

## § 8 一中心多電子系における電子エネルギー状態

一つの原子核陽電荷の周りに 2 個以上の電子が存在する場合を、一中心多電子系と言う。原子核と内殻電子を合せて、一つの陽電荷を持つ中心芯と考え、その外側を複数の価電子が運動していると見なせる場合も、一中心多電子系である。各電子には、中心正電荷の引力が作用していると同時に、電子と電子の間には、当然、クーロン反発力が作用すると考えねばならない。これは原子核（中心芯）と二個以上の電子の合計、即ち、三個以上の粒子から成る多体問題となる。故に、解析的な解を得ることは出来ない。しかし、かなり乱暴ではあるが、0 次近似として、中心力場を仮定し、この電子間の反発力を無視してしまえば、個々の電子は 1 中心 1 電子系として扱える。0 次近似の一中心多電子系のスピン波動関数として、1 中心 1 電子系におけるスピン波動関数の積を採用すれば、これは確かに 0 次近似の Schrödinger 方程式の解となる。

ところが、複数の電子一個一個を識別出来ないと言う事情が、問題を複雑にする。粒子の交換に対する対称性は、電子間の反発力を無視した 0 次近似のスピン波動関数に重要な制約を与える (Pauli の排他原理)。結果として、一電子に対するスピン波動関数を用いて、電子の交換に関する対称性をも満足する形で一中心多電子系の 0 次近似のスピン波動関数 (Slater 行列式) が得られる。しかる後に、電子間の反発エネルギーは、0 次近似の Hamiltonian に対する付加項 (摂動項) として考慮され、0 次近似のスピン波動関数を用いて系全体のエネルギーが摂動法の考え方から評価される。最後に、摂動法の考え方とは異なるものの、「1 電子軌道」の考え方では共通する変分法に基づく Hartree-Fock の方程式について述べる。

### (8-1) 1 中心多電子系の 0 次近似：中心力場近似

2 電子系 Hamiltonian を  $\hat{H}$ 、その波動関数を  $\psi$ 、固有値を  $E$  とすると、Schrodinger 方程式は、

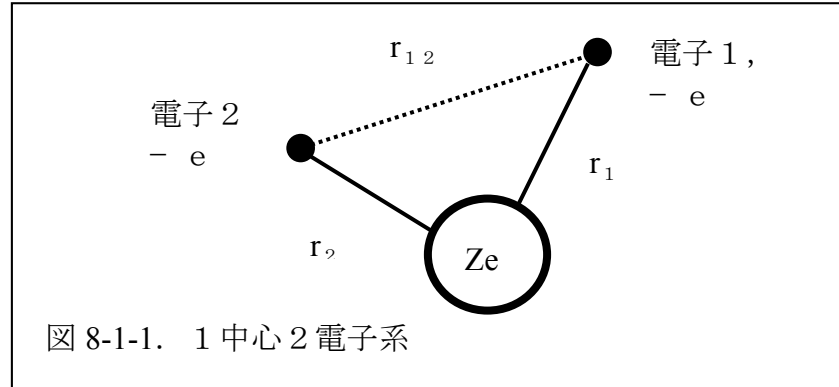
$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (8-1-1)$$

である。2 電子系 Hamiltonian を具体的に書けば、

$$\hat{H} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{Ze^2}{r_1} \right\} + \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{Ze^2}{r_2} \right\} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (8-1-2)$$

であり、第 3 項は電子間の電子反発エネルギーを表す。この電子間の相互作用は、1 中心 1 電子系にはなかったもので、1 中心 2 電子系に特有な項である。

ただし、スピン・軌道相互作用を無視している． 1 中心 2 電子系は最も単純な 1 中心多電子系である．現実の原子・イオンでは  $He, Li^+, Be^{2+}, B^{3+}$  などがこれに当たる．[閉殻](ns)<sup>2</sup> の電子配置を持つ Mg, Ca, Sr などの原子，[Xe](4f)<sup>2</sup> の電子配置を持つ  $Pr^{3+}$  も 1 中心 2 電子系である．



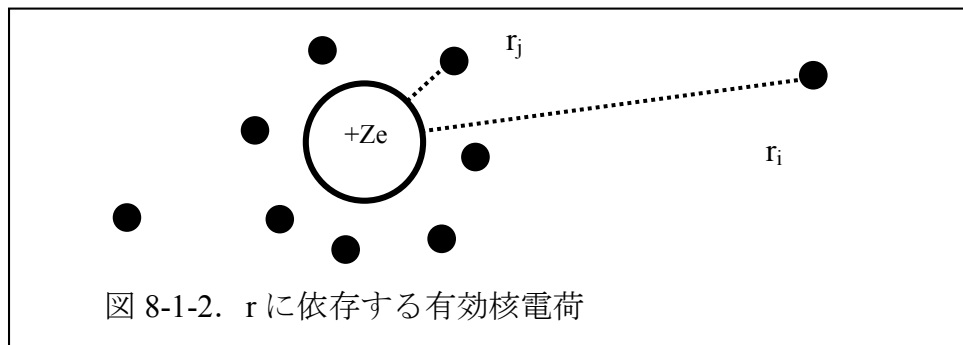
2 電子系 Hamiltonian で、スピン・軌道相互作用も考慮すれば、

$$\hat{H} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{Ze^2}{r_1} + \zeta(r_1) \hat{l}_1 \cdot \hat{s}_1 \right\} + \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{Ze^2}{r_2} + \zeta(r_2) \hat{l}_2 \cdot \hat{s}_2 \right\} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (8-1-3)$$

となる．これを N 電子系にそのまま拡張すれば、

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} + \zeta(r_i) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i \right\} + \sum_{i>j}^N \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (8-1-4)$$

である．しかし、電子が多数の場合、図 8-1-2 に示すように、中心核電荷と電子の静電相互作用  $-Ze^2/r_i$  は水素原子の場合のようには扱えない．陽子数(Z)=全電子数(N)である中性原子を考えた場合、一つの電子が核から離れた位置  $r_i$  にあり、これ以外の電子が核の近傍にあれば、 $r_i$  にある電子から核電荷を見ると  $\{Z-(N-1)\}e \doteq +e$  となる．価電子が一個である場合は、中心部の電子に



よる遮蔽効果を考え、 $Z \rightarrow (Z-s)$ として有効核電荷数に変更して水素様原子・イオンとして取り扱う。これは1中心1電子系で既に述べた。

しかしながら、一般の電子を、常に核から遠い位置にある価電子のように扱えない。(8-1-4)の $-Ze^2/r_i$ で、 $Z$ を定数ではなく $Z(r)$ としなければならない。従って、(8-1-4)をそのまま取り扱うことは出来ない。また、多体問題を取り扱う一般的な困難も当然伴っている。

そこで、(8-1-4)の Hamiltonian を、次のような二つの部分、0次近似の $\hat{H}_0$ と、これに対する摂動としての $\hat{H}'$ 、に分割して考える。即ち、

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i) \right\} \quad (8-1-5)$$

$$\hat{H}' = \sum_{i>j}^N \sum_j^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{Ze^2}{r_i} - V(r_i) \right] + \sum_i^N \zeta(r_i) l_i \cdot s_i \quad (8-1-6)$$

0次近似 $\hat{H}_0$ の $V(r_i) = -Z(r)e^2/r_i$ は、 $r_i$ が小さい時は、 $V(r_i) \approx -Ze^2/r_i$ であるが、 $r_i$ が大きくなると、中性原子では $V(r_i) \approx -e^2/r_i$ であるような球対称ポテンシャル（動径のみで決まり、角度に依存しないポテンシャル）であると仮定する。この球対称ポテンシャルの仮定は、中心力場近似(central-field approximation)と呼ばれる。この近似により、各電子に対する0次近似 $\hat{H}_0$ を、1中心1電子系の $\hat{H}$ に準じて考える。

§5で見たように、水素原子での電子エネルギーは、主量子数 $n$ のみ依存し、方位量子数 $l$ には依存しなかった。これは、 $V(r) = -Ze^2/r$ という特殊なポテンシャルによる。しかし、(8-1-5)で $Z$ は $r$ の関数として、 $V(r_i) = -Z(r)e^2/r_i$ を採用したことにより、各電子の0次近似 $\hat{H}_0$ のエネルギー固有値は $(n, l)$ に依存すると考える。1中心1電子系の動径方程式 (§1-4, §5)には方位量子数が関与しているからである。動径関数を $R(r) = (1/r)P(r)$ として、動径方程式は

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{d^2 P}{dr^2} + \left\{ V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} - E \right\} P = 0 \quad (1-4-12)$$

であった。動径関数が $R_{n,l}(r) = (1/r)P_{n,l}(r)$ のように $(n, l)$ に依存することは、§5-4で見た通りである。しかし、 $V(r) = -Z(r)e^2/r$ としたので、 $E \rightarrow E_{n,l}$ となる。

$$\left\{ \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \right\} P_{n,l}(r) = E_{n,l} P_{n,l}(r) \quad (8-1-7)$$

