

Pariser-Parr-Popleモデルにおける電子相関

— Green 関数法による —

金沢大・理 根木山 幸 夫*
青 野 茂 行

(1 0 月 2 9 日 受 理)

§ 1 緒 論

分子の電子状態理論の多くはHartree-Fock (HF) 近似を出していない。そしてこれを越えるための伝統的手段は、HF関数を基にしてConfiguration Interaction (CI) を行うことである。変分法の一つであるこの方法は数学的には満足なものであるが、実際の計算に当っては、とり得る配置の数に自から制限があり、しかもその選択に迷うという欠点がある。最近これに代って、いわゆる多体問題の手法が多く試みられてきた。これは一口に言って、扱われたいくつかの型の相互作用について摂動の無限項まで加えるということである。制約された配置によるCI法は、摂動論にみて低次の摂動で満足しているともいえるから、その結果が必ずしもよくないことは多体問題的手法への期待を大きくする。

いくつかの多体問題的手法のうちここではGreen関数法をとりあげる。これを共役分子に応用して、この系のGreen関数を運動方程式の方法で求め、電子相関の効果を論じたのはLinderberg と Öhrn¹⁾ がはじめである。彼等の結果は必ずしも成功とはいえなかった。その理由として、彼等が採用したmodel Hamiltonianが同じ site の上だけで相関を考えた、いわゆるHubbard Hamiltonian²⁾であったこと、ならびに高次のGreen関数を低次のGreen関数であらわすdecouplingの方法に問題があったことが指摘された。彼等は後者を重視しdecouplingの方法を改良した仕事を続けて行っている。³⁾ 我々は、

* 現在北大理第二化学科大学院

異なった site 間の相関をも考慮した Pariser - Parr - Pople (P-P-P) Hamiltonian を model Hamiltonian として, 改良された decoupling の方法を採用して議論を進める。

§ 2 General

共役分子の電子ハミルトニアンは P-P-P 近似で

$$H = \sum_{r\mu} \alpha_r n_{r\mu} + \sum_{rs\mu} \beta_{rs} a_{r\mu}^+ a_{s\mu} + \frac{1}{2} \sum_{rs\mu\mu'} \gamma_{rs} n_{r\mu} n_{s\mu'} \quad (1)$$

とかける。ここで $a_{r\mu}^+$, $a_{s\mu}$ はそれぞれ site r, s にスピン μ の電子を生成, 消滅する演算子で交換関係をもつ。

$$[a_{r\mu}^+, a_{s\mu'}]_{\pm} = \delta_{rs} \delta_{\mu\mu'} \quad (2)$$

また

$$n_{r\mu} = a_{r\mu}^+ a_{r\mu} \quad (3)$$

分子積分 $\alpha_r, \beta_{rs}, \gamma_{rs}$ は次のように定義される。原子軌道関数を χ_r, χ_s とかき, Core Hamiltonian を H_{core} とすれば

$$\alpha_r = \int \chi_r(1) H_{\text{core}}(1) \chi_s(1) dv_1, \quad (4)$$

$$\beta_{rs} = \int \chi_r(1) H_{\text{core}}(1) \chi_s(1) dv_1$$

であり, 電子間の反発積分 γ_{rs} は

$$\gamma_{rs} = \int \chi_r(1) \chi_s(2) \frac{e^2}{r_{12}} \chi_r(1) \chi_s(2) dv_1 dv_2 \quad (4a)$$

である。

Hamiltonian (1) を後の計算の便宜のためにすこし書き換えておく:

$$H = \sum_{r\mu} \tilde{\alpha}_r n_{r\mu} + \sum_{rs\mu} \beta_{rs} a_{r\mu}^+ a_{s\mu} + \frac{1}{2} \sum_{rs\mu\mu'} \gamma_{rs} \tilde{n}_{r\mu} \tilde{n}_{s\mu'}, \quad (5)$$

ここで

$$\begin{aligned}\tilde{n}_{r\mu} &= n_{r\mu} - \langle n_{r\mu} \rangle, \\ \tilde{\alpha}_r &= \alpha_r + \sum_{s\mu} \gamma_{rs} \langle n_{s\mu} \rangle,\end{aligned}\quad (5a)$$

