第 1 章

数学の準備

問題 1.1

$$\mathscr{O}\boldsymbol{e}_i = \boldsymbol{e}_j O_{ji} \tag{1.1}$$

とする。また、$\boldsymbol{e}_i$ は正規直交基底である。

(a) 問

$$O_{ij} = \boldsymbol{e}_i \cdot \mathscr{O}\boldsymbol{e}_j \tag{1.2}$$

を示せ。

(a) 解

$$\begin{aligned}
\mathscr{O}\boldsymbol{e}_j &= \boldsymbol{e}_k O_{kj} && (1.3)\\
\boldsymbol{e}_i \cdot (\mathscr{O}\boldsymbol{e}_j) &= \boldsymbol{e}_i \cdot (\boldsymbol{e}_k O_{kj}) && (1.4)\\
\boldsymbol{e}_i \cdot \mathscr{O}\boldsymbol{e}_j &= \delta_{ik} O_{kj} && (1.5)\\
&= O_{ij} && (1.6)\\
\therefore O_{ij} &= \boldsymbol{e}_i \cdot \mathscr{O}\boldsymbol{e}_j && (1.7)
\end{aligned}$$

(b) 問

$$\boldsymbol{b} = \mathscr{O}\boldsymbol{a} \tag{1.8}$$

とするとき、

$$b_i = O_{ij} a_j \tag{1.9}$$

であることを示せ。

(b) 解

$$\boldsymbol{b} = \mathscr{O}\boldsymbol{a} \tag{1.10}$$
$$b_i\boldsymbol{e}_i = \mathscr{O}(a_k\boldsymbol{e}_k) \tag{1.11}$$
$$= a_k\mathscr{O}\boldsymbol{e}_k \tag{1.12}$$
$$= a_k\boldsymbol{e}_jO_{jk} \tag{1.13}$$
$$b_i\boldsymbol{e}_i\cdot\boldsymbol{e}_l = a_kO_{jk}\boldsymbol{e}_j\cdot\boldsymbol{e}_l \tag{1.14}$$
$$b_i\delta_{il} = a_kO_{jk}\delta_{jl} \tag{1.15}$$
$$b_l = a_kO_{lk} \tag{1.16}$$
$$\therefore b_i = O_{ij}a_j \tag{1.17}$$

問題 1.2

問

行列 A, B を次の通りとする。

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 2 & 2 \\ 0 & 2 & -1 \end{bmatrix} \qquad B = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{1.18}$$

このとき、$[A,B] = AB - BA$ と $\{A,B\} = AB + BA$ を求めよ。

解

$$AB = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 2 & 2 \\ 0 & 2 & -1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & -1 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1-1+0 & -1+0+0 & 1+0+0 \\ 1-2+2 & -1+0+0 & 1+0+2 \\ 0-2-1 & 0+0+0 & 0+0-1 \end{bmatrix} \tag{1.19}$$
$$= \begin{bmatrix} 0 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 3 \\ -3 & 0 & -1 \end{bmatrix} \tag{1.20}$$

$$BA = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 2 & 2 \\ 0 & 2 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1-1+0 & 1-2+2 & 0-2-1 \\ -1+0+0 & -1+0+0 & 0+0+0 \\ 1+0+0 & 1+0+2 & 0+0-1 \end{bmatrix} \tag{1.21}$$
$$= \begin{bmatrix} 0 & 1 & -3 \\ -1 & -1 & 0 \\ 1 & 3 & -1 \end{bmatrix} \tag{1.22}$$

である。

$$
\begin{align}
[A,B] &= AB - BA \tag{1.23}\\
&= \begin{bmatrix} 0 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 3 \\ -3 & 0 & -1 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 & 1 & -3 \\ -1 & -1 & 0 \\ 1 & 3 & -1 \end{bmatrix} \tag{1.24}\\
&= \begin{bmatrix} 0 & -2 & 4 \\ 2 & 0 & 3 \\ -4 & -3 & 0 \end{bmatrix} \tag{1.25}
\end{align}
$$

$$
\begin{align}
\{A,B\} &= AB + BA \tag{1.26}\\
&= \begin{bmatrix} 0 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 3 \\ -3 & 0 & -1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 1 & -3 \\ -1 & -1 & 0 \\ 1 & 3 & -1 \end{bmatrix} \tag{1.27}\\
&= \begin{bmatrix} 0 & 0 & -2 \\ 0 & -2 & 3 \\ -2 & 3 & -2 \end{bmatrix} \tag{1.28}
\end{align}
$$

問題 1.3

問

$$
(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger \tag{1.29}
$$

を示せ。なお、$A^\dagger$ は共役 (adjoint) 行列であり、

$$
(A^\dagger)_{ij} = (A^*)_{ji} = ((A^*)^t)_{ij} = (\big(A^t\big)^*)_{ij} \tag{1.30}
$$

である。即ち、A の複素共役をとったものを転置したものである。

解

$$
\begin{align}
\big((AB)^\dagger\big)_{ij} &= ((AB)^*)_{ji} \tag{1.31}\\
&= ((AB)_{ji})^* \tag{1.32}\\
&= (A_{jk}B_{ki})^* \tag{1.33}\\
&= A_{jk}{}^* B_{ki}{}^* \tag{1.34}\\
&= \big((A^t)_{kj}\big)^* \big((B^t)_{ik}\big)^* \tag{1.35}\\
&= (\big(A^t\big)^*)_{kj} (\big(B^t\big)^*)_{ik} \tag{1.36}\\
&= (A^\dagger)_{kj}(B^\dagger)_{ik} \tag{1.37}\\
&= (B^\dagger A^\dagger)_{ij} \tag{1.38}
\end{align}
$$

よって、

$$
(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger \tag{1.39}
$$

である。

問題 1.4

次の関係を示せ。

(a) 問

$$\mathrm{tr}(AB) = \mathrm{tr}(BA) \tag{1.40}$$

(a) 解

$$\mathrm{tr}C = C_{ii} \tag{1.41}$$

であり、

$$C = AB \tag{1.42}$$
$$C_{ij} = A_{ik}B_{kj} \tag{1.43}$$

である。従って、

$$\begin{aligned}\mathrm{tr}(AB) &= A_{ik}B_{ki} && (1.44)\\ &= B_{ki}A_{ik} && (1.45)\\ &= B_{ik}A_{ki} && (1.46)\\ &= \mathrm{tr}(BA) && (1.47)\end{aligned}$$

である。

(b) 問

$$(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1} \tag{1.48}$$

(b) 解

$\boldsymbol{1}$ を単位行列とすると、

$$(AB)(AB)^{-1} = \boldsymbol{1} \tag{1.49}$$
$$A^{-1}AB(AB)^{-1} = A^{-1}\boldsymbol{1} \tag{1.50}$$
$$\boldsymbol{1}B(AB)^{-1} = A^{-1} \tag{1.51}$$
$$B(AB)^{-1} = A^{-1} \tag{1.52}$$
$$B^{-1}B(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1} \tag{1.53}$$
$$\boldsymbol{1}(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1} \tag{1.54}$$
$$(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1} \tag{1.55}$$

である。

(c) 問

U はユニタリー行列、即ち $U^{-1} = U^{\dagger}$ とする。$B = U^{\dagger}AU$ のとき、$A = UBU^{\dagger}$ であることを示せ。

(c) 解

$$B = U^{\dagger}AU \tag{1.56}$$
$$= U^{-1}A(U^{\dagger})^{-1} \tag{1.57}$$
$$UBU^{\dagger} = UU^{-1}A(U^{\dagger})^{-1}U^{\dagger} \tag{1.58}$$
$$UBU^{\dagger} = \boldsymbol{1}A\boldsymbol{1} \tag{1.59}$$
$$\therefore A = UBU^{\dagger} \tag{1.60}$$

である。

(d) 問

エルミート行列 A と B の積、$C = AB$ もまたエルミート行列ならば、A と B は可換であることを示せ。

(d) 解

A と B がエルミート行列であることから、

$$A = A^{\dagger} \qquad B = B^{\dagger} \tag{1.61}$$

である。更に、C がエルミート行列であることから

$$
\begin{aligned}
C &= C^\dagger && (1.62)\\
AB &= (AB)^\dagger && (1.63)\\
&= B^\dagger A^\dagger && (1.64)\\
&= BA && (1.65)
\end{aligned}
$$

である。よって、A と B は可換である。

(e) 問

A がエルミート行列であり、逆行列 A^{-1} が存在する場合、A^{-1} もまたエルミート行列であることを示せ。

(e) 解

$$
\begin{aligned}
AA^{-1} &= \boldsymbol{1} && (1.66)\\
\left(AA^{-1}\right)^\dagger &= (\boldsymbol{1})^\dagger = ((\boldsymbol{1})^*)^t = \boldsymbol{1} && (1.67)\\
\left(A^{-1}\right)^\dagger A^\dagger &= \boldsymbol{1} && (1.68)\\
\left(A^{-1}\right)^\dagger A &= \boldsymbol{1} \qquad (\because A^\dagger = A) && (1.69)\\
\left(A^{-1}\right)^\dagger &= A^{-1} && (1.70)
\end{aligned}
$$

従って、A^{-1} もまたエルミート行列である。

(f) 問

$$
A = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{bmatrix} \tag{1.71}
$$

のとき、

$$
A^{-1} = \frac{1}{A_{11}A_{22} - A_{12}A_{21}} \begin{bmatrix} A_{22} & -A_{12} \\ -A_{21} & A_{11} \end{bmatrix} \tag{1.72}
$$

であることを示せ。

(f) 解

行列 B を

$$
B = \frac{1}{A_{11}A_{22} - A_{12}A_{21}} \begin{bmatrix} A_{22} & -A_{12} \\ -A_{21} & A_{11} \end{bmatrix} \tag{1.73}
$$

と置く。このとき、

$$AB = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{bmatrix} \frac{1}{A_{11}A_{22} - A_{12}A_{21}} \begin{bmatrix} A_{22} & -A_{12} \\ -A_{21} & A_{11} \end{bmatrix} \tag{1.74}$$

$$= \frac{1}{A_{11}A_{22} - A_{12}A_{21}} \begin{bmatrix} A_{11}A_{22} - A_{12}A_{21} & -A_{11}A_{12} + A_{12}A_{11} \\ A_{21}A_{22} - A_{22}A_{21} & -A_{21}A_{12} + A_{22}A_{11} \end{bmatrix} \tag{1.75}$$

$$= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \boldsymbol{1} \tag{1.76}$$

よって、$B = A^{-1}$ である。

問題 1.5

次の性質を 2×2 行列に対して確かめよ。

(1) 問

ある行、あるいはある列の要素がすべてゼロならば、行列式はゼロである。

(1) 解

次の 4 つの行列の行列式を考える。

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 \\ a & b \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} a & b \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 0 & a \\ 0 & b \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} a & 0 \\ b & 0 \end{bmatrix} \tag{1.77}$$

1 つ目の行列は

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 \\ a & b \end{vmatrix} = 0 \cdot b - b \cdot a = 0 \tag{1.78}$$

である。2 つ目の行列は

$$\begin{vmatrix} a & b \\ 0 & 0 \end{vmatrix} = a \cdot 0 - b \cdot 0 = 0 \tag{1.79}$$

である。3 つ目の行列は

$$\begin{vmatrix} 0 & a \\ 0 & b \end{vmatrix} = 0 \cdot b - a \cdot 0 = 0 \tag{1.80}$$

である。4 つ目の行列は

$$\begin{vmatrix} a & 0 \\ b & 0 \end{vmatrix} = a \cdot 0 - 0 \cdot b = 0 \tag{1.81}$$

である。よって、確かに行列式がゼロになることが分かる。

(2) 問

$A_{ij} = A_{ii}\delta_{ij}$ ならば、$|A| = \Pi_i A_{ii} = A_{11}A_{22} \cdots A_{NN}$ である。

(2) 解

次の行列の行列式で確かめる。

$$\begin{vmatrix} a & 0 \\ 0 & b \end{vmatrix} = a \cdot b - 0 \cdot 0 = ab \tag{1.82}$$

よって、確かに対角要素の総積になっていることが分かる。

(3) 問

2 つの行、あるいは 2 つの列を入れ替えると行列式の符号が変わる。

(3) 解

次の 3 つの行列の行列式で考える。

$$A = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \qquad B = \begin{bmatrix} c & d \\ a & b \end{bmatrix} \qquad C = \begin{bmatrix} b & a \\ d & c \end{bmatrix} \tag{1.83}$$

それぞれの行列式は

$$|A| = ad - bc \qquad |B| = cb - da = -|A| \qquad |C| = bc - ad = -|A| \tag{1.84}$$

よって、確かに行、列を入れ替えると符号は変わる。

(4) 問

$$|A| = \left(|A^\dagger|\right)^* \tag{1.85}$$

(4) 解

行列 A を次のように置く。

$$A = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \tag{1.86}$$

このとき、行列式 $|A|$ と $|A^\dagger|$ は

$$|A| = ad - bc \tag{1.87}$$

$$A^\dagger = \begin{bmatrix} a^* & c^* \\ b^* & d^* \end{bmatrix} \tag{1.88}$$

$$|A^\dagger| = a^* d^* - c^* b^* \tag{1.89}$$

$$= (ad - bc)^* \tag{1.90}$$

$$= (|A|)^* \tag{1.91}$$

$$\left(|A^\dagger|\right)^* = (|A|)^{**} = |A| \tag{1.92}$$

$$\therefore |A| = \left(|A^\dagger|\right)^* \tag{1.93}$$

(5) 問

$$|AB| = |A||B| \tag{1.94}$$

(5) 解

行列 A, B を次の通りに置く。

$$A = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \qquad B = \begin{bmatrix} e & f \\ g & h \end{bmatrix} \tag{1.95}$$

このとき、行列式 $|A|, |B|, |AB|$ は、

$$|A| = ad - bc \qquad |B| = eh - fg \tag{1.96}$$

$$\begin{align} AB &= \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e & f \\ g & h \end{bmatrix} \tag{1.97} \\ &= \begin{bmatrix} ae + bg & af + bh \\ ce + dg & cf + dh \end{bmatrix} \tag{1.98} \\ |AB| &= (ae + bg)(cf + dh) - (af + bh)(ce + dg) \tag{1.99} \\ &= (acef + adeh + bcgf + bdgh) - (acfe + adfg + bche + bdhg) \tag{1.100} \\ &= adeh - adfg + bcgf - bche \tag{1.101} \\ &= ad(eh - fg) - bc(eh - fg) \tag{1.102} \\ &= (ad - bc)(eh - fg) \tag{1.103} \\ &= |A||B| \tag{1.104} \end{align}$$

となる。

問題 1.6

問題 1.5 で示した性質を利用して以下の性質を証明せよ。

(6) 問

ある 2 つの行 (または列) が同じであるならば、行列式の値はゼロである。

(6) 解

そのような行列を A とおく。該当する行 (または列) 同士を入れ替えた行列 B は同一の行列 A である。($A = B$) 一方で、行列式の性質により、行 (または列) を入れ替えると行列式の符号が反転することから、

$$\begin{align} |A| &= -|B| = -|A| \tag{1.105} \\ 2|A| &= 0 \tag{1.106} \\ |A| &= 0 \tag{1.107} \end{align}$$

従って、同一の行または列をもつ行列では行列式はゼロになる。

(7) 問

$$|A^{-1}| = (|A|)^{-1} \tag{1.108}$$

(7) 解

単位行列 $\boldsymbol{1}$ の行列式は、対角行列であることから

$$|\boldsymbol{1}| = 1 \tag{1.109}$$

である。従って、

$$AA^{-1} = \boldsymbol{1} \tag{1.110}$$
$$|AA^{-1}| = |\boldsymbol{1}| \tag{1.111}$$
$$|A||A^{-1}| = 1 \tag{1.112}$$
$$|A^{-1}| = (|A|)^{-1} \tag{1.113}$$

である。

(8) 問

$AA^\dagger = \boldsymbol{1}$ ならば $|A|(|A|)^* = 1$ である。

(8) 解

$$AA^\dagger = \boldsymbol{1} \tag{1.114}$$
$$|AA^\dagger| = |\boldsymbol{1}| \tag{1.115}$$
$$|A||A^\dagger| = 1 \tag{1.116}$$
$$|A|(|A|)^* = 1 \qquad (\because |A| = \left(|A^\dagger|\right)^*) \tag{1.117}$$

(9) 問

$U^\dagger O U = \Omega$ かつ $U^{-1} = U^\dagger$ ならば $|O| = |\Omega|$ である。

(9) 解

$$|U^\dagger O U| = |U^\dagger||O||U| \tag{1.118}$$
$$= |U^\dagger||U||O| \tag{1.119}$$
$$= |U^\dagger U||O| \tag{1.120}$$
$$= |\boldsymbol{1}||O| \tag{1.121}$$
$$= |O| \tag{1.122}$$

$$\therefore |U^\dagger O U| = |O| = |\Omega| \tag{1.123}$$

である。

問題 1.7

問

$|A| = 0$ のとき A^{-1} は存在しない。$\boldsymbol{c}$ に関する方程式

$$A\boldsymbol{c} = \boldsymbol{0} \tag{1.124}$$

が自明でない解 $(\boldsymbol{c} \neq \boldsymbol{0})$ をもつのは $|A| = 0$ のときだけであることを示せ。

解

問は次のように読み替えることができる。即ち、自明でない解をもち、かつ $|A| \neq 0$ であることはあり得ないことを示す。

$|A| \neq 0$ であるとき、A の逆行列 A^{-1} が存在する。従って、方程式の両辺にかけると、

$$A\boldsymbol{c} = \boldsymbol{0} \tag{1.125}$$
$$A^{-1}A\boldsymbol{c} = A^{-1}\boldsymbol{0} \tag{1.126}$$
$$\boldsymbol{c} = \boldsymbol{0} \tag{1.127}$$

となる。従って、このときは自明解のみが存在する。よって、自明でない解をもちながら $|A| \neq 0$ はあり得ないため、自明でない解をもつのは $|A| = 0$ のときのみである。

問題 1.8

問

行列のトレースはユニタリー変換に対して不変であることを示せ。つまり、$\Omega = U^\dagger O U$ ならば $\mathrm{tr}\Omega = \mathrm{tr}O$ であることを示せ。

解

問題 1.4(a) より

$$\mathrm{tr}(AB) = \mathrm{tr}(BA) \tag{1.128}$$

が成立する。従って、

$$\begin{aligned} \mathrm{tr}\Omega &= \mathrm{tr}\big(U^\dagger O U\big) && (1.129)\\ &= \mathrm{tr}\big(OUU^\dagger\big) && (1.130)\\ &= \mathrm{tr}\big(OUU^{-1}\big) && (1.131)\\ &= \mathrm{tr}O && (1.132) \end{aligned}$$

である。

問題 1.9

問

次の式を考える。

$$OU = U \begin{bmatrix} \omega_1 & & & \mathbf{0} \\ & \omega_2 & & \\ & & \ddots & \\ \mathbf{0} & & & \omega_N \end{bmatrix} \qquad U = \begin{bmatrix} \boldsymbol{c}^1 & \boldsymbol{c}^2 & \cdots & \boldsymbol{c}^N \end{bmatrix} \tag{1.133}$$

この式が $\alpha = 1, 2, \cdots, N$ についての下の式を含むことを示せ。

$$O\boldsymbol{c}^\alpha = \omega_\alpha \boldsymbol{c}^\alpha \tag{1.134}$$

解

$$\begin{aligned} OU &= O\begin{bmatrix} \boldsymbol{c}^1 & \boldsymbol{c}^2 & \cdots & \boldsymbol{c}^N \end{bmatrix} && (1.135)\\ &= \begin{bmatrix} O\boldsymbol{c}^1 & O\boldsymbol{c}^2 & \cdots & O\boldsymbol{c}^N \end{bmatrix} && (1.136) \end{aligned}$$

$$U\mathrm{diag}(\omega_1, \omega_2, \cdots, \omega_N) = \begin{bmatrix} \omega_1\boldsymbol{c}^1 & \omega_2\boldsymbol{c}^2 & \cdots & \omega_N\boldsymbol{c}^N \end{bmatrix} \tag{1.137}$$

である。従って、それぞれの行列の列を比較することで、

$$O\boldsymbol{c}^\alpha = \omega_\alpha \boldsymbol{c}^\alpha \tag{1.138}$$

となる。

問題 1.10

問

固有値問題

$$\begin{bmatrix} O_{11} & O_{12} \\ O_{21} & O_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = \omega \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} \tag{1.139}$$

では、固有ベクトルの成分の比例関係のみが求まり、個々の成分の値 (ベクトルのノルム) には任意性がある。$c_1 = 1, c_2 = c$ と置くことで、

$$\begin{cases} O_{11} + O_{12}c & = \omega \\ O_{21} + O_{22}c & = \omega c \end{cases} \tag{1.140}$$

となる。この方程式から c を消して得られる 2 次方程式の解 ω が、永年方程式を解いて得られる固有値に一致することを示せ。その固有値は次の通りである。

$$\omega_1 = \frac{1}{2}\left(O_{11} + O_{22} - \sqrt{(O_{22} - O_{11})^2 + 4O_{12}O_{21}}\right) \tag{1.141}$$

$$\omega_2 = \frac{1}{2}\left(O_{11} + O_{22} + \sqrt{(O_{22} - O_{11})^2 + 4O_{12}O_{21}}\right) \tag{1.142}$$

解

$$O_{11} + O_{12}c = \omega \tag{1.143}$$

$$c = \frac{\omega - O_{11}}{O_{12}} \tag{1.144}$$

$$O_{21} + O_{22}c = \omega c \tag{1.145}$$

$$O_{21} + O_{22} \cdot \frac{\omega - O_{11}}{O_{12}} = \omega \cdot \frac{\omega - O_{11}}{O_{12}} \tag{1.146}$$

$$O_{21}O_{12} + O_{22}\omega - O_{22}O_{11} = \omega^2 - \omega O_{11} \tag{1.147}$$

$$\omega^2 - (O_{11} + O_{22})\omega + O_{11}O_{22} - O_{12}O_{21} = 0 \tag{1.148}$$

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{1}{2}\left(O_{11} + O_{22} \pm \sqrt{(O_{11} + O_{22})^2 - 4(O_{11}O_{22} - O_{12}O_{21})}\right) && (1.149) \\ &= \frac{1}{2}\left(O_{11} + O_{22} \pm \sqrt{(O_{22} - O_{11})^2 + 4O_{12}O_{21}}\right) && (1.150) \end{aligned}$$

従って、確かに永年方程式で得られた固有値と等しい固有値が得られることが言える。

問題 1.11

次の 2 つの行列について、固有値、固有ベクトルを指定の方法で求めよ。

$$A = \begin{bmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 3 \end{bmatrix} \qquad B = \begin{bmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 2 \end{bmatrix} \tag{1.151}$$

(a) 問

永年行列式を利用して求めよ。

(a) 解

まず行列 A について考える。固有値を ω として、永年方程式及び固有値は

$$|A-\omega\boldsymbol{1}|=0 \tag{1.152}$$

$$\begin{vmatrix} 3-\omega & 1 \\ 1 & 3-\omega \end{vmatrix}=0 \tag{1.153}$$

$$\omega^2-6\omega+8=0 \tag{1.154}$$

$$\omega=3\pm1=4,\ 2 \tag{1.155}$$

である。

固有値 ω が 4 のときは、

$$A\boldsymbol{c}=4\boldsymbol{c} \tag{1.156}$$

$$\begin{bmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}\boldsymbol{c}=\boldsymbol{0} \tag{1.157}$$

$$\boldsymbol{c}=C\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \qquad (C\in\mathbb{R}) \tag{1.158}$$

一方で ω が 2 のときには、

$$A\boldsymbol{c}=2\boldsymbol{c} \tag{1.159}$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}\boldsymbol{c}=\boldsymbol{0} \tag{1.160}$$

$$\boldsymbol{c}=C\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix} \qquad (C\in\mathbb{R}) \tag{1.161}$$

である。

次に行列 B について考える。同様に永年方程式とその固有値 ω は

$$|B-\omega\boldsymbol{1}|=0 \tag{1.162}$$

$$\begin{vmatrix} 3-\omega & 1 \\ 1 & 2-\omega \end{vmatrix}=0 \tag{1.163}$$

$$\omega^2-5\omega+5=0 \tag{1.164}$$

$$\omega=\frac{1}{2}\left(5\pm\sqrt{5}\right) \tag{1.165}$$

である。$\omega = \frac{5}{2} + \frac{\sqrt{5}}{2}$ のとき固有ベクトルは

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{5}}{2} & 1 \\ 1 & -\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{5}}{2} \end{bmatrix} \boldsymbol{c} = \boldsymbol{0} \tag{1.166}$$

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{5}}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{5}}{2} & 1 \end{bmatrix} \boldsymbol{c} = \boldsymbol{0} \tag{1.167}$$

$$\boldsymbol{c} = C \begin{bmatrix} 1 \\ -\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{5}}{2} \end{bmatrix} \qquad (C \in \mathbb{R}) \tag{1.168}$$

$\omega = \frac{5}{2} - \frac{\sqrt{5}}{2}$ のとき固有ベクトルは

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} + \frac{\sqrt{5}}{2} & 1 \\ 1 & -\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{5}}{2} \end{bmatrix} \boldsymbol{c} = \boldsymbol{0} \tag{1.169}$$

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} + \frac{\sqrt{5}}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} + \frac{\sqrt{5}}{2} & 1 \end{bmatrix} \boldsymbol{c} = \boldsymbol{0} \tag{1.170}$$

$$\boldsymbol{c} = C \begin{bmatrix} 1 \\ -\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{5}}{2} \end{bmatrix} \qquad (C \in \mathbb{R}) \tag{1.171}$$

(b) 問

ユニタリー変換を使う方法で求めよ。

(b) 解

まず、行列 A について考える。行列 U を次の通りに置く。

$$U = \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ \sin\theta & -\cos\theta \end{bmatrix} \tag{1.172}$$

このとき、$U^\dagger AU$ が対角行列となる θ は

$$\frac{1}{2}(A_{11} - A_{22}) \sin 2\theta - A_{12} \cos 2\theta = 0 \tag{1.173}$$

$$\cos 2\theta = 0 \tag{1.174}$$

$$\theta = \frac{\pi}{4} \tag{1.175}$$

である。更に、固有値は

$$\omega_1 = A_{11} \cos^2\theta + A_{22} \sin^2\theta + A_{12} \sin 2\theta \tag{1.176}$$

$$= 3 \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 3 \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 1 \cdot 1 \tag{1.177}$$

$$= 4 \tag{1.178}$$

$$\omega_2 = A_{11} \sin^2\theta + A_{22} \cos^2\theta - A_{12} \sin 2\theta \tag{1.179}$$

$$= 3 \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 3 \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 - 1 \cdot 1 \tag{1.180}$$

$$= 2 \tag{1.181}$$

である。また、それぞれの固有ベクトルは

$$\begin{bmatrix} \cos\theta \\ \sin\theta \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \qquad \begin{bmatrix} \sin\theta \\ -\cos\theta \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix} \tag{1.182}$$

である。

次に行列 B について考える。同様に行列 U を置くと、行列 $U^\dagger BU$ が対角行列となる θ は

$$\frac{1}{2}(B_{11} - B_{22})\sin 2\theta - B_{12}\cos 2\theta = 0 \tag{1.183}$$

$$\frac{1}{2}\sin 2\theta - \cos 2\theta = 0 \tag{1.184}$$

$$\tan 2\theta = 2 \tag{1.185}$$

$$\frac{\sin^2 2\theta}{1 - \sin^2 2\theta} = 4 \tag{1.186}$$

$$\sin^2 2\theta = \frac{4}{5} \tag{1.187}$$

$$\cos^2 2\theta = \frac{1}{5} \tag{1.188}$$

$$\cos 2\theta = \frac{1}{\sqrt{5}} \tag{1.189}$$

$$2\cos^2\theta - 1 = \frac{\sqrt{5}}{5} \tag{1.190}$$

$$\cos^2\theta = \frac{5 + \sqrt{5}}{10} \tag{1.191}$$

$$\sin^2\theta = \frac{5 - \sqrt{5}}{10} \tag{1.192}$$

$$\sin 2\theta = \sqrt{\frac{4}{5}} = \frac{2\sqrt{5}}{5} \tag{1.193}$$

である。よって、固有値は

$$\omega_1 = B_{11}\cos^2\theta + B_{22}\sin^2\theta + B_{12}\sin 2\theta \tag{1.194}$$

$$= 3 \cdot \frac{5 + \sqrt{5}}{10} + 2 \cdot \frac{5 - \sqrt{5}}{10} + 1 \cdot \frac{2\sqrt{5}}{5} \tag{1.195}$$

$$= \frac{25 + 5\sqrt{5}}{10} \tag{1.196}$$

$$= \frac{5 + \sqrt{5}}{2} \tag{1.197}$$

$$\omega_2 = B_{11}\sin^2\theta + B_{22}\cos^2\theta - B_{12}\sin 2\theta \tag{1.198}$$

$$= 3 \cdot \frac{5 - \sqrt{5}}{10} + 2 \cdot \frac{5 + \sqrt{5}}{10} - 1 \cdot \frac{2\sqrt{5}}{5} \tag{1.199}$$

$$= \frac{25 - 5\sqrt{5}}{10} \tag{1.200}$$

$$= \frac{5 - \sqrt{5}}{2} \tag{1.201}$$

である。また、

$$\tan^2\theta = \frac{\frac{5-\sqrt{5}}{10}}{\frac{5+\sqrt{5}}{10}} \tag{1.202}$$

$$= \frac{(5-\sqrt{5})^2}{20} \tag{1.203}$$

$$\tan\theta = \frac{5-\sqrt{5}}{2\sqrt{5}} \tag{1.204}$$

$$= \frac{-1+\sqrt{5}}{2} \tag{1.205}$$

であることから、それぞれの固有ベクトルは

$$\begin{bmatrix} 1 \\ \tan\theta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ \frac{-1+\sqrt{5}}{2} \end{bmatrix} \qquad \begin{bmatrix} \tan\theta \\ -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{-1+\sqrt{5}}{2} \\ -1 \end{bmatrix} \tag{1.206}$$

である。

問題 1.12

次の関係を与える。

$$U^\dagger A U = \boldsymbol{a} = \begin{bmatrix} a_1 & & & \boldsymbol{0} \\ & a_2 & & \\ & & \ddots & \\ \boldsymbol{0} & & & a_N \end{bmatrix} \tag{1.207}$$

もしくは

$$A\boldsymbol{c}^\alpha = a_\alpha \boldsymbol{c}^\alpha \qquad (\alpha = 1, 2, \cdots, N) \tag{1.208}$$

(a) 問

次の等式を証明せよ。

$$|A^n| = a_1^n a_2^n \cdots a_N^n \tag{1.209}$$

(a) 解

$$\left(U^\dagger A U\right)^n = \boldsymbol{a}^n \tag{1.210}$$

$$U^\dagger A^n U = \boldsymbol{a}^n = \begin{bmatrix} a_1^n & & & \boldsymbol{0} \\ & a_2^n & & \\ & & \ddots & \\ \boldsymbol{0} & & & a_N^n \end{bmatrix} \tag{1.211}$$

$$|U^\dagger A^n U| = |\boldsymbol{a}^n| \tag{1.212}$$
$$|U^\dagger||A^n||U| = a_1^n a_2^n \cdots a_N^n \tag{1.213}$$
$$|\boldsymbol{1}||A^n| = \tag{1.214}$$
$$|A^n| = a_1^n a_2^n \cdots a_N^n \tag{1.215}$$

(b) 問

次の等式を証明せよ。

$$\mathrm{tr}(A^n) = \sum_{\alpha=1}^{N} a_\alpha^n \tag{1.216}$$

(b) 解

$$U^\dagger A^n U = \boldsymbol{a}^n \tag{1.217}$$
$$\mathrm{tr}\bigl(U^\dagger A^n U\bigr) = \mathrm{tr}(\boldsymbol{a}^n) \tag{1.218}$$
$$\mathrm{tr}\bigl(A^n U U^\dagger\bigr) = \mathrm{tr}(\mathrm{diag}(a_1^n, a_2^n, \cdots, a_N^n)) \qquad (\because \mathrm{tr}(AB) = \mathrm{tr}(BA)) \tag{1.219}$$
$$\mathrm{tr}(A^n) = \sum_{\alpha=1}^{N} a_\alpha^n \tag{1.220}$$

(c) 問

$G(\omega) = (\omega\boldsymbol{1} - A)^{-1}$ のとき、

$$(G(\omega))_{ij} = \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{U_{i\alpha} U_{j\alpha}{}^*}{\omega - a_\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{c_i^\alpha c_j^{\alpha *}}{\omega - a_\alpha} \tag{1.221}$$

であることを示せ。加えて、

$$(G(\omega))_{ij} = \langle i \,|\, \mathscr{G}(\omega) \,|\, j \rangle = \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{\langle i \,|\, \alpha \rangle \langle \alpha \,|\, j \rangle}{\omega - a_\alpha} \tag{1.222}$$

であることも示せ。

(c) 解

$U^\dagger A U = \boldsymbol{a}$ より、$A = U\boldsymbol{a}U^\dagger$ である。従って、$B = \omega\boldsymbol{1} - A$ の逆行列 $B^{-1} = G$ は

$$BB^{-1} = \boldsymbol{1} \tag{1.223}$$
$$(\omega\boldsymbol{1} - U\boldsymbol{a}U^\dagger)G = \boldsymbol{1} \tag{1.224}$$
$$U(\omega\boldsymbol{1} - \boldsymbol{a})U^\dagger G = \boldsymbol{1} \tag{1.225}$$

$\omega\boldsymbol{1}-\boldsymbol{a}$ の逆行列が存在する場合、

$$U(\omega\boldsymbol{1}-\boldsymbol{a})U^\dagger G = \boldsymbol{1} \tag{1.226}$$
$$(\omega\boldsymbol{1}-\boldsymbol{a})U^\dagger G = U^\dagger\boldsymbol{1} = U^\dagger \tag{1.227}$$
$$U^\dagger G = (\omega\boldsymbol{1}-\boldsymbol{a})^{-1}U^\dagger \tag{1.228}$$
$$G = U(\omega\boldsymbol{1}-\boldsymbol{a})^{-1}U^\dagger \tag{1.229}$$

である。$\omega\boldsymbol{1}-\boldsymbol{a}$ は対角行列であるので、その逆行列は

$$(\omega\boldsymbol{1}-\boldsymbol{a})^{-1} = \begin{bmatrix} (\omega-a_1)^{-1} & & & \mathbf{0} \\ & (\omega-a_2)^{-1} & & \\ & \mathbf{0} & \ddots & \\ & & & (\omega-a_N)^{-1} \end{bmatrix} \tag{1.230}$$

従って、

$$(G(\omega))_{ij} = \sum_\alpha U_{i\alpha}(\omega-a_\alpha)^{-1}{U^\dagger}_{\alpha j} \tag{1.231}$$
$$= \sum_\alpha \frac{U_{i\alpha}{U_{j\alpha}}^*}{\omega-a_\alpha} \tag{1.232}$$

である。更に、$U = [\boldsymbol{c}^1\ \boldsymbol{c}^2\ \cdots\ \boldsymbol{c}^N]$ より、$U_{ij} = c_i^j$ であるから、

$$(G(\omega))_{ij} = \sum_\alpha \frac{c_i^\alpha c_j^{\alpha *}}{\omega-a_\alpha} \tag{1.233}$$

となる。

　次に 2 つ目の式の証明に移る。$\mathscr{G}$ の固有ケットを $|\alpha\rangle$ とするとき、行列 G を対角化して得られる対角行列が $(\omega\boldsymbol{1}-\boldsymbol{a})^{-1}$ であることから、

$$\mathscr{G}(\omega)\,|\alpha\rangle = (\omega-a_\alpha)^{-1}\,|\alpha\rangle \tag{1.234}$$

となる。(もしくは $|\alpha\rangle$ をこのように定義する) 従って、

$$(G(\omega))_{ij} = \langle i\,|\,\mathscr{G}\,|\,j\rangle \tag{1.235}$$
$$= \sum_\alpha \langle i\,|\,\mathscr{G}\,|\,\alpha\rangle\,\langle\alpha\,|\,j\rangle \tag{1.236}$$
$$= \sum_\alpha \left\langle i\,\middle|\,(\omega-a_\alpha)^{-1}\,\middle|\,\alpha\right\rangle\langle\alpha\,|\,j\rangle \tag{1.237}$$
$$= \sum_\alpha \frac{\langle i\,|\,\alpha\rangle\,\langle\alpha\,|\,j\rangle}{\omega-a_\alpha} \tag{1.238}$$

問題 1.13

問

　行列 A が

$$A = \begin{bmatrix} a & b \\ b & a \end{bmatrix} \tag{1.239}$$

であるとき、

$$f(A) = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}(f(a+b)+f(a-b)) & \frac{1}{2}(f(a+b)-f(a-b)) \\ \frac{1}{2}(f(a+b)-f(a-b)) & \frac{1}{2}(f(a+b)+f(a-b)) \end{bmatrix} \tag{1.240}$$

であることを示せ。

解

まず A を対角化する。固有ベクトルと対応する固有値は

$$\boldsymbol{c}^1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \qquad \omega_1 = a+b \tag{1.241}$$

$$\boldsymbol{c}^2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix} \qquad \omega_2 = a-b \tag{1.242}$$

である。従って、ユニタリー行列 $U, U^\dagger$ と対角行列 $\boldsymbol{a}$ は

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} = U^\dagger \qquad \boldsymbol{a} = \begin{bmatrix} a+b & 0 \\ 0 & a-b \end{bmatrix} \tag{1.243}$$

である。従って、

$$f(A) = Uf(\boldsymbol{a})U^\dagger \tag{1.244}$$

$$= \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} f(a+b) & 0 \\ 0 & f(a-b) \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \tag{1.245}$$

$$= \frac{1}{2}\begin{bmatrix} f(a+b) & f(a-b) \\ f(a+b) & -f(a-b) \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \tag{1.246}$$

$$= \frac{1}{2}\begin{bmatrix} f(a+b)+f(a-b) & f(a+b)-f(a-b) \\ f(a+b)-f(a-b) & f(a+b)+f(a-b) \end{bmatrix} \tag{1.247}$$

となる。

問題 1.14

問

デルタ関数 $\delta(x)$ は次のように書くことができる。

$$\delta(x) = \lim_{\epsilon\to+0}\delta_\epsilon(x) \qquad \delta_\epsilon(x) = \begin{cases} \frac{1}{2\epsilon} & (-\epsilon \le x \le \epsilon) \\ 0 & (\text{otherwise}) \end{cases} \tag{1.248}$$

このとき、次の式を示せ。

$$a(0) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\ a(x)\delta(x) \tag{1.249}$$

解

極限と積分が可換であることを仮定すれば、

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\ a(x)\delta(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\ a(x) \lim_{\epsilon\to+0} \delta_\epsilon(x) &(1.250)\\
&= \lim_{\epsilon\to+0} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\ a(x)\delta_\epsilon(x) &(1.251)\\
&= \lim_{\epsilon\to+0} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \mathrm{d}x\ a(x)\frac{1}{2\epsilon} &(1.252)\\
&= \lim_{\epsilon\to+0} \frac{1}{2\epsilon} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \mathrm{d}x\ a(x) &(1.253)
\end{aligned}$$

ここで、$A(x)$ を $a(x)$ の原始関数とすると、

$$\begin{aligned}
&= \lim_{\epsilon\to+0} \frac{1}{2\epsilon} \left[A(x)\right]_{-\epsilon}^{\epsilon} &(1.254)\\
&= \lim_{\epsilon\to+0} \frac{A(\epsilon)-A(-\epsilon)}{2\epsilon} &(1.255)\\
&= \frac{1}{2} \lim_{\epsilon\to+0} \left(\frac{A(\epsilon)-A(0)}{\epsilon} + \frac{A(0)-A(-\epsilon)}{\epsilon} \right) &(1.256)\\
&= \frac{1}{2} \left(\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}x}(0) + \frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}x}(0) \right) &(1.257)\\
&= a(0) &(1.258)
\end{aligned}$$

従って、

$$a(0) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\ a(x)\delta(x) \tag{1.259}$$

である。

問題 1.15

問

基底関数 $\{\psi_i(x)\}$ における演算子 $\mathscr{O}$ の表現行列 O_{ij} を考える。つまり、

$$\mathscr{O}\psi_i(x) = \sum_j \psi_j(x) O_{ji} \tag{1.260}$$

とするときに、

$$O_{ji} = \int \mathrm{d}x\ {\psi_j}^*(x)\mathscr{O}\psi_i(x) \tag{1.261}$$

であることを示せ。

また、式 1.260 をブラケット記法に書き換えると

$$\mathscr{O}\left|i\right\rangle = \sum_j \left|j\right\rangle \left\langle j\middle|\mathscr{O}\middle|i\right\rangle \tag{1.262}$$

となることも示せ。

解

$\psi_i(x)$ が正規直交基底であることから、

$$\int \mathrm{d}x\ \psi_k{}^* \mathscr{O} \psi_i = \int \mathrm{d}x\ \psi_k{}^* \left(\sum_j \psi_j O_{ji} \right) \tag{1.263}$$

$$= \sum_j \int \mathrm{d}x\ \psi_k{}^* \psi_j O_{ji} \tag{1.264}$$

$$= \sum_j \delta_{kj} O_{ji} \tag{1.265}$$

$$= O_{ki} \tag{1.266}$$

従って、

$$O_{ji} = \int \mathrm{d}x\ \psi_j{}^* \mathscr{O} \psi_i \tag{1.267}$$

となる。

また、この右辺はブラケット記法により、

$$O_{ji} = \langle j | \mathscr{O} | i \rangle \tag{1.268}$$

となるため、

$$\mathscr{O} \left| i \right\rangle = \sum_j \left| j \right\rangle O_{ji} \tag{1.269}$$

$$= \sum_j \left| j \right\rangle \langle j | \mathscr{O} | i \rangle \tag{1.270}$$

である。

問題 1.16

問

固有値問題

$$\mathscr{O} \phi = \omega \phi \tag{1.271}$$

を考える。完全系 ψ_i で ϕ を

$$\phi = \sum_i c_i \psi_i \tag{1.272}$$

と展開すると、この問題は行列の固有値問題

$$\boldsymbol{O} \boldsymbol{c} = \omega \boldsymbol{c} \tag{1.273}$$

と等価になることを示せ。その証明の方法として、ブラケット記法を使う方法と使わない方法の 2 通りを示せ。

解

まず、ブラケット記法を使わずに示す。

$$\mathscr{O}\phi = \omega\phi \tag{1.274}$$

$$\mathscr{O}\left(\sum_j c_j\psi_j\right) = \omega\left(\sum_i c_i\psi_i\right) \tag{1.275}$$

$$\int \mathrm{d}x\ {\psi_k}^*\mathscr{O}\left(\sum_j c_j\psi_j\right) = \int \mathrm{d}x\ {\psi_k}^*\omega\left(\sum_i c_i\psi_i\right) \tag{1.276}$$

$$\sum_j c_j\left(\int \mathrm{d}x\ {\psi_k}^*\mathscr{O}\psi_j\right) = \omega\sum_i c_i\left(\int \mathrm{d}x\ {\psi_k}^*\psi_i\right) \tag{1.277}$$

$$\sum_j c_j O_{kj} = \omega\sum_i c_i\delta_{ki} \tag{1.278}$$

$$\sum_j O_{ij}c_j = \omega c_i \tag{1.279}$$

である。これは即ち行列の固有値問題に他ならない。従って、確かに関数の固有値問題は行列の固有値問題に書き換えることが可能である。

次にブラケット記法を用いて示す。

$$\mathscr{O}\left|\phi\right\rangle = \omega\left|\phi\right\rangle \tag{1.280}$$

$$\mathscr{O}\left(\sum_j c_j\left|j\right\rangle\right) = \omega\left(\sum_i c_i\left|i\right\rangle\right) \tag{1.281}$$

$$\sum_j c_j\mathscr{O}\left|j\right\rangle = \sum_i \omega c_i\left|i\right\rangle \tag{1.282}$$

$$\sum_j c_j\left\langle k\,\middle|\,\mathscr{O}\,\middle|\,j\right\rangle = \sum_i \omega c_i\left\langle k\,\middle|\,i\right\rangle \tag{1.283}$$

$$\sum_j c_j O_{kj} = \sum_i \omega c_i\delta_{ki} \tag{1.284}$$

$$\sum_j O_{ij}c_j = \omega c_i \tag{1.285}$$

従って、ブラケット記法でも同様である。

問題 1.17

番号付けが可能な (離散的な) 無限個の完全規格直交基底は

$$\sum_i \left|i\right\rangle\left\langle i\right| = 1 \tag{1.286}$$

$$\left\langle i|j\right\rangle = \delta_{ij} \tag{1.287}$$

となる。

一方で、連続無限の完全基底 $|x\rangle$ は、対応するように

$$\int \mathrm{d}x \, |x\rangle \langle x| = 1 \tag{1.288}$$

となる。これに左から $\langle a|$、右から $|b\rangle$ をかけると、

$$\int \mathrm{d}x \, \langle a|x\rangle \langle x|b\rangle = \langle a|b\rangle = \int \mathrm{d}x \; a^*(x)b(x) \tag{1.289}$$

となることから、

$$a^*(x) = \langle a|x\rangle \qquad\qquad b(x) = \langle x|b\rangle \tag{1.290}$$

である。

(a) 問

式 1.288 に、左から $\langle i|$、右から $|j\rangle$ をかける。すると、

$$\int \mathrm{d}x \; {\psi_i}^*(x)\psi_j(x) = \delta_{ij} \tag{1.291}$$

に等しいことを示せ。

(a) 解

$$\int \mathrm{d}x \, |x\rangle \langle x| = 1 \tag{1.292}$$

$$\int \mathrm{d}x \, \langle i|x\rangle \langle x|j\rangle = \langle i|j\rangle \tag{1.293}$$

$$\int \mathrm{d}x \; {\psi_i}^*(x)\psi_j(x) = \delta_{ij} \tag{1.294}$$

である。

(b) 問

式 1.286 に、左から $\langle x|$、右から $|x'\rangle$ をかける。すると、$\langle x|x'\rangle = \delta(x-x')$ であれば

$$\sum_i \psi_i(x){\psi_i}^*(x') = \delta(x-x') \tag{1.295}$$

となることを示せ。

(b) 解

$$\sum_i |i\rangle \langle i| = 1 \tag{1.296}$$

$$\sum_i \langle x|i\rangle \langle i|x'\rangle = \langle x|x'\rangle \tag{1.297}$$

$$\sum_i \psi_i(x){\psi_i}^*(x') = \delta(x - x') \tag{1.298}$$

である。

(c) 問

式 1.288 に、左から $\langle x'|$、右から $|a\rangle$ をかけると

$$a(x) = \int \mathrm{d}x' \delta(x - x')a(x') \tag{1.299}$$

が得られることを示せ。

(c) 解

$$\int \mathrm{d}x\, |x\rangle \langle x| = 1 \tag{1.300}$$

$$\int \mathrm{d}x\, \langle x'|x\rangle \langle x|a| = \langle x'|a\rangle \tag{1.301}$$

$$\int \mathrm{d}x \delta(x - x')a(x) = a(x') \tag{1.302}$$

$$\int \mathrm{d}x' \delta(x' - x)a(x') = a(x) \tag{1.303}$$

である。

(d) 問

ある演算子 $\mathscr{O}$ の連続基底 $|x\rangle$ における行列要素は

$$\langle x|\mathscr{O}|x'\rangle = O(x, x') \tag{1.304}$$

である。また、$\mathscr{O}\,|a\rangle = |b\rangle$ とする。これを変形すると、

$$\mathscr{O}\,|a\rangle = |b\rangle \tag{1.305}$$

$$\mathscr{O}1\,|a\rangle = \tag{1.306}$$

$$\int \mathrm{d}x\ \mathscr{O}\,|x\rangle \langle x|a\rangle = |b\rangle \tag{1.307}$$

となる。この式に $\langle x'|$ をかけると

$$b(x) = \mathscr{O}a(x) = \int \mathrm{d}x'\ O(x,x')a(x') \tag{1.308}$$

が得られることを示せ。

(d) 解

$$\int \mathrm{d}x\ \ \langle x'|\mathscr{O}|x\rangle \langle x|a\rangle = \langle x'|b\rangle \tag{1.309}$$

$$\int \mathrm{d}x\ O(x',x)a(x) = b(x') \tag{1.310}$$

$$b(x) = \int \mathrm{d}x'\ O(x,x')a(x') \tag{1.311}$$

である。

(e) 問

$$O_{ij} = \langle i|\mathscr{O}|j\rangle \Rightarrow O(x,x') = \sum_{i,j} \psi_i(x)O_{ij}{\psi_j}^*(x') \tag{1.312}$$

であることを示せ。

(e) 解

$$O(x,x') = \langle x|\mathscr{O}|x'\rangle \tag{1.313}$$

$$= \langle x| \left(\sum_i |i\rangle \langle i|\right) \mathscr{O} \left(\sum_j |j\rangle \langle j|\right) |x'\rangle \tag{1.314}$$

$$= \sum_{i,j} \langle x|i\rangle \langle i|\mathscr{O}|j\rangle \langle j|x'\rangle \tag{1.315}$$

$$= \sum_{i,j} \psi_i(x)O_{ij}{\psi_j}^*(x') \tag{1.316}$$

である。

問題 1.18

問

ポテンシャル $-\delta(x)$ のもとに 1 次元運動する 1 つの電子の Schrödinger 方程式は

$$\left(-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} - \delta(x)\right)|\Phi\rangle = \mathscr{E}\,|\Phi\rangle \tag{1.317}$$

である。

試行関数

$$|\tilde{\Phi}\rangle = N\exp(-\alpha x^2) \tag{1.318}$$

で変分法による計算を行い、得られるエネルギーが $-\pi^{-1}$ であることを示せ。また、それが正確な基底状態のエネルギーの -0.5 より大きいことを示せ。

なお、積分公式として

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\ x^{2m}\exp(-\alpha x^2) = \frac{(2m)!\pi^{\frac{1}{2}}}{2^{2m}m!\alpha^{m+\frac{1}{2}}} \tag{1.319}$$

を用いてもよい。

解

エネルギーの期待値は

$$\begin{aligned}
\langle\tilde{\Phi}|\mathscr{H}|\tilde{\Phi}\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\ \tilde{\Phi}^*(x)\mathscr{H}\tilde{\Phi}(x) && (1.320)\\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\ \left(N^*\exp(-\alpha x^2)\right)\mathscr{H}\left(N\exp(-\alpha x^2)\right) && (1.321)\\
&= |N|^2\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\ \exp(-\alpha x^2)\left(-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} - \delta(x)\right)\exp(-\alpha x^2) && (1.322)\\
&= |N|^2\left\{\begin{array}{l} -\dfrac{1}{2}\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\ \exp(-\alpha x^2)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\exp(-\alpha x^2)(-2\alpha x)\right) \\ -\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\ \delta(x)\exp(-2\alpha x^2) \end{array}\right\} && (1.323)\\
&= |N|^2\left\{\begin{array}{l} -\dfrac{1}{2}\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\ \exp(-2\alpha x^2)(-2\alpha x)^2 \\ -\dfrac{1}{2}\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\ \exp(-2\alpha x^2)(-2\alpha) \\ -1 \end{array}\right\} && (1.324)\\
&= |N|^2\left\{-2\alpha^2\cdot\frac{2!\ \pi^{\frac{1}{2}}}{2^2\ 1!\ (2\alpha)^{\frac{3}{2}}} + \alpha\cdot\frac{0!\ \pi^{\frac{1}{2}}}{2^0\ 0!\ (2\alpha)^{\frac{1}{2}}} - 1\right\} && (1.325)\\
&= |N|^2\left\{-2\alpha^2\cdot\frac{2\pi^{\frac{1}{2}}}{4\cdot 2^{\frac{3}{2}}\cdot\alpha^{\frac{3}{2}}} + \alpha\cdot\frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2^{\frac{1}{2}}\cdot\alpha^{\frac{1}{2}}} - 1\right\} && (1.326)\\
&= |N|^2\left\{-2^{-\frac{3}{2}}\alpha^{\frac{1}{2}}\pi^{\frac{1}{2}} + 2^{-\frac{1}{2}}\alpha^{\frac{1}{2}}\pi^{\frac{1}{2}} - 1\right\} && (1.327)\\
&= |N|^2\left\{2^{-\frac{3}{2}}\alpha^{\frac{1}{2}}\pi^{\frac{1}{2}}(-1+2) - 1\right\} && (1.328)\\
&= |N|^2\left(2^{-\frac{3}{2}}\alpha^{\frac{1}{2}}\pi^{\frac{1}{2}} - 1\right) && (1.329)
\end{aligned}$$

である。また、規格化条件により、

$$\langle\tilde{\Phi}|\tilde{\Phi}\rangle = 1 \tag{1.330}$$

$$|N|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\ \ \exp(-2\alpha x^2) = 1 \tag{1.331}$$

$$|N|^2 \cdot \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2^{\frac{1}{2}}\alpha^{\frac{1}{2}}} = 1 \tag{1.332}$$

$$|N|^2 = \frac{2^{\frac{1}{2}}\alpha^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} \tag{1.333}$$

である。従って、期待値の極小値は、α で微分してゼロになるときにとるため

$$\langle\tilde{\Phi}|\mathscr{H}|\tilde{\Phi}\rangle = \frac{2^{\frac{1}{2}}\alpha^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}}\left(2^{-\frac{3}{2}}\alpha^{\frac{1}{2}}\pi^{\frac{1}{2}} - 1\right) \tag{1.334}$$

$$= 2^{-1}\alpha - 2^{\frac{1}{2}}\pi^{-\frac{1}{2}}\alpha^{\frac{1}{2}} \tag{1.335}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\alpha}\left(\langle\tilde{\Phi}|\mathscr{H}|\tilde{\Phi}\rangle\right) = 0 \tag{1.336}$$

$$2^{-1} - 2^{-\frac{1}{2}}\pi^{-\frac{1}{2}}\alpha^{-\frac{1}{2}} = 0 \tag{1.337}$$

$$\alpha^{-\frac{1}{2}} = 2^{-\frac{1}{2}}\pi^{\frac{1}{2}} \tag{1.338}$$

$$\alpha = 2\pi^{-1} \tag{1.339}$$

$$\min\left(\langle\tilde{\Phi}|\mathscr{H}|\tilde{\Phi}\rangle\right) = 2^{-1}\cdot 2\pi^{-1} - 2^{\frac{1}{2}}\pi^{-\frac{1}{2}}\cdot 2^{\frac{1}{2}}\pi^{-\frac{1}{2}} \tag{1.340}$$

$$= \pi^{-1} - 2\pi^{-1} \tag{1.341}$$

$$= -\pi^{-1} \tag{1.342}$$

である。更にこの値は

$$2 < \pi \tag{1.343}$$

$$\frac{1}{\pi} < \frac{1}{2} = 0.5 \tag{1.344}$$

$$-0.5 < -\pi^{-1} \tag{1.345}$$

であるから、確かに基底状態の厳密なエネルギーよりも大きくなることが分かる。

問題 1.19

問

水素原子の Schrödinger 方程式は

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}\right)|\Phi\rangle = \mathscr{E}\,|\Phi\rangle \tag{1.346}$$

である。

試行関数として

$$|\tilde{\Phi}\rangle = N\exp(-\alpha r^2) \tag{1.347}$$

を用いて変分計算を行い、得られるエネルギーが $-\frac{4}{3\pi}$ であることを示せ。また、それが厳密なエネルギー -0.5 よりも大きいことを示せ。

なお、公式として

$$\nabla^2 f(r) = r^{-2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}r}\right) \tag{1.348}$$

$$\int_0^\infty \mathrm{d}r\ r^{2m}\exp(-\alpha r^2) = \frac{(2m)!\pi^{\frac{1}{2}}}{2^{2m+1}m!\alpha^{m+\frac{1}{2}}} \tag{1.349}$$

$$\int_0^\infty \mathrm{d}r\ r^{2m+1}\exp(-\alpha r^2) = \frac{m!}{2\alpha^{m+1}} \tag{1.350}$$