の解として、各電子の0次近似 $\hat{H}_0$ のエネルギー固有値 $E_{n,l}$ 、動径関数 $P_{n,l}(r)$ が決まると考える。1中心1電子系の角度方程式 (1-4-9)には $V(r)$ は含まれない

から、この角度方程式の解  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  はそのまま使う。従って、各電子に対する 0 次近似  $\hat{H}_0$  の固有関数についても、一中心一電子系のスピン軌道関数、

$$\psi_{n,l,m,s_z}(r, \theta, \phi, s_z) = (1/r) P_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi) \cdot \sigma_{m,s_z}(s_z) \quad (8-1-8)$$

を採用し、これらは正規直交性を備えていると仮定する。 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  について問題はないが、動径関数  $P_{n,l}(r)$  については(8-1-7)の解とする訳であるから、無条件に正規直交性が保証されている訳ではないことに注意。動径関数は

$$\left\{ \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \right\} P_{n,l}(r) = E_{n,l} P_{n,l}(r) \quad (8-1-7)$$

を解いてえられる。しかしその為には、仮定した球対称ポテンシャル  $V(r)$  も知らねばならない。(8-1-7)を解かない限り、(8-1-8)の各電子に対する 0 次近似  $\hat{H}_0$  に対する固有関数は、近似的なものである。

摂動 Hamiltonian は、

$$\hat{H}' = \sum_{i>j}^N \sum_j^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{Ze^2}{r_i} - V(r_i) \right] + \sum_i^N \xi(r_i) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i \quad (8-1-6)$$

であったから、 $\hat{H}'$  における第一項、電子反発の摂動、により、0 次近似エネルギー固有値  $E_{n,l}$  は L-S 項に分裂し、さらに、第三項のスピン・軌道相互作用の摂動により、L-S 項は多重項に分裂すると考える。(8-1-6)の  $\hat{H}'$  における第二項、

$\sum_{i=1}^N [-Ze^2/r_i - V(r_i)]$  は、角度に無関係で動径関数のみに依存して、摂動エネルギーを一律に上下させる。多重項分裂には無関係であるので、 $V(r)$  を求めることをやらない限り、事実上無視してしまうことになる。以上の考え方は、Slater-Condon 理論と呼ばれる。Slater-Condon 理論は多重項理論(Multiplet Theory)とも呼ばれるように、縮退した 0 次近似エネルギー固有値  $E_{n,l}$  が電子反発により L-S 項に分裂し、各 L-S 項がスピン・軌道相互作用によりさらに多重項に分裂するとの立場から、1 中心多電子系の原子・イオンのスペクトル観測データを考える。より具体的には、§9 以降で取り上げる。

1 中心多電子系の電子エネルギーに対するこの考え方は、仮定や近似を含む「何か曖昧な」もののように思えるかも知れない。しかし、観測結果としての「1 中心多電子系のスペクトル・データ」をまず受け入れ、その観測データを分類し、統一的な解釈を与えるために活用されて来ている考え方である。単なる仮定・近似ではなく、観測データとの対比検討過程を経た上で採用されている積極的な仮定・近似であると理解することが大切である。

「1 中心 N 電子系 0 次近似波動関数：1 電子スピン波動関数の積？」

0 次近似の 2 電子系 Hamiltonian は、

$$\hat{H}_0 = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - V(r_1) \right\} + \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 - V(r_2) \right\} \equiv \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (8-1-9)$$

個々の電子の 0 次近似 Hamiltonian, スピン波動関数, その固有値, は次のような関係にあるものとする.

$$\hat{H}_1 \psi_1 = \varepsilon_1 \psi_1, \quad \hat{H}_2 \psi_2 = \varepsilon_2 \psi_2 \quad (8-1-10)$$

そして, 1 電子スピン波動関数の積 ( $\psi_1 \psi_2$ ) に 0 次近似の 2 電子系 Hamiltonian ( $\hat{H}_0$ ) を作用させると,

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \psi_1 \psi_2 &\equiv (\hat{H}_1 + \hat{H}_2) \psi_1 \psi_2 = \psi_2 \hat{H}_1 \psi_1 + \psi_1 \hat{H}_2 \psi_2 \\ &= \psi_2 \varepsilon_1 \psi_1 + \psi_1 \varepsilon_2 \psi_2 = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \psi_1 \psi_2 \end{aligned} \quad (8-1-11)$$

2 番目の等号は, 各電子の Hamiltonian はその電子の波動関数のみに作用し, 他の電子の波動関数には作用しないことによる. 3 番目の等号は(8-1-10)による. 個々の固有値は単なる数であるから, 最後の等式となる. 即ち, 1 電子スピン波動関数の積 ( $\psi_1 \psi_2$ ) は, 0 次近似の 2 電子系 Hamiltonian ( $\hat{H}_0$ ) を満たす波動関数であり, その固有値は, 各電子の 1 中心 1 電子系における固有値の和である.

以上の事柄を繰り返せば, 一般の 1 中心 N 電子系の 0 次近似スピン波動関数と固有値は, 各電子に対する 1 中心 1 電子系に準じたスピン波動関数とその固有値を用いて, 次のように書ける,

$$\psi = \psi_1 \psi_2 \cdots \psi_n, \quad E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \cdots + \varepsilon_n \quad (8-1-12)$$

1 中心 N 電子系の 0 次近似波動関数としては, 1 電子スピン波動関数の積を用いれば, 固有値は 1 電子スピン波動関数の固有値の単純和となり, これで良いように見える. しかし, 複数の電子一個一個を識別出来ないと言う事情が, 多電子系の 0 次近似の波動関数に重大な制約を与え, 結果として, 1 電子スピン波動関数の単純な積は, 一般的には, 採用できないことがわかる.

## (8-2) 波動関数への制約：粒子の同等性・識別不可能性

量子力学では、電子などの個々の粒子の位置と運動量を同時に決めることが出来ないで、同種の粒子である複数の電子を原理的に識別出来ない。従って、区別できないのだから、同種粒子は、原理的に、同等であると考えられる。この考え方に基づくと、多粒子系の波動関数は以下の重大な制約条件を満足していなければならないことになる。

二つの同種粒子の座標（空間座標とスピン座標）を、各々  $\xi_1, \xi_2$  とし、この2粒子系の状態を表わす波動関数を  $\psi(\xi_1, \xi_2)$  とすると、この二つの粒子を相互に入れ換えた状態は  $\psi(\xi_2, \xi_1)$  と書ける。二つの粒子の座標を相互に入れ換える操作に対応する演算子を  $P_{12}$  と書けば、

$$\psi(\xi_2, \xi_1) = P_{12}\psi(\xi_1, \xi_2) \quad (8-2-1)$$

となる。この操作を二回続けて行えば、元に戻るから、

$$P_{12}\psi(\xi_2, \xi_1) = P_{12}\{P_{12}\psi(\xi_1, \xi_2)\} = (P_{12})^2\psi(\xi_1, \xi_2) = \psi(\xi_1, \xi_2) \quad (8-2-2)$$

となる。最後の等式から、 $(P_{12})^2 = 1, P_{12} = \pm 1$  であり、

$$P_{12}\psi(\xi_2, \xi_1) = \pm\psi(\xi_1, \xi_2) \quad (8-2-3)$$

でなければならない。二つの粒子を相互に入れ換えることは、「交換」と呼ばれるが、二つの粒子の”交換”に対して、次の二つの場合があることになる。

①波動関数の符号が不変の場合 → 対称的な(symmetric) 波動関数

②波動関数の符号が変化する場合 → 反対称的な(anti-symmetric) 波動関数

対称的であるか反対称的であるかは、その同種粒子の種類によって判っている。電子は、中性子、陽子などとともに、②の反対称的波動関数を持つ。これらはスピン量子数が半整数の粒子でフェルミ粒子 (Fermion) と呼ばれる。①の対称的波動関数を持つ粒子は、光子などで、整数のスピン量子数を持ち、ボーズ粒子(Boson)と呼ばれる。

多電子系の波動関数は、2個の電子を交換した場合にはその符号が変わる性質を持たねばならない。②の粒子の交換に関して、反対称的な(anti-symmetric) 波動関数である。従って、 $\psi(\xi_2, \xi_1) = -\psi(\xi_1, \xi_2)$  であるから、もし、 $\xi_1 = \xi_2$  なら、 $\psi(\xi_1, \xi_2) = 0$  とならざるを得ない。これは二つの粒子が同じ状態を取れないことを意味する。この性質は、Pauli の排他原理と呼ばれる。

1 中心N電子系の0次近似の波動関数として、一電子スピン波動関数の積を考えた場合、この積が、常に、反対称的な波動関数である保証がない。単純な積ではなく、行列式であたえられる「積の一次結合」を用いれば、反対称波動関

数がえられる．これが **Slater** 行列式である．この行列式を用いれば，反対称の 1 中心 N 電子系の 0 次近似の波動関数を，1 電子スピン波動関数を用いて作ることが出来る．

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{a_1}(\xi_1) & \psi_{a_1}(\xi_2) & \cdots & \psi_{a_1}(\xi_N) \\ \psi_{a_2}(\xi_1) & \psi_{a_2}(\xi_2) & \cdots & \psi_{a_2}(\xi_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{a_N}(\xi_1) & \psi_{a_N}(\xi_2) & \cdots & \psi_{a_N}(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (8-2-4)$$

