに注意する必要がある。

¹ $1!=1$ および $0!=1$ である。

付録2. 電子演算子の計算における注意点(テキスト章末問題6・1(a), (b))

行列要素

$$\langle \text{vac} | a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+ | \text{vac} \rangle \quad (283)$$

を計算する場合、演算子ごとの結果を順次考慮して、

$$a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+ | \text{vac} \rangle = a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^+ | 1_{l\nu} \rangle \quad (284)-1$$

$$= a_{i\mu} a_{j\nu} | 1_{k\mu} 1_{l\nu} \rangle \quad (284)-2$$

$$= \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} a_{i\mu} | 1_{l\nu} \rangle \quad (284)-3$$

$$= \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} | \text{vac} \rangle \quad (284)-4$$

と考えがちであるが、式(284)の結果は誤りである。なぜならば、式(284)-2は、次のように、(284)-3とは異なる形にも変形できるからである。

$$a_{i\mu} a_{j\nu} | 1_{k\mu} 1_{l\nu} \rangle = -a_{i\mu} a_{j\nu} | 1_{l\nu} 1_{k\mu} \rangle \quad (285)-1$$

$$= -\delta_{jl} a_{i\mu} | 1_{k\mu} \rangle \quad (285)-2$$

$$= -\delta_{ik} \delta_{jl} | \text{vac} \rangle \quad (285)-3$$

したがって、式(283)の計算結果は式(284)-4と式(285)-3の和

$$\langle \text{vac} | a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+ | \text{vac} \rangle = \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} - \delta_{ik} \delta_{jl} \quad (286)$$

になる。式(286)は演算子の交換(式(13))を利用すれば容易に得ることができる。アンダーライン部の演算子を交換すると、

$$a_{i\mu} \underline{a_{j\nu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+} | \text{vac} \rangle \quad (287)-1$$

$$= \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} \underline{a_{i\mu} a_{l\nu}^+} | \text{vac} \rangle - a_{i\mu} a_{k\mu}^+ \underline{a_{j\nu} a_{l\nu}^+} | \text{vac} \rangle \quad (287)-2$$

$$= \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} | \text{vac} \rangle - \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} \underbrace{a_{l\nu}^+ a_{i\mu}}_0 | \text{vac} \rangle - \delta_{jl} \underbrace{a_{i\mu} a_{k\mu}^+}_0 | \text{vac} \rangle + a_{i\mu} a_{k\mu}^+ \underbrace{a_{j\nu} a_{l\nu}^+}_0 | \text{vac} \rangle \quad (287)-3$$

$$= \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} | \text{vac} \rangle - \delta_{ik} \delta_{jl} | \text{vac} \rangle + \delta_{jl} \underbrace{a_{k\mu}^+ a_{i\mu}}_0 | \text{vac} \rangle \quad (287)-4$$

$$= (\delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} - \delta_{ik} \delta_{jl}) | \text{vac} \rangle \quad (287)-5$$

となり，式(286)が得られる¹。本付録はテキストの章末問題6・1(a)の解答である。同問題の6・1(b)では，次式のように，(a)のフェルミオン演算子がボソン演算子に置き換わっている。

$$\langle \text{vac} | b_{i\mu} b_{j\nu} b_{k\mu}^+ b_{l\nu}^+ | \text{vac} \rangle \quad (288)$$

ボソン演算子の交換関係(式(25))

$$b_i b_j^+ = \delta_{ij} + b_j^+ b_i \quad (289)$$

を利用してアンダーライン部の演算子の交換を行うと，

$$b_{i\mu} b_{j\nu} b_{k\mu}^+ b_{l\nu}^+ | \text{vac} \rangle \quad (290)-1$$

$$= \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} b_{i\mu} b_{l\nu}^+ | \text{vac} \rangle + b_{i\mu} b_{k\mu}^+ b_{j\nu} b_{l\nu}^+ | \text{vac} \rangle \quad (290)-2$$

$$= \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} | \text{vac} \rangle + \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} b_{l\nu}^+ b_{i\mu} | \text{vac} \rangle + \delta_{jl} b_{i\mu} b_{k\mu}^+ | \text{vac} \rangle + b_{i\mu} b_{k\mu}^+ b_{j\nu} b_{l\nu}^+ | \text{vac} \rangle \quad (290)-3$$

$$= \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} | \text{vac} \rangle + \delta_{ik} \delta_{jl} | \text{vac} \rangle + \delta_{jl} b_{k\mu}^+ b_{i\mu} | \text{vac} \rangle \quad (290)-4$$

$$= (\delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} + \delta_{ik} \delta_{jl}) | \text{vac} \rangle \quad (290)-5$$

となるから，章末問題6・1(b)の解答として，

$$\langle \text{vac} | b_{i\mu} b_{j\nu} b_{k\mu}^+ b_{l\nu}^+ | \text{vac} \rangle = \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} + \delta_{ik} \delta_{jl} \quad (291)$$

を得る。

フェルミ粒子の正規直交系状態ベクトル $|\phi_i\rangle \equiv |1_i\rangle$ と $|\phi_j\rangle \equiv |1_j\rangle$ について， $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ となるのは当然であるが，占有数表示の昇降演算子を用いて，

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \langle 1_i | 1_j \rangle = \langle \text{vac} | a_i a_j^+ | \text{vac} \rangle \quad (292)-1$$

$$= \langle \text{vac} | \delta_{ij} | \text{vac} \rangle - \langle \text{vac} | a_j^+ a_i | \text{vac} \rangle \quad (292)-2$$

$$= \langle \text{vac} | \text{vac} \rangle \delta_{ij} = \delta_{ij} \quad (292)-3$$

と示すことができる(式(260)より， $\langle \text{vac} | a_i = \langle 1_i |$ であることを利用した)。したがって， $[a_i, a_j^+]_+ = \delta_{ij}$ (式(3))の δ_{ij} は状態ベクトルの正規直交性に由来するともいえる。

¹ $|\text{vac}\rangle$ の左に消滅演算子がくると0になること ($a_k |\text{vac}\rangle = 0$) を利用した。逆に，占有された軌道がある場合，その軌道に生成演算子を作用させると0になること ($a_k^+ |1_k\rangle = 0$) を利用するとよい場合が多い。

付録3. テキストの式(6.75)の物理的意味

テキストの式(6.75)で与えられている電子 Hamiltonian

$$H = \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} a_{l\sigma}^{\dagger} a_{m\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle a_{k\sigma}^{\dagger} a_{l\rho}^{\dagger} a_{m\rho} a_{n\sigma} \quad (293)$$

の物理的な意味について文献4および拙書(文献14)を参考にして考えてみよう。式(293)の右辺第1項は

$$\sum_{\sigma} \sum_{lm} \langle l | h_1 | m \rangle a_{l\sigma}^{\dagger} a_{m\sigma} \quad (294)$$

と書ける。 l, m は基底ベクトル(スピン軌道)に付けた番号である。なお、 h_1 の1は演算子が1電子演算子であることを表す添字であるが、今後、添字はスピン軌道の番号として使用するから、混乱を避けるために h_1 の1は削除し、

$$\sum_{\sigma} \sum_{lm} \langle l | h | m \rangle a_{l\sigma}^{\dagger} a_{m\sigma} \quad (295)$$

と表す。式(295)の演算子が系の任意の状態ベクトル $|\psi\rangle$ に作用する場合を考えよう。状態ベクトル $|\psi\rangle$ を占有数表示すると、 $|\psi\rangle$ のスピン軌道 $|m\sigma\rangle$ に電子が1個ある場合、

$$|\psi\rangle = |\cdots 1_{m\sigma} \cdots\rangle \quad (296)$$

と表される。式(295)が $|\psi\rangle$ に作用するとき、まず、 $a_{m\sigma}$ が $|\psi\rangle$ に作用するが、スピン軌道 $|m\sigma\rangle$ に電子があるから、

$$a_{m\sigma} |\psi\rangle = a_{m\sigma} |\cdots 1_{m\sigma} \cdots\rangle = |\cdots 0_{m\sigma} \cdots\rangle \quad (297)$$

となる。もともと、スピン軌道 $|m\sigma\rangle$ に電子がなければ、

$$|\psi\rangle = |\cdots 0_{m\sigma} \cdots\rangle \quad (298)$$

であるから、 $a_{m\sigma}$ が作用すると、

$$a_{m\sigma} |\psi\rangle = a_{m\sigma} |\cdots 0_{m\sigma} \cdots\rangle = 0 \quad (299)$$

となり、状態ベクトルが消滅してしまうので寄与はない(その時点で、スピン軌道 $|m\sigma\rangle$ に関する計算は終了)。スピン軌道 $|m\sigma\rangle$ に電子がある場合、 $a_{m\sigma}$ の作用によってスピン軌道 $|m\sigma\rangle$ の電子はなくなってしまうが、 $|\cdots 0_{m\sigma} \cdots\rangle$ という形で生き残る¹ことができる²(式(297))。 $a_{m\sigma}$ の作用でスピン軌道 $|m\sigma\rangle$ の電子がなくなったので、 $a_{m\sigma}^{\dagger}$ によりスピン軌道 $|m\sigma\rangle$ に電子を1個置き直せばよいかというと、そうはいかない。なぜならば、スピン軌道 $|m\sigma\rangle$ は h の固有関数とは限らないので、

$$h |m\sigma\rangle = C_{m\sigma} |m\sigma\rangle \quad (300)$$

¹ 文献4の「作用させたとき「生き残っていれば」という表現を借用した。

² スピン軌道 $|m\sigma\rangle$ に電子があるかどうかを調査するために $a_{m\sigma}$ を用い、「 $|m\sigma\rangle$ に電子がある」という重要な情報は得られるとき、それと引き替えに電子が1個消えてしまうことになる。調査のために $a_{m\sigma}^{\dagger}$ を用いると、スピン軌道 $|m\sigma\rangle$ に電子がある場合、状態ベクトルが消滅してしまう ($a_{m\sigma}^{\dagger} |\cdots 1_{m\sigma} \cdots\rangle = 0$) のでマズイ。

($C_{m\sigma}$ は固有値)という形にはならないからである。しかし, $h|m\sigma\rangle$ を基底ベクトル $\{|l\sigma\rangle\}$ の線形結合で表すことはできるから,

$$h|m\sigma\rangle = c_{1m\sigma}|1\sigma\rangle + c_{2m\sigma}|2\sigma\rangle + \cdots + c_{lm\sigma}|l\sigma\rangle + \cdots \quad (301)$$

と書ける($c_{lm\sigma}$ は展開係数)¹。 $h|m\sigma\rangle$ の中のスピン軌道 $|l\sigma\rangle$ の重み(寄与)は $c_{lm\sigma}$ であるが, この重みは, 次式に示すように, 式(301)に $\langle l\sigma|$ を作用させた結果に等しい²。

$$\langle l\sigma|h|m\sigma\rangle = c_{1m\sigma}\langle l\sigma|1\sigma\rangle + c_{2m\sigma}\langle l\sigma|2\sigma\rangle + \cdots + c_{lm\sigma}\langle l\sigma|l\sigma\rangle + \cdots = c_{lm\sigma} \quad (302)$$

$\langle l\sigma|$ と軌道が同じ(l)でもスピンの異なる $\langle l\rho|$ を式(301)に作用させると, スピンの直交性から,

$$\langle l\rho|h|m\sigma\rangle = c_{1m\sigma}\langle l\rho|1\sigma\rangle + c_{2m\sigma}\langle l\rho|2\sigma\rangle + \cdots + c_{lm\sigma}\langle l\rho|l\sigma\rangle + \cdots = 0 \quad (303)$$

となるので, h をはさむ2つのスピン軌道のスピンは常に同じであり, わざわざ記す必要はないので,

$$\langle l|h|m\rangle := \langle l\sigma|h|m\sigma\rangle = c_{lm\sigma} \quad (304)$$

と記す。 $|m\sigma\rangle$ への演算子作用後に式(304)の重みでスピン軌道 $|l\sigma\rangle$ が生じることがわかったので, はじめに $a_{m\sigma}$ を作用させて(電子があることを見出したあと) $|\cdots 0_{m\sigma} \cdots\rangle$ となったままになっている状態ベクトルのスピン軌道 $|l\sigma\rangle$ に電子を1個置かなければならない。その作業を, 式(295)の中の $a_{l\sigma}^+$ が担い,

$$a_{l\sigma}^+|\cdots 0_{l\sigma} \cdots 0_{m\sigma} \cdots\rangle = |\cdots 1_{l\sigma} \cdots 0_{m\sigma} \cdots\rangle = |\cdots 1_{l\sigma} \cdots\rangle \quad (305)$$

を重み $\langle l|h|m\rangle$ で生じさせる。ただし, h を $|m\sigma\rangle$ に作用させた結果(式(301))には $|l\sigma\rangle$ 以外にも $|1\sigma\rangle, |2\sigma\rangle, \cdots$ が含まれており, それぞれの重みが $\langle 1|h|m\rangle, \langle 2|h|m\rangle, \cdots$ であるから, すべてに重みを付けながら足し合わせる必要があり,

$$\langle 1|h|m\rangle|1\sigma\rangle + \langle 2|h|m\rangle|2\sigma\rangle + \cdots + \langle l|h|m\rangle|l\sigma\rangle + \cdots \quad (306)-1$$

$$= \langle 1|h|m\rangle|1_{l\sigma} \cdots\rangle + \langle 2|h|m\rangle|\cdots 1_{2\sigma} \cdots\rangle + \cdots + \langle l|h|m\rangle|\cdots 1_{l\sigma} \cdots\rangle + \cdots \quad (306)-1$$

をまとめて書くと,

$$\sum_l \langle l|h|m\rangle|l\sigma\rangle = \sum_l \langle l|h|m\rangle|\cdots 1_{l\sigma} \cdots\rangle \quad (307)$$

となる。以上は, $|\psi\rangle$ の1つのスピン軌道 $|m\sigma\rangle$ に注目した結果であるが, $|\psi\rangle$ の他のスピン軌道 $|k\sigma\rangle$ ($k \neq m$)についても同様の計算を行って加え合わせる必要があるから, m についても和をとり,

$$\sum_{lm} \langle l|h|m\rangle|\cdots 1_{l\sigma} \cdots\rangle \quad (308)$$

を得る。さらに, 1つの電子のスピンには2つの状態($\sigma=1/2, -1/2$)があるから, σ に関する2

¹ 演算子の中身はクーロン相互作用のみであり, スピン軌道-相互作用は含まれていないから, 演算子が作用してもスピンは変化しない。

² 基底ベクトルが正規直交系であるとすれば, $\langle i\sigma|j\sigma\rangle = \delta_{ij}$ である。

状態も含めると,

$$\sum_{\sigma} \sum_{lm} \langle l|h|m\rangle |\cdots 1_{l\sigma} \cdots\rangle \quad (309)$$

の形になる。式(309)の中の $|\cdots 1_{l\sigma} \cdots\rangle$ は, 上記の経過から,

$$|\cdots 1_{l\sigma} \cdots\rangle = a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} |\cdots 1_{m\sigma} \cdots\rangle = a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} |\psi\rangle \quad (310)$$

であるから, 式(309)と式(310)から,

$$\sum_{\sigma} \sum_{lm} \langle l|h|m\rangle a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} |\psi\rangle \quad (311)$$

が得られ, 式(311)は式(295)が $|\psi\rangle$ に作用した形を表しているから, 演算子部分が式(295)に一致する。なお, 行列要素 $\langle l|h|m\rangle$ を h_{lm} と略記すれば, 式(311)の演算子部分が式(293)の右边第1項に一致する¹。

式(293)の右边第2項の演算子の作用を第1項同様に式で示すのは(複雑になるので)難しいが, 昇降演算子の作用を順次考えると, まず, $a_{m\rho} a_{n\sigma}$ がスピン軌道 $|m\rho\rangle$ と $|n\sigma\rangle$ に電子があるかどうか調査し(いずれかに電子がなければ, その m と n の組み合わせは寄与なし), それぞれに電子があれば, 演算子 g_{12} による相互作用により生じる状態について, 2個の電子の積分で残る項があれば, 重み $\langle kn|lm\rangle$ をかけて集積すれば, スピン軌道 $|m\rho\rangle$ と $|n\sigma\rangle$ が関与する寄与が得られ, さらに, m と n のすべての組み合わせについて同様の計算を行い, すべて加え合わせると, 式(293)の右边第2項の演算子の作用の結果が得られる²。

¹ たとえば, $h_{lm} a_{l\rho}^+ a_{m\sigma}$ は電子をスピン軌道 $|m\sigma\rangle$ から $|l\rho\rangle$ に移動するのに必要なエネルギーを与える演算子であり, $h_{mm} a_{m\alpha}^+ a_{m\alpha}$ は軌道 m にある α スピンのエネルギーを表す。

² $\langle kn|lm\rangle a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma}$ はスピン軌道 $|m\sigma\rangle$ と $|n\sigma\rangle$ の電子を $|k\sigma\rangle$ と $|l\rho\rangle$ に移動するのに必要なエネルギーを与える演算子であり, $\langle mm|mm\rangle a_{m\alpha}^+ a_m^+ a_{m\beta} a_{m\alpha}$ は軌道 m にある α スピンと β スピンの電子間反発エネルギーを表す。

付録4. 2電子積分(行列要素)の表記法について

式(254)の2電子積分(行列要素)の表記に関する注意点を以下に記す。式(254)を積分の形で書くと、

$$\langle kn | lm \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \phi_k(\mathbf{r}_1) \phi_n(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_l(\mathbf{r}_2) \phi_m(\mathbf{r}_2) \quad (312)$$

となるが(式(254)の中の基底関数 $\phi_k(\mathbf{r}_1)$ が電子1の座標 \mathbf{r}_1 の関数(空間軌道 ϕ_k)であることを明示するために $\phi_k(\mathbf{r}_1)$ と記した(他も同様)), 左辺のブラ・ケット表記の意味に忠実に表現すると、

$$\langle kn | lm \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \phi_n^*(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_l(\mathbf{r}_2) \phi_m(\mathbf{r}_2) \quad (313)$$

となる。しかし、式(313)は、電子1(つまり、 \mathbf{r}_1)の関数だけが複素共役の形になっているので不自然(不適切)である(おそらく、多くの場合、Hartree-Fock 計算における基底関数が実関数であるから、テキストでは複素共役を意識せず、式(312)の形に書いたのであろう)。2電子積分の表記は分野や成書によって異なり、混乱が生じやすい¹。本付録では、表記に関する注意点を詳しく記している文献2を参考にして、種々の表記法についてまとめる²。なお、通常は、2電子積分に電子の番号は添記しないが、電子の番号の表記順によって物理的な意味が変わるので、本付録では、(少々目障りであるが)必要に応じて電子の番号を記す。

まず、2電子積分に現れる基底関数がスピン軌道で書かれているか、空間軌道で書かれているかに注意する必要がある³。スピン軌道⁴ $\chi(\mathbf{x})$ による2電子積分を

$$\langle k(1)n(2) | l(1)m(2) \rangle = \int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 \chi_k^*(\mathbf{x}_1) \chi_n^*(\mathbf{x}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \chi_l(\mathbf{x}_1) \chi_m(\mathbf{x}_2) \quad (314)$$

と書く場合、文献2は“物理学者の記法”と呼んでいる⁵(ブラに複素共役関数が対応しているのでわかりやすい)。この表記では、積分変数の入れ替えにより⁶,

$$\langle k(1)n(2) | l(1)m(2) \rangle = \langle n(1)k(2) | m(1)l(2) \rangle \quad (315)$$

が成り立つ(式(312)と式(314)の左辺は見かけが同じブラ・ケット記号 $\langle \rangle$ で書かれているが、式(312)の基底関数は空間軌道であり、式(314)の基底関数はスピン軌道である⁷。また、積分

¹ 文献22は“The notation of the two-electron integrals is often a source of confusion.”と述べている。

² 基底関数の記号(名称)は、テキストと本書に合わせて、 k, l, m, n とする。

³ 1電子積分では演算子をはさむ2つの基底関数が(スピンを含めて)同じ関数なので(同じでなければ積分が0になる)、基底関数がスピン軌道でも空間軌道でも同じ形になるので表記法による相違は生じない。

⁴ スピン軌道 $\chi(\mathbf{x})$ は空間軌道 $\phi(\mathbf{r})$ とスピン $s(\sigma)$ の積で表わされる ($\chi(\mathbf{x}) = \phi(\mathbf{r})s(\sigma)$)。 \mathbf{x} はスピン軌道座標、 \mathbf{r} は空間座標、 σ はスピン座標である。

⁵ “物理学者の記法”は文献2オリジナルの名称である。“物理学者”は Dirac を指しており、通常は Dirac notation と呼ばれる。

⁶ 積分変数の入れ替えによる関係式を見出すには、電子のスピン軌道座標の入れ替え ($\mathbf{x}_1 \leftrightarrow \mathbf{x}_2$) を行えばよい(当然ながら、 $1/r_{12} = 1/r_{21}$ である)。

⁷ 本来、ブラ・ケットは関数自身ではなく状態ベクトルを表すものであるが、本書では関数に対応させて考えてよい。

中での電子の番号の順番も異なっており、式(312)では $\langle k(1)n(1)|l(2)m(2)\rangle$ であるが、式(314)では $\langle k(1)n(2)|l(1)m(2)\rangle$ である)。また、2電子積分の記法として、2重仕切り線を用いて、

$$\langle k(1)n(2)||l(1)m(2)\rangle \equiv \langle k(1)n(2)|l(1)m(2)\rangle - \langle k(1)n(2)|m(1)l(2)\rangle \quad (316)-1$$

$$= \int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 \phi_k^*(\mathbf{x}_1) \phi_n^*(\mathbf{x}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_l(\mathbf{x}_1) \phi_m(\mathbf{x}_2) - \int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 \phi_k^*(\mathbf{x}_1) \phi_n^*(\mathbf{x}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_m(\mathbf{x}_1) \phi_l(\mathbf{x}_2) \quad (316)-2$$

と記す場合もある¹(式(222))。これを「反対称行列要素」(antisymmetric matrix element)と呼ぶ。ただし、 $\langle kn|lm\rangle$ を $\langle kn||lm\rangle$ と書いている成書もあるので、2重仕切り線で書かれている場合、式(316)と同じ意味なのか確認する必要がある²。また、2電子積分を $\langle kn||lm\rangle$ で表記する場合、占有数表示による Hamiltonian(式(252))の第2項(電子間反発エネルギー)の係数は1/2ではなく1/4になる(理由は下記)。

式(314)と式(316)のブラ・ケット記号の意味について注意する必要がある。式(314)左辺のブラとケットは、それぞれ関数の積³を表している(たとえば、 $|l(1)m(2)\rangle = \chi_l(\mathbf{x}_1)\chi_m(\mathbf{x}_2)$)。一方、式(316)-1左辺のブラとケット部はそれぞれ Slater 行列式を表し(たとえば、 $|l(1)m(2)\rangle = |\chi_l(\mathbf{x}_1)\chi_m(\mathbf{x}_2)|$)、式(316)-1右辺のブラとケットは式(314)と同様に関数の積(たとえば、 $|l(1)m(2)\rangle = \chi_l(\mathbf{x}_1)\chi_m(\mathbf{x}_2)$)を表している。式(316)-1右辺の負号は電子1と2の交換(Slater 行列式を展開する際の電子の置換)に対応して生じたものである⁴。

2電子積分を反対称行列要素で表すと、式(252)の右辺第2項の係数が1/4になる理由を以下に記す⁵。占有数表示の Hamiltonian の2電子演算子部(たとえば、式(252)右辺第2項)の k, l, m, n で和をとる計算の中で、たとえば、 $(l,m)=(c,d)$ に対応する項を反対称行列要素を用いて書くと、

$$\langle kn||cd\rangle a_k^+ a_n^+ a_d a_c = (\langle kn|cd\rangle - \langle kn|dc\rangle) a_k^+ a_n^+ a_d a_c \quad (317)$$

となる。また、同じ k, n での $(l,m)=(d,c)$ に対応する項を反対称行列要素を用いて書くと、

$$\langle kn||dc\rangle a_k^+ a_n^+ a_c a_d = (\langle kn|dc\rangle - \langle kn|cd\rangle) a_k^+ a_n^+ a_c a_d \quad (318)-1$$

$$= -(\langle kn|dc\rangle - \langle kn|cd\rangle) a_k^+ a_n^+ a_d a_c \quad (\because a_c a_d = -a_d a_c) \quad (318)-2$$

$$= (\langle kn|cd\rangle - \langle kn|dc\rangle) a_k^+ a_n^+ a_d a_c \quad (318)-3$$

となる。式(318)-3は式(317)に等しいから、 $(l,m)=(c,d)$ と $(l,m)=(d,c)$ による2電子演算子部への寄与は

¹ 2重仕切り線を使わず、反対称化(anti-symmetrize)されていることを明示するために、 $\langle kn|lm\rangle_{AS}$ と表記する場合もある。

² $\langle kn|lm\rangle$ と $\langle kn||lm\rangle$ の混同を避けるために、 $\langle kn|lm\rangle$ を V_{lm}^{kn} , V_{knlm} , \bar{v}_{knml} など、ブラ・ケットを用いないで表記している成書も多い。ただし、ブラ・ケットではなく文字で書かれていても反対称行列要素の場合もある(例：文献11は、一旦、 $w_{lm}^{kn} \equiv \langle kn|lm\rangle$ と定義しながら、別の箇所(紙面節約のために) $w_{lm}^{kn} \equiv \langle kn||lm\rangle$ を使用し、「This is at odds with earlier notation, but we do this to save space in the current section.」と言い訳している)。

³ テンソル積(tensor product)と呼ぶ成書もある。

⁴ $\langle kn|lm\rangle = -\langle kn|ml\rangle$ ではない点に注意。 $J_{ij} = \langle ij|ij\rangle$ (クーロン積分)および $K_{ij} = \langle ij|ji\rangle$ (交換積分)であるが、 $J_{ij} = -K_{ij}$ ではない。ただし、 $\langle kn|lm\rangle = \langle nk|ml\rangle$ である。

⁵ 前版(第5版)で記した説明に不備がありましたので修正しました。

$$\underbrace{\langle kn \| cd \rangle a_k^+ a_n^+ a_d a_c}_{(l,m)=(c,d)} + \underbrace{\langle kn \| dc \rangle a_k^+ a_n^+ a_c a_d}_{(l,m)=(d,c)} = 2(\langle kn \| cd \rangle - \langle kn \| dc \rangle) a_k^+ a_n^+ a_d a_c \quad (319)$$

である。一方、反対称行列要素ではない表記によると、 $(l,m)=(c,d)$ に対応する2電子演算子部は

$$\langle kn \| cd \rangle a_k^+ a_n^+ a_d a_c \quad (320)$$

であり、 $(l,m)=(d,c)$ に対応する項は

$$\langle kn \| dc \rangle a_k^+ a_n^+ a_c a_d = -\langle kn \| dc \rangle a_k^+ a_n^+ a_d a_c \quad (321)$$

となるから、 $(l,m)=(c,d)$ と $(l,m)=(d,c)$ による2電子演算子への寄与は

$$(\langle kn \| cd \rangle - \langle kn \| dc \rangle) a_k^+ a_n^+ a_d a_c \quad (322)$$

である。式(319)は式(322)の2倍であり、2電子演算子部を反対称行列要素で表記すると、反対称行列要素を用いない表記の2倍(2重)カウントすることになるので、反対称行列要素で表記する場合は Hamiltonian の第2項の係数を $1/4$ とする必要がある。

また、反対称行列要素 $\langle k(1)n(2) \| l(1)m(2) \rangle$ について次式の関係が成り立つ¹。

$$\langle kn \| lm \rangle = \langle nk \| ml \rangle = -\langle nk \| lm \rangle = -\langle kn \| ml \rangle = \langle lm \| kn \rangle^* = \langle ml \| nk \rangle^* - \langle lm \| nk \rangle^* = -\langle ml \| kn \rangle^* \quad (323)$$

式(323)は、式中のブラ・ケットが Slater 行列式(1対の電子交換で負号が生じる)であることから容易に導出できる。上述したように、 $\langle kn \| lm \rangle = \langle nk \| ml \rangle$ が式(323)の(左辺) = (右辺)と同じ形であることから、反対称ではない行列要素についても、うっかり $\langle kn \| lm \rangle = -\langle nk \| lm \rangle = -\langle kn \| ml \rangle$ と考えてしまいがちであるが²、等しい関係は $\langle kn \| lm \rangle = \langle nk \| ml \rangle$ のみであるから

$$\langle kn \| lm \rangle \begin{cases} = \langle nk \| ml \rangle \\ \neq -\langle kn \| ml \rangle \\ \neq -\langle nk \| lm \rangle \end{cases} \quad (324)$$

である。

反対称行列要素の性質として、

$$\langle kk \| lm \rangle = 0 \quad (325)$$

も重要である。証明は簡単で、式(323)より、

$$\langle kn \| lm \rangle = -\langle nk \| lm \rangle \quad (326)$$

であるから、 $n=k$ のとき、

$$\langle kk \| lm \rangle = -\langle kk \| lm \rangle \quad (327)$$

より、

$$2\langle kk \| lm \rangle = 0 \quad (328)$$

となるから式(325)が成り立つ。当然ながら、ケット内が同じ基底関数の場合も $\langle kn \| ll \rangle = 0$ である。

スピン軌道基底関数による2電子積分を

¹ この関係式が「反対称」という名称の由来であり、反対称性は Slater 行列式により生じている。

² 筆者が陥った勘違いです。

$$[k(1)n(1)|l(2)m(2)]=\int d\mathbf{x}_1\int d\mathbf{x}_2\chi_k^*(\mathbf{x}_1)\chi_n(\mathbf{x}_1)\frac{e^2}{r_{12}}\chi_l^*(\mathbf{x}_2)\chi_m(\mathbf{x}_2) \quad (329)$$

と書く場合，“化学者の記法”と呼ばれる¹。この表記では，電子座標の入れ替え($\mathbf{x}_1 \leftrightarrow \mathbf{x}_2$)により，

$$[k(1)n(1)|l(2)m(2)]=[l(1)m(1)|k(2)n(2)] \quad (330)$$

が成り立ち，式(314)と式(329)の表記の関係は

$$\langle k(1)n(2)|l(1)m(2)\rangle=[k(1)l(1)|n(2)m(2)] \quad (331)$$

となる²。スピン軌道による表記(たとえば，式(314)，(316)，(329))ではスピン軌道(=空間座標とスピン座標)で積分するが，式中に電子スピンをあらわには示さないで，最終的にスピン関数の直交性により0になる項も消去されないまま表記される点に注意する必要がある³。スピン軌道による表記は，理論の定式化など，式の形を統一して扱う方がわかりやすい場合によく利用されるが，具体的な数値を計算する場合には，スピン関数を積分してしまい，空間軌道だけの積分として表記することが多い⁴。

文献2は化学者の記法による反対称行列要素を定義していない。文献2に限らず教科書や成書でも反対称行列用を化学者の表記で示している例は少ないが，文献6および22は式(329)に g_{KNLM} という記号を与えたうえで，反対称行列要素として，

$$\tilde{g}_{KNLM}=g_{KNLM}-g_{KMLN} \quad (332)$$

を定義している。式(332)を本書の記号で表すと，

$$[kn||lm]=[kn|lm]-[km|ln] \quad (333)$$

となる。

“物理学者の記法”と“化学者の記法”の関係を以下にまとめると(*は複素共役を意味する)

$$\langle kn|lm\rangle=\langle nk|ml\rangle=\langle lm|kn\rangle^*=\langle ml|nk\rangle^*=[kl|nm] \quad (334)$$

$$[kn|lm]=[lm|kn]=[nk|ml]^*=[ml|nk]^*=\langle kl|nm\rangle \quad (335)$$

となり，反対称行列要素については，

$$\langle kn||lm\rangle=\langle kn|lm\rangle-\langle kn|ml\rangle=[kl|nm]-[km|nl] \quad (336)$$