Hamiltonian (5) と (1) の相違は定数項 $\gamma_{rs} \langle n_{r\mu} \rangle \langle n_{s\mu'} \rangle$ だけである。
 $\langle \dots \rangle$ は一般には ensemble average, 温度零のときは基底状態についての平均を示す。

式 (5) において, 対角項を落し, さらに β_{rs}, γ_{rs} 等を $\gamma_{rr} \equiv \gamma$ を単位にして書くことにする。すなわち今後は

$$\beta_{rs} \rightarrow \beta_{rs}/\gamma, \quad \gamma_{rs} \rightarrow \gamma_{rs}/\gamma$$

の意味にする,

$$H = \sum_{rs\mu} \beta_{rs} a_{r\mu}^+ a_{s\mu} + \frac{1}{2} \sum_{rs\mu\mu'} \gamma_{rs} \tilde{n}_{r\mu} \tilde{n}_{s\mu'} \quad (6)$$

これが我々の採用する model Hamiltonian である。式 (6) の和については注意を要する。第一の和は $r \neq s$ についてのみとり, 第二の和においては $r = s$ のとき $\mu' = -\mu$ でなければならない。式 (6) の第一項 (落した対角項を加えて) が HF 近似の Hamiltonian であり, 第二項が電子相関を与える。第二項で $r = s$ の項のみを考慮した Hamiltonian を Hubbard Hamiltonian という。

$$H_{\text{HUB}} = \sum_{rs\mu} \beta_{rs} a_{r\mu}^+ a_{s\mu} + \frac{1}{2} \sum_{r\mu} \gamma_{rr} n_{r\mu} n_{r-\mu} \quad (7)$$

常法に従って 2 時間 Green 関数 (retarded) を定義する。

$$\begin{aligned}G_{AB} &\equiv \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle \\ &= -i\theta(t-t') \langle [A(t), B(t')]_+ \rangle,\end{aligned}\quad (8)$$

$$\theta(t) = \begin{cases} 1, & t > 0 \\ 0, & t < 0 \end{cases} \quad (9)$$

G_{AB} の時間 t に関する運動方程式をつくり, その t についての Fourier 変換をとれば

$$\omega \langle A; B \rangle_{\omega} = \frac{1}{2\pi} \langle [A, B]_{+} \rangle + \langle [A, H]; B \rangle_{\omega}, \quad (10)$$

ここでは $\hbar = 1$ としてあり, ω はエネルギーパラメーターである。以下の議論では Green 関数が ω -表示であることを示す添字を必要がない限り省く。

運動方程式 (10) が解けて $\langle A; B \rangle$ が求められたとする。そのとき相関関数 $\langle B A \rangle$ は

$$\langle B A \rangle = - \lim_{\delta \rightarrow 0} \int 2 \operatorname{Im} \langle A; B \rangle_{\omega + i\delta} f(\omega) d\omega \quad (11)$$

となる。ここで $f(\omega)$ は分布関数。

さて我々の場合, $A = a_{r\mu}, B = a_{s\mu}^{+}$ として, (5) と (2) から

$$\sum_{r\mu} a_{r\mu}^{+} [H, a_{r\mu}] = -H - \frac{1}{2} \sum_{rs\mu\mu'} \gamma_{rs} \tilde{n}_{r\mu} \tilde{n}_{s\mu} - \sum_{rs\mu\mu'} \tilde{n}_{r\mu} \langle n_{s\mu'} \rangle$$

を得る。従って全エネルギーは $\langle \tilde{n}_{r\mu} \rangle = 0$ だから

$$E_0 = \langle H \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \left[\sum_{rs\mu} \beta_{rs} \langle a_{r\mu}^{+} a_{s\mu} \rangle - \sum_{r\mu} \langle a_{r\mu}^{+} [H, a_{r\mu}] \rangle \right], \quad (12)$$

第 2 項が

$$\langle a_{r\mu}^{+} [H, a_{r\mu}] \rangle = i \int_C \omega \langle a_{r\mu}; a_{s\mu} \rangle d\omega \quad (13)$$