一電子スピン波動関数を指定する「量子数の組み」， $a_i = (n_i, l_i, m_i, m_{s_i})$ ，は異なるものが N 個あるから，この N 個の異なる一電子スピン波動関数を縦に並べて，これを N 列分だけ用意する．第 1 列の N 個の異なる一電子スピン波動関数には，全て同一の第 1 の電子座標  $\xi_1$ （スピン座標も含む）を代入する．以下，第 2 列には，第 2 の電子座標  $\xi_2$  を， $\cdots$ ，N 列目の一電子スピン波動関数には，N 番目の電子座標  $\xi_N$  を代入する．1 電子スピン波動関数の積の順列は全部で N! だけあるから，波動関数  $\Psi$  の規格化の為に  $1/\sqrt{N!}$  の係数を付ける．これで **Slater** 行列式が出来上がる．

二つの電子を交換することは，この行列式で，二つの列を交換することになるから，行列式は元の行列式に (-1) を掛けたものとなり，符号が変化する．即ち，反対称性が備わっている．また，この行列式で， $a_i = (n_i, l_i, m_i, m_{s_i})$  と  $a_j = (n_j, l_j, m_j, m_{s_j})$  が同一であるなら，これは二つの一電子スピン波動関数が同一であることを意味する．即ち，二つの行が同一であるから，行列式の値は 0 となる．これは **Pauli** の排他原理に対応する．

正方行列とこの転置行列を考えたとき，両者の行列式は等しいから，上記の **Slater** 行列式はこれを転置したものでも良い．

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{a_1}(\xi_1) & \psi_{a_2}(\xi_1) & \cdots & \psi_{a_N}(\xi_1) \\ \psi_{a_1}(\xi_2) & \psi_{a_2}(\xi_2) & \cdots & \psi_{a_N}(\xi_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{a_1}(\xi_N) & \psi_{a_2}(\xi_N) & \cdots & \psi_{a_N}(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (8-2-4')$$

N = 2 の場合を考えれば，

$$\begin{aligned} \Psi &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{a_1}(\xi_1) & \psi_{a_1}(\xi_2) \\ \psi_{a_2}(\xi_1) & \psi_{a_2}(\xi_2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{a_1}(\xi_1) \psi_{a_2}(\xi_2) - \psi_{a_1}(\xi_2) \psi_{a_2}(\xi_1) \} \end{aligned} \quad (8-2-5)$$

となる．  $\xi_1 \leftrightarrow \xi_2$  の交換を行えば交換後の  $\Psi$  は、交換前の  $\Psi$  に  $-1$  を掛けたものになる．また、 $a_1 = a_2$  であれば 0 である．(8-2-4) と (8-2-4') が等しいことも判る．  
このように、一中心一電子系の解である一電子スピン波動関数を用いて、Slater 行列式を作れば、Pauli の排他原理を満足する 0 次近似の一中心多電子系波動関数が得られる．

2 個の電子が共に上向きスピン ( $\alpha$ ) を持つとすれば、 $\alpha(s_{z_1}) = 1$ ,  $\alpha(s_{z_2}) = 1$  であり、空間軌道は  $\psi_{a_1}(\vec{r})$ ,  $\psi_{a_2}(\vec{r})$  と書けば、この二電子系の波動関数は、

$$\begin{aligned}\Psi &= \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(s_{z_1}) \alpha(s_{z_2}) \{ \psi_{a_1}(\vec{r}_1) \psi_{a_2}(\vec{r}_2) - \psi_{a_1}(\vec{r}_2) \psi_{a_2}(\vec{r}_1) \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{a_1}(\vec{r}_1) \psi_{a_2}(\vec{r}_2) - \psi_{a_1}(\vec{r}_2) \psi_{a_2}(\vec{r}_1) \}\end{aligned}\tag{8-2-6}$$

である．(8-2-6)で、もし  $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$  であるなら、波動関数の値は 0 となる．これは、両者が下向きスピン ( $\beta$ ) を持つ場合でも同じ結果となる．スピンの同じであれば、空間軌道関数が異なっているとしても、同一スピンの電子が同じ場所に見出される確率は 0 であることを意味する．0 次近似の 1 中心多電子系波動関数の反対称化によって、空間軌道関数が異なっているとしても、平行スピンの電子は相互に接近しない．これは、1 中心多電子系の 0 次近似波動関数に対する大きな制約である．この制約は、0 次近似では無視している電子間の反発エネルギーを考慮した際に顕在化し、結果として、複数電子のスピン状態が、電子反発エネルギーのレベルで、1 中心多電子系の電子エネルギーに影響する．この事情を次節で考える．

(8-2-4) や (8-2-4') の Slater 行列式は、交換による符号の変化や Pauli の排他原理を明確に示すには便利である．しかし、実際の使用には、行列式の展開形の方が都合が良い．この点も次節で述べる．

### (8-3) 1 中心多電子系の全電子エネルギー

電子間の反発エネルギーを、0 次近似 Hamiltonian に対する摂動としてまず考慮する。従って、1 中心 N 電子系 Hamiltonian は、

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i) \right\} + \sum_{i>j} \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (8-3-1)$$

となる。最初の項が 0 次近似 Hamiltonian で、最後の項が電子間の反発エネルギーである。 $r_{ij}$  は距離であり  $r_{ij}=r_{ji}$  である。全部で N 個の電子があれば、この中では  $N(N-1)/2$  個の異なる対が考えられる。二重和は  $N(N-1)/2$  の異なる  $r_{ij}$  を集めることを意味する。N=2 の場合（2 電子系）の  $r_{ij}$  は 1 個である。しばしば、二つの  $\Sigma$  のうちの初めの一つは省略して ( $i>j$  の和) として表記されるが、ここでは、(A8-3-1) のように比較的正直に記す。

第一項は、一つの当該電子の座標成分のみが関与する演算子の和である。これらは一電子演算子 (one-electron operator) と呼ばれる。

$$\hat{f}_i = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i) \right\} \quad (8-3-2)$$

第二項は二電子演算子 (two-electron operator) と呼ばれ、

$$\hat{g}_{ij} = \hat{g}(r_i, r_j) = \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (8-3-3)$$

と書く。このような表記法を使うと、(8-3-1) は次のようになる。

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{f}_i + \sum_{i>j} \sum_j \hat{g}_{ij} \quad (8-3-1')$$

波動関数としては、0 次近似の際に考えた Slater 行列式をそのまま使う。従って、1 中心多電子系の全電子エネルギー、即ち、系の全電子エネルギーの期待値 (平均値) は、次のように書ける。

$$\begin{aligned} E &= \iint \cdots \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\xi_1 d\xi_2 \cdots d\xi_N = \iint \cdots \int \Psi^* \left[ \sum_{i=1}^N \hat{f}_i + \sum_{i>j} \sum_j \hat{g}_{ij} \right] \Psi d\xi_1 d\xi_2 \cdots d\xi_N \\ &= \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \hat{f}_i | \Psi \rangle + \langle \Psi | \sum_{i>j} \sum_j \hat{g}_{ij} | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (8-3-4)$$

これがどのような意味を持つかを考えるのが本節の目的である。具体的には、1 電子演算子、2 電子演算子と波動関数 (Slater 行列式) とのスカラ積の結果を考える。

### 「一電子演算子のスカラー積」

一電子演算子のスカラー積については、以下の性質がある。  $\langle \Psi | \hat{f}_i | \Psi \rangle$  を考えた時、電子  $i$  の座標変数  $\xi_i$  は積分後は変数ではないので、  $\hat{f}_j$  の  $\langle \Psi | \hat{f}_j | \Psi \rangle$  に等しい。これはなんだか「妙な結果」であるが、理由は以下の通りである。積分変数  $\xi_i$  の名前だけを名目的に  $\xi_j$  に変える。実質はそのままとする。しかし、同じ変数を二つの電子に使うことは許されないから、  $\xi_j$  の名前だけは  $\xi_i$  に変えておかねばならない。実質は同じであるから、  $\langle \Psi | \hat{f}_i | \Psi \rangle = \langle \Psi' | \hat{f}_j | \Psi' \rangle$  である。ただし、  $\Psi'$  は  $\xi_i \leftrightarrow \xi_j$  の入れ替え後の Slater 行列式である。二つの行を入れ替えたから  $\Psi' = -\Psi$  であるが、スカラー積分した結果には影響しないから、  $\langle \Psi | \hat{f}_i | \Psi \rangle = \langle \Psi' | \hat{f}_j | \Psi' \rangle$  が成立する。故に、(A8-3-4)の一電子演算子の和は、

$$\langle \Psi | \sum_{i=1}^N \hat{f}_i | \Psi \rangle = N \langle \Psi | \hat{f}_1 | \Psi \rangle \quad (8-3-5)$$

となる。右辺の添字 1 は(1~N)の中の一つであれば何でも良い。1 はその代表として選んであるにすぎないことに注意。(8-3-5)左辺の座標変数  $i$  はスカラー積を作る前であるから意味があるが、右辺はスカラー積を作った後であるから、座標変数  $i$  は意味が無くなっている訳である。

