

# 相対論的電子構造の多重項理論の考察と 数値計算への応用

山 上 浩 志\*

## 要 旨

この研究ノートは、相対論的 Dirac-Hartree-Fock 方程式の  $jj$  結合状態における配置エネルギーを第一原理的に決定するために必要な多重項理論とその数値計算の方法をまとめたものである。多電子系の結合状態における反対称波動関数は、角運動量の合成から  $n$  電子系と  $n-1$  電子系の関係をもつ分割近縁係数 (cfp) で表すことができ、その具体的な計算方法を示す。cfp から派生した性質より、結合状態の相互作用エネルギーを導出する方法も詳細に説明する。

キーワード：重元素、電子構造、相対論、多重項、分割近縁係数

## 1 研究の背景と目的

原子番号 57 から 71 までのランタノイド系や原子番号 89 から 103 までのアクチノイド系の重元素は、電子軌道に角運動量  $l = 3$  の  $f$  軌道をもつ元素であるために、それらの重元素を含む単体や化合物などを「 $f$  電子系」と呼ぶ。 $f$  電子系の固体は磁場、温度、圧力などに対する  $f$  軌道の電子 ( $f$  電子) の空間的な遍歴性と局在性のはざまに、磁性と超伝導の共存、重い電子系の出現、量子臨界現象の特異な物性を示し、電子の強い相関による物性現象として研究が進められている [1]。そのような強相関電子系として、 $f$  電子系化合物がもつ様々な化学組成、結晶構造の対称性や軌道の自由度に関連し、電子構造とその波動関数の特性を理解することは多様な電子物性の統一的な解釈に不可欠である。

重元素化合物の電子構造を定量的に計算するためには、特殊相対論を基礎にした量子力学による理論構築が必要である。重元素は大きな原子番号をもつために、電子は原子核から大きなクーロン引力を受けながら、原子核のまわりを一定の軌道で運動している。その引力と等しいだけの遠心力を得るには、電子の速度が光速に匹敵するくらいに速くなければならない。この結果として、重元素の電子状態に特殊相対論の効果が現れることが知られている。

第一原理計算の 1 電子方程式は密度汎関数法 [2] を基礎に置いている場合が多い。基底状態の全エネルギーは密度の汎関数として定義できるという原理から、多くの物質間の物理量を誤差の範囲内で定性的に説明できるという利点がある。Kohn-Sham 方程式は同次型の線形微分方程式のために、動径方向の波動関数を有限差分法による数値解法で簡単に解くことができ、エネルギー固有値を自己無撞着な計算で決めることができる。ディラックの相対論的方程式を有限差分法で計算する手法が孤立

---

\* 京都産業大学理学部

原子系において提案され [3]、密度汎関数法による交換相関ポテンシャルへの拡張は容易である。

密度は電子の軌道やその占有数に関する平均であるので、1 電子方程式において軌道状態に依存した相互作用を明確な形で表現できない欠点がある。その起源はクーロン相互作用の交換項の取り扱いに現れる。交換効果とは電子の対称性に起因し、電子はフェルミ粒子であるので、電子の位置または軌道を示す量子状態に対して2つの電子を交換すると、波動関数にマイナスの符号がつく反対称性を持っている。これはひとつの軌道の状態に対して1の電子しか占有できないというパウリの排他原理を表し、原子の周期率表が示す規則正しい配列を説明する原理でもある。

反対称性をもつ波動関数は Slater [4] によって提案され、1 電子軌道の波動関数を使った行列式で表されるために Slater 行列式と呼ばれている。その反対称波動関数を試行関数として、全エネルギーの変分原理から導かれる1 電子方程式を Hartree-Fock 方程式という。この微分方程式は非同次微分方程式であるので、有限差分法で厳密に解くことができるが、線形微分方程式の解法より複雑な計算手法が必要である [5]。非相対論における Hartree-Fock 法の数値解法が相対論的ディラック方程式にも応用され、Dirac-Hartree-Fock 法として有限差分法による非同次微分方程式の解法が提案され、閉殻原子の1 電子エネルギー準位の計算に応用されている [6, 7, 8]。

(Dirac-) Hartree-Fock 方程式から得られる閉殻原子の波動関数は必ずしも角運動量に対する固有状態ではない。その波動関数からある角運動量をもつ波動関数を射影する必要がある。軌道角運動量が小さい、また占有数が少ない簡単な場合は Slater によって提唱された“直積和の方法” [9] で結合軌道を分解することができるが、 $d$  軌道や  $f$  軌道の占有数の多い配置での応用は困難であった。それに代わる計算法 [10] がいくつか示されていたが、Racah による一連の論文 [11] で、角運動量におけるテンソル演算の方法が提案され、2 電子または3 電子以上の占有状態での結合状態でのエネルギーを計算することが可能になった [12, 13]。非相対論の結合状態では、LS 結合の配置エネルギーの係数がすべての結合状態で数値表 [12, 13, 14, 15] として用意され、Hartree-Fock 法の数値計算に適用されている [5, 16]。

一方、基底関数の展開による Hartree-Fock 法の計算法が Roothaan [17] によって提案され、Dirac-Hartree-Fock 法にも応用された [18]。いわゆる Roothaan の方法は、基底関数の選び方に任意性があるが、有限差分法の解法よりも簡便な一般化固有値による数値計算であり、計算方法の手軽さにより分子系などの複雑系への応用も可能になった。そのために、Hartree-Fock 法の数値計算法の主流となり、有限差分法による計算が行われなくなった。しかしながら、Dirac-Hartree-Fock 方程式に Roothaan の方法を応用すると、小さな原子では少ない基底係数で計算できるが、原子番号が大きくなると基底関数の数が多くなり、Dirac 方程式に存在する2つの波動関数の大きな成分と小さな成分の間で保たれている運動バランス (kinetic balance) が崩れてしまうという問題が生じることが知られている。つまり、小さい成分は陽電子解に対応するので、電子の安定解が求まらないことになる。Dirac-Hartree-Fock 法を重元素に適用するためには運動バランスの問題を解決する必要があり、現在でも研究課題の一つとなっている。このこともあり、Dirac-Hartree-Fock 法の計算は、閉殻原子や Slater による平均配置 (average of configurations) 方法 [9] での計算に限られ、相対論的な結合状態である  $jj$  結合状態での計算まで至らないのが状況である。

それを打開するために、有限差分法で Dirac-Hartree-Fock 法を直接的に解く新しい計算アルゴリズムを提案し、Fortran90 言語のモジュール型のプログラムを開発した [19]。さらに、開殻原子状態に適用するためには、 $jj$  結合状態における配置エネルギーを決定する多重項の理論 [20] とその数値計算の方法を確立しておく必要がある。この研究ノートでは、Dirac-Hartree-Fock 方程式に應用する目的で、 $jj$  結合状態における反対称波動関数を再構築し、結合状態の相互作用エネルギーを求める方法をまとめたものである。

## 2 相対論的結合状態

相対論的ディラック方程式のハミルトニアンは全角運動量に対して保存し、全角運動量  $J$  は全電子の総和として1電子の全角運動量  $j$  の和として定義される。そして、電子間の結合状態は  $jj$  の結合から識別される。これを  $jj$  結合と言われる。 $jj$  結合状態は全角運動量  $j$  と占有数  $n$  で表される  $j^n$  で分類され、さらに、 $j^n$  の状態に対して全角運動量  $J$  の値で結合状態を表す。

