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準位(軌道)を占める数(占有数)を用いてボース粒子(ボソン(boson))やフェルミ粒子の多粒子系の物理量を表現するのが第2量子化[1]である。しかし，このような表現は初学者にとって難解であり，多くの場合，「第1量子化すらちゃんと理解できていないのに第2量子化なんて・・」と考えてしまうことが多い[2]。これは，多くの基礎コースの量子論の講義では，圧倒的に「波動」が主役であり，「量子」論といいながら「粒子」らしさがほとんどないことが原因ではないだろうか。Schrödinger 方程式という偏微分方程式を数学的に解く量子力学(＝波動力学)側からだけでなく，占有数表示によって「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。第1量子化と第2量子化の特徴を端的に表現すると，第1量子化では物理量が演算子で，状態が関数で表現されるが，第2量子化では物理量も状態も演算子で表現される，といえる。

2 筆者は学生時代に第2量子化の意味をまったく理解できなかった。

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

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

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

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

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]

$$[\hat{x},\hat{y}]_+ = \hat{x}\hat{y} + \hat{y}\hat{x} \tag{1}$$

について，

$$[a_i, a_j]_+ = [a_i^+, a_j^+]_+ = 0 \tag{2}$$

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

を満たし(δ_{ij} は Kronecker のデルタ)，

$$|n_1 n_2 n_3 \cdots\rangle = (a_1^+)^{n_1}(a_2^+)^{n_2}\cdots|\mathrm{vac}\rangle = \prod_i (a_i^+)^{n_i}\,|\mathrm{vac}\rangle \tag{4}$$

であるが(n_i は準位 i を占有する粒子の数。式(4)の導出は**付録1**を参照)，フェルミ粒子の場合，n_i は0か1しか許されないので，

$$a_i^+|\mathrm{vac}\rangle = |1_i\rangle \tag{5}$$

書をお読みください。

[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。

$$a_i^+ |1_i\rangle = 0 \tag{6}$$

$$a_i |\mathrm{vac}\rangle = 0 \tag{7}$$

$$a_i |1_i\rangle = |\mathrm{vac}\rangle \tag{8}$$

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

$$a_i a_j + a_j a_i = 0 \longrightarrow a_i a_j = -a_j a_i \tag{9}$$

$$a_i^+ a_j^+ + a_j^+ a_i^+ = 0 \longrightarrow a_i^+ a_j^+ = -a_j^+ a_i^+ \tag{10}$$

が得られ[3],

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

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

$$a_i a_i = 0 \tag{11}$$

$$a_i^+ a_i^+ = 0 \tag{12}$$

となる。また，式(3)からは,

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

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

---

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

[2] スピン状態まで指定した意味での準位である。

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

うが，準備として，式(9) ~ (13)を頭に入れておけば十分であり，随所で式(7)の性質を利用する。

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

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

$$=|1_{1\alpha}1_{1\beta}1_{2\alpha}1_{2\beta}\rangle \tag{14-2}$$

$$=a^+_{1\alpha}a^+_{1\beta}a^+_{2\alpha}a^+_{2\beta}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{14-3}$$

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

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

$$[\hat{x},\hat{y}]=\hat{x}\hat{y}-\hat{y}\hat{x} \tag{15}$$

について，

$$[b_i,b_j]=[b_i^+,b_j^+]=0 \tag{16}$$

$$[b_i,b_j^+]=\delta_{ij} \tag{17}$$

を満たし，

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

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

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

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

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

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

$$b_i^+|\,\mathrm{vac}\rangle = |1_i\rangle \tag{19}$$

$$b_i^+|1_i\rangle = \sqrt{2}\,|2_i\rangle \tag{20}$$

$$b_i|\,\mathrm{vac}\rangle = 0 \tag{21}$$

$$b_i|1_i\rangle = |\,\mathrm{vac}\rangle \tag{22}$$

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

$$b_i b_j - b_j b_i = 0 \longrightarrow b_i b_j = b_j b_i \tag{23}$$

$$b_i^+ b_j^+ - b_j^+ b_i^+ = 0 \longrightarrow b_i^+ b_j^+ = b_j^+ b_i^+ \tag{24}$$

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，準位 i と j の粒子の消滅，生成の際，どちらの準位を先に変化させても最終状態の符号は同じになる。また，式(17)からは，

$$b_i b_j^+ - b_j^+ b_i = \delta_{ij} \longrightarrow \begin{cases} b_i b_j^+ = \delta_{ij} + b_j^+ b_i \\ b_j^+ b_i = -\delta_{ij} + b_i b_j^+ \end{cases} \tag{25}$$

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_j^+ と b_i を入れ替えると $-\delta_{ij}$ が生じる

というルールが適用できる。

§1 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。

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

Consider the operation

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

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

$$=\begin{cases}|\cdots n_{k\mu}\cdots\rangle & n_{k\mu}=1\\ 0 & n_{k\mu}=0\end{cases}$$

(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，

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

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

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

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

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

---

[1] テキストの式(6.42c)および式(6.42d)を以下に示す。

$$\psi=a_{1\alpha}^{+}a_{1\beta}^{+}a_{2\alpha}^{+}a_{2\beta}^{+}\cdots a_{N\alpha}^{+}a_{N\alpha}^{+}|\,\mathrm{vac}\rangle$$

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

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

$$= (-1)^{2\nu} a^+_{l\sigma} a^+_{m\delta} a^+_{n\rho} a^+_{k\mu} \cdots |\,\mathrm{vac}\rangle \tag{27-4}$$

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

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

(表記2)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\nu = \sum_{i<k} n_i \tag{30}$$

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

---

[1] フェルミ粒子の生成消滅演算子の作用をまとめると，以下のようになる。

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

表記1も表記2も結果は同じであるが，表記2の方が電子演算子の反交換関係を理解しやすい。たとえば，演算子 $a_i^+ a_j^+$ が $|\,\mathrm{vac}\rangle$ 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，

$$a_i^+ a_j^+ \,|\,\mathrm{vac}\rangle = a_i^+ a_j^+ \,|\cdots 0 \cdots\rangle = |1_i 1_j\rangle \tag{31}$$

と書いても，

$$a_j^+ a_i^+ \,|\,\mathrm{vac}\rangle = a_j^+ a_i^+ \,|\cdots 0 \cdots\rangle = |1_i 1_j\rangle \tag{32}$$

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

$$a_i^+ a_j^+ \,|\,\mathrm{vac}\rangle = a_i^+ \,|1_j\rangle = |1_i 1_j\rangle \tag{33}$$

であり,

$$a_j^+ a_i^+ \,|\,\mathrm{vac}\rangle = a_j^+ \,|1_i\rangle = |1_j 1_i\rangle = -|1_i 1_j\rangle \tag{34}$$

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

§2 Fock 行列要素(式(6.109b)および式(6.110))の導出

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

– –

The operator whose elements are f_{rs} is often called the Fock operator. It is a hermitian operator whose eigenvalues are orbital energies. Using the general form (6.75)[1] for the molecular electronic hamiltonian in an orthonormal basis. we can find f_{st} as

$$f_{st} = \langle [a_{t\mu}^+, [a_{s\mu}, H]]_+ \rangle = -\langle [a_{t\mu}^+, [H, a_{s\mu}]]_+ \rangle \qquad (6.109\mathrm{a})^2$$

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

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

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

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

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

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

[2] 式(6.109a)第1行の導出についてはテキストを参照。

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

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

$$= h_{st} + \sum_{lm}\left\{ \sum_{\sigma} \langle lm|st\rangle \langle a_{l\sigma}^{+} a_{m\sigma}\rangle - \langle lt|sm\rangle \langle a_{l\mu}^{+} a_{m\mu}\rangle \right\} \tag{6.109b}$$

***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

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

－－－

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

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

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(35)を丁寧に表現すると，

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

となる。

はじめに，式(36)の中の交換子(最も内側の[　])の一般項を計算する。

$$[a_{l\sigma}^{+} a_{m\sigma}, a_{s\mu}] = a_{l\sigma}^{+} a_{m\sigma} a_{s\mu} \underbrace{- a_{s\mu} a_{l\sigma}^{+} a_{m\sigma}} \tag{37}$$

の右辺第1項を変形すると(交換する演算子[2]にアンダーラインを引く[3]),

---

[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。

[2] 演算子の交換計算については**付録2**参照。

[3] 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。

$$a^+_{l\sigma}\underline{a_{m\sigma}a_{s\mu}} = -\underline{a^+_{l\sigma}a_{s\mu}}a_{m\sigma} \tag{38-1}$$

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

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

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

$$[a^+_{l\sigma}a_{m\sigma}, a_{s\mu}] = -\delta_{ls}\delta_{\sigma\mu}a_{m\sigma} \tag{39}$$

となる。したがって，式(36)の交換子は

$$\left[\sum_{lm}\sum_{\sigma} h_{lm}a^+_{l\sigma}a_{m\sigma}, a_{s\mu}\right] = -\sum_{lm}\sum_{\sigma}\delta_{ls}\delta_{\sigma\mu}h_{lm}a_{m\sigma} = -\sum_{m} h_{sm}a_{m\mu} \tag{40}$$

の形になる。式(40)を式(36)の反交換子に代入すると，

$$\left[a^+_{t\mu}, -\sum_{m} h_{sm}a_{m\mu}\right]_+ = -\sum_{m} h_{sm}[a^+_{t\mu}, a_{m\mu}]_+ = -\sum_{m} h_{sm}\delta_{mt} = -h_{st} \tag{41}$$

が得られるから，式(36)は

$$-\langle\psi| -h_{st} |\psi\rangle = h_{st}\langle\psi|\psi\rangle = h_{st} \tag{42}$$

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

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

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

を丁寧に表現すると，

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

となる。

式(44)についても交換子の一般項から計算すると，

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

であるから，式(45)の右辺第1項を変形すると[1]，

[1] 和記号の引数は k, l, m, n, σ, ρ であり，t, s, μ は固定値である。以降，Kronecker のデルタ(δ_{ij})を書く際，i と j

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

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

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

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

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

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

となる。したがって，式(44)の反交換子は

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

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

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

と変形することができる。

つづいて，式(48)-3の A と B を計算しよう。A は

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

であり，式(49)の右辺第1項を変形すると[1],

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

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

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

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

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

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。

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

となる。

一方，式(48)-3の B は

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

であり，式(52)の右辺第1項を変形すると，

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

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

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

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

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

となる。

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

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

となり，式(51)の右辺第2項を式(48)-3の A に代入すると

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

を得る(式(48)-3の第1項への代入が完了)。

式(54)の右辺第1項を式(48)-3の(負号も含めて)B に代入すると，

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

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

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

を得る(式(48)-3の第2項への代入が完了)。

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

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

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

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

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

の形になる。また，2電子積分について，

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

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

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

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

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

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

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

が得られる[4]。閉殻系ではすべての軌道の α 電子と β 電子の数が等しく，σ についての和は

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

となる($\langle a_{l\alpha}^{+}a_{m\alpha}\rangle=\langle a_{l\beta}^{+}a_{m\beta}\rangle$ である)。σ と μ が α と β のどんな組み合わせであっても[5]，

---

[1] 基底関数が実関数であれば，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。2電子積分に関する詳細は**付録4**を参照。

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

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

[5] $(\sigma,\mu)=(\alpha,\alpha)$, (α,β), (β,α), (β,β) のいずれでもよい。

$$\langle a_{l\sigma}^{+} a_{m\sigma} \rangle = \langle a_{l\mu}^{+} a_{m\mu} \rangle \tag{68}$$

が成り立ち，式(66)はテキストの式(6.110)の形

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

になる。式(69)の $\langle lm \,|\, st \rangle$ はクーロン積分であり，$\langle lt \,|\, sm \rangle$ は交換積分である(2電子積分の具体的な形は**付録4**を参照)。なお，式(69)は，量子化学のテキストでよく見かける Fock 演算子

$$\boldsymbol{F} = h_1 + \sum_{j} (2\boldsymbol{J}_j - \boldsymbol{K}_j) \tag{70}$$

の基底軌道 s と t による行列要素に対応している[1]。

§3 水素分子(H_2)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 H_2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 H_2, using a minimum basis of one 1s orbital on each center. To simplify the description, we assume orthogonality of the basis set, so that

$$\langle u_i \,|\, u_j \rangle = \delta_{ij} \qquad i, j = 1, 2 \tag{6.113a}$$

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

then in the atomic orbital representation, we have

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

The molecular orbitals are, from simple symmetry considerations,

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

---

[1] h_1 は(電子間反発を含まない)1電子演算子，$\boldsymbol{J}_j$ 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。

and in this representation the ground MO state is

$$\psi_{\rm MO} = a^+_{+\beta} a^+_{+\alpha} \,|\, {\rm vac}\rangle$$

$$= \frac{1}{2}\{(a^+_{1\beta}a^+_{1\alpha} + a^+_{2\beta}a^+_{2\alpha}) + (a^+_{1\beta}a^+_{2\alpha} + a^+_{2\beta}a^+_{1\alpha})\}\,|\,{\rm vac}\rangle \tag{6.116}$$

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

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

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

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

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

$$E_{\rm tot} = \langle \psi_{\rm MO} \,|\, H \,|\, \psi_{\rm MO}\rangle = 2h_{++} + \langle ++ \,|\, ++\rangle \tag{6.119}$$ [1]

－－

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

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

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

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

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

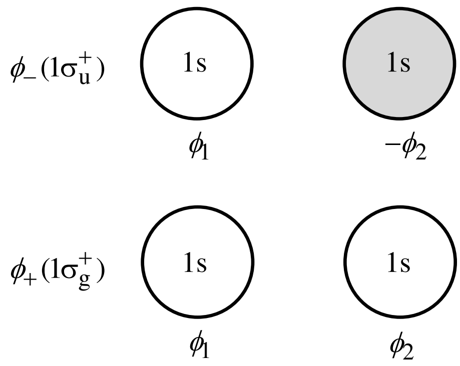

図1. H_2の原子軌道(ϕ_1, ϕ_2)と分子軌道(ϕ_+, ϕ_-)

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

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

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

式(72)の右辺第1項のh_{++}について[2]，演算子をh_1と書くと，

$$h_{++} = \langle\phi_+ | h_1 | \phi_+\rangle \tag{75-1}$$

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

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

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

$$= h_{11} + h_{12} \tag{75-5}$$

が得られる[3]。なお，式(75)の変形に，$h_{11} = \langle\phi_1|h_1|\phi_1\rangle = \langle\phi_2|h_1|\phi_2\rangle = h_{22}$および$h_{12} = \langle\phi_1|h_1|\phi_2\rangle = \langle\phi_2|h_1|\phi_1\rangle = h_{21}$を適用した。

式(72)の右辺第2項を得るには$\langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu}\rangle$を計算する必要がある。対象としている状態は電子

---

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

[3] 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$|\psi_{\mathrm{MO}}\rangle$であるから[1]，$\langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu}\rangle := \langle \psi_{\mathrm{MO}} | a_{l\mu}^+ a_{m\mu} | \psi_{\mathrm{MO}}\rangle$である($\mu$は和の引数ではなく，$\alpha$か$\beta$のいずれかであることに注意(式(72)))。$|\psi_{\mathrm{MO}}\rangle = a_{+\beta}^+ a_{+\alpha}^+ |\mathrm{vac}\rangle$であるから，$a_{l\mu}^+ a_{m\mu}$を$|\psi_{\mathrm{MO}}\rangle$ではさんだ行列要素

$$\langle a_{l\mu}^+ a_{m\mu}\rangle := \langle \psi_{\mathrm{MO}} | a_{l\mu}^+ a_{m\mu} | \psi_{\mathrm{MO}}\rangle = \langle \mathrm{vac} | a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{l\mu}^+ a_{m\mu} a_{+\beta}^+ a_{+\alpha}^+ | \mathrm{vac}\rangle \tag{76}$$

(μはαまたはβ)を計算する[2]。$\mu=\alpha$として，「演算子$|\mathrm{vac}\rangle$」部を変形すると[3],

$$a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{l\alpha}^+ \underline{a_{m\alpha} a_{+\beta}^+} a_{+\alpha}^+ | \mathrm{vac}\rangle \tag{77-1}$$

$$= -a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{l\alpha}^+ a_{+\beta}^+ \underline{a_{m\alpha} a_{+\alpha}^+} | \mathrm{vac}\rangle \tag{77-2}$$

$$= -\delta_{m+} a_{+\alpha} \underline{a_{+\beta} a_{l\alpha}^+} a_{+\beta}^+ | \mathrm{vac}\rangle + a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{l\alpha}^+ a_{+\beta}^+ a_{+\alpha}^+ \underbrace{a_{m\alpha} | \mathrm{vac}\rangle}_{0} \tag{77-3}$$

$$= \delta_{m+} a_{+\alpha} a_{l\alpha}^+ \underline{a_{+\beta} a_{+\beta}^+} | \mathrm{vac}\rangle \tag{77-4}$$

$$= \delta_{m+} \underline{a_{+\alpha} a_{l\alpha}^+} | \mathrm{vac}\rangle - \delta_{m+} a_{+\alpha} a_{l\alpha}^+ a_{+\beta}^+ \underbrace{a_{+\beta} | \mathrm{vac}\rangle}_{0} \tag{77-5}$$

$$= \delta_{l+}\delta_{m+} | \mathrm{vac}\rangle - \delta_{m+} a_{l\alpha}^+ \underbrace{a_{+\alpha} | \mathrm{vac}\rangle}_{0} \tag{77-6}$$

$$= \delta_{l+}\delta_{m+} | \mathrm{vac}\rangle \tag{77-7}$$

が得られる[4]。念のため，$\mu=\beta$の場合も計算すると，

$$a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{l\beta}^+ \underline{a_{m\beta} a_{+\beta}^+} a_{+\alpha}^+ | \mathrm{vac}\rangle \tag{78-1}$$

$$= \delta_{m+} a_{+\alpha} \underline{a_{+\beta} a_{l\beta}^+} a_{+\alpha}^+ | \mathrm{vac}\rangle - a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{l\beta}^+ a_{+\beta}^+ \underline{a_{m\beta} a_{+\alpha}^+} | \mathrm{vac}\rangle \tag{78-2}$$

$$= \delta_{l+}\delta_{m+} \underline{a_{+\alpha} a_{+\alpha}^+} | \mathrm{vac}\rangle - \delta_{m+} a_{+\alpha} a_{l\beta}^+ \underline{a_{+\beta} a_{+\alpha}^+} | \mathrm{vac}\rangle \tag{78-3a}$$

$$+ a_{+\alpha} a_{+\beta} a_{l\beta}^+ a_{+\beta}^+ a_{+\alpha}^+ \underbrace{a_{m\beta} | \mathrm{vac}\rangle}_{0} \tag{78-3b}$$

---

[1] ケット内に MO と書かれているが，1つの MO を指すのではなく，最低準位の MO に電子が2個配置した状態を表す。

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

[3] ここでの変形(演算子の入れ替え)は，フェルミオン演算子の反交換関係$a_i a_j^+ = \delta_{ij} - a_j^+ a_i$の右辺第1項($\delta_{ij}$)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$|\mathrm{vac}\rangle$に作用させて$a_i |\mathrm{vac}\rangle = 0$により項を消去する方針で進める。

[4] フェルミオン演算子の反交換関係を利用しない，シンプルな計算方法については**付録5**を参照。

$$= \delta_{l+}\delta_{m+}\,|\,\mathrm{vac}\rangle - \delta_{l+}\delta_{m+}a_{+\alpha}^{+}\underbrace{a_{+\alpha}\,|\,\mathrm{vac}\rangle}_{0} + \delta_{m+}a_{+\alpha}a_{l\beta}^{+}a_{+\alpha}^{+}\underbrace{a_{+\beta}\,|\,\mathrm{vac}\rangle}_{0} \tag{78-4}$$

$$= \delta_{l+}\delta_{m+}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{78-5}$$

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

$$\langle a_{l\mu}^{+}a_{m\mu}\rangle = \langle \mathrm{vac}\,|\,a_{+\alpha}a_{+\beta}a_{l\mu}^{+}a_{m\mu}a_{+\beta}^{+}a_{+\alpha}^{+}\,|\,\mathrm{vac}\rangle = \langle \mathrm{vac}\,|\,\delta_{l+}\delta_{m+}\,|\,\mathrm{vac}\rangle = \delta_{l+}\delta_{m+} \tag{79}$$

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

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

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

$$= 2\langle ++\,|\,++\rangle - \langle ++\,|\,++\rangle \tag{80-3}$$

$$= \langle ++\,|\,++\rangle \tag{80-4}$$

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

$$\boxed{f_{++} = h_{++} + \langle ++\,|\,++\rangle} \tag{81}$$

が得られる[1]。通常用いられる記号で表すと，

$$f_{++} = \varepsilon_{+} = h_{++} + J_{++} \tag{82}$$

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，

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

---

[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。なお，クーロン積分を K で，交換積分を J で表す成書もあるが，Green Book(文献8)はクーロン積分を J で，交換積分を K で表記している。

[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(電子間反発)エネルギー
の和であると解釈することができる。

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

$$f_{--}=h_{--}+2\langle ++|--\rangle-\langle +-|-+\rangle \tag{84}$$

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

$$\boxed{f_{--}=h_{--}+2\langle --|++\rangle-\langle -+|+-\rangle} \tag{85}$$

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

$$f_{--}=\varepsilon_-=h_{--}+2J_{+-}-K_{+-} \tag{86}$$

となる[1]。ε_-は基底状態でのϕ_-軌道の1電子軌道エネルギーである。

テキストの式(6.117)の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，

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

となる。h_{+-}は

$$h_{+-}=\langle\phi_+|h_1|\phi_-\rangle \tag{88-1}$$

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

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

$$=0 \tag{88-4}$$

である。

式(87)の右辺第2項については，$\langle a^{+}_{l\mu}a_{m\mu}\rangle\neq 0$の要請から$l=+$，$m=+$であり(式(79))，2電子

[1] 式の内訳を考察すると，ϕ_-軌道に電子を1個配置したとき，その電子がもつエネルギー(ε_-)は，
・ h_{--} ：自分自身の運動エネルギーと原子核とのポテンシャルエネルギーの和
・ J_{+-} ：ϕ_+軌道上の2個の電子とのクーロン相互作用(電子間反発)エネルギー(2個分なので$2J_{+-}$)
・ K_{+-} ：ϕ_+軌道上で自分と平行なスピンをもつ電子との交換相互作用エネルギー(Hartree–Fock 近似では，<u>反平行スピンをもつ電子間に交換相互作用は生じない</u>)

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

積分はそれぞれ

$$\langle lm|+-\rangle = \langle ++|+-\rangle := \langle \phi_+\phi_+ \,|\, g_{12} \,|\, \phi_+\phi_- \rangle \tag{89}$$

および

$$\langle l-|+m\rangle = \langle +-|++\rangle := \langle \phi_+\phi_- \,|\, g_{12} \,|\, \phi_+\phi_+ \rangle \tag{90}$$

となる(g_{12} は電子反発エネルギーの演算子 $g_{12} = e^2 \big/ r_{12}^2$)。式(89)および式(90)がいずれも0になることは，対称性の考察から容易にわかる。Hamiltonian は全対称であるから，その構成要員である g_{12} も全対称である。MO の ϕ_+ は対称心反転操作に対して g 対称であるが，ϕ_2 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),

$$\langle ++|+-\rangle := \langle \phi_+\phi_+ \,|\, g_{12} \,|\, \phi_+\phi_- \rangle = \mathrm{g} \otimes \mathrm{g} \otimes \mathrm{u} = \mathrm{u} \tag{91}$$

$$\langle +-|++\rangle := \langle \phi_+\phi_- \,|\, g_{12} \,|\, \phi_+\phi_+ \rangle = \mathrm{u} \otimes \mathrm{g} \otimes \mathrm{g} = \mathrm{u} \tag{92}$$

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

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

$$J_{++} = \langle ++|++\rangle := \langle ++ \,|\, g_{12} \,|\, ++\rangle = \langle \phi_+\,\phi_+ \,|\, g_{12} \,|\, \phi_+\,\phi_+ \rangle \tag{93}$$