¹ これも文献2オリジナルの名称である。“化学者”は Mulliken を指しており，通常は Mulliken notation と呼ばれる。化学者の記法に[]ではなく()を用いる場合があるので注意する必要がある。

² 化学者の記法の場合，クーロン積分は $J_{ij}=[ii|jj]$ ，交換積分は $K_{ij}=[ij|ji]$ となる。

³ 次に示す空間軌道による2電子積分表記に慣れていると，本来，消えるべき項が残ったままになるので違和感を感じることがある。

⁴ 空間軌道による積分は「空間積分」と呼ばれ，空間積分で表された行列要素は「空間行列要素」(spatial matrix element)と呼ばれる。なお，基底関数がスピン軌道で書かれているか空間軌道で書かれているかによって式の形が変わるので，教科書を読む際，いずれの表記で書かれているかを確認する必要がある。

と書ける。なお、基底関数が実関数の場合、式(334)と式(335)の複素共役記号を消去した式に加えて、式(334)の場合は $k \leftrightarrow l$ または $n \leftrightarrow m$ ，式(335)の場合は $k \leftrightarrow n$ または $l \leftrightarrow m$ の入れ替えを行ったものも等しくなるので、

$$\langle kn | lm \rangle = \langle nk | ml \rangle = \langle lm | kn \rangle = \langle ml | nk \rangle = \langle ln | km \rangle = \langle km | ln \rangle = \langle nl | mk \rangle = \langle mk | nl \rangle \quad (337)$$

$$[kn | lm] = [lm | kn] = [nk | ml] = [ml | nk] = [nk | lm] = [kn | ml] = [lm | nk] = [ml | kn] \quad (338)$$

が成り立つ¹。

また、文献2は、空間積分として表した2電子積分を()で表し、“化学者の記法”型の表記

$$(k(1)n(1) | l(2)m(2)) = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \phi_n(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_l^*(\mathbf{r}_2) \phi_m(\mathbf{r}_2) \quad (339)$$

のみを与えている。空間積分の場合、化学者の記法によるので²，複素関数の基底関数では、式(335)の[]を()に変えたもの、および実関数では式(338)の[]を()に変えた式が成り立つ。

スピン軌道または空間軌道による2電子積分の定義を表5にまとめる。電子の番号の順が異なるから当然であるが、 $\langle \rangle$ ， $[]$ ， $()$ の記号に依存して、クーロン積分 J_{ab} の対応が変わる点に注意する必要がある。テキストは2電子積分の表記に $\langle \rangle$ を用いているが、空間積分を化学者の記法で表しているから、 $()$ を用いる表記に等しい。

Hartree-Fock 基底状態(電子 N 個)をスピン軌道により

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\cdots\chi_a(\mathbf{x}_a)\chi_b(\mathbf{x}_b)\cdots\chi_N(\mathbf{x}_N)| \quad (340)$$

表5. 表記法ごとの MO による2電子積分の定義

| 物理学者の記法 | | 化学者の記法 |
|---------------------------------|----------|--|
| $\langle(1)(2) (1)(2)\rangle$ | | $[(1)(1) (2)(2)]$ $((1)(1) (2)(2))$ |
| $aa aa$ | J_{aa} | J_{aa} |
| $bb bb$ | J_{bb} | J_{bb} |
| $aa bb$ | | J_{ab} |
| $ab ab$ | J_{ab} | |
| $ab ba$ | K_{ab} | K_{ab} |

・ $J_{ab} = J_{ba}$ および $K_{ab} = K_{ba}$

¹ 一見，“なんでもあり”のように見えるが、順列(4!=24通り)すべてが可能というわけではない。

² 文献2は「この本では、物理学者の記法を使って書かれた空間積分に対する新しい記法を導入することはしない」(p. 87)と書きつつも、p. 90, 式(2.178)に物理学者の記法による空間積分を記している。

で表記し、基底状態のエネルギー¹ $E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$ をスピン軌道による2つの記法を用いて表すと、物理学者の記法(式(314)および式(316))では、

$$E_0 = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle \quad (341)-1$$

$$= \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \{ \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle \} \quad (341)-2$$

となり、化学者の記法(式(329))では

$$E_0 = \sum_{a=1}^N [a | h | a] + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \{ [aa | bb] - [ab | ba] \} \quad (342)$$

となる。また、同じ Hartree–Fock 基底状態(電子 N 個)を

$$| \Psi_0 \rangle = | \phi_1(r_1) \bar{\phi}_1(r_2) \cdots \phi_a \bar{\phi}_a \cdots \phi_{N/2}(r_{N-1}) \bar{\phi}_{N/2}(r_N) | \quad (343)$$

で表し²(軌道の上の $\bar{}$ は β スピンを表す), E_0 を空間積分で表すと、

$$E_0 = 2 \sum_{a=1}^{N/2} (a | h | a) + \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b=1}^{N/2} \{ 2(aa | bb) - (ab | ba) \} \quad (344)$$

となる。

スピン軌道で書かれた式(342)を空間積分で表した式(344)に書き換えるには以下のように考えるとよい。「 N 個(偶数)の電子がエネルギーの低いスピン軌道から順に(N 個のスピン軌道に)配置した基底状態」を空間軌道を用いて表現すると、「 N 個の電子がエネルギーの低い空間軌道から順に($N/2$ 個の空間軌道に)配置した基底状態」となる。したがって、スピン軌道 χ_a の関数 $f(\chi_a)$ を $a=1, 2, \dots, N$ について和をとることは、空間軌道 ϕ_i の関数 $f(\phi_i)$ を $i=1, 2, \dots, N/2$ について和をとることに等しい。1つの空間軌道には2個の電子(α スピンと β スピン)があるので、

$$\sum_{a=1}^N [f(\chi_a)] = \sum_{i=1}^{N/2} (f(\phi_i^\alpha) + f(\phi_i^\beta)) = \sum_{i=1}^{N/2} (f(\phi_i) + f(\bar{\phi}_i)) \quad (345)$$

となる($f(\phi_i) := f(\phi_i^\alpha)$, $f(\bar{\phi}_i) := f(\phi_i^\beta)$ である)。また、2つのスピン軌道 (χ_a, χ_b) の関数 $f(\chi_a, \chi_b)$ の場合、空間軌道の組み合わせとして、 $f(\phi_i, \phi_j)$, $f(\phi_i, \bar{\phi}_j)$, $f(\bar{\phi}_i, \phi_j)$, $f(\bar{\phi}_i, \bar{\phi}_j)$ の4通りがあるから、

$$\sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [f(\chi_a, \chi_b)] = \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (f(\phi_i, \phi_j) + f(\phi_i, \bar{\phi}_j) + f(\bar{\phi}_i, \phi_j) + f(\bar{\phi}_i, \bar{\phi}_j)) \quad (346)-1$$

$$= \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (f(\phi_i, \phi_j)) + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (f(\phi_i, \bar{\phi}_j)) + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (f(\bar{\phi}_i, \phi_j)) + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (f(\bar{\phi}_i, \bar{\phi}_j)) \quad (346)-2$$

¹ Hartree–Fock エネルギーと呼ばれる。

² 空間軌道として ϕ_k をもつスピン軌道は χ_{2k-1} と χ_{2k} であり、空間軌道の番号とスピン軌道の番号が必ずしも同じにならないことに注意する(たとえば、 $\chi_2 = \bar{\phi}_1$, $\chi_3 = \phi_2$ など)。

となる。以上で準備が整ったので、式(342)から式(344)を導出してみよう。

式(342)の右辺第1項の $[a|h|a]$ が上記の $[f(\chi_a)]$ にあたるから、式(345)を適用すると、

$$\sum_{a=1}^N [a|h|a] = \sum_{i=1}^{N/2} (i|h|i) + \sum_{i=1}^{N/2} (\bar{i}|h|\bar{i}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} (i|h|i) \quad (347)$$

となる。式(342)の右辺第2項の $[aa|bb] - [ab|ba]$ は上記の $[f(\chi_a, \chi_b)]$ にあたるから、式(346)を適用すると、

$$\frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \{[aa|bb] - [ab|ba]\} \quad (348)-1$$

$$= \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} \{(ii|jj) - (ij|ji)\} + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} \{(i\bar{i}|\bar{j}\bar{j}) - \underbrace{(i\bar{j}|\bar{j}i)}_0\} \right. \quad (348)-2a$$

$$\left. + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} \{(\bar{i}\bar{i}|jj) - \underbrace{(\bar{i}j|j\bar{i})}_0\} + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} \{(\bar{i}\bar{i}|\bar{j}\bar{j}) - (\bar{i}\bar{j}|\bar{j}\bar{i})\} \right] \quad (348)-2b$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} \{4(ii|jj) - 2(ij|ji)\} \quad (348)-3$$

$$= \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} \{2(ii|jj) - (ij|ji)\} \quad (348)-4$$

となる。式(342)は式(347)と式(348)の和

$$2 \sum_{i=1}^{N/2} (i|h|i) + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} \{2(ii|jj) - (ij|ji)\} \quad (349)$$

に等しいが、引数 i と j をそれぞれ a と b に書き換えても式の値は変わらないから、式(344)

$$E_0 = 2 \sum_a^{N/2} (a|h|a) + \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b=1}^{N/2} \{2(aa|bb) - (ab|ba)\} \quad (350)$$

が得られる。

量子化学の教科書や解説記事では、反対称行列要素(式(316))が用いられることが多い。その理由は、1つの Slater 行列式 $|\phi_1 \phi_2 \cdots \phi_a \phi_b \cdots \phi_N\rangle$ のエネルギー期待値を、(式(341)の形さえ記憶しておけば)スピン軌道 $\{\phi_a\}$ による1電子積分 $\langle a|h|a \rangle$ の和と、2つのスピン軌道 $\{\phi_a, \phi_b\}$ ($a \neq b$) による反対称化2電子積分 $\langle ab||ab \rangle$ の和で表せて便利がよいからである¹。なお、式(341)と式(342)の

$$\frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \quad (351)$$

は a と b を独立に(自由に)指定する表記であるが、

¹ 文献2は、反対称行列要素による表記の便利さを「記憶しやすい簡単な道具」および「記憶のための工夫」と表現している。

$$\sum_{a=1}^{N-1} \sum_{(a<)b}^N \quad (352)$$

と書くこともできる。ただし、式(351)と式(352)はまったく同じではなく、式(351)に含まれている $a=b$ の項が式(352)にはない。しかし、式(341)の中の $a=b$ の項は

$$\langle aa || aa \rangle = \langle aa | aa \rangle - \langle aa | aa \rangle = 0 \quad (353)$$

となり、 $a=b$ の項は和に寄与しないので結果的に式(352)の表記に等しくなる(式(353)は式(325)から自明である)。式(353)を物理的に言い換えると、スピン軌道 a にある電子が作る平均静電場はその電子自身とは相互作用しない¹(自己相互作用の相殺)、となる²。

式(341)-1, (342), (344)を、§4で扱った水素分子(H_2)の Hartree-Hock 基底状態($1\sigma_g^+$)²に適用してみよう。式(340)は

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)| \quad (354)$$

となるから³($N=2$)、式(354)を式(341)-1に適用して、

$$E_0 = h_{11} + h_{22} + \frac{1}{2}(\langle 12 || 12 \rangle + \langle 21 || 21 \rangle) \quad (355)-1$$

$$= h_{11} + h_{22} + \langle 12 || 12 \rangle \quad (\because \langle 12 || 12 \rangle = \langle 21 || 21 \rangle) \quad (355)-2$$

$$= h_{11} + h_{22} + \langle 12 | 12 \rangle - \langle 12 | 21 \rangle \quad (355)-3$$

を得る⁴。次に、式(354)を式(342)に適用すると、

$$E_0 = h_{11} + h_{22} + [11 | 22] - [12 | 21] \quad (356)$$

となる。また、式(354)は

$$|\Psi_0\rangle = |\phi_1(\mathbf{r}_1)\bar{\phi}_1(\mathbf{r}_2)| \quad (357)$$

とも表せるから、式(357)を式(344)に適用して、

$$E_0 = 2h_{11} + 2(11 | 11) - (11 | 11) \quad (358)-1$$

$$= 2h_{11} + (11 | 11) \quad (358)-2$$

を得る(式(355)～(358)の行列要素内の数字は MO に付けた番号であり、図1や式(73), (74)で記した H 原子の AO ではないことに注意)。

スピン軌道を具体的に表して、 $\chi_1(x) = \phi_+\alpha = +\alpha$ 、 $\chi_2(x) = \phi_+\beta = +\beta$ とすると(ϕ_+ は図1および式(73), (74)で記した H_2 の MO)、これらを式(355)-3に適用すると、

¹ さらに言い換えると、クーロン積分が交換積分と相殺するので相互作用しない、といえる。

² 磁場(磁気モーメント)の場合は相互作用し、スピン-軌道相互作用を引き起こす。

³ スピン軌道(あるいは軌道)の番号と電子に付けた番号を混同しないように注意(χ_1 の1はスピン軌道の番号であり、 \mathbf{x}_1 の1は電子の番号)。

⁴ $h_{ij} := \langle i | h | j \rangle = \langle i(1) | h_1 | j(1) \rangle$ である。

$$E_0 = h_{++} + h_{++} + \langle +\alpha(1) + \beta(2) | +\alpha(1) + \beta(2) \rangle - \underbrace{\langle +\alpha(1) + \beta(2) | +\beta(1) + \alpha(2) \rangle}_0 \quad (359)-1$$

$$= 2h_{++} + (+(1) + (1) | +(2) + (2)) = 2h_{++} + (++) \quad (359)-2$$

が得られ，式(137)に一致する。同様に， $\chi_1(x) = +\alpha$ ， $\chi_2(x) = +\beta$ を式(356)に適用すると，

$$E_0 = h_{++} + h_{++} + [+ \alpha(1) + \alpha(1) | +\beta(2) + \beta(2)] - \underbrace{[+ \alpha(1) + \beta(1) | +\beta(2) + \alpha(2)]}_0 \quad (360)-1$$

$$= 2h_{++} + (+(1) + (1) | +(2) + (2)) = 2h_{++} + (++) \quad (360)-2$$

となり，やはり，式(137)に一致する。さらに，空間軌道 $\phi_1(r) = +$ を式(358)-2に適用すると，

$$E_0 = 2h_{++} + (+(1) + (1) | +(2) + (2)) = 2h_{++} + (++) \quad (361)$$

となり，これも，式(137)に一致する。繰り返し述べたように，式(137)の $\langle ++ | ++ \rangle$ は， $\langle \rangle$ を用いて書かれているが，本付録で分類した()による記法に対応している。 $\langle \rangle$ ， $[]$ ， $()$ などの記号の定義は成書によって異なり，必ずしも文献2と同じではないので，そのつど慎重に定義を確認する必要がある。

付録5. Wick の定理の利用¹

フェルミオン昇降演算子の積を反交換関係(式(13))を利用して変形する場合、4つ程度の演算子の積であればそれほど大変ではないが、6つあるいは8つの積になるとウンザリするのではないだろうか(変形を続けるうち、手間をかけず簡単に計算する方法はないだろうか、と思ったりする²)。実は、Wick³が1950年に発表した定理(文献5)にもとづいて、驚くほど簡単に計算する方法があるので本付録で紹介する⁴。Wick の定理の厳密な証明はあとまわしにして、まずは、定理の使い方をやや“How to モノ”的に解説する。

► Normal-ordered form

§3以降の式変形では「消滅演算子を右に移動させ、 $|\text{vac}\rangle$ に作用させて項を消去する」という方針で進めたが、この方針は、昇降演算子の積の左側に生成演算子を集め、右側に消滅演算子を集めた形(これを「normal-ordered form」と呼ぶ⁵)、たとえば、

$$a_k^+ a_l^+ a_m^+ a_n a_p a_q \quad (362)$$

が必ず、

$$\langle \text{vac} | a_k^+ a_l^+ a_m^+ a_n a_p a_q | \text{vac} \rangle = 0 \quad (363)$$

を満たすことにもとづいている⁶。たとえば、付録2の式(287)の計算では、0になる項をすぐに消去したが、 $(|\text{vac}\rangle$ に作用させず)演算子だけで変形を行うと、

$$a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+ \quad (364)-1$$

$$= \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} a_{i\mu} a_{l\nu}^+ - a_{i\mu} a_{k\mu}^+ a_{j\nu} a_{l\nu}^+ \quad (364)-2$$

$$= \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} - \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} a_{l\nu}^+ a_{i\mu} - \delta_{jl} a_{i\mu} a_{k\mu}^+ + a_{i\mu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+ a_{j\nu} \quad (364)-3$$

$$= \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} - \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} a_{l\nu}^+ a_{i\mu} - \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{jl} a_{k\mu}^+ a_{i\mu} \quad (364)-4a$$

$$+ \delta_{ik} a_{l\nu}^+ a_{j\nu} - a_{k\mu}^+ a_{i\mu} a_{l\nu}^+ a_{j\nu} \quad (364)-4b$$

¹ 本付録は文献6, 7, 11を参考にして書かれている。

² 筆者個人の感想です。

³ G. C. Wick(1909–1992)はイタリアの理論物理学者。

⁴ 簡単にできる方法があるなら、はじめからその方法で計算すればいいのに、と思われる読者も多いと思いますが、簡単な方法のありがたみは、手間がかかる作業を経験すればこそ感じられるものですので、御容赦ください。

⁵ normal-ordered string, normal-order product, normal-ordered operator あるいはシンプルに normal product と呼ばれる(string は演算子が1列に並んだ様子を表しており、normal-order product および normal product の日本語訳はそれぞれ「正規順序積」および「正規積」である)。normal-ordered を Wick-ordered と表記する成書もある。なお、消滅演算子のみからなる $a_1 a_2 \cdots a_n$ および生成演算子のみからなる $a_1^+ a_2^+ \cdots a_n^+$ も normal-ordered form である。

⁶ 演算子を $\langle \text{vac} |$ と $| \text{vac} \rangle$ ではさんだ行列要素を vacuum expectation value(真空期待値)と呼ぶ。

$$= \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} - \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} \underline{a_{l\nu}^+ a_{i\mu}} - \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{jl} \underline{a_{k\mu}^+ a_{i\mu}} \quad (364)\text{-}5a$$

$$+ \delta_{ik} \underline{a_{l\nu}^+ a_{j\nu}} - \delta_{il} \delta_{\mu\nu} \underline{a_{k\mu}^+ a_{j\nu}} + \underline{a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+ a_{i\mu} a_{j\nu}} \quad (364)\text{-}5b$$

となる。2重アンダーラインを付けた normal-ordered form の真空期待値はすべて0である¹から、

$$\langle \text{vac} | a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+ | \text{vac} \rangle = \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} - \delta_{ik} \delta_{jl} \quad (365)$$

が得られ、式(286)に一致する。

Normal-ordered form の演算子の積 $XY \dots$ の真空期待値が0である理由を、右端に消滅演算子(z)があれば、

$$z | \text{vac} \rangle = 0 \quad (366)$$

であるから、

$$XY \dots z | \text{vac} \rangle = 0 \quad (367)$$

と考えるのは不完全である。なぜならば、生成演算子だけからなる演算子の積 $x^+ y^+ \dots z^+$ の場合、

$$x^+ y^+ \dots z^+ | \text{vac} \rangle \neq 0 \quad (368)$$

であり、 $| \text{vac} \rangle$ に作用しても0にならない。にもかかわらず、

$$\langle \text{vac} | x^+ y^+ \dots z^+ | \text{vac} \rangle = 0 \quad (369)$$

となるのは、

$$\langle \text{vac} | x^+ y^+ \dots z^+ | = 0 \quad (370)$$

だからである²(演算子がブラに作用する際には、ケットへの作用の Hermite 共役演算子³として作用する。つまり、ケットに生成演算子として作用する演算子はブラについては消滅演算子として作用する⁴)。式(370)は、消滅演算子だけからなる演算子の積 $z \dots yx$ について成り立つ式

$$z \dots yx | \text{vac} \rangle = 0 \quad (371)$$

の(両辺の)Hermite 共役である。したがって、normal-mode form の真空期待値について、「消滅演算子が1つでも含まれていれば $\dots z | \text{vac} \rangle = 0$ により真空期待値は0であり、消滅演算子が含まれていなくても、 $\langle \text{vac} | x^+ \dots = 0$ により真空期待値は0である」と表現できる。

► Contraction の導入と演算

反交換関係を利用して normal-ordered form を作り、真空期待値を得る作業は(式(364)のように)非常に冗長なので、簡単に計算するために考案されたのが「contraction⁵」である。演算

¹ 後述する記号を用いて表せば、 $\langle \text{vac} | \{ \dots \} | \text{vac} \rangle = 0$ となる。

² $x^+ y^+ \dots z^+ | \text{vac} \rangle \neq | \text{vac} \rangle$ であり、 $x^+ y^+ \dots z^+ | \text{vac} \rangle$ と $| \text{vac} \rangle$ が直交するから、と考えてもよい。

³ Hermite 共役演算子と Hermite 演算子を混同しないように注意。電子演算子 z の Hermite 共役演算子 z^\dagger は z^+ であるが $z = z^+$ ではない。演算子 A と Hermite 演算子 A^\dagger の間に $A = A^\dagger$ が成り立つとき、 A は Hermite 演算子である。

⁴ 演算子の代数に関する詳細については文献14を参照。

⁵ 考案者の Wick にちなんで Wick contraction と呼ばれる。日本語では「縮約」あるいは「短縮」と表記される。

子 X と Y の contraction は次式で定義される。

$$\boxed{XY} = XY - \{XY\} \quad (372)$$

左辺の $\boxed{}$ が contraction を表す記号であり，右辺第2項は演算子 XY の normal-ordered form を表している¹。演算子 X と Y はいずれも，消滅演算子と生成演算子になりうるから， XY として $a_p a_q$ ， $a_p^+ a_q^+$ ， $a_p^+ a_q$ ， $a_p a_q^+$ の4つの場合があり，それぞれを normal-ordered form(可能な限り，左側に生成演算子，右側に消滅演算子を配置した(集めた)形)にすると，

$$\{a_p a_q\} = a_p a_q \quad (373)$$

$$\{a_p^+ a_q^+\} = a_p^+ a_q^+ \quad (374)$$

$$\{a_p^+ a_q\} = a_p^+ a_q \quad (375)$$

$$\{a_p a_q^+\} = -\{a_q^+ a_p\} = -a_q^+ a_p \quad (376)$$

となる。式(376)の変形で負号が生じているのは，

Normal-ordered form $\{\dots\dots\}$ の中で演算子を m 回入れ替えた場合，因子 $(-1)^m$ を付けるというルールにもとづいている²(式(376)は式(13)に似ているが異なるので注意する。Normal-ordered form の中での演算子の入れ替えでは Kronecker のデルタは生じない)。3つ以上の演算子の積として，たとえば， $a_p a_q a_r^+ a_s a_t^+ a_u^+$ の normal-ordered form は

$$\{a_p a_q \underline{a_r^+} a_s a_t^+ a_u^+\} = (-1)^2 \{a_r^+ a_p a_q a_s a_t^+ a_u^+\} = \{a_r^+ a_p a_q a_s \underline{a_t^+} a_u^+\} \quad (377)-1$$

$$= (-1)^3 \{a_r^+ a_t^+ a_p a_q a_s a_u^+\} = -\{a_r^+ a_t^+ a_p a_q a_s \underline{a_u^+}\} \quad (377)-2$$

$$= -(-1)^3 \{a_r^+ a_t^+ a_u^+ a_p a_q a_s\} \quad (377)-3$$

$$= a_r^+ a_t^+ a_u^+ a_p a_q a_s \quad (377)-4$$

となる³(左に移動させる生成演算子にアンダーラインを付けた)。式(373) ~ (376)を式(372)に適用すると，

$$\boxed{a_p a_q} = a_p a_q - \{a_p a_q\} = a_p a_q - a_p a_q = 0 \quad (378)$$

¹ Normal-ordered form を表す記号として，中括弧 $\{\dots\dots\}$ の代わりに演算子の積の両側をコロンの $(:)$ ではさむ表記 $(:a_p a_q:)$ や大文字 N を付ける $N(a_p a_q)$ などが用いられる。

² ただし，contraction で結ばれている演算子の順番を入れ替えてはならない。

³ 生成演算子同士および消滅演算子同士の順番を変えてもよいが，入れ替え1回につき因子 (-1) が付くことを忘れてはならない。

$$\overline{a_p^+ a_q^+} = a_p^+ a_q^+ - \{a_p^+ a_q^+\} = a_p^+ a_q^+ - a_p^+ a_q^+ = 0 \quad (379)$$

$$\overline{a_p^+ a_q} = a_p^+ a_q - \{a_p^+ a_q\} = a_p^+ a_q - a_p^+ a_q = 0 \quad (380)$$

$$\overline{a_p a_q^+} = a_p a_q^+ - \{a_p a_q^+\} = a_p a_q^+ + a_q^+ a_p = \delta_{pq} \quad (381)$$

が得られるから、「**contraction** は消滅演算子が生成演算子の左にある場合のみ0でない」ことがわかる。

式(378)~(381)からわかるように、**contraction** は数値であるから、 $\langle \text{vac} | XY | \text{vac} \rangle$ の XY に式(372)を適用すると、

$$\langle \text{vac} | XY | \text{vac} \rangle = \underbrace{\langle \text{vac} | \{XY\} | \text{vac} \rangle}_0 + \langle \text{vac} | \overline{XY} | \text{vac} \rangle \quad (382)-1$$

$$= \overline{XY} \langle \text{vac} | \text{vac} \rangle = \overline{XY} \quad (382)-2$$

より、

$$\overline{XY} = \langle \text{vac} | XY | \text{vac} \rangle \quad (383)$$

となり、**contraction** は結ばれている2つの演算子の積の真空期待値に等しい。また、式(381)の第3式は演算子 a_p と a_q^+ の反交換子(式(3))に等しく、

$$\overline{a_p a_q^+} = [a_p, a_q^+]_+ = \delta_{pq} \quad (384)$$

の関係がある。

3つ以上の演算子の積の場合、たとえば、

$$\overline{\{a_p a_q a_r^+ a_s^+\}} = -\delta_{pr} \{a_q a_s^+\} = \delta_{pr} a_s^+ a_q \quad (385)$$

$$\overline{\{a_p a_q a_r^+ a_s^+\}} = \delta_{ps} \{a_q a_r^+\} = -\delta_{ps} a_r^+ a_q \quad (386)$$

$$\overline{\{a_p a_q a_r^+ a_s^+\}} = \delta_{qr} \{a_p a_s^+\} = -\delta_{qr} a_s^+ a_p \quad (387)$$

$$\overline{\{a_p a_q a_r^+ a_s^+\}} = -\delta_{qs} \{a_p a_r^+\} = \delta_{qs} a_r^+ a_p \quad (388)$$

のようになる。式(385)と式(388)の中辺に負号が付いているのは

Contract された2つの演算子が隣同士になるまでに演算子を入れ替えた(飛び越えた)回数が k 回の場合¹、因子 $(-1)^k$ を付ける

というルールにもとづいている²。式(378) ~ (381)および式(385) ~ (388)からわかるように、1

¹ k は **contract** された2つの演算子の間にはさまれている演算子の数に等しい。

² これは新規なルールではなく、**normal-ordered form** 内での演算子の入れ替え1回につき因子 (-1) が付くことの反映である。

つの contraction は演算子2つ(生成演算子と消滅演算子1つずつ)を消去し, 数値(0または Kronecker のデルタ)を与える。

► Wick の定理

Wick の定理「任意の演算子の積 $X_1 X_2 \cdots X_{n-1} X_n$ は normal-ordered form の線形結合で表される」を式で表すと次のようになる。

$$X_1 X_2 \cdots X_{n-1} X_n = \{X_1 X_2 \cdots X_{n-1} X_n\} \quad (389)\text{-a}$$

$$+ \sum_{(1)} \{X_1 X_2 \cdots \overline{X_{n-1} X_n} \cdots\} \quad (389)\text{-b}$$

$$+ \sum_{(2)} \{X_1 X_2 \cdots \overline{\overline{X_{n-1} X_n}} \cdots\} \quad (389)\text{-c}$$

$$+ \sum_{(3)} \{X_1 X_2 \cdots \overline{\overline{\overline{X_{n-1} X_n}}} \cdots\} \quad (389)\text{-d}$$

$$+ \cdots \quad (389)\text{-e}$$

$$+ \sum_{(\lfloor n/2 \rfloor)} \{X_1 X_2 \cdots \overline{\overline{\overline{\overline{\overline{X_{n-1} X_n}}}}} \cdots\} \quad (389)\text{-f}$$

なお, 和記号の下限部の () 内に記した数値は contraction の本数である。また, 記号 $\lfloor a \rfloor$ は数値 a の整数部を表す¹ (例: $\lfloor 5/2 \rfloor = 2$)。

2つの演算子の積 XY に Wick の定理を適用すると,

$$XY = \{XY\} + \{\overline{XY}\} \quad (390)$$

となり², 式(372)

$$XY = \{XY\} + \overline{XY} \quad (391)$$

と異なる形に見えるが, 上述したように contraction は数値であるから, 式(390)の normal-ordered の記号は必須ではなく,

$$\{\overline{XY}\} = \overline{XY} \quad (392)$$

と書ける。したがって, 式(372)を contraction の定義としたが, 2つの演算子の積に Wick の定理を適用した結果と見ることもできる。

Wick の定理を演算子の積に適用した例を示すと,

¹ 記号 $\lfloor \quad \rfloor$ は $\lceil \quad \rceil$ の上部が印刷の際に欠けたわけではなく, もともと上部の線の折れがない記号である。