周期律表の中で、現時点で発見されている元素の最大の  $j$  は最大の軌道角運動量  $\ell = 3$  であるので、スピン角運動量  $s = \frac{1}{2}$  から全角運動量の最大値は  $j = \ell + \frac{1}{2} = \frac{7}{2}$  である。数学的には、さらに高次の全角運動量を考えることは可能であるが、ここでは  $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$  の4種類だけを考えることにする。また、最大の占有数が  $j$  の値に対して  $n = 2j + 1$  であるので、占有数  $n$  は  $n = 0, 1, \dots, 2j + 1$  の範囲で指定すればよい。すべての可能な状態に対して、 $j^n$  の状態で表される  $jj$  結合状態は表1でまとめることができる。

電子配置  $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$  において、表1で見えてわかるように、24個の  $j^n$  状態があり、 $(j, n)$  に軌道の全角運動量  $j$  の値と占有数  $n$  が示されている。それぞれの  $(j, n)$  に対する独立な結合状態の数が次元の数として示され、全角運動量  $J$  の値と(年功)序列 (seniority) とよばれる  $v$  の値を用いて  $(v, J)$  でそれぞれの結合状態を定義している。 $\alpha$  は  $(v, J)$  の結合状態の通し番号であり、数学的な表式やプログラムの作成上に使用する番号である。それぞれの  $(j, n)$  状態に対して数値計算を実行するために、表1の配置表を予め生成しておく必要がある。本研究では、Fortran90 言語によるモジュール / サブルーチンを作成した。実際に作成したサブルーチンでは汎用性を高めるために  $j = 9/2$  の配置のデータも用意しておいた。

プログラム作成の際に、具体的にそれぞれの係数を制御するために、 $(j, n)$  との関係性をここで示しておく。 $j$  の値に対する占有数  $n$  の取り得る最大値  $n_{\max}$  は  $n_{\max} = 2j + 1$  と表すことができ、表1で、 $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$  の  $n_{\max}$  の値がそれぞれ 2, 4, 6, 8 であることが確認できる。24個の通し番号を配置番号  $N_{cf}$  とすると、 $(j, n)$  の値に対して  $N_{cf} = (j + \frac{1}{2})^2 + n$  で識別することができる。 $j$  状態の占有数の半分の値  $n_{1/2}$  は  $n_{1/2} = (n_{\max} + 1)/2 = j + \frac{3}{2}$  で求めることができ、その占有数の半分の状態の配置番号は  $N_{1/2} = (j + \frac{1}{2})(j + \frac{3}{2})$  で調べることができる。 $(v, J)$  の通し番号  $\alpha$  を使うことにより、1次元配列のデータとして制御できる。例えば、 $j = \frac{5}{2}$  の  $(\frac{5}{2}, 2)$  では、3種類の  $(v, J)$  の状態があり、 $(v, J)$  の係数を求めるには12から14までの範囲で繰り返し計算を行えばよいことになる。

表1  $jj$ 結合における  $j^n$  状態の配置

	No.	$(j, n)$	次元	$\alpha(v, J)$			
$j = \frac{1}{2}$	1	$(\frac{1}{2}, 0)$	1	1 (0, 0)			
	2	$(\frac{1}{2}, 1)$	1	2 (1, $\frac{1}{2}$ )			
	3	$(\frac{1}{2}, 2)$	1	3 (0, 0)			
$j = \frac{3}{2}$	4	$(\frac{3}{2}, 0)$	1	4 (0, 0)			
	5	$(\frac{3}{2}, 1)$	1	5 (1, $\frac{3}{2}$ )			
	6	$(\frac{3}{2}, 2)$	1	6 (0, 0)	7 (2, 2)		
	7	$(\frac{3}{2}, 3)$	1	8 (1, $\frac{3}{2}$ )			
	8	$(\frac{3}{2}, 4)$	1	9 (0, 0)			
$j = \frac{5}{2}$	9	$(\frac{5}{2}, 0)$	1	10 (0, 0)			
	10	$(\frac{5}{2}, 1)$	1	11 (1, $\frac{5}{2}$ )			
	11	$(\frac{5}{2}, 2)$	3	12 (0, 0)	13 (2, 2)	14 (2, 4)	
	12	$(\frac{5}{2}, 3)$	3	15 (1, $\frac{5}{2}$ )	16 (3, $\frac{3}{2}$ )	17 (3, $\frac{9}{2}$ )	
	13	$(\frac{5}{2}, 4)$	3	18 (0, 0)	19 (2, 2)	20 (2, 4)	
	14	$(\frac{5}{2}, 5)$	1	21 (1, $\frac{5}{2}$ )			
	15	$(\frac{5}{2}, 6)$	1	22 (0, 0)			
$j = \frac{7}{2}$	16	$(\frac{7}{2}, 0)$	1	23 (0, 0)			
	17	$(\frac{7}{2}, 1)$	1	24 (1, $\frac{7}{2}$ )			
	18	$(\frac{7}{2}, 2)$	4	25 (0, 0)	26 (2, 2)	27 (2, 4)	28 (2, 6)
	19	$(\frac{7}{2}, 3)$	6	29 (1, $\frac{7}{2}$ )	30 (3, $\frac{3}{2}$ )	31 (3, $\frac{5}{2}$ )	32 (3, $\frac{9}{2}$ )
				33 (3, $\frac{11}{2}$ )	34 (3, $\frac{15}{2}$ )		
	20	$(\frac{7}{2}, 4)$	8	35 (0, 0)	36 (2, 2)	37 (2, 4)	38 (2, 6)
				39 (4, 2)	40 (4, 4)	41 (4, 5)	42 (2, 8)
	21	$(\frac{7}{2}, 5)$	6	43 (1, $\frac{7}{2}$ )	44 (3, $\frac{3}{2}$ )	45 (3, $\frac{5}{2}$ )	46 (3, $\frac{9}{2}$ )
				47 (3, $\frac{11}{2}$ )	48 (3, $\frac{15}{2}$ )		
	22	$(\frac{7}{2}, 6)$	4	49 (0, 0)	50 (2, 2)	51 (2, 4)	52 (2, 6)
23	$(\frac{7}{2}, 7)$	1	53 (1, $\frac{7}{2}$ )				
24	$(\frac{7}{2}, 8)$	1	54 (0, 0)				

電子が  $\mathbf{r}_1$  と  $\mathbf{r}_2$  の位置にあるとき、電子間のクーロン相互作用 (原子単位系 ( $e^2 = 1$ )) の行列成分は、相対距離  $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$  を使って、

$$\left\langle AB \left| \frac{1}{r_{12}} \right| CD \right\rangle = \sum_k d^k(j_C m_C, j_A m_A) d^k(j_B m_B, j_D m_D) R^k(AB, CD) \delta_{m_A+m_B, m_C+m_D}, \quad (1)$$

と書くことができる。ここで注意することは、 $\mathbf{r}_1$  の位置にある電子の状態は A と C であり、B と D は  $\mathbf{r}_2$  の位置にある電子の状態を表していることである。 $d^k(jm, j'm')$  は Wigner 3j 記号 [22] を用いて、

$$d^k(jm, j'm') = (-1)^{m'+\frac{1}{2}} \sqrt{(2j+1)(2j'+1)} \begin{pmatrix} j & k & j' \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & m-m' & m' \end{pmatrix}, \quad (2)$$