これを更に具体的に書き直すには、0 次近似の波動関数である Slater 行列式を、次のように、展開形で表現しておいた方が都合が良い。

$$\begin{aligned} \Psi &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{a_1}(\xi_1) & \psi_{a_1}(\xi_2) & \cdots & \psi_{a_1}(\xi_N) \\ \psi_{a_2}(\xi_1) & \psi_{a_2}(\xi_2) & \cdots & \psi_{a_2}(\xi_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{a_N}(\xi_1) & \psi_{a_N}(\xi_2) & \cdots & \psi_{a_N}(\xi_N) \end{vmatrix} \\ &= (N!)^{-1/2} \sum_P (-1)^P \psi_{k_1}(\xi_1) \psi_{k_2}(\xi_2) \cdots \psi_{k_N}(\xi_N) \end{aligned} \quad (8-2-6)$$

ここで、 $k_i$  は  $(a_1, a_2, \dots, a_N)$  のうちの何れか一つで、 $(a_1, a_2, \dots, a_N)$  を並べ替えた一つの結果が  $(k_1, k_2, \dots, k_N)$  である。展開形のスピン軌道関数の積は、電子座標  $(\xi_i)$  の順に各電子の 1 電子スピン軌道関数を並べたのもので、 $P$  は、

$$P = \begin{pmatrix} \xi_1 & \xi_2 & \cdots & \xi_N \\ k_1 & k_2 & \cdots & k_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & N \\ k_1 & k_2 & \cdots & k_N \end{pmatrix}$$

のように、「量子数の組み」の順列を  $(1 \ 2 \ \cdots \ N) \rightarrow (k_1 \ k_2 \ \cdots \ k_N)$  に変える操作を表す。変更された順列が偶数回の置換で実現できる時は  $(-1)^P = +1$ 、奇数回である時は  $(-1)^P = -1$  である。「量子数の組み」の全ての順列  $N!$  の場合についてそ

の和を取る．これは行列式それ自体の定義である．

(8-2-6)を (8-3-5)に代入すると，

$$\langle \Psi | \sum_{i=1}^N \hat{f}_i | \Psi \rangle = \frac{1}{(N-1)!} \sum_P \sum_{P'} (-1)^{P+P'} \langle \psi_{k_1}(1) \psi_{k_2}(2) \cdots [\hat{f}_1] \psi_{k'_1}(1) \psi_{k'_2}(2) \cdots \rangle \quad (8-2-7)$$

となる．代表の  $\hat{f}_1$  に作用するのは  $\psi_{k_1}(1)$  だけで， $\psi_{k_1}(1)$  の正規直交性から，両側に  $\psi_{k_1}(1)$  が無いと結果は 0，有れば 1 となる．即ち，0 にならない為には，少なくとも  $k_1 = k'_1$  でなければならない．他の  $\psi_{k_i}(i)$  は  $\hat{f}_1$  に作用せず， $\psi_{k'_i}(i)$  を見つけて，スカラー積を作るが，これらの正規直交性から， $k_i = k'_i$  なら 1 であるが， $k_i \neq k'_i$  なら 0 となる．従って，0 にならないのは  $(k_1 \ k_2 \ \cdots \ k_N) = (k'_1 \ k'_2 \ \cdots \ k'_N)$  の場合に限られる．これは同じ順列が左（ブラ）と右（ケット）側にあることを意味する． $P=P'$  の場合であるから，偶置換であっても，奇置換であっても， $(-1)^{P+P'} = (-1)^{2P} = +1$  である．結果として  $\langle \psi_{k_1}(1) | \hat{f}_1 | \psi_{k_1}(1) \rangle$  のみが残る．従って(8-2-7)は，

$$\langle \Psi | \sum_{i=1}^N \hat{f}_i | \Psi \rangle = \frac{1}{(N-1)!} \sum_P (-1)^{2P} \langle \psi_{k_1}(1) | \hat{f}_1 | \psi_{k_1}(1) \rangle = \frac{1}{(N-1)!} \sum_P \langle k_1 | \hat{f}_1 | k_1 \rangle \quad (8-2-8)$$

をとる．一つの  $k_1$  が与えられた時，他の「量子数の組み」 $k_i$  の可能な順列  $(k_2 \ k_3 \ \cdots \ k_N)$  は  $(N-1)!$  通りあり，後は  $k_1$  の選び方の違いだけが残る．故に，(A8-2-8)の最後の「P に関する和」→「 $(N-1)! \times$  ( $k_i$  に関する和)」になる．即ち

$$\langle \Psi | \sum_{i=1}^N \hat{f}_i | \Psi \rangle = \sum_{k_1} \langle k_1 | \hat{f}_1 | k_1 \rangle = \sum_i \langle i | \hat{f}_1 | i \rangle \quad (8-2-8')$$

となる．

### 「二電子演算子のスカラー積」

二電子演算子に関するスカラー積  $\langle \Psi | \sum_{i,j} \hat{g}_{ij} | \Psi \rangle$  についても，一電子演算子ス

カラー積についての「妙な性質」 $\langle \Psi | \sum_{i=1}^N \hat{f}_i | \Psi \rangle = N \langle \Psi | \hat{f}_1 | \Psi \rangle$  (8-3-5)，に対応するもの

が得られる． $\langle \Psi | \hat{g}_{ij} | \Psi \rangle$  を考えた時，座標変数  $(\xi_i, \xi_j)$  の組み  $(i,j)$  は，スカラー積を求めの際の積分変数だから，求めた結果には変数としては残っていない．

$\langle \Psi | \hat{f}_i | \Psi \rangle$  を考えた時と同じように，座標変数  $(i,j)$  を  $(k,l)$  に名目的に変更することは，Slater 行列式の列の交換を 2 回行うことになる．従って，名称交換前後の Slater 行列式の関係は， $\Psi = (-1)^2 \Psi = \Psi$  である．故に，

$$\langle \Psi | \hat{g}_{ij} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{g}_{kl} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{g}_{kl} | \Psi \rangle$$

である．  $\hat{g}_{ij} = \hat{g}_{ji}$  であることに注意して，異なる座標変数の対(i,j)は  $N(N-1)/2$  個あるから，

$$\langle \Psi | \sum_{i>j} \sum_j \hat{g}_{ij} | \Psi \rangle = \frac{1}{2} N(N-1) \langle \Psi | \hat{g}_{12} | \Psi \rangle \quad (8-3-10)$$

となる．  $\hat{g}_{12}$  の(1,2)の対は(i,j)の一つで，その座標変数対の代表として選んであるに過ぎない．(8-3-5)で  $i=1$  としたのと同じ理由である．一電子演算子に対する(8-3-5)も，二電子演算子に対する(8-3-10)も，個別電子は識別できないことに起因する結果であり，電子の「交換縮退(exchange degeneration)」を表現している．

「区別できないのだから，皆同じに見える」と思えば，「一電子演算子の和のスカラール積は一つの一電子演算子のスカラール積の  $N$  倍である」とか，「二電子演算子の和のスカラール積は一つ二電子演算子のスカラール積の  $N(N-1)/2$  倍である」など，「一見奇妙な性質」も理解できるであろう．交換縮退が「奇妙さ」の原因である．

以上は「区別できない電子」の座標変数に関する話しであったが，これからの議論は「区別できる量子数の組み」を主軸にして進む．一つの Slater 行列式を前提にしているので，「座標変数の組み」と「量子数の組み」は何れも  $N$  個で同じである．しかし，「識別できるかどうか」に関しては両者は全く異なるから，混乱しないように．

(8-3-10)に Slater 行列式の展開形(8-2-6)を代入すれば，

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \sum_{i>j} \sum_j \hat{g}_{ij} | \Psi \rangle &= \frac{1}{2} N(N-1) \langle \Psi | \hat{g}_{12} | \Psi \rangle \\ &= \frac{1}{2(N-2)!} \sum_P \sum_{P'} (-1)^{P+P'} \langle \psi_{k_1}(1) \psi_{k_2}(2) \psi_{k_3}(3) \cdots | \hat{g}_{12} | \psi_{k'_1}(1) \psi_{k'_2}(2) \psi_{k'_3}(3) \cdots \rangle \end{aligned} \quad (8-3-11)$$

となる．各スカラール積を見れば， $\hat{g}_{12}$  に作用するのは，左側のブラでは  $\psi_{k_1}(1), \psi_{k_2}(2)$ ，右側のケットでは  $\psi_{k'_1}(1), \psi_{k'_2}(2)$  である．少なくとも，対応する「量子数の組み」が左右に無い限り，即ち，

$$(k_1, k_2) = (k'_1, k'_2) \quad \text{又は,} \quad (k_1, k_2) = (k'_2, k'_1)$$

でないと，一電子スピン波動関数の正規直交性から，このスカラール積は 0 となる．残りの部分については，左右で順列が一致している時，即ち

$(k_3, k_4, \cdots, k_N) = (k'_3, k'_4, \cdots, k'_N)$  である時は，一電子スピン波動関数の正規直交性

から、これらのスカラー積は1である。しかし、順列が一致していないと0となる。従って、0とならないスカラー積は、

$k_n = k'_n, \quad n \geq 3$  の条件の下で、

(a)  $k'_1 = k_1, \quad k'_2 = k_2$  : 左右の順列が完全に一致する場合 ( $P=P'$ ) で、

$$(-1)^{P+P'} = (-1)^{2P} = +1 \text{ である場合,}$$

(b)  $k'_1 = k_2, \quad k'_2 = k_1$  : 左側の順列 ( $P$ ) で  $k_1, k_2$  のみを入れ替えたものが  $P'$  である場合で、

$$(-1)^{P+P'} = (-1)^P \cdot (-1)^{P'} = (-1)^P \cdot (-1)^{P+1} = -1 \text{ である場合,}$$

