

29. 占有数表示(Fock 表示)の演習問題

占有数表示(Fock 表示)の演習問題

§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)のテキスト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状態を占める数(占有数)を用いてボース粒子(ボソン(boson))やフェルミ粒子の他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・・・」と考えることが多い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(Fock 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。

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⁶。

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。

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。

⁶ 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。

G. C. Schatz and M. A. Ratner

Quantum Mechanics in Chemistry; Prentice-Hall: Englewood-Cliffs, NJ, 1993.¹

(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.²」(・・・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³、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⁴)の生成演算子⁵ a_i^+ および消滅演算子⁶ a_i には以下の性質がある⁷。演算子 \hat{x} , \hat{y} の反交換子(anticommutator)⁸

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

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(n_i は状態 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、 n_i は0か1しか許されないので、

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

¹ 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。

² N. R. Kestner, *J. Chem. Educ.* **71**(3), A82–A83 (1994).

³ 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。

⁴ 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。

⁵ 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。

⁶ 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。

⁷ 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。

⁸ 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。

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

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

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

となる。 $|\text{vac}\rangle$ は真空状態(粒子がない状態)を表しており、 $|0\rangle$ (あるいは、何も記さず $| \rangle$)と書く場合もある¹。 $|1_i\rangle$ は i という状態をフェルミ粒子1個が占有している状態を表している。フェルミ粒子は1つの状態を1個の粒子しか占有できないから、すでに1個の粒子がある状態 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は見えませんが、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、「 $a_i a_j$ 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)は状態 i と状態 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、状態 i の次に状態 j の占有数を変化させる場合と状態 j の次に状態 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)。 $i=j$ の場合、式(9)および式(10)について $i=j$ の場合、

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

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

が得られる。また、式(3)からは、

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

が得られるから、「 $a_i a_j^+$ (あるいは $a_j^+ a_i$)の a_i と a_j^+ 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、

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。

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

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

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

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)。粒子が電子の場合、演算子 a_i および a_i^+ 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。

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²)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、

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

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

を満たし、

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

$$b_i |vac\rangle = 0 \quad (19)$$

となる(式(18)の導出は付録1参照)。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³)は1つの状態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。また、ボース粒子も真空状態から個数を減らすことができないので、フェルミ粒子と同様に式(19)となる。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、

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

³ 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。

$$b_i b_j - b_j b_i = 0 \longrightarrow b_i b_j = b_j b_i \quad (20)$$

$$b_i^+ b_j^+ - b_j^+ b_i^+ = 0 \longrightarrow b_i^+ b_j^+ = b_j^+ b_i^+ \quad (21)$$

が得られ, 「 $b_i b_j$ の b_i と b_j (あるいは $b_i^+ b_j^+$ の b_i^+ と b_j^+) 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, 状態 i と j の粒子の消滅, 生成の際, どちらの状態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,

$$b_i b_j^+ - b_j^+ b_i = \delta_{ij} \longrightarrow \begin{cases} b_i b_j^+ = \delta_{ij} + b_j^+ b_i \\ b_j^+ b_i = -\delta_{ij} + b_i b_j^+ \end{cases} \quad (22)$$

が得られるから, 「 $b_i b_j^+$ の b_i と b_j^+ を入れ替えると δ_{ij} が生じ, $b_j^+ b_i$ の b_i と b_j^+ 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 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

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

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,

$$|\cdots n_{k\mu} \cdots\rangle = |\cdots 1_{k\mu} \cdots\rangle = \underbrace{a_{l\sigma}^+ a_{m\delta}^+ a_{n\rho}^+}_{\nu \text{個}} a_{k\mu}^+ \cdots | \text{vac}\rangle \quad (23)$$

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

$$a_{k\mu}^+ a_{k\mu} |\cdots n_{k\mu} \cdots\rangle = a_{k\mu}^+ a_{k\mu} |\cdots 1_{k\mu} \cdots\rangle = a_{k\mu}^+ a_{k\mu} \overbrace{a_{l\sigma}^+ a_{m\delta}^+ a_{n\rho}^+}^{\nu \text{回}} a_{k\mu}^+ \cdots | \text{vac}\rangle \quad (24-1)$$

$$= (-1)^\nu a_{k\mu}^+ a_{l\sigma}^+ a_{m\delta}^+ a_{n\rho}^+ a_{k\mu} a_{k\mu} \cdots | \text{vac}\rangle \quad (24-2)$$

$$= (-1)^\nu a_{k\mu}^+ \overbrace{a_{l\sigma}^+ a_{m\delta}^+ a_{n\rho}^+}^{\nu \text{回}} \cdots | \text{vac}\rangle \quad (24-3)$$

$$= (-1)^{2\nu} a_{l\sigma}^+ a_{m\delta}^+ a_{n\rho}^+ a_{k\mu}^+ \cdots | \text{vac}\rangle \quad (24-4)$$

$$= |\cdots 1_{k\mu} \cdots\rangle = |\cdots n_{k\mu} \cdots\rangle \quad (24-5)$$

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」という規則で考えてもよい。 $n_{k\mu} = 1$ 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、

$$|\cdots n_{k\mu} \cdots\rangle = \underbrace{|1_{l\sigma} 1_{m\delta} 1_{n\rho} 1_{k\mu} \cdots\rangle}_{\nu \text{個}} \quad (25)$$

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

$$a_{k\mu}^+ a_{k\mu} |\cdots n_{k\mu} \cdots\rangle = a_{k\mu}^+ a_{k\mu} \overbrace{|1_{l\sigma} 1_{m\delta} 1_{n\rho} 1_{k\mu} \cdots\rangle}^{\nu \text{回}} \quad (26-1)$$

$$= (-1)^\nu a_{k\mu}^+ a_{k\mu} |1_{k\mu} 1_{l\sigma} 1_{m\delta} 1_{n\rho} \cdots\rangle \quad (26-2)$$

¹ テキストの式(6.42c)および式(6.42d)を以下に示す。

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

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

$$=(-1)^\nu a_{k\mu}^+ |1_{l\sigma} 1_{m\delta} 1_{n\rho} \dots\rangle \quad (26-3)$$

$$=(-1)^\nu |1_{k\mu} 1_{l\sigma} 1_{m\delta} 1_{n\rho} \dots\rangle \quad (26-4)$$

$$=(-1)^{2\nu} |1_{l\sigma} 1_{m\delta} 1_{n\rho} 1_{k\mu} \dots\rangle \quad (26-5)$$

$$=|1_{l\sigma} 1_{m\delta} 1_{n\rho} 1_{k\mu} \dots\rangle = |\dots n_{k\mu} \dots\rangle \quad (26-6)$$

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

$$\nu = \sum_{i < k} n_i \quad (27)$$

で定義されるが¹、式(26)-1からわかるように、演算子が作用する状態 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 回の入れ替えが生じる。

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、

$$a_i^+ a_j^+ |\text{vac}\rangle = a_i^+ a_j^+ |\dots 0 \dots\rangle = |1_i 1_j\rangle \quad (28)$$

と書いても、

$$a_j^+ a_i^+ |\text{vac}\rangle = a_j^+ a_i^+ |\dots 0 \dots\rangle = |1_i 1_j\rangle \quad (29)$$

と書いてもよいと考えてしまいがちであるが、式(29)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、

$$a_i^+ a_j^+ |\text{vac}\rangle = a_i^+ |1_j\rangle = |1_i 1_j\rangle \quad (30)$$

であり、

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

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

§2 Fock 行列要素(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。

¹ $(-1)^\nu$ は Jordan-Wigner string と呼ばれる。

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) for the molecular electronic hamiltonian in an orthonormal basis, we can find f_{st} as

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

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

Exercise: Derive (6.109b) from (6.109a). To do so, remember that $\langle kn | lm \rangle = \langle nk | lm \rangle = \langle lm | nk \rangle$.

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)の導出を考えよう。テキストの式(6.109a)第2行(1電子演算子の行列要素)

$$-\left\langle \left[a_{t\mu}^+, \left[\sum_{lm} \sum_{\sigma} h_{lm} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma}, a_{s\mu} \right] \right]_+ \right\rangle \quad (32)$$

のブラとケットは基底状態¹を表しているから，基底状態を ψ で表し，式(32)を丁寧に表現すると，

$$-\left\langle \psi \left| \left[a_{t\mu}^+, \left[\sum_{lm} \sum_{\sigma} h_{lm} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma}, a_{s\mu} \right] \right]_+ \right| \psi \right\rangle \quad (33)$$

となる。

¹ 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る。

はじめに、式(33)の中の交換子(最も内側の[])の一般項を計算する。

$$[a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma}, a_{s\mu}] = a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} a_{s\mu} - \underbrace{a_{s\mu} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma}} \quad (34)$$

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),

$$a_{l\sigma}^+ \underline{a_{m\sigma} a_{s\mu}} = -\underline{a_{l\sigma}^+ a_{s\mu}} a_{m\sigma} \quad (35-1)$$

$$= -(\delta_{ls} \delta_{\sigma\mu} - a_{s\mu} a_{l\sigma}^+) a_{m\sigma} \quad (35-2)$$

$$= -\delta_{ls} \delta_{\sigma\mu} a_{m\sigma} + \underbrace{a_{s\mu} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma}} \quad (35-3)$$

が得られ、 $\underbrace{\hspace{2cm}}$ を付けた式(34)の右辺第2項と式(35)-3の第2項が相殺するから、式(34)は

$$[a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma}, a_{s\mu}] = -\delta_{ls} \delta_{\sigma\mu} a_{m\sigma} \quad (36)$$

となる。したがって、式(33)の交換子は

$$\left[\sum_{lm} \sum_{\sigma} h_{lm} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma}, a_{s\mu} \right] = -\sum_{lm} \sum_{\sigma} \delta_{ls} \delta_{\sigma\mu} h_{lm} a_{m\sigma} = -\sum_m h_{sm} a_{m\mu} \quad (37)$$

の形になる。式(37)を式(33)の反交換子に代入すると、

$$\left[a_{t\mu}^+, -\sum_m h_{sm} a_{m\mu} \right]_+ = -\sum_m h_{sm} [a_{t\mu}^+, a_{m\mu}]_+ = -\sum_m h_{sm} \delta_{mt} = -h_{st} \quad (38)$$

が得られるから、式(33)は

$$-\langle \psi | -h_{st} | \psi \rangle = h_{st} \langle \psi | \psi \rangle = h_{st} \quad (39)$$

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§6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。

$$-\frac{1}{2} \left\langle \left[a_{t\mu}^+, \left[\sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma}, a_{s\mu} \right] \right]_+ \right\rangle \quad (40)$$

を丁寧に表現すると、

$$-\frac{1}{2} \left\langle \psi \left| \left[a_{t\mu}^+, \left[\sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma}, a_{s\mu} \right] \right]_+ \right| \psi \right\rangle \quad (41)$$

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。

となる。

式(41)についても交換子の一般項から計算すると、

$$[a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma}, a_{s\mu}] = a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{s\mu} - \underbrace{a_{s\mu} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma}}_{(42)} \quad (42)$$

であるから、式(42)の右辺第1項を変形すると¹、

$$a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{s\mu} = -a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{s\mu} a_{n\sigma} \quad (43)-1$$

$$= a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{s\mu} a_{m\rho} a_{n\sigma} \quad (43)-2$$

$$= \delta_{ls} \delta_{\rho\mu} a_{k\sigma}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} - \underbrace{a_{k\sigma}^+ a_{s\mu} a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma}}_{(43)-3} \quad (43)-3$$

$$= \delta_{ls} \delta_{\rho\mu} a_{k\sigma}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} - \delta_{ks} \delta_{\sigma\mu} a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} + \underbrace{a_{s\mu} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma}}_{(43)-4} \quad (43)-4$$

が得られる。式(42)の右辺第2項と式(43)-4の第3項が相殺するから、式(42)は

$$[a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma}, a_{s\mu}] = \delta_{ls} \delta_{\rho\mu} a_{k\sigma}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} - \delta_{ks} \delta_{\sigma\mu} a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} \quad (44)$$

となる。したがって、式(41)の反交換子は

$$\left[a_{t\mu}^+, \left[\sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma}, a_{s\mu} \right] \right]_+ \quad (45)-1$$

$$= \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle (\delta_{ls} \delta_{\rho\mu} [a_{t\mu}^+, a_{k\sigma}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma}]_+) - \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle (\delta_{ks} \delta_{\sigma\mu} [a_{t\mu}^+, a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma}]_+) \quad (45)-2$$

$$= \sum_{kmn} \sum_{\sigma} \langle kn | sm \rangle \underbrace{[a_{t\mu}^+, a_{k\sigma}^+ a_{m\mu} a_{n\sigma}]_+}_A - \sum_{lmn} \sum_{\rho} \langle sn | lm \rangle \underbrace{[a_{t\mu}^+, a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\mu}]_+}_B \quad (45)-3$$

と変形することができる。

つづいて、式(45)-3の A と B を計算しよう。 A は

$$[a_{t\mu}^+, a_{k\sigma}^+ a_{m\mu} a_{n\sigma}]_+ = a_{t\mu}^+ a_{k\sigma}^+ a_{m\mu} a_{n\sigma} + a_{k\sigma}^+ a_{m\mu} a_{n\sigma} a_{t\mu}^+ \quad (46)$$

であり、式(46)の右辺第1項を変形すると、

$$\underline{a_{t\mu}^+ a_{k\sigma}^+ a_{m\mu} a_{n\sigma}} = -a_{k\sigma}^+ \underline{a_{t\mu}^+ a_{m\mu} a_{n\sigma}} \quad (47)-1$$

$$= -\delta_{mt} a_{k\sigma}^+ a_{n\sigma} + a_{k\sigma}^+ a_{m\mu} \underline{a_{t\mu}^+ a_{n\sigma}} \quad (47)-2$$