² 演算子が2つの場合, single の contraction が1つあるのみである。

$$(例1) \quad a_p a_q^+ a_r = \{a_p a_q^+ a_r\} + \{\overline{a_p a_q^+ a_r}\} \quad (393)-1$$

$$= -a_q^+ a_p a_r + \delta_{pq} a_r \quad (393)-2$$

$$(例2) \quad a_p a_q a_r^+ = \{a_p a_q a_r^+\} + \{\overline{a_p a_q a_r^+}\} + \{a_p \overline{a_q a_r^+}\} \quad (394)-1$$

$$= a_r^+ a_p a_q - \delta_{pr} a_q + \delta_{qr} a_p \quad (394)-2$$

$$(例3) \quad a_p^+ a_q a_r^+ a_s = \{a_p^+ a_q a_r^+ a_s\} + \{a_p^+ \overline{a_q a_r^+ a_s}\} \quad (395)-1$$

$$= -a_p^+ a_r^+ a_q a_s + \delta_{qr} a_p^+ a_s \quad (395)-2$$

$$(例4) \quad a_p^+ a_q a_r a_s^+ = \{a_p^+ a_q a_r a_s^+\} + \{a_p^+ \overline{a_q a_r a_s^+}\} + \{a_p^+ a_q \overline{a_r a_s^+}\} \quad (396)-1$$

$$= a_p^+ a_s^+ a_q a_r - \delta_{qs} a_p^+ a_r + \delta_{rs} a_p^+ a_q \quad (396)-2$$

$$(例5) \quad a_p a_q^+ a_r a_s^+ = \{a_p a_q^+ a_r a_s^+\} \quad (397)-1a$$

$$+ \{\overline{a_p a_q^+ a_r a_s^+}\} + \{\overline{a_p a_q^+ a_r} a_s^+\} + \{a_p a_q^+ \overline{a_r a_s^+}\} \quad (397)-1b$$

$$+ \underbrace{\{\overline{a_p a_q^+ a_r} a_s^+\}} \quad (397)-1c$$

$$= -a_q^+ a_s^+ a_p a_r \quad (397)-2a$$

$$+ \delta_{pq} \{a_r a_s^+\} + \delta_{ps} a_q^+ a_r + \delta_{rs} \{a_p a_q^+\} \quad (397)-2b$$

$$+ \delta_{pq} \delta_{rs} \quad (397)-2c$$

$$= -a_q^+ a_s^+ a_p a_r - \delta_{pq} a_s^+ a_r + \delta_{ps} a_q^+ a_r - \delta_{rs} a_q^+ a_p + \underbrace{\delta_{pq} \delta_{rs}} \quad (397)-3$$

$$(例6) \quad a_p a_q a_r^+ a_s^+ = \{a_p a_q a_r^+ a_s^+\} \quad (398)-1a$$

$$+ \{\overline{a_p a_q a_r^+ a_s^+}\} + \{\overline{a_p a_q a_r^+} a_s^+\} + \{a_p \overline{a_q a_r^+ a_s^+}\} + \{a_p \overline{a_q a_r^+} a_s^+\} \quad (398)-1b$$

$$+ \underbrace{\{\overline{a_p a_q a_r^+} a_s^+\} + \{\overline{a_p a_q} a_r^+ a_s^+\}} \quad (398)-1c$$

$$= a_r^+ a_s^+ a_p a_q \quad (398)-2a$$

$$-\delta_{pr}\{a_q a_s^+\} + \delta_{ps}\{a_q a_r^+\} + \delta_{qr}\{a_p a_s^+\} - \delta_{qs}\{a_p a_r^+\} \quad (398)\text{-}2b$$

$$-\delta_{pr}\delta_{qs} + \delta_{ps}\delta_{qr} \quad (398)\text{-}2c$$

$$= a_r^+ a_s^+ a_p a_q + \delta_{pr} a_s^+ a_q - \delta_{ps} a_r^+ a_q - \delta_{qr} a_s^+ a_p + \delta_{qs} a_r^+ a_p \underbrace{-\delta_{pr}\delta_{qs} + \delta_{ps}\delta_{qr}} \quad (398)\text{-}3$$

となる。なお、式(398)-2c の第1項に負号が付いているのは、

2つの contraction が交差する点が n 個ある場合、因子 $(-1)^n$ を付ける

というルールにもとづいている(式(398)-1c の第1項には \bullet で示した交差点が1個ある)。

Contraction の交差点の数 n により因子 $(-1)^n$ が付くルールも新規なルールではなく、演算子の入れ替え1回につき因子 (-1) が付くルールの反映である。たとえば、式(398)-1c の第1項は

$$\overbrace{\{a_p a_q a_r^+ a_s^+\}}^{\bullet} = -\overbrace{\{a_p a_r^+ a_q a_s^+\}} = -\delta_{pr}\delta_{qs} \quad (399)$$

となり負号が付く。

Wick の定理を用いて、式(287)および式(364)で扱ったスピン軌道演算子の積 $a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+$ の normal-ordered form を導出してみると(上記の(例6)と同様に変形すればよい)、

$$a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+ = \{a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+\} \quad (400)\text{-}1a$$

$$+ \overbrace{\{a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+\}} + \overbrace{\{a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+\}} + \overbrace{\{a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+\}} + \overbrace{\{a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+\}} \quad (400)\text{-}1b$$

$$+ \underbrace{\overbrace{\{a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+\}} + \overbrace{\{a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+\}}}_{\quad} \quad (400)\text{-}1c$$

$$= a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+ a_{i\mu} a_{j\nu} \quad (400)\text{-}2a$$

$$+ \delta_{ik} a_{l\nu}^+ a_{j\nu} - \delta_{il} \delta_{\mu\nu} a_{k\mu}^+ a_{j\nu} - \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} a_{l\nu}^+ a_{i\mu} + \delta_{jl} a_{k\mu}^+ a_{i\mu} \quad (400)\text{-}2b$$

$$\underbrace{-\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu}} \quad (400)\text{-}2c$$

となり、式(400)-2は式(154)-5および式(365)と(当然ながら)完璧に一致している。実際に手を動かしてみると、反交換関係を用いる式(364)の計算よりも Wick の定理を用いる式(400)の方がはるかに簡便で、驚くほど容易であることがわかる¹。

► Wick の定理を利用する真空期待値の計算

Wick の定理を利用した normal-ordered form への変形を眺めると、Wick の定理のさらなる

¹ しかし、normal-ordered form への変形の手間の削減が Wick の定理の真の威力ではない。Wick の定理の驚異的な威力は真空期待値の計算で発揮される(後述)。

威力が見えてくる。式(397)-3, (398)-3, (400)-2には多くの normal-ordered form が含まれているが、式(363)や式(364)で示したように、normal-ordered form の真空期待値は0であるから、演算子の積の真空期待値を知るには、normal-ordered form よりも、最終的に Kronecker のデルタの積を与える項を見つければよい(式(397), (398), (400)の2a, 2b の各項の真空期待値は0である¹⁾)。すでに多くの読者が気付いていると思われるが、式変形の最終式に含まれる Kronecker のデルタの積(式(397)-3, (398)-3, (400)-2c の \neg を付けた項)を生み出す項(式(397)-1c, (398)-1c, (400)-1c の \neg を付けた項)は、どれも、項内のすべての演算子が contraction されている状態(これを fully contracted と呼ぶ)になっている。したがって、Wick の定理の応用として、

すべての演算子が contraction された fully contracted terms のみが真空期待値に寄与するは超有益である²⁾。念のため、fully contracted term の意味を確認しておくと、たとえば、

$$\overbrace{a_p a_q a_r^+ a_s^+ a_t^+ a_u^+} \quad (401)$$

は fully contracted term であるが、

$$\overbrace{a_p a_q a_r^+ a_s^+ a_t^+ a_u^+} \quad (402)$$

は fully contracted term ではない(a_r^+ と a_s が contraction されておらず、また、 $a_r^+ a_s$ はすでに normal-ordered form であるから contraction されない。 $a_r^+ a_s$ を contract すると0になってしまう(式(380)))。ただし、fully contracted term は1つとは限らないので、漏らさないように注意する必要がある。試しに、 $a_p a_q a_r^+ a_s^+ a_t^+ a_u^+$ の真空期待値を計算すると、

$$\langle \text{vac} | a_p a_q a_r^+ a_s^+ a_t^+ a_u^+ | \text{vac} \rangle = \langle \text{vac} | \overbrace{a_p a_q a_r^+ a_s^+ a_t^+ a_u^+} | \text{vac} \rangle + \langle \text{vac} | \overbrace{a_p a_q a_r^+ a_s^+ a_t^+ a_u^+} | \text{vac} \rangle \quad (403)\text{-1a}$$

$$+ \langle \text{vac} | \overbrace{a_p a_q a_r^+ a_s^+ a_t^+ a_u^+} | \text{vac} \rangle + \langle \text{vac} | \overbrace{a_p a_q a_r^+ a_s^+ a_t^+ a_u^+} | \text{vac} \rangle \quad (403)\text{-1b}$$

$$= \langle \text{vac} | \delta_{pr} \delta_{qt} \delta_{su} | \text{vac} \rangle - \langle \text{vac} | \delta_{pr} \delta_{qu} \delta_{st} | \text{vac} \rangle \quad (403)\text{-2a}$$

$$- \langle \text{vac} | \delta_{pt} \delta_{qr} \delta_{su} | \text{vac} \rangle + \langle \text{vac} | \delta_{pu} \delta_{qr} \delta_{st} | \text{vac} \rangle \quad (403)\text{-2b}$$

$$= \delta_{pr} \delta_{qt} \delta_{su} - \delta_{pr} \delta_{qu} \delta_{st} - \delta_{pt} \delta_{qr} \delta_{su} + \delta_{pu} \delta_{qr} \delta_{st} \quad (403)\text{-3}$$

となる。

以上より、付録2の式(287)の結果を得るには、式(400)-1c の2項だけが必要であり、

¹ Normal-ordered form を得ることが目的であるかのように式変形していたが、真空期待値にとっては normal-ordered form ではない項が重要だったのである。

² Fully contracted term を変形すると、必ず Kronecker のデルタの積(つまり、数値)になり演算子が残らないから、真空期待値に寄与する。Kronecker のデルタの(積の)値が0になることはあるが、それでも、演算子が残ることはない。

$$a_{i\mu}a_{j\nu}a_{k\mu}^+a_{l\nu}^+|\text{vac}\rangle = (\{a_{i\mu}a_{j\nu}a_{k\mu}^+a_{l\nu}^+\} + \{a_{i\mu}a_{j\nu}a_{k\mu}^+a_{l\nu}^+\})|\text{vac}\rangle = (-\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}\delta_{\mu\nu})|\text{vac}\rangle \quad (404)$$

により(一瞬で)式(287)-5の結果が得られる¹。

式(287)以外についても Wick の定理を応用した真空期待値の計算を行う前に、演算子の数と真空期待値の関係についてまとめておこう。これまでに計算した演算子の積に含まれる演算子の数はすべて偶数であるが、演算子数が奇数の場合は、真空期待値に $\langle \text{vac} | a_p | \text{vac} \rangle$ あるいは $\langle \text{vac} | a_p^+ | \text{vac} \rangle$ の形が生じるので真空期待値は0になる。また、演算子数が偶数でも生成演算子と消滅演算子の数が異なる場合は、fully contracted term に必ず

$$\overline{a_p a_q} \text{ あるいは } \overline{a_p^+ a_q^+} \quad (405)$$

型の contraction が生じるので真空期待値は0になる。したがって、0でない真空期待値が得られる可能性があるのは、生成演算子と消滅演算子が同数含まれる場合のみである。

本書中で反交換関係を利用して変形したいいくつかの演算子を、Wick の定理(の応用)を適用して変形すると、どれくらい容易に導出できるか確認してみよう。式(77)-1の fully contracted terms は($|\text{vac}\rangle$ は省略する)

$$\{a_{+\alpha}a_{+\beta}a_{l\alpha}^+a_{m\alpha}^+a_{+\beta}^+a_{+\alpha}^+\} + \{a_{+\alpha}a_{+\beta}a_{l\alpha}^+a_{m\alpha}^+a_{+\beta}^+a_{+\alpha}^+\} \quad (406)\text{-a}$$

$$+ \{a_{+\alpha}a_{+\beta}a_{l\alpha}^+a_{m\alpha}^+a_{+\beta}^+a_{+\alpha}^+\} + \{a_{+\alpha}a_{+\beta}a_{l\alpha}^+a_{m\alpha}^+a_{+\beta}^+a_{+\alpha}^+\} \quad (406)\text{-b}$$

となるが、contraction された演算子のスピン状態が異なると、Kronecker のデルタが0になるから、その時点でその項は消える。式(406)の4項のうち、第1項以外はスピン関数が異なる contraction により消えてしまうので、第1項のみを変形すればよい²。したがって、

$$\{a_{+\alpha}a_{+\beta}a_{l\alpha}^+a_{m\alpha}^+a_{+\beta}^+a_{+\alpha}^+\} = \delta_{l+}\delta_{m+} \quad (407)$$

となり、式(77)-7と一致する結果が(やはり一瞬で)得られる。

次に、式(132)-1を変形してみよう。スピン関数が異なる contraction を無視すると、fully contracted term は2つだけになり³,

$$\{a_{+\alpha}a_{+\beta}a_{k\sigma}^+a_{l\rho}^+a_{m\rho}a_{n\sigma}^+a_{+\beta}^+a_{+\alpha}^+\} + \{a_{+\alpha}a_{+\beta}a_{k\sigma}^+a_{l\rho}^+a_{m\rho}a_{n\sigma}^+a_{+\beta}^+a_{+\alpha}^+\} \quad (408)\text{-1}$$

$$= \delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} + \delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha} \quad (408)\text{-2}$$

により、式(135)-3が(またまた一瞬で)得られる(式(132) ~ (135)の計算量と比較すると雲泥の

¹ Fully contracted term は演算子が残らず数値になるから、normal-ordered form を表す記号(本書では $\{ \}$)を省略する場合もある。

² Contraction しようとする2つの演算子の軌道あるいはスピン関数が異なるときは、contraction する必要がない。

³ 前4つと後4つを分けて変形してから積を計算してもよい。

差である)。その他、式(76), (131), (140), (151)-1, (156)-1, (189), (190), (201), (202), (227)-3, (236)-1, (239)-1, (283)などもすべて **fully contracted term** を利用して容易に変形することができ、圧倒的に計算の手間を軽減できる¹。

► Wick の定理の(厳密ではない)証明 –3つの演算子の積–

Wick の定理を “How to モノ” 的に利用したままでは気が引けるので、2つの演算子の積について式(391)が成り立つことを前提として、3つの演算子の積の Wick の定理

$$XYZ = \{XYZ\} + \{\overline{XY}Z\} + \{\overline{X}YZ\} + \{\overline{XYZ}\} \quad (409)$$

を導出してみよう²。演算子 X, Y, Z は生成演算子あるいは消滅演算子である。 Z が消滅演算子($Z=z$)の場合、導出すべき式は

$$XYZ = \{XYZ\} + \{\overline{XY}z\} + \{\overline{X}Yz\} + \{\overline{XYZ}\} \quad (410)$$

である。式(410)の左辺を変形すると

$$XYZ = (\{XY\} + \overline{XY})z = \{XY\}z + \overline{XY}z \quad (411)$$

が得られる。 X と Y はいずれも、生成演算子または消滅演算子になりうるから、 XY には、 xy, x^+y, xy^+, x^+y^+ の4種がある。それぞれの場合について $\{XY\}z$ を計算すると、

$$(XY = xy) \quad \{xy\}z = xyz = \{xyz\} = \{XYZ\} \quad (412)$$

$$(XY = x^+y) \quad \{x^+y\}z = x^+yz = \{x^+yz\} = \{XYZ\} \quad (413)$$

$$(XY = xy^+) \quad \{xy^+\}z = -y^+xz = -\{y^+xz\} = \{xy^+z\} = \{XYZ\} \quad (414)$$

$$(XY = x^+y^+) \quad \{x^+y^+\}z = x^+y^+z = \{x^+y^+z\} = \{XYZ\} \quad (415)$$

となるから、式(411)の右辺第1項は

$$\{XY\}z = \{XYZ\} \quad (416)$$

と書ける。また、式(411)の右辺第2項は

$$\overline{XY}z = \{\overline{XY}\}z = \{\overline{XY}z\} \quad (417)$$

と変形できるから、式(411)は

$$XYZ = \{XYZ\} + \{\overline{XY}z\} \quad (418)$$

と表せる。式(418)は導出すべき式(410)に一致していないが、式(410)の右辺第3項および第4項は **contraction** されている右側の演算子が消滅演算子(z)であるから、式(378)および式(380)より、 X と Y が生成演算子または消滅演算子のいずれであっても、

¹ どれか1つでも実際に手を動かしてみることをお勧めします。感動すること間違いなしです。

² 数学的帰納法による厳密な証明は後述。

$$\{\overline{XYz}\} = 0 \quad (419)$$

および

$$\{\overline{XYz}\} = -\{\overline{XzY}\} = 0 \quad (420)$$

となる。したがって、式(418)の右辺に式(419)と式(420)を書き加えても大きさは変わらないから、式(410)

$$XYZ = \{XYZ\} + \{\overline{XYz}\} + \{\overline{XzY}\} + \{\overline{XYZ}\} \quad (421)$$

つまり、 Z が消滅演算子($Z = z$)の場合の式(409)が成り立つ。

次に、式(409)の Z が生成演算子($Z = z^+$)の場合を考えよう。導出すべき式は

$$XYZ^+ = \{XYZ^+\} + \{\overline{XYz^+}\} + \{\overline{Xy^+z}\} + \{\overline{XYZ^+}\} \quad (422)$$

である。式(422)の左辺を式(411)と同様に変形すると、

$$XYZ^+ = (\{XY\} + \overline{XY})z^+ = \{XY\}z^+ + \overline{XY}z^+ \quad (423)$$

が得られ、4種の XY について式(423)の右辺第1項を $\{XYZ^+\}$ の形を目指して変形するが、

$$(XY = xy) \quad \{xy\}z^+ = xyz^+ \quad (424)$$

$$(XY = x^+y) \quad \{x^+y\}z^+ = x^+yz^+ \quad (425)$$

$$(XY = xy^+) \quad \{xy^+\}z^+ \quad (\text{変形のしようがない}) \quad (426)$$

$$(XY = x^+y^+) \quad \{x^+y^+\}z^+ = x^+y^+z^+ = \{x^+y^+z^+\} = \{XYZ^+\} \quad (427)$$

となり、 $\{XY\}z^+ = \{XYZ^+\}$ と表せるのは $XY = x^+y^+$ の場合のみであるから、式(423)の変形ではうまくいかない。そこで、式(422)の左辺を

$$XYZ^+ = X(Yz^+) \quad (428)$$

という構造で考えると、 Yz^+ は

$$Yz^+ = \{Yz^+\} + \overline{Yz^+} = -z^+Y + \overline{Yz^+} \quad (429)$$

と表されるから、式(429)を式(428)に代入して、

$$XYZ^+ = X(-z^+Y + \overline{Yz^+}) = -Xz^+Y + \overline{XYZ^+} \quad (430)$$

を得る。式(430)の右辺第1項を $\{XYZ^+\}$ の形を目指して変形すると、4種の XY について、

$$(XY = xy) \quad -xz^+y = -x\{z^+y\} = x\{yz^+\} \quad (431)$$

$$(XY = x^+y) \quad -x^+z^+y = -x^+\{z^+y\} = x^+\{yz^+\} \quad (432)$$

$$(XY = xy^+) \quad -xz^+y^+ = -x\{z^+y^+\} = x\{y^+z^+\} \quad (433)$$

$$(XY = x^+y^+) \quad -x^+z^+y^+ = -\{x^+z^+y^+\} = \{x^+y^+z^+\} = \{XYZ^+\} \quad (434)$$

となり， $\{XYZ^+\}$ と表せるのは $XY = x^+y^+$ の場合のみなので，やはりうまくいかない。そこで，式(430)の右辺第1項を $Xz^+Y = X(z^+Y)$ ではなく，

$$Xz^+Y = (Xz^+)Y \quad (435)$$

という構造で考えてみる。 Xz^+ は

$$Xz^+ = \{Xz^+\} + \overline{Xz^+} = -z^+X + \overline{Xz^+} \quad (436)$$

と表されるから，式(436)を式(430)に代入すると，

$$XYZ^+ = -(-z^+X + \overline{Xz^+})Y + XY\overline{z^+} \quad (437)-1$$

$$= z^+XY - \overline{Xz^+}Y + XY\overline{z^+} \quad (437)-2$$

が得られる。式(437)-2の第1項の中の XY は

$$XY = \{XY\} + \overline{XY} \quad (438)$$

であるから，式(438)を式(437)-2に代入して，

$$XYZ^+ = z^+(\{XY\} + \overline{XY}) - \overline{Xz^+}Y + XY\overline{z^+} \quad (439)-1$$

$$= z^+\{XY\} + z^+\overline{XY} - \overline{Xz^+}Y + XY\overline{z^+} \quad (439)-2$$

を得る。4種の XY について，式(439)-2の第1項は

$$(XY = xy) \quad z^+\{xy\} = z^+xy = \{z^+xy\} = (-1)^2\{xyz^+\} = \{xyz^+\} = \{XYZ^+\} \quad (440)$$

$$(XY = x^+y) \quad z^+\{x^+y\} = z^+x^+y = \{z^+x^+y\} = (-1)^2\{x^+yz^+\} = \{x^+yz^+\} = \{XYZ^+\} \quad (441)$$

$$(XY = xy^+) \quad z^+\{xy^+\} = -z^+\{y^+x\} = -z^+y^+x = -\{z^+y^+x\} = -(-1)^2\{y^+xz^+\} = \{y^+xz^+\} = \{XYZ^+\} \quad (442)$$

$$(XY = x^+y^+) \quad z^+\{x^+y^+\} = z^+x^+y^+ = \{z^+x^+y^+\} = (-1)^2\{x^+y^+z^+\} = \{x^+y^+z^+\} = \{XYZ^+\} \quad (443)$$

となるから，式(439)-2の第1項は

$$z^+\{XY\} = \{XYZ^+\} \quad (444)$$

と書ける。また，式(439)-2の第2項は

$$z^+\overline{XY} = \overline{XYZ^+} \quad (445)$$

式(439)-2の第3項は

$$-\overline{Xz^+}Y = -\{\overline{Xz^+}Y\} = \{\overline{XYz^+}\} \quad (446)$$

式(439)-2の第4項は

$$XYz^+ = \{\overline{XYz^+}\} \quad (447)$$

であるから、式(444)～(447)を式(439)-2に代入して、

$$XYz^+ = \{\overline{XYz^+}\} + \{\overline{XYz^+}\} + \{\overline{XYz^+}\} + \{\overline{XYz^+}\} \quad (448)-1$$

$$= \{\overline{XYz^+}\} + \{\overline{XYz^+}\} + \{\overline{XYz^+}\} + \{\overline{XYz^+}\} \quad (448)-2$$

を得る。式(448)-2は導出を目指した式(422)に等しい。以上より、3つの演算子の積について Wick の定理が成り立つことがわかる。

► Wick の定理の(厳密な)証明

Wick の定理の証明には複数の方法があるが(文献5, 9, 10, 11), ここでは文献11を参考にして証明を記す。Wick の定理を証明するために次の2つの補助定理を準備する。

【補助定理1】

$$\{X_1X_2\cdots X_n\}Y = \{X_1X_2\cdots X_nY\} + \sum_{r=1}^n \{X_1X_2\cdots \overline{X_r\cdots X_n}Y\} \quad (449)$$

なお、 $X_r(r=1, 2, \dots, n)$ は生成演算子と消滅演算子(の混合)、 Y は生成または消滅演算子である。

【補助定理2】

$$\begin{array}{c} (m \text{ 本}) \\ \text{┌───┐} \\ \text{└───┘} \end{array} \{X_1X_2\cdots X_{n-1}X_n\}Y = \begin{array}{c} (m \text{ 本}) \\ \text{┌───┐} \\ \text{└───┘} \end{array} \{X_1X_2\cdots X_{n-1}X_n | Y\} + \sum_r \begin{array}{c} (m+1 \text{ 本}) \\ \text{┌───┐} \\ \text{└───┘} \end{array} \{X_1X_2\cdots X_r\cdots X_{n-1}X_nY\} \quad (450)$$

なお、 m 本の contraction は全項について同じであり、 Y は m 本の contraction には含まれていない(右辺第1項の contraction に Y が含まれていないことを明示するために、 Y の前に仕切り線(|)を入れた)。右辺第2項の和の各項には m 本の contraction に加えて、 m 本の contraction に含まれていない X_r と Y の contraction(破線で示した1本¹⁾)が追加され、 X_r の個数に等しい $n-2m$ 項の和になっている。

¹ Contraction は実線で描くべきであるが、ここでは全項共通の m 本の contraction と区別するために X_r と Y との contraction を破線で示した。

○補助定理1(式(449))の証明

- ・演算子 Y が消滅演算子 ($Y = y$) の場合

式(449)の右辺第2項の contraction はすべて0であり, $X_1 X_2 \cdots X_n$ が生成演算子と消滅演算子のどのような構成であっても,

$$\{X_1 X_2 \cdots X_n\} y = \{X_1 X_2 \cdots X_n y\} \quad (451)$$

が成り立つ¹。

- ・演算子 Y が生成演算子 ($Y = y^+$) で演算子 X_i がすべて消滅演算子 ($X_i = x_i$) の場合
左辺は

$$\{x_1 x_2 \cdots x_n\} y^+ = x_1 x_2 \cdots \underline{x_n y^+} \quad (452)$$

となる。アンダーライン部の $x_n y^+$ は

$$x_n y^+ = \{x_n y^+\} + \overline{x_n y^+} = -y^+ x_n + \overline{x_n y^+} \quad (453)$$

であるから, 式(453)を式(452)の右辺に代入して,

$$x_1 x_2 \cdots x_n y^+ = -x_1 x_2 \cdots x_{n-1} y^+ x_n + x_1 x_2 \cdots \overline{x_n y^+} \quad (454)-1$$

$$= -x_1 x_2 \cdots \underline{x_{n-1} y^+} x_n + \{x_1 x_2 \cdots \overline{x_n y^+}\} \quad (454)-2$$

を得る。式(454)-2第1項のアンダーライン部の $x_{n-1} y^+$ は

$$x_{n-1} y^+ = \{x_{n-1} y^+\} + \overline{x_{n-1} y^+} = -y^+ x_{n-1} + \overline{x_{n-1} y^+} \quad (455)$$

であるから, 式(455)を式(454)-2に代入すると,

$$x_1 x_2 \cdots x_{n-2} y^+ x_{n-1} x_n - x_1 x_2 \cdots \overline{x_{n-1} y^+} x_n + \{x_1 x_2 \cdots \overline{x_n y^+}\} \quad (456)-1$$

$$= x_1 x_2 \cdots x_{n-2} y^+ x_{n-1} x_n - \{x_1 x_2 \cdots \overline{x_{n-1} y^+} x_n\} + \{x_1 x_2 \cdots \overline{x_n y^+}\} \quad (456)-2$$

$$= x_1 x_2 \cdots \underline{x_{n-2} y^+} x_{n-1} x_n + \{x_1 x_2 \cdots \overline{x_{n-1} x_n y^+}\} + \{x_1 x_2 \cdots \overline{x_n y^+}\} \quad (456)-3$$

が得られる。さらに, アンダーライン部の $x_{n-2} y^+$ は

$$x_{n-2} y^+ = \{x_{n-2} y^+\} + \overline{x_{n-2} y^+} = -y^+ x_{n-2} + \overline{x_{n-2} y^+} \quad (457)$$

であるから, 式(457)を式(456)-3に代入すると,

$$-x_1 x_2 \cdots x_{n-3} y^+ x_{n-2} x_{n-1} x_n + x_1 x_2 \cdots \overline{x_{n-2} y^+} x_{n-1} x_n + \{x_1 x_2 \cdots \overline{x_{n-1} x_n y^+}\} + \{x_1 x_2 \cdots \overline{x_n y^+}\} \quad (458)-1$$

¹ Normal-ordered form に右からかけられた消滅演算子は normal-ordered form 中の右端にそのまま入ることができる。

$$= -x_1 x_2 \cdots x_{n-3} y^+ x_{n-2} x_{n-1} x_n + \{x_1 x_2 \cdots \overline{x_{n-2}} y^+ x_{n-1} x_n\} + \{x_1 x_2 \cdots \overline{x_{n-1} x_n} y^+\} + \{x_1 x_2 \cdots \overline{x_n} y^+\} \quad (458)-2$$

$$= -x_1 x_2 \cdots x_{n-3} y^+ x_{n-2} x_{n-1} x_n + \{x_1 x_2 \cdots \overline{x_{n-2} x_{n-1} x_n} y^+\} + \{x_1 x_2 \cdots \overline{x_{n-1} x_n} y^+\} + \{x_1 x_2 \cdots \overline{x_n} y^+\} \quad (458)-3$$

となる。式(454)-2, (456)-3, (458)-3から, (アンダーライン部に) $x_i y^+$ を代入し変形して得られた第1項の符号が $(-1)^{n-(i-1)} = (-1)^{n-i+1}$ であることがわかる。したがって, $x_i y^+$ を順次代入し, (第1項の y^+ が順次左に移動して) $x_1 y^+ x_2 \cdots x_n$ の形になった第1項に $x_1 y^+$ を代入して得られる第1項は

$$(-1)^{n-1+1} y^+ x_1 x_2 \cdots x_n = (-1)^n y^+ x_1 x_2 \cdots x_n \quad (459)$$

となる。式全体は,

$$(-1)^n y^+ x_1 x_2 \cdots x_n \quad (460)-a$$

$$+ \{x_1 x_2 \cdots \overline{x_n} y^+\} + \cdots + \{x_1 x_2 \cdots \overline{x_{n-2} x_{n-1} x_n} y^+\} + \{x_1 x_2 \cdots \overline{x_{n-1} x_n} y^+\} + \{x_1 x_2 \cdots \overline{x_n} y^+\} \quad (460)-b$$

の形になるが, 式(460)-a は

$$(-1)^n y^+ x_1 x_2 \cdots x_n = (-1)^n \{y^+ x_1 x_2 \cdots x_n\} = (-1)^n (-1)^n \{x_1 x_2 \cdots x_n y^+\} = \{x_1 x_2 \cdots x_n y^+\} \quad (461)$$

と表される。また, 式(460)-b 全体は

$$\sum_{r=1}^n \{x_1 x_2 \cdots \overline{x_r} \cdots x_n y^+\} \quad (462)$$

となる。式(461)と式(462)の和が式(452)に等しいから,

$$\{x_1 x_2 \cdots x_n\} y^+ = \{x_1 x_2 \cdots x_n y^+\} + \sum_{r=1}^n \{x_1 x_2 \cdots \overline{x_r} \cdots x_n y^+\} \quad (463)$$

つまり, 式(449)が成り立つ。

- ・ 演算子 Y が生成演算子($Y = y^+$)で, 演算子 $X_1 X_2 \cdots X_n$ が生成演算子と消滅演算子で構成されている場合

式(463)の左辺に左から生成演算子 x_0^+ をかけると,

$$x_0^+ \{x_1 x_2 \cdots x_n\} y^+ = \{x_0^+ x_1 x_2 \cdots x_n\} y^+ \quad (464)$$

となる¹。一方, 式(463)の右辺に左から x_0^+ をかけると,

$$x_0^+ \{x_1 x_2 \cdots x_n y^+\} + x_0^+ \sum_{r=1}^n \{x_1 x_2 \cdots \overline{x_r} \cdots x_n y^+\} \quad (465)-1$$

¹ ややくどい書き方をすると, $x_0^+ \{x_1 x_2 \cdots x_n\} y^+ = x_0^+ x_1 x_2 \cdots x_n y^+ = \{x_0^+ x_1 x_2 \cdots x_n\} y^+$ となる。また, normal-ordered form に左からかけられた生成演算子はそのま normal-ordered form の中の左端に入ることができる。

$$= \{x_0^+ x_1 x_2 \cdots x_n y^+\} + \sum_{r=1}^n \{x_0^+ x_1 x_2 \cdots \overline{x_r \cdots x_n} y^+\} \quad (465)-2$$

となるが,

$$\overline{x_0^+} y^+ = 0 \quad (466)$$

であるから, 式(465)-2の和は $r=0$ からとっても同じ値になる。したがって, 式(465)-2は

$$\{x_0^+ x_1 x_2 \cdots x_n y^+\} + \sum_{r=0}^n \{x_0^+ x_1 x_2 \cdots \overline{x_r \cdots x_n} y^+\} \quad (467)$$