を用いてもよい。

解

まず規格化条件から、

$$\langle\tilde{\Phi}|\tilde{\Phi}\rangle = 1 \tag{1.351}$$

$$\int_0^\infty \mathrm{d}r\ \int_0^\pi \mathrm{d}\theta\ \int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi\ r^2\sin\theta\big(N\exp(-\alpha r^2)\big)^* N\exp(-\alpha r^2) = 1 \tag{1.352}$$

$$4\pi|N|^2\int_0^\infty \mathrm{d}r\ r^2\exp(-2\alpha r^2) = 1 \tag{1.353}$$

$$4\pi|N|^2\cdot\frac{2!\ \pi^{\frac{1}{2}}}{2^3\ 1!\ (2\alpha)^{\frac{3}{2}}} = 1 \tag{1.354}$$

$$|N|^2 = 2^{\frac{3}{2}}\pi^{-\frac{3}{2}}\alpha^{\frac{3}{2}} \tag{1.355}$$

である。この下で、エネルギーの期待値を求めると、

$$\langle\tilde{\Phi}|\mathscr{H}|\tilde{\Phi}\rangle = \int_0^\infty \mathrm{d}r\ \int_0^\pi \mathrm{d}\theta\ \int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi\ r^2\sin\theta\big(N\exp(-\alpha r^2)\big)^*\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}\right)N\exp(-\alpha r^2) \tag{1.356}$$

$$= 4\pi|N|^2\int_0^\infty \mathrm{d}r\ r^2\exp(-\alpha r^2)\left(-\frac{1}{2}r^{-2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right) - \frac{1}{r}\right)\exp(-\alpha r^2) \tag{1.357}$$

$$= 4\pi|N|^2\left\{\begin{array}{l} -\dfrac{1}{2}\displaystyle\int_0^\infty \mathrm{d}r\ \ \exp(-\alpha r^2)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\cdot\exp(-\alpha r^2)\cdot(-2\alpha r)\right) \\ -\displaystyle\int_0^\infty \mathrm{d}r\ r\exp(-2\alpha r^2) \end{array}\right\} \tag{1.358}$$

$$= 4\pi|N|^2\left\{\begin{array}{l} \alpha\displaystyle\int_0^\infty \mathrm{d}r\Big(3r^2\exp(-2\alpha r^2) + r^3\exp(-2\alpha r^2)(-2\alpha r)\Big) \\ -\dfrac{0!}{2(2\alpha)^1} \end{array}\right\} \tag{1.359}$$

$$= 4\pi|N|^2\left\{3\alpha\frac{2!\ \pi^{\frac{1}{2}}}{2^3\ 1!\ (2\alpha)^{\frac{3}{2}}} - 2\alpha^2\frac{4!\ \pi^{\frac{1}{2}}}{2^5\ 2!\ (2\alpha)^{\frac{5}{2}}} - 2^{-2}\alpha^{-1}\right\} \tag{1.360}$$

$$= 4\pi\cdot 2^{\frac{3}{2}}\pi^{-\frac{3}{2}}\alpha^{\frac{3}{2}}\left\{2^{-\frac{7}{2}}3\pi^{\frac{1}{2}}\alpha^{-\frac{1}{2}} - 2^{-\frac{9}{2}}3\pi^{\frac{1}{2}}\alpha^{-\frac{1}{2}} - 2^{-2}\alpha^{-1}\right\} \tag{1.361}$$

$$= 2^{\frac{7}{2}}\pi^{-\frac{1}{2}}\left\{2^{-\frac{9}{2}}3\pi^{\frac{1}{2}}\alpha^1 - 2^{-2}\alpha^{\frac{1}{2}}\right\} \tag{1.362}$$

となる。これを極小化する α は

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\alpha}\left(\langle\tilde{\Phi}|\mathscr{H}|\tilde{\Phi}\rangle\right) = 0 \tag{1.363}$$

$$2^{\frac{7}{2}}\pi^{-\frac{1}{2}}\left\{2^{-\frac{9}{2}}3\pi^{\frac{1}{2}} - 2^{-3}\alpha^{-\frac{1}{2}}\right\} = 0 \tag{1.364}$$

$$\alpha^{-\frac{1}{2}} = 2^{-\frac{3}{2}}3\pi^{\frac{1}{2}} \tag{1.365}$$

$$\alpha = 2^3 3^{-2}\pi^{-1} = \alpha_0 \tag{1.366}$$

であるから、期待値の極小値は

$$\min\left(\langle\tilde{\Phi}|\mathscr{H}|\tilde{\Phi}\rangle\right) = 2^{\frac{7}{2}}\pi^{-\frac{1}{2}}\left(2^{-\frac{9}{2}}3\pi^{\frac{1}{2}}\alpha_0 - 2^{-2}\alpha_0^{\frac{1}{2}}\right) \tag{1.367}$$

$$= 2^{\frac{7}{2}}\pi^{-\frac{1}{2}}\left(2^{-\frac{9}{2}}3\pi^{\frac{1}{2}}\cdot 2^3 3^{-2}\pi^{-1} - 2^{-2}2^{\frac{3}{2}}3^{-1}\pi^{-\frac{1}{2}}\right) \tag{1.368}$$

$$= 2^{\frac{7}{2}}\pi^{-\frac{1}{2}}\left(2^{-\frac{3}{2}}3^{-1}\pi^{-\frac{1}{2}} - 2^{-\frac{1}{2}}3^{-1}\pi^{-\frac{1}{2}}\right) \tag{1.369}$$

$$= -2^{\frac{7}{2}}\pi^{-\frac{1}{2}}\cdot 2^{-\frac{3}{2}}3^{-1}\pi^{-\frac{1}{2}} \tag{1.370}$$

$$= -\frac{4}{3\pi} \tag{1.371}$$

である。

$$3 < \pi \tag{1.372}$$

$$\frac{4}{3\pi} < \frac{4}{9} \tag{1.373}$$

$$-0.5 < -0.\dot{4} = -\frac{4}{9} < -\frac{4}{3\pi} \tag{1.374}$$

であることから、得られた値は厳密解よりも大きいことが分かる。

問題 1.20

問

変分原理を行列の固有値問題に適用する。2 次対称行列

$$O = \begin{bmatrix} O_{11} & O_{12} \\ O_{12} & O_{22} \end{bmatrix} \tag{1.375}$$

に対して試行ベクトル

$$\boldsymbol{c} = \begin{bmatrix} \cos\theta \\ \sin\theta \end{bmatrix} \tag{1.376}$$

を考える。$\omega(\theta) = \boldsymbol{c}^\dagger O\boldsymbol{c}$ を極小にする θ の値 θ_0 を求め、そのときに丁度 O の最小固有値になることを示せ。

解

$$\omega(\theta) = \boldsymbol{c}^\dagger O \boldsymbol{c} \tag{1.377}$$
$$= \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} O_{11} & O_{12} \\ O_{12} & O_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\theta \\ \sin\theta \end{bmatrix} \tag{1.378}$$
$$= \cos\theta\,(O_{11}\cos\theta + O_{12}\sin\theta) + \sin\theta\,(O_{12}\cos\theta + O_{22}\sin\theta) \tag{1.379}$$
$$= O_{11}\cos^2\theta + 2O_{12}\cos\theta\sin\theta + O_{22}\sin^2\theta \tag{1.380}$$

従って、$\omega(\theta)$ を極小にする θ は

$$\frac{\mathrm{d}\omega(\theta)}{\mathrm{d}\theta} = 0 \tag{1.381}$$
$$-2O_{11}\cos\theta_0\sin\theta_0 + 2O_{12}\cos 2\theta_0 + 2O_{22}\sin\theta_0\cos\theta_0 = 0 \tag{1.382}$$
$$(O_{22} - O_{11})\sin 2\theta_0 + 2O_{12}\cos 2\theta_0 = 0 \tag{1.383}$$
$$\tan 2\theta_0 = \frac{2O_{12}}{O_{11} - O_{22}} \tag{1.384}$$
$$\theta_0 = \frac{1}{2}\tan^{-1}\left(\frac{2O_{12}}{O_{11} - O_{22}}\right) \tag{1.385}$$

であり、そのとき $\omega(\theta)$ は

$$\omega(\theta_0) = O_{11}\cos^2\theta_0 + O_{22}\sin^2\theta_0 + O_{12}\sin 2\theta_0 \tag{1.386}$$

となる。これは既にみた通りに行列 O の固有値の 1 つである。

問題 1.21

固有方程式の厳密解を $|\Phi_\alpha\rangle$ $(\alpha = 0, 1, \cdots)$ とする。基底状態の厳密解の波動関数 $|\Phi_0\rangle$ と直交する規格化された試行関数 $|\tilde{\Phi}'\rangle$ を考える。つまり、$\langle\tilde{\Phi}'|\Phi_0\rangle = 0$ とする。

(a) 問

基底状態に関する変分原理の証明と同様にして

$$\langle\tilde{\Phi}'|\mathscr{H}|\tilde{\Phi}'\rangle \geq \mathscr{E}_1 \tag{1.387}$$

であることを示せ。

(a) 解

$|\tilde{\Phi}'\rangle$ を、基底関数を $|\Phi_\alpha\rangle$ として展開すると、

$$|\tilde{\Phi}'\rangle = \sum_\alpha |\Phi_\alpha\rangle \langle\Phi_\alpha|\tilde{\Phi}'\rangle \tag{1.388}$$
$$= \sum_{\alpha>0} |\Phi_\alpha\rangle \langle\Phi_\alpha|\tilde{\Phi}'\rangle \tag{1.389}$$

である。従って、この試行関数でのエネルギーの期待値は

$$\langle\tilde{\Phi}'|\mathscr{H}|\tilde{\Phi}'\rangle = \left(\sum_{\alpha>0} \langle\tilde{\Phi}'|\Phi_\alpha\rangle \langle\Phi_\alpha|\right) \mathscr{H} \left(\sum_{\beta>0} |\Phi_\beta\rangle \langle\Phi_\beta|\tilde{\Phi}'\rangle\right) \tag{1.390}$$

$$= \sum_{\alpha>0,\beta>0} \langle\tilde{\Phi}'|\Phi_\alpha\rangle \langle\Phi_\alpha|\mathscr{H}|\Phi_\beta\rangle \langle\Phi_\beta|\tilde{\Phi}'\rangle \tag{1.391}$$

$$= \sum_{\alpha>0,\beta>0} \langle\tilde{\Phi}'|\Phi_\alpha\rangle \mathscr{E}_\beta \langle\Phi_\alpha|\Phi_\beta\rangle \langle\Phi_\beta|\tilde{\Phi}'\rangle \tag{1.392}$$

$$= \sum_{\alpha>0,\beta>0} \langle\tilde{\Phi}'|\Phi_\alpha\rangle \mathscr{E}_\beta \delta_{\alpha\beta} \langle\Phi_\beta|\tilde{\Phi}'\rangle \tag{1.393}$$

$$= \sum_{\alpha>0} \langle\tilde{\Phi}'|\Phi_\alpha\rangle \mathscr{E}_\alpha \langle\Phi_\alpha|\tilde{\Phi}'\rangle \tag{1.394}$$

$$= \sum_{\alpha>0} \mathscr{E}_\alpha \left|\langle\Phi_\alpha|\tilde{\Phi}'\rangle\right|^2 \tag{1.395}$$

各項について、$\mathscr{E}_\alpha \geq \mathscr{E}_1 (\alpha > 0)$ より

$$\mathscr{E}_\alpha \left|\langle\Phi_\alpha|\tilde{\Phi}'\rangle\right|^2 \geq \mathscr{E}_1 \left|\langle\Phi_\alpha|\tilde{\Phi}'\rangle\right|^2 \qquad (\alpha > 0) \tag{1.396}$$

であるので、

$$\langle\tilde{\Phi}'|\mathscr{H}|\tilde{\Phi}'\rangle \geq \sum_{\alpha>0} \mathscr{E}_1 \left|\langle\Phi_\alpha|\tilde{\Phi}'\rangle\right|^2 = \mathscr{E}_1 \sum_{\alpha>0} \left|\langle\Phi_\alpha|\tilde{\Phi}'\rangle\right|^2 \tag{1.397}$$

更に、

$$\sum_{\alpha>0} \left|\langle\Phi_\alpha|\tilde{\Phi}'\rangle\right|^2 = \sum_{\alpha\geq 0} \left|\langle\Phi_\alpha|\tilde{\Phi}'\rangle\right|^2 \qquad (\because \langle\Phi_0|\tilde{\Phi}'\rangle = 0) \tag{1.398}$$

$$= \sum_{\alpha} \langle\tilde{\Phi}'|\Phi_\alpha\rangle \langle\Phi_\alpha|\tilde{\Phi}'\rangle \tag{1.399}$$

$$= \langle\tilde{\Phi}'| 1 |\tilde{\Phi}'\rangle = \langle\tilde{\Phi}'|\tilde{\Phi}'\rangle \tag{1.400}$$

$$= 1 \tag{1.401}$$

であることから、

$$\langle\tilde{\Phi}'|\mathscr{H}|\tilde{\Phi}'\rangle \geq \mathscr{E}_1 \sum_{\alpha>0} \left|\langle\Phi_\alpha|\tilde{\Phi}'\rangle\right|^2 \tag{1.402}$$

$$\geq \mathscr{E}_1 \tag{1.403}$$

となる。

(b) 問

関数 $|\tilde{\Phi}'\rangle$ を基底状態と第 1 励起状態の試行関数 $|\tilde{\Phi}_0\rangle$ と $|\tilde{\Phi}_1\rangle$ によって、

$$|\tilde{\Phi}'\rangle = x\,|\tilde{\Phi}_0\rangle + y\,|\tilde{\Phi}_1\rangle \tag{1.404}$$

と置く。$|\tilde{\Phi}'\rangle$ の規格化条件が

$$|x|^2 + |y|^2 = 1 \tag{1.405}$$

であることを示せ。

(b) 解

$$\langle \tilde{\Phi}' | \tilde{\Phi}' \rangle = 1 \tag{1.406}$$

$$\left(x^* \langle \tilde{\Phi}_0 | + y^* \langle \tilde{\Phi}_1 | \right) \left(x | \tilde{\Phi}_0 \rangle + y | \tilde{\Phi}_1 \rangle \right) = 1 \tag{1.407}$$

$$|x|^2 \langle \tilde{\Phi}_0 | \tilde{\Phi}_0 \rangle + x^* y \langle \tilde{\Phi}_0 | \tilde{\Phi}_1 \rangle + y^* x \langle \tilde{\Phi}_1 | \tilde{\Phi}_0 \rangle + |y|^2 \langle \tilde{\Phi}_1 | \tilde{\Phi}_1 \rangle = 1 \tag{1.408}$$

ここで、$\langle \tilde{\Phi}_0 | \tilde{\Phi}_1 \rangle$ は、$|\Psi_i\rangle$ を試行関数の基底関数とすると

$$\begin{aligned}
\langle \tilde{\Phi}_0 | \tilde{\Phi}_1 \rangle &= \left(\sum_i c_i^{0*} \langle \Psi_i | \right) \left(\sum_j c_j^1 | \Psi_j \rangle \right) &(1.409)\\
&= \sum_{i,j} c_i^{0*} c_j^1 \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle &(1.410)\\
&= \sum_{i,j} c_i^{0*} c_j^1 \delta_{ij} &(1.411)\\
&= \sum_i c_i^{0*} c_i^1 &(1.412)\\
&= \boldsymbol{c}^{0\dagger} \boldsymbol{c}^1 &(1.413)\\
&= 0 &(1.414)
\end{aligned}$$

より直交するためにゼロである。従って、規格化条件に戻すと、

$$|x|^2 \cdot 1 + x^* y \cdot 0 + y^* x \cdot 0 + |y|^2 \cdot 1 = 1 \tag{1.415}$$

$$|x|^2 + |y|^2 = 1 \tag{1.416}$$

である。

(c) 問

x と y が、$|\tilde{\Phi}'\rangle$ が規格化され、かつ、$\langle \tilde{\Phi}' | \Phi_0 \rangle = 0$ とする。

$$\langle \tilde{\Phi}' | \mathscr{H} | \tilde{\Phi}' \rangle = E_1 - |x|^2 (E_1 - E_0) \tag{1.417}$$

となることを示せ。

(補足) $E_1 \geq E_0$ より、

$$E_1 \geq E_1 - |x|^2 (E_1 - E_0) = \langle \tilde{\Phi}' | \mathscr{H} | \tilde{\Phi}' \rangle \tag{1.418}$$

である。さらに、(a) より $\langle \tilde{\Phi}' | \mathscr{H} | \tilde{\Phi}' \rangle \geq \mathscr{E}_1$ であるので、

$$E_1 \geq \langle \tilde{\Phi}' | \mathscr{H} | \tilde{\Phi}' \rangle \geq \mathscr{E}_1 \tag{1.419}$$

となる。よって、試行関数 $\tilde{\Phi}_1$ に関するハミルトニアンの期待値 E_1 は第 1 励起状態のエネルギーの真の値 $\mathscr{E}_1$ の上限となることが言える。

(c) 解

$$
\begin{aligned}
\langle\tilde{\Phi}_\beta|\mathscr{H}|\tilde{\Phi}_\alpha\rangle &= \sum_{i,j} c_i^{\beta *}\langle\Psi_i|\mathscr{H}|\Psi_j\rangle c_j^\alpha && (1.420)\\
&= \sum_{i,j} c_i^{\beta *} H_{ij} c_j^\alpha && (1.421)\\
&= \sum_{i} c_i^{\beta *} E_\alpha c_i^\alpha && (1.422)\\
&= E_\alpha \boldsymbol{c}^{\beta\dagger}\boldsymbol{c}^\alpha && (1.423)\\
&= E_\alpha \delta_{\alpha\beta} && (1.424)
\end{aligned}
$$

である。したがって、

$$
\begin{aligned}
\langle\tilde{\Phi}'|\mathscr{H}|\tilde{\Phi}'\rangle &= \left(x^*\langle\tilde{\Phi}_0| + y^*\langle\tilde{\Phi}_1|\right)\mathscr{H}\left(x|\tilde{\Phi}_0\rangle + y|\tilde{\Phi}_1\rangle\right) && (1.425)\\
&= |x|^2\langle\tilde{\Phi}_0|\mathscr{H}|\tilde{\Phi}_0\rangle + x^*y\langle\tilde{\Phi}_0|\mathscr{H}|\tilde{\Phi}_1\rangle + y^*x\langle\tilde{\Phi}_1|\mathscr{H}|\tilde{\Phi}_0\rangle + |y|^2\langle\tilde{\Phi}_1|\mathscr{H}|\tilde{\Phi}_1\rangle && (1.426)\\
&= |x|^2E_0 + x^*y\cdot 0 + y^*x\cdot 0 + |y|^2E_1 && (1.427)\\
&= |x|^2E_0 + (1-|x|^2)E_1 \qquad (\because |\tilde{\Phi}'\rangle \text{ の規格化条件}) && (1.428)\\
&= E_1 - |x|^2(E_1 - E_0) && (1.429)
\end{aligned}
$$

となる。

問題 1.22

問

z 軸方向に均一な電場 F がかかった状態での水素原子の Schrödinger 方程式は

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} + Fr\cos\theta\right)|\Phi\rangle = (\mathscr{H}_0 + Fr\cos\theta)|\Phi\rangle = \mathscr{E}(F)|\Phi\rangle \tag{1.430}$$

である。

試行関数 $|\tilde{\Phi}\rangle$ として、

$$|\tilde{\Phi}\rangle = c_1|1s\rangle + c_2|2p_z\rangle \tag{1.431}$$

を用いる。ここで $|1s\rangle$ と $|2p_z\rangle$ は $\mathscr{H}_0$ の規格化固有関数であり、

$$|1s\rangle = \pi^{-\frac{1}{2}}\exp(-r) \qquad \mathscr{H}_0|1s\rangle = -\frac{1}{2}|1s\rangle \tag{1.432}$$

$$|2p_z\rangle = (32\pi)^{-\frac{1}{2}} r\exp\left(-\frac{r}{2}\right)\cos\theta \qquad \mathscr{H}_0|2p_z\rangle = -\frac{1}{8}|2p_z\rangle \tag{1.433}$$

である。$\mathscr{E}(F)$ の上限 $E(F)$ を求めよ。

また、$E(F)$ をテイラー展開 $(1+x)^{\frac{1}{2}} \simeq 1 + \frac{1}{2}x$ を用いて F の多項式に書き換え、

$$E(F) = E(0) - \frac{1}{2}\alpha F^2 + \cdots \tag{1.434}$$

と比較することにより、近似的な双極子分極率 α を求めよ。

解

試行関数 $|\tilde{\Phi}\rangle$ での最良近似は、

$$\begin{bmatrix} \langle 1s|\mathscr{H}|1s\rangle & \langle 1s|\mathscr{H}|2p_z\rangle \\ \langle 2p_z|\mathscr{H}|1s\rangle & \langle 2p_z|\mathscr{H}|2p_z\rangle \end{bmatrix}\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = E(F)\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} \tag{1.435}$$

を満たす (c_1, c_2) である。左辺の係数行列の各要素の値を求めていく。

$$\begin{aligned}
\langle 1s|\mathscr{H}|1s\rangle &= \langle 1s|(\mathscr{H}_0 + Fr\cos\theta)|1s\rangle && (1.436)\\
&= \langle 1s|\left(\mathscr{H}_0\,|1s\rangle + Fr\cos\theta\,|1s\rangle\right) && (1.437)\\
&= -\frac{1}{2}\langle 1s|1s\rangle + F\langle 1s|r\cos\theta|1s\rangle && (1.438)\\
&= -\frac{1}{2}\cdot 1 + F\int_0^\infty \mathrm{d}r\int_0^\pi \mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi\ r^2\sin\theta\cdot\left(\pi^{-\frac{1}{2}}\exp(-r)\right)^*\cdot r\cos\theta\cdot\pi^{-\frac{1}{2}}\exp(-r) && (1.439)\\
&= -\frac{1}{2} + F\cdot 2\pi\cdot\pi^{-1}\int_0^\infty \mathrm{d}r\ r^3\exp(-2r)\int_0^\pi \mathrm{d}\theta\ \ \sin\theta\cos\theta && (1.440)\\
&= -\frac{1}{2} + F\int_0^\infty 2t\mathrm{d}t\cdot t^6\exp(-2t^2)\int_0^\pi \mathrm{d}\theta\ \ \sin 2\theta \qquad (r = t^2) && (1.441)\\
&= -\frac{1}{2} + 2F\int_0^\infty \mathrm{d}t\ t^7\exp(-2t^2)\left[-\frac{1}{2}\cos 2\theta\right]_0^\pi && (1.442)\\
&= -\frac{1}{2} && (1.443)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle 1s|\mathscr{H}|2p_z\rangle &= \langle 1s|\mathscr{H}_0|2p_z\rangle + F\langle 1s|r\cos\theta|2p_z\rangle && (1.444)\\
&= -\frac{1}{8}\langle 1s|2p_z\rangle \\
&\quad + F\int_0^\infty \mathrm{d}r\int_0^\pi \mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi\ r^2\sin\theta\cdot\left(\pi^{-\frac{1}{2}}\exp(-r)\right)^*\cdot r\cos\theta\cdot(32\pi)^{-\frac{1}{2}}r\exp\left(-\frac{r}{2}\right)\cos\theta && (1.445)\\
&= -\frac{1}{8}\cdot 0 + F\cdot 2\pi\cdot 32^{-\frac{1}{2}}\pi^{-1}\int_0^\infty \mathrm{d}r\ r^4\exp\left(-\frac{3}{2}r\right)\int_0^\pi \mathrm{d}\theta\ \ \sin\theta\cos^2\theta && (1.446)\\
&= F\cdot 2^{1-\frac{5}{2}}\int_0^\infty 2t\mathrm{d}t\ t^8\exp\left(-\frac{3}{2}t^2\right)(-1)\int_0^\pi \mathrm{d}(\cos\theta)\ \ \cos^2\theta && (1.447)\\
&= F\cdot 2^{-\frac{1}{2}}\int_0^\infty \mathrm{d}t\ t^9\exp\left(-\frac{3}{2}t^2\right)(-1)\left[\frac{1}{3}\cos^3\theta\right]_0^\pi && (1.448)\\
&= F\cdot 2^{-\frac{1}{2}}\frac{4!}{2\left(\frac{3}{2}\right)^5}\left(-\frac{1}{3}\right)\left((-1)^3 - 1^3\right) && (1.449)\\
&= -F\cdot 2^{-\frac{1}{2}}\cdot\frac{2^3\cdot 3}{2^{-4}\cdot 3^5}\cdot 3^{-1}\cdot(-2) && (1.450)\\
&= F\cdot 2^{-\frac{1}{2}+3+4+1}\cdot 3^{1-5-1} = F\cdot 2^{\frac{15}{2}}\cdot 3^{-5} && (1.451)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle 2p_z|\mathscr{H}|1s\rangle &= \langle 1s|\mathscr{H}|2p_z\rangle^* && (1.452)\\
&= F\cdot 2^{\frac{15}{2}}\cdot 3^{-5} && (1.453)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\langle 2p_z|\mathscr{H}|2p_z\rangle && (1.454)\\
&= \langle 2p_z|\mathscr{H}_0|2p_z\rangle + F\,\langle 2p_z|r\cos\theta|2p_z\rangle && (1.455)\\
&= -\frac{1}{8}\,\langle 2p_z|2p_z\rangle \\
&\quad + F\int_0^\infty \mathrm{d}r \int_0^\pi \mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi\ r^2\sin\theta\cdot\left((32\pi)^{-\frac{1}{2}} r\exp\left(-\frac{r}{2}\right)\cos\theta\right)^*\cdot r\cos\theta\cdot(32\pi)^{-\frac{1}{2}} r\exp\left(-\frac{r}{2}\right)\cos\theta && (1.456)\\
&= -\frac{1}{8} + F\cdot 2\pi\cdot(32\pi)^{-1}\int_0^\infty \mathrm{d}r\ r^5\exp(-r)\int_0^\pi \mathrm{d}\theta\ \sin\theta\cos^3\theta && (1.457)\\
&= -\frac{1}{8} + F\cdot 2^{1-5}\int_0^\infty \mathrm{d}r\ r^5\exp(-r)(-1)\int_0^\pi \mathrm{d}(\cos\theta)\cos^3\theta && (1.458)\\
&= -\frac{1}{8} - F\cdot 2^{-4}\int_0^\infty \mathrm{d}r\ r^5\exp(-r)\left[\frac{1}{4}\cos^4\theta\right]_0^\pi && (1.459)\\
&= -\frac{1}{8} && (1.460)
\end{aligned}$$

である。従って、固有値方程式は

$$\begin{bmatrix} -\dfrac{1}{2} & 2^{\frac{15}{2}}3^{-5}F \\ 2^{\frac{15}{2}}3^{-5}F & -\dfrac{1}{8} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = E(F)\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} \tag{1.461}$$

となる。よって、固有値 ($\mathscr{E}(F)$ の上限) は

$$\begin{aligned}
E_1(F) &= \frac{1}{2}\left(-\frac{1}{2}-\frac{1}{8}-\sqrt{\left(-\frac{1}{8}+\frac{1}{2}\right)^2 + 4\cdot\left(2^{\frac{15}{2}}3^{-5}F\right)^2}\right) && (1.462)\\
&= \frac{1}{2}\left(-\frac{5}{8}-\sqrt{2^{-6}3^2+2^{2+15}3^{-10}F^2}\right) && (1.463)\\
&= \frac{1}{2}\left(-\frac{5}{8}-2^{-3}3^1\sqrt{1+2^{23}3^{-12}F^2}\right) && (1.464)
\end{aligned}$$

である。$|2^{23}3^{-12}F^2| << 1$ であるならば、テイラー展開により

$$\begin{aligned}
E_1(F) &\simeq \frac{1}{2}\left(-\frac{5}{8}-2^{-3}3^1\left(1+\frac{1}{2}2^{23}3^{-12}F^2\right)\right) && (1.465)\\
&= \frac{1}{2}\left(-1-2^{19}3^{-11}F^2\right) = E_1(0)-\frac{1}{2}2^{19}3^{-11}F^2 && (1.466)
\end{aligned}$$

従って、

$$E(F) = E(0) - \frac{1}{2}\alpha F^2 + \cdots \tag{1.467}$$

と比較することにより、α は

$$\begin{aligned}
\alpha &= 2^{19}3^{-11} && (1.468)\\
&= 2.959\cdots = 2.96 && (1.469)
\end{aligned}$$

と求まる。

第 2 章

多電子波動関数と演算子

問題 2.1

問

K 個の規格直交空間関数 $\{\psi_i^\alpha(\boldsymbol{r})\}$ と、もう一つの K 個の規格直交空間関数 $\{\psi_i^\beta(\boldsymbol{r})\}$ を考える。これらは互いに直交しておらず、

$$\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\ \psi_i^\alpha(\boldsymbol{r})\psi_j^\beta(\boldsymbol{r}) = S_{ij} \neq 0 \tag{2.1}$$

であるとする。

$\{\psi_i^\alpha(\boldsymbol{r})\}$ に α スピン関数を、$\{\psi_i^\beta(\boldsymbol{r})\}$ に β スピン関数をかけて得られる $2K$ 個のスピン軌道 $\chi_i(\boldsymbol{x})$

$$\begin{aligned} \chi_{2i-1}(\boldsymbol{x}) &= \psi_i^\alpha(\boldsymbol{r})\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(\boldsymbol{x}) &= \psi_i^\beta(\boldsymbol{r})\beta(\omega) \end{aligned} \qquad (i = 1, 2, \cdots, K) \tag{2.2}$$

が規格直交系であることを示せ。

解

$\chi_i(\boldsymbol{x})$ が規格直交系であることを示すためには次の内積を示せばよい。

$$\langle\chi_{2i-1}|\chi_{2j-1}\rangle = \delta_{ij} \qquad \langle\chi_{2i}|\chi_{2j}\rangle = \delta_{ij} \qquad \langle\chi_{2i-1}|\chi_{2j}\rangle = 0 \tag{2.3}$$

1 つ目の関係については

$$\langle\chi_{2i-1}|\chi_{2j-1}\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \int \mathrm{d}\omega\ \psi_i^{\alpha *}(\boldsymbol{r})\alpha^*(\omega)\psi_j^\alpha(\boldsymbol{r})\alpha(\omega) \tag{2.4}$$

$$= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\ \psi_i^{\alpha *}(\boldsymbol{r})\psi_j^\alpha(\boldsymbol{r}) \int \mathrm{d}\omega\ \alpha^*(\omega)\alpha(\omega) \tag{2.5}$$

$$= \langle\psi_i^\alpha|\psi_j^\alpha\rangle \langle\alpha|\alpha\rangle \tag{2.6}$$

$$= \delta_{ij} \tag{2.7}$$

である。

2 つ目の関係については、

$$\langle \chi_{2i} | \chi_{2j} \rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \int \mathrm{d}\omega\ \psi_i^{\beta *}(\boldsymbol{r}) \beta^*(\omega) \psi_j^{\beta}(\boldsymbol{r}) \beta(\omega) \tag{2.8}$$

$$= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\ \psi_i^{\beta *}(\boldsymbol{r}) \psi_j^{\beta}(\boldsymbol{r}) \int \mathrm{d}\omega\ \beta^*(\omega) \beta(\omega) \tag{2.9}$$

$$= \langle \psi_i^{\beta} | \psi_j^{\beta} \rangle \langle \beta | \beta \rangle \tag{2.10}$$

$$= \delta_{ij} \tag{2.11}$$

である。

3 つ目の関係については

$$\langle \chi_{2i-1} | \chi_{2j-1} \rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \int \mathrm{d}\omega\ \psi_i^{\alpha *}(\boldsymbol{r}) \alpha^*(\omega) \psi_j^{\beta}(\boldsymbol{r}) \beta(\omega) \tag{2.12}$$

$$= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\ \psi_i^{\alpha *}(\boldsymbol{r}) \psi_j^{\beta}(\boldsymbol{r}) \int \mathrm{d}\omega\ \alpha^*(\omega) \beta(\omega) \tag{2.13}$$

$$= \langle \psi_i^{\alpha} | \psi_j^{\beta} \rangle \langle \alpha | \beta \rangle \tag{2.14}$$

$$= 0 \tag{2.15}$$

である。

よって、確かに χ_i は規格直交系である。

問題 2.2

問

多電子系において電子間の相互作用を無視 (もしくは平均化) するとき、ハミルトニアン $\mathscr{H}$ は

$$\mathscr{H} = \sum_{i=1}^{N} h(i) \tag{2.16}$$

と置ける。ここで $h(i)$ は電子 i の運動エネルギーとポテンシャルを表す演算子である。$h(i)$ の固有関数をスピン軌道 $\chi_j(\boldsymbol{x}_i)$ とすると、

$$h(i)\chi_j(\boldsymbol{x}_i) = \epsilon_j \chi_j(\boldsymbol{x}_i) \tag{2.17}$$

となる。

多電子の波動関数 $\Psi^{\mathrm{HP}}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, \cdots, \boldsymbol{x}_N)$ を次の通りに置く。

$$\Psi^{\mathrm{HP}}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, \cdots, \boldsymbol{x}_N) = \chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2)\cdots\chi_k(\boldsymbol{x}_N) \tag{2.18}$$

これは Hartree 積と呼ばれる。これが $\mathscr{H}$ の固有関数であり、その固有値は $E = \epsilon_i + \epsilon_j + \cdots + \epsilon_k$ であることを示せ。

解

$$
\begin{aligned}
\mathscr{H}\Psi^{\mathrm{HP}} &= \sum_{i'=1}^{N} h(i')\chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2)\cdots\chi_k(\boldsymbol{x}_N) \qquad (2.19)\\
&= h(1)\chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2)\cdots\chi_k(\boldsymbol{x}_N)\\
&\quad + h(2)\chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2)\cdots\chi_k(\boldsymbol{x}_N)\\
&\quad + \cdots + h(N)\chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2)\cdots\chi_k(\boldsymbol{x}_N) \qquad (2.20)\\
&= (h(1)\chi_i(\boldsymbol{x}_1))\chi_j(\boldsymbol{x}_2)\cdots\chi_k(\boldsymbol{x}_N)\\
&\quad + \chi_i(\boldsymbol{x}_1)(h(2)\chi_j(\boldsymbol{x}_2))\cdots\chi_k(\boldsymbol{x}_N)\\
&\quad + \cdots + \chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2)\cdots(h(N)\chi_k(\boldsymbol{x}_N)) \qquad (2.21)\\
&= (\epsilon_1\chi_i(\boldsymbol{x}_1))\chi_j(\boldsymbol{x}_2)\cdots\chi_k(\boldsymbol{x}_N)\\
&\quad + \chi_i(\boldsymbol{x}_1)(\epsilon_2\chi_j(\boldsymbol{x}_2))\cdots\chi_k(\boldsymbol{x}_N)\\
&\quad + \cdots + \chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2)\cdots(\epsilon_N\chi_k(\boldsymbol{x}_N)) \qquad (2.22)\\
&= (\epsilon_1+\epsilon_2+\cdots+\epsilon_N)\chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2)\cdots\chi_k(\boldsymbol{x}_N) \qquad (2.23)\\
&= E\Psi^{\mathrm{HP}} \qquad (2.24)
\end{aligned}
$$

である。したがって、Ψ^{HP} は $\mathscr{H}$ の固有関数であり、固有値は $E=\epsilon_1+\epsilon_2+\cdots+\epsilon_N$ である。

問題 2.3

問

規格直交するスピン軌道 $\chi_i(\boldsymbol{x})$ を用いて得られる次の波動関数 $\Psi(\boldsymbol{x}_1,\boldsymbol{x}_2)$ を考える。

$$
\Psi(\boldsymbol{x}_1,\boldsymbol{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2) - \chi_j(\boldsymbol{x}_1)\chi_i(\boldsymbol{x}_2)\right) \qquad (2.25)
$$

これが規格化されていることを示せ。

解

$$\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \Psi^*\Psi = \frac{1}{2}\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \left({\chi_i}^*(\boldsymbol{x}_1){\chi_j}^*(\boldsymbol{x}_2) - {\chi_j}^*(\boldsymbol{x}_1){\chi_i}^*(\boldsymbol{x}_2)\right)\left(\chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2) - \chi_j(\boldsymbol{x}_1)\chi_i(\boldsymbol{x}_2)\right) \tag{2.26}$$

$$= \frac{1}{2}\left\{\begin{array}{l} \displaystyle\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 {\chi_i}^*(\boldsymbol{x}_1){\chi_j}^*(\boldsymbol{x}_2)\chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2) \\ \displaystyle -\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 {\chi_i}^*(\boldsymbol{x}_1){\chi_j}^*(\boldsymbol{x}_2)\chi_j(\boldsymbol{x}_1)\chi_i(\boldsymbol{x}_2) \\ \displaystyle -\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 {\chi_j}^*(\boldsymbol{x}_1){\chi_i}^*(\boldsymbol{x}_2)\chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2) \\ \displaystyle +\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 {\chi_j}^*(\boldsymbol{x}_1){\chi_i}^*(\boldsymbol{x}_2)\chi_j(\boldsymbol{x}_1)\chi_i(\boldsymbol{x}_2) \end{array}\right\} \tag{2.27}$$

$$= \frac{1}{2}\left\{\delta_{ii}\delta_{jj} - \delta_{ij}\delta_{ji} - \delta_{ji}\delta_{ij} + \delta_{jj}\delta_{ii}\right\} \tag{2.28}$$

$$= \frac{1}{2}\left\{1 - 0 - 0 + 1\right\} \tag{2.29}$$

$$= 1 \tag{2.30}$$

従って、規格化されているといえる。

問題 2.4

問

問題 2.2 同様にハミルトニアン $\mathscr{H}$ を 1 電子演算子 $h(i')$ で

$$\mathscr{H} = \sum_{i'=1}^{2} h(i') = h(1) + h(2) \tag{2.31}$$

とする。また、スピン軌道 χ_i, χ_j がそれらの固有関数であり、

$$h(1)\chi_i(\boldsymbol{x}_1) = \epsilon_i\chi_i(\boldsymbol{x}_1) \qquad h(1)\chi_j(\boldsymbol{x}_1) = \epsilon_j\chi_j(\boldsymbol{x}_1) \tag{2.32}$$

$$h(2)\chi_i(\boldsymbol{x}_2) = \epsilon_i\chi_i(\boldsymbol{x}_2) \qquad h(2)\chi_j(\boldsymbol{x}_2) = \epsilon_j\chi_j(\boldsymbol{x}_2) \tag{2.33}$$

とする。

以下の Hartree 積とその反対称化された波動関数

$$\Psi_{12}^{\mathrm{HP}}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) = \chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2) \tag{2.34}$$

$$\Psi_{21}^{\mathrm{HP}}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) = \chi_i(\boldsymbol{x}_2)\chi_j(\boldsymbol{x}_1) \tag{2.35}$$

$$\Psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\Psi_{12}^{\mathrm{HP}}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) - \Psi_{21}^{\mathrm{HP}}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2)\right) \tag{2.36}$$

がハミルトニアン $\mathscr{H}$ の固有関数であり、同じ固有値 $\epsilon_i + \epsilon_j$ を持つことを示せ。

解

$\Psi_{12}^{\mathrm{HP}}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2)$ については既に問題 2.2 にて示した通りであるが、

$$\begin{aligned}
\mathscr{H}\Psi_{12}^{\mathrm{HP}}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) &= h(1)\chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2) + h(2)\chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2) && (2.37)\\
&= (h(1)\chi_i(\boldsymbol{x}_1))\chi_j(\boldsymbol{x}_2) + \chi_i(\boldsymbol{x}_1)(h(2)\chi_j(\boldsymbol{x}_2)) && (2.38)\\
&= (\epsilon_i\chi_i(\boldsymbol{x}_1))\chi_j(\boldsymbol{x}_2) + \chi_i(\boldsymbol{x}_1)(\epsilon_j\chi_j(\boldsymbol{x}_2)) && (2.39)\\
&= (\epsilon_i + \epsilon_j)\Psi_{12}^{\mathrm{HP}}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) && (2.40)
\end{aligned}$$

であるので、固有関数であり、固有値は $\epsilon_i + \epsilon_j$ である。

次に $\Psi_{21}^{\mathrm{HP}}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2)$ について見る。

$$\begin{aligned}
\mathscr{H}\Psi_{21}^{\mathrm{HP}}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) &= h(1)\chi_i(\boldsymbol{x}_2)\chi_j(\boldsymbol{x}_1) + h(2)\chi_i(\boldsymbol{x}_2)\chi_j(\boldsymbol{x}_1) && (2.41)\\
&= \chi_i(\boldsymbol{x}_2)(h(1)\chi_j(\boldsymbol{x}_1)) + (h(2)\chi_i(\boldsymbol{x}_2))\chi_j(\boldsymbol{x}_1) && (2.42)\\
&= \chi_i(\boldsymbol{x}_2)(\epsilon_j\chi_j(\boldsymbol{x}_1)) + (\epsilon_i\chi_i(\boldsymbol{x}_2))\chi_j(\boldsymbol{x}_1) && (2.43)\\
&= (\epsilon_i + \epsilon_j)\Psi_{21}^{\mathrm{HP}}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) && (2.44)
\end{aligned}$$

であるので、同様である。

最後に $\Psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2)$ について見る。

$$\begin{aligned}
\mathscr{H}\Psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) &= \mathscr{H}\left\{\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\Psi_{12}^{\mathrm{HP}}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) - \Psi_{21}^{\mathrm{HP}}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2)\right)\right\} && (2.45)\\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\mathscr{H}\Psi_{12}^{\mathrm{HP}}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) - \mathscr{H}\Psi_{21}^{\mathrm{HP}}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2)\right) && (2.46)\\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\left((\epsilon_i + \epsilon_j)\Psi_{12}^{\mathrm{HP}}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) - (\epsilon_i + \epsilon_j)\Psi_{21}^{\mathrm{HP}}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2)\right) && (2.47)\\
&= (\epsilon_i + \epsilon_j)\Psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) && (2.48)
\end{aligned}$$

であるので、同様である。

問題 2.5

問

次の Slater 行列式を考える。

$$|K\rangle = |\chi_i\chi_j\rangle \qquad |L\rangle = |\chi_k\chi_l\rangle \tag{2.49}$$

このとき、

$$\langle K|L\rangle = \delta_{ik}\delta_{jl} - \delta_{il}\delta_{jk} \tag{2.50}$$

であることを示せ。

解

$|K\rangle$ と $|L\rangle$ は次の通りである。

$$|K\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2) - \chi_j(\boldsymbol{x}_1)\chi_i(\boldsymbol{x}_2)\right) \qquad |L\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_k(\boldsymbol{x}_1)\chi_l(\boldsymbol{x}_2) - \chi_l(\boldsymbol{x}_1)\chi_k(\boldsymbol{x}_2)\right) \tag{2.51}$$

従って、

$$\langle K|L\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \ \frac{1}{2}\left(\chi_i{}^*(\boldsymbol{x}_1)\chi_j{}^*(\boldsymbol{x}_2) - \chi_j{}^*(\boldsymbol{x}_1)\chi_i{}^*(\boldsymbol{x}_2)\right)\left(\chi_k(\boldsymbol{x}_1)\chi_l(\boldsymbol{x}_2) - \chi_l(\boldsymbol{x}_1)\chi_k(\boldsymbol{x}_2)\right) \tag{2.52}$$

$$= \frac{1}{2}\left\{\begin{array}{l} \displaystyle\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \ \chi_i{}^*(\boldsymbol{x}_1)\chi_j{}^*(\boldsymbol{x}_2)\chi_k(\boldsymbol{x}_1)\chi_l(\boldsymbol{x}_2) \\ \displaystyle -\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \ \chi_i{}^*(\boldsymbol{x}_1)\chi_j{}^*(\boldsymbol{x}_2)\chi_l(\boldsymbol{x}_1)\chi_k(\boldsymbol{x}_2) \\ \displaystyle -\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \ \chi_j{}^*(\boldsymbol{x}_1)\chi_i{}^*(\boldsymbol{x}_2)\chi_k(\boldsymbol{x}_1)\chi_l(\boldsymbol{x}_2) \\ \displaystyle +\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \ \chi_j{}^*(\boldsymbol{x}_1)\chi_i{}^*(\boldsymbol{x}_2)\chi_l(\boldsymbol{x}_1)\chi_k(\boldsymbol{x}_2) \end{array}\right\} \tag{2.53}$$

$$= \frac{1}{2}\left(\delta_{ik}\delta_{jl} - \delta_{il}\delta_{jk} - \delta_{jk}\delta_{il} + \delta_{jl}\delta_{ik}\right) \tag{2.54}$$

$$= \delta_{ik}\delta_{jl} - \delta_{il}\delta_{jk} \tag{2.55}$$

である。

問題 2.6

問

規格化された原子軌道 ϕ_1, ϕ_2 から線形結合によって分子軌道 ψ_1, ψ_2 をつくる。

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{12})}}(\phi_1 + \phi_2) \qquad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{12})}}(\phi_1 - \phi_2) \tag{2.56}$$

ここで、S_{12} は

$$S_{12} = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \ \phi_1{}^*(\boldsymbol{r})\phi_2(\boldsymbol{r}) \tag{2.57}$$

である。また、ϕ_1, ϕ_2 は互いに直交しておらず、等しくもない。このとき、ψ_1, ψ_2 が規格直交系であることを示せ。

解

ϕ_1, ϕ_2 は実関数であるとする。即ち、S_{12} は実数であるとする。

$$\langle\psi_1|\psi_1\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\ {\psi_1}^*\psi_1 \tag{2.58}$$
$$= \frac{1}{2(1+S_{12})}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\ ({\phi_1}^* + {\phi_2}^*)(\phi_1+\phi_2) \tag{2.59}$$
$$= \frac{1}{2(1+S_{12})}(1+2S_{12}+1) \tag{2.60}$$
$$= 1 \tag{2.61}$$

より、ψ_1 は規格化されている。

$$\langle\psi_2|\psi_2\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\ {\psi_2}^*\psi_2 \tag{2.62}$$
$$= \frac{1}{2(1-S_{12})}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\ ({\phi_1}^* - {\phi^*}_2)(\phi_1-\phi_2) \tag{2.63}$$
$$= \frac{1}{2(1-S_{12})}(1-2S_{12}+1) \tag{2.64}$$
$$= 1 \tag{2.65}$$

より、ψ_2 は規格化されている。

$$\langle\psi_1|\psi_2\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\ {\psi_1}^*\psi_2 \tag{2.66}$$
$$= \frac{1}{\sqrt{4(1-S_{12}^2)}}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\ ({\phi^*}_1 + {\phi^*}_2)(\phi_1-\phi_2) \tag{2.67}$$
$$= \frac{1}{2\sqrt{1-S_{12}^2}}(1-S_{12}+S_{12}-1) \tag{2.68}$$
$$= 0 \tag{2.69}$$

より、ψ_1 と ψ_2 は直交している。

問題 2.7

問

最小基底によるベンゼンの計算では 72 個のスピン軌道が得られる。完全 CI 行列の次元を求めよ。また、1 電子励起行列式の数と 2 電子励起行列式の数を求めよ。

解

完全 CI 行列の次元数は N 電子行列式の数に等しい。ベンゼンでは $2K = 72$ であり、C_6H_6 より $N = 6 \cdot 6 + 1 \cdot 6 = 42$ であるので、

$$
\begin{aligned}
{}_{2K}C_N &= \frac{72!}{(72-42)!42!} && (2.70)\\
&= 164,307,576,757,973,059,488 && (2.71)
\end{aligned}
$$

である。

1 電子励起行列式の数は、Hartree-Fock 基底状態 $|\chi_1\chi_2\cdots\chi_N\rangle$ における N 通りの占有軌道から 1 つを選び、$2K-N$ 通りの非占有軌道から 1 つを選ぶ組み合わせだけ存在するため、$N(2K-N) = 42 \cdot 30 = 1,260$ 個存在する。

2 電子励起行列式の数についても同様に、N 通りの占有軌道から 2 つを選ぶ組み合わせは ${}_NC_2 = \frac{1}{2}N(N-1)$、$2K-N$ 通りの非占有軌道から 2 つを選ぶ組み合わせは ${}_{2K-N}C_2 = \frac{1}{2}(2K-N)(2K-N-1)$ であるため、$\frac{1}{4}N(N-1)(2K-N)(2K-N-1) = 374,535$ 個存在する。

問題 2.8

問

以下の 2 式を導出せよ。

$$
\langle\Psi_{12}^{34}|\mathscr{O}_1|\Psi_{12}^{34}\rangle = \langle 3|h|3\rangle + \langle 4|h|4\rangle \tag{2.72}
$$

$$
\langle\Psi_0|\mathscr{O}_1|\Psi_{12}^{34}\rangle = \langle\Psi_{12}^{34}|\mathscr{O}_1|\Psi_0\rangle = 0 \tag{2.73}
$$

ここで、$\mathscr{O}_1$ は

$$
\mathscr{O}_1 = h(1) + h(2) = \sum_{i=1}^{2}\left(-\frac{1}{2}\nabla^2{}_i - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}\right) \tag{2.74}
$$

である。

解

まず 1 式目を導出する。

$$
\begin{aligned}
&\langle \Psi_{12}^{34} | \mathscr{O}_1 | \Psi_{12}^{34} \rangle \\
&= \langle \chi_3\chi_4 | \mathscr{O}_1 | \chi_3\chi_4 \rangle \qquad (2.75)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_3(\boldsymbol{x}_1)\chi_4(\boldsymbol{x}_2) - \chi_4(\boldsymbol{x}_1)\chi_3(\boldsymbol{x}_2) \right) \right)^* (h(\boldsymbol{r}_1) + h(\boldsymbol{r}_2)) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_3(\boldsymbol{x}_1)\chi_4(\boldsymbol{x}_2) - \chi_4(\boldsymbol{x}_1)\chi_3(\boldsymbol{x}_2) \right) \qquad (2.76)\\
&= \frac{1}{2} \left(\begin{array}{l}
\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 {\chi_3}^*(\boldsymbol{x}_1) h(\boldsymbol{r}_1) \chi_3(\boldsymbol{x}_1) \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 {\chi_4}^*(\boldsymbol{x}_2) \chi_4(\boldsymbol{x}_2) - \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 {\chi_3}^*(\boldsymbol{x}_1) h(\boldsymbol{r}_1) \chi_4(\boldsymbol{x}_1) \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 {\chi_4}^*(\boldsymbol{x}_2) \chi_3(\boldsymbol{x}_2) \\
+ \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 {\chi_3}^*(\boldsymbol{x}_1) \chi_3(\boldsymbol{x}_1) \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 {\chi_4}^*(\boldsymbol{x}_2) h(\boldsymbol{r}_2) \chi_4(\boldsymbol{x}_2) - \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 {\chi_3}^*(\boldsymbol{x}_1) \chi_4(\boldsymbol{x}_1) \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 {\chi_4}^*(\boldsymbol{x}_2) h(\boldsymbol{r}_2) \chi_3(\boldsymbol{x}_2) \\
- \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 {\chi_4}^*(\boldsymbol{x}_1) h(\boldsymbol{r}_1) \chi_3(\boldsymbol{x}_1) \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 {\chi_3}^*(\boldsymbol{x}_2) \chi_4(\boldsymbol{x}_2) + \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 {\chi_4}^*(\boldsymbol{x}_1) h(\boldsymbol{r}_1) \chi_4(\boldsymbol{x}_1) \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 {\chi_3}^*(\boldsymbol{x}_2) \chi_3(\boldsymbol{x}_2) \\
- \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 {\chi_4}^*(\boldsymbol{x}_1) \chi_3(\boldsymbol{x}_1) \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 {\chi_3}^*(\boldsymbol{x}_2) h(\boldsymbol{r}_2) \chi_4(\boldsymbol{x}_2) + \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 {\chi_4}^*(\boldsymbol{x}_1) \chi_4(\boldsymbol{x}_1) \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 {\chi_3}^*(\boldsymbol{x}_2) h(\boldsymbol{r}_2) \chi_3(\boldsymbol{x}_2)
\end{array} \right) \qquad (2.77)\\
&= \frac{1}{2} \left(\begin{array}{l}
\langle \chi_3 | h | \chi_3 \rangle \cdot 1 - \langle \chi_3 | h | \chi_4 \rangle \cdot 0 \\
+1 \cdot \langle \chi_4 | h | \chi_4 \rangle - 0 \cdot \langle \chi_4 | h | \chi_3 \rangle \\
- \langle \chi_4 | h | \chi_3 \rangle \cdot 0 + \langle \chi_4 | h | \chi_4 \rangle \cdot 1 \\
-0 \cdot \langle \chi_3 | h | \chi_4 \rangle + 1 \cdot \langle \chi_3 | h | \chi_3 \rangle
\end{array} \right) \qquad (2.78)\\
&= \langle \chi_3 | h | \chi_3 \rangle + \langle \chi_4 | h | \chi_4 \rangle \qquad (2.79)\\
&= \langle 3 | h | 3 \rangle + \langle 4 | h | 4 \rangle \qquad (2.80)
\end{aligned}
$$

である。

2 式目について導出する。

$$
\begin{aligned}
&\langle \Psi_0 | \mathscr{O}_1 | \Psi_{12}^{34} \rangle \\
&= \langle 12 | \mathscr{O}_1 | 34 \rangle \qquad (2.81)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_1(\boldsymbol{x}_1)\chi_2(\boldsymbol{x}_2) - \chi_2(\boldsymbol{x}_1)\chi_1(\boldsymbol{x}_2) \right) \right)^* (h(\boldsymbol{r}_1) + h(\boldsymbol{r}_2)) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_3(\boldsymbol{x}_1)\chi_4(\boldsymbol{x}_2) - \chi_4(\boldsymbol{x}_1)\chi_3(\boldsymbol{x}_2) \right) \qquad (2.82)\\
&= \frac{1}{2} \left(\begin{array}{l}
\langle 1 | h | 3 \rangle \langle 2 | 4 \rangle - \langle 1 | h | 4 \rangle \langle 2 | 3 \rangle + \langle 1 | 3 \rangle \langle 2 | h | 4 \rangle - \langle 1 | 4 \rangle \langle 2 | h | 3 \rangle \\
- \langle 2 | h | 3 \rangle \langle 1 | 4 \rangle + \langle 2 | h | 4 \rangle \langle 1 | 3 \rangle - \langle 2 | 3 \rangle \langle 1 | h | 4 \rangle + \langle 2 | 4 \rangle \langle 1 | h | 3 \rangle
\end{array} \right) \qquad (2.83)\\
&= \frac{1}{2} \left(\begin{array}{l}
\langle 1 | h | 3 \rangle \cdot 0 - \langle 1 | h | 4 \rangle \cdot 0 + 0 \cdot \langle 2 | h | 4 \rangle - 0 \cdot \langle 2 | h | 3 \rangle \\
- \langle 2 | h | 3 \rangle \cdot 0 + \langle 2 | h | 4 \rangle \cdot 0 - 0 \cdot \langle 1 | h | 4 \rangle + 0 \cdot \langle 1 | h | 3 \rangle
\end{array} \right) \qquad (2.84)\\
&= 0 \qquad (2.85)
\end{aligned}
$$

また、$\mathscr{O}_1$ はエルミート演算子であるので、

$$
\begin{aligned}
\langle \Psi_{12}^{34} | \mathscr{O}_1 | \Psi_0 \rangle &= \langle \Psi_0 | \mathscr{O}_1 | \Psi_{12}^{34} \rangle^* \qquad (2.86)\\
&= 0 \qquad (2.87)
\end{aligned}
$$

である。

問題 2.9

問

最小基底での H_2 モデルの完全 CI 行列 ($|\Psi_0\rangle$ と $|\Psi_{12}^{34}\rangle$ のハミルトニアン行列) が

$$H = \begin{bmatrix} \langle 1|h|1\rangle + \langle 2|h|2\rangle + \langle 12|12\rangle - \langle 12|21\rangle & \langle 12|34\rangle - \langle 12|43\rangle \\ \langle 34|12\rangle - \langle 34|21\rangle & \langle 3|h|3\rangle + \langle 4|h|4\rangle + \langle 34|34\rangle - \langle 34|43\rangle \end{bmatrix} \tag{2.88}$$

であることを示せ。また、これがエルミート行列であることも示せ。

ここで、$\langle i|h|j\rangle$ と $\langle ij|kl\rangle$ は

$$\langle i|h|j\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \chi_i{}^*(\boldsymbol{x}_1) h(\boldsymbol{r}_1) \chi_j(\boldsymbol{x}_1) \tag{2.89}$$

$$\langle ij|kl\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \chi_i{}^*(\boldsymbol{x}_1) \chi_j{}^*(\boldsymbol{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_k(\boldsymbol{x}_1) \chi_l(\boldsymbol{x}_2) \tag{2.90}$$