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。

$$= -\delta_{mt} a_{k\sigma}^+ a_{n\sigma} + \delta_{nt} \delta_{\sigma\mu} a_{k\sigma}^+ a_{m\mu} - a_{k\sigma}^+ a_{m\mu} a_{n\sigma} a_{t\mu}^+ \quad (47)-3$$

が得られるから、式(46)の右辺第2項と式(47)-3の右辺第3項が相殺し、 A (式(46))は

$$[a_{t\mu}^+, a_{k\sigma}^+ a_{m\mu} a_{n\sigma}]_+ = -\delta_{mt} a_{k\sigma}^+ a_{n\sigma} + \delta_{nt} \delta_{\sigma\mu} a_{k\sigma}^+ a_{m\mu} \quad (48)$$

となる。

一方、式(45)-3の B は

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

であり、式(49)の右辺第1項を変形すると、

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

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

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

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

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

となる。

次に、 A (式(48))と B (式(51))を式(45)-3に代入する。式(48)の右辺第1項を式(45)-3の A に代入すると、

$$-\sum_{kmn} \sum_{\sigma} \langle kn | sm \rangle \delta_{mt} a_{k\sigma}^+ a_{n\sigma} = -\sum_{kn} \sum_{\sigma} \langle kn | st \rangle a_{k\sigma}^+ a_{n\sigma} \quad (52)$$

となり、式(48)の右辺第2項を式(45)-3の A に代入すると

$$\sum_{kmn} \sum_{\sigma} \langle kn | sm \rangle \delta_{nt} \delta_{\sigma\mu} a_{k\sigma}^+ a_{m\rho} = \sum_{km} \langle kt | sm \rangle a_{k\mu}^+ a_{m\mu} \quad (53)$$

を得る(式(45)-3の第1項への代入が完了)。

式(51)の右辺第1項を式(45)-3の(負号も含めて) B に代入すると、

$$\sum_{lmn} \sum_{\rho} \langle sn | lm \rangle \delta_{mt} \delta_{\rho\mu} a_{l\rho}^+ a_{n\sigma} = \sum_{ln} \langle sn | lt \rangle a_{l\mu}^+ a_{n\mu} \quad (54)$$

となり、式(51)の右辺第2項を式(45)-3の(負号も含めて) B に代入すると、

$$-\sum_{lmn} \sum_{\rho} \langle sn | lm \rangle \delta_{nt} a_{l\rho}^+ a_{m\rho} = -\sum_{lm} \sum_{\rho} \langle st | lm \rangle a_{l\rho}^+ a_{m\rho} \quad (55)$$

を得る(式(45)-3の第2項への代入が完了)。

最後に、式(52) ~ (55)の和を式(41)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(41)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(52)~(55)はそれぞれ、

$$-\sum_{kn} \sum_{\sigma} \langle kn | st \rangle a_{k\sigma}^+ a_{n\sigma} = -\sum_{lm} \sum_{\sigma} \langle lm | st \rangle a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} \quad (56)$$

$$\sum_{km} \langle kt | sm \rangle a_{k\mu}^+ a_{m\mu} = \sum_{lm} \langle lt | sm \rangle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \quad (57)$$

$$\sum_{ln} \langle sn | lt \rangle a_{l\mu}^+ a_{n\mu} = \sum_{lm} \langle sm | lt \rangle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \quad (58)$$

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

の形になる。また、2電子積分について、

$$\langle lm | st \rangle = \langle st | lm \rangle \quad \text{および} \quad \langle lt | sm \rangle = \langle sm | lt \rangle \quad (60)$$

が成り立つから¹、式(56) = 式(59)および式(57) = 式(58)となる。以上より、式(56)と式(57)それぞれの2倍を式(41)に代入すると(式(41)の分母の2が消えて)、式(41)は

$$\sum_{lm} \left(\sum_{\sigma} \langle lm | st \rangle \langle \psi | a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} | \psi \rangle - \langle lt | sm \rangle \langle \psi | a_{l\mu}^+ a_{m\mu} | \psi \rangle \right) \quad (61)$$

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(61)はテキストの式(6.109b)の第2項

$$\sum_{lm} \left(\sum_{\sigma} \langle lm | st \rangle \langle a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} \rangle - \langle lt | sm \rangle \langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle \right) \quad (62)$$

に等しい³。テキストの式(6.109b)は式(39)と式(62)の和であるから、Fock 行列要素である

$$f_{st}^{\mu} = h_{st} + \sum_{lm} \left(\sum_{\sigma} \langle lm | st \rangle \langle a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} \rangle - \langle lt | sm \rangle \langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle \right) \quad (63)$$

が得られる⁴。閉殻系の場合、どの軌道についても α 電子と β 電子の数が等しいから、

¹ 2電子積分について、 $\langle lm | st \rangle = \langle lm | ts \rangle = \langle ml | st \rangle = \langle ml | ts \rangle = \langle st | lm \rangle$ などが成り立つ。占有数表示の場合、これらの積分に含まれる基底関数は軌道関数だけでスピン関数は含まれない(詳細は後述)。

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 $\langle a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} \rangle := \langle \psi_{MO} | a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} | \psi_{MO} \rangle$ である。

⁴ 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。

$$\langle a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} \rangle = \langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle \quad (64)$$

が成り立ち、式(63)はテキストの式(6.110)の形

$$f_{st}^{\mu} = h_{st} + \sum_{lm} (2\langle lm | st \rangle - \langle lt | sm \rangle) \langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle \quad (65)$$

になる。式(65)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電子積分の具体的な形は§6を参照)。なお、式(65)は、量子化学のテキストでよく見かける Fock 演算子

$$F = h_1 + \sum_j (2J_j - K_j) \quad (66)$$

の基底軌道 s と t による行列要素に対応している¹。

§3 H₂の Fock 行列要素(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 H₂が扱われており²、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 H₂, 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

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

The molecular orbitals are, from simple symmetry considerations,

ある。

¹ h_1 は(電子間反発を含まない)1電子演算子、 J_j はクーロン演算子、 K_j は交換演算子である。

² 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。

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

and in this representation the ground MO state is

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

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

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

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

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

(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

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

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。

$$\mathbf{f} = \begin{pmatrix} f_{++} & f_{+-} \\ f_{-+} & f_{--} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_{++} & 0 \\ 0 & f_{--} \end{pmatrix} \quad (67)$$

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

$$f_{++} = h_{++} + \sum_{lm} (2\langle lm | ++ \rangle - \langle l+ | +m \rangle) \langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle \quad (68)$$

となる(l, m は MO 基底関数の軌道の名称)。式(68)は、式(65)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(68)では式(65)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³(テキストの式(6.115))。

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。

³ 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。

$$\phi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2) \quad (1\sigma_g^+ \text{ 軌道}) \quad (69)$$

$$\phi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2) \quad (1\sigma_u^+ \text{ 軌道}) \quad (70)$$

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¹(位置は異なるが、軌道自体は同じものである(図1))。

式(68)の右辺第1項の h_{++} は、テキストの式(6.60a)型の積分であるから、演算子を h_1 と書くと、

$$h_{++} = \langle \phi_+ | h_1 | \phi_+ \rangle \quad (71-1)$$

$$= \frac{1}{2} \langle \phi_1 + \phi_2 | h_1 | \phi_1 + \phi_2 \rangle \quad (71-2)$$

$$= \frac{1}{2} (\langle \phi_1 | h_1 | \phi_1 \rangle + \langle \phi_1 | h_1 | \phi_2 \rangle + \langle \phi_2 | h_1 | \phi_1 \rangle + \langle \phi_2 | h_1 | \phi_2 \rangle) \quad (71-3)$$

$$= \frac{1}{2} (2\langle \phi_1 | h_1 | \phi_1 \rangle + 2\langle \phi_1 | h_1 | \phi_2 \rangle) \quad (71-4)$$

$$= h_{11} + h_{12} \quad (71-5)$$

が得られる²。なお、式(71)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(68)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

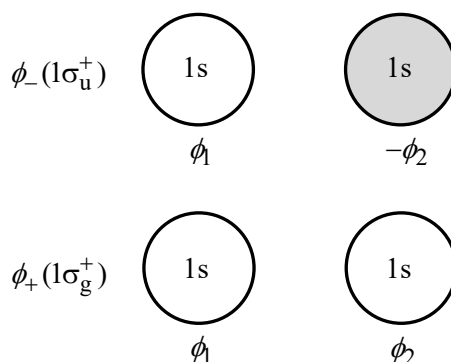


図1. H_2 の原子軌道 (ϕ_1, ϕ_2) と分子軌道 (ϕ_+, ϕ_-)

¹ 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。

² 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)。

配置 $(1\sigma_g^+)^2$ の基底状態 $|\psi_{\text{MO}}\rangle$ であるから、 $\langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle := \langle \psi_{\text{MO}} | a_{l\mu}^+ a_{m\mu} | \psi_{\text{MO}} \rangle$ 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(68)))。 $|\psi_{\text{MO}}\rangle = a_{+\beta}^+ a_{+\alpha}^+ | \text{vac} \rangle$ 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

$$\langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle := \langle \psi_{\text{MO}} | a_{l\mu}^+ a_{m\mu} | \psi_{\text{MO}} \rangle = \langle \text{vac} | a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{l\mu}^+ a_{m\mu} a_{+\beta}^+ a_{+\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (72)$$

(μ は α または β) を計算する¹。 $\mu = \alpha$ として、「演算子 $|\text{vac}\rangle$ 」部を変形すると、

$$a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{l\alpha}^+ \underline{a_{m\alpha} a_{+\beta}^+ a_{+\alpha}^+} | \text{vac} \rangle \quad (73)-1$$

$$= -a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{l\alpha}^+ a_{+\beta}^+ \underline{a_{m\alpha} a_{+\alpha}^+} | \text{vac} \rangle \quad (73)-2$$

$$= -\delta_{m+,a_{+\alpha}} \underline{a_{+\beta} a_{l\alpha}^+ a_{+\beta}^+} | \text{vac} \rangle + a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{l\alpha}^+ a_{+\beta}^+ a_{+\alpha}^+ \underbrace{a_{m\alpha}}_0 | \text{vac} \rangle \quad (73)-3$$

$$= \delta_{m+,a_{+\alpha}} a_{l\alpha}^+ \underline{a_{+\beta} a_{+\beta}^+} | \text{vac} \rangle \quad (73)-4$$

$$= \delta_{m+,a_{+\alpha}} \underline{a_{l\alpha}^+} | \text{vac} \rangle - \delta_{m+,a_{+\alpha}} a_{l\alpha}^+ a_{+\beta}^+ \underbrace{a_{+\beta}}_0 | \text{vac} \rangle \quad (73)-5$$

$$= \delta_{m+,a_{+\alpha}} \delta_{l+} | \text{vac} \rangle - \delta_{m+,a_{+\alpha}} \underline{a_{l\alpha}^+} \underbrace{a_{+\alpha}}_0 | \text{vac} \rangle \quad (73)-6$$

$$= \delta_{m+,a_{+\alpha}} \delta_{l+} | \text{vac} \rangle \quad (73)-7$$

が得られる²。念のため、 $\mu = \beta$ の場合も計算すると、

$$a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{l\beta}^+ \underline{a_{m\beta} a_{+\beta}^+ a_{+\alpha}^+} | \text{vac} \rangle \quad (74)-1$$

$$= \delta_{m+,a_{+\alpha}} \underline{a_{+\beta} a_{l\beta}^+ a_{+\alpha}^+} | \text{vac} \rangle - a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{l\beta}^+ a_{+\beta}^+ \underline{a_{m\beta} a_{+\alpha}^+} | \text{vac} \rangle \quad (74)-2$$

$$= \delta_{m+,a_{+\alpha}} \delta_{l+} \underline{a_{+\alpha} a_{+\alpha}^+} | \text{vac} \rangle - \delta_{m+,a_{+\alpha}} a_{l\beta}^+ \underline{a_{+\beta} a_{+\alpha}^+} | \text{vac} \rangle \quad (74)-3a$$

$$+ a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{l\beta}^+ a_{+\beta}^+ a_{+\alpha}^+ \underbrace{a_{m\beta}}_0 | \text{vac} \rangle \quad (74)-3b$$

$$= \delta_{m+,a_{+\alpha}} \delta_{l+} | \text{vac} \rangle - \delta_{m+,a_{+\alpha}} \delta_{l+} a_{+\alpha}^+ \underbrace{a_{+\alpha}}_0 | \text{vac} \rangle + \delta_{m+,a_{+\alpha}} a_{l\beta}^+ a_{+\alpha}^+ \underbrace{a_{+\beta}}_0 | \text{vac} \rangle \quad (74)-4$$

¹ $|\psi_{\text{MO}}\rangle = a_{+\beta}^+ a_{+\alpha}^+ | \text{vac} \rangle$ 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 共役の関係にある ($(a_i)^{\dagger} = a_i^+$)。

² 演算子を入れ替える計算を繰り返し行うのは、フェルミオン演算子の交換関係 $a_i a_j^+ = \delta_{ij} - a_j^+ a_i$ 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ためである。

$$= \delta_{m+} \delta_{l+} | \text{vac} \rangle \quad (74)-5$$

となり、 $\mu = \alpha$ の場合と同じ結果になる。したがって、

$$\langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle = \langle \text{vac} | a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{l\mu}^+ a_{m\mu} a_{+\beta}^+ a_{+\alpha}^+ | \text{vac} \rangle = \langle \text{vac} | \delta_{l+} \delta_{m+} | \text{vac} \rangle = \delta_{l+} \delta_{m+} \quad (75)$$

