

## 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

( 10月29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。変分法の一種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。これは一口にいって、選ばれたい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 Ohrn<sup>1)</sup> がはじめである。彼等の結果は必ずしも成功とはいえないかった。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 Hamiltonian<sup>2)</sup> 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いている。<sup>3)</sup> 我々は、

\* 現在北大理第二化学科大学院

根木山幸夫・青野茂行

異なる 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  $\mu$  の電子を生成, 消滅する演算子で反交換関係をもつ。

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

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  $\chi_r$ ,  $\chi_s$  とかき, Core Hamiltonian を  $H_{\text{core}}$  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  $\gamma_{rs}$  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:

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

## Pariser-Parr-Popleモデルにおける電子相関

ここで

$$\tilde{n}_{r\mu} = n_{r\mu} - \langle n_{r\mu} \rangle, \quad (5a)$$

$$\tilde{\alpha}_r = \alpha_r + \sum_{s\mu} \gamma_{rs} \langle n_{s\mu} \rangle,$$

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 avarage, 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  $\beta_{rs}, \gamma_{rs}$  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。

$$G_{AB} \equiv \langle A(t), B(t') \rangle$$

$$= -i\theta(t-t') \langle [A(t), B(t')]_+ \rangle, \quad (8)$$

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

根木山幸夫・青野茂行

$G_{AB}$  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、 $\omega$  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  $\omega$ -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

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

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

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle H \rangle \\ &= \frac{1}{2} \left[ \sum_{rs\mu} \beta_{rs} \langle a_{r\mu}^+ a_{s\mu} \rangle - \sum_{r\mu} \langle a_{r\mu}^+ [H, a_{r\mu}] \rangle \right], \end{aligned} \quad (12)$$

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

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

## Pariser-Parr-Popleモデルにおける電子相關

## § 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関数があらわされる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 $\gamma_{rr}n_{r\mu}n_{r-\mu}$ に対して固有状態になっていることを見出した。<sup>2)</sup>そこでLinderbergとOhrnは<sup>3)</sup>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Roth<sup>4)</sup>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 $A_n$ があったと仮定する。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 $A_p^+$ の反交換関係をつければ

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

ここで

根木山幸夫・青野茂行

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

$$N_{nm} = \langle [ A_n, A_m^+ ]_+ \rangle$$

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

$$E = K N \quad (19)$$

$E_{nm}$  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、

## Pariser-Parr-Popleモデルにおける電子相關

$$a_{r\mu},$$

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

或はそれらの Fourier Transforms

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

を探る。ここでNは site の数,  $e^{ikr}$  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。

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

つぎにエネルギー行列

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

根木山幸夫・青野茂行

は

$$\begin{aligned} e_0 &= \beta_k + n_1, \\ e_1 &= t + n_2, \\ e_2 &\approx 0, \end{aligned} \tag{30}$$

ただし

$$\begin{aligned} \beta_k &= \sum_s e^{i k s} \beta_{s0}, \\ t &= - \sum_s e^{i k s} \beta_{0s} \gamma_{0s} \langle a_{0\mu}^+ a_{s\mu} \rangle, \end{aligned} \tag{31}$$

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10ev程度, 2~3ev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 $\beta_{s0}^2$ 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

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

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

## Pariser-Parr-Popleモデルにおける電子相關

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 Roth<sup>4)</sup> 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

すでに述べたように我々が Green 関数を求めようとすれば (28) および (31) における相關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  $G^{\text{HUB}}$  から求めることにする。 (36)~(38) と (11) により

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

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

$$\langle a_{s\mu}^+ a_{r\mu} \rangle = -\frac{1}{8N} \sum_k e^{ik(s-r)} \beta_k^2, \quad (39c)$$

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

根木山幸夫・青野茂行

homogeneityであり、しかも各 site が電子 1 個づ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  $\beta_{rs}$  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。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## Pariser-Parr-Popleモデルにおける電子相關

