

JAERI-M
82-006

多重電子配位DIRAC-FOCK法の構造

—J. P. Desclaux のプログラムをめぐって—

1982年2月

佐々木 健

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村 日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1982

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 日立高速印刷株式会社

多重電子配位 DIRAC-FOCK 法の構造
—— J.P.Desclaux のプログラムをめぐって ——

日本原子力研究所東海研究所物理部

佐々木 健

(1982 年 1 月 30 日 受理)

原子の電子構造を計算するための自己無撞着 Dirac-Fock 法の自然な拡張である多重電子配位 Dirac-Fock 法の理論構成について比較的詳しい解説を行なった。この論文で導かれた公式は、これまで Desclaux や Grant の論文に書かれている式よりも精しく正確なので、この方法を具体化した彼等の計算プログラムのアルゴリズムの解説を容易にするであろう。また、Desclaux のプログラムの主要な欠点とされる適用上の制限、すなわち、1 電子ハミルトニアン の非対角行列要素を生ずるような電子配位を混合させてはならない、という禁制について、かなり詳しい分析を行なった。最後に、この制限を克服するための方策を一つ提案した。

JAERI-M 82-006

Multiconfiguration Dirac-Fock Method for Atomic Structure ———
A Theoretical Survey with Reference to J. P. Desclaux's Program

Ken SASAKI

Division of Physics,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received January 30, 1982)

The multiconfiguration Dirac-Fock method for calculating the atomic structure is reviewed in some detail. Being more comprehensive than the ones introduced in Desclaux's paper, the mathematical formulae derived in this review are more helpful to trace the thread of ideas and understand the algorithm in Desclaux's computer program which embodied the method. A detailed analysis is made on the restrictions on how the program is used, that is, on the fact that it does not apply to the problem where the configuration mixing occurs via the one-electron Hamiltonian. Finally, in conclusion, a way to overcome the difficulty is suggested.

Keywords: Atomic Structure, Multi-Configuration, Dirac-Fock Method

目 次

1. はじめに— $X\alpha$ 法とDirac-Fock法	1
2. 多重電子配位Dirac-Fock法	3
2.1 ハミルトニアン	3
2.2 軌道モデルから多重電子配位モデルへ	3
2.3 多重電子配位状態のエネルギー	6
2.4 自己無撞着多重電子配位Dirac-Fock方程式	14
2.5 電子配位混合係数とエネルギー固有値	17
2.6 自己無撞着の方法	18
3. おわりに	21
謝 辞	22
参考文献	23

Contents

1. Introduction — $X\alpha$ Method vs. Dirac-Fock Method	1
2. Multiconfiguration Dirac-Fock Method	3
2.1 Hamiltonian	3
2.2 From Orbital Model to Multiconfiguration Model	3
2.3 Energy of Multiconfiguration State	6
2.4 Selfconsistent Multiconfiguration Dirac-Fock Equations	14
2.5 Coefficients of Configuration Mixing and Energy Eigen-Values	17
2.6 Selfconsistent Procedure	18
3. Conclusions	21
Acknowledgements	22
References	23

1. はじめに— X_α 法と Dirac-Fock 法

核融合研究およびタンデム加速器等を用いたビーム実験において得られる光学測定データの解析するためには、関連する原子やイオンの精しいスペクトル・データが必要になる^{1-10), 注1)}。

また、データの不足しているもの、例えば鉄族以上の重い原子やイオンの高励起状態、については、エネルギー準位、波動関数、振動子強度などを新たに計算しなければならないだろう。

われわれは以上のような観点から、多重電子配位を考慮した相対論的原子構造の計算プログラムである J. P. Desclaux の Multiconfiguration DIRAC-FOCK¹¹⁾ およびその計算に必要な角運動量係数を計算するプログラムである I. P. Grant の MCP 75¹²⁾ の整備を行ない、これを用いた計算を進めているので、ここでは、その理論構造について解説することにしよう。このようなことをするのは、多重電子配位を考慮した原子構造の計算に関して、プログラムの内容を理解するのに役立つ、さらに実際に数値計算を進めて行く上で助けとなるような系統的な解説が見当たらないからである。この点では、もう一つの計算法である X_α 法と対照的である。この方法は電子間の交換・相関相互作用を電子密度の $\frac{1}{3}$ 乗に比例する局在ポテンシャルの形に表わすもので、創始者 Slater をはじめとする多くの人により行き届いた解説がなされている¹³⁾。これは多重電子配位 Dirac-Fock 法に含まれる定式の複雑さと冗長さに由来している。これは例えば、われわれが最近入手し計算を始めた相対論的 X_α 法のプログラムが、カードで 1398 枚であるのに対し、多重電子配位 Dirac-Fock 法は、Multiconfiguration Dirac-Fock と MCP 75 をあわせて 6896 枚に達することからも窺い知ることができよう。約 5 倍の複雑さでも表現できようか。多重電子配位法による原子構造計算のバイオニアの一人である Charlotte Froese Fischer の著書¹⁴⁾ でも、多重電子配位法の精しい一般性のある解説はなく、簡単な例題が示されているだけなのも、このような事情によるのであろう。次に、計算能率から見ると、多重電子配位 Dirac-Fock 法の計算速度は X_α 法に比べてずっと遅く、この傾向は含まれる電子数の増加と共にますます強まる。計算精度でも、適用を誤まらなければ、 X_α 法は決して悪くなく、特に、終状態相互作用をある意味で考慮した精度のよい励起エネルギーの計算が簡単にできるという、優れた特徴をもっている。最近になって、 X_α 法が原子系のみならず、分子系、表面、固体の電子状態の計算に盛んに用いられ成功を収めつつあるのも、以上のような X_α 法の利点が、経験的に再認識されて来たためと考えられる^{13, 15, 16)}。

では、どこまでも X_α 法一本槍で行けるのであろうか、—そうではない。 X_α 法はあくまで一つの便利な近似法であり、したがって、より原理的な方法による要点のチェックを受ける必要がある。事実、 X_α 法に現れる唯一のパラメタである α は、非相対論的 Hartree-Fock 法との関連において、次の三方法のうちのいずれかによって決められているのが実状である¹⁷⁾： 1)

注 1) (校正時の加筆) 次のような Ti に関する精しいデータ集が極く最近出版された、
森 一夫：“高電離チタン、Ti V-Ti XXII のクロトリアン図”，JAERI-M 82-078(1982)。

X α 法を用いて計算したエネルギーが、Hartree-Fock法を用いて計算した基底多重項の平均エネルギーに等しくなるように α を定める。ii) X α 法を用いて計算した波動関数を使って、Hartree-Fockエネルギーと運動エネルギーを計算し、Virial定理が成り立つように α を定める。iii) X α 法を用いて計算した波動関数を使って、Hartree-Fockエネルギーを計算し、これが極小となるように α を定める。しかし、基底状態との関連でこのように定めた α が励起状態や異なる荷電状態の場合にも必ず適用できるという保証はなにもない。さらに、原点に立ち戻って考えれば、電子の交換相互作用のみを考慮し異なるスピンをもつ電子間の相関を考慮しないHartree-Fock法による結果を、電子の交換相互作用のみならず異なるスピンをもつ電子間の相関をも有効に考慮するX α 法が、基準とするのは辻褃の合った話ではない。X α 法が基準とすべきは、最終的にはやはり電子相関をちゃんととり入れたab initioな方法、例えば、多重電子配位Hartree-Fock^{18,19)}あるいはDirac-Fock法²⁰⁾による結果ではなかろうか。この方法によれば、二体相関のみならず、原理的には、二対(=四体)相関まで計算にとり入れることができる。最近では、レーザーやSORなどの利用によって、スペクトルの測定精度が急速に高まり、これに答える理論も電子相関を真剣に考慮しなければならない段階に達している。多重電子配位Hartree-Fock^{21,22)}、およびDirac-Fock法^{11,12)}さらにこれとRoothanの方法を結合した方法^{18,23,24)}は、電子相関をとり入れる有力な方法として重要性を増しつつあるように思われる。

以下では、Desclauxのプログラムを念頭に置いて、自己無撞着多重電子配位Dirac-Fock法の考え方を、基本式を追いながら説明して行こう。そこには長い証明を必要とする表式も多く現れるが、紙数の都合上、証明は一切省略する^{注1)}。

注1) 省略した証明に興味のある方は、佐々木(原研, 固体物理第一研究室, Tel. 02928-2-5471)までお問い合わせ下さい。また、Desclauxのプログラムは、the Queen's University of Belfastにあるthe CPC Program Libraryから入手できます。入手方法はComputer Physics Communications 19, 11-15 (1980)に記載されています。

2. 多重電子配位 Dirac-Fock 法

2.1 ハミルトニアン

われわれは次のようなハミルトニアンから出発する,

$$H = \sum_{i=1}^N H_D(i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (1)$$

ここで原子単位 ($e = \hbar = m = 1$) を採用した。 $H_D(i)$ は i 番の電子の Dirac の 1 電子ハミルトニアンであって、次のように書かれる^{20,25)},

$$H_D(i) = c \boldsymbol{\alpha}(i) \cdot \mathbf{p}(i) + c^2 [\beta(i) - 1] - Z(r_i) / r_i, \quad (2)$$

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

(2) の第 3 項は原子核からのクーロン場を表している。核の電荷が動径 r に依存するのは、核が有限の大きさをもつことを意味している。(1) の第 2 項は電子間のクーロン相互作用である。電子間の相互作用には、この他に量子電磁気学的効果である Breit の相互作用がある。しかし、これからのエネルギーへの寄与は非常に小さい。例えば、Ne ($Z = 10$) の K 殻の結合エネルギーへの寄与は 0.04%、Fm ($Z = 100$) では 0.47% である²⁶⁾。したがって、Breit 相互作用の寄与は、これを含まない(1) のハミルトニアンについて波動関数を求めたのち、一次摂動として計算すれば十分である。

2.2 軌道モデルから多重電子配位モデルへ

原子の最も naïve な描像である軌道モデルでは、各電子は中心対称な平均場の中を運動すると考える。多重電子配位 Dirac-Fock モデルの場合にも、原子を構成する N 個の電子の全波動関数は、中心対称場中の 1 電子の運動を記述する Dirac 方程式の解から組み立てられると考える。これは次のように 4 階のスピンールの形に書かれる²⁵⁾,

$$u_{n\kappa} = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P_{n\kappa}(r) X_{\ell j m}(\theta, \varphi, \sigma) \\ i Q_{n\kappa}(r) X_{\bar{\ell} j m}(\theta, \varphi, \sigma) \end{pmatrix}, \quad (4)$$

ここで、 $P_{n\kappa}(r)$ 、 $Q_{n\kappa}(r)$ は大きい (小さい) 動径関数、 $X_{\ell j m}(\theta, \varphi, \sigma)$ 、 $X_{\bar{\ell} j m}(\theta, \varphi, \sigma)$ は軌道とスピンの合成角運動量の固有関数であって、次のように書かれる、

$$X_{\ell jm}(\theta, \varphi, \sigma) = \psi_{\ell, m-\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \chi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}(\sigma) \langle \ell, m-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \mid \ell, \frac{1}{2}, j, m \rangle \\ + \psi_{\ell, m+\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \chi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(\sigma) \langle \ell, m+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \mid \ell, \frac{1}{2}, j, m \rangle. \quad (5)$$

$\psi_{\ell, m \pm \frac{1}{2}}(\theta, \varphi)$ は軌道角運動量の固有関数, $\chi_{\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}}(\sigma)$ はスピンの固有関数, $\langle \ell, m \pm \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \mid \ell, \frac{1}{2}, j, m \rangle$ は Clebsch-Gordan 係数である。 n は主量子数, j は全角運動量 $j = \ell + s$ の大きさ, m はその磁気量子数である。また量子数 κ は正負の整数で

$$\kappa = - \left(j + \frac{1}{2} \right) a, \quad a = - \text{Sign}(\kappa) \quad (6)$$