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、 $\langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle = 1$ である(テキストの式(6.116)以下の記述に一致)。式(75)を式(68)の右辺第2項に代入すると、

$$\sum_{lm} (2\langle lm | ++ \rangle - \langle l+ | +m \rangle) \langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle \quad (76)-1$$

$$= \sum_{lm} (2\langle lm | ++ \rangle - \langle l+ | +m \rangle) \delta_{l+} \delta_{m+} \quad (76)-2$$

$$= 2\langle ++ | ++ \rangle - \langle ++ | ++ \rangle \quad (76)-3$$

$$= \langle ++ | ++ \rangle \quad (76)-4$$

となるから、式(71)および式(76)より、テキストの式(6.117)の1行1列の行列要素

$$f_{++} = h_{++} + \langle ++ | ++ \rangle \quad (77)$$

が得られる¹。通常用いられる記号で表すと、

$$f_{++} = \varepsilon_+ = h_{++} + J_{++} \quad (78)$$

となる²。 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、

$$f_{--} = h_{--} + \sum_{lm} (2\langle lm | -- \rangle - \langle l- | -m \rangle) \langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle \quad (79)$$

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)は

$$f_{--} = h_{--} + 2\langle ++ | -- \rangle - \langle +- | -+ \rangle \quad (80)$$

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、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。

² 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エネルギーの和であると解釈することができる。

となるが、 $\langle ++|--\rangle = \langle --|++\rangle$ および $\langle +-|-+\rangle = \langle -+|+-\rangle$ を式(80)に適用すれば、テキストの式(6.117)の2行2列の行列要素

$$f_{--} = h_{--} + 2\langle --|++\rangle - \langle -+|+-\rangle \quad (81)$$

が得られる。通常用いられる記号で表すと、

$$f_{--} = \varepsilon_- = h_{--} + 2J_{+-} - K_{+-} \quad (82)$$

となり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、

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

となる。 h_{+-} は

$$h_{+-} = \langle \phi_+ | h_1 | \phi_- \rangle \quad (84-1)$$

$$= \frac{1}{2} \langle \phi_1 + \phi_2 | h_1 | \phi_1 - \phi_2 \rangle \quad (84-2)$$

$$= \frac{1}{2} (\langle \phi_1 | h_1 | \phi_1 \rangle - \langle \phi_1 | h_1 | \phi_2 \rangle + \langle \phi_2 | h_1 | \phi_1 \rangle - \langle \phi_2 | h_1 | \phi_2 \rangle) \quad (84-3)$$

$$= 0 \quad (84-4)$$

である。

式(83)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、2電子積分はそれぞれ

$$\langle lm|+-\rangle = \langle ++|+-\rangle := \langle \phi_+ \phi_+ | g_{12} | \phi_+ \phi_- \rangle \quad (85)$$

および

$$\langle l-|+m\rangle = \langle +-|++\rangle := \langle \phi_+ \phi_- | g_{12} | \phi_+ \phi_+ \rangle \quad (86)$$

¹ 式の内訳を考察すると、 ϕ_- 軌道に電子を1個配置したとすると、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エネルギー(2個分なので $2J_{++}$)
- K_{+-} : ϕ_+ 軌道上で自分と同じスピンをもつ電子との交換相互作用エネルギー

の和であると解釈することができる(クーロン相互作用は相互のスピンには関係なく生じ、交換相互作用は同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。交換相互作用は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)。

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(85)および式(86)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),

$$\langle ++|+- \rangle := \langle \phi_+\phi_+ | g_{12} | \phi_+\phi_- \rangle = g \otimes g \otimes u = u \quad (87)$$

$$\langle +-|++ \rangle := \langle \phi_+\phi_- | g_{12} | \phi_+\phi_+ \rangle = u \otimes g \otimes g = u \quad (88)$$

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(84)と式(87), (88)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の ϕ_+ 軌道の1電子軌道エネルギー ε_+ に対応している。

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

であるから、 ϕ_+ に式(69)を代入すると、

$$\langle ++|++ \rangle = \frac{1}{4} \langle (\phi_1 + \phi_2)(\phi_1 + \phi_2) | g_{12} | (\phi_1 + \phi_2)(\phi_1 + \phi_2) \rangle \quad (90)-1$$

$$= \frac{1}{4} \langle (\phi_1\phi_1 + \phi_1\phi_2 + \phi_2\phi_1 + \phi_2\phi_2) | g_{12} | (\phi_1\phi_1 + \phi_1\phi_2 + \phi_2\phi_1 + \phi_2\phi_2) \rangle \quad (90)-2$$

$$= \frac{1}{4} (\langle \underline{11|11} \rangle + \langle 11|12 \rangle + \langle 11|21 \rangle + \langle \underline{11|22} \rangle) \quad (90)-3a$$

$$+ \langle 12|11 \rangle + \langle \underline{12|12} \rangle + \langle \underline{12|21} \rangle + \langle 12|22 \rangle \quad (90)-3b$$

$$+ \langle 21|11 \rangle + \langle \underline{21|12} \rangle + \langle \underline{21|21} \rangle + \langle 21|22 \rangle \quad (90)-3c$$

$$+ \langle \underline{22|11} \rangle + \langle 22|12 \rangle + \langle 22|21 \rangle + \langle \underline{22|22} \rangle) \quad (90)-3d$$

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

$$\langle 11|11 \rangle = \langle 22|22 \rangle \quad (91)$$

$$\langle 11|22 \rangle = \langle 22|11 \rangle \quad (92)$$

$$\langle 12|12 \rangle = \langle 12|21 \rangle = \langle 21|12 \rangle = \langle 21|21 \rangle \quad (93)$$

$$\langle 11|12 \rangle = \langle 11|21 \rangle = \langle 12|11 \rangle = \langle 21|11 \rangle = \langle 22|12 \rangle = \langle 22|21 \rangle = \langle 12|22 \rangle = \langle 21|22 \rangle \quad (94)$$

により¹、式(90)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

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。成書によっては、分子積分と原子積分を区別するために原子積分を $\langle 12|11 \rangle$ と表記する場合もある。

が等しいから,

$$\langle ++|++ \rangle = \frac{1}{4}(2\langle 11|11 \rangle + 8\langle 21|11 \rangle + 4\langle 12|12 \rangle + 2\langle 11|22 \rangle) \quad (95)$$

となり, 式(71)と合わせて, テキストの式(6.118)

$$\varepsilon_+ = h_{++} + \frac{1}{4}(2\langle 11|11 \rangle + 8\langle 21|11 \rangle + 4\langle 12|12 \rangle + 2\langle 11|22 \rangle) \quad (96)$$

が得られる。

なお, MO 基底系の Fock 行列(式(67))

$$\mathbf{f}_{\text{MO}} = \begin{pmatrix} f_{++} & f_{+-} \\ f_{-+} & f_{--} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_{++} & 0 \\ 0 & f_{--} \end{pmatrix} \quad (97)$$

と AO 基底系の Fock 行列

$$\mathbf{f}_{\text{AO}} = \begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} \\ f_{21} & f_{22} \end{pmatrix} \quad (98)$$

は, 行列 \mathbf{C}

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (99)$$

を介して,

$$\mathbf{f}_{\text{AO}}\mathbf{C} = \mathbf{C}\mathbf{f}_{\text{MO}} \quad (100)$$

つまり,

$$\mathbf{C}^{-1}\mathbf{f}_{\text{AO}}\mathbf{C} = \mathbf{f}_{\text{MO}} \quad (101)$$

という関係になっており, これを行列で書くと,

$$\begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} \\ f_{21} & f_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_{++} & f_{+-} \\ f_{-+} & f_{--} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_{++} & 0 \\ 0 & f_{--} \end{pmatrix} \quad (102)$$

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(69), (70)から容易に得られるのは, 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,

$$\mathbf{C}^\dagger\mathbf{C} = \mathbf{C}^{-1}\mathbf{C} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \mathbf{E} \quad (103)$$

を満たしている(unitary 行列は $C^\dagger = C^{-1}$ を満たすが¹, 式(103)で $C^{-1} = C$ となっているのは特別なケースである。また, 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 C により,

$$(\phi_+, \phi_-) = (\phi_1, \phi_2)C \quad (104)-1$$

$$= (\phi_1, \phi_2) \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (104)-2$$

$$= \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2, \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 \right) \quad (104)-3$$

$$= \left(\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2), \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2) \right) \quad (104)-4$$

で与えられ, これが, 式(69)と式(70)に記された MO 固有関数である。行列 f_{AO} を対角化する行列 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, 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,

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2 \quad (105)$$

と仮定しているが, 重なり積分が0でなければ,

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = S_{ij} \quad (106)$$

である。これを電子演算子の計算に反映させると,

$$a_i a_j^\dagger = S_{ij} - a_j^\dagger a_i \quad (107)$$

となる。重なり積分が0でない場合, 式(100)の右辺に重なり積分行列 S が入り,

$$f_{AO}C = SCf_{MO} \quad (108)$$

の形になる³(式(108)を Roothaan 方程式と呼ぶ)。式(108)での f_{AO} と 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 f_{base} と f_{eigen} と表せば, 一般的に,

$$f_{base}C = SCf_{eigen} \quad (109)$$

と表すことができる。式(109)の f_{eigen} を得るには, まず, S について

$$B^{-1}SB = E \quad (110)$$

を満たす行列 B を見つける。行列 B で行列 C を変換して得られる行列を C' とすると

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

² 行列 C は係数行列と呼ばれる。

³ 行列 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。

($C' = BC$),

$$C = B^{-1}C' \quad (111)$$

であるから、式(111)を式(109)に代入して、

$$f_{\text{basis}} B^{-1}C' = S B^{-1}C' f_{\text{eigen}} \quad (112)$$

を得る。式(112)の両辺に左から B をかけると、

$$B f_{\text{basis}} B^{-1}C' = B S B^{-1}C' f_{\text{eigen}} = E C' f_{\text{eigen}} = C' f_{\text{eigen}} \quad (113)$$

となり、 $f'_{\text{basis}} := B f_{\text{eigen}} B^{-1}$ を定義すると、

$$f'_{\text{basis}} C' = C' f_{\text{eigen}} \quad (114)$$

の形になるから、

$$C'^{-1} f'_{\text{basis}} C' = f_{\text{eigen}} \quad (115)$$

として f_{eigen} (と同時に C') が得られる。実際の計算では、式(109)から式(115)までの1回の計算では終了しない。その理由は、式(63)からわかるように、 f_{eigen} の要素を与える $\langle a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} \rangle := \langle \psi_{\text{eigen}} | a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} | \psi_{\text{eigen}} \rangle$ が行列 C に依存するからである¹(ψ_{eigen} は基底関数と行列 C により決まる(式(104)))。したがって、1回目の計算では近似的な C を使って計算を行い、式(115)で得た C' を2回目の計算での C として用いる計算を行い、 C と C' が誤差内で一致するまで繰り返す²。この計算方法を self-consistent-field (SCF; 自己無撞着場³)法と呼ぶ。

§4 基底状態の全電子エネルギー(式(6.119))の導出

テキストの式(6.119)は§3の引用部に記した。

4.1 MO 基底系での計算

系の電子 Hamiltonian はテキストの式(6.75)

$$H = \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} \quad (116)$$

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

¹ $\langle a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} \rangle$ 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。

² 多くの場合、得られた全電子エネルギーの変化が 10^{-6} Hartree = 2.63 J 程度で誤差内で一致と判断する。

³ 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。

⁴ h_{lm} および $\langle kn | ml \rangle$ はそれぞれ、 $h_{lm} := \langle \phi_l(1) | h_1 | \phi_m(1) \rangle = \int \phi_l^*(1) h_1 \phi_m(1) d\tau_1$ および $\langle kn | ml \rangle := \langle \phi_k(1) \phi_n(1) | g_{12} | \phi_m(2) \phi_l(2) \rangle = \int \phi_k^*(1) \phi_n^*(1) g_{12} \phi_m(2) \phi_l(2) d\tau_1 d\tau_2$ であるが、占有数表示で表される Hamiltonian の h_{lm} および $\langle kn | ml \rangle$ 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 が異なるスピンをもつと $h_{lm} = 0$ になり、 $\langle kn | ml \rangle$ の場合も、軌道 k と n あるいは軌道 m と l のスピンが異なると $\langle kn | ml \rangle = 0$ になるが、そうならないように、演算子が $a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma}$ および $a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma}$ 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であるが、占有数表示の場合、Hamiltonian を組み上げた時点で分

(116)を MO 基底系の式として扱い(k, l, m, n が MO の+ ($=\phi_+$; 式(69))または- ($=\phi_-$; 式(70))に対応), 基底状態のエネルギーを計算する。

式(116)の右辺第1項由来のエネルギーは

$$\left\langle \psi_{\text{MO}} \left| \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} \right| \psi_{\text{MO}} \right\rangle = \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} \langle \psi_{\text{MO}} | a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} | \psi_{\text{MO}} \rangle \quad (117)$$

となるが, $\langle \psi_{\text{MO}} | a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} | \psi_{\text{MO}} \rangle$, つまり $\langle a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} \rangle$ については, 式(75)で計算済みである ($\langle a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} \rangle = \delta_{l+} \delta_{m+}$ であるから, $l=+, m=+$ のときのみ値をもち, $\langle a_{+\sigma}^+ a_{+\sigma} \rangle = 1$)。ただし, 式(117)では(式(68)や式(79)と違って) $\sigma = \alpha$ と $\sigma = \beta$ 両方の和をとるから,

$$\sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} \langle a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} \rangle = h_{++} \langle a_{+\alpha}^+ a_{+\alpha} \rangle + h_{++} \langle a_{+\beta}^+ a_{+\beta} \rangle = 2h_{++} \quad (118)$$

が得られる(テキストの式(6.119)の右辺第1項)。

式(116)の右辺第2項については,

$$\frac{1}{2} \left\langle \psi_{\text{MO}} \left| \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} \right| \psi_{\text{MO}} \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \langle \psi_{\text{MO}} | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | \psi_{\text{MO}} \rangle \quad (119)$$

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,

$$\langle \psi_{\text{MO}} | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | \psi_{\text{MO}} \rangle = \langle \text{vac} | a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{+\beta}^+ a_{+\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (120)$$

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

$$a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{+\beta}^+ a_{+\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (121)-1$$

$$= \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{+\alpha}^+ | \text{vac} \rangle - a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{+\beta}^+ a_{n\sigma} a_{+\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (121)-2$$

となるが, 項の数が多く式が混み合うので, 式(121)-2の第1項と第2項を別々に変形する。

(式(121)-2の第1項)

$$\delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{+\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (122)-1$$

$$= \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle \quad (122)-2$$

$$= \delta_{k+} \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} a_{+\alpha} a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle - \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} a_{+\alpha} a_{k\sigma}^+ a_{+\beta}^+ a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle \quad (122)-3$$

$$= \delta_{k+} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} | \text{vac} \rangle \quad (122)-4$$

子積分が0でない状態になっている(素晴らしい!)