であるから，ϕ_+ に式(73)を代入すると，

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

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

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

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

$$+\langle 21|11\rangle + \underline{\langle 21|12\rangle} + \underline{\langle 21|21\rangle} + \langle 21|22\rangle \tag{94-3c}$$

$$+\underline{\underline{\langle 22|11\rangle}} + \langle 22|12\rangle + \langle 22|21\rangle + \underbrace{\langle 22|22\rangle}) \tag{94-3d}$$

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

$$\langle 11|11\rangle = \langle 22|22\rangle \tag{95}$$

$$\langle 11|22\rangle = \langle 22|11\rangle \tag{96}$$

$$\langle 12|12\rangle = \langle 12|21\rangle = \langle 21|12\rangle = \langle 21|21\rangle \tag{97}$$

$$\langle 11|12\rangle = \langle 11|21\rangle = \langle 12|11\rangle = \langle 21|11\rangle = \langle 22|12\rangle = \langle 22|21\rangle = \langle 12|22\rangle = \langle 21|22\rangle \tag{98}$$

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

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

となり，式(75)と合わせて，テキストの式(6.118)

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

が得られる。右辺第2項をさらに約分すると，

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

となる。

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

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

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

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

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

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

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

$$+\underline{\underline{\langle 22|11\rangle}} + \langle 22|12\rangle + \langle 22|21\rangle + \underbrace{\langle 22|22\rangle}) \tag{102)-4d}$$

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

[1] 原子軌道に関する積分($\langle 12|11\rangle$ など)を原子積分と呼ぶ。分子積分と原子積分を区別するために原子積分を $(12|11)$ と表記する成書もある。本書ではテキストに合わせて MO を+, –，AO を数字で記し，積分の記号はすべてブラ・ケット表記する。

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

であるから，

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

が得られる。また，

$$K_{+-} = \langle -+|+-\rangle = \langle \phi_{-}\phi_{+}\,|\,g_{12}\,|\,\phi_{+}\phi_{-}\rangle \tag{104)-1}$$

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

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

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

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

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

$$-\underline{\underline{\langle 22|11\rangle}} + \langle 22|12\rangle - \langle 22|21\rangle + \underbrace{\langle 22|22\rangle}) \tag{104)-4d}$$

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

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

であるから，

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

が得られる。さらに，

$$J_{--} = \langle --|--\rangle = \langle \phi_{-}\phi_{-}\,|\,g_{12}\,|\,\phi_{-}\phi_{-}\rangle \tag{106)-1}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

であるから，

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

が得られる[1]。

MO 基底系の Fock 行列(式(71))

$$\boldsymbol{f}_{\mathrm{MO}}=\begin{pmatrix} f_{++} & f_{+-} \\ f_{-+} & f_{--} \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} f_{++} & 0 \\ 0 & f_{--} \end{pmatrix}\qquad(108)$$

と AO 基底系の Fock 行列

$$\boldsymbol{f}_{\mathrm{AO}}=\begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} \\ f_{21} & f_{22} \end{pmatrix}\qquad(109)$$

は，行列 $\boldsymbol{C}$

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

を介して，

$$\boldsymbol{f}_{\mathrm{AO}}\boldsymbol{C}=\boldsymbol{C}\boldsymbol{f}_{\mathrm{MO}}\qquad(111)$$

つまり，

$$\boldsymbol{C}^{-1}\boldsymbol{f}_{\mathrm{AO}}\boldsymbol{C}=\boldsymbol{f}_{\mathrm{MO}}\qquad(112)$$

という関係になっており，これを行列で書くと，

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

---

[1] クーロン積分について，

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

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

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

交換積分について，

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

が成り立つ。なお，テキストは $\langle\phi_i(1)\phi_j(1)|\phi_k(2)\phi_l(2)\rangle$ 型の表記を採用している(**付録4**参照)。

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

$$\boldsymbol{C}^{\dagger}\boldsymbol{C}=\boldsymbol{C}^{-1}\boldsymbol{C}=\begin{pmatrix}1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2}\\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2}\\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}=\boldsymbol{E} \tag{114}$$

を満たしている(unitary 行列は $\boldsymbol{C}^{\dagger}=\boldsymbol{C}^{-1}$ を満たすが[1]，式(114)で $\boldsymbol{C}^{-1}=\boldsymbol{C}$ となっているのは特別なケースである。また，$\boldsymbol{E}$ 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 $\boldsymbol{C}$ により，

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

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

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

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

で与えられ，これが，式(73)と式(74)に記された MO 固有関数である。行列 $\boldsymbol{f}_{\mathrm{AO}}$ を対角化する行列 $\boldsymbol{C}$ 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]，$\boldsymbol{f}_{\mathrm{AO}}$ 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，

$$\langle\phi_i|\phi_j\rangle=\delta_{ij} \qquad i,\ j=1,2 \tag{116}$$

と仮定しているが，重なり積分が0でなければ，

$$\langle\phi_i|\phi_j\rangle=S_{ij} \tag{117}$$

である。これを電子演算子の計算に反映させると，

$$a_i a_j^{+}=S_{ij}-a_j^{+}a_i \tag{118}$$

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

$$\boldsymbol{f}_{\mathrm{AO}}\boldsymbol{C}=\boldsymbol{S}\boldsymbol{C}\boldsymbol{f}_{\mathrm{MO}} \tag{119}$$

の形になる[3](式(119)を Roothaan 方程式と呼ぶ)。式(119)での $\boldsymbol{f}_{\mathrm{AO}}$ と $\boldsymbol{f}_{\mathrm{MO}}$ 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 $\boldsymbol{f}_{\mathrm{base}}$ と $\boldsymbol{f}_{\mathrm{eigen}}$ と表せば，

---

[1] $\boldsymbol{C}^{\dagger}$ の † は行列 $\boldsymbol{C}$ の Hermite 共役を意味する。

[2] 行列 $\boldsymbol{C}$ は係数行列と呼ばれる。

[3] 行列 $\boldsymbol{S}$ 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。

一般的に,

$$\boldsymbol{f}_{\text{base}}\boldsymbol{C} = \boldsymbol{S}\boldsymbol{C}\boldsymbol{f}_{\text{eigen}} \tag{120}$$

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

$$\boldsymbol{B}^{-1}\boldsymbol{S}\boldsymbol{B} = \boldsymbol{E} \tag{121}$$

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

$$\boldsymbol{C} = \boldsymbol{B}^{-1}\boldsymbol{C}' \tag{122}$$

であるから,式(122)を式(120)に代入して,

$$\boldsymbol{f}_{\text{basis}}\boldsymbol{B}^{-1}\boldsymbol{C}' = \boldsymbol{S}\boldsymbol{B}^{-1}\boldsymbol{C}'\boldsymbol{f}_{\text{eigen}} \tag{123}$$

を得る。式(123)の両辺に左から $\boldsymbol{B}$ をかけると,

$$\boldsymbol{B}\boldsymbol{f}_{\text{basis}}\boldsymbol{B}^{-1}\boldsymbol{C}' = \boldsymbol{B}\boldsymbol{S}\boldsymbol{B}^{-1}\boldsymbol{C}'\boldsymbol{f}_{\text{eigen}} = \boldsymbol{E}\boldsymbol{C}'\boldsymbol{f}_{\text{eigen}} = \boldsymbol{C}'\boldsymbol{f}_{\text{eigen}} \tag{124}$$

となり,$\boldsymbol{f}'_{\text{basis}} \coloneqq \boldsymbol{B}\boldsymbol{f}_{\text{eigen}}\boldsymbol{B}^{-1}$ を定義すると,

$$\boldsymbol{f}'_{\text{basis}}\boldsymbol{C}' = \boldsymbol{C}'\boldsymbol{f}_{\text{eigen}} \tag{125}$$

の形になるから,

$$\boldsymbol{C}'^{-1}\boldsymbol{f}'_{\text{basis}}\boldsymbol{C}' = \boldsymbol{f}_{\text{eigen}} \tag{126}$$

として $\boldsymbol{f}_{\text{eigen}}$ (と同時に $\boldsymbol{C}'$)が得られる。実際の計算では,式(120)から式(126)までの1回の計算では終了しない。その理由は,式(69)からわかるように,$\boldsymbol{f}_{\text{eigen}}$ の要素を与える $\langle a^{+}_{l\sigma}a_{m\sigma}\rangle \coloneqq \langle\psi_{\text{eigen}}\,|\,a^{+}_{l\sigma}a_{m\sigma}\,|\,\psi_{\text{eigen}}\rangle$ が行列 $\boldsymbol{C}$ に依存するからである[1](ψ_{eigen} は基底関数と行列 $\boldsymbol{C}$ により決まる(式(115)))。したがって,1回目の計算では近似的な $\boldsymbol{C}$ を使って計算を行い,式(126)で得た $\boldsymbol{C}'$ を2回目の計算での $\boldsymbol{C}$ として用いる計算を行い,$\boldsymbol{C}$ と $\boldsymbol{C}'$ 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(むどうちゃく)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)

$$H = \sum_{\sigma}\sum_{lm} h_{lm}a^{+}_{l\sigma}a_{m\sigma} + \frac{1}{2}\sum_{klmn}\sum_{\sigma\rho}\langle kn\,|\,lm\rangle a^{+}_{k\sigma}a^{+}_{l\rho}a_{m\rho}a_{n\sigma} \tag{127}$$

---

[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「むとんちゃく」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。

である[1]。基底状態の全(電子)エネルギーは$\langle\psi_{\mathrm{MO}}|H|\psi_{\mathrm{MO}}\rangle$で与えられる。本節では，式(127)をMO基底系の式として扱い(k, l, m, nがMOの+ ($=\phi_+$；式(73))または− ($=\phi_-$；式(74))に対応)，基底状態のエネルギー[2]を計算する。

式(127)の右辺第1項由来のエネルギーは

$$\left\langle\psi_{\mathrm{MO}}\left|\sum_{\sigma}\sum_{lm}h_{lm}a^{+}_{l\sigma}a_{m\sigma}\right|\psi_{\mathrm{MO}}\right\rangle=\sum_{\sigma}\sum_{lm}h_{lm}\langle\psi_{\mathrm{MO}}|a^{+}_{l\sigma}a_{m\sigma}|\psi_{\mathrm{MO}}\rangle \tag{128}$$

となるが，$\langle\psi_{\mathrm{MO}}|a^{+}_{l\sigma}a_{m\sigma}|\psi_{\mathrm{MO}}\rangle$，つまり$\langle a^{+}_{l\sigma}a_{m\sigma}\rangle$については式(79)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(128)では(式(72)や式(83)と違って)$\sigma=\alpha$と$\sigma=\beta$両方の和をとるから，

$$\sum_{\sigma}\sum_{lm}h_{lm}\langle a^{+}_{l\sigma}a_{m\sigma}\rangle=h_{++}\langle a^{+}_{+\alpha}a_{+\alpha}\rangle+h_{++}\langle a^{+}_{+\beta}a_{+\beta}\rangle=2h_{++} \tag{129}$$

が得られる(テキストの式(6.119)の右辺第1項)。

式(127)の右辺第2項については，

$$\frac{1}{2}\left\langle\psi_{\mathrm{MO}}\left|\sum_{klmn}\sum_{\sigma\rho}\langle kn|lm\rangle a^{+}_{k\sigma}a^{+}_{l\rho}a_{m\rho}a_{n\sigma}\right|\psi_{\mathrm{MO}}\right\rangle=\frac{1}{2}\sum_{klmn}\sum_{\sigma\rho}\langle kn|lm\rangle\langle\psi_{\mathrm{MO}}|a^{+}_{k\sigma}a^{+}_{l\rho}a_{m\rho}a_{n\sigma}|\psi_{\mathrm{MO}}\rangle \tag{130}$$

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

$$\langle\psi_{\mathrm{MO}}|a^{+}_{k\sigma}a^{+}_{l\rho}a_{m\rho}a_{n\sigma}|\psi_{\mathrm{MO}}\rangle=\langle\mathrm{vac}|a_{+\alpha}a_{+\beta}a^{+}_{k\sigma}a^{+}_{l\rho}a_{m\rho}a_{n\sigma}a^{+}_{+\beta}a^{+}_{+\alpha}|\mathrm{vac}\rangle \tag{131}$$

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

$$a_{+\alpha}a_{+\beta}a^{+}_{k\sigma}a^{+}_{l\rho}a_{m\rho}\underline{a_{n\sigma}a^{+}_{+\beta}}a^{+}_{+\alpha}|\mathrm{vac}\rangle \tag{132-1}$$

$$=\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}a_{+\alpha}a_{+\beta}a^{+}_{k\sigma}a^{+}_{l\rho}a_{m\rho}a^{+}_{+\alpha}|\mathrm{vac}\rangle-a_{+\alpha}a_{+\beta}a^{+}_{k\sigma}a^{+}_{l\rho}a_{m\rho}a^{+}_{+\beta}a_{n\sigma}a^{+}_{+\alpha}|\mathrm{vac}\rangle \tag{132-2}$$

---

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

[2] このエネルギーはHartree–Fock近似による1電子波動関数であるMOにもとづく基底状態のエネルギーであるが，Hartree–Fock Hamiltonian(= Fock演算子の全電子についての和)の固有値**ではない**。Hartree–Fock Hamiltonianの固有値は1電子軌道エネルギーの全電子についての和である。また，Hartree–Fock Hamiltonianの固有関数は，1電子HamiltonianであるFock演算子FによるFock方程式($F\phi_i=\varepsilon_i\phi_i$)の固有関数群$\{\phi_i\}$で作るSlater行列式であり，Fock演算子の固有値ε_iが軌道iの(1電子)軌道エネルギーである。

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

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

(式(132)-2の第1項)

$$\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}a_{+\alpha}a_{+\beta}a^{+}_{k\sigma}a^{+}_{l\rho}\underline{a_{m\rho}a^{+}_{+\alpha}}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag*{(133)-1}$$

$$=\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}a_{+\alpha}\underline{a_{+\beta}a^{+}_{k\sigma}}a^{+}_{l\rho}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag*{(133)-2}$$

$$=\delta_{k+}\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}\underline{a_{+\alpha}a^{+}_{l\rho}}\,|\,\mathrm{vac}\rangle-\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}a_{+\alpha}a^{+}_{k\sigma}\underline{a_{+\beta}a^{+}_{l\rho}}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag*{(133)-3}$$

$$=\delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag*{(133)-4}$$

(式(132)-2の第2項)

$$-a_{+\alpha}a_{+\beta}a^{+}_{k\sigma}a^{+}_{l\rho}a_{m\rho}a^{+}_{+\beta}\underline{a_{n\sigma}a^{+}_{+\alpha}}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag*{(134)-1}$$

$$=-\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}a_{+\alpha}a_{+\beta}a^{+}_{k\sigma}a^{+}_{l\rho}\underline{a_{m\rho}a^{+}_{+\beta}}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag*{(134)-2}$$

$$=-\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}a_{+\alpha}\underline{a_{+\beta}a^{+}_{k\sigma}}a^{+}_{l\rho}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag*{(134)-3}$$

$$=\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}a_{+\alpha}a^{+}_{k\sigma}\underline{a_{+\beta}a^{+}_{l\rho}}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag*{(134)-4}$$

$$=\delta_{l+}\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}\underline{a_{+\alpha}a^{+}_{k\sigma}}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag*{(134)-5}$$

$$=\delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag*{(134)-6}$$

以上の計算により，式(131)が

$$\langle a^{+}_{k\sigma}a^{+}_{l\rho}a_{m\rho}a_{n\sigma}\rangle := \langle\psi_{\mathrm{MO}}\,|\,a^{+}_{k\sigma}a^{+}_{l\rho}a_{m\rho}a_{n\sigma}\,|\,\psi_{\mathrm{MO}}\rangle \tag*{(135)-1}$$

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

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

と得られたので，式(130)に代入すると，

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

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

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

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

$$=\langle ++|++\rangle \tag{136-5}$$

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

$$\boxed{E_{\text{tot}}=\langle\psi_{\text{MO}}|H|\psi_{\text{MO}}\rangle=2h_{++}+\langle ++|++\rangle} \tag{137}$$

が得られる。通常用いられる記号で表すと，

$$E_{\text{tot}}=2h_{++}+J_{++} \tag{138}$$

となる。式(137)が示している重要な点は，軌道エネルギーが式(81)

$$f_{++}=h_{++}+\langle ++|++\rangle \tag{139}$$

である軌道(ϕ_+)を2個の電子が占有しているにもかかわらず，全エネルギーは軌道エネルギーの2倍($2f_{++}$)になっていないことである。その理由は，式(139)の中身を考えれば明らかになる。式(139)を導出したところで，その内訳を記したが，h_{++}は軌道ϕ_+上の1個の電子の運動エネルギーと原子核とのポテンシャルエネルギーの和であるから，電子が2個あれば2倍になる。一方，クーロン積分$J_{++}=\langle ++|++\rangle$は，軌道$\phi_+$上のもう1個の電子との電子間反発エネルギーであり，1対の電子について1回カウントすればよいが，これを2倍してしまうと，電子間反発エネルギーを1回分過剰にたし合わせたことになる。したがって，クーロン積分1つ分が全エネルギーに寄与するのである。別の表現をすると，電子間反発を考慮しなければ，全エネルギーは軌道エネルギーを電子の個数倍したものに等しいが，電子間反発を考慮すると，全エネルギーは軌道エネルギーの和にはならない，といえる[1]。

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

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

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

算子部を2つに分けて，

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

とし，式(140)の後半部(右半分)を計算すると，

$$a_{m\rho}\underline{a_{n\sigma}a_{+\beta}^{+}}a_{+\alpha}^{+}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{141-1}$$

$$=\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\underline{a_{m\rho}a_{+\alpha}^{+}}\,|\,\mathrm{vac}\rangle - a_{m\rho}a_{+\beta}^{+}\underline{a_{n\sigma}a_{+\alpha}^{+}}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{141-2}$$

$$=\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}\,|\,\mathrm{vac}\rangle - \delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\underline{a_{m\rho}a_{+\beta}^{+}}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{141-3}$$

$$=\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}\,|\,\mathrm{vac}\rangle - \delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{141-4}$$

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

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

$$a_{+\alpha}\underline{a_{+\beta}a_{k\sigma}^{+}}a_{l\rho}^{+}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{142-1}$$

$$=\delta_{k+}\delta_{\sigma\beta}\underline{a_{+\alpha}a_{l\rho}^{+}}\,|\,\mathrm{vac}\rangle - a_{+\alpha}a_{k\sigma}^{+}\underline{a_{+\beta}a_{l\rho}^{+}}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{142-2}$$

$$=\delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}\,|\,\mathrm{vac}\rangle - \delta_{l+}\delta_{\rho\beta}\underline{a_{+\alpha}a_{k\sigma}^{+}}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{142-3}$$

$$=\delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}\,|\,\mathrm{vac}\rangle - \delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{142-4}$$

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

が得られる。したがって，式(140)は

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

となり，式(143)の演算子部を展開した

$$\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}\delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha} - \cancel{\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}\delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}} \tag{144-1a}$$

$$-\cancel{\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}\delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}} + \delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}\delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} \tag{144-1b}$$

$$=\delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha} + \delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} \tag{144-2}$$

は式(135)-3に等しい($\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}$ や $\delta_{\sigma a}\delta_{\rho\beta}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}$ 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

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

[1] 本計算はテキストでは扱われていない。

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

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

$$\left\langle \psi_{\mathrm{MO}} \left| \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} a_{l\sigma}^{+} a_{m\sigma} \right| \psi_{\mathrm{MO}} \right\rangle = \sum_{\sigma} \sum_{lm} h_{lm} \langle \psi_{\mathrm{MO}} | a_{l\sigma}^{+} a_{m\sigma} | \psi_{\mathrm{MO}} \rangle \tag{146}$$

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

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

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

であるから(テキストの式(6.87)に相当[2])，基底状態$|\psi_{\mathrm{MO}}\rangle$を AO 基底系で表すと，

$$|\psi_{\mathrm{MO}}\rangle = a_{+\beta}^{+} a_{+\alpha}^{+} |\mathrm{vac}\rangle \tag{149-1}$$

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

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

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

$$\langle \psi_{\mathrm{MO}} | a_{l\sigma}^{+} a_{m\sigma} | \psi_{\mathrm{MO}} \rangle \tag{150-1}$$

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

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

$$a_{r\alpha} a_{s\beta} a_{l\sigma}^{+} \underline{a_{m\sigma} a_{t\beta}^{+}} a_{u\alpha}^{+} |\mathrm{vac}\rangle \tag{151-1}$$

[1] 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)。

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

$$= \delta_{mt}\delta_{\sigma\beta} a_{r\alpha} \underline{a_{s\beta} a^+_{l\sigma}} a^+_{u\alpha} |\mathrm{vac}\rangle - a_{r\alpha} a_{s\beta} a^+_{l\sigma} a^+_{t\beta} \underline{a_{m\sigma} a^+_{u\alpha}} |\mathrm{vac}\rangle \tag{151-2}$$

$$= \delta_{ls}\delta_{mt}\delta_{\sigma\beta} \underline{a_{r\alpha} a^+_{u\alpha}} |\mathrm{vac}\rangle - \delta_{mt}\delta_{\sigma\beta} a_{r\alpha} a^+_{l\sigma} \underline{a_{s\beta} a^+_{u\alpha}} |\mathrm{vac}\rangle - \delta_{mu}\delta_{\sigma\alpha} a_{r\alpha} \underline{a_{s\beta} a^+_{l\sigma}} a^+_{t\beta} |\mathrm{vac}\rangle \tag{151-3}$$

$$= \delta_{ru}\delta_{ls}\delta_{mt}\delta_{\sigma\beta} |\mathrm{vac}\rangle + \delta_{mu}\delta_{\sigma\alpha} a_{r\alpha} a^+_{l\sigma} \underline{a_{s\beta} a^+_{t\beta}} |\mathrm{vac}\rangle \tag{151-4}$$

$$= \delta_{ru}\delta_{ls}\delta_{mt}\delta_{\sigma\beta} |\mathrm{vac}\rangle + \delta_{st}\delta_{mu}\delta_{\sigma\alpha} \underline{a_{r\alpha} a^+_{l\sigma}} |\mathrm{vac}\rangle \tag{151-5}$$

$$= \delta_{ru}\delta_{ls}\delta_{mt}\delta_{\sigma\beta} |\mathrm{vac}\rangle + \delta_{st}\delta_{lr}\delta_{mu}\delta_{\sigma\alpha} |\mathrm{vac}\rangle \tag{151-6}$$

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

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

$$\sum_{\sigma}\sum_{lm} h_{lm} \langle \psi_{\mathrm{MO}} | a^+_{l\sigma} a_{m\sigma} | \psi_{\mathrm{MO}} \rangle \tag{152-1}$$

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

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

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

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

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

$$= h_{11} + h_{12} + h_{21} + h_{22} \tag{153-3}$$

---

[1] r, s, t, u がそれぞれ1と2の値をとるから，全体で $2^4 = 16$ とおりの組み合わせがある。
[2] テキストに $\langle a^+_{1\sigma} a_{1\sigma} \rangle = \langle a^+_{2\sigma} a_{2\sigma} \rangle = 1/2$ は記されているが，$\langle a^+_{1\sigma} a_{2\sigma} \rangle$ と $\langle a^+_{2\sigma} a_{1\sigma} \rangle$ に関する記述はない。

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}

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

となり，テキストの式(6.119)の右辺第1項が得られる。なお，式(153)で，$h_{11}=h_{22}$および$h_{12}=h_{21}$の関係を利用した。当然ながら，式(153)-4は MO 基底で計算した式(129)に等しい。

つづいて，式(145)の右辺第2項由来の(基底状態の)電子エネルギー

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

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

$$\langle\psi_{\mathrm{MO}}|a^{+}_{k\sigma}a^{+}_{l\rho}a_{m\rho}a_{n\sigma}|\psi_{\mathrm{MO}}\rangle \tag{155)-1}$$