積分路 C ; 実軸を含む上半分の円周
に注意して

$$E_0 = - \frac{i}{2} \int d\omega \sum_{rs\mu} (\omega \delta_{rs} + \beta_{rs}) \langle a_{r\mu}; a_{s\mu}^{+} \rangle \quad (14)$$

§ 3 Roth Algebra

運動方程式 (10) の右辺の第 2 項から高次の Green 関数があらわれ、この高次の Green 関数に対する運動方程式にさらに高次の Green 関数があらわれることはよく知られている。この連鎖をたち切る (decouple) ために適当な近似がつかわれる。

Hubbard は $(1-n_{r-\mu})a_{r\mu}$ と $n_{r-\mu}a_{r\mu}$ がつくる状態が H_{HUB} の $r_{rr}n_{r\mu}n_{r-\mu}$ に対して固有状態になっていることを見出した。²⁾ そこで Linderberg と Öhrn は³⁾ それらの 1 次結合

$$\begin{aligned} a_{r\mu} &= (1-n_{r-\mu})a_{r\mu} + n_{r-\mu}a_{r\mu}, \\ b_{r\mu} &= Z_r(n_{r-\mu} - \langle n_{r-\mu} \rangle)a_{r\mu}, \\ Z_r &= [\langle n_{r-\mu} \rangle(1-\langle n_{r-\mu} \rangle)]^{-1/2}, \end{aligned} \quad (15)$$

を basic operators とみなして、高次の Green 関数をこれらをつかってあらわすことを提案した。 $b_{r\mu}$ は電子密度の平均からのずれをあらわす operator になっているから、原子価結合法でイオン項を混ぜるという近似に類似する。

一方 Roth⁴⁾ の方法はより数学的に整備されていて、上記の近似を再現することもそれ以上に進むことも可能である。

式 (10) の第 2 項を見て、

$$[A_n, H] = \sum_m K_{nm} A_m \quad (16)$$

をみたす演算子の組 A_n があつたと仮定する。そのとき Green 関数を求める問題は係数 K_{nm} を求めることに帰着する。

式 (16) の両辺と A_p^\dagger の反交換関係をつくれば

$$\langle [[A_n, H], A_p^\dagger]_+ \rangle = \sum K_{nm} \langle [A_m, A_p^\dagger] \rangle \quad (17)$$

ここで

$$\begin{aligned} E_{nm} &= \langle [[A_n, H], A_m^+]_+ \rangle, \\ N_{nm} &= \langle [A_n, A_m^+]_+ \rangle \end{aligned} \quad (18)$$

をそれぞれ、エネルギー行列、規格化行列とよぶことにする。式(17)は行列記号で

$$E = KN \quad (19)$$

E_{nm} と N_{nm} がえられて N が non-singular ならば K が求められる。 E も N も Hermitian であることが証明されている。

式(17)を(10)にいれると、

$$\omega \langle A_n; B \rangle = \frac{1}{2\pi} \langle [A_n, B]_+ \rangle + \sum K_{nm} \langle A_m; B \rangle, \quad (20)$$

従って

$$\langle A_n; B \rangle = \sum_m \tilde{G}_{nm} \langle [A_m; B]_+ \rangle, \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \tilde{G} &= \frac{1}{2\pi} (\omega + i\delta - K)^{-1} \\ &= \frac{1}{2\pi} N [N(\omega + i\delta) - E]^{-1} \end{aligned} \quad (22)$$

簡単な場合として、もし B が A_n の組の一つであるときは

$$G = \frac{1}{2\pi} N [N(\omega + i\delta) - E]^{-1} N \quad (23)$$

§ 4 P-P-P Model

我々は P-P-P Hamiltonianをつかって § 3の Roth Algebra を行う。

式(10)の第2項の交換関係を計算してみると、

$$[a_{r\mu}, H] = \sum_r \beta_{rr'} a_{r'\mu} + \sum_{r''\mu''} \gamma_{rr''} \tilde{n}_{r''\mu''} a_{r\mu} \quad (24)$$

を得る。従って我々は basic operators として、

$$\begin{aligned}
 & a_{r\mu} , \\
 & b_{r\mu} = \sum_{r'\mu'} \gamma_{rr'} \tilde{n}_{r'\mu'} a_{r\mu} , \quad (25)
 \end{aligned}$$