と定義される [21, 7]。非相対論の場合には、 $d^k(jm, j'm')$  はイングリシ・ショートレー係数 [12]  $c^k(\ell m, \ell' m')$  に対応して、形式的に相対論と非相対論は類似した形式で記述できることは興味深い。相対論的ディラック方程式から求められる動径波動関数の大きい成分  $P_A(r)$  と小さい成分  $Q_A(r)$  から与えられる密度  $\rho_{AB}(r) = P_A(r)P_B(r) + Q_A(r)Q_B(r)$  を使って、式(1)の  $R^k(A, B, C, D)$  は

$$R^k(AB, CD) = \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \rho_{AC}(r_1) \begin{pmatrix} r_1^k \\ r_2^{k+1} \end{pmatrix} \rho_{BD}(r_2), \quad (3)$$

と与えられる。ただし、 $r_>$  と  $r_<$  はそれぞれ  $r_1$  と  $r_2$  の中で大きい方と小さい方を表す記号である。

ここで、式 (2) の Wigner 3j 記号のプロシキラム作成についてコメントを加えておく。 $j$  や  $\frac{1}{2}$  のような半整数の値は数値計算では実数での取り扱ひであるので、非相対論における整数の角運動量  $\ell$  を扱った Wigner 3j 記号の計算の場合とは配列の型が異なっている。しかし、配列の型を気にせず、コンピュータ側で型を自動的に判別してもらうようにするために、Fortran90 言語で用意されている interface コマンドによる総称名の手法を活用した。他の Wigner nj 記号の関数を作成する場合にも同じ手法を使っている。

主量子数  $n$ 、軌道角運動量  $\ell$  及び全角運動量  $j$  で表される原子軌道  $(n, \ell, j)$  での  $d^k(jm, j'm')$  の具体的な計算において、 $j$  の値だけでなく、角運動量  $\ell$  の値にも依存している。この場合には、 $\eta = 2(\ell - j) = \pm 1$  と定義されるパリティが付け加わり、 $\eta \neq \eta'$  ならば、 $j + j' + k$  が偶数、 $\eta = \eta'$  ならば、 $j + j' + k$  が奇数のとき以外はすべての  $d^k(jm, j'm')$  がゼロであることを計算するときには気を付けなければならない。作成した関数  $d^k(jm, j'm')$  の数値計算を実行することで具体的な値を求めることができるが、実際に文献 [10] (pp.261) にある  $T(n\ell jm, n'\ell' j'm')$  の表の値と比較することで数値計算の精度を確認できる。(余談であるが、 $T(n\ell jm, n'\ell' j'm')$  の理論式が記載されていないので、数値計算するまでは同じであるとはわからなかった。)

次に、式 (1) に対して  $j_A$  と  $j_B$  の状態間のクーロン相互作用の行列成分から全角運動量  $J$  及びその  $z$  成分  $M$  を持つ結合状態に対する行列成分への変換を行う。 $J$  は 2つの全角運動量の総和  $\mathbf{J} = \mathbf{j}_a + \mathbf{j}_b$  の大きさであるので、 $|j_a - j_b| \leq J \leq j_a + j_b$  の範囲にある整数である。また、 $M$  は

$-J \leq M \leq J$  の範囲にある整数である。式 (1) において、 $j_A = j_C = j_a$  と  $j_B = j_D = j_b$  としたクーロン相互作用の直接項と  $j_A = j_D = j_a$  と  $j_B = j_C = j_b$  としたクーロン相互作用の交換項を考慮して、 $(n_a, \ell_a, j_a)$  と  $(n_b, \ell_b, j_b)$  の 2 つの原子軌道から  $J$  と  $M$  で表される結合状態を示す相互作用エネルギーは

$$W(ab; JM) = \sum_k \{f_k(a, b)F^k(a, b) + g_k(a, b)G^k(a, b)\}, \quad (4)$$

と書き下すことができる。 $f_k(a, b)$  と  $g_k(a, b)$  は、角運動量の合成から、それぞれ

$$f_k(a, b) = (-1)^{J+2j_a} \begin{pmatrix} j_a & k & j_a \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_b & k & j_b \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} j_a & j_b & J \\ j_b & j_a & k \end{matrix} \right\}, \quad (5)$$

と

$$g_k(a, b) = - \begin{pmatrix} j_a & k & j_b \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}^2 \left\{ \begin{matrix} j_a & j_b & J \\ j_a & j_b & k \end{matrix} \right\}, \quad (6)$$

となる。ただし、 $\{\}$  の関数は Wigner 6j 記号である [22]。数学的には、3 種類の全角運動量の再合成から導出することができる。式 (5) と式 (6) から結合状態の相互作用エネルギーは  $M$  に依存していないことがわかる。式 (4) の  $F^k(a, b)$  と  $G^k(a, b)$  は、式 (3) を用いて、 $F^k(a, b) = R^k(ab, ab)$  と  $G^k(a, b) = R^k(aa, bb)$  である。

同じ軌道に 2 つの電子が占有している場合には、 $a = b$  であることを考慮し、さらに  $F^k(a, a) = G^k(a, a)$  であるので、相互作用エネルギーは

$$W(aa; JM) = \sum_k \frac{1}{2} \{f_k(a, a) + g_k(a, a)\} F^k(a, a), \quad (7)$$

となる。式 (4) から式 (7) までの結合状態における表式はこれまでの論文等で明確に示されていないので、プログラム作成の基本的な式として正確に記述しておく。

紙面が限られているので、式 (4) と式 (7) の応用例として、 $p$  状態で 2 個電子が占有している  $np^2$  の相互作用エネルギー  $W(pp; JM)$  を計算してみる。 $j_a = \frac{3}{2}$  と  $j_b = \frac{1}{2}$  の状態では、式 (4) の数値計算より、 $J=1$  での相互作用エネルギーは  $F^0 - \frac{1}{25}F^2$  で、 $J=2$  で  $F^0 - \frac{5}{25}F^2$  である。式 (7) の計算の結果から、 $j_a = j_b = \frac{3}{2}$  の状態で、 $J=0$  で  $F^0 - \frac{3}{25}F^2$ 、 $J=2$  で  $F^0 + \frac{5}{25}F^2$  であり、 $j_a = j_b = \frac{1}{2}$  の状態では、 $J=0$  で  $F^0$  である。数値計算では、 $f_k(ab)$  と  $g_k(ab)$  等の係数の値は実数値であるが、係数を有理数で表示するならば、数値的に変換すればよい。相互作用エネルギーや 1 電子エネルギーを計算する場合は係数の値を必ずしも有理数に変換する必要はない。

### 3 反対称波動関数と分割近縁係数

章 2 において、同じ原子軌道に電子が 2 個占有しているときの相互作用エネルギーおよび  $J$  と  $M$  の結合状態のエネルギーについて必要な計算式を示した。それらは、全角運動量の合成とその結合状態への射影を Wigner 3j 記号と 6j 記号を用いて直接求めることができた。しかし、3 個以上の占有状態については全角運動量の合成だけで進めると非常に複雑であり、それに代わる特別な取

り扱いが必要になる。ここでは、分割近縁係数 (coefficients of fractional parentage) を用いた方法で取り扱う。

3個の電子が原子軌道に占有しているとき、1番目の電子の全角運動量が  $\mathbf{j}_1$ 、2番目の電子が  $\mathbf{j}_2$ 、3番目の電子が  $\mathbf{j}_3$  であったとする。3つの全角運動量の総和  $\mathbf{J}$  は  $\mathbf{j}_1$  と  $\mathbf{j}_2$  を結合させて、 $\mathbf{J}_{12}$  を求めて、それに  $\mathbf{j}_3$  を加えると、

$$\mathbf{J} = (\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2) + \mathbf{j}_3 = \mathbf{J}_{12} + \mathbf{j}_3, \quad (8)$$