である。

解

ハミルトニアン行列 H は

$$H = \begin{bmatrix} \langle 12|\mathscr{H}|12\rangle & \langle 12|\mathscr{H}|34\rangle \\ \langle 34|\mathscr{H}|12\rangle & \langle 34|\mathscr{H}|34\rangle \end{bmatrix} \tag{2.91}$$

である。$\langle 12|\mathscr{H}|12\rangle$ については、既に本文中に解説があった通りに、

$$\langle 12|\mathscr{H}|12\rangle = \langle 1|h|1\rangle + \langle 2|h|2\rangle + \langle 12|12\rangle - \langle 12|21\rangle \tag{2.92}$$

である。

$\langle 12|\mathscr{H}|34\rangle$ は

$$\begin{aligned} \langle 12|\mathscr{H}|34\rangle &= \langle 12|\mathscr{O}_1|34\rangle + \langle 12|\mathscr{O}_2|34\rangle & (2.93) \\ &= \langle 12|\mathscr{O}_2|34\rangle \qquad (\because \langle 12|\mathscr{O}_1|34\rangle = 0) & (2.94) \end{aligned}$$

であり、

$$\langle 12|\mathscr{O}_2|34\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_1(\boldsymbol{x}_1)\chi_2(\boldsymbol{x}_2) - \chi_2(\boldsymbol{x}_1)\chi_1(\boldsymbol{x}_2)\right)\right)^* r_{12}^{-1} \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_3(\boldsymbol{x}_1)\chi_4(\boldsymbol{x}_2) - \chi_4(\boldsymbol{x}_1)\chi_3(\boldsymbol{x}_2)\right) \tag{2.95}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2}\Big(\langle 12|34\rangle - \langle 12|43\rangle - \langle 21|34\rangle + \langle 21|43\rangle\Big) & (2.96) \\ &= \frac{1}{2}\Big(\langle 12|34\rangle - \langle 12|43\rangle - \langle 12|43\rangle + \langle 12|34\rangle\Big) \qquad (\langle ij|kl\rangle = \langle ji|lk\rangle) & (2.97) \\ &= \langle 12|34\rangle - \langle 12|43\rangle & (2.98) \end{aligned}$$

従って、

$$\langle 12|\mathscr{H}|34\rangle = \langle 12|34\rangle - \langle 12|43\rangle \tag{2.99}$$

である。

次に $\langle 34|\mathscr{H}|12\rangle$ について見る。同様に、

$$\begin{aligned}\langle 34|\mathscr{H}|12\rangle &= \langle 34|\mathscr{O}_1|12\rangle + \langle 34|\mathscr{O}_2|12\rangle \quad (2.100)\\ &= \langle 34|\mathscr{O}_2|12\rangle \quad (2.101)\\ &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_3(\boldsymbol{x}_1)\chi_4(\boldsymbol{x}_2) - \chi_4(\boldsymbol{x}_1)\chi_3(\boldsymbol{x}_2)\right)\right)^* r_{12}^{-1} \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_1(\boldsymbol{x}_1)\chi_2(\boldsymbol{x}_2) - \chi_2(\boldsymbol{x}_1)\chi_1(\boldsymbol{x}_2)\right) \quad (2.102)\\ &= \frac{1}{2}\Big(\langle 34|12\rangle - \langle 34|21\rangle - \langle 43|12\rangle + \langle 43|21\rangle\Big) \quad (2.103)\\ &= \frac{1}{2}\Big(\langle 34|12\rangle - \langle 34|21\rangle - \langle 34|21\rangle + \langle 34|12\rangle\Big) \quad (2.104)\\ &= \langle 34|12\rangle - \langle 34|21\rangle \quad (2.105)\end{aligned}$$

である。

最後に $\langle 34|\mathscr{H}|34\rangle$ について見る。

$$\langle 34|\mathscr{H}|34\rangle = \langle 34|\mathscr{O}_1|34\rangle + \langle 34|\mathscr{O}_2|34\rangle \quad (2.106)$$

$$\begin{aligned}&\langle 34|\mathscr{O}_1|34\rangle\\ &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_3(\boldsymbol{x}_1)\chi_4(\boldsymbol{x}_2) - \chi_4(\boldsymbol{x}_1)\chi_3(\boldsymbol{x}_2)\right)\right)^* (h(\boldsymbol{r}_1) + h(\boldsymbol{r}_2)) \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_3(\boldsymbol{x}_1)\chi_4(\boldsymbol{x}_2) - \chi_4(\boldsymbol{x}_1)\chi_3(\boldsymbol{x}_2)\right) \quad (2.107)\\ &= \frac{1}{2}\left(\begin{array}{l}\langle 3|h|3\rangle\langle 4|4\rangle - \langle 3|h|4\rangle\langle 4|3\rangle + \langle 3|3\rangle\langle 4|h|4\rangle - \langle 3|4\rangle\langle 4|h|3\rangle\\ -\langle 4|h|3\rangle\langle 3|4\rangle + \langle 4|h|4\rangle\langle 3|3\rangle - \langle 4|3\rangle\langle 3|h|4\rangle + \langle 4|4\rangle\langle 3|h|3\rangle\end{array}\right) \quad (2.108)\\ &= \langle 3|h|3\rangle + \langle 4|h|4\rangle \quad (2.109)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle 34|\mathscr{O}_2|34\rangle &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_3(\boldsymbol{x}_1)\chi_4(\boldsymbol{x}_2) - \chi_4(\boldsymbol{x}_1)\chi_3(\boldsymbol{x}_2)\right)\right)^* r_{12}^{-1} \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_3(\boldsymbol{x}_1)\chi_4(\boldsymbol{x}_2) - \chi_4(\boldsymbol{x}_1)\chi_3(\boldsymbol{x}_2)\right) \quad (2.110)\\ &= \frac{1}{2}\Big(\langle 34|34\rangle - \langle 34|43\rangle - \langle 43|34\rangle + \langle 43|43\rangle\Big) \quad (2.111)\\ &= \frac{1}{2}\Big(\langle 34|34\rangle - \langle 34|43\rangle - \langle 34|43\rangle + \langle 34|34\rangle\Big) \quad (2.112)\\ &= \langle 34|34\rangle - \langle 34|43\rangle \quad (2.113)\end{aligned}$$

従って、

$$\langle 34|\mathscr{H}|34\rangle = \langle 3|h|3\rangle + \langle 4|h|4\rangle + \langle 34|34\rangle - \langle 34|43\rangle \quad (2.114)$$

である。

よってこれらから、ハミルトニアン行列は

$$H = \begin{bmatrix} \langle 1|h|1\rangle + \langle 2|h|2\rangle + \langle 12|12\rangle - \langle 12|21\rangle & \langle 12|34\rangle - \langle 12|43\rangle \\ \langle 34|12\rangle - \langle 34|21\rangle & \langle 3|h|3\rangle + \langle 4|h|4\rangle + \langle 34|34\rangle - \langle 34|43\rangle \end{bmatrix} \quad (2.115)$$

である。

また、H がエルミート行列であること、すなわち $H = H^\dagger$ であることは

$$\begin{aligned}
{H_{11}}^* &= \langle 1|h|1\rangle^* + \langle 2|h|2\rangle^* + \langle 12|12\rangle^* - \langle 12|21\rangle^* && (2.116)\\
&= \langle 1|h|1\rangle + \langle 2|h|2\rangle + \langle 12|12\rangle - \langle 21|12\rangle \qquad (\langle i|h|i\rangle^* = \langle i|h|i\rangle\,, \langle ij|kl\rangle^* = \langle kl|ij\rangle) && (2.117)\\
&= \langle 1|h|1\rangle + \langle 2|h|2\rangle + \langle 12|12\rangle - \langle 12|21\rangle && (2.118)\\
&= H_{11} && (2.119)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
{H_{12}}^* &= \langle 12|34\rangle^* - \langle 12|43\rangle^* && (2.120)\\
&= \langle 34|12\rangle - \langle 43|12\rangle && (2.121)\\
&= \langle 34|12\rangle - \langle 34|21\rangle && (2.122)\\
&= H_{21} && (2.123)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
{H_{22}}^* &= \langle 3|h|3\rangle^* + \langle 4|h|4\rangle^* + \langle 34|34\rangle^* - \langle 34|43\rangle^* && (2.124)\\
&= \langle 3|h|3\rangle + \langle 4|h|4\rangle + \langle 34|34\rangle - \langle 43|34\rangle && (2.125)\\
&= \langle 3|h|3\rangle + \langle 4|h|4\rangle + \langle 34|34\rangle - \langle 34|43\rangle && (2.126)\\
&= H_{22} && (2.127)
\end{aligned}$$

であることから、${H_{ij}}^* = H_{ji}$ となり、明らかである。

問題 2.10

問

1 つの N 電子行列式 $|K\rangle$ に対して $\langle K|\mathscr{H}|K\rangle$ は

$$\langle K|\mathscr{H}|K\rangle = \sum_m^N \langle m|h|m\rangle + \frac{1}{2}\sum_m^N\sum_n^N \langle mn||mn\rangle \tag{2.128}$$

である。ここから、

$$\langle K|\mathscr{H}|K\rangle = \sum_m^N [m|h|m] + \sum_m^N\sum_{n>m}^N ([mm|nn] - [mn|nm]) \tag{2.129}$$

であることを示せ。

ここで

$$\langle ij||kl\rangle = \langle ij|kl\rangle - \langle ij|lk\rangle \qquad [ij|kl] = \langle ik|jl\rangle \qquad [i|h|j] = \langle i|h|j\rangle \tag{2.130}$$

である。

解

$$\frac{1}{2}\sum_m\sum_n \langle mn||mn\rangle = \frac{1}{2}\sum_m\left(\sum_{n<m}+\sum_{n=m}+\sum_{n>m}\right)\langle mn||mn\rangle \tag{2.131}$$

$$= \frac{1}{2}\sum_m\left(\sum_{n<m}\langle mn||mn\rangle + \langle mm||mm\rangle + \sum_{n>m}\langle mn||mn\rangle\right) \tag{2.132}$$

$$= \frac{1}{2}\left(\sum_m\sum_{n<m}\langle mn||mn\rangle + \sum_m[\langle mm|mm\rangle - \langle mm|mm\rangle] + \sum_m\sum_{n>m}\langle mn||mn\rangle\right) \tag{2.133}$$

$$= \frac{1}{2}\left(\sum_n\sum_{m>n}\langle mn||mn\rangle + 0 + \sum_m\sum_{n>m}\langle mn||mn\rangle\right) \qquad \left(\because \sum_m\sum_{n<m} = \sum_n\sum_{m>n}\right) \tag{2.134}$$

$$= \frac{1}{2}\left(\sum_m\sum_{n>m}\langle nm||nm\rangle + \sum_m\sum_{n>m}\langle mn||mn\rangle\right) \tag{2.135}$$

$$= \frac{1}{2}\left(\sum_m\sum_{n>m}\langle mn||mn\rangle + \sum_m\sum_{n>m}\langle mn||mn\rangle\right)$$
$$(\because \langle nm||nm\rangle = \langle nm|nm\rangle - \langle nm|mn\rangle = \langle mn|mn\rangle - \langle mn|nm\rangle = \langle mn||mn\rangle) \tag{2.136}$$

$$= \sum_m\sum_{n>m}\langle mn||mn\rangle \tag{2.137}$$

$$= \sum_m\sum_{n>m}([mm|nn] - [mn|nm]) \tag{2.138}$$

従って、

$$\langle K|\mathscr{H}|K\rangle = \sum_m\langle m|h|m\rangle + \frac{1}{2}\sum_m\sum_n\langle mn||mn\rangle \tag{2.139}$$

$$= \sum_m[m|h|m] + \sum_m\sum_{n>m}([mm|nn] - [mn|nm]) \tag{2.140}$$

である。

問題 2.11

問

$|K\rangle = |\chi_1\chi_2\chi_3\rangle$ として、

$$\langle K|\mathscr{H}|K\rangle = \langle 1|h|1\rangle + \langle 2|h|2\rangle + \langle 3|h|3\rangle + \langle 12||12\rangle + \langle 12||13\rangle + \langle 23||23\rangle \tag{2.141}$$

であることを示せ。

$$\langle K|\mathscr{H}|K\rangle = \langle K|\mathscr{O}_1|K\rangle + \langle K|\mathscr{O}_2|K\rangle \tag{2.142}$$

である。第 1 項については、

$$\langle K|\mathscr{O}_1|K\rangle = \sum_{m=1,2,3} \langle m|h|m\rangle \tag{2.143}$$

$$= \langle 1|h|1\rangle + \langle 2|h|2\rangle + \langle 3|h|3\rangle \tag{2.144}$$

である。第 2 項については

$$\langle K|\mathscr{O}_2|K\rangle = \frac{1}{2} \sum_{m=1,2,3} \sum_{n=1,2,3} \langle mn||mn\rangle \tag{2.145}$$

$$= \frac{1}{2} \left(\begin{array}{l} \langle 11||11\rangle + \langle 12||12\rangle + \langle 13||13\rangle + \langle 21||21\rangle + \langle 22||22\rangle + \langle 23||23\rangle \\ \quad +\langle 31||31\rangle + \langle 32||32\rangle + \langle 33||33\rangle \end{array} \right) \tag{2.146}$$

$$= \frac{1}{2} \left(0 + \langle 12||12\rangle + \langle 13||13\rangle + \langle 12||12\rangle + 0 + \langle 23||23\rangle + \langle 13||13\rangle + \langle 23||23\rangle + 0\right) \tag{2.147}$$

$$= \langle 12||12\rangle + \langle 13||13\rangle + \langle 23||23\rangle \tag{2.148}$$

従って、

$$\langle K|\mathscr{H}|K\rangle = \langle 1|h|1\rangle + \langle 2|h|2\rangle + \langle 3|h|3\rangle + \langle 12||12\rangle + \langle 13||13\rangle + \langle 23||23\rangle \tag{2.149}$$

となる。

問題 2.12

問

$\langle K|\mathscr{O}_1|L\rangle$ と $\langle K|\mathscr{O}_2|L\rangle$ に関する規則は次の通りである。

$$\langle K|\mathscr{O}_1|L\rangle = \begin{cases} \sum_m \langle m|h|m\rangle & (|K\rangle = |L\rangle = |\cdots m \cdots\rangle) \\ \langle m|h|p\rangle & (|K\rangle = |\cdots m \cdots\rangle, |L\rangle = |\cdots p \cdots\rangle) \\ 0 & (|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle, |L\rangle = |\cdots pq \cdots\rangle) \end{cases} \tag{2.150}$$

$$\langle K|\mathscr{O}_2|L\rangle = \begin{cases} \frac{1}{2}\sum_m \sum_n \langle mn||mn\rangle & (|K\rangle = |L\rangle = |\cdots m \cdots\rangle) \\ \sum_n \langle mn||pn\rangle & (|K\rangle = |\cdots m \cdots\rangle, |L\rangle = |\cdots p \cdots\rangle) \\ \langle mn||pq\rangle & (|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle, |L\rangle = |\cdots pq \cdots\rangle) \end{cases} \tag{2.151}$$

これを利用して H_2 の完全 CI 行列の行列要素を計算し、問題 2.9 で得た結果に等しくなることを示せ。

解

H_2 の完全 CI 行列は次の通りである。

$$H = \begin{bmatrix} \langle \Psi_0|\mathscr{H}|\Psi_0\rangle & \langle \Psi_0|\mathscr{H}|\Psi_{12}^{34}\rangle \\ \langle \Psi_{12}^{34}|\mathscr{H}|\Psi_0\rangle & \langle \Psi_{12}^{34}|\mathscr{H}|\Psi_{12}^{34}\rangle \end{bmatrix} \tag{2.152}$$

ここで、$|\Psi_0\rangle = |12\rangle, |\Psi_{12}^{34}\rangle = |34\rangle$ である。よって、$\langle\Psi_0|\mathscr{H}|\Psi_0\rangle$ は

$$\begin{aligned}\langle\Psi_0|\mathscr{H}|\Psi_0\rangle &= \sum_{m=1,2}\langle m|h|m\rangle + \frac{1}{2}\sum_{m=1,2}\sum_{n=1,2}\langle mn||mn\rangle &(2.153)\\ &= \langle 1|h|1\rangle + \langle 2|h|2\rangle + \frac{1}{2}\Bigl(\langle 11||11\rangle + \langle 12||12\rangle + \langle 21||21\rangle + \langle 22||22\rangle\Bigr) &(2.154)\\ &= \langle 1|h|1\rangle + \langle 2|h|2\rangle + \frac{1}{2}\Bigl(\langle 12||12\rangle + \langle 21||21\rangle\Bigr) \quad (\because \langle ij||kk\rangle = 0) &(2.155)\\ &= \langle 1|h|1\rangle + \langle 2|h|2\rangle + \langle 12||12\rangle \quad (\because \langle ij|kl\rangle = \langle ji|lk\rangle) &(2.156)\end{aligned}$$

である。また、$\langle\Psi_0|\mathscr{H}|\Psi_{12}^{34}\rangle$ と $\langle\Psi_{12}^{34}|\mathscr{H}|\Psi_0\rangle$ は

$$\langle\Psi_0|\mathscr{H}|\Psi_{12}^{34}\rangle = \langle 12||34\rangle \tag{2.157}$$

$$\langle\Psi_{12}^{34}|\mathscr{H}|\Psi_0\rangle = \langle 34||12\rangle \tag{2.158}$$

である。最後に $\langle\Psi_{12}^{34}|\mathscr{H}|\Psi_{12}^{34}\rangle$ は、$\langle\Psi_0|\mathscr{H}|\Psi_0\rangle$ と同様で

$$\langle\Psi_{12}^{34}|\mathscr{H}|\Psi_{12}^{34}\rangle = \langle 3|h|3\rangle + \langle 4|h|4\rangle + \langle 34||34\rangle \tag{2.159}$$

となる。

従って、確かに問題 2.9 で得た結果に一致することが言える。

問題 2.13

問

次式を示せ。

$$\langle\Psi_a^r|\mathscr{O}_1|\Psi_b^s\rangle = \begin{cases} 0 & (a \neq b, r \neq s) \\ \langle r|h|s\rangle & (a = b, r \neq s) \\ -\langle b|h|a\rangle & (a \neq b, r = s) \\ \displaystyle\sum_c^N \langle c|h|c\rangle - \langle a|h|a\rangle + \langle r|h|r\rangle & (a = b, r = s) \end{cases} \tag{2.160}$$

解

まず、$a \neq b, r \neq s$ について考える。この時、$|\Psi_a^r\rangle, |\Psi_b^s\rangle$ は、Hartree-Fock 基底状態 $|\Psi_0\rangle$ に対して

$$|\Psi_0\rangle = |\cdots a \cdots b \cdots\rangle \tag{2.161}$$

$$|\Psi_a^r\rangle = |\cdots r \cdots b \cdots\rangle = (-1)^n |\cdots rb \cdots\rangle \tag{2.162}$$

$$|\Psi_b^s\rangle = |\cdots a \cdots s \cdots\rangle = (-1)^n |\cdots as \cdots\rangle \tag{2.163}$$

となる。ここで n は b を a の隣まで移動させるために行った置換の回数である。これは表 2.3 におけるケース 3 に相当する。$|\cdots a \cdots b \cdots\rangle$ に対応するブラベクトルを $\langle\cdots a \cdots b \cdots|$ とすると、

$$\begin{aligned}\langle\Psi_a^r|\mathscr{O}_1|\Psi_b^s\rangle &= \langle\cdots r \cdots b \cdots|\mathscr{O}_1|\cdots a \cdots s \cdots\rangle &(2.164)\\ &= (-1)^{2n}\langle\cdots rb \cdots|\mathscr{O}_1|\cdots as \cdots\rangle &(2.165)\\ &= 0 &(2.166)\end{aligned}$$

となる。

次に、$a = b, r \neq s$ の場合について考える。$|\Psi_0\rangle, |\Psi_a^r\rangle, |\Psi_b^s\rangle$ は

$$|\Psi_0\rangle = |\cdots a \cdots\rangle = |\cdots b \cdots\rangle \tag{2.167}$$
$$|\Psi_a^r\rangle = |\cdots r \cdots\rangle \tag{2.168}$$
$$|\Psi_b^s\rangle = |\cdots s \cdots\rangle \tag{2.169}$$

となる。これは表 2.3 のケース 2 に相当する。従って、

$$\langle\Psi_a^r|\mathscr{O}_1|\Psi_b^s\rangle = \langle\cdots r \cdots|\mathscr{O}_1|\cdots s \cdots\rangle \tag{2.170}$$
$$= \langle r|h|s\rangle \tag{2.171}$$

となる。

次に、$a \neq b, r = s$ の場合について考える。$|\Psi_0\rangle, |\Psi_a^r\rangle, |\Psi_b^s\rangle$ は

$$|\Psi_0\rangle = |\cdots a \cdots b \cdots\rangle \tag{2.172}$$
$$|\Psi_a^r\rangle = |\cdots r \cdots b \cdots\rangle \tag{2.173}$$
$$= (-1)^n |\cdots rb \cdots\rangle \tag{2.174}$$
$$|\Psi_b^s\rangle = |\cdots a \cdots s \cdots\rangle = |\cdots a \cdots r \cdots\rangle \tag{2.175}$$
$$= (-1)^n |\cdots ar \cdots\rangle \tag{2.176}$$
$$= (-1)^{n+1} |\cdots ra \cdots\rangle \tag{2.177}$$

となる。これは表 2.3 のケース 2 に相当する。従って、

$$\langle\Psi_a^r|\mathscr{O}_1|\Psi_b^s\rangle = \langle\cdots r \cdots b \cdots|\mathscr{O}_1|\cdots a \cdots s \cdots\rangle \tag{2.178}$$
$$= (-1)^{2n+1} \langle\cdots rb \cdots|\mathscr{O}_1|\cdots ra \cdots\rangle \tag{2.179}$$
$$= -\langle b|h|a\rangle \tag{2.180}$$

となる。

最後に $a = b, r = s$ の場合について考える。$|\Psi_0\rangle, |\Psi_a^r\rangle, |\Psi_b^s\rangle$ は

$$|\Psi_0\rangle = |\cdots a \cdots\rangle \tag{2.181}$$
$$|\Psi_a^r\rangle = |\cdots r \cdots\rangle \tag{2.182}$$
$$|\Psi_b^s\rangle = |\Psi_a^r\rangle = |\cdots r \cdots\rangle \tag{2.183}$$

となる。これは表 2.3 のケース 1 に相当する。従って、

$$\langle\Psi_a^r|\mathscr{O}_1|\Psi_b^s\rangle = \langle\cdots r \cdots|\mathscr{O}_1|\cdots r \cdots\rangle \tag{2.184}$$
$$= \sum_{c=\cdots,r,\cdots} \langle c|h|c\rangle \tag{2.185}$$
$$= \sum_{c=\cdots,a,\cdots} \langle c|h|c\rangle + \langle r|h|r\rangle - \langle a|h|a\rangle \tag{2.186}$$

となる。

問題 2.14

問

N 電子系の Hartree-Fock 基底状態 $|\Psi_0\rangle$ を

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \cdots \chi_{a-1}\chi_a\chi_{a+1}\cdots\chi_N\rangle \tag{2.187}$$

とする。また、χ_a から 1 つ電子が除かれたイオン化状態 $|^{N-1}\Psi_a\rangle$ を

$$|^{N-1}\Psi_a\rangle = |\chi_1 \cdots \chi_{a-1}\chi_{a+1}\cdots\chi_N\rangle \tag{2.188}$$

とする。それぞれの状態のエネルギーを

$$^{N}E_0 = \langle ^N\Psi_0|\mathscr{H}|^N\Psi_0\rangle \qquad ^{N-1}E_a = \langle ^{N-1}\Psi_a|\mathscr{H}|^{N-1}\Psi_a\rangle \tag{2.189}$$

とする。[*1]

このとき、イオン化過程に必要なエネルギーが

$$^{N}E_0 -^{N-1} E_a = \langle a|h|a\rangle + \sum_b^N \langle ab||ab\rangle \tag{2.190}$$

であることを示せ。[*2] [*3] [*4]

解

$^NE_0,^{N-1}E_a$ の具体的な値を求める。その前に次の添え字の集合を定義する。

$$A_0 = \{1,\ldots,a-1,a,a+1,\ldots,N\} \tag{2.191}$$
$$A_a = \{1,\ldots,a-1,a+1,\ldots,N\} \tag{2.192}$$

まず、$^NE_0$ は

$$\begin{aligned} ^NE_0 &= \langle ^N\Psi_0|\mathscr{H}|^N\Psi_0\rangle & (2.193)\\ &= \langle ^N\Psi_0|\mathscr{O}_1|^N\Psi_0\rangle + \langle ^N\Psi_0|\mathscr{O}_2|^N\Psi_0\rangle & (2.194)\\ &= \sum_{m\in A_0}\langle m|h|m\rangle + \frac{1}{2}\sum_{m\in A_0}\sum_{n\in A_0}\langle mn||mn\rangle & (2.195) \end{aligned}$$

である。一方で、$^{N-1}E_a$ は

$$\begin{aligned} ^{N-1}E_a &= \langle ^{N-1}\Psi_a|\mathscr{H}|^{N-1}\Psi_a\rangle & (2.196)\\ &= \langle ^{N-1}\Psi_a|\mathscr{O}_1|^{N-1}\Psi_a\rangle + \langle ^{N-1}\Psi_a|\mathscr{O}_2|^{N-1}\Psi_a\rangle & (2.197)\\ &= \sum_{m\in A_a}\langle m|h|m\rangle + \frac{1}{2}\sum_{m\in A_a}\sum_{n\in A_a}\langle mn||mn\rangle & (2.198) \end{aligned}$$

[*1] 厳密には後者のハミルトニアン $\mathscr{H}$ は $^{N-1}\mathscr{H}$ などと区別されるべきだと思う。

[*2] これだとイオン化後の電子の運動エネルギーを無視しているので、厳密ではないと思う。が、最低限必要なエネルギーではあるか。

[*3] 恐らく、$^NE_0$ と $^{N-1}E_a$ の符号逆だと思う。電子間相互作用のみに注目すると、イオン化によってそれによる不安定化が解消されるので、$^NE_0 -^{N-1} E_a$ は正に寄るはず。この解消はイオン化にとって有利に働くはずなので正に寄るのはおかしい。

[*4] それから、イオン化後も同じスピン軌道 (空間軌道) になるとは思えない。

である。

従って、二つの差は

$$
{}^{N}E_0 - {}^{N-1}E_a = \sum_{m\in A_0}\langle m|h|m\rangle + \frac{1}{2}\sum_{m\in A_0}\sum_{n\in A_0}\langle mn||mn\rangle - \sum_{m\in A_a}\langle m|h|m\rangle - \frac{1}{2}\sum_{m\in A_a}\sum_{n\in A_a}\langle mn||mn\rangle \tag{2.199}
$$

$$
= \sum_{m\in A_0/A_a}\langle m|h|m\rangle + \frac{1}{2}\sum_{(m,n)\in(A_0\times A_0)/(A_a\times A_a)}\langle mn||mn\rangle \tag{2.200}
$$

ここで $A_0/A_a=\{a\}$ であり、$(A_0\times A_0)/(A_a\times A_a)=\{(1,a),(2,a),\ldots,(N,a),(a,1),\ldots,(a,a-1),(a,a+1),\ldots,(a,N)\}$ である。また、$\langle mn||mn\rangle=\langle nm||nm\rangle, \langle mm||mm\rangle=0$ であるので、

$$
{}^{N}E_0 - {}^{N-1}E_a = \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2}\left(\begin{array}{l}\langle 1a||1a\rangle+\langle 2a||2a\rangle+\cdots+\langle Na||Na\rangle\\ +\langle a1||a1\rangle+\cdots+\langle a,a-1||a,a-1\rangle+\langle a,a+1||a,a+1\rangle+\cdots+\langle aN||aN\rangle\end{array}\right) \tag{2.201}
$$

$$
= \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2}\left(\begin{array}{l}\langle 1a||1a\rangle+\langle 2a||2a\rangle+\cdots+\langle Na||Na\rangle\\ +\langle a1||a1\rangle+\langle a2||a2\rangle+\cdots+\langle aN||aN\rangle\end{array}\right) \tag{2.202}
$$

$$
= \langle a|h|a\rangle + \Big(\langle a1||a1\rangle+\langle a2||a2\rangle+\cdots+\langle aN||aN\rangle\Big) \tag{2.203}
$$

$$
= \langle a|h|a\rangle + \sum_{b}^{N}\langle ab||ab\rangle \tag{2.204}
$$

問題 2.15

問

問題 2.4 を一般化させる。スピン軌道 $\chi_i,\chi_j,\ldots,\chi_k$ を 1 電子演算子 h の固有関数とし、それぞれの固有値を $\epsilon_i,\epsilon_j,\ldots,\epsilon_k$ とする。これから得られる N 電子 Slater 行列式 $|\chi_i\chi_j\ldots\chi_k\rangle$ が独立電子のハミルトニアン $\mathscr{H}=\sum_i^N h(i)$ の固有関数であること、その固有値が $\epsilon_i+\epsilon_j+\cdots+\epsilon_k$ であることを示せ。

解

N 電子 Slater 行列式は次の通りである。

$$
|\chi_i\chi_j\ldots\chi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathscr{P}_n\left\{\chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2)\ldots\chi_k(\boldsymbol{x}_N)\right\} \tag{2.205}
$$

$$
= \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\chi_i(\boldsymbol{x}_{\mathscr{P}_n(1)})\chi_j(\boldsymbol{x}_{\mathscr{P}_n(2)})\ldots\chi_k(\boldsymbol{x}_{\mathscr{P}_n(N)}) \tag{2.206}
$$

ここで、$\mathscr{P}_n$ は電子の添え字 $1,2,\ldots,N$ の置換演算子であり、n は置換の仕方を区別するためのラベルである。また、p_n は置換 $\mathscr{P}_n$ における置換の回数である。また、$\mathscr{P}_n(i)$ は添え字 i を置換 $\mathscr{P}_n$ に従って置き換えた添え字である。

ハミルトニアン $\mathscr{H}$ に置換演算を作用させると、

$$\mathscr{P}_n\left\{\mathscr{H}\right\} = \mathscr{P}_n\left\{\sum_{i=1}^{N} h(\boldsymbol{x}_i)\right\} \tag{2.207}$$
$$= \sum_{i=1}^{N} h(\boldsymbol{x}_{\mathscr{P}_n(i)}) \tag{2.208}$$
$$= \sum_{j=\mathscr{P}_n(1),\dots,\mathscr{P}_n(N)} h(\boldsymbol{x}_j) \tag{2.209}$$
$$= \sum_{j=1,\dots,N} h(\boldsymbol{x}_j) = \sum_{i=1}^{N} h(\boldsymbol{x}_i) \tag{2.210}$$
$$= \mathscr{H} \tag{2.211}$$

となる。従って、Slater 行列式にハミルトニアン $\mathscr{H}$ を作用させると、

$$\mathscr{H}\left|\chi_i\chi_j\dots\chi_k\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathscr{H}\mathscr{P}_n\left\{\chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2)\dots\chi_k(\boldsymbol{x}_N)\right\} \tag{2.212}$$
$$= \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathscr{P}_n\left\{\mathscr{H}\right\}\mathscr{P}_n\left\{\chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2)\dots\chi_k(\boldsymbol{x}_N)\right\} \tag{2.213}$$
$$= \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathscr{P}_n\left\{\mathscr{H}\chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2)\dots\chi_k(\boldsymbol{x}_N)\right\} \tag{2.214}$$

となる。置換演算の中身について注目すると、これは Hartree 積にハミルトニアンを作用させており、

$$\mathscr{H}\chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2)\dots\chi_k(\boldsymbol{x}_N) = (\epsilon_i+\epsilon_j+\cdots+\epsilon_k)\chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2)\dots\chi_k(\boldsymbol{x}_N) \tag{2.215}$$

であるため、

$$\mathscr{H}\left|\chi_i\chi_j\dots\chi_k\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathscr{P}_n\left\{(\epsilon_i+\epsilon_j+\cdots+\epsilon_k)\chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2)\dots\chi_k(\boldsymbol{x}_N)\right\} \tag{2.216}$$
$$= (\epsilon_i+\epsilon_j+\cdots+\epsilon_k)\frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathscr{P}_n\left\{\chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2)\dots\chi_k(\boldsymbol{x}_N)\right\} \tag{2.217}$$
$$= (\epsilon_i+\epsilon_j+\cdots+\epsilon_k)\left|\chi_i\chi_j\dots\chi_k\right\rangle \tag{2.218}$$

となる。従って、Slater 行列式は $\mathscr{H}$ の固有関数で、固有値は $\epsilon_i+\epsilon_j+\cdots+\epsilon_k$ であることが言える。

問題 2.16

問

$|K\rangle$ は N 電子 Slater 行列式であり、$|K^{HP}\rangle$ は $|K\rangle$ に対する Hartree 積である。即ち、

$$|K\rangle = |\chi_m(\boldsymbol{x}_1)\chi_n(\boldsymbol{x}_2)\dots\rangle \qquad |K^{HP}\rangle = \chi_m(\boldsymbol{x}_1)\chi_n(\boldsymbol{x}_2)\dots \tag{2.219}$$

である。このとき、

$$\langle K|\mathscr{H}|L\rangle = \sqrt{N!}\,\langle K^{HP}|\mathscr{H}|L\rangle \tag{2.220}$$

が成立することを証明せよ。

解

$|L\rangle$ を次の通りに置く。

$$|L\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_i^{N!} \mathrm{sgn}(P_i)\ P_i \Big\{ \chi'_m(\boldsymbol{x}_1) \chi'_n(\boldsymbol{x}_2) \dots \Big\} \tag{2.221}$$

ここで $\mathrm{sgn}(P_i)$ は P_i の符号であり、$(-1)^{p_i}$ のことである。

従って、$\langle K|\mathscr{H}|L\rangle$ は

$$\begin{aligned}
&\langle K|\mathscr{H}|L\rangle \\
&= \left(\frac{1}{\sqrt{N!}}\right)^2 \sum_i^{N!} \sum_j^{N!} \mathrm{sgn}(P_i)\mathrm{sgn}(P_j) \\
&\qquad \times \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \dots \mathrm{d}\boldsymbol{x}_N P_i \Big\{ \chi^*_m(\boldsymbol{x}_1) \chi^*_n(\boldsymbol{x}_2) \dots \Big\} \mathscr{H} P_j \Big\{ \chi'_m(\boldsymbol{x}_1) \chi'_n(\boldsymbol{x}_2) \dots \Big\} && (2.222) \\
&= \left(\frac{1}{\sqrt{N!}}\right)^2 \sum_i^{N!} \sum_j^{N!} \mathrm{sgn}(P_i)\mathrm{sgn}(P_j) \\
&\qquad \times \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \dots \mathrm{d}\boldsymbol{x}_N P_i \Big\{ \chi^*_m(\boldsymbol{x}_1) \chi^*_n(\boldsymbol{x}_2) \dots \Big\} P_i \Big\{ \mathscr{H} \Big\} (P_i P_i^{-1} P_j) \Big\{ \chi'_m(\boldsymbol{x}_1) \chi'_n(\boldsymbol{x}_2) \dots \Big\} && (2.223) \\
&\qquad (\because P_i\{\mathscr{H}\} = \mathscr{H}) \\
&= \left(\frac{1}{\sqrt{N!}}\right)^2 \sum_i^{N!} \sum_j^{N!} \mathrm{sgn}(P_i)\mathrm{sgn}(P_j) \\
&\qquad \times \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \dots \mathrm{d}\boldsymbol{x}_N P_i \Big\{ \chi^*_m(\boldsymbol{x}_1) \chi^*_n(\boldsymbol{x}_2) \dots \mathscr{H} (P_i^{-1} P_j) \Big\{ \chi'_m(\boldsymbol{x}_1) \chi'_n(\boldsymbol{x}_2) \dots \Big\} \Big\} && (2.224) \\
&= \left(\frac{1}{\sqrt{N!}}\right)^2 \sum_i^{N!} \sum_j^{N!} \mathrm{sgn}(P_i)\mathrm{sgn}(P_j) \\
&\qquad \times \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \dots \mathrm{d}\boldsymbol{x}_N \chi^*_m(\boldsymbol{x}_1) \chi^*_n(\boldsymbol{x}_2) \dots \mathscr{H} (P_i^{-1} P_j) \Big\{ \chi'_m(\boldsymbol{x}_1) \chi'_n(\boldsymbol{x}_2) \dots \Big\} && (2.225) \\
&\qquad \left(\because \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2\ f(\boldsymbol{x}_2, \boldsymbol{x}_1) = \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\ f(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) = \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2\ f(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2)\right)
\end{aligned}$$

ここで、$P_i^{-1}P_j$ はまた別の置換を表しており、これを P_k とおく。また、$\mathrm{sgn}(P_i) = \mathrm{sgn}(P_i^{-1})$ であること、$\mathrm{sgn}(P_k) = \mathrm{sgn}(P_i^{-1})\mathrm{sgn}(P_j)$ であることから、

$$\langle K|\mathscr{H}|L\rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{N!}}\right)^2 \sum_i^{N!} \sum_j^{N!} \mathrm{sgn}(P_k) \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \dots \mathrm{d}\boldsymbol{x}_N \chi^*_m(\boldsymbol{x}_1) \chi^*_n(\boldsymbol{x}_2) \dots \mathscr{H} P_k \Big\{ \chi'_m(\boldsymbol{x}_1) \chi'_n(\boldsymbol{x}_2) \dots \Big\} \tag{2.226}$$

ここで、異なる (i, j) の組合せであっても $P_k = P_i^{-1}P_j$ が等しくなる場合がある。(i, j) の組は $N!^2$ 通りある

が、P_k は全部で $N!$ 個までである。このため、$N!^2/N! = N!$ 組が等しい P_k を与えることになる。従って、

$$\langle K|\mathscr{H}|L\rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{N!}}\right)^2 N! \sum_k^{N!} \mathrm{sgn}(P_k) \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \ldots \mathrm{d}\boldsymbol{x}_N \chi_m^*(\boldsymbol{x}_1)\chi_n^*(\boldsymbol{x}_2)\ldots \mathscr{H} P_k \Big\{\chi_m'(\boldsymbol{x}_1)\chi_n'(\boldsymbol{x}_2)\ldots\Big\} \tag{2.227}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} N! \, \langle K^{HP}|\mathscr{H}|L\rangle \tag{2.228}$$

$$= \sqrt{N!}\, \langle K^{HP}|\mathscr{H}|L\rangle \tag{2.229}$$

となる。

問題 2.17

問

最小基底関数系を用いた H_2 の完全 CI 行列 H は

$$H = \begin{bmatrix} \langle 1|h|1\rangle + \langle 2|h|2\rangle + \langle 12||12\rangle & \langle 12||34\rangle \\ \langle 34||12\rangle & \langle 3|h|3\rangle + \langle 4|h|4\rangle + \langle 34||34\rangle \end{bmatrix} \tag{2.230}$$

である。これの各要素について、スピンについて積分すると

$$H = \begin{bmatrix} 2(1|h|1) + (11|11) & (12|12) \\ (21|21) & 2(2|h|2) + (22|22) \end{bmatrix} \tag{2.231}$$

となることを示せ。

ここで、$(i|h|j), (ij|kl)$ は

$$(i|h|j) = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \psi_i{}^*(\boldsymbol{r}_1) h(\boldsymbol{r}_1) \psi_j(\boldsymbol{r}_1) \tag{2.232}$$

$$(ij|kl) = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \psi_i{}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_j(\boldsymbol{r}_1) r_{12}^{-1} \psi_k{}^*(\boldsymbol{r}_2)\psi_l(\boldsymbol{r}_2) \tag{2.233}$$

である。

解

まず、スピン軌道のラベリングから、空間軌道のラベリングに変換すると次の通りになる。

$$H = \begin{bmatrix} \langle 1|h|1\rangle + \langle \bar{1}|h|\bar{1}\rangle + \langle 1\bar{1}||1\bar{1}\rangle & \langle 1\bar{1}||2\bar{2}\rangle \\ \langle 2\bar{2}||1\bar{1}\rangle & \langle 2|h|2\rangle + \langle \bar{2}|h|\bar{2}\rangle + \langle 2\bar{2}||2\bar{2}\rangle \end{bmatrix} \tag{2.234}$$

1 電子積分から見ていく。

$$\langle 1|h|1\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\omega_1 \; \psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)\alpha^*(\omega_1) h(\boldsymbol{r}_1) \psi_1(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1) \tag{2.235}$$

$$= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \; \psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1) h(\boldsymbol{r}_1) \psi_1(\boldsymbol{r}_1) \tag{2.236}$$

$$= (1|h|1) \tag{2.237}$$

$$
\begin{aligned}
\langle\bar{1}|h|\bar{1}\rangle &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\omega_1\ \psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)\beta^*(\omega_1)h(\boldsymbol{r}_1)\psi_1(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1) && (2.238)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\ \psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)h(\boldsymbol{r}_1)\psi_1(\boldsymbol{r}_1) && (2.239)\\
&= (1|h|1) && (2.240)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\langle 2|h|2\rangle &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\omega_1\ \psi_2{}^*(\boldsymbol{r}_1)\alpha^*(\omega_1)h(\boldsymbol{r}_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1) && (2.241)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\ \psi_2{}^*(\boldsymbol{r}_1)h(\boldsymbol{r}_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_1) && (2.242)\\
&= (2|h|2) && (2.243)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\langle\bar{2}|h|\bar{2}\rangle &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\omega_1\ \psi_2{}^*(\boldsymbol{r}_1)\beta^*(\omega_1)h(\boldsymbol{r}_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1) && (2.244)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\ \psi_2{}^*(\boldsymbol{r}_1)h(\boldsymbol{r}_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_2) && (2.245)\\
&= (2|h|2) && (2.246)
\end{aligned}
$$

である。

次に、2 電子積分を見ていく。

$$
\begin{aligned}
\langle 1\bar{1}|1\bar{1}\rangle &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\omega_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\mathrm{d}\omega_2\ \psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)\alpha^*(\omega_1)\psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_2)\beta^*(\omega_2)r_{12}^{-1}\psi_1(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_1(\boldsymbol{r}_2)\beta(\omega_2) && (2.247)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\ \psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_2)r_{12}^{-1}\psi_1(\boldsymbol{r}_1)\psi_1(\boldsymbol{r}_2) && (2.248)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\ \psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_1(\boldsymbol{r}_1)r_{12}^{-1}\psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_2)\psi_1(\boldsymbol{r}_2) && (2.249)\\
&= (11|11) && (2.250)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\langle 1\bar{1}|\bar{1}1\rangle &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\omega_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\mathrm{d}\omega_2\ \psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)\alpha^*(\omega_1)\psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_2)\beta^*(\omega_2)r_{12}^{-1}\psi_1(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1)\psi_1(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\omega_2) && (2.251)\\
&= 0 && (2.252)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\therefore \langle 1\bar{1}||1\bar{1}\rangle &= \langle 1\bar{1}|1\bar{1}\rangle - \langle 1\bar{1}|\bar{1}1\rangle && (2.253)\\
&= (11|11) && (2.254)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\langle 1\bar{1}|2\bar{2}\rangle &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\omega_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\mathrm{d}\omega_2\ \psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)\alpha^*(\omega_1)\psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_2)\beta^*(\omega_2)r_{12}^{-1}\psi_2(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_2)\beta(\omega_2) && (2.255)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\ \psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_2)r_{12}^{-1}\psi_2(\boldsymbol{r}_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_2) && (2.256)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\ \psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_1)r_{12}^{-1}\psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_2)\psi_2(\boldsymbol{r}_2) && (2.257)\\
&= (12|12) && (2.258)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\langle 1\bar{1}|\bar{2}2\rangle &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\omega_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\mathrm{d}\omega_2\ \psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)\alpha^*(\omega_1)\psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_2)\beta^*(\omega_2)r_{12}^{-1}\psi_2(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\omega_2) && (2.259)\\
&= 0 && (2.260)
\end{aligned}
$$

$$\therefore \langle 1\bar{1}||2\bar{2}\rangle = \langle 1\bar{1}|2\bar{2}\rangle - \langle 1\bar{1}|\bar{2}2\rangle \tag{2.261}$$
$$= (12|12) \tag{2.262}$$

$$\langle 2\bar{2}||1\bar{1}\rangle = \langle 2\bar{2}|1\bar{1}\rangle - \langle 2\bar{2}|\bar{1}1\rangle \tag{2.263}$$
$$= \langle 1\bar{1}|2\bar{2}\rangle^* - \langle 1\bar{1}|\bar{2}2\rangle^* \tag{2.264}$$
$$= (12|12)^* - 0^* \tag{2.265}$$
$$= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\ \psi_2{}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_1(\boldsymbol{r}_1)r_{12}^{-1}\psi_2{}^*(\boldsymbol{r}_2)\psi_1(\boldsymbol{r}_2) \tag{2.266}$$
$$\therefore \langle 2\bar{2}||1\bar{1}\rangle = (21|21) \tag{2.267}$$

$$\langle 2\bar{2}|2\bar{2}\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\omega_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\mathrm{d}\omega_2\ \psi_2{}^*(\boldsymbol{r}_1)\alpha^*(\omega_1)\psi_2{}^*(\boldsymbol{r}_2)\beta^*(\omega_2)r_{12}^{-1}\psi_2(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_2)\beta(\omega_2) \tag{2.268}$$
$$= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\ \psi_2{}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_2{}^*(\boldsymbol{r}_2)r_{12}^{-1}\psi_2(\boldsymbol{r}_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_2) \tag{2.269}$$
$$= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\ \psi_2{}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_1)r_{12}^{-1}\psi_2{}^*(\boldsymbol{r}_2)\psi_2(\boldsymbol{r}_2) \tag{2.270}$$
$$= (22|22) \tag{2.271}$$

$$\langle 2\bar{2}|\bar{2}2\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\omega_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\mathrm{d}\omega_2\ \psi_2{}^*(\boldsymbol{r}_1)\alpha^*(\omega_1)\psi_2{}^*(\boldsymbol{r}_2)\beta^*(\omega_2)r_{12}^{-1}\psi_2(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\omega_2) \tag{2.272}$$
$$= 0 \tag{2.273}$$

$$\therefore \langle 2\bar{2}||2\bar{2}\rangle = \langle 2\bar{2}|2\bar{2}\rangle - \langle 2\bar{2}|\bar{2}2\rangle \tag{2.274}$$
$$= (22|22) \tag{2.275}$$

である。

従って、完全 CI 行列は

$$H = \begin{bmatrix} (1|h|1) + (1|h|1) + (11|11) & (12|12) \\ (21|21) & (2|h|2) + (2|h|2) + (22|22) \end{bmatrix} \tag{2.276}$$
$$= \begin{bmatrix} 2(1|h|1) + (11|11) & (12|12) \\ (21|21) & 2(2|h|2) + (22|22) \end{bmatrix} \tag{2.277}$$

問題 2.18

問

摂動論によって、Hartree-Fock 基底状態エネルギーに対する主要な補正が

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{4}\sum_{a,b,r,s}^{N} \frac{|\langle ab||rs\rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \tag{2.278}$$

であることが示される。

閉殻系、つまりは $\epsilon_i = \epsilon_{\bar{i}}$ となる系においては、

$$E_0^{(2)} = \sum_{a,b,r,s}^{N/2} \frac{\langle ab|rs\rangle\left(2\langle rs|ab\rangle - \langle rs|ba\rangle\right)}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \tag{2.279}$$

と書き換えられることを示せ。

解

まず、反対称化された 2 電子積分の項 $\langle ij||kl\rangle$ について考える。

$$\begin{aligned}\langle ij||kl\rangle &= \langle ij|kl\rangle - \langle ij|lk\rangle && (2.280)\\ &= [ik|jl] - [il|jk] && (2.281)\end{aligned}$$

である。化学者の 2 電子積分の記法 $[ij|kl]$ は、i と j、または k と l のスピン状態が等しくない場合はゼロになる。従って、以下の式が成立する。

$$\begin{aligned}
\langle ab||rs\rangle &= [ar|bs] - [as|br] = (ar|bs) - (as|br) && (2.282)\\
\langle ab||r\overline{s}\rangle &= [ar|b\overline{s}] - [a\overline{s}|br] = 0 && (2.283)\\
\langle ab||\overline{r}s\rangle &= [a\overline{r}|bs] - [as|b\overline{r}] = 0 && (2.284)\\
\langle ab||\overline{r}\overline{s}\rangle &= [a\overline{r}|b\overline{s}] - [a\overline{s}|b\overline{r}] = 0 && (2.285)\\
\langle a\bar{b}||rs\rangle &= [ar|\bar{b}s] - [as|\bar{b}r] = 0 && (2.286)\\
\langle a\bar{b}||r\overline{s}\rangle &= [ar|\bar{b}\overline{s}] - [a\overline{s}|\bar{b}r] = (ar|bs) && (2.287)\\
\langle a\bar{b}||\overline{r}s\rangle &= [a\overline{r}|\bar{b}s] - [as|\bar{b}\overline{r}] = -(as|br) && (2.288)\\
\langle a\bar{b}||\overline{r}\overline{s}\rangle &= [a\overline{r}|\bar{b}\overline{s}] - [a\overline{s}|\bar{b}\overline{r}] = 0 && (2.289)\\
\langle \overline{a}b||rs\rangle &= [\overline{a}r|bs] - [\overline{a}s|br] = 0 && (2.290)\\
\langle \overline{a}b||r\overline{s}\rangle &= [\overline{a}r|b\overline{s}] - [\overline{a}\overline{s}|br] = -(as|br) && (2.291)\\
\langle \overline{a}b||\overline{r}s\rangle &= [\overline{a}\overline{r}|bs] - [\overline{a}s|b\overline{r}] = (ar|bs) && (2.292)\\
\langle \overline{a}b||\overline{r}\overline{s}\rangle &= [\overline{a}\overline{r}|b\overline{s}] - [\overline{a}\overline{s}|b\overline{r}] = 0 && (2.293)\\
\langle \overline{a}\bar{b}||rs\rangle &= [\overline{a}r|\bar{b}s] - [\overline{a}s|\bar{b}r] = 0 && (2.294)\\
\langle \overline{a}\bar{b}||r\overline{s}\rangle &= [\overline{a}r|\bar{b}\overline{s}] - [\overline{a}\overline{s}|\bar{b}r] = 0 && (2.295)\\
\langle \overline{a}\bar{b}||\overline{r}s\rangle &= [\overline{a}\overline{r}|\bar{b}s] - [\overline{a}s|\bar{b}\overline{r}] = 0 && (2.296)\\
\langle \overline{a}\bar{b}||\overline{r}\overline{s}\rangle &= [\overline{a}\overline{r}|\bar{b}\overline{s}] - [\overline{a}\overline{s}|\bar{b}\overline{r}] = (ar|bs) - (as|br) && (2.297)
\end{aligned}$$

従って、

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{4}\sum_{a,b,r,s}^{N/2}\left(\begin{aligned}
&\frac{|\langle ab||rs\rangle|^2}{\epsilon_a+\epsilon_b-\epsilon_r-\epsilon_s} + \frac{|\langle ab||r\overline{s}\rangle|^2}{\epsilon_a+\epsilon_b-\epsilon_r-\epsilon_{\overline{s}}} + \frac{|\langle ab||\overline{r}s\rangle|^2}{\epsilon_a+\epsilon_b-\epsilon_{\overline{r}}-\epsilon_s} + \frac{|\langle ab||\overline{r}\overline{s}\rangle|^2}{\epsilon_a+\epsilon_b-\epsilon_{\overline{r}}-\epsilon_{\overline{s}}}\\
&+\frac{|\langle a\bar{b}||rs\rangle|^2}{\epsilon_a+\epsilon_{\bar{b}}-\epsilon_r-\epsilon_s} + \frac{|\langle a\bar{b}||r\overline{s}\rangle|^2}{\epsilon_a+\epsilon_{\bar{b}}-\epsilon_r-\epsilon_{\overline{s}}} + \frac{|\langle a\bar{b}||\overline{r}s\rangle|^2}{\epsilon_a+\epsilon_{\bar{b}}-\epsilon_{\overline{r}}-\epsilon_s} + \frac{|\langle a\bar{b}||\overline{r}\overline{s}\rangle|^2}{\epsilon_a+\epsilon_{\bar{b}}-\epsilon_{\overline{r}}-\epsilon_{\overline{s}}}\\
&+\frac{|\langle \overline{a}b||rs\rangle|^2}{\epsilon_{\overline{a}}+\epsilon_b-\epsilon_r-\epsilon_s} + \frac{|\langle \overline{a}b||r\overline{s}\rangle|^2}{\epsilon_{\overline{a}}+\epsilon_b-\epsilon_r-\epsilon_{\overline{s}}} + \frac{|\langle \overline{a}b||\overline{r}s\rangle|^2}{\epsilon_{\overline{a}}+\epsilon_b-\epsilon_{\overline{r}}-\epsilon_s} + \frac{|\langle \overline{a}b||\overline{r}\overline{s}\rangle|^2}{\epsilon_{\overline{a}}+\epsilon_b-\epsilon_{\overline{r}}-\epsilon_{\overline{s}}}\\
&+\frac{|\langle \overline{a}\bar{b}||rs\rangle|^2}{\epsilon_{\overline{a}}+\epsilon_{\bar{b}}-\epsilon_r-\epsilon_s} + \frac{|\langle \overline{a}\bar{b}||r\overline{s}\rangle|^2}{\epsilon_{\overline{a}}+\epsilon_{\bar{b}}-\epsilon_r-\epsilon_{\overline{s}}} + \frac{|\langle \overline{a}\bar{b}||\overline{r}s\rangle|^2}{\epsilon_{\overline{a}}+\epsilon_{\bar{b}}-\epsilon_{\overline{r}}-\epsilon_s} + \frac{|\langle \overline{a}\bar{b}||\overline{r}\overline{s}\rangle|^2}{\epsilon_{\overline{a}}+\epsilon_{\bar{b}}-\epsilon_{\overline{r}}-\epsilon_{\overline{s}}}
\end{aligned}\right) \tag{2.298}$$

$$= \frac{1}{4}\sum_{a,b,r,s}^{N/2}\left(\begin{aligned}
&\frac{|(ar|bs)-(as|br)|^2}{\epsilon_a+\epsilon_b-\epsilon_r-\epsilon_s} + \frac{|(ar|bs)|^2}{\epsilon_a+\epsilon_b-\epsilon_r-\epsilon_s} + \frac{|-(as|br)|^2}{\epsilon_a+\epsilon_b-\epsilon_r-\epsilon_s}\\
&+\frac{|-(as|br)|^2}{\epsilon_a+\epsilon_b-\epsilon_r-\epsilon_s} + \frac{|(ar|bs)|^2}{\epsilon_a+\epsilon_b-\epsilon_r-\epsilon_s} + \frac{|(ar|bs)-(as|br)|^2}{\epsilon_a+\epsilon_b-\epsilon_r-\epsilon_s}
\end{aligned}\right) \tag{2.299}$$

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{4}\sum_{a,b,r,s}^{N/2} \frac{1}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}\Big(4|(ar|bs)|^2 + 4|(as|br)|^2 - 2(ar|bs)^*(as|br) - 2(as|br)^*(ar|bs)\Big) \tag{2.300}$$

$$= \frac{1}{4}\sum_{a,b,r,s}^{N/2} \frac{1}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}\Big(4|(ar|bs)|^2 - 2(ar|bs)^*(as|br)\Big)$$

$$+ \frac{1}{4}\sum_{a,b,s,r}^{N/2} \frac{1}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_s - \epsilon_r}\Big(4|(ar|bs)|^2 - 2(ar|bs)^*(as|br)\Big) \tag{2.301}$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{a,b,r,s}^{N/2} \frac{1}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}\Big(4|(ar|bs)|^2 - 2(ar|bs)^*(as|br)\Big) \tag{2.302}$$

$$= \sum_{a,b,r,s}^{N/2} \frac{(ar|bs)^*\left(2(ar|bs) - (as|br)\right)}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \tag{2.303}$$

$$= \sum_{a,b,r,s}^{N/2} \frac{(ar|bs)^*(2(ar|bs)^* - (as|br)^*)^*}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \tag{2.304}$$

$$= \left(\sum_{a,b,r,s}^{N/2} \frac{(ar|bs)\left(2(ra|sb) - (sa|rb)\right)}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}\right)^* \qquad \Big(\because (ij|kl)^* = (ji|lk)\Big) \tag{2.305}$$

$$E_0^{(2)*} = \sum_{a,b,r,s}^{N/2} \frac{\langle ab|rs\rangle\left(2\langle rs|ab\rangle - \langle sr|ab\rangle\right)}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \qquad \Big(\because (ij|kl) = \langle ik|jl\rangle\Big) \tag{2.306}$$

$$\therefore E_0^{(2)} = \sum_{a,b,r,s}^{N/2} \frac{\langle ab|rs\rangle\left(2\langle rs|ab\rangle - \langle rs|ba\rangle\right)}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \qquad \Big(\because \langle ij|kl\rangle = \langle ji|lk\rangle\Big) \tag{2.307}$$