と書ける。式(464)と式(467)が等しいから,

$$\{x_0^+ x_1 x_2 \cdots x_n\} y^+ = \{x_0^+ x_1 x_2 \cdots x_n y^+\} + \sum_{r=0}^n \{x_0^+ x_1 x_2 \cdots \overline{x_r \cdots x_n} y^+\} \quad (468)$$

が成り立ち, 式(463)に生成演算子が1つ含まれても式(449)が成立する。生成演算子は normal-order form $\{\cdots\}$ の左端に入ることができるから, たとえば, 式(449)の左辺が

$$\{x_0^+ x_1^+ \cdots x_k^+ x_{k+1} \cdots x_n\} y^+ \quad (469)$$

という形でも式(449)は成り立つ。式(449)の左辺の一般形は, 生成演算子がすべて左に寄せられている式(469)の形ではなく, 生成演算子と消滅演算子が任意の位置にある。一般的な演算子の並び順の場合を考えるために, 右端に固定されている $Y = y^+$ 以外の $X_1 X_2 \cdots X_n$ の並び順を変えると, normal-ordered form の符号が変化するが, その際, 式(449)の両辺全項の符号の変化は同じである(全項の符号が連動して変わる)。また, $X_1 X_2 \cdots X_n$ の並び順の変更により, 式(449)右辺の和の項の順番も変わるが, 和の値自体は不変であるから, やはり式(449)が成り立つ。以上より, 任意の演算子の積 $X_1 X_2 \cdots X_n$ について式(449)が成り立つ(【補助定理1】の証明完了)。

○補助定理2(式(450))の証明

式(450)の左辺の normal-ordered form 部について, m 本の contraction の1つ1つを隣接する演算子の contraction にしてから normal-orderd form の外に出す操作を考える。 j 本目の contraction で結ばれている2つの演算子に添字 a, b を付けて (X_{aj}, X_{bj}) と表し, 2つの演算子が隣り合う位置になるまでに演算子が s_j 回入れ替わると係数 $(-1)^{s_j}$ が付くから, m 本の contraction すべてを normal-orderd form の外に出すと,

$$\overbrace{\{X_1 X_2 \cdots X_{n-1} X_n\}}^{(m \text{ 本})} = (-1)^{s_1 + s_2 + \cdots + s_m} \overline{X_{a1} X_{b2} \cdots X_{am} X_{bm}} \{Z_1 Z_2 \cdots Z_{n-2m}\} \quad (470)$$

となる。式(470)右辺の $\{Z_1 Z_2 \cdots Z_{n-2m}\}$ は, m 本の contraction で結ばれる $2m$ 個の演算子を除いた演算子の積の normal-ordered form である。式(470)に右から演算子 $Y (= y \text{ または } y^+)$ をか

けると,

$$\overbrace{\{X_1 X_2 \cdots X_{n-1} X_n\} Y}^{(m \text{ 本})} = (-1)^{s_1+s_2+\cdots+s_m} \overbrace{X_{a1} X_{b1} \cdots X_{am} X_{bm}} \{Z_1 Z_2 \cdots Z_{n-2m}\} Y \quad (471)$$

となるが, 右辺末尾の $\{Z_1 Z_2 \cdots Z_{n-2m}\} Y$ は補助定理1(式(449))により,

$$\{Z_1 Z_2 \cdots Z_{n-2m}\} Y = \{Z_1 Z_2 \cdots Z_{n-2m} Y\} + \sum_{r=1}^{n-2m} \{Z_1 Z_2 \cdots Z_r \cdots Z_{n-2m} Y\} \quad (472)$$

と表される。式(472)を式(471)に代入して,

$$\overbrace{\{X_1 X_2 \cdots X_{n-1} X_n\} Y}^{(m \text{ 本})} \quad (473)-1$$

$$= (-1)^{s_1+s_2+\cdots+s_m} \overbrace{X_{a1} X_{b1} \cdots X_{am} X_{bm}} \left[\{Z_1 Z_2 \cdots Z_{n-2m} Y\} + \sum_{r=1}^{n-2m} \{Z_1 Z_2 \cdots Z_r \cdots Z_{n-2m} Y\} \right] \quad (473)-2$$

を得る。

次に, 式(473)-2の[]の外にある m 本の contraction を[]内の normal-ordered form の中に入れる(“戻す”)操作を考える。まず, 式(473)-2の[]内第1項に m 本の contraction を入れる操作では, (式(471)の左辺と違って)normal-ordered form の中に演算子 Y が含まれているが, Y が右端に固定されているので, Y を飛び越える演算子をもつ contraction はない。したがって, m 本の contraction を式(473)-2の[]内第1項に入れることによる符号の変化は, 式(470)で contraction を外に出したときの係数 $(-1)^{s_1+s_2+\cdots+s_m}$ と同じになり, 式(473)-2の先頭の係数 $(-1)^{s_1+s_2+\cdots+s_m}$ との積が $(-1)^{2(s_1+s_2+\cdots+s_m)} = 1$ になるから,

$$(-1)^{s_1+s_2+\cdots+s_m} \overbrace{X_{a1} X_{b1} \cdots X_{am} X_{bm}} \{Z_1 Z_2 \cdots Z_{n-2m} Y\} = \overbrace{\{X_1 X_2 \cdots X_{n-1} X_n\} Y}^{(m \text{ 本})} \quad (474)$$

となる。また, m 本の contraction を式(473)-2の[]内第2項に入れる場合も, 第1項に入れた場合と同じ操作を行ったあとで X_r と Y を contraction で結ばばよい。 X_r と Y を contraction する際, 符号の変化はないので,

$$(-1)^{s_1+s_2+\cdots+s_m} \overbrace{X_{a1} X_{b1} \cdots X_{am} X_{bm}} \sum_{r=1}^{n-2m} \{Z_1 Z_2 \cdots Z_r \cdots Z_{n-2m} Y\} = \sum_r \{X_1 X_2 \cdots X_r \cdots X_{n-1} X_n Y\} \quad (475)$$

が得られる。式(473)-1が式(474)と式(475)の和に等しいので式(450)が成り立つ(【補助定理2】の証明完了)。

○Wick の定理の証明

いよいよ, Wick の定理を証明しよう。数学的帰納法を適用するので, n 個の演算子の積に

ついて式(389)が成立することを前提として、 $n+1$ 個の演算子について次式

$$X_1 X_2 \cdots X_n X_{n+1} = \{X_1 X_2 \cdots X_n X_{n+1}\} \quad (476)\text{-a}$$

$$+ \sum_{(1)} \{X_1 X_2 \cdots \overbrace{\cdots} \cdots X_n X_{n+1}\} \quad (476)\text{-b}$$

$$+ \sum_{(2)} \{X_1 X_2 \cdots \overbrace{\overbrace{\cdots} \cdots} \cdots X_n X_{n+1}\} \quad (476)\text{-c}$$

$$+ \cdots \quad (476)\text{-e}$$

$$+ \sum_{(\lfloor n/2 \rfloor)} \{X_1 X_2 \cdots \overbrace{\overbrace{\overbrace{\cdots} \cdots} \cdots} \cdots X_n X_{n+1}\} \quad (476)\text{-f}$$

が成り立つことを示せばよい。式(389)の両辺に右から演算子 X_{n+1} をかけると、

$$X_1 X_2 \cdots X_{n-1} X_n X_{n+1} = \{X_1 X_2 \cdots X_{n-1} X_n\} X_{n+1} \quad (477)\text{-a}$$

$$+ \sum_{(1)} \{X_1 X_2 \cdots \overbrace{\cdots} \cdots X_{n-1} X_n\} X_{n+1} \quad (477)\text{-b}$$

$$+ \sum_{(2)} \{X_1 X_2 \cdots \overbrace{\overbrace{\cdots} \cdots} \cdots X_{n-1} X_n\} X_{n+1} \quad (477)\text{-c}$$

$$+ \cdots \quad (477)\text{-d}$$

$$+ \sum_{(\lfloor n/2 \rfloor)} \{X_1 X_2 \cdots \overbrace{\overbrace{\overbrace{\cdots} \cdots} \cdots} \cdots X_{n-1} X_n\} X_{n+1} \quad (477)\text{-e}$$

となり、式(477)右辺の X_{n+1} がすべて **normal-ordered form** の中の右端に入った形に書ければ、**Wick** の定理が証明されたことになる。

式(477)の中の m 本の **contraction** についての和に右から演算子 X_{n+1} をかけた

$$\sum_{(m)} \overbrace{\overbrace{\overbrace{\cdots} \cdots} \cdots}^{(m \text{ 本})} \{X_1 X_2 \cdots X_{n-1} X_n\} X_{n+1} \quad (478)$$

に補助定理2(式(450))を適用すると、

$$\sum_{(m)} \overbrace{\overbrace{\overbrace{\cdots} \cdots} \cdots}^{(m \text{ 本})} \{X_1 X_2 \cdots X_{n-1} X_n\} X_{n+1} \quad (479)\text{-1}$$

$$= \sum_{(m)} \{X_1 X_2 \cdots X_{n-1} X_n | X_{n+1}\} + \sum_{(m)} \sum_r \{X_1 X_2 \cdots X_r \cdots X_{n-1} X_n X_{n+1}\} \quad (479)-2$$

となる。式(479)-2の第1項の m 本の contraction には X_{n+1} は含まれておらず、第2項には m 本の contraction に加えて、 m 本の contraction に含まれていない X_r と Y の contraction(破線)が含まれている(X_r は $n-2m$ 個あるから、 r については $n-2m$ 項の和になっている)。式(479)-2の第1項を X_m で表し、第2項を I_m で表す¹。式(479)-2は $X_m + I_m$ であるから、式(477)は

$$X_1 X_2 \cdots X_n X_{n+1} = X_0 + I_0 + X_1 + I_1 + \cdots + X_{\lfloor n/2 \rfloor} + I_{\lfloor n/2 \rfloor} \quad (480)$$

と書ける。 X_m には m 本の、 I_m には $m+1$ 本の contraction があるから、式(480)の右辺を contraction の本数で区分すると、

$$X_1 X_2 \cdots X_n X_{n+1} = X_0 + \underbrace{(I_0 + X_1)}_{1\text{本}} + \underbrace{(I_1 + X_2)}_{2\text{本}} + \cdots + \underbrace{(I_{\lfloor n/2 \rfloor - 1} + X_{\lfloor n/2 \rfloor})}_{\lfloor n/2 \rfloor \text{本}} + \underbrace{I_{\lfloor n/2 \rfloor}}_{\lfloor n/2 \rfloor + 1 \text{本}} \quad (481)$$

となる。 $n = \text{奇数}$ ($n+1 = \text{偶数}$) のとき、最終項は $I_{\lfloor n/2 \rfloor}$ であるが²、 $n = \text{偶数}$ ($n+1 = \text{奇数}$) のときは、 $I_{\lfloor n/2 \rfloor}$ に該当する $\lfloor n/2 \rfloor + 1$ 本の contraction を作ることができないから、 $X_{\lfloor n/2 \rfloor}$ が最終項となる³。 $(n$ で表現すると混乱しやすいので)式(481)を $k = n+1$ で表現し直すと、

$$X_1 X_2 \cdots X_{k-1} X_k = X_0 + \underbrace{(I_0 + X_1)}_{1\text{本}} + \underbrace{(I_1 + X_2)}_{2\text{本}} + \cdots + \underbrace{(I_{\lfloor (k-1)/2 \rfloor - 1} + X_{\lfloor (k-1)/2 \rfloor})}_{\lfloor (k-1)/2 \rfloor \text{本}} + \underbrace{I_{\lfloor (k-1)/2 \rfloor}}_{\lfloor (k-1)/2 \rfloor + 1 \text{本}} \quad (482)$$

となる。 $k = \text{偶数}$ のとき、最終項は $\lfloor (k-1)/2 \rfloor + 1$ 本の contraction をもつ $I_{\lfloor (k-1)/2 \rfloor}$ であり、 $k = \text{奇数}$ のとき、最終項は $\lfloor (k-1)/2 \rfloor$ 本の contraction をもつ $X_{\lfloor (k-1)/2 \rfloor}$ である。 k の偶奇と contraction の本数の関係は、

$$k = \text{偶数} : \left\lfloor \frac{(k-1)}{2} \right\rfloor + 1 = \left\lfloor \frac{k}{2} \right\rfloor \quad (483)$$

$$k = \text{奇数} : \left\lfloor \frac{(k-1)}{2} \right\rfloor = \left\lfloor \frac{k}{2} \right\rfloor \quad (484)$$

であるから、 k の偶奇にかかわらず、最終項は $\lfloor k/2 \rfloor$ 本の contraction を含む項となるから、式(482)は次のように書き換えられる。

$$k = \text{偶数} : X_1 X_2 \cdots X_{k-1} X_k = X_0 + \underbrace{(I_0 + X_1)}_{1\text{本}} + \underbrace{(I_1 + X_2)}_{2\text{本}} + \cdots + \underbrace{(I_{\lfloor k/2 \rfloor - 2} + X_{\lfloor k/2 \rfloor - 1})}_{\lfloor k/2 \rfloor - 1 \text{本}} + \underbrace{I_{\lfloor k/2 \rfloor - 1}}_{\lfloor k/2 \rfloor \text{本}} \quad (485)$$

¹ X_m の X は exclude の略で、contraction が X_{n+1} を含まないことを意味しており、 I_m の I は include の略で、contraction が必ず X_{n+1} を含むことを意味している。

² たとえば、 $n = 3$ のとき、 $\lfloor n/2 \rfloor = 1$ であり、最終項は2本の contraction をもつ I_1 である。

³ たとえば、 $n = 4$ のとき、 $\lfloor n/2 \rfloor = 2$ であり、最終項は2本の contraction をもつ X_2 である。

$$k = \text{奇数} : X_1 X_2 \cdots X_{k-1} X_k = X_0 + \underbrace{(I_0 + X_1)}_{1\text{本}} + \underbrace{(I_1 + X_2)}_{2\text{本}} + \cdots + \underbrace{(I_{\lfloor k/2 \rfloor - 1} + X_{\lfloor k/2 \rfloor})}_{\lfloor k/2 \rfloor \text{本}} \quad (486)$$

式(485)と式(486)がいずれも式(476)に等しいことより，Wick の定理が証明できた。

► 一般化 Wick の定理¹

演算子の積に Wick の定理を適用して contraction を作る際，演算子の積が normal-ordered form の積の形

$$\{A_1 A_2 \cdots A_a\} \{B_1 B_2 \cdots B_b\} \cdots \{Z_1 Z_2 \cdots Z_z\} \quad (487)$$

である場合を考える(注意： $\{X_1 X_2 \cdots X_x\}$ は本来，「 $X_1 X_2 \cdots X_x$ 自身は normal-ordered form とは限らないが， $X_1 X_2 \cdots X_x$ の演算子を(左に生成演算子，右に消滅演算子を集めて)並び替えて normal-ordered form にしたもの」という意味であるが，式(487)の $A_1 A_2 \cdots A_a$ ， $B_1 B_2 \cdots B_b$ ， $Z_1 Z_2 \cdots Z_z$ はすでに normal-ordered form になっている前提で考える)。たとえば，演算子の積 $A_1 A_2$ と $B_1 B_2$ がいずれも normal-ordered form であるとする。 $A_1 A_2 B_1 B_2$ ，つまり， $\{A_1 A_2\} \{B_1 B_2\}$ に Wick の定理を適用する場合，各 normal-ordered form 内での contraction は不要($\{A_1 A_2\}$ および $\{B_1 B_2\}$ 内での contraction は不要)で，異なる normal-ordered form 間の contraction のみ作ればよい。したがって，

$$\{A_1 A_2\} \{B_1 B_2\} = \{A_1 A_2 B_1 B_2\} \quad (488)\text{-a}$$

$$+ \overbrace{\{A_1 A_2 | B_1 B_2\}} + \overbrace{\{A_1 A_2 | B_1 B_2\}} + \overbrace{\{A_1 A_2 | B_1 B_2\}} + \overbrace{\{A_1 A_2 | B_1 B_2\}} \quad (488)\text{-b}$$

$$+ \overbrace{\{A_1 A_2 | B_1 B_2\}} + \overbrace{\{A_1 A_2 | B_1 B_2\}} \quad (488)\text{-c}$$

となる²。理由は簡単であり，normal-ordered form で並んでいる演算子にどのように contraction を作ってもすべて0になるから，normal-ordered form 内の contraction は不要である。なお，上記の定理に「一般化」という言葉が付いているのは，normal-ordered form ではない演算子の積 $X_1 X_2 \cdots X_x$ に通常の Wick の定理(式(389))を適用することは，1項だけからなる normal-ordered form の積 $\{X_1\} \{X_2\} \cdots \{X_x\}$ への一般化 Wick の定理の適用に該当するからである³。

¹ 英語では generalized Wick's theorem と表現される。

² $\{A_1 A_2 \cdots A_a\} \{B_1 B_2 \cdots B_b\} = \{A_1 A_2 \cdots A_a B_1 B_2 \cdots B_b\}$ ではないことに注意。ちなみに， $\alpha \{A_1 A_2 \cdots A_a\} + \beta \{B_1 B_2 \cdots B_b\} = \{\alpha A_1 A_2 \cdots A_a + \beta B_1 B_2 \cdots B_b\}$ である。

³ 通常の Wick の定理を適用しているときでも，無意識に一般化 Wick の定理を適用していることになる。

付録6. Particle-hole formalism¹の導入とフェルミ真空

Wick の定理は真空期待値の計算の手間を劇的に減らしてくれるスグレモノであるが、それでも、電子の数が多い場合は計算が冗長になる。たとえば、電子が6つの軌道(=スピン軌道)を占有した状態 $|\Phi_0\rangle$ は

$$|\Phi_0\rangle = a_1^\dagger a_2^\dagger a_3^\dagger a_4^\dagger a_5^\dagger a_6^\dagger |\text{vac}\rangle \quad (489)$$

で表されるから²(式(489)は Slater 行列式に相当する), たとえば, Hamiltonian の中の2粒子演算子 $a_k^\dagger a_l^\dagger a_m a_n$ の行列要素の場合,

$$\langle \Phi_0 | a_k^\dagger a_l^\dagger a_m a_n | \Phi_0 \rangle = \langle \text{vac} | a_6 a_5 a_4 a_3 a_2 a_1 a_k^\dagger a_l^\dagger a_m a_n a_1^\dagger a_2^\dagger a_3^\dagger a_4^\dagger a_5^\dagger a_6^\dagger | \text{vac} \rangle \quad (490)$$

を計算しなければならない。いくら Wick の演算子は威力があるといっても、16個の演算子の積を計算するにはかなり手間がかかる³。式(490)のように演算子の数が増えるのは、電子が存在しない真の真空 $|\text{vac}\rangle$ を基準にして占有状態 $|\Phi_0\rangle$ を表していることが原因であるから、行列要素を表す演算子の数を増やさないためには、 $|\text{vac}\rangle$ ではなく $|\Phi_0\rangle$ 自身を“真空”として扱うための工夫が必要であり、それを実現する方法が particle-hole formalism である。

はじめに、「真空」の定義を明確にしよう。真空は任意の消滅演算子を作用させると0になる(=状態がなくなる), つまり,

$$a_p |\text{真空}\rangle = 0 \quad (p: \text{任意}) \quad (491)$$

を満たす状態である。当然ながら、真の真空 $|\text{vac}\rangle$ は式(491)を満たす。以下で、 $|\Phi_0\rangle$ が真空の定義(式(491))を満たすかどうか検証してみよう。 $|\Phi_0\rangle$ は非占有軌道と占有軌道を有しているから⁴, 非占有軌道と占有軌道それぞれの生成・消滅演算子に対する挙動を調べる必要がある。非占有軌道(0_p)に消滅演算子 a_p が作用しても、ない電子は消滅しようがないので⁵状態がなくなる。つまり,

$$(\text{非占有軌道}) \quad a_p |0_p\rangle = 0 \quad (492)$$

である。式(492)は式(491)と同形であるから、消滅演算子の作用により0を与える $|\Phi_0\rangle$ の非占有軌道は真空として機能する(ひとまず安堵)。一方、占有軌道(1_p)に消滅演算子 a_p が作用すると、その軌道から電子が消滅するが、状態がなくなる(0になる)わけではなく、新しい状態 $|0_p\rangle$ が生じ,

¹ 日本語では「粒子空孔理論」あるいは「粒子正孔理論」と呼ばれるが、本書では英語のまま記す。

² 1つのスピン軌道を1つの番号(記号)で表している。

³ Contraction の線を引く作業にウンザリしてしまう。

⁴ occupied orbital(=占有軌道)を「被占有軌道」と呼ぶことも多い。また、unoccupied orbital(=非占有軌道)は「空軌道」とも呼ばれる。スピン軌道には電子が1個しか配置できないが、軌道には2個配置できるので、電子が2個配置した軌道を被占有軌道、1個配置した軌道を半占有軌道(half-occupied orbital, singly occupied orbital)と呼ぶ場合がある。本書では、混乱を避けるために、スピン軌道に電子が(1個)配置している軌道を占有軌道と呼ぶ。

⁵ もともと電子がないので、(それ以上)なくすことはできない。

$$(\text{占有軌道}) \quad a_p |1_p\rangle = |0_p\rangle \quad (493)$$

となる。式(493)は式(491)の形になっていないので、 $|\Phi_0\rangle$ の占有軌道は真空として機能しない(困った)。試しに、 $|\Phi_0\rangle$ の占有軌道(1_p)に生成演算子 a_p^\dagger を作用させると、(1つのスピン軌道にフェルミ粒子を2個配置できないので)状態がなくなり、

$$(\text{占有軌道}) \quad a_p^\dagger |1_p\rangle = 0 \quad (494)$$

となる。式(494)の演算子は生成演算子であるから式(491)に対応していないが、演算子の作用で0を与える状態は真空として扱える可能性がある(期待したい)。そこで、占有軌道への生成演算子の作用をその名称とは逆の作用をする演算子として定義してみる。つまり、占有軌道については、 a_p を“生成”演算子、 a_p^\dagger を“消滅”演算子とするのである¹。その結果、式(493)を、(現実には、電子が消滅しているが) a_p により正孔²(hole, 0_p)が“生成”すると解釈することができる³。さらに、式(494)は、もともと軌道を電子が占有しているから正孔はなく、正孔がない軌道から正孔を“消滅”しようとするから0を与える(=状態がなくなる)と解釈することができる。言い替えると、占有軌道での“粒子”は正孔であり、非占有軌道での“粒子”は電子と考えるのである⁴(particle-hole formalism では「粒子=電子」ではないので、ここ以降、混乱を避けるために、電子という言葉は極力使用しない)。以上、演算子の作用(機能)をまとめると、下記ようになる。

$$a_p = \begin{cases} \text{消滅演算子 (非占有軌道)} \\ \text{生成演算子 (占有軌道)} \end{cases} \quad (495)$$

$$a_p^\dagger = \begin{cases} \text{生成演算子 (非占有軌道)} \\ \text{消滅演算子 (占有軌道)} \end{cases} \quad (496)$$

演算子の分類としては式(495)および式(496)でよいが、文字表記された軌道が非占有軌道なのか占有軌道なのかのかわかりにくいと大混乱に陥る。そこで、軌道の種類に応じて次のように文字(添字)を使い分ける⁵。

¹ 筆者はこの「演算子に名称とは逆の機能を与える」という工夫に物理学者の執念を感じ、「そこまでやるかあ」と思った。

² hole の日本語訳を空孔と記す成書もある。

³ 演算子 a_p によって電子が消滅したのではなく、正孔が生成したと考えるのである。

⁴ 非占有軌道は粒子(電子)がない軌道であり、占有軌道は粒子(正孔)がない軌道である。したがって、 N 個の電子がエネルギー的に低い軌道から順に N 個目までのスピン軌道に配置(基底電子配置)した状態(基底状態)は「粒子がない状態」である(この状態は「粒子-正孔真空」とも呼ばれる)。電子が N 個あるのに「粒子がない」と表現されると一瞬戸惑うが、“真空”として扱われる以上、粒子がないのは自然なことである。

⁵ 文字の割り当て方は成書によって異なり、大文字で記す場合もある。また、占有軌道に h や h' 、非占有軌道に p や p' 、一般の軌道にギリシャ文字 α 、 β を用いる場合もある(h は正孔(hole)、 p は粒子(particle)の頭文字である)。

$$\cdot \text{非占有軌道}^1 : a, b, c, d, \dots \quad (497)$$

$$\cdot \text{占有軌道} : i, j, k, l, \dots \quad (498)$$

$$\cdot \text{一般の軌道}^2 : p, q, r, s, \dots \quad (499)$$

上記の文字の割り当てに従えば，演算子は以下のようにまとめられる。

$$\text{非占有軌道} \left\{ \begin{array}{l} \text{消滅演算子 } a_a \\ \text{生成演算子 } a_a^+ \end{array} \right. \quad (500)$$

$$\text{占有軌道} \left\{ \begin{array}{l} \text{消滅演算子 } a_i^+ \\ \text{生成演算子 } a_i \end{array} \right. \quad (501)$$

上付添字の $+$ が生成演算子を表すことが頭に染み付いていると，占有軌道については $+$ のないものが生成演算子になるという(機能の)入れ替わりに混乱してしまうので³，非占有軌道と占有軌道の両方の生成演算子に上付添字 $+$ を付けて表すために，演算子を c で表し⁴，

$$c_a = a_a \quad (502)$$

$$c_a^+ = a_a^+ \quad (503)$$

$$c_i = a_i^+ \quad (504)$$

$$c_i^+ = a_i \quad (505)$$

と表記すれば混乱を防ぎやすい(本書では，演算子を c で表す方法を「 c 表記」と呼ぶ⁵)。式(492)と式(494)は，式(497)と式(498)の表記に従うと，

$$a_a |0_a\rangle = 0 \quad (506)$$

$$a_i^+ |1_i\rangle = 0 \quad (507)$$

と書くことができるが，式(506)と式(507)を c 表記すると，

$$c_a |0_a\rangle = 0 \quad (508)$$

$$c_i |1_i\rangle = 0 \quad (509)$$

¹ 仮想軌道(virtual orbital)と呼ぶ成書もある。

² 占有，非占有を指定しないという意味である。

³ 筆者の経験です。

⁴ 本書ではフェルミオン演算子を a で，ボソン演算子を b で表しているのので，一般の演算子を c で表す。成書によってはフェルミオン演算子を c で表し，一般の演算子を b や d で表す場合があるので文字の意味に注意する必要がある。

⁵ 「 c 表記」は公式に認められた用語ではなく，本書独自の呼び名である。

となる。 $|0_a\rangle$ と $|1_i\rangle$ は状態 $|\Phi_0\rangle$ の非占有軌道と占有軌道(の一般項)を表しているから、

$$\boxed{c_p |\Phi_0\rangle = 0} \quad (p : \text{任意}) \quad (510)$$

が成り立つ。式(510)は真空の定義として示した式(491)と同じ形であるから、式(495), (496)あるいは式(500), (501)のように演算子を定義すれば、状態 $|\Phi_0\rangle$ を「真空」として扱うことができる(素晴らしい!)。状態 $|\Phi_0\rangle$ は「フェルミ真空」(Fermi vacuum)と呼ばれる¹。また、 $|\Phi_0\rangle$ の中の占有軌道群(i, j, k, l, \dots)は正孔状態(hole state)、非占有軌道群(a, b, c, d, \dots)は粒子状態(particle state)と呼ばれる。一見、正孔状態と粒子状態の名称の対応が逆に感じられるが²、生成演算子の作用によって非占有軌道には粒子(電子)が生成し、占有軌道には正孔が生成するという意味で考えると理解しやすい。粒子と正孔は擬粒子(quasiparticle)、演算子 a_a, a_a^+, a_i, a_i^+ は擬粒子演算子(quasiparticle operator; q -operator)あるいは擬演算子と呼ばれる³。 a_a, a_i^+ が擬消滅演算子(q -annihilation operator)であり、 a_a^+, a_i が擬生成演算子(q -creation operator)である⁴。

フェルミ真空を用いると、励起状態を表す場合でもたくさんの演算子が並ぶことはなくシンプルに表現できる。たとえば、フェルミ真空の占有軌道 i から非占有軌道 a に1個の電子が励起する場合、占有軌道がいくつあっても、

$$|\Phi_i^a\rangle \equiv a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle \quad (511)$$

であり、占有軌道(i, j)から非占有軌道(a, b)に2電子が励起する場合は、

$$|\Phi_{ij}^{ab}\rangle \equiv a_b^+ a_j a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle \quad (512)$$

で表される⁵。 $a_a^+ a_i (= c_a^+ c_i^+)$ 型の演算子の積は particle-hole pair creation operator⁶と呼ばれる。2電子が軌道(i, j)から(b, a)に励起される場合は、

$$|\Phi_{ij}^{ba}\rangle = a_a^+ a_j a_b^+ a_i |\Phi_0\rangle = -a_j a_a^+ a_b^+ a_i |\Phi_0\rangle = a_j a_b^+ a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle = -a_b^+ a_j a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle = -|\Phi_{ij}^{ab}\rangle \quad (513)$$

であり、 $(j, i) \rightarrow (a, b)$ の場合は、

¹ Hartree–Fock 真空(Hartree–Fock vacuum), Hartree–Fock 基底状態、擬粒子真空(quasiparticle vacuum)、フェルミ縮退状態(Fermi degenerate state)などの呼び名がある。なお、フェルミ真空を $|0\rangle, |\rangle, |\text{HF}\rangle, |\text{F}\rangle$ で表す場合もあるが、真の真空と混同しやすいので、本書では $|\Phi_0\rangle$ で表す。

² 筆者ははじめてこれらの用語を学んだとき、占有軌道には電子があり、非占有軌道には電子がないので、占有軌道群=粒子状態、非占有軌道群=正孔状態という逆の対応で考えてしまった。

³ 「擬」には「まねる、似せる、まがい、もどき」などの意味がある。

⁴ Particle-hole formalism では、 $+$ が付いている演算子が生成演算子、付いていない演算子が消滅演算子という約束は忘れた方がよい。粒子を生成する演算子が擬生成演算子であり、粒子を消滅させる演算子が擬消滅演算子である。

⁵ $|\Phi_0\rangle$ は励起状態を考える際の基本となる状態なので、参照状態(reference state)あるいは参照行列式(reference determinant)と呼ばれる。あらわに表現した $|\Phi_0\rangle$ が Slater 行列式であることが、後者の名称の根拠である。なお、 $|\Phi_{ij}^{ab}\rangle = a_b^+ a_j a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle = a_a^+ a_b^+ a_j a_i |\Phi_0\rangle = a_a^+ a_i a_b^+ a_j |\Phi_0\rangle$ である。

⁶ そのまま訳すと「粒子-正孔対生成演算子」となるが、筆者は日本語表記を見かけたことがない。

$$|\Phi_{ji}^{ab}\rangle = a_b^+ a_i a_a^+ a_j |\Phi_0\rangle = -a_b^+ a_a^+ a_i a_j |\Phi_0\rangle = a_b^+ a_a^+ a_j a_i |\Phi_0\rangle = -a_b^+ a_j a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle = -|\Phi_{ij}^{ab}\rangle \quad (514)$$