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

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

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

[2] 1行に入らないので，フォントを小さくしました。

$$a_{r\alpha}a_{s\beta}a^{+}_{k\sigma}a^{+}_{l\rho}a_{m\rho}\underline{a_{n\sigma}a^{+}_{t\beta}}a^{+}_{u\alpha}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{156-1}$$

$$=\delta_{nt}\delta_{\sigma\beta}a_{r\alpha}a_{s\beta}a^{+}_{k\sigma}a^{+}_{l\rho}a_{m\rho}a^{+}_{u\alpha}\,|\,\mathrm{vac}\rangle - a_{r\alpha}a_{s\beta}a^{+}_{k\sigma}a^{+}_{l\rho}a_{m\rho}a^{+}_{t\beta}a_{n\sigma}a^{+}_{u\alpha}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{156-2}$$

を得る[1]。式(156)-2の第1項と第2項を別々に変形すると，

(式(156)-2の第1項)

$$\delta_{nt}\delta_{\sigma\beta}a_{r\alpha}a_{s\beta}a^{+}_{k\sigma}a^{+}_{l\rho}\underline{a_{m\rho}a^{+}_{u\alpha}}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{157-1}$$

$$=\delta_{mu}\delta_{nt}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}a_{r\alpha}\underline{a_{s\beta}a^{+}_{k\sigma}}a^{+}_{l\rho}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{157-2}$$

$$=\delta_{ks}\delta_{mu}\delta_{nt}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}\underline{a_{r\alpha}a^{+}_{l\rho}}\,|\,\mathrm{vac}\rangle - \delta_{mu}\delta_{nt}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}a_{r\alpha}a^{+}_{k\sigma}\underline{a_{s\beta}a^{+}_{l\rho}}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{157-3}$$

$$=\delta_{ks}\delta_{lr}\delta_{mu}\delta_{nt}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{157-4}$$

(式(156)-2の第1項)

$$-a_{r\alpha}a_{s\beta}a^{+}_{k\sigma}a^{+}_{l\rho}a_{m\rho}a^{+}_{t\beta}\underline{a_{n\sigma}a^{+}_{u\alpha}}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{158-1}$$

$$=-\delta_{nu}\delta_{\sigma\alpha}a_{r\alpha}a_{s\beta}a^{+}_{k\sigma}a^{+}_{l\rho}\underline{a_{m\rho}a^{+}_{t\beta}}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{158-2}$$

$$=-\delta_{mt}\delta_{nu}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}a_{r\alpha}\underline{a_{s\beta}a^{+}_{k\sigma}}a^{+}_{l\rho}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{158-3}$$

$$=\delta_{mt}\delta_{nu}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}a_{r\alpha}a^{+}_{k\sigma}\underline{a_{s\beta}a^{+}_{l\rho}}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{158-4}$$

$$=\delta_{ls}\delta_{mt}\delta_{nu}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}\underline{a_{r\alpha}a^{+}_{k\sigma}}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{158-5}$$

$$=\delta_{kr}\delta_{ls}\delta_{mt}\delta_{nu}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{158-6}$$

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

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

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

$$\frac{1}{2}\sum_{klmn}\sum_{\sigma\rho}\langle kn\,|\,lm\rangle\langle\psi_{\mathrm{MO}}\,|\,a^{+}_{k\sigma}a^{+}_{l\rho}a_{m\rho}a_{n\sigma}\,|\,\psi_{\mathrm{MO}}\rangle \tag{160-1}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[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。

(165)と式(166)より，

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

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

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

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

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

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

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

と表すことができるから，式(164)-3の1行1列要素として，

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

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

式(164)-3の2行2列要素は,

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

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

§5 1電子励起状態(1重項と3重項)および2電子励起状態のエネルギー

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

– –

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

((a)は省略)

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

$$\psi^*_{\rm sing} = \frac{1}{\sqrt{2}}(a^+_{+\alpha}a^+_{-\beta} + a^+_{-\alpha}a^+_{+\beta})|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{173}$$ [1]

and the triplet state

$$\psi^*_{\rm trip} = \frac{1}{\sqrt{2}}(a^+_{+\alpha}a^+_{-\beta} - a^+_{-\alpha}a^+_{+\beta})|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{174}$$

is 2*K*, where

$$K = \langle -+|+-\rangle \tag{175}$$

is the exchange integral in the MO approximation.

－－－

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

$$(1重項)\qquad \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \tag{176}$$

$$(3重項)\qquad \begin{cases} \alpha(1)\beta(2) \\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)) \\ \beta(1)\alpha(2) \end{cases} \tag{177}$$

により表されると書かれている。1重項の式(176)では， $\alpha(1)\beta(2)$ と $\beta(1)\alpha(2)$ が負号で結合され，3重項(式(177))では正号で結合されているのに対して，式(173)と式(174)では結合の符号が逆になっている。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(173)の中のそれぞれの演算子の効果を確認すると，

$$a^+_{+\alpha}a^+_{-\beta}\,|\,\mathrm{vac}\rangle = a^+_{+\alpha}\,|1_{-\beta}\rangle = |1_{+\alpha}1_{-\beta}\rangle \tag{178}$$

$$a^+_{-\alpha}a^+_{+\beta}\,|\,\mathrm{vac}\rangle = a^+_{-\alpha}\,|1_{+\beta}\rangle = |1_{-\alpha}1_{+\beta}\rangle \tag{179}$$

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

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

であり，式(179)は

[1] テキストには式番号がないので，本書の書式に合わせて式番号を付けた。
[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。

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

と書けるから，式(180)と式(181)の和と差を計算すると，

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

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

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

$$\psi^*_{\text{sing}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(a^+_{+\alpha}a^+_{-\beta} - a^+_{+\beta}a^+_{-\alpha})|\,\text{vac}\rangle \tag{184}$$

$$\psi^*_{\text{trip}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(a^+_{+\alpha}a^+_{-\beta} + a^+_{+\beta}a^+_{-\alpha})|\,\text{vac}\rangle \tag{185}$$

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

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

$$^1\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\{a^+_{2\text{p}\beta}a^+_{2\text{s}\alpha}a^+_{1\text{s}\beta}a^+_{1\text{s}\alpha} + a^+_{2\text{p}\alpha}a^+_{2\text{s}\beta}a^+_{1\text{s}\beta}a^+_{1\text{s}\alpha}\}|\,\text{vac}\rangle \tag{186}$$

$$^3\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\{a^+_{2\text{p}\beta}a^+_{2\text{s}\alpha}a^+_{1\text{s}\beta}a^+_{1\text{s}\alpha} - a^+_{2\text{p}\alpha}a^+_{2\text{s}\beta}a^+_{1\text{s}\beta}a^+_{1\text{s}\alpha}\}|\,\text{vac}\rangle \tag{187}$$

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

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

$$\sum_\sigma \sum_{lm} h_{lm}\langle\psi^*_{\text{sing}}|\,a^+_{l\sigma}a_{m\sigma}\,|\psi^*_{\text{sing}}\rangle \tag{188-1}$$

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

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

$$a_{-\beta}a_{+\alpha}a^{+}_{l\sigma}a_{m\sigma}a^{+}_{i\alpha}a^{+}_{j\beta}\,|\,\text{vac}\rangle \tag{189}$$

$$a_{+\beta}a_{-\alpha}a^{+}_{l\sigma}a_{m\sigma}a^{+}_{i\alpha}a^{+}_{j\beta}\,|\,\text{vac}\rangle \tag{190}$$

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

$$a_{-\beta}a_{+\alpha}a^{+}_{l\sigma}\underline{a_{m\sigma}a^{+}_{i\alpha}}a^{+}_{j\beta}\,|\,\text{vac}\rangle \tag{191-1}$$

$$=\delta_{mi}\delta_{\sigma\alpha}a_{-\beta}\underline{a_{+\alpha}a^{+}_{l\sigma}}a^{+}_{j\beta}\,|\,\text{vac}\rangle-a_{-\beta}a_{+\alpha}a^{+}_{l\sigma}a^{+}_{i\alpha}\underline{a_{m\sigma}a^{+}_{j\beta}}\,|\,\text{vac}\rangle \tag{191-2}$$

$$=\delta_{l+}\delta_{mi}\delta_{\sigma\alpha}\underline{a_{-\beta}a^{+}_{j\beta}}\,|\,\text{vac}\rangle-\delta_{mi}\delta_{\sigma\alpha}a_{-\beta}a^{+}_{l\sigma}\underline{a_{+\alpha}a^{+}_{j\beta}}\,|\,\text{vac}\rangle-\delta_{mj}\delta_{\sigma\beta}a_{-\beta}\underline{a_{+\alpha}a^{+}_{l\sigma}}a^{+}_{i\alpha}\,|\,\text{vac}\rangle \tag{191-3}$$

$$=\delta_{j-}\delta_{l+}\delta_{mi}\delta_{\sigma\alpha}\,|\,\text{vac}\rangle+\delta_{mj}\delta_{\sigma\beta}a_{-\beta}a^{+}_{l\sigma}\underline{a_{+\alpha}a^{+}_{i\alpha}}\,|\,\text{vac}\rangle \tag{191-4}$$

$$=\delta_{j-}\delta_{l+}\delta_{mi}\delta_{\sigma\alpha}\,|\,\text{vac}\rangle+\delta_{i+}\delta_{mj}\delta_{\sigma\beta}\underline{a_{-\beta}a^{+}_{l\sigma}}\,|\,\text{vac}\rangle \tag{191-5}$$

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

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

が得られ，式(190)を変形すると，

$$a_{+\beta}a_{-\alpha}a^{+}_{l\sigma}\underline{a_{m\sigma}a^{+}_{i\alpha}}a^{+}_{j\beta}\,|\,\text{vac}\rangle \tag{192-1}$$

$$=\delta_{mi}\delta_{\sigma\alpha}a_{+\beta}\underline{a_{-\alpha}a^{+}_{l\sigma}}a^{+}_{j\beta}\,|\,\text{vac}\rangle-a_{+\beta}a_{-\alpha}a^{+}_{l\sigma}a^{+}_{i\alpha}\underline{a_{m\sigma}a^{+}_{j\beta}}\,|\,\text{vac}\rangle \tag{192-2}$$

$$=\delta_{l-}\delta_{mi}\delta_{\sigma\alpha}\underline{a_{+\beta}a^{+}_{j\beta}}\,|\,\text{vac}\rangle-\delta_{mi}\delta_{\sigma\alpha}a_{+\beta}a^{+}_{l\sigma}\underline{a_{-\alpha}a^{+}_{j\beta}}\,|\,\text{vac}\rangle-\delta_{mj}\delta_{\sigma\beta}a_{+\beta}\underline{a_{-\alpha}a^{+}_{l\sigma}}a^{+}_{i\alpha}\,|\,\text{vac}\rangle \tag{192-3}$$

$$=\delta_{j+}\delta_{l-}\delta_{mi}\delta_{\sigma\alpha}\,|\,\text{vac}\rangle+\delta_{mj}\delta_{\sigma\beta}a_{+\beta}a^{+}_{l\sigma}\underline{a_{-\alpha}a^{+}_{i\alpha}}\,|\,\text{vac}\rangle \tag{192-4}$$

$$=\delta_{j+}\delta_{l-}\delta_{mi}\delta_{\sigma\alpha}\,|\,\text{vac}\rangle+\delta_{i-}\delta_{mj}\delta_{\sigma\beta}\underline{a_{+\beta}a^{+}_{l\sigma}}\,|\,\text{vac}\rangle \tag{192-5}$$

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

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

が得られる(式(191)-1と式(192)-1は+と−が入れ替わっただけであるから，式(192)の計算をし

なくても式(191)-7の+と−を入れ替えれば，式(192)-7が得られる[1])。

式(188)-2の行列要素の4つの項は

$$\langle \mathrm{vac}\,|\,a_{-\beta}a_{+\alpha}a_{l\sigma}^{+}a_{m\sigma}a_{+\alpha}^{+}a_{-\beta}^{+}\,|\,\mathrm{vac}\rangle+\langle \mathrm{vac}\,|\,a_{-\beta}a_{+\alpha}a_{l\sigma}^{+}a_{m\sigma}a_{-\alpha}^{+}a_{+\beta}^{+}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{193-a}$$

$$+\langle \mathrm{vac}\,|\,a_{+\beta}a_{-\alpha}a_{l\sigma}^{+}a_{m\sigma}a_{+\alpha}^{+}a_{-\beta}^{+}\,|\,\mathrm{vac}\rangle+\langle \mathrm{vac}\,|\,a_{+\beta}a_{-\alpha}a_{l\sigma}^{+}a_{m\sigma}a_{-\alpha}^{+}a_{+\beta}^{+}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{193-b}$$

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

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

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

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

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

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

$$\sum_{\sigma}\sum_{lm}h_{lm}\langle\psi_{\mathrm{sing}}^{*}\,|\,a_{l\sigma}^{+}a_{m\sigma}\,|\,\psi_{\mathrm{sing}}^{*}\rangle=h_{++}+h_{--} \tag{198}$$

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

$$\sum_{\sigma}\sum_{lm}h_{lm}\langle\psi_{\mathrm{trip}}^{*}\,|\,a_{l\sigma}^{+}a_{m\sigma}\,|\,\psi_{\mathrm{trip}}^{*}\rangle=h_{++}+h_{--} \tag{199}$$

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

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

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

---

[1] この点にもっと早く言及すべきでした。

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

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

$$a_{-\beta}a_{+\alpha}a^{+}_{k\sigma}a^{+}_{l\rho}a_{m\rho}a_{n\sigma}a^{+}_{i\alpha}a^{+}_{j\beta}|\mathrm{vac}\rangle \tag{201}$$

$$a_{+\beta}a_{-\alpha}a^{+}_{k\sigma}a^{+}_{l\rho}a_{m\rho}a_{n\sigma}a^{+}_{i\alpha}a^{+}_{j\beta}|\mathrm{vac}\rangle \tag{202}$$

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

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

と書き，式(203)の後半部(右半分)を計算すると，

$$a_{m\rho}\underline{a_{n\sigma}a^{+}_{i\alpha}}a^{+}_{j\beta}|\mathrm{vac}\rangle \tag{204-1}$$

$$=\delta_{ni}\delta_{\sigma\alpha}\underline{a_{m\rho}a^{+}_{j\beta}}|\mathrm{vac}\rangle-a_{m\rho}a^{+}_{i\alpha}\underline{a_{n\sigma}a^{+}_{j\beta}}|\mathrm{vac}\rangle \tag{204-2}$$

$$=\delta_{mj}\delta_{ni}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}|\mathrm{vac}\rangle-\delta_{nj}\delta_{\sigma\beta}\underline{a_{m\rho}a^{+}_{i\alpha}}|\mathrm{vac}\rangle \tag{204-3}$$

$$=\delta_{mj}\delta_{ni}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}|\mathrm{vac}\rangle-\delta_{mi}\delta_{nj}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}|\mathrm{vac}\rangle \tag{204-4}$$

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

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

$$a_{-\beta}\underline{a_{+\alpha}a^{+}_{k\sigma}}a^{+}_{l\rho}|\mathrm{vac}\rangle \tag{205-1}$$

$$=\delta_{k+}\delta_{\sigma\alpha}\underline{a_{-\beta}a^{+}_{l\rho}}|\mathrm{vac}\rangle-a_{-\beta}a^{+}_{k\sigma}\underline{a_{+\alpha}a^{+}_{l\rho}}|\mathrm{vac}\rangle \tag{205-2}$$

$$=\delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}|\mathrm{vac}\rangle-\delta_{l+}\delta_{\rho\alpha}\underline{a_{-\beta}a^{+}_{k\sigma}}|\mathrm{vac}\rangle \tag{205-3}$$

$$=\delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}|\mathrm{vac}\rangle-\delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}|\mathrm{vac}\rangle \tag{205-4}$$

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

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

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

$$=\delta_{mj}\delta_{ni}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}\delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}-\cancel{\delta_{mj}\delta_{ni}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}\delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}} \tag{206-2a}$$

$$-\cancel{\delta_{mi}\delta_{nj}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}\delta_{k+}\delta_{l-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}}+\delta_{mi}\delta_{nj}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}\delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha} \tag{206-2b}$$

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

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

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

となる。式(200)-2の行列要素を構成する4つの項は

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

$$\pm\langle \mathrm{vac}|a_{+\beta}a_{-\alpha}a^{+}_{k\sigma}a^{+}_{l\rho}a_{m\rho}a_{n\sigma}a^{+}_{+\alpha}a^{+}_{-\beta}|\mathrm{vac}\rangle + \langle \mathrm{vac}|a_{+\beta}a_{-\alpha}a^{+}_{k\sigma}a^{+}_{l\rho}a_{m\rho}a_{n\sigma}a^{+}_{-\alpha}a^{+}_{+\beta})|\mathrm{vac}\rangle \tag{208-b}$$

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

(式(208)-a 第1項)

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

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

(式(208)-a 第2項)

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

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

(式(208)-b 第1項)

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

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

(式(208)-b 第2項)

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

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

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

$$\frac{1}{2}\sum_{klmn}\sum_{\sigma\rho}\langle kn|lm\rangle\langle \psi^*_{\mathrm{sing}}|a^+_{k\sigma}a^+_{l\rho}a_{m\rho}a_{n\sigma}|\psi^*_{\mathrm{sing}}\rangle=\langle ++|--\rangle+\langle -+|+-\rangle \tag{213}$$

であり，3重項状態のエネルギーは

$$\frac{1}{2}\sum_{klmn}\sum_{\sigma\rho}\langle kn|lm\rangle\langle \psi^*_{\mathrm{trip}}|a^+_{k\sigma}a^+_{l\rho}a_{m\rho}a_{n\sigma}|\psi^*_{\mathrm{trip}}\rangle=\langle ++|--\rangle-\langle -+|+-\rangle \tag{214}$$

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

$$\boxed{{}^1E^*=h_{++}+h_{--}+\langle ++|--\rangle+\langle -+|+-\rangle} \tag{215}$$

が得られる。一般的な記号を用いて書けば，

$${}^1E^*=h_{++}+h_{--}+J_{+-}+K_{+-} \tag{216}$$

であり，AO 基底系で表すと(式(103)と式(105)を適用)，

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

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

$$\boxed{{}^3E^*=h_{++}+h_{--}+\langle ++|--\rangle-\langle -+|+-\rangle} \tag{218}$$

が得られる。これもよく目にする記号を用いて書けば，

$${}^3E^*=h_{++}+h_{--}+J_{+-}-K_{+-} \tag{219}$$

であり，AO 基底系で表すと，

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

となる。したがって，テキストの問題文に記されているように，1重項状態と3重項状態のエ

ネルギー差($^1E^* - {}^3E^*$)は交換積分の2倍($2K_{+-} \;=\; 2\langle -+|+-\rangle \;=\; \langle 11|11\rangle - \langle 11|22\rangle$)となる[1]。

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

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

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

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

$$= \langle \phi_+(1)\bar{\phi}_-(2) \| \phi_+(1)\bar{\phi}_-(2) \rangle \coloneqq \langle \phi_+(1)\bar{\phi}_-(2) | \phi_+(1)\bar{\phi}_-(2) \rangle - \underbrace{\langle \phi_+(1)\bar{\phi}_-(2) | \bar{\phi}_-(1)\phi_+(2) \rangle}_{0} \tag{222-2}$$

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

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

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

を用いて電子反発エネルギー項g_{12}の行列要素を計算すると，

$$\langle \psi^*_{\text{sing}} | g_{12} | \psi^*_{\text{sing}} \rangle \tag{224-1}$$

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

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

---

[1] 1重項状態と3重項状態はスピン状態が異なるから，スピン-軌道相互作用やスピン-スピン相互作用などの磁気的相互作用がエネルギー差の要因であると考えがちであるが，エネルギー差の要因は電子間反発，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，<u>エネルギー差の中身はクーロン積分ではなく交換積分</u>である。

[2] 筆者が学生時代に抱いた疑問です。

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

$\langle kn \| lm \rangle \coloneqq \langle kn | lm \rangle - \langle kn | ml \rangle$

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

・4つのスピン軌道のスピンが平行：2項とも残る

・kとlのスピンが平行，nとmのスピンが平行，kとnのスピンは反平行：クーロン積分のみ残る

・kとmのスピンが平行，nとlのスピンが平行，kとnのスピンは反平行：交換積分のみ残る

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

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

$$=\frac{1}{2}[\langle\phi_+(1)\bar{\phi}_-(2)|\phi_+(1)\bar{\phi}_-(2)\rangle-\underbrace{\langle\phi_+(1)\bar{\phi}_-(2)|\bar{\phi}_-(1)\phi_+(2)\rangle}_{0} \tag{224)-4a}$$

$$-(\underbrace{\langle\phi_+(1)\bar{\phi}_-(2)|\bar{\phi}_+(1)\phi_-(2)\rangle}_{0}-\underline{\underline{\langle\phi_+(1)\bar{\phi}_-(2)|\phi_-(1)\bar{\phi}_+(2)\rangle}}) \tag{224)-4b}$$

$$-(\underbrace{\langle\bar{\phi}_+(1)\phi_-(2)|\phi_+(1)\bar{\phi}_-(2)\rangle}_{0}-\underline{\underline{\langle\bar{\phi}_+(1)\phi_-(2)|\bar{\phi}_-(1)\phi_+(2)\rangle}}) \tag{224)-4c}$$

$$+\langle\bar{\phi}_+(1)\phi_-(2)|\bar{\phi}_+(1)\phi_-(2)\rangle-\underbrace{\langle\bar{\phi}_+(1)\phi_-(2)|\phi_-(1)\bar{\phi}_+(2)\rangle}_{0}] \tag{224)-4d}$$

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

$$-(-\langle+(1)-(1)|-(2)+(2)\rangle)-\langle+(1)+(1)|-(2)-(2)\rangle] \tag{224)-5b}$$

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

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

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

$$\psi^*_{\rm trip}=|\phi_+(1)\phi_-(2)| \tag{225}$$

を用いても，

$$\langle\psi^*_{\rm trip}|g_{12}|\psi^*_{\rm trip}\rangle \tag{226)-1}$$

$$=\langle\phi_+(1)\phi_-(2)|\phi_+(1)\phi_-(2)\rangle-\langle\phi_+(1)\phi_-(2)|\phi_-(1)\phi_+(2)\rangle \tag{226)-2}$$

$$=\langle++|--\rangle-\langle+-|-+\rangle \tag{226)-3}$$

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

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

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

$$(a_{-\beta}a_{+\alpha}\pm a_{+\beta}a_{-\alpha})|a^+_{k\sigma}a^+_{l\rho}a_{m\rho}a_{n\sigma}|(a^+_{+\alpha}a^+_{-\beta}\pm a^+_{-\alpha}a^+_{+\beta})|\,{\rm vac}\rangle \tag{227)-1}$$

$$=[(a_{-\beta}a_{+\alpha}\pm a_{+\beta}a_{-\alpha})a^+_{k\sigma}a^+_{l\rho}][a_{m\rho}a_{n\sigma}(a^+_{+\alpha}a^+_{-\beta}\pm a^+_{-\alpha}a^+_{+\beta})]|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{227-2}$$

$$=(\underbrace{a_{-\beta}a_{+\alpha}a^+_{k\sigma}a^+_{l\rho}}_{A}\pm \underbrace{a_{+\beta}a_{-\alpha}a^+_{k\sigma}a^+_{l\rho}}_{B})(\underbrace{a_{m\rho}a_{n\sigma}a^+_{+\alpha}a^+_{-\beta}}_{C}\pm \underbrace{a_{m\rho}a_{n\sigma}a^+_{-\alpha}a^+_{+\beta}}_{D})|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{227-3}$$

はじめに，D について計算すると，

$$D:\quad a_{m\rho}\underline{a_{n\sigma}a^+_{-\alpha}}a^+_{+\beta}|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{228-1}$$

$$=\delta_{n-}\delta_{\sigma\alpha}\underline{a_{m\rho}a^+_{+\beta}}|\,\mathrm{vac}\rangle - a_{m\rho}a^+_{-\alpha}\underline{a_{n\sigma}a^+_{+\beta}}|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{228-2}$$

$$=\delta_{m+}\delta_{n-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}|\,\mathrm{vac}\rangle - \delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\underline{a_{m\rho}a^+_{-\alpha}}|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{228-3}$$

$$=\delta_{m+}\delta_{n-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}|\,\mathrm{vac}\rangle - \delta_{m-}\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha}|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{228-4}$$

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

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

$$C:\quad a_{m\rho}a_{n\sigma}a^+_{+\alpha}a^+_{-\beta}|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{229-1}$$