問題 2.19

問

クーロン積分 J_{ij} と交換積分 K_{ij} の間に成立する以下の性質を示せ。

$$J_{ii} = K_{ii} \tag{2.308}$$

$$J_{ij}{}^* = J_{ij} \tag{2.309}$$

$$K_{ij}{}^* = K_{ij} \tag{2.310}$$

$$J_{ij} = J_{ji} \tag{2.311}$$

$$K_{ij} = K_{ji} \tag{2.312}$$

ただし、クーロン積分と交換積分はそれぞれ次の通りである。

$$J_{ij} = (ii|jj) = \langle ij|ij\rangle \tag{2.313}$$

$$K_{ij} = (ij|ji) = \langle ij|ji\rangle \tag{2.314}$$

解

まず式 2.308 から見ていく。

$$J_{ii} = (ii|ii) \qquad\qquad K_{ii} = (ii|ii) \tag{2.315}$$

であるので、

$$J_{ii} = K_{ii} \tag{2.316}$$

である。

次に式 2.309 について見ていく。

$$\begin{aligned}
{J_{ij}}^* &= (ii|jj)^* && (2.317)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \psi_i(\boldsymbol{r}_1){\psi_i}^*(\boldsymbol{r}_1) r_{12}^{-1} \psi_j(\boldsymbol{r}_2){\psi_j}^*(\boldsymbol{r}_2) && (2.318)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 {\psi_i}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_i(\boldsymbol{r}_1) r_{12}^{-1} {\psi_j}^*(\boldsymbol{r}_2)\psi_j(\boldsymbol{r}_2) && (2.319)\\
&= (ii|jj) && (2.320)\\
&= J_{ij} && (2.321)
\end{aligned}$$

である。

次に式 2.310 について見ていく。

$$\begin{aligned}
{K_{ij}}^* &= (ij|ji)^* && (2.322)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \psi_i(\boldsymbol{r}_1){\psi_j}^*(\boldsymbol{r}_1) r_{12}^{-1} \psi_j(\boldsymbol{r}_2){\psi_i}^*(\boldsymbol{r}_2) && (2.323)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 {\psi_i}^*(\boldsymbol{r}_2)\psi_j(\boldsymbol{r}_2) r_{12}^{-1} {\psi_j}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_i(\boldsymbol{r}_1) && (2.324)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 {\psi_i}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_j(\boldsymbol{r}_1) r_{21}^{-1} {\psi_j}^*(\boldsymbol{r}_2)\psi_i(\boldsymbol{r}_2) && (2.325)\\
&= (ij|ji) && (2.326)\\
&= K_{ij} && (2.327)
\end{aligned}$$

である。

次に、式 2.311 について見ていく。

$$\begin{aligned}
J_{ij} &= (ii|jj) && (2.328)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 {\psi_i}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_i(\boldsymbol{r}_1) r_{12}^{-1} {\psi_j}^*(\boldsymbol{r}_2)\psi_j(\boldsymbol{r}_2) && (2.329)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 {\psi_j}^*(\boldsymbol{r}_2)\psi_j(\boldsymbol{r}_2) r_{12}^{-1} {\psi_i}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_i(\boldsymbol{r}_1) && (2.330)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 {\psi_j}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_j(\boldsymbol{r}_1) r_{21}^{-1} {\psi_i}^*(\boldsymbol{r}_2)\psi_i(\boldsymbol{r}_2) && (2.331)\\
&= (jj|ii) && (2.332)\\
&= J_{ji} && (2.333)
\end{aligned}$$

である。

最後に、式 2.312 について見ていく。

$$
\begin{aligned}
K_{ij} &= (ij|ji) && (2.334)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \psi_i{}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_j(\boldsymbol{r}_1) r_{12}^{-1} \psi_j{}^*(\boldsymbol{r}_2)\psi_i(\boldsymbol{r}_2) && (2.335)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \psi_j{}^*(\boldsymbol{r}_2)\psi_i(\boldsymbol{r}_2) r_{12}^{-1} \psi_i{}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_j(\boldsymbol{r}_1) && (2.336)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \psi_j{}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_i(\boldsymbol{r}_1) r_{21}^{-1} \psi_i{}^*(\boldsymbol{r}_2)\psi_j(\boldsymbol{r}_2) && (2.337)\\
&= (ji|ij) && (2.338)\\
&= K_{ji} && (2.339)
\end{aligned}
$$

である。

問題 2.20

問

実の空間軌道に対して

$$
\begin{aligned}
K_{ij} &= (ij|ij) = (ji|ji) && (2.340)\\
&= \langle ii|jj\rangle = \langle jj|ii\rangle && (2.341)
\end{aligned}
$$

が成立することを示せ。

解

交換積分 K_{ij} は

$$
\begin{aligned}
K_{ij} &= (ij|ji) && (2.342)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \psi_i{}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_j(\boldsymbol{r}_1) r_{12}^{-1} \psi_j{}^*(\boldsymbol{r}_2)\psi_i(\boldsymbol{r}_2) && (2.343)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \psi_i(\boldsymbol{r}_1)\psi_j(\boldsymbol{r}_1) r_{12}^{-1} \psi_j(\boldsymbol{r}_2)\psi_i(\boldsymbol{r}_2) \qquad (\because \forall i \quad \psi_i{}^*(\boldsymbol{r}) = \psi_i(\boldsymbol{r})) && (2.344)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \psi_i(\boldsymbol{r}_1)\psi_j(\boldsymbol{r}_1) r_{12}^{-1} \psi_i(\boldsymbol{r}_2)\psi_j(\boldsymbol{r}_2) && (2.345)\\
&= (ij|ij) && (2.346)
\end{aligned}
$$

となる。

また、上式 2.345 より、

$$
\begin{aligned}
K_{ij} &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \psi_i(\boldsymbol{r}_1)\psi_j(\boldsymbol{r}_1) r_{12}^{-1} \psi_i(\boldsymbol{r}_2)\psi_j(\boldsymbol{r}_2) && (2.347)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \psi_j(\boldsymbol{r}_1)\psi_i(\boldsymbol{r}_1) r_{12}^{-1} \psi_j(\boldsymbol{r}_2)\psi_i(\boldsymbol{r}_2) && (2.348)\\
&= (ji|ji) && (2.349)
\end{aligned}
$$

となる。

あと 2 つの関係については、$(ij|kl) = \langle ik|jl\rangle$ より求められる。

問題 2.21

問

最小基底関数系における H_2 の完全 CI 行列は、問題 2.17 より

$$H = \begin{bmatrix} 2(1|h|1) + (11|11) & (12|12) \\ (21|21) & 2(2|h|2) + (22|22) \end{bmatrix} \tag{2.350}$$

である。空間分子軌道として実関数を用いた場合、クーロン積分 J_{ij} と交換積分 K_{ij} を使って、

$$H = \begin{bmatrix} 2h_{11} + J_{11} & K_{12} \\ K_{12} & 2h_{22} + J_{22} \end{bmatrix} \tag{2.351}$$

となることを示せ。

解

まず、1 電子積分については

$$(i|h|j) = h_{ij} \tag{2.352}$$

より

$$(1|h|1) = h_{11} \qquad (2|h|2) = h_{22} \tag{2.353}$$

である。

次に、2 電子積分について考える。

$$(ii|jj) = J_{ij} \qquad (ij|ji) = (ij|ij) = (ji|ji) = K_{ij} \tag{2.354}$$

である。ここで後者の関係については問題 2.20 で導いたことを利用した。従って、

$$(11|11) = J_{11} \qquad (22|22) = J_{22} \tag{2.355}$$

であり、

$$(12|12) = K_{12} \qquad (21|21) = K_{21} = K_{12} \tag{2.356}$$

である。

従って、完全 CI 行列は

$$H = \begin{bmatrix} 2h_{11} + J_{11} & K_{12} \\ K_{12} & 2h_{22} + J_{22} \end{bmatrix} \tag{2.357}$$

となる。

問題 2.22

問

2 つの Hartree 積

$$\Psi^{\mathrm{HP}}_{\uparrow\downarrow} = \psi_1(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_2)\beta(\omega_2) \tag{2.358}$$

$$\Psi^{\mathrm{HP}}_{\downarrow\downarrow} = \psi_1(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_2)\beta(\omega_2) \tag{2.359}$$

を考える。これらのエネルギーが等しいことを示せ。

また、Hartree 積は平行スピンをもった電子の相関がないことから予想される通り、そのエネルギーが Slater 行列式 $|\psi_1\overline{\psi_2}\rangle$ のエネルギー $E(\uparrow\downarrow)$ に等しくなることを示せ。

解

まず、前者の Hartree 積 $\Psi^{\mathrm{HP}}_{\uparrow\downarrow}$ について考える。その波動関数のエネルギーは

$$\begin{aligned}
\langle\Psi^{\mathrm{HP}}_{\uparrow\downarrow}|\mathscr{H}|\Psi^{\mathrm{HP}}_{\uparrow\downarrow}\rangle &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\omega_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\mathrm{d}\omega_2\psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)\alpha^*(\omega_1)\psi_2{}^*(\boldsymbol{r}_2)\beta^*(\omega_2)\mathscr{H}\psi_1(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_2)\beta(\omega_2) && (2.360)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_2{}^*(\boldsymbol{r}_2)\Big(h(\boldsymbol{r}_1)+h(\boldsymbol{r}_2)+r_{12}^{-1}\Big)\psi_1(\boldsymbol{r}_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_2) && (2.361)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)h(\boldsymbol{r}_1)\psi_1(\boldsymbol{r}_1)\\
&\quad + \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\psi_2{}^*(\boldsymbol{r}_2)h(\boldsymbol{r}_2)\psi_2(\boldsymbol{r}_2)\\
&\quad + \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_1(\boldsymbol{r}_1)r_{12}^{-1}\psi_2{}^*(\boldsymbol{r}_2)\psi_2(\boldsymbol{r}_2) && (2.362)\\
&= (1|h|1)+(2|h|2)+(11|22) && (2.363)\\
&= E(\uparrow\downarrow) && (2.364)
\end{aligned}$$

である。

次に、後者の Hartree 積 $\Psi^{\mathrm{HP}}_{\downarrow\downarrow}$ について考える。その波動関数のエネルギーは

$$\begin{aligned}
\langle\Psi^{\mathrm{HP}}_{\downarrow\downarrow}|\mathscr{H}|\Psi^{\mathrm{HP}}_{\downarrow\downarrow}\rangle &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\omega_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\mathrm{d}\omega_2\psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)\beta^*(\omega_1)\psi_2{}^*(\boldsymbol{r}_2)\beta^*(\omega_2)\mathscr{H}\psi_1(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_2)\beta(\omega_2) && (2.365)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_2{}^*(\boldsymbol{r}_2)\Big(h(\boldsymbol{r}_1)+h(\boldsymbol{r}_2)+r_{12}^{-1}\Big)\psi_1(\boldsymbol{r}_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_2) && (2.366)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)h(\boldsymbol{r}_1)\psi_1(\boldsymbol{r}_1)\\
&\quad + \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\psi_2{}^*(\boldsymbol{r}_2)h(\boldsymbol{r}_2)\psi_2(\boldsymbol{r}_2)\\
&\quad + \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_1(\boldsymbol{r}_1)r_{12}^{-1}\psi_2{}^*(\boldsymbol{r}_2)\psi_2(\boldsymbol{r}_2) && (2.367)\\
&= (1|h|1)+(2|h|2)+(11|22) && (2.368)\\
&= E(\uparrow\downarrow) && (2.369)
\end{aligned}$$

である。

従って、$|\Psi^{\mathrm{HP}}_{\uparrow\downarrow}\rangle, |\Psi^{\mathrm{HP}}_{\downarrow\downarrow}\rangle, |\psi_1\overline{\psi_2}\rangle$ のエネルギーは等しいことが言える。

問題 2.23

問

次の Slater 行列式が示しているエネルギーになることを確かめよ。

(a)	$\lvert 12\rangle$	$h_{11}+h_{22}+J_{12}-K_{12}$
(b)	$\lvert \bar{1}2\rangle$	$h_{11}+h_{22}+J_{12}$
(c)	$\lvert 1\bar{1}\rangle$	$2h_{11}+J_{11}$
(d)	$\lvert 2\bar{2}\rangle$	$2h_{22}+J_{22}$
(e)	$\lvert 1\bar{1}2\rangle$	$2h_{11}+h_{22}+J_{11}+2J_{12}-K_{12}$
(f)	$\lvert 12\bar{2}\rangle$	$2h_{22}+h_{11}+J_{22}+2J_{12}-K_{12}$
(g)	$\lvert 1\bar{1}2\bar{2}\rangle$	$2h_{11}+2h_{22}+J_{11}+J_{22}+4J_{12}-2K_{12}$

解

自明なので省略

問題 2.24

問

生成演算子 ${a_i}^\dagger$ は次の通りに定義される。

$$ {a_i}^\dagger \lvert \chi_k \dots \chi_l\rangle = \lvert \chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle \tag{2.370} $$

このとき、

$$ ({a_1}^\dagger {a_2}^\dagger + {a_2}^\dagger {a_1}^\dagger) \lvert K\rangle = 0 \tag{2.371} $$

を、$\lvert K\rangle = \lvert \chi_1\chi_2\rangle, \lvert \chi_1\chi_3\rangle, \lvert \chi_1\chi_4\rangle, \lvert \chi_2\chi_3\rangle, \lvert \chi_2\chi_4\rangle, \lvert \chi_3\chi_4\rangle$ について示せ。

解

$\lvert \chi_1\chi_2\rangle$ について考える。

$$ \begin{aligned} ({a_1}^\dagger {a_2}^\dagger + {a_2}^\dagger {a_1}^\dagger) \lvert \chi_1\chi_2\rangle &= {a_1}^\dagger \lvert \chi_2\chi_1\chi_2\rangle + {a_2}^\dagger \lvert \chi_1\chi_1\chi_2\rangle && (2.372) \\ &= {a_1}^\dagger 0 + {a_2}^\dagger 0 && (2.373) \\ &= 0 && (2.374) \end{aligned} $$

である。

次に、$\lvert \chi_1\chi_3\rangle$ について考える。

$$ \begin{aligned} ({a_1}^\dagger {a_2}^\dagger + {a_2}^\dagger {a_1}^\dagger) \lvert \chi_1\chi_3\rangle &= \lvert \chi_1\chi_2\chi_1\chi_3\rangle + \lvert \chi_2\chi_1\chi_1\chi_3\rangle && (2.375) \\ &= 0 + 0 && (2.376) \\ &= 0 && (2.377) \end{aligned} $$

である。

次に、$|\chi_1\chi_4\rangle$ について考える。

$$\begin{aligned}
({a_1}^\dagger {a_2}^\dagger + {a_2}^\dagger {a_1}^\dagger)|\chi_1\chi_4\rangle &= |\chi_1\chi_2\chi_1\chi_4\rangle + |\chi_2\chi_1\chi_1\chi_4\rangle && (2.378)\\
&= 0 + 0 && (2.379)\\
&= 0 && (2.380)
\end{aligned}$$

である。

次に、$|\chi_2\chi_3\rangle$ について考える。

$$\begin{aligned}
({a_1}^\dagger {a_2}^\dagger + {a_2}^\dagger {a_1}^\dagger)|\chi_2\chi_3\rangle &= |\chi_1\chi_2\chi_2\chi_3\rangle + |\chi_2\chi_1\chi_2\chi_3\rangle && (2.381)\\
&= 0 + 0 && (2.382)\\
&= 0 && (2.383)
\end{aligned}$$

である。

次に、$|\chi_2\chi_4\rangle$ について考える。

$$\begin{aligned}
({a_1}^\dagger {a_2}^\dagger + {a_2}^\dagger {a_1}^\dagger)|\chi_2\chi_4\rangle &= |\chi_1\chi_2\chi_2\chi_4\rangle + |\chi_2\chi_1\chi_2\chi_4\rangle && (2.384)\\
&= 0 + 0 && (2.385)\\
&= 0 && (2.386)
\end{aligned}$$

である。

最後に、$|\chi_3\chi_4\rangle$ について考える。

$$\begin{aligned}
({a_1}^\dagger {a_2}^\dagger + {a_2}^\dagger {a_1}^\dagger)|\chi_3\chi_4\rangle &= |\chi_1\chi_2\chi_3\chi_4\rangle + |\chi_2\chi_1\chi_3\chi_4\rangle && (2.387)\\
&= |\chi_1\chi_2\chi_3\chi_4\rangle - |\chi_1\chi_2\chi_3\chi_4\rangle && (2.388)\\
&= 0 && (2.389)
\end{aligned}$$

である。

問題 2.25

問

生成演算子 ${a_i}^\dagger$ と消滅演算子 a_i がもつ次の性質

$$\left\{\begin{array}{l}
(a_1 {a_2}^\dagger + {a_2}^\dagger a_1)|K\rangle = 0\\
(a_1 {a_1}^\dagger + {a_1}^\dagger a_1)|K\rangle = |K\rangle
\end{array}\right. \tag{2.390}$$

を、$|K\rangle = |\chi_1\chi_2\rangle, |\chi_1\chi_3\rangle, |\chi_1\chi_4\rangle, |\chi_2\chi_3\rangle, |\chi_2\chi_4\rangle, |\chi_3\chi_4\rangle$ について示せ。

解

1 つ目の性質から見ていく。まず、$|\chi_1\chi_2\rangle$ は

$$\begin{aligned}
(a_1 {a_2}^\dagger + {a_2}^\dagger a_1)|\chi_1\chi_2\rangle &= a_1 |\chi_2\chi_1\chi_2\rangle + {a_2}^\dagger |\chi_2\rangle && (2.391)\\
&= 0 + |\chi_2\chi_2\rangle && (2.392)\\
&= 0 && (2.393)
\end{aligned}$$

である。次に、$|\chi_1\chi_3\rangle$ では

$$(a_1{a_2}^\dagger + {a_2}^\dagger a_1)\,|\chi_1\chi_3\rangle = a_1\,|\chi_2\chi_1\chi_3\rangle + {a_2}^\dagger\,|\chi_3\rangle \tag{2.394}$$
$$= -\,|\chi_2\chi_3\rangle + |\chi_2\chi_3\rangle \tag{2.395}$$
$$= 0 \tag{2.396}$$

となる。次に、$|\chi_1\chi_4\rangle$ では

$$(a_1{a_2}^\dagger + {a_2}^\dagger a_1)\,|\chi_1\chi_4\rangle = a_1\,|\chi_2\chi_1\chi_4\rangle + {a_2}^\dagger\,|\chi_4\rangle \tag{2.397}$$
$$= -\,|\chi_2\chi_4\rangle + |\chi_2\chi_4\rangle \tag{2.398}$$
$$= 0 \tag{2.399}$$

となる。次に、$|\chi_2\chi_3\rangle$ では

$$(a_1{a_2}^\dagger + {a_2}^\dagger a_1)\,|\chi_2\chi_3\rangle = a_1\,|\chi_2\chi_2\chi_3\rangle + {a_2}^\dagger 0 \tag{2.400}$$
$$= 0 \tag{2.401}$$

となる。次に、$|\chi_2\chi_4\rangle$ では

$$(a_1{a_2}^\dagger + {a_2}^\dagger a_1)\,|\chi_2\chi_4\rangle = a_1\,|\chi_2\chi_2\chi_4\rangle + {a_2}^\dagger 0 \tag{2.402}$$
$$= 0 \tag{2.403}$$

となる。最後に、$|\chi_3\chi_4\rangle$ では

$$(a_1{a_2}^\dagger + {a_2}^\dagger a_1)\,|\chi_3\chi_4\rangle = a_1\,|\chi_2\chi_3\chi_4\rangle + {a_2}^\dagger 0 \tag{2.404}$$
$$= 0 \tag{2.405}$$

となる。

次に、2 つ目の性質を見ていく。まず、$|\chi_1\chi_2\rangle$ では

$$(a_1{a_1}^\dagger + {a_1}^\dagger a_1)\,|\chi_1\chi_2\rangle = a_1\,|\chi_1\chi_1\chi_2\rangle + {a_1}^\dagger\,|\chi_2\rangle \tag{2.406}$$
$$= 0 + |\chi_1\chi_2\rangle \tag{2.407}$$
$$= |\chi_1\chi_2\rangle \tag{2.408}$$

となる。次に、$|\chi_1\chi_3\rangle$ では

$$(a_1{a_1}^\dagger + {a_1}^\dagger a_1)\,|\chi_1\chi_3\rangle = a_1\,|\chi_1\chi_1\chi_3\rangle + {a_1}^\dagger\,|\chi_3\rangle \tag{2.409}$$
$$= 0 + |\chi_1\chi_3\rangle \tag{2.410}$$
$$= |\chi_1\chi_3\rangle \tag{2.411}$$

となる。次に、$|\chi_1\chi_4\rangle$ では

$$(a_1{a_1}^\dagger + {a_1}^\dagger a_1)\,|\chi_1\chi_4\rangle = a_1\,|\chi_1\chi_1\chi_4\rangle + {a_1}^\dagger\,|\chi_4\rangle \tag{2.412}$$
$$= 0 + |\chi_1\chi_4\rangle \tag{2.413}$$
$$= |\chi_1\chi_4\rangle \tag{2.414}$$

となる。次に、$|\chi_2\chi_3\rangle$ では

$$(a_1{a_1}^\dagger + {a_1}^\dagger a_1)\,|\chi_2\chi_3\rangle = a_1\,|\chi_1\chi_2\chi_3\rangle + {a_1}^\dagger 0 \tag{2.415}$$
$$= |\chi_2\chi_3\rangle \tag{2.416}$$

となる。次に、$|\chi_2\chi_4\rangle$ では

$$(a_1 {a_1}^\dagger + {a_1}^\dagger a_1)\,|\chi_2\chi_4\rangle = a_1\,|\chi_1\chi_2\chi_4\rangle + {a_1}^\dagger 0 \tag{2.417}$$
$$= |\chi_2\chi_4\rangle \tag{2.418}$$

となる。最後に、$|\chi_3\chi_4\rangle$ では

$$(a_1 {a_1}^\dagger + {a_1}^\dagger a_1)\,|\chi_3\chi_4\rangle = a_1\,|\chi_1\chi_3\chi_4\rangle + {a_1}^\dagger 0 \tag{2.419}$$
$$= |\chi_3\chi_4\rangle \tag{2.420}$$

となる。

従って、確かに上記の性質をもっている。

問題 2.26

問

第 2 量子化を使って、以下の式を示せ。

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \tag{2.421}$$

解

生成演算子 ${a_i}^\dagger$ と消滅演算子 a_i を用いて、

$$|\chi_j\rangle = {a_j}^\dagger\,|\rangle \qquad\qquad \langle \chi_i| = \langle|\,a_i \tag{2.422}$$

と表せる。従って、

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \langle | a_i {a_j}^\dagger | \rangle \tag{2.423}$$
$$= \langle | (\delta_{ij} - {a_j}^\dagger a_i) | \rangle \qquad (\because a_i {a_j}^\dagger + {a_j}^\dagger a_i = \delta_{ij}) \tag{2.424}$$
$$= \delta_{ij}\,\langle | \rangle - \langle | {a_j}^\dagger a_i | \rangle \tag{2.425}$$
$$= \delta_{ij} \cdot 1 - \langle |\,{a_j}^\dagger 0 \tag{2.426}$$
$$= \delta_{ij} \tag{2.427}$$

となる。

問題 2.27

問

$|K\rangle = |\chi_1\chi_2 \ldots \chi_N\rangle = {a_1}^\dagger {a_2}^\dagger \ldots {a_N}^\dagger\,|\rangle$ とする。以下の等式を示せ。

$$\langle K | {a_i}^\dagger a_j | K \rangle = \left\{ \begin{array}{ll} 1 & (i = j,\ i \in \{1, 2, \ldots, N\}) \\ 0 & (\text{otherwise}) \end{array} \right. \tag{2.428}$$

解

$j \notin \{1,2,\ldots,N\}$ のとき、$a_j |K\rangle = 0$ である。また、$i \notin \{1,2,\ldots,N\}$ のとき、$\langle K| {a_i}^\dagger = 0$ である。さらに、$i \in \{1,2,\ldots,N\} \setminus \{j\}$ のとき、${a_i}^\dagger a_j |K\rangle = 0$ である。従って、$\langle K|{a_i}^\dagger a_j|K\rangle$ が非ゼロであるためには $i \in \{1,2,\ldots,N\}$ かつ $j \in \{1,2,\ldots,N\}$ かつ、$i \notin \{1,2,\ldots,N\} \setminus \{j\}$ である必要がある。1 つ目と 3 つ目の条件を組合わせると $i = j$ と同値であるので、この必要条件は $i = j$ かつ $i \in \{1,2,\ldots,N\}$ に読み替えることができる。

逆に、この必要条件を満たすとき、

$$\begin{aligned}\langle K|{a_i}^\dagger a_i|K\rangle &= \langle K|(1 - a_i {a_i}^\dagger)|K\rangle && (2.429)\\ &= \langle K|K\rangle - \langle K|a_i {a_i}^\dagger|K\rangle && (2.430)\\ &= 1 - \langle K| a_i 0 && (2.431)\\ &= 1 && (2.432)\end{aligned}$$

となることから、これは必要十分条件である。従って、上記の通りとなる。

問題 2.28

問

$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \ldots \chi_a \chi_b \ldots \chi_N\rangle$ を Hartree-Fock 基底状態波動関数とする。このとき、以下の等式を示せ。

$$\begin{array}{ll}\text{(a)} & a_r |\Psi_0\rangle = 0, \quad \langle \Psi_0| {a_r}^\dagger = 0\\ \text{(b)} & {a_a}^\dagger |\Psi_0\rangle = 0, \quad \langle \Psi_0| a_a = 0\\ \text{(c)} & |\Psi_a^r\rangle = {a_r}^\dagger a_a |\Psi_0\rangle\\ \text{(d)} & \langle \Psi_a^r| = \langle \Psi_0| {a_a}^\dagger a_r\\ \text{(e)} & |\Psi_{ab}^{rs}\rangle = {a_s}^\dagger a_b {a_r}^\dagger a_a |\Psi_0\rangle = {a_r}^\dagger {a_s}^\dagger a_b a_a |\Psi_0\rangle\\ \text{(f)} & \langle \Psi_{ab}^{rs}| = \langle \Psi_0| {a_a}^\dagger a_r {a_b}^\dagger a_s = \langle \Psi_0| {a_a}^\dagger {a_b}^\dagger a_s a_r\end{array} \qquad (2.433)$$

解

(a) について考える。$|\Psi_0\rangle$ では、χ_r を電子は占有していない。従って、消滅演算子 a_r を作用さるとゼロになる。従って、$a_r |\Psi_0\rangle = 0$ である。また、この共役形を考えると、$\langle \Psi_0| {a_r}^\dagger = 0$ となる。

(b) について考える。$|\Psi_0\rangle$ では、既に χ_a を電子は占有している。従って、生成演算子 ${a_a}^\dagger$ を作用させるとゼロになる。従って、${a_a}^\dagger |\Psi_0\rangle = 0$ である。また、この共役形を考えると、$\langle \Psi_0| a_a = 0$ となる。

(c) について考える。

$$\begin{aligned}{a_r}^\dagger a_a |\Psi_0\rangle &= {a_r}^\dagger a_a |\chi_1 \ldots \chi_a \chi_b \ldots \chi_N\rangle && (2.434)\\ &= -{a_r}^\dagger a_a |\chi_a \ldots \chi_1 \chi_b \ldots \chi_N\rangle && (2.435)\\ &= -{a_r}^\dagger |\ldots \chi_1 \chi_b \ldots \chi_N\rangle && (2.436)\\ &= -|\chi_r \ldots \chi_1 \chi_b \ldots \chi_N\rangle && (2.437)\\ &= |\chi_1 \ldots \chi_r \chi_b \ldots \chi_N\rangle && (2.438)\\ &= |\Psi_a^r\rangle && (2.439)\end{aligned}$$

である。

(d) について考える。これは、(c) の共役形を考えればよく、

$$\langle\Psi_a^r| = \langle\Psi_0|\left({a_r}^\dagger a_a\right)^\dagger \tag{2.440}$$
$$= \langle\Psi_0|\, {a_a}^\dagger {a_r}^{\dagger\dagger} \tag{2.441}$$
$$= \langle\Psi_0|\, {a_a}^\dagger a_r \tag{2.442}$$

となる。

(e) について考える。

$${a_s}^\dagger a_b {a_r}^\dagger a_a |\Psi_0\rangle = {a_s}^\dagger a_b |\Psi_a^r\rangle \tag{2.443}$$
$$= {a_s}^\dagger a_b |\chi_1 \dots \chi_r \chi_b \dots \chi_N\rangle \tag{2.444}$$
$$= -{a_s}^\dagger a_b |\chi_b \dots \chi_r \chi_1 \dots \chi_N\rangle \tag{2.445}$$
$$= -{a_s}^\dagger |\dots \chi_r \chi_1 \dots \chi_N\rangle \tag{2.446}$$
$$= -|\chi_s \dots \chi_r \chi_1 \dots \chi_N\rangle \tag{2.447}$$
$$= |\chi_1 \dots \chi_r \chi_s \dots \chi_N\rangle \tag{2.448}$$
$$= |\Psi_{ab}^{rs}\rangle \tag{2.449}$$

となる。2 つ目の等号関係は $a_i {a_j}^\dagger + {a_j}^\dagger a_i = \delta_{ij}$ と ${a_i}^\dagger {a_j}^\dagger + {a_j}^\dagger {a_i}^\dagger = 0$ から導かれる。

(f) について考える。これは (e) の共役形を考えればよく、

$$\langle\Psi_{ab}^{rs}| = \langle\Psi_0|\left({a_s}^\dagger a_b {a_r}^\dagger a_a\right)^\dagger \tag{2.450}$$
$$= \langle\Psi_0|\, {a_a}^\dagger \left({a_s}^\dagger a_b {a_r}^\dagger\right)^\dagger \tag{2.451}$$
$$= \langle\Psi_0|\, {a_a}^\dagger {a_r}^{\dagger\dagger} \left({a_s}^\dagger a_b\right)^\dagger \tag{2.452}$$
$$= \langle\Psi_0|\, {a_a}^\dagger a_r {a_b}^\dagger a_s \tag{2.453}$$

となる。2 つ目の等号関係についても同様である。

問題 2.29

問

最小基底関数系を使った H_2 の Hartree-Fock 基底状態 $|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\rangle = {a_1}^\dagger {a_2}^\dagger |\rangle$ とする。この時、

$$\langle\Psi_0|\mathscr{O}_1|\Psi_0\rangle = \sum_i \sum_j \langle i|h|j\rangle \langle| a_2 a_1 {a_i}^\dagger a_j {a_1}^\dagger {a_2}^\dagger |\rangle \tag{2.454}$$
$$= \langle 1|h|1\rangle + \langle 2|h|2\rangle \tag{2.455}$$

であることを示せ。ただし、

$$\mathscr{O}_1 = \sum_i \sum_j \langle i|h|j\rangle\, {a_i}^\dagger a_j \tag{2.456}$$

である。また、i, j に関する総和はスピン軌道の組 $(\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4)$ についてとる。

解

$\mathscr{O}_1$ の両側から $\langle\Psi_0|$ と $|\Psi_0\rangle$ を作用させると、($\langle\Psi_0| = \langle\chi_1\chi_2|$ とする)

$$\mathscr{O}_1 = \sum_i \sum_j \langle i|h|j\rangle\, a_i{}^\dagger a_j \tag{2.457}$$

$$\begin{aligned}
\langle\Psi_0|\mathscr{O}_1|\Psi_0\rangle &= \sum_i \sum_j \langle i|h|j\rangle \langle\Psi_0|a_i{}^\dagger a_j|\Psi_0\rangle && (2.458)\\
&= \sum_i \sum_j \langle i|h|j\rangle \langle\chi_1\chi_2|a_i{}^\dagger a_j|\chi_1\chi_2\rangle && (2.459)\\
&= \sum_i \sum_j \langle i|h|j\rangle \langle\chi_1\chi_2|(\delta_{ij} - a_j a_i{}^\dagger)|\chi_1\chi_2\rangle && (2.460)\\
&= \sum_i \sum_j \langle i|h|j\rangle\, \delta_{ij} \langle\chi_1\chi_2|\chi_1\chi_2\rangle - \sum_i \sum_j \langle i|h|j\rangle \langle\chi_j\chi_1\chi_2|\chi_i\chi_1\chi_2\rangle && (2.461)\\
&= \sum_{i=1,2,3,4} \langle i|h|i\rangle - \sum_{i=3,4} \sum_{j=3,4} \langle i|h|j\rangle \langle\chi_j\chi_1\chi_2|\chi_i\chi_1\chi_2\rangle \\
&\qquad (\because \langle\chi_1\chi_2|\chi_1\chi_2\rangle = 1,\ |\chi_1\chi_1\chi_2\rangle = |\chi_2\chi_1\chi_2\rangle = 0) && (2.462)\\
&= \sum_{i=1,2,3,4} \langle i|h|i\rangle - \sum_{i=3,4} \sum_{j=3,4} \langle i|h|j\rangle\, \delta_{ij} \qquad (\because \langle\chi_3\chi_1\chi_2|\chi_4\chi_1\chi_2\rangle = 0) && (2.463)\\
&= \sum_{i=1,2} \langle i|h|i\rangle && (2.464)\\
&= \langle 1|h|1\rangle + \langle 2|h|2\rangle && (2.465)
\end{aligned}$$

となる。

問題 2.30

問

$$\begin{aligned}
\langle\Psi_a^r|\mathscr{O}_1|\Psi_0\rangle &= \sum_i^{2K} \sum_j^{2K} \langle i|h|j\rangle \langle\Psi_0|a_a{}^\dagger a_r a_i{}^\dagger a_j|\Psi_0\rangle && (2.466)\\
&= \langle r|h|a\rangle && (2.467)
\end{aligned}$$

となることを示せ。

解

$$\begin{aligned}
\langle\Psi_a^r|\mathscr{O}_1|\Psi_0\rangle &= \sum_i^{2K} \sum_j^{2K} \langle i|h|j\rangle \langle\Psi_a^r|a_i{}^\dagger a_j|\Psi_0\rangle && (2.468)\\
&= \sum_i^{2K} \sum_j^{2K} \langle i|h|j\rangle \langle\Psi_0|a_a{}^\dagger a_r a_i{}^\dagger a_j|\Psi_0\rangle \qquad (\because |\Psi_a^r\rangle = a_r{}^\dagger a_a\, |\Psi_0\rangle) && (2.469)
\end{aligned}$$

である。ここで、

$$
\begin{aligned}
{a_a}^\dagger a_r {a_i}^\dagger a_j &= {a_a}^\dagger (\delta_{ri} - {a_i}^\dagger a_r) a_j & (2.470)\\
&= \delta_{ri} {a_a}^\dagger a_j - {a_a}^\dagger {a_i}^\dagger a_r a_j & (2.471)\\
&= \delta_{ri} (\delta_{aj} - a_j {a_a}^\dagger) - {a_a}^\dagger {a_i}^\dagger (-a_j a_r) & (2.472)\\
&= \delta_{ri}\delta_{aj} - \delta_{ri} a_j {a_a}^\dagger + {a_a}^\dagger {a_i}^\dagger a_j a_r & (2.473)\\
{a_a}^\dagger a_r {a_i}^\dagger a_j \left|\Psi_0\right\rangle &= \delta_{ri}\delta_{aj} \left|\Psi_0\right\rangle & (2.474)
\end{aligned}
$$

であることから、

$$
\begin{aligned}
\langle \Psi_a^r | \mathscr{O}_1 | \Psi_0 \rangle &= \sum_i^{2K} \sum_j^{2K} \langle i|h|j\rangle \delta_{ri}\delta_{aj} \langle \Psi_0|\Psi_0\rangle & (2.475)\\
&= \sum_i^{2K} \sum_j^{2K} \langle i|h|j\rangle \delta_{ri}\delta_{aj} & (2.476)\\
&= \langle r|h|a\rangle & (2.477)
\end{aligned}
$$

となる。

問題 2.31

問

次の等式を示せ。

$$
\langle \Psi_a^r | \mathscr{O}_2 | \Psi_0 \rangle = \sum_b^N \langle rb||ab\rangle \tag{2.478}
$$

ただし、次の式を用いること。

$$
\mathscr{O}_2 = \frac{1}{2} \sum_i^{2K} \sum_j^{2K} \sum_k^{2K} \sum_l^{2K} \langle ij|kl\rangle {a_i}^\dagger {a_j}^\dagger a_l a_k \tag{2.479}
$$

解

$$
\begin{aligned}
\langle \Psi_a^r | \mathscr{O}_2 | \Psi_0 \rangle &= \frac{1}{2} \sum_i^{2K} \sum_j^{2K} \sum_k^{2K} \sum_l^{2K} \langle ij|kl\rangle \langle \Psi_a^r | {a_i}^\dagger {a_j}^\dagger a_l a_k | \Psi_0\rangle & (2.480)\\
&= \frac{1}{2} \sum_i^{2K} \sum_j^{2K} \sum_k^{2K} \sum_l^{2K} \langle ij|kl\rangle \langle \Psi_0 | {a_a}^\dagger a_r {a_i}^\dagger {a_j}^\dagger a_l a_k | \Psi_0\rangle & (2.481)\\
& & (2.482)
\end{aligned}
$$

である。ここで、

$$
\begin{aligned}
& {a_a}^\dagger a_r {a_i}^\dagger {a_j}^\dagger a_l a_k & (2.483)\\
&= {a_a}^\dagger(\delta_{ri} - {a_i}^\dagger a_r){a_j}^\dagger a_l a_k & (2.484)\\
&= \delta_{ri}{a_a}^\dagger {a_j}^\dagger a_l a_k - {a_a}^\dagger {a_i}^\dagger a_r {a_j}^\dagger a_l a_k & (2.485)\\
&= \delta_{ri}(-{a_j}^\dagger {a_a}^\dagger) a_l a_k - (-{a_i}^\dagger {a_a}^\dagger)(\delta_{rj} - {a_j}^\dagger a_r) a_l a_k & (2.486)\\
&= -\delta_{ri}{a_j}^\dagger {a_a}^\dagger a_l a_k + \delta_{rj}{a_i}^\dagger {a_a}^\dagger a_l a_k - {a_i}^\dagger {a_a}^\dagger {a_j}^\dagger a_r a_l a_k & (2.487)\\
&= -\delta_{ri}{a_j}^\dagger(\delta_{al} - a_l {a_a}^\dagger) a_k + \delta_{rj}{a_i}^\dagger(\delta_{al} - a_l {a_a}^\dagger) a_k - {a_i}^\dagger {a_a}^\dagger {a_j}^\dagger(-a_l a_r) a_k & (2.488)\\
&= -\delta_{ri}\delta_{al}{a_j}^\dagger a_k + \delta_{ri}{a_j}^\dagger a_l {a_a}^\dagger a_k + \delta_{rj}\delta_{al}{a_i}^\dagger a_k - \delta_{rj}{a_i}^\dagger a_l {a_a}^\dagger a_k + {a_i}^\dagger {a_a}^\dagger {a_j}^\dagger a_l a_r a_k & (2.489)\\
&= -\delta_{ri}\delta_{al}{a_j}^\dagger a_k + \delta_{ri}{a_j}^\dagger a_l(\delta_{ak} - a_k {a_a}^\dagger) + \delta_{rj}\delta_{al}{a_i}^\dagger a_k \\
&\quad - \delta_{rj}{a_i}^\dagger a_l(\delta_{ak} - a_k {a_a}^\dagger) + {a_i}^\dagger {a_a}^\dagger {a_j}^\dagger a_l(-a_k a_r) & (2.490)\\
&= -\delta_{ri}\delta_{al}{a_j}^\dagger a_k + \delta_{ri}\delta_{ak}{a_j}^\dagger a_l - \delta_{ri}{a_j}^\dagger a_l a_k {a_a}^\dagger + \delta_{rj}\delta_{al}{a_i}^\dagger a_k \\
&\quad - \delta_{rj}\delta_{ak}{a_i}^\dagger a_l + \delta_{rj}{a_i}^\dagger a_l a_k {a_a}^\dagger - {a_i}^\dagger {a_a}^\dagger {a_j}^\dagger a_l a_k a_r & (2.491)
\end{aligned}
$$

である。${a_a}^\dagger |\Psi_0\rangle = a_r |\Psi_0\rangle = 0$ であるので、

$$
\begin{aligned}
\langle \Psi_a^r | \mathscr{O}_2 | \Psi_0 \rangle &= \frac{1}{2}\sum_i^{2K}\sum_j^{2K}\sum_k^{2K}\sum_l^{2K} \langle ij|kl\rangle \begin{pmatrix} -\delta_{ri}\delta_{al}\langle \Psi_0|{a_j}^\dagger a_k|\Psi_0\rangle + \delta_{ri}\delta_{ak}\langle \Psi_0|{a_j}^\dagger a_l|\Psi_0\rangle \\ +\delta_{rj}\delta_{al}\langle \Psi_0|{a_i}^\dagger a_k|\Psi_0\rangle - \delta_{rj}\delta_{ak}\langle \Psi_0|{a_i}^\dagger a_l|\Psi_0\rangle \end{pmatrix} & (2.492)\\
&= -\frac{1}{2}\sum_j^{2K}\sum_k^{2K}\langle rj|ka\rangle \langle \Psi_0|{a_j}^\dagger a_k|\Psi_0\rangle + \frac{1}{2}\sum_j^{2K}\sum_l^{2K}\langle rj|al\rangle \langle \Psi_0|{a_j}^\dagger a_l|\Psi_0\rangle \\
&\quad + \frac{1}{2}\sum_i^{2K}\sum_k^{2K}\langle ir|ka\rangle \langle \Psi_0|{a_i}^\dagger a_k|\Psi_0\rangle - \frac{1}{2}\sum_i^{2K}\sum_l^{2K}\langle ir|al\rangle \langle \Psi_0|{a_i}^\dagger a_l|\Psi_0\rangle & (2.493)
\end{aligned}
$$

問題 2.27 より、$\langle \Psi_0|{a_i}^\dagger a_j|\Psi_0\rangle$ は $i=j=1,2,\ldots,N$ のとき 1 であり、それ以外の時はゼロである。従って、

$$
\begin{aligned}
\langle \Psi_a^r | \mathscr{O}_2 | \Psi_0 \rangle &= -\frac{1}{2}\sum_j^N \langle rj|ja\rangle + \frac{1}{2}\sum_j^N \langle rj|aj\rangle + \frac{1}{2}\sum_i^N \langle ir|ia\rangle - \frac{1}{2}\sum_i^N \langle ir|ai\rangle & (2.494)\\
&= -\frac{1}{2}\sum_j^N \langle rj|ja\rangle + \frac{1}{2}\sum_j^N \langle rj|aj\rangle + \frac{1}{2}\sum_i^N \langle ri|ai\rangle - \frac{1}{2}\sum_i^N \langle ri|ia\rangle \qquad (\because \langle ij|kl\rangle = \langle ji|lk\rangle) & (2.495)\\
&= \sum_i^N \langle ri|ai\rangle - \sum_i^N \langle ri|ia\rangle & (2.496)\\
&= \sum_i^N \langle ri||ai\rangle & (2.497)
\end{aligned}
$$

となる。

問題 2.32

(a) 問

スピン角運動量演算子を $\boldsymbol{s}$、その各成分を s_x, s_y, s_z、また、大きさの 2 乗を $s^2 = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2$ とする。このとき

$$s^2 |\alpha\rangle = \frac{3}{4} |\alpha\rangle \qquad s^2 |\beta\rangle = \frac{3}{4} |\beta\rangle \tag{2.498}$$

$$s_z |\alpha\rangle = \frac{1}{2} |\alpha\rangle \qquad s_z |\beta\rangle = -\frac{1}{2} |\beta\rangle \tag{2.499}$$

$$s_x |\alpha\rangle = \frac{1}{2} |\beta\rangle \qquad s_x |\beta\rangle = \frac{1}{2} |\alpha\rangle \tag{2.500}$$

$$s_y |\alpha\rangle = \frac{i}{2} |\beta\rangle \qquad s_y |\beta\rangle = -\frac{i}{2} |\alpha\rangle \tag{2.501}$$

を利用して、

$$s_+ |\alpha\rangle = 0 \qquad s_+ |\beta\rangle = |\alpha\rangle \tag{2.502}$$

$$s_- |\alpha\rangle = |\beta\rangle \qquad s_- |\beta\rangle = 0 \tag{2.503}$$

であることを示せ。

ここで、$s_+ = s_x + is_y, s_- = s_x - is_y$ であり、$|\alpha\rangle = |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$，$|\beta\rangle = |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ である。

(a) 解

まず 1 つ目は

$$\begin{aligned} s_+ |\alpha\rangle &= (s_x + is_y) |\alpha\rangle & (2.504) \\ &= s_x |\alpha\rangle + is_y |\alpha\rangle & (2.505) \\ &= \frac{1}{2} |\beta\rangle + i \cdot \frac{i}{2} |\beta\rangle & (2.506) \\ &= 0 & (2.507) \end{aligned}$$

である。

次に 2 つ目は

$$\begin{aligned} s_+ |\beta\rangle &= (s_x + is_y) |\beta\rangle & (2.508) \\ &= s_x |\beta\rangle + is_y |\beta\rangle & (2.509) \\ &= \frac{1}{2} |\alpha\rangle + i \cdot \left(-\frac{i}{2} |\alpha\rangle\right) & (2.510) \\ &= |\alpha\rangle & (2.511) \end{aligned}$$

である。

次に 3 つ目については

$$
\begin{aligned}
s_- \left|\alpha\right\rangle &= (s_x - is_y) \left|\alpha\right\rangle && (2.512)\\
&= s_x \left|\alpha\right\rangle - is_y \left|\alpha\right\rangle && (2.513)\\
&= \frac{1}{2} \left|\beta\right\rangle - i \cdot \frac{i}{2} \left|\beta\right\rangle && (2.514)\\
&= \left|\beta\right\rangle && (2.515)
\end{aligned}
$$

である。

最後に 4 つ目については

$$
\begin{aligned}
s_- \left|\beta\right\rangle &= (s_x - is_y) \left|\beta\right\rangle && (2.516)\\
&= s_x \left|\beta\right\rangle - is_y \left|\beta\right\rangle && (2.517)\\
&= \frac{1}{2} \left|\alpha\right\rangle - i \cdot \left(-\frac{i}{2} \left|\alpha\right\rangle\right) && (2.518)\\
&= 0 && (2.519)
\end{aligned}
$$

である。

(b) 問

次の式を導出せよ。

$$
\begin{aligned}
s^2 &= s_+ s_- - s_z + s_z^2 && (2.520)\\
s^2 &= s_- s_+ + s_z + s_z^2 && (2.521)
\end{aligned}
$$

(b) 解

まず、1 式目については

$$
\begin{aligned}
s_+ s_- - s_z + s_z^2 &= (s_x + is_y)(s_x - is_y) - s_z + s_z^2 && (2.522)\\
&= s_x^2 - is_x s_y + is_y s_x + s_y^2 - s_z + s_z^2 && (2.523)\\
&= s^2 - i[s_x, s_y] - s_z && (2.524)\\
&= s^2 - i \cdot is_z - s_z \qquad (\because [s_x, s_y] = is_z) && (2.525)\\
&= s^2 && (2.526)
\end{aligned}
$$

である。

同様に、2 式目についても

$$
\begin{aligned}
s_- s_+ + s_z + s_z^2 &= (s_x - is_y)(s_x + is_y) + s_z + s_z^2 && (2.527)\\
&= s_x^2 + is_x s_y - is_y s_x + s_y^2 + s_z + s_z^2 && (2.528)\\
&= s^2 + i[s_x, s_y] + s_z && (2.529)\\
&= s^2 + i \cdot is_z + s_z && (2.530)\\
&= s^2 && (2.531)
\end{aligned}
$$

である。

問題 2.33

問

基底 $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ における s^2, s_z, s_+, s_- の表現行列を求めよ。また、それら行列に対して、問 2.32(b) で求めた関係式が成立することを示せ。

解

s^2, s_z, s_+, s_- の表現行列をそれぞれ $A_{s^2}, A_{s_z}, A_{s_-}, A_{s_+}$ とする。
まず s^2 の表現行列 A_{s^2} は

$$
\begin{aligned}
A_{s^2} &= \begin{bmatrix} \langle\alpha|s^2|\alpha\rangle & \langle\alpha|s^2|\beta\rangle \\ \langle\beta|s^2|\alpha\rangle & \langle\beta|s^2|\beta\rangle \end{bmatrix} && (2.532) \\
&= \begin{bmatrix} \frac{3}{4}\langle\alpha|\alpha\rangle & \frac{3}{4}\langle\alpha|\beta\rangle \\ \frac{3}{4}\langle\beta|\alpha\rangle & \frac{3}{4}\langle\beta|\beta\rangle \end{bmatrix} && (2.533) \\
&= \frac{3}{4}\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} && (2.534)
\end{aligned}
$$

である。
次に、s_z の表現行列 A_{s_z} は

$$
\begin{aligned}
A_{s_z} &= \begin{bmatrix} \langle\alpha|s_z|\alpha\rangle & \langle\alpha|s_z|\beta\rangle \\ \langle\beta|s_z|\alpha\rangle & \langle\beta|s_z|\beta\rangle \end{bmatrix} && (2.535) \\
&= \begin{bmatrix} \frac{1}{2}\langle\alpha|\alpha\rangle & -\frac{1}{2}\langle\alpha|\beta\rangle \\ \frac{1}{2}\langle\beta|\alpha\rangle & -\frac{1}{2}\langle\beta|\beta\rangle \end{bmatrix} && (2.536) \\
&= \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} && (2.537)
\end{aligned}
$$

である。
次に s_+ の表現行列 A_{s_+} は

$$
\begin{aligned}
A_{s_+} &= \begin{bmatrix} \langle\alpha|s_+|\alpha\rangle & \langle\alpha|s_+|\beta\rangle \\ \langle\beta|s_+|\alpha\rangle & \langle\beta|s_+|\beta\rangle \end{bmatrix} && (2.538) \\
&= \begin{bmatrix} \langle\alpha|0\rangle & \langle\alpha|\alpha\rangle \\ \langle\beta|0\rangle & \langle\beta|\alpha\rangle \end{bmatrix} && (2.539) \\
&= \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} && (2.540)
\end{aligned}
$$

である。
最後に s_- の表現行列 A_{s_-} は

$$
\begin{aligned}
A_{s_-} &= \begin{bmatrix} \langle\alpha|s_-|\alpha\rangle & \langle\alpha|s_-|\beta\rangle \\ \langle\beta|s_-|\alpha\rangle & \langle\beta|s_-|\beta\rangle \end{bmatrix} && (2.541) \\
&= \begin{bmatrix} \langle\alpha|\beta\rangle & \langle\alpha|0\rangle \\ \langle\beta|\beta\rangle & \langle\beta|0\rangle \end{bmatrix} && (2.542) \\
&= \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} && (2.543)
\end{aligned}
$$

である。

　これら表現行列の間に、s^2, s_z, s_+, s_- の関係が成立するか調べる。まず、1 つ目の

$$s^2 = s_+ s_- - s_z + s_z^2 \tag{2.544}$$

について見る。

$$\begin{aligned}
&A_{s_+} A_{s_-} - A_{s_z} + A_{s_z}^2 && (2.545)\\
&= \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} - \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} + \left(\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \right) \left(\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \right) && (2.546)\\
&= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} - \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} + \frac{1}{4} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} && (2.547)\\
&= \begin{bmatrix} \frac{3}{4} & 0 \\ 0 & \frac{3}{4} \end{bmatrix} && (2.548)\\
&= A_{s^2} && (2.549)
\end{aligned}$$

である。従って、確かに同様の式が成立する。

　次に 2 つ目の

$$s^2 = s_- s_+ + s_z + s_z^2 \tag{2.550}$$

について見る。

$$\begin{aligned}
&A_{s_-} A_{s_+} + A_{s_z} + A_{s_z}^2 && (2.551)\\
&= \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} + \left(\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \right) \left(\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \right) && (2.552)\\
&= \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} + \frac{1}{4} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} && (2.553)\\
&= \begin{bmatrix} \frac{3}{4} & 0 \\ 0 & \frac{3}{4} \end{bmatrix} && (2.554)\\
&= A_{s^2} && (2.555)
\end{aligned}$$

である。従って、確かに同様の式が成立する。

問題 2.34

問

$$[s^2, s_z] = 0 \tag{2.556}$$

を示せ。

解

$$
\begin{aligned}
[s^2, s_z] &= s^2 s_z - s_z s^2 && (2.557)\\
&= s_x^2 s_z - s_z s_x^2 + s_y^2 s_z - s_z s_y^2 + s_z^2 s_z - s_z s_z^2 && (2.558)\\
&= s_x(s_z s_x - i s_y) - (s_x s_z + i s_y) s_x + s_y(s_z s_y + i s_x) - (s_y s_z - i s_x) s_y && (2.559)\\
&= -i s_x s_y - i s_y s_x + i s_y s_x + i s_x s_y && (2.560)\\
&= 0 && (2.561)
\end{aligned}
$$

である。

問題 2.35

問

演算子 $\mathscr{A}$ はハミルトニアン $\mathscr{H}$ と可換である。また、$|\Phi\rangle$ はハミルトニアン $\mathscr{H}$ の固有関数であり、その固有値を E とする。

このとき、$\mathscr{A}\,|\Phi\rangle$ はハミルトニアン $\mathscr{H}$ の固有関数であり、その固有値は E であることを示せ。

解

$\mathscr{A}$ と $\mathscr{H}$ が可換であることから、

$$\mathscr{A}\mathscr{H} - \mathscr{H}\mathscr{A} = 0 \tag{2.562}$$

が成立する。これに $|\Phi\rangle$ を作用させると、

$$
\begin{aligned}
\mathscr{A}\mathscr{H}\,|\Phi\rangle - \mathscr{H}\mathscr{A}\,|\Phi\rangle = 0 && (2.563)\\
\mathscr{A}(E\,|\Phi\rangle) - \mathscr{H}\mathscr{A}\,|\Phi\rangle = 0 && (2.564)\\
\mathscr{H}(\mathscr{A}\,|\Phi\rangle) = E(\mathscr{A}\,|\Phi\rangle) && (2.565)
\end{aligned}
$$

となる。ここで、$\mathscr{A}\,|\Phi\rangle$ というケットベクトルに注目すると、これは $\mathscr{H}$ の固有関数であり、その固有値は E であることが言える。

問題 2.36

問

演算子 $\mathscr{A}$ をハミルトニアン $\mathscr{H}$ と可換な演算子とする。また、演算子 $\mathscr{A}$ の非縮退な固有関数 $|\Psi_1\rangle, |\Psi_2\rangle$ を考える。つまり、

$$\mathscr{A}\,|\Psi_1\rangle = a_1\,|\Psi_1\rangle \qquad \mathscr{A}\,|\Psi_2\rangle = a_2\,|\Psi_2\rangle \qquad (a_1 \neq a_2) \tag{2.566}$$

である。

このとき、$\langle\Psi_1|\mathscr{H}|\Psi_2\rangle = 0$ であることを示せ。

解

まず、$\mathscr{A}$ がエルミート演算子であることを仮定する。
$\mathscr{A}$ と $\mathscr{H}$ は可換であるので、

$$\mathscr{A}\mathscr{H} - \mathscr{H}\mathscr{A} = 0 \tag{2.567}$$
$$\langle\Psi_1|\mathscr{A}\mathscr{H}|\Psi_2\rangle - \langle\Psi_1|\mathscr{H}\mathscr{A}|\Psi_2\rangle = 0 \tag{2.568}$$