或はそれらの Fourier Transforms

$$\begin{aligned}
 A_{k\mu} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} a_{r\mu} \\
 B_{k\mu} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} b_{r\mu}
 \end{aligned} \quad (26)$$

を採る。ここで N は site の数, $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ は $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_r}$ (\mathbf{k} は波数ベクトル, \mathbf{R}_r は位置ベクトル) の略である。なお以下の計算では我々の系が spacial homogeneity (translational invariance) をもつと仮定するから, (26) の組を完全であると仮定して議論を進める。

まづ規格化行列

$$N_{k\mu} = \begin{pmatrix} n_0 & n_1 \\ n_1 & n_2 \end{pmatrix} \quad (27)$$

を計算する。

$$\begin{aligned}
 n_0 &= \langle [A_{k\mu} , A_{k\mu}^+]_+ \rangle = 1 \\
 n_1 &= \langle [A_{k\mu} , B_{k\mu}^+]_+ \rangle = \langle [B_{k\mu} , A_{k\mu}^+]_+ \rangle \\
 &= \sum_{\mathbf{s}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{s}} \gamma_{0\mathbf{s}} \langle a_{\mathbf{s}\mu}^+ a_{0\mu} \rangle , \\
 n_2 &= \langle [B_{k\mu} , B_{k\mu}^+]_+ \rangle \\
 &= \sum_{\mathbf{s}\mu} \gamma_{0\mathbf{s}}^2 (\langle n_{\mathbf{s}\mu} \rangle - \langle n_{\mathbf{s}\mu} \rangle^2) - 2 \sum_{\mathbf{s}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{s}} \gamma_{0\mathbf{s}} \langle a_{\mathbf{s}\mu}^+ b_{0\mu} \rangle ,
 \end{aligned} \quad (28)$$

つぎにエネルギー行列

$$E_{k\mu} = \begin{pmatrix} e_0 & e_1 \\ e_1 & e_2 \end{pmatrix} \quad (29)$$

は

$$\begin{aligned} e_0 &= \beta_k + n_1, \\ e_1 &= t + n_2, \\ e_2 &\cong 0. \end{aligned} \quad (30)$$

ただし

$$\begin{aligned} \beta_k &= \sum_s e^{iks} \beta_{s0}, \\ t &= - \sum_s e^{iks} \beta_{0s} \gamma_{0s} \langle a_{0\mu}^+ a_{s\mu} \rangle, \end{aligned} \quad (31)$$

式(28)及び(30)を導くときに次の様な考察をつかった。式(5)における $\gamma_{rr} \equiv \gamma$, $|\beta_{rs}|$ の値はそれぞれ 10 eV 程度, 2~3 eV 以下であるから $\gamma \gg |\beta_{rs}|$, すなわち(6)の上の置き換えによって $|\beta_{rs}| \ll 1$ と仮定してよい。またこれからの計算で, $\langle a_{s\mu}^+ a_{0\mu} \rangle \propto \beta_{s0}$, $\langle a_{s\mu}^+ b_{0\mu} \rangle \propto \beta_{s0}^2$ であることがわかるから, 我々は(28),(30)で β_{s0}^2 の項まで保持し, それ以上の項は無視した。

規格化行列及びエネルギー行列を計算するためには, 相関関数 $\langle a_{0\mu}^+ a_{s\mu} \rangle$ 又は $\langle a_{s\mu}^+ b_{0\mu} \rangle$ を知らねばならない。ところでこれらは(11)により求めようとするGreen関数によってあらわすことができる。そうすれば我々は一応 self-consistent な定式化を行ったことになる。然し我々は具体的に解く方法として逐次近似をとることにする。

§ 5 Hubbard Limit

逐次近似で解くための最初の近似としてHubbard Hamiltonian(7)に対するGreen関数を求めることにする。そのためには(28),(30)及び(31)において

$$\begin{aligned} \gamma_{0s} &\rightarrow \delta_{0s} \\ \text{site } s \text{ の spin を } &-\mu \end{aligned}$$