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

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

$$B:\quad a_{+\beta}a_{-\alpha}a^+_{k\sigma}a^+_{l\rho}|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{230-1}$$

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

を得る。A は B の+と−を入れ替えたものであるから，

$$A:\quad a_{-\beta}a_{+\alpha}a^+_{k\sigma}a^+_{l\rho}|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{231-1}$$

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

となり，式(228) ~ (231)を式(227)に代入すると，

$$(a_{-\beta}a_{+\alpha}\pm a_{+\beta}a_{-\alpha})|\,a^+_{k\sigma}a^+_{l\rho}a_{m\rho}a_{n\sigma}\,|(a^+_{+\alpha}a^+_{-\beta}\pm a^+_{-\alpha}a^+_{+\beta})|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{232-1}$$

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

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

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

$$+\delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{m+}\delta_{n-}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha} \pm \delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{m-}\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha} \tag{232-3b}$$

$$\pm\delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{m-}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} + \delta_{k-}\delta_{l+}\delta_{m+}\delta_{n-}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta} \tag{232-3c}$$

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

となる。式(232)を式(200)に代入して変形すると，

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

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

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

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

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

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

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

となり，式(213)と式(214)が得られる。

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

$$\sum_{\sigma}\sum_{lm}h_{lm}\langle\psi^*_{\rm trip}(\alpha\alpha)|a^+_{l\sigma}a_{m\sigma}|\psi^*_{\rm trip}(\alpha\alpha)\rangle=\sum_{\sigma}\sum_{lm}h_{lm}\langle{\rm vac}|a_{-\alpha}a_{+\alpha}a^+_{l\sigma}a_{m\sigma}a^+_{+\alpha}a^+_{-\alpha}|{\rm vac}\rangle \tag{234}$$

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

$$a_{-\alpha}a_{+\alpha}a^+_{l\sigma}a_{m\sigma}a^+_{+\alpha}a^+_{-\alpha}|{\rm vac}\rangle \tag{235}$$

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

$$a_{-\alpha}a_{+\alpha}a^+_{l\sigma}a_{m\sigma}a^+_{+\alpha}a^+_{-\alpha}|{\rm vac}\rangle \tag{236)-1}$$

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

が得られる。式(236)を式(234)に代入すると，

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

$$\sum_{\sigma}\sum_{lm} h_{lm}\langle \mathrm{vac}\,|\, a_{-\alpha}a_{+\alpha}a_{l\sigma}^{+}a_{m\sigma}a_{+\alpha}^{+}a_{-\alpha}^{+}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{237-1}$$

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

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

$$=h_{++}+h_{--} \tag{237-4}$$

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

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

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

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

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

$$\langle \mathrm{vac}\,|\,a_{-\alpha}a_{+\alpha}a_{k\sigma}^{+}a_{l\rho}^{+}a_{m\rho}a_{n\sigma}a_{+\alpha}^{+}a_{-\alpha}^{+}\,|\,\mathrm{vac}\rangle \tag{239-1}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

となるから，式(240) ~ (243)の総和である式(238)として，

$$\frac{1}{2}\sum_{klmn}\sum_{\sigma\rho}\langle kn|lm\rangle\langle\psi^{*}_{\mathrm{trip}}(\alpha\alpha)|a^{+}_{k\sigma}a^{+}_{l\rho}a_{m\rho}a_{n\sigma}|\psi^{*}_{\mathrm{trip}}(\alpha\alpha)\rangle \tag{244)-1}$$

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

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

$$=\langle ++|--\rangle-\langle -+|+-\rangle \tag{244)-4}$$

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

$${}^{3}E^{*}_{\alpha\alpha}=h_{++}+h_{--}+\langle ++|--\rangle-\langle -+|+-\rangle \tag{245}$$

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

最後に，2電子励起状態(電子配置：$(1\sigma^{+}_{\mathrm{u}})^{2}$)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，$\psi^{**}_{\mathrm{sing}}=a^{+}_{-\beta}a^{+}_{-\alpha}|\mathrm{vac}\rangle$ と表せるが，$\psi^{**}_{\mathrm{sing}}$ は基底状態$\psi^{*}_{\mathrm{sing}}=a^{+}_{+\beta}a^{+}_{+\alpha}|\mathrm{vac}\rangle$ の MO の記号+を−に置き換えた形になっている。したがって，式(137)の MO の記号+を−に書き換えるだけでよいから，2電子励起1重項状態のエネルギー$^{1}E^{**}$ は

$$\boxed{{}^{1}E^{**}=2h_{--}+\langle --|--\rangle} \tag{246}$$

と得られる(ナント，あっけない)。通常用いられる記号で表せば,

$${}^{1}E^{**}=2h_{--}+J_{--} \tag{247}$$

であり，AO 基底系で表すと(式(107)を適用)

[1] 3重項状態が分裂するためには磁気的相互作用を考慮する必要がある。

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

となる。

以上，本書で計算した2準位2電子系[1]の軌道エネルギーと電子状態エネルギーを，それぞれ表3と表4にまとめる。

[1] H_2，π電子近似のエチレン，ホルムアルデヒドが該当する。

表3. 軌道エネルギー

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

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

表4. 電子状態エネルギー(Hartree–Fock エネルギー)

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

§6 まとめ

典型的な教科書の展開は，量子状態のエネルギー固有値 E と固有関数 $\psi(r;R)$ を得るために，Hamiltonian[1]

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

による Schrödinger 方程式

$$H(r;R)\psi(r;R) = E\psi(r;R) \tag{250}$$

を数学的に解いて $\psi(r;R)$ と

$$E = \langle\psi(r;R)\,|\,H(r;R)\,|\,\psi(r;R)\rangle \tag{251}$$

を得るという流れである。一方，占有数表示では，Hamiltonian が

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

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

> In nearly all chemical situations, however (exceptions occur for spin systems), the basis is not complete, and in that sense the hamiltonian of (6.59d) represents a finite basis approximation to the exact Coulomb hamiltonian (6.59d). In general, larger basis sets will make (6.59d) closer, in some sense, to (6.59a), but only for a complete set is equivalent exact. Thus, in general, any form (5.59d) represents a finite-basis model system for the true hamiltonian. As stressed in Section 6.4.4[2], these model systems are defined by fixing the basis sets $\{\phi_i\}$ and the matrix elements of (6.59d), but even for the same full hamiltonian (6.59a), different choices of basis set correspond to different models, whose calculated properties will differ.
> (しかし，(例外はスピン系で起きるが)ほとんどすべての化学的状況において，基底関数系は完全ではなく，その意味において式(6.59d)のハミルトニアンは正確なクーロンハミルトニアン(6.59a)に対するある種の[3]近似を表している。一般に，大きな基底関数系ほど式(6.59d)を(6.59a)に近づけはするが，同等な正確さになるのは完全系のときだけに限られる。このように式(6.59d)は，真のハミルトニアンに対するある基底[4]モデル系を表している。6.4.4節[5]で強調したように，これらのモデル系は基底関数系 $\{\phi_i\}$ と式(5.59d)の行列要素を決めることで定義される。しかし，同じ全ハミルトニアン(6.59a)についてさえも，基底関数系の違う選択が異なるモデルに対応することにな

---

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

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

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

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

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

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(249), テキストの式(6.59d) = 本書の式(252)である。)

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

$$h_{lm}=\langle\phi_l(1)|-\frac{p_1^2}{2m_\mathrm{e}}-\sum_\alpha\frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha1}}|\phi_m(1)\rangle \tag{253}$$

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

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\nabla_1^2-\sum_\alpha\left(\frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha1}}\right)+\frac{e^2}{r_{12}} \tag{255}$$

は式(249)の中身であるから，式(252)の h_{lm} と $\langle kn|lm\rangle$ の中に式(249)が“潜んで”いるのである[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 $\langle kn|lm\rangle$ を得るためには基底関数のセット $\{\phi_i\}$ が必要になるというしくみである。

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

> ··· second quantization introduces no new physics, no new phenomena; it is merely a convenient, powerful, mnemonic notation.
> (・・第2量子化は新しい物理や新しい現象を導入しているわけではなく，便利で強力な記憶しやすい記号法を導入しているだけである。)

と記されており，また，文献2(上)でも，

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

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

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

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

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

付録1．生成演算子，消滅演算子の一般的性質[1]

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

$$c_i^+ |n_i\rangle = \mathrm{e}^{i\phi}\sqrt{n_i+1}\,|n_i+1\rangle \tag{256}$$

$$c_i |n_i\rangle = \mathrm{e}^{i\phi}\sqrt{n_i}\,|n_i-1\rangle \tag{257}$$

位相 ϕ は慣習[2]に従って0にとるから，

$$c_i^+ |n_i\rangle = \sqrt{n_i+1}\,|n_i+1\rangle \tag{258}$$

$$c_i |n_i\rangle = \sqrt{n_i}\,|n_i-1\rangle \tag{259}$$

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

$$\langle n_i | c_i = \sqrt{n_i+1}\langle n_i+1| \tag{260}$$

$$\langle n_i | c_i^+ = \sqrt{n_i}\langle n_i-1| \tag{261}$$

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

演算子 $c_i^+ c_i$ については，

$$c_i^+ c_i |n_i\rangle = c_i^+\sqrt{n_i}\,|n_i-1\rangle = n_i |n_i\rangle \tag{262}$$

となるから，状態ベクトル $|n_i\rangle$ は演算子 $c_i^+ c_i$ の固有関数であり，固有値 n_i をもつ。演算子 $c_i^+ c_i$ は状態ベクトルに作用して状態 i の占有数を与えるから，粒子数演算子(particle number operator)[5]と呼ばれる。c_i^+ と c_i の順番を入れ替えた演算子 $c_i c_i^+$ では，

$$c_i c_i^+ |n_i\rangle = c_i\sqrt{n_i+1}\,|n_i+1\rangle = (n_i+1)|n_i\rangle \tag{263}$$

となる。

式(258)から，

$$c_i^+ |n_i-1\rangle = \sqrt{n_i}\,|n_i\rangle \tag{264}$$

が得られるから，これを変形して，

---

1 生成演算子と消滅演算子を合わせて昇降演算子と呼ぶ場合がある。

2 これを Condon−Shortley phase と呼ぶ。

3 $(c_i^+)^\dagger = c_i$ および $(c_i)^\dagger = c_i^+$ である。

4 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

5 数演算子あるいは個数演算子とも呼ばれる。粒子数演算子は Hermite 演算子である(粒子数という実数固有値をもつ)が，昇降演算子は Hermite 演算子ではないので対応する物理量はない。

$$|n_i\rangle = \frac{c_i^+}{\sqrt{n_i}}|n_i - 1\rangle \tag{265}$$

を得る($\langle n_i|n_i\rangle = 1$ であるから，$|n_i\rangle$ は規格化された状態ベクトルである)。式(265)より

$$|n_i - 1\rangle = \frac{c_i^+}{\sqrt{n_i - 1}}|n_i - 2\rangle \tag{266}$$

が成り立つから，式(266)を式(265)に代入して

$$|n_i\rangle = \frac{c_i^+}{\sqrt{n_i}}|n_i - 1\rangle = \frac{c_i^+}{\sqrt{n_i}}\frac{c_i^+}{\sqrt{n_i - 1}}|n_i - 2\rangle \tag{267}$$

を得る。これを順次繰り返すと，

$$|n_i\rangle = \frac{(c_i^+)^{n_i}}{\sqrt{n_i\,!}}|\mathrm{vac}\rangle \tag{268}$$

になる。

フェルミ粒子の場合，$n_i = 0$ または1であることを証明しよう。演算子 $a_i^+ a_i a_i^+ a_i$ を$|n_i\rangle$に作用させると，

$$a_i^+ a_i a_i^+ a_i\,|n_i\rangle = a_i^+ a_i n_i\,|n_i\rangle = n_i^2\,|n_i\rangle \tag{269}$$

と同時に，

$$a_i^+\,\underline{a_i a_i^+}\,a_i\,|n_i\rangle = a_i^+ a_i\,|n_i\rangle - \underset{0}{a_i^+ a_i^+\,a_i a_i}\,|n_i\rangle = n_i\,|n_i\rangle \tag{270}$$

が成り立つから(式(11)参照),

$$n_i^2 = n_i \longrightarrow n_i(n_i - 1) = 0 \longrightarrow n_i = 0 \text{ または } 1 \tag{271}$$

である。

式(268)の演算子 c_i^+ をボソン演算子 b_i^+ に書き換えれば，式(18)

$$|n_1 n_2 n_3 \cdots\rangle = \prod_i \frac{(b_i^+)^{n_i}}{\sqrt{n_i\,!}}|\mathrm{vac}\rangle \tag{272}$$

が得られる。式(268)の演算子 c_i^+ をフェルミオン演算子 a_i^+ に書き換えた式は

$$|n_1 n_2 n_3 \cdots\rangle = \prod_i \frac{(a_i^+)^{n_i}}{\sqrt{n_i\,!}}|\mathrm{vac}\rangle \tag{273}$$

であるが，式(271)のように，n_i は0か1しかとらないので，

$$|n_1 n_2 n_3 \cdots\rangle = \prod_i (a_i^+)^{n_i}\,|\mathrm{vac}\rangle \tag{274}$$

となり[1]，これが式(4)である。

フェルミオン演算子とボソン演算子について，

$$a_i^+ a_i \,|\,\mathrm{vac}\rangle = 0 \tag{275}$$

$$b_i^+ b_i \,|\,\mathrm{vac}\rangle = 0 \tag{276}$$

および

$$a_i^+ a_i \,|1_i\rangle = |1_i\rangle \tag{277}$$

$$b_i^+ b_i \,|1_i\rangle = |1_i\rangle \tag{278}$$

である。しかし，

$$a_i a_i^+ \,|\,\mathrm{vac}\rangle = |\,\mathrm{vac}\rangle \tag{279}$$

$$b_i b_i^+ \,|\,\mathrm{vac}\rangle = |\,\mathrm{vac}\rangle \tag{280}$$

であるが，

$$a_i a_i^+ \,|1_i\rangle = 0 \tag{281}$$

$$b_i b_i^+ \,|1_i\rangle = 2\,|1_i\rangle \tag{282}$$

となることに注意する必要がある。

[1] $1! = 1$ および $0! = 1$ である。

付録2. 電子演算子の計算における注意点(テキスト章末問題6・1(a), (b))

行列要素

$$\langle \mathrm{vac} | a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^{+} a_{l\nu}^{+} | \mathrm{vac} \rangle \tag{283}$$

を計算する場合，演算子ごとの結果を順次考慮して，

$$a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^{+} a_{l\nu}^{+} | \mathrm{vac} \rangle = a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^{+} | 1_{l\nu} \rangle \tag{284-1}$$

$$= a_{i\mu} a_{j\nu} | 1_{k\mu} 1_{l\nu} \rangle \tag{284-2}$$

$$= \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} a_{i\mu} | 1_{l\nu} \rangle \tag{284-3}$$

$$= \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} | \mathrm{vac} \rangle \tag{284-4}$$

と考えがちであるが，式(284)の結果は誤りである。なぜならば，式(284)-2は，次のように，(284)-3とは異なる形にも変形できるからである。

$$a_{i\mu} a_{j\nu} | 1_{k\mu} 1_{l\nu} \rangle = -a_{i\mu} a_{j\nu} | 1_{l\nu} 1_{k\mu} \rangle \tag{285-1}$$

$$= -\delta_{jl} a_{i\mu} | 1_{k\mu} \rangle \tag{285-2}$$

$$= -\delta_{ik} \delta_{jl} | \mathrm{vac} \rangle \tag{285-3}$$

したがって，式(283)の計算結果は式(284)-4と式(285)-3の和

$$\langle \mathrm{vac} | a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^{+} a_{l\nu}^{+} | \mathrm{vac} \rangle = \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} - \delta_{ik} \delta_{jl} \tag{286}$$

になる。式(286)は演算子の交換(式(13))を利用すれば容易に得ることができる。アンダーライン部の演算子を交換すると，

$$a_{i\mu} \underline{a_{j\nu} a_{k\mu}^{+}} a_{l\nu}^{+} | \mathrm{vac} \rangle \tag{287-1}$$

$$= \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} \underline{a_{i\mu} a_{l\nu}^{+}} | \mathrm{vac} \rangle - a_{i\mu} a_{k\mu}^{+} \underline{a_{j\nu} a_{l\nu}^{+}} | \mathrm{vac} \rangle \tag{287-2}$$

$$= \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} | \mathrm{vac} \rangle - \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} a_{l\nu}^{+} \underbrace{a_{i\mu} | \mathrm{vac} \rangle}_{0} - \delta_{jl} \underline{a_{i\mu} a_{k\mu}^{+}} | \mathrm{vac} \rangle + a_{i\mu} a_{k\mu}^{+} a_{l\nu}^{+} \underbrace{a_{j\nu} | \mathrm{vac} \rangle}_{0} \tag{287-3}$$

$$= \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} | \mathrm{vac} \rangle - \delta_{ik} \delta_{jl} | \mathrm{vac} \rangle + \delta_{jl} a_{k\mu}^{+} \underbrace{a_{i\mu} | \mathrm{vac} \rangle}_{0} \tag{287-4}$$

$$= (\delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} - \delta_{ik} \delta_{jl}) | \mathrm{vac} \rangle \tag{287-5}$$

となり，式(286)が得られる[1]。本付録はテキストの章末問題**6・1**(a)の解答である。同問題の**6・1**(b)では，次式のように，(a)のフェルミオン演算子がボソン演算子に置き換わっている。

$$\langle \mathrm{vac} | b_{i\mu} b_{j\nu} b_{k\mu}^{+} b_{l\nu}^{+} | \mathrm{vac} \rangle \tag{288}$$

ボソン演算子の交換関係(式(25))

$$b_i b_j^{+} = \delta_{ij} + b_j^{+} b_i \tag{289}$$

を利用してアンダーライン部の演算子の交換を行うと，

$$b_{i\mu} \underline{b_{j\nu} b_{k\mu}^{+}} b_{l\nu}^{+} | \mathrm{vac} \rangle \tag{290-1}$$

$$= \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} \underline{b_{i\mu} b_{l\nu}^{+}} | \mathrm{vac} \rangle + b_{i\mu} b_{k\mu}^{+} \underline{b_{j\nu} b_{l\nu}^{+}} | \mathrm{vac} \rangle \tag{290-2}$$

$$= \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} | \mathrm{vac} \rangle + \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} b_{l\nu}^{+} \underbrace{b_{i\mu} | \mathrm{vac} \rangle}_{0} + \delta_{jl} \underline{b_{i\mu} b_{k\mu}^{+}} | \mathrm{vac} \rangle + b_{i\mu} b_{k\mu}^{+} b_{l\nu}^{+} \underbrace{b_{j\nu} | \mathrm{vac} \rangle}_{0} \tag{290-3}$$

$$= \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} | \mathrm{vac} \rangle + \delta_{ik} \delta_{jl} | \mathrm{vac} \rangle + \delta_{jl} b_{k\mu}^{+} \underbrace{b_{i\mu} | \mathrm{vac} \rangle}_{0} \tag{290-4}$$

$$= (\delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} + \delta_{ik} \delta_{jl}) | \mathrm{vac} \rangle \tag{290-5}$$

となるから，章末問題**6・1**(b)の解答として，

$$\langle \mathrm{vac} | b_{i\mu} b_{j\nu} b_{k\mu}^{+} b_{l\nu}^{+} | \mathrm{vac} \rangle = \delta_{il} \delta_{jk} \delta_{\mu\nu} + \delta_{ik} \delta_{jl} \tag{291}$$

を得る。

フェルミ粒子の正規直交系状態ベクトル$|\phi_i\rangle \equiv |1_i\rangle$と$|\phi_j\rangle \equiv |1_j\rangle$について，$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$となるのは当然であるが，占有数表示の昇降演算子を用いて，

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \langle 1_i | 1_j \rangle = \langle \mathrm{vac} | a_i a_j^{+} | \mathrm{vac} \rangle \tag{292-1}$$

$$= \langle \mathrm{vac} | \delta_{ij} | \mathrm{vac} \rangle - \langle \mathrm{vac} | a_j^{+} \underbrace{a_i | \mathrm{vac} \rangle}_{0} \tag{292-2}$$

$$= \langle \mathrm{vac} | \mathrm{vac} \rangle \delta_{ij} = \delta_{ij} \tag{292-3}$$

と示すことができる(式(260)より，$\langle \mathrm{vac} | a_i = \langle 1_i |$であることを利用した)。したがって，$[a_i, a_j^{+}]_{+} = \delta_{ij}$(式(3))の$\delta_{ij}$は状態ベクトルの正規直交性に由来するともいえる。

[1] $|\mathrm{vac}\rangle$の左に消滅演算子がくると0になること($a_k |\mathrm{vac}\rangle = 0$)を利用した。逆に，占有された軌道がある場合，その軌道に生成演算子を作用させると0になること($a_k^{+} |1_k\rangle = 0$)を利用するとよい場合が多い。

付録3. テキストの式(6.75)の物理的意味

テキストの式(6.75)で与えられている電子 Hamiltonian

$$H = \sum_{\sigma}\sum_{lm} h_{lm} a_{l\sigma}^{+} a_{m\sigma} + \frac{1}{2}\sum_{klmn}\sum_{\sigma\rho} \langle kn \mid lm \rangle a_{k\sigma}^{+} a_{l\rho}^{+} a_{m\rho} a_{n\sigma} \tag{293}$$

の物理的な意味について文献4および拙書[1]を参考にして考えてみよう。式(293)の右辺第1項は

$$\sum_{\sigma}\sum_{lm} \langle l \mid h_1 \mid m \rangle a_{l\sigma}^{+} a_{m\sigma} \tag{294}$$

と書ける。l, m は基底ベクトル(スピン軌道)に付けた番号である。なお，h_1の1は演算子が1電子演算子であることを表す添字であるが，今後，添字はスピン軌道の番号として使用するから，混乱を避けるために h_1の1は削除し，

$$\sum_{\sigma}\sum_{lm} \langle l \mid h \mid m \rangle a_{l\sigma}^{+} a_{m\sigma} \tag{295}$$

と表す。式(295)の演算子が系の任意の状態ベクトル$|\psi\rangle$に作用する場合を考えよう。状態ベクトル$|\psi\rangle$を占有数表示すると，$|\psi\rangle$のスピン軌道$|m\sigma\rangle$に電子が1個ある場合，

$$|\psi\rangle = |\cdots 1_{m\sigma} \cdots\rangle \tag{296}$$

と表される。式(295)が$|\psi\rangle$に作用するとき，まず，$a_{m\sigma}$が$|\psi\rangle$に作用するが，スピン軌道$|m\sigma\rangle$に電子があるから，

$$a_{m\sigma} |\psi\rangle = a_{m\sigma} |\cdots 1_{m\sigma} \cdots\rangle = |\cdots 0_{m\sigma} \cdots\rangle \tag{297}$$

となる。もともと，スピン軌道$|m\sigma\rangle$に電子がなければ，

$$|\psi\rangle = |\cdots 0_{m\sigma} \cdots\rangle \tag{298}$$

であるから，$a_{m\sigma}$が作用すると，

$$a_{m\sigma} |\psi\rangle = a_{m\sigma} |\cdots 0_{m\sigma} \cdots\rangle = 0 \tag{299}$$

となり，状態ベクトルが消滅してしまうので寄与はない(その時点で，スピン軌道$|m\sigma\rangle$に関する計算は終了)。スピン軌道$|m\sigma\rangle$に電子がある場合，$a_{m\sigma}$の作用によってスピン軌道$|m\sigma\rangle$の電子はなくなってしまうが，$|\cdots 0_{m\sigma} \cdots\rangle$という形で生き残る[2]ことができる[3](式(297))。$a_{m\sigma}$の作用でスピン軌道$|m\sigma\rangle$の電子がなくなったので，$a_{m\sigma}^{+}$によりスピン軌道$|m\sigma\rangle$に電子を1個置き直せばよいかというと，そうはいかない。なぜならば，スピン軌道$|m\sigma\rangle$は h の固有関数とは限らないので，

---

[1] 「量子論におけるブラ・ケット表記」URL は下記。
https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref24_bracket.pdf