となる。左辺第 1 項について、$\mathscr{A}\,|\Psi_1\rangle = a_1\,|\Psi_1\rangle$ であり、$\mathscr{A} = \mathscr{A}^\dagger, {a_1}^* = a_1$ であるので、$\langle\Psi_1|\,\mathscr{A} = \langle\Psi_1|\,\mathscr{A}^\dagger = {a_1}^*\,\langle\Psi_1| = a_1\,\langle\Psi_1|$ である。従って、

$$a_1\,\langle\Psi_1|\mathscr{H}|\Psi_2\rangle - a_2\,\langle\Psi_1|\mathscr{H}|\Psi_2\rangle = 0 \tag{2.569}$$
$$(a_1 - a_2)\,\langle\Psi_1|\mathscr{H}|\Psi_2\rangle = 0 \tag{2.570}$$

となる。ここで、Ψ_1 と Ψ_2 が共に非縮退な固有関数であることから、$a_1 \neq a_2$ であるので、

$$\langle\Psi_1|\mathscr{H}|\Psi_2\rangle = 0 \tag{2.571}$$

となる。

問題 2.37

問

多電子系におけるスピン角運動量の z 成分の演算子は

$$\mathscr{S}_z = \sum_i^N s_z(i) \tag{2.572}$$

である。任意の N 電子 Slater 行列式 $|\chi_i\chi_j\ldots\chi_k\rangle$ に対して

$$\mathscr{S}_z\,|\chi_i\chi_j\ldots\chi_k\rangle = \frac{1}{2}(N^\alpha - N^\beta)\,|\chi_i\chi_j\ldots\chi_k\rangle \tag{2.573}$$

となることを示せ。ここで N^α は α スピンをもつスピン軌道の数であり、N^β は β スピンをもつスピン軌道の数である。

解

N 電子 Slater 行列式は

$$|\chi_i\chi_j\ldots\chi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathscr{P}_n\{\chi_i(1)\chi_j(2)\ldots\chi_k(N)\} \tag{2.574}$$

である。これに $\mathscr{S}_z$ を作用させる前に、$\mathscr{S}_z$ と $\mathscr{P}_n$ の関係について考える。

$$\begin{aligned}
\mathscr{P}_n\{\mathscr{S}_z\} &= \mathscr{P}_n\left\{\sum_i^N s_z(i)\right\} && (2.575)\\
&= \sum_i^N s_z(\mathscr{P}_n(i)) && (2.576)\\
&= \sum_i^N s_z(i) && (2.577)\\
&= \mathscr{S}_z && (2.578)
\end{aligned}$$

である。つまり、$\mathscr{S}_z$ は $\mathscr{P}_n$ に関して不変である。よって、

$$\begin{aligned}
\mathscr{S}_z\left|\chi_i\chi_j\dots\chi_k\right\rangle &= \mathscr{S}_z\left\{\frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathscr{P}_n\{\chi_i(1)\chi_j(2)\dots\chi_k(N)\}\right\} && (2.579)\\
&= \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathscr{S}_z\mathscr{P}_n\{\chi_i(1)\chi_j(2)\dots\chi_k(N)\} && (2.580)\\
&= \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathscr{P}_n\{\mathscr{S}_z\}\mathscr{P}_n\{\chi_i(1)\chi_j(2)\dots\chi_k(N)\} && (2.581)\\
&= \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathscr{P}_n\Big\{\mathscr{S}_z\{\chi_i(1)\chi_j(2)\dots\chi_k(N)\}\Big\} && (2.582)
\end{aligned}$$

となる。

$\mathscr{S}_z\{\chi_i(1)\chi_j(2)\dots\chi_k(N)\}$ については

$$\begin{aligned}
\mathscr{S}_z\{\chi_i(1)\chi_j(2)\dots\chi_k(N)\} &= \sum_n^N s_z(n)\{\chi_i(1)\chi_j(2)\dots\chi_k(N)\} && (2.583)\\
&= (s_z(1)\chi_i(1))\chi_j(2)\dots\chi_k(N)\\
&\quad + \chi_i(1)(s_z(2)\chi_j(2))\dots\chi_k(N)\\
&\quad + \dots\\
&\quad + \chi_i(1)\chi_j(2)\dots(s_z(N)\chi_k(N)) && (2.584)
\end{aligned}$$

であり、

$$\chi_i(\boldsymbol{x}_n) = \psi_{i'}(\boldsymbol{r}_n)\alpha(\omega_n) \Rightarrow s_z(\omega_n)\chi_i(\boldsymbol{x}_n) = \psi_{i'}(\boldsymbol{r}_n)s_z(\omega_n)\alpha(\omega_n) = \frac{1}{2}\psi_{i'}(\boldsymbol{r}_n)\alpha(\omega_n) = \frac{1}{2}\chi_i(\boldsymbol{x}_n) \tag{2.585}$$

$$\chi_i(\boldsymbol{x}_n) = \psi_{i'}(\boldsymbol{r}_n)\beta(\omega_n) \Rightarrow s_z(\omega_n)\chi_i(\boldsymbol{x}_n) = \psi_{i'}(\boldsymbol{r}_n)s_z(\omega_n)\beta(\omega_n) = -\frac{1}{2}\psi_{i'}(\boldsymbol{r}_n)\beta(\omega_n) = -\frac{1}{2}\chi_i(\boldsymbol{x}_n) \tag{2.586}$$

であることから、

$$\begin{aligned}
\mathscr{S}_z\{\chi_i(1)\chi_j(2)\dots\chi_k(N)\} &= \frac{1}{2}N^\alpha\chi_i(1)\chi_j(2)\dots\chi_k(N) - \frac{1}{2}N^\beta\chi_i(1)\chi_j(2)\dots\chi_k(N) && (2.587)\\
&= \frac{1}{2}(N^\alpha - N^\beta)\chi_i(1)\chi_j(2)\dots\chi_k(N) && (2.588)
\end{aligned}$$

となる。

従って、

$$\mathscr{S}_z\,|\chi_i\chi_j\ldots\chi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathscr{P}_n\Big\{\mathscr{S}_z\{\chi_i(1)\chi_j(2)\ldots\chi_k(N)\}\Big\} \tag{2.589}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathscr{P}_n\left\{\frac{1}{2}(N^\alpha - N^\beta)\chi_i(1)\chi_j(2)\ldots\chi_k(N)\right\} \tag{2.590}$$

$$= \frac{1}{2}(N^\alpha - N^\beta)\cdot\frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathscr{P}_n\{\chi_i(1)\chi_j(2)\ldots\chi_k(N)\} \tag{2.591}$$

$$= \frac{1}{2}(N^\alpha - N^\beta)\,|\chi_i\chi_j\ldots\chi_k\rangle \tag{2.592}$$

となる。

問題 2.38

問

閉殻行列式 $|\psi_i\overline{\psi}_i\psi_j\overline{\psi}_j\ldots\rangle$ について、

$$\mathscr{S}^2\,|\psi_i\overline{\psi}_i\psi_j\overline{\psi}_j\ldots\rangle = 0(0+1)\,|\psi_i\overline{\psi}_i\psi_j\overline{\psi_j}\ldots\rangle = 0 \tag{2.593}$$

であることを示せ。

解

まず、スピン演算子 $\mathscr{S}^2$ は

$$\mathscr{S}^2 = \mathscr{S}_-\mathscr{S}_+ + \mathscr{S}_z + \mathscr{S}_z^2 \tag{2.594}$$

に変形できる。

閉殻行列式では α スピン軌道の数 N^α と β スピン軌道の数 N^β が等しいので

$$\mathscr{S}_z\,|\psi_i\overline{\psi}_i\psi_j\overline{\psi}_j\ldots\rangle = \frac{1}{2}(N^\alpha - N^\beta)\,|\psi_i\overline{\psi}_i\psi_j\overline{\psi}_j\ldots\rangle \tag{2.595}$$

$$= 0 \tag{2.596}$$

となる。また、

$$\mathscr{S}_z^2\,|\psi_i\overline{\psi}_i\psi_j\overline{\psi}_j\ldots\rangle = \mathscr{S}_z\mathscr{S}_z\,|\psi_i\overline{\psi}_i\psi_j\overline{\psi}_j\ldots\rangle \tag{2.597}$$

$$= 0 \tag{2.598}$$

となる。従って、

$$\mathscr{S}^2\,|\psi_i\overline{\psi}_i\psi_j\overline{\psi}_j\ldots\rangle = \mathscr{S}_-\mathscr{S}_+\,|\psi_i\overline{\psi}_i\psi_j\overline{\psi}_j\ldots\rangle \tag{2.599}$$

である。

$\mathscr{S}_+ \left| \psi_i \overline{\psi}_i \psi_j \overline{\psi}_j \ldots \right\rangle$ について考える。前問と同様に考えると、$\mathscr{S}_+$ は $\mathscr{P}_n$ に関して不変であるので、

$$\mathscr{S}_+ \left| \psi_i \overline{\psi}_i \psi_j \overline{\psi}_j \ldots \right\rangle = \mathscr{S}_+ \left\{ \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{p_n} \mathscr{P}_n \{ \psi_i(1) \overline{\psi}_i(2) \psi_j(3) \overline{\psi}_j(4) \ldots \} \right\} \tag{2.600}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{p_n} \mathscr{P}_n \Big\{ \mathscr{S}_+ \{ \psi_i(1) \overline{\psi}_i(2) \psi_j(3) \overline{\psi}_j(4) \ldots \} \Big\} \tag{2.601}$$

となる。更に、$s_+ \left| \alpha \right\rangle = 0, s_+ \left| \beta \right\rangle = \left| \alpha \right\rangle$ であるので、

$$\begin{aligned}
\mathscr{S}_+ \{ \psi_i(1) \overline{\psi}_i(2) \psi_j(3) \overline{\psi}_j(4) \ldots \} &= (s_+(1) \psi_i(1)) \overline{\psi}_i(2) \psi_j(3) \overline{\psi}_j(4) \ldots \\
&\quad + \psi_i(1) (s_+(2) \overline{\psi}_i(2)) \psi_j(3) \overline{\psi}_j(4) \ldots \\
&\quad + \psi_i(1) \overline{\psi}_i(2) (s_+(3) \psi_j(3)) \overline{\psi}_j(4) \ldots \\
&\quad + \psi_i(1) \overline{\psi}_i(2) \psi_j(3) (s_+(4) \overline{\psi}_j(4)) \ldots \\
&\quad + \ldots \qquad (2.602) \\
&= 0 \cdot \overline{\psi}_i(2) \psi_j(3) \overline{\psi}_j(4) \ldots \\
&\quad + \psi_i(1) \psi_i(2) \psi_j(3) \overline{\psi}_j(4) \ldots \\
&\quad + \psi_i(1) \overline{\psi}_i(2) \cdot 0 \cdot \overline{\psi}_j(4) \ldots \\
&\quad + \psi_i(1) \overline{\psi}_i(2) \psi_j(3) \psi_j(4) \ldots \\
&\quad + \ldots \qquad (2.603) \\
&= \psi_i(1) \psi_i(2) \psi_j(3) \overline{\psi}_j(4) \ldots \\
&\quad + \psi_i(1) \overline{\psi}_i(2) \psi_j(3) \psi_j(4) \ldots \\
&\quad + \ldots \qquad (2.604)
\end{aligned}$$

従って、

$$\mathscr{S}_+ \left| \psi_i \overline{\psi}_i \psi_j \overline{\psi}_j \ldots \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{p_n} \mathscr{P}_n \left\{ \begin{array}{l} \psi_i(1) \psi_i(2) \psi_j(3) \overline{\psi}_j(4) \ldots \\ + \psi_i(1) \overline{\psi}_i(2) \psi_j(3) \psi_j(4) \ldots \\ + \ldots \end{array} \right\} \tag{2.605}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{p_n} \mathscr{P}_n \left\{ \psi_i(1) \psi_i(2) \psi_j(3) \overline{\psi}_j(4) \ldots \right\} \\
&\quad + \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{p_n} \mathscr{P}_n \left\{ \psi_i(1) \overline{\psi}_i(2) \psi_j(3) \psi_j(4) \ldots \right\} \\
&\quad + \ldots \qquad (2.606) \\
&= \left| \psi_i \psi_i \psi_j \overline{\psi}_j \ldots \right\rangle + \left| \psi_i \overline{\psi}_i \psi_j \psi_j \ldots \right\rangle + \ldots \qquad (2.607) \\
&= 0 \qquad (2.608)
\end{aligned}$$

である。最後、$\left| \psi_i \psi_i \psi_j \overline{\psi}_j \ldots \right\rangle = 0$ としたのは Slater 行列式の反対称性による。

従って、$\mathscr{S}^2 \left| \psi_i \overline{\psi}_i \psi_j \overline{\psi}_j \ldots \right\rangle$ は

$$\mathscr{S}^2 \left| \psi_i \overline{\psi}_i \psi_j \overline{\psi}_j \ldots \right\rangle = \mathscr{S}_- \mathscr{S}_+ \left| \psi_i \overline{\psi}_i \psi_j \overline{\psi}_j \ldots \right\rangle \tag{2.609}$$

$$= 0 \tag{2.610}$$

となる。

問題 2.39

問

$\mathscr{S}^2 = \mathscr{S}_-\mathscr{S}_+ + \mathscr{S}_z + \mathscr{S}_z^2$ を用いて $|{}^1\Psi_1^2\rangle$ が一重項で、$|{}^3\Psi_1^2\rangle , |\Psi_1^{\bar{2}}\rangle , |\Psi_{\bar{1}}^{2}\rangle$ が三重項であることを示せ。ただし、$|{}^1\Psi_1^2\rangle , |{}^3\Psi_1^2\rangle$ は次の通りである。

$$
\begin{aligned}
|{}^1\Psi_1^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\Psi_1^{\bar{2}}\rangle + |\Psi_{\bar{1}}^{2}\rangle\right) && (2.611)\\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|1\bar{2}\rangle + |2\bar{1}\rangle\right) && (2.612)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
|{}^3\Psi_1^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\Psi_1^{\bar{2}}\rangle - |\Psi_{\bar{1}}^{2}\rangle\right) && (2.613)\\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|1\bar{2}\rangle - |2\bar{1}\rangle\right) && (2.614)
\end{aligned}
$$

である。

解

まず、$|{}^1\Psi_1^2\rangle$ について考える。$\mathscr{S}_-\mathscr{S}_+ |{}^1\Psi_1^2\rangle$ は、前問を参考にすると

$$
\begin{aligned}
\mathscr{S}_-\mathscr{S}_+ |{}^1\Psi_1^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\Bigg(\mathscr{S}_-\mathscr{S}_+ |1\bar{2}\rangle + \mathscr{S}_-\mathscr{S}_+ |2\bar{1}\rangle\Bigg) && (2.615)\\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\Bigg(\mathscr{S}_-\left(0 + |12\rangle\right) + \mathscr{S}_-\left(0 + |21\rangle\right)\Bigg) && (2.616)\\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\Bigg(\left(|\bar{1}2\rangle + |1\bar{2}\rangle\right) + \left(|\bar{2}1\rangle + |2\bar{1}\rangle\right)\Bigg) && (2.617)\\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(- |2\bar{1}\rangle + |1\bar{2}\rangle - |1\bar{2}\rangle + |2\bar{1}\rangle\right) && (2.618)\\
&= 0 && (2.619)
\end{aligned}
$$

である。また、$\mathscr{S}_z |{}^1\Psi_1^2\rangle$ と $\mathscr{S}_z^2 |{}^1\Psi_1^2\rangle$ については問 2.37 より

$$
\begin{aligned}
\mathscr{S}_z |{}^1\Psi_1^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\Bigg(\mathscr{S}_z |1\bar{2}\rangle + \mathscr{S}_z |2\bar{1}\rangle\Bigg) && (2.620)\\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{1}{2}(1-1)\,|1\bar{2}\rangle + \frac{1}{2}(1-1)\,|2\bar{1}\rangle\right) && (2.621)\\
&= 0 && (2.622)
\end{aligned}
$$

$$
\mathscr{S}_z^2 |{}^1\Psi_1^2\rangle = 0 \qquad (2.623)
$$

である。従って、

$$
\begin{aligned}
\mathscr{S}^2 |{}^1\Psi_1^2\rangle &= \left(\mathscr{S}_-\mathscr{S}_+ + \mathscr{S}_z + \mathscr{S}_z^2\right) |{}^1\Psi_1^2\rangle && (2.624)\\
&= 0 && (2.625)\\
&= 0(0+1)\,|{}^1\Psi_1^2\rangle && (2.626)
\end{aligned}
$$

となる。よって、$|{}^1\Psi_1^2\rangle$ は $\mathscr{S}^2$ の固有関数であり、$2\cdot 0+1=1$ 重項状態である。
　次に、$|{}^3\Psi_1^2\rangle$ について考える。まず、$\mathscr{S}_-\mathscr{S}_+|{}^3\Psi_1^2\rangle$ は

$$\mathscr{S}_-\mathscr{S}_+|{}^3\Psi_1^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\mathscr{S}_-\mathscr{S}_+|1\bar{2}\rangle - \mathscr{S}_-\mathscr{S}_+|2\bar{1}\rangle\Big) \tag{2.627}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\mathscr{S}_-(0+|12\rangle) - \mathscr{S}_-(0+|21\rangle)\Big) \tag{2.628}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\big(|\bar{1}2\rangle + |1\bar{2}\rangle\big) - \big(|\bar{2}1\rangle + |2\bar{1}\rangle\big)\Big) \tag{2.629}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\big(-|2\bar{1}\rangle + |1\bar{2}\rangle + |1\bar{2}\rangle - |2\bar{1}\rangle\big) \tag{2.630}$$

$$= 2\cdot\frac{1}{\sqrt{2}}\big(|1\bar{2}\rangle - |2\bar{1}\rangle\big) \tag{2.631}$$

$$= 2|{}^3\Psi_1^2\rangle \tag{2.632}$$

である。また、$\mathscr{S}_z|{}^3\Psi_1^2\rangle$ と $\mathscr{S}_z^2|{}^3\Psi_1^2\rangle$ については

$$\mathscr{S}_z|{}^3\Psi_1^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\mathscr{S}_z|1\bar{2}\rangle - \mathscr{S}_z|2\bar{1}\rangle\Big) \tag{2.633}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\big(0|1\bar{2}\rangle - 0|2\bar{1}\rangle\big) \tag{2.634}$$

$$= 0 \tag{2.635}$$

$$\mathscr{S}_z^2|{}^3\Psi_1^2\rangle = 0 \tag{2.636}$$

となる。従って、

$$\mathscr{S}^2|{}^3\Psi_1^2\rangle = \big(\mathscr{S}_-\mathscr{S}_+ + \mathscr{S}_z + \mathscr{S}_z^2\big)|{}^3\Psi_1^2\rangle \tag{2.637}$$

$$= 2|{}^3\Psi_1^2\rangle \tag{2.638}$$

$$= 1(1+1)|{}^3\Psi_1^2\rangle \tag{2.639}$$

となり、$|{}^3\Psi_1^2\rangle$ は $2\cdot 1+1=3$ 重項状態である。
　次に $|\Psi_{\bar{1}}^{\bar{2}}\rangle$ について考える。まず、$\mathscr{S}_-\mathscr{S}_+|\Psi_{\bar{1}}^{\bar{2}}\rangle$ は

$$\mathscr{S}_-\mathscr{S}_+|\Psi_{\bar{1}}^{\bar{2}}\rangle = \mathscr{S}_-\mathscr{S}_+|\bar{2}\bar{1}\rangle \tag{2.640}$$

$$= \mathscr{S}_-\big(|2\bar{1}\rangle + |\bar{2}1\rangle\big) \tag{2.641}$$

$$= |\bar{2}\bar{1}\rangle + 0 + 0 + |\bar{2}\bar{1}\rangle \tag{2.642}$$

$$= 2|\bar{2}\bar{1}\rangle \tag{2.643}$$

$$= 2|\Psi_{\bar{1}}^{\bar{2}}\rangle \tag{2.644}$$

となる。また、$\mathscr{S}_z|\Psi_{\bar{1}}^{\bar{2}}\rangle$ と $\mathscr{S}_z^2|\Psi_{\bar{1}}^{\bar{2}}\rangle$ については

$$\mathscr{S}_z|\Psi_{\bar{1}}^{\bar{2}}\rangle = \mathscr{S}_z|\bar{2}\bar{1}\rangle \tag{2.645}$$

$$= \frac{1}{2}(0-2)|\bar{2}\bar{1}\rangle \tag{2.646}$$

$$= -|\Psi_{\bar{1}}^{\bar{2}}\rangle \tag{2.647}$$

$$\mathscr{S}_z^2|\Psi_{\bar{1}}^{\bar{2}}\rangle = (-1)^2|\Psi_{\bar{1}}^{\bar{2}}\rangle = |\Psi_{\bar{1}}^{\bar{2}}\rangle \tag{2.648}$$

である。従って、

$$\mathscr{S}^2 |\Psi_1^{\bar{2}}\rangle = \left(\mathscr{S}_-\mathscr{S}_+ + \mathscr{S}_z + \mathscr{S}_z^2\right) |\Psi_1^{\bar{2}}\rangle \tag{2.649}$$
$$= (2-1+1) |\Psi_1^{\bar{2}}\rangle \tag{2.650}$$
$$= 2 |\Psi_1^{\bar{2}}\rangle \tag{2.651}$$
$$= 1(1+1) |\Psi_1^{\bar{2}}\rangle \tag{2.652}$$

となるので、$|\Psi_1^{\bar{2}}\rangle$ は $2\cdot 1+1=3$ 重項状態である。

最後に $|\Psi_{\bar{1}}^{2}\rangle$ について考える。まず $\mathscr{S}_-\mathscr{S}_+ |\Psi_{\bar{1}}^{2}\rangle$ は

$$\mathscr{S}_-\mathscr{S}_+ |\Psi_{\bar{1}}^{2}\rangle = \mathscr{S}_-\mathscr{S}_+ |12\rangle \tag{2.653}$$
$$= \mathscr{S}_- (0+0) \tag{2.654}$$
$$= 0 \tag{2.655}$$

である。また、$\mathscr{S}_z |\Psi_{\bar{1}}^{2}\rangle$ と $\mathscr{S}_z^2 |\Psi_{\bar{1}}^{2}\rangle$ については

$$\mathscr{S}_z |\Psi_{\bar{1}}^{2}\rangle = \mathscr{S}_z |12\rangle \tag{2.656}$$
$$= \frac{1}{2}(2-0) |12\rangle \tag{2.657}$$
$$= |\Psi_{\bar{1}}^{2}\rangle \tag{2.658}$$

$$\mathscr{S}_z^2 |\Psi_{\bar{1}}^{2}\rangle = 1^2 |\Psi_{\bar{1}}^{2}\rangle = |\Psi_{\bar{1}}^{2}\rangle \tag{2.659}$$

となる。従って、

$$\mathscr{S}^2 |\Psi_{\bar{1}}^{2}\rangle = \left(\mathscr{S}_-\mathscr{S}_+ + \mathscr{S}_z + \mathscr{S}_z^2\right) |\Psi_{\bar{1}}^{2}\rangle \tag{2.660}$$
$$= (0+1+1) |\Psi_{\bar{1}}^{2}\rangle \tag{2.661}$$
$$= 1(1+1) |\Psi_{\bar{1}}^{2}\rangle \tag{2.662}$$

となるので、$|\Psi_{\bar{1}}^{2}\rangle$ は $2\cdot 1+1=3$ 重項状態である。

問題 2.40

問

次式を示せ。

$$\langle {}^1\Psi_1^2|\mathscr{H}|{}^1\Psi_1^2\rangle = h_{11}+h_{22}+J_{12}+K_{12} \tag{2.663}$$
$$\langle {}^3\Psi_1^2|\mathscr{H}|{}^3\Psi_1^2\rangle = h_{11}+h_{22}+J_{12}-K_{12} \tag{2.664}$$

解

まず、Slater 行列式 $|ij\rangle$ に対応するブラベクトルを $\langle ij|$ と定義する。

$|{}^1\Psi_1^2\rangle, |{}^3\Psi_1^2\rangle$ のエネルギーを計算する前に、$|1\bar{2}\rangle, |2\bar{1}\rangle$ のエネルギーを計算する。これは問題 2.23 を参考にすると、

$$\langle 1\bar{2}|\mathscr{H}|1\bar{2}\rangle = h_{11}+h_{22}+J_{12} \tag{2.665}$$
$$\langle 2\bar{1}|\mathscr{H}|2\bar{1}\rangle = h_{11}+h_{22}+J_{12} \tag{2.666}$$

となる。また、$\langle 1\bar{2}|\mathscr{H}|2\bar{1}\rangle$ も計算する。これは表 2.3 と表 2.4 を参考にすると

$$\begin{aligned}
\langle 1\bar{2}|\mathscr{H}|2\bar{1}\rangle &= \langle 1\bar{2}|\mathscr{O}_1|2\bar{1}\rangle + \langle 1\bar{2}|\mathscr{O}_2|2\bar{1}\rangle && (2.667)\\
&= 0 + \langle 1\bar{2}||2\bar{1}\rangle && (2.668)\\
&= \langle 1\bar{2}|2\bar{1}\rangle - \langle 1\bar{2}|\bar{1}2\rangle && (2.669)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}_2\psi_1{}^*(\boldsymbol{x}_1)\overline{\psi}_2{}^*(\boldsymbol{x}_2)r_{12}^{-1}\psi_2(\boldsymbol{x}_1)\overline{\psi}_1(\boldsymbol{x}_2)\\
&\quad - \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}_2\psi_1{}^*(\boldsymbol{x}_1)\overline{\psi}_2{}^*(\boldsymbol{x}_2)r_{12}^{-1}\overline{\psi}_1(\boldsymbol{x}_1)\psi_2(\boldsymbol{x}_2) && (2.670)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_1)r_{12}^{-1}\psi_2{}^*(\boldsymbol{r}_2)\psi_1(\boldsymbol{r}_2)\int \mathrm{d}\omega_1\mathrm{d}\omega_2\alpha^*(\omega_1)\beta^*(\omega_2)\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)\\
&\quad - \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_1(\boldsymbol{r}_1)r_{12}^{-1}\psi_2{}^*(\boldsymbol{r}_2)\psi_2(\boldsymbol{r}_2)\int \mathrm{d}\omega_1\mathrm{d}\omega_2\alpha^*(\omega_1)\beta^*(\omega_2)\beta(\omega_1)\alpha(\omega_2) && (2.671)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_1)r_{12}^{-1}\psi_2{}^*(\boldsymbol{r}_2)\psi_1(\boldsymbol{r}_2) - 0 && (2.672)\\
&= (12|21) && (2.673)\\
&= K_{12} && (2.674)
\end{aligned}$$

となる。加えて、$\langle 2\bar{1}|\mathscr{H}|1\bar{2}\rangle$ は

$$\begin{aligned}
\langle 2\bar{1}|\mathscr{H}|1\bar{2}\rangle &= \langle 1\bar{2}|\mathscr{H}^\dagger|2\bar{1}\rangle^* && (2.675)\\
&= \langle 1\bar{2}|\mathscr{H}|2\bar{1}\rangle^* && (2.676)\\
&= K_{12}{}^* && (2.677)\\
&= K_{12} \qquad (\because \text{問題 } 2.19) && (2.678)
\end{aligned}$$

従って、$|{}^1\Psi_1^2\rangle$ のエネルギーは

$$\begin{aligned}
\langle {}^1\Psi_1^2|\mathscr{H}|{}^1\Psi_1^2\rangle &= \left(\frac{1}{\sqrt{2}}(\langle 1\bar{2}| + \langle 2\bar{1}|)\right)\mathscr{H}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\bar{2}\rangle + |2\bar{1}\rangle)\right) && (2.679)\\
&= \frac{1}{2}\Big(\langle 1\bar{2}|\mathscr{H}|1\bar{2}\rangle + \langle 1\bar{2}|\mathscr{H}|2\bar{1}\rangle + \langle 2\bar{1}|\mathscr{H}|1\bar{2}\rangle + \langle 2\bar{1}|\mathscr{H}|2\bar{1}\rangle\Big) && (2.680)\\
&= \frac{1}{2}\Big((h_{11} + h_{22} + J_{12}) + (K_{12}) + (K_{12}) + (h_{11} + h_{22} + J_{12})\Big) && (2.681)\\
&= h_{11} + h_{22} + J_{12} + K_{12} && (2.682)
\end{aligned}$$

である。また、$|{}^3\Psi_1^2\rangle$ のエネルギーは

$$\begin{aligned}
\langle {}^3\Psi_1^2|\mathscr{H}|{}^3\Psi_1^2\rangle &= \left(\frac{1}{\sqrt{2}}(\langle 1\bar{2}| - \langle 2\bar{1}|)\right)\mathscr{H}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\bar{2}\rangle - |2\bar{1}\rangle)\right) && (2.683)\\
&= \frac{1}{2}\Big(\langle 1\bar{2}|\mathscr{H}|1\bar{2}\rangle - \langle 1\bar{2}|\mathscr{H}|2\bar{1}\rangle - \langle 2\bar{1}|\mathscr{H}|1\bar{2}\rangle + \langle 2\bar{1}|\mathscr{H}|2\bar{1}\rangle\Big) && (2.684)\\
&= \frac{1}{2}\Big((h_{11} + h_{22} + J_{12}) - (K_{12}) - (K_{12}) + (h_{11} + h_{22} + J_{12})\Big) && (2.685)\\
&= h_{11} + h_{22} + J_{12} - K_{12} && (2.686)
\end{aligned}$$

である。

問題 2.41

非直交の空間軌道 $\psi_1^\alpha, \psi_1^\beta$ から成る行列式 $|K\rangle = |\psi_1^\alpha \overline{\psi_1^\beta}\rangle$ を考える。なお、$\langle \psi_1^\alpha | \psi_1^\beta \rangle = S_{11}^{\alpha\beta}$ とする。

(a) 問

$\psi_1^\alpha = \psi_1^\beta$ のときだけ $|K\rangle$ は $\mathscr{S}^2$ の固有関数であることを示せ。

(a) 解

まず、問題 2.37 にて示した等式は制限付き行列式であっても非制限行列式であっても適用できるため、

$$\begin{aligned}\mathscr{S}_z |K\rangle &= \frac{1}{2}(1-1)|K\rangle \qquad (2.687)\\ &= 0 \qquad (2.688)\end{aligned}$$

である。従って、

$$\begin{aligned}
\mathscr{S}^2 |K\rangle &= (\mathscr{S}_-\mathscr{S}_+ + \mathscr{S}_z + \mathscr{S}_z^2)|K\rangle \qquad (2.689)\\
&= \mathscr{S}_-\mathscr{S}_+ |K\rangle \qquad (2.690)\\
&= \mathscr{S}_-(s_+(1)+s_+(2))\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_2)\beta(\omega_2) - \psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1)\right)\right) \qquad (2.691)\\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\mathscr{S}_-\left\{\begin{array}{l}\psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_1)s_+(1)\alpha(\omega_1)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_2)\beta(\omega_2) - \psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_1)s_+(1)\beta(\omega_1)\\ +\psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_2)s_+(2)\beta(\omega_2) - \psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_2)s_+(2)\alpha(\omega_2)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1)\end{array}\right\} \qquad (2.692)\\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\mathscr{S}_-\left\{-\psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1) + \psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\omega_2)\right\} \qquad (2.693)\\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\begin{array}{l}-\psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_1)s_-(1)\alpha(\omega_1) + \psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_1)s_-(1)\alpha(\omega_1)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\omega_2)\\ -\psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_2)s_-(2)\alpha(\omega_2)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1) + \psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_2)s_-(2)\alpha(\omega_2)\end{array}\right\} \qquad (2.694)\\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\begin{array}{l}-\psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1) + \psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\omega_2)\\ -\psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_2)\beta(\omega_2)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1) + \psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_2)\beta(\omega_2)\end{array}\right\} \qquad (2.695)\\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_2)\beta(\omega_2) - \psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1)\right)\\
&\quad + \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\omega_2) - \psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_2)\beta(\omega_2)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)\right) \qquad (2.696)\\
&= |\psi_1^\alpha\overline{\psi_1^\beta}\rangle + |\overline{\psi_1^\alpha}\psi_1^\beta\rangle \qquad (2.697)\\
&= |K\rangle + |L\rangle \qquad (|L\rangle = |\overline{\psi_1^\alpha}\psi_1^\beta\rangle) \qquad (2.698)
\end{aligned}$$

となる。

$|K\rangle$ が $\mathscr{S}^2$ の固有関数であるためには $|K\rangle$ と $|L\rangle$ が線形従属、つまりは定数倍の関係になければならない。

一方で、$|K\rangle, |L\rangle$ は規格化されている。従って、

$$|K\rangle = c\,|L\rangle \tag{2.699}$$
$$\langle K|K\rangle = c\,\langle K|L\rangle = \langle L|\,c^* c\,|L\rangle \tag{2.700}$$
$$1 = c\,\langle K|L\rangle = |c|^2 \tag{2.701}$$
$$\therefore |c| = 1 \tag{2.702}$$

である。また、$\langle K|L\rangle$ については

$$\langle K|L\rangle = \frac{1}{2}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\omega_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\mathrm{d}\omega_2 \left\{ \begin{array}{r} \Big(\psi_1^{\alpha *}(\boldsymbol{r}_1)\alpha^*(\omega_1)\psi_1^{\beta *}(\boldsymbol{r}_2)\beta^*(\omega_2) - \psi_1^{\alpha *}(\boldsymbol{r}_2)\alpha^*(\omega_2)\psi_1^{\beta *}(\boldsymbol{r}_1)\beta^*(\omega_1)\Big) \\ \times \Big(\psi_1^{\alpha}(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1)\psi_1^{\beta}(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\omega_2) - \psi_1^{\alpha}(\boldsymbol{r}_2)\beta(\omega_2)\psi_1^{\beta}(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)\Big) \end{array} \right\} \tag{2.703}$$
$$= \frac{1}{2}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \Big\{-\psi_1^{\alpha *}(\boldsymbol{r}_1)\psi_1^{\beta *}(\boldsymbol{r}_2)\psi_1^{\alpha}(\boldsymbol{r}_2)\psi_1^{\beta}(\boldsymbol{r}_1) - \psi_1^{\alpha *}(\boldsymbol{r}_2)\psi_1^{\beta *}(\boldsymbol{r}_1)\psi_1^{\alpha}(\boldsymbol{r}_1)\psi_1^{\beta}(\boldsymbol{r}_2)\Big\} \tag{2.704}$$
$$= \frac{1}{2}\Big\{-\langle \psi_1^{\alpha}|\psi_1^{\beta}\rangle\langle \psi_1^{\beta}|\psi_1^{\alpha}\rangle - \langle \psi_1^{\beta}|\psi_1^{\alpha}\rangle\langle \psi_1^{\alpha}|\psi_1^{\beta}\rangle\Big\} \tag{2.705}$$
$$= \frac{1}{2}\Big\{-2S_{11}^{\alpha\beta}S_{11}^{\alpha\beta *}\Big\} \tag{2.706}$$
$$= -|S_{11}^{\alpha\beta}|^2 \tag{2.707}$$

であるので、

$$1 = c\,\langle K|L\rangle \tag{2.708}$$
$$c = -\frac{1}{|S_{11}^{\alpha\beta}|^2} \qquad (\because S_{11}^{\alpha\beta} \neq 0) \tag{2.709}$$
$$\therefore c \in \{x \mid x \in \mathbb{R},\ x < 0\} \tag{2.710}$$
$$\therefore c = -1 \qquad (\because |c| = 1) \tag{2.711}$$

つまり、$|K\rangle$ が $\mathscr{S}^2$ の固有関数であるためには $|K\rangle = -|L\rangle$、もしくは同値であるが $|K\rangle + |L\rangle = 0$ であることが必要である。

$|K\rangle + |L\rangle = 0$ である必要条件について考える。

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\psi_1^{\alpha}(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_1^{\beta}(\boldsymbol{r}_2)\beta(\omega_2) - \psi_1^{\alpha}(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_1^{\beta}(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1)\Big) \\ &+\frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\psi_1^{\alpha}(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1)\psi_1^{\beta}(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\omega_2) - \psi_1^{\alpha}(\boldsymbol{r}_2)\beta(\omega_2)\psi_1^{\beta}(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)\Big) = 0 \end{aligned} \tag{2.712}$$
$$\begin{aligned} &\Big(\psi_1^{\alpha}(\boldsymbol{r}_1)\psi_1^{\beta}(\boldsymbol{r}_2) - \psi_1^{\alpha}(\boldsymbol{r}_2)\psi_1^{\beta}(\boldsymbol{r}_1)\Big)\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) \\ &+\Big(\psi_1^{\alpha}(\boldsymbol{r}_1)\psi_1^{\beta}(\boldsymbol{r}_2) - \psi_1^{\alpha}(\boldsymbol{r}_2)\psi_1^{\beta}(\boldsymbol{r}_1)\Big)\beta(\omega_1)\alpha(\omega_2) = 0 \end{aligned} \tag{2.713}$$
$$\Big(\psi_1^{\alpha}(\boldsymbol{r}_1)\psi_1^{\beta}(\boldsymbol{r}_2) - \psi_1^{\alpha}(\boldsymbol{r}_2)\psi_1^{\beta}(\boldsymbol{r}_1)\Big)\Big(\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) + \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\Big) = 0 \tag{2.714}$$

従って、空間軌道部分がゼロになるか、スピン関数部分がゼロになることが必要である。後者について考える。

$$\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) + \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2) = 0 \tag{2.715}$$
$$\int \mathrm{d}\omega_1\mathrm{d}\omega_2\alpha^*(\omega_1)\beta^*(\omega_2)\left\{\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) + \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\right\} = 0 \tag{2.716}$$
$$\langle \alpha|\alpha\rangle\langle \beta|\beta\rangle + 0 = 0 \tag{2.717}$$
$$1 \neq 0 \tag{2.718}$$

となるため、常に等式は成立しない。従って、$|K\rangle + |L\rangle = 0$ の必要条件は

$$\psi_1^{\alpha}(\boldsymbol{r}_1)\psi_1^{\beta}(\boldsymbol{r}_2) - \psi_1^{\alpha}(\boldsymbol{r}_2)\psi_1^{\beta}(\boldsymbol{r}_1) = 0 \tag{2.719}$$

$$\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\psi_1^{\alpha*}(\boldsymbol{r}_1)\psi_1^{\beta*}(\boldsymbol{r}_2)\left\{\psi_1^{\alpha}(\boldsymbol{r}_1)\psi_1^{\beta}(\boldsymbol{r}_2) - \psi_1^{\alpha}(\boldsymbol{r}_2)\psi_1^{\beta}(\boldsymbol{r}_1)\right\} = 0 \tag{2.720}$$

$$1 - \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\psi_1^{\alpha*}(\boldsymbol{r}_1)\psi_1^{\beta}(\boldsymbol{r}_1)\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\psi_1^{\beta*}(\boldsymbol{r}_2)\psi_1^{\alpha}(\boldsymbol{r}_2) = 0 \tag{2.721}$$

$$1 - S_{11}^{\alpha\beta}S_{11}^{\alpha\beta*} = 0 \tag{2.722}$$

$$|S_{11}^{\alpha\beta}| = 1 \tag{2.723}$$

である。ここでコーシー=シュワルツの不等式より、

$$|S_{11}^{\alpha\beta}|^2 \le S_{11}^{\alpha\alpha}S_{11}^{\beta\beta} = 1 \tag{2.724}$$

である。$S_{11}^{\alpha\beta} = 1$ となるのは ψ_1^{α} と ψ_1^{β} が線形従属であるときのみである。

ψ_1^{α} と ψ_1^{β} は規格化されているため、両者の間の係数を c と置くと、

$$\psi_1^{\alpha} = c\psi_1^{\beta} \tag{2.725}$$

$$\langle\psi_1^{\alpha}|\psi_1^{\alpha}\rangle = |c|^2\langle\psi_1^{\beta}|\psi_1^{\beta}\rangle \tag{2.726}$$

$$|c| = 1 \tag{2.727}$$

となる。つまり、

$$\psi_1^{\alpha} = e^{i\phi}\psi_1^{\beta} \qquad (\phi \in \mathbb{R}) \tag{2.728}$$

従って、$|K\rangle$ が $\mathscr{S}^2$ の固有関数となる必要条件は $\psi_1^{\alpha} = e^{i\phi}\psi_1^{\beta}$ である。逆にこのとき常に $|K\rangle + |L\rangle = 0$ となるので、$|K\rangle$ は $\mathscr{S}^2$ の固有関数となる。つまり、$|K\rangle$ が $\mathscr{S}^2$ の固有関数となることと、$\psi_1^{\alpha} = e^{i\phi}\psi_1^{\beta}$ は同値である。

(b) 問

非制限行列式に対する $\mathscr{S}^2$ の期待値は、$N^{\alpha} \ge N^{\beta}$ のときは

$$\langle\mathscr{S}^2\rangle_{\mathrm{UHF}} = \langle\mathscr{S}^2\rangle_{\mathrm{Exact}} + N^{\beta} - \sum_i\sum_j |S_{ij}^{\alpha\beta}|^2 \tag{2.729}$$

$$\left(\langle\mathscr{S}^2\rangle_{\mathrm{Exact}} = \left(\frac{N^{\alpha}-N^{\beta}}{2}\right)\left(\frac{N^{\alpha}-N^{\beta}}{2}+1\right)\right) \tag{2.730}$$

である。

$\langle K|\mathscr{S}^2|K\rangle = 1 - |S_{11}^{\alpha\beta}|^2$ がこの式に一致することを示せ。

(b) 解

$|K\rangle$ では $N^{\alpha} = N^{\beta} = 1$ である。従って、

$$\langle\mathscr{S}^2\rangle_{\mathrm{UHF}} = \left(\frac{1-1}{2}\right)\left(\frac{1-1}{2}+1\right) + 1 - |S_{11}^{\alpha\beta}|^2 \tag{2.731}$$

$$\langle K|\mathscr{S}^2|K\rangle = 1 - |S_{11}^{\alpha\beta}|^2 \tag{2.732}$$

である。

第 3 章

Hartree-Fock 近似

問題 3.1

問

Hartree-Fock 方程式は次の通りである。

$$f\left|\chi_a\right\rangle = \epsilon_a \left|\chi_a\right\rangle \tag{3.1}$$

このうち、f は Fock 演算子と呼ばれるものであり、

$$\begin{aligned} f(1) &= h(1) + v^{\mathrm{HF}}(1) && (3.2) \\ &= h(1) + \sum_b^N \left(\mathscr{J}_b(1) - \mathscr{K}_b(1)\right) && (3.3) \\ &= h(1) + \sum_b^N \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 {\chi_b}^*(2) r_{12}^{-1} (1 - \mathscr{P}_{12}) \chi_b(2) && (3.4) \end{aligned}$$

である。

Fock 演算子の行列要素が一般に

$$\begin{aligned} \langle \chi_i | f | \chi_j \rangle &= \langle i | h | j \rangle + \sum_b^N \left([ij|bb] - [ib|bj]\right) && (3.5) \\ &= \langle i | h | j \rangle + \sum_b^N \langle ib || jb \rangle && (3.6) \end{aligned}$$

となることを示せ。

解

$$
\begin{aligned}
\langle \chi_i | f | \chi_j \rangle &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 {\chi_i}^*(1) f(1) \chi_j(1) && (3.7) \\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 {\chi_i}^*(1) h(1) \chi_j(1) + \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 {\chi_i}^*(1) \left(\sum_b^N \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 {\chi_b}^*(2) r_{12}^{-1} (1 - \mathscr{P}_{12}) \chi_b(2) \right) \chi_j(1) && (3.8) \\
&= \langle i | h | j \rangle + \sum_b^N \left(\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 {\chi_i}^*(1) \left(\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 {\chi_b}^*(2) r_{12}^{-1} (1 - \mathscr{P}_{12}) \chi_b(2) \right) \chi_j(1) \right) && (3.9) \\
&= \langle i | h | j \rangle + \sum_b^N \left(\begin{array}{l} \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 {\chi_i}^*(1) {\chi_b}^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2) \chi_j(1) \\ - \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 {\chi_i}^*(1) {\chi_b}^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(1) \chi_j(2) \end{array} \right) && (3.10) \\
&= \langle i | h | j \rangle + \sum_b^N \left(\langle ib | jb \rangle - \langle ib | bj \rangle \right) && (3.11) \\
&= \langle i | h | j \rangle + \sum_b^N \left(\langle ib || jb \rangle \right) && (3.12) \\
&= \langle i | h | j \rangle + \sum_b^N \left([ij | bb] - [ib | bj] \right) && (3.13)
\end{aligned}
$$

となる。

問題 3.2

問

Hartree-Fock 方程式を導くにあたって、以下の汎関数を極小化する。

$$
\mathscr{L}[\{\chi_a\}] = E_0[\{\chi_a\}] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} (\langle a | b \rangle - \delta_{ab}) \tag{3.14}
$$

ここで $E_0[\{\chi_a\}] = \langle \Psi_0 | \mathscr{H} | \Psi_0 \rangle$ であり、$\{\chi_a\}$ は $|\Psi_0\rangle$ のスピン軌道の組である。

Lagrange の乗数 ϵ_{ba} がエルミート行列の要素であること、すなわち

$$
\epsilon_{ba} = {\epsilon_{ab}}^* \tag{3.15}
$$

であることを示せ。

解

$\mathscr{L}$ を極小化するためには、$\mathscr{L}$ の値域は実数でなければならない。また、$\mathscr{H}$ がエルミート演算子であることから、$E_0 = \langle\Psi_0|\mathscr{H}|\Psi_0\rangle$ は実数である。従って、

$$\mathscr{L}^* = {E_0}^* - \left(\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\epsilon_{ba}(\langle a|b\rangle - \delta_{ab})\right)^* \tag{3.16}$$

$$\mathscr{L} = E_0 - \sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}{\epsilon_{ba}}^*(\langle a|b\rangle^* - {\delta_{ab}}^*) \tag{3.17}$$

$$= E_0 - \sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}{\epsilon_{ba}}^*(\langle b|a\rangle - \delta_{ab}) \tag{3.18}$$

$$= E_0 - \sum_{b=1}^{N}\sum_{a=1}^{N}{\epsilon_{ab}}^*(\langle a|b\rangle - \delta_{ba}) \tag{3.19}$$

$$= E_0 - \sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}{\epsilon_{ab}}^*(\langle a|b\rangle - \delta_{ab}) \tag{3.20}$$

である。したがって、元の式と辺々引くと

$$0 = \sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}(\epsilon_{ba} - {\epsilon_{ab}}^*)(\langle a|b\rangle - \delta_{ab}) \tag{3.21}$$

($\mathscr{L}$ を極小化する範囲として)$|a\rangle$ や $|b\rangle$ は独立に選ぶことができるので、各項の $\langle a|b\rangle - \delta_{ab}$ は独立である。従って、各項の係数がゼロでなくてはならず、

$$\forall a, b \quad \epsilon_{ba} = {\epsilon_{ab}}^* \tag{3.22}$$

であることが、$\mathscr{L}$ を極小化するために必要である。

問題 3.3

問

$\mathscr{L}$ を極小化する必要条件は、第 1 変分 $\delta\mathscr{L}$ がゼロになることであり、

$$\delta\mathscr{L} = \delta E_0 - \sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\epsilon_{ba}\delta\left\langle a|b\right\rangle = 0 \tag{3.23}$$

である。

ここで δE_0 は

$$\begin{aligned}\delta E_0 = &\sum_{a=1}^{N}\Big([\delta\chi_a|h|\chi_a] + [\chi_a|h|\delta\chi_a]\Big)\\ &+ \frac{1}{2}\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\Big([\delta\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b] + [\chi_a\delta\chi_a|\chi_b\chi_b] + [\chi_a\chi_a|\delta\chi_b\chi_b] + [\chi_a\chi_a|\chi_b\delta\chi_b]\Big)\\ &- \frac{1}{2}\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\Big([\delta\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a] + [\chi_a\delta\chi_b|\chi_b\chi_a] + [\chi_a\chi_b|\delta\chi_b\chi_a] + [\chi_a\chi_b|\chi_b\delta\chi_a]\Big)\end{aligned} \tag{3.24}$$

である。これを変形して

$$\begin{aligned}\delta E_0 = &\sum_{a=1}^{N}[\delta\chi_a|h|\chi_a] + \sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\Big([\delta\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b] - [\delta\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a]\Big)\\ &+ \text{complex conjugate}\end{aligned} \tag{3.25}$$

となることを示せ。

解

1 電子積分と 2 電子積分はそれぞれ、

$$[i|h|j] = \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \chi_i{}^*(\boldsymbol{x}_1) h(\boldsymbol{r}_1) \chi_j(\boldsymbol{x}_1) \tag{3.26}$$

$$[ij|kl] = \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \chi_i{}^*(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_1) r_{12}^{-1} \chi_k{}^*(\boldsymbol{x}_2)\chi_l(\boldsymbol{x}_2) \tag{3.27}$$

である。従って、

$$[i|h|j] = [j|h|i]^* \qquad\qquad [ij|kl] = [ji|lk]^* \tag{3.28}$$

である。更に 2 電子積分については

$$[ij|kl] = [kl|ij] \tag{3.29}$$

である。

従って、δE_0 は

$$\begin{aligned}
\delta E_0 = &\sum_{a=1}^{N}\Big([\delta\chi_a|h|\chi_a] + [\chi_a|h|\delta\chi_a]\Big) \\
&+ \frac{1}{2}\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\Big([\delta\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b] + [\chi_a\delta\chi_a|\chi_b\chi_b] + [\chi_a\chi_a|\delta\chi_b\chi_b] + [\chi_a\chi_a|\chi_b\delta\chi_b]\Big) \\
&- \frac{1}{2}\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\Big([\delta\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a] + [\chi_a\delta\chi_b|\chi_b\chi_a] + [\chi_a\chi_b|\delta\chi_b\chi_a] + [\chi_a\chi_b|\chi_b\delta\chi_a]\Big) \qquad (3.30) \\
= &\sum_{a=1}^{N}\Big([\delta\chi_a|h|\chi_a] + [\delta\chi_a|h|\chi_a]^*\Big) \\
&+ \frac{1}{2}\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\Big([\delta\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b] + [\delta\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b]^* + [\delta\chi_b\chi_b|\chi_a\chi_a] + [\delta\chi_b\chi_b|\chi_a\chi_a]^*\Big) \\
&- \frac{1}{2}\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\Big([\delta\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a] + [\delta\chi_b\chi_a|\chi_a\chi_b]^* + [\delta\chi_b\chi_a|\chi_a\chi_b] + [\delta\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a]^*\Big) \qquad (3.31) \\
= &\sum_{a=1}^{N}[\delta\chi_a|h|\chi_a] \\
&+ \frac{1}{2}\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\Big([\delta\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b] + [\delta\chi_b\chi_b|\chi_a\chi_a]\Big) \\
&- \frac{1}{2}\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\Big([\delta\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a] + [\delta\chi_b\chi_a|\chi_a\chi_b]\Big) \\
&+ \text{complex conjugate} \qquad (3.32) \\
= &\sum_{a=1}^{N}[\delta\chi_a|h|\chi_a] + \sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\Big([\delta\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b] - [\delta\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a]\Big) \\
&+ \text{complex conjugate} \qquad (3.33)
\end{aligned}$$

である。

問題 3.4

問

問題 3.1 の結果を使い、$f_{ij} = \langle\chi_i|f|\chi_j\rangle$ がエルミート行列の要素となることを示すことで、Fock 演算子 f がエルミート演算子であることを示せ。

解

問題 3.1 より

$$f_{ij} = \langle\chi_i|f|\chi_j\rangle = \langle i|h|j\rangle + \sum_{b=1}^{N}\Big([ij|bb] - [ib|bj]\Big) \qquad (3.34)$$

である。従って、${f_{ji}}^*$ の値は

$$
\begin{aligned}
{f_{ji}}^* &= \left(\langle j|h|i\rangle + \sum_{b=1}^{N}\Big([ji|bb] - [jb|bi]\Big)\right)^* && (3.35)\\
&= \langle j|h|i\rangle^* + \sum_{b=1}^{N}\Big([ji|bb]^* - [jb|bi]^*\Big) && (3.36)\\
&= \langle i|h^\dagger|j\rangle + \sum_{b=1}^{N}\Big([ij|bb] - [bj|ib]\Big) && (3.37)\\
&= \langle i|h|j\rangle + \sum_{b=1}^{N}\Big([ij|bb] - [ib|bj]\Big) \qquad (\because h^\dagger = h, [ij|kl] = [kl|ij]) && (3.38)\\
&= f_{ij} && (3.39)
\end{aligned}
$$

である。よって、f_{ij} を要素としてもつ行列はエルミート行列であり、また、このことから、

$$
\begin{aligned}
{f_{ji}}^* &= f_{ij} && (3.40)\\
\langle \chi_j|f|\chi_i\rangle^* &= \langle \chi_i|f|\chi_j\rangle && (3.41)\\
\langle \chi_i|f^\dagger|\chi_j\rangle &= \langle \chi_i|f|\chi_j\rangle && (3.42)
\end{aligned}
$$

となるので、$f^\dagger = f$ となる。(エルミート演算子である。)

問題 3.5

問

χ_c から 1 個の電子を、さらに χ_d から 1 個を取り除いて $N-2$ 電子系の 1 個の行列式 $|{}^{N-2}\Psi_{cd}\rangle$ をつくるのに必要なエネルギーが

$$
-\epsilon_c - \epsilon_d + \langle cd|cd\rangle - \langle cd|dc\rangle \tag{3.43}
$$

であることを示せ。

解

$|{}^{N-2}\Psi_{cd}\rangle$ のエネルギーの期待値 ${}^{N-2}E_{cd}$ は

$$
\begin{aligned}
{}^{N-2}E_{cd} &= \langle {}^{N-2}\Psi_{cd}|\mathscr{H}|{}^{N-2}\Psi_{cd}\rangle && (3.44)\\
&= \sum_{i}^{\text{occ}} \langle i|h|i\rangle + \frac{1}{2}\sum_{i}^{\text{occ}}\sum_{j}^{\text{occ}} \langle ij||ij\rangle && (3.45)\\
&= \sum_{a\neq c,d} \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2}\sum_{a\neq c,d}\sum_{b\neq c,d} \langle ab||ab\rangle && (3.46)
\end{aligned}
$$

である。従って、元の状態 $|^N\Psi_0\rangle$ のエネルギーの期待値 ${}^N E_0$ との差は

$$
\begin{aligned}
{}^{N-2}E_{cd} - {}^N E_0 &= \sum_{a\neq c,d} \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2}\sum_{a\neq c,d}\sum_{b\neq c,d}\langle ab||ab\rangle \\
&\quad - \sum_a \langle a|h|a\rangle - \frac{1}{2}\sum_a\sum_b \langle ab||ab\rangle \qquad (3.47)\\
&= -\sum_{a=c,d}\langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2}\sum_{a\neq c,d}\sum_{b\neq c,d}\langle ab||ab\rangle - \frac{1}{2}\sum_a\left(\sum_{b\neq c,d}\langle ab||ab\rangle + \sum_{b=c,d}\langle ab||ab\rangle\right) \qquad (3.48)\\
&= -\sum_{a=c,d}\langle a|h|a\rangle - \frac{1}{2}\sum_{b\neq c,d}\left(\sum_a\langle ab||ab\rangle - \sum_{a\neq c,d}\langle ab||ab\rangle\right) - \frac{1}{2}\sum_a\sum_{b=c,d}\langle ab||ab\rangle \qquad (3.49)\\
&= -\sum_{a=c,d}\langle a|h|a\rangle - \frac{1}{2}\sum_{b\neq c,d}\sum_{a=c,d}\langle ab||ab\rangle - \frac{1}{2}\sum_a\sum_{b=c,d}\langle ab||ab\rangle \qquad (3.50)\\
&= -\sum_{a=c,d}\langle a|h|a\rangle - \frac{1}{2}\sum_{a\neq c,d}\sum_{b=c,d}\langle ba||ba\rangle - \frac{1}{2}\sum_a\sum_{b=c,d}\langle ba||ba\rangle \qquad (\because \langle ij|kl\rangle = \langle ji|lk\rangle) \\
&\qquad (3.51)\\
&= -\sum_{a=c,d}\langle a|h|a\rangle - \sum_{a\neq c,d}\sum_{b=c,d}\langle ba||ba\rangle - \frac{1}{2}\sum_{a=c,d}\sum_{b=c,d}\langle ba||ba\rangle \qquad (3.52)\\
&= -\sum_{a=c,d}\langle a|h|a\rangle - \sum_{a\neq c,d}\sum_{b=c,d}\langle ba||ba\rangle - \left(1-\frac{1}{2}\right)\sum_{a=c,d}\sum_{b=c,d}\langle ba||ba\rangle \qquad (3.53)\\
&= -\sum_{a=c,d}\langle a|h|a\rangle - \sum_a\sum_{b=c,d}\langle ba||ba\rangle + \frac{1}{2}\sum_{a=c,d}\sum_{b=c,d}\langle ba||ba\rangle \qquad (3.54)\\
&= -\sum_{a=c,d}\left\{\langle a|h|a\rangle + \sum_b\langle ab||ab\rangle\right\} + \frac{1}{2}\Big(\langle cd||cd\rangle + \langle dc||dc\rangle\Big) \qquad (3.55)\\
&= -\sum_{a=c,d}\epsilon_a + \frac{1}{2}\Big(\langle cd||cd\rangle + \langle cd||cd\rangle\Big) \qquad (3.56)\\
&= -\epsilon_c - \epsilon_d + \langle cd|cd\rangle - \langle cd|dc\rangle \qquad (3.57)
\end{aligned}
$$