最後に、 $(j,i) \rightarrow (b,a)$ の場合は、

$$|\Phi_{ji}^{ba}\rangle = a_a^+ a_i a_b^+ a_j |\Phi_0\rangle = -a_a^+ a_b^+ a_i a_j |\Phi_0\rangle = a_a^+ a_b^+ a_j a_i |\Phi_0\rangle \quad (515)-1$$

$$= -a_b^+ a_a^+ a_j a_i |\Phi_0\rangle = a_b^+ a_j a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle = |\Phi_{ij}^{ab}\rangle \quad (515)-2$$

より、

$$|\Phi_{ij}^{ab}\rangle = -|\Phi_{ij}^{ba}\rangle = -|\Phi_{ji}^{ab}\rangle = |\Phi_{ji}^{ba}\rangle \quad (516)$$

が成り立つ。 $|\Phi_{pq}^{rs}\rangle$ は Slater 行列式に対応するから、式(516)は行列式の行(あるいは列)の入れ替えによる符号の変化を表している。

► Particle-hole formalism での normal-ordered form

真の真空状態 $|\text{vac}\rangle$ の期待値を必ず0にする演算子の並び(積)として normal-ordered form を考えたように、フェルミ真空 $|\Phi_0\rangle$ での(=particle-hole formalism での)normal-ordered form について考えよう。まず、擬演算子の反交換関係を調べる。式(502) ~ (505)で定義した c 表記によれば、演算子が作用する軌道の種類によらず、生成、消滅演算子の反交換関係は式(2)および式(3)と同じであり、

$$[c_p, c_q]_+ = [c_p^+, c_q^+]_+ = 0 \quad (517)$$

$$[c_p, c_q^+]_+ = \delta_{pq} \quad (518)$$

が成り立つ。式(517)と式(518)の演算子を a で表記すると、

$$[a_a, a_b]_+ = [a_a^+, a_b^+]_+ = [a_i, a_j]_+ = [a_i^+, a_j^+]_+ = 0 \quad (519)$$

$$[a_a, a_b^+]_+ = \delta_{ab}, \quad [a_i, a_j^+]_+ = \delta_{ij} \quad (520)$$

となる。ただし、粒子状態と正孔状態の反交換関係は $[a_a, a_i^+] = \delta_{a \neq i} = 0$ である。

上述したように、フェルミ真空も擬演算子による反交換関係と真空の定義(式(510))を満たすので、normal-ordered form は「(c 表記での)擬生成演算子を左側に集め、擬消滅演算子を右側に集めた形」になる。ただし、これは c 表記での表現であり、演算子本来の(a で表記した)場合は異なって見えるので注意する必要がある。たとえば、真空 $|\text{vac}\rangle$ について、演算子の積 $a_a^+ a_i^+ a_j a_b$ の normal-orderd form は

$$\{a_a^+ a_i^+ a_j a_b\} = a_a^+ a_i^+ a_j a_b \quad (521)$$

であるが、フェルミ真空 $|\Phi_0\rangle$ の場合は、

$$\{a_a^+ a_i^+ a_j a_b\}_0 = \{c_a^+ c_i^+ c_j^+ c_b\}_0 = -c_a^+ c_j^+ c_i c_b = -a_a^+ a_j a_i^+ a_b \quad (522)$$

となる¹。なお、式(522)の normal-ordered form の記号に付けた添字 $_0$ はフェルミ真空を扱っていることを示している。なお、演算子の入れ替え1回につき因子 (-1) が付くのは真空 $|\text{vac}\rangle$ の場合と同じである。

► Particle-hole formalism での contraction

Particle-hole formalism での normal-ordered form が明確になったので、次に、contraction について考えよう。 c 表記によれば、真空 $|\text{vac}\rangle$ に関する演算子の反交換関係をそのまま引き継ぐことができるから、contraction についても同様である。粒子状態(非占有軌道)については式(378)~(381)がそのまま成り立つから、0でない contraction は

$$\overline{a_a^+ a_b^+} = \delta_{ab} \quad (523)$$

のみである。一方、正孔状態(占有軌道)については、

$$\overline{a_i^+ a_j^+} = c_i^+ c_j^+ - \{c_i^+ c_j^+\}_0 = c_i^+ c_j^+ - c_i^+ c_j^+ = 0 \quad (524)$$

$$\overline{a_i^+ a_j} = c_i c_j - \{c_i c_j\}_0 = c_i c_j - c_i c_j = 0 \quad (525)$$

$$\overline{a_i^+ a_j} = c_i c_j^+ - \{c_i c_j^+\}_0 = c_i c_j^+ + c_j^+ c_i = \delta_{ij} \quad (526)$$

$$\overline{a_i a_j^+} = c_i^+ c_j - \{c_i^+ c_j\}_0 = c_i^+ c_j - c_i^+ c_j = 0 \quad (527)$$

より、0でない contraction は $\overline{a_i^+ a_j}$ 型のみであり、消滅演算子と生成演算子の位置が粒子状態の場合(式(523))と逆になる²。粒子状態と正孔状態の間の contraction は Kronecker のデルタ δ_{ai} が残ったとしても、軌道 a と i が同じになりえない(必ず $a \neq i$)からすべて0になる。Particle-hole formalism での contraction は重要であるから以下にまとめておく。

$$\overline{a_a^+ a_b^+} = \delta_{ab}$$

$$\overline{a_i^+ a_j} = \delta_{ij}$$

(528)

0でない contraction が明らかになったので、演習問題として具体的な積分を計算してみよう。状態 $|\Phi_{ij}^{ab}\rangle$ と状態 $|\Phi_{kl}^{cd}\rangle$ の重なり積分(内積)を考える。それぞれの状態は

$$|\Phi_{ij}^{ab}\rangle = a_b^+ a_j a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle \quad (529)$$

$$|\Phi_{kl}^{cd}\rangle = a_d^+ a_l a_c^+ a_k |\Phi_0\rangle \quad (530)$$

¹ Normal-ordered form を作る際、 c 表記は有効である(筆者個人の感想)。

² 正孔状態での演算子の機能(生成, 消滅)を粒子状態と逆にしたので自然な結果である。

と表されるから、内積は

$$\langle \Phi_{kl}^{cd} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle = \langle \Phi_0 | a_k^+ a_c a_l^+ a_d a_b^+ a_j a_a^+ a_i | \Phi_0 \rangle \quad (531)$$

の形になる($\langle \Phi_{kl}^{cd} |$ は $|\Phi_{kl}^{cd}\rangle$ の Hermite 共役であるから、 $\langle \Phi_{kl}^{cd} | = \langle \Phi_0 | a_k^+ a_c a_l^+ a_d$ である)。 $|\Phi_0\rangle$ はフェルミ「真空」であるから、fully contracted terms だけを考えればよい。粒子状態間および正孔状態間のみの contraction を作ればよく、0でない contraction は式(523)および式(526)であることに注意して fully contracted terms を作ると、

$$\langle \Phi_{kl}^{cd} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle = \langle \Phi_0 | \{a_k^+ a_c a_l^+ a_d a_b^+ a_j a_a^+ a_i\}_0 + \{a_k^+ a_c a_l^+ a_d a_b^+ a_j a_a^+ a_i\}_0 \quad (532)\text{-1a}$$

$$+ \{a_k^+ a_c a_l^+ a_d a_b^+ a_j a_a^+ a_i\}_0 + \{a_k^+ a_c a_l^+ a_d a_b^+ a_j a_a^+ a_i\}_0 | \Phi_0 \rangle \quad (532)\text{-1b}$$

$$= \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{ad} \delta_{bc} - \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{ac} \delta_{bd} - \delta_{ik} \delta_{jl} \delta_{ad} \delta_{bc} + \delta_{ik} \delta_{jl} \delta_{ac} \delta_{bd} \quad (532)\text{-2}$$

$$= (\delta_{il} \delta_{jk} - \delta_{ik} \delta_{jl})(\delta_{ad} \delta_{bc} - \delta_{ac} \delta_{bd}) \quad (532)\text{-3}$$

が得られる¹。同じ計算を真の真空 $|\text{vac}\rangle$ を用いて計算すると、 $|\Phi_0\rangle$ の占有軌道(にある電子)の数の2倍の数の演算子が増えるので、フェルミ真空を用いることで計算の手間が劇的に軽減されることがわかる。

式(532)-1は8つの演算子の積について fully contracted terms を作った形になっているが、演算子部を c 表記すると、

$$a_k^+ a_c a_l^+ a_d a_b^+ a_j a_a^+ a_i = c_k c_c c_l c_d c_b^+ c_j^+ c_a^+ c_i^+ = \{c_k c_c c_l c_d\}_0 \{c_b^+ c_j^+ c_a^+ c_i^+\}_0 \quad (533)$$

となり、2個の normal-ordered form の積として扱うことができる。Normal-ordered form の積の場合、一般化 Wick の定理により、normal-ordered form 間のみで contraction すればよく、式(532)-1に記した contraction はすべて一般化 Wick の定理による結果と同じになっている。

► Particle-hole formalism による Hamiltonian の表記

以上で確立した particle-hole formalism によって Hamiltonian を normal-order form を用いて表してみよう。Hamiltonian のスピン軌道を一般の軌道(式(499))で表すと

$$H = \sum_{pq} h_{pq} a_p^+ a_q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle p(1)q(2) | r(1)s(2) \rangle a_p^+ a_q^+ a_s a_r \quad (534)$$

となる(§2参照)。式(534)の右辺の行列要素を反対称化行列要素²で表せば、

¹ 演算子を a で表した場合、非占有軌道と占有軌道の contraction の演算子順が逆になるために混乱する場合は、 c 表記で計算するとよい。

² 反対称行列要素については付録4を参照。

$$H = \sum_{pq} h_{pq} a_p^+ a_q + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle p(1)q(2) \| r(1)s(2) \rangle a_p^+ a_q^+ a_s a_r \quad (535)$$

である。なお、1粒子行列要素は

$$h_{pq} := \langle p | h | q \rangle = \langle p(1) | h_1 | q(1) \rangle \quad (536)$$

であり、2粒子行列要素は

$$\langle p(1)q(2) \| r(1)s(2) \rangle := \langle p(1)q(2) | r(1)s(2) \rangle - \langle p(1)q(2) | s(1)r(2) \rangle \quad (537)-1$$

$$= \langle p(1)q(2) | g_{12} | r(1)s(2) \rangle - \langle p(1)q(2) | g_{12} | s(1)r(2) \rangle \quad (537)-2$$

であるが、2粒子行列要素をコンパクトに記すために、次の表記

$$\langle pq \| qs \rangle := \langle p(1)q(2) \| r(1)s(2) \rangle \quad (538)$$

を採用する¹。したがって、式(535)は

$$H = \sum_{pq} h_{pq} a_p^+ a_q + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq \| rs \rangle a_p^+ a_q^+ a_s a_r \quad (539)$$

と書ける。Wick の定理より、

$$a_p^+ a_q = \{a_p^+ a_q\}_0 + \overline{a_p^+ a_q} \quad (540)$$

であるが、式(528)より、式(540)右辺第2項の contraction が0でないのは、 p と q がいずれも占有軌道の場合であるから、

$$\overline{a_p^+ a_q} = \delta_{p \in i} \delta_{pq} \quad (541)$$

となる($p \in i$ は軌道 p が占有軌道であることを意味する)。この contraction が0でないのは $p=q=i$ のときのみであるから、式(539)の右辺第1項(1粒子演算子部)は

$$\sum_{pq} h_{pq} a_p^+ a_q = \sum_{pq} h_{pq} \{a_p^+ a_q\}_0 + \sum_{pq} h_{pq} \delta_{p \in i} \delta_{pq} \quad (542)-1$$

$$= \underbrace{\sum_{pq} h_{pq} \{a_p^+ a_q\}_0}_{1qp} + \underbrace{\sum_i h_{ii}}_{0qp} \quad (542)-2$$

と書ける。式下部に記した $0qp$ および $1qp$ は²、演算子に關与する擬粒子の数を示しており、 $0pq$ は演算子を含まない定数である³。

次に、式(539)の右辺第2項の $a_p^+ a_q^+ a_s a_r$ に Wick の定理を適用すると、

¹ 行列要素の表記は成書によってさまざまであり、 h_{pq} を h_p^q で表したり、 $\langle pq \| rs \rangle$ を w_{rs}^{pq} で表すものなどがある。

² qp は quasiparticle(擬粒子)の略。

³ 通常、 n 粒子演算子を normal-orderd form に変形すると、 $0pq$ (定数)および $1pq, 2pq \dots, npq$ の normal-ordered form ができる。 $1qp$ は one-body operator(1体演算子)、 $2qp$ は two-body operator(2体演算子)と呼ばれる。

$$a_p^+ a_q^+ a_s a_r = \{a_p^+ a_q^+ a_s a_r\}_0 \quad (543)\text{-1a}$$

$$+ \{\overline{a_p^+ a_q^+ a_s} a_r\}_0 + \{\overline{a_p^+ a_q^+ a_s a_r}\}_0 + \{a_p^+ \overline{a_q^+ a_s} a_r\}_0 + \{a_p^+ \overline{a_q^+ a_s a_r}\}_0 \quad (543)\text{-1b}$$

$$+ \{\overline{a_p^+ a_q^+ a_s} a_r\}_0 + \{\overline{a_p^+ a_q^+ a_s a_r}\}_0 \quad (543)\text{-1c}$$

$$= \{a_p^+ a_q^+ a_s a_r\}_0 \quad (543)\text{-2a}$$

$$- \overline{a_p^+ a_s} \{a_q^+ a_r\}_0 + \overline{a_p^+ a_r} \{a_q^+ a_s\}_0 + \overline{a_q^+ a_s} \{a_p^+ a_r\}_0 - \overline{a_q^+ a_r} \{a_p^+ a_s\}_0 \quad (543)\text{-2b}$$

$$- \delta_{p \in i} \delta_{ps} \delta_{q \in j} \delta_{qr} + \delta_{p \in i} \delta_{pr} \delta_{q \in j} \delta_{qs} \quad (542)\text{-2c}$$

$$= \{a_p^+ a_q^+ a_s a_r\}_0 \quad (543)\text{-3a}$$

$$- \delta_{p \in i} \delta_{ps} \{a_q^+ a_r\}_0 + \delta_{p \in i} \delta_{pr} \{a_q^+ a_s\}_0 + \delta_{q \in i} \delta_{qs} \{a_p^+ a_r\}_0 - \delta_{q \in i} \delta_{qr} \{a_p^+ a_s\}_0 \quad (543)\text{-3b}$$

$$- \delta_{p \in i} \delta_{ps} \delta_{q \in j} \delta_{qr} + \delta_{p \in i} \delta_{pr} \delta_{q \in j} \delta_{qs} \quad (543)\text{-3c}$$

となるので、式(543)-3を式(539)の右辺第2項に代入すると、

$$\frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq \| rs \rangle a_p^+ a_q^+ a_s a_r \quad (544)\text{-1}$$

$$= \frac{1}{4} \left(\sum_{pqrs} \langle pq \| rs \rangle \{a_p^+ a_q^+ a_s a_r\}_0 \quad (544)\text{-2a}$$

$$- \sum_{iqr} \langle iq \| ri \rangle \{a_q^+ a_r\}_0 + \sum_{iqs} \langle iq \| is \rangle \{a_q^+ a_s\}_0 + \sum_{ipr} \langle pi \| ri \rangle \{a_p^+ a_r\}_0 - \sum_{ips} \langle pi \| is \rangle \{a_p^+ a_s\}_0 \quad (544)\text{-2b}$$

$$- \sum_{ij} \langle ij \| ji \rangle + \sum_{ij} \langle ij \| ij \rangle \Big) \quad (544)\text{-2c}$$

$$= \frac{1}{4} \left(\sum_{pqrs} \langle pq \| rs \rangle \{a_p^+ a_q^+ a_s a_r\}_0 \quad (544)\text{-3a}$$

$$- \sum_{ipq} \langle ip \| qi \rangle \{a_p^+ a_q\}_0 + \sum_{ipq} \langle ip \| iq \rangle \{a_p^+ a_q\}_0 + \sum_{ipq} \langle pi \| qi \rangle \{a_p^+ a_q\}_0 - \sum_{ipq} \langle pi \| iq \rangle \{a_p^+ a_q\}_0 \quad (544)\text{-3b}$$

$$\left. + \sum_{ij} \langle ij || ij \rangle + \sum_{ij} \langle ij || ij \rangle \right) \quad (544)\text{-}3\text{c}$$

$$= \frac{1}{4} \left(\sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle \{a_p^+ a_q^+ a_s a_r\}_0 \right. \quad (544)\text{-}4\text{a}$$

$$+ \sum_{ipq} \langle ip || iq \rangle \{a_p^+ a_q\}_0 + \sum_{ipq} \langle ip || iq \rangle \{a_p^+ a_q\}_0 + \sum_{ipq} \langle ip || iq \rangle \{a_p^+ a_q\}_0 + \sum_{ipq} \langle ip || iq \rangle \{a_p^+ a_q\}_0 \quad (544)\text{-}4\text{b}$$

$$\left. + 2 \sum_{ij} \langle ij || ij \rangle \right) \quad (544)\text{-}4\text{c}$$

$$= \frac{1}{4} \underbrace{\sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle \{a_p^+ a_q^+ a_s a_r\}_0}_{2qp} + \underbrace{\sum_{ipq} \langle ip || iq \rangle \{a_p^+ a_q\}_0}_{1qp} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij || ij \rangle}_{0qp} \quad (544)\text{-}5$$

が得られる。なお、式(544)-2b から式(544)-3b への変形は、和の引数の文字を変えても和の値が同じであることを利用した。また、式(544)-2c から式(544)-3c および式(544)-3b から式(544)-4b への変形には、付録4に示した反対称行列要素の性質(式(323))

$$\langle kn || lm \rangle = \langle nk || ml \rangle = -\langle nk || lm \rangle = -\langle kn || ml \rangle \quad (545)$$

を適用した。式(542)と式(544)の和が Hamiltonian(式(539))であるから、式(542)-2および式(544)-5を式(539)に代入すると、Hamiltonian が次式で表される。

$$H = \underbrace{\sum_i h_{ii}}_{0qp} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij || ij \rangle}_{0qp} + \underbrace{\sum_{pq} \left(h_{pq} + \sum_i \langle ip || iq \rangle \right) \{a_p^+ a_q\}_0}_{1qp} + \underbrace{\frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle \{a_p^+ a_q^+ a_s a_r\}_0}_{2qp} \quad (546)$$

上式が particle-hole formalism での Hamiltonian であり、式下部に記したように、0擬粒子(0qp)演算子、1擬粒子(1qp)演算子、2擬粒子(2qp)演算子の寄与からなっている。Normal-ordered form の真空期待値は0であり、particle-hole formalism では $|\Phi_0\rangle$ が真空であるから、 H を $|\Phi_0\rangle$ ではさむと、normal-orderd form である1qp と2qp の期待値は0になり0qp による寄与のみが残る(0qp は擬演算子を含まない)ので normal-ordered form ではない。この0qp 部のエネルギーが「Hartree-Fock エネルギー」 E_{HF} である。

$$E_{\text{HF}} = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = \sum_i h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij || ij \rangle \quad (547)$$

E_{HF} は(式(547)の和の添字が i と j であるから)全正孔の運動エネルギーとすべての2正孔間相互作用エネルギーの和であるが、 $|\Phi_0\rangle$ を真空とする particle-hole formalism でのエネルギー

の基準であるから観測量ではない(その意味で E_{vac} と記されることもあり, $E_{\text{HF}} = 0$ と考えてもよい)。Particle-hole formalism では E_{HF} は測定できず, 他の状態とのエネルギー差が測定できる量となる。したがって, 観測量としての Hamiltonian は $H - E_{\text{HF}}$ である。

真空を $|\text{vac}\rangle$ にとれば $E_{\text{HF}} \neq 0$ であり, E_{HF} が式(137)に等しいことを確認しておこう。H₂ 分子(電子2個)の基底電子配置 $|\Phi_0\rangle = |\phi_1(x_1)\phi_2(x_2)|$ について, 式(547)を計算すると,

$$E_{\text{HF}} = h_{11} + h_{22} + \frac{1}{2}(\langle 12 || 12 \rangle + \langle 21 || 21 \rangle) \quad (548)-1$$

$$= h_{11} + h_{22} + \langle 12 || 12 \rangle \quad (\because \langle 12 || 12 \rangle = \langle 21 || 21 \rangle) \quad (548)-2$$

となる¹。式(547)は式(341)-1と同じであり, 式(548)-2は式(355)-2に等しい。2つの1電子分子軌道(スピン軌道)を $\phi_1 = +\alpha$ と $\phi_2 = +\beta$ で表すと, 式(548)-2は

$$E_{\text{HF}} = h_{11} + h_{22} + \langle +\alpha(1) + \beta(2) || +\alpha(1) + \beta(2) \rangle \quad (549)-1$$

$$= 2h_{++} + \langle +\alpha(1) + \beta(2) | +\alpha(1) + \beta(2) \rangle - \underbrace{\langle +\alpha(1) + \beta(2) | +\beta(1) + \alpha(2) \rangle}_0 \quad (549)-2$$

$$= 2h_{++} + \langle +\alpha(1) + \beta(2) | +\alpha(1) + \beta(2) \rangle \quad (549)-3$$

$$= 2h_{++} + \langle ++ | ++ \rangle \quad (549)-4$$

となり(式(549)-2の第3項はスピンの直交性により0), 式(549)-4は式(359)-1に等しい。また, 式(549)-4は式(137)に等しいが, 式(137)の2電子行列要素 $\langle ++ | ++ \rangle$ は $\langle +\alpha(1) + \alpha(1) | +\beta(2) + \beta(2) \rangle$ で表記されていることに注意。

式(546)の右辺第2項の $1qp$ の演算子

$$\sum_{pq} \left(h_{pq} + \sum_i \langle ip || iq \rangle \right) \{a_p^+ a_q\}_0 \quad (550)$$

は, 和の引数からわかるように, 正孔状態の粒子(i)と他のすべての粒子(p, q)との相互作用が含まれている(まれに, 式(550)を normal-ordered form の Hartree-Fock Hamiltonian と呼ぶことがあるが, 用語として広く普及していない²)。式(550)の演算子の係数は Fock 行列の(p, q)要素であり, 通常,

$$f_{pq} \equiv h_{pq} + \sum_i \langle ip || iq \rangle \quad (551)$$

と書かれる。§3で示したように, Hartree-Fock 計算により Fock 行列は対角化されるから, Fock 行列の非対角要素は0であり($f_{p \neq q} = 0$), 対角要素 f_{pp} は軌道エネルギー ε_p に等しい($f_{pq} = \delta_{pq} \varepsilon_p$)。以上より, 式(546)全体は

¹ $\langle 11 || 11 \rangle = \langle 22 || 22 \rangle = 0$ である(付録4参照)。

² Hartree-Fock Hamiltonian は, 通常, normal-ordered form を用いない表記で定義される。

$$H = E_{\text{HF}} + \sum_{pq} f_{pq} \{a_p^+ a_q\}_0 + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle \{a_p^+ a_q^+ a_s a_r\}_0 \quad (552)$$

と表すことができ、式(552)の右辺第3項は残留相互作用(residual interaction)と呼ばれる。Hartree-Fock 計算は右辺第2項の演算子の固有値、固有関数を得る計算であるから、残留相互作用を無視した計算である¹。

式(552)の右辺第2項(1 qb)を F_N 、右辺第3項(2 qp)を W_N と表すと²、式(552)は

$$H = E_{\text{HF}} + F_N + W_N \quad (553)$$

と書けるが、式(546)の0 qp ($=E_{\text{HF}}$)はフェルミ真空でのエネルギーの基準を与えるので、 $H - E_{\text{HF}}$ にあたる

$$H_N := H - E_{\text{HF}} = F_N + W_N \quad (554)$$

を normal-ordered Hamiltonian と呼び H_N で表す。 H_N は厳密な Hamiltonian (H) のうち Hartree-Fock エネルギー(E_{HF})に含まれていない「電子相関エネルギー³」に対応する演算子である。Hamiltonian を式(535)で表す場合、式の中に電子相関エネルギーがどのような形で含まれているかわかりにくい、particle-hole formalism にもとづいて式(546)あるいは式(552)の形で表すと、Hamiltonian の中での Hartree-Fock エネルギーと電子相関エネルギーの形(寄与)を明確に把握することができる⁴(E_{HF} は Hamiltonian の1粒子演算子と2粒子演算子の normal-order form ではない部分からなり、 H_N は1粒子演算子と2粒子演算子の中の normal-order form で構成されている⁵)。 E_{HF} の大きさは、多くの系で、 H の真の固有値としてのエネルギーの99.5 %以上に相当するが、それでも化学反応を予測したり説明したりするためには精度が低すぎるので、電子相関エネルギーの正確な評価は量子化学計算の重要テーマである。

Fock 行列が対角化されていれば、Fock 演算子の行列要素である式(551)は

$$f_{pp} = h_{pp} + \sum_i \langle ip || ip \rangle \quad (555)$$

となる。 H_2 分子について軌道エネルギーを計算してみよう。正孔状態(占有状態)のスピン軌道は $\phi_1 = +\alpha$ 、 $\phi_2 = +\beta$ であるから $i = +\alpha, +\beta$ であるが、 $p = +\alpha$ とすると、 $\langle +\alpha + \alpha || +\alpha + \alpha \rangle = 0$ であるから、和の中の $i = +\beta$ のみが残る、

¹ 電子相関により基底状態に励起状態が混ざる「基底状態相関」については後述する。

² F は Fock の F 、 W は2粒子(double particles)の W であり、添字の N は normal-ordered の意味である。

³ たとえば、化学結合が解離する際に異なる電子配置が混合する効果(静的電子相関)や電子間の近距離での衝突(動的電子相関)による軌道の変形などが該当する。

⁴ Particle-hole formalism に限らず、normal-ordered form を用いて演算子を表すと、Hamiltonian の物理的な構成がわかりやすく、また、normal-ordered form の真空期待値が0であることが利用できる、摂動項の行列要素の計算が容易になるメリットがある。

⁵ H_N が normal-mode form で構成されているから、電子相関エネルギーの評価(補正)の際に、励起状態を含める(混ぜる)必要が生じるのである(基底状態 $|\Phi_0\rangle$ による H_N の期待値 $\langle \Phi_0 | H_N | \Phi_0 \rangle$ は0である)。

$$f_{++} = h_{++} + \langle +\beta(1) + \alpha(2) \| +\beta(1) + \alpha(2) \rangle \quad (556)-1$$

$$= h_{++} + \langle +\beta(1) + \alpha(2) | +\beta(1) + \alpha(2) \rangle - \underbrace{\langle +\beta(1) + \alpha(2) | +\alpha(1) + \beta(2) \rangle}_0 \quad (556)-2$$

$$= h_{++} + \langle +(1) + (2) | +(1) + (2) \rangle = h_{++} + \langle ++ | ++ \rangle \quad (556)-3$$

が得られる。式(556)-3は式(81)に等しいが、式(81)の $\langle ++ | ++ \rangle$ は $\langle +(1) + (1) | +(2) + (2) \rangle$ で表記されていることに注意。なお、 $p = +\beta$ とした場合は、 $i = +\alpha$ のみが残る、式(556)-3と同じ結果になる(空間軌道が同じであるから、当然の結果である)。

次に、 f_{--} を計算しよう。 $p = -\alpha$ とすると、 $i = +\alpha, +\beta$ であるから、

$$f_{--} = h_{--} + \langle +\alpha(1) - \alpha(2) \| +\alpha(1) - \alpha(2) \rangle + \langle +\beta(1) - \alpha(2) \| +\beta(1) - \alpha(2) \rangle \quad (557)-1$$

$$= h_{--} + \langle +\alpha(1) - \alpha(2) | +\alpha(1) - \alpha(2) \rangle - \langle +\alpha(1) - \alpha(2) | -\alpha(1) + \alpha(2) \rangle \quad (557)-2a$$

$$+ \langle +\beta(1) - \alpha(2) | +\beta(1) - \alpha(2) \rangle - \underbrace{\langle +\beta(1) - \alpha(2) | -\alpha(1) + \beta(2) \rangle}_0 \quad (557)-2b$$

$$= h_{--} + \langle +(1) - (2) | +(1) - (2) \rangle - \langle +(1) - (2) | -(1) + (2) \rangle + \langle +(1) - (2) | +(1) - (2) \rangle \quad (557)-3$$

$$= h_{--} + 2\langle +(1) - (2) | +(1) - (2) \rangle - \langle +(1) - (2) | -(1) + (2) \rangle \quad (557)-4$$

$$= h_{--} + 2\langle +- | +- \rangle - \langle +- | -+ \rangle \quad (557)-5$$

が得られる($p = -\beta$ としても結果は同じになる)。式(557)-5が式(85)

$$f_{--} = h_{--} + 2\langle -- | ++ \rangle - \langle -+ | +- \rangle \quad (558)$$

と一致していないように見えるが、式(558)の2電子積分の表記は

$$f_{--} = h_{--} + 2\langle -(1) - (1) | +(2) + (2) \rangle - \langle -(1) + (1) | +(2) - (2) \rangle \quad (559)$$

であり、式(557)の表記に合わせると(式(335)参照)、

$$f_{--} = h_{--} + 2\langle -(1) + (2) | -(1) + (2) \rangle - \langle -(1) + (2) | +(1) - (2) \rangle \quad (560)-1$$

$$= h_{--} + 2\langle -+ | -+ \rangle - \langle -+ | +- \rangle \quad (560)-2$$

となり、 $\langle -+ | -+ \rangle = \langle +- | +- \rangle$ および $\langle -+ | +- \rangle = \langle +- | -+ \rangle$ であるから(式(323)参照)、式(557)-5と式(558)は等しい(文献2の表現に従うと、式(559)の行列要素の中身は“化学者の記法”で書かれているから、 $\langle \rangle$ ではなく[]で表記される)。

► Brillouin の定理¹

フェルミ真空 $|\Phi_0\rangle$ の占有軌道 i から非占有軌道 a に1粒子が励起した状態²

$$|\Phi_i^a\rangle = a_a^\dagger a_i |\Phi_0\rangle \quad (561)$$

¹ L. N. Brillouin はフランスの物理学者。文献12, 13で Brillouin の定理を発表した。

² 「1粒子・1正孔状態」と呼ばれる。英語では one-particle one-hole state (1p1h)と表記されることが多い。

とフェルミ真空との相互作用エネルギー

$$\langle \Phi_i^a | H | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi | a_i^+ a_a H | \Phi_0 \rangle \quad (562)$$

を計算しよう($\langle \Phi_i^a | = | \Phi_i^a \rangle^\dagger = \langle \Phi_0 | a_i^+ a_a$ である)。 H は式(552)で表されるから、 H を構成する3項を1つずつ式(562)に代入してみる。まず、 E_{HF} を代入すると、

$$\langle \Phi | a_i^+ a_a E_{\text{HF}} | \Phi_0 \rangle = E_{\text{HF}} \langle \Phi | a_i^+ a_a | \Phi_0 \rangle \quad (563)$$

となるが、真空期待値を得るために式(563)の **fully contracted term** を作ろうとしても、正孔状態(i)と粒子状態(a)の **contraction** は0であるから式(563)は0である。

次に、式(552)の右辺第2項の F_N を式(562)に代入すると、

$$\langle \Phi_0 | a_i^+ a_a F_N | \Phi_0 \rangle = \sum_{pq} f_{pq} \langle \Phi_0 | a_i^+ a_a \{a_p^+ a_q\}_0 | \Phi_0 \rangle \quad (564)$$