と与えられ, いま一つの運動の恒量

$$K = \beta (1 + \sigma \cdot \ell) \quad (7)$$

の固有値である:

$$K u_{n\kappa} = - \kappa u_{n\kappa}. \quad (8)$$

この a を用いれば

$$\ell = j - \frac{1}{2} a, \quad (9) \\ \bar{\ell} = j + \frac{1}{2} a$$

となり, ℓ はスピノールの大きい成分, $\bar{\ell}$ は小さい成分の軌道角運動量を表している。以上をまとめると, パラメタ $\kappa, a, \ell, \bar{\ell}, j$ の間には表 1 のような関係がある。したがって, 状態を指定するには, 量子数の組 $(n\kappa m), (n\ell jm), (n\ell \bar{\ell} m)$ のうち, 便利なものを必要に応じて選ばよ。表 2 にはよく現れる 7 つの軌道状態とそれらを指定する量子数の値を列記した。

これらの軌道状態のエネルギーは磁気量子数 m には依存しない。 $(n \kappa), (n\ell j)$, あるいは $(n \ell \bar{\ell})$ で指定される $2j+1$ 個のエネルギーの等しい状態の組を subshell と呼ぶ。 subshells のうちで主量子数 n が等しく, さらに, 大きい成分 P の軌道角運動量 ℓ が等しい二つの subshells は, 非相対論的極限でエネルギー的に縮退する。このとき, 小さい成分 Q はゼロとなり, ℓ は通常の軌道角運動量に転化する。すなわち, 非相対論的極限では, このような二つの subshells は合流して一つの shell になる。

この軌道モデルにしたがえば, 原子の N 電子状態は, 各 subshell の電子占有数 N_ν , 角運動量 J_ν , seniority 数 v_ν ($j > \frac{7}{2}$ ならば, さらに群論的パラメタ w_ν が必要²⁷⁾), J_ν の間の結合様式を示す中間角運動量 X_ν の組, 全角運動量 J , 全磁気量子数 M , および全体の偶奇性 P を与えることによって指定される。このように一組の整数の占有数によって特徴づけられる状態を電子配位と呼ぶ。これは配位波動関数 $\Phi_r(\gamma_r, P, J, M)$ で表わされる。 P は偶奇性, J は全角運動量, M は全磁気量子数, γ_r はその他の電子配位を指定するパラメタの組である。 $\Phi_r(\gamma_r, P, J, M)$ は subshell を占める電子の 1 電子スピノールからつくられる Slater 行列式の一次結合の形になるが, その具体的な形は以下の計算には必要でない。

表1 中心対称場中のDirac電子の固有状態を指定するパラメタの相互関係

κ	a	l	\bar{l}	j
正整数	-1	κ	$\kappa - 1$	$\kappa - \frac{1}{2}$
負整数	1	$-\kappa - 1$	$-\kappa$	$-\kappa - \frac{1}{2}$

表2 中心対称場中のDirac電子の軌道状態とそれを指定するパラメタの値

軌道	$s_{\frac{1}{2}}$	$p_{\frac{1}{2}}$	$p_{\frac{3}{2}}$	$d_{\frac{3}{2}}$	$d_{\frac{5}{2}}$	$f_{\frac{5}{2}}$	$f_{\frac{7}{2}}$
	s	p	p	d	d	f	f
κ	-1	1	-2	2	-3	3	-4
l	0	1	1	2	2	3	3
\bar{l}	1	0	2	1	3	2	4
a	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1
j	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$
偶奇性	+	-	-	+	+	-	-

電子配位は直観的な概念であり、それを指定するパラメタは必ずしも運動の恒量ではないので、いわゆる量子力学的な純粋状態を意味しない。たとえば、 P, J, M は時空の対称性を反映した kinematical な運動の恒量であるが、まとめて γ_r と書かれたパラメタ: subshell の電子占有数, 角運動量, seniority 数などは、電子間の dynamical な相関によって、運動の過程で刻々変化しうる量である。したがって、電子間の相関をより精密に考慮しようとする、軌道モデルでは不十分であり、どうしても共通の P, J, M と異なる γ_r をもつ電子配位間の混合、すなわち、電子配位間相互作用を考えなければならない。

こうして、多重電子配位 Dirac-Fock 法が登場することになる。この方法では、原子・イオンの全波動関数 $\Psi_\alpha(P, J, M)$ は電子配位波動関数 $\Phi_r(\gamma_r, P, J, M)$ の一次結合であらわされる。

$$\Psi_\alpha(P, J, M) = \sum_{r=1}^{N_c} c_{r\alpha} \Phi_r(\gamma_r, P, J, M). \quad (10)$$

$c_{r\alpha}$ は電子配位混合係数と呼ばれる。

多重電子配位 Dirac-Fock 法の要点は、全波動関数 $\Psi_\alpha(P, J, M)$ でハミルトニアン(1)をはさんでえられるエネルギーの期待値に変分原理を適用して、電子配位混合係数 $c_{r\alpha}$ と 1 電子軌道 $u_{n\kappa}(r)$ を決めることである。そこで、次節では、このエネルギーの期待値の構造を調べよう。

2.3 多重電子配位状態のエネルギー

(10)式で表わされる多重電子配位状態 α のエネルギーは、1 電子および 2 電子エネルギーの二部分からなる、

$$E(\alpha) = \sum_{r,s} c_{r\alpha} c_{s\alpha} (\Phi_r | H | \Phi_s) = E^{(1)}(\alpha) + E^{(2)}(\alpha). \quad (11)$$

1 電子エネルギーの部分 $E^{(1)}(\alpha)$ は次のように書かれる、

$$\begin{aligned} E^{(1)}(\alpha) &= \sum_{\rho,\sigma} \bar{b}^\alpha(\rho, \sigma) \\ &\cdot \int_0^\infty dr \{ c Q_\rho(r) \left[\frac{dP_\sigma(r)}{dr} + \frac{\kappa_\sigma}{r} P_\sigma(r) \right] - c P_\rho(r) \left[\frac{dQ_\sigma(r)}{dr} - \frac{\kappa_\sigma}{r} Q_\sigma(r) \right] \\ &+ c^2 [P_\rho(r) P_\sigma(r) + Q_\rho(r) Q_\sigma(r)] + [P_\rho(r) P_\sigma(r) + Q_\rho(r) Q_\sigma(r)] V(r) \} \\ &\equiv \sum_{\rho,\sigma} \bar{b}^\alpha(\rho, \sigma) I(\rho, \sigma), \end{aligned} \quad (12)$$

ここで、 $\bar{b}^\alpha(\rho, \sigma)$ は

$$\bar{b}^\alpha(\rho, \sigma) = \sum_{r,s} c_{r\alpha} c_{s\alpha} b^{rs}(\rho, \sigma) \quad (13)$$

と書かれる。すなわち、 $\bar{b}^\alpha(\rho, \sigma)$ は次の式で定義される 1 電子角運動量係数 $b^{rs}(\rho, \sigma)$ の状態 α における期待値である、

$$b^{rs}(\rho, \sigma) = \begin{cases} \delta_{rs} N_\rho, & (\rho = \sigma \text{ の場合}) \\ \delta_{j_\rho j_\sigma} \delta_{a_\rho a_\sigma} [N_\rho N_\sigma]^{1/2} (-1)^{\rho-\sigma} \cdot \\ \cdot \sum_{\bar{\alpha}'_\rho} \sum_{\bar{\alpha}'_\sigma} (j_\rho^{\bar{N}_\rho} \bar{\alpha}'_\rho \bar{j}_\rho j_\rho || j_\rho^{N_\rho} \alpha_\rho j_\rho) (j_\sigma^{\bar{N}_\sigma} \bar{\alpha}'_\sigma \bar{j}_\sigma j_\sigma || j_\sigma^{N'_\sigma} \alpha'_\sigma j'_\sigma) \\ \cdot (\bar{J}_1 \bar{J}_2 \cdots (\bar{J}_\rho (j_{\sigma,N} 0) j_\rho) J_\rho \cdots; XJ | \bar{J}_1 \bar{J}_2 \cdots (\bar{J}_\sigma j_{\sigma,N}) J'_\sigma \cdots J' 0; X' J), \end{cases} \quad (14)$$

($\rho \neq \sigma$ の場合)

ここで、 N_ρ, J_ρ はそれぞれ bra 配位状態 r の subshell ρ の電子数と角運動量、 $a_\rho = (v_\rho, w_\rho)$ は subshell ρ の seniority 数 v_ρ と補助対称指標 w_ρ ($J_\rho > \frac{7}{2}$ の場合に限り必要) をまとめたものである。 J は bra 配位状態 r の全角運動量であり、 X は subshell 1 から NW までの角運動量 J_1, J_2, \dots, J_{NW} を順次合成して J に至る角運動量の結合様式を表わしている。これは中間角運動量 X_2, X_3, \dots, X_{NW} を用いて次のように表わされる、

$${}^{(J)}(((\dots(((J_1 J_2) X_2 J_3) X_3 J_4) X_4 \dots J_{NW-1}) X_{NW-1} J_{NW}) X_{NW} |,$$

すなわち、角運動量の合成は次のように矢印に従って行われるものとする、

$$\begin{array}{cccccccc} \text{subshell の角運動量:} & J_1 & \rightarrow J_2 & J_3 & J_4 & & J_{NW-1} & J_{NW} \\ & & & \downarrow \nearrow & \downarrow \nearrow & \downarrow \nearrow \cdots \nearrow & \downarrow \nearrow & \downarrow \\ \text{中間角運動量:} & & X_2 & X_3 & X_4 & & X_{NW-1} & X_{NW} (=J). \end{array}$$

また、 $\bar{N}_\rho, \bar{J}_\rho, \bar{a}_\rho = (\bar{v}_\rho, \bar{w}_\rho)$ は subshell ρ に含まれる spectator 電子^{注1)}の電子数、合成角運動量、seniority 数、補助対称指標である。角運動量係数がゼロにならないためには、これら spectator 電子の状態を指定する指標は bra と ket 配位状態 r, s に対応するものが等しくならなければならない。 $N'_\sigma, J'_\sigma, a'_\sigma = (v'_\sigma, w'_\sigma)$ は ket 状態 s の subshell σ の電子数、角運動量、seniority 数、補助対称指標である。これらは bra 状態 r の対応する N_ρ, J_ρ, a_ρ と必ずしも等しくない。 X' は ket 状態 s の角運動量結合様式を示す。当然のことながら、ket 状態 s の全角運動量 J' は bra 状態 r の全角運動量 J と等しくなる。因子 $(j_\rho^{\bar{N}_\rho} \bar{\alpha}'_\rho \bar{j}_\rho j_\rho || j_\rho^{N_\rho} \alpha_\rho j_\rho)$ などは coefficient of fractional parentage (cfp) を表わし、 $(\bar{J}_1 \bar{J}_2 \cdots (\bar{J}_1 \bar{J}_2 \cdots (\bar{J}_\rho (j_{\sigma,N} 0) j_\rho) \cdots; XJ | \bar{J}_1 \bar{J}_2 \cdots (\bar{J}_\sigma j_{\sigma,N}) J'_\sigma \cdots J' 0; X' J)$ は recoupling coefficient である²⁷⁾。(14)式の非対角項からわかるように、1 電子ハミルトニアンは、対称性が等しく ($j_\rho = j_\sigma, a_\rho = a_\sigma$) 主量子数の異なる ($n_\rho \neq n_\sigma$) 軌道間に 1 電子遷移をひき起こすことができる。ただし、1 電子遷移は valence subshell の間でのみ起り、core subshell は関与しない。ここでいう core subshell とは、計算にとり入れたすべての電子配位を通じて閉殻であるような subshell を指し、valence subshell とは、それ以外の、電子配位によって閉殻であったり開殻であったりする subshell を指している。したがって、もし core subshell が 1 電子遷移に関与すれば、それは core の電子数が遷移によって増減することを意味し、core の定義と矛盾することになるからである。