である。

問題 3.6

問

次の式

$$
E = \sum_i^{\mathrm{occ}}\langle i|h|i\rangle + \frac{1}{2}\sum_i^{\mathrm{occ}}\sum_j^{\mathrm{occ}}\langle ij||ij\rangle \qquad (3.58)
$$

を用いて、

$$
{}^N E_0 - {}^{N+1}E^r = -\langle r|h|r\rangle - \sum_b\langle rb||rb\rangle \qquad (3.59)
$$

を示せ。ここで ${}^{N}E_0$ は N 電子系の Hartree-Fock 方程式のスピン軌道で得られる N 電子系基底状態の Slater 行列式 $|{}^{N}\Psi_0\rangle$ のエネルギーの期待値、${}^{N+1}E^r$ はそのスピン軌道の内の χ_r を $|{}^{N}\Psi_0\rangle$ に追加して得られる $|{}^{N+1}\Psi^r\rangle$ のエネルギーの期待値である。

$$ {}^{N}E_0 = \langle {}^{N}\Psi_0|\mathscr{H}|{}^{N}\Psi_0\rangle \qquad {}^{N+1}E^r = \langle {}^{N+1}\Psi^r|\mathscr{H}|{}^{N+1}\Psi^r\rangle \tag{3.60} $$

解

${}^{N+1}E^r$ は

$$ {}^{N+1}E^r = \sum_{i=1,\ldots,N,r} \langle i|h|i\rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1,\ldots,N,r} \sum_{j=1,\ldots,N,r} \langle ij||ij\rangle \tag{3.61} $$

$$ \begin{aligned} &= \sum_{i=1,\ldots,N} \langle i|h|i\rangle + \langle r|h|r\rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i=1,\ldots,N,r} \left(\sum_{j=1,\ldots,N} \langle ij||ij\rangle + \langle ir||ir\rangle \right) \end{aligned} \tag{3.62} $$

$$ \begin{aligned} &= \sum_{i=1,\ldots,N} \langle i|h|i\rangle + \langle r|h|r\rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \left\{ \sum_{i=1,\ldots,N} \left(\sum_{j=1,\ldots,N} \langle ij||ij\rangle + \langle ir||ir\rangle \right) + \left(\sum_{j=1,\ldots,N} \langle rj||rj\rangle + \langle rr||rr\rangle \right) \right\} \end{aligned} \tag{3.63} $$

$$ \begin{aligned} &= \sum_{i=1,\ldots,N} \langle i|h|i\rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1,\ldots,N} \sum_{j=1,\ldots,N} \langle ij||ij\rangle \\ &\quad + \langle r|h|r\rangle + \frac{1}{2} \left\{ \sum_{i=1,\ldots,N} \langle ir||ir\rangle + \sum_{j=1,\ldots,N} \langle rj||rj\rangle \right\} \\ &\quad (\because \langle ij||kk\rangle = 0) \end{aligned} \tag{3.64} $$

$$ =^{N} E_0 + \langle r|h|r\rangle + \sum_{j=1,\ldots,N} \langle rj||rj\rangle \qquad (\because \langle ij||kl\rangle = \langle ji||lk\rangle) \tag{3.65} $$

となる。従って、

$$ {}^{N}E_0 -^{N+1} E^r = -\langle r|h|r\rangle - \sum_{b} \langle rb||rb\rangle \tag{3.66} $$

となる。

問題 3.7

問

Hartree-Fock ハミルトニアン $\mathscr{H}_0$ を次の通りに定義する。

$$ \mathscr{H}_0 = \sum_{i=1}^{N} f(i) \tag{3.67} $$

ここで $f(i)$ は i 番目の電子に関する Fock 演算子である。

まず、$\mathscr{H}_0$ と置換演算子が可換であることを示せ。つぎに、Hartree-Fock 基底状態 $|\Psi_0\rangle$ が $\mathscr{H}_0$ の固有関数であること、またその固有値が $\sum_a \epsilon_a$ であることを示せ。

解

任意の N 電子の波動関数 $\psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, \ldots, \boldsymbol{x}_N)$ を考える。また、置換演算子として $\boldsymbol{x}_1$ と $\boldsymbol{x}_2$ を入れ替える $\mathscr{P}_{12}$ を考える。このとき、

$$\begin{aligned}
\mathscr{H}_0 \mathscr{P}_{12} \psi &= \mathscr{H}_0 \psi(\boldsymbol{x}_2, \boldsymbol{x}_1, \ldots, \boldsymbol{x}_N) && (3.68)\\
&= f(\boldsymbol{x}_1)\psi(\boldsymbol{x}_2, \boldsymbol{x}_1, \ldots, \boldsymbol{x}_N) + f(\boldsymbol{x}_2)\psi(\boldsymbol{x}_2, \boldsymbol{x}_1, \ldots, \boldsymbol{x}_N) + \cdots + f(\boldsymbol{x}_N)\psi(\boldsymbol{x}_2, \boldsymbol{x}_1, \ldots, \boldsymbol{x}_N) && (3.69)\\
&= f(\boldsymbol{x}_2)\psi(\boldsymbol{x}_2, \boldsymbol{x}_1, \ldots, \boldsymbol{x}_N) + f(\boldsymbol{x}_1)\psi(\boldsymbol{x}_2, \boldsymbol{x}_1, \ldots, \boldsymbol{x}_N) + \cdots + f(\boldsymbol{x}_N)\psi(\boldsymbol{x}_2, \boldsymbol{x}_1, \ldots, \boldsymbol{x}_N) && (3.70)\\
&= \mathscr{P}_{12}\{f(\boldsymbol{x}_1)\psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, \ldots, \boldsymbol{x}_N) + f(\boldsymbol{x}_2)\psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, \ldots, \boldsymbol{x}_N) + \cdots + f(\boldsymbol{x}_N)\psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, \ldots, \boldsymbol{x}_N)\} && (3.71)\\
&= \mathscr{P}_{12}\left(\sum_i f(\boldsymbol{x}_i)\right)\psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, \ldots, \boldsymbol{x}_N) && (3.72)\\
&= \mathscr{P}_{12}\mathscr{H}_0\psi && (3.73)
\end{aligned}$$

である。従って、$\mathscr{P}_{12}$ と $\mathscr{H}_0$ は可換である。同様のことが任意の置換演算子についても成立するので、一般に置換演算子と $\mathscr{H}_0$ は可換である。

Hartree-Fock 基底状態 $|\Psi_0\rangle$ を Slater 行列式であらわに書くと

$$|\Psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_n^{N!}(-1)^{p_n}\mathscr{P}_n\{\chi_1(\boldsymbol{x}_1)\chi_2(\boldsymbol{x}_2)\ldots\chi_N(\boldsymbol{x}_N)\} \tag{3.74}$$

である。これに $\mathscr{H}_0$ を作用させると、$\mathscr{H}_0$ と $\mathscr{P}_n$ は可換であるので

$$\begin{aligned}
\mathscr{H}_0|\Psi_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_n^{N!}(-1)^{p_n}\mathscr{H}_0\mathscr{P}_n\{\chi_1(\boldsymbol{x}_1)\chi_2(\boldsymbol{x}_2)\ldots\chi_N(\boldsymbol{x}_N)\} && (3.75)\\
&= \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_n^{N!}(-1)^{p_n}\mathscr{P}_n\mathscr{H}_0\{\chi_1(\boldsymbol{x}_1)\chi_2(\boldsymbol{x}_2)\ldots\chi_N(\boldsymbol{x}_N)\} && (3.76)
\end{aligned}$$

となる。$\mathscr{H}_0$ 以降について見ると、

$$\begin{aligned}
\mathscr{H}_0\{\chi_1(\boldsymbol{x}_1)\chi_2(\boldsymbol{x}_2)\ldots\chi_N(\boldsymbol{x}_N)\} &= \left(\sum_i^N f(\boldsymbol{x}_i)\right)\{\chi_1(\boldsymbol{x}_1)\chi_2(\boldsymbol{x}_2)\ldots\chi_N(\boldsymbol{x}_N)\} && (3.77)\\
&= f(\boldsymbol{x}_1)\chi_1(\boldsymbol{x}_1)\chi_2(\boldsymbol{x}_2)\ldots\chi_N(\boldsymbol{x}_N)\\
&\quad + f(\boldsymbol{x}_2)\chi_1(\boldsymbol{x}_1)\chi_2(\boldsymbol{x}_2)\ldots\chi_N(\boldsymbol{x}_N)\\
&\quad + \cdots + f(\boldsymbol{x}_N)\chi_1(\boldsymbol{x}_1)\chi_2(\boldsymbol{x}_2)\ldots\chi_N(\boldsymbol{x}_N) && (3.78)\\
&= \epsilon_1\chi_1(\boldsymbol{x}_1)\chi_2(\boldsymbol{x}_2)\ldots\chi_N(\boldsymbol{x}_N)\\
&\quad + \epsilon_2\chi_1(\boldsymbol{x}_1)\chi_2(\boldsymbol{x}_2)\ldots\chi_N(\boldsymbol{x}_N)\\
&\quad + \cdots + \epsilon_N\chi_1(\boldsymbol{x}_1)\chi_2(\boldsymbol{x}_2)\ldots\chi_N(\boldsymbol{x}_N) && (3.79)\\
&= \left(\sum_a^N \epsilon_a\right)\chi_1(\boldsymbol{x}_1)\chi_2\ldots\chi_N(\boldsymbol{x}_N) && (3.80)
\end{aligned}$$

となるので、

$$\mathscr{H}_0 \left|\Psi_0\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_n^{N!} (-1)^{p_n} \mathscr{P}_n \left\{ \left(\sum_a^N \epsilon_a \right) \chi_1(\boldsymbol{x}_1)\chi_2(\boldsymbol{x}_2)\dots\chi_N(\boldsymbol{x}_N) \right\} \tag{3.81}$$

$$= \left(\sum_a^N \epsilon_a \right) \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_n^{N!} (-1)^{p_n} \mathscr{P}_n \{\chi_1(\boldsymbol{x}_1)\chi_2(\boldsymbol{x}_2)\dots\chi_N(\boldsymbol{x}_N)\} \tag{3.82}$$

$$= \left(\sum_a^N \epsilon_a \right) \left|\Psi_0\right\rangle \tag{3.83}$$

となる。従って、$|\Psi_0\rangle$ は $\mathscr{H}_0$ の固有関数であり、その固有値は $\sum_a \epsilon_a$ である。

問題 3.8

問

Hartree-Fock ハミルトニアン $\mathscr{H}_0$ の摂動 $\mathscr{V}$ は

$$\mathscr{V} = \mathscr{H} - \mathscr{H}_0 \tag{3.84}$$

$$= \left(\sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij}^{-1} \right) - \sum_{i=1}^N f(i) \tag{3.85}$$

$$= \left(\sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij}^{-1} \right) - \left(\sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{i=1}^N v^{\mathrm{HF}}(i) \right) \tag{3.86}$$

$$= \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij}^{-1} - \sum_{i=1}^N v^{\mathrm{HF}}(i) \tag{3.87}$$

である。ここで v^{HF} は Hartree-Fock ポテンシャルであり、

$$v^{\mathrm{HF}}(i) = \sum_b \left(\mathscr{J}_b(i) - \mathscr{K}_b(i) \right) \tag{3.88}$$

$$= \sum_b \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_j \chi_b{}^*(j) r_{ij}^{-1} (1 - \mathscr{P}_{ij}) \chi_b(j) \qquad (j \neq i) \tag{3.89}$$

である。

次式

$$\langle \Psi_0 | \mathscr{V} | \Psi_0 \rangle = -\frac{1}{2} \sum_a \sum_b \langle ab || ab \rangle \tag{3.90}$$

を左辺から直接示せ。

解

摂動の第 1 項をまず考える。

$$\left\langle \Psi_0 \middle| \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} r_{ij}^{-1} \middle| \Psi_0 \right\rangle = \langle \Psi_0 | \mathscr{O}_2 | \Psi_0 \rangle \tag{3.91}$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{a}^{N}\sum_{b}^{N} \langle ab||ab\rangle \tag{3.92}$$

である。ここで表 2.4(または表 2.6) に示されている規則を利用した。

摂動の第 2 項について考える。まず、$|\Psi_0\rangle$ を生成演算子 ${a_i}^\dagger$ と消滅演算子 a_i で表現することを考える。

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\ldots\chi_i\ldots\chi_N\rangle \tag{3.93}$$

$$= \begin{cases} -|\chi_1\chi_2\ldots\chi_N\ldots\chi_i\rangle & (i \neq N) \\ |\chi_1\chi_2\ldots\chi_N\rangle & (i = N) \end{cases} \tag{3.94}$$

$$= \begin{cases} -{a_1}^\dagger {a_2}^\dagger \ldots {a_N}^\dagger \ldots |\chi_i\rangle & (i \neq N) \\ {a_1}^\dagger {a_2}^\dagger \ldots |\chi_N\rangle & (i = N) \end{cases} \tag{3.95}$$

従って、

$$\left\langle \Psi_0 \middle| \sum_{i=1}^{N} v^{\mathrm{HF}}(i) \middle| \Psi_0 \right\rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle \Psi_0 | v^{\mathrm{HF}}(i) | \Psi_0 \rangle \tag{3.96}$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{i=1}^{N-1} \langle \chi_i | \ldots a_N \ldots a_2 a_1 v^{\mathrm{HF}}(i) {a_1}^\dagger {a_2}^\dagger \ldots {a_N}^\dagger \ldots |\chi_i\rangle \\ &\quad + \langle \chi_N | \ldots a_2 a_1 v^{\mathrm{HF}}(N) {a_1}^\dagger {a_2}^\dagger \ldots |\chi_N\rangle \\ &\quad (\because a_i {a_j}^\dagger = -{a_j}^\dagger a_i + \delta_{ij}) \end{aligned} \tag{3.97}$$

$$= \sum_{i=1}^{N-1} \langle \chi_i | v^{\mathrm{HF}}(i) | \chi_i \rangle + \langle \chi_N | v^{\mathrm{HF}}(N) | \chi_N \rangle \tag{3.98}$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \langle \chi_i | v^{\mathrm{HF}}(i) | \chi_i \rangle \tag{3.99}$$

$$= \sum_{i=1}^{N}\sum_{b}^{N} \langle \chi_i | (\mathscr{J}_b - \mathscr{K}_b) | \chi_i \rangle \tag{3.100}$$

$$= \sum_{i=1}^{N}\sum_{b}^{N} \langle ib||ib\rangle \tag{3.101}$$

$$= \sum_{a}^{N}\sum_{b}^{N} \langle ab||ab\rangle \tag{3.102}$$

である。[*1]従って、

$$\langle\Psi_0|\mathscr{V}|\Psi_0\rangle = \frac{1}{2}\sum_a^N\sum_b^N\langle ab||ab\rangle - \sum_a^N\sum_b^N\langle ab||ab\rangle \tag{3.103}$$

$$= -\frac{1}{2}\sum_a^N\sum_b^N\langle ab||ab\rangle \tag{3.104}$$

となる。この値の負符号を撮った量は電子間相互作用の量に等しい。従って、この分を $E_0^{(0)} = \sum_a \epsilon_a$ から引くことで、二倍に見積もっていた電子間相互作用を打ち消していることが分かる。

問題 3.9

問

スピン軌道 χ_i の軌道エネルギー ϵ_i は

$$\epsilon_i = \langle\chi_i|h|\chi_i\rangle + \sum_b^N\langle\chi_i\chi_b||\chi_i\chi_b\rangle \tag{3.105}$$

である。これを用いて、閉殻系における空間軌道を使った表式

$$\epsilon_i = (\psi_i|h|\psi_i) + \sum_b^{N/2}(2(ii|bb) - (ib|bi)) = h_{ii} + \sum_b^{N/2}(2J_{ib} - K_{ib}) \tag{3.106}$$

に書き換えよ。

解

スピン軌道に制限付きの条件を加え、

$$\begin{cases} \chi_{2i-1} = \psi_i(\boldsymbol{r})\alpha(\omega) \\ \chi_{2i} = \psi_i(\boldsymbol{r})\beta(\omega) \end{cases} \tag{3.107}$$

とする。

このとき、

$$\langle\chi_{2i-1}|h|\chi_{2i-1}\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{d}\omega\psi_i{}^*(\boldsymbol{r})\alpha^*(\omega)h(\boldsymbol{r})\psi_i(\boldsymbol{r})\alpha(\omega) \tag{3.108}$$

$$= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\psi_i{}^*(\boldsymbol{r})h(\boldsymbol{r})\psi_i(\boldsymbol{r}) \tag{3.109}$$

$$= (\psi_i|h|\psi_i) \tag{3.110}$$

$$\langle\chi_{2i}|h|\chi_{2i}\rangle = (\psi_i|h|\psi_i) \tag{3.111}$$

[*1] 本当に $v^{\mathrm{HF}}(i)a_j{}^\dagger(i \neq j)$ は可換なのか？

である。また、クーロン積分については χ_{2i-1} では

$$\begin{aligned}\sum_b^N \langle \chi_{2i-1}\chi_b|\chi_{2i-1}\chi_b\rangle &= \sum_b^N \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 {\chi_{2i-1}}^*(\boldsymbol{x}_1){\chi_b}^*(\boldsymbol{x}_2) r_{12}^{-1}\chi_{2i-1}(\boldsymbol{x}_1)\chi_b(\boldsymbol{x}_2) &(3.112)\\ &= \sum_j^{N/2} \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 {\chi_{2i-1}}^*(\boldsymbol{x}_1){\chi_{2j-1}}^*(\boldsymbol{x}_2) r_{12}^{-1}\chi_{2i-1}(\boldsymbol{x}_1)\chi_{2j-1}(\boldsymbol{x}_2)\\ &\quad+ \sum_j^{N/2} \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 {\chi_{2i-1}}^*(\boldsymbol{x}_1){\chi_{2j}}^*(\boldsymbol{x}_2) r_{12}^{-1}\chi_{2i-1}(\boldsymbol{x}_1)\chi_{2j}(\boldsymbol{x}_2) &(3.113)\\ &= \sum_j^{N/2} \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 {\psi_i}^*(\boldsymbol{r}_1){\psi_j}^*(\boldsymbol{r}_2) r_{12}^{-1}\psi_i(\boldsymbol{r}_1)\psi_j(\boldsymbol{r}_2)\\ &\quad+ \sum_j^{N/2} \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 {\psi_i}^*(\boldsymbol{r}_1){\psi_j}^*(\boldsymbol{r}_2) r_{12}^{-1}\psi_i(\boldsymbol{r}_1)\psi_j(\boldsymbol{r}_2) &(3.114)\\ &= 2\sum_j^{N/2} \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 {\psi_i}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_i(\boldsymbol{r}_1) r_{12}^{-1}{\psi_j}^*(\boldsymbol{r}_2)\psi_j(\boldsymbol{r}_2) &(3.115)\\ &= 2\sum_j^{N/2} (\psi_i\psi_i|\psi_j\psi_j) &(3.116)\\ &= 2\sum_j^{N/2} (ii|jj) &(3.117)\end{aligned}$$

であり、χ_{2i} では、同様にして

$$\sum_b^N \langle \chi_{2i}\chi_b|\chi_{2i}\chi_b\rangle = 2\sum_j^{N/2} (ii|jj) \tag{3.118}$$

である。また、同様に交換積分については、χ_{2i-1} では

$$\sum_b^N \langle \chi_{2i-1}\chi_b|\chi_b\chi_{2i-1}\rangle = \sum_b^N \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 {\chi_{2i-1}}^*(\boldsymbol{x}_1){\chi_b}^*(\boldsymbol{x}_2)r_{12}^{-1}\chi_b(\boldsymbol{x}_1)\chi_{2i-1}(\boldsymbol{x}_2) \tag{3.119}$$

$$= \sum_j^{N/2} \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 {\chi_{2i-1}}^*(\boldsymbol{x}_1){\chi_{2j-1}}^*(\boldsymbol{x}_2)r_{12}^{-1}\chi_{2j-1}(\boldsymbol{x}_1)\chi_{2i-1}(\boldsymbol{x}_2)$$
$$+ \sum_j^{N/2} \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 {\chi_{2i-1}}^*(\boldsymbol{x}_1){\chi_{2j}}^*(\boldsymbol{x}_2)r_{12}^{-1}\chi_{2j}(\boldsymbol{x}_1)\chi_{2i-1}(\boldsymbol{x}_2) \tag{3.120}$$

$$= \sum_j^{N/2} \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 {\psi_i}^*(\boldsymbol{r}_1){\psi_j}^*(\boldsymbol{r}_2)r_{12}^{-1}\psi_j(\boldsymbol{r}_1)\psi_i(\boldsymbol{r}_2)$$
$$+ \sum_j^{N/2} 0 \tag{3.121}$$

$$= \sum_j^{N/2} \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 {\psi_i}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_j(\boldsymbol{r}_1)r_{12}^{-1}{\psi_j}^*(\boldsymbol{r}_2)\psi_i(\boldsymbol{r}_2) \tag{3.122}$$

$$= \sum_j^{N/2} (\psi_i\psi_j|\psi_j\psi_i) \tag{3.123}$$

$$= \sum_j^{N/2} (ij|ji) \tag{3.124}$$

であり、同様にして χ_{2i} では

$$\sum_b^N \langle \chi_{2i}\chi_b|\chi_b\chi_{2i}\rangle = \sum_j^{N/2} (ij|ji) \tag{3.125}$$

である。

従って、軌道エネルギーは

$$\epsilon_{2i-1} = \epsilon_{2i} = (\psi_i|h|\psi_i) + \sum_j^{N/2} (2(ii|jj) - (ij|ji)) \tag{3.126}$$

となる。

問題 3.10

問

Roothaan の方程式は、空間軌道に対する Hartree-Fock 方程式中の空間軌道 ψ_i を以下の通りに既知の基底関数で展開して得られる代数方程式である。

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i}\phi_\mu \quad (i = 1, 2, \ldots, K) \tag{3.127}$$

$$\boldsymbol{FC} = \boldsymbol{SC\epsilon} \tag{3.128}$$

ここで $\boldsymbol{F}$ は Fock 行列、$\boldsymbol{S}$ は重なり行列である。特に後者は

$$S_{\mu\nu} = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 {\phi_\mu}^*(1)\phi_\nu(1) \tag{3.129}$$

を要素に持つ。

このとき、以下の式を示せ。

$$\boldsymbol{C}^\dagger \boldsymbol{S}\boldsymbol{C} = \boldsymbol{1} \tag{3.130}$$

解

空間軌道は規格直交であるので、近似した空間軌道に対しても同様の条件が課される。即ち、

$$\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 {\psi_i}^*(1)\psi_j(1) = \delta_{ij} \tag{3.131}$$

$$\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \left(\sum_{\mu=1}^{K} C_{\mu i}\phi_\mu(1)\right)^* \left(\sum_{\nu=1}^{K} C_{\nu j}\phi_\nu(1)\right) = \delta_{ij} \tag{3.132}$$

$$\sum_{\mu=1}^{K}\sum_{\nu=1}^{K} \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 {C_{\mu i}}^* {\phi_\mu}^*(1) C_{\nu j}\phi_\nu(1) = \delta_{ij} \tag{3.133}$$

$$\sum_{\mu=1}^{K}\sum_{\nu=1}^{K} {C_{\mu i}}^* S_{\mu\nu} C_{\nu j} = \delta_{ij} \tag{3.134}$$

$$\sum_{\mu=1}^{K}\sum_{\nu=1}^{K} (C^\dagger)_{i\mu} S_{\mu\nu} C_{\nu j} = \delta_{ij} \tag{3.135}$$

$$\boldsymbol{C}^\dagger \boldsymbol{S}\boldsymbol{C} = \boldsymbol{1} \tag{3.136}$$

である。

問題 3.11

問

密度演算子 $\hat{\rho}(\boldsymbol{r})$ は次の通りである。

$$\hat{\rho}(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}) \tag{3.137}$$

このとき、制限付きの閉殻系において

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \langle \Psi_0 | \hat{\rho}(\boldsymbol{r}) | \Psi_0 \rangle = 2\sum_{a}^{N/2} |\psi_a(\boldsymbol{r})|^2 \tag{3.138}$$

を導出せよ。

解

まず、

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \langle\Psi_0|\hat{\rho}(\boldsymbol{r})|\Psi_0\rangle \tag{3.139}$$

$$= \sum_{i=1}^{N}\langle\Psi_0|\delta(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r})|\Psi_0\rangle \tag{3.140}$$

である。したがって、$\langle\Psi_0|\delta(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r})|\Psi_0\rangle$ について考える。

$$\langle\Psi_0|\delta(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r})|\Psi_0\rangle \tag{3.141}$$

$$= \frac{1}{N!}\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\ldots\mathrm{d}\boldsymbol{x}_N\sum_{j}^{N!}\sum_{k}^{N!}(-1)^{p_j+p_k}\mathscr{P}_j\{{\chi_1}^*(1){\chi_2}^*(2)\ldots\}\delta(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r})\mathscr{P}_k\{\chi_1(1)\chi_2(2)\ldots\} \tag{3.142}$$

ここで $\boldsymbol{x}_i$ 以外の積分において、スピン軌道の直交性により同じスピン軌道でなければゼロになる。即ち、$\mathscr{P}_j$ と $\mathscr{P}_k$ で $\boldsymbol{x}_{l\neq i}$ が占めるスピン軌道が同じときだけ非ゼロになる。これは $j=k$ を意味するので、

$$\langle\Psi_0|\delta(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r})|\Psi_0\rangle \tag{3.143}$$

$$= \frac{1}{N!}\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\ldots\mathrm{d}\boldsymbol{x}_N\sum_{j}^{N!}(-1)^{2p_j}\mathscr{P}_j\{{\chi_1}^*(1){\chi_2}^*(2)\ldots\}\delta(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r})\mathscr{P}_j\{\chi_1(1)\chi_2(2)\ldots\} \tag{3.144}$$

$$= \frac{1}{N!}\sum_{j}^{N!}\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\ldots\mathrm{d}\boldsymbol{x}_N\delta(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r})\mathscr{P}_j\{{\chi_1}^*(1)\chi_1(1){\chi_2}^*(2)\chi_2(2)\ldots\} \tag{3.145}$$

ここで $N!$ 個の和の中で $\boldsymbol{x}_i$ が χ_1 を占める回数は $(N-1)!$ 回である。他のスピン軌道についても同様である。また、$\boldsymbol{x}_i$ が χ_1 を占めるとき、$\boldsymbol{x}_i$ 以外の積分はスピン軌道の規格性により 1 になる。以上のことから、

$$\langle\Psi_0|\delta(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r})|\Psi_0\rangle \tag{3.146}$$

$$= \frac{1}{N!}\begin{pmatrix} (N-1)!\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_i\delta(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}){\chi_1}^*(\boldsymbol{x}_i)\chi_1(\boldsymbol{x}_i) \\ +(N-1)!\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_i\delta(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}){\chi_2}^*(\boldsymbol{x}_i)\chi_2(\boldsymbol{x}_i) \\ +\ldots \end{pmatrix} \tag{3.147}$$

$$= \frac{1}{N}\begin{pmatrix} \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_i\mathrm{d}\omega_i\delta(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}){\psi_1}^*(\boldsymbol{r}_i)\alpha^*(\omega_i)\psi_1(\boldsymbol{r}_i)\alpha(\omega_i) \\ +\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_i\mathrm{d}\omega_i\delta(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}){\psi_1}^*(\boldsymbol{r}_i)\beta^*(\omega_i)\psi_1(\boldsymbol{r}_i)\beta(\omega_i) \\ +\ldots \end{pmatrix} \tag{3.148}$$

$$= \frac{1}{N}\left({\psi_1}^*(\boldsymbol{r})\psi_1(\boldsymbol{r})+{\psi_1}^*(\boldsymbol{r})\psi_1(\boldsymbol{r})+{\psi_2}^*(\boldsymbol{r})\psi_2(\boldsymbol{r})+{\psi_2}^*(\boldsymbol{r})\psi_2(\boldsymbol{r})+\ldots\right) \tag{3.149}$$

$$= \frac{2}{N}\sum_{a}^{N/2}|\psi_a(\boldsymbol{r})|^2 \tag{3.150}$$

以上の議論は任意の i について成立するため、

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{N} \langle \Psi_0 | \delta(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}) | \Psi_0 \rangle \tag{3.151}$$
$$= \sum_{i=1}^{N} \frac{2}{N} \sum_{a}^{N/2} |\psi_a(\boldsymbol{r})|^2 \tag{3.152}$$
$$= N \cdot \frac{2}{N} \sum_{a}^{N/2} |\psi_a(\boldsymbol{r})|^2 \tag{3.153}$$
$$= 2 \sum_{a}^{N/2} |\psi_a(\boldsymbol{r})|^2 \tag{3.154}$$

である。

問題 3.12

問

問題 3.10 の結果を用いて以下の式を示せ。

$$\boldsymbol{PSP} = 2\boldsymbol{P} \tag{3.155}$$

ここで $\boldsymbol{P}$ は密度行列であり、

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{a}^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}{}^{*} \qquad (\mu, \nu = 1, \ldots, K) \tag{3.156}$$

である。

また、基底関数が規格直交であるとき $\frac{1}{2}\boldsymbol{P}$ がべき等元 ($\boldsymbol{A}^2 = \boldsymbol{A}$) であることを示せ。

解

問題 3.10 より

$$\boldsymbol{C}^{\dagger}\boldsymbol{S}\boldsymbol{C} = \boldsymbol{1} \tag{3.157}$$

$$\sum_{k}^{K}\sum_{l}^{K} C_{ki}{}^{*} S_{kl} C_{lj} = \delta_{ij} \tag{3.158}$$

$$C_{hi}\left(\sum_{k}^{K}\sum_{l}^{K} C_{ki}{}^{*} S_{kl} C_{lj}\right) C_{mj}{}^{*} = C_{hi}\delta_{ij}C_{mj}{}^{*} \tag{3.159}$$

$$\sum_{a}^{N/2}\sum_{b}^{N/2} C_{ha}\left(\sum_{k}^{K}\sum_{l}^{K} C_{ka}{}^{*} S_{kl} C_{lb}\right) C_{mb}{}^{*} = \sum_{a}^{N/2}\sum_{b}^{N/2} C_{ha}\delta_{ab}C_{mb}{}^{*} \tag{3.160}$$

$$\sum_{k}^{K}\sum_{l}^{K}\left(\sum_{a}^{N/2} C_{ha}C_{ka}{}^{*}\right) S_{kl}\left(\sum_{b}^{N/2} C_{lb}C_{mb}{}^{*}\right) = \sum_{a}^{N/2} C_{ha}C_{ma}{}^{*} \tag{3.161}$$

$$\sum_{k}^{K}\sum_{l}^{K}\left(\frac{1}{2}P_{hk}\right) S_{kl}\left(\frac{1}{2}P_{lm}\right) = \frac{1}{2}P_{hm} \tag{3.162}$$

$$\sum_{k}^{K}\sum_{l}^{K} P_{hk}S_{kl}P_{lm} = 2P_{hm} \tag{3.163}$$

$$\boldsymbol{P}\boldsymbol{S}\boldsymbol{P} = 2\boldsymbol{P} \tag{3.164}$$

となる。

また、基底関数が規格直交であるとき、$\boldsymbol{S} = \boldsymbol{1}$ であるので、

$$\boldsymbol{P}\boldsymbol{1}\boldsymbol{P} = 2\boldsymbol{P} \tag{3.165}$$

$$\boldsymbol{P}^2 = 2\boldsymbol{P} \tag{3.166}$$

$$\left(\frac{1}{2}\boldsymbol{P}\right)^2 = \frac{1}{2}\boldsymbol{P} \tag{3.167}$$

となるため、$\frac{1}{2}\boldsymbol{P}$ がべき等元になる。

問題 3.13

問

制限付きの閉殻 Fock 演算子は次の通りである。

$$f(\boldsymbol{r}_1) = h(\boldsymbol{r}_1) + \sum_{a}^{N/2}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\psi_a{}^{*}(\boldsymbol{r}_2)(2-\mathscr{P}_{12})r_{12}^{-1}\psi_a(\boldsymbol{r}_2) \tag{3.168}$$

基底関数 ϕ_μ により空間軌道 ψ_a を展開すると、次の通りに書き表せることを示せ。

$$f(\boldsymbol{r}_1) = h(\boldsymbol{r}_1) + \frac{1}{2}\sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma}\left[\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\phi_\sigma{}^{*}(\boldsymbol{r}_2)(2-\mathscr{P}_{12})r_{12}^{-1}\phi_\lambda(\boldsymbol{r}_2)\right] \tag{3.169}$$

解

基底関数により展開すると

$$\psi_a = \sum_\mu C_{\mu i}\phi_\mu \tag{3.170}$$

となるので、

$$\begin{aligned}
f(\boldsymbol{r}_1) &= h(\boldsymbol{r}_1) + \sum_a^{N/2}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \left(\sum_\sigma C_{\sigma a}\phi_\sigma(\boldsymbol{r}_2)\right)^*(2-\mathscr{P}_{12})r_{12}^{-1}\left(\sum_\lambda C_{\lambda a}\phi_\lambda(\boldsymbol{r}_2)\right) && (3.171)\\
&= h(\boldsymbol{r}_1) + \sum_a^{N/2}\sum_\sigma\sum_\lambda \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 C_{\sigma a}{}^*\phi_\sigma{}^*(\boldsymbol{r}_2)(2-\mathscr{P}_{12})r_{12}^{-1}C_{\lambda a}\phi_\lambda(\boldsymbol{r}_2) && (3.172)\\
&= h(\boldsymbol{r}_1) + \sum_\sigma\sum_\lambda\sum_a^{N/2} C_{\sigma a}{}^*C_{\lambda a}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \phi_\sigma{}^*(\boldsymbol{r}_2)(2-\mathscr{P}_{12})r_{12}^{-1}\phi_\lambda(\boldsymbol{r}_2) && (3.173)\\
&= h(\boldsymbol{r}_1) + \sum_\sigma\sum_\lambda \left(\frac{1}{2}P_{\lambda\sigma}\right)\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \phi_\sigma{}^*(\boldsymbol{r}_2)(2-\mathscr{P}_{12})r_{12}^{-1}\phi_\lambda(\boldsymbol{r}_2) && (3.174)\\
&= h(\boldsymbol{r}_1) + \frac{1}{2}\sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \phi_\sigma{}^*(\boldsymbol{r}_2)(2-\mathscr{P}_{12})r_{12}^{-1}\phi_\lambda(\boldsymbol{r}_2) && (3.175)
\end{aligned}$$

である。

問題 3.14

問

基底関数が実関数であるとして 2 電子積分の対称性を考慮すると、基底関数の大きさが $K = 100$ のときに $12\,753\,775 = O(K^4/8)$ 個の相異なる 2 電子積分が存在することを示せ。

解

2 電子積分は次の通りである。

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\phi_\mu{}^*(1)\phi_\nu(1)r_{12}^{-1}\phi_\lambda{}^*(2)\phi_\sigma(2) \tag{3.176}$$

基底関数 ϕ が実関数であるとき、

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\nu\mu|\lambda\sigma) = (\mu\nu|\sigma\lambda) = (\nu\mu|\sigma\lambda) \tag{3.177}$$

が成立する。また、積分変数の書き換えにより

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\lambda\sigma|\mu\nu) \tag{3.178}$$

が成立する。従って、

$$\begin{aligned}
(\mu\nu|\lambda\sigma) &= (\nu\mu|\lambda\sigma) = (\mu\nu|\sigma\lambda) = (\nu\mu|\sigma\lambda) && (3.179)\\
&= (\lambda\sigma|\mu\nu) = (\lambda\sigma|\nu\mu) = (\sigma\lambda|\mu\nu) = (\sigma\lambda|\nu\mu) && (3.180)
\end{aligned}$$

である。

このあとの方針としては、4 つの数の組み合わせ方を考えた後それぞれの組での順列を考え、二電子積分が相異なる順列を数え上げていく。まず、4 つの数の組み合わせ方は次の 5 つのパターンがある。ここで i, j, k, l は互いに異なる数である。

$$(i,i,i,i),\ (i,i,i,j),\ (i,i,j,j),\ (i,i,j,k),\ (i,j,k,l) \tag{3.181}$$

1 つ目のパターンに一致する数の組み合わせ方は、K 個ある数のうちから 1 つを選ぶ組合せの数に等しいので ${}_KC_1 = K$ 通りある。2 つ目のパターンに一致する数の組み合わせ方は、まず K 個ある数のうちから 2 つを選び、そのうち一方を i とする組合せの数に等しいので ${}_KC_2 \cdot {}_2C_1 = K(K-1)$ 通りある。3 つ目のパターンに一致する数の組み合わせ方は、K 個ある数のうちから 2 つを選ぶ組合せの数に等しいので ${}_KC_2 = \frac{1}{2}K(K-1)$ 通りある。4 つ目のパターンに一致する数の組み合わせ方は、K 個ある数のうちから 3 つの数を選び、更にそこから 1 つの数を選ぶ組合せの数に等しいので ${}_KC_3 \cdot {}_3C_1 = \frac{1}{2}K(K-1)(K-2)$ 通りある。最後に 5 つ目のパターンに一致する数の組み合わせ方は K 個ある数のうちから 4 つの数を選ぶ組合せの数に等しいので ${}_KC_4 = \frac{1}{24}K(K-1)(K-2)(K-3)$ 通りある。

ここから、それぞれのパターンにおいて順列を考え、前述した二電子積分が等しくなる順列ごとにグループ分けをする。最終的に求める数は

$$\sum_i (\text{パターン } i \text{ の組合せの数}) \times (\text{パターン } i \text{ の二電子積分が等しいグループの数}) \tag{3.182}$$

によって求まるからである。

1 つ目のパターンでは順列の数は 1 つしかないので、グループの数は 1 である。2 つ目のパターンでは順列 (二電子積分) は次の 4 通りある。

$$(ii|ij),\ (ii|ji),\ (ij|ii),\ (ji|ii) \tag{3.183}$$

これらはすべて等しいため、グループの数は 1 である。3 つ目のパターンでは順列は次の通りである。

$$(ii|jj),\ (ij|ij),\ (ij|ji),\ (ji|ij),\ (ji|ji),\ (jj|ii) \tag{3.184}$$

グループは $(ii|jj), (ij|ij)$ の 2 つがある。4 つ目のパターンでは順列は次の通りである。

$$(ii|jk),\ (ii|kj),\ (ij|ik),\ (ij|ki),\ (ik|ij),\ (ik|ji),\ (ji|ik),\ (ji|ki),\ (jk|ii),\ (ki|ij),\ (ki|ji),\ (kj|ii) \tag{3.185}$$

グループは $(ii|jk), (ij|ik)$ の 2 つがある。5 つ目のパターンでは重複のない順列を考えるので、グループの数は順列の総数を 8(二電子積分が等しい順列の数) で割った値に等しく、$4!/8$ である。

従って、相異なる二電子積分の数は

$$
\begin{aligned}
&{}_K C_1 \cdot 1 + {}_K C_2 \cdot {}_2 C_1 \cdot 1 + {}_K C_2 \cdot 2 + {}_K C_3 \cdot {}_3 C_1 \cdot 2 + {}_K C_4 \cdot \frac{4!}{8} && (3.186)\\
&= K + K(K-1) + K(K-1) + K(K-1)(K-2) + \frac{1}{8}K(K-1)(K-2)(K-3) && (3.187)\\
&= K - K^2 + K^3 + \frac{1}{8}(K^2 - K)(K^2 - 5K + 6) && (3.188)\\
&= K - K^2 + K^3 + \frac{1}{8}K^4 - \frac{3}{4}K^3 + \frac{11}{8}K^2 - \frac{3}{4}K && (3.189)\\
&= \frac{1}{8}K^4 + \frac{1}{4}K^3 + \frac{3}{8}K^2 + \frac{1}{4}K && (3.190)\\
&= O\left(\frac{K^4}{8}\right) && (3.191)
\end{aligned}
$$

である。

また、$K = 100$ の時は 12 753 775 となる。

問題 3.15

問

Roothaan 方程式における重なり行列 $\boldsymbol{S}$ は次の通りである。

$$S_{\mu\nu} = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \phi_\mu{}^* \phi_\nu \tag{3.192}$$

このとき、$\boldsymbol{S}$ の固有値が全て正になることを示せ。

解

c_μ^i を $\boldsymbol{S}$ の i 番目の固有ベクトルの μ 行目の要素とする。このとき、以下の式が成立する。

$$\sum_\nu S_{\mu\nu} c_\nu^i = s_i c_\mu^i \tag{3.193}$$

両辺に $c_\mu^i{}^*$ をかけ、μ で和をとると

$$
\begin{aligned}
\sum_\mu \sum_\nu c_\mu^i{}^* S_{\mu\nu} c_\nu^i &= \sum_\mu c_\mu^i{}^* s_i c_\mu^i && (3.194)\\
&= s_i \sum_\mu |c_\mu^i|^2 && (3.195)\\
s_i &= \frac{\sum_\mu \sum_\nu c_\mu^i{}^* S_{\mu\nu} c_\nu^i}{\sum_\mu |c_\mu^i|^2} && (3.196)
\end{aligned}
$$

ここで分母は正数 $|c_\mu^i|^2$ の総和であるので常に正数である。従って、固有値 s_i が正数かどうかは分子によって決まる。分子については、$S_{\mu\nu}$ の定義を利用すると

$$\sum_\mu \sum_\nu c_\mu^i{}^* S_{\mu\nu} c_\nu^i = \sum_\mu \sum_\nu \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} c_\mu^i{}^* \phi_\mu{}^* \phi_\nu c_\nu^i \tag{3.197}$$

$$= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \left(\sum_\mu c_\mu^i \phi_\mu \right)^* \left(\sum_\nu c_\nu^i \phi_\nu \right) \tag{3.198}$$

$$= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \varphi^{i*} \varphi^i \tag{3.199}$$

$$= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} |\varphi^i|^2 \tag{3.200}$$

となる。(ここで c_μ^i は重なり行列 $\boldsymbol{S}$ を対角化する行列中のベクトルなので φ^i は空間軌道 ψ_i とは関係がないことに注意) 従って、分子も常に正数になることが言える。

よって、全ての i について常に s_i は正数になることから、重なり行列 $\boldsymbol{S}$ の固有値は常に正数である。

問題 3.16

問

Roothaan の方程式の計算を簡単にするために、基底関数 ϕ_ν を直交化させた ϕ'_μ を考える。つまり、

$$\phi'_\mu = \sum_\nu X_{\nu\mu} \phi_\nu \tag{3.201}$$

$$\psi_i = \sum_\mu C'_{\mu i} \phi'_\mu = \sum_\nu C_{\nu i} \phi_\nu \tag{3.202}$$

また、直交化基底関数における Fock 行列は次の通りである。

$$F'_{\mu\nu} = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \phi'_\mu{}^*(1) f(1) \phi'_\nu(1) \tag{3.203}$$

このとき、以下の式が成立することを示せ。

$$\boldsymbol{C}' = \boldsymbol{X}^{-1} \boldsymbol{C} \tag{3.204}$$

$$\boldsymbol{F}' = \boldsymbol{X}^\dagger \boldsymbol{F} \boldsymbol{X} \tag{3.205}$$

解

前者の式についてまず見ていく。空間軌道の展開の式から、

$$\sum_{\mu} C'_{\mu i}\phi'_{\mu} = \sum_{\nu} C_{\nu i}\phi_{\nu} \tag{3.206}$$

$$\sum_{\mu} C'_{\mu i}\left(\sum_{\nu} X_{\nu\mu}\phi_{\nu}\right) = \sum_{\nu} C_{\nu i}\phi_{\nu} \tag{3.207}$$

$$\sum_{\nu}\left(\sum_{\mu} C'_{\mu i}X_{\nu\mu}\right)\phi_{\nu} = \sum_{\nu} C_{\nu i}\phi_{\nu} \tag{3.208}$$

$$\sum_{\nu}\left(C_{\nu i} - \sum_{\mu} C'_{\mu i}X_{\nu\mu}\right)\phi_{\nu} = 0 \tag{3.209}$$

ϕ_{ν} は互いに線形独立であることから、係数はゼロになる必要がある。従って、

$$C_{\nu i} = \sum_{\mu} C'_{\mu i}X_{\nu\mu} \tag{3.210}$$

$$\boldsymbol{C} = \boldsymbol{X}\boldsymbol{C}' \tag{3.211}$$

$$\boldsymbol{C}' = \boldsymbol{X}^{-1}\boldsymbol{C} \tag{3.212}$$

である。

次に後者の式について見ていく。

$$F'_{\mu\nu} = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 {\phi'_{\mu}}^{*}(1) f(1) \phi'_{\nu}(1) \tag{3.213}$$

$$= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \left(\sum_{\sigma} X_{\sigma\mu}\phi_{\sigma}(1)\right)^{*} f(1) \left(\sum_{\lambda} X_{\lambda\nu}\phi_{\lambda}(1)\right) \tag{3.214}$$

$$= \sum_{\sigma}\sum_{\lambda} {X_{\sigma\mu}}^{*} X_{\lambda\nu} \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 {\phi_{\sigma}}^{*}(1) f(1) \phi_{\lambda}(1) \tag{3.215}$$

$$= \sum_{\sigma}\sum_{\lambda} {X_{\sigma\mu}}^{*} X_{\lambda\nu} F_{\sigma\lambda} \tag{3.216}$$

$$= \sum_{\sigma}\sum_{\lambda} {X^{\dagger}}_{\mu\sigma} F_{\sigma\lambda} X_{\lambda\nu} \tag{3.217}$$

$$= \boldsymbol{X}^{\dagger}\boldsymbol{F}\boldsymbol{X} \tag{3.218}$$

問題 3.17

問

Hartree-Fock 基底状態におけるエネルギー E_0 は次のとおりに書き表すことができる。

$$
\begin{aligned}
E_0 &= \langle \Psi_0 | \mathscr{H} | \Psi_0 \rangle && (3.219)\\
&= 2\sum_a^{N/2} h_{aa} + \sum_a^{N/2}\sum_b^{N/2} (2J_{ab} - K_{ab}) && (3.220)\\
&= \sum_a^{N/2} (h_{aa} + \epsilon_a) && (3.221)
\end{aligned}
$$

これを変形すると

$$
E_0 = \frac{1}{2}\sum_\mu \sum_\nu P_{\nu\mu} \left(H_{\mu\nu}^{\mathrm{core}} + F_{\mu\nu} \right) \tag{3.222}
$$

となることを示せ。ここで $H_{\mu\nu}^{\mathrm{core}}$ と $F_{\mu\nu}$ は核-1 電子ハミルトニアン行列と Fock 行列であり、

$$
\begin{aligned}
H_{\mu\nu}^{\mathrm{core}} &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \phi_\mu{}^*(1) h(1) \phi_\nu(1) && (3.223)\\
F_{\mu\nu} &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \phi_\mu{}^*(1) f(1) \phi_\nu(1) && (3.224)
\end{aligned}
$$

である。

解

まず、1 電子積分 h_{aa} は

$$
\begin{aligned}
h_{aa} &= (\psi_a | h | \psi_a) && (3.225)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \psi_a{}^*(1) h(1) \psi_a(1) && (3.226)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \left(\sum_\mu C_{\mu a} \phi_\mu(1) \right)^* h(1) \left(\sum_\nu C_{\nu a} \phi_\nu(1) \right) && (3.227)\\
&= \sum_\mu \sum_\nu C_{\mu a}{}^* C_{\nu a} \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \phi_\mu{}^*(1) h(1) \phi_\nu(1) && (3.228)\\
&= \sum_\mu \sum_\nu C_{\mu a}{}^* C_{\nu a} H_{\mu\nu}^{\mathrm{core}} && (3.229)
\end{aligned}
$$

と書き換えることができる。次に、軌道エネルギー ϵ_a は閉殻系の制限付き Hartree-Fock 方程式より

$$
\begin{aligned}
f(1)\psi_a(1) &= \epsilon_a \psi_a(1) && (3.230)\\
\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \psi_a{}^*(1) f(1) \psi_a(1) &= \epsilon_a \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \psi_a{}^*(1) \psi_a(1) && (3.231)\\
\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \psi_a{}^*(1) f(1) \psi_a(1) &= \epsilon_a && (3.232)
\end{aligned}
$$

$$\epsilon_a = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \left(\sum_\mu C_{\mu a}\phi_\mu(1)\right)^* f(1) \left(\sum_\nu C_{\nu a}\phi_\nu(1)\right) \tag{3.233}$$

$$= \sum_\mu \sum_\nu C_{\mu a}{}^* C_{\nu a} \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \phi_\mu{}^*(1) f(1) \phi_\nu(1) \tag{3.234}$$

$$= \sum_\mu \sum_\nu C_{\mu a}{}^* C_{\nu a} F_{\mu\nu} \tag{3.235}$$

と書き換えることができる。

従って、

$$E_0 = \sum_a^{N/2} (h_{aa} + \epsilon_a) \tag{3.236}$$

$$= \sum_a^{N/2} \left(\left(\sum_\mu \sum_\nu C_{\mu a}{}^* C_{\nu a} H_{\mu\nu}^{\mathrm{core}}\right) + \left(\sum_\mu \sum_\nu C_{\mu a}{}^* C_{\nu a} F_{\mu\nu}\right)\right) \tag{3.237}$$

$$= \sum_a^{N/2} \sum_\mu \sum_\nu C_{\mu a}{}^* C_{\nu a} \left(H_{\mu\nu}^{\mathrm{core}} + F_{\mu\nu}\right) \tag{3.238}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_\mu \sum_\nu \left(2 \sum_a^{N/2} C_{\nu a} C_{\mu a}{}^*\right) \left(H_{\mu\nu}^{\mathrm{core}} + F_{\mu\nu}\right) \tag{3.239}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_\mu \sum_\nu P_{\nu\mu} \left(H_{\mu\nu}^{\mathrm{core}} + F_{\mu\nu}\right) \tag{3.240}$$

となる。

問題 3.18

問

電子数 N は密度行列 $\boldsymbol{P}$ と重なり行列 $\boldsymbol{S}$ を用いて

$$N = \sum_\mu (\boldsymbol{PS})_{\mu\mu} = \sum_\mu (\boldsymbol{S}^\alpha \boldsymbol{P} \boldsymbol{S}^{1-\alpha})_{\mu\mu} \tag{3.241}$$

と表すことが出来る。ここで $\mathrm{tr}\boldsymbol{AB} = \mathrm{tr}\boldsymbol{BA}$ を用いている。

$\alpha = \frac{1}{2}$ とすると

$$\sum_\mu (\boldsymbol{S}^{\frac{1}{2}} \boldsymbol{P} \boldsymbol{S}^{\frac{1}{2}})_{\mu\mu} = \sum_\mu (\boldsymbol{P}')_{\mu\mu} \tag{3.242}$$

となることを示せ。ここで $\boldsymbol{P}'$ は対称直交化された基底における密度行列

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_\mu \sum_\nu P'_{\mu\nu} \phi'_\mu(\boldsymbol{r}) \phi'_\nu{}^*(\boldsymbol{r}) \tag{3.243}$$

$$\phi'_\mu(\boldsymbol{r}) = \sum_\nu (\boldsymbol{S}^{-\frac{1}{2}})_{\nu\mu} \phi_\nu(\boldsymbol{r}) \tag{3.244}$$

である。

解

$\boldsymbol{P}$ と $\boldsymbol{P}'$ の関係を考える。

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_\mu \sum_\nu P'_{\mu\nu} \phi'_\mu(\boldsymbol{r}) {\phi'_\nu}^*(\boldsymbol{r}) \tag{3.245}$$

$$= \sum_\mu \sum_\nu P'_{\mu\nu} \left(\sum_\sigma (\boldsymbol{S}^{-\frac{1}{2}})_{\sigma\mu} \phi_\sigma(\boldsymbol{r}) \right) \left(\sum_\lambda (\boldsymbol{S}^{-\frac{1}{2}})_{\lambda\nu} \phi_\lambda(\boldsymbol{r}) \right)^* \tag{3.246}$$

$$= \sum_\mu \sum_\nu \sum_\sigma \sum_\lambda P'_{\mu\nu} (\boldsymbol{S}^{-\frac{1}{2}})_{\sigma\mu} {(\boldsymbol{S}^{-\frac{1}{2}})_{\lambda\nu}}^* \phi_\sigma(\boldsymbol{r}) {\phi_\lambda}^*(\boldsymbol{r}) \tag{3.247}$$

$$= \sum_\sigma \sum_\lambda P_{\sigma\lambda} \phi_\sigma(\boldsymbol{r}) {\phi_\lambda}^*(\boldsymbol{r}) \tag{3.248}$$

従って、

$$P_{\sigma\lambda} = \sum_\mu \sum_\nu P'_{\mu\nu} (\boldsymbol{S}^{-\frac{1}{2}})_{\sigma\mu} {(\boldsymbol{S}^{-\frac{1}{2}})_{\lambda\nu}}^* \tag{3.249}$$

$$= \sum_\mu \sum_\nu (\boldsymbol{S}^{-\frac{1}{2}})_{\sigma\mu} P'_{\mu\nu} (\boldsymbol{S}^{-\frac{1}{2}\dagger})_{\nu\lambda} \tag{3.250}$$

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{S}^{-\frac{1}{2}} \boldsymbol{P}' \boldsymbol{S}^{-\frac{1}{2}\dagger} \tag{3.251}$$

$\boldsymbol{S}^{-\frac{1}{2}\dagger}$ は

$$\boldsymbol{S}^{-\frac{1}{2}} = \boldsymbol{U} \boldsymbol{s}^{-\frac{1}{2}} \boldsymbol{U}^\dagger \tag{3.252}$$

$$\boldsymbol{S}^{-\frac{1}{2}\dagger} = \boldsymbol{U} \boldsymbol{s}^{-\frac{1}{2}\dagger} \boldsymbol{U}^\dagger \tag{3.253}$$

である。$\boldsymbol{s}$ は $\boldsymbol{S}$ の固有値を並べた対角行列である。$\boldsymbol{S}$ の固有値は前問より正数であるので、$\boldsymbol{s}^{-\frac{1}{2}}$ は正数の対角行列である。よって、エルミート行列 $(\boldsymbol{s}^{-\frac{1}{2}\dagger} = \boldsymbol{s}^{-\frac{1}{2}})$ であるので、

$$\boldsymbol{S}^{-\frac{1}{2}\dagger} = \boldsymbol{S}^{-\frac{1}{2}} \tag{3.254}$$

である。よって、

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{S}^{-\frac{1}{2}} \boldsymbol{P}' \boldsymbol{S}^{-\frac{1}{2}} \tag{3.255}$$

である。

以上から、

$$\sum_\mu \left(\boldsymbol{S}^{\frac{1}{2}} \boldsymbol{P} \boldsymbol{S}^{\frac{1}{2}} \right)_{\mu\mu} = \sum_\mu \left(\boldsymbol{S}^{\frac{1}{2}} \boldsymbol{S}^{-\frac{1}{2}} \boldsymbol{P}' \boldsymbol{S}^{-\frac{1}{2}} \boldsymbol{S}^{\frac{1}{2}} \right)_{\mu\mu} \tag{3.256}$$

$$= \sum_\mu (\boldsymbol{1} \boldsymbol{P}' \boldsymbol{1})_{\mu\mu} \tag{3.257}$$

$$= \sum_\mu (\boldsymbol{P}')_{\mu\mu} \tag{3.258}$$

である。

問題 3.19

問

$\boldsymbol{R}_A$ を中心とする規格化 1s Gauss 型関数は

$$\phi_{1\mathrm{s}}^{\mathrm{GF}}(\alpha, \boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_A) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \exp\left(-\alpha|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_A|^2\right) \tag{3.259}$$