とすればよい。相関関数又はGreen関数が spin について対角的であることを

考えて,

$$N_{k\mu}^{\text{HUB}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \langle n_{0-\mu} \rangle - \langle n_{0-\mu} \rangle^2 \end{pmatrix} \quad (32)$$

$$E_{k\mu}^{\text{HUB}} = \begin{pmatrix} \beta_k & \langle n_{0-\mu} \rangle - \langle n_{0-\mu} \rangle^2 \\ \langle n_{0-\mu} \rangle - \langle n_{0-\mu} \rangle^2 & 0 \end{pmatrix} \quad (33)$$

これらを(23)にいれると

$$G_{k\mu}^{\text{HUB}} = \frac{1}{(\omega - \omega_+) (\omega - \omega_-)} \begin{pmatrix} \omega & n_2^{\text{HUB}} \\ n_2^{\text{HUB}} (\omega - \beta_k) & n_2^{\text{HUB}} \end{pmatrix} \quad (36)$$

ここで

$$n_2^{\text{HUB}} = \langle n_{0-\mu} \rangle - \langle n_{0-\mu} \rangle^2 \quad (37)$$

$$\omega_{\pm} = \frac{\beta_k}{2} \pm \sqrt{n_2^{\text{HUB}} \left(1 + \frac{\beta_k^2}{8n_2^{\text{HUB}}} \right)} \quad (38)$$

これらの結果は Roth⁴⁾の与えた結果と見かけ上異なる。それは使用した Hamiltonian のちがいによるものである。

§ 6 Quasi-particle Energy及びGround State Energy

すでにのべたように我々がGreen関数を求めようとすれば(28)および(31)における相関関数を知る必要がある。そこで逐次近似で計算を進めるとして、これらを G^{HUB} から求めることにする。(36)~(38)と(11)により

$$\langle n_{r\mu} \rangle = 1/2, \quad (39a)$$

$$\langle a_{s\mu}^+ a_{r\mu} \rangle = -\beta_{rs} / 2, \quad (39b)$$

$$\langle a_{s\mu}^+ b_{r\mu} \rangle = -\frac{1}{8N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{s}-\mathbf{r})} \beta_{\mathbf{k}}^2, \quad (39c)$$

$\langle n_{r\mu} \rangle$ が site ならびに spin に無関係なのは我々の系が spacial

homogeneityであり、しかも各 site が電子 1 個ずつ出すと仮定したから当然であろう。 $\langle a_{s\mu}^+ a_{r\mu} \rangle$ と $\langle a_{s\mu}^+ b_{r\mu} \rangle$ がそれぞれ β_{rs} の 1 次, 2 次に比例することは注意しておく必要がある。

これらの値を再び (27)~(31) にいれればより高い近い近似で E 及び N を得る。Hubbard Limit の場合と対比して下に示すことにする。

$$N_{k\mu}^{\text{HUB}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1/4 \end{pmatrix}, \quad E_{k\mu}^{\text{HUB}} = \begin{pmatrix} 2\beta K & 1/4 \\ 1/4 & 0 \end{pmatrix} \quad (40)$$

$$N_{k\mu} = \begin{pmatrix} 1 & -r_{01}\beta K \\ -r_{01}\beta K & \frac{1}{4}+y \end{pmatrix}, \quad E_{k\mu} = \begin{pmatrix} (2-r_{01})\beta K & \frac{1}{4}+y \\ \frac{1}{4}+y & 0 \end{pmatrix} \quad (41)$$

$$y = \frac{1}{2} \sum_{s \neq 0} r_{0s}^2$$

上の結果をえるためには β_{rs} は nearest neighbor $\beta_{01} \equiv \beta$ のみを考慮した。そのとき

$$\begin{aligned} \beta_k &= \sum_s e^{iks} \beta_{0s} = 2\beta \cos k \\ &\equiv 2\beta K \end{aligned} \quad (42)$$