[2] 文献4の「作用させたとき「生き残っていれば」」という表現を借用した。

[3] スピン軌道$|m\sigma\rangle$に電子があるかどうかを調査するために$a_{m\sigma}$を用い，「$|m\sigma\rangle$に電子がある」という重要な情報は得られるとき，それと引き替えに電子が1個消えてしまうことになる。調査のために$a_{m\sigma}^{+}$を用いると，スピン軌道$|m\sigma\rangle$に電子がある場合，状態ベクトルが消滅してしまう($a_{m\sigma}^{+}|\cdots 1_{m\sigma} \cdots\rangle = 0$)のでマズイ。

$$h\,|\,m\sigma\rangle = C_{m\sigma}\,|\,m\sigma\rangle \tag{300}$$

($C_{m\sigma}$ は固有値)という形にはならないからである。しかし， $h|m\sigma\rangle$ を基底ベクトル $\{|l\sigma\rangle\}$ の線形結合で表すことはできるから，

$$h\,|\,m\sigma\rangle = c_{1m\sigma}\,|1\sigma\rangle + c_{2m\sigma}\,|2\sigma\rangle + \cdots + c_{lm\sigma}\,|\,l\sigma\rangle + \cdots \tag{301}$$

と書ける($c_{im\sigma}$ は展開係数)[1]。 $h|m\sigma\rangle$ の中のスピン軌道 $|l\sigma\rangle$ の重み(寄与)は $c_{lm\sigma}$ であるが，この重みは，次式に示すように，式(301)に $\langle l\sigma|$ を作用させた結果に等しい[2]。

$$\langle l\sigma\,|\,h\,|\,m\sigma\rangle = c_{1m\sigma}\langle l\sigma\,|\,1\sigma\rangle + c_{2m\sigma}\langle l\sigma\,|\,2\sigma\rangle + \cdots + c_{lm\sigma}\langle l\sigma\,|\,l\sigma\rangle + \cdots = c_{lm\sigma} \tag{302}$$

$\langle l\sigma|$ と軌道が同じ(l)でもスピンが異なる $\langle l\rho|$ を式(301)に作用させると，スピンの直交性から，

$$\langle l\rho\,|\,h\,|\,m\sigma\rangle = c_{1m\sigma}\langle l\rho\,|\,1\sigma\rangle + c_{2m\sigma}\langle l\rho\,|\,2\sigma\rangle + \cdots + c_{lm\sigma}\langle l\rho\,|\,l\sigma\rangle + \cdots = 0 \tag{303}$$

となるので， h をはさむ2つのスピン軌道のスピンは常に同じであり，わざわざ記す必要はないので，

$$\langle l\,|\,h\,|\,m\rangle \coloneqq \langle l\sigma\,|\,h\,|\,m\sigma\rangle = c_{lm\sigma} \tag{304}$$

と記す。 $|m\sigma\rangle$ への演算子作用後に式(304)の重みでスピン軌道 $|l\sigma\rangle$ が生じることがわかったので，はじめに $a_{m\sigma}$ を作用させて(電子があることを見出したあと) $|\cdots 0_{m\sigma}\cdots\rangle$ となったままになっている状態ベクトルのスピン軌道 $|l\sigma\rangle$ に電子を1個置かなければならない。その作業を，式(295)の中の $a_{l\sigma}^{+}$ が担い，

$$a_{l\sigma}^{+}\,|\cdots 0_{l\sigma}\cdots 0_{m\sigma}\cdots\rangle = |\cdots 1_{l\sigma}\cdots 0_{m\sigma}\cdots\rangle = |\cdots 1_{l\sigma}\cdots\rangle \tag{305}$$

を重み $\langle l|h|m\rangle$ で生じさせる。ただし， h を $|m\sigma\rangle$ に作用させた結果(式(301))には $|l\sigma\rangle$ 以外にも $|1\sigma\rangle, |2\sigma\rangle, \cdots$ が含まれており，それぞれの重みが $\langle 1|h|m\rangle, \langle 2|h|m\rangle, \cdots$ であるから，すべてに重みを付けながら足し合わせる必要があり，

$$\langle 1|\,h\,|m\rangle|1\sigma\rangle + \langle 2|\,h\,|m\rangle|2\sigma\rangle + \cdots\langle l|\,h\,|m\rangle|\,l\sigma\rangle + \cdots \tag{306-1}$$

$$= \langle 1|\,h\,|m\rangle|1_{1\sigma}\cdots\rangle + \langle 2|\,h\,|m\rangle|\cdots 1_{2\sigma}\cdots\rangle + \cdots\langle l|\,h\,|m\rangle|\cdots 1_{l\sigma}\cdots\rangle + \cdots \tag{306-1}$$

をまとめて書くと，

$$\sum_{l}\langle l\,|\,h\,|\,m\rangle\,|\,l\sigma\rangle = \sum_{l}\langle l\,|\,h\,|\,m\rangle\,|\cdots 1_{l\sigma}\cdots\rangle \tag{307}$$

となる。以上は， $|\psi\rangle$ の1つのスピン軌道 $|m\sigma\rangle$ に注目した結果であるが， $|\psi\rangle$ の他のスピン軌道 $|k\sigma\rangle$ ($k \neq m$)についても同様の計算を行って加え合わせる必要があるから， m についても和をとり，

$$\sum_{lm}\langle l\,|\,h\,|\,m\rangle\,|\cdots 1_{l\sigma}\cdots\rangle \tag{308}$$

---

[1] 演算子の中身はクーロン相互作用のみであり，スピン軌道–相互作用は含まれていないから，演算子が作用してもスピンは変化しない。

[2] 基底ベクトルが正規直交系であるとすれば， $\langle i\sigma\,|\,j\sigma\rangle = \delta_{ij}$ である。

を得る。さらに，1つの電子のスピンには2つの状態($\sigma = 1/2,\ -1/2$)があるから，σ に関する2状態も含めると，

$$\sum_{\sigma}\sum_{lm}\langle l \mid h \mid m\rangle \mid \cdots 1_{l\sigma} \cdots\rangle \tag{309}$$

の形になる。式(309)の中の$|\cdots 1_{l\sigma} \cdots\rangle$ は，上記の経過から，

$$|\cdots 1_{l\sigma} \cdots\rangle = a_{l\sigma}^{+} a_{m\sigma} \mid \cdots 1_{m\sigma} \cdots\rangle = a_{l\sigma}^{+} a_{m\sigma} \mid \psi\rangle \tag{310}$$

であるから，式(309)と式(310)から，

$$\sum_{\sigma}\sum_{lm}\langle l \mid h \mid m\rangle a_{l\sigma}^{+} a_{m\sigma} \mid \psi\rangle \tag{311}$$

が得られ，式(311)は式(295)が$|\psi\rangle$ に作用した形を表しているから，演算子部分が式(295)に一致する。なお，行列要素$\langle l|h|m\rangle$ を h_{lm} と略記すれば，式(311)の演算子部分が式(293)の右辺第1項に一致する[1]。

式(293)の右辺第2項の演算子の作用を第1項同様に式で示すのは(複雑になるので)難しいが，昇降演算子の作用を順次考えると，まず，$a_{m\rho}a_{n\sigma}$ がスピン軌道$|m\rho\rangle$ と$|n\sigma\rangle$ に電子があるかどうか調査し(いずれかに電子がなければ，その m と n の組み合わせは寄与なし)，それぞれに電子があれば，演算子 g_{12}による相互作用により生じる状態について，2個の電子の積分で残る項があれば，重み$\langle kn|lm\rangle$ をかけて集積すれば，スピン軌道$|m\rho\rangle$ と$|n\sigma\rangle$ が関与する寄与が得られ，さらに，m と n のすべての組み合わせについて同様の計算を行い，すべて加え合わせると，式(293)の右辺第2項の演算子の作用の結果が得られる[2]。

[1] たとえば，$h_{lm}a_{l\rho}^{+}a_{m\sigma}$ は電子をスピン軌道$|m\sigma\rangle$ から$|l\rho\rangle$ に移動するのに必要なエネルギーを与える演算子であり，$h_{mm}a_{m\alpha}^{+}a_{m\alpha}$ は軌道 m にあるαスピンのエネルギーを表す。

[2] $\langle kn|lm\rangle a_{k\sigma}^{+}a_{l\rho}^{+}a_{m\rho}a_{n\sigma}$ はスピン軌道$|m\sigma\rangle$ と$|n\sigma\rangle$ の電子を$|k\sigma\rangle$ と$|l\rho\rangle$ に移動するのに必要なエネルギーを与える演算子であり，$\langle mm|mm\rangle a_{m\alpha}^{+}a_{m\beta}^{+}a_{m\beta}a_{m\alpha}$ は軌道 m にあるαスピンとβスピンの電子間反発エネルギーを表す。

付録4. 2電子積分(行列要素)の表記法について

式(254)の2電子積分(行列要素)の表記に関する注意点を以下に記す。式(254)を積分の形で書くと，

$$\langle kn \mid lm \rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\, \phi_k(\boldsymbol{r}_1)\phi_n(\boldsymbol{r}_1) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_l(\boldsymbol{r}_2)\phi_m(\boldsymbol{r}_2) \tag{312}$$

となるが(式(254)の中の基底関数 $\phi_k(1)$ が電子1の座標 $\boldsymbol{r}_1$ の関数(空間軌道 k)であることを明示するために $\phi_k(\boldsymbol{r}_1)$ と記した(他も同様))，左辺のブラ・ケット表記の意味に忠実に表現すると，

$$\langle kn \mid lm \rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\, \phi_k^*(\boldsymbol{r}_1)\phi_n^*(\boldsymbol{r}_1) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_l(\boldsymbol{r}_2)\phi_m(\boldsymbol{r}_2) \tag{313}$$

となる。しかし，式(313)は，電子1(つまり，$\boldsymbol{r}_1$)の関数だけが複素共役の形になっているので不自然(不適切)である(おそらく，Hartree–Fock 計算における基底関数が，多くの場合，実関数であるから，テキストでは複素共役を意識せず，式(312)の形に書いたのであろう)。2電子積分の表記は分野や成書によって異なるため，混乱が生じやすい。本付録では，表記に関する注意点を記している文献2を参考にして，種々の表記法についてまとめる[1]。なお，通常は，2電子積分の記号に電子の番号は添記しないが，電子の番号の表記順によっては物理的な意味が変わるので，本付録では，(少々目障りであるが)必要に応じて電子の番号を記す。

まず，2電子積分に現れる基底関数がスピン軌道で書かれているか，空間軌道で書かれているかに注意する必要がある[2]。スピン軌道[3] $\chi(\boldsymbol{x})$ による2電子積分を

$$\langle k(1)n(2) \mid l(1)m(2) \rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2\, \chi_k^*(\boldsymbol{x}_1)\chi_n^*(\boldsymbol{x}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \chi_l(\boldsymbol{x}_1)\chi_m(\boldsymbol{x}_2) \tag{314}$$

と書く場合，文献2は“物理学者の記法”と呼んでいる(ブラに複素共役関数が対応しているのでわかりやすい)。この表記では，積分変数の入れ替えにより[4]，

$$\langle k(1)n(2) \mid l(1)m(2) \rangle = \langle n(1)k(2) \mid m(1)l(2) \rangle \tag{315}$$

が成り立つ[5](式(312)と式(314)の左辺は同じブラ・ケット記号$\langle \quad \rangle$で書かれているが，式(312)の基底関数は空間軌道であり，式(314)の基底関数はスピン軌道である[6]。また，積分中での電子の番号の順番も異なっており，式(312)では $\langle k(1)n(1) \mid l(2)m(2) \rangle$ であるが，式(314)では $\langle k(1)n(2) \mid l(1)m(2) \rangle$ である)。また，2電子積分の記法として，2重仕切り線を用いて，

---

[1] 基底関数の記号(名称)は，本書にあわせて，k, l, m, n とする。

[2] 1電子積分では演算子をはさむ2つの基底関数が(スピンを含めて)同じ関数なので，基底関数がスピン軌道でも空間軌道でも同じ形になる。

[3] スピン軌道 $\chi(\boldsymbol{x})$ は空間軌道 $\phi(\boldsymbol{r})$ とスピン $s(\sigma)$ の積で表わされる($\chi(\boldsymbol{x}) = \phi(\boldsymbol{r})s(\sigma)$)。 $\boldsymbol{x}$ はスピン軌道座標，$\boldsymbol{r}$ は空間座標，σ はスピン座標である。

[4] 積分変数の入れ替えによる関係式を見出すには，電子のスピン座標の交換($\boldsymbol{x}_1 \leftrightarrow \boldsymbol{x}_2$)を行えばよい(当然ながら，$1/r_{12} = 1/r_{21}$ である)。

[5] スピン軌道関数が実関数であれば，$\langle kn \mid lm \rangle = \langle nk \mid lm \rangle = \langle kn \mid ml \rangle = \langle nk \mid ml \rangle = \langle lm \mid kn \rangle$ などが成り立つ。

[6] 本来，ブラ・ケットは関数自身ではなく状態ベクトルを表すものであるが，本書では関数に対応させて考えてよい。

$$\langle k(1)n(2)\| l(1)m(2)\rangle := \langle k(1)n(2)| l(1)m(2)\rangle - \langle k(1)n(2)| m(1)l(2)\rangle \tag{316-1}$$

$$= \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2\, \phi_k^*(\boldsymbol{x}_1)\phi_n^*(\boldsymbol{x}_2)\frac{e^2}{r_{12}}\phi_l(\boldsymbol{x}_1)\phi_m(\boldsymbol{x}_2) - \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2\, \phi_k^*(\boldsymbol{x}_1)\phi_n^*(\boldsymbol{x}_2)\frac{e^2}{r_{12}}\phi_m(\boldsymbol{x}_1)\phi_l(\boldsymbol{x}_2) \tag{316-2}$$

と記す場合もあり[1](式(222))，これを「反対称行列要素」(antisymmetric matrix element)と呼ぶ。ただし，$\langle kn|lm\rangle$ を $\langle kn\|lm\rangle$ と書く成書もあるので，2重仕切り線で書かれている場合，式(316)と同じ意味なのか確認する必要がある[2]。また，2電子積分を $\langle kn\|lm\rangle$ で表記する場合，占有数表示による Hamiltonian(式(252))の第2項(電子間反発エネルギー)の係数は1/2 ではなく1/4 になる(理由は下記)。

式(314)と式(316)のブラ・ケット記号の意味について注意が必要である。<u>式(314)左辺のブラとケットは，それぞれ関数の積</u>[3]を表している(たとえば，$|l(1)m(2)\rangle = \chi_l(\boldsymbol{x}_1)\chi_m(\boldsymbol{x}_2)$)。一方，<u>式(316)-1 左辺のブラとケット部はそれぞれ Slater 行列式</u>を表し(たとえば，$|l(1)m(2)\rangle = |\chi_l(\boldsymbol{x}_1)\chi_m(\boldsymbol{x}_2)|$)，<u>式(316)-1右辺のブラとケットは式(314)と同様に関数の積</u>(たとえば，$|l(1)m(2)\rangle = \chi_l(\boldsymbol{x}_1)\chi_m(\boldsymbol{x}_2)$)を表している。式(316)-1右辺の負号は電子1と2の交換(Slater 行列式を展開する際の電子の置換)に対応して生じたものである[4]。

2電子積分を反対称行列要素で表すと，式(252)の右辺第2項の係数が1/4 になる理由を以下に記す[5]。占有数表示の Hamiltonian の2電子演算子部(たとえば，式(252)右辺第2項)の k, l, m, n で和をとる計算の中で，たとえば，$l = c, m = d$ に対応する項を反対称行列要素を用いて書くと，

$$\langle kn\|cd\rangle a_k^+ a_n^+ a_d a_c = (\langle kn|cd\rangle - \langle kn|dc\rangle) a_k^+ a_n^+ a_d a_c \tag{317}$$

となる。また，同じ k, n での $l = d, m = c$ に対応する項を反対称行列要素を用いて書くと，

$$\langle kn\|dc\rangle a_k^+ a_n^+ a_c a_d = (\langle kn|dc\rangle - \langle kn|cd\rangle) a_k^+ a_n^+ a_c a_d \tag{318-1}$$

$$= -(\langle kn|dc\rangle - \langle kn|cd\rangle) a_k^+ a_n^+ a_d a_c \quad (\because a_c a_d = -a_d a_c) \tag{318-2}$$

$$= (\langle kn|cd\rangle - \langle kn|dc\rangle) a_k^+ a_n^+ a_d a_c \tag{318-3}$$

となる。式(318)-3は式(317)に等しいから，$l = c, m = d$ と $l = d, m = c$ による2電子演算子部への寄与は

$$\underbrace{\langle kn\|cd\rangle a_k^+ a_n^+ a_d a_c}_{l=c,\, m=d} + \underbrace{\langle kn\|dc\rangle a_k^+ a_n^+ a_c a_d}_{l=d,\, m=c} = 2(\langle kn|cd\rangle - \langle kn|dc\rangle) a_k^+ a_n^+ a_d a_c \tag{319}$$

である。一方，反対称行列要素**ではない**表記によると，$l = c, m = d$ に対応する2電子演算子部は

---

[1] 2重仕切り線を使わず，反対称化(**anti-symmetrize**)されていることを明示するために，$\langle kn|lm\rangle_{\mathrm{AS}}$ と表記する場合もある。

[2] $\langle kn\|lm\rangle$ と $\langle kn|lm\rangle$ の混同を避けるために，$\langle kn|lm\rangle$ を V_{lm}^{kn}，V_{knlm}，$\bar{v}_{knml}$，g_{knlm} など，ブラ・ケットを用いないで表記している成書も多い($\langle kn\|lm\rangle := V_{lm}^{kn} - V_{ml}^{kn}$ であり，この表記での $\langle kn|$ および $|lm\rangle$ はそれぞれ，2電子の Slater 行列式である)。

[3] テンソル積(tensor product)と呼ぶ成書もある。

[4] $\langle kn|lm\rangle = -\langle kn|ml\rangle$ ではない点に注意。$J_{ij} = \langle ij|ij\rangle$ (クーロン積分)および $K_{ij} = \langle ij|ji\rangle$ (交換積分)であるが，$J_{ij} = -K_{ij}$ ではない。ただし，$\langle kn|lm\rangle = \langle nk|ml\rangle$ である。

[5] 前版(第5版)で記した説明に不備がありましたので修正しました。

$$\langle kn|cd\rangle a_k^+ a_n^+ a_d a_c \tag{320}$$

であり，$l=d, m=c$ に対応する項は

$$\langle kn|dc\rangle a_k^+ a_n^+ a_c a_d = -\langle kn|dc\rangle a_k^+ a_n^+ a_d a_c \tag{321}$$

となるから，$l=c, m=d$ と $l=d, m=c$ による2電子演算子への寄与は

$$(\langle kn|cd\rangle - \langle kn|dc\rangle) a_k^+ a_n^+ a_d a_c \tag{322}$$

である。式(319)は式(322)の2倍であり，2電子演算子部を反対称行列要素で表記すると，反対称行列要素を用いない表記の2倍(2重)カウントすることになるので，反対称行列要素で表記する場合は Hamiltonian の第2項の係数を1/4とする必要がある。

また，反対称行列要素 $\langle k(1)n(2)\|l(1)m(2)\rangle$ について次式の関係が成り立つ[1]。

$$\langle kn\|lm\rangle = -\langle kn\|ml\rangle = -\langle nk\|lm\rangle = \langle nk\|ml\rangle \tag{323}$$

式(323)は，式中のブラ・ケットが Slater 行列式(1対の電子交換で負号が生じる)であることから容易に導出できる。上述したように，$\langle kn|lm\rangle = \langle nk|ml\rangle$ が式(323)の(左辺) = (右辺)と同じ形であることから，つい $\langle kn|lm\rangle = -\langle kn|ml\rangle = -\langle nk|lm\rangle$ と考えてしまいがちであるが[2]，等しい関係は $\langle kn|lm\rangle = \langle nk|ml\rangle$ のみであり，関数の積による2電子積分については

$$\langle kn|lm\rangle = \begin{cases} = \ \langle nk|ml\rangle \\ \neq -\langle kn|ml\rangle \\ \neq -\langle nk|lm\rangle \end{cases} \tag{324}$$

である。

スピン軌道による2電子積分を

$$[k(1)n(1)|l(2)m(2)] = \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2\, \phi_k^*(\boldsymbol{x}_1)\phi_n(\boldsymbol{x}_1)\frac{e^2}{r_{12}}\phi_l^*(\boldsymbol{x}_2)\phi_m(\boldsymbol{x}_2) \tag{325}$$

と書く場合，“化学者の記法”と呼ばれる[3]。この表記では，電子の入れ替え($\boldsymbol{x}_1 \leftrightarrow \boldsymbol{x}_2$)により，

$$[k(1)n(1)|l(2)m(2)] = [l(1)m(1)|k(2)n(2)] \tag{326}$$

が成り立ち，式(314)と式(325)の表記の関係は

$$\langle k(1)n(2)|l(1)m(2)\rangle = [k(1)l(1)|n(2)m(2)] \tag{327}$$

となる。スピン軌道による表記では，式(314), (316), (325)のいずれも，「空間座標とスピン座標で積分する」という形で記されているが，最終的にスピン関数の直交性により0になる項も消去されないまま表記されることが多いので注意する必要がある[4]。スピン軌道による表記は，理論の定式化など，式の形を統一して扱う方がわかりやすい場合によく利用されるが，具体的な数値を計算する場合には，スピン関数を積分してしまい，空間軌道だけの積分

---

[1] この関係式が「反対称」という名称の由来であり，反対称性は Slater 行列式により生じている。

[2] 筆者が陥った勘違いです。

[3] これも文献2による命名である。文献2は“化学者の記法”による反対称行列要素 $[kn\|lm]$ は導入していない。

[4] 次に示す空間軌道による2電子積分表記に慣れていると，本来，消えるべき項が残ったままになるので違和感を感じることがある。

として表記することが多い[1]。文献2は，空間軌道による2電子積分を( )で表し，“化学者の記法”型の

$$(k(1)n(1)\,|\,l(2)m(2)) = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\, \phi_k^*(\boldsymbol{r}_1)\phi_n(\boldsymbol{r}_1)\frac{e^2}{r_{12}}\phi_l^*(\boldsymbol{r}_2)\phi_m(\boldsymbol{r}_2) \tag{328}$$

のみを与えている。2つの MO(スピン軌道または空間軌道)による2電子積分の定義を表5にまとめる。電子の番号の順が異なるから当然であるが，〈 〉，[ ]，( )の記号に依存して，クーロン積分と交換積分の対応が変わる点に注意する必要がある。テキストは2電子積分の表記に〈 〉を用いているが，空間軌道の積分を化学者の記法で表しているから，( )を用いる表記に等しい。

表5. 表記法ごとの MO による2電子積分の定義

	物理学者の記法 $\langle(1)(2)\,|\,(1)(2)\rangle$	化学者の記法 $[(1)(1)\,|\,(2)(2)]$ $((1)(1)\,|\,(2)(2))$
$aa\,|\,aa$	J_{aa}	J_{aa}
$bb\,|\,bb$	J_{bb}	J_{bb}
$aa\,|\,bb$		J_{ab}
$ab\,|\,ab$	J_{ab}	
$ab\,|\,ba$	K_{ab}	K_{ab}

・ $J_{ab} = J_{ba}$ および $K_{ab} = K_{ba}$

Hartree–Fock 基底状態(電子 N 個)をスピン軌道により

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_N\rangle \tag{329}$$

で表記し，基底状態のエネルギー[2] E_0 をスピン軌道による2つの記法を用いて表すと，物理学者の記法(式(314)および式(316))では，

$$E_0 = \sum_{a=1}^{N}\langle a\,|\,h\,|\,a\rangle + \frac{1}{2}\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\langle ab\,\|\,ab\rangle \qquad \text{(330)-1}$$

$$= \sum_{a=1}^{N}\langle a\,|\,h\,|\,a\rangle + \frac{1}{2}\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\{\langle ab\,|\,ab\rangle - \langle ab\,|\,ba\rangle\} \qquad \text{(330)-2}$$

となり，化学者の記法(式(325))では

[1] 空間軌道による行列要素は「空間行列要素」(spatial matrix element)と呼ばれる。
[2] Hartree–Fock エネルギーと呼ばれる。

$$E_0 = \sum_{a=1}^{N}[a|h|a] + \frac{1}{2}\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\{[aa|bb]-[ab|ba]\} \tag{331}$$