(式(121)-2の第2項)

$$-a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{+\beta} a_{n\sigma} a_{+\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (123)-1$$

$$= -\delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{+\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (123)-2$$

$$= -\delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle \quad (123)-3$$

$$= \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} a_{+\alpha} a_{k\sigma}^+ a_{+\beta} a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle \quad (123)-4$$

$$= \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} a_{+\alpha} a_{k\sigma}^+ | \text{vac} \rangle \quad (123)-5$$

$$= \delta_{k+} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} | \text{vac} \rangle \quad (123)-6$$

以上の計算により,

$$\langle a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} \rangle := \langle \psi_{\text{MO}} | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | \psi_{\text{MO}} \rangle \quad (124)-1$$

$$= \langle \text{vac} | (\delta_{k+} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} + \delta_{k+} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta}) | \text{vac} \rangle \quad (124)-2$$

$$= \delta_{k+} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} + \delta_{k+} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} \quad (124)-3$$

が得られたので, 式(119)に代入すると,

$$\frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \langle a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} \rangle \quad (125)-1$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle (\delta_{k+} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} + \delta_{k+} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta}) \quad (125)-2$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{klmn} \langle kn | lm \rangle (\delta_{k+} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n+} + \delta_{k+} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n+}) \quad (125)-3$$

$$= \frac{1}{2} (\langle ++ | ++ \rangle + \langle ++ | ++ \rangle) \quad (125)-4$$

$$= \langle ++ | ++ \rangle \quad (125)-5$$

となる(テキストの式(6.119)の右辺第2項)。式(118)と合わせて, テキストの式(6.119)

$$E_{\text{tot}} = \langle \psi_{\text{MO}} | H | \psi_{\text{MO}} \rangle = 2h_{++} + \langle ++ | ++ \rangle \quad (126)$$

が得られる。通常用いられる記号で表すと、

$$E_{\text{tot}} = 2h_{++} + J_{++} \quad (127)$$

となる。式(126)からわかる重要な点は、電子反発(g_{12})を考慮すると、基底状態の全エネルギーが、電子2個に占有されている MO(ϕ_+)の軌道エネルギー(式(77))の2倍($2f_{++}$)に等しくならず、 $\langle ++|++ \rangle = \langle \phi_+ \phi_+ | g_{12} | \phi_+ \phi_+ \rangle$ だけ異なることである。

式(120)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¹。式(121)の演算子部を2つに分けて、

$$(a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+) (a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{+\beta}^+ a_{+\alpha}^+) | \text{vac} \rangle \quad (128)$$

とし、式(128)の後半部を計算すると、

$$a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{+\beta}^+ a_{+\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (129)-1$$

$$= \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} a_{m\rho} a_{+\alpha}^+ | \text{vac} \rangle - a_{m\rho} a_{+\beta}^+ a_{n\sigma} a_{+\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (129)-2$$

$$= \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} | \text{vac} \rangle - \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} a_{m\rho} a_{+\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (129)-3$$

$$= \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} | \text{vac} \rangle - \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} | \text{vac} \rangle \quad (129)-4$$

$$= (\delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} - \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta}) | \text{vac} \rangle \quad (129)-5$$

が得られ、式(129)-5を式(128)に代入したと想定して式(128)の前半部を計算すると、

$$a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle \quad (130)-1$$

$$= \delta_{k+} \delta_{\sigma\beta} a_{+\alpha} a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle - a_{+\alpha} a_{k\sigma}^+ a_{+\beta} a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle \quad (130)-2$$

$$= \delta_{k+} \delta_{l+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} | \text{vac} \rangle - \delta_{l+} \delta_{\rho\beta} a_{+\alpha} a_{k\sigma}^+ | \text{vac} \rangle \quad (130)-3$$

$$= \delta_{k+} \delta_{l+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} | \text{vac} \rangle - \delta_{k+} \delta_{l+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} | \text{vac} \rangle \quad (130)-4$$

$$= (\delta_{k+} \delta_{l+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} - \delta_{k+} \delta_{l+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta}) | \text{vac} \rangle \quad (130)-5$$

が得られる。式(128)は

$$(\delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} - \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta}) (\delta_{k+} \delta_{l+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} - \delta_{k+} \delta_{l+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta}) | \text{vac} \rangle \quad (131)$$

となり、式(131)の演算子部を展開した

$$\delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} \delta_{k+} \delta_{l+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} - \delta_{m+} \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} \delta_{k+} \delta_{l+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} \quad (132)-1a$$

¹ 演算子を入れ替えるごとに2つの演算子が減るから、1項の演算子の数が偶数の倍数の場合、2つに分けて計算する方法が有効である。

$$-\frac{\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}\delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}}{\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}\delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}} + \delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}\delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} \quad (132)\text{-1b}$$

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

は式(124)-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

$$H = \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} \quad (133)$$

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

式(133)の右辺第1項由来の(基底状態の)電子エネルギーは、式(117)と同様に、

$$\left\langle \psi_{\text{MO}} \left| \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} \right| \psi_{\text{MO}} \right\rangle = \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} \langle \psi_{\text{MO}} | a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} | \psi_{\text{MO}} \rangle \quad (134)$$

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(73)、(74)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(69)と式(70)より、

$$a_{+\mu}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{1\mu}^+ + a_{2\mu}^+) \quad (135)$$

$$a_{-\mu}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{1\mu}^+ - a_{2\mu}^+) \quad (136)$$

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

$$|\psi_{\text{MO}}\rangle = a_{+\beta}^+ a_{+\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (137)\text{-1}$$

$$= \frac{1}{2} (a_{1\beta}^+ + a_{2\beta}^+) (a_{1\alpha}^+ + a_{2\alpha}^+) | \text{vac} \rangle \quad (137)\text{-2}$$

$$= \frac{1}{2} (a_{1\beta}^+ a_{1\alpha}^+ + a_{2\beta}^+ a_{2\alpha}^+ + a_{1\beta}^+ a_{2\alpha}^+ + a_{2\beta}^+ a_{1\alpha}^+) | \text{vac} \rangle \quad (137)\text{-3}$$

となる(式(137)-3はテキストの式(6.116)であり、テキストに書かれている「covalent structure(共有構造)」は式(137)-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(134)の行列要素は

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)。

$$\langle \psi_{MO} | a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} | \psi_{MO} \rangle \quad (138)-1$$

$$= \frac{1}{4} \langle \text{vac} | (a_{1\alpha} a_{1\beta} + a_{2\alpha} a_{2\beta} + a_{2\alpha} a_{1\beta} + a_{1\alpha} a_{2\beta}) a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} (a_{1\beta}^+ a_{1\alpha}^+ + a_{2\beta}^+ a_{2\alpha}^+ + a_{1\beta}^+ a_{2\alpha}^+ + a_{2\beta}^+ a_{1\alpha}^+) | \text{vac} \rangle \quad (138)-2$$

となり，16個の項が生じる。1つの項の「演算子|vac〉」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，これを变形すると，

$$a_{r\alpha} a_{s\beta} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} a_{t\beta}^+ a_{u\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (139)-1$$

$$= \delta_{mt} \delta_{\sigma\beta} a_{r\alpha} a_{s\beta} a_{l\sigma}^+ a_{u\alpha}^+ | \text{vac} \rangle - a_{r\alpha} a_{s\beta} a_{l\sigma}^+ a_{t\beta}^+ a_{m\sigma} a_{u\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (139)-2$$

$$= \delta_{ls} \delta_{mt} \delta_{\sigma\beta} a_{r\alpha} a_{u\alpha}^+ | \text{vac} \rangle - \delta_{mt} \delta_{\sigma\beta} a_{r\alpha} a_{l\sigma}^+ a_{s\beta} a_{u\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \\ - \delta_{mu} \delta_{\sigma\alpha} a_{r\alpha} a_{s\beta} a_{l\sigma}^+ a_{t\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (139)-3$$

$$= \delta_{ru} \delta_{ls} \delta_{mt} \delta_{\sigma\beta} | \text{vac} \rangle + \delta_{mu} \delta_{\sigma\alpha} a_{r\alpha} a_{l\sigma}^+ a_{s\beta} a_{t\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (139)-4$$

$$= \delta_{ru} \delta_{ls} \delta_{mt} \delta_{\sigma\beta} | \text{vac} \rangle + \delta_{st} \delta_{mu} \delta_{\sigma\alpha} a_{r\alpha} a_{l\sigma}^+ | \text{vac} \rangle \quad (139)-5$$

$$= \delta_{ru} \delta_{ls} \delta_{mt} \delta_{\sigma\beta} | \text{vac} \rangle + \delta_{st} \delta_{lr} \delta_{mu} \delta_{\sigma\alpha} | \text{vac} \rangle \quad (139)-6$$

$$= (\delta_{ru} \delta_{ls} \delta_{mt} \delta_{\sigma\beta} + \delta_{st} \delta_{lr} \delta_{mu} \delta_{\sigma\alpha}) | \text{vac} \rangle \quad (139)-7$$

となる。したがって，式(138)の一般項が式(139)-7で与えられるから，式(139)-7を式(134)に代入して，

$$\sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} \langle \psi_{MO} | a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} | \psi_{MO} \rangle \quad (140)-1$$

$$= \frac{1}{4} \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} (\delta_{ru} \delta_{ls} \delta_{mt} \delta_{\sigma\beta} + \delta_{st} \delta_{lr} \delta_{mu} \delta_{\sigma\alpha}) \quad (140)-2$$

$$= \frac{1}{4} \sum_{lm} h_{lm} (\delta_{ru} \delta_{ls} \delta_{mt} + \delta_{st} \delta_{lr} \delta_{mu}) \quad (140)-3$$

を得る。 r, s, t, u の組ごとに式(140)-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¹， $l \neq m$ 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(140)-3は

¹ 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。

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}

$$\frac{1}{4} \sum_{lm} h_{lm} (\delta_{ru}\delta_{ls}\delta_{mt} + \delta_{st}\delta_{lr}\delta_{mu}) \quad (141)-1$$

$$= \frac{1}{4} (4h_{11} + 4h_{12} + 4h_{21} + 4h_{22}) \quad (141)-2$$

$$= h_{11} + h_{12} + h_{21} + h_{22} \quad (141)-3$$

$$= 2(h_{11} + h_{12}) = 2h_{++} \quad (141)-4$$

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(141)で， $h_{11} = h_{22}$ および $h_{12} = h_{21}$ の関係を利用した。当然ながら，式(141)-4は MO 基底で計算した式(118)に等しい。つづいて，式(133)の右辺第2項由来の(基底状態の)電子エネルギー

$$\frac{1}{2} \left\langle \psi_{\text{MO}} \left| \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} \right| \psi_{\text{MO}} \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \langle \psi_{\text{MO}} | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | \psi_{\text{MO}} \rangle \quad (142)$$

を計算しよう¹。AO 基底系での $|\psi_{\text{MO}}\rangle$ が式(137)で表されるから，式(142)の行列要素は

$$\langle \psi_{\text{MO}} | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | \psi_{\text{MO}} \rangle \quad (143)-1$$

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。

$$= \frac{1}{4} \langle \text{vac} | (a_{1\alpha} a_{1\beta} + a_{2\alpha} a_{2\beta} + a_{2\alpha} a_{1\beta} + a_{1\alpha} a_{2\beta}) a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} (a_{1\beta}^+ a_{1\alpha}^+ + a_{2\beta}^+ a_{2\alpha}^+ + a_{1\beta}^+ a_{2\alpha}^+ + a_{2\beta}^+ a_{1\alpha}^+) | \text{vac} \rangle \quad (143)-2$$

となる¹(式(138)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|vac)」部分が $a_{r\alpha} a_{s\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{i\beta}^+ a_{u\alpha}^+ | \text{vac} \rangle$ の形に書
けるから、これを变形すると、

$$a_{r\alpha} a_{s\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{i\beta}^+ a_{u\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (144)-1$$

$$= \delta_{nt} \delta_{\sigma\beta} a_{r\alpha} a_{s\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{u\alpha}^+ | \text{vac} \rangle - a_{r\alpha} a_{s\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{i\beta}^+ a_{n\sigma} a_{u\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (144)-2$$

