一般化された Hückel 理論

青野茂行

Hückel 理論の Hamiltonian は spin-less。これを一般化して、spin-dependent にする、

$$\beta_{ra} \rightarrow \begin{pmatrix} \beta_{\uparrow\uparrow} & \beta_{\uparrow\downarrow} \\ \beta_{\downarrow\uparrow} & \beta_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \tag{1}$$

単純 Hückel 理論では非対角項は存在しない。しかし、電子間相が作用を詳しく考慮すれば意味がある。電子は spinor だから、場の演算子を

$$\phi(x) = \begin{pmatrix} \phi_\uparrow(x) \\ \phi_\downarrow^+(x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{i\uparrow} \\ a_{i\downarrow}^+ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_{i\uparrow}(x) & \chi_{i\downarrow}^*(x) \end{pmatrix} \tag{2}$$

と南部表示し、電子間相互作用を行列で表し、Pauli の spin 行列で展開すればその対角部分から、通常の direct 及び exchange 項がえられる。

$$\begin{aligned} H^{dia} &= (\mathbf{a}_r^+\sigma^3\mathbf{a}_s)h_{rs} \\ &+ (\mathbf{a}_r^+\sigma^3\mathbf{a}_s)\left\{\frac{1}{2}v_{rs;tu} < \mathbf{a}_t^+\sigma^3\mathbf{a}_u >\right\} \\ &- (\mathbf{a}_r^+\sigma^\uparrow\mathbf{a}_s)\frac{1}{2}\left\{v_{ru;ts} < \mathbf{a}_t^+\sigma^\uparrow\mathbf{a}_u >\right\} - (\mathbf{a}_r^+\sigma^\downarrow\mathbf{a}_s)\frac{1}{2}\left\{v_{ru;ts} < \mathbf{a}_t^+\sigma^\downarrow\mathbf{a}_u >\right\}. \end{aligned} \tag{3}$$

これが、Hückel 理論の相互作用 β_{rs} の意味である。従って、量子化学の多電子理論は、SCF の段階までは、理論的な構造において、Hückel 理論と同等である。

spin について非対角的な Hamiltoninan は超伝導状態を表す

$$H^{super} = (\mathbf{a}_r^+\sigma^+\mathbf{a}_s)\frac{1}{2}\left\{v_{ru;ts} < \mathbf{a}_t^+\sigma^-\mathbf{a}_u >\right\} + (\mathbf{a}_r^-\sigma^-\mathbf{a}_s)\frac{1}{2}\left\{v_{ru;ts} < \mathbf{a}_t^+\sigma^+\mathbf{a}_u >\right\}. \tag{4}$$

これは一般化された Hückel 理論の非対角項に相当する。量子化学における SCF 方程式は超伝導理論では Gap 方程式と呼ばれる。それが成立る条件として有効相互作用 $q_{tu} < rs;tu >$ が negative であることが要求される。$q_{tu} < rs;tu >$ はいうまでもなく positive, しかし bond order q_{tu} が negative であること珍しくない。

$< rs;tu >$ のごとき多中心積分は、固体論では考えられていない。近似の低い量子化学でも無視される。