となる。また，同じ Hartree–Fock 基底状態(電子 N 個)を

$$|\Psi_0\rangle = |\phi_1\bar{\phi}_1 \cdots \phi_a\bar{\phi}_a \cdots \phi_{N/2}\bar{\phi}_{N/2}\rangle \tag{332}$$

で表し[1]，E_0 を空間軌道で表すと，

$$E_0 = 2\sum_{a=1}^{N/2}(a|h|a) + \sum_{a=1}^{N/2}\sum_{b=1}^{N/2}\{2(aa|bb)-(ab|ba)\} \tag{333}$$

となる。

量子化学のテキストや解説では，反対称行列要素による表記(式(316))が用いられることが多い。その理由は，1つの Slater 行列式 $|\chi_1\chi_2\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_N\rangle$ のエネルギー期待値を，(式(330)の形さえ記憶しておけば)スピン軌道 $\{\chi_a\}$ による1電子積分 $\langle a|h|a\rangle$ の和と，2つのスピン軌道 $\{\chi_a,\chi_b\}$ ($a \neq b$) による反対称化2電子積分 $\langle ab\|ab\rangle$ の和で表せて便利がよいからである[2]。なお，式(330)-1では，a と b が等しい(つまり，同じスピン軌道による)積分が含まれているように見えるが，

$$\langle aa\|aa\rangle = \langle aa|aa\rangle - \langle aa|aa\rangle = 0 \tag{334}$$

であるから，a と b が等しい場合の寄与はない。物理的に言い換えると，スピン軌道 a にある電子が作る平均場はその電子自身とは相互作用しない[3](自己相互作用の相殺)，といえる。

式(330)-1，(331)，(333)を，§4で扱った水素分子(H_2)の Hartree–Hock 基底状態 $(1\sigma_g^+)^2$ に適用してみよう。式(329)は

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\rangle \tag{335}$$

となるから($N=2$)，式(335)を式(330)-1に適用して[4]，

$$E_0 = h_{11} + h_{22} + \frac{1}{2}(\langle 12\|12\rangle + \langle 21\|21\rangle) \tag{336-1}$$

$$= h_{11} + h_{22} + \langle 12\|12\rangle \qquad (\because \langle 12\|12\rangle = \langle 21\|21\rangle) \tag{336-2}$$

$$= h_{11} + h_{22} + \langle 12|12\rangle - \langle 12|21\rangle \tag{336-3}$$

を得る[5]。次に，式(335)を式(331)に適用すると，

$$E_0 = h_{11} + h_{22} + [11|22] - [12|21] \tag{337}$$

---

1 基底関数に付けるスピン軌道の番号(記号)と空間軌道の番号(記号)が必ずしも同じ軌道に対応しないことに注意する(たとえば，$\chi_2 = \bar{\phi}_1$)。

2 文献2は，反対称行列要素による表記の便利さを「記憶しやすい簡単な道具」および「記憶のための工夫」と表現している。

3 さらに言い換えると，クーロン積分が交換積分と相殺するので相互作用しない，といえる。

4 スピン軌道(あるいは軌道)の番号と電子に付けた番号を混同しないように注意してください。

5 $h_{ii} := \langle i|h|i\rangle$ である。

となる。また，式(335)は

$$|\Psi_0\rangle = |\phi_1 \bar{\phi}_1\rangle \tag{338}$$

により表されるから，式(338)を式(333)に適用して，

$$E_0 = 2h_{11} + 2(11|11) - (11|11) \quad (339)\text{-}1$$

$$= 2h_{11} + (11|11) \quad (339)\text{-}2$$

を得る。

スピン軌道を具体的に表すと，$\chi_1 = +\alpha$，$\chi_2 = +\beta$ であるから，これらを式(336)-3に適用すると，

$$E_0 = h_{++} + h_{++} + \langle +\alpha(1) + \beta(2) | +\alpha(1) + \beta(2)\rangle - \underbrace{\langle +\alpha(1) + \beta(2) | +\beta(1) + \alpha(2)\rangle}_{0} \quad (340)\text{-}1$$

$$= 2h_{++} + (+(1) + (1) | +(2) + (2)) = 2h_{++} + (++|++) \quad (340)\text{-}2$$

が得られ，式(137)に一致する。また，$\chi_1 = +\alpha$，$\chi_2 = +\beta$ を式(337)に適用すると，

$$E_0 = h_{++} + h_{++} + [+\alpha(1) + \alpha(1) | +\beta(2) + \beta(2)] - \underbrace{[+\alpha(1) + \beta(1) | +\beta(2) + \alpha(2)]}_{0} \quad (341)\text{-}1$$

$$= 2h_{++} + (+(1) + (1) | +(2) + (2)) = 2h_{++} + (++|++) \quad (341)\text{-}2$$

となり，やはり，式(137)に一致する。さらに，空間軌道 $\phi_1 = +$，$\phi_2 = +$ を式(339)-2に適用すると，

$$E_0 = 2h_{++} + (+(1) + (1) | +(2) + (2)) = 2h_{++} + (++|++) \tag{342}$$

となり，これも，式(137)に一致する。繰り返し述べたように，式(137)の $\langle ++|++\rangle$ は，$\langle\ \ \rangle$ を用いて書かれているが，本付録で分類した( )による記法に対応している。$\langle\ \ \rangle$，[ ]，( )などの記号の定義は成書によって異なり，必ずしも文献2と同じではないので，そのつど慎重に定義を確認する必要がある。

付録5. Wick の定理の利用[1]

フェルミオン昇降演算子の積を反交換関係(式(13))を利用して変形する場合，4つ程度の積であればそれほど大変ではないが，6つあるいは8つの積になるとウンザリするのではないだろうか(変形を続けるうち，手間をかけず簡単に計算する方法はないだろうか，と思ったりする[2])。実は，Wick[3]が1950年に発表した定理(文献5)にもとづいて，驚くほど簡単に計算する方法があるので本付録で紹介する[4]。Wick の定理の厳密な証明はあとまわしにして，まずは，定理の使い方をやや“How to モノ”的に解説する。

▶ Normal-ordered form

§3以降の式変形では「消滅演算子を右に移動させ，$|\,\mathrm{vac}\rangle$ に作用させて項を消去する」という方針で進めたが，この方針は，<u>昇降演算子の積の左側に生成演算子を集め，右側に消滅演算子を集めた形</u>(これを「normal-ordered form」と呼ぶ[5])，たとえば，

$$a_k^+ a_l^+ a_m^+ a_n a_p a_q \tag{343}$$

が必ず,

$$\langle \mathrm{vac}\,|\, a_k^+ a_l^+ a_m^+ a_n a_p a_q \,|\, \mathrm{vac}\rangle = 0 \tag{344}$$

を満たすことにもとづいている[6]。たとえば，**付録2**の式(287)の計算では，0になる項をすぐに消去したが，($|\,\mathrm{vac}\rangle$ に作用させず)演算子だけで変形を行うと，

$$a_{i\mu}\underline{a_{j\nu}a_{k\mu}^+}a_{l\nu}^+ \tag{345-1}$$

$$= \delta_{jk}\delta_{\mu\nu}\underline{a_{i\mu}a_{l\nu}^+} - a_{i\mu}a_{k\mu}^+\underline{a_{j\nu}a_{l\nu}^+} \tag{345-2}$$

$$= \delta_{il}\delta_{jk}\delta_{\mu\nu} - \delta_{jk}\delta_{\mu\nu}a_{l\nu}^+a_{i\mu} - \delta_{jl}\underline{a_{i\mu}a_{k\mu}^+} + \underline{a_{i\mu}a_{k\mu}^+}a_{l\nu}^+a_{j\nu} \tag{345-3}$$

$$= \delta_{il}\delta_{jk}\delta_{\mu\nu} - \delta_{jk}\delta_{\mu\nu}a_{l\nu}^+a_{i\mu} - \delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{jl}a_{k\mu}^+a_{i\mu} \tag{345-4a}$$

$$+ \delta_{ik}a_{l\nu}^+a_{j\nu} - a_{k\mu}^+\underline{a_{i\mu}a_{l\nu}^+}a_{j\nu} \tag{345-4b}$$

$$= \delta_{il}\delta_{jk}\delta_{\mu\nu} - \delta_{jk}\delta_{\mu\nu}\underline{\underline{a_{l\nu}^+a_{i\mu}}} - \delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{jl}\underline{\underline{a_{k\mu}^+a_{i\mu}}} \tag{345-5a}$$

---

1 本付録は文献6, 7を参考にして書かれている。
2 筆者個人の感想です。
3 G. C. Wick(1909–1992)はイタリアの理論物理学者。
4 簡単にできる方法があるなら，はじめからその方法で計算すればいいのに，と思われる読者も多いと思いますが，簡単な方法のありがたみは，手間がかかる作業を経験すればこそ感じられるものですので，御容赦ください。
5 normal-ordered string, normal-order product, normal-ordered operator あるいはシンプルに normal product とも呼ばれる(string は演算子が1列に並んだ様子を表しており，normal-order product および normal product の日本語訳はそれぞれ「正規順序積」および「正規積」である)。normal-ordered を Wick-ordered と表記する成書もある。
6 演算子を $\langle \mathrm{vac}\,|$ と $|\,\mathrm{vac}\rangle$ ではさんだ行列要素を vacuum expectation value(真空期待値)と呼ぶ。

$$+\delta_{ik}\underline{\underline{a_{l\nu}^{+}a_{j\nu}}}-\delta_{il}\delta_{\mu\nu}\underline{\underline{a_{k\mu}^{+}a_{j\nu}}}+\underline{\underline{a_{k\mu}^{+}a_{l\nu}^{+}a_{i\mu}a_{j\nu}}} \tag{345)-5b}$$

となり，2重アンダーラインを付けた normal-ordered operator の真空期待値がすべて0であるから，

$$\langle \text{vac} | a_{i\mu}a_{j\nu}a_{k\mu}^{+}a_{l\nu}^{+} | \text{vac}\rangle = \delta_{il}\delta_{jk}\delta_{\mu\nu}-\delta_{ik}\delta_{jl} \tag{346}$$

となり，式(286)に一致する。

▶ Contraction の導入と演算

反交換関係を利用して normal-ordered operator を作り，真空期待値を得る作業は(式(345)のように)非常に冗長なので，簡単に計算するために考案されたのが「contraction[1]」である。演算子 X と Y の contraction は次式で定義される。

$$\boxed{\overbrace{XY} = XY - \{XY\}} \tag{347}$$

左辺の ⌈‾⌉ が contraction を表す記号であり，右辺第2項は演算子 XY の normal-ordered form を表している[2]。演算子 X と Y はいずれも，消滅演算子と生成演算子になりうるから，XY として $a_p a_q$，$a_p^{+}a_q^{+}$，$a_p^{+}a_q$，$a_p a_q^{+}$ の4つの場合があり，それぞれを normal-ordered form(可能な限り，左側に生成演算子，右側に消滅演算子を配置した(集めた)形)にすると，

$$\{a_p a_q\} = a_p a_q \tag{348}$$

$$\{a_p^{+}a_q^{+}\} = a_p^{+}a_q^{+} \tag{349}$$

$$\{a_p^{+}a_q\} = a_p^{+}a_q \tag{350}$$

$$\{a_p a_q^{+}\} = -\{a_q^{+}a_p\} = -a_q^{+}a_p \tag{351}$$

となる。式(351)の変形で負号が生じているのは，

Normal-ordered form $\{\cdots\cdots\}$ の中で演算子を m 回入れ替えた場合，因子 $(-1)^m$ を付ける

というルールにもとづいている(式(351)は式(13)に似ているが異なるので注意する)。3つ以上の演算子の積として，たとえば，$a_p a_q a_r^{+} a_s a_t^{+} a_u^{+}$ の normal-ordered form は

$$\{a_p a_q \underline{a_r^{+}} a_s a_t^{+} a_u^{+}\} = (-1)^2\{a_r^{+} a_p a_q a_s a_t^{+} a_u^{+}\} = \{a_r^{+} a_p a_q a_s \underline{a_t^{+}} a_u^{+}\} \tag{352)-1}$$

$$= (-1)^3\{a_r^{+} a_t^{+} a_p a_q a_s a_u^{+}\} = -\{a_r^{+} a_t^{+} a_p a_q a_s \underline{a_u^{+}}\} \tag{352)-2}$$

---

[1] 考案者の Wick にちなんで Wick contraction とも呼ばれる。日本語では「縮約」と表記されることが多い。

[2] normal-ordered operator を表す記号として，中括弧{　}の代わりに演算子の積の両側をコロン(:)ではさむ表記($:a_p a_q:$)や大文字 N を付ける $N(a_p a_q)$ などが用いられる。

$$=-(-1)^3\{a_r^+ a_t^+ a_u^+ a_p a_q a_s\} \tag{352-3}$$

$$=a_r^+ a_t^+ a_u^+ a_p a_q a_s \tag{352-4}$$

となる(左に移動させる生成演算子にアンダーラインを付けた)。式(348) ~ (351)を式(347)に適用すると,

$$\overbracket{a_p a_q}=a_p a_q-\{a_p a_q\}=a_p a_q-a_p a_q=0 \tag{353}$$

$$\overbracket{a_p^+ a_q^+}=a_p^+ a_q^+-\{a_p^+ a_q^+\}=a_p^+ a_q^+-a_p^+ a_q^+=0 \tag{354}$$

$$\overbracket{a_p^+ a_q}=a_p^+ a_q-\{a_p^+ a_q\}=a_p^+ a_q-a_p^+ a_q=0 \tag{355}$$

$$\overbracket{a_p a_q^+}=a_p a_q^+-\{a_p a_q^+\}=a_p a_q^+ + a_q^+ a_p=\delta_{pq} \tag{356}$$

が得られるから,「ゼロでない contraction は消滅演算子が生成演算子の左にある場合のみ」であることがわかる。

式(353) ~ (356)からわかるように,contraction は数値であるから,$\langle \mathrm{vac}|XY|\mathrm{vac}\rangle$ の XY に式(347)を適用すると,

$$\langle \mathrm{vac}|XY|\mathrm{vac}\rangle=\underbrace{\langle \mathrm{vac}|\{XY\}|\mathrm{vac}\rangle}_{0}+\langle \mathrm{vac}|\overbracket{XY}|\mathrm{vac}\rangle \tag{357-1}$$

$$=\overbracket{XY}\langle \mathrm{vac}|\mathrm{vac}\rangle=\overbracket{XY} \tag{357-2}$$

より,

$$\overbracket{XY}=\langle \mathrm{vac}|XY|\mathrm{vac}\rangle \tag{358}$$

と表すこともでき,contraction は contraction で結ばれている2つの演算子の積の真空期待値に等しい。また,式(356)は演算子 a_p と a_q^+ の反交換子(式(3))に等しいから,

$$\overbracket{XY}=[a_p,a_q^+]_+ \tag{359}$$

の関係がある。

3つ以上の演算子の積の場合,たとえば,

$$\{\overbracket{a_p a_q a_r^+} a_s^+\}=-\delta_{pr}\{a_q a_s^+\}=\delta_{pr}a_s^+ a_q \tag{360}$$

$$\{\overbracket{a_p a_q a_r^+ a_s^+}\}=\delta_{ps}\{a_q a_r^+\}=-\delta_{ps}a_r^+ a_q \tag{361}$$

$$\{a_p \overbracket{a_q a_r^+} a_s^+\}=\delta_{qr}\{a_p a_s^+\}=-\delta_{qr}a_s^+ a_p \tag{362}$$

$$\{a_p \overbracket{a_q a_r^+ a_s^+}\}=-\delta_{qs}\{a_p a_r^+\}=\delta_{qs}a_r^+ a_p \tag{363}$$

のようになる。式(360)と式(363)の中辺に負号が付いているのは

> **Contract された2つの演算子が隣同士になるまでに演算子を入れ替えた(飛び越えた)回数が k 回の場合[1]，因子 $(-1)^k$ を付ける**

というルールにもとづいている。式(353) ~ (356)および式(360) ~ (363)からわかるように，1つの contraction は演算子2つ(生成演算子と消滅演算子1つずつ)を消去し，数値(0または Kronecker のデルタを与える。

▶ Wick の定理

Wick の定理「任意の演算子の積 $X_1 X_2 \cdots X_{n-1} X_n$ は normal-ordered form の線形結合で表される」を式で表すと次のようになる。

$$X_1 X_2 \cdots X_{n-1} X_n = \{X_1 X_2 \cdots\cdots X_{n-1} X_n\} \tag{364-a}$$

$$+\sum_{(1)} \{X_1 X_2 \cdots\cdots\cdots X_{n-1} X_n\} \tag{364-b}$$

$$+\sum_{(2)} \{X_1 X_2 \cdots\cdots\cdots X_{n-1} X_n\} \tag{364-c}$$

$$+\sum_{(3)} \{X_1 X_2 \cdots\cdots\cdots\cdots X_{n-1} X_n\} \tag{364-d}$$

$$+ \ \cdots \tag{364-e}$$

$$+ \sum_{(\lfloor n/2 \rfloor)} \{X_1 X_2 \cdots\cdots\cdots\cdots X_{n-1} X_n\} \tag{364-f}$$

なお，和記号の下限部の( )内に記した数値は contraction の本数である。また，記号 $\lfloor a \rfloor$ は数値 a の整数部を表す(例：$\lfloor 5/2 \rfloor = 2$)。

2つの演算子の積 XY に Wick の定理を適用すると，

$$XY = \{XY\} + \{XY\} \tag{365}$$

となり[2]，式(347)

$$XY = \{XY\} + XY \tag{366}$$

と異なる形に見えるが，上述したように contraction は数値であるから，式(365)の normal-ordered の記号は必須ではなく，

---

[1] k は contract された2つの演算子の間にはさまれている演算子の数に等しい。

[2] 演算子が2つの場合，single の contraction が1つあるのみである。

$$\{\overbracket{XY}\} = \overbracket{XY} \tag{367}$$

と書ける。

Wick の定理を演算子の積に適用した例を示すと，

(例1)

$$a_p^+ a_q a_r^+ a_s = \{a_p^+ a_q a_r^+ a_s\} + \{a_p^+ \overbracket{a_q a_r^+} a_s\} \tag{368-1}$$

$$= -a_p^+ a_r^+ a_q a_s + \delta_{qr} a_p^+ a_s \tag{368-2}$$

(例2)

$$a_p^+ a_q a_r a_s^+ = \{a_p^+ a_q a_r a_s^+\} + \{a_p^+ \overbracket{a_q a_r a_s^+}\} + \{a_p^+ a_q \overbracket{a_r a_s^+}\} \tag{369-1}$$

$$= a_p^+ a_s^+ a_q a_r - \delta_{qs} a_p^+ a_r + \delta_{rs} a_p^+ a_q \tag{369-2}$$

(例3)

$$a_p a_q^+ a_r a_s^+ = \{a_p a_q^+ a_r a_s^+\} \tag{370-1a}$$

$$+\{\overbracket{a_p a_q^+} a_r a_s^+\} + \{\overbracket{a_p a_q^+ a_r a_s^+}\} + \{a_p a_q^+ \overbracket{a_r a_s^+}\} \tag{370-1b}$$

$$+\underbrace{\{\overbracket{a_p a_q^+} \overbracket{a_r a_s^+}\}} \tag{370-1c}$$

$$= -a_q^+ a_s^+ a_p a_r \tag{370-2a}$$

$$+\delta_{pq}\{a_r a_s^+\} + \delta_{ps} a_q^+ a_r + \delta_{rs}\{a_p a_q^+\} \tag{370-2b}$$

$$+\delta_{pq}\delta_{rs} \tag{370-2c}$$

$$= -a_q^+ a_s^+ a_p a_r - \delta_{pq} a_s^+ a_r + \delta_{ps} a_q^+ a_r - \delta_{rs} a_q^+ a_p + \underbrace{\delta_{pq}\delta_{rs}} \tag{370-3}$$

(例4)

$$a_p a_q a_r^+ a_s^+ = \{a_p a_q a_r^+ a_s^+\} \tag{371-1a}$$

$$+\{\overbracket{a_p a_q a_r^+} a_s^+\} + \{\overbracket{a_p a_q a_r^+ a_s^+}\} + \{a_p \overbracket{a_q a_r^+} a_s^+\} + \{a_p \overbracket{a_q a_r^+ a_s^+}\} \tag{371-1b}$$

$$+\underbrace{\{a_p a_q a_r^+ a_s^+\} + \{\overbracket{a_p \overbracket{a_q a_r^+} a_s^+}\}} \tag{371-1c}$$

$$= a_r^+ a_s^+ a_p a_q \tag{371-2a}$$

$$-\delta_{pr}\{a_q a_s^+\} + \delta_{ps}\{a_q a_r^+\} + \delta_{qr}\{a_p a_s^+\} - \delta_{qs}\{a_p a_r^+\} \tag{371-2b}$$

$$-\delta_{pr}\delta_{qs} + \delta_{ps}\delta_{qr} \tag{371-2c}$$

$$= a_r^+ a_s^+ a_p a_q + \delta_{pr} a_s^+ a_q - \delta_{ps} a_r^+ a_q - \delta_{qr} a_s^+ a_p + \delta_{qs} a_r^+ a_p \underbrace{-\delta_{pr}\delta_{qs} + \delta_{ps}\delta_{qr}} \qquad (371)\text{-}3$$

となる。なお，式(371)-2c の第1項に負号が付いているのは，

2つの contraction が交差する点が n 個ある場合，因子 $(-1)^n$ を付ける

というルールにもとづいている(式(371)-1c の第1項には ● で示した交差点が1個ある)。

> contraction の交差点の数 n により因子 $(-1)^n$ が付くルールは新規なルールではなく，contract された演算子が隣同士になるまで演算子を k 回入れ替えると因子 $(-1)^k$ が付くルールの反映である。たとえば，式(371)-1c の第1項は
>
> $$\{a_p a_q a_r^+ a_s^+\} = -\{a_p a_r^+ a_q a_s^+\} = -\delta_{pr}\delta_{qs} \qquad (372)$$
>
> となり負号が付く。

Wick の定理を用いて，式(287)および式(345)で扱ったスピン軌道演算子の積 $a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+$ の normal-ordered form を導出してみると(上記の(例4)と同様に変形すればよい)，

$$a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+ = \{a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+\} \qquad (373)\text{-}1a$$

$$+\{a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+\} + \{a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+\} + \{a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+\} + \{a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+\} \qquad (373)\text{-}1b$$

$$+\underbrace{\{a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+\} + \{a_{i\mu} a_{j\nu} a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+\}} \qquad (373)\text{-}1c$$

$$= a_{k\mu}^+ a_{l\nu}^+ a_{i\mu} a_{j\nu} \qquad (373)\text{-}2a$$

$$+\delta_{ik} a_{l\nu}^+ a_{j\nu} - \delta_{il}\delta_{\mu\nu} a_{k\mu}^+ a_{j\nu} - \delta_{jk}\delta_{\mu\nu} a_{l\nu}^+ a_{i\mu} + \delta_{jl} a_{k\mu}^+ a_{i\mu} \qquad (373)\text{-}2b$$

$$\underbrace{-\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}\delta_{\mu\nu}} \qquad (373)\text{-}2c$$

となり，式(373)-2は式(154)-5および式(346)と(当然ながら)完璧に一致している。実際に手を動かしてみると，反交換関係を用いる式(345)の計算よりも Wick の定理を用いる式(373)の方がはるかに簡便で，驚くほど容易であることがわかる[1]。

▶ Wick の定理を利用する真空期待値の計算

Wick の定理を利用した normal-ordered form への変形を眺めると，Wick の定理のさらなる威力が見えてくる。式(370)-3, (371)-3, (373)-2には多くの normal-ordered form が含まれているが，式(344)で示したように，normal-ordered form の真空期待値は0であるから，変形前の演

---

[1] しかし，mormal-ordered form への変形の手間の削減が Wick の定理の真の威力ではない。Wick の定理の驚異的な威力は真空期待値の計算で発揮される(後述)。