注1) エネルギー積分に関与する電子のことを active 電子、エネルギー積分に関与せずに積分の外にくくり出される残りの電子のことを spectator 電子と呼ぶ。

次に、2電子エネルギーの部分には core-core, core-valence, および valence-valence subshell 間の相互作用を表わす三つの部分からなる、

$$E^{(2)}(\alpha) = E_{cc}^{(2)}(\alpha) + E_{cv}^{(2)}(\alpha) + E_{vv}^{(2)}(\alpha). \quad (15)$$

さて、この三部分はそれぞれ次のように与えられる、

$$E_{cc}^{(2)}(\alpha) = \sum_{\rho \in \mathcal{C}} \sum_k C_k^\alpha(\rho\rho\rho\rho) F_k(\rho, \rho) + \sum_{\rho \in \mathcal{C}} \sum_{\sigma \in \mathcal{V}} [C_0^\alpha(\rho\sigma\rho\sigma) F_0(\rho, \sigma) + \sum_k C_k^\alpha(\rho\sigma\sigma\rho) G_k(\rho, \sigma)], \quad (16)$$

$$E_{cv}^{(2)}(\alpha) = \sum_{\rho \in \mathcal{C}} \sum_{\sigma \in \mathcal{V}} [\bar{C}_0^\alpha(\rho\sigma\rho\sigma) F_0(\rho, \sigma) + \sum_k \bar{C}_k^\alpha(\rho\sigma\sigma\rho) G_k(\rho, \sigma)] + \sum_{\rho \in \mathcal{C}} \sum_{\sigma \in \mathcal{V}} \sum_{\sigma' \in \mathcal{V}} [\bar{C}_0^\alpha(\rho\sigma\rho\sigma') R_0(\rho\sigma\rho\sigma') + \sum_k \bar{C}_k^\alpha(\rho\sigma\sigma'\rho) R_k(\rho\sigma\sigma'\rho)], \quad (17)$$

$$E_{vv}^{(2)}(\alpha) = \sum_{\rho \in \mathcal{V}} \sum_{\sigma \in \mathcal{V}} \sum_{\sigma' \in \mathcal{V}} \sum_k \bar{C}_k^\alpha(\rho\sigma\rho'\sigma') R_k(\rho\sigma\rho'\sigma'), \quad (18)$$

ここで、動径積分 $R_k(\rho\sigma\rho'\sigma')$ は次のように定義される²⁵⁾、

$$R_k(\rho\sigma\rho'\sigma') = \iint_0^\infty d(1)d(2) [P_\rho(1)P_{\rho'}(1) + Q_\rho(1)Q_{\rho'}(1)] [P_\sigma(2)P_{\sigma'}(2) + Q_\sigma(2)Q_{\sigma'}(2)] U_k(1,2), \quad (19)$$

$$U_k(1,2) = r_{<}^k / r_{>}^{k+1}, \quad r_{\leq} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Min} \\ \text{Max} \end{array} \right\} (r_1, r_2), \quad (20)$$

また、別の動径積分 $F_k(\rho, \sigma)$ と $G_k(\rho, \sigma)$ は R_k を用いて次のように表わされる、

$$F_k(\rho, \sigma) = R_k(\rho\sigma\rho\sigma), \quad (21)$$

$$G_k(\rho, \sigma) = R_k(\rho\sigma\sigma\rho). \quad (22)$$

(17), (18) 式に現れる \bar{C}_k^α 等は

$$\bar{C}_k^\alpha(\rho\sigma\rho'\sigma') = \sum_{r,s}^{N_c} c_{r\alpha} c_{s\alpha} C_k^{rs}(\rho\sigma\rho'\sigma') \quad (23)$$

と書かれ、2電子角運動量係数 $C_k^{rs}(\rho\sigma\rho'\sigma')$ の多重電子配位状態 α における期待値を表わしている。そして、この2電子角運動量係数は Fano が LS 結合の場合に用いた方法²⁶⁾ を jj 結合の場合に拡張してやれば計算することができて、結果は次の五つの場合に別れる¹²⁾、

$$C_k^{rs}(\rho\sigma\rho'\sigma') = \frac{1}{2} (-1)^{4P} [N_\rho N_\sigma N_{\rho'} N_{\sigma'}]^{1/2} \sum_{\bar{\alpha}_\rho \bar{\alpha}_\sigma} \sum_{\bar{\alpha}_{\rho'} \bar{\alpha}_{\sigma'}}$$

$$\begin{aligned}
 & (j_{\rho}^{N_{\rho}} \alpha_{\rho} J_{\rho} \{ \{ j_{\rho}^{\bar{N}_{\rho}} \bar{\alpha}_{\rho} \bar{J}_{\rho} j_{\rho} J_{\rho} \} \} (j_{\sigma}^{N_{\sigma}} \alpha_{\sigma} J_{\sigma} \{ \{ j_{\sigma}^{\bar{N}_{\sigma}} \bar{\alpha}_{\sigma} \bar{J}_{\sigma} j_{\sigma} J_{\sigma} \} \}) \\
 & \cdot (j_{\rho'}^{\bar{N}_{\rho'}} \bar{\alpha}_{\rho'} \bar{J}_{\rho'} j_{\rho'} J_{\rho'} \{ \{ j_{\rho'}^{N_{\rho'}} \alpha_{\rho'} J_{\rho'} \} \} (j_{\sigma'}^{\bar{N}_{\sigma'}} \bar{\alpha}_{\sigma'} \bar{J}_{\sigma'} j_{\sigma'} J_{\sigma'} \{ \{ j_{\sigma'}^{N_{\sigma'}} \alpha_{\sigma'} J_{\sigma'} \} \}) \\
 & \cdot (-1)^k 2[(2j_{\rho}+1)(2j_{\rho'}+1)]^{-\frac{1}{2}} (a_{\rho} j_{\rho} \| \mathbf{C}^{(k)} \| a_{\rho'} j_{\rho'}) (a_{\sigma} j_{\sigma} \| \mathbf{C}^{(k)} \| a_{\sigma'} j_{\sigma'}) \\
 & \cdot (\bar{J}_1 \cdots (\bar{J}_{\rho} j_{\rho, N-1}) J_{\rho} \cdots (\bar{J}_{\sigma} (j_{\sigma', N} k) j_{\sigma}) J_{\sigma} \cdots; XJ | \bar{J}_1 \cdots (\bar{J}_{\rho'} (k j_{\rho, N-1}) j_{\rho'}) J_{\rho'} \cdots (\bar{J}_{\sigma'} j_{\sigma', N}) J_{\sigma'} \cdots; X'J), \\
 & \hspace{15em} (\rho < \sigma, \rho' < \sigma' \text{ の場合}) \quad (24)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & C_k^{rs}(\rho\sigma\sigma'\rho') \\
 & = -\frac{1}{2} (-1)^{4P} [N_{\rho} N_{\sigma} N_{\rho'} N_{\sigma'}]^{-\frac{1}{2}} \sum_{\bar{\alpha}_{\rho} \bar{J}_{\rho} \bar{\alpha}_{\sigma} \bar{J}_{\sigma}} \sum_{\bar{\alpha}_{\rho'} \bar{J}_{\rho'} \bar{\alpha}_{\sigma'} \bar{J}_{\sigma'}} \\
 & \quad (j_{\rho}^{N_{\rho}} \alpha_{\rho} J_{\rho} \{ \{ j_{\rho}^{\bar{N}_{\rho}} \bar{\alpha}_{\rho} \bar{J}_{\rho} j_{\rho} J_{\rho} \} \} (j_{\sigma}^{N_{\sigma}} \alpha_{\sigma} J_{\sigma} \{ \{ j_{\sigma}^{\bar{N}_{\sigma}} \bar{\alpha}_{\sigma} \bar{J}_{\sigma} j_{\sigma} J_{\sigma} \} \}) \\
 & \quad \cdot (j_{\rho'}^{\bar{N}_{\rho'}} \bar{\alpha}_{\rho'} \bar{J}_{\rho'} j_{\rho'} J_{\rho'} \{ \{ j_{\rho'}^{N_{\rho'}} \alpha_{\rho'} J_{\rho'} \} \} (j_{\sigma'}^{\bar{N}_{\sigma'}} \bar{\alpha}_{\sigma'} \bar{J}_{\sigma'} j_{\sigma'} J_{\sigma'} \{ \{ j_{\sigma'}^{N_{\sigma'}} \alpha_{\sigma'} J_{\sigma'} \} \}) \\
 & \quad \cdot (-1)^k 2[(2j_{\sigma}+1)(2j_{\sigma'}+1)]^{-\frac{1}{2}} (a_{\rho} j_{\rho} \| \mathbf{C}^{(k)} \| a_{\sigma'} j_{\sigma'}) (a_{\sigma} j_{\sigma} \| \mathbf{C}^{(k)} \| a_{\rho'} j_{\rho'}) \\
 & \quad \cdot (\bar{J}_1 \cdots (\bar{J}_{\rho} j_{\rho, N-1}) J_{\rho} \cdots (\bar{J}_{\sigma} (j_{\sigma', N} k) j_{\sigma}) J_{\sigma} \cdots; XJ | \bar{J}_1 \cdots (\bar{J}_{\rho'} j_{\rho', N}) J_{\rho'} \cdots \bar{J}_{\sigma'} (k j_{\rho, N-1}) j_{\rho'}) J_{\sigma'} \cdots; X'J), \\
 & \hspace{15em} (\rho < \sigma, \rho' < \sigma' \text{ の場合}) \quad (25)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & C_k^{rs}(\rho\sigma\rho'\sigma') \\
 & = \frac{1}{2} (-1)^{4P} [N_{\rho} N_{\sigma} N_{\rho'} (N_{\sigma'} - 1)]^{-\frac{1}{2}} \sum_{\bar{\alpha}_{\rho} \bar{J}_{\rho} \bar{\alpha}_{\sigma} \bar{J}_{\sigma}} \sum_{\bar{\alpha}_{\rho'} \bar{J}_{\rho'} \bar{\alpha}_{\sigma'} \bar{J}_{\sigma'}} \\
 & \quad (j_{\rho}^{N_{\rho}} \alpha_{\rho} J_{\rho} \{ \{ j_{\rho}^{\bar{N}_{\rho}} \bar{\alpha}_{\rho} \bar{J}_{\rho} j_{\rho} J_{\rho} \} \} (j_{\sigma}^{N_{\sigma}} \alpha_{\sigma} J_{\sigma} \{ \{ j_{\sigma}^{\bar{N}_{\sigma}} \bar{\alpha}_{\sigma} \bar{J}_{\sigma} j_{\sigma} J_{\sigma} \} \}) \\
 & \quad \cdot (j_{\rho'}^{\bar{N}_{\rho'}} \bar{\alpha}_{\rho'} \bar{J}_{\rho'} j_{\rho'} J_{\rho'} \{ \{ j_{\rho'}^{N_{\rho'}} \alpha_{\rho'} J_{\rho'} \} \} (j_{\sigma'}^{\bar{N}_{\sigma'}} \bar{\alpha}_{\sigma'} \bar{J}_{\sigma'} j_{\sigma'} J_{\sigma'} \{ \{ j_{\sigma'}^{\bar{N}_{\sigma'}} \bar{\alpha}_{\sigma'} \bar{J}_{\sigma'} j_{\sigma'} J_{\sigma'} \} \}) \\
 & \quad \cdot (-1)^k 2[(2j_{\sigma}+1)(2j_{\sigma'}+1)]^{-\frac{1}{2}} (a_{\rho} j_{\rho} \| \mathbf{C}^{(k)} \| a_{\rho'} j_{\rho'}) (a_{\sigma} j_{\sigma} \| \mathbf{C}^{(k)} \| a_{\sigma'} j_{\sigma'}) \\
 & \quad \cdot (\bar{J}_1 \cdots \bar{J}_{\rho-1} (\bar{J}_{\rho} j_{\rho, N-1}) J_{\rho} \cdots (\bar{J}_{\sigma} (j_{\sigma', N} k) j_{\sigma}) J_{\sigma} \cdots; XJ | \bar{J}_1 \cdots \bar{J}_{\rho-1} ((\bar{J}_{\rho'} (k j_{\rho, N-1}) j_{\rho'}) \bar{J}_{\rho'} j_{\rho', N}) J_{\rho'} \cdots; X'J), \\
 & \hspace{15em} (\rho < \sigma \text{ あるいは } \rho > \sigma \text{ の場合}) \quad (26)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & C_k^{rs}(\rho\rho\rho'\sigma') \\
 &= \frac{1}{2} (-1)^{4P} [N_\rho(N_\rho-1)N_{\rho'}N_{\sigma'}]^{1/2} \sum_{\bar{\alpha}_\rho \bar{J}_\rho} \sum_{\bar{\alpha}_{\rho'} \bar{J}_{\rho'}} \\
 & \quad (j_\rho^{N_\rho} \alpha_\rho J_\rho \| j_\rho^{N_\rho-1} \bar{\alpha}_\rho \bar{J}_\rho j_\rho J_\rho) (j_\rho^{N_\rho-1} \bar{\alpha}_\rho \bar{J}_\rho \| j_\rho^{N_\rho} \alpha_\rho J_\rho) \\
 & \quad \cdot (j_{\rho'}^{N_{\rho'}} \bar{\alpha}_{\rho'} \bar{J}_{\rho'} j_{\rho'} J_{\rho'} \| j_{\rho'}^{N_{\rho'}-1} \alpha_{\rho'} J_{\rho'}) (j_{\rho'}^{N_{\rho'}-1} \alpha_{\rho'} J_{\rho'} \| j_{\rho'}^{N_{\rho'}} \bar{\alpha}_{\rho'} \bar{J}_{\rho'}) \\
 & \quad \cdot (-1)^k 2[(2j_\rho+1)(2j_{\rho'}+1)]^{-1/2} (a_\rho j_\rho \| \mathbf{C}^{(k)} \| a_{\rho'} j_{\rho'}) (a_{\rho'} j_{\rho'} \| \mathbf{C}^{(k)} \| a_\rho j_\rho) \\
 & \quad \cdot (\bar{J}_1 \cdots ((\bar{J}_\rho j_{\rho, N-1}) \bar{J}_\rho (j_{\sigma', N} k) j_\rho) J_{\rho'} \cdots, XJ | \bar{J}_{\rho'} (k j_{\rho, N-1}) j_{\rho'} J_{\rho'} \cdots (J_{\sigma'} j_{\sigma', N}) J_{\sigma'} \cdots, X'J), \\
 & \quad \quad \quad (\rho' < \sigma' \text{ あるいは } \rho' > \sigma' \text{ の場合}) \tag{27}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & C_k^{rs}(\rho\rho\rho'\rho') \\
 &= \frac{1}{2} (-1)^{4P} [N_\rho(N_\rho-1)N_{\rho'}(N_{\rho'}-1)]^{1/2} \sum_{\bar{\alpha}_\rho \bar{J}_\rho} \sum_{\bar{\alpha}_{\rho'} \bar{J}_{\rho'}} \\
 & \quad (j_\rho^{N_\rho} \alpha_\rho J_\rho \| j_\rho^{N_\rho-1} \bar{\alpha}_\rho \bar{J}_\rho j_\rho J_\rho) (j_\rho^{N_\rho-1} \bar{\alpha}_\rho \bar{J}_\rho \| j_\rho^{N_\rho} \alpha_\rho J_\rho) \\
 & \quad \cdot (j_{\rho'}^{N_{\rho'}-1} \bar{\alpha}_{\rho'} \bar{J}_{\rho'} j_{\rho'} J_{\rho'} \| j_{\rho'}^{N_{\rho'}} \alpha_{\rho'} J_{\rho'}) (j_{\rho'}^{N_{\rho'}} \alpha_{\rho'} J_{\rho'} \| j_{\rho'}^{N_{\rho'}-1} \bar{\alpha}_{\rho'} \bar{J}_{\rho'}) \\
 & \quad \cdot (-1)^k [(2j_\rho+1)(2j_{\rho'}+1)]^{-1/2} (a_\rho j_\rho \| \mathbf{C}^{(k)} \| a_{\rho'} j_{\rho'}) (a_{\rho'} j_{\rho'} \| \mathbf{C}^{(k)} \| a_\rho j_\rho) \\
 & \quad \cdot (\bar{J}_1 \cdots ((\bar{J}_\rho j_{\rho, N-1}) \bar{J}_\rho (j_{\rho', N} k) j_\rho) J_{\rho'} \cdots, XJ | \bar{J}_1 \cdots ((\bar{J}_{\rho'} (k j_{\rho, N-1}) j_{\rho'}) \bar{J}_{\rho'} j_{\rho', N}) J_{\rho'} \cdots, X'J), \\
 & \quad \quad \quad \tag{28}
 \end{aligned}$$