となる。 $a_i^+ a_a$ を c 表記すると $c_i c_a$ であるから $a_i^+ a_a$ は **normal-ordered form** である。したがって、式(564)の右辺は

$$\sum_{pq} f_{pq} \langle \Phi_0 | \{a_i^+ a_a\}_0 \{a_p^+ a_q\}_0 | \Phi_0 \rangle \quad (565)$$

の形に書ける¹。 **Normal-ordered form** の積の間での **contraction** は、異なる **normal-ordered form** 間でのみ **contraction** すればよい(式(488))。式(565)の **fully contracted term** が0にならないために、正孔状態の a_i^+ を a_q と、粒子状態の a_a を a_p^+ と **contraction** して、

$$\sum_{pq} f_{pq} \langle \Phi_0 | \overbrace{\{a_i^+ a_a\}_0 \{a_p^+ a_q\}_0} \rangle | \Phi_0 \rangle = \sum_{pq} f_{pq} \delta_{q \in i} \delta_{qi} \delta_{p \in a} \delta_{pa} = f_{ai} \quad (566)$$

を得る。フェルミ真空の参照行列式 $|\Phi_0\rangle$ が得られている状況では **Fock** 行列は対角化されており、今、 $a \neq i$ であるから、 $f_{ai} = 0$ より式(566)は0である。

最後に、式(552)の右辺第3項の W_N を式(562)に代入すると、

$$\frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle \langle \Phi_0 | a_i^+ a_a \{a_p^+ a_q^+ a_s a_r\}_0 | \Phi_0 \rangle \quad (567)$$

となる。上述したように、 $a_i^+ a_a$ は **normal-ordered form** であるから、式(567)は

$$\frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle \langle \Phi_0 | \{a_i^+ a_a\}_0 \{a_p^+ a_q^+ a_s a_r\}_0 | \Phi_0 \rangle \quad (568)$$

と書けるが、2つの **normal-ordered form** の演算子の数が異なるため、 **fully contracted term** を作ることができないので式(568)は0である。以上より、式(562)は0となり、フェルミ真空状態 $|\Phi_0\rangle$ と1粒子励起状態 $|\Phi_i^a\rangle$ による **Hamiltonian** の行列要素は

¹ 前述したように、 $\{a_i^+ a_a\}_0 \{a_p^+ a_q\}_0 = \{a_i^+ a_a a_p^+ a_q\}_0$ としてはならない(**normal-ordered form** の積は1つの **normal-ordered form** にはならない)。

$$\langle \Phi_i^a | H | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (\text{Brillouin の定理}) \quad (569)$$

つまり, 「基底状態は(直接)1粒子励起状態と相互作用しない」ことがわかる¹。逆の見方をすると, Brillouin の定理を満たすように1電子軌道関数を決定するのが Hartree–Fock 計算であるといえる。

► 基底状態と2粒子励起状態の相互作用

フェルミ真空の占有軌道 (i, j) から非占有軌道 (a, b) に2粒子励起した状態(2p2h)

$$|\Phi_{ij}^{ab}\rangle = a_b^+ a_j^+ a_a^+ a_i | \Phi_0 \rangle \quad (570)$$

とフェルミ真空 $|\Phi_0\rangle$ との相互作用エネルギー

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | H | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | a_i^+ a_a^+ a_j^+ a_b H | \Phi_0 \rangle \quad (571)$$

を計算してみよう ($\langle \Phi_{ij}^{ab} | = \langle \Phi_0 | a_i^+ a_a^+ a_j^+ a_b$ である)。ここでも, 式(571)の H に式(552)の右辺3項を順次代入して検討する。まず, E_{HF} を代入すると,

$$\langle \Phi_0 | a_i^+ a_a^+ a_j^+ a_b E_{\text{HF}} | \Phi_0 \rangle = E_{\text{HF}} \langle \Phi_0 | a_i^+ a_a^+ a_j^+ a_b | \Phi_0 \rangle \quad (572)$$

となるが, fully contracted term を作ろうとしても, すべて, 正孔状態と粒子状態の間での contraction になるので式(572)は0である。

次に, 式(571)の H に F_N を代入すると,

$$\sum_{pq} f_{pq} \langle \Phi_0 | a_i^+ a_a^+ a_j^+ a_b \{a_p^+ a_q\}_0 | \Phi_0 \rangle \quad (573)$$

になる。 $a_i^+ a_a^+ a_j^+ a_b$ を c 表記すると $c_i c_a c_j c_b$ となり, $a_i^+ a_a^+ a_j^+ a_b$ は normal-ordered form であるから, 式(573)は

$$\sum_{pq} f_{pq} \langle \Phi_0 | \{a_i^+ a_a^+ a_j^+ a_b\}_0 \{a_p^+ a_q\}_0 | \Phi_0 \rangle \quad (574)$$

と書けるが, 式(574)の2つの normal-ordered form の演算子の数が異なり, fully contracted term を作ることができないので式(574)の値は0である。

最後に, 式(571)の H に W_N を代入して, $a_i^+ a_a^+ a_j^+ a_b$ が normal-ordered form であることを適用すると,

$$\frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle \langle \Phi_0 | \{a_i^+ a_a^+ a_j^+ a_b\}_0 \{a_p^+ a_q^+ a_s^+ a_r\}_0 | \Phi_0 \rangle \quad (575)$$

となる。2つの normal-ordered form 間での fully contracted term を作ると,

¹ 言い替えると, 基底電子状態と1電子励起状態は(残留相互作用を考慮しても)混ざらない。

$$\begin{array}{c} \text{Diagram 1: } \{a_i^+ a_a^+ a_j^+ a_b\}_0 \{a_p^+ a_q^+ a_s a_r\}_0 + \{a_i^+ a_a^+ a_j^+ a_b\}_0 \{a_p^+ a_q^+ a_s a_r\}_0 \\ \text{Diagram 2: } \{a_i^+ a_a^+ a_j^+ a_b\}_0 \{a_p^+ a_q^+ a_s a_r\}_0 + \{a_i^+ a_a^+ a_j^+ a_b\}_0 \{a_p^+ a_q^+ a_s a_r\}_0 \end{array} \quad (576)\text{-1a}$$

$$\begin{array}{c} \text{Diagram 3: } \{a_i^+ a_a^+ a_j^+ a_b\}_0 \{a_p^+ a_q^+ a_s a_r\}_0 + \{a_i^+ a_a^+ a_j^+ a_b\}_0 \{a_p^+ a_q^+ a_s a_r\}_0 \\ \text{Diagram 4: } \{a_i^+ a_a^+ a_j^+ a_b\}_0 \{a_p^+ a_q^+ a_s a_r\}_0 + \{a_i^+ a_a^+ a_j^+ a_b\}_0 \{a_p^+ a_q^+ a_s a_r\}_0 \end{array} \quad (576)\text{-1b}$$

$$= -\delta_{pa}\delta_{qb}\delta_{rj}\delta_{si} + \delta_{pb}\delta_{qa}\delta_{rj}\delta_{si} + \delta_{pa}\delta_{qb}\delta_{ri}\delta_{sj} - \delta_{pb}\delta_{qa}\delta_{ri}\delta_{sj} \quad (576)\text{-2}$$

が得られる。式(576)-2を式(571)に代入して,

$$\frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle (-\delta_{pa}\delta_{qb}\delta_{rj}\delta_{si} + \delta_{pb}\delta_{qa}\delta_{rj}\delta_{si} + \delta_{pa}\delta_{qb}\delta_{ri}\delta_{sj} - \delta_{pb}\delta_{qa}\delta_{ri}\delta_{sj}) \quad (577)\text{-1}$$

$$= \frac{1}{4} (-\langle ab || ji \rangle + \langle ba || ji \rangle + \langle ab || ij \rangle - \langle ba || ij \rangle) \quad (577)\text{-2}$$

$$= \frac{1}{4} (\langle ab || ij \rangle + \langle ab || ij \rangle + \langle ab || ij \rangle + \langle ab || ij \rangle) \quad (577)\text{-3}$$

$$= \langle ab || ij \rangle \quad (577)\text{-4}$$

を得る(式(577)-3から式(577)-4への変形には式(323)を適用)。以上より, 式(571)は

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | H | \Phi_0 \rangle = \langle ab || ij \rangle$$

(578)

となるから, 基底状態 $|\Phi_0\rangle$ は2粒子励起状態とは相互作用しうる(混ざりうる)。これを「基底状態相関」と呼ぶ。1粒子励起状態が基底状態と相互作用しないこと(Brillouin の定理)を先に示したが, 1粒子励起状態は2粒子励起状態と相互作用するので, 基底状態と1粒子励起状態は直接相互作用はしないが, 2粒子励起状態を介して相互作用する。なお, 基底状態は3粒子励起状態とも4粒子励起状態とも相互作用しない。なぜならば, 3粒子励起状態 $|\Phi_{ijk}^{abc}\rangle = a_c^+ a_k a_b^+ a_j a_a^+ a_i | \Phi_0 \rangle$ と基底状態の相互作用は

$$\langle \Phi_{ijk}^{abc} | H | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | a_i^+ a_a^+ a_j^+ a_b a_k^+ a_c H | \Phi_0 \rangle \quad (579)$$

であり, $a_i^+ a_a^+ a_j^+ a_b a_k^+ a_c = c_i c_a c_j c_b c_k c_c$ より, $a_i^+ a_a^+ a_j^+ a_b a_k^+ a_c$ は normal-ordered form であるから,

$$\langle \Phi_{ijk}^{abc} | H | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \{a_i^+ a_a^+ a_j^+ a_b a_k^+ a_c\}_0 H | \Phi_0 \rangle \quad (580)$$

と書ける。式(552)からわかるように, H には $1qp$ の $\{a_p^+ a_q\}_0$ と $2qp$ の $\{a_p^+ a_q^+ a_s a_r\}_0$ があるが, いずれも, 式(580)の $\{a_i^+ a_a^+ a_j^+ a_b a_k^+ a_c\}_0$ との積で fully contracted term を作ることができない(演算子の個数が異なるので fully contracted term ができない)から相互作用エネルギーは0となる。4粒子励起状態ではさらに演算子が2つ増えて $|\Phi_{ijkl}^{abcd}\rangle = a_d^+ a_l a_c^+ a_k a_b^+ a_j a_a^+ a_i | \Phi_0 \rangle$ となるから, やはり fully contracted term を作ることができないので相互作用エネルギーは0になる。 m 粒子励起状態には $2m$ 個の演算子で記述され, n 粒子励起状態には $2n$ 個の演算子で記述される。

Hamiltonian のうち最高数の演算子をもつものは $2qp$ の W_N であり、4個の演算子で記述される。したがって、2つの状態の相互作用エネルギーを表す normal-ordered form の積が $\{2m\text{個}\}_0\{4\text{個}\}_0\{2n\text{個}\}_0$ の形になる。 $m > n$ の場合、fully contracted term になるためには $2m = 4 + 2n$ 、つまり、 $m - n = 2$ の関係がなければならない。したがって、相互作用しうる2つの状態の異なるスピン軌道の数 of 最大値は2であり、言い替えると、スピン軌道が3つ以上異なる状態同士は直接相互作用できない(混ざらない)。これより、基底状態($n = 0$)は3粒子以上励起した状態($m \geq 3$)とは混ざらないし、1粒子状態($n = 1$)は4粒子以上励起した状態($m \geq 4$)とは混ざらないことがわかる。

► 基底状態相関の摂動論¹

基底状態と直接相互作用しうる状態が2粒子励起状態のみであることが判明したので、基底状態相関を摂動論²にもとづいて扱ってみよう。基底状態相関は Hamiltonian の中の W_N (式(552)の右辺第3項)により生じるから、 W_N を摂動項(H')として扱い、それ以外の項を無摂動 Hamiltonian(H_0)とする。また、Fock 行列が対角化されている状況で考えるから、Fock 行列要素 f_{pq} は

$$f_{pq} = \delta_{pq} \varepsilon_p \quad (581)$$

となる(ε_p は軌道 p の軌道エネルギー)。したがって、Hamiltonian は

$$H = E_{\text{HF}} + \underbrace{\sum_p \varepsilon_p \{a_p^+ a_p\}_0}_{H_0} + \underbrace{\frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle \{a_p^+ a_q^+ a_s a_r\}_0}_{H' = W_N} \quad (582)$$

の形になる。摂動計算を行うには、無摂動 Hamiltonian の固有関数群それぞれの固有値が必要であるから、以下で、Hartree-Fock 基底状態 $|\Phi_0\rangle$ 、1粒子励起状態 $|\Phi_i^a\rangle = a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle$ 、2粒子励起状態 $|\Phi_{ij}^{ab}\rangle = a_b^+ a_j a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle$ の H_0 に関する固有値を調べる。

基底状態 $|\Phi_0\rangle$ に H_0 を作用させると、

$$H_0 |\Phi_0\rangle = \left(E_{\text{HF}} + \sum_p \varepsilon_p \{a_p^+ a_p\}_0 \right) |\Phi_0\rangle = E_{\text{HF}} |\Phi_0\rangle + \sum_p \varepsilon_p \{a_p^+ a_p\}_0 |\Phi_0\rangle \quad (583)$$

となる。式(583)の右辺第2項を、軌道 p が粒子状態(a)の場合と正孔状態(i)の場合を区別して c 表記すると、

$$\sum_p \{a_p^+ a_p\}_0 |\Phi_0\rangle = \sum_a \{a_a^+ a_a\}_0 |\Phi_0\rangle + \sum_i \{a_i^+ a_i\}_0 |\Phi_0\rangle \quad (584)-1$$

¹ Hartree-Fock 計算で考慮されていない電子相関エネルギーを評価し、計算精度を高めるための方法の総称が「post-Hartree-Fock 法」であり、変分法による配置間相互作用(configuration interaction)法、摂動法による Møller-Plesset 法、指数関数クラスター演算子を用いる結合クラスター(coupled cluster)法などがある。なお、「post-」は「次の、後の」という接頭辞である。

² 多くの教科書で解説されている摂動論は Rayleigh-Schrödinger 摂動理論とも呼ばれる。

$$= \sum_a \{c_a^+ c_a\}_0 |\Phi_0\rangle + \sum_i \{c_i c_i^+\}_0 |\Phi_0\rangle \quad (584)-2$$

$$= \sum_a c_a^+ c_a |\Phi_0\rangle - \sum_i c_i^+ c_i |\Phi_0\rangle = 0 \quad (584)-3$$

となるから(式(510)を適用),

$$\boxed{H_0 |\Phi_0\rangle = E_{\text{HF}} |\Phi_0\rangle} \quad (585)$$

を得る。

1粒子励起状態 $|\Phi_i^a\rangle = a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle$ に H_0 を作用させると,

$$H_0 |\Phi_i^a\rangle = \left(E_{\text{HF}} + \sum_p \varepsilon_p \{a_p^+ a_p\}_0 \right) |\Phi_i^a\rangle \quad (586)$$

つまり,

$$H_0 a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle = E_{\text{HF}} a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle + \sum_p \varepsilon_p \{a_p^+ a_p\}_0 a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle \quad (587)$$

となる。式(587)の右边第2項について, 軌道 p が粒子状態(b)の場合と正孔状態(j)の場合を区別すると,

$$\sum_p \varepsilon_p \{a_p^+ a_p\}_0 a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle = \sum_b \varepsilon_b \{a_b^+ a_b\}_0 a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle + \sum_j \varepsilon_j \{a_j^+ a_j\}_0 a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle \quad (588)$$

と書ける。式(588)の右边第1項の中の normal-ordered form は

$$\{a_b^+ a_b\}_0 = a_b^+ a_b - \overline{a_b^+ a_b} = a_b^+ a_b \quad (589)$$

であるから, 式(588)の右边第1項の演算子部は

$$\{a_b^+ a_b\}_0 a_a^+ a_i = a_b^+ a_b a_a^+ a_i \quad (590)$$

となる。式(590)の右边に Wick の定理を適用すると,

$$a_b^+ a_b a_a^+ a_i = \{a_b^+ a_b a_a^+ a_i\}_0 + \overline{a_b^+ a_b} a_a^+ a_i + \overline{a_b^+ a_b} a_a^+ a_i + \overline{a_b^+ a_b} a_a^+ a_i \quad (591)-1a$$

$$+ \overline{a_b^+ a_b} a_a^+ a_i + a_b^+ \overline{a_b a_a^+} + a_b^+ a_b \overline{a_a^+} a_i \quad (591)-1b$$

$$+ \overline{a_b^+ a_b} a_a^+ a_i + \overline{a_b^+ a_b} a_a^+ a_i \quad (591)-1c$$

$$= \{a_b^+ a_b a_a^+ a_i\}_0 + \delta_{ba} a_b^+ a_i \quad (591)-2$$

が得られる。式(591)-1のうち contraction が0でないのはアンダーラインを付けた項のみである¹。式(591)-2の第1項は、

$$\{a_b^+ a_b a_a^+ a_i\}_0 = \{c_b^+ c_b c_a^+ c_i^+\}_0 = \{c_b^+ c_a^+ c_i^+ c_b\}_0 = c_b^+ c_a^+ c_i^+ c_b \quad (592)$$

と表され、式(592)を $|\Phi_0\rangle$ に作用させると、

$$c_b^+ c_a^+ c_i^+ c_b |\Phi_0\rangle = 0 \quad (593)$$

となるから²、式(591)-2の2項のうち式(588)の右边第1項に寄与するのは第2項のみである。式(591)-2の第2項を式(588)の右边第1項に代入して、

$$\sum_b \varepsilon_b \{a_b^+ a_b\}_0 a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle = \sum_b \varepsilon_b \delta_{ba} a_b^+ a_i |\Phi_0\rangle = \varepsilon_a a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle \quad (594)$$

を得る(式(588)の右边第1項の計算完了)³。

式(588)の右边第2項の中の normal-ordered form は

$$\{a_j^+ a_j\}_0 = a_j^+ a_j - \overline{a_j^+ a_j} = a_j^+ a_j - 1 \quad (595)$$

であるから、式(588)の右边第2項の演算子部は

$$\{a_j^+ a_j\}_0 a_a^+ a_i = (a_j^+ a_j - 1) a_a^+ a_i = a_j^+ a_j a_a^+ a_i - a_a^+ a_i \quad (596)$$

と書ける。式(596)の右边第1項に Wick の定理を適用すると(今回は0でない contraction をもつ項のみを記す)、

$$a_j^+ a_j a_a^+ a_i = \{a_j^+ a_j a_a^+ a_i\}_0 + \overline{a_j^+ a_j} a_a^+ a_i + \overline{a_j^+ a_j a_a^+ a_i} \quad (597)-1$$

$$= \{a_j^+ a_j a_a^+ a_i\}_0 + a_a^+ a_i + \delta_{ji} a_j a_a^+ \quad (597)-2$$

が得られる。式(597)-2を式(596)に代入すると、

$$\{a_j^+ a_j\}_0 a_a^+ a_i = \{a_j^+ a_j a_a^+ a_i\}_0 + \cancel{a_a^+ a_i} + \delta_{ji} a_j a_a^+ - \cancel{a_a^+ a_i} \quad (598)-1$$

$$= \{a_j^+ a_j a_a^+ a_i\}_0 + \delta_{ji} a_j a_a^+ \quad (598)-2$$

となる。式(598)-2の第1項は

$$\{a_j^+ a_j a_a^+ a_i\}_0 = \{c_j c_j^+ c_a^+ c_i^+\}_0 = -\{c_j^+ c_a^+ c_i^+ c_j\}_0 = -c_j^+ c_a^+ c_i^+ c_j \quad (599)$$

と表され、式(599)を $|\Phi_0\rangle$ に作用させると、

$$-c_j^+ c_a^+ c_i^+ c_j |\Phi_0\rangle = 0 \quad (600)$$

¹ 通常、0である contraction は記す必要はないが、ここでは、確認のため記した。

² 真空中に消滅演算子が作用すると0になる($\dots c_p | \text{真空} \rangle = 0$)。

³ 以降、同じような言い回しが続きますが御容赦ください。

となるから、式(598)-2の2項のうち式(588)の右辺第2項に寄与するのは第2項のみである。式(598)-2の第2項を式(588)の右辺第2項に代入して、

$$\sum_j \varepsilon_j \{a_j^+ a_j\}_0 a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle = \sum_j \varepsilon_j \delta_{ji} a_j a_a^+ |\Phi_0\rangle = \varepsilon_i a_i a_a^+ |\Phi_0\rangle = -\varepsilon_i a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle \quad (601)$$

を得る(式(588)の右辺第2項の計算完了)。

式(588)は式(594)と式(601)の和であるから、

$$\sum_p \varepsilon_p \{a_p^+ a_p\}_0 a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle = \varepsilon_a a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle - \varepsilon_i a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle \quad (602)-1$$

$$= (\varepsilon_a - \varepsilon_i) a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle \quad (602)-2$$

となる。式(602)-2を式(587)に代入すると、

$$H_0 a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle = E_{\text{HF}} |\Phi_0\rangle + (\varepsilon_a - \varepsilon_i) a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle = [E_{\text{HF}} + (\varepsilon_a - \varepsilon_i)] a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle \quad (603)$$

つまり、

$$H_0 |\Phi_i^a\rangle = [E_{\text{HF}} + (\varepsilon_a - \varepsilon_i)] |\Phi_i^a\rangle$$

(604)

が成り立つから、1粒子励起状態 $|\Phi_i^a\rangle = a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle$ は H_0 の固有関数であり、固有値は $E_{\text{HF}} + (\varepsilon_a - \varepsilon_i)$ であることがわかる。

次に、2粒子励起状態 $|\Phi_{ij}^{ab}\rangle = a_b^+ a_j a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle$ に H_0 を作用させると、

$$H_0 |\Phi_{ij}^{ab}\rangle = \left(E_{\text{HF}} + \sum_p \varepsilon_p \{a_p^+ a_p\}_0 \right) |\Phi_{ij}^{ab}\rangle \quad (605)$$

つまり、

$$H_0 a_b^+ a_j a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle = E_{\text{HF}} a_b^+ a_j a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle + \sum_p \varepsilon_p \{a_p^+ a_p\}_0 a_b^+ a_j a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle \quad (606)$$

となる。式(606)の右辺第2項について、軌道 p が粒子状態(c)の場合と正孔状態(k)の場合を区別すると、

$$\sum_p \varepsilon_p \{a_p^+ a_p\}_0 a_b^+ a_j a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle = \sum_c \varepsilon_c \{a_c^+ a_c\}_0 a_b^+ a_j a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle + \sum_k \varepsilon_k \{a_k^+ a_k\}_0 a_b^+ a_j a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle \quad (607)$$

と書ける。式(589)の添字 b を c に変えて式(607)の右辺第1項の演算子部に代入して、

$$\{a_c^+ a_c\}_0 a_b^+ a_j a_a^+ a_i = a_c^+ a_c a_b^+ a_j a_a^+ a_i \quad (608)$$

を得る。式(608)の右辺に Wick の定理を適用すると、

$$a_c^+ a_c a_b^+ a_j a_a^+ a_i = \{a_c^+ a_c a_b^+ a_j a_a^+ a_i\}_0 + a_c^+ a_c a_b^+ a_j a_a^+ a_i + a_c^+ a_c a_b^+ a_j a_a^+ a_i \quad (609)-1$$

$$= \{a_c^+ a_c a_b^+ a_j a_a^+ a_i\}_0 + \delta_{cb} a_c^+ a_j a_a^+ a_i + \delta_{ca} a_c^+ a_b^+ a_j a_i \quad (609)-2$$

が得られる。式(609)-2の第1項は,

$$\{a_c^+ a_c a_b^+ a_j a_a^+ a_i\}_0 = \{c_c^+ c_c c_b^+ c_j c_a^+ c_i\}_0 = \{c_c^+ c_b^+ c_j^+ c_a^+ c_i^+ c_c\}_0 = c_c^+ c_b^+ c_j^+ c_a^+ c_i^+ c_c \quad (610)$$

と表され、式(610)を $|\Phi_0\rangle$ に作用させると,

$$c_c^+ c_b^+ c_j^+ c_a^+ c_i^+ c_c |\Phi_0\rangle = 0 \quad (611)$$

となるから、式(609)-2の3項のうち式(607)の右辺第1項に寄与するのは第2項と第3項である。

式(609)-2の第2項と第3項を式(607)の右辺第1項に代入して,

$$\sum_c \varepsilon_c \{a_c^+ a_c\}_0 a_b^+ a_j a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle = \sum_c \varepsilon_c \delta_{cb} a_c^+ a_j a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle + \sum_c \varepsilon_c \delta_{ca} a_c^+ a_b^+ a_j a_i |\Phi_0\rangle \quad (612)-1$$

$$= (\varepsilon_b a_b^+ a_j a_a^+ a_i + \varepsilon_a a_a^+ a_b^+ a_j a_i) |\Phi_0\rangle \quad (612)-2$$

$$= (\varepsilon_b a_b^+ a_j a_a^+ a_i + \varepsilon_a a_b^+ a_j a_a^+ a_i) |\Phi_0\rangle \quad (612)-3$$

$$= (\varepsilon_b + \varepsilon_a) a_b^+ a_j a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle \quad (612)-4$$

を得る(式(607)の右辺第1項の計算完了)。

式(607)の右辺第2項の中の normal-ordered form に、式(595)の添字 j を k に変えた式を代入すると

$$\{a_k^+ a_k\}_0 a_b^+ a_j a_a^+ a_i = (a_k^+ a_k - 1) a_b^+ a_j a_a^+ a_i = a_k^+ a_k a_b^+ a_j a_a^+ a_i - a_b^+ a_j a_a^+ a_i \quad (613)$$

となる。式(613)の右辺第1項に Wick の定理を適用すると,

$$a_k^+ a_k a_b^+ a_j a_a^+ a_i = \{a_k^+ a_k a_b^+ a_j a_a^+ a_i\}_0 + \overline{a_k^+ a_k a_b^+ a_j a_a^+ a_i} + \overline{a_k^+ a_k a_b^+ a_j a_a^+ a_i} + \overline{a_k^+ a_k a_b^+ a_j a_a^+ a_i} \quad (614)-1$$

$$= \{a_k^+ a_k a_b^+ a_j a_a^+ a_i\}_0 + a_b^+ a_j a_a^+ a_i + \delta_{kj} a_k a_b^+ a_a^+ a_i + \delta_{ki} a_k a_b^+ a_j a_a^+ \quad (614)-2$$

が得られる。式(614)-2を式(613)に代入すると,

$$\{a_k^+ a_k\}_0 a_b^+ a_j a_a^+ a_i = \{a_k^+ a_k a_b^+ a_j a_a^+ a_i\}_0 + \overline{a_b^+ a_j a_a^+ a_i} + \delta_{kj} a_k a_b^+ a_a^+ a_i + \delta_{ki} a_k a_b^+ a_j a_a^+ - \overline{a_b^+ a_j a_a^+ a_i} \quad (615)-1$$

$$= \{a_k^+ a_k a_b^+ a_j a_a^+ a_i\}_0 + \delta_{kj} a_k a_b^+ a_a^+ a_i + \delta_{ki} a_k a_b^+ a_j a_a^+ \quad (615)-2$$

となる。式(615)-2の第1項は

$$\{a_k^+ a_k a_b^+ a_j a_a^+ a_i\}_0 = \{c_k c_k^+ c_b^+ c_j^+ c_a^+ c_i^+\}_0 = -\{c_k^+ c_b^+ c_j^+ c_a^+ c_i^+ c_k\}_0 = -c_k^+ c_b^+ c_j^+ c_a^+ c_i^+ c_k \quad (616)$$

と表され、式(616)を $|\Phi_0\rangle$ に作用させると、

$$-c_k^+ c_b^+ c_j^+ c_a^+ c_i^+ c_k |\Phi_0\rangle = 0 \quad (617)$$

となるから、式(615)-2の3項のうち式(607)の右辺第2項に寄与するのは第2項と第3項である。
式(615)-2の第2項と第3項を式(607)の右辺第2項に代入して、

$$\sum_k \varepsilon_k \{a_k^+ a_k\}_0 a_b^+ a_j a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle = \sum_k \varepsilon_k \delta_{kj} a_k a_b^+ a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle + \sum_k \varepsilon_k \delta_{ki} a_k a_b^+ a_j a_a^+ |\Phi_0\rangle \quad (618)-1$$

$$= (\varepsilon_j a_j a_b^+ a_a^+ a_i + \varepsilon_i a_i a_b^+ a_j a_a^+) |\Phi_0\rangle \quad (618)-2$$

$$= -(\varepsilon_j a_b^+ a_j a_a^+ a_i + \varepsilon_i a_b^+ a_j a_a^+ a_i) |\Phi_0\rangle \quad (618)-3$$

$$= -(\varepsilon_j + \varepsilon_i) a_b^+ a_j a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle \quad (618)-4$$

を得る(式(607)の右辺第2項の計算完了)。

式(607)は式(612)と式(618)の和であるから、

$$\sum_p \varepsilon_p \{a_p^+ a_p\}_0 a_b^+ a_j a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle = (\varepsilon_b + \varepsilon_a) a_b^+ a_j a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle - (\varepsilon_j + \varepsilon_i) a_b^+ a_j a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle \quad (619)-1$$

$$= (\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j) a_b^+ a_j a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle \quad (619)-2$$

となる。式(619)-2を式(606)に代入すると、

$$H_0 a_b^+ a_j a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle = E_{\text{HF}} a_b^+ a_j a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle + (\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j) a_b^+ a_j a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle \quad (620)-1$$

$$= [E_{\text{HF}} + (\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)] a_b^+ a_j a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle \quad (620)-2$$

つまり、

$$H_0 |\Phi_{ij}^{ab}\rangle = [E_{\text{HF}} + (\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)] |\Phi_{ij}^{ab}\rangle \quad (621)$$

が成り立つから、2粒子励起状態 $|\Phi_{ij}^{ab}\rangle = a_b^+ a_j a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle$ は H_0 の固有関数であり、固有値は $E_{\text{HF}} + (\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)$ であることがわかる¹。

摂動論では、無摂動 Hamiltonian(H_0)の固有関数群($|\Phi_n^{(0)}\rangle$, $n=0, 1, \dots$)について

¹ $H_0 |\Phi_i^a\rangle$ および $H_0 |\Phi_{ij}^{ab}\rangle$ の結果から類推されるように、一般に、 $H_0 |\Phi_{i_1 i_2 \dots i_g}^{a_1 a_2 \dots a_g}\rangle$ (f 粒子・ g 正孔状態)の場合、

$$H_0 |\Phi_{i_1 i_2 \dots i_g}^{a_1 a_2 \dots a_g}\rangle = \left(E_{\text{HF}} + \sum_{a=1}^f \varepsilon_a - \sum_{i=1}^g \varepsilon_i \right) |\Phi_{i_1 i_2 \dots i_g}^{a_1 a_2 \dots a_g}\rangle$$

となる。

$$H_0 |\Phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Phi_n^{(0)}\rangle \quad (622)$$

が成り立つとき、摂動(H')を加えた Hamiltonian($H = H_0 + H'$)の状態 n の固有値 $E(n)$ と固有関数 $|\Phi(n)\rangle$ は

$$E(n) = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots \quad (623)$$

$$|\Phi(n)\rangle = |\Phi_n^{(0)}\rangle + |\Phi_n^{(1)}\rangle + |\Phi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad (624)$$