である。

2 個の 1s Gauss 型関数の積が 1 個の 1s Gauss 型関数にまとめることが出来ることを示せ。つまり、

$$\phi_{1\mathrm{s}}^{\mathrm{GF}}(\alpha, \boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_A)\phi_{1\mathrm{s}}^{\mathrm{GF}}(\beta, \boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_B) = K_{AB}\phi_{1\mathrm{s}}^{\mathrm{GF}}(p, \boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_p) \tag{3.260}$$

$$K_{AB} = \left(\frac{2\alpha\beta}{(\alpha+\beta)\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \exp\left(-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}|\boldsymbol{R}_A-\boldsymbol{R}_B|^2\right) \tag{3.261}$$

$$p = \alpha+\beta \tag{3.262}$$

$$\boldsymbol{R}_p = \frac{\alpha\boldsymbol{R}_A+\beta\boldsymbol{R}_B}{\alpha+\beta} \tag{3.263}$$

が成立することを示せ。

解

$$\phi_{1\mathrm{s}}^{\mathrm{GF}}(\alpha, \boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_A)\phi_{1\mathrm{s}}^{\mathrm{GF}}(\beta, \boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_B) = \left(\frac{4\alpha\beta}{\pi^2}\right)^{\frac{3}{4}} \exp\left(-\alpha|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_A|^2-\beta|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_B|^2\right) \tag{3.264}$$

ここで exp 内については

$$-\alpha|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_A|^2-\beta|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_B|^2 = -(\alpha+\beta)|\boldsymbol{r}|^2+2(\alpha\boldsymbol{R}_A+\beta\boldsymbol{R}_B)\cdot\boldsymbol{r}-\alpha|\boldsymbol{R}_A|^2-\beta|\boldsymbol{R}_B|^2 \tag{3.265}$$

$$\begin{aligned}
&= -(\alpha+\beta)\left(|\boldsymbol{r}|^2-2\frac{\alpha\boldsymbol{R}_A+\beta\boldsymbol{R}_B}{\alpha+\beta}\cdot\boldsymbol{r}+\left|\frac{\alpha\boldsymbol{R}_A+\beta\boldsymbol{R}_B}{\alpha+\beta}\right|^2\right) \\
&\quad +(\alpha+\beta)\left|\frac{\alpha\boldsymbol{R}_A+\beta\boldsymbol{R}_B}{\alpha+\beta}\right|^2-\alpha|\boldsymbol{R}_A|^2-\beta|\boldsymbol{R}_B|^2
\end{aligned} \tag{3.266}$$

$$\begin{aligned}
&= -p|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_p|^2 \\
&\quad +\frac{\alpha^2|\boldsymbol{R}_A|^2+2\alpha\beta\boldsymbol{R}_A\cdot\boldsymbol{R}_B+\beta^2|\boldsymbol{R}_B|^2-\alpha(\alpha+\beta)|\boldsymbol{R}_A|^2-\beta(\alpha+\beta)|\boldsymbol{R}_B|^2}{\alpha+\beta}
\end{aligned} \tag{3.267}$$

$$= -p|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_p|^2+\frac{-\alpha\beta|\boldsymbol{R}_A|^2+2\alpha\beta\boldsymbol{R}_A\cdot\boldsymbol{R}_B-\alpha\beta|\boldsymbol{R}_B|^2}{\alpha+\beta} \tag{3.268}$$

$$= -p|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_p|^2-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}|\boldsymbol{R}_A-\boldsymbol{R}_B|^2 \tag{3.269}$$

と書き換えられる。また、exp の前の係数の部分については

$$\left(\frac{4\alpha\beta}{\pi^2}\right)^{\frac{3}{4}} = \left(\frac{2\alpha\beta}{(\alpha+\beta)\pi}\cdot\frac{2(\alpha+\beta)}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \tag{3.270}$$

$$= \left(\frac{2\alpha\beta}{(\alpha+\beta)\pi}\right)^{\frac{3}{4}}\left(\frac{2p}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \tag{3.271}$$

と書き換えられる。従って、

$$\phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(\alpha,\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_A)\phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(\beta,\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_B) = \left(\frac{2\alpha\beta}{(\alpha+\beta)\pi}\right)^{\frac{3}{4}}\left(\frac{2p}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}}\exp\left(-p|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_p|^2\right)\exp\left(-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}|\boldsymbol{R}_A-\boldsymbol{R}_B|^2\right) \tag{3.272}$$

$$= K_{AB}\phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(p,\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_p) \tag{3.273}$$

となる。

問題 3.20

問

3 つの STO-LG 短縮関数について原点における $\phi(\boldsymbol{r})$ の値を計算し、Slater 型関数 ($\zeta = 1.0$) に対する値 ($\pi^{-\frac{1}{2}}$) と比較せよ。

解

p.172 より、STO-1G、STO-2G、STO-3G は次のとおりである。

$$\phi_{1s}^{\mathrm{CGF}}(\zeta=1.0,\text{STO-1G}) = \phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(0.270950) \tag{3.274}$$

$$\phi_{1s}^{\mathrm{CGF}}(\zeta=1.0,\text{STO-2G}) = 0.678914\phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(0.151623) + 0.430129\phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(0.851819) \tag{3.275}$$

$$\phi_{1s}^{\mathrm{CGF}}(\zeta=1.0,\text{STO-3G}) = 0.444635\phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(0.109818) + 0.535328\phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(0.405771) + 0.154329\phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(2.22766) \tag{3.276}$$

ここで ϕ_{1s}^{GF} は原始 Gauss 型関数であり、

$$\phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(\alpha) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}}\exp(-\alpha|\boldsymbol{r}|^2) \tag{3.277}$$

である。特に、原点 ($\boldsymbol{r} = \boldsymbol{0}$) においては

$$\phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(\alpha) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}}\exp(-\alpha\cdot 0^2) \tag{3.278}$$

$$= \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \tag{3.279}$$

である。

従って、各短縮関数の原点における値は

$$\phi_{1s}^{\mathrm{CGF}}(\zeta=1.0,\mathrm{STO\text{-}1G})=\phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(0.270950) \tag{3.280}$$
$$=\left(\frac{2\cdot 0.270950}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \tag{3.281}$$
$$=0.267656 \tag{3.282}$$

$$\phi_{1s}^{\mathrm{CGF}}(\zeta=1.0,\mathrm{STO\text{-}2G})=0.678914\phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(0.151623)+0.430129\phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(0.851819) \tag{3.283}$$
$$=0.678914\cdot\left(\frac{2\cdot 0.151623}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}}+0.430129\cdot\left(\frac{2\cdot 0.851819}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \tag{3.284}$$
$$=0.389383 \tag{3.285}$$

$$\phi_{1\mathrm{s}}^{\mathrm{CGF}}(\zeta=1.0,\mathrm{STO\text{-}3G})=0.444635\phi_{1\mathrm{s}}^{\mathrm{GF}}(0.109818)+0.535328\phi_{1\mathrm{s}}^{\mathrm{GF}}(0.405771) \tag{3.286}$$
$$+0.154329\phi_{1\mathrm{s}}^{\mathrm{GF}}(2.22766) \tag{3.287}$$
$$=0.444635\cdot\left(\frac{2\cdot 0.109818}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}}+0.535328\cdot\left(\frac{2\cdot 0.405771}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \tag{3.288}$$
$$+0.154329\cdot\left(\frac{2\cdot 2.22766}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \tag{3.289}$$
$$=0.454986 \tag{3.290}$$

である。

一方で Slater 型関数 ($\zeta=1.0$) の原点における値は $\pi^{-\frac{1}{2}}=0.564190$ である。原始 Gauss 型関数の数を増やせば増やすほど近似が良くなっていることが分かる。

問題 3.21

問

STO-1G($\zeta=1.24$) をもった 2 つの軌道を考える。その軌道の中心間の距離が $R=1.4$ a.u. であるとき重なりが $S_{12}=0.6648$ であることを示せ。

解

STO-1G($\zeta=1.24$) の各原始 Gauss 型関数の軌道指数 α は

$$\alpha=\alpha(\zeta=1.0)\times\zeta^2 \tag{3.291}$$

より求められるので、STO-1G($\zeta=1.24$) は

$$\phi_{1\mathrm{s}}^{\mathrm{CGF}}(\zeta=1.24,\mathrm{STO\text{-}1G})=\phi_{1\mathrm{s}}^{\mathrm{GF}}(0.270950\times 1.24^2) \tag{3.292}$$
$$=\phi_{1\mathrm{s}}^{\mathrm{GF}}(0.416613) \tag{3.293}$$
$$=\left(\frac{2\cdot 0.416613}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}}\exp(-0.416613|\boldsymbol{r}|^2) \tag{3.294}$$
$$=0.369581\exp(-0.416613|\boldsymbol{r}|^2) \tag{3.295}$$

である。

重なり積分を計算するにあたって一方の中心を $\boldsymbol{R}_A = \boldsymbol{0}$、もう一方の中心を $\boldsymbol{R}_B = 1.4 \text{ a.u.} \boldsymbol{e}_x$ と置く。重なり積分 S_{12} は

$$S_{12} = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \phi_{1\mathrm{s}}^{\mathrm{CGF}}(\zeta = 1.24, \mathrm{STO\text{-}1G}, \boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_A) \phi_{1\mathrm{s}}^{\mathrm{CGF}}(\zeta = 1.24, \mathrm{STO\text{-}1G}, \boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_B) \tag{3.296}$$

$$= 0.369581^2 \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \exp(-0.416613|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_A|^2) \exp(-0.416613|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_B|^2) \tag{3.297}$$

積分部分は付録の積分公式を用いることで

$$S_{12} = 0.369581^2 \cdot \left(\frac{\pi}{2 \cdot 0.416613}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{0.416613^2}{2 \cdot 0.416613} \cdot |1.4\boldsymbol{e}_x|^2\right) \tag{3.298}$$

$$= 0.664792 \tag{3.299}$$

$$= 0.6648 \tag{3.300}$$

である。

問題 3.22

問

H_2 の最小基底関数モデルにおいては 2 つの分子軌道 ψ の係数が次の 2 つになることを、規格化条件から示せ。

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{12})}}(\phi_1 + \phi_2) \tag{3.301}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{12})}}(\phi_1 - \phi_2) \tag{3.302}$$

ここで ϕ_1, ϕ_2 は基底関数であり、それぞれ水素 1 と水素 2 を中心とする 1s 軌道である。

解

結合性軌道の係数を c_1 とする。

$$\psi_1 = c_1(\phi_1 + \phi_2) \tag{3.303}$$

規格化条件より、(分子軌道、基底関数は実関数であるので内積の複素共役は考慮しない)

$$\int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \psi_1 \psi_1 = c_1^2 \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} (\phi_1 + \phi_2)^2 \tag{3.304}$$

$$1 = c_1^2 \left(\int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \phi_1^2 + 2 \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \phi_1 \phi_2 + \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \phi_2^2\right) \tag{3.305}$$

$$= c_1^2 (1 + 2S_{12} + 1) \tag{3.306}$$

$$c_1^2 = \frac{1}{2 + 2S_{12}} \tag{3.307}$$

$$|c_1| = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{12})}} \tag{3.308}$$

波動関数は正負の区別がない。従って、結合性軌道は

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{12})}}(\phi_1 + \phi_2) \tag{3.309}$$

である。

続いて反結合性軌道について考える。係数を c_2 とする。

$$\psi_2 = c_2(\phi_1 - \phi_2) \tag{3.310}$$

同様に、規格化条件より

$$\begin{align}
\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\psi_2\psi_2 = c_2^2 \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}(\phi_1 - \phi_2)^2 \tag{3.311}\\
1 = c_2^2 \left(\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\phi_1^2 - 2\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\phi_1\phi_2 + \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\phi_2^2 \right) \tag{3.312}\\
= c_2^2\,(1 - 2S_{12} + 1) \tag{3.313}\\
c_2^2 = \frac{1}{2 - 2S_{12}} \tag{3.314}\\
|c_2| = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{12})}} \tag{3.315}
\end{align}$$

従って、反結合性軌道は

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{12})}}(\phi_1 - \phi_2) \tag{3.316}$$

である。

問題 3.23

問

$H_2{}^+$ の Roothaan 方程式は次の通りである。

$$\boldsymbol{H}^{\mathrm{core}}\boldsymbol{C} = \boldsymbol{S}\boldsymbol{C}\boldsymbol{\epsilon} \tag{3.317}$$

ここで $\boldsymbol{H}^{\mathrm{core}}$ は核-1 電子ハミルトニアンである。最小基底関数ではこれを解くと、

$$\begin{align}
\epsilon_1 = \frac{H_{11}^{\mathrm{core}} + H_{12}^{\mathrm{core}}}{1+S_{12}} \tag{3.318}\\
\epsilon_2 = \frac{H_{11}^{\mathrm{core}} - H_{12}^{\mathrm{core}}}{1-S_{12}} \tag{3.319}
\end{align}$$

であること、$R = 1.4$ a.u. では

$$\begin{align}
\epsilon_1 = -1.2528 \text{ a.u.} \tag{3.320}\\
\epsilon_2 = -0.4756 \text{ a.u.} \tag{3.321}
\end{align}$$

であること示せ。

解

水素 A の中心を $\boldsymbol{R}_A = -\frac{1}{2}R\boldsymbol{e}_x$、水素 B の中心を $\boldsymbol{R}_B = \frac{1}{2}R\boldsymbol{e}_x$ とする。
核-1 電子ハミルトニアン行列は

$$H_{\mu\nu}^{\mathrm{core}} = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\phi_\mu{}^*(\boldsymbol{r})h(\boldsymbol{r})\phi_\nu(\boldsymbol{r}) \tag{3.322}$$

である。ここで H_{21}^{core} と H_{22}^{core} について考える。また、変数変換 $\boldsymbol{r}' = -\boldsymbol{r}$ を考える。このとき、

$$\phi_1(\boldsymbol{r}) = \phi_2(\boldsymbol{r}') \tag{3.323}$$

が成立する。また、

$$\frac{\partial}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x'} \qquad \frac{\partial}{\partial y} = -\frac{\partial}{\partial y'} \qquad \frac{\partial}{\partial z} = -\frac{\partial}{\partial z'} \tag{3.324}$$

より

$$\nabla^2{}_{\boldsymbol{r}} = \nabla^2{}_{\boldsymbol{r}'} \tag{3.325}$$

である。また、

$$\begin{aligned}
&-\frac{Z_A}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_A|} - \frac{Z_B}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_B|} && (3.326)\\
&= -\frac{Z_A}{|-\boldsymbol{r}'+\boldsymbol{R}_B|} - \frac{Z_B}{|-\boldsymbol{r}'+\boldsymbol{R}_A|} \qquad (\boldsymbol{R}_A = -\boldsymbol{R}_B) && (3.327)\\
&= -\frac{Z_A}{|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{R}_B|} - \frac{Z_B}{|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{R}_A|} && (3.328)\\
&= -\frac{Z_B}{|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{R}_B|} - \frac{Z_A}{|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{R}_A|} \qquad (Z_A = Z_B) && (3.329)
\end{aligned}$$

であるので $h(\boldsymbol{r}) = h(\boldsymbol{r}')$ が成立する。よって、核-1 電子ハミルトニアン行列の要素 H_{21}^{core} は

$$\begin{aligned}
H_{21}^{\mathrm{core}} &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\phi_2{}^*(\boldsymbol{r})h(\boldsymbol{r})\phi_1(\boldsymbol{r}) && (3.330)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\phi_1{}^*(\boldsymbol{r}')h(\boldsymbol{r}')\phi_2(\boldsymbol{r}') && (3.331)\\
&= \int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}x\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}y\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}z\phi_1{}^*(\boldsymbol{r}')h(\boldsymbol{r}')\phi_2(\boldsymbol{r}') && (3.332)\\
&= \int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}x'\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}y'\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}z'\phi_1{}^*(\boldsymbol{r}')h(\boldsymbol{r}')\phi_2(\boldsymbol{r}') && (3.333)\\
&= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\phi_1{}^*(\boldsymbol{r}')h(\boldsymbol{r}')\phi_2(\boldsymbol{r}') && (3.334)\\
&= H_{12}^{\mathrm{core}} && (3.335)
\end{aligned}$$

同様に

$$H_{11}^{\mathrm{core}} = H_{22}^{\mathrm{core}} \tag{3.336}$$

が成立する。[*2]

よって、Roothaan 方程式より

$$\begin{aligned}&\begin{bmatrix} H_{11}^{\mathrm{core}} & H_{12}^{\mathrm{core}} \\ H_{12}^{\mathrm{core}} & H_{11}^{\mathrm{core}} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} [2(1+S_{12})]^{-1/2} & [2(1-S_{12})]^{-1/2} \\ [2(1+S_{12})]^{-1/2} & -[2(1-S_{12})]^{-1/2} \end{bmatrix} \\ &\qquad = \begin{bmatrix} 1 & S_{12} \\ S_{12} & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} [2(1+S_{12})]^{-1/2} & [2(1-S_{12})]^{-1/2} \\ [2(1+S_{12})]^{-1/2} & -[2(1-S_{12})]^{-1/2} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \epsilon_1 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 \end{bmatrix}\end{aligned} \tag{3.337}$$

$$\begin{aligned}&\begin{bmatrix} [2(1+S_{12})]^{-1/2}\,(H_{11}^{\mathrm{core}}+H_{12}^{\mathrm{core}}) & [2(1-S_{12})]^{-1/2}\,(H_{11}^{\mathrm{core}}-H_{12}^{\mathrm{core}}) \\ [2(1+S_{12})]^{-1/2}\,(H_{11}^{\mathrm{core}}+H_{12}^{\mathrm{core}}) & [2(1-S_{12})]^{-1/2}\,(H_{12}^{\mathrm{core}}-H_{11}^{\mathrm{core}}) \end{bmatrix} \\ &\qquad = \begin{bmatrix} [2(1+S_{12})]^{-1/2}\,(1+S_{12}) & [2(1-S_{12})]^{-1/2}\,(1-S_{12}) \\ [2(1+S_{12})]^{-1/2}\,(1+S_{12}) & [2(1-S_{12})]^{-1/2}\,(S_{12}-1) \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \epsilon_1 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 \end{bmatrix}\end{aligned} \tag{3.338}$$

$$\therefore \begin{cases} [2(1+S_{12})]^{-1/2}\,(H_{11}^{\mathrm{core}}+H_{12}^{\mathrm{core}}) = \epsilon_1\,[2(1+S_{12})]^{-1/2}\,(1+S_{12}) \\ [2(1-S_{12})]^{-1/2}\,(H_{11}^{\mathrm{core}}-H_{12}^{\mathrm{core}}) = \epsilon_2\,[2(1-S_{12})]^{-1/2}\,(1-S_{12}) \end{cases} \tag{3.339}$$

$$\begin{cases} \epsilon_1 = \dfrac{H_{11}^{\mathrm{core}}+H_{12}^{\mathrm{core}}}{1+S_{12}} \\ \epsilon_2 = \dfrac{H_{11}^{\mathrm{core}}-H_{12}^{\mathrm{core}}}{1-S_{12}} \end{cases} \tag{3.340}$$

となる。

本書より最小基底関数 (STO-3G) で $R = 1.4$ a.u. のとき

$$H_{11}^{\mathrm{core}} = -1.1204 \qquad H_{12}^{\mathrm{core}} = -0.9584 \qquad S_{12} = 0.6593 \tag{3.341}$$

であるので、

$$\epsilon_1 = -1.2528 \qquad \epsilon_2 = -0.4755 \tag{3.342}$$

である。従って、軌道エネルギーはそれぞれ -1.2528 a.u.、-0.4755 a.u. である。

問題 3.24

問

最小基底関数における $\mathrm{H_2}$ の密度行列が

$$\boldsymbol{P} = \begin{bmatrix} (1+S_{12})^{-1} & (1+S_{12})^{-1} \\ (1+S_{12})^{-1} & (1+S_{12})^{-1} \end{bmatrix} \tag{3.343}$$

となることを導け。

また、$\mathrm{H_2}^+$ での密度行列を求めよ。

[*2] H_{21}^{core} についてはこんな面倒なことを考えなくとも、$h(1)$ がエルミート演算子であるから $\boldsymbol{H}^{\mathrm{core}}$ はエルミート行列であり、基底関数として実関数を用いているので $\boldsymbol{H}^{\mathrm{core}}$ は対称行列であると言えばいい。

解

閉殻系における密度行列は、本書より次の通りである。

$$P_{\mu\nu} = 2\sum_{a}^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}{}^* \tag{3.344}$$

また、H_2 の係数行列は既に出ている通り

$$\boldsymbol{C} = \begin{bmatrix} [2(1+S_{12})]^{-1/2} & [2(1-S_{12})]^{-1/2} \\ [2(1+S_{12})]^{-1/2} & -[2(1-S_{12})]^{-1/2} \end{bmatrix} \tag{3.345}$$

である。従って、H_2(閉殻系) の密度行列は

$$\boldsymbol{P} = \begin{bmatrix} 2\sum_{a}^{1} C_{1a}C_{1a}{}^* & 2\sum_{a}^{1} C_{1a}C_{2a}{}^* \\ 2\sum_{a}^{1} C_{2a}C_{1a}{}^* & 2\sum_{a}^{1} C_{2a}C_{2a}{}^* \end{bmatrix} \tag{3.346}$$

$$= 2\begin{bmatrix} C_{11}C_{11}{}^* & C_{11}C_{21}{}^* \\ C_{21}C_{11}{}^* & C_{21}C_{21}{}^* \end{bmatrix} \tag{3.347}$$

$$= 2\begin{bmatrix} [2(1+S_{12})]^{-1} & [2(1+S_{12})]^{-1} \\ [2(1+S_{12})]^{-1} & [2(1+S_{12})]^{-1} \end{bmatrix} \tag{3.348}$$

$$= \begin{bmatrix} (1+S_{12})^{-1} & (1+S_{12})^{-1} \\ (1+S_{12})^{-1} & (1+S_{12})^{-1} \end{bmatrix} \tag{3.349}$$

となる。

次に $H_2{}^+$ の密度行列を考える。今回は開殻系であるので上記の式は適用できない。そこで、電荷密度を分子軌道を使って表現するところから考える。問題 3.11 より

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \langle \Psi_0 | \hat{\rho}(\boldsymbol{r}) | \Psi_0 \rangle \tag{3.350}$$

$$= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\omega_1 \psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)\alpha^*(\omega_1)\delta(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r})\psi_1(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1) \tag{3.351}$$

$$= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)\delta(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r})\psi_1(\boldsymbol{r}_1) \tag{3.352}$$

$$= \psi_1{}^*(\boldsymbol{r})\psi_1(\boldsymbol{r}) \tag{3.353}$$

これを最小基底関数で展開すると

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \left(C_{11}\phi_1(\boldsymbol{r}) + C_{21}\phi_2(\boldsymbol{r})\right)^* \left(C_{11}\phi_1(\boldsymbol{r}) + C_{21}\phi_2(\boldsymbol{r})\right) \tag{3.354}$$

$$= C_{11}C_{11}{}^*\phi_1\phi_1{}^* + C_{11}C_{21}{}^*\phi_1\phi_2{}^* + C_{21}C_{11}{}^*\phi_2\phi_1{}^* + C_{21}C_{21}{}^*\phi_2\phi_2{}^* \tag{3.355}$$

となる。従って、密度行列は

$$\boldsymbol{P} = \begin{bmatrix} C_{11}C_{11}{}^* & C_{11}C_{21}{}^* \\ C_{21}C_{11}{}^* & C_{21}C_{21}{}^* \end{bmatrix} \tag{3.356}$$

$$= \frac{1}{2}\begin{bmatrix} (1+S_{12})^{-1} & (1+S_{12})^{-1} \\ (1+S_{12})^{-1} & (1+S_{12})^{-1} \end{bmatrix} \tag{3.357}$$

である。

問題 3.25

問

最小基底関数による H_2 の Fock 行列要素が

$$F_{11} = F_{22} = H_{11}^{\text{core}} + (1+S_{12})^{-1}\left[\frac{1}{2}(\phi_1\phi_1|\phi_1\phi_1) + (\phi_1\phi_1|\phi_2\phi_2) + (\phi_1\phi_1|\phi_1\phi_2) - \frac{1}{2}(\phi_1\phi_2|\phi_1\phi_2)\right] \tag{3.358}$$

$$= -0.3655 \text{ a.u.} \tag{3.359}$$

$$F_{12} = F_{21} = H_{12}^{\text{core}} + (1+S_{12})^{-1}\left[-\frac{1}{2}(\phi_1\phi_1|\phi_2\phi_2) + (\phi_1\phi_1|\phi_1\phi_2) + \frac{3}{2}(\phi_1\phi_2|\phi_1\phi_2)\right] \tag{3.360}$$

$$= -0.5939 \text{ a.u.} \tag{3.361}$$

となることを示せ。

解

Fock 行列は次の通りである。

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma}\left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu)\right] \tag{3.362}$$

問題 3.24 で見た通り、最小基底関数における H_2 の密度行列の全要素は等しく、

$$P_{\mu\nu} = (1+S_{12})^{-1} \qquad (\mu = 1,2,\ \nu = 1,2) \tag{3.363}$$

である。

従って、H_2 の Fock 行列は

$$F_{11} = H_{11}^{\text{core}} + (1+S_{12})^{-1}\sum_{\lambda,\sigma}\left[(11|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(1\lambda|\sigma 1)\right] \tag{3.364}$$

$$= H_{11}^{\text{core}} + (1+S_{12})^{-1}\left[\begin{array}{l}(11|11) + (11|12) + (11|21) + (11|22) \\ -\frac{1}{2}(11|11) - \frac{1}{2}(11|21) - \frac{1}{2}(12|11) - \frac{1}{2}(12|21)\end{array}\right] \tag{3.365}$$

$$= H_{11}^{\text{core}} + (1+S_{12})^{-1}\left[\begin{array}{l}(11|11) + (11|12) + (11|12) + (11|22) \\ -\frac{1}{2}(11|11) - \frac{1}{2}(11|12) - \frac{1}{2}(11|12) - \frac{1}{2}(12|12)\end{array}\right] \tag{3.366}$$

$$= H_{11}^{\text{core}} + (1+S_{12})^{-1}\left[\frac{1}{2}(11|11) + (11|12) + (11|22) - \frac{1}{2}(12|12)\right] \tag{3.367}$$

$$F_{12} = H_{12}^{\text{core}} + (1+S_{12})^{-1}\sum_{\lambda,\sigma}\left[(12|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(1\lambda|\sigma 2)\right] \tag{3.368}$$

$$= H_{12}^{\text{core}} + (1+S_{12})^{-1}\left[\begin{array}{l}(12|11) + (12|12) + (12|21) + (12|22) \\ -\frac{1}{2}(11|12) - \frac{1}{2}(11|22) - \frac{1}{2}(12|12) - \frac{1}{2}(12|22)\end{array}\right] \tag{3.369}$$

$$= H_{12}^{\text{core}} + (1+S_{12})^{-1}\left[\begin{array}{l}(11|12) + (12|12) + (12|12) + (11|12) \\ -\frac{1}{2}(11|12) - \frac{1}{2}(11|22) - \frac{1}{2}(12|12) - \frac{1}{2}(11|12)\end{array}\right] \tag{3.370}$$

$$= H_{12}^{\text{core}} + (1+S_{12})^{-1}\left[(11|12) + \frac{3}{2}(12|12) - \frac{1}{2}(11|22)\right] \tag{3.371}$$

$$F_{21} = F_{12} \qquad \left(\begin{array}{l} \because \boldsymbol{F} \text{ はエルミート行列であり、} \\ \text{基底関数として実関数を用いているので} \\ \boldsymbol{F} \text{ が対称行列になるため} \end{array} \right) \tag{3.372}$$

$$\begin{aligned}
F_{22} &= H_{22}^{\text{core}} + (1+S_{12})^{-1} \left[\begin{array}{l} (22|11) + (22|12) + (22|21) + (22|22) \\ -\frac{1}{2}(21|12) - \frac{1}{2}(21|22) - \frac{1}{2}(22|12) - \frac{1}{2}(22|22) \end{array} \right] && (3.373) \\
&= H_{22}^{\text{core}} + (1+S_{12})^{-1} \left[\begin{array}{l} (22|11) + (22|12) + (22|12) + (22|22) \\ -\frac{1}{2}(21|12) - \frac{1}{2}(22|12) - \frac{1}{2}(22|12) - \frac{1}{2}(22|22) \end{array} \right] && (3.374) \\
&= H_{22}^{\text{core}} + (1+S_{12})^{-1} \left[(22|11) + (22|12) + \frac{1}{2}(22|22) - \frac{1}{2}(21|12) \right] && (3.375) \\
&= H_{11}^{\text{core}} + (1+S_{12})^{-1} \left[(11|22) + (11|12) + \frac{1}{2}(11|11) - \frac{1}{2}(12|12) \right] && (3.376) \\
&= F_{11} && (3.377)
\end{aligned}$$

である。ここで $H_{11}^{\text{core}} = H_{22}^{\text{core}}$ としたが、これは問題 3.23 での結果を用いている。問題 3.23 では ${H_2}^+$ の核-1 電子ハミルトニアン行列 $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$ について考えたが、H_2 の $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$ についても同様の議論が成立するためである。これは最小基底関数系を用いていることと等核二原子分子であることに起因する。

Fock 行列の各要素の値について考える。核間距離が $R = 1.4$ a.u. であるとき核-1 電子ハミルトニアン行列は

$$H_{11}^{\text{core}} = -1.1204 \qquad\qquad H_{12}^{\text{core}} = -0.9584 \tag{3.378}$$

であり、2 電子積分は

$$(11|11) = 0.7746 \qquad (11|22) = 0.5697 \qquad (11|12) = 0.4441 \qquad (12|12) = 0.2970 \tag{3.379}$$

である。従って、Fock 行列の要素は

$$\begin{aligned}
F_{11} = F_{22} &= H_{11}^{\text{core}} + (1+S_{12})^{-1} \left[\frac{1}{2}(11|11) + (11|12) + (11|22) - \frac{1}{2}(12|12) \right] && (3.380) \\
&= -1.1204 + (1+0.6593)^{-1} \left[\frac{1}{2} \cdot 0.7746 + 0.4441 + 0.5697 - \frac{1}{2} \cdot 0.2970 \right] && (3.381) \\
&= -0.3655 && (3.382)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F_{12} = F_{21} &= H_{12}^{\text{core}} + (1+S_{12})^{-1} \left[(11|12) + \frac{3}{2}(12|12) - \frac{1}{2}(11|22) \right] && (3.383) \\
&= -0.9584 + (1+0.6593)^{-1} \left[0.4441 + \frac{3}{2} \cdot 0.2970 - \frac{1}{2} \cdot 0.5697 \right] && (3.384) \\
&= -0.5939 && (3.385)
\end{aligned}$$

である。

問題 3.26

問

最小基底関数における H_2 の軌道エネルギーが、Roothaan 方程式より

$$\epsilon_1 = \frac{F_{11}+F_{12}}{1+S_{12}} = -0.5782 \text{ a.u.} \tag{3.386}$$

$$\epsilon_2 = \frac{F_{11}-F_{12}}{1-S_{12}} = +0.6703 \text{ a.u.} \tag{3.387}$$

となることを示せ。

解

前問 3.25 より $F_{11}=F_{22}, F_{12}=F_{21}$ である。従って、Roothaan 方程式は

$$\begin{aligned}&\begin{bmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{12} & F_{11} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} [2(1+S_{12})]^{-1/2} & [2(1-S_{12})]^{-1/2} \\ [2(1+S_{12})]^{-1/2} & [2(1-S_{12})]^{-1/2} \end{bmatrix} \\ &\quad = \begin{bmatrix} 1 & S_{12} \\ S_{12} & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} [2(1+S_{12})]^{-1/2} & [2(1-S_{12})]^{-1/2} \\ [2(1+S_{12})]^{-1/2} & -[2(1-S_{12})]^{-1/2} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \epsilon_1 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 \end{bmatrix}\end{aligned} \tag{3.388}$$

$$\begin{cases} \epsilon_1 = \dfrac{F_{11}+F_{12}}{1+S_{12}} \\ \epsilon_2 = \dfrac{F_{11}-F_{12}}{1-S_{12}} \end{cases} \tag{3.389}$$

となる。解く過程は問題 3.23 と同一であるので省略する。

前問より $F_{11}=-0.3655, F_{12}=-0.5939$、また、$S_{12}=0.6593$ であるので

$$\begin{cases} \epsilon_1 = \dfrac{-0.3655-0.5939}{1+0.6593} = -0.5782 \\ \epsilon_2 = \dfrac{-0.3655+0.5939}{1-0.6593} = 0.6704 \end{cases} \tag{3.390}$$

である。

問題 3.27

問

最小基底関数における H_2 の全電子エネルギー E_0 が

$$E_0 = \frac{F_{11}+H_{11}^{\text{core}}+F_{12}+H_{12}^{\text{core}}}{1+S_{12}} = -1.8310 \text{ a.u.} \tag{3.391}$$

であることを示せ。更に核の反発も含めた全エネルギー E_{tot} が

$$E_{\text{tot}} = -1.1167 \text{ a.u.} \tag{3.392}$$

であることを示せ。

解

全電子エネルギー E_0 は次式より求められる。

$$E_0 = \frac{1}{2}\sum_{\mu}\sum_{\nu} P_{\nu\mu}(H_{\mu\nu}^{\mathrm{core}} + F_{\mu\nu}) \tag{3.393}$$

既に見ている通り

$$P_{\mu\nu} = (1+S_{12})^{-1} \qquad (\mu = 1,2,\ \nu = 1,2) \tag{3.394}$$

である。従って、

$$E_0 = \frac{1}{2(1+S_{12})}\sum_{\mu}\sum_{\nu}(H_{\mu\nu}^{\mathrm{core}} + F_{\mu\nu}) \tag{3.395}$$

$$= \frac{1}{2(1+S_{12})}\left(H_{11}^{\mathrm{core}} + H_{12}^{\mathrm{core}} + H_{21}^{\mathrm{core}} + H_{22}^{\mathrm{core}} + F_{11} + F_{12} + F_{21} + F_{22}\right) \tag{3.396}$$

$$= \frac{1}{2(1+S_{12})}\left(2H_{11}^{\mathrm{core}} + 2H_{12}^{\mathrm{core}} + 2F_{11} + 2F_{12}\right) \tag{3.397}$$

$$= \frac{H_{11}^{\mathrm{core}} + H_{12}^{\mathrm{core}} + F_{11} + F_{12}}{1+S_{12}} \tag{3.398}$$

となる。最小基底関数で核間距離が $R = 1.4$ a.u. の $\mathrm{H_2}$ では

$$H_{11}^{\mathrm{core}} = -1.1204 \qquad H_{12}^{\mathrm{core}} = -0.9584 \qquad F_{11} = -0.3655 \qquad F_{12} = -0.5939 \qquad S_{12} = 0.6593 \tag{3.399}$$

であるので

$$E_0 = \frac{-1.1204 - 0.9584 - 0.3655 - 0.5939}{1+0.6593} \tag{3.400}$$

$$= -1.8310 \tag{3.401}$$

となる。

全エネルギー E_{tot} については

$$E_{\mathrm{tot}} = E_0 + \sum_{A}\sum_{B>A}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \tag{3.402}$$

$$= E_0 + \frac{1}{R} \tag{3.403}$$

$$= -1.8310 + \frac{1}{1.4} \tag{3.404}$$

$$= -1.1167 \tag{3.405}$$

である。

問題 3.28

問

基底関数 ϕ_1, ϕ_2 を Schmidt の方法で規格直交化すると変換行列 X は

$$X_{\mathrm{Schmidt}} = \begin{bmatrix} 1 & -\dfrac{S_{12}}{\sqrt{1-S_{12}^2}} \\ 0 & \dfrac{1}{\sqrt{1-S_{12}^2}} \end{bmatrix} \tag{3.406}$$

となる。このとき、新たに得られる基底 $\phi'_\mu = \sum_\nu X_{\nu\mu}\phi_\nu$ が確かに規格直交化されていることを示せ。

解

新しい基底関数は

$$\begin{aligned} \phi'_1 &= X_{11}\phi_1 + X_{21}\phi_2 & \phi'_2 &= X_{12}\phi_1 + X_{22}\phi_2 \qquad (3.407) \\ &= \phi_1 & &= -\frac{S_{12}}{\sqrt{1-S_{12}^2}}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{1-S_{12}^2}}\phi_2 \qquad (3.408) \end{aligned}$$

である。

まず、規格化されているかを調べる。

$$\begin{aligned} \langle \phi'_1 | \phi'_1 \rangle &= \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle & (3.409) \\ &= 1 & (3.410) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \phi'_2 | \phi'_2 \rangle &= \langle (X_{12}\phi_1 + X_{22}\phi_2) | (X_{12}\phi_1 + X_{22}\phi_2) \rangle & (3.411) \\ &= {X_{12}}^* X_{12} \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle + {X_{12}}^* X_{22} \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle + {X_{22}}^* X_{12} \langle \phi_2 | \phi_1 \rangle + {X_{22}}^* X_{22} \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle & (3.412) \\ &= \frac{S_{12}^2}{1-S_{12}^2} \cdot 1 - \frac{S_{12}}{1-S_{12}^2} \cdot S_{12} - \frac{S_{12}}{1-S_{12}^2} \cdot S_{12} + \frac{1}{1-S_{12}^2} \cdot 1 & (3.413) \\ &= \frac{S_{12}^2 - S_{12}^2 - S_{12}^2 + 1}{1-S_{12}^2} & (3.414) \\ &= 1 & (3.415) \end{aligned}$$

である。従って、確かに規格化されている。

次に直交化されているかを調べる。

$$\begin{aligned} \langle \phi'_1 | \phi'_2 \rangle &= X_{12} \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle + X_{22} \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle & (3.416) \\ &= -\frac{S_{12}}{\sqrt{1-S_{12}^2}} \cdot 1 + \frac{1}{\sqrt{1-S_{12}^2}} \cdot S_{12} & (3.417) \\ &= 0 & (3.418) \end{aligned}$$

である。従って、確かに直交化されている。

問題 3.29

問

STO-3G における HeH^+ の全電子エネルギー E_0 は結合距離 $R \to \infty$ のとき

$$E_0(R \to \infty) = 2T_{11} + 2V_{11}^1 + (\phi_1\phi_1|\phi_2\phi_2) \tag{3.419}$$

となることを示せ。ここで He を原子 1 とし、H を原子 2 としている。

解

極限における密度行列は

$$\boldsymbol{P}_{R\to\infty} = \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{3.420}$$

である。従って、全電子エネルギー E_0 は

$$\begin{aligned}
E_0(R \to \infty) &= \frac{1}{2}\sum_\mu \sum_\nu P_{\nu\mu}\left(H_{\mu\nu}^{\mathrm{core}} + F_{\mu\nu}\right) && (3.421)\\
&= \frac{1}{2}P_{11}\left(H_{11}^{\mathrm{core}} + F_{11}\right) && (3.422)\\
&= H_{11}^{\mathrm{core}} + F_{11} && (3.423)\\
&= 2H_{11}^{\mathrm{core}} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}\left[(11|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(1\lambda|\sigma 1)\right] && (3.424)\\
&= 2H_{11}^{\mathrm{core}} + 2\left[(11|11) - \frac{1}{2}(11|11)\right] && (3.425)\\
&= 2T_{11} + 2V_{11}^{\mathrm{nucl}} + (11|11) && (3.426)
\end{aligned}$$

となる。V^{nucl} は全ての原子核と 1 つの電子の間の引力のエネルギーを表しており、

$$\begin{aligned}
V_{11}^{\mathrm{nucl}} &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \phi_1{}^*(1)\left[-\sum_A \frac{Z_A}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{R}_A|}\right]\phi_1(1) && (3.427)\\
&= \sum_A \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \phi_1{}^*(1)\left[-\frac{Z_A}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{R}_A|}\right]\phi_1(1) && (3.428)\\
&= \sum_A V_{11}^A && (3.429)\\
&= V_{11}^1 + V_{11}^2 && (3.430)
\end{aligned}$$

となっている。このうち V_{11}^2 については原子 2(水素) の原子核と電子の間のクーロン引力を表す。結合距離を極限まで大きくとると電子は原子 1(ヘリウム) の周りに局在化するため、電子と水素原子核の間の相互作用はゼロに漸近する。従って、

$$V_{11}^2(R \to \infty) = 0 \tag{3.431}$$

となる。

よって、全電子エネルギー E_0 は

$$E_0(R \to \infty) = 2T_{11} + 2V_{11}^1 + (11|11) \tag{3.432}$$

になる。

問題 3.30

問

4 個の短縮していない 1s Gauss 型関数を用いた He 原子の SCF 計算において、最適化された 1s 軌道が

$$\psi_{1\mathrm{s}} = 0.51380 g_{1\mathrm{s}}(0.298073) + 0.46954 g_{1\mathrm{s}}(1.242567) + 0.15457 g_{1\mathrm{s}}(5.782948) + 0.02373 g_{1\mathrm{s}}(38.47497) \tag{3.433}$$

であることが知られている。これを用いて He の 4-31G 基底関数に類するものを求めよ。

解

He の 4-31G 基底関数は次の通りである。

$$\phi'_{1\mathrm{s}}(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{3} d'_{i,1\mathrm{s}} g_{1\mathrm{s}}(\alpha'_{i,1\mathrm{s}}, \boldsymbol{r}) \tag{3.434}$$

$$\phi''_{1\mathrm{s}}(\boldsymbol{r}) = g_{1\mathrm{s}}(\alpha''_{1\mathrm{s}}, \boldsymbol{r}) \tag{3.435}$$

このうち 2 つ目の $\phi''_{1\mathrm{s}}$ は外側の原子価殻関数と呼ばれるものであり、より広がった基底関数である。従って、これの軌道指数として式 3.433 中で最も小さい 0.298073 を採用することが自然である。よって、求める基底関数は

$$\phi'_{1\mathrm{s}}(\boldsymbol{r}) = N\left(0.46954 g_{1\mathrm{s}}(1.242567) + 0.15457 g_{1\mathrm{s}}(5.782948) + 0.02373 g_{1\mathrm{s}}(38.47497)\right) \tag{3.436}$$

$$\phi''_{1\mathrm{s}}(\boldsymbol{r}) = g_{1\mathrm{s}}(0.298073) \tag{3.437}$$

となる。ここで N は規格化定数であり、以降の議論で求める。

本書の付録中にある、規格化されていない 1s 原始 Gauss 関数の積の積分公式を用いると

$$\int \mathrm{d}\boldsymbol{r} g_{1\mathrm{s}}(\alpha, \boldsymbol{r}) g_{1\mathrm{s}}(\beta, \boldsymbol{r}) = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \tilde{g}_{1\mathrm{s}}(\alpha, \boldsymbol{r}) \left(\frac{2\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \tilde{g}_{1\mathrm{s}}(\beta, \boldsymbol{r}) \tag{3.438}$$

$$= \left(\frac{4\alpha\beta}{\pi^2}\right)^{\frac{3}{4}} \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tilde{g}_{1\mathrm{s}}(\alpha, \boldsymbol{r}) \tilde{g}_{1\mathrm{s}}(\beta, \boldsymbol{r}) \tag{3.439}$$

$$= \left(\frac{4\alpha\beta}{\pi^2}\right)^{\frac{3}{4}} \cdot \left(\frac{\pi}{\alpha+\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}|\mathbf{0}|^2\right) \tag{3.440}$$

$$= 2^{\frac{3}{2}} \alpha^{\frac{3}{4}} \beta^{\frac{3}{4}} (\alpha+\beta)^{-\frac{3}{2}} \tag{3.441}$$

$$= 2^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\alpha\beta}{(\alpha+\beta)^2}\right)^{\frac{3}{4}} \tag{3.442}$$

となる。従って、

$$\langle\phi'_{1\mathrm{s}}|\phi'_{1\mathrm{s}}\rangle = 1 \tag{3.443}$$

$$N^2 2^{\frac{3}{2}}\left(\begin{array}{c} 0.46954^2\left(\frac{1.242567^2}{(1.242567+1.242567)^2}\right)^{\frac{3}{4}} + 2\cdot 0.46954\cdot 0.15457\left(\frac{1.242567\cdot 5.782948}{(1.242567+5.782948)^2}\right)^{\frac{3}{4}} \\ +0.15457^2\left(\frac{5.782948^2}{(5.782948+5.782948)^2}\right)^{\frac{3}{4}} + 2\cdot 0.15457\cdot 0.02373\left(\frac{5.782948\cdot 38.47497}{(5.782948+38.47497)^2}\right)^{\frac{3}{4}} \\ +0.02373^2\left(\frac{38.47497^2}{(38.47497+38.47497)^2}\right)^{\frac{3}{4}} + 2\cdot 0.02373\cdot 0.46954\left(\frac{38.47497\cdot 1.242567}{(38.47497+1.242567)^2}\right)^{\frac{3}{4}} \end{array}\right) = 1 \tag{3.444}$$

$$N^2\cdot 2^{\frac{3}{2}}\cdot 0.12386 = 1 \tag{3.445}$$

$$N = 1.68953 \tag{3.446}$$

となるので、求める基底関数は

$$\phi'_{1\mathrm{s}}(\boldsymbol{r}) = 0.79330 g_{1\mathrm{s}}(1.242567) + 0.26115 g_{1\mathrm{s}}(5.782948) + 0.04009 g_{1\mathrm{s}}(38.47497) \tag{3.447}$$

$$\phi''_{1\mathrm{s}}(\boldsymbol{r}) = g_{1\mathrm{s}}(0.298073) \tag{3.448}$$

である。

問題 3.31

問

ベンゼンについて、STO-3G、4-31G、6-31G*、6-31G** の基底関数の総数を求めよ。

解

ベンゼンの分子式は C_6H_6 である。従って、元素 C、H それぞれについて基底関数を求めればよい。

元素 C について考える。STO-3G では 1s, 2s, $2\mathrm{p}_x$, $2\mathrm{p}_y$, $2\mathrm{p}_z$ の 5 個の基底関数を用いる。4-31G では 1s, 2s′, $2\mathrm{p}'_x$, $2\mathrm{p}'_y$, $2\mathrm{p}'_z$, 2s″, $2\mathrm{p}''_x$, $2\mathrm{p}''_y$, $2\mathrm{p}''_z$ の 9 個である。6-31G* と 6-31G** では 1s, 2s′, $2\mathrm{p}'_x$, $2\mathrm{p}'_y$, $2\mathrm{p}'_z$, 2s″, $2\mathrm{p}''_x$, $2\mathrm{p}''_y$, $2\mathrm{p}''_z$, $3\mathrm{d}_{xx}$, $3\mathrm{d}_{yy}$, $3\mathrm{d}_{zz}$, $3\mathrm{d}_{xy}$, $3\mathrm{d}_{yz}$, $3\mathrm{d}_{zx}$ の 15 個である。

次に元素 H について考える。STO-3G では 1s の 1 個である。4-31G と 6-31G* では 1s′, 1s″ の 2 個である。6-31G** では 1s′, 1s″, $2\mathrm{p}_x$, $2\mathrm{p}_y$, $2\mathrm{p}_z$ の 5 個である。

従って、STO-3G では $6\times5+6\times1=36$、4-31G では $6\times9+6\times2=66$、6-31G* では $6\times15+6\times2=102$、6-31G** では $6\times15+6\times5=120$ 個の基底関数を用いることになる。

問題 3.32

問

各基底関数系 (STO-3G, 4-31G, 6-31G*, 6-31G**) と Hartree-Fock 極限における分子の SCF 全エネルギーを用いて、以下の反応

$$N_2 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,NH_3 \tag{3.449}$$

$$CO + 3\,H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O \tag{3.450}$$

の反応前後のエネルギー差 ΔE を計算せよ。

また、ゼロ点振動エネルギーの差についても計算し、それの ΔE への寄与を考えよ。

解

表 3.1 に本書に示されている各分子の全エネルギーを示した。この表を元に、ΔE を計算した結果を N_2 の還元反応については表 3.2 に、CO の還元反応については表 3.3 に示す。

表 3.1. 各基底関数系による H_2, N_2, NH_3, CO, CH_4, H_2O の SCF 全エネルギー (a.u.)