N および E がそれぞれ (27), (29) で与えられるとき G は

$$G = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix} \quad (43)$$

の形で求められるが、ここで必要な G_{11} のみを明らかにかけば

$$G_{11} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{A_+}{\omega - \omega_+} + \frac{A_-}{\omega - \omega_-} \right) \quad (44)$$

$$\omega_{\pm} = \frac{1}{2(n_0 n_2 - n_1^2)} \left[(n_0 e_2 + n_2 e_0 - 2n_1 e_1) \pm \left\{ (n_0 e_2 + n_2 e_0 - 2n_1 e_1)^2 - 4(n_0 n_2 - n_1^2)(e_2 e_0 - e_1^2) \right\}^{1/2} \right] \quad (44a)$$

$$A_{\pm} = \pm (B + \omega_{\pm}) / (\omega_+ - \omega_-), \quad (44b)$$

$$B = (2n_1 e_1 - n_0 e_2 - n_1^2 e_0) / (n_0 n_2 - n_1^2) \quad (44c)$$

これに(41)をいれるとまづ quasi - particle energy は

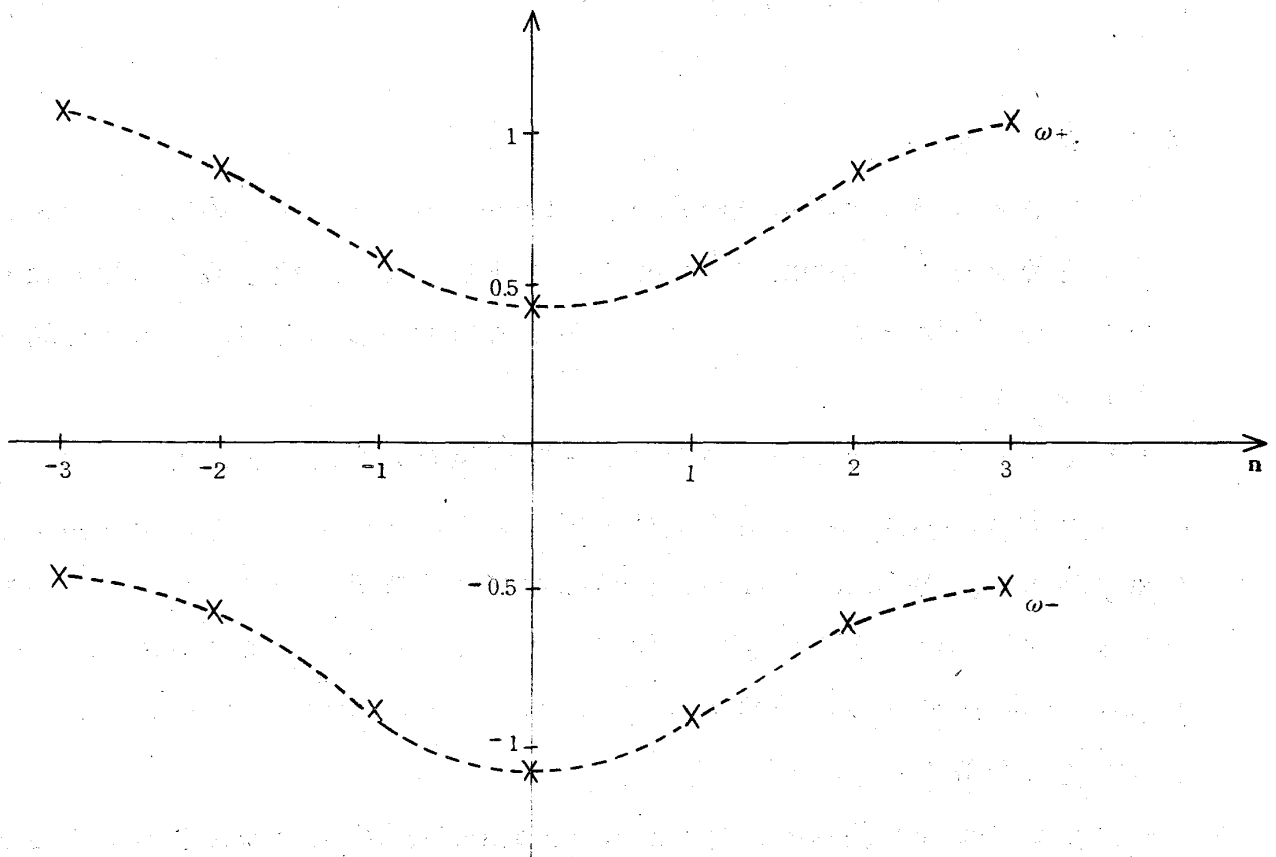
$$\omega_{\pm} = \beta K (1 + r_{01}/2) \pm [\sqrt{Y} + \frac{\beta^2 K^2}{2\sqrt{Y}} (1 + r_{01} + \frac{5}{4} r_{01}^2)], \quad (45)$$