(24)–(28) 式中の符号因子 $(-1)^{4P}$ の肩の $4P$ は bra 配位状態の active subshell の番号 ρ, σ , ket 状態の active subshell の番号 ρ', σ' および各 subshell の spectator 電子の数 \bar{N}_ν (これは bra と ket 状態で共通) を用いて次のように与えられる,

$$\Delta P = \sum_{\nu=\rho}^{\sigma} (\bar{N}_\nu - \delta_{\nu\rho} \bar{N}_\rho) - \sum_{\nu=\rho'}^{\sigma'} (\bar{N}_\nu - \delta_{\nu\rho'} \bar{N}_{\rho'}), \quad (\text{modulo } 2). \tag{29}$$

また, Racah テンソル $\mathbf{C}^{(k)}$ の Dirac 軌道状態に関する既約行列要素 $(a_\rho j_\rho \| \mathbf{C}^{(k)} \| a_\sigma j_\sigma)$ は次のように与えられる²⁵⁾,

$$(a_\rho j_\rho \| \mathbf{C}^{(k)} \| a_\sigma j_\sigma) = \begin{cases} -(-1)^{j_\rho - \frac{1}{2}} [(2j_\rho + 1)(2j_\sigma + 1)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j_\rho & k & j_\sigma \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \\ \quad (j_\rho + j_\sigma - \frac{1}{2}(a_\rho + a_\sigma) + k = \text{even の場合}), \\ 0, \quad (\text{その他の場合}). \end{cases} \quad (30)$$

(16)–(18)式に現れる角運動量係数は(24)–(28)式によって計算すればよい。その結果、あるものはもっと簡単な見易い表式になったり、選択則が明白になったりする。以下にそれを概括する。

- 1) (16)式の core subshell 内および core subshell 間の2電子相互作用エネルギー $E_{cc}^{(2)}(\alpha)$ に含まれる三つの角運動量係数は、次のような簡単な形になる、

$$C_k^{rs}(\rho\rho\rho\rho) = \begin{cases} \delta_{rs} \frac{1}{2} N_\rho (N_\rho - 1), \quad (k = 0), \\ -\delta_{rs} \frac{1}{2} N_\rho (2j_\rho + 1) \begin{pmatrix} j_\rho & k & j_\rho \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}^2, \quad (k \neq 0), \end{cases}$$

$$C_k^{rs}(\rho\sigma\rho\sigma) = \delta_{rs} \delta_{k0} N_\rho N_\sigma, \quad (\rho \neq \sigma),$$

$$C_k^{rs}(\rho\sigma\sigma\rho) = \begin{cases} -\delta_{rs} N_\rho N_\sigma \begin{pmatrix} j_\rho & k & j_\sigma \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}^2, \quad (j_\rho + j_\sigma + k - \frac{1}{2}(a_\rho + a_\sigma) = \text{even}), \\ 0, \quad (j_\rho + j_\sigma + k - \frac{1}{2}(a_\rho + a_\sigma) = \text{odd}). \end{cases}$$

いずれも電子配位 r, s に関して対角であり、しかも多重電子配位状態 α に含まれる電子配位に共通である。したがって、状態 α における角運動量係数の期待値は角運動量係数そのものと等しい、例えば

$$\bar{C}_k^\alpha(\rho\rho\rho\rho) = C_k^\alpha(\rho\rho\rho\rho).$$

(16)式で角運動量係数の上に期待値の印-をつけなかったのはこのためである。

- 2) (17)式の core-valence subshell 間の2電子相互作用エネルギー $E_{cv}^{(2)}(\alpha)$ に含まれる角運動量係数のうち、はじめの二つは電子配位 r, s に関して対角であり、次のように簡単な形に変形される、

$$C_0^{rs}(\rho\sigma\rho\sigma) = \delta_{rs} N_\rho N_\sigma, \quad (\rho \in \mathcal{C}, \sigma \in \mathcal{V})$$

$$C_k^{rs}(\rho\sigma\sigma\rho) = \begin{cases} -\delta_{rs} N_\rho N_\sigma \begin{pmatrix} j_\rho & k & j_\sigma \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}^2, \quad (j_\rho + j_\sigma + k - \frac{1}{2}(a_\rho + a_\sigma) = \text{even}), \\ 0, \quad (j_\rho + j_\sigma + k - \frac{1}{2}(a_\rho + a_\sigma) = \text{odd}), \quad (\rho \in \mathcal{C}, \sigma \in \mathcal{V}). \end{cases}$$

これらは $E_{cc}^{(2)}(\alpha)$ の場合と同じ形をしているが、いまは N_σ が valence subshell の電子数であるため、電子配位に依存する。したがって、(17)式中の角運動量係数の期待値 $\bar{C}_k^\alpha(\rho\sigma\rho\sigma)$ および $\bar{C}_k^\alpha(\rho\sigma\sigma\rho)$ から期待値の記号-を落すことはできない。

残りの電子配位 r, s に関して非対角な二つの角運動量係数は、対称性が等しく ($j_\sigma = j_{\sigma'}$, $a_\sigma = a_{\sigma'}$) 主量子数の異なる ($n_\sigma \neq n_{\sigma'}$) valence subshell 間の直接型および交換型の 1 電子遷移に対応し、次のような選択則をもっている。

$$C_k^{rs}(\rho\sigma\rho\sigma') \propto \delta_{k0} \delta_{j_\sigma j_{\sigma'}} \delta_{a_\sigma a_{\sigma'}} \quad (\rho \in \mathcal{C}, \sigma, \sigma' \in \mathcal{V}),$$

$$C_k^{rs}(\rho\sigma\sigma'\rho) \propto \delta_{j_\sigma j_{\sigma'}} \delta_{a_\sigma a_{\sigma'}} \quad (\rho \in \mathcal{C}, \sigma, \sigma' \in \mathcal{V}).$$

3) valence subshell 内および valence subshell 間の 2 電子相互作用エネルギー $E_{vv}^{(2)}$ (a) を表わす (18) 式の中では、角運動量係数は一括して $C_k^{rs}(\rho\sigma\rho'\sigma')$ と書かれている。ここでは関連する四つの subshells $\rho, \sigma, \rho', \sigma'$ は等しくなることも許されている。そこで、この subshell の揃い方をあらわに示すため、今後は $\rho, \sigma, \rho', \sigma'$ と別の字で書けば、それは四つの別々の subshell を意味するものと約束しよう。すると、角運動量係数は次のような十二通りの型に分類されるであろう、

$$C_k^{rs}(\rho\rho\rho\rho), \quad C_k^{rs}(\rho\sigma\rho\sigma), \quad C_k^{rs}(\rho\sigma\sigma\rho),$$

$$C_k^{rs}(\rho\rho\rho\sigma), \quad C_k^{rs}(\rho\rho\sigma\rho), \quad C_k^{rs}(\rho\sigma\rho\sigma'),$$

$$C_k^{rs}(\rho\sigma\sigma'\rho), \quad C_k^{rs}(\rho\rho\rho'\sigma'), \quad C_k^{rs}(\rho\rho\sigma'\rho'),$$

$$C_k^{rs}(\rho\rho\sigma\sigma), \quad C_k^{rs}(\rho\sigma\rho'\sigma'), \quad C_k^{rs}(\rho\sigma\sigma'\rho').$$