算子の積の真空期待値を知るには，normal-ordered form よりも，最終的に Kronecker のデルタの積を与える項を見つければよい(式(370), (371), (373)の2a, 2b の各項の真空期待値は0である[1])。すでに多くの読者が気付いていると思われるが，式変形の最終式に含まれる Kronecker のデルタの積(式(370)-3, (371)-3, (373)-2c の　を付けた項)を生み出す項(式(370)-1c, (371)-1c, (373)-1c の　を付けた項)は，どれも，項内のすべての演算子が contraction されている状態(これを fully contracted と呼ぶ)になっている。したがって，Wick の定理の応用として，

すべての演算子が contraction された fully contracted terms のみが真空期待値に寄与する

は超有益である[2]。念のため，fully contracted term の意味を確認しておくと，たとえば，

$$a_p a_q a_r^+ a_s a_t^+ a_u^+ \tag{374}$$

は fully contracted term であるが，

$$a_p a_q a_r^+ a_s a_t^+ a_u^+ \tag{375}$$

は fully contracted term ではない(a_r^+ と a_s が contraction されておらず，また，$a_r^+ a_s$ はすでに normal-ordered form であるから contraction されない。$a_r^+ a_s$ を contract すると0になってしまう(式(355)))。

以上より，**付録2**の式(287)の結果を得るには，式(373)-1c の2項だけが必要であり，

$$a_{i\mu}a_{j\nu}a_{k\mu}^+a_{l\nu}^+|\mathrm{vac}\rangle = [\{a_{i\mu}a_{j\nu}a_{k\mu}^+a_{l\nu}^+\}+\{a_{i\mu}a_{j\nu}a_{k\mu}^+a_{l\nu}^+\}]|\mathrm{vac}\rangle = (-\delta_{ik}\delta_{jl}+\delta_{il}\delta_{jk}\delta_{\mu\nu})|\mathrm{vac}\rangle \tag{376}$$

により(一瞬で)式(287)-5の結果が得られる[3]。

式(287)以外についても Wick の定理を応用した真空期待値の計算を行う前に，演算子の数と真空期待値の関係についてまとめておこう。これまでに計算した演算子の積に含まれる演算子の数はすべて偶数であるが，演算子数が奇数の場合は，真空期待値に $\langle \mathrm{vac}|a_p|\mathrm{vac}\rangle$ あるいは $\langle \mathrm{vac}|a_p^+|\mathrm{vac}\rangle$ の形が生じるので真空期待値は0になる。また，演算子数が偶数でも生成演算子と消滅演算子の数が異なる場合は，fully contracted term に必ず

$$a_p a_q \quad \text{あるいは} \quad a_p^+ a_q^+ \tag{377}$$

型の contraction が生じるので真空期待値は0になる。したがって，0でない真空期待値が得られる可能性があるのは，<u>生成演算子と消滅演算子が同数含まれる場合のみ</u>である。

---

[1] normal-ordered form を得ることが目的であるかのように式変形していたが，真空期待値にとっては normal-ordered form **ではない**項が重要だったのである。

[2] fully contracted term を変形すると，必ず Kronecker のデルタの積(つまり，数値)になり演算子が残らないから，真空期待値に寄与する。Kronecker のデルタの(積の)値が0になることはあるが，それでも，演算子が残ることはない。

[3] fully contracted term は演算子が残らず数値になるから，normal-ordered form を表す記号(本書では{　})を省略する場合もある。

本書中で反交換関係を利用して変形したいくつかの演算子を，Wick の定理の応用を適用して変形すると，どれくらい容易に導出できるか確認してみよう。式(77)-1の fully contracted terms は($|\mathrm{vac}\rangle$ は省略する)

$$\{a_{+\alpha}a_{+\beta}a^{+}_{l\alpha}a_{m\alpha}a^{+}_{+\beta}a^{+}_{+\alpha}\}+\{a_{+\alpha}a_{+\beta}a^{+}_{l\alpha}a_{m\alpha}a^{+}_{+\beta}a^{+}_{+\alpha}\} \tag{378-a}$$

$$+\{a_{+\alpha}a_{+\beta}a^{+}_{l\alpha}a_{m\alpha}a^{+}_{+\beta}a^{+}_{+\alpha}\}+\{a_{+\alpha}a_{+\beta}a^{+}_{l\alpha}a_{m\alpha}a^{+}_{+\beta}a^{+}_{+\alpha}\} \tag{378-b}$$

となるが，contract された演算子のスピン状態が異なると，Kronecker のデルタが0になるから，その時点でその項は消える。式(378)の4項のうち，第1項以外はスピン関数が異なる contraction により消えてしまうので，第1項のみを変形すればよい[1]。したがって，

$$\{a_{+\alpha}a_{+\beta}a^{+}_{l\alpha}a_{m\alpha}a^{+}_{+\beta}a^{+}_{+\alpha}\}=\delta_{l+}\delta_{m+} \tag{379}$$

となり，式(77)-7と一致する結果が(やはり一瞬)で得られる。

次に，式(132)-1を変形してみよう。スピン関数が異なる contraction を無視すると，fully contracted form は2つだけになり[2]，

$$\{a_{+\alpha}a_{+\beta}a^{+}_{k\sigma}a^{+}_{l\rho}a_{m\rho}a_{n\sigma}a^{+}_{+\beta}a^{+}_{+\alpha}\}+\{a_{+\alpha}a_{+\beta}a^{+}_{k\sigma}a^{+}_{l\rho}a_{m\rho}a_{n\sigma}a^{+}_{+\beta}a^{+}_{+\alpha}\} \tag{380-1}$$

$$=\delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\alpha}\delta_{\rho\beta}+\delta_{k+}\delta_{l+}\delta_{m+}\delta_{n+}\delta_{\sigma\beta}\delta_{\rho\alpha} \tag{380-2}$$

により，式(135)-3が(またまた一瞬で)得られる(式(132) ~ (135)の計算量と比較すると雲泥の差である)。その他，式(140), (151)-1, (156)-1, (189), (190), (201), (202), (227)-3, (236)-1, (239)-1 などもすべて fully contracted term を利用して容易に変形することができ，圧倒的に計算の手間を軽減できる[3]。

▶ Wick の定理の(厳密ではない)証明 –3つの演算子の積–

Wick の定理を“How to モノ”的に利用したままでは気が引けるので，2つの演算子の積について式(366)が成り立つことを前提として，3つの演算子の積の Wick の定理

$$XYZ=\{XYZ\}+\{XYZ\}+\{XYZ\}+\{XYZ\} \tag{381}$$

を導出してみよう[4]。演算子 X, Y, Z は生成演算子あるいは消滅演算子である。Z が消滅演算子($Z=z$)の場合，導出すべき式は

$$XYz=\{XYz\}+\{XYz\}+\{XYz\}+\{XYz\} \tag{382}$$

[1] contraction しようとする2つの演算子の軌道あるいはスピン関数が異なるときは，contraction する必要がない
[2] 前4つと後4つを分けて変形してから積を計算してもよい。
[3] どれか1つでも実際に手を動かしてみることをお勧めします。感動すること間違いなしです。
[4] 数学的帰納法による厳密な証明は後述。

である。式(382)の左辺を変形すると

$$XYz=(\{XY\}+\overbrace{XY})z=\{XY\}z+\overbrace{XY}z \tag{383}$$

が得られる。X と Y はいずれも，生成演算子または消滅演算子になりうるから，XY には，$XY=xy$，$XY=x^+y$，$XY=xy^+$，$XY=x^+y^+$ の4種がある。それぞれの場合について $\{XY\}z$ を計算すると，

$$(XY=xy) \qquad \{xy\}z=xyz=\{xyz\}=\{XYz\} \tag{384}$$

$$(XY=x^+y) \qquad \{x^+y\}z=x^+yz=\{x^+yz\}=\{XYz\} \tag{385}$$

$$(XY=xy^+) \qquad \{xy^+\}z=-y^+xz=-\{y^+xz\}=\{xy^+z\}=\{XYz\} \tag{386}$$

$$(XY=x^+y^+) \qquad \{x^+y^+\}z=x^+y^+z=\{x^+y^+z\}=\{XYz\} \tag{387}$$

となるから，式(383)の右辺第1項は

$$\{XY\}z=\{XYz\} \tag{388}$$

と書ける。また，式(383)の右辺第2項は

$$\overbrace{XY}z=\{\overbrace{XY}\}z=\{\overbrace{XY}z\} \tag{389}$$

と変形できるから，式(383)は

$$XYz=\{XYz\}+\{\overbrace{XY}z\} \tag{390}$$

と表せる。式(390)は導出すべき式(382)に一致していないが，式(382)の右辺第3項および第4項は contraction されている右側の演算子が消滅演算子(z)であるから，式(353)および式(355)より，X と Y が生成演算子または消滅演算子のいずれであっても，

$$\{X\overbrace{Yz}\}=0 \tag{391}$$

および

$$\{\overbrace{XYz}\}=-\{\overbrace{Xz}Y\}=0 \tag{392}$$

となる。したがって，式(390)の右辺に式(391)と式(392)を書き加えても大きさは変わらないから，式(382)

$$XYz=\{XYz\}+\{\overbrace{XY}z\}+\{X\overbrace{Yz}\}+\{\overbrace{XYz}\} \tag{393}$$

つまり，$Z=z$ の場合の式(381)が成り立つ。

次に，式(381)の Z が生成演算子($Z=z^+$)の場合を考えよう。導出すべき式は

$$XYz^+=\{XYz^+\}+\{\overbrace{XY}z^+\}+\{X\overbrace{Yz^+}\}+\{\overbrace{XYz^+}\} \tag{394}$$

である。式(394)の左辺を式(383)と同様に変形すると，

$$XYz^+ = (\{XY\} + \overbracket{XY})z^+ = \{XY\}z^+ + \overbracket{XY}z^+ \tag{395}$$

が得られ，4種の XY について式(395)の右辺第1項を $\{XYz^+\}$ の形を目指して変形しても，

$$(XY = xy) \qquad \{xy\}z^+ = xyz^+ \tag{396}$$

$$(XY = x^+y) \qquad \{x^+y\}z^+ = x^+yz^+ \tag{397}$$

$$(XY = xy^+) \qquad \{xy^+\}z^+ \quad \text{(変形のしようがない)} \tag{398}$$

$$(XY = x^+y^+) \qquad \{x^+y^+\}z^+ = x^+y^+z^+ = \{x^+y^+z^+\} = \{XYz^+\} \tag{399}$$

となり，$\{XY\}z^+ = \{XYz^+\}$ と表せるのは $XY = x^+y^+$ の場合のみであるから，式(395)の変形ではうまくいかない。そこで，式(394)の左辺を

$$XYz^+ = X(Yz^+) \tag{400}$$

という構造で考えると，Yz^+ は

$$Yz^+ = \{Yz^+\} + \overbracket{Yz}^+ = -z^+Y + \overbracket{Yz}^+ \tag{401}$$

と表されるから，式(401)を式(400)に代入して，

$$XYz^+ = X(-z^+Y + \overbracket{Yz}^+) = -Xz^+Y + X\overbracket{Yz}^+ \tag{402}$$

を得る。式(402)の右辺第1項を $\{XYz^+\}$ の形を目指して変形すると，4種の XY について，

$$(XY = xy) \qquad -xz^+y = -x\{z^+y\} = x\{yz^+\} \tag{403}$$

$$(XY = x^+y) \qquad -x^+z^+y = -x^+\{z^+y\} = x^+\{yz^+\} \tag{404}$$

$$(XY = xy^+) \qquad -xz^+y^+ = -x\{z^+y^+\} = x\{y^+z^+\} \tag{405}$$

$$(XY = x^+y^+) \qquad -x^+z^+y^+ = -\{x^+z^+y^+\} = \{x^+y^+z^+\} = \{XYz^+\} \tag{406}$$

となり，$\{XYz^+\}$ と表せるのは $XY = x^+y^+$ の場合のみなので，やはりうまくいかない。そこで，式(402)の右辺第1項を

$$Xz^+Y = (Xz^+)Y \tag{407}$$

という構造で考えてみる。Xz^+ は

$$Xz^+ = \{Xz^+\} + \overbracket{Xz}^+ = -z^+X + \overbracket{Xz}^+ \tag{408}$$

と表されるから，式(408)を式(402)に代入すると，

$$XYz^+ = -(-z^+X + \overbracket{Xz}^+)Y + X\overbracket{Yz}^+ \tag{409-1}$$

$$= z^+ XY - \wick{\c{X} \c{z}^+} Y + X \wick{\c{Y} \c{z}^+} \tag{409)-2}$$

が得られる。式(409)-2の第1項の中の XY は

$$XY = \{XY\} + \wick{\c{X} \c{Y}} \tag{410}$$

であるから，式(410)を式(409)-2に代入して，

$$XYz^+ = z^+(\{XY\} + \wick{\c{X} \c{Y}}) - \wick{\c{X} \c{z}^+} Y + X \wick{\c{Y} \c{z}^+} \tag{411)-1}$$

$$= z^+\{XY\} + z^+ \wick{\c{X} \c{Y}} - \wick{\c{X} \c{z}^+} Y + X \wick{\c{Y} \c{z}^+} \tag{411)-2}$$

を得る。4種の XY について，式(411)-2の第1項は

$$(XY = xy) \qquad z^+\{xy\} = z^+xy = \{z^+xy\} = (-1)^2\{xyz^+\} = \{xyz^+\} = \{XYz^+\} \tag{412}$$

$$(XY = x^+y) \qquad z^+\{x^+y\} = z^+x^+y = \{z^+x^+y\} = (-1)^2\{x^+yz^+\} = \{x^+yz^+\} = \{XYz^+\} \tag{413}$$

$$(XY = xy^+) \qquad z^+\{xy^+\} = -z^+\{y^+x\} = -z^+y^+x = -\{z^+y^+x\} = -(-1)^2\{y^+xz^+\} = \{xy^+z^+\} = \{XYz^+\} \tag{414}$$

$$(XY = x^+y^+) \qquad z^+\{x^+y^+\} = z^+x^+y^+ = \{z^+x^+y^+\} = (-1)^2\{x^+y^+z^+\} = \{x^+y^+z^+\} = \{XYz^+\} \tag{415}$$

となるから，

$$z^+\{XY\} = \{XYz^+\} \tag{416}$$

と書ける。また，式(411)-2の第2項は

$$z^+ \wick{\c{X} \c{Y}} = \{\wick{\c{X} \c{Y}} z^+\} \tag{417}$$

式(411)-2の第3項は

$$-\wick{\c{X} \c{z}^+} Y = -\{\wick{\c{X} \c{z}^+} Y\} = \{\wick{\c{X} Y \c{z}^+}\} \tag{418}$$

式(411)-2の第4項は

$$X \wick{\c{Y} \c{z}^+} = \{X \wick{\c{Y} \c{z}^+}\} \tag{419}$$

であるから，式(416) ~ (419)を式(411)-2に代入して，

$$XYz^+ = \{XYz^+\} + \{\wick{\c{X} \c{Y}} z^+\} + \{\wick{\c{X} Y \c{z}^+}\} + \{X \wick{\c{Y} \c{z}^+}\} \tag{420)-1}$$

$$= \{XYz^+\} + \{\wick{\c{X} \c{Y}} z^+\} + \{X \wick{\c{Y} \c{z}^+}\} + \{\wick{\c{X} Y \c{z}^+}\} \tag{420)-2}$$

を得る。式(420)-2は導出を目指した式(394)に等しい。以上より，3つの演算子の積について Wick の定理が成り立つことがわかる。

▶ **Wickの定理の(厳密な)証明**

Wickの定理の証明には複数の方法があるが(文献5, 9, 10)，ここでは文献11に従って証明を記す。Wickの定理を証明するために次の2つの補助定理を準備する。

【補助定理1】

$$\{X_1X_2\cdots X_n\}Y=\{X_1X_2\cdots X_nY\}+\sum_{r=1}^{n}\{X_1X_2\cdots \overbrace{X_r\cdots X_nY}\} \tag{421}$$

なお，$X_r\,(r=1,2,\cdots,n)$は生成演算子と消滅演算子(の混合)，Yは生成または消滅演算子である。

【補助定理2】

$$\{\overbrace{X_1X_2\cdots\cdots\cdots X_{n-1}X_n}^{(m\text{ 本})}\}Y=\{\overbrace{X_1X_2\cdots\cdots\cdots X_{n-1}X_n}^{(m\text{ 本})}|Y\}+\sum_{r}\{\overbrace{X_1X_2\cdots X_r\cdots X_{n-1}X_nY}^{(m+1\text{本})}\} \tag{422}$$

なお，m本のcontractionは全項について同じであり，Yはm本のcontractionには含まれていない(右辺第1項のcontractionにYが含まれていないことを明示するために，Yの前に仕切り線(|)を入れた)。右辺第2項の和の各項にはm本のcontractionに加えて，m本のcontractionに含まれていないX_rとYのcontraction(破線で示した1本[1])が追加され，X_rの個数に等しい$n-2m$項の和になっている。

○補助定理1(式(421))の証明

・演算子Yが消滅演算子($Y=y$)の場合

右辺第2項のcontractionはすべて0であり，$X_1X_2\cdots X_n$が生成演算子と消滅演算子のどのような構成であっても，

$$\{X_1X_2\cdots X_n\}y=\{X_1X_2\cdots X_ny\} \tag{423}$$

が成り立つ。

・演算子Yが生成演算子($Y=y^+$)で演算子X_iがすべて消滅演算子($X_i=x_i$)の場合

左辺は

$$\{x_1x_2\cdots x_n\}y^+=x_1x_2\cdots \underline{x_ny^+} \tag{424}$$

となる。アンダーライン部のx_ny^+は

[1] contractionは実線で描くべきであるが，ここでは全項共通のm本のcontractionと区別するためにX_rとYとのcontractionを破線で示した。

$$x_n y^+ = \{x_n y^+\} + \overbracket{x_n y}^+ = -y^+ x_n + \overbracket{x_n y}^+ \tag{425}$$

であるから，式(425)を式(424)の右辺に代入して，

$$x_1 x_2 \cdots x_n y^+ = -x_1 x_2 \cdots x_{n-1} y^+ x_n + x_1 x_2 \cdots \overbracket{x_n y}^+ \tag{426-1}$$

$$= -x_1 x_2 \cdots \underline{x_{n-1} y^+} x_n + \{x_1 x_2 \cdots \overbracket{x_n y}^+\} \tag{426-2}$$

を得る。式(426)-2第1項のアンダーライン部の $x_{n-1} y^+$ は

$$x_{n-1} y^+ = \{x_{n-1} y^+\} + \overbracket{x_{n-1} y}^+ = -y^+ x_{n-1} + \overbracket{x_{n-1} y}^+ \tag{427}$$

であるから，式(427)を式(426)-2に代入すると，

$$x_1 x_2 \cdots x_{n-2} y^+ x_{n-1} x_n - x_1 x_2 \cdots \overbracket{x_{n-1} y}^+ x_n + \{x_1 x_2 \cdots \overbracket{x_n y}^+\} \tag{428-1}$$

$$= x_1 x_2 \cdots x_{n-2} y^+ x_{n-1} x_n - \{x_1 x_2 \cdots \overbracket{x_{n-1} y}^+ x_n\} + \{x_1 x_2 \cdots \overbracket{x_n y}^+\} \tag{428-2}$$

$$= x_1 x_2 \cdots \underline{x_{n-2} y^+} x_{n-1} x_n + \{x_1 x_2 \cdots \overbracket{x_{n-1} x_n y}^+\} + \{x_1 x_2 \cdots \overbracket{x_n y}^+\} \tag{428-3}$$

が得られる。さらに，アンダーライン部の $x_{n-2} y^+$ は

$$x_{n-2} y^+ = \{x_{n-2} y^+\} + \overbracket{x_{n-2} y}^+ = -y^+ x_{n-2} + \overbracket{x_{n-2} y}^+ \tag{429}$$

であるから，式(429)を式(428)-3に代入すると，

$$-x_1 x_2 \cdots x_{n-3} y^+ x_{n-2} x_{n-1} x_n + x_1 x_2 \cdots \overbracket{x_{n-2} y}^+ x_{n-1} x_n + \{x_1 x_2 \cdots \overbracket{x_{n-1} x_n y}^+\} + \{x_1 x_2 \cdots \overbracket{x_n y}^+\} \tag{430-1}$$

$$= -x_1 x_2 \cdots x_{n-3} y^+ x_{n-2} x_{n-1} x_n + \{x_1 x_2 \cdots \overbracket{x_{n-2} y}^+ x_{n-1} x_n\} + \{x_1 x_2 \cdots \overbracket{x_{n-1} x_n y}^+\} + \{x_1 x_2 \cdots \overbracket{x_n y}^+\} \tag{430-2}$$

$$= -x_1 x_2 \cdots x_{n-3} y^+ x_{n-2} x_{n-1} x_n + \{x_1 x_2 \cdots \overbracket{x_{n-2} x_{n-1} x_n y}^+\}\{x_1 x_2 \cdots \overbracket{x_{n-1} x_n y}^+\} + \{x_1 x_2 \cdots \overbracket{x_n y}^+\} \tag{430-3}$$

となる。式(426)-2, (428)-3, (430)-3から，(アンダーライン部に) $x_i y^+$ を代入し変形して得られた第1項の符号が $(-1)^{n-(i-1)} = (-1)^{n-i+1}$ であることがわかる。したがって， $x_i y^+$ を順次代入し，(第1項の y^+ が順次左に移動して) $x_1 y^+ x_2 \cdots x_n$ の形になった第1項に $x_1 y^+$ を代入して得られる第1項は

$$(-1)^{n-1+1} y^+ x_1 x_2 \cdots x_n = (-1)^n y^+ x_1 x_2 \cdots x_n \tag{431}$$

となる。式全体は,

$$(-1)^n y^+ x_1 x_2 \cdots x_n \tag{432-a}$$

$$+\{\overbracket{x_1 x_2 \cdots x_n y}^+\} + \cdots + \{x_1 x_2 \cdots \overbracket{x_{n-2} x_{n-1} x_n y}^+\} + \{x_1 x_2 \cdots \overbracket{x_{n-1} x_n y}^+\} + \{x_1 x_2 \cdots \overbracket{x_n y}^+\} \tag{432-b}$$

の形になるが，式(432)-a は

$$(-1)^n y^+ x_1 x_2 \cdots x_n = (-1)^n \{y^+ x_1 x_2 \cdots x_n\} = (-1)^n (-1)^n \{x_1 x_2 \cdots x_n y^+\} = \{x_1 x_2 \cdots x_n y^+\} \tag{433}$$

と表され，式(432)-b 全体は

$$\sum_{r=1}^{n} \{x_1 x_2 \cdots \overbrace{x_r \cdots x_n y}{}^+\} \tag{434}$$

となる。式(433)と式(434)の和が式(424)に等しいから，

$$\{x_1 x_2 \cdots x_n\} y^+ = \{x_1 x_2 \cdots x_n y^+\} + \sum_{r=1}^{n} \{x_1 x_2 \cdots \overbrace{x_r \cdots x_n y}{}^+\} \tag{435}$$

つまり，式(421)が成り立つ。

・演算子 Y が生成演算子($Y = y^+$)で，演算子 $X_1 X_2 \cdots X_n$ が生成演算子と消滅演算子で構成されている場合

式(435)の左辺に左から生成演算子 x_0^+ をかけると，

$$x_0^+ \{x_1 x_2 \cdots x_n\} y^+ = \{x_0^+ x_1 x_2 \cdots x_n\} y^+ \tag{436}$$

となる[1]。一方，式(435)の右辺に左から x_0^+ をかけると，

$$x_0^+ \{x_1 x_2 \cdots x_n y^+\} + x_0^+ \sum_{r=1}^{n} \{x_1 x_2 \cdots \overbrace{x_r \cdots x_n y}{}^+\} \tag{437-1}$$

$$= \{x_0^+ x_1 x_2 \cdots x_n y^+\} + \sum_{r=1}^{n} \{x_0^+ x_1 x_2 \cdots \overbrace{x_r \cdots x_n y}{}^+\} \tag{437-2}$$

となるが，

$$\overbrace{x_0^+ y}{}^+ = 0 \tag{438}$$

であるから，式(437)-2の和は $r = 0$ からとっても同じ値になる。したがって，式(437)-2は

$$\{x_0^+ x_1 x_2 \cdots x_n y^+\} + \sum_{r=0}^{n} \{x_0^+ x_1 x_2 \cdots \overbrace{x_r \cdots x_n y}{}^+\} \tag{439}$$