のようなベクトルの和になる。 $JM$  で表される結合状態における反対称波動関数  $\psi(j_{1,2,3}; JM)$  が  $j_1, j_2, j_3$  の量子状態をもつ3つ電子から作られる場合には次のような関数

$$\psi(j_{1,2,3}; JM) = \hat{A}\phi(j_1j_2(J_{12})j_3; JM) = \sum_P (-1)^P \hat{P}\phi(j_1j_2(J_{12})j_3; JM), \quad (9)$$

となる。ただし、 $\hat{A}$  は反対称演算子であり、 $\hat{P}$  は置換演算子である。和  $\sum$  は (1,2,3) の可能な置換に対する和を表し、 $(-1)^P$  は偶置換で  $+1$  で奇置換で  $-1$  を意味する。つまり、線形代数における行列式の定義である。1番目、2番目と3番目の電子の入れ替えに対して、例えば  $\phi(j_1j_3(J_{13})j_2; JM)$  は元の  $\phi(j_1j_2(J_{12})j_3; JM)$  との間に、

$$\phi(j_1j_3(J_{13})j_2; JM) = \sum_{J_{12}} \langle j_1j_3(J_{13})j_2J | j_1j_2(J_{12})j_3J \rangle \phi(j_1j_2(J_{12})j_3; JM), \quad (10)$$

のように展開することができ、展開係数は

$$\langle j_1j_3(J_{13})j_2J | j_1j_2(J_{12})j_3J \rangle = (-1)^{j_2+j_3+J_{12}+J_{13}} \times \sqrt{(2J_{12}+1)(2J_{13}+1)} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & J_{12} \\ J & j_3 & J_{13} \end{matrix} \right\}, \quad (11)$$

と定義することができる。

そこで、3つの電子が  $j_1 = j_2 = j_3 = j$  の同じ軌道を持っているとき、式 (9) の定義から規格化された反対称波動関数は、式 (10) の関係を使って、

$$\psi(j^3(vJ)M) = \sum_{(v'J')} (j^2(v'J') || j^3(vJ)) \phi(j_{12}^2(v'J')j_3; JM), \quad (12)$$

と書き換えることができる。ただし、 $j_1j_2 = j_{12}^2$  と書き直し、 $J$  については表1で示された  $(v, J)$  の状態で表した。 $(j^2(v'J') || j^3(vJ))$  は分割近縁係数 (cfp) と呼ばれ、 $\phi(j_{12}^2(v'J')j_3; JM)$  は  $\psi(j^3(vJ)M)$  を生み出したという意味で「親」と言われる。したがって、cfp は「親子関係の割合係数」とも言える。線形代数では、行列式は余因子行列による展開公式があり、元の行列式よりも一つ小さな次元の行列式で分解することができ、それを繰り返せば、より小さな次元と関係づけることができる。ここでは数学的な証明は省略して、 $\phi(j_{12}^2(v'J')j_3; JM)$  の波動関数は  $j_1$  と  $j_2$  の2電子の結合状態の波動関数に対応しているために、式 (12) は2電子系から3電子系の波動関数を生成したことに対応している。同じ軌道に3つの電子が占有している場合に、cfpにおいて、 $j^2$  の  $(vJ)$  は表1の2電子が占有した  $(j, 2)$  の状態の  $J$  の値を見ると、すべて偶数のみであり、この

性質はパウリの排他原理に準じていることがわかる。また、cfp の  $(j^2(v'J'))\{j^3(vJ)\}$  の中にあ  
る  $\{ \}$  の記号は、cfp 自体がユニタリ変換の一部であるが、逆変換できないためにつけられている。

行列式の余因子展開では分解する行または列は任意であることは知られている。したがって、式  
(9) の  $\phi(j_1j_2(J_{12})j_3; JM)$  の  $j_{12}$  は許される範囲内で任意に選べる。  $J_{12} = J_0$  と選ぶと、位相因  
子の除けばいつでも同じ反対称波動関数  $\psi(j^3(vJ)M)$  を得ることができ、  $(j^2(v'J'))\{j^3(vJ)\}$  の  
具体的な計算式は

$$N(j^2(v'J'))\{j^3(vJ)\} = \delta_{J'J_0} + 2\sqrt{(2J_0+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} j & j & J' \\ J & j & J_0 \end{Bmatrix}, \quad (13)$$

で与えられる。式(13)の  $N$  は規格化定数で

$$N^2 = 3 + 6(2J_0+1) \begin{Bmatrix} j & j & J_0 \\ J & j & J_0 \end{Bmatrix}, \quad (14)$$

と表される。ここで、cfp の記号についての注意を付け加えておく。  $(j^2(v'J'))\{j^3(vJ)\}$  と  
 $(j^3(vJ))\{j^2(v'J')\}$  はエルミート共役の関係であるが、式(13)と式(14)からわかるように実数の  
係数であるので、どちらを使っても値は同じである。実際に、式(13)と式(14)を用いた数値計算  
から、表1の No.6 の  $(\frac{3}{2}, 3)$  の状態に対する  $(j^2(v'J'))\{j^3(vJ)\}$  は表2で示され、実数値で得ら  
れる。同様に、No.12 の  $(\frac{5}{2}, 3)$  と No.19 の  $(\frac{7}{2}, 3)$  の cfp の値はそれぞれ表3と表4のようにな  
る。実際の数値計算で  $J_0$  の値は次のような値を設定した:  $j = \frac{3}{2}$  のすべての  $J$  に対して  $J_0 = 0$ 、  
 $j = \frac{5}{2}$  では、 $J = \frac{3}{2}$  のとき  $J_0 = 8$  でそれ以外は  $J_0 = 4$ 、最後に、 $j = \frac{7}{2}$  では、 $J = \frac{7}{2}, \frac{11}{2}, \frac{15}{2}$  の  
とき  $J_0 = 8$  でそれ以外で  $J_0 = 4$  とおいた。位相因子は確定できないので、符号については調整  
してある [25]。

表2 No.6 の  $(\frac{3}{2}, 3)$  状態の cfp

$v'$		0	2
$J'$		0	2
$v$	$J$		
1	$\frac{3}{2}$	$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$-\sqrt{\frac{5}{6}}$

表3 No.12 の  $(\frac{5}{2}, 3)$  状態の cfp

$v'$		0	2	2
$J'$		0	2	4
$v$	$J$			
1	$\frac{5}{2}$	$-\frac{\sqrt{2}}{3}$	$\frac{\sqrt{5}}{3\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
3	$\frac{3}{2}$	0	$-\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{7}}$	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}}$
3	$\frac{9}{2}$	0	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{14}}$	$-\frac{\sqrt{11}}{\sqrt{14}}$

これを一般化すると、  $j^n$  の電子系の反対称化波動関数  $\psi(j^n(vJ)M)$  は  $j^{n-1}$  の電子系の波動関  
数  $\phi(j_{1,2,\dots,n-1}^{n-1}(v'J')j_n; JM)$  から求めることができ、

$$\psi(j^n(vJ)M) = \sum_{(v'J')} (j^{n-1}(v'J'))\{j^n(vJ)\} \phi(j_{1,2,\dots,n-1}^{n-1}(v'J')j_n; JM), \quad (15)$$