を得る²。式(144)-2の第1項と第2項を別々に变形すると、

(式(144)-2の第1項)

$$\delta_{nt} \delta_{\sigma\beta} a_{r\alpha} a_{s\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{u\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (145)-1$$

$$= \delta_{mu} \delta_{nt} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} a_{r\alpha} a_{s\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle \quad (145)-2$$

$$= \delta_{ks} \delta_{mu} \delta_{nt} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} a_{r\alpha} a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle - \delta_{mu} \delta_{nt} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} a_{r\alpha} a_{k\sigma}^+ a_{s\beta} a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle \quad (145)-3$$

$$= \delta_{ks} \delta_{lr} \delta_{mu} \delta_{nt} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} | \text{vac} \rangle \quad (145)-4$$

(式(144)-2の第2項)

$$-a_{r\alpha} a_{s\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{i\beta}^+ a_{n\sigma} a_{u\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (146)-1$$

$$= -\delta_{nu} \delta_{\sigma\alpha} a_{r\alpha} a_{s\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{i\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (146)-2$$

$$= -\delta_{mt} \delta_{nu} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} a_{r\alpha} a_{s\beta} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle \quad (146)-3$$

$$= \delta_{mt} \delta_{nu} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} a_{r\alpha} a_{k\sigma}^+ a_{s\beta} a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle \quad (146)-4$$

$$= \delta_{ls} \delta_{mt} \delta_{nu} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} a_{r\alpha} a_{k\sigma}^+ | \text{vac} \rangle \quad (146)-5$$

$$= \delta_{kr} \delta_{ls} \delta_{mt} \delta_{nu} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} | \text{vac} \rangle \quad (146)-6$$

となるから、式(143)の $\langle \psi_{\text{MO}} | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | \psi_{\text{MO}} \rangle$ が

$$\langle \psi_{\text{MO}} | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | \psi_{\text{MO}} \rangle = \frac{1}{4} (\delta_{ks} \delta_{lr} \delta_{mu} \delta_{nt} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} + \delta_{kr} \delta_{ls} \delta_{mt} \delta_{nu} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta}) \quad (147)$$

¹ 1行に入らないので、フォントを小さくしました。

² 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個のまま計算してみます。

で表される。式(147)を式(142)の右辺に代入すると、

$$\frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \langle \psi_{MO} | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | \psi_{MO} \rangle \quad (148)-1$$

$$= \frac{1}{8} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle (\delta_{ks} \delta_{lr} \delta_{mu} \delta_{nt} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} + \delta_{kr} \delta_{ls} \delta_{mt} \delta_{nu} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta}) \quad (148)-2$$

$$= \frac{1}{8} \sum_{klmn} \langle kn | lm \rangle (\delta_{ks} \delta_{lr} \delta_{mu} \delta_{nt} + \delta_{kr} \delta_{ls} \delta_{mt} \delta_{nu}) \quad (148)-3$$

となり、式(148)-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、

$$\frac{1}{8} \sum_{klmn} \langle kn | lm \rangle (\delta_{ks} \delta_{lr} \delta_{mu} \delta_{nt} + \delta_{kr} \delta_{ls} \delta_{mt} \delta_{nu}) \quad (149)-1$$

$$= \frac{1}{8} (2 \langle 11 | 11 \rangle + 2 \langle 11 | 12 \rangle + 2 \langle 11 | 21 \rangle + 2 \langle 11 | 22 \rangle) \quad (149)-2a$$

$$+ 2 \langle 12 | 11 \rangle + 2 \langle 12 | 12 \rangle + 2 \langle 12 | 21 \rangle + 2 \langle 12 | 22 \rangle \quad (149)-2b$$

$$+ 2 \langle 21 | 11 \rangle + 2 \langle 21 | 12 \rangle + 2 \langle 21 | 21 \rangle + 2 \langle 21 | 22 \rangle \quad (149)-2c$$

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	$\langle 22 22 \rangle$	$\langle 22 22 \rangle$

$$+2\langle 22|11\rangle + 2\langle 22|12\rangle + 2\langle 22|21\rangle + 2\langle 22|22\rangle \quad (149)\text{-2d}$$

が得られる。式(149)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(91)~(94)参照), 式(149)は

$$\frac{1}{8}(4\langle 11|11\rangle + 16\langle 21|11\rangle + 8\langle 12|12\rangle + 4\langle 11|22\rangle) \quad (150)\text{-1}$$

$$= \frac{1}{4}(2\langle 11|11\rangle + 8\langle 21|11\rangle + 4\langle 12|12\rangle + 2\langle 11|22\rangle) \quad (150)\text{-2}$$

となり, 式(95), つまり, MO 表記の $\langle ++|++\rangle$ に等しい。これより, 式(148)-1は式(142)そのものであるから, 式(142)は $\langle ++|++\rangle$ に等しい。したがって, 式(141)の結果と合わせて, 基底状態の全電子エネルギーとして

$$E_{\text{tot}} = \langle \psi_{\text{MO}} | H | \psi_{\text{MO}} \rangle = 2h_{++} + \langle ++|++\rangle \quad (151)$$

が得られる。当然ながら, AO 基底系を用いても(式(151)), AO 基底系で構築した MO を基底に用いても(式(126)), 得られる全電子エネルギーは同じである¹。

式(101)で示した, f_{AO} と f_{MO} の関係 $C^{-1}f_{\text{AO}}C = f_{\text{MO}}$, つまり, 式(102)から得られる関係

$$f_{\text{MO}} = \begin{pmatrix} f_{++} & 0 \\ 0 & f_{--} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} f_{11} + f_{21} + f_{12} + f_{22} & f_{11} + f_{21} - f_{12} - f_{22} \\ f_{11} - f_{21} + f_{12} - f_{22} & f_{11} - f_{21} - f_{12} + f_{22} \end{pmatrix} \quad (152)\text{-1}$$

$$= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 2f_{11} + 2f_{12} & 0 \\ 0 & 2f_{11} - 2f_{12} \end{pmatrix} \quad (152)\text{-2}$$

$$= \begin{pmatrix} f_{11} + f_{12} & 0 \\ 0 & f_{11} - f_{12} \end{pmatrix} \quad (152)\text{-3}$$

を確かめておく (f_{MO} は式(67)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,

$$f_{11} = h_{11} + \sum_{lm} (2\langle lm|11\rangle - \langle l1|1m\rangle) \langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle \quad (153)$$

$$f_{12} = f_{21} = h_{12} + \sum_{lm} (2\langle lm|12\rangle - \langle l2|1m\rangle) \langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle \quad (154)$$

であり, $\langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu} \rangle$ については, 式(141)-3で1組の (l, m) の寄与が1となっているが, (式(140)からわかるように)式(141)では $\sigma = \alpha, \beta$ の2つについて和をとったのに対して, 式(153)と式(154)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

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。

(153)と式(154)より,

$$f_{11} = h_{11} + \frac{1}{2} \left(\overbrace{2\langle 11|11\rangle - \langle 11|11\rangle}^{l=1, m=1} + \overbrace{2\langle 22|11\rangle - \langle 21|12\rangle}^{l=2, m=2} \right) \quad (155)\text{-a}$$

$$+ \overbrace{2\langle 12|11\rangle - \langle 11|12\rangle}^{l=1, m=2} + \overbrace{2\langle 21|11\rangle - \langle 21|11\rangle}^{l=2, m=1} \quad (155)\text{-b}$$

$$f_{12} = h_{12} + \frac{1}{2} \left(\overbrace{2\langle 11|12\rangle - \langle 12|11\rangle}^{l=1, m=1} + \overbrace{2\langle 22|12\rangle - \langle 22|12\rangle}^{l=2, m=2} \right) \quad (156)\text{-a}$$

$$+ \overbrace{2\langle 12|12\rangle - \langle 12|12\rangle}^{l=1, m=2} + \overbrace{2\langle 21|12\rangle - \langle 22|11\rangle}^{l=2, m=1} \quad (156)\text{-b}$$

が得られる。式(91) ~ (94)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,

$$f_{11} = h_{11} + \frac{1}{2} (\langle 11|11\rangle + 2\langle 21|11\rangle - \langle 12|12\rangle + 2\langle 11|22\rangle) \quad (157)$$

$$f_{12} = h_{12} + \frac{1}{2} (2\langle 21|11\rangle + 3\langle 12|12\rangle - \langle 11|22\rangle) \quad (158)$$

と表すことができるから、式(152)-3の1行1列要素として,

$$f_{++} = f_{11} + f_{12} = h_{11} + h_{12} + \frac{1}{2} (\langle 11|11\rangle + 4\langle 21|11\rangle + 2\langle 12|12\rangle + \langle 11|22\rangle) \quad (159)$$

が得られる。式(159)は式(96), つまり, テキストの式(6.118)に等しい(式(96)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(159)は式(77)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(152)-3の2行2列要素は,

$$f_{--} = f_{11} - f_{12} = h_{11} - h_{12} + \frac{1}{2} (\langle 11|11\rangle - 4\langle 12|12\rangle + 3\langle 11|22\rangle) \quad (160)$$

となり, 式(81)に等しい。式(159)と式(160)は, それぞれ, 基底状態の MO(ϕ_+ と ϕ_-)の一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

$$\psi_{\text{sing}}^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_{+\alpha}^+ a_{-\beta}^+ + a_{-\alpha}^+ a_{+\beta}^+) | \text{vac} \rangle \quad (161)^1$$

and the triplet state

$$\psi_{\text{trip}}^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_{+\alpha}^+ a_{-\beta}^+ - a_{-\beta}^+ a_{+\alpha}^+) | \text{vac} \rangle \quad (162)$$

is $2K$, where

$$K = \langle -+ | + - \rangle \quad (163)$$

is the exchange integral in the MO approximation.

エネルギーを計算する前に、式(161)と式(162)の結合の符号について考察しておこう。式(161)と式(162)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

$$(1\text{重項}) \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \quad (164)$$

$$(3\text{重項}) \quad \begin{cases} \alpha(1)\beta(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)) \\ \beta(1)\alpha(2) \end{cases} \quad (165)$$

により表されると書かれている。1重項の式(164)では、 $\alpha(1)\beta(2)$ と $\beta(1)\alpha(2)$ が負号で結合され、3重項(式(165))では正号で結合されているのに対して、式(161)と式(162)では結合の符号が逆になっている。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²。式(161)の中のそれぞれの演算子の効果を確認すると、

$$a_{+\alpha}^+ a_{-\beta}^+ | \text{vac} \rangle = a_{+\alpha}^+ | 1_{-\beta} \rangle = | 1_{+\alpha} 1_{-\beta} \rangle \quad (166)$$

$$a_{-\alpha}^+ a_{+\beta}^+ | \text{vac} \rangle = a_{-\alpha}^+ | 1_{+\beta} \rangle = | 1_{-\alpha} 1_{+\beta} \rangle \quad (167)$$

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(166)は

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_+(1)\alpha(1) & \phi_-(1)\beta(1) \\ \phi_+(2)\alpha(2) & \phi_-(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_+(1)\alpha(1)\phi_-(2)\beta(2) - \phi_-(1)\beta(1)\phi_+(2)\alpha(2)] \quad (168)$$

であり、式(167)は

¹ 本書の書式に合わせて式番号を付けた。

² 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。

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{-}(1)\alpha(1) & \phi_{+}(1)\beta(1) \\ \phi_{-}(2)\alpha(2) & \phi_{+}(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{-}(1)\alpha(1)\phi_{+}(2)\beta(1) - \phi_{+}(1)\beta(1)\phi_{-}(2)\alpha(2)] \quad (169)$$

と書けるから、式(168)と式(169)の和と差を計算すると、

$$\text{式(168)} \pm \text{式(169)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{+}(1)\phi_{-}(2) \pm \phi_{-}(1)\phi_{+}(2)] [\alpha(1)\beta(2) \mp \beta(1)\alpha(2)] \quad (170)$$

が得られ、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(161)と式(162)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(166)と式(167)では軌道の並び順が逆になっている(式(168)と式(169)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(161)と式(162)は

$$\psi_{\text{sing}}^{*} = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{+\alpha}^{+}a_{-\beta}^{+} - a_{+\beta}^{+}a_{-\alpha}^{+}) |\text{vac}\rangle \quad (171)$$

$$\psi_{\text{trip}}^{*} = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{+\alpha}^{+}a_{-\beta}^{+} + a_{+\beta}^{+}a_{-\alpha}^{+}) |\text{vac}\rangle \quad (172)$$

と書くことができ、式(171)と式(172)の表記と見慣れた式(164)と式(165)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

$${}^1\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \{a_{2p\beta}^{+}a_{2s\alpha}^{+}a_{1s\beta}^{+}a_{1s\alpha}^{+} + a_{2p\alpha}^{+}a_{2s\beta}^{+}a_{1s\beta}^{+}a_{1s\alpha}^{+}\} |\text{vac}\rangle \quad (173)$$

$${}^3\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \{a_{2p\beta}^{+}a_{2s\alpha}^{+}a_{1s\beta}^{+}a_{1s\alpha}^{+} - a_{2p\alpha}^{+}a_{2s\beta}^{+}a_{1s\beta}^{+}a_{1s\alpha}^{+}\} |\text{vac}\rangle \quad (174)$$

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(173)と式(174)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(116))の第1項由来のエネルギーは

$$\sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} \langle \psi_{\text{sing}}^{*} | a_{l\sigma}^{+} a_{m\sigma} | \psi_{\text{sing}}^{*} \rangle \quad (175)-1$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} \langle \text{vac} | (a_{-\beta} a_{+\alpha} + a_{+\beta} a_{-\alpha}) | a_{l\sigma}^{+} a_{m\sigma} | (a_{+\alpha}^{+} a_{-\beta}^{+} + a_{-\alpha}^{+} a_{+\beta}^{+}) | \text{vac} \rangle \quad (175)-2$$

の形になる(ψ_{sing}^{*} の表記として式(161)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。

$$a_{-\beta}a_{+\alpha}a_{l\sigma}^+a_{m\sigma}a_{i\alpha}^+a_{j\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (176)$$

$$a_{+\beta}a_{-\alpha}a_{l\sigma}^+a_{m\sigma}a_{i\alpha}^+a_{j\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (177)$$