$$Y = \frac{1}{4} + \frac{1}{2} \sum_{s \neq 0} r_{0s}^2, \quad (45a)$$

ここでSについての和は ± 1 のみを考慮し、しかも $r_{01} = r_{0-1} = \frac{1}{2}$ としてみる。そのとき

$$\omega_{\pm} = \pm \sqrt{2}/2 + \frac{5}{4} \beta K \pm \sqrt{2} \beta^2 K^2, \quad (46)$$

$\beta = -0.25$ としてこれをBenzeneについて示したのが図1である。



第1図 Benzene (N=6, $\beta = -0.25$) の quasi - particle energy

つぎに A_{\pm} を計算すると

$$A_{\pm} = \frac{1}{2} \left(1 \pm \frac{\beta K}{2\sqrt{2}} \right) \quad (47)$$

これを (44) へいれると我々が欲する Green 関数は完全に決定される。

最後に (14) を使って全エネルギーを求めると

$$E_0 = \sum_k \left[-\frac{\sqrt{2}}{4} + \frac{14}{8} \beta k - \frac{29}{32} \sqrt{2} \beta^2 K^2 \right],$$

この定数項を除き, k の 1 次の項の和が消えることに注意して, 電子 1 個当りのエネルギーを求めると

$$\begin{aligned} E_0 / N &= -\frac{29}{32} \sqrt{2} \beta^2 \sum_k K^2 / N \\ &= -0.637 \beta^2 \end{aligned} \quad (48)$$

§ 7 議 論

我々が最後に得た無限に長い Ring Polyene のエネルギーの値, $-0.637 \beta^2$ は正確な値⁵⁾ $-0.6931 \beta^2$ にくらべて非常によい。然し我々の数値は計算の途中で行った種々のパラメーターに対する粗雑な見つものために信頼がおけるものではない。

それよりも異なった site の間の電子間反発をいれたことにより従来の Hubbard Hamiltonian による機構がどのような変更をうけたかを考察する方が興味がある。Hubbard Hamiltonian が与える機構は一口に言って次の如くである。同じ site 上での強い相関 γ によって, レベルがまづ particle level と hole level の 2 つに分離する。そのおのおのが transfer integral β によって更に分離する。

一方我々の場合も基本的には Hubbard Hamiltonian の場合と異なることはないが, (40) と (41) の比較から見られる通り 2 つの附加的な作用が加わる。第 1 にエネルギー行列の非対角項にあらわれた γ は異なった site からの寄与であり, Hubbard Hamiltonian からの寄与 $1/4$ にくらべて決して小さくな

い。このために particle-hole levelsの間隔は更に増大する。第2にエネルギー行列の対角項又は規格化行列の非対角項にあらわれた γ_{01} βK なる項は異なった site 間の電子相関と β の相乗的な効果であり、その結果(45)で見られる通り β が $\gamma_{01}/2$ 程度 renorm lizeされた。いかえれば、一つの電子は γ で同じ site の上の電子と相関するだけでなく、となりの site へとび移りそこで $\beta \gamma_{01}$ の大きさで相関するのである。

附 記

この研究の途上、西川清、古田准一の両君は常時議論に参加してくれた。感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) J. Linderberg and Y. Öhrn, Proc. Roy. Soc., **A 285**, 445 (1965)
Y. Öhrn and J. Linderberg, phys. Rev., **139**, A1036(1965)
- 2) J. Hubbard, Proc. Roy, Soc., **A 281**, 401(1964)
- 3) J. Linderberg and Y. Öhrn, J. Chem. Phys. **49**, 710-716
(1968)
- 4) L. M. Roth Phys. Rev. Letters **20** 431(1968), Phys. Rev.,
184, 451(1969), ibid, **186**, 428
- 5) L. Hulthén, Arkov Mat. Fys. Astr. **26A**, 11 (1938)