と書き表すことができる。  $n-1$  から  $n$  への cfp、  $(j^{n-1}(v'J'))\{j^n(vJ)\}$  は、式(13)の場合と同  
じように、  $(j, n-1)$  の中から許される状態  $(v_0, J_0)$  を選ぶと、

$$N(j^{n-1}(v'J'))\{j^n(vJ)\} = \delta_{v'v_0} \delta_{J'J_0} + (n-1)(-1)^{J'+J_0} \sqrt{(2J'+1)(2J_0+1)}$$

表 4 No.19 の  $(\frac{7}{2}, 3)$  状態の cfp

$v'$	0	2	2	2	
$J'$	0	2	4	6	
$v$	$J$				
1	$\frac{7}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{5}}{6}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{13}}{6}$
3	$\frac{3}{2}$	0	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{14}}$	$-\frac{\sqrt{11}}{\sqrt{14}}$	0
3	$\frac{5}{2}$	0	$\frac{\sqrt{11}}{3\sqrt{2}}$	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{33}}$	$-\frac{\sqrt{65}}{3\sqrt{22}}$
3	$\frac{9}{2}$	0	$\frac{\sqrt{13}}{3\sqrt{14}}$	$-\frac{5\sqrt{2}}{\sqrt{77}}$	$\frac{7}{3\sqrt{22}}$
3	$\frac{11}{2}$	0	$-\frac{\sqrt{5}}{3\sqrt{2}}$	$\frac{\sqrt{13}}{\sqrt{66}}$	$\frac{2\sqrt{13}}{3\sqrt{11}}$
3	$\frac{15}{2}$	0	0	$\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{22}}$	$-\frac{\sqrt{17}}{\sqrt{22}}$

$$\times \sum_{(v''J'')} \left\{ \begin{matrix} J'' & j & J' \\ J & j & J_0 \end{matrix} \right\} (j^{n-1}(v'J') \{ |j^{n-2}(v''J'') \} (j^{n-2}(v''J'')) \} |j^{n-1}(v_0J_0) \rangle, \quad (16)$$

と計算でき、その規格化係数  $N$  は

$$N^2 = n + n(n-1)(-1)^{2J_0}(2J_0+1) \sum_{(v''J'')} \left\{ \begin{matrix} J'' & j & J_0 \\ J & j & J_0 \end{matrix} \right\} (j^{n-2}(v''J'') \{ |j^{n-1}(v_0J_0) \} \rangle)^2, \quad (17)$$

となる。式(16)と式(17) からわかるように、 $(j^{n-1}(v'J') \{ |j^n(vJ) \} \rangle)$  を計算するためには、 $(j^{n-2}(v'J') \{ |j^{n-1}(vJ) \} \rangle)$  の値が必要であり、漸化式の関係にある。そのために、分割近縁係数と称されることは納得できる。表 1 において、天下り的に (年功) 序列 (seniority)  $v$  の番号をそれぞれの配置の  $J$  の値とともに割り振った。 $(j^{n-1}(v'J') \{ |j^n(vJ) \} \rangle)$  の cfp の起源を系統的に調べると、 $v$  に対する一定の関係が存在する。式 (13) と式 (14) では、上記で述べたように、 $(j^1(v'J') \{ |j^2(vJ) \} \rangle)$  から  $(j^2(v'J') \{ |j^3(vJ) \} \rangle)$  の関係が明確ではないが、レドモンドの公式 [23]

$$\begin{aligned} (j^0(00) \{ |j^1(1j) \} \rangle) &= 1, \\ (j^1(1j) \{ |j^2(vJ) \} \rangle) &= \frac{1}{2}(1 + (-1)^J), \end{aligned} \quad (18)$$

を使うと、式 (16) と式 (17) から式 (13) と式 (14) を導出できる。

ここで、式 (16) と式 (17) から  $n = 4$  の電子系の cfp の計算結果を表にまとめる。No.13 の  $(\frac{5}{2}, 4)$  と No.20 の  $(\frac{7}{2}, 4)$  の cfp の値をそれぞれ表 5 と表 6 に示した [24]。

式 (16) と式 (17) の実際の数値計算で  $J_0$  の値は次のような値を設定した:  $j = \frac{5}{2}$  では、すべての  $J$  に対して  $J_0 = \frac{5}{2}$ 、 $j = \frac{7}{2}$  では、 $J = 0, 6$  のとき  $J_0 = \frac{7}{2}$  で、 $J = 5, 8$  のときは  $J_0 = \frac{15}{2}$  とおいた。 $j = \frac{7}{2}$  の  $J = 2$  と  $J = 4$  は  $v$  の異なる 2 つの状態があるので、次で説明する別の方法で求める。

$\psi(j^n(vJ)M)$  の波動関数の規格直交性関係から、cfp における直交性関係式がいくつか存在

表 5 No.13 の  $(\frac{5}{2}, 4)$  状態の cfp

$v'$		1	3	3
$J'$		$\frac{5}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{9}{2}$
$v$	$J$			
0	0	1	0	0
2	2	$-\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{7}}$	$\frac{3}{2\sqrt{7}}$
2	4	$-\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{21}}$	$-\frac{\sqrt{55}}{2\sqrt{21}}$

表 6 No.20 の  $(\frac{7}{2}, 4)$  状態の cfp

$v'$		1	3	3	3	3	3
$J'$		$\frac{7}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{9}{2}$	$\frac{11}{2}$	$\frac{15}{2}$
$v$	$J$						
0	0	1	0	0	0	0	0
2	2	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{3}{2\sqrt{35}}$	$-\frac{\sqrt{11}}{2\sqrt{10}}$	$-\frac{\sqrt{13}}{2\sqrt{42}}$	$-\frac{1}{2}$	0
2	4	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{\sqrt{11}}{2\sqrt{21}}$	$-\frac{1}{\sqrt{66}}$	$\frac{5\sqrt{5}}{\sqrt{462}}$	$\frac{\sqrt{13}}{2\sqrt{33}}$	$\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{33}}$
2	6	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	0	$\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{22}}$	$-\frac{7\sqrt{5}}{2\sqrt{858}}$	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{11}}$	$-\frac{\sqrt{51}}{\sqrt{143}}$
4	2	0	$-\frac{\sqrt{11}}{\sqrt{35}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{10}}$	$-\frac{3\sqrt{39}}{2\sqrt{154}}$	$\frac{1}{\sqrt{11}}$	0
4	4	0	$\frac{\sqrt{13}}{2\sqrt{105}}$	$\frac{\sqrt{13}}{\sqrt{30}}$	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{182}}$	$\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{3}}$	$-\frac{2}{\sqrt{39}}$
4	5	0	$\frac{3}{2\sqrt{5}}$	$-\frac{7}{2\sqrt{110}}$	$-\frac{3\sqrt{3}}{2\sqrt{22}}$	$\frac{\sqrt{65}}{2\sqrt{77}}$	$\frac{\sqrt{17}}{\sqrt{77}}$
4	8	0	0	0	$\frac{2\sqrt{5}}{\sqrt{143}}$	$\frac{3\sqrt{2}}{\sqrt{77}}$	$\frac{\sqrt{57}}{\sqrt{91}}$