ただし, $(i, j) = (+, -)$ または $(i, j) = (-, +)$ である。式(176)を変形すると,

$$a_{-\beta}a_{+\alpha}a_{l\sigma}^+a_{m\sigma}a_{i\alpha}^+a_{j\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (178)-1$$

$$= \delta_{mi}\delta_{\sigma\alpha}a_{-\beta}a_{+\alpha}a_{l\sigma}^+a_{j\beta}^+ | \text{vac} \rangle - a_{-\beta}a_{+\alpha}a_{l\sigma}^+a_{i\alpha}^+a_{m\sigma}a_{j\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (178)-2$$

$$= \delta_{l+}\delta_{mi}\delta_{\sigma\alpha}a_{-\beta}a_{j\beta}^+ | \text{vac} \rangle - \delta_{mi}\delta_{\sigma\alpha}a_{-\beta}a_{l\sigma}^+a_{+\alpha}a_{j\beta}^+ | \text{vac} \rangle - \delta_{mj}\delta_{\sigma\beta}a_{-\beta}a_{+\alpha}a_{l\sigma}^+a_{i\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (178)-3$$

$$= \delta_{j-}\delta_{l+}\delta_{mi}\delta_{\sigma\alpha} | \text{vac} \rangle + \delta_{mj}\delta_{\sigma\beta}a_{-\beta}a_{l\sigma}^+a_{+\alpha}a_{i\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (178)-4$$

$$= \delta_{j-}\delta_{l+}\delta_{mi}\delta_{\sigma\alpha} | \text{vac} \rangle + \delta_{i+}\delta_{mj}\delta_{\sigma\beta}a_{-\beta}a_{l\sigma}^+ | \text{vac} \rangle \quad (178)-5$$

$$= \delta_{j-}\delta_{l+}\delta_{mi}\delta_{\sigma\alpha} | \text{vac} \rangle + \delta_{i+}\delta_{l-}\delta_{mj}\delta_{\sigma\beta} | \text{vac} \rangle \quad (178)-6$$

$$= (\delta_{j-}\delta_{l+}\delta_{mi}\delta_{\sigma\alpha} + \delta_{i+}\delta_{l-}\delta_{mj}\delta_{\sigma\beta}) | \text{vac} \rangle \quad (178)-7$$

が得られ, 式(177)を変形すると,

$$a_{+\beta}a_{-\alpha}a_{l\sigma}^+a_{m\sigma}a_{i\alpha}^+a_{j\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (179)-1$$

$$= \delta_{mi}\delta_{\sigma\alpha}a_{+\beta}a_{-\alpha}a_{l\sigma}^+a_{j\beta}^+ | \text{vac} \rangle - a_{+\beta}a_{-\alpha}a_{l\sigma}^+a_{i\alpha}^+a_{m\sigma}a_{j\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (179)-2$$

$$= \delta_{l-}\delta_{mi}\delta_{\sigma\alpha}a_{+\beta}a_{j\beta}^+ | \text{vac} \rangle - \delta_{mi}\delta_{\sigma\alpha}a_{+\beta}a_{l\sigma}^+a_{-\alpha}a_{j\beta}^+ | \text{vac} \rangle - \delta_{mj}\delta_{\sigma\beta}a_{+\beta}a_{-\alpha}a_{l\sigma}^+a_{i\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (179)-3$$

$$= \delta_{j+}\delta_{l-}\delta_{mi}\delta_{\sigma\alpha} | \text{vac} \rangle + \delta_{mj}\delta_{\sigma\beta}a_{+\beta}a_{l\sigma}^+a_{-\alpha}a_{i\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (179)-4$$

$$= \delta_{j+}\delta_{l-}\delta_{mi}\delta_{\sigma\alpha} | \text{vac} \rangle + \delta_{i-}\delta_{mj}\delta_{\sigma\beta}a_{+\beta}a_{l\sigma}^+ | \text{vac} \rangle \quad (179)-5$$

$$= \delta_{j+}\delta_{l-}\delta_{mi}\delta_{\sigma\alpha} | \text{vac} \rangle + \delta_{i-}\delta_{l+}\delta_{mj}\delta_{\sigma\beta} | \text{vac} \rangle \quad (179)-6$$

$$= (\delta_{j+}\delta_{l-}\delta_{mi}\delta_{\sigma\alpha} + \delta_{i-}\delta_{l+}\delta_{mj}\delta_{\sigma\beta}) | \text{vac} \rangle \quad (179)-7$$

が得られる(式(178)-1と式(179)-1は+と-が入れ替わっただけであるから, 式(179)の計算をしなくても式(178)-7の+と-を入れ替えれば, 式(179)-7が得られる)。

式(175)-2の行列要素の4つの項は

$$\langle \text{vac} | a_{-\beta}a_{+\alpha}a_{l\sigma}^+a_{m\sigma}a_{+\alpha}^+a_{-\beta}^+ | \text{vac} \rangle + \langle \text{vac} | a_{-\beta}a_{+\alpha}a_{l\sigma}^+a_{m\sigma}a_{-\alpha}^+a_{+\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (180)-a$$

$$+ \langle \text{vac} | a_{+\beta} a_{-\alpha} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma}^+ a_{+\alpha}^+ a_{-\beta}^+ | \text{vac} \rangle + \langle \text{vac} | a_{+\beta} a_{-\alpha} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma}^+ a_{-\alpha}^+ a_{+\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (180)\text{-b}$$

であり，式(180)-a の第1項は式(178)の $(i, j) = (+, -)$ ，式(180)-a の第2項は式(178)の $(i, j) = (-, +)$ ，式(180)-b の第1項は式(179)の $(i, j) = (+, -)$ ，式(180)-b の第2項は式(179)の $(i, j) = (-, +)$ に対応するから，式(180)の4つの項の式(175)-2への寄与を計算すると，

$$\text{(式(180)-a 第1項)} \quad \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} (\delta_{--} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{\sigma\alpha} + \delta_{++} \delta_{l-} \delta_{m-} \delta_{\sigma\beta}) = \frac{1}{2} (h_{++} + h_{--}) \quad (181)$$

$$\text{(式(180)-a 第2項)} \quad \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} (\delta_{+-} \delta_{l+} \delta_{m-} \delta_{\sigma\alpha} + \delta_{-+} \delta_{l-} \delta_{m+} \delta_{\sigma\beta}) = 0 \quad (182)$$

$$\text{(式(180)-b 第1項)} \quad \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} (\delta_{-+} \delta_{l-} \delta_{m+} \delta_{\sigma\alpha} + \delta_{+-} \delta_{l+} \delta_{m-} \delta_{\sigma\beta}) = 0 \quad (183)$$

$$\text{(式(180)-b 第2項)} \quad \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} (\delta_{++} \delta_{l-} \delta_{m-} \delta_{\sigma\alpha} + \delta_{--} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{\sigma\beta}) = \frac{1}{2} (h_{--} + h_{++}) \quad (184)$$

となり，式(116)の Hamiltonian の第1項由来の1重項状態のエネルギー(式(175))として

$$\sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} \langle \psi_{\text{sing}}^* | a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} | \psi_{\text{sing}}^* \rangle = h_{++} + h_{--} \quad (185)$$

が得られる。励起3重項状態の場合，式(180)-a と式(180)-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(182)および式(183))，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。

$$\sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} \langle \psi_{\text{trip}}^* | a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} | \psi_{\text{trip}}^* \rangle = h_{++} + h_{--} \quad (186)$$

言い換えると，電子間相互作用を考慮しなければ，1重項状態と3重項状態のエネルギーに差は生じない。

次に，式(116)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)，

$$\frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \langle \psi^* | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | \psi^* \rangle \quad (187)\text{-1}$$

$$= \frac{1}{4} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \langle \text{vac} | (a_{-\beta} a_{+\alpha} \pm a_{+\beta} a_{-\alpha}) | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | (a_{+\alpha}^+ a_{-\beta}^+ \pm a_{-\alpha}^+ a_{+\beta}^+) | \text{vac} \rangle \quad (187)\text{-2}$$

の形になる(式(187)-2の係数の1/4は，式(187)-1の係数の1/2と式(161)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(187)-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(187)-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。

$$a_{-\beta}a_{+\alpha}a_{k\sigma}^+a_{l\rho}^+a_{m\rho}a_{n\sigma}a_{i\alpha}^+a_{j\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (188)$$

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

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(188)を

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

と書き、式(190)の後半部を計算すると、

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

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

$$= \delta_{mj}\delta_{ni}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} | \text{vac} \rangle - \delta_{nj}\delta_{\sigma\beta}a_{m\rho}a_{i\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (191)-3$$

$$= \delta_{mj}\delta_{ni}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} | \text{vac} \rangle - \delta_{mi}\delta_{nj}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha} | \text{vac} \rangle \quad (191)-4$$

$$= (\delta_{mj}\delta_{ni}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} - \delta_{mi}\delta_{nj}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}) | \text{vac} \rangle \quad (191)-5$$

が得られ、式(191)-5を式(190)に代入したと想定して式(190)の前半部を計算すると、

$$a_{-\beta}a_{+\alpha}a_{k\sigma}^+a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle \quad (192)-1$$

$$= \delta_{k+}\delta_{\sigma\alpha}a_{-\beta}a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle - a_{-\beta}a_{k\sigma}^+a_{+\alpha}a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle \quad (192)-2$$

$$= \delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} | \text{vac} \rangle - \delta_{l+}\delta_{\rho\alpha}a_{-\beta}a_{k\sigma}^+ | \text{vac} \rangle \quad (192)-3$$

$$= \delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} | \text{vac} \rangle - \delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha} | \text{vac} \rangle \quad (192)-4$$

$$= (\delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} - \delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}) | \text{vac} \rangle \quad (192)-5$$

となる。式(191)-5と式(192)-5を式(190)に代入し、演算子部を展開すると、式(187)-2の行列要素への式(188)による寄与として、

$$(\delta_{mj}\delta_{ni}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} - \delta_{mi}\delta_{nj}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha})(\delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} - \delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}) \quad (193)-1$$

$$= \delta_{mj}\delta_{ni}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}\delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} - \delta_{mj}\delta_{mi}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}\delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha} \quad (193)-2a$$

$$- \delta_{mi}\delta_{nj}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}\delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} + \delta_{mi}\delta_{nj}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}\delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha} \quad (193)-2b$$

$$= \delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{mj}\delta_{ni}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} + \delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{mi}\delta_{nj}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha} \quad (193)-3$$

が得られる。式(189)の演算子は式(188)の+と-を入れ替えたものであるから、式(189)による式(187)-2の行列要素への寄与は、式(193)-3の+と-を入れ替えたものであり、

$$\delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{mj}\delta_{ni}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} + \delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{mi}\delta_{nj}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha} \quad (194)$$

となる。式(187)-2の行列要素を構成する4つの項は

$$\langle \text{vac} | (a_{-\beta}a_{+\alpha}a_{k\sigma}^+a_{l\rho}^+a_{m\rho}a_{n\sigma}a_{+\alpha}^+a_{-\beta}^+ | \text{vac}) \pm \langle \text{vac} | (a_{-\beta}a_{+\alpha}a_{k\sigma}^+a_{l\rho}^+a_{m\rho}a_{n\sigma}a_{-\alpha}^+a_{+\beta}^+ | \text{vac}) \quad (195)-a$$

$$\pm \langle \text{vac} | a_{+\beta}a_{-\alpha}a_{k\sigma}^+a_{l\rho}^+a_{m\rho}a_{n\sigma}a_{+\alpha}^+a_{-\beta}^+ | \text{vac}) + \langle \text{vac} | a_{+\beta}a_{-\alpha}a_{k\sigma}^+a_{l\rho}^+a_{m\rho}a_{n\sigma}a_{-\alpha}^+a_{+\beta}^+ | \text{vac}) \quad (195)-b$$

であるが(複号の正号が1重項状態、負号が3重項状態)、式(195)-a の第1項は式(193)-3の $(i, j) = (+, -)$ 、式(195)-a の第2項は式(193)-3の $(i, j) = (-, +)$ 、式(195)-b の第1項は式(194)の $(i, j) = (+, -)$ 、式(195)-b の第2項は式(194)の $(i, j) = (-, +)$ に対応するから、式(195)の4つの項の式(187)-2への寄与をそれぞれ計算すると、

(式(195)-a 第1項)

$$\frac{1}{4} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \langle \text{vac} | (\delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{m-}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} + \delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{m+}\delta_{n-}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}) | \text{vac}) \quad (196)-1$$

$$= \frac{1}{4} (\langle ++ | -- \rangle + \langle -- | ++ \rangle) = \frac{1}{2} \langle ++ | -- \rangle \quad (196)-2$$

(式(195)-a 第2項)

$$\frac{1}{4} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \langle \text{vac} | (\delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{m+}\delta_{n-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} + \delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{m-}\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}) | \text{vac}) \quad (197)-1$$

$$= \frac{1}{4} (\langle +- | -+ \rangle + \langle -+ | +- \rangle) = \frac{1}{2} \langle +- | -+ \rangle = \frac{1}{2} \langle -+ | +- \rangle \quad (197)-2$$

(式(195)-b 第1項)

$$\frac{1}{4} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \langle \text{vac} | (\delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{m-}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} + \delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{m+}\delta_{n-}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}) | \text{vac}) \quad (198)-1$$

$$= \frac{1}{4} (\langle -+ | +- \rangle + \langle +- | -+ \rangle) = \frac{1}{2} \langle -+ | +- \rangle \quad (198)-2$$