に限られる。従って、(8-3-11)右辺は、

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2(N-2)!} \sum_P \sum_{P'} (-1)^{P+P'} \langle \psi_{k_1}(1) \psi_{k_2}(2) \psi_{k_3}(3) \cdots | \hat{g}_{12} | \psi_{k'_1}(1) \psi_{k'_2}(2) \psi_{k'_3}(3) \cdots \rangle \\ &= \frac{1}{2(N-2)!} \sum_P [\langle \psi_{k_1}(1) \psi_{k_2}(2) | \hat{g}_{12} | \psi_{k_1}(1) \psi_{k_2}(2) \rangle - \langle \psi_{k_1}(1) \psi_{k_2}(2) | \hat{g}_{12} | \psi_{k_2}(1) \psi_{k_1}(2) \rangle] \end{aligned}$$

(a)は第一項、(b)は第二項になっている。この右辺の各スカラー積には、 $k_n = k'_n, \quad n \geq 3$  の条件が付いている。これら(N-2)個の並べ方、順列は(N-2)!通りだけある。また、 $k_1, k_2$  の並べ方も2通りあるので、Pに関する和は、 $2(N-2)!$

の因子を持つ。故に、(8-3-11)右辺の  $\frac{1}{2(N-2)!} \sum_P \rightarrow$  「異なる  $k_1, k_2$  のスカラー積の和」

$= \sum_{i \geq} \sum_j^N$  となる。即ち、

$$\langle \Psi | \sum_{i \geq} \sum_j^N \hat{g}_{ij} | \Psi \rangle = \sum_{i \geq} \sum_j^N [\langle \psi_{k_i}(1) \psi_{k_j}(2) | \hat{g}_{12} | \psi_{k_i}(1) \psi_{k_j}(2) \rangle - \langle \psi_{k_i}(1) \psi_{k_j}(2) | \hat{g}_{12} | \psi_{k_j}(1) \psi_{k_i}(2) \rangle] \quad (8-3-12)$$

である。右辺にある2種類のスカラー積を、次のような略記法で表現しておく  
と便利である。

$$\langle a b | \hat{g} | c d \rangle = \iint \psi_a^*(\xi_i) \psi_b^*(\xi_j) \hat{g}(\xi_i, \xi_j) \psi_c(\xi_i) \psi_d(\xi_j) d\xi_i d\xi_j \quad (8-3-13)$$

$a, b, c, d$  は全て一電子固有関数を表す。そして、この積分変数は、 $\xi_i = (r_i, \theta_i, \phi_i, s_{z_i})$ ,  $\xi_j = (r_j, \theta_j, \phi_j, s_{z_j})$  の8個である。スピン変数に関する積分は和で置き換えるから、二つのスピン変数に関する和と空間座標6変数に関する積分となる。(8-3-12)右辺の第一のスカラー積は、 $\langle a b | \hat{g} | a b \rangle$  に相当し、 $\langle a b | \hat{g} | a b \rangle = J_{ab}$  と書いて、「クーロン積分(Coulomb integral)」, 「直接積分(Direct integral)」, 「ク

ーロン・エネルギー」とか呼ばれる．これに対し，第二のスカラー積は， $\langle a b | \hat{g} | b a \rangle$ に相当する．こちらは波動関数を交換したものであるから， $\langle a b | \hat{g} | b a \rangle = K_{ab}$ と表記して，「交換積分(Exchange integral)」，「交換エネルギー」とか呼ばれる．一中心系では， $\langle a b | \hat{g} | a b \rangle = J_{ab} > 0$ ， $\langle a b | \hat{g} | b a \rangle = K_{ab} > 0$  である．これらの意味については，また後に述べる．

この略記法を用いると，

$$\text{「異なる } k_1, k_2 \text{ のスカラー積の和」} = \sum_{i>j} \sum_j^N [\langle i j | \hat{g} | i j \rangle - \langle i j | \hat{g} | j i \rangle]$$

になる．即ち，

$$\langle \Psi | \sum_{i>j} \sum_j^N \hat{g}_{ij} | \Psi \rangle = \sum_{i>j} \sum_j^N [\langle i j | \hat{g} | i j \rangle - \langle i j | \hat{g} | j i \rangle] \quad (8-3-14)$$

と書けば良い．左辺側の $(i, j)$ はスカラー積を作る前であるから，座標変数 $(i, j)$ を意味する．しかし，右辺側は，スカラー積を作った結果であるから，(8-3-13)の定義からも判るように，一電子スピン軌道関数のラベル（一組の量子数のセット）としての $(k_i, k_j) = (i, j)$ を意味している．両者は意味が異なるから注意．

### 「反対称化積と単純積の比較」

多電子系の0次近似の波動関数として Slater 行列式を用いた場合の一電子演算子、二電子演算子のスカラー 積から、全電子エネルギー (E) (8-3-4)は

$$\begin{aligned} E &= \iint \cdots \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\xi_1 d\xi_2 \cdots d\xi_N = \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \hat{f}_i | \Psi \rangle + \langle \Psi | \sum_{i>j}^N \sum_j \hat{g}_{ij} | \Psi \rangle \\ &= \sum_i^N \langle i | \hat{f} | i \rangle + \sum_{i>j}^N \sum_j [\langle i j | \hat{g} | i j \rangle - \langle i j | \hat{g} | j i \rangle] \end{aligned} \quad (8-3-15)$$

となる。しかし、これは余りにも簡素過ぎる表現になってしまった。これらの意味を考えるに際し、「取り付く島」もないように見える。

そこで、多電子系の0次近似の波動関数として、一電子固有関数の単純積を仮定した場合と比較してみる。一電子固有関数の単純積は多電子系の0次近似波動関数としては不適切として、採用しないことにした。しかし、(A8-3-15)の意味を考える為に、これと比べてみる。一電子固有関数の単純積は積関数 (Product functions) と呼ばれる。一方、一電子固有関数の Slater 行列式は Determinant functions とか、反対称化積関数 (Ant symmetric product functions) と呼ばれる。

1 中心多電子系 0 次近似波動関数として積関数を仮定した場合の一電子演算子のスカラー 積は、Slater 行列式に比べはるかに簡単に求められる：

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \hat{f}_i | \Psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \langle \psi_1(\xi_1) \psi_2(\xi_2) \cdots | \hat{f}_i | \psi_1(\xi_1) \psi_2(\xi_2) \cdots \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \psi_i(\xi_i) | \hat{f}_i | \psi_i(\xi_i) \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{f} | \psi_i \rangle = \sum_{i=1}^N \langle i | \hat{f} | i \rangle \end{aligned} \quad (8-3-16)$$

となり、反対称化した Slater 行列式を用いた場合と同一の結果となる。

次に、積関数による二電子演算子のスカラー 積を求めると、これも簡単に求められる：

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \sum_{i>j}^N \sum_j \hat{g}_{ij} | \Psi \rangle &= \sum_{i>j}^N \sum_j \langle \psi_1(\xi_1) \psi_2(\xi_2) \cdots | \hat{g}_{ij} | \psi_1(\xi_1) \psi_2(\xi_2) \cdots \rangle \\ &= \sum_{i>j}^N \sum_j \langle \psi_i(\xi_i) \psi_j(\xi_j) | \hat{g}_{ij} | \psi_i(\xi_i) \psi_j(\xi_j) \rangle = \sum_{i>j}^N \sum_j \langle i j | \hat{g} | i j \rangle \end{aligned} \quad (8-3-17)$$

となる。反対称化した Slater 行列式を用いた場合 (8-3-15)と比べると、「クーロン積分 (Coulomb integral)」項は共通であるが、「交換積分 (Exchange integral)」項が伴わない。従って、1 中心多電子系の0次近似波動関数として積関数を仮定

すると、全電子エネルギー(E)は以下のようになる。

$$E = \sum_i^N \langle i | \hat{f} | i \rangle + \sum_{i>j}^N \sum_j^N \langle i j | \hat{g} | i j \rangle \quad (8-3-18)$$

簡単な結果である。このことは、しかし、(8-3-15)において、第三項の交換積分が重要であることを意味している。次にもう少し立ち入ってこれらの意味を考える。

「全電子エネルギー（E），クーロン積分，交換積分の意味」

Slater 行列式を 1 中心多電子系の 0 次近似波動関数に採用すれば，全電子エネルギー（E）は，一電子演算子と二電子演算子のスカラー積で与えられることが判った．

$$E = \sum_i^N \langle i | \hat{f} | i \rangle + \sum_{i>j}^N \sum_j^N [\langle i j | \hat{g} | i j \rangle - \langle i j | \hat{g} | j i \rangle] \quad (8-3-15)$$