で与えられる。 $E_n^{(k)}$ は状態 n の k 次摂動のエネルギー、 $|\Phi_n^{(k)}\rangle$ は状態 n の k 次摂動の関数である。0次と1次摂動のエネルギーは

$$E_n^{(0)} = \langle \Phi_n^{(0)} | H_0 | \Phi_n^{(0)} \rangle \quad (625)$$

$$E_n^{(1)} = \langle \Phi_n^{(0)} | H' | \Phi_n^{(0)} \rangle \quad (626)$$

であり、状態 n の1次摂動の関数は

$$|\Phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m(\neq n)} \frac{\langle \Phi_m^{(0)} | H' | \Phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\Phi_m^{(0)}\rangle \quad (627)$$

となる。さらに、状態 n の2次摂動のエネルギーは

$$E_n^{(2)} = \sum_{m(\neq n)} \langle \Phi_m^{(0)} | H' | \Phi_n^{(1)} \rangle \quad (628)-1$$

$$= \sum_{m(\neq n)} \frac{\langle \Phi_m^{(0)} | H' | \Phi_n^{(0)} \rangle \langle \Phi_n^{(0)} | H' | \Phi_m^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (628)-2$$

$$= \sum_{m(\neq n)} \frac{|\langle \Phi_m^{(0)} | H' | \Phi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (628)-3$$

である¹。 H_0 および H' は式(582)に示されているが、改めて以下に記す。

$$H_0 = E_{\text{HF}} + \sum_p \varepsilon_p \{a_p^+ a_p\}_0 \quad (629)$$

$$H' = \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle \{a_p^+ a_q^+ a_s a_r\}_0 \quad (630)$$

¹ k 次摂動のエネルギーは $E_n^{(k)} = \sum_{m(\neq n)} \langle \Phi_m^{(0)} | H' | \Phi_n^{(k-1)} \rangle$ である(重要!)。また、 H' は Hermite 演算子($H'^{\dagger} = H'$)で

あるから、 $\langle \Phi_n^{(0)} | H' | \Phi_m^{(0)} \rangle^* = \langle \Phi_m^{(0)} | H'^{\dagger} | \Phi_n^{(0)} \rangle = \langle \Phi_m^{(0)} | H' | \Phi_n^{(0)} \rangle$ となる。したがって、

$$\langle \Phi_m^{(0)} | H' | \Phi_n^{(0)} \rangle \langle \Phi_n^{(0)} | H' | \Phi_m^{(0)} \rangle = \langle \Phi_n^{(0)} | H' | \Phi_m^{(0)} \rangle^* \langle \Phi_n^{(0)} | H' | \Phi_m^{(0)} \rangle = |\langle \Phi_n^{(0)} | H' | \Phi_m^{(0)} \rangle|^2$$

である。

以下では基底状態($n=0$)について計算する。 $|\Phi_0^{(0)}\rangle = |\Phi_0\rangle$ であるから、0次の摂動エネルギー $E_0^{(0)}$ (式(625))は、式(585)より

$$E_0^{(0)} = \langle \Phi_0 | H_0 | \Phi_0 \rangle = E_{\text{HF}} \quad (631)$$

である。1次の摂動エネルギー $E_0^{(1)}$ (式(626))は、

$$E_0^{(1)} = \langle \Phi_0 | H' | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle \langle \Phi_0 | \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\}_0 | \Phi_0 \rangle \quad (632)$$

となるが、normal-ordered form の真空期待値は0であるから $E_0^{(1)} = 0$ である。2次の摂動エネルギー $E_0^{(2)}$ (式(628)-3)に含まれている行列要素($m \neq 0$)は

$$\langle \Phi_m^{(0)} | H' | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_m^{(0)} | H - H_0 | \Phi_0 \rangle \quad (633)-1$$

$$= \langle \Phi_m^{(0)} | H | \Phi_0 \rangle - \langle \Phi_m^{(0)} | H_0 | \Phi_0 \rangle \quad (633)-2$$

$$= \langle \Phi_m^{(0)} | H | \Phi_0 \rangle - E_{\text{HF}} \underbrace{\langle \Phi_m^{(0)} | \Phi_0 \rangle}_0 \quad (633)-3$$

と変形できる。したがって、式(628)は

$$E_n^{(2)} = \sum_{m(n \neq n)} \frac{|\langle \Phi_m^{(0)} | H | \Phi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (634)$$

と書ける(式(628)の H' が H に置き換わった¹⁾。励起状態 $|\Phi_m^{(0)}\rangle$ として1粒子励起状態

$$|\Phi_i^a\rangle = a_a^\dagger a_i | \Phi_0 \rangle \quad (635)$$

と2粒子励起状態

$$|\Phi_{ij}^{ab}\rangle = a_b^\dagger a_j a_a^\dagger a_i | \Phi_0 \rangle \quad (636)$$

を考える²⁾。 $|\Phi_m^{(0)}\rangle$ が1粒子励起状態 $|\Phi_i^a\rangle$ の場合、式(633)-3は Brillouin の定理(式(569))より、

$$\langle \Phi_m^{(0)} | H | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_i^a | H | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (637)$$

である。 $|\Phi_m^{(0)}\rangle$ が2粒子励起状態 $|\Phi_{ij}^{ab}\rangle$ の場合の式(633)-3は、式(578)より、

$$\langle \Phi_m^{(0)} | H | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_{ij}^{ab} | H | \Phi_0 \rangle = \langle ab || ij \rangle \quad (638)$$

となる。 $n=0$ であるから、式(634)の分母は $E_0^{(0)} - E_m^{(0)} = E_{\text{HF}} - E_m^{(0)}$ である。式(634)には2粒子励起状態 $|\Phi_{ij}^{ab}\rangle$ が寄与し、 $E_m^{(0)}$ は状態 $|\Phi_{ij}^{ab}\rangle$ のエネルギー固有値(式(621))であるから、

¹⁾ 前述した Brillouin の定理や基底状態と2粒子状態の相互作用の計算結果を利用しやすい形になった。

²⁾ 前述したように、基底状態は3粒子以上励起した状態とは直接相互作用しないので、2粒子励起状態まで考慮すればよい。議論の展開上、1粒子励起状態も考慮するように記したが、Brillouin の定理を理解していれば、1粒子励起状態も考慮不要である(直後に記す)。

$$E_{\text{HF}} - E_m^{(0)} = E_{\text{HF}} - (E_{\text{HF}} + \varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j) = \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b \quad (639)$$

となる。式(638)と式(639)を式(634)に代入すると、 $n=0$ の2次摂動のエネルギーとして

$$E_0^{(2)} = \sum_{a < b} \sum_{i < j} \frac{|\langle ab || ij \rangle|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (640)$$

が得られる。式(640)の和は摂動項(式(630))の和に由来するものではなく(式(630)の和は式(577)の計算で消えている)、式(634)の m による和に対応しており、2次摂動によって基底状態と相互作用する2粒子励起状態について和をとるから、引数が a, b, i, j になっている。なお、式(640)の和の引数の不等号は、 a と b の異なる対と i と j の異なる対について和をとることを意味している¹。また、

$$|\langle ab || ij \rangle|^2 = |-\langle ba || ij \rangle|^2 = |\langle ba || ij \rangle|^2 \quad (641)$$

および

$$|\langle ab || ij \rangle|^2 = |-\langle ab || ji \rangle|^2 = |\langle ab || ji \rangle|^2 \quad (642)$$

より、反対称行列要素の大きさの2乗は a と b および i と j を入れ替えても同じであるから、式(640)を引数に関する条件を課さない形

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{ijab} \frac{|\langle ab || ij \rangle|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (643)$$

で書くこともできる²。以上より、2次摂動まで基底状態相関を考慮した基底状態のエネルギーが

$$E(0) = E_{\text{HF}} + \sum_{a < b} \sum_{i < j} \frac{|\langle ab || ij \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} + \dots = E_{\text{HF}} + \frac{1}{4} \sum_{abij} \frac{|\langle ab || ij \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} + \dots \quad (644)$$

により表される³。上述の摂動計算法が「Møller–Plesset perturbation theory」(MP)であり、 n 次摂動項まで計算する場合を $\text{MP}n$ と呼ぶ⁴。2次摂動までの計算である「MP2」を見かけることが多い。MP n 法の他にも電子相関エネルギーを取り込む計算手法として配置間相互作用(CI)法がある。最近では、同レベルのコストでより精度が高い「結合クラスター(CC)法⁵」が広く

¹ たとえば、 $(a,b)=(1,2)$ と $(a,b)=(2,1)$ を含めると、2倍過剰カウントになるので、 $a < b$ の条件を付けて、 $(a,b)=(1,2)$ だけをカウントするようにしている。

² 引数に条件を課しないと $a=b$ や $i=j$ の場合が含まれるが、付録4で示したように $\langle aa || ij \rangle = 0$ および $\langle ab || ii \rangle = 0$ であるから、引数に条件を課す必要がない。

³ $E_0(=E_{\text{HF}})$ と区別するために $E(0)$ と記す。

⁴ Møller–Plesset 摂動理論は基本的に教科書でも見かける摂動論(Rayleigh–Schrödinger 摂動理論)であり、無摂動 Hamiltonian を Hartree–Fock Hamiltonian(=Fock 演算子の全電子に関する和)とする摂動論を Møller–Plesset 摂動理論と呼ぶ。

⁵ CC 法もより多数粒子の励起状態を考慮するほど精度が高くなるが、1粒子励起状態まで考慮する場合を

普及している¹。さまざまな計算手法の原理や計算プログラムの詳細については記事(文献19, 20)や専門書を参考にさせていただきたい。

► Normal-ordered form と非 normal-ordered form による摂動論の相違点

以上, normal-ordered form を用いて Hamiltonian を表記し, Wick の定理を駆使してエネルギー固有値や摂動エネルギーを計算したが, 通常², 教科書などで見かける摂動論と(少し)異なる点があるので確認しておこう³。はじめに, (normal-ordered form を用いない⁴)解説の展開を復習する⁵。Hamiltonian は式(249)

$$H = \sum_{\lambda} \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\lambda}^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha\lambda}} \right)}_{h(\lambda)} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu (\neq \lambda)} \underbrace{\frac{e^2}{r_{\lambda\mu}}}_{g_{\lambda\mu}} \quad (645)$$

により表される(λ, μ は電子の番号⁶)。変分原理にもとづいて H の期待値の極小値を与えるスピン軌道(の組)を決定するための演算子が Fock 演算子

$$f(1) = h(1) + \sum_{j=1}^N [J_j(1) - K_j(1)] \quad (646)$$

であり(式{ID642}右辺第2項は Hartree-Fock ポテンシャルと呼ばれる), J_j (クーロン演算子)と K_j (交換演算子)はそれぞれ

$$J_j(1) |i(1)\rangle := \langle j(2) | g_{12} | j(2) \rangle_2 |i(1)\rangle \quad (647)$$

$$K_j(1) |i(1)\rangle := \langle j(2) | g_{12} | i(2) \rangle_2 |j(1)\rangle \quad (648)$$

で定義される($(1), (2)$ は電子座標⁷, i, j はスピン軌道の名称。行列要素の添字 $_2$ は電子2に関する積分を意味する)。Fock 演算子の中には電子間の反発項($g_{12} = e^2 / |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = e^2 / r_{12}$)が含ま

coupled-cluster singles (CCS), 2粒子励起状態までの場合を coupled-cluster singles and doubles (CCSD), 3粒子励起状態までの場合を coupled-cluster singles, doubles and triples (CCSDT), 4粒子励起状態までの場合を coupled-cluster singles, doubles, triples and quadruples (CCSDTQ)と呼ぶ。

¹ CI 法は, 多電子系を1つの行列式で表す Hartree-Fock 法の改善策として, 系の状態を複数の Slater 行列式(Slater 行列式の線形結合)で表す方法であり, 同じ対称性(既約表現)をもつ異なる電子配置間の相互作用(混ざり合い)を考慮して電子相関エネルギーの評価精度を向上させる方法である。CC 法も系を複数の Slater 行列式の結合で表現するが, 非線形な結合も含める方法である。CI 法よりも少ない数の Slater 行列式を用いても高精度で電子相関エネルギーを評価できるので広く普及している。

² “通常”は normal-orderd form や Wick の定理を用いない解説, という意味である。

³ どちらかが誤っているわけではなく, 正しい結果を与える道筋が少し異なる。

⁴ 以下で「非 normal-oederd form」と記す。

⁵ やや長くなりますが, normal-orderd form や Wick の定理を用いない, “通常”の展開を復習しておくのは有益であると思います。

⁶ 後述の定式化において, 軌道の名称に i, j を使用するので文字を書き換えた。

⁷ (1)は電子1のみに注目するという意味ではなく, どの電子についても成り立つので, 代表して電子1の座標を書

いている。任意の電子のスピン軌道座標 \mathbf{x} を用いて $f(\mathbf{x}) = h(\mathbf{x}) + \sum_{j=1}^N [J_j(\mathbf{x}) - K_j(\mathbf{x})]$ と書いてもよい。

れているが、式(647)と式(648)は電子2の座標について積分するので、Fock 演算子は1個の電子の座標だけに依存する1電子演算子¹である。

Fock 演算子による方程式

$$f(1)|i(1)\rangle = \sum_{j=1}^N f_{ji} |j(1)\rangle \quad (649)$$

がスピン軌道の組 $\{|i\rangle\}$ を決める「Hartree-Fock 方程式」である²。なお、式(649)の左辺に含まれる

$$\sum_{j=1}^N J_j(1)|i(1)\rangle = \sum_{j=1}^N \langle j(2)|g_{12}|j(2)\rangle_2 |i(1)\rangle \quad (650)$$

は Hartree 項(Hartree term)あるいは Hartree ポテンシャル(Hartree potential)と呼ばれる。一方、

$$\sum_{j=1}^N K_j(1)|i(1)\rangle = \sum_{j=1}^N \langle j(2)|g_{12}|i(2)\rangle_2 |j(1)\rangle \quad (651)$$

は Fock 項(Fock term)あるいは交換項(exchange term)と呼ばれる。式(649)より得られる

$$\langle j|f|i\rangle = f_{ji} \quad (652)$$

は Fock 演算子行列(Fock 行列)の (j, i) 要素である。Fock 行列が対角化されると $f_{ji} = \delta_{ji}\varepsilon_i$ となり、

$$f|\tilde{i}\rangle = \varepsilon_i |\tilde{i}\rangle \quad (653)$$

が成り立つ(通常、式(653)の「 \sim 」記号を省略して単に $f|i\rangle = \varepsilon_i |i\rangle$ と書く³。また、式(649)を非正準 Hartree-Fock 方程式、式(653)を正準 Hartree-Fock 方程式と呼ぶ)。 $\{|\tilde{i}\rangle\}$ は $\{|i\rangle\}$ の unitary 変換により得られ、変換の unitary 行列 \mathbf{C} は Fock 行列 \mathbf{f} を対角化する相似変換 $(\mathbf{C}^{-1}\mathbf{f}\mathbf{C})$ に用いる行列である($\mathbf{C}^\dagger = \mathbf{C}^{-1}$)。なお、式(649)から式(653)に至る計算を行列で表すと、式(649)は

$$f(|1\rangle, \dots, |i\rangle, \dots, |N\rangle) = (|1\rangle, \dots, |j\rangle, \dots, |N\rangle) \begin{pmatrix} f_{11} & \cdots & f_{1i} & \cdots & f_{1N} \\ \vdots & \cdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ f_{j1} & \cdots & f_{ji} & \cdots & f_{jN} \\ \vdots & \cdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ f_{N1} & \cdots & f_{Ni} & \cdots & f_{NN} \end{pmatrix} \quad (654)$$

¹ 文献2は、多粒子系であっても1個の粒子のエネルギーがそれ自身の座標のみで記述できる状況(近似)を「1粒子相互作用」と命名し、Fock 演算子を1粒子 Hamiltonian と呼んでいる。Fock 演算子の中に電子間相互作用項があらわには含まれていない。

² Fock 演算子が1電子演算子であるから、Hartree-Fock 方程式は1電子方程式(1体方程式、1粒子方程式)であり、固有関数も1電子固有関数となる。多電子系であっても、個々の電子は自分以外の電子が作る平均的な電場の中を独立に運動していると(近似的に)考えている。

³ Fock 演算子はいかなる unitary 変換によっても不変($\tilde{f} = f$)である(詳細は文献19参照)。

であり, Fock 行列を対角化する Unitary 行列 \mathbf{C} を用いて,

$$\underbrace{f(|1\rangle, \dots, |i\rangle, \dots, |N\rangle)}_{(|\tilde{1}\rangle, \dots, |\tilde{i}\rangle, \dots, |\tilde{N}\rangle)} \left(\mathbf{C} \right) \quad (655)-1$$

$$= \underbrace{(|1\rangle, \dots, |j\rangle, \dots, |N\rangle)}_{(|\tilde{1}\rangle, \dots, |\tilde{j}\rangle, \dots, |\tilde{N}\rangle)} \left(\mathbf{C} \right) \left(\mathbf{C}^{-1} \right) \left(\begin{array}{cccc} f_{11} & \cdots & f_{1i} & \cdots & f_{1N} \\ \vdots & \cdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ f_{j1} & \cdots & f_{ji} & \cdots & f_{jN} \\ \vdots & \cdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ f_{N1} & \cdots & f_{Ni} & \cdots & f_{NN} \end{array} \right) \left(\mathbf{C} \right) \quad (655)-2$$

対角化

により,

$$f(|\tilde{1}\rangle, \dots, |\tilde{i}\rangle, \dots, |\tilde{N}\rangle) = (|\tilde{1}\rangle, \dots, |\tilde{i}\rangle, \dots, |\tilde{N}\rangle) \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & & & & \\ & \ddots & & & \\ & & \varepsilon_i & & \\ & & & \ddots & \\ & 0 & & & \varepsilon_N \end{pmatrix} \quad (656)$$

が得られ, 式(656)が式(653)に対応する。

以上の非 normal-ordered form による展開では, Fock 演算子の全電子に関する和

$$H_{\text{HF}} = \sum_{\lambda=1}^N f(\lambda) = \sum_{\lambda=1}^N \left(h(\lambda) + \sum_{j=1}^N [J_j(\lambda) - K_j(\lambda)] \right) \quad (657)$$

を Hartree–Fock Hamiltonian と呼ぶ¹。次に, 演算子 H_{HF} の固有値を計算しよう。 H_{HF} を Fock 演算子の固有関数であるスピン軌道で構成される基底状態の Slater 行列式 $|\Phi_0\rangle$ に作用させると, 式(653)より,

$$H_{\text{HF}} |\Phi_0\rangle = \sum_{\lambda=1}^N f(\lambda) |\Phi_0\rangle = \left(\sum_{i=1}^N \varepsilon_i \right) |\Phi_0\rangle \quad (658)$$

となるから, $|\Phi_0\rangle$ は Hartree–Fock Hamiltonian (H_{HF}) の固有関数であり², 固有値は軌道エネ

¹ Hartree–Fock Hamiltonian は電子間相互作用を含んではいるが, 1粒子 Hamiltonian である Fock 演算子の和であるから, 電子間相互作用項はあらわには含まれていない。なお, 成書によっては Hartree–Fock Hamiltonian を Fock 演算子と呼んでいる場合があるが, Fock 演算子は1電子演算子の $f(\lambda)$ であり, その和を Hartree–Fock Hamiltonian として正確に区別する方がよい。

² Fock 演算子の固有関数であるスピン軌道で構成される Slater 行列式はすべて H_{HF} の固有関数である。

ルギーの和 $\sum \varepsilon_i$ である。

H_{HF} の固有関数と固有値が得られたので, H_{HF} を無摂動 Hamiltonian($H^{(0)}$)として摂動論を適用しよう。基底状態の0次摂動エネルギー $E_0^{(0)}$ は

$$E_0^{(0)} = \langle \Phi_0 | H^{(0)} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \sum_{\lambda=1}^N f(\lambda) | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle i(1) | f(1) | i(1) \rangle \quad (659)$$

である。なお, 式(658)と式(659)の和の引数が電子の番号からスピン軌道の番号に変わっているのは, どの電子がスピン軌道を占めてもスピン軌道関数は変わらないからである。式(659)右辺の(1)は電子1(の座標)を意味するが, (2)でも(3)でも…積分値は同じであるから, 代表として(1)が書かれている。式(653)より $\langle i(1) | f(1) | i(1) \rangle = \varepsilon_i$ であるから,

$$E_0^{(0)} = \langle \Phi_0 | H^{(0)} | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (660)$$

となるが, その内訳を知るには式(659)右辺の各項の期待値(行列要素)を計算する必要がある。まず, Fock 演算子(式(646))を $|i\rangle (=|i(1)\rangle)$ ではさんだ行列要素を計算すると,

$$\varepsilon_i = \langle i | f | i \rangle = \left\langle i \left| h + \sum_{j=1}^N (J_j - K_j) \right| i \right\rangle \quad (661)-1$$

$$= \langle i | h | i \rangle + \sum_{j=1}^N \langle i | (J_j - K_j) | i \rangle \quad (661)-2$$

となる。式(647), (648)より,

$$\langle i(1) | J_j(1) | i(1) \rangle = \langle i(1) | \langle j(2) | g_{12} | j(2) \rangle_2 | i(1) \rangle = \langle i(1)j(2) | g_{12} | i(1)j(2) \rangle := \langle ij | ij \rangle \quad (662)$$

$$\langle i(1) | K_j(1) | i(1) \rangle = \langle i(1) | \langle j(2) | g_{12} | i(2) \rangle_2 | j(1) \rangle = \langle i(1)j(2) | g_{12} | j(1)i(2) \rangle := \langle ij | ji \rangle \quad (663)$$

であるから¹, 式(661)は

$$\varepsilon_i = \langle i | h | i \rangle + \sum_{j=1}^N \{ \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle \} = \langle i | h | i \rangle + \sum_{j=1}^N \langle ij || ij \rangle \quad (664)$$

となり, 式(664)を式(660)に代入して,

$$E_0^{(0)} = \langle \Phi_0 | H^{(0)} | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle i | h | i \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle ij || ij \rangle \quad (665)$$

を得る(0次摂動エネルギーの計算完了)。

ここで, normal-ordered form を用いた Hamiltonian による摂動計算を思い出そう。

¹ 物理学者の記法で書いている。

Hamiltonian は次式(式(582))であり,

$$H = \underbrace{E_{\text{HF}} + \sum_p \varepsilon_p \{a_p^\dagger a_p\}_0}_{H_0} + \underbrace{\frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\}_0}_{H'} \quad (666)$$

無摂動 Hamiltonian(H_0)の期待値, つまり, 0次の摂動エネルギー $E_0^{(0)} = \langle \Phi_0 | H_0 | \Phi_0 \rangle$ は式(631)および式(547)からただちに

$$E_0^{(0)} = E_{\text{HF}} = \sum_i \langle i | h | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij || ij \rangle \quad (667)$$

と得られる。同じ0次摂動エネルギーであるにもかかわらず, 多くの教科書の(非 normal-ordered form)展開に従って, 無摂動 Hamiltonian を式(658)の H_{HF} で定義した0次摂動エネルギー(式(665))と normal-ordered form を用いて表現した Hamiltonian(式(666))の H_0 を無摂動 Hamiltonian とする0次摂動エネルギー(式(667))が一致していない点は興味深い。正しい基底状態のエネルギー(Hartree-Fock エネルギー) E_0 は式(667)の E_{HF} であるから, 多くの教科書の展開による0次摂動エネルギーは E_0 を与えていない¹。

正しい基底状態エネルギーを得るには, より次数を上げた摂動計算を行って精度を上げる必要がある。次に, 1次摂動エネルギーを計算するが, その前に, 摂動を明確に設定しなければならない²。無摂動 Hamiltonian として採用した H_{HF} はもともと Hamiltonian(H)に含まれていた電子反発項をそのまま2体相互作用として扱うのではなく, 注目する1個の電子が他の電子が作る平均的な場の中で運動するという近似(1粒子近似)で扱っている。したがって, H と H_{HF} の差

$$V = H - H_{\text{HF}} \quad (668)$$

を摂動として扱い, H_{HF} で取り込めていなかった相互作用について摂動計算を行う方針で進める。

Hamiltonian は式(645)であるから,

$$H = \sum_{\lambda} h(\lambda) + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu(\neq \lambda)} \frac{e^2}{r_{\lambda\mu}} \quad (669)$$

と書ける。無摂動 Hamiltonian $H^{(0)}$ は式(657)の Hartree-Fock Hamiltonian

$$H^{(0)} = H_{\text{HF}} = \sum_{\lambda=1}^N h(\lambda) + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{j=1}^N [J_j(\lambda) - K_j(\lambda)] \quad (670)$$

であるから, 摂動は

¹ §4で述べた「Hartree-Fock Hamiltonian(H_{HF})の固有値は Hartree-Fock エネルギー(E_0)ではない」を思い出そう。Hartree-Fock Hamiltonian は系の Hamiltonian とは異なるから, Hartree-Fock Hamiltonian の固有値が系のエネルギー(Hartree-Fock エネルギー)に等しくならないのは自然なことである。

² 摂動を明確にしなければ, 1次摂動エネルギーを計算できない。

$$V = H - H^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu(\neq \lambda)} \frac{e^2}{r_{\lambda\mu}} - \sum_{\lambda=1}^N \sum_{j=1}^N [J_j(\lambda) - K_j(\lambda)] \quad (671)$$

となる(式(669)と式(670)それぞれの右辺第1項の1電子演算子は相殺する)。摂動論に従えば、1次摂動エネルギー $E_0^{(1)}$ は

$$E_0^{(1)} = \langle \Phi_0 | V | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \left\langle \Phi_0 \left| \sum_{\lambda} \sum_{\mu(\neq \lambda)} \frac{e^2}{r_{\lambda\mu}} \right| \Phi_0 \right\rangle - \left\langle \Phi_0 \left| \sum_{\lambda=1}^N \sum_{j=1}^N [J_j(\lambda) - K_j(\lambda)] \right| \Phi_0 \right\rangle \quad (672)$$

で与えられる。式(672)の右辺第1項は式(341)を参考にして、

$$\frac{1}{2} \left\langle \Phi_0 \left| \sum_{\lambda} \sum_{\mu(\neq \lambda)} \frac{e^2}{r_{\lambda\mu}} \right| \Phi_0 \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle ij || ij \rangle \quad (673)$$

となる¹。式(672)の右辺第2項は

$$\left\langle \Phi_0 \left| \sum_{j=1}^N [J_j(\lambda) - K_j(\lambda)] \right| \Psi_0 \right\rangle = \sum_{i=1}^N \langle i(1) \left| \sum_{j=1}^N [J_j(1) - K_j(1)] \right| i(1) \rangle \quad (674)-1$$

$$= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle i(1) | [J_j(1) - K_j(1)] | i(1) \rangle \quad (674)-2$$

と変形できるが、式(674)-2の j による和は式(661)-2の j による和とまったく同じであり、引き続き i で和をとった結果は式(665)の右辺第2項

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle ij || ij \rangle \quad (675)$$

に等しい。したがって、式(672)は式(673)と式(675)により

$$E_0^{(1)} = \langle \Phi_0 | V | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle ij || ij \rangle - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle ij || ij \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle ij || ij \rangle \quad (676)$$

となる(1次摂動エネルギーの計算完了)。以上より、1次摂動まで考慮した基底状態のエネルギー(Hartree-Fock エネルギー) E_0 として

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_{i=1}^N \langle i | h | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle ij || ij \rangle \quad (677)$$

が得られる。1次摂動まで含めたエネルギー値は normal-ordered form を用いた場合の0次摂動エネルギー(式(667))に一致している。非 normal-ordered form 表記による取り扱いでは、 $E_0^{(0)}$

¹ ここでも、和の引数の電子の番号が軌道の番号に変えている。

で過剰にカウントした電子間相互作用を $E_0^{(1)}$ により補正した形になっている。

表6に normal-ordered form で表記した Hamiltonian と非 normal-ordered form の Hamiltonian による摂動計算の無摂動、摂動 Hamiltonian の定義と0次および1次摂動エネルギーをまとめた。同じ「Hartree-Fock Hamiltonian を無摂動 Hamiltonian とする」計算でも、normal-ordered form で表記した Hamiltonian と非 normal-ordered form の Hamiltonian による摂動計算の同次数の摂動エネルギーが異なる点は重要である。多くの教科書に、「Hartree-Fock エネルギーは0次と1次のエネルギーの和」あるいは「1次の摂動エネルギーまで考慮すると Hartree-Fock エネルギーが得られる」と書かれているのは式(677)の意味であるが、normal-ordered form の Hamiltonian を用いる場合は「0次摂動エネルギーが Hartree-Fock エネルギー(式(667))を与え、1次摂動エネルギーは0である」といえる。ただし、いずれの Hamiltonian の表記でも、「Hartree-Fock 法よりも近似を高くして精度を上げるには2次以上の摂動を考慮する必要がある」という表現は正しく、2字以上の摂動計算は同じ結果になる。

表6. Hamiltonian の表現の違いによる摂動エネルギーの相違

| Hamiltonian の表記 | 無摂動 Hamiltonian | 摂動 | $E_0^{(0)}$ | $E_0^{(1)}$ |
|--------------------------------|---------------------------------------|--------------|---|---|
| Normal-orderd form 式(666) | H_0 (式(666)) | 式(666)の H' | $\sum_{i=1}^N \langle i h i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle ij ij \rangle$ | 0 |
| 非 Normal-orderd form 式(645) | $H^{(0)} = H_{\text{HF}}$ (式(670)) | 式(671)の V | $\sum_{i=1}^N \langle i h i \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle ij ij \rangle$ | $-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle ij ij \rangle$ |

非 normal-ordered form 表記の場合、1次摂動エネルギーまで考慮すると Hartree-Fock エネルギー E_0 が得られたということは、無摂動 Hamiltonian ($H^{(0)} = H_{\text{HF}}$) にはじめから V の期待値分のエネルギーを加えておけば、0次摂動エネルギーとして Hartree-Fock エネルギーが得られるはずである。そこで、 $V = H - H_{\text{HF}}$ の期待値

$$\langle \Phi_0 | V | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | (H - H_{\text{HF}}) | \Phi_0 \rangle \quad (678)$$

を H_{HF} に加えて新しく無摂動 Hamiltonian として

$$H_{\text{new}}^{(0)} = H_{\text{HF}} + \langle \Phi_0 | (H - H_{\text{HF}}) | \Phi_0 \rangle \quad (679)$$

を作り、 $|\Phi_0\rangle$ ではさんで積分すると、当然ながら、

$$\langle \Phi_0 | H_{\text{new}}^{(0)} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | H_{\text{HF}} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle - \langle \Phi_0 | H_{\text{HF}} | \Phi_0 \rangle \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle \quad (680)-1$$

$$= \langle \Phi_0 | H_{\text{HF}} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle - \langle \Phi_0 | H_{\text{HF}} | \Phi_0 \rangle \quad (680)-2$$

$$=\langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = E_{\text{HF}} \quad (680)\text{-}3$$

となり，新しい無摂動 Hamiltonian の0次摂動エネルギーが Hartree–Fock エネルギー (E_{HF}) となる。新しい無摂動 Hamiltonian(式(678))について新しい摂動を

$$V_{\text{new}} = H - H_{\text{new}}^{(0)} = H - [H_{\text{HF}} + \langle \Phi_0 | (H - H_{\text{HF}}) | \Phi_0 \rangle] \quad (681)$$