(式(195)-b 第2項)

$$\frac{1}{4} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \langle \text{vac} | (\delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{m+}\delta_{n-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} + \delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{m-}\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}) | \text{vac}) \quad (199)-1$$

$$= \frac{1}{4}(\langle --|++\rangle + \langle ++|--\rangle) = \frac{1}{2}\langle ++|--\rangle \quad (199)-2$$

となる。したがって、式(116)の Hamiltonian の第2項に由来する1重項状態のエネルギー(式(187))は

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

であり、3重項状態のエネルギーは

$$\frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn|lm\rangle \langle \psi_{\text{trip}}^* | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | \psi_{\text{trip}}^* \rangle = \langle ++|--\rangle - \langle -+|+-\rangle \quad (201)$$

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(185) + 式(200))として、

$${}^1E^* = h_{++} + h_{--} + \langle ++|--\rangle + \langle -+|+-\rangle \quad (202)$$

が得られる。一般的な記号を用いて書くと

$${}^1E^* = h_{++} + h_{--} + J_{+-} + K_{+-} \quad (203)$$

となる。3重項状態の全電子エネルギー ${}^3E^*$ (= 式(186) + 式(201))として、

$${}^3E^* = h_{++} + h_{--} + \langle ++|--\rangle - \langle -+|+-\rangle \quad (204)$$

が得られる。これもよく目にする記号を用いて書くと、

$${}^3E^* = h_{++} + h_{--} + J_{+-} - K_{+-} \quad (205)$$

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($2K_{+-} = 2\langle -+|+-\rangle$)となる¹。

式(187)から式(201)までの計算を比較的容易に計算する別法を紹介する。式(187)-2の|演算子|vac)部の演算子を次のように2つに分ける。

$$(a_{-\beta} a_{+\alpha} \pm a_{+\beta} a_{-\alpha}) | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | (a_{+\alpha}^+ a_{-\beta}^+ \pm a_{-\alpha}^+ a_{+\beta}^+) | \text{vac} \rangle \quad (206)-1$$

$$= [(a_{-\beta} a_{+\alpha} \pm a_{+\beta} a_{-\alpha}) a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+] [a_{m\rho} a_{n\sigma} (a_{+\alpha}^+ a_{-\beta}^+ \pm a_{-\alpha}^+ a_{+\beta}^+)] | \text{vac} \rangle \quad (206)-2$$

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氣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電子間反発、つまり、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。ただし、エネルギー差の中身はクーロン積分ではなく交換積分である。

$$= \underbrace{(a_{-\beta} a_{+\alpha} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+)}_A \pm \underbrace{a_{+\beta} a_{-\alpha} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+)}_B \underbrace{(a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{+\alpha} a_{-\beta}^+)}_C \pm \underbrace{a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{-\alpha} a_{+\beta}^+)}_D | \text{vac} \rangle \quad (206)-3$$

はじめに, D について計算すると,

$$D: a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{-\alpha}^+ a_{+\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (207)-1$$

$$= \delta_{n-} \delta_{\sigma\alpha} a_{m\rho} a_{+\beta}^+ | \text{vac} \rangle - a_{m\rho} a_{-\alpha}^+ a_{n\sigma} a_{+\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (207)-2$$

$$= \delta_{m+} \delta_{n-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} | \text{vac} \rangle - \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} a_{m\rho} a_{-\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (207)-3$$

$$= \delta_{m+} \delta_{n-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} | \text{vac} \rangle - \delta_{m-} \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} | \text{vac} \rangle \quad (207)-4$$

$$= (\delta_{m+} \delta_{n-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} - \delta_{m-} \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha}) | \text{vac} \rangle \quad (207)-5$$

が得られる。次の C は, D の軌道の+と-を入れ替えたただけであるから, 計算しなくても, 式(207)-5の+と-を入れ替えられるだけでよい(これは便利!). したがって,

$$C: a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{+\alpha}^+ a_{-\beta}^+ | \text{vac} \rangle \quad (208)-1$$

$$= (\delta_{m-} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} - \delta_{m+} \delta_{n-} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha}) | \text{vac} \rangle \quad (208)-2$$

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(207)-5を置き換えると,

$$B: a_{+\beta} a_{-\alpha} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle \quad (209)-1$$

$$= (\delta_{k-} \delta_{l+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} - \delta_{k+} \delta_{l-} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha}) | \text{vac} \rangle \quad (209)-2$$

を得る。 A は B の+と-を入れ替えたものであるから,

$$A: a_{-\beta} a_{+\alpha} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ | \text{vac} \rangle \quad (210)-1$$

$$= (\delta_{k+} \delta_{l-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} - \delta_{k-} \delta_{l+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha}) | \text{vac} \rangle \quad (210)-2$$

となり, 式(207)~(210)を式(206)に代入すると,

$$(a_{-\beta} a_{+\alpha} \pm a_{+\beta} a_{-\alpha}) | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | (a_{+\alpha}^+ a_{-\beta}^+ \pm a_{-\alpha}^+ a_{+\beta}^+) | \text{vac} \rangle \quad (211)-1$$

$$= (\delta_{k+} \delta_{l-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} - \delta_{k-} \delta_{l+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} \pm \delta_{k-} \delta_{l+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} \mp \delta_{k+} \delta_{l-} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha}) \quad (211)-2a$$

$$\times (\delta_{m-} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} - \delta_{m+} \delta_{n-} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} \pm \delta_{m+} \delta_{n-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} \mp \delta_{m-} \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha}) | \text{vac} \rangle \quad (211)-2b$$

$$= (\delta_{k+} \delta_{l-} \delta_{m-} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} \pm \delta_{k+} \delta_{l-} \delta_{m+} \delta_{n-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} \quad (211)-3a$$

$$+ \delta_{k-} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n-} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} \pm \delta_{k-} \delta_{l+} \delta_{m-} \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} \quad (211)-3b$$

$$\pm \delta_{k-} \delta_{l+} \delta_{m-} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} + \delta_{k-} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} \quad (211)-3c$$

$$\pm \delta_{k+} \delta_{l-} \delta_{m+} \delta_{n-} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} + \delta_{k+} \delta_{l-} \delta_{m-} \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha}) \quad (211)-3d$$

となる。式(211)を式(187)に代入して変形すると、

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

$$+ \delta_{k-} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n-} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} \pm \delta_{k-} \delta_{l+} \delta_{m-} \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} \quad (212)-1b$$

$$\pm \delta_{k-} \delta_{l+} \delta_{m-} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} + \delta_{k-} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\beta} \quad (212)-1c$$

$$\pm \delta_{k+} \delta_{l-} \delta_{m+} \delta_{n-} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha} + \delta_{k+} \delta_{l-} \delta_{m-} \delta_{n+} \delta_{\sigma\beta} \delta_{\rho\alpha}) \quad (212)-1d$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{klmn} \langle kn | lm \rangle (\delta_{k+} \delta_{l-} \delta_{m-} \delta_{n+} \pm \delta_{k+} \delta_{l-} \delta_{m+} \delta_{n-} + \delta_{k-} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n-} \pm \delta_{k-} \delta_{l+} \delta_{m-} \delta_{n+}) \quad (212)-2$$

$$= \frac{1}{2} (\langle ++ | -- \rangle \pm \langle +- | -+ \rangle + \langle -- | ++ \rangle \pm \langle -+ | +- \rangle) \quad (212)-3$$

$$= \langle ++ | -- \rangle \pm \langle -+ | +- \rangle = \begin{cases} \langle ++ | -- \rangle + \langle -+ | +- \rangle & \text{(1重項)} \\ \langle ++ | -- \rangle - \langle -+ | +- \rangle & \text{(3重項)} \end{cases} \quad (212)-4$$

となり、式(200)と式(201)が得られる。

3重項状態を式(162)で表したが、3重項状態には式(165)に示した3つの関数がある。式(165)の $\alpha(1)\alpha(2)$ に相当する $|\psi_{\text{trip}}^*(\alpha\alpha)\rangle = a_{+\alpha}^+ a_{-\alpha}^+ | \text{vac} \rangle$ を用いてエネルギーを計算してみよう。式(116)の右辺第1項由来のエネルギーは

$$\sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} \langle \psi_{\text{trip}}^*(\alpha\alpha) | a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} | \psi_{\text{trip}}^*(\alpha\alpha) \rangle = \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} \langle \text{vac} | a_{-\alpha} a_{+\alpha} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} a_{+\alpha}^+ a_{-\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (213)$$

であり、式(117)の右辺の一般項の「演算子 $| \text{vac} \rangle$ 」部は

$$a_{-\alpha} a_{+\alpha} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} a_{+\alpha}^+ a_{-\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (214)$$

となるが、式(214)は式(178)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(178)より、

$$a_{-\alpha} a_{+\alpha} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} a_{+\alpha}^+ a_{-\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (215)-1$$

$$= (\delta_{--} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{\sigma\alpha} + \delta_{++} \delta_{l-} \delta_{m-} \delta_{\sigma\alpha}) | \text{vac} \rangle \quad (215)-2$$

が得られる。式(215)を式(213)に代入すると、

$$\sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} \langle \text{vac} | a_{-\alpha} a_{+\alpha} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} a_{+\alpha}^+ a_{-\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (216)-1$$

$$= \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} (\delta_{-} \delta_{m+} \delta_{l+} \delta_{\sigma\alpha} + \delta_{+} \delta_{l-} \delta_{m-} \delta_{\sigma\alpha}) \quad (216)-2$$

$$= \sum_{lm} h_{lm} (\delta_{m+} \delta_{l+} + \delta_{l-} \delta_{m-}) \quad (216)-3$$

$$= h_{++} + h_{--} \quad (216)-4$$

となるから、 $|\psi_{\text{trip}}^*\rangle$ を用いた場合の式(186)に一致する。

式(116)の右辺第2項由来の $|\psi_{\text{trip}}^*(\alpha\alpha)\rangle$ のエネルギーは

$$\frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \langle \psi_{\text{trip}}^*(\alpha\alpha) | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | \psi_{\text{trip}}^*(\alpha\alpha) \rangle \quad (217)-1$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \langle \text{vac} | a_{-\alpha} a_{+\alpha} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{+\alpha}^+ a_{-\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (217)-2$$

であるが、式(217)-2の和の一般項もすでに計算した式(188)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(188)から得た式(193)-1にこの置き換えを適用すると(注意：式(193)-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(193)-3に置き換えを適用してはならない),

$$\langle \text{vac} | a_{-\alpha} a_{+\alpha} a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} a_{+\alpha}^+ a_{-\alpha}^+ | \text{vac} \rangle \quad (218)-1$$

$$= (\delta_{m-} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} - \delta_{m+} \delta_{n-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha}) (\delta_{k+} \delta_{l-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} - \delta_{k-} \delta_{l+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha}) \quad (218)-2$$

$$= \delta_{m-} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} \delta_{k+} \delta_{l-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} - \delta_{m-} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} \delta_{k-} \delta_{l+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} \quad (218)-3a$$

$$- \delta_{m+} \delta_{n-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} \delta_{k+} \delta_{l-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} + \delta_{m+} \delta_{n-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} \delta_{k-} \delta_{l+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} \quad (218)-3b$$

$$= \delta_{k+} \delta_{l-} \delta_{m-} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} - \delta_{k-} \delta_{l+} \delta_{m-} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} \quad (218)-4a$$

$$- \delta_{k+} \delta_{l-} \delta_{m+} \delta_{n-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} + \delta_{k-} \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_{n-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} \quad (218)-4b$$

が得られる。式(218)-4の4つの項を順次、式(217)-2に代入すると、

$$\text{(式(218)-4a 第1項)} \quad \frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \delta_{k+} \delta_{l-} \delta_{m-} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} = \frac{1}{2} \langle ++ | -- \rangle \quad (219)$$

$$\text{(式(218)-4a 第2項)} \quad -\frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \delta_{k-} \delta_{l+} \delta_{m-} \delta_{n+} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} = -\frac{1}{2} \langle -+ | + - \rangle \quad (220)$$

$$\text{(式(218)-4b 第1項)} \quad -\frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \delta_{k+} \delta_{l-} \delta_{m+} \delta_{n-} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} = -\frac{1}{2} \langle + - | - + \rangle \quad (221)$$

$$(式(218)-4b 第2項) \quad \frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \delta_k - \delta_{l+} \delta_{m+} \delta_n - \delta_{\sigma\alpha} \delta_{\rho\alpha} = \frac{1}{2} \langle -- | ++ \rangle \quad (222)$$

となるから, 式(219)~(222)の総和である式(217)として,

$$\frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle \langle \psi_{\text{trip}}^*(\alpha\alpha) | a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} | \psi_{\text{trip}}^*(\alpha\alpha) \rangle \quad (223)-1$$

$$= \frac{1}{2} \langle ++ | -- \rangle - \frac{1}{2} \langle -+ | +- \rangle - \frac{1}{2} \langle +- | -+ \rangle + \frac{1}{2} \langle -- | ++ \rangle \quad (223)-2$$

$$= \frac{1}{2} \langle ++ | -- \rangle - \frac{1}{2} \langle -+ | +- \rangle - \frac{1}{2} \langle -- | +- \rangle + \frac{1}{2} \langle ++ | -- \rangle \quad (223)-3$$

$$= \langle ++ | -- \rangle - \langle -+ | +- \rangle \quad (223)-4$$

を得る。 $|\psi_{\text{trip}}^*(\alpha\alpha)\rangle$ を用いて得た式(223)-4は $|\psi_{\text{trip}}^*\rangle$ を用いた場合の式(201)に一致している。したがって, 式(165)の $\alpha(1)\alpha(2)$ に相当する状態 $|\psi_{\text{trip}}^*(\alpha\alpha)\rangle$ のエネルギー ${}^3E_{\alpha\alpha}^*$ は

$${}^3E_{\alpha\alpha}^* = h_{++} + h_{--} + \langle ++ | -- \rangle - \langle +- | -+ \rangle \quad (224)$$