しかし，この表記は簡略化の為に各項の意味がかえって判りにくい．そこで初めに戻って，(8-3-15)の各項を正直に書いてみることにする．

$$\begin{aligned} \sum_i^N \langle i | \hat{f} | i \rangle &= \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i) | \psi_i \rangle \\ &= \sum_i^N \sum_{s_z = -1/2}^{+1/2} |\sigma_{m_{s_i}}(s_z)|^2 \int \psi_i^*(r) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - V(r) \right] \psi_i(r) dv \\ &= \sum_i^N \int \psi_i^*(r) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right] \psi_i(r) dv \end{aligned} \quad (8-3-19)$$

最後の等式は以下の事情を意味している．スピン変数の積分は  $s_z = \pm 1/2$  として，

$|\sigma_{m_{s_i}}(s_z)|^2$  の和をとるから， $m_{s_i} = +1/2$ ， $m_{s_i} = -1/2$  のどちらの場合でも，

$|\sigma_{m_{s_i}}(s_z)|^2 = 1$  と 0 が生じ，1 の方だけが残る．従って，空間座標の 3 変数の積分だ

けが残ることになる．(8-3-19)から，一電子演算子のスカラー積の和は，0 次近似の一電子エネルギー（kinetic and potential energies）の和であることは明らかである．

二電子演算子でのクーロン積分項は，

$$\begin{aligned} \sum_{i>j}^N \sum_j^N \langle i j | \hat{g} | i j \rangle &= \sum_{i>j}^N \sum_j^N \langle \psi_i(\xi_1) \psi_j(\xi_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi_i(\xi_1) \psi_j(\xi_2) \rangle \\ &= \sum_{i>j}^N \sum_j^N \iint e^2 \frac{|\psi_i(\xi_1)|^2 |\psi_j(\xi_2)|^2}{r_{12}} d\xi_1 d\xi_2 = \sum_{i>j}^N \sum_j^N \iint e^2 \frac{|\psi_i(r_1)|^2 |\psi_j(r_2)|^2}{r_{12}} dv_1 dv_2 \end{aligned} \quad (8-3-20)$$

最後の等式は，スピン変数の積分は消えて通常的空間座標の  $3 \times 2$  変数の積分

になることを意味している．ここに到る過程で， $|\sigma_{m_{s_i}}(s_z)|^2$ ， $|\sigma_{m_{s_j}}(s_z)|^2$  が現れる．

しかし， $s_z = \pm 1/2$  の和は，一電子演算子の場合と同様に，1 である値だけが残

るので、スピン変数の積分は見かけ上消え、空間座標だけの積分になる。  
(A8-3-20)から、クーロン積分は二つの空間軌道に対応した「電子雲」の間における静電反発エネルギーに相当することが判る。

交換積分の項は、(-1)の係数の含めて、

$$\begin{aligned} -\sum_{i>j} \sum_j \langle i|j|g|j|i \rangle &= -\sum_{i>j} \sum_j \langle \psi_i(\xi_1)\psi_j(\xi_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi_j(\xi_1)\psi_i(\xi_2) \rangle \\ &= -\sum_{i>j} \sum_j \iint e^2 \frac{\psi_i^*(\xi_1)\psi_j^*(\xi_2)\psi_j(\xi_1)\psi_i(\xi_2)}{r_{12}} d\xi_1 d\xi_2 \end{aligned}$$

である。各項の「空間変数+スピン変数」に関する積分を正直に書くと、

$$\begin{aligned} \sum_{s_{z_1}=-1/2}^{+1/2} \sigma_{m_{s_i}}(s_{z_1}) \cdot \sigma_{m_{s_j}}(s_{z_1}) \sum_{s_{z_2}=-1/2}^{+1/2} \sigma_{m_{s_j}}(s_{z_2}) \cdot \sigma_{m_{s_i}}(s_{z_2}) \iint e^2 \frac{\psi_i^*(r_1)\psi_j^*(r_2)\psi_j(r_1)\psi_i(r_2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \\ = \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \cdot \iint e^2 \frac{\psi_i^*(r_1)\psi_j^*(r_2)\psi_j(r_1)\psi_i(r_2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \end{aligned} \quad (8-3-21)$$

である。スピン変数の和に関する部分が $\delta(m_{s_i}, m_{s_j})$ のクロネッカーの $\delta$ に変わる。  
 $m_{s_i} = m_{s_j} = \pm 1/2$ の場合は、実空間変数の積分に係数1を与える。しかし、 $m_{s_i} \neq m_{s_j}$ の場合は、二つのスピン変数の和を取ると係数は0となる。従って、交換積分の項全体は、

$$-\sum_{i>j} \sum_j \langle i|j|g|j|i \rangle = -\sum_{i>j} \sum_j \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \cdot \iint e^2 \frac{\psi_i^*(r_1)\psi_j^*(r_2)\psi_j(r_1)\psi_i(r_2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \quad (8-3-22)$$

となる。同一スピン量子数を持つ一電子スピン軌道関数の対のみが関係する。  
スピン量子数が異なれば、この項は0である。

一中心系の交換積分は常に正であり、全体に(-1)の係数が付いているから、同一スピン量子数を持つ一電子スピン軌道関数の対があるだけ、この交換積分項は全電子エネルギー(E)を低下させ、系を安定化させることが判る。波動関数の反対称化により、平行なスピンを持つ電子間には、相互に避けあう相関が生じていることは既に述べた。平行なスピンを持つ電子が相互に避けあうことによって電子反発エネルギーは低下する。交換積分は、この電子反発エネルギーの低下分の絶対値を表現している。古典電磁気学からの類推は出来ない。独立に運動する電子を前提にしたクーロン積分だけでは、この電子相関によるエネルギーの低下が考慮されない。

以上のように、1中心N電子系の全エネルギーは、0次近似の波動関数として

Slater 行列式を採用すると,

$$\begin{aligned}
 E &= \sum_i^N \langle i | \hat{f} | i \rangle + \sum_{i>j}^N \sum_j^N [\langle i j | \hat{g} | i j \rangle - \langle i j | \hat{g} | j i \rangle] \\
 &= \sum_i^N \int \psi_i^*(r) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right] \psi_i(r) dv \\
 &\quad + \sum_{i>j}^N \sum_j^N \iint e^2 \frac{|\psi_i(r_1)|^2 |\psi_j(r_2)|^2}{r_{12}} dv_1 dv_2 \\
 &\quad - \sum_{i>j}^N \sum_j^N \delta(m_{si}, m_{sj}) \cdot \iint e^2 \frac{\psi_i^*(r_1) \psi_j^*(r_2) \psi_j(r_1) \psi_i(r_2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \quad (8-3-23)
 \end{aligned}$$

となる. 同一スピンの電子の数が多いほど全エネルギーは低下し, 電子エネルギーの安定化が大きいことが重要である. これは, 多電子系原子・イオンの全スピン角運動量量子数(S)が大きい状態が, エネルギーの低いより安定な電子状態であることを意味し, Hund の規則の第一則とも対応する. 電子のスピン状態が, スピン・軌道相互作用のレベルではなく, 電子反発エネルギーレベルで, 多電子系のエネルギーに関与するのは, 電子系の波動関数それ自体の固有の性質による. (8-3-21)の4つのスピン関数が $\delta(m_{si}, m_{sj})$ となったことが直接の理由である. 閉殻電子配置を取らない遷移金属元素イオンを単なる古典的電荷と見なすことが出来ない理由でもある.

ところで, 全電子エネルギー(8-3-15)=(8-3-23)は, 1 中心N電子系 $\hat{H}$ が,  
 $\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i) \right\} + \sum_{i>j}^N \sum_j^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (8-3-1)$ , その波動関数 $\Psi$  = Slater 行列式として

得られている.  $\Psi$  = Slater 行列式は, 各電子の0次近似 Hamiltonian

$\hat{H}_0(i) = \{(-\hbar^2 / (2m)) \Delta_i + V(r_i)\}$ に対する一電子固有関数から作った. そして,  $\hat{H}_0$ は

1 中心N電子系0次近似 Hamiltonian であり,  $\sum_{i>j}^N \sum_j^N \frac{e^2}{r_{ij}}$ は $\hat{H}_0$ に対する摂動である

ことを何度も述べた. これ以外の更に小さな摂動項を無視することの言い訳である. しかしながら, (8-3-1)→(8-3-15)=(8-3-23)の過程を振り返ってみよう. 「摂動法の考え方」は何か特別の役割を演じているのだろうか? (A8-3-1)から単に $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ の計算式(8-3-23)を機械的に求めただけではないか! ならば, (8-3-1)→(8-3-15)=(8-3-23)の過程は, 「摂動法の考え方」から離れて, もっと一般的な立場から理解されても良いことになる. この立場は, 次節で述べる「変分原理」に基づく Hartree-Fock の方程式へと導く.