し、 $v$  を用いて、以下のようにまとめることができる [20]。

$$\sum_{J'} (j^n(vJ) \{ |j^{n-1}(v-1J') \rangle \langle j^{n-1}(v-1J') | \} j^n(vJ)) = \frac{v(2j+3-n-v)}{n(2j+3-2v)}, \quad (19)$$

$$\sum_{J'} (j^n(vJ) \{ |j^{n-1}(v+1J') \rangle \langle j^{n-1}(v+1J') | \} j^n(vJ)) = \frac{(n-v)(2j+3-v)}{n(2j+3-2v)}, \quad (20)$$

$$\sum_{(v''J'')} (j^n(vJ) \{ |j^{n-1}(v''J'') \rangle \langle j^{n-1}(v''J'') | \} j^n(v'J)) = \delta_{vv'}, \quad (21)$$

$$\begin{aligned} & \sum_{J'} (2J'+1) (j^n(vJ') \{ |j^{n-1}(v-1J) \rangle \langle j^{n-1}(v-1J) | \} j^n(vJ')) \\ &= \frac{(2j+3-n-v)(2j+4-v)}{n(2j+5-2v)} (2J'+1), \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} & \sum_{J'} (2J'+1) (j^n(vJ') \{ |j^{n-1}(v+1J) \rangle \langle j^{n-1}(v+1J) | \} j^n(vJ')) \\ &= \frac{(n-v)(v+1)}{n(2j+1-2v)} (2J'+1), \end{aligned} \quad (23)$$

$$\sum_{J'} (2J'+1) (j^n(vJ') \{ |j^{n-1}(v+1J) \rangle \langle j^{n-1}(v-1J) | \} j^n(vJ')) = 0 \quad (24)$$

式 (19)-式 (24) の直交関係は、計算プログラムの開発の際に cfp の計算結果のチェックに使う。表 2- 表 6 について、数値計算から正確に上記の関係が成り立つことを確かめることができる。

表 6 の  $(\frac{7}{2}, 4)$  の状態において、序列  $v$  が異なるが、同じ  $J$  の値を持つ状態が  $J=2$ , と  $J=4$  に存在する。式 (16) と式 (17) は  $J$  の値だけで cfp の値が決まっているので、 $v$  が異なっても  $J$

に対して同じ値になる。 $(v, J)$  において、 $(2, 2)$ 、 $(2, 4)$ 、 $(4, 2)$ 、および  $(4, 4)$  の 4 つの状態には、ゼロを除いて 9 個の独立の cfp で与えられている。それに対して、 $J = 2, 4$  に依存して式 (19)-式 (24) に 9 個の独立な直交条件があるので、9 個の cfp の係数を決定できる。

この章の最後に、cfp の計算について簡単にまとめておくことにする。

表 1 の 24 種類の  $j^n$  状態間の cfp 係数で、 $0 \rightarrow 1$  と  $1 \rightarrow 2$  については必ずしも必要ではないが、式 (27) から直接求めることができる。 $2 \rightarrow 3$  の cfp は、 $j = \frac{3}{2}$ 、 $j = \frac{5}{2}$ 、および  $j = \frac{7}{2}$  がそれぞれ表 2、表 3、および表 4 にあり、 $3 \rightarrow 4$  の cfp は、 $j = \frac{5}{2}$  と  $j = \frac{7}{2}$  が表 5 と表 6 にそれぞれ示してある。残りの  $n-1 \rightarrow n$  の cfp はこれまでに計算した cfp の値を使って、

$$\frac{(j^{n-1}(v'J')||\{j^n(vJ)\})}{(j^{2j+1-n}(vJ)||\{j^{2j+2-n}(v'J')\})} = (-1)^x \sqrt{\frac{(2j+2-n)(2J'+1)}{n(2J+1)}}, \quad (25)$$

の関係から導き出せる。ただし、因子の  $x$  は  $x = J - j - J' - \frac{1}{2}(v - v' - 1)$  である。この関係式から得られた cfp は同様に式 (19)-式 (23) の直交関係をすべて満たしている。これらの式を用いて計算プログラムを作成することにより、任意の cfp を計算することができる。

#### 4 1 粒子演算子と 2 粒子演算子の行列成分

前章では、分割近縁係数 (cfp) の計算方法を説明した。これにより、式 (15) の任意の  $j^n$  状態の反対称化波動関数  $\psi(j^n(vJ)M)$  を得ることができる。その親の関数  $\phi(j_{1,2,\dots,n-1}^{n-1}(v'J')j_n; JM)$  はある確定した  $n$  番目の電子を 1 個だけ選びだし、残りを結合させている形を取っている。

電子状態のエネルギーを決定するハミルトニアン  $\hat{H}$  は通常は 1 粒子演算子  $\hat{H}_0$  と 2 粒子演算子  $\hat{V}$  の和として、

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (26)$$

と書くことができる

はじめに、 $\psi(j^n(vJ)M)$  に対する 1 粒子演算子  $\hat{H}_0 = \sum_i \hat{f}_i$  の行列成分を計算してみる。ディラック方程式の 1 粒子演算子  $\hat{f}_i$  はスカラーであるので、1 電子の全角運動量  $j$  とその  $z$  成分  $m$  は変化しない。つまり、 $n$  電子系における  $JM$  も変化を与えない。1 粒子演算子の行列成分の対角成分を直接計算すると、

$$\langle j^n(vJ)M|\hat{H}_0|j^n(vJ)M\rangle = n\langle jm|\hat{f}_n|jm\rangle, \quad (27)$$

となる。つまり、 $n$  電子系における結合状態  $JM$  に対する 1 粒子演算子の行列成分は 1 電子系の行列成分の  $n$  倍と等しい。1 電子系と結合系は  $n$  電子系の状態に依存しないという期待された結果が得られた。

次に、 $\psi(j^n(vJ)M)$  に対する 2 粒子演算子  $\hat{V} = \sum_{i < k}^n g_{ik}$  の行列成分を計算してみる。式 (1) のように、2 電子間のクーロン相互作用 (原子単位系 ( $e^2 = 1$ )) に限定すれば、 $i$  番目の電子の位置  $\mathbf{r}_i$  と  $k$  番目の電子の位置  $\mathbf{r}_k$  の相対距離  $r_{ik} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|$  を用いて、 $g_{ik} = \frac{1}{r_{ik}}$  と定義すればよい。 $g_{ik}$

はスカラーの演算子であるので、1 粒子演算子と同様に  $J$  と  $M$  に対して対角行列成分だけを計算すればよい。cfp において、 $n$  電子系は  $n-1$  電子系に関連し、 $n-1$  電子系は  $n-2$  電子系に関連している。したがって、それを繰り返せば、 $n$  電子系は 2 電子系と関連させることができます。つまり、 $n$  電子系の  $\psi(j^n(vJ)M)$  から計算した 2 粒子演算子の行列成分は、式(7)の 2 電子系の行列成分  $W(j^2; JM)$  を使って表現できることを意味する。

これを理論的に証明し、導出するには、多くの数学的な展開をしないと説明できないので、ここでは数学的な厳密性よりも数値計算に必要な理論式だけを取り上げながら説明することにする。

まず、 $n-2 \rightarrow n$  の新しい cfp、 $(j^{n-2}(v'J')j^2(v''J'')\}j^n(vJ))$  を使って反対称波動関数  $\psi(j^n(vJ)M)$  を定義すると、次のような式

$$\psi(j^n(\alpha)M) = \sum_{\alpha'} \sum_{\alpha''} (j^{n-2}(\alpha')j^2(\alpha'')\}j^n(\alpha)) \phi(j_{1,\dots,n-2}^{n-2}(\alpha')j_{n-1,n}^2(\alpha''); JM), \quad (28)$$