となり, 式(204)に等しい。式(165)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重項の3つの状態のエネルギーは電子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, $|\psi_{\text{sing}}^{**}\rangle = a_{-\beta}^+ a_{-\alpha}^+ | \text{vac} \rangle$ と表せるが, $|\psi_{\text{sing}}^{**}\rangle$ は基底状態 $|\psi_{\text{sing}}^*\rangle = a_{+\beta}^+ a_{+\alpha}^+ | \text{vac} \rangle$ 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(126)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

$${}^1E^{**} = 2h_{--} + \langle -- | -- \rangle \quad (225)$$

と得られる(ナント, あっけない)。

§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, Hamiltonian²

$$H(r;R) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Ze^2}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (226)$$

¹ 3重項状態が分裂するためには磁氣的相互作用項を考慮する必要がある。

² 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, $r_{i\alpha}$ 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。

による Schrödinger 方程式

$$H(r;R)\psi(r;R) = E\psi(r;R) \quad (227)$$

を数学的に解いて $\psi(r;R)$ と

$$E = \langle \psi(r;R) | H(r;R) | \psi(r;R) \rangle \quad (228)$$

を得るという流れである。一方、占有数表示では、Hamiltonian が³

$$H = \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} a_{l\sigma}^+ a_{m\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{klmn} \sum_{\sigma\rho} \langle kn | lm \rangle a_{k\sigma}^+ a_{l\rho}^+ a_{m\rho} a_{n\sigma} \quad (229)$$

の形になり(式(116)), 式(226)の右辺第1項と第2項が式(229)の右辺第1項に、式(226)の右辺第3項が式(229)の右辺第2項に対応しているが、式(226)の $H(r;R)$ と式(229)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 6.4.4, 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¹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モデル系を表している。6.4.4節で強調したように、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。)

(注意：テキストの式(6.59a) = 本書の式(226), テキストの式(6.59d) = 本書の式(229)である。)

式(229)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。その h_{lm} と $\langle kn | lm \rangle$ は

$$h_{lm} := \langle \phi_l(1) | h_1 | \phi_m(1) \rangle = \langle \phi_l(1) | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_l^2 - \sum_{\alpha} \frac{Ze^2}{r_{l\alpha}} | \phi_m(1) \rangle \quad (230)$$

$$\langle kn | lm \rangle := \langle \phi_k(1)\phi_n(1) | g_{12} | \phi_l(2)\phi_m(2) \rangle = \langle \phi_k(1)\phi_n(1) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi_l(2)\phi_m(2) \rangle \quad (231)$$

¹ 日本語版では「ある種の」と訳されているが、「有限基底の」と表現してもよいと思います。

で与えられ、式(230)と式(231)で(基底関数 ϕ_i により)はさまれている項は

$$H(r;R) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_\alpha \frac{Ze^2}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (232)-1$$

$$= \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_\alpha \frac{Ze^2}{r_{i\alpha}} \right) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (232)-2$$

$$= \sum_i h_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} g_{ij} \quad (232)-3$$

からわかるように、式(226)の中身であるから、 h_{lm} と $\langle kn|lm \rangle$ は、式(228)の中に“潜んで”いるのである¹。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 $\langle kn|lm \rangle$ を得るには基底関数のセット $\{\phi_i\}$ が必要になるという構造である。

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、他の成書でも、

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 電子反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 $\langle ij|kl \rangle$ へと写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(226))よりも、基底関数で表現された H (式(229))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。

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。

¹ $\psi(r;R)$ 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。

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^\dagger) かボソン演算子 (b_i, b_i^\dagger) かによらず, 生成演算子 c_i^\dagger と消滅演算子 c_i は以下の性質をもつ。

$$c_i^\dagger |n_i\rangle = e^{i\phi} \sqrt{n_i+1} |n_i+1\rangle \quad (233)$$

$$c_i |n_i\rangle = e^{i\phi} \sqrt{n_i} |n_i-1\rangle \quad (234)$$

位相 ϕ は慣習²に従って0にとるから,

$$c_i^\dagger |n_i\rangle = \sqrt{n_i+1} |n_i+1\rangle \quad (235)$$

$$c_i |n_i\rangle = \sqrt{n_i} |n_i-1\rangle \quad (236)$$

となる。また, 演算子 $c_i^\dagger c_i$ については,

$$c_i^\dagger c_i |n_i\rangle = c_i^\dagger \sqrt{n_i} |n_i-1\rangle = n_i |n_i\rangle \quad (237)$$

となるから, 状態ベクトル $|n_i\rangle$ は演算子 $c_i^\dagger c_i$ の固有関数であり, 固有値 n_i をもつ。演算子 $c_i^\dagger c_i$ 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)³ と呼ばれる。また, c_i^\dagger と c_i の順番を入れ替えた演算子 $c_i c_i^\dagger$ では,

$$c_i c_i^\dagger |n_i\rangle = c_i \sqrt{n_i+1} |n_i+1\rangle = (n_i+1) |n_i\rangle \quad (238)$$

となる。

式(235)から,

$$c_i^\dagger |n_i-1\rangle = \sqrt{n_i} |n_i\rangle \quad (239)$$

が得られるから, これを変形して,

$$|n_i\rangle = \frac{c_i^\dagger}{\sqrt{n_i}} |n_i-1\rangle \quad (240)$$

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(239)から

$$|n_i-1\rangle = \frac{c_i^\dagger}{\sqrt{n_i-1}} |n_i-2\rangle \quad (241)$$

が得られるから, 式(241)を式(239)に代入すると,

$$|n_i\rangle = \frac{c_i^\dagger}{\sqrt{n_i}} |n_i-1\rangle = \frac{c_i^\dagger}{\sqrt{n_i}} \frac{c_i^\dagger}{\sqrt{n_i-1}} |n_i-2\rangle \quad (242)$$

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 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。

となる。これを順次繰り返すと、

$$|n_i\rangle = \frac{(c_i^+)^{n_i}}{\sqrt{n_i!}} |\text{vac}\rangle \quad (243)$$

となるから、式(18)

$$|n_1 n_2 n_3 \cdots\rangle = \prod_i \frac{(c_i^+)^{n_i}}{\sqrt{n_i!}} |\text{vac}\rangle \quad (244)$$

が得られる。

式(235)と式(236)それぞれの Hermite 共役をとると、

$$\langle n_i | c_i = \sqrt{n_i + 1} \langle n_i + 1 | \quad (245)$$

$$\langle n_i | c_i^+ = \sqrt{n_i} \langle n_i - 1 | \quad (246)$$

となる¹。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²、式(245)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(246)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」ことがわかる。

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、

$$a_i^+ a_i a_i^+ a_i |n_i\rangle = a_i^+ a_i n_i |n_i\rangle = n_i^2 |n_i\rangle \quad (247)$$

と同時に、

$$a_i^+ \underbrace{a_i a_i^+}_{0} a_i |n_i\rangle = a_i^+ a_i |n_i\rangle - a_i^+ a_i^+ \underbrace{a_i a_i}_{0} |n_i\rangle = n_i |n_i\rangle \quad (248)$$

が成り立つから(式(11)参照)、

$$n_i^2 = n_i \longrightarrow n_i(n_i - 1) = 0 \longrightarrow n_i = 0 \text{ または } 1 \quad (249)$$

である。

フェルミオン演算子とボソン演算子について、

$$a_i^+ a_i |\text{vac}\rangle = 0 \quad (250)$$

$$b_i^+ b_i |\text{vac}\rangle = 0 \quad (251)$$

および

$$a_i^+ a_i |1_i\rangle = |1_i\rangle \quad (252)$$

¹ $(c_i^+)^{\dagger} = c_i$ および $(c_i)^{\dagger} = c_i^+$ である。

² 拙書「量子論におけるブラ・ケット表記」参照。URL は下記。

https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref24_bracket.pdf

$$b_i^+ b_i |1_i\rangle = |1_i\rangle \quad (253)$$

である。しかし,

$$a_i a_i^+ |\text{vac}\rangle = |\text{vac}\rangle \quad (254)$$

$$b_i b_i^+ |\text{vac}\rangle = |\text{vac}\rangle \quad (255)$$

であるが,

$$a_i a_i^+ |1_i\rangle = 0 \quad (256)$$

$$b_i b_i^+ |1_i\rangle = 2|1_i\rangle \quad (257)$$

となることに注意する必要がある。

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

$$\langle \text{vac} | a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+ | \text{vac} \rangle \quad (258)$$

を計算する場合, 演算子ごとの結果を順次考慮して,

$$a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+ | \text{vac} \rangle = a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^+ | 1_{l\nu} \rangle \quad (259)-1$$

$$= a_{i\mu} a_{j\nu} | 1_{k\mu} 1_{l\nu} \rangle \quad (259)-2$$

$$= \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} a_{i\mu} | 1_{l\nu} \rangle \quad (259)-3$$

$$= \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} | \text{vac} \rangle \quad (259)-4$$

と考えがちであるが, 式(259)の結果は誤りである。なぜならば, 式(259)-2は, 次のように, (259)-3とは異なる形にも変形できるからである。

$$a_{i\mu} a_{j\nu} | 1_{k\mu} 1_{l\nu} \rangle = -a_{i\mu} a_{j\nu} | 1_{l\nu} 1_{k\mu} \rangle \quad (260)-1$$

$$= -\delta_{jl} a_{i\mu} | 1_{k\mu} \rangle \quad (260)-2$$

$$= -\delta_{ik} \delta_{jl} | \text{vac} \rangle \quad (260)-3$$

したがって,

$$\langle \text{vac} | a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+ | \text{vac} \rangle = \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} - \delta_{ik} \delta_{jl} \quad (261)$$

が正しい。式(261)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,

$$a_{i\mu} \underline{a_{j\nu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+} | \text{vac} \rangle \quad (262)-1$$

$$= \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} \underline{a_{i\mu} a_{l\nu}^+} | \text{vac} \rangle - a_{i\mu} a_{k\mu}^+ \underline{a_{j\nu} a_{l\nu}^+} | \text{vac} \rangle \quad (262)-2$$

$$= \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} | \text{vac} \rangle - \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} a_{l\nu}^+ \underbrace{a_{i\mu}}_0 | \text{vac} \rangle - \delta_{jl} \underbrace{a_{i\mu} a_{k\mu}^+}_0 | \text{vac} \rangle + a_{i\mu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+ \underbrace{a_{j\nu}}_0 | \text{vac} \rangle \quad (262)-3$$

$$= \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} | \text{vac} \rangle - \delta_{ik} \delta_{jl} | \text{vac} \rangle + \delta_{jl} a_{k\mu}^+ \underbrace{a_{i\mu}}_0 | \text{vac} \rangle \quad (262)-4$$

$$= (\delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} - \delta_{ik} \delta_{jl}) | \text{vac} \rangle \quad (262)-5$$

となり，式(261)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。

$$\langle \text{vac} | b_{i\mu} b_{j\nu} b_{k\mu}^+ b_{l\nu}^+ | \text{vac} \rangle \quad (263)$$

ボソン演算子の交換関係(式(22))

$$b_i b_j^+ = \delta_{ij} + b_j^+ b_i \quad (264)$$

を利用してアンダーライン部の演算子の交換を行うと，

$$b_{i\mu} b_{j\nu} b_{k\mu}^+ b_{l\nu}^+ | \text{vac} \rangle \quad (265)-1$$

$$= \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} b_{i\mu} b_{l\nu}^+ | \text{vac} \rangle + b_{i\mu} b_{k\mu}^+ b_{j\nu} b_{l\nu}^+ | \text{vac} \rangle \quad (265)-2$$

$$= \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} | \text{vac} \rangle + \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} b_{l\nu}^+ b_{i\mu} | \text{vac} \rangle + \delta_{jl} b_{i\mu} b_{k\mu}^+ | \text{vac} \rangle + b_{i\mu} b_{k\mu}^+ b_{j\nu} b_{l\nu}^+ | \text{vac} \rangle \quad (265)-3$$

$$= \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} | \text{vac} \rangle + \delta_{ik} \delta_{jl} | \text{vac} \rangle + \delta_{jl} b_{i\mu} b_{k\mu}^+ | \text{vac} \rangle \quad (265)-4$$

$$= (\delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} + \delta_{ik} \delta_{jl}) | \text{vac} \rangle \quad (265)-5$$

となるから，章末問題6・1(b)の解答として，

$$\langle \text{vac} | b_{i\mu} b_{j\nu} b_{k\mu}^+ b_{l\nu}^+ | \text{vac} \rangle = \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} + \delta_{ik} \delta_{jl} \quad (266)$$

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，

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \langle 1_i | 1_j \rangle = \langle \text{vac} | a_i a_i^+ | \text{vac} \rangle \quad (267)-1$$

$$= \langle \text{vac} | \delta_{ij} | \text{vac} \rangle - \langle \text{vac} | a_i^+ a_i | \text{vac} \rangle \quad (267)-2$$

$$= \langle \text{vac} | \text{vac} \rangle \delta_{ij} = \delta_{ij} \quad (267)-3$$

と示すことができる(式(245)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いえる。

¹ $|\text{vac}\rangle = |0\rangle$ の前に消滅演算子がくると0になること($a_k |0\rangle = 0$)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。

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 (1990年(第2刷))

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も思い出される。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ゼミ、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) ~ (19)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を2件引用しておこう。

(文献1)

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)

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。

筆者は実験屋であり、量子化学計算を本業としないが、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ると認識している。Kronecker のデルタで埋め尽くされた紙面が多い本書であるが、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 3月27日 初版第6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