#### (8-4) 変分法と Hartree-Fock の方程式

摂動法の立場を離れて、一中心多電子系の  $\hat{H}$  は(8-3-1)であるとまず認める。そして、全電子エネルギー(E)に関する(8-3-15)=(8-3-23)を眺めれば、(8-3-23)は、「正規直交性を備えた一電子固有関数  $\psi_i(\xi)$ , ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) の一セットが E を与える」と読むことができる。この立場から、 $\psi_i(\xi)$ , ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) の関数である E に対して変分法を適用する。これにより、E を極小にする「正規直交性を備えた一電子スピン波動関数のセット」が満足すべき条件は、連立方程式の形で得られるはずである。「正規直交性を備えた一電子スピン波動関数のセット」との前提が付いているので、「条件付き極値問題」となり、Lagrange の未定係数法を使う。Hartree-Fock の方程式と呼ばれる連立方程式が得られる。Lagrange の未定係数法については、原田(1978) § 16.4 に丁寧な解説がある。また、砂川(1991) 6章 § 3-4 にも変分原理、変分法の平易な説明がある。変分法についてはこれらを参照して頂くとして、Hartree-Fock の方程式の結果だけ書くと、

$$\left[ \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i) \right\} + \sum_{j(\neq i)}^N \int e^2 \frac{|\psi_j(\xi_j)|^2}{r_{ij}} d\xi_j \right] \psi_i(\xi_i) - \sum_{j(\neq i)}^N \left[ \int e^2 \frac{\psi_j^*(\xi_j) \psi_i(\xi_j)}{r_{ij}} d\xi_j \right] \psi_j(\xi_i) = \varepsilon_i \psi_i(\xi_i) \quad (8-4-1)$$

( $i = 1, 2, 3, \dots, N$ )

である。第二項、第三項の和は  $j \neq i$  となっている。これは  $j=i$  の時  $r_{ij}=0$  だからこれを除くことを意味するが、二つの和で同時にこのケースも和に含めてしまえば、結果はキャンセルされるので、形式的に  $j=i$  を和に含めても良い。故に、

$$\left[ \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i) \right\} + \sum_j^N \int e^2 \frac{|\psi_j(\xi_j)|^2}{r_{ij}} d\xi_j \right] \psi_i(\xi_i) - \sum_j^N \left[ \int e^2 \frac{\psi_j^*(\xi_j) \psi_i(\xi_j)}{r_{ij}} d\xi_j \right] \psi_j(\xi_i) = \varepsilon_i \psi_i(\xi_i) \quad (8-4-2)$$

である。そして、第三項については、次のように、各項の分子と分母に  $\psi^*_i(\xi_i) \psi_i(\xi_i)$  の積を掛けた形にする。その結果は  $V_{ex,i}(\xi_i) \psi_i(\xi_i)$  と表現できることが判る：

$$V_{ex,i}(\xi_i) \psi_i(\xi_i) = - \left[ \sum_j^N \int \left( \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \frac{\psi^*_i(\xi_i) \psi_j^*(\xi_j) \psi_i(\xi_j) \psi_j(\xi_i)}{\psi^*_i(\xi_i) \psi_i(\xi_i)} d\xi_j \right] \psi_i(\xi_i) \quad (8-4-3)$$

ここでは、 $\psi^*_i(\xi_i)$ ,  $\psi_i(\xi_i)$ は、軌道関数  $j$  に関する和、積分変数  $\xi_j$  と無関係であるから、これらの和記号、積分記号の中にあっても外にあっても構わないこと、 $\psi_j(\xi_i)$ は、軌道関数  $j$  に関する和の内部にさえあれば、積分記号の中でも外でも良いこと、を使っている。また、 $-[\ ]$ が  $V_{ex,i}(\xi_i)$  と書けるのは、 $[\ ]$ の内部で変数  $\xi_j$  に関する積分と軌道関数  $j$  に関する  $j=1\sim N$  の和が実行済みで、残っているのは変数  $\xi_i$  と軌道関数  $i$  に関するものだけとなっているからである。 $V_{ex,i}(\xi_i)$  は交換ポテンシャルと呼ばれる。交換積分と関連するからである。従って、(8-4-2)は、

$$\left[ \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \{V(r_i)\} + \sum_j^N \int e^2 \frac{|\psi_j(\xi_j)|^2}{r_{ij}} d\xi_j + V_{ex,i}(\xi_i) \right\} \psi_i(\xi_i) \right] = \varepsilon_i \psi_i(\xi_i) \quad (8-4-4)$$

$$(i = 1, 2, 3, \dots, N)$$

となる。一電子固有関数  $\psi_i(\xi)$  の  $i$  と座標変数  $\xi_i$  の  $i$  は紛らわしいので、 $\xi_i = (r_i, \theta_i, \phi_i, s_{z_i}) \rightarrow \xi = (r, \theta, \phi, s_z)$  とし、左辺の  $[\ ] = \hat{H}_{HF}$  と書けば、結局、Hartree-Fock の方程式は、

$$\hat{H}_{HF}(\xi) \psi_i(\xi) = \varepsilon_i \psi_i(\xi), \quad (i = 1, 2, 3, \dots, N) \quad (8-4-5)$$

の形になる。一中心一電子系の Shrodinger 方程式と同じ形式になっている。 $\hat{H}_{HF}$  の内容はやや複雑ではあるが、演算子  $\hat{H}_{HF}$  に対する固有値、固有関数が  $\varepsilon_i$ ,  $\psi_i(\xi)$  であることを明確に示している。 $\varepsilon_i$  は一電子軌道エネルギー、 $\psi_i(\xi)$  は一電子固有関数と呼ばれる。

一方、(8-3-23)で交換積分項を無視して変分法を適用すれば、やはり、一電子波動関数に関する次のような連立方程式が得られる。

$$\left[ \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i) \right\} + \sum_{j(\neq i)}^N \int e^2 \frac{|\psi_j(\xi_j)|^2}{r_{ij}} d\xi_j \right] \psi_i(\xi_i) = \varepsilon_i \psi_i(\xi_i) \quad (8-4-6)$$

$$(i = 1, 2, 3, \dots, N)$$

これは Hartree の方程式と呼ばれる。(8-4-1)左辺の第2の  $[\ ]$  が落ちたものとなる。Slater 行列式ではなく、単純積を波動関数  $\Psi$  に採用すればこの結果に到ることは明らかである。(8-4-6)も、一中心一電子系の Schrödinger 方程式と同じ形式になっている。歴史的には、Hartree の方程式が初めて、後に、Hartree が用いた一電子固有関数の単純積を、Fock が反対称化した Slater 行列式に変更し、Hartree-Fock の方程式を得ている。

$\hat{H}_{HF}$ の内容は、(8-4-4)左辺から、第一項は運動エネルギー、他の項が軌道  $i$  の電子に対する有効ポテンシャルである。(1)部分的に遮蔽された中心核電荷による  $V(r)$ , (2)  $i$  以外の全ての軌道電子がつくる静電ポテンシャル, (3)スピンの依存する交換ポテンシャル, から成ることが判る。(8-4-4)は、形式上は確かに一中心一電子系の Schrödinger 方程式と同じであるが、(2), (3)が一中心多電子系に相応しいポテンシャル項として加わっている。(2), (3)の内容に関する議論は、電荷分布、フェルミ孔、 $X\alpha$  法、密度関数法へと更につながって行く。詳しくは足立 (1991) を参照されたい。

Hartree の方程式も Hartree-Fock の方程式も数値的に解くしかない。しかし、方程式の左辺の演算子の中には、他の電子の軌道 ( $j$ ) に対する波動関数が含まれているので、全ての軌道関数 ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) が判らないと方程式を解いたことにはならない。また、球対称ポテンシャル  $V(r)$  も正確に判っているわけではないので、これも求めねばならない。従って、Hartree-Fock の方程式の場合、一中心一電子系の結果、或いは、Hartree の方程式の数値解を用いて、試行関数としての Slater 行列式や  $V(r)$  を作り、まず解を求める。用いた波動関数と新たに得られる波動関数の解が十分に一致するまで、波動関数のパラメーターを改善する。これを繰り返さねばならない。この手順は「つじつまの合う場」、「自己撞着場」を求める方法と言う意味から、Self-consistent field の方法、略して、SCF の方法と呼ばれている。実際にどう解くか自体、大変面倒な問題であり、詳しくは、Cowan(1981), 藤永 (1980, 1990) などを参照されたい。藤永 (1990) から読むと良い。タイトルは「入門分子軌道法」であるが、変分法からの原子の話も結構書かれている。藤永 (1980) には、変分原理、変分法、Hartree-Fock の方程式に関する議論がある。

Hartree-Fock の方程式の SCF 解は、一般に、一電子近似の範囲内で最良の 1 中心多電子系波動関数を与えると理解されている。Cowan(1981)は、一中心多電子系の原子について、Hartree-Fock の方程式も含めて、各種の ab-initio 計算結果とスペクトルデータを比較している。数値計算結果がどの程度精度を持つか、また、この種の計算がどのような問題を内在させているかを知るには良い。