基底関数系	H_2	N_2	NH_3	CO	CH_4	H_2O
STO-3G	−1.117	−107.496	−55.454	−111.225	−39.727	−74.963
4-31G	−1.127	−108.754	−56.102	−112.552	−40.140	−75.907
6-31G*	−1.127	−108.942	−56.184	−112.737	−40.195	−76.011
6-31G**	−1.131	−108.942	−56.195	−112.737	−40.202	−76.023
HF 極限	−1.134	−108.997	−56.225	−112.791	−40.225	−76.065

表 3.2. 各基底関数系での $N_2 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,NH_3$ の ΔE

基底関数系	ΔE/a.u.	ΔE/kcal mol^{-1}
STO-3G	$2 \times (-55.454) - \{3 \times (-1.117) - 107.496\} = -0.061$	−38
4-31G	$2 \times (-56.102) - \{3 \times (-1.127) - 108.754\} = -0.069$	−43
6-31G*	$2 \times (-56.184) - \{3 \times (-1.127) - 108.942\} = -0.045$	−28
6-31G**	$2 \times (-56.195) - \{3 \times (-1.131) - 108.942\} = -0.055$	−34
HF 極限	$2 \times (-56.225) - \{3 \times (-1.134) - 108.997\} = -0.051$	−32

この計算結果から次のことが言える。どちらの反応においても、どの基底関数をつかっても ΔE の符号は変わらない。Hartree-Fock 理論ではどちらの反応も発熱反応であると言える。また、どちらの反応においても 10 kcal mol^{-1} 程度の誤差が基底関数によって生じていることが言える。

実験値と比較する。実験では、0 K における ΔH は N_2 で −18.604 kcal mol^{-1}、CO で −45.894 kcal mol^{-1} である。ΔH と ΔE の間には $\Delta(PV)$ の差があるものの、大小の順序や符号などはよく再現できていると考えられる。ただし、どちらの反応についても実験値の ΔH に対して計算値の ΔE は 14 kcal mol^{-1} ほど小さい。

表 3.3. 各基底関数系での $\mathbf{CO + 3\,H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O}$ の ΔE

基底関数系	ΔE/a.u.	ΔE/kcal mol^{-1}
STO-3G	$-39.727 - 74.963 - \{3 \times (-1.117) - 111.225\} = -0.114$	-71.5
4-31G	$-40.140 - 75.907 - \{3 \times (-1.127) - 112.552\} = -0.114$	-71.5
6-31G*	$-40.195 - 76.011 - \{3 \times (-1.127) - 112.737\} = -0.088$	-55
6-31G**	$-40.202 - 76.023 - \{3 \times (-1.131) - 112.737\} = -0.095$	-60
HF 極限	$-40.225 - 76.065 - \{3 \times (-1.134) - 112.791\} = -0.097$	-61

次にゼロ点振動エネルギーについて考える。各分子のゼロ点振動エネルギー $\frac{1}{2}h\nu_0$ を表 3.4 に示した。N_2 の還元反応におけるゼロ点振動エネルギーの差 $\Delta E_{\mathrm{v,N_2}}$ は

$$\Delta E_{\mathrm{v,N_2}} = \left(2 \cdot (1.35 + 2.32 + 2.32 + 4.77 + 4.85 + 4.85) - 3.35 - 3 \cdot 6.18\right) \mathrm{kcal\,mol^{-1}} \tag{3.451}$$

$$= 19.03\ \mathrm{kcal\,mol^{-1}} \tag{3.452}$$

である。また、CO の還元反応については

$$\Delta E_{\mathrm{v,CO}} = \left(\begin{array}{l} (1.86 + 1.86 + 1.86 + 2.17 + 2.17 + 4.14 + 4.2 + 4.2 + 4.2) + (2.28 + 5.13 + 5.33) \\ \quad -3.08 - 3 \cdot 6.18 \end{array} \right) \mathrm{kcal\,mol^{-1}} \tag{3.453}$$

$$= 17.8\ \mathrm{kcal\,mol^{-1}} \tag{3.454}$$

この値は、SCF 全エネルギーの差 ΔE と実験によるエンタルピー変化 ΔH の誤差をよく説明している。また、ΔE と ΔE_{v} のオーダーは同じである。従って、反応のエネルギー差を考えるうえでゼロ点振動エネルギーは考慮されるべきと考えられる。

問題 3.33

問

非制限スピン軌道のもとでの空間軌道 ψ_j^α に対する Fock 演算子は

$$f^\alpha(\boldsymbol{r}_1) = \int \mathrm{d}\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(\boldsymbol{x}_1) \alpha(\omega_1) \tag{3.455}$$

である。これを式変形して

$$f^\alpha(1) = h(1) + \sum_a^{N^\alpha} \left(J_a^\alpha(1) - K_a^\alpha(1)\right) + \sum_a^{N^\beta} J_a^\beta(1) \tag{3.456}$$

となることを示せ。ここで

$$J_a^\alpha(1) = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \psi_a^{\alpha *}(2) r_{12}^{-1} \psi_a^\alpha(2) \tag{3.457}$$

$$J_a^\beta(1) = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \psi_a^{\beta *}(2) r_{12}^{-1} \psi_a^\beta(2) \tag{3.458}$$

$$K_a^\alpha(1) = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \psi_a^{\alpha *}(2) r_{12}^{-1} \mathscr{P}_{12} \psi_a^\alpha(2) \tag{3.459}$$

である。

表 3.4. 各分子のゼロ点振動エネルギーの実験値

分子	$\frac{1}{2}h\nu_0/\mathrm{kcal\,mol^{-1}}$
H_2	6.18
N_2	3.35
CO	3.08
H_2O	2.28
	5.13
	5.33
NH_3	1.35
	2.32(2)
	4.77
	4.85(2)
CH_4	1.86(3)
	2.17(2)
	4.14
	4.2(3)

解

スピン軌道に対する Fock 演算子は

$$f(\boldsymbol{x}_1) = h(\boldsymbol{r}_1) + \sum_a^N \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \chi_a{}^*(\boldsymbol{x}_2) r_{12}^{-1}(1-\mathscr{P}_{12})\chi_a(\boldsymbol{x}_2) \tag{3.460}$$

である。第 2 項の全占有スピン軌道についての和を、全占有 α スピン軌道についての和と全占有 β スピン軌道についての和に分解すると、

$$\begin{aligned} f(\boldsymbol{x}_1) &= h(\boldsymbol{r}_1) + \sum_a^{N^\alpha} \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \psi_a^{\alpha*}(\boldsymbol{r}_2)\alpha^*(\omega_2) r_{12}^{-1}(1-\mathscr{P}_{12})\psi_a^\alpha(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\omega_2) \\ &\quad + \sum_a^{N^\beta} \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \psi_a^{\beta*}(\boldsymbol{r}_2)\beta^*(\omega_2) r_{12}^{-1}(1-\mathscr{P}_{12})\psi_a^\beta(\boldsymbol{r}_2)\beta(\omega_2) \end{aligned} \tag{3.461}$$

$$\begin{aligned} &= h(\boldsymbol{r}_1) + \sum_a^{N^\alpha} \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \psi_a^{\alpha*}(\boldsymbol{r}_2) r_{12}^{-1}\psi_a^\alpha(\boldsymbol{r}_2) - \sum_a^{N^\alpha} \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \psi_a^{\alpha*}(\boldsymbol{r}_2)\alpha^*(\omega_2) r_{12}^{-1}\psi_a^\alpha(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)\mathscr{P}_{1\to 2} \\ &\quad + \sum_a^{N^\beta} \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \psi_a^{\beta*}(\boldsymbol{r}_2) r_{12}^{-1}\psi_a^\beta(\boldsymbol{r}_2) - \sum_a^{N^\beta} \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \psi_a^{\beta*}(\boldsymbol{r}_2)\beta^*(\omega_2) r_{12}^{-1}\psi_a^\beta(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1)\mathscr{P}_{1\to 2} \end{aligned} \tag{3.462}$$

$$\begin{aligned} &= h(\boldsymbol{r}_1) + \sum_a^{N^\alpha} J_a^\alpha(\boldsymbol{r}_1) - \sum_a^{N^\alpha} \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \psi_a^{\alpha*}(\boldsymbol{r}_2)\alpha^*(\omega_2) r_{12}^{-1}\psi_a^\alpha(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)\mathscr{P}_{1\to 2} \\ &\quad + \sum_a^{N^\beta} J_a^\beta(\boldsymbol{r}_1) - \sum_a^{N^\beta} \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \psi_a^{\beta*}(\boldsymbol{r}_2)\beta^*(\omega_2) r_{12}^{-1}\psi_a^\beta(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1)\mathscr{P}_{1\to 2} \end{aligned} \tag{3.463}$$

となる。従って、$f^\alpha(1)$ は

$$
\begin{aligned}
f^\alpha(\boldsymbol{r}_1) &= \int \mathrm{d}\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(\boldsymbol{x}_1)\alpha(\omega_1) &(3.464)\\
&= \left(h(\boldsymbol{r}_1) + \sum_a^{N^\alpha} J_a^\alpha(\boldsymbol{r}_1) + \sum_a^{N^\beta} J_a^\beta(\boldsymbol{r}_1) \right) \int \mathrm{d}\omega_1 \alpha^*(\omega_1)\alpha(\omega_1)\\
&\quad - \int \mathrm{d}\omega_1 \alpha^*(\omega_1) \sum_a^{N^\alpha} \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \psi_a^{\alpha *}(\boldsymbol{r}_2)\alpha^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_a^\alpha(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)\mathscr{P}_{1\to 2}\alpha(\omega_1)\\
&\quad - \int \mathrm{d}\omega_1 \alpha^*(\omega_1) \sum_a^{N^\beta} \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \psi_a^{\beta *}(\boldsymbol{r}_2)\beta^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_a^\beta(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1)\mathscr{P}_{1\to 2}\alpha(\omega_1) &(3.465)\\
&= h(\boldsymbol{r}_1) + \sum_a^{N^\alpha} J_a^\alpha(\boldsymbol{r}_1) + \sum_a^{N^\beta} J_a^\beta(\boldsymbol{r}_1)\\
&\quad - \sum_a^{N^\alpha} \int \mathrm{d}\omega_1 \alpha^*(\omega_1) \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \psi_a^{\alpha *}(\boldsymbol{r}_2)\alpha^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_a^\alpha(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2)\mathscr{P}_{\boldsymbol{r}_1\to \boldsymbol{r}_2}\\
&\quad - \sum_a^{N^\beta} \int \mathrm{d}\omega_1 \alpha^*(\omega_1) \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \psi_a^{\beta *}(\boldsymbol{r}_2)\beta^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_a^\beta(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\mathscr{P}_{\boldsymbol{r}_1\to \boldsymbol{r}_2} &(3.466)\\
&= h(\boldsymbol{r}_1) + \sum_a^{N^\alpha} J_a^\alpha(\boldsymbol{r}_1) + \sum_a^{N^\beta} J_a^\beta(\boldsymbol{r}_1)\\
&\quad - \sum_a^{N^\alpha} \int \mathrm{d}\omega_1 \alpha^*(\omega_1)\alpha(\omega_1) \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \psi_a^{\alpha *}(\boldsymbol{r}_2)\alpha^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_a^\alpha(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_2)\mathscr{P}_{\boldsymbol{r}_1\to \boldsymbol{r}_2}\\
&\quad - \sum_a^{N^\beta} \int \mathrm{d}\omega_1 \alpha^*(\omega_1)\beta(\omega_1) \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 \psi_a^{\beta *}(\boldsymbol{r}_2)\beta^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_a^\beta(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_2)\mathscr{P}_{\boldsymbol{r}_1\to \boldsymbol{r}_2} &(3.467)\\
&= h(\boldsymbol{r}_1) + \sum_a^{N^\alpha} J_a^\alpha(\boldsymbol{r}_1) + \sum_a^{N^\beta} J_a^\beta(\boldsymbol{r}_1)\\
&\quad - \sum_a^{N^\alpha} \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \psi_a^{\alpha *}(\boldsymbol{r}_2) r_{12}^{-1} \psi_a^\alpha(\boldsymbol{r}_1)\mathscr{P}_{\boldsymbol{r}_1\to \boldsymbol{r}_2} &(3.468)\\
&= h(\boldsymbol{r}_1) + \sum_a^{N^\alpha} J_a^\alpha(\boldsymbol{r}_1) + \sum_a^{N^\beta} J_a^\beta(\boldsymbol{r}_1) - \sum_a^{N^\alpha} \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \psi_a^{\alpha *}(\boldsymbol{r}_2) r_{12}^{-1} \mathscr{P}_{\boldsymbol{r}_1\boldsymbol{r}_2} \psi_a^\alpha(\boldsymbol{r}_2) &(3.469)\\
&= h(\boldsymbol{r}_1) + \sum_a^{N^\alpha} J_a^\alpha(\boldsymbol{r}_1) + \sum_a^{N^\beta} J_a^\beta(\boldsymbol{r}_1) - \sum_a^{N^\alpha} K_a^\alpha(\boldsymbol{r}_1) &(3.470)
\end{aligned}
$$

となる。

問題 3.34

問

Li 原子の 2 重項基底状態の非制限波動関数は $|\Psi_0\rangle = \left|\psi_1^\alpha \overline{\psi_1^\beta} \psi_2^\alpha\right\rangle$ である。この状態の全電子エネルギーが

$$E_0 = h_{11}^\alpha + h_{11}^\beta + h_{22}^\alpha + J_{12}^{\alpha\alpha} - K_{12}^{\alpha\alpha} + J_{11}^{\alpha\beta} + J_{21}^{\alpha\beta} \tag{3.471}$$

であることを示せ。

解

本書より、一般に全電子エネルギーは

$$E_0 = \sum_a^{N^\alpha} h_{aa}^\alpha + \sum_a^{N^\beta} h_{aa}^\beta + \frac{1}{2}\sum_a^{N^\alpha}\sum_b^{N^\alpha}\left(J_{ab}^{\alpha\alpha} - K_{ab}^{\alpha\alpha}\right) + \frac{1}{2}\sum_a^{N^\beta}\sum_b^{N^\beta}\left(J_{ab}^{\beta\beta} - K_{ab}^{\beta\beta}\right) + \sum_a^{N^\alpha}\sum_b^{N^\beta} J_{ab}^{\alpha\beta} \tag{3.472}$$

で与えられる。

従って、Li の全電子エネルギーは

$$E_0 = \sum_a^{2} h_{aa}^\alpha + \sum_a^{1} h_{aa}^\beta + \frac{1}{2}\sum_a^{2}\sum_b^{2}\left(J_{ab}^{\alpha\alpha} - K_{ab}^{\alpha\alpha}\right) + \frac{1}{2}\sum_a^{1}\sum_b^{1}\left(J_{ab}^{\beta\beta} - K_{ab}^{\beta\beta}\right) + \sum_a^{2}\sum_b^{1} J_{ab}^{\alpha\beta} \tag{3.473}$$

$$\begin{aligned}
&= \left(h_{11}^\alpha + h_{22}^\alpha\right) + \left(h_{11}^\beta\right) + \frac{1}{2}\left(J_{11}^{\alpha\alpha} + J_{12}^{\alpha\alpha} + J_{21}^{\alpha\alpha} + J_{22}^{\alpha\alpha} - K_{11}^{\alpha\alpha} - K_{12}^{\alpha\alpha} - K_{21}^{\alpha\alpha} - K_{22}^{\alpha\alpha}\right) \\
&\quad + \frac{1}{2}\left(J_{11}^{\beta\beta} - K_{11}^{\beta\beta}\right) + \left(J_{11}^{\alpha\beta} + J_{21}^{\alpha\beta}\right) && (3.474) \\
&= h_{11}^\alpha + h_{22}^\alpha + h_{11}^\beta + \frac{1}{2}\left(J_{12}^{\alpha\alpha} + J_{21}^{\alpha\alpha} - K_{12}^{\alpha\alpha} - K_{21}^{\alpha\alpha}\right) + J_{11}^{\alpha\beta} + J_{21}^{\alpha\beta} \\
&\quad \left(\because J_{aa}^{\alpha\alpha} - K_{aa}^{\alpha\alpha} = J_{aa}^{\beta\beta} - K_{aa}^{\beta\beta} = 0\right) && (3.475) \\
&= h_{11}^\alpha + h_{22}^\alpha + h_{11}^\beta + \frac{1}{2}\left(J_{12}^{\alpha\alpha} + J_{12}^{\alpha\alpha} - K_{12}^{\alpha\alpha} - K_{12}^{\alpha\alpha}\right) + J_{11}^{\alpha\beta} + J_{21}^{\alpha\beta} && (3.476) \\
&= h_{11}^\alpha + h_{22}^\alpha + h_{11}^\beta + J_{12}^{\alpha\alpha} - K_{12}^{\alpha\alpha} + J_{11}^{\alpha\beta} + J_{21}^{\alpha\beta} && (3.477)
\end{aligned}$$

である。

問題 3.35

問

非制限軌道における軌道エネルギーは

$$\epsilon_i^\alpha = \left(\psi_i^\alpha \middle| f^\alpha \middle| \psi_i^\alpha\right) \tag{3.478}$$

$$\epsilon_i^\beta = \left(\psi_i^\beta \middle| f^\beta \middle| \psi_i^\beta\right) \tag{3.479}$$

である。これを式変形して

$$\epsilon_i^\alpha = h_{ii}^\alpha + \sum_a^{N^\alpha} (J_{ia}^{\alpha\alpha} - K_{ia}^{\alpha\alpha}) + \sum_a^{N^\beta} J_{ia}^{\alpha\beta} \tag{3.480}$$

$$\epsilon_i^\beta = h_{ii}^\beta + \sum_a^{N^\beta} \left(J_{ia}^{\beta\beta} - K_{ia}^{\beta\beta}\right) + \sum_a^{N^\alpha} J_{ia}^{\beta\alpha} \tag{3.481}$$

となることを示せ。

また、全電子エネルギー E_0 を軌道エネルギーとクーロンエネルギー、交換エネルギーによって表せ。

解

まず、Fock 演算子は

$$f^\alpha(\boldsymbol{r}_1) = h(\boldsymbol{r}_1) + \sum_a^{N^\alpha} (J_a^\alpha(\boldsymbol{r}_1) - K_a^\alpha(\boldsymbol{r}_1)) + \sum_a^{N^\beta} J_a^\beta(\boldsymbol{r}_1) \tag{3.482}$$

$$f^\beta(\boldsymbol{r}_1) = h(\boldsymbol{r}_1) + \sum_a^{N^\beta} \left(J_a^\beta(\boldsymbol{r}_1) - K_a^\beta(\boldsymbol{r}_1)\right) + \sum_a^{N^\alpha} J_a^\alpha(\boldsymbol{r}_1) \tag{3.483}$$

である。

従って、軌道エネルギー ϵ_i^α は

$$\begin{aligned}
\epsilon_i^\alpha &= (\psi_i^\alpha | f^\alpha | \psi_i^\alpha) && (3.484)\\
&= (\psi_i^\alpha | h | \psi_i^\alpha) + \sum_a^{N^\alpha} \{(\psi_i^\alpha | J_a^\alpha | \psi_i^\alpha) - (\psi_i^\alpha | K_a^\alpha | \psi_i^\alpha)\} + \sum_a^{N^\beta} (\psi_i^\alpha | J_a^\beta | \psi_i^\alpha) && (3.485)\\
&= h_{ii}^\alpha + \sum_a^{N^\alpha} (J_{ia}^{\alpha\alpha} - K_{ia}^{\alpha\alpha}) + \sum_a^{N^\beta} J_{ia}^{\alpha\beta} && (3.486)
\end{aligned}$$

となる。同様に軌道エネルギー ϵ_i^β は

$$\begin{aligned}
\epsilon_i^\beta &= (\psi_i^\beta | f^\beta | \psi_i^\beta) && (3.487)\\
&= (\psi_i^\beta | h | \psi_i^\beta) + \sum_a^{N^\beta} \{(\psi_i^\beta | J_a^\beta | \psi_i^\beta) - (\psi_i^\beta | K_a^\beta | \psi_i^\beta)\} + \sum_a^{N^\alpha} (\psi_i^\beta | J_a^\alpha | \psi_i^\beta) && (3.488)\\
&= h_{ii}^\beta + \sum_a^{N^\beta} \left(J_{ia}^{\beta\beta} - K_{ia}^{\beta\beta}\right) + \sum_a^{N^\alpha} J_{ia}^{\beta\alpha} && (3.489)
\end{aligned}$$

となる。

次に全電子エネルギー E_0 について考える。まず、軌道エネルギーの総和は

$$\begin{aligned}
&\sum_a^{N^\alpha}\epsilon_a^\alpha+\sum_a^{N^\beta}\epsilon_a^\beta && (3.490)\\
&=\sum_a^{N^\alpha}h_{aa}^\alpha+\sum_a^{N^\beta}h_{aa}^\beta+\sum_a^{N^\alpha}\sum_b^{N^\alpha}\left(J_{ba}^{\alpha\alpha}-K_{ba}^{\alpha\alpha}\right)+\sum_a^{N^\beta}\sum_b^{N^\beta}\left(J_{ba}^{\beta\beta}-K_{ba}^{\beta\beta}\right)+\sum_a^{N^\alpha}\sum_b^{N^\beta}J_{ab}^{\alpha\beta}+\sum_a^{N^\alpha}\sum_b^{N^\beta}J_{ba}^{\beta\alpha} && (3.491)\\
&=\sum_a^{N^\alpha}h_{aa}^\alpha+\sum_a^{N^\beta}h_{aa}^\beta+\sum_a^{N^\alpha}\sum_b^{N^\alpha}\left(J_{ab}^{\alpha\alpha}-K_{ab}^{\alpha\alpha}\right)+\sum_a^{N^\beta}\sum_b^{N^\beta}\left(J_{ab}^{\beta\beta}-K_{ab}^{\beta\beta}\right)+\sum_a^{N^\alpha}\sum_b^{N^\beta}J_{ab}^{\alpha\beta}+\sum_a^{N^\alpha}\sum_b^{N^\beta}J_{ab}^{\alpha\beta} && (3.492)
\end{aligned}$$

である。一方で、全電子エネルギー E_0 は

$$E_0=\sum_a^{N^\alpha}h_{aa}^\alpha+\sum_a^{N^\beta}h_{aa}^\beta+\frac{1}{2}\sum_a^{N^\alpha}\sum_b^{N^\alpha}\left(J_{ab}^{\alpha\alpha}-K_{ab}^{\alpha\alpha}\right)+\frac{1}{2}\sum_a^{N^\beta}\sum_b^{N^\beta}\left(J_{ab}^{\beta\beta}-K_{ab}^{\beta\beta}\right)+\sum_a^{N^\alpha}\sum_b^{N^\beta}J_{ab}^{\alpha\beta} \tag{3.493}$$

である。従って、

$$E_0=\sum_a^{N^\alpha}\epsilon_a^\alpha+\sum_a^{N^\beta}\epsilon_a^\beta-\frac{1}{2}\sum_a^{N^\alpha}\sum_b^{N^\alpha}\left(J_{ab}^{\alpha\alpha}-K_{ab}^{\alpha\alpha}\right)-\frac{1}{2}\sum_a^{N^\beta}\sum_b^{N^\beta}\left(J_{ab}^{\beta\beta}-K_{ab}^{\beta\beta}\right)-\sum_a^{N^\alpha}\sum_b^{N^\beta}J_{ab}^{\alpha\beta} \tag{3.494}$$

となる。

問題 3.36

問

スピン密度 ρ^S は

$$\rho^S(\boldsymbol{r})=\rho^\alpha(\boldsymbol{r})-\rho^\beta(\boldsymbol{r}) \tag{3.495}$$

$$\rho^\alpha(\boldsymbol{r})=\sum_a^{N^\alpha}|\psi_a^\alpha(\boldsymbol{r})|^2 \tag{3.496}$$

$$\rho^\beta(\boldsymbol{r})=\sum_a^{N^\beta}|\psi_a^\beta(\boldsymbol{r})|^2 \tag{3.497}$$

と定義されている。これを全空間で積分すると

$$\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\rho^S(\boldsymbol{r})=2\langle\mathscr{S}_z\rangle \tag{3.498}$$

となることを示せ。

解

Hartree-Fock 基底状態 $|\Psi_0\rangle$ における $\mathscr{S}_z$ の期待値 $\langle\mathscr{S}_z\rangle$ は

$$\langle\mathscr{S}_z\rangle=\frac{1}{2}\left(N^\alpha-N^\beta\right) \tag{3.499}$$

である。

一方でスピン密度の積分については

$$
\begin{aligned}
\int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \rho^S(\boldsymbol{r}) &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \rho^\alpha(\boldsymbol{r}) - \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \rho^\beta(\boldsymbol{r}) && (3.500)\\
&= \sum_a^{N^\alpha} \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} |\psi_a^\alpha(\boldsymbol{r})|^2 - \sum_a^{N^\beta} \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} |\psi_a^\beta(\boldsymbol{r})|^2 && (3.501)\\
&= \sum_a^{N^\alpha} 1 - \sum_a^{N^\beta} 1 && (3.502)\\
&= N^\alpha - N^\beta && (3.503)\\
&= 2\langle \mathscr{S}_z \rangle && (3.504)
\end{aligned}
$$

である。

問題 3.37

問

α および β 電荷密度は

$$
\rho^\alpha(\boldsymbol{r}) = \sum_a^{N^\alpha} |\psi_a^\alpha(\boldsymbol{r})|^2 \qquad \rho^\beta(\boldsymbol{r}) = \sum_a^{N^\beta} |\psi_a^\beta(\boldsymbol{r})|^2 \tag{3.505}
$$

である。ここから

$$
\rho^\alpha(\boldsymbol{r}) = \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu}^\alpha \phi_\mu(\boldsymbol{r}) {\phi_\nu}^*(\boldsymbol{r}) \qquad \rho^\beta(\boldsymbol{r}) = \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu}^\beta \phi_\mu(\boldsymbol{r}) {\phi_\nu}^*(\boldsymbol{r}) \tag{3.506}
$$

$$
P_{\mu\nu}^\alpha = \sum_a^{N^\alpha} C_{\mu a}^\alpha {C_{\nu a}^\alpha}^* \qquad P_{\mu\nu}^\beta = \sum_a^{N^\beta} C_{\mu a}^\beta {C_{\nu a}^\beta}^* \tag{3.507}
$$

を導出せよ。

解

非制限分子軌道 $\psi_i^\alpha, \psi_i^\beta$ は基底関数 ϕ_μ を使って次の通りに展開される。

$$
\psi_i^\alpha = \sum_\mu C_{\mu i}^\alpha \phi_\mu \qquad \psi_i^\beta = \sum_\mu C_{\mu i}^\beta \phi_\mu \tag{3.508}
$$

これを各電荷密度に代入すると

$$\rho^{\alpha}(\boldsymbol{r}) = \sum_{a}^{N^{\alpha}} |\psi_a^{\alpha}(\boldsymbol{r})|^2 \tag{3.509}$$

$$= \sum_{a}^{N^{\alpha}} \psi_a^{\alpha *}\psi_a^{\alpha} \tag{3.510}$$

$$= \sum_{a}^{N^{\alpha}} \left(\sum_{\mu} C_{\mu a}^{\alpha}\phi_{\mu}\right)^{*} \left(\sum_{\nu} C_{\nu a}^{\alpha}\phi_{\nu}\right) \tag{3.511}$$

$$= \sum_{\mu}\sum_{\nu} \left(\sum_{a}^{N^{\alpha}} C_{\mu a}^{\alpha}{}^{*} C_{\nu a}^{\alpha}\right) \phi_{\mu}{}^{*}\phi_{\nu} \tag{3.512}$$

$$= \sum_{\mu}\sum_{\nu} P_{\nu\mu}^{\alpha}\phi_{\mu}{}^{*}\phi_{\nu} \tag{3.513}$$

$$= \sum_{\mu}\sum_{\nu} P_{\mu\nu}^{\alpha}\phi_{\nu}{}^{*}\phi_{\mu} \tag{3.514}$$

$$\rho^{\beta}(\boldsymbol{r}) = \sum_{a}^{N^{\beta}} |\psi_a^{\beta}(\boldsymbol{r})|^2 \tag{3.515}$$

$$= \sum_{a}^{N^{\beta}} \psi_a^{\beta *}\psi_a^{\beta} \tag{3.516}$$

$$= \sum_{a}^{N^{\beta}} \left(\sum_{\mu} C_{\mu a}^{\beta}\phi_{\mu}\right)^{*} \left(\sum_{\nu} C_{\nu a}^{\beta}\phi_{\nu}\right) \tag{3.517}$$

$$= \sum_{\mu}\sum_{\nu} \left(\sum_{a}^{N^{\beta}} C_{\mu a}^{\beta}{}^{*} C_{\nu a}^{\beta}\right) \phi_{\mu}{}^{*}\phi_{\nu} \tag{3.518}$$

$$= \sum_{\mu}\sum_{\nu} P_{\nu\mu}^{\beta}\phi_{\mu}{}^{*}\phi_{\nu} \tag{3.519}$$

$$= \sum_{\mu}\sum_{\nu} P_{\mu\nu}^{\beta}\phi_{\nu}{}^{*}\phi_{\mu} \tag{3.520}$$

である。

問題 3.38

問

スピン非依存性の 1 電子演算子の和 $\mathscr{O}_1 = \sum_i^N h(i)$ の任意の 1 個の非制限行列式による期待値が

$$\langle \mathscr{O}_1 \rangle = \sum_{\mu}\sum_{\nu} P_{\mu\nu}^{T}(\nu|h|\mu) \tag{3.521}$$

となることを示せ。ここで $P_{\mu\nu}^{T} = P_{\mu\nu}^{\alpha} + P_{\mu\nu}^{\beta}$ である。

解

ある Slater 行列式 $|\Psi\rangle = |\chi_a \chi_b \dots\rangle$ での期待値 $\langle \mathscr{O}_1 \rangle$ は、本書の表 2.3 にて示されている通り

$$\langle \mathscr{O}_1 \rangle = \langle \Psi | \mathscr{O}_1 | \Psi \rangle \tag{3.522}$$

$$= \sum_a^N \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle \tag{3.523}$$

である。この総和を、α スピン軌道についての和と β スピン軌道についての和に分解すると

$$\langle \mathscr{O}_1 \rangle = \sum_a^{N^\alpha} \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \sum_a^{N^\beta} \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle \tag{3.524}$$

$$= \sum_a^{N^\alpha} \langle \psi_a^\alpha | h | \psi_a^\alpha \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle + \sum_a^{N^\beta} \langle \psi_a^\beta | h | \psi_a^\beta \rangle \langle \beta | \beta \rangle \tag{3.525}$$

$$= \sum_a^{N^\alpha} \left\langle \sum_\nu C_{\nu a}^\alpha \phi_\nu \middle| h \middle| \sum_\mu C_{\mu a}^\alpha \phi_\mu \right\rangle + \sum_a^{N^\beta} \left\langle \sum_\nu C_{\nu a}^\beta \phi_\nu \middle| h \middle| \sum_\mu C_{\mu a}^\beta \phi_\mu \right\rangle \tag{3.526}$$

$$= \sum_\nu \sum_\mu \sum_a^{N^\alpha} C_{\nu a}^{\alpha}{}^* C_{\mu a}^\alpha \langle \nu | h | \mu \rangle + \sum_\nu \sum_\mu \sum_a^{N^\beta} C_{\nu a}^{\beta}{}^* C_{\mu a}^\beta \langle \nu | h | \mu \rangle \tag{3.527}$$

$$= \sum_\nu \sum_\mu P_{\mu\nu}^\alpha (\nu | h | \mu) + \sum_\nu \sum_\mu P_{\mu\nu}^\beta (\nu | h | \mu) \tag{3.528}$$

$$= \sum_\mu \sum_\nu \left(P_{\mu\nu}^\alpha + P_{\mu\nu}^\beta \right) (\nu | h | \mu) \tag{3.529}$$

$$= \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu}^T (\nu | h | \mu) \tag{3.530}$$

となる。

問題 3.39

問

次のような 1 電子演算子の和であるスピン依存の演算子

$$\hat{\rho}^S = 2 \sum_i^N \delta(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}) s_z(i) \tag{3.531}$$

を考える。任意の 1 個の非制限行列式による $\hat{\rho}^S$ の期待値が

$$\left\langle \hat{\rho}^S \right\rangle = \rho^S(\boldsymbol{R}) = \mathrm{tr}\big(\boldsymbol{P}^S \boldsymbol{A}\big) \tag{3.532}$$

となることを示せ。

ここで $\rho^S(\boldsymbol{r})$ はスピン密度 $\rho^\alpha(\boldsymbol{r}) - \rho^\beta(\boldsymbol{r})$ であり、$A_{\mu\nu} = \phi_\mu{}^*(\boldsymbol{R}) \phi_\nu(\boldsymbol{R})$ である。

解

前問で利用した 1 電子演算子の行列要素の計算規則

$$\langle \mathscr{O}_1 \rangle = \langle \Psi | \mathscr{O}_1 | \Psi \rangle \tag{3.533}$$

$$= \sum_a^N \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle \tag{3.534}$$

はスピン非依存性の 1 電子演算子を想定して導出されたものであるが、スピン依存性であっても同様の議論が成立する。つまり、

$$\left\langle \hat{\rho}^S \right\rangle = \left\langle \Psi \middle| 2\sum_i^N \delta(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}) s_z(\omega_i) \middle| \Psi \right\rangle \tag{3.535}$$

$$= \sum_a^N \langle \chi_a(\boldsymbol{x}_1) | 2\delta(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{R}) s_z(\omega_1) | \chi_a(\boldsymbol{x}_1) \rangle \tag{3.536}$$

となる。これを式変形すると

$$\left\langle \hat{\rho}^S \right\rangle = 2\sum_a^{N^\alpha} \langle \chi_a(\boldsymbol{x}_1) | \delta(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{R}) s_z(\omega_1) | \chi_a(\boldsymbol{x}_1) \rangle + 2\sum_a^{N^\beta} \langle \chi_a(\boldsymbol{x}_1) | \delta(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{R}) s_z(\omega_1) | \chi_a(\boldsymbol{x}_1) \rangle \tag{3.537}$$

$$= 2\sum_a^{N^\alpha} \langle \psi_a^\alpha(\boldsymbol{r}_1) | \delta(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{R}) | \psi_a^\alpha(\boldsymbol{r}_1) \rangle \langle \alpha(\omega_1) | s_z(\omega_1) | \alpha(\omega_1) \rangle$$

$$+ 2\sum_a^{N^\beta} \langle \psi_a^\beta(\boldsymbol{x}_1) | \delta(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{R}) | \psi_a^\beta(\boldsymbol{r}_1) \rangle \langle \beta(\omega_1) | s_z(\omega_1) | \beta(\omega_1) \rangle \tag{3.538}$$

$$= 2\sum_a^{N^\alpha} \psi_a^{\alpha *}(\boldsymbol{R}) \psi_a^\alpha(\boldsymbol{R}) \cdot \frac{1}{2} \langle \alpha | \alpha \rangle + 2\sum_a^{N^\beta} \psi_a^{\beta *}(\boldsymbol{R}) \psi_a^\beta(\boldsymbol{R}) \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) \langle \beta | \beta \rangle \tag{3.539}$$

$$= \sum_a^{N^\alpha} |\psi_a^\alpha(\boldsymbol{R})|^2 - \sum_a^{N^\beta} |\psi_a^\beta(\boldsymbol{R})|^2 \tag{3.540}$$

$$= \rho^\alpha(\boldsymbol{R}) - \rho^\beta(\boldsymbol{R}) \tag{3.541}$$

$$= \rho^S(\boldsymbol{R}) \tag{3.542}$$

となる。

さらに空間軌道を基底関数で展開すると

$$\left\langle \hat{\rho}^S \right\rangle = \rho^\alpha(\boldsymbol{R}) - \rho^\beta(\boldsymbol{R}) \tag{3.543}$$

$$= \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu}^\alpha \phi_\mu(\boldsymbol{R}) {\phi_\nu}^*(\boldsymbol{R}) - \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu}^\beta \phi_\mu(\boldsymbol{R}) {\phi_\nu}^*(\boldsymbol{R}) \tag{3.544}$$

$$= \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu}^S \phi_\mu(\boldsymbol{R}) {\phi_\nu}^*(\boldsymbol{R}) \tag{3.545}$$

$$= \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu}^S A_{\nu\mu} \tag{3.546}$$

$$= \sum_\mu (\boldsymbol{P}^S \boldsymbol{A})_{\mu\mu} \tag{3.547}$$

$$= \mathrm{tr}\big(\boldsymbol{P}^S \boldsymbol{A}\big) \tag{3.548}$$

となる。

問題 3.40

問

非制限軌道における全電子エネルギー E_0 の式

$$E_0 = \sum_a^{N^\alpha} h_{aa}^\alpha + \sum_a^{N^\beta} h_{aa}^\beta + \frac{1}{2}\sum_a^{N^\alpha}\sum_b^{N^\alpha}(J_{ab}^{\alpha\alpha} - K_{ab}^{\alpha\alpha}) + \frac{1}{2}\sum_a^{N^\beta}\sum_b^{N^\beta}\left(J_{ab}^{\beta\beta} - K_{ab}^{\beta\beta}\right) + \sum_a^{N^\alpha}\sum_b^{N^\beta} J_{ab}^{\alpha\beta} \tag{3.549}$$

を基底関数で展開すると

$$E_0 = \frac{1}{2}\sum_\mu\sum_\nu\left[P_{\nu\mu}^T H_{\mu\nu}^{\mathrm{core}} + P_{\nu\mu}^\alpha F_{\mu\nu}^\alpha + P_{\nu\mu}^\beta F_{\mu\nu}^\beta\right] \tag{3.550}$$

となることを示せ。

解

各積分の基底関数展開をまず考える。

$$\begin{aligned} h_{aa}^\alpha &= (\psi_a^\alpha|h|\psi_a^\alpha) & (3.551)\\ &= \sum_\mu\sum_\nu C_{\mu a}^\alpha{}^* C_{\nu a}^\alpha(\phi_\mu|h|\phi_\nu) & (3.552)\\ &= \sum_\mu\sum_\nu C_{\mu a}^\alpha{}^* C_{\nu a}^\alpha H_{\mu\nu}^{\mathrm{core}} & (3.553)\end{aligned}$$

$$h_{aa}^\beta = (\psi_a^\beta|h|\psi_a^\beta) = \sum_\mu\sum_\nu C_{\mu a}^\beta{}^* C_{\nu a}^\beta H_{\mu\nu}^{\mathrm{core}} \tag{3.554}$$

$$\begin{aligned} J_{ab}^{\alpha\alpha} &= (\psi_a^\alpha\psi_a^\alpha|\psi_b^\alpha\psi_b^\alpha) & (3.555)\\ &= \sum_\mu\sum_\nu C_{\mu a}^\alpha{}^* C_{\nu a}^\alpha(\phi_\mu\phi_\nu|\psi_b^\alpha\psi_b^\alpha) & (3.556)\\ &= \sum_\mu\sum_\nu\sum_\sigma\sum_\lambda C_{\mu a}^\alpha{}^* C_{\nu a}^\alpha C_{\sigma b}^\alpha{}^* C_{\lambda b}^\alpha(\phi_\mu\phi_\nu|\phi_\sigma\phi_\lambda) & (3.557)\end{aligned}$$

$$J_{ab}^{\beta\beta} = (\psi_a^\beta\psi_a^\beta|\psi_b^\beta\psi_b^\beta) = \sum_\mu\sum_\nu\sum_\sigma\sum_\lambda C_{\mu a}^\beta{}^* C_{\nu a}^\beta C_{\sigma b}^\beta{}^* C_{\lambda b}^\beta(\phi_\mu\phi_\nu|\phi_\sigma\phi_\lambda) \tag{3.558}$$

$$J_{ab}^{\alpha\beta} = (\psi_a^\alpha\psi_a^\alpha|\psi_b^\beta\psi_b^\beta) = \sum_\mu\sum_\nu\sum_\sigma\sum_\lambda C_{\mu a}^\alpha{}^* C_{\nu a}^\alpha C_{\sigma b}^\beta{}^* C_{\lambda b}^\beta(\phi_\mu\phi_\nu|\phi_\sigma\phi_\lambda) \tag{3.559}$$

$$\begin{aligned} K_{ab}^{\alpha\alpha} &= (\psi_a^\alpha\psi_b^\alpha|\psi_b^\alpha\psi_a^\alpha) & (3.560)\\ &= \sum_\mu\sum_\nu C_{\mu a}^\alpha{}^* C_{\nu a}^\alpha(\phi_\mu\psi_b^\alpha|\psi_b^\alpha\phi_\nu) & (3.561)\\ &= \sum_\mu\sum_\nu\sum_\sigma\sum_\lambda C_{\mu a}^\alpha{}^* C_{\nu a}^\alpha C_{\sigma b}^\alpha{}^* C_{\lambda b}^\alpha(\phi_\mu\phi_\lambda|\phi_\sigma\phi_\nu) & (3.562)\end{aligned}$$

$$K_{ab}^{\beta\beta} = (\psi_a^\beta \psi_b^\beta | \psi_b^\beta \psi_a^\beta) = \sum_\mu \sum_\nu \sum_\sigma \sum_\lambda C_{\mu a}^{\beta}{}^* C_{\nu a}^\beta C_{\sigma b}^{\beta}{}^* C_{\lambda b}^\beta (\phi_\mu \phi_\lambda | \phi_\sigma \phi_\nu) \tag{3.563}$$

これを全電子エネルギーの式に代入すると

$$\begin{aligned} E_0 & \\ &= \sum_a^{N^\alpha} h_{aa}^\alpha + \sum_a^{N^\beta} h_{aa}^\beta + \frac{1}{2} \sum_a^{N^\alpha} \sum_b^{N^\alpha} (J_{ab}^{\alpha\alpha} - K_{ab}^{\alpha\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_a^{N^\beta} \sum_b^{N^\beta} \left(J_{ab}^{\beta\beta} - K_{ab}^{\beta\beta} \right) + \sum_a^{N^\alpha} \sum_b^{N^\beta} J_{ab}^{\alpha\beta} \end{aligned} \tag{3.564}$$

$$\begin{aligned} &= \sum_a^{N^\alpha} \sum_\mu \sum_\nu C_{\mu a}^{\alpha}{}^* C_{\nu a}^\alpha H_{\mu\nu}^{\mathrm{core}} + \sum_a^{N^\beta} \sum_\mu \sum_\nu C_{\mu a}^{\beta}{}^* C_{\nu a}^\beta H_{\mu\nu}^{\mathrm{core}} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_a^{N^\alpha} \sum_b^{N^\alpha} \left(\begin{array}{l} \sum_\mu \sum_\nu \sum_\sigma \sum_\lambda C_{\mu a}^{\alpha}{}^* C_{\nu a}^\alpha C_{\sigma b}^{\alpha}{}^* C_{\lambda b}^\alpha (\phi_\mu \phi_\nu | \phi_\sigma \phi_\lambda) \\ - \sum_\mu \sum_\nu \sum_\sigma \sum_\lambda C_{\mu a}^{\alpha}{}^* C_{\nu a}^\alpha C_{\sigma b}^{\alpha}{}^* C_{\lambda b}^\alpha (\phi_\mu \phi_\lambda | \phi_\sigma \phi_\nu) \end{array} \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_a^{N^\beta} \sum_b^{N^\beta} \left(\begin{array}{l} \sum_\mu \sum_\nu \sum_\sigma \sum_\lambda C_{\mu a}^{\beta}{}^* C_{\nu a}^\beta C_{\sigma b}^{\beta}{}^* C_{\lambda b}^\beta (\phi_\mu \phi_\nu | \phi_\sigma \phi_\lambda) \\ - \sum_\mu \sum_\nu \sum_\sigma \sum_\lambda C_{\mu a}^{\beta}{}^* C_{\nu a}^\beta C_{\sigma b}^{\beta}{}^* C_{\lambda b}^\beta (\phi_\mu \phi_\lambda | \phi_\sigma \phi_\nu) \end{array} \right) \\ &\quad + \sum_a^{N^\alpha} \sum_b^{N^\beta} \sum_\mu \sum_\nu \sum_\sigma \sum_\lambda C_{\mu a}^{\alpha}{}^* C_{\nu a}^\alpha C_{\sigma b}^{\beta}{}^* C_{\lambda b}^\beta (\phi_\mu \phi_\nu | \phi_\sigma \phi_\lambda) \end{aligned} \tag{3.565}$$

$$\begin{aligned} &= \sum_\mu \sum_\nu P_{\nu\mu}^\alpha H_{\mu\nu}^{\mathrm{core}} + \sum_\mu \sum_\nu P_{\nu\mu}^\beta H_{\mu\nu}^{\mathrm{core}} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_\mu \sum_\nu \sum_\sigma \sum_\lambda \left(P_{\nu\mu}^\alpha P_{\lambda\sigma}^\alpha (\mu\nu|\sigma\lambda) - P_{\nu\mu}^\alpha P_{\lambda\sigma}^\alpha (\mu\lambda|\sigma\nu) \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_\mu \sum_\nu \sum_\sigma \sum_\lambda \left(P_{\nu\mu}^\beta P_{\lambda\sigma}^\beta (\mu\nu|\sigma\lambda) - P_{\nu\mu}^\beta P_{\lambda\sigma}^\beta (\mu\lambda|\sigma\nu) \right) \\ &\quad + \sum_\mu \sum_\nu \sum_\sigma \sum_\lambda P_{\nu\mu}^\alpha P_{\lambda\sigma}^\beta (\mu\nu|\sigma\lambda) \end{aligned} \tag{3.566}$$

$$
E_0 = \frac{1}{2}\sum_{\mu}\sum_{\nu}\left[\begin{array}{l} 2P^{\alpha}_{\nu\mu}H^{\text{core}}_{\mu\nu} + 2P^{\beta}_{\nu\mu}H^{\text{core}}_{\mu\nu} \\ +P^{\alpha}_{\nu\mu}\sum_{\sigma}\sum_{\lambda}\left(P^{\alpha}_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\sigma\lambda) - P^{\alpha}_{\lambda\sigma}(\mu\lambda|\sigma\nu)\right) + P^{\beta}_{\nu\mu}\sum_{\sigma}\sum_{\lambda}\left(P^{\beta}_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\sigma\lambda) - P^{\beta}_{\lambda\sigma}(\mu\lambda|\sigma\nu)\right) \\ +2\sum_{\sigma}\sum_{\lambda}P^{\alpha}_{\nu\mu}P^{\beta}_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\sigma\lambda) \end{array}\right] \tag{3.567}
$$

$$
= \frac{1}{2}\sum_{\mu}\sum_{\nu}\left[\begin{array}{l} (P^{\alpha}_{\nu\mu} + P^{\beta}_{\nu\mu})H^{\text{core}}_{\mu\nu} + P^{\alpha}_{\nu\mu}H^{\text{core}}_{\mu\nu} + P^{\beta}_{\nu\mu}H^{\text{core}}_{\mu\nu} \\ +P^{\alpha}_{\nu\mu}\sum_{\sigma}\sum_{\lambda}\left(P^{\alpha}_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\sigma\lambda) - P^{\alpha}_{\lambda\sigma}(\mu\lambda|\sigma\nu)\right) + P^{\beta}_{\nu\mu}\sum_{\sigma}\sum_{\lambda}\left(P^{\beta}_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\sigma\lambda) - P^{\beta}_{\lambda\sigma}(\mu\lambda|\sigma\nu)\right) \\ +\sum_{\sigma}\sum_{\lambda}P^{\alpha}_{\nu\mu}P^{\beta}_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\sigma\lambda) + \sum_{\sigma}\sum_{\lambda}P^{\alpha}_{\lambda\sigma}P^{\beta}_{\nu\mu}(\sigma\lambda|\mu\nu) \end{array}\right] \tag{3.568}
$$

$$
= \frac{1}{2}\sum_{\mu}\sum_{\nu}\left[\begin{array}{l} P^{T}_{\nu\mu}H^{\text{core}}_{\mu\nu} + P^{\alpha}_{\nu\mu}H^{\text{core}}_{\mu\nu} + P^{\beta}_{\nu\mu}H^{\text{core}}_{\mu\nu} \\ +P^{\alpha}_{\nu\mu}\sum_{\sigma}\sum_{\lambda}\left(P^{\alpha}_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\sigma\lambda) - P^{\alpha}_{\lambda\sigma}(\mu\lambda|\sigma\nu)\right) + P^{\beta}_{\nu\mu}\sum_{\sigma}\sum_{\lambda}\left(P^{\beta}_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\sigma\lambda) - P^{\beta}_{\lambda\sigma}(\mu\lambda|\sigma\nu)\right) \\ +P^{\alpha}_{\nu\mu}\sum_{\sigma}\sum_{\lambda}P^{\beta}_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\sigma\lambda) + P^{\beta}_{\nu\mu}\sum_{\sigma}\sum_{\lambda}P^{\alpha}_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\sigma\lambda) \end{array}\right]
$$

$$
(\because (\mu\nu|\sigma\lambda) = (\sigma\lambda|\mu\nu)) \tag{3.569}
$$

$$
= \frac{1}{2}\sum_{\mu}\sum_{\nu}\left[\begin{array}{l} P^{T}_{\nu\mu}H^{\text{core}}_{\mu\nu} \\ +P^{\alpha}_{\nu\mu}\left\{H^{\text{core}}_{\mu\nu} + \sum_{\sigma}\sum_{\lambda}\left(P^{T}_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\sigma\lambda) - P^{\alpha}_{\lambda\sigma}(\mu\lambda|\sigma\nu)\right)\right\} \\ +P^{\beta}_{\nu\mu}\left\{H^{\text{core}}_{\mu\nu} + \sum_{\sigma}\sum_{\lambda}\left(P^{T}_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\sigma\lambda) - P^{\beta}_{\lambda\sigma}(\mu\lambda|\sigma\nu)\right)\right\} \end{array}\right] \tag{3.570}
$$

$$
= \frac{1}{2}\sum_{\mu}\sum_{\nu}\left[P^{T}_{\nu\mu}H^{\text{core}}_{\mu\nu} + P^{\alpha}_{\nu\mu}F^{\alpha}_{\mu\nu} + P^{\beta}_{\nu\mu}F^{\beta}_{\mu\nu}\right] \tag{3.571}
$$

となる。

問題 3.41

問

メチルラジカル ($CH_3^{\cdot}$) の非制限 Hartree-Fock 計算で得られた、各基底関数系における $\mathscr{S}^2$ の期待値を表 3.5 に示す。

表 3.5. 非制限 HF 計算でのメチルラジカルの $\langle \mathscr{S}^2 \rangle$

基底関数系	$\langle \mathscr{S}^2 \rangle$	混入率 (%)
STO-3G	0.7652	0.5067
4-31G	0.7622	0.4067
6-31G*	0.7618	0.3933
6-31G**	0.7614	0.3800

計算で得られたHartree-Fock基底状態に4重項のみが混入していると仮定する。即ち

$$|\Psi_{\mathrm{UHF}}\rangle = c_1 \,|^2\Psi\rangle + c_2 \,|^4\Psi\rangle \tag{3.572}$$

とする。このとき、混入率を

$$100 \cdot \frac{c_2^2}{c_1^2 + c_2^2} \ \% \tag{3.573}$$

と定義すると、各基底関数での計算結果における混入率がいくつになるかを求めよ。

解

まず、2重項状態は $S = \frac{1}{2}$ $(2S+1=2)$ であり、4重項状態は $S = \frac{3}{2}$ $(2S+1=4)$ である。従って、

$$\mathscr{S}^2 \,|^2\Psi\rangle = \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \,|^2\Psi\rangle = \frac{3}{4} \,|^2\Psi\rangle \tag{3.574}$$

$$\mathscr{S}^2 \,|^4\Psi\rangle = \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} \,|^4\Psi\rangle = \frac{15}{4} \,|^4\Psi\rangle \tag{3.575}$$

である。

Hartree-Fock基底状態の $\left\langle \mathscr{S}^2 \right\rangle$ は

$$\begin{aligned}
\left\langle \mathscr{S}^2 \right\rangle &= \langle \Psi_{\mathrm{UHF}} | \mathscr{S}^2 | \Psi_{\mathrm{UHF}} \rangle & (3.576)\\
&= \left({c_1}^* \langle{}^2\Psi| + {c_2}^* \langle{}^4\Psi| \right) \mathscr{S}^2 \left(c_1 \,|^2\Psi\rangle + c_2 \,|^4\Psi\rangle \right) & (3.577)\\
&= \left({c_1}^* \langle{}^2\Psi| + {c_2}^* \langle{}^4\Psi| \right) \left(\frac{3}{4} c_1 \,|^2\Psi\rangle + \frac{15}{4} c_2 \,|^4\Psi\rangle \right) & (3.578)\\
&= \frac{3}{4}|c_1|^2 + \frac{15}{4}|c_2|^2 \qquad (\because \text{異なる固有値に属する固有関数は直交}) & (3.579)
\end{aligned}$$

と書き表すことが出来る。

また、波動関数の規格化条件から

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1 \tag{3.580}$$

を要請する。従って、$|\Psi_{\mathrm{UHF}}\rangle$ での $\left\langle \mathscr{S}^2 \right\rangle$ は

$$\begin{aligned}
\left\langle \mathscr{S}^2 \right\rangle &= \frac{3}{4}|c_1|^2 + \frac{15}{4}|c_2|^2 & (3.581)\\
&= \frac{3}{4}\left(1 - |c_2|^2\right) + \frac{15}{4}|c_2|^2 & (3.582)\\
&= 3|c_2|^2 + \frac{3}{4} & (3.583)
\end{aligned}$$

であり、

$$|c_2|^2 = \frac{1}{3}\left\langle \mathscr{S}^2 \right\rangle - \frac{1}{4} \tag{3.584}$$

と書ける。c_1, c_2 を実数とすると、4重項の混入率は期待値 $\left\langle \mathscr{S}^2 \right\rangle$ を用いて

$$(\text{混入率}) = 100 \cdot \left(\frac{1}{3}\left\langle \mathscr{S}^2 \right\rangle - \frac{1}{4} \right) \ \% \tag{3.585}$$

と書ける。

よって、各計算における4重項の混入率は表3.5に示す通りになる。

問題 3.42

問

水素分子 H_2 の最小基底関数系における制限分子軌道は次の二つである。

$$\psi_1 = [2(1+S_{12})]^{-1/2}(\phi_1+\phi_2) \tag{3.586}$$
$$\psi_2 = [2(1-S_{12})]^{-1/2}(\phi_1-\phi_2) \tag{3.587}$$

この 2 つから非制限分子軌道を書き表す。占有軌道については

$$\psi_1^\alpha = \cos\theta\psi_1 + \sin\theta\psi_2 \tag{3.588}$$
$$\psi_1^\beta = \cos\theta\psi_1 - \sin\theta\psi_2 \tag{3.589}$$

であり、仮想軌道については

$$\psi_2^\alpha = -\sin\theta\psi_1 + \cos\theta\psi_2 \tag{3.590}$$
$$\psi_2^\beta = \sin\theta\psi_1 + \cos\theta\psi_2 \tag{3.591}$$

とする。

このとき、α 軌道の空間軌道 $\psi_1^\alpha, \psi_2^\alpha$ 同士、β 軌道の空間軌道 $\psi_1^\beta, \psi_2^\beta$ 同士で規格直交系をなしていることを確かめよ。

解

α 軌道から見ていく。

$$\begin{aligned}
\langle\psi_1^\alpha|\psi_1^\alpha\rangle &= \langle(\cos\theta\psi_1+\sin\theta\psi_2)|(\cos\theta\psi_1+\sin\theta\psi_2)\rangle && (3.592)\\
&= (\cos\theta)^*\cos\theta\,\langle\psi_1|\psi_1\rangle + (\cos\theta)^*\sin\theta\,\langle\psi_1|\psi_2\rangle \\
&\quad + (\sin\theta)^*\cos\theta\,\langle\psi_2|\psi_1\rangle + (\sin\theta)^*\sin\theta\,\langle\psi_2|\psi_2\rangle && (3.593)\\
&= \cos^2\theta + \sin^2\theta && (3.594)\\
&= 1 && (3.595)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle\psi_2^\alpha|\psi_2^\alpha\rangle &= \langle(-\sin\theta\psi_1+\cos\theta\psi_2)|(-\sin\theta\psi_1+\cos\theta\psi_2)\rangle && (3.596)\\
&= (-\sin\theta)^*(-\sin\theta) + (\cos\theta)^*\cos\theta && (3.597)\\
&= 1 && (3.598)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle\psi_1^\alpha|\psi_2^\alpha\rangle &= \langle(\cos\theta\psi_1+\sin\theta\psi_2)|(-\sin\theta\psi_1+\cos\theta\psi_2)\rangle && (3.599)\\
&= (\cos\theta)^*(-\sin\theta) + (\sin\theta)^*\cos\theta && (3.600)\\
&= 0 && (3.601)
\end{aligned}$$

従って、α 軌道 $\psi_1^\alpha, \psi_2^\alpha$ は規格直交系をなしている。

次に β 軌道について見ていく。

$$\begin{aligned}
\langle\psi_1^\beta|\psi_1^\beta\rangle &= \langle(\cos\theta\psi_1 - \sin\theta\psi_2)|(\cos\theta\psi_1 - \sin\theta\psi_2)\rangle && (3.602)\\
&= (\cos\theta)^*\cos\theta + (-\sin\theta)^*(-\sin\theta) && (3.603)\\
&= 1 && (3.604)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle\psi_2^\beta|\psi_2^\beta\rangle &= \langle(\sin\theta\psi_1 + \cos\theta\psi_2)|(\sin\theta\psi_1 + \cos\theta\psi_2)\rangle && (3.605)\\
&= (\sin\theta)^*\sin\theta + (\cos\theta)^*\cos\theta && (3.606)\\
&= 1 && (3.607)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle\psi_1^\beta|\psi_2^\beta\rangle &= \langle(\cos\theta\psi_1 - \sin\theta\psi_2)|(\sin\theta\psi_1 + \cos\theta\psi_2)\rangle && (3.608)\\
&= (\cos\theta)^*\sin\theta + (-\sin\theta)^*\cos\theta && (3.609)\\
&= 0 && (3.610)
\end{aligned}$$

従って、β 軌道 $\psi_1^\beta, \psi_2^\beta$ は規格直交系をなしている。

問題 3.43

問

最小基底関数系 (STO-3G) における H_2 の非制限エネルギーは、制限付き分子軌道における各積分を用いて

$$E_0(\theta) = 2\cos^2\theta h_{11} + 2\sin^2\theta h_{22} + \cos^4\theta J_{11} + \sin^4\theta J_{22} + 2\sin^2\theta\cos^2\theta(J_{12} - 2K_{12}) \qquad (3.611)$$

と書き表すことができる。ここで θ は前問の定義の通りである。

ここから、エネルギー E_0 が停留値をとる条件は $\theta = 0$、または

$$\cos^2\theta = \eta = \frac{h_{22} - h_{11} + J_{22} - J_{12} + 2K_{12}}{J_{11} + J_{22} - 2J_{12} + 4K_{12}} \qquad (3.612)$$

を満たす $\theta (0 < \theta \leq \frac{\pi}{4})$ である。前者のときは制限解であり、後者のときは非制限解である。

本書の付録を用いて $R = 1.4$ a.u. においては非制限解が存在しないことを示せ。また、$R = 4.0$ a.u. においては $\theta = 39.5°$ に非制限解が存在することを示せ。

解

付録より $R = 1.4$ a.u. における各種積分値は

$$\epsilon_1 = -0.5782 \quad \epsilon_2 = 0.6703 \quad J_{11} = 0.6746 \quad J_{12} = 0.6636 \quad J_{22} = 0.6975 \quad K_{12} = 0.1813 \qquad (3.613)$$

である。ここで軌道エネルギーと各積分の関係を考えると

$$\epsilon_1 = h_{11} + J_{11} \qquad \epsilon_2 = h_{22} + 2J_{12} - K_{12} \qquad (3.614)$$

であるので、

$$\eta = \frac{h_{22} - h_{11} + J_{22} - J_{12} + 2K_{12}}{J_{11} + J_{22} - 2J_{12} + 4K_{12}} \tag{3.615}$$

$$= \frac{(\epsilon_2 - 2J_{12} + K_{12}) - (\epsilon_1 - J_{11}) + J_{22} - J_{12} + 2K_{12}}{J_{11} + J_{22} - 2J_{12} + 4K_{12}} \tag{3.616}$$

$$= \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1 + J_{11} + J_{22} - 3J_{12} + 3K_{12}}{J_{11} + J_{22} - 2J_{12} + 4K_{12}} \tag{3.617}$$

$$= \frac{0.6703 - (-0.5782) + 0.6746 + 0.6975 - 3 \cdot 0.6636 + 3 \cdot 0.1813}{0.6746 + 0.6975 - 2 \cdot 0.6636 + 4 \cdot 0.1813} \tag{3.618}$$

$$= 1.524 \tag{3.619}$$

となる。$\cos\theta$ の値域は $\frac{1}{\sqrt{2}} \leq \cos\theta \leq 1$ である。従って、$R = 1.4$ a.u. では $\cos^2\theta = \eta$ を満たすような θ は存在せず、非制限解は存在しないことが言える。

次に $R = 4.0$ a.u. を考える。このとき各種積分値は

$$\epsilon_1 = -0.2542 \quad \epsilon_2 = 0.0916 \quad J_{11} = 0.5026 \quad J_{12} = 0.5121 \quad J_{22} = 0.5259 \quad K_{12} = 0.2651 \tag{3.620}$$

である。従って、η は

$$\eta = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1 + J_{11} + J_{22} - 3J_{12} + 3K_{12}}{J_{11} + J_{22} - 2J_{12} + 4K_{12}} \tag{3.621}$$

$$= \frac{0.0916 - (-0.2542) + 0.5026 + 0.5259 - 3 \cdot 0.5121 + 3 \cdot 0.2651}{0.5026 + 0.5259 - 2 \cdot 0.5121 + 4 \cdot 0.2651} \tag{3.622}$$

$$= 0.5948 \tag{3.623}$$

となり、このとき $\cos\theta$ の値域に含まれており、

$$\cos^2\theta = \eta \tag{3.624}$$

$$\theta = 39.53^\circ \tag{3.625}$$

である。よって、$\theta = 39.53^\circ$ の非制限軌道がエネルギーの極値をとり、非制限解が存在することが言える。

問題 3.44

問

次式

$$\lim_{R\to\infty} |\Psi_0\rangle = \frac{1}{2}\left[|\psi_1\overline{\psi_1}\rangle - |\psi_2\overline{\psi_2}\rangle - \sqrt{2}\,|{}^3\Psi_1^2\rangle\right] \tag{3.626}$$

から、

$$\lim_{R\to\infty} |\Psi_0\rangle = |\phi_1\overline{\phi_2}\rangle \tag{3.627}$$

を導出せよ。

ここで $\phi_1, \phi_2, \psi_1, \psi_2$ は問題 3.42 の通りであり、$|{}^3\Psi_1^2\rangle$ は制限軌道における 1 電子励起 3 重項状態

$$|{}^3\Psi_1^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\Psi_{\bar{1}}^{2}\rangle - |\Psi_1^{\bar{2}}\rangle\right) \tag{3.628}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\psi_1\overline{\psi_2}\rangle - |\psi_2\overline{\psi_1}\rangle\right) \tag{3.629}$$

である。

解

まず、制限分子軌道 ψ_1, ψ_2 と原子軌道 (基底関数)ϕ_1, ϕ_2 の間には

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{12})}}(\phi_1 + \phi_2) \tag{3.630}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{12})}}(\phi_1 - \phi_2) \tag{3.631}$$

の関係がある。$R \to \infty$ では重なりがゼロに漸近し $S_{12} = 0$ となるため、

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2) \tag{3.632}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2) \tag{3.633}$$

となる。

行列式の性質を利用すると

$$\begin{aligned}
\lim_{R\to\infty} |\Psi_0\rangle &= \frac{1}{2}\left[|\psi_1\overline{\psi_1}\rangle - |\psi_2\overline{\psi_2}\rangle - |\psi_1\overline{\psi_2}\rangle + |\psi_2\overline{\psi_1}\rangle\right] && (3.634)\\
&= \frac{1}{2}\left[|(\psi_1+\psi_2)\overline{\psi_1}\rangle - |(\psi_2+\psi_1)\overline{\psi_2}\rangle\right] && (3.635)\\
&= \frac{1}{2}\left[\sqrt{2}\,|\phi_1\overline{\psi_1}\rangle - \sqrt{2}\,|\phi_1\overline{\psi_2}\rangle\right] && (3.636)\\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\,|\phi_1(\overline{\psi_1} - \overline{\psi_2})\rangle && (3.637)\\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{2}\,|\phi_1\overline{\phi_2}\rangle && (3.638)\\
&= |\phi_1\overline{\phi_2}\rangle && (3.639)
\end{aligned}$$

となる。