このうち、最初の二つの表式は次のように比較的簡単になる、

$$C_k^{rs}(\rho\rho\rho\rho) = \begin{cases} \delta_{rs} \frac{1}{2} N_\rho (N_\rho - 1), & (k = 0) \\ -\delta_{rs} \frac{1}{2} N_\rho (N_\rho - 1) (a_\rho j_\rho \| \mathbf{C}^{(k)} \| a_\rho j_\rho) (a_\rho j_\rho \| \mathbf{C}^{(k)} \| a_\rho j_\rho) \\ \quad \cdot \sum_{J'} \sum_{\bar{v}_\rho \bar{J}_\rho} \left\{ \begin{matrix} j_\rho & k & j_\rho \\ j_\rho & J' & j_\rho \end{matrix} \right\} (j_\rho^{\bar{N}_\rho} \bar{v}_\rho \bar{J}_\rho j_\rho^2(J') J_\rho \| j_\rho^{N_\rho} v_\rho J_\rho) \\ \quad \cdot (j_\rho^{\bar{N}_\rho} \bar{v}_\rho \bar{J}_\rho j_\rho^2(J') J_\rho \| j_\rho^{N_\rho} v_\rho J_\rho), \\ & (k \neq 0, j_\rho \leq \frac{7}{2}). \end{cases}$$

第二の $k \neq 0$ の場合の表式が電子配位 r, s に関して対角なのは、 $j_\rho \leq \frac{7}{2}$ の場合に限られる。また、 $(j_\rho^{\bar{N}_\rho} \bar{v}_\rho \bar{J}_\rho j_\rho^2(J') J_\rho \| j_\rho^{N_\rho} v_\rho J_\rho)$ は、いわゆる $n \rightarrow n-2$ cfp である²⁵⁾。

$$C_k^{rs}(\rho\sigma\rho\sigma) = \begin{cases} \delta_{rs} N_\rho N_\sigma, & (k = 0), \\ (j_\rho^{N_\rho} v_\rho J_\rho \| \sum_{i=1}^{N_\rho} \mathbf{C}_i^{(k)} \| j_\rho^{N_\rho} v_{\rho'} J_{\rho'}) (j_\sigma^{N_\sigma} v_\sigma J_\sigma \| \sum_{i=1}^{N_\sigma} \mathbf{C}_i^{(k)} \| j_\sigma^{N_\sigma} v_{\sigma'} J_{\sigma'}) \end{cases}$$

$$\begin{aligned}
 & \cdot (-1)^{J_{\rho'} - J_{\rho}} [(2J_{\rho'} + 1)(2J_{\rho} + 1)]^{-\frac{1}{2}} (((X_{\sigma-1} J_{\rho}) X_{\rho} | X_{\rho'} | (X_{\sigma-1} (J_{\rho} k) J_{\rho}') X_{\rho}') \\
 & \cdot \prod_{\nu=0}^{\sigma-\rho-1} (((X_{\sigma+\nu} J_{\rho+\nu+1}) X_{\rho+\nu+1} | X_{\rho+\nu+1} | ((X_{\rho+\nu} k) X_{\rho+\nu} J_{\rho+\nu+1}) X_{\rho+\nu+1}') \\
 & \cdot ((X_{\sigma-1} (J_{\rho} k) J_{\rho}') X_{\rho}' | ((X_{\rho} k) X_{\rho-1} J_{\rho}') X_{\rho}'), \quad (k = \text{even})
 \end{aligned}$$

ここで,

$$\begin{aligned}
 \left(\begin{matrix} N_{\rho} \\ j_{\rho} \end{matrix} \nu_{\rho} J_{\rho} \parallel \sum_{i=1}^{N_{\rho}} \mathbf{C}_i^{(k)} \parallel \begin{matrix} N_{\rho} \\ j_{\rho} \end{matrix} \nu_{\rho}' J_{\rho}' \right) &= N_{\rho} \sum_{\bar{\nu}_{\rho}} \left(\begin{matrix} N_{\rho} \\ j_{\rho} \end{matrix} \nu_{\rho} J_{\rho} \parallel \begin{matrix} \bar{N}_{\rho} \\ j_{\rho} \end{matrix} \bar{\nu}_{\rho} \bar{J}_{\rho} \parallel \begin{matrix} N_{\rho} \\ j_{\rho} \end{matrix} \nu_{\rho}' J_{\rho}' \right) \left(\begin{matrix} \bar{N}_{\rho} \\ j_{\rho} \end{matrix} \bar{\nu}_{\rho} \bar{J}_{\rho} \parallel \begin{matrix} N_{\rho} \\ j_{\rho} \end{matrix} \nu_{\rho}' J_{\rho}' \parallel \begin{matrix} N_{\rho} \\ j_{\rho} \end{matrix} \nu_{\rho}' J_{\rho}' \right) \\
 & \cdot (-1)^{\bar{J}_{\rho} + j_{\rho} + J_{\rho} + k} [(2J_{\rho} + 1)(2J_{\rho}' + 1)]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} j_{\rho} & J_{\rho} & \bar{J}_{\rho} \\ J_{\rho}' & j_{\rho} & k \end{Bmatrix}.
 \end{aligned}$$

残りの十個の型の角運動量係数の場合には，(24) - (28) 式を，これ以上大幅に簡単な形に
もって行くことはできない。しかし，そのうち特に $k = 0$ であって電子配位 r, s に関して
非対角な角運動量係数には厳しい選択則が課せられていることは，比較的容易にわかる。例
えば，

$$\begin{aligned}
 C_0^{rs}(\rho\sigma\rho\sigma') &\propto (1 - \delta_{rs}) \delta_{j_{\sigma} j_{\sigma}'} \delta_{a_{\sigma} a_{\sigma}'}, \\
 C_0^{rs}(\rho\sigma\sigma'\rho) &\propto (1 - \delta_{rs}) \delta_{j_{\sigma} j_{\sigma}'} \delta_{a_{\sigma} a_{\sigma}'} \delta_{j_{\rho} j_{\rho}'} \delta_{a_{\rho} a_{\rho}'}, \\
 C_0^{rs}(\rho\sigma\rho'\sigma') &\propto (1 - \delta_{rs}) \delta_{j_{\rho} j_{\rho}'} \delta_{a_{\rho} a_{\rho}'} \delta_{j_{\sigma} j_{\sigma}'} \delta_{a_{\sigma} a_{\sigma}'}, \\
 C_0^{rs}(\rho\sigma\sigma'\rho') &\propto (1 - \delta_{rs}) \delta_{j_{\rho} j_{\rho}'} \delta_{a_{\rho} a_{\rho}'} \delta_{j_{\sigma} j_{\sigma}'} \delta_{a_{\sigma} a_{\sigma}'} \delta_{j_{\rho} j_{\rho}'} \delta_{a_{\rho} a_{\rho}'}.
 \end{aligned}$$

ここで， $C_0^{rs}(\rho\sigma\rho\sigma')$ と $C_0^{rs}(\rho\sigma\sigma'\rho)$ が有限になるための選択則は，1 電子角運動量係数の
非対角項，(14) の第二式，が有限になるための選択則と一致していることに注意しよう。
これは，もし二つの異なる電子配位状態が 1 電子ハミルトニアンによって結ばれているなら
ば，この二つの電子配位は必ずクーロン相互作用によっても結ばれることを意味している。
ただし，この逆は必ずしも云えない。

2.4 自己無撞着多重電子配位Dirac - Fock 方程式

前節では多重電子配位状態のエネルギー $E(a)$ の構造を分析したが、本節では、このエネルギーに変分原理を適用することによって、動径関数 P_ρ と Q_ρ ($\rho = 1, \dots, NW$) に対する多重電子配位を考慮した自己無撞着なDirac-Fock 方程式の導出を行なう。その際まず問題となるのは、前節の終りでも触れた1電子エネルギー $E^{(1)}(a)$ に含まれる非対角項である。この項が存在すると導かれた多重電子配位Dirac-Fock 方程式の斉次項の中で、異なる valence 軌道の動径関数とその一階微分が共存し混り合うことになるために、これら異なる軌道を連立して解かなければならず、計算方式も計算プログラムも非常に複雑になる。この事態を避けるため、このような非対角項が1電子エネルギーに含まれていない場合だけを以下では考える。実際、J.P. Desclaux の Multiconfiguration DIRAC-FOCK をはじめ多重電子配位Dirac-Fock¹¹⁾ ないしはHartree-Fock 方程式^{21,22)} を基礎とする既成の計算プログラムは、すべてこのような場合のみを扱かりプログラムになっている。したがって既成のプログラムの内容を理解するためならば、このように話を限って十分である。しかし、これらのプログラムを使う場合には、1電子エネルギーを通じて干渉し合う電子配位を知らずに計算にとり入れると、計算が収束しなかったり誤った結果が出たりするので、どのような場合に1電子エネルギーに非対角項が生ずるかを予め弁えておいて、電子配位を選定する必要がある。この意味で1電子角運動量係数の非対角項、(14)の第二式、が有限となる条件をもっとくわしく吟味することは重要である。

(14)式は recoupling coefficient を $6j$ -記号^{29,30)} を用いて書き直せば次のようになる、

$$b^{rs}(\rho, \sigma) = \begin{cases} \delta_{rs} N_\rho, & (\rho = \sigma) \\ \delta_{j_\rho j_\sigma} \delta_{a_\rho a_\sigma} [N_\rho N_\sigma] (-1)^{\sigma-\rho} \left[\prod_{\nu=1}^{\rho-1} \delta_{x_\nu x'_\nu} \right] \left[\prod_{\nu=\rho}^{\sigma-1} \Delta(X_\nu, X'_\nu, j_\rho) \right] \left[\prod_{\nu=\sigma}^{NW} \delta_{x_\nu x'_\nu} \right] \\ \cdot \sum_{\alpha_\rho \bar{J}_\rho} \sum_{\alpha_\sigma \bar{J}_\sigma} (j_\rho \bar{\alpha}_\rho \bar{J}_\rho j_\rho J_\rho \| j_\rho \alpha_\rho J_\rho) (j_\sigma \bar{\alpha}_\sigma \bar{J}_\sigma j_\sigma J_\sigma \| j_\sigma \alpha_\sigma J_\sigma) \\ \cdot (-1)^{j_\rho + x_{\rho-1} + \bar{J}_\rho + X_\rho} [(2X'_\rho + 1)(2J_\rho + 1)]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} X_{\rho-1} & J_\rho & X_\rho \\ j_\rho & X'_\rho & \bar{J}_\rho \end{Bmatrix} \\ \cdot \prod_{\nu=\rho}^{\sigma-2} (-1)^{j_\rho + x_\nu + \bar{J}_\nu + 1 + x'_{\nu+1}} [(2X_\nu + 1)(2X'_{\nu+1})]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} X_\nu & \bar{J}_{\nu+1} & X_{\nu+1} \\ X'_{\nu+1} & j_\rho & X'_\nu \end{Bmatrix} \\ \cdot (-1)^{2j_\sigma + x_{\sigma-1} + \bar{J}_\sigma + X_\sigma} [(2X_{\sigma-1} + 1)(2J_\sigma + 1)]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} X_{\sigma-1} & \bar{J}_\sigma & X_\sigma \\ J_\sigma & X'_{\sigma-1} & j_\sigma \end{Bmatrix}, \end{cases} \quad (31)$$

($\rho < \sigma$, $\sigma = \rho + 1$ の場合は積 $\prod_{\nu=\rho}^{\sigma-2} \dots$ を落す)。