## 「一電子軌道エネルギーと全電子エネルギーの関係」

周期表の各原子に電子が収容されて行く状況、いわゆる Atomic Aufbau, については、我々は、低い軌道から順番に電子が「詰まって行く」との描像を持っている。ただし、周期表で「順番に」は電子だけではなく、原子核の陽子も順番に増えている。そして、本当は、陽子数の増加には中性子数の増加も伴っている。周期表の各原子と言っても、電子だけが自由に順次増えて行くと思っ  
てはいけない訳である。N 個の陽子と適当な数の中性子で安定な原子核が出来たとする。そして、ここに N 個の電子を持って来て、最も安定な電子の集合状態をつくらせる。そこでは、与えられた条件下で、最もエネルギーが低い安定な「電子の詰まり方」が実現しているはずである。これが原子の基底電子配置 (ground-state electron configuration) である。この基底電子配置を記述することは、電子がどのような量子数の組みを持っているかを述べることと同じである。基底状態の各原子で電子が、どのような[n, l]の量子数を持っているのかは、様々な実験事実から決められている (CRC Handbook of Chemistry and Physics, p B1)。確かに、低いエネルギーの(n, l)軌道から順番に電子が「規則的に詰まって行く」ように見える。しかし、基底電子配置には「通則」から外れる「不規則な」基底電子配置も幾つか認められる。例えば、Z=20 の Ca から Z=30 の Zn までの系列では、基底電子配置は[Ar](3d)<sup>n</sup>(4s)<sup>2</sup>と表現でき、n=Z-20 である。しかし、Z=24 (Cr), 29(Cu)は例外で、[Ar](3d)<sup>n+1</sup>(4s)<sup>1</sup>となっている。Hartree-Fock 近似による一電子軌道エネルギーの大きさと全エネルギーとの関係は、何故、「通則」から外れる「不規則な」基底電子配置が実現するのも含めて、原子の基底電子配置を理解する為の一つの基準を提供している。

(8-4-1)の両辺に左側から $\psi_i^*(\xi_i)$ を掛けて、 $\xi_i = (r_i, \theta_i, \phi_i, s_{z_i})$ で積分すれば、一電子軌道エネルギーが得られる。

$$\varepsilon_i = H_i + \sum_{j(\neq i)}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (8-4-6)$$

ただし、 $H_i = \langle \psi_i | f | \psi_i \rangle$ ,  $J_{ij}, K_{ij}$  は(8-3-13)に関連して述べたクーロン積分と交換積分である。従って、一電子軌道エネルギーの和は、

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j(\neq i)}^N (J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (8-4-7)$$

最後の等式では、 $J_{ii} - K_{ii} = 0$  を使っている。これは、(8-4-1)→(8-4-2)の際に j=i も同時に和に含めると説明したことである。

一方、全電子エネルギーEは、(8-3-15)から、

$$E = \sum_i^N \langle i | \hat{f} | i \rangle + \sum_{i>j}^N \sum_j^N [\langle i j | \hat{g} | i j \rangle - \langle i j | \hat{g} | j i \rangle] = \sum_i^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (8-3-15)$$

これと、(8-4-7)より、全電子エネルギーEと一電子軌道エネルギーの関係は、

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (8-4-8)$$

となる。明らかに、全電子エネルギーEは一電子軌道エネルギー  $\varepsilon_i$  の和に等しくない。(8-4-7)の一電子軌道エネルギーの和では、電子反発エネルギーに係数1が付く。(8-3-15)の全電子エネルギーでは、電子反発エネルギーの係数は1/2である。従って、もし、一電子軌道エネルギーの和を全電子エネルギーEだと思ってしまうと、電子反発エネルギーを1/2だけ過剰に加えてしまっていることになる。(8-4-8)の第2項は、この過剰の補正に相当している。

可能な複数の電子配置のうちで、 $E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij})$ を最も小さくする

ものが、基底電子配置となるに違い無い。電子配置が異なれば、(n, l)が異なるわけであるから、当然、Slater 行列式は異なる。また、(n, l)が同じであっても、(m, m<sub>s</sub>)が異なれば、Slater 行列式は異なるので、そのような幾つの場合の中から、Eを最低にするものが選ばれていると考えねばならない。一電子軌道エネルギー  $\varepsilon_i$  の和だけで、基底電子配置が決まる訳では無い。

基底電子配置の原子に対する Hartree-Fock 近似による一電子軌道エネルギーの値は藤永(1980, 1990)にあるので、両者の変化の様子を比べてみると面白い。「見かけの通則」からはずれる「不規則電子配置」が実現しているのは、一電子軌道エネルギー  $\varepsilon_i$  の和だけが低ければ良いのではなく、(8-4-8)の右辺全体が低くなるべしとの条件があることの反映である。全電子エネルギーEと一電子軌道エネルギー  $\varepsilon_i$  の和との関係(8-4-8)は、低い軌道から順番に電子が「詰まって行く」との我々の描像に対する重要な「ただし書き」である。

### 「イオン化エネルギーと Koopmans の定理」

一中心多電子系原子・イオンのイオン化エネルギーとは、結合電子を無限遠に引き離すために外界から系に与えなければならないエネルギーである。(8-4-8)の結果は、一電子近似の範囲においてこのイオン化エネルギーがどのように表現できるかを教えてくれる。(8-3-15), (8-4-8)はN電子系の全エネルギーである

から、これを  $E_N$  と書く、

$$E_N = \sum_i^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (8-4-8)$$

そして軌道  $k$  の電子を取り出し、これを無限遠に持って行く為に外界からエネルギー  $I_k$  を加えたとすれば、 $I_k$  が軌道  $k$  の電子のイオン化エネルギーである。残った電子数  $(N-1)$  からなる一中心多電子系の全電子エネルギーを  $E_{N-1}$  と書くと、

$$E_N + I_k = E_{N-1} + E_{e^-}(\infty) = E_{N-1} \quad (8-4-9)$$

である。  $E_{e^-}(\infty)$  は無限遠にある電子と系の相互作用エネルギーを表すが、無限遠にあるのでこれは 0 である。従って、

$$I_k = E_{N-1} - E_N > 0 \quad (8-4-9)$$

である。(8-4-8) から  $N$  電子系の全エネルギー、

$$E_N = \sum_i^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij})$$

を、 $k$  軌道以外の部分と  $k$  軌道に関する部分に分割して書くと、

$$E_N = \sum_i^{N-1} H_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=1}^{N-1} (J_{ij} - K_{ij}) + H_k + \sum_{j=1}^{N-1} (J_{kj} - K_{kj})$$

和における  $(N-1)$  は、 $i$  又は  $j$  に関する和は  $k$  を含まないとの意味である。 $k$  軌道以外部分は  $(N-1)$  電子系の全エネルギーを表す。 $k$  軌道に関する電子反発エネルギーの  $j$  に関する和においては、 $1/2$  の係数は付かない。 $k$  は固定されており、 $j$  は  $k$  を含まないからである。 $k$  軌道に関する部分は(8-4-6)の一電子軌道エネルギーにそのまま対応する：

$$E_N = E_{N-1} + H_k + \sum_{j=1}^{N-1} (J_{kj} - K_{kj}) = E_{N-1} + \varepsilon_k$$

従って、

$$I_k = E_{N-1} - E_N = -\varepsilon_k > 0 \quad (8-4-10)$$

である。この上なく単純な結果である。これは **Koopmans** の定理と呼ばれる。一電子軌道エネルギーは結合電子に対するものであるから、当然、負の値をもつが、その符号を変えたものがイオン化エネルギーになる。もちろん、これは一電子近似の範囲内での話しである。

ところで、この単純な **Koopmans** の定理には実はもっと深い意味がある。(8-4-10) は結果的には正しい。しかし、(8-4-10) に到る過程の議論は適切ではない。 $(N-1)$  電子系の **Slater** 行列式を正直に取り扱っていないから、本当は上述の議論

は全く不十分なのである。「途中の議論は適切ではないが、結果は適切な結論と同じである」ことに時々出会う。詳しくは、藤永 (1980) § 5.4 を参照されたい。

変分法の考え方は、Hartree-Fock の方程式をはじめとする各種の ab-initio 計算の基本である。原子（一中心多電子系）に対する非相対論的 ab-initio 計算の殆どが 1970 年代末までに終了した。関心の対象は、多中心多電子系の分子、化合物、固体などに移っている。しかし、重元素の原子スペクトルが ab-initio 計算で精度良く再現できる段階に達しているとは思われない。一方、スペクトルデータを参照しながら発展してきた原子分光学の基礎は、中心力場近似と摂動法に立脚した Slater-Condon 理論であるが、この考え方は、Hartree-Fock の方程式の SCF 解である「一電子軌道エネルギー」、「一電子固有関数」を共有する立場にあり、Hartree-Fock の変分法的立場と底辺で堅い絆を保っている。もう少しありていに記せば、「たとえ変分法的 HF 法の側からあれこれ批判・非難されようとも、この絆は保って行きたいと考える立場」にある。このことを理解したとして、話を、また、中心力場近似と摂動法の世界に戻す。