とすると，(これも当然ながら)1次摂動エネルギーが

$$E^{(1)} = \langle \Psi_0 | V_{\text{new}} | \Psi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle - \langle \Phi_0 | H_{\text{HF}} | \Phi_0 \rangle - \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | H_{\text{HF}} | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (682)$$

となる。したがって normal-ordered form の Hamiltonian の H_0 には，非 normal-ordered form の $H - H_{\text{HF}}$ に相当する相互作用が含まれていることがわかる。

(何度も繰り返して少々クドイですが)多くの教科書(非 normal-ordered form)での展開をまとめておこう。

$$\begin{array}{c}
 \text{Hamiltonian(式(645)) } H \\
 \downarrow \\
 \text{Fock 演算子(式(646)) } f(i) = h(i) + \sum_{j=1}^N [J_j(i) - K_j(i)] \\
 \downarrow \\
 \text{Hartree–Fock Hamiltonian(式(657)) } H_{\text{HF}} = \sum_{i=1}^N f(i) \\
 \downarrow \\
 \text{摂動(式(668)) } V = H - H_{\text{HF}} \\
 \downarrow \\
 \text{Hartree–Fock エネルギー(式(677)) } E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)}
 \end{array}$$

また，用語の定義は物理量を正しく理解するために重要なので，本書で用いた用語のうち重要なもの(混乱しやすいもの)を表7にまとめる。

表7. 用語，記号・式および式番号

| 用語 | 本書での記号・式 | 式番号 |
|---------------------------------------|---|-------|
| Fock 演算子 | $f(i)$ | (646) |
| Hartree–Fock Hamiltonian ^a | H_{HF}^1 | (657) |
| Hartree–Fock エネルギー | $E_0 = E_{\text{HF}}$ | (677) |
| Hartree–Fock 方程式 ^b | $f(1) i(1)\rangle = \sum_{j=1}^N f_{ji} j(1)\rangle$ | (649) |
| Hartree–Fock ポテンシャル | $\sum_{j=1}^N (J_j - K_j)$ | (646) |
| Normal-ordered Hamiltonian | H_N | (554) |
| クーロン演算子 | J_j | (647) |
| 交換演算子 | K_j | (648) |
| Hartree 項(Hartree ポテンシャル) | $\sum_{j=1}^N J_j(1) i(1)\rangle$ | (650) |
| Fock 項(交換項) | $\sum_{j=1}^N K_j(1) i(1)\rangle$ | (651) |

^a まれに F_N (式(550))の名称。

^b Fock 方程式とも呼ばれる。

¹ 再三記したように(何度もすみません)，Hartree–Fock Hamiltonian の固有値は軌道エネルギーの和であり，Hartree–Fock エネルギーではない。

付録7. Slater–Condon 則(Slater–Condon rules)

多くの量子化学計算法(Hartree–Fock 法, Møller–Plesset 法, 結合クラスター法, 配置間相互作用法)において重要な作業は, 対角化しようとする演算子行列を構成する行列要素の計算である。Hamiltonian 行列の対角化によりエネルギー固有値を得る場合, 1電子スピン軌道を要素にもつ Slater 行列式で Hamiltonian をはさんだ行列要素を準備する必要があるが, その一般式を与えるのが Slater–Condon 則(Slater–Condon rules)である。以下では, 付録5で導入した normal-ordered form と Wick の定理および付録6で展開した particle-hole formalism にもとづいて Slater–Condon 則の式を導出する¹。

N 個の電子がスピン軌道を占有した基底状態を考える。Hamiltonian は次式(式(535))

$$H = \underbrace{\sum_{pq} \langle p|h|q \rangle a_p^\dagger a_q}_{H_1} + \frac{1}{4} \underbrace{\sum_{pqrs} \langle pq||rs \rangle a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r}_{H_2} \quad (683)$$

であり, 右辺第1項(1体演算子)を H_1 , 第2項(2体演算子)を H_2 とする。Hamiltonian を normal-ordered form を用いて表した場合の H_1 と H_2 は, 式(542)-2と式(544)-5として得ている。

$$H_1 = \sum_i \langle i|h|i \rangle + \sum_{pq} \langle p|h|q \rangle \{a_p^\dagger a_q\}_0 \quad (684)$$

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij||ij \rangle + \sum_{ipq} \langle ip||iq \rangle \{a_p^\dagger a_q\}_0 + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq||rs \rangle \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\}_0 \quad (685)$$

なお, 式(684)と式(685)では, 基底関数による行列要素が行列要素らしく見えるように, たとえば, h_{pq} を $\langle p|h|q \rangle$ で記した。また, H_2 の右辺第2項の反対称行列要素は“物理学者の記法” $\langle p(1)q(2)||r(1)s(2) \rangle$ により表した。

まず, 基底状態 $|\Phi_0\rangle$ (=フェルミ真空)同士で H_1 をはさむと, H_1 の右辺第1項は定数であるから

$$\sum_i \langle i|h|i \rangle \langle \Phi_0|\Phi_0 \rangle = \sum_i \langle i|h|i \rangle \quad (686)$$

となる。第2項については, normal-ordered form をはさむ積分になるから0である。したがって, Slater–Condon 則の1つとして知られる次式

$$\langle \Phi_0|H_1|\Phi_0 \rangle = \sum_{i=0}^N \langle i|h|i \rangle \quad (687)$$

が得られる。また, $|\Phi_0\rangle$ 同士で H_2 をはさんだ場合, H_2 の右辺第1項は定数であるから,

¹ Normal-ordered form と Wick の定理を利用すると, 実際に Slater 行列式で Hamiltonian をはさんで行列要素を計算するよりもはるかに容易に Slater–Condon 則を得ることができる(必要な計算は付録6でほぼ完了している)。

$$\frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij || ij \rangle \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij || ij \rangle = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \langle ij || ij \rangle \quad (688)$$

となる。第2項と第3項については、normal-ordered form をはさむ積分になるから0である。したがって、

$$\langle \Phi_0 | H_2 | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle ij || ij \rangle = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{(i<)j}^N \langle ij || ij \rangle \quad (689)$$

が得られる。

次に、1つの占有軌道(k)を1つの非占有軌道(a)で置き換えた状態(1電子励起状態) $|\Phi_k^a\rangle = a_a^\dagger a_k |\Phi_0\rangle$ と $|\Phi_0\rangle$ で H_1 をはさむと、 H_1 の右辺第1項は定数であり、 $|\Phi_k^a\rangle$ と $|\Phi_0\rangle$ は直交するから、

$$\sum_i \langle i | h | i \rangle \langle \Phi_i^a | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (690)$$

となる。第2項の演算子部を $|\Phi_k^a\rangle$ と $|\Phi_0\rangle$ はさむと

$$\langle \Phi_k^a | \{a_p^\dagger a_q\}_0 | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | a_k^\dagger a_a \{a_p^\dagger a_q\}_0 | \Phi_0 \rangle \quad (691)$$

の形になるが、この積分は付録6の式(564)の中の積分と同形であるから、

$$\langle \Phi_k^a | H_1 | \Phi_0 \rangle = \sum_{pq} \langle p | h | q \rangle \delta_{q \in k} \delta_{qk} \delta_{p \in a} \delta_{pa} = \langle a | h | k \rangle \quad (692)$$

となり、

$$\langle \Phi_k^a | H_1 | \Phi_0 \rangle = \langle a | h | k \rangle \quad (693)$$

が得られる。 $|\Phi_0\rangle$ と $|\Phi_k^a\rangle = a_a^\dagger a_k |\Phi_0\rangle$ で H_2 をはさむと、 H_2 の右辺第1項については $|\Phi_k^a\rangle$ と $|\Phi_0\rangle$ の直交性より0である。第2項の演算子部を $|\Phi_k^a\rangle$ と $|\Phi_0\rangle$ はさむと

$$\langle \Phi_k^a | \{a_p^\dagger a_q\}_0 | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | a_k^\dagger a_a \{a_p^\dagger a_q\}_0 | \Phi_0 \rangle \quad (694)$$

の形になるが、式(694)は式(691)とまったく同じであるから、

$$\sum_{ipq} \langle ip || iq \rangle \langle \Phi_k^a | \{a_p^\dagger a_q\}_0 | \Phi_0 \rangle = \sum_{ipq} \langle ip || iq \rangle \delta_{q \in k} \delta_{qk} \delta_{p \in a} \delta_{pa} = \sum_i \langle ia || ik \rangle \quad (695)$$

を得る。第3項の演算子部を $|\Phi_k^a\rangle$ と $|\Phi_0\rangle$ ではさむと

$$\langle \Phi_k^a | \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\}_0 | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | a_k^\dagger a_a \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\}_0 | \Phi_0 \rangle \quad (696)$$

の形になるが、この積分は付録6の式(567)の中の積分と同形であり、2つの normal-ordered form の中の演算子の数が異なるために fully contracted term を作ることができず0になる。したがって、

$$\langle \Phi_k^a | H_2 | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle ia || ik \rangle \quad (697)$$

が得られる。

最後に、2つの占有軌道(k と l)を2つの非占有軌道(a と b)で置き換えた状態(2電子励起状態) $|\Phi_{kl}^{ab}\rangle = a_b^+ a_l a_a^+ a_k |\Phi_0\rangle$ と $|\Phi_0\rangle$ で H_1 をはさむと、 H_1 の右辺第1項については $|\Phi_{kl}^{ab}\rangle$ と $|\Phi_0\rangle$ の直交性により0であり、第2項の演算子部を $|\Phi_{kl}^{ab}\rangle$ と $|\Phi_0\rangle$ ではさむと、

$$\langle \Phi_{kl}^{ab} | \{a_p^+ a_q\}_0 | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | a_k^+ a_a a_l^+ a_b \{a_p^+ a_q\}_0 | \Phi_0 \rangle \quad (698)$$

の形になるが、fully contracted term を作ることができないので0となるから、

$$\langle \Phi_{kl}^{ab} | H_1 | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (699)$$

となる。次に、 $|\Phi_0\rangle$ と $|\Phi_{kl}^{ab}\rangle = a_b^+ a_l a_a^+ a_k |\Phi_0\rangle$ で H_2 をはさむと、 H_2 の右辺第1項については $|\Phi_{kl}^{ab}\rangle$ と $|\Phi_0\rangle$ の直交性から0であり、第2項の演算子をはさむと

$$\langle \Phi_{kl}^{ab} | \{a_p^+ a_q\}_0 | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | a_k^+ a_a a_l^+ a_b \{a_p^+ a_q\}_0 | \Phi_0 \rangle \quad (700)$$

の形になるが、fully contracted term を作ることができないので0になる。第3項の演算子部をはさむと

$$\langle \Phi_{kl}^{ab} | \{a_p^+ a_q^+ a_s a_r\}_0 | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | a_k^+ a_a a_l^+ a_b \{a_p^+ a_q^+ a_s a_r\}_0 | \Phi_0 \rangle \quad (701)$$

の形になり、この積分は付録6の式(575)の中の積分と同じ形であるから、式(577)-4の i, j を k, l に置き換えて、

$$\langle \Phi_{kl}^{ab} | H_2 | \Phi_0 \rangle = \langle ab || kl \rangle \quad (702)$$

を得る。以上で得られた Slater–Condon 則を表8にまとめる。Hamiltonian をはさむ2つの状態の軌道の相違数が増えるほど、行列要素を構成する項は少なくなり、軌道の相違数が3つ以上になると、 H_1 も H_2 も行列要素は0になる¹。

¹ n 電子演算子をはさむ2つの状態の軌道が $(n+1)$ 個以上異なる行列要素の値は0である。

表8. Slater–Condon 則のまとめ

| $ \Psi\rangle$ | $\langle\Psi H_1 \Phi_0\rangle$ | $\langle\Psi H_2 \Phi_0\rangle$ |
|--|-------------------------------------|---|
| $ \Phi_0\rangle$ | $\sum_{i=0}^N \langle i h i\rangle$ | $\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle ij ij\rangle = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{(i<)j}^N \langle ij ij\rangle$ |
| $ \Phi_k^a\rangle$ | $\langle a h k\rangle$ | $\sum_{i=1}^N \langle ia ik\rangle$ |
| $ \Phi_{kl}^{ab}\rangle$ | 0 | $\langle ab kl\rangle$ |
| $ \Phi_{klm\cdots}^{abc\cdots}\rangle$ | 0 | 0 |

なお，Slater–Condon 則を $H = H_1 + H_2$ の行列要素として記す場合は

$$\langle\Phi_0|H|\Phi_0\rangle = \sum_i \langle i|h|i\rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle ij||ij\rangle \quad (703)$$

$$\langle\Phi_k^a|H|\Phi_0\rangle = \langle a|h|k\rangle + \sum_{i=1}^N \langle ia||ik\rangle \quad (704)$$

$$\langle\Phi_{kl}^{ab}|H|\Phi_0\rangle = \langle ab||kl\rangle \quad (705)$$

となる。なお，式(704)の右辺は反対称行列要素の性質(式(323))を用いて，

$$\langle\Phi_k^a|H|\Phi_0\rangle = \langle a|h|k\rangle + \sum_{i=1}^N \langle ai||ki\rangle \quad (706)-1$$

$$= \langle a|h|k\rangle + \sum_{i=1}^N \{\langle ai||ki\rangle - \langle ai||ik\rangle\} \quad (706)-2$$

と書き換えることができる。式(706)-2の右辺で略されている文字をすべて示すと，

$$\langle a(1)|h(1)|k(1)\rangle + \sum_{i=1}^N \{\langle a(1)i(2)|k(1)i(2)\rangle - \langle a(1)i(2)|i(1)k(2)\rangle\} \quad (707)$$

となる。式(707)の3つの項について，左から $\langle a(1)|$ をかけた電子1による積分を除外すると，

$$\langle a(1)|h(1)|k(1)\rangle \rightarrow h(1)|k(1)\rangle \quad (708)$$

$$\langle a(1)i(2) | k(1)i(2) \rangle \rightarrow \langle i(2) | g_{12} | k(1)i(2) \rangle_2 = \langle i(2) | g_{12} | i(2) \rangle_2 | k(1) \rangle \quad (709)$$

$$\langle a(1)i(2) | i(1)k(2) \rangle \rightarrow \langle i(2) | g_{12} | i(1)k(2) \rangle_2 = \langle i(2) | g_{12} | k(2) \rangle_2 | i(1) \rangle \quad (710)$$

となる。式(709)と式(710)の右辺は、式(647)と式(648)と同様に、クーロン演算子 J_i と交換演算子 K_i により、

$$J_i(1) | k(1) \rangle := \langle i(2) | g_{12} | i(2) \rangle_2 | k(1) \rangle \quad (711)$$

$$K_i(1) | k(1) \rangle := \langle i(2) | g_{12} | k(2) \rangle_2 | i(1) \rangle \quad (712)$$

と表すことができる。したがって、式(707)は

$$\langle a(1) | h(1) + \sum_{i=1}^N [J_i(1) - K_i(1)] | k(1) \rangle \quad (713)$$

と書ける。式(713)の中の演算子部は Fock 演算子

$$f(1) = h(1) + \sum_{i=1}^N [J_i(1) - K_i(1)] \quad (714)$$

であるから、式(713)は Fock 行列の (a, k) 要素である f_{ak} を表している。Hartree–Fock 計算により Fock 行列が対角化されれば

$$f_{ak} = \delta_{ak} \varepsilon_a \quad (715)$$

となり (ε_a は軌道 a の軌道エネルギー), $a \neq k$ のとき $f_{ak} = 0$ であるから, $\langle \Phi_k^a | H | \Phi_0 \rangle = 0$ より Brillouin の定理が成り立つ。

式(70)で示した Fock 演算子

$$f = h + \sum_i (2J_i - K_i) \quad (716)$$

と、式(714)の Fock 演算子

$$f = h + \sum_i (J_i - K_i) \quad (717)$$

のクーロン演算子の前の係数が異なる点について考察しておこう(多くの教科書は式(717)で記しているが、文献21, 23, 24は式(716)を記している¹⁾)。相違の原因は、演算子を定義する際に空間軌道による積分(空間積分)を用いるかスピン軌道を用いるか、である。式(716)も式(717)と同様に式(706)に由来しているはずなので、式(706)を空間積分で表記する必要がある。しかし、空間積分による表記は化学者の記法でのみ定義されることが多いので、はじめに、物理学者の記法で書かれている式(706)-2の右辺第2項を化学者の記法に書き換えておく。

¹ 筆者は学生時代、クーロン演算子の前の係数が成書によって異なる理由がわからず混乱した。

$$\sum_{i=1}^N \{\langle ai | ki \rangle - \langle ai | ik \rangle\} \longrightarrow \sum_{i=1}^N \{[ak | ii] - [ai | ik]\} \quad (718)$$

なお，ここでは，書き換え後も同じ和の引数を用いた。式(718)の右辺は2電子積分であるが，和の引数が1つであるから，付録4の式(345)を適用して，

$$\sum_{i=1}^N \{[ak | ii] - [ai | ik]\} \quad (719)-1$$

$$= \sum_{i=1}^{N/2} \{(ak | ii) - (ai | ik)\} + \sum_{i=1}^{N/2} \{(ak | \bar{i} \bar{i}) - \underbrace{(a\bar{i} | \bar{i}k)}_0\} \quad (719)-2$$

$$= \sum_{i=1}^{N/2} \{2(ak | ii) - (ai | ik)\} \quad (719)-3$$

となる(第1項のクーロン積分に係数2が付いた！)。したがって，式(706)を空間積分で表した式として，

$$\langle \Phi_k^a | H | \Phi_0 \rangle = (a | h | k) + \sum_{i=1}^{N/2} \{2(ak | ii) - (ai | ik)\} \quad (720)$$

が得られる(1電子積分には記法による相違はない)。式(711)および式(712)と同様に，空間積分を用いた演算子

$$J_i(1) | k(1) \rangle = (i(2) | g_{12} | i(2))_2 | k(1) \rangle \quad (721)$$

$$K_i(1) | k(1) \rangle = (i(2) | g_{12} | k(2))_2 | i(1) \rangle \quad (722)$$

を定義すれば，Fock 演算子が式(716)の形になる。和の上限について注意を払うと， N 電子系について，式(716)は

$$f = h + \sum_{i=1}^{N/2} (2J_i - K_i) \quad (723)$$

であり，式(717)は

$$f = h + \sum_{i=1}^N (J_i - K_i) \quad (724)$$

となる。式(723)では行列要素が空間積分で表されており，系の電子数の1/2が和の上限になる。一方，式(724)では行列要素がスピン軌道の積分で表されており，系の電子数が和の上限になる。なお，式(723)の場合，和の上限が N と書かれていても，系の電子数を $2N$ 個に設定している場合があるので，和の上限を見て判断すべきでない。

文献

1. 細矢治夫, *Mol. Sci.* **1**(1), A0013 (2007)
2. A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Macmillan: 1982. (Dover 版は A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover: NY, 1996 (ISBN: 978-0-486-69186-2)) 日本語版 : 大野公男, 阪井建男, 望月祐志 訳「新しい量子化学(上・下)」東京大学出版会 (上巻 : 1990年(第2刷)¹, 下巻 : 1988年(第1刷))
3. 藤永 茂「入門分子軌道法 –分子計算を手がける前に–」講談社サイエンティフィク (2005年(第12刷)²)
4. 永井佑紀「第二量子化に関するノート(Fermion のみ)」(2005年)
https://webpark1378.sakura.ne.jp/nagai/note0415_daini.pdf
5. G. C. Wick, The Evaluation of the Collision Matrix. *Phys. Rev.*, **80**, 268–272 (1950)
6. W. Klopper and D. P. Tew, *Second Quantization*. C⁴ Tutorial, Zürich (Switzerland), October 2–4, 2006
<https://www.ipc.kit.edu/theochem/download/Kapitel2.pdf>
7. T. Saue, *Second Quantization –Application–*. European Summer School in Quantum Chemistry (ESQC), Sicily (Italy), September 11–24, 2022
https://www.esqc.org/lectures/saue_secQ_partII.pdf
8. 原著 : E. R. Cohen, T. Cvitaš, J. G. Frey, B. Holmström, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner, H. L. Strauss, M. Takami, and A. J. Thor, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, IUPAC Green Book, 3rd Edition, 2nd Printing, IUPAC & RSC Publishing, Cambridge, 2007) 日本語版 : 産業技術総合研究所計量標準総合センター 訳「物理化学で用いられる量・単位・記号」第3版, 講談社サイエンティフィク (2009年)
原著は下記 URL からダウンロード可能。
<http://media.iupac.org/publications/books/gbook/IUPAC-GB3-2ndPrinting-Online-22apr2011.pdf>
日本語訳は講談社サイエンティフィクの厚意により下記 URL からダウンロード可能。
http://www.nmij.jp/public/report/translation/IUPAC/iupac/iupac_green_book_jp.pdf
正誤表は下記 URL からダウンロード可能。
<http://www.nmij.jp/public/report/translation/IUPAC/iupac/GB-errata-20101201.pdf>
9. C. Bloch and C. de Dominicis, Un Développement du Potentiel de Gibbs d'un Système Quantique Composé d'un Grand Nombre de Particules, *Nucl. Phys.* **7**, 459–479 (1958)
10. M. Gaudin, Une Démonstration Simplifiée du Théorème de Wick en Mécanique Statistique, *Nucl. Phys.* **15**, 89–91 (1960)

¹ 第1刷は1987年。

² 第1刷は1990年。

11. S. Kvaal, *Lecture notes for FYS-KJM 4480 –Quantum mechanics for many-particle systems–*, September 17, 2017
12. L. Brillouin, Les Problèmes de Perturbations et les Champs Self-Consistents, *J. Phys. Radium*, **3**, 373–389 (1932)
13. L. Brillouin, Le Champ Self-Consistent de Fock pour les Électrons des Métaux, *J. Phys. Radium*, **5**, 413–418 (1934)
14. 山崎勝義「量子論におけるブラ・ケット表記」漁火書店
https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref24_braket.pdf
15. E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.*, **41**, 656–658 (1964)
16. E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.*, **42**, 4199–4200 (1965)
17. 佐甲徳栄「フントの規則(Hund's rule)」しょうとつ：原子衝突研究協会誌，第10巻，第1号，22 (2013年)
<https://cir.nii.ac.jp/crid/1540291245332091136>
18. 佐甲徳栄「ヘリウム様原子におけるフントの第一規則の起源」日本物理学会誌，第68巻，第6号，1–8 (2013年)
https://doi.org/10.11316/butsuri.68.6_358
19. 志賀基之「電子状態理論の初歩 I～XI」分子シミュレーション研究会会誌“アンサンブル” (2012～2019年)
20. 和佐田(筒井)祐子，和佐田裕昭「分子軌道法計算プログラム Gaussian 03 (その1～10)」名古屋大学情報連携基盤センターニュース (2006～2008年)
21. 大岩正芳「初等量子化学 –その計算と理論–」第2版，化学同人 (2004年(第15刷)¹)
22. Ghent Quantum Chemistry Group, *Two-electron integrals*, Knowdes
<https://gqcg-res.github.io/knowdes/two-electron-integrals.html>
23. 米沢禎二郎，永田親義，加藤博史，今村 詮，諸熊奎治「三訂 量子化学入門(上)」化学同人 (1984年(第3版第2刷)²)
24. 寺嶋正秀，馬場正昭，松本吉泰「現代物理化学」化学同人 (2015年(初版第1刷))
25. J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **34**, 1293–1322 (1929) (DOI: 10.1103/PhysRev.34.1293)
26. 本郷研太，小山田隆行，川添良幸，安原 洋「フント則の起源は何か？」日本物理学会誌，第60巻，第10号，799–803 (2005年) (DOI: 10.11316/butsuri1946.60.799)
27. 安原 洋，小山田隆行，本郷研太，丸山洋平「フント経験則の解釈：模型から ab initio へ戦略を転換する起点」物性研究，**92**(5–6), 438–493 (2009)
<http://hdl.handle.net/2433/169144>

¹ 第1刷は1988年。

² 第1刷は1983年。

28. 川添良幸「磁性の根源 ―85年も続いた誤解―」金属(トピックス), **84**(9), 1-13 (2014)
https://www2.hamajima.co.jp/~tenjin/ypc/223/kawazoe_topics2014vol64no9.pdf
29. 山崎勝義「歳差運動の物理学」漁火書店
https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref05_precess.pdf

あとがき

電子1対の入れ替えによる波動関数の反対称性を表すために、行列式の行や列の入れ替えによる逆符号化の性質を利用した Slater 行列式は、(学生時代の筆者にとって)多電子系の量子論における英雄的大スターであった。しかし、第2量子化(占有数表示)によって Slater 行列式(の知識)が不要になることを知ったとき、“Slater ロス”に寂しさを感じると同時に、それまでの自らの量子論の理解体系に対するパラダイムシフト的な衝撃を感じた。また、交換子の扱いさえままならない状況で「反交換子」という用語を耳にしたとき、畏怖の念を抱いたことが思い出される。その後、光と分子の相互作用(多光子過程)の理論的扱いの中で電磁場の量子化にふれたものの、それが第2量子化とは気付かないまま、Schatz and Ratner のテキストに出会ってのはじめて第2量子化という概念を意識した、というのが筆者の第2量子化にまつわる経緯である。

Schatz and Ratner のテキストは、前の章で読んだことが、あとの章で必ず必要になる(役立つ)ように書かれており、後半の章を読みながら前半の章を見直すことで、前半の内容がより深く理解できるよう巧みに組み上げられた構成になっている。式の導出(変形)が課されている練習問題やよく考えられた章末問題が与えられているが、どれも簡単には解けない¹。著者自身が序言の中で、練習・章末問題について、「Some of the problems are quite lengthy and challenging. (いくつかの問題は、大変手間のかかる難しい問題である。)」と述べている²。また、日本語版の訳者まえがきに、テキストについて「学部後期から大学院にかけての量子化学の教科書としてだけでなく、物理化学、化学物理の研究室でのセミナー、新しくこの分野に参入しようとしている若い研究者などに最適である。」と記されている。筆者の研究室のセミナーテキストとして輪読した際、式変形や章末問題の解答を資料として配付しようと考え、手書きで残していたメモを参考にして、Monograph の形に仕上げたのが本書である。占有数表示の解説として、フェルミオン演算子については式(2)~(8)、ボソン演算子については式(16)~(22)を示している成書は多いが、演算子の性質を知るだけでなく、具体的な系を実際に(手で)計算することで占有数表示の理解が格段に深まると考えて本書を著した。今や、タンパク質のような多原子分子も量子化学計算で扱われており、本書で示したような、最小基底関数系による H₂分子の Hartree-Fock SCF 計算を行っている研究者がいるはずもないが、計算原理のエッセンスは H₂分子の中にもたっぷり詰まっている³。量子化学計算について述べられた意義深い言葉(抜粋)を3件引用しておこう。

(文献1, page 4)

量子化学計算の分野では、大きく、かつ精密な *ab initio* 計算で実験を凌駕するような分子の構造や反応についての良い結果がどんどん得られるようになって来ている。しかし、その計算結果について論理的な説明ができなければ、大きなマシンのボタン押したのと同じことになってしま

¹ 簡単に解けないのは筆者だけかもしれない。

² 著者が難しいと述べるくらいだから、簡単に解けなくてもよさそうである。

³ §3で紹介した、テキスト6.6.3節の冒頭の文章に「The classic problem for discussion of chemical binding is H₂, using a minimum basis of one 1s orbital on each other. (化学結合論の古典的問題は、各核上に1s軌道を最小基底として用いる H₂に帰着できる。)」と書かれている。筆者は、この文章の「古典的」が「古い」という意味ではなく、「模範となるもの」「代表的なもの」という意味であると思う。

う。それでは技術の一つの進歩に過ぎず、サイエンスの成果ではない。

(文献2(上), 訳者序文(p. ix))

分子の電子構造の非経験的計算は、いまや化学、物理ばかりでなく、化学工学、薬学、生物学、天文学、物質化学等々の各分野で広く使われている。最小限のデータさえ与えてやれば、結果が得られるようなプログラムシステム(たとえば Gaussian 82)も存在する。しかしそのプログラムシステムの中でどのような計算が行われ、出てくる結果がどの程度信頼性をもつのかを知ることなしに、そういうプログラムを“ブラックボックス”として使うのは、大変危険なことである。

(文献3, おわりに(p. 197))

「計算したらこうなった、だけでは、化学現象を理解したことにはならない」とよく聞かされる。私も今までそう思って過ごしてきた。しかし、自然というものの振る舞いには、封筒の裏やレストランのナプキンの上にチョコチョコとなにか書くだけでは、説明できないような微妙な面がある。Schrödinger 方程式と Pauli の原理という基礎理論はわかっている、しっかりした計算を試みなければわからないこと、その結果の細部を簡単な“理論”やイメージで解釈しおおせないこともたくさんあるだろう。・・・(中略)・・・。H₂O の形などは1秒もかからないうちに算出できる時代になった。そうすると、∠HOH が104°で、90°でないのはなぜか、H₂S の∠HSH が90°に近いのはなぜか、などについて、もたもた理屈をつけてみるよりも、実験では定めにくいソフトな分子の形、その変形のありさま、X 線では見えにくい H 原子の位置などを、計算でさっさと出してみて、そこからさらに面白い化学の問題に考えを進めた方がよい。

上記3件のメッセージから、いろいろな立場や考え方があることがわかる。筆者のような実験屋の場合、実験装置の動作原理を理解しないまま装置を操作すると、信号観測の前に身の危険をとまなうが、かといって、使用するすべての実験装置の構造や動作原理を100 %理解するまで実験してはならないとすると、実験を始めることはできない。したがって(玉虫色の表現になるが)、実験でも計算でも、道具内部の仕組みをある程度理解する努力と道具を正しく操作する努力のバランスが重要であり、いずれか一方の努力のみ積み上げて、信頼できるデータは得られないであろう。筆者は量子化学計算を本業としない(実験屋である)が、第2量子化(占有数表示)という概念は、実験データ(信号)の形で原子・分子から届く“メッセージ”を読み解くための重要な言語であり、(筆者自身は片言であるが)コミュニケーションツールとして大きな威力を感じている。Kronecker のデルタと contraction の線で埋め尽くされた紙面の多い本書であるが、占有数表示の理解にわずかでも役立つならば、望外の喜びである。

占有数表示(Fock 表示)演習問題

| | |
|-------------|---------|
| 2022年 2月28日 | 初版第1刷 |
| 2023年 2月19日 | 初版第10刷 |
| 2023年 2月26日 | 第2版第2刷 |
| 2023年 3月 5日 | 第3版第1刷 |
| 2023年 3月21日 | 第4版第6刷 |
| 2023年 6月 4日 | 第5版第7刷 |
| 2024年 4月 7日 | 第6版第4刷 |
| 2024年 4月14日 | 第7版第1刷 |
| 2024年 5月 5日 | 第8版第2刷 |
| 2024年 5月12日 | 第9版第3刷 |
| 2024年 5月19日 | 第10版第3刷 |
| 2024年 5月26日 | 第11版第4刷 |
| 2024年 6月 2日 | 第12版第2刷 |
| 2024年 6月 9日 | 第13版第2刷 |
| 2024年 9月15日 | 第14版第8刷 |

著者 山崎 勝義
発行 漁火書店

検印



印刷 ブルーコピー
製本 ホッチキス