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

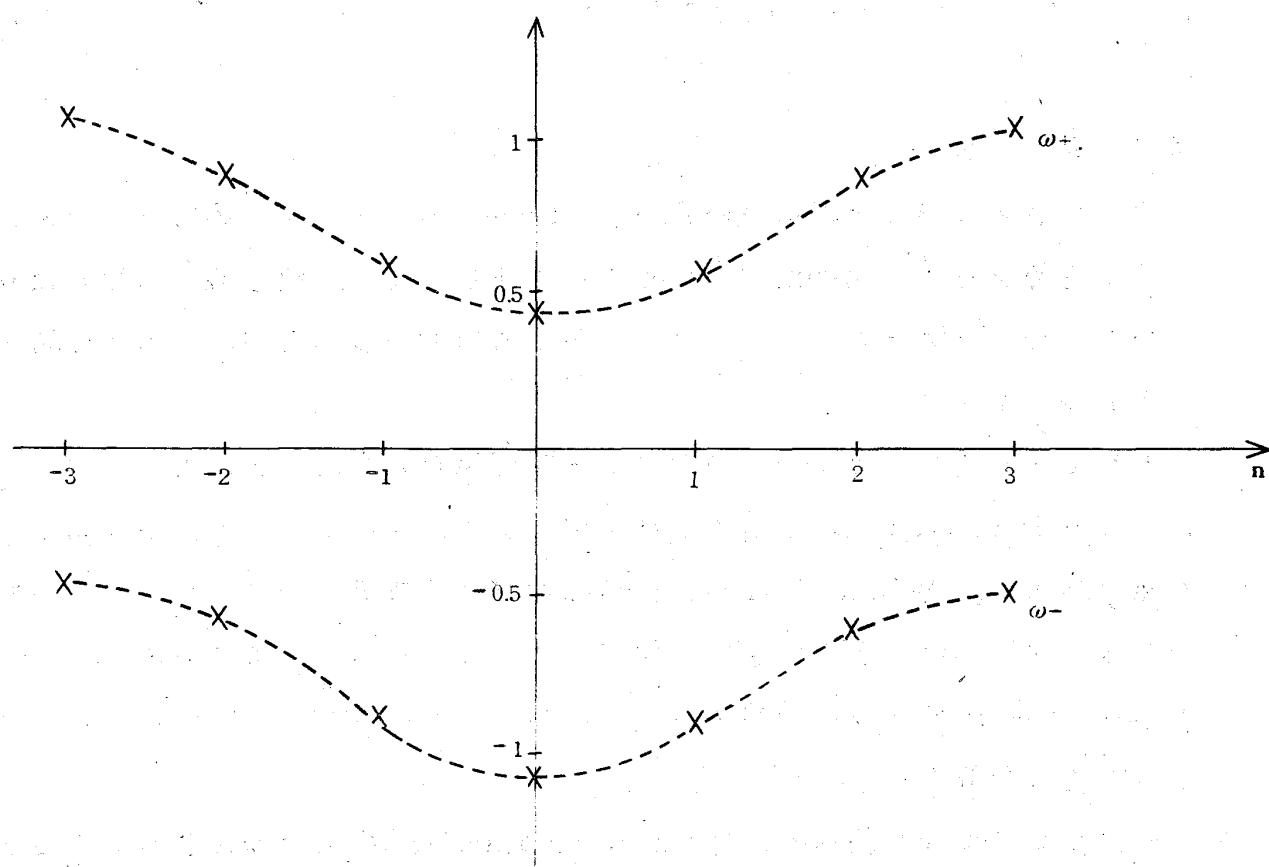
$$\omega_{\pm} = \beta K (1 + r_{01}/2) \pm [\sqrt{Y} + \frac{\beta^2 K^2}{2\sqrt{Y}} (1 + r_{01} + \frac{5}{4} r_{01}^2)], \quad (45)$$

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

ここで S についての和は  $\pm 1$  のみを考慮し、しかも  $r_{01} = r_{0-1} = r_2$  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

根木山幸夫・青野茂行

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

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

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 個当たりのエネルギーを求める

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

## § 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<sup>5)</sup>  $-0.6931 \beta^2$  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り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たし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いって次の如くである。同じ site 上での強い相関  $\gamma$  によって, レベルがまづ particle level と hole level の 2 つに分離する。そのおのが transfer integral  $\beta$  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  $y$  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

## Pariser-Parr-Popleモデルにおける電子相関

い。このために particle-hole levels の間隔は更に増大する。第 2 にエネルギー一行列の対角項又は規格化行列の非対角項にあらわれた  $\gamma_{01} \beta K$  なる項は異なる site 間の電子相関と  $\beta$  の相乗的な効果であり、その結果 (45) で見られる通り  $\beta$  が  $\gamma_{01} / 2$  程度 renormalize された。いいかえれば、一つの電子は  $\gamma$  で同じ site の上の電子と相関するだけではなく、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。感謝の意を表する。

## 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, Arkiv Mat. Fys. Astr. 26A, 11 (1938)