ここで、 δ_{AB} は Kronecker の記号、 $\Delta(A, B, C)$ は A, B, C が三角形条件をみたせば1、みたさなければ0、また $6j$ -記号 $\begin{Bmatrix} a & b & c \\ A & B & C \end{Bmatrix}$ は次の選択則をもっている³⁰⁾、

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ A & B & C \end{Bmatrix} \propto \Delta(a, b, c) \Delta(a, B, C) \Delta(A, b, C) \Delta(A, B, C).$$

これらの記号から導かれる選択則をすべて考慮すると，1電子角運動量係数 $b^{rs}(\rho, \sigma)$ を有限にする bra および ket 電子配位は次のような結合様式のものに限られることがわかる，

$$\begin{aligned} \text{bra 電子配位 } r &= \begin{cases} \bar{J}_\nu, J_\nu : \bar{J}_1 \bar{J}_2 \cdots \bar{J}_{\rho-1} \bar{J}_\rho \bar{J}_{\rho+1} \cdots \bar{J}_{\sigma-1} \bar{J}_\sigma \bar{J}_{\sigma+1} \cdots \bar{J}_{NW} \\ X_\nu : X_2 \cdots X_{\rho-1} \underline{X_\rho X_{\rho+1}} \cdots X_{\sigma-1} \underline{X_\sigma X_{\sigma+1}} \cdots X_{NW} (=J), \end{cases} \\ \text{ket 電子配位 } s &= \begin{cases} \bar{J}_\nu, J_\nu : \bar{J}_1 \bar{J}_2 \cdots \bar{J}_{\rho-1} \bar{J}_\rho \bar{J}_{\rho+1} \cdots \bar{J}_{\sigma-1} \bar{J}_\sigma \bar{J}_{\sigma+1} \cdots \bar{J}_{NW} \\ X_\nu : X_2 \cdots X_{\rho-1} \underline{X'_\rho X'_{\rho+1}} \cdots X'_{\sigma-1} X_\sigma X_{\sigma+1} \cdots X_{NW} (=J), \end{cases} \end{aligned} \quad (32)$$

この中の下線 $\underline{\quad}$ を施した角運動量は結合の三角形条件をみたす範囲で任意にとりうる。

さて以上の分析から，1電子エネルギーに非対角項が生じないように電子配位を選ぶ原則がわかった。すなわち，(32)式のような相互関係のない電子配位のみを選んで多重電子配位状態の成分とすればよい。

ここで本題に戻り，上述のようにして選ばれた電子配位を成分とする多重電子配位状態のエネルギー $E(\alpha)$ に変分原理を適用しよう。いま1電子エネルギー(12)式に $\rho \neq \sigma$ なる非対角項が現れないようにしたのだから，(17)式の core subshell-valence subshell 相互作用エネルギーの中にも $\sigma \neq \sigma'$ なる非対角項は現れないし，(18)式の valence-valence subshell 相互作用エネルギーの中にも $C_0^{rs}(\rho\sigma\rho\sigma')$ ， $C_0^{rs}(\rho\sigma\sigma'\rho)$ に比例する項は現れない。われわれは， $E(\alpha)$ を動径関数の汎関数とみなし，動径関数に関して変分する。そのとき課せられる束縛条件は，次のような動径関数の規格性と，対称性が等しく主量子数の異なる動径関数間の直交性である。

$$\int_0^\infty dr [P_\rho^2(r) + Q_\rho^2(r)] = 1, \quad (33)$$

$$\int_0^\infty dr [P_\rho(r)P_\sigma(r) + Q_\rho(r)Q_\sigma(r)] = 0, \quad (\rho \neq \sigma, j_\rho = j_\sigma, a_\rho = a_\sigma). \quad (34)$$

そして標準的な計算の結果，次のような自己無撞着な多重電子配位 Dirac-Fock 方程式が，core 軌道および valence 軌道の動径関数に対して別々に得られる，

$$\begin{aligned} dP_\eta(r)/dr + \kappa_\eta r^{-1} P_\eta(r) - c^{-1} [Y_\alpha(\eta; r) r^{-1} + 2c^2 + \epsilon_{\eta\eta}(\alpha)] Q_\eta(r) + X_\alpha(\eta; r) \\ - \sum_{\rho(\neq\eta)} \delta_{\kappa_\rho \kappa_\eta} c^{-1} \epsilon_{\eta\rho}(\alpha) Q_\rho(r) = 0, \end{aligned} \quad (35)$$

$$\begin{aligned} dQ_\eta(r)/dr - \kappa_\eta r^{-1} Q_\eta(r) + c^{-1} [Y_\alpha(\eta; r) r^{-1} + \epsilon_{\eta\eta}(\alpha)] P_\eta(r) - X_\alpha(\eta; r) \\ + \sum_{\rho(\neq\eta)} \delta_{\kappa_\rho \kappa_\eta} c^{-1} \epsilon_{\eta\rho}(\alpha) P_\rho(r) = 0, \end{aligned}$$

ここで、

$$\eta = \begin{cases} c, & (\text{core subshell}) \\ v & (\text{valence subshell}) \end{cases}$$

である。 $Y_\alpha(\eta; r)$ は有効電荷であり、core 軌道に対するものと valence 軌道に対するものが、それぞれ次のように与えられる、

$$Y_\alpha(c; r) = Z(r) - 2 \frac{\bar{N}_c^\alpha}{N_c} \cdot \sum_k C_k(c c c c) Y_k(c, c; r) - 1 \frac{\bar{N}_c^\alpha}{N_c} \cdot \sum_{\rho(\neq c)} \bar{C}_0^\alpha(c \rho c \rho) Y_0(\rho, \rho; r), \quad (36)$$

$$Y_\alpha(v; r) = Z(r) - 1 \frac{\bar{N}_v^\alpha}{N_v} \cdot \sum_k \left[\sum_{\rho(\geq v), \rho \in \mathcal{E}} \sum_{\rho' \in \mathcal{E}} \bar{C}_k^\alpha(v \rho v \rho') Y_k(\rho, \rho'; r) + \sum_{\rho(\leq v), \rho \in \mathcal{E}} \sum_{\rho' \in \mathcal{E}} \bar{C}_k^\alpha(\rho v \rho' v) Y_k(\rho, \rho'; r) \right] \\ - 1 \frac{\bar{N}_v^\alpha}{N_v} \cdot \sum_{\rho \in \mathcal{E}} \bar{C}_0^\alpha(\rho v \rho v) Y_0(\rho, \rho; r).$$

ここで、 \bar{N}_η^α は多重電子配位状態 α における subshell η の電子数の期待値であり次のように書かれる、

$$\bar{N}_\eta^\alpha = \sum_r c_{r\alpha}^2 N_\eta(r). \quad (37)$$

また、 $Y_k(\rho, \sigma; r)$ は次のように定義される、

$$Y_k(\rho, \sigma; r) = \int_0^\infty dr' U_k(r, r') [P_\rho(r') P_\sigma(r') + Q_\rho(r') Q_\sigma(r')]. \quad (38)$$

次に、(35) 式の中の $X_Q(\eta; r)$ と $X_P(\eta; r)$ は交換効果および電子配位混合による相関効果を表わす項であり、core 軌道および valence 軌道の場合、それぞれ次のように与えられる、

$$X_{\left\{ \begin{smallmatrix} Q \\ P \end{smallmatrix} \right\}}(c; r) = 1 |cr \cdot \bar{N}_c^\alpha|^{-1} \sum_{\rho(\neq c)} \left\{ \frac{Q_\rho(r)}{P_\rho(r)} \right\} \sum_k \bar{C}_k^\alpha(c \rho \rho c) Y_k(c, \rho; r), \quad (39)$$

$$X_{\left\{ \begin{smallmatrix} Q \\ P \end{smallmatrix} \right\}}(v; r) = 1 |cr \cdot \bar{N}_v^\alpha|^{-1} \left[\sum_{\rho \in \mathcal{E}} \left\{ \frac{Q_\rho(r)}{P_\rho(r)} \right\} \sum_k \bar{C}_k^\alpha(\rho v v \rho) Y_k(v, \rho; r) \right. \\ + \frac{1}{2} \sum_{\rho(\neq v) \in \mathcal{E}} \left\{ \frac{Q_\rho(r)}{P_\rho(r)} \right\} \sum_{\sigma(\geq \rho), \sigma \in \mathcal{E}} \sum_k \bar{C}_k^\alpha(\rho \sigma v \sigma') Y_k(\sigma, \sigma'; r) \\ + \frac{1}{2} \sum_{\sigma(\neq v) \in \mathcal{E}} \left\{ \frac{Q_\sigma(r)}{P_\sigma(r)} \right\} \sum_{\rho(\leq \sigma), \rho \in \mathcal{E}} \sum_k \bar{C}_k^\alpha(\rho \sigma \rho' v) Y_k(\rho, \rho'; r) \\ + \frac{1}{2} \sum_{\rho'(\neq v) \in \mathcal{E}} \left\{ \frac{Q_{\rho'}(r)}{P_{\rho'}(r)} \right\} \sum_{\sigma(\geq v), \sigma \in \mathcal{E}} \sum_k \bar{C}_k^\alpha(v \sigma \rho' v') Y_k(\sigma, \sigma'; r) \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{\sigma'(\neq v) \in \mathcal{E}} \left\{ \frac{Q_{\sigma'}(r)}{P_{\sigma'}(r)} \right\} \sum_{\rho(\leq v), \rho \in \mathcal{E}} \sum_k \bar{C}_k^\alpha(\rho \sigma \rho' v') Y_k(\rho, \rho'; r) \right].$$

以上 (35) - (39) 式によって、自己無撞着多重電子配位 Dirac-Fock 方程式が与えられたが、(35) 式にはパラメータ $\epsilon_{\eta\eta}(\alpha)$, $\epsilon_{\eta\rho}(\alpha)$ が含まれている。これらはそれぞれ束縛条件 (33) と (34) に対応する Lagrange の未定係数であり、変分原理によって決定されるべき量であるから、次にこれらを決定しよう。 $c Q_c(r)$ と $-c P_c(r)$ をそれぞれ $\eta = c$ の場合の (35) の第一式と第二式

に乘じ、辺々加えて得られる式を $r = 0$ から ∞ まで積分することによって、 $\epsilon_{cc}(\alpha)$ が得られる。同様にして $\epsilon_{vv}(\alpha)$ 、 $\epsilon_{v\rho}(\alpha)$ も得られる。これらをまとめて書くと次のようになる、

$$\begin{aligned} \epsilon_{c\rho}(\alpha) = \delta\kappa_c \kappa_\rho \{ & I(\rho, c) + \bar{N}_c^{-1} [2 \sum_k C_k(c c c c) R_k(c c c \rho) + \sum_{\sigma(\neq c)} \bar{C}_0^\alpha(c \sigma c \sigma) R_0(c \sigma \rho \sigma) \\ & + \sum_{\sigma(\neq c)} \sum_k \bar{C}_k^\alpha(c \sigma \sigma c) R_k(c \sigma \sigma \rho)] \}, \end{aligned} \quad (40)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_{v\rho}(\alpha) = \delta\kappa_v \kappa_\rho \{ & I(\rho, v) + \\ & + \bar{N}_v^{-1} [\sum_{\rho' \in \mathcal{C}} \bar{C}_0^\alpha(\rho' v \rho' v) R_0(\rho' \rho \rho' v) + \sum_{\rho' \in \mathcal{C}} \sum_k \bar{C}_k^\alpha(\rho' v \rho' v) R_k(\rho' \rho v \rho') \\ & + \sum_{\rho'(\geq v), \rho'' \in \mathcal{C}} \sum_k \bar{C}_k^\alpha(v \rho' v \rho'') R_k(\rho \rho' v \rho'') + \sum_{\rho'(\leq v), \rho'' \in \mathcal{C}} \sum_k \bar{C}_k^\alpha(\rho' v \rho'' v) R_k(\rho' \rho \rho'' v) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\rho'(\neq v) \in \mathcal{C}} \sum_{\sigma(\geq \rho'), \sigma' \in \mathcal{C}} \sum_k \bar{C}_k^\alpha(\rho' \sigma v \sigma') R_k(\rho' \sigma \rho \sigma') \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\sigma(\neq v) \in \mathcal{C}} \sum_{\rho(\leq \sigma), \rho'' \in \mathcal{C}} \sum_k \bar{C}_k^\alpha(\rho' \sigma \rho'' v) R_k(\rho' \sigma \rho'' \rho) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\rho'(\neq v) \in \mathcal{C}} \sum_{\sigma(\geq v), \sigma' \in \mathcal{C}} \sum_k \bar{C}_k^\alpha(v \sigma \rho' \sigma') R_k(\rho \sigma \rho' \sigma') \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\sigma'(\neq v) \in \mathcal{C}} \sum_{\rho(\leq \sigma'), \rho'' \in \mathcal{C}} \sum_k \bar{C}_k^\alpha(\rho' v \rho'' \sigma') R_k(\rho' \rho \rho'' \sigma')] \}, \end{aligned} \quad (41)$$