と書ける。式(436)と式(439)が等しいから，

$$\{x_0^+ x_1 x_2 \cdots x_n\} y^+ = \{x_0^+ x_1 x_2 \cdots x_n y^+\} + \sum_{r=0}^{n} \{x_0^+ x_1 x_2 \cdots \overbrace{x_r \cdots x_n y}{}^+\} \tag{440}$$

が成り立ち，式(435)に生成演算子が1つ含まれても式(421)が成立する。生成演算子は normal-order form $\{\cdots\cdots\}$ の左端に入ることができるから，たとえば，式(421)の左辺が

[1] ややくどい書き方をすると，$x_0^+ \{x_1 x_2 \cdots x_n\} y^+ = x_0^+ x_1 x_2 \cdots x_n y^+ = \{x_0^+ x_1 x_2 \cdots x_n\} y^+$ となる。

$$\{x_0^+ x_1^+ \cdots x_k^+ x_{k+1} \cdots x_n\} y^+ \tag{441}$$

という形でも式(421)は成り立つ。式(421)の左辺の一般形は，生成演算子がすべて左に寄せられている式(441)の形ではなく，生成演算子と消滅演算子が任意の位置にある。一般的な演算子の並び順の場合を考えるために，右端に固定されている $Y = y^+$ 以外の $X_1 X_2 \cdots X_n$ の並び順を変えると，normal-ordered form の符号が変化するが，その際，式(421)の両辺全項の符号の変化は同じである(全項の符号が連動して変わる)。また， $X_1 X_2 \cdots X_n$ の並び順の変更により，式(421)右辺の和の項の順番も変わるが，和の値自体は不変であるから，やはり式(421)が成り立つ。以上より，任意の演算子の積 $X_1 X_2 \cdots X_n$ について式(421)が成り立つ(【補助定理1】の証明完了)。

〇補助定理2(式(422))の証明

・演算子 Y が消滅演算子($Y = y$)の場合

式(422)の左辺の normal-ordered form 部について，m 本の contraction の1つ1つを隣接する演算子の contraction にしてから normal-orderd form の外に出す操作を考える。j 本目の contraction で結ばれている2つの演算子に添字 a, b を付けて (X_{aj}, X_{bj}) と表し，2つの演算子が隣り合う位置になるまでに演算子が s_j 回入れ替わると係数 $(-1)^{s_j}$ が付くから，m 本の contraction すべてを normal-orderd form の外に出すと，

$$\{\overbrace{X_1 X_2 \cdots\cdots\cdots X_{n-1} X_n}^{(m\text{本})}\} = (-1)^{s_1+s_2+\cdots+s_m} \overline{X_{a1} X_{b2}} \cdots \overline{X_{am} X_{bm}} \{Z_1 Z_2 \cdots Z_{n-2m}\} \tag{442}$$

となる。式(442)右辺の $\{Z_1 Z_2 \cdots Z_{n-2m}\}$ は，m 本の contraction で結ばれる $2m$ 個の演算子を除いた演算子の積の normal-ordered form である。式(442)に右から演算子 $Y(= y$ または $y^+)$ をかけると，

$$\{\overbrace{X_1 X_2 \cdots\cdots\cdots X_{n-1} X_n}^{(m\text{本})}\} Y = (-1)^{s_1+s_2+\cdots+s_m} \overline{X_{a1} X_{b1}} \cdots \overline{X_{am} X_{bm}} \{Z_1 Z_2 \cdots Z_{n-2m}\} Y \tag{443}$$

となるが，右辺末尾の $\{Z_1 Z_2 \cdots Z_{n-2m}\} Y$ は補助定理1(式(421))により，

$$\{Z_1 Z_2 \cdots Z_{n-2m}\} Y = \{Z_1 Z_2 \cdots Z_{n-2m} Y\} + \sum_{r=1}^{n-2m} \{Z_1 Z_2 \cdots \overline{Z_r \cdots Z_{n-2m} Y}\} \tag{444}$$

と表される。式(444)を式(443)に代入して，

$$\{\overbrace{X_1 X_2 \cdots\cdots\cdots X_{n-1} X_n}^{(m\text{本})}\} Y \tag{445-1}$$

$$= (-1)^{s_1+s_2+\cdots+s_m} \overline{X_{a1} X_{b1}} \cdots \overline{X_{am} X_{bm}} \left[\{Z_1 Z_2 \cdots Z_{n-2m} Y\} + \sum_{r=1}^{n-2m} \{Z_1 Z_2 \cdots \overline{Z_r \cdots Z_{n-2m} Y}\} \right] \tag{445-2}$$

を得る。

次に，式(445)-2の[　]の外にある m 本の contraction を[　]内の normal-ordered form の中に入れる(“戻す”)操作を考える。まず，式(445)-2の[　]内第1項に m 本の contraction を入れる操作では，(式(443)の左辺と違って)normal-ordered form の中に演算子 Y が含まれているが，Y が右端に固定されているので，Y を飛び越える演算子をもつ contraction はない。したがって，m 本の contraction を式(445)-2の[　]内第1項に入れることによる符号の変化は contraction を外に出したときの係数 $(-1)^{s_1+s_2+\cdots+s_m}$ と同じになり，式(445)-2の先頭の係数 $(-1)^{s_1+s_2+\cdots+s_m}$ との積が $(-1)^{2(s_1+s_2+\cdots+s_m)}=1$ になるから，

$$(-1)^{s_1+s_2+\cdots+s_m} X_{a1}X_{b1}\cdots X_{am}X_{bm}\{Z_1Z_2\cdots Z_{n-2m}Y\}=\{X_1X_2\overset{(m\text{ 本})}{\cdots\cdots\cdots}X_{n-1}X_n\,|Y\} \tag{446}$$

となる。また，m 本の contraction を式(445)-2の[　]内第2項に入れる場合も，第1項に入れた場合と同じ操作を行ったあとで X_r と Y を contraction で結べばよい。X_r と Y を contraction する際，符号の変化はないので，

$$(-1)^{s_1+s_2+\cdots+s_m} X_{a1}X_{b1}\cdots X_{am}X_{bm}\sum_{r=1}^{n-2m}\{Z_1Z_2\cdots Z_r\cdots Z_{n-2m}Y\}=\sum_{r}\{X_1X_2\overset{(m+1\text{本})}{\cdots X_r\cdots} X_{n-1}X_nY\} \tag{447}$$

が得られる。式(445)-1が式(446)と式(447)の和に等しいので式(422)が成り立つ(【補助定理2】の証明完了)

○Wick の定理の証明

いよいよ，Wick の定理を証明しよう。数学的帰納法を適用するので，n 個の演算子の積について式(364)が成立することを前提として，次式

$$X_1X_2\cdots X_nX_{n+1}=\{X_1X_2\cdots\cdots X_nX_{n+1}\} \tag{448)-a}$$

$$+\sum_{(1)}\{X_1X_2\cdots\cdots\cdots X_nX_{n+1}\} \tag{448)-b}$$

$$+\sum_{(2)}\{X_1X_2\cdots\cdots\cdots X_nX_{n+1}\} \tag{448)-c}$$

$$+\ \cdots \tag{448)-e}$$

$$+\sum_{(\lfloor n/2\rfloor)}\{X_1X_2\cdots\cdots\cdots\cdots X_nX_{n+1}\} \tag{448)-f}$$

が成り立つことを示せばよい。式(364)の両辺に右から演算子 X_{n+1} をかけると，

$$X_1X_2\cdots X_{n-1}X_nX_{n+1}=\{X_1X_2\cdots\cdots X_{n-1}X_n\}X_{n+1} \qquad \text{(449)-a}$$

$$+\sum_{(1)}\{X_1X_2\cdots\cdots\cdots X_{n-1}X_n\}X_{n+1} \qquad \text{(449)-b}$$

$$+\sum_{(2)}\{X_1X_2\cdots\cdots\cdots X_{n-1}X_n\}X_{n+1} \qquad \text{(449)-c}$$

$$+\ \cdots \qquad \text{(449)-d}$$

$$+\sum_{(\lfloor n/2\rfloor)}\{X_1X_2\cdots\cdots\cdots\cdots X_{n-1}X_n\}X_{n+1} \qquad \text{(449)-e}$$

となり，式(449)右辺の X_{n+1} がすべて normal-ordered form の中の右端に入った形に書ければ，Wick の定理が証明されたことになる。

式(449)の中の m 本の contraction についての和に右から演算子 X_{n+1} をかけた

$$\sum_{(m)}\{X_1X_2\overbrace{\cdots\cdots\cdots}^{(m\text{本})}X_{n-1}X_n\}X_{n+1} \qquad (450)$$

に補助定理2(式(422))を適用すると，

$$\sum_{(m)}\{X_1X_2\overbrace{\cdots\cdots\cdots}^{(m\text{本})}X_{n-1}X_n\}X_{n+1} \qquad \text{(451)-1}$$

$$=\sum_{(m)}\{X_1X_2\overbrace{\cdots\cdots\cdots}^{(m\text{本})}X_{n-1}X_n\,|\,X_{n+1}\}+\sum_{(m)}\sum_{r}\{X_1X_2\overbrace{\cdots X_r\cdots}^{(m+1\text{本})}X_{n-1}X_nX_{n+1}\} \qquad \text{(451)-2}$$

となる。式(451)-2の第1項の m 本の contraction には X_{n+1} は含まれておらず，第2項には m 本の contraction に加えて，m 本の contraction に含まれていない X_r と Y の contraction(破線)が含まれている(X_r は $n-2m$ 個あるから，r については $n-2m$ 項の和になっている)。式(451)-2の第1項を $\boldsymbol{X}_m$ で表し，第2項を $\boldsymbol{I}_m$ で表す[1]。式(451)-2は $\boldsymbol{X}_m+\boldsymbol{I}_m$ であるから，式(449)は

$$X_1X_2\cdots X_nX_{n+1}=\boldsymbol{X}_0+\boldsymbol{I}_0+\boldsymbol{X}_1+\boldsymbol{I}_1+\cdots+\boldsymbol{X}_{\lfloor n/2\rfloor}+\boldsymbol{I}_{\lfloor n/2\rfloor} \qquad (452)$$

と書ける。$\boldsymbol{X}_m$ には m 本の，$\boldsymbol{I}_m$ には $m+1$ 本の cntraction があるから，式(452)の右辺を contraction の本数で区分すると，

---

[1] $\boldsymbol{X}_m$ の $\boldsymbol{X}$ は exclude の略で，contraction が X_{n+1} を含まないことを意味しており，$\boldsymbol{I}_m$ の $\boldsymbol{I}$ は include の略で，contraction が必ず X_{n+1} を含むことを意味している。

$$X_1X_2\cdots X_nX_{n+1} = \boldsymbol{X}_0 + \underbrace{(\boldsymbol{I}_0+\boldsymbol{X}_1)}_{1本} + \underbrace{(\boldsymbol{I}_1+\boldsymbol{X}_2)}_{2本} + \cdots \underbrace{(\boldsymbol{I}_{(\lfloor n/2\rfloor -1)}+\boldsymbol{X}_{\lfloor n/2\rfloor})}_{\lfloor n/2\rfloor 本} + \underbrace{\boldsymbol{I}_{\lfloor n/2\rfloor}}_{\lfloor n/2\rfloor+1本} \tag{453}$$

となる。$n=$奇数$(n+1=$偶数$)$のとき，最終項は$\boldsymbol{I}_{\lfloor n/2\rfloor}$であるが[1]，$n=$偶数$(n+1=$奇数$)$のときは，$\boldsymbol{I}_{\lfloor n/2\rfloor}$に該当する$\lfloor n/2\rfloor+1$本の contraction を作ることができないから，$\boldsymbol{X}_{\lfloor n/2\rfloor}$が最終項となる[2]。($n$ で表現すると混乱しやすいので)式(453)を$k=n+1$で表現し直すと，

$$X_1X_2\cdots X_{k-1}X_k = \boldsymbol{X}_0 + \underbrace{(\boldsymbol{I}_0+\boldsymbol{X}_1)}_{1本} + \underbrace{(\boldsymbol{I}_1+\boldsymbol{X}_2)}_{2本} + \cdots \underbrace{(\boldsymbol{I}_{(\lfloor (k-1)/2\rfloor -1)}+\boldsymbol{X}_{\lfloor (k-1)/2\rfloor})}_{\lfloor (k-1)/2\rfloor 本} + \underbrace{\boldsymbol{I}_{\lfloor (k-1)/2\rfloor}}_{\lfloor (k-1)/2\rfloor+1本} \tag{454}$$

となる。$k=$偶数のとき，最終項は$\lfloor (k-1)/2\rfloor+1$本の contraction をもつ$\boldsymbol{I}_{\lfloor (k-1)/2\rfloor}$であり，$k=$奇数のとき，最終項は$\lfloor (k-1)/2\rfloor$本の contraction をもつ$\boldsymbol{X}_{\lfloor (k-1)/2\rfloor}$である。$k$ の偶奇と contraction の本数の関係は,

$$k=偶数 ： \quad \left\lfloor \frac{(k-1)}{2} \right\rfloor + 1 = \left\lfloor \frac{k}{2} \right\rfloor \tag{455}$$

$$k=奇数 ： \quad \left\lfloor \frac{(k-1)}{2} \right\rfloor = \left\lfloor \frac{k}{2} \right\rfloor \tag{456}$$

であるから，k の偶奇にかかわらず，最終項は$\lfloor n/2\rfloor$本の contraction を含む項となるから，式(454)は次のように書き換えられる。

$$k=偶数 ： X_1X_2\cdots X_{k-1}X_k = \boldsymbol{X}_0 + \underbrace{(\boldsymbol{I}_0+\boldsymbol{X}_1)}_{1本} + \underbrace{(\boldsymbol{I}_1+\boldsymbol{X}_2)}_{2本} + \cdots \underbrace{(\boldsymbol{I}_{(\lfloor k/2\rfloor -2)}+\boldsymbol{X}_{\lfloor k/2\rfloor -1})}_{\lfloor k/2\rfloor -1本} + \underbrace{\boldsymbol{I}_{(\lfloor k/2\rfloor -1)}}_{\lfloor k/2\rfloor 本} \tag{457}$$

$$k=奇数 ： X_1X_2\cdots X_{k-1}X_k = \boldsymbol{X}_0 + \underbrace{(\boldsymbol{I}_0+\boldsymbol{X}_1)}_{1本} + \underbrace{(\boldsymbol{I}_1+\boldsymbol{X}_2)}_{2本} + \cdots \underbrace{(\boldsymbol{I}_{(\lfloor k/2\rfloor -1)}+\boldsymbol{X}_{\lfloor k/2\rfloor})}_{\lfloor k/2\rfloor 本} \tag{458}$$

式(457)と式(458)がいずれも式(448)に等しいことより，Wick の定理が証明できた。

[1] たとえば，$n=3$のとき，$\lfloor n/2\rfloor=1$であり，最終項は2本の contraction をもつ$\boldsymbol{I}_1$である。
[2] たとえば，$n=4$のとき，$\lfloor n/2\rfloor=2$であり，最終項は2本の contraction をもつ$\boldsymbol{X}_2$である。

文献

1. 細矢治夫, *Mol. Sci.* **1**(1), A0013 (2007)
2. A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Macmillan: 1982. (Dover 版は A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover: NY, 1996 (ISBN: 978-0-486-69186-2)) 日本語版：大野公男，阪井建男，望月祐志 訳「新しい量子化学(上・下)」東京大学出版会 (上巻：1990年(第2刷)[1]，下巻：1988年(第1刷))
3. 藤永 茂「入門分子軌道法 –分子計算を手がける前に–」講談社サイエンティフィク (2005年(第12刷)[2])
4. 永井佑紀「第二量子化に関するノート(Fermion のみ)」(2005年) 下記 URL 参照。
   https://webpark1378.sakura.ne.jp/nagai/note0415_daini.pdf
5. G. C. Wick, The Evaluation of the Collision Matrix. *Phys. Rev.*, **80**(2), 268–272 (1950).
6. W. Klopper and D. P. Tew, *Second Quantization*. C^4 Tutorial, Zürich (Switzerland), October 2–4, 2006. 下記 URL 参照。
   https://www.ipc.kit.edu/theochem/download/Kapitel2.pdf
7. T. Saue, *Second Quantization –Application–*. European Summer School in Quantum Chemistry (ESQC), Sicily (Italy), September 11–24, 2022. 下記 URL 参照。
   https://www.esqc.org/lectures/saue_secQ_partII.pdf
8. 原著：E. R. Cohen, T. Cvitaš, J. G. Frey, B. Holmström, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner, H. L. Strauss, M. Takami, and A. J. Thor, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, IUPAC Green Book, 3rd Edition, 2nd Printing, IUPAC & RSC Publishing, Cambridge, 2007.) 日本語版：産業技術総合研究所計量標準総合センター 訳「物理化学で用いられる量・単位・記号」第3版，講談社サイエンティフィク (2009年) 原著の URL は下記。
   http://media.iupac.org/publications/books/gbook/IUPAC-GB3-2ndPrinting-Online-22apr2011.pdf
   日本語訳は講談社サイエンティフィクの厚意により
   http://www.nmij.jp/public/report/translation/IUPAC/iupac/iupac_green_book_jp.pdf
   からダウンロード可能。正誤表は
   http://www.nmij.jp/public/report/translation/IUPAC/iupac/GB-errata-20101201.pdf
   からダウンロード可能。
9. C. Bloch and C. de Dominicis, Un Développement du Potentiel de Gibbs d'un Systèm Quantique Composé d'un Grand Nombre de Particules, *Nucl. Phys.* **7**, 459–479 (1958).
10. M. Gaudin, Une Démonstration Simplifiee du Théorème de Wick en Méchanique Statistique, *Nucl. Phys.* **15**, 89–91 (1960).

---
[1] 第1刷は1987年。
[2] 第1刷は1990年。

11. S. Kvaal, *Lecture notes for FYS−KJM 4480 −Quantum mechanics for many-particle systems−*, September 17, 2017.

あとがき

電子1対の入れ替えによる波動関数の反対称性を表すために，行列式の行や列の入れ替えによる逆符号化の性質を利用した Slater 行列式は，(学生時代の筆者にとって)多電子系の量子論における英雄的大スターであった。しかし，第2量子化(占有数表示)によって Slater 行列式(の知識)が不要になることを知ったとき，“Slater ロス”に寂しさを感じると同時に，それまでの自らの量子論の理解体系に対するパラダイムシフト的な衝撃を感じた。また，交換子の扱いさえままならない状況で「反交換子」という用語を耳にしたとき，畏怖の念を抱いたことが思い出される。その後，光と分子の相互作用(多光子過程)の理論的扱いの中で電磁場の量子化にふれたものの，それが第2量子化とは気付かないまま，Schatz and Ratner のテキストに出会ってはじめて第2量子化という概念を意識した，というのが筆者の第2量子化にまつわる経緯である。

Schatz and Ratner のテキストは，前の章で読んだことが，あとの章で必ず必要になる(役立つ)ように書かれており，後半の章を読みながら前半の章を見直すことで，前半の内容がより深く理解できるよう巧みに組み上げられた構成になっている。式の導出(変形)が課されている練習問題やよく考えられた章末問題が与えられているが，どれも簡単には解けない[1]。著者自身が序言の中で，練習・章末問題について，「Some of the problems are quite lengthy and challenging. (いくつかの問題は，大変手間のかかる難しい問題である。)」と述べている[2]。また，日本語版の訳者まえがきに，テキストについて「学部後期から大学院にかけての量子化学の教科書としてだけでなく，物理化学，化学物理の研究室でのセミナー，新しくこの分野に参入しようとしている若い研究者などに最適である。」と記されている。筆者の研究室のセミナーテキストとして輪読した際，式変形や章末問題の解答を資料として配付しようと考え，手書きで残していたメモを参考にして，Monograph の形に仕上げたのが本書である。占有数表示の解説として，フェルミオン演算子については式(2) ~ (8), ボソン演算子については式(16) ~ (22)を示している成書は多いが，演算子の性質を知るだけではなく，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 H_2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 H_2分子の中にもたっぷり詰まっている[3]。量子化学計算について述べられた意義深い言葉(抜粋)を3件引用しておこう。

(文献1, page 4)

量子化学計算の分野では，大きく，かつ精密な ab initio 計算で実験を凌駕するような分子の構造や反応についての良い結果がどんどん得られるようになって来ている。しかし，その計算結果について論理的な説明ができなければ，大きなマシンのボタン押したのと同じことになってしま

---

[1] 簡単に解けないのは筆者だけかもしれない。

[2] 著者が難しいと述べるくらいだから，簡単に解けなくてもよさそうである。

[3] §3で紹介した，テキスト6.6.3節の冒頭の文章に「The classic problem for discussion of chemical binding is H_2, 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 H_2 に帰着できる。)」と書かれている。筆者は，この文章の「古典的」が「古い」という意味ではなく，「模範となるもの」「代表的なもの」という意味であると思う。

う。それでは技術の一つの進歩に過ぎず，サイエンスの成果ではない。

(文献2(上)，訳者序文(p. ix))

分子の電子構造の非経験的計算は，いまや化学，物理ばかりでなく，化学工学，薬学，生物学，天文学，物質化学等々の各分野で広く使われている。最小限のデータさえ与えてやれば，結果が得られるようなプログラムシステム(たとえば Gaussian 82)も存在する。しかしそのプログラムシステムの中でどのような計算が行われ，出てくる結果がどの程度信頼性をもつのかを知ることなしに，そういうプログラムを“ブラックボックス”として使うのは，大変危険なことである。

(文献3，おわりに(p. 197))

「計算したらこうなった，だけでは，化学現象を理解したことにはならない」とよく聞かされる。私も今までそう思って過ごしてきた。しかし，自然というものの振る舞いには，封筒の裏やレストランのナプキンの上にチョコチョコとなにか書くだけでは，説明できないような微妙な面がある。Schrödinger 方程式と Pauli の原理という基礎理論はわかっていても，しっかりした計算をしてみなければわからないこと，その結果の細部を簡単な“理論”やイメージで解釈しおおせないこともたくさんあるだろう。・・(中略)・・。H_2O の形などは1秒もかからないうちに算出できる時代になった。そうなると，∠HOH が104°で，90°でないのはなぜか，H_2S の∠HSH が90°に近いのはなぜか，などについて，もたもた理屈をつけてみるよりも，実験では定めにくいソフトな分子の形，その変形のありさま，X 線では見えにくい H 原子の位置などを，計算でさっさと出してみて，そこからさらに面白い化学の問題に考えを進めた方がよい。

上記3件のメッセージから，いろいろな立場や考え方があることがわかる。筆者のような実験屋の場合，実験装置の動作原理を理解しないまま装置を操作すると，信号観測の前に身の危険をともなうが，かといって，使用するすべての実験装置の構造や動作原理を100 %理解するまで実験してはならないとすると，実験を始めることはできない。したがって(玉虫色の表現になるが)，実験でも計算でも，道具内部の仕組みをある程度理解する努力と道具を正しく操作する努力のバランスが重要であり，いずれか一方の努力のみ積み上げても，信頼できるデータは得られないであろう。筆者は量子化学計算を本業としない(実験屋である)が，第2量子化(占有数表示)という概念は，実験データ(信号)の形で原子・分子から届く“メッセージ”を読み解くための重要な言語であり，(筆者自身は片言であるが)コミュニケーションツールとして大きな威力を感じている。Kronecker のデルタで埋め尽くされた紙面の多い本書であるが，占有数表示の理解にわずかでも役立つならば，望外の喜びである。

占有数表示(Fock 表示)演習問題

2022年 2月28日 初版第1刷
2023年 2月19日 初版第10刷
2023年 2月26日 第2版第2刷
2023年 3月 5日 第3版第1刷
2023年 3月21日 第4版第6刷
2023年 6月 4日 第5版第7刷
2024年 4月 7日 第6版第4刷
2024年 4月14日 第7版第1刷
2024年 4月21日 第8版第1刷

著者 山﨑 勝義
発行 漁火書店
検印 山﨑

印刷 ブルーコピー
製本 ホッチキス