で書くことができる。ただし、 $\alpha$  は表 1 で示されている  $(v, J)$  の通し番号であり、 $(v, J)$  の簡略記号として用いている。 $\phi(j_{1,\dots,n-2}^{n-2}(\alpha')j_{n-1,n}^2(\alpha''); JM)$  は  $n-2$  個の電子が結合して  $J'$  の全角運動量を作り、2 個の電子が結合して  $J''$  の全角運動量を持っている。そして、それらの全角運動量の総和が  $J$  となる波動関数である。 $n \rightarrow n-2$  の cfp はこれまでの cfp と Wigner 6j 記号を用いて、

$$(j^{n-2}(\alpha')j^2(\alpha'')\}j^n(\alpha)) = \sum_{(v''', J''')} (j^{n-2}(v'J')\}j^{n-1}(v''', J'''))(j^{n-1}(v''', J'''))\}j^n(vJ)) \\ \times \sqrt{(2J'''+1)(2J''+1)}(-1)^{J'+J+2j} \left\{ \begin{matrix} J' & j & J''' \\ j & J & J'' \end{matrix} \right\}, \quad (29)$$

と表される。2 粒子演算子の行列成分は、式(28)を用いて、直接計算することができ、

$$\langle j^n(vJ)M | \hat{V} | j^n(vJ)M \rangle = \frac{n(n-1)}{2} \sum_{\alpha''} (j^2(\alpha'')\}j^n(\alpha)) \langle j^2(\alpha'')M'' | g_{n-1,n} | j^2(\alpha'')M'' \rangle, \quad (30)$$

のようにまとめることができる。ここでは、 $g_{n-1,n}$  の行列成分が  $M''$  に対して独立であることに注意すべきである。式(30)の中にある  $(j^2(\alpha'')\}j^n(\alpha))$  は  $n \rightarrow 2$  の cfp と言える係数で、式(29)の cfp を用いて、

$$(j^2(\alpha'')\}j^n(\alpha)) = \sum_{\alpha'} (j^n(\alpha) \{ (j^{n-2}(\alpha')j^2(\alpha''))(j^{n-2}(\alpha')j^2(\alpha'')\}j^n(\alpha)) ), \quad (31)$$

と書くことができる。式(30)は  $n$  電子系の行列成分と 2 電子系の行列成分の間を直接結ぶ非常に有用な関係式である。これを使うことで、どのような結合状態でも原理的に計算することが可能となる。実際に、式(29)の  $(j^{n-2}(\alpha')j^2(\alpha'')\}j^n(\alpha))$  に  $n=3$  を代入すると、 $(j^1(\alpha')j^2(\alpha'')\}j^3(\alpha))$  は式(27)の公式から、

$$(j^1(\alpha')j^2(\alpha'')\}j^3(\alpha)) = (j^2(\alpha'')\}j^n(\alpha)), \quad (32)$$

のように  $3 \rightarrow 2$  の通常の cfp と等しくなるので、式(30) を  $n \geq 3$  の電子系で応用できる。最終的に、章 2 で定義した  $J$  と  $M$  で表される結合状態のエネルギーで書き直すと、 $n \geq 3$  に対して、

$$W(j^n; JM) = \frac{n(n-1)}{2} \sum_{(v'J')} (j^2(v'J') \{ \} j^n(vJ)) W(j^2; JM), \quad (33)$$

と明確な形で表現できる。

ここから、具体的な数値計算について説明する。前章で計算した cfp の値から式(29) を使って、 $(j^{n-2}(\alpha')j^2(\alpha'') \{ \} j^n(\alpha))$  を計算する。その際に、2 つの cfp の積の和を数値計算で実行しなければならない。このタイプの計算は式(31)にも現れる。その数値計算のチェックとして、2 粒子演算子に対して  $g_{ik} = 2(\mathbf{j}_i \cdot \mathbf{j}_k)$  の全角運動量の相互作用を代入し、

$$\sum_{i < k}^n 2(\mathbf{j}_i \cdot \mathbf{j}_k) = \mathbf{J}^2 - \sum_i \mathbf{j}_i^2, \quad (34)$$

のような簡単な 2 粒子演算子で応用すると、次のような和法則

$$J(J+1) - \frac{n}{n-2}j(j+1) = \frac{n}{n-2} \sum_{(v'J')} (j^{n-1}(v'J') \{ \} j^n(vJ))^2 J'(J'+1), \quad (35)$$

が得られる。これを実際の計算プログラムの作成時の計算精度の指針として用いた。さらに、すべての係数を調べることはできないが、式(31) の計算精度のチェックとして、 $j^2$  状態における  $J=0$  では、つまり表 1 の  $\alpha = 3, 6, 12, 25$  において、序列  $v$  がゼロで  $j^2$  の中にある他の状態  $v$  と等しくないので、

$$(j^2(00) \{ \} j^n(vJ)) = (j^{n-2}(vJ)j^2(00) \{ \} j^n(vJ))^2 = \frac{(n-v)(2j+3-n-v)}{n(n-1)(2j+1)} \quad (36)$$

の関係が存在する。この関係から計算プログラムが正しく動作し、計算結果が正しく得られているかを監視することができる。

## 5 まとめと今後の展望

本研究では、相対論的 Dirac-Hartree-Fock 方程式から  $jj$  結合状態における相互作用エネルギーを系統的に計算できるプログラム開発を目指し、それに関わる多重項の理論式を導出し、数値計算結果とともに研究ノートにまとめたものである。実際の作成したサブルーチン等の内容までは、この研究ノートに詳細に書き加えることが出来なかったが、数値計算で用いた表式と概念だけは具体的に説明した。非相対論的結合状態を表す LS 結合に関する理論は、角運動量の合成以外に、規約テンソルや群論などを重視した数学の本 [22, 26, 27] がたくさん出版されている。しかしながら、 $jj$  結合の記述は初期の Condon and Shortley の TAS という名前の愛称で呼ばれている本 [10] で  $pp'$  や  $p^2$  結合状態に関してのみが存在し、後に出版した改定本 [13] では完全に省略されている。原子構造計算における  $jj$  結合状態に関しては、原子核理論 [26, 20] を除いてほとんど記述が存在しない。したがって、LS 結合のように数多くの計算手法を網羅するような記述をするよりも、 $jj$  結

合状態の数値計算のプログラム開発という点に必要な計算式だけを選んでまとめた。いくつかの表式は明確な数学的な導出をしないで提示した部分もあったが、Dirac-Hartree-Fock 方程式における結合状態の計算方法に体系化し、できるだけ計算可能な式に再定義した。このまとめた内容が  $jj$  結合を基礎にした多電子系の電子構造研究に役に立つことを期待する。

$jj$  結合状態で数値計算しやすく、論理的に明確な分割近縁係数の理論を詳細に説明し、 $j = \frac{7}{2}$  までの範囲で任意の配置における相互作用エネルギーを計算可能にすることを主眼においた。数学的には、(年功) 序列  $v$  を積極的に取り扱った形式を進めることも可能であるが、具体的な計算プログラムに載せるには、いろいろなパターンの分類分けが必要になり、計算アルゴリズムを複雑にさせる。実際には、計算範囲の制限条件や直交条件で使用し、アルゴリズムの形式において積極的に採用しなかった。さらに、多くの軌道を含む複雑な結合状態に応用するには、分割近縁係数から求めることが汎用性として好ましい。その反面、いくつかの計算過程を通して相互作用エネルギーが求まるために、係数だけを数値表の形で取り出すことが困難である。

LS 結合では、すでに分割近縁係数を直接表示しない別の表示が用いられている [13, 15] このことについて、簡単にまとめておく。クーロン相互作用に対する 2 粒子演算子  $g_{ik}$  は

$$g_{ik} = \frac{1}{r_{ik}} = \sum_q \left( \frac{r_{<}^q}{r_{>}^{q+1}} \right) \mathbf{C}^q(i) \cdot \mathbf{C}^q(k), \quad (37)$$