$$\epsilon_{cc}(\alpha) = \epsilon_{c\rho}(\alpha) |_{\rho=c}, \quad (42)$$

$$\epsilon_{vv}(\alpha) = \epsilon_{v\rho}(\alpha) |_{\rho=v}. \quad (43)$$

われわれが仮定したように 1 電子エネルギーに非対角項がない場合でも、 $\kappa_\rho = \kappa_c$ ($j_\rho = j_c$, $a_\rho = a_c$) または $\kappa_v = \kappa_\rho$ ($j_v = j_\rho$, $a_v = a_\rho$) である限り、上のように Lagrange の非対角未定係数はゼロにならないことに注意しよう。したがって、単一電子配位の場合と異なり、 $\epsilon_{cc}(\alpha)$ や $\epsilon_{vv}(\alpha)$ にはもはや軌道のエネルギーという意味を付すことはできない。

2.5 電子配位混合係数とエネルギー固有値

前節では、多重電子配位状態のエネルギー期待値 $E(\alpha)$ を動径関数 P_ρ 、 Q_ρ に関して変分することによって自己無撞着多重電子配置 Dirac-Fock 方程式を導いた。しかしその中に含まれる電子配位混合係数 $c_{r\alpha}$ ($r = 1, \dots, N_c$) は未定のままであった。これを決定するため、束縛条件

$$\sum_r^{N_c} c_{r\alpha}^2 = 1 \quad (44)$$

の下で多重電子配位状態のエネルギー (11) を $c_{r\alpha}$ に関して変分しよう。すると, (11) 式は $c_{r\alpha}$ に関して二次形式であるから, 次のような固有方程式が得られる,

$$\mathbf{H} \mathbf{c}_\alpha = E_\alpha \mathbf{c}_\alpha, \quad (45)$$

ここで, \mathbf{H} は次のような電子配位状態間の要素をもつエネルギー行列である,

$$H_{rs} = (\Phi_r | H | \Phi_s). \quad (46)$$

また固有値 E_α は束縛条件 (44) を考慮するために導入された Lagrange の未定係数であり, 物理的には多重電子配位状態 α の固有エネルギーという意味をもつ。そして固有ベクトル

$$\mathbf{c}_\alpha = (c_{1\alpha}, c_{2\alpha}, \dots, c_{N_c\alpha})^t \quad (47)$$

は多重電子配位状態 α における電子配位混合係数のセットとなる。

2.6 自己無撞着の方法

これまでに得た自己無撞着多重配位 Dirac-Fock 方程式 (35) と固有方程式 (45) を交互に組み合せれば, 反復法によって多重電子配位状態のエネルギー固有値, 電子配位混合係数, 各 subshell の動径関数を定めることができる。この自己無撞着な計算の流れを示したのが図 1 である。この図の意味は殆んど自明であるが, 簡単に説明を加えておこう。

まず, 2.4 で述べた規準に従って混合すべき電子配位を選び, 以下の計算で必要な角運動量係数を計算する。角運動量係数は bra および ket 電子配位状態の角運動量の結合様式のみ依存し, 動径関数の形や電子配位混合係数の値には依存しないので, 自己無撞着の過程の中でも一定である。したがって最初に一度計算しておけばよい。次に, 予め与えておいた動径関数 P_ρ , Q_ρ と電子配位混合係数 $c_{r\alpha}$ を用いて, 多重電子配位 Dirac-Fock 方程式に含まれる直接ポテンシャル $Y_\alpha(r)/r$ を (36) 式により, 交換ポテンシャル X_Q, X_P を (39) 式により, また Lagrange のパラメタ $\varepsilon_{c\rho}, \varepsilon_{v\rho}, \varepsilon_{cc}, \varepsilon_{vv}$ を (40) - (43) 式に従って計算する。こうして出来た Dirac-Fock 方程式を解いて新しい動径関数を得る。この新しい動径関数を用いて新しい Dirac-Fock 方程式をつくり, これを解いて更に新しい動径関数を得る。この過程を予定した収束判定条件が充されるまで繰返す。次に, こうして得られた (電子配位混合係数一定の下で) 収束した動径関数を用いて, 行列要素 $(\Phi_r | H | \Phi_s)$ を計算してエネルギー行列 \mathbf{H} とする。そして \mathbf{H} に関する固有値問題 (45) を解いて N_c 個の固有エネルギーと固有ベクトルを得る。次に, こうして得られた固有状態の中から一つの固有状態 α (例えば, 基底状態) を選んで収束判定の対象とする。そして, その状態の固有値 E_α と固有ベクトル \mathbf{c}_α が予定した収束条件を充すかどうか見る。もし収束条件を充していれば, そこで計算は完了する。しかし充していなければ, この新しい \mathbf{c}_α を用いて新しい Dirac-Fock 方程式をつくり, これを解いて動径関数を得, これをまた Dirac-Fock 方程式に還元して, というふうに反復して, 新しい \mathbf{c}_α の下での収束した動径関数を得る。次にこの新しい波動関数を用いて新しい固有値方程式を求め, これを解いて新しい \mathbf{c}_α を得る。以下, E_α と \mathbf{c}_α が収束条件を充すまで反復を繰返す。こうして自己無撞着

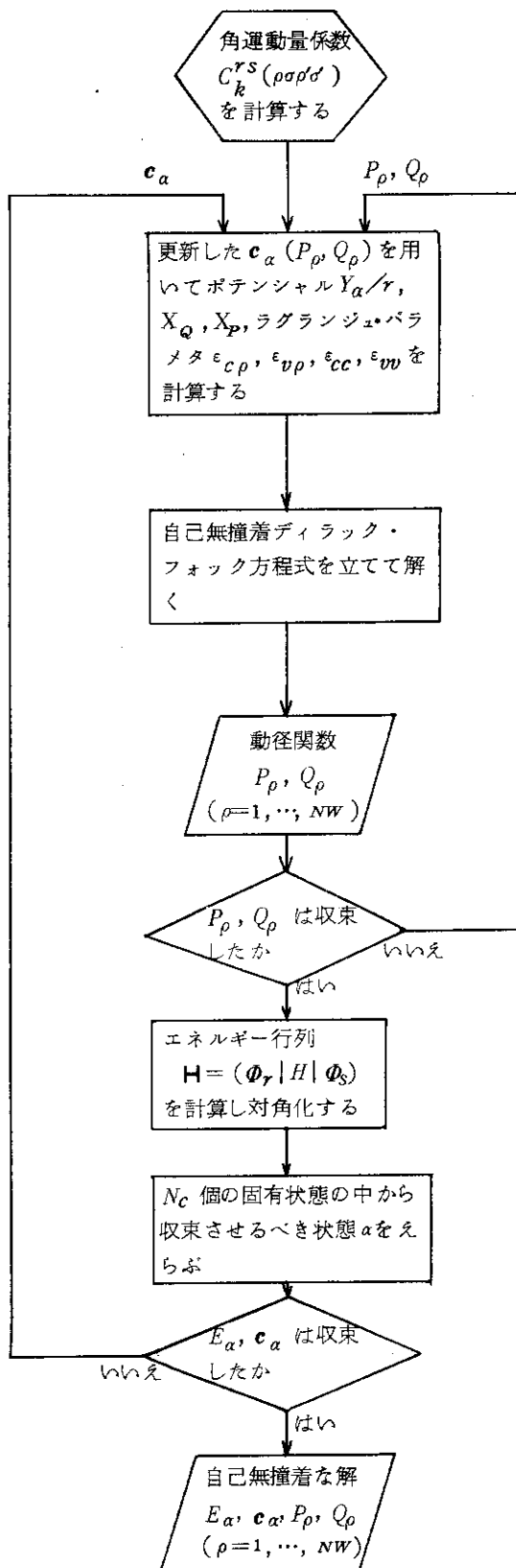


図1 自己無撞着な方法の流れ図

なエネルギー固有値 E_α ，電子配位混合係数 c_α ，動径関数 P_ρ ， Q_ρ ($\rho = 1, \dots, NW$) を計算することができる。

3. お わ り に

われわれは前章において多重電子配位 Dirac-Fock 法による自己無撞着な計算の理論的基礎を概説した。この方法が、従来の単一電子配位のみを考慮する自己無撞着 Dirac-Fock 法の自然な一般化であり、電子相関の効果を取り入れるための有力な方法であることは確かであろう。しかしすでに述べたように、それを実行するための既存の計算プログラムには一つの適用上の制限があって、この方法のもてる力を十分発揮できるようにはなっていない。この制限—電子配位に関する非対角項が 1 電子エネルギーに現れるような場合への適用が不可能なこと—はかなり重大な制限である。例えば、Desclaux のプログラムでは、電子配位 $(1s)^2(2s)^2S$ に励起電子配位を混合させる場合、 $(1s)(2\bar{p})^2^2S$ と $(1s)(2p)^2^2S$ は混合させることができるが、 $(1s)(2s)^2^2S$ は混合させることができない。自己無撞着な Dirac-Fock の解に対する摂動論的補正の意味ならば、いわゆる Brillouin の定理によって、mono-excited configuration である $(1s)(2s)^2^2S$ は混ざることはない^{注1)}。しかし、混合したいずれの電子配位に対しても平等に最適性を求める自己無撞着多重電子配位 Dirac-Fock 法では、一般に Brillouin の定理は成り立たない^{14, 31)}。したがって、上のように似たようなエネルギー準位にある電子配位が不平等に扱われるならば、たとえ計算結果が数値的に良好であっても、論理的説得性に欠けることになるだろう。また精度を上げようとして混合させる電子配位の数を増やすと、2.4 の規準に従って電子配位相互に 1 電子エネルギーの干渉項が生じないように“物理的意味のない”注意を払わなければならない。そして、干渉性ゆえに計算から除外される電子配位も増加し、その取舍選択に多くの任意性が生ずる。

以上、Desclaux のプログラムを例として既存のプログラムの欠点に触れたが、それでもこのプログラムが優れたものであることには変りがない。電子配位間混合のあまり激しくない問題に適用するならば、実験値に非常に近い計算結果が得られるであろう。表 3 に 5 価の酸素イオン O^{+5} の低エネルギー寄りの 8 個の状態間のエネルギー差を Desclaux のプログラムで計算した結果を示す。単一電子配位で計算し、まだ電子配位間の混合は考慮していないが、すでに実験⁸⁾との一致はかなりよい。

表 3 O^{+5} の低いエネルギー準位の Desclaux のプログラムによる計算値と実験値

O^{+5} の電子配位	エネルギー間隔, 単位 cm^{-1}	
	自己無撞着 Dirac-Fock 計算	実 験 値
$(1s)^2(3d) J = \frac{5}{2}$	673413.50	674676.8
$(1s)^2(3\bar{d}) J = \frac{3}{2}$	673367.26	674625.7
$(1s)^2(3p) J = \frac{3}{2}$	665363.21	666269.8
$(1s)^2(3\bar{p}) J = \frac{1}{2}$	665212.20	666113.2
$(1s)^2(3s) J = \frac{1}{2}$	638923.93	640039.8
$(1s)^2(2p) J = \frac{3}{2}$	97693.68	96907.5
$(1s)^2(2\bar{p}) J = \frac{1}{2}$	97182.87	96375.0
$(1s)^2(2s) J = \frac{1}{2}$	0.00	0.0