のように、 $q$  次の既約テンソル  $\mathbf{C}^q(i)$  で表現できる。その既約テンソルは既約単位テンソルを使って定義することができ、最終的にはすべての電子の既約単位テンソルの和で表される。クーロン相互作用の直接項から  $\mathbf{U}^q$  と交換項から  $\mathbf{V}^{qq}$  の既約テンソルを使って表現できるので、その行列成分を数値表としてまとめることができる。 $p$  状態や  $d$  状態の配置の間に対する数値表は多くの原子構造の本 [12, 13, 15] に取り上げられていて、 $f$  状態を含むすべての係数については Nielson と Koster の本 [14] がある。しかしながら、原理的な拡張は可能であるが、 $jj$  結合における既約テンソルを用いた数値表は出版物として存在しないようである。実際に、表 1 でわかるように、 $jj$  結合の状態数は LS 結合よりも少なく、複雑でないので、分割近縁係数からの計算の方が見通しがよいと思われる。相対論的な結合状態を使った理論研究者が多くなれば、既約テンソルの数値表は手軽に見積もることができるので便利であり、そのような数値表の作成は今後の課題である。

最後に、固体の電子構造への応用について付け加えておく。固体の  $f$  電子系化合物において価数の異なった状態が混合した電子構造が光電子分光法による測定で観測されている。この異なった価数状態は  $j^n$  と  $j^{n-1}$  の結合状態を意味している。混合状態のスペクトル形状の解析には、Dirac-Hartree-Fock 法の結合状態でのエネルギー計算が有効である。実際に、それぞれの異なった占有数  $n$  と  $n-1$  での結合状態における配置エネルギーを計算すればよい。つまり、結合状態における遷移過程では、中間状態の配置は始状態と終状態と同じ  $j^n$  の配置でなければならないので、混合価数状態の出現は独立過程のように考えることができる。しかしながら、異なった価数状態では、他の隣接した軌道の変化を伴っていることもわかっている。したがって、 $W(j^n; JM)$  の形の計算よりは  $W(j^{n-1}j'; JM)$  の形の計算の情報が重要になる。分割近縁係数の計算方法を応用すれば、 $W(j^{n-1}j'; JM)$  の計算も容易であるので、今後の研究の進展でわかるであろう。

## 謝辞

本研究ノートは京都産業大学 総合学術研究所の研究資金の援助により得られた成果でもあるので、ここで謝意を示す。本研究結果をまとめるにあたり、本学図書館蔵書の原子や原子核理論の本が物性理論において非常に役に立った。特に、原子核理論の1冊 [20] は京都産業大学の図書館の地下倉庫にあり、開学当時に購入されて未使用の本であった。本研究で使われることを待っていたかのようなのである。昭和 39 年 10 月購入の本 [14] も禁帯本として存在していたことも驚きである。開学当時の学術に対する強い意気込みを感じ、蔵書はその現時点での価値より将来への投資であることを強く認識した。記憶に留めておくために、ここに記載しておく。

## [ 引用文献 ]

- [1] 佐藤憲昭、三宅一正, "磁性と超伝導の物理" (名古屋大学出版会, 2013)
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140 A1133.
- [3] D. Liberman, J.T. Waber and D.T. Cromer, Phys. Rev. 137, A27 (1965) ; D. Liberman, D.T. Cromer and J.T. Waber, Comput. Phys. Commun. 2, 107 (1971) .
- [4] J. C. Slater, Phys. Rev. 34 (1929) 1293.
- [5] C. F. Fischer, "The Hartree-Fock Method for Atoms" (John Wiley&Sons, 1977) .
- [6] F. C. Smith and W. R. Johnson, Phys. Rev. 160 (1967) 136.
- [7] J. P. Desclaux, ""Numerical Dirac-Hartree Calculations for Atoms" in "Relativistic Effects in Atoms, Molecules and Solids" , 115-143.
- [8] I. P. Grant, "Relativistic calculation of atomic structure", J. Adv. Phys. 19 (1970) 747-811.
- [9] J. C. Slater, "Quantum Theory of Atomic Structure Vol. 1", (McGRAW-HILL 1960) .
- [10] E. U. Condon and G. H. Shortley, "The Theory of Atomic Spectra" (Cambridge, 1935) .
- [11] G. Racah, Phys. Rev. 61 (1942) 186; 62 (1942) 438; 63 (1943) 367; 76 (1949) 438.
- [12] J. C. Slater, "Quantum Theory of Atomic Structure Vol. 2", (McGRAW-HILL 1960) .
- [13] E. U. Condon and Halis Odabasi, "Atomic Structure" (Cambridge, 1980) .
- [14] C. W. Nielson and G. F. Koster, "Spectroscopic Coefficients for the  $p^n$ ,  $d^n$  and  $f^n$  Configurations" (The M.I.T. Press 1963) .
- [15] R. D. Cowan, "The Theory of Atomic Structure and Spectra" (Univ. of California Press 1981) .
- [16] L. Szasz, "The Electronic Structure of Atoms", (John Wiley & Sons, 1992) .
- [17] C. C. Roothaan, Phys. Mod. Phys. 23 (1951) 69.
- [18] Y.-K. Kim, Phys. Rev. 154 (1967) 17; 159 (1967) 190.
- [19] 中澤大樹, "Dirac-Hartree-Fock 方程式に対する第一原理計算手法の研究" (京都産業大学修士論文, 2019) .
- [20] Amos de-Shalit and I. Talmi, "Nuclear Shell Theory" (Academic Press, 1963) .

- [21] I. P. Grant, "Relativistic Quantum Theory of Atoms and Molecules" (Sprinder 2006) .
- [22] W. J. Thompson, "Angular Momentum" (John Wiley & Sons, 1994) . 角運動量の合成には Wigner  $n_j$  記号が存在するが、プログラム作成の具体的な指針が示されているので参考になる。
- [23] P. J. Redmond, Proc. Roy. Soc. A222 (1954) 84.
- [24] A. R. Edmonds and B. H. Flowers, Proc. Roy. Soc. A214 (1952) 515.
- [25] この係数の符号については論文 [24] に準ずるが、表 4 については本 [21] の Table.A.13 を採用した。表 4 において、論文 [24] との符号の違いは  $(vJ)$  の  $(1 \frac{7}{2})$  と  $(3 \frac{15}{2})$  のところである。
- [26] M. E. Rose, "Elementary Theory of Angular Momentum" (John Wiley&Sons, 1957) .
- [27] B. R. Judd, "Operator Techniques in Atomic Spectroscopy" (Princeton Univ. Press, 1998) .

# Multiplet theory on relativistic electronic structure and its application to numerical calculations

Hiroshi YAMAGAMI

## Abstract

As a research result, this research note is to organize a multiplet theory and its numerical calculation method to need to derive the energy of a configuration in jj coupling state from a first principles calculation of relativistic Dirac-Hartree-Fock method. In a coupled state of many electron system, the antisymmetric wave functions are defined from a coupling of total angular momenta using coefficients of fractional parentage (cfp) , which is characterized as a relation between  $n$  and  $n - 1$  electron systems, and then a specific method to calculate them is denoted herein. With use of a general character derived from the cfp, one can indicates a mathematical method to calculate interaction energies in the coupled states.

**Keywords :** heavy elements, electronic structure, relativity, multiplets, coefficients of fractional parentage