注1) 相対論の場合は本当は Brillouin の定理も疑う必要がある。なぜなら、Dirac-Fock の解はエネルギーが停留値をとるといふ条件から得られ、非相対論の Hartree-Fock の解のように、エネルギーが最低になるという保証はないから。

結論として、Desclauxあるいは類似のプログラムは、改良の余地を残しているものの、そのままでも限界を心得て適用を誤まらなければ、原子・イオンの電子構造研究のための極めて強力な武器となるだろう。今後、核融合やイオン・ビーム実験と関連して、このプログラムを用いた計算が数多く行われ、経験が集積されることが望まれる。またそれと共に、将来は、このプログラムのもつ上述の限界を取り除くことを目指さなければならない。そのためには、異なる subshell n に属しながら同じ対称性 κ をもつゆえに、1電子ハミルトニアンによって混り合う $N(\kappa)$ 個の軌道の動径関数 $P_{n\kappa}(r)$, $Q_{n\kappa}(r)$ ($n=1, \dots, N(\kappa)$) に関する連立 Dirac-Fock 方程式を正直に数値積分することが、まず考えられるだろう。もし、この1階連立微分方程式を精度よく経済的に解くアルゴリズムが見つければ、それが一番望ましい解決策となる。しかし、これが仲々難しいとすれば、このような動径関数を、従来の、すなわち1電子ハミルトニアンでは混らない電子配位のみを含む多重電子配位 Dirac-Fock 法によって計算した、動径関数 $P_{n\kappa}^0(r)$, $Q_{n\kappa}^0(r)$ ($n=1, \dots, N(\kappa)$) の一次結合で近似することが考えられる。すなわち、

$$\begin{cases} P_{n\kappa}(r) \\ Q_{n\kappa}(r) \end{cases} = \sum_{n'=1}^{N(\kappa)} a_{nn'} \begin{cases} P_{n'\kappa}^0(r) \\ Q_{n'\kappa}^0(r) \end{cases} \quad (n=1, \dots, N(\kappa)) \quad (48)$$

と表わし、係数 $a_{nn'}$ を副条件

$$\sum_{\ell=1}^{N(\kappa)} a_{n\ell} a_{n'\ell} = \delta_{nn'} \quad (49)$$

の下に、変分原理から決めるのである。そうすると、連立 Dirac-Fock 方程式に代って、係数 $a_{nn'}$ に関する非線形(3次)固有方程式が得られ、これは初期値

$$a_{nm} = \delta_{nm} \quad (50)$$

から出発して逐次法で解くことができる。この係数 a_{nm} は、これまでと同型の自己無撞着な Dirac-Fock 方程式の中に組み込まれるから、対称性の異なる動径関数にも、間接的に影響を与えることになる。

今後、このような線に沿った理論の精密化と、それに基づく計算プログラムの拡充が望まれる。

謝 辞

私の気ままな研究方法を許して下さったばかりでなく、この解説を書くに当って、温かいご援助と励ましを頂いた森 一夫、小沢国夫、中井洋太の諸先生をはじめとする原子分子データ研究委員会・原子構造ワーキング・グループの委員の方々に、心から感謝の意を表します。また出版に当っては、下司和男固体物理第1研究室長にも、大きな力添えと有益な助言を頂きました。厚く御礼申し上げます。

結論として、Desclauxあるいは類似のプログラムは、改良の余地を残しているものの、そのままでも限界を心得て適用を誤まらなければ、原子・イオンの電子構造研究のための極めて強力な武器となるだろう。今後、核融合やイオン・ビーム実験と関連して、このプログラムを用いた計算が数多く行われ、経験が集積されることが望まれる。またそれと共に、将来は、このプログラムのもつ上述の限界を取り除くことを目指さなければならない。そのためには、異なる subshell n に属しながら同じ対称性 κ をもつゆえに、1電子ハミルトニアンによって混り合う $N(\kappa)$ 個の軌道の動径関数 $P_{n\kappa}(r)$, $Q_{n\kappa}(r)$ ($n=1, \dots, N(\kappa)$) に関する連立 Dirac-Fock 方程式を正直に数値積分することが、まず考えられるだろう。もし、この1階連立微分方程式を精度よく経済的に解くアルゴリズムが見つければ、それが一番望ましい解決策となる。しかし、これが仲々難しいとすれば、このような動径関数を、従来の、すなわち1電子ハミルトニアンでは混らない電子配位のみを含む多重電子配位 Dirac-Fock 法によって計算した、動径関数 $P_{n\kappa}^0(r)$, $Q_{n\kappa}^0(r)$ ($n=1, \dots, N(\kappa)$) の一次結合で近似することが考えられる。すなわち、

$$\begin{cases} P_{n\kappa}(r) \\ Q_{n\kappa}(r) \end{cases} = \sum_{n'=1}^{N(\kappa)} a_{nn'} \begin{cases} P_{n'\kappa}^0(r) \\ Q_{n'\kappa}^0(r) \end{cases} \quad (n=1, \dots, N(\kappa)) \quad (48)$$

と表わし、係数 $a_{nn'}$ を副条件

$$\sum_{\ell=1}^{N(\kappa)} a_{n\ell} a_{n'\ell} = \delta_{nn'} \quad (49)$$

の下に、変分原理から決めるのである。そうすると、連立 Dirac-Fock 方程式に代って、係数 $a_{nn'}$ に関する非線形(3次)固有方程式が得られ、これは初期値

$$a_{nm} = \delta_{nm} \quad (50)$$

から出発して逐次法で解くことができる。この係数 a_{nm} は、これまでと同型の自己無撞着な Dirac-Fock 方程式の中に組み込まれるから、対称性の異なる動径関数にも、間接的に影響を与えることになる。

今後、このような線に沿った理論の精密化と、それに基づく計算プログラムの拡充が望まれる。

謝 辞

私の気ままな研究方法を許して下さったばかりでなく、この解説を書くに当って、温かいご援助と励ましを頂いた森 一夫、小沢国夫、中井洋太の諸先生をはじめとする原子分子データ研究委員会・原子構造ワーキング・グループの委員の方々に、心から感謝の意を表します。また出版に当っては、下司和男固体物理第1研究室長にも、大きな力添えと有益な助言を頂きました。厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) Fawcett B.C. : "Recent Progress in the Classification of Spectra of Highly Ionized Atoms", *Adv. in Atom. Mol. Phys.* 10, 223 (1974).
- 2) Reader J. and Sugar J. : "Energy Levels of Iron, FeI through FeXXVI", *J. Phys. Chem. Ref. Data* 4, 353 (1975).
- 3) Fawcett B.B. : "Wavelengths and Classifications of Emission Lines Due to $2s^2 2p^n - 2s 2p^{n+1}$ and $2s 2p^2 - 2p^{n+1}$ Transitions, $Z \leq 28$ ", *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 16, 135 (1975).
- 4) Weiss A.W. : "Transition Probabilities for Ionized Atoms", *Beam-Foil Spectroscopy I. Atomic Structure and Lifetimes*, edited by Sellin A. and Pegg D.J., Plenum Press, 51 (1975).
- 5) Hinno E. : "Highly Ionized Atoms in Tokamak Discharges", *Phys. Rev.* A14, 1533 (1976).
- 6) Klapisch M., Perel R. and Weil D. : "Theoretical Energy Levels and Wavelengths for Some Spectra of Highly Ionized Molybdenum between MoXL and XXIV", EUR-CEA-FC-827 (1976).
- 7) Cowan R.D. : "Spectra of Highly Ionized Atoms of Tokamak Interest", LA-6679-MS (1977).
- 8) Bashkin S. and Stoner Jr. J.O. : *Atomic Energy Levels and Grotrian Diagrams I. Hydrogen I - Phosphorus XV*, North Holland (1975).
- 9) Bashkin S. and Stoner Jr. J.O. : *Atomic Energy Levels and Grotrian Diagrams II. Sulfur I - Titanium XXII*, North-Holland, (1978).
- 10) Mori K., Otsuka M., and Kato T. : *Grotrian Diagrams of Highly Ionized Iron Fe VIII - FeXXVI*, Institute of Plasma Physics, Nagoya Univ., Nagoya, Japan (1978).
- 11) Desclaux J.P. : "A Multiconfiguration Relativistic Dirac-Fock Program", *Computer Phys. Commun.* 9, 31 (1975).
- 12) Grant I.P. : "A General Program to Calculate Angular Momentum Coefficients in Relativistic Atomic Structure", *Computer Phys. Commun.* 5 263 (1973) ; *ibid.* 11 397 (1976).
- 13) Slater J.C. : *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol.4", McGraw-Hill (1974).
- 14) Froese Fischer C. : *The Hartree-Fock Method for Atoms*, Wiley-Interscience (1977).
- 15) 足立裕彦, 田辺哲朗 : " $X\alpha$ クラスタモデルによる金属表面への吸着理論 ", *表面* 14, 595 (1976).
- 16) 足立裕彦, 井本正介 : " クラスタモデルによる電子構造の研究 ", *日本金属学会会報* 17, 490 (1978).

- 17) Schwarz K. : "Optimization of the Statistical Exchange Parameter α for the Free Atoms H through Nb", Phys. Rev. B5, 2466 (1972).
- 18) Sasaki F. and Yoshimine M. : "Configuration-interaction Study of Atoms. I. Correlation Energy of B, C, N, O, F, and Ne", Phys. Rev. A9, 17 (1974).
- 19) Sasaki F. and Yoshimine M. : "Configuration-interaction Study of Atoms. II. Electron Affinities of B, C, N, O, and F", Phys. Rev. A9, 26 (1974).
- 20) Grant I.P., Mayers D.F. and Pyper N.C. : "Studies in Multi-configuration Dirac-Fock theory I. The Low-lying Spectrum of HfIII", J. Phys. B9, 2777 (1976).
- 21) Froese Fischer C. : "A Multi-configuration Hartree-Fock Program with Improved Stability", Computer Phys. Commun. 4, 107 (1972); *ibid.* 7, 236 (1974).
- 22) Froese Fischer C. : "A General Multi-configuration Hartree-Fock Program", Computer Phys. Commun. 14, 145 (1978).
- 23) Kagawa T. : "Relativistic Hartree-Fock-Roothaan Theory for Open-Shell Atoms", Phys. Rev. A12, 2245 (1975).
- 24) 香川貴司 : "原子の Relativistic Hartree-Fock 計算", 日本物理学会誌 7, 497 (1975).
- 25) Grant I.P. : "Relativistic Calculation of Atomic Structures", Adv. in Phys. 19, 768 (1970).
- 26) Desclaux J.P. : "Relativistic Effects in Atomic Structure Calculations: An Introduction", *Photoionization and Other Probes of Many-Electron Interactions* edited by Wuillemier F.J., Plenum Press, 367 (1976).
- 27) de-Shalit A. and Talmi I. : *Nuclear Shell Theory*, Academic Press (1963).
- 28) Fano U. : "Interaction between Configurations with Several Open Shells", Phys. Rev. 140, A67 (1965).
- 29) Rotenberg M., Bivens R., Metropolis N. and Wooten, Jr. J.K. : *The 3-j and 6-j Symbols*, MIT Technology Press (1959).
- 30) Shore B.W. and Menzel D.H. : *Principles of Atomic Spectra*, John Wiley and Sons (1968).
- 31) Bauche J. and Klapisch M. : "Remarks on Brillouin's Theorem in the Atomic Variational Approach", J. Phys. B 5, 29 (1972).