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

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

(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。

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

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

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、

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

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

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

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

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

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

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

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、

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

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

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、

$$\begin{aligned}
|A| &= -|B| = -|A| && (1.105) \\
2|A| &= 0 && (1.106) \\
|A| &= 0 && (1.107)
\end{aligned}$$

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

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

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

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、$\Omega = U^\dagger OU$ 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、

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

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、$U^\dagger A U$ 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。

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

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

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

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

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

(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

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

(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

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

$\omega\boldsymbol{1}-\boldsymbol{a}$ 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

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

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、

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\ a(x)\delta(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\ a(x) \lim_{\epsilon\to+0} \delta_\epsilon(x) \tag{1.250}$$

$$= \lim_{\epsilon\to+0} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\ a(x)\delta_\epsilon(x) \tag{1.251}$$

$$= \lim_{\epsilon\to+0} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \mathrm{d}x\ a(x)\frac{1}{2\epsilon} \tag{1.252}$$

$$= \lim_{\epsilon\to+0} \frac{1}{2\epsilon} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \mathrm{d}x\ a(x) \tag{1.253}$$

ここで、$A(x)$ を $a(x)$ の原始関数とすると、

$$= \lim_{\epsilon\to+0} \frac{1}{2\epsilon} \left[A(x)\right]_{-\epsilon}^{\epsilon} \tag{1.254}$$

$$= \lim_{\epsilon\to+0} \frac{A(\epsilon) - A(-\epsilon)}{2\epsilon} \tag{1.255}$$

$$= \frac{1}{2} \lim_{\epsilon\to+0} \left(\frac{A(\epsilon) - A(0)}{\epsilon} + \frac{A(0) - A(-\epsilon)}{\epsilon} \right) \tag{1.256}$$

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}x}(0) + \frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}x}(0) \right) \tag{1.257}$$

$$= a(0) \tag{1.258}$$

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

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

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

$$\begin{aligned}
O(x,x') &= \langle x|\mathscr{O}|x'\rangle && (1.313)\\
&= \langle x| \left(\sum_i |i\rangle \langle i|\right) \mathscr{O} \left(\sum_j |j\rangle \langle j|\right) |x'\rangle && (1.314)\\
&= \sum_{i,j} \langle x|i\rangle \langle i|\mathscr{O}|j\rangle \langle j|x'\rangle && (1.315)\\
&= \sum_{i,j} \psi_i(x) O_{ij} {\psi_j}^*(x') && (1.316)
\end{aligned}$$

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

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

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、

$$\begin{aligned}
\langle\tilde{\Phi}|\mathscr{H}|\tilde{\Phi}\rangle &= \int_0^\infty \mathrm{d}r\ \int_0^\pi \mathrm{d}\theta\ \int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi\ r^2\sin\theta\big(N\exp(-\alpha r^2)\big)^*\left(-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{1}{r}\right)N\exp(-\alpha r^2) && (1.356)\\
&= 4\pi|N|^2\int_0^\infty \mathrm{d}r\ r^2\exp(-\alpha r^2)\left(-\frac{1}{2}r^{-2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right)-\frac{1}{r}\right)\exp(-\alpha r^2) && (1.357)\\
&= 4\pi|N|^2\left\{\begin{array}{l} -\dfrac{1}{2}\displaystyle\int_0^\infty \mathrm{d}r\ \exp(-\alpha r^2)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\cdot\exp(-\alpha r^2)\cdot(-2\alpha r)\right) \\ -\displaystyle\int_0^\infty \mathrm{d}r\ r\exp(-2\alpha r^2)\end{array}\right\} && (1.358)\\
&= 4\pi|N|^2\left\{\begin{array}{l} \alpha\displaystyle\int_0^\infty \mathrm{d}r\Big(3r^2\exp(-2\alpha r^2)+r^3\exp(-2\alpha r^2)(-2\alpha r)\Big) \\ -\dfrac{0!}{2(2\alpha)^1}\end{array}\right\} && (1.359)\\
&= 4\pi|N|^2\left\{3\alpha\frac{2!\ \pi^{\frac{1}{2}}}{2^3\ 1!\ (2\alpha)^{\frac{3}{2}}}-2\alpha^2\frac{4!\ \pi^{\frac{1}{2}}}{2^5\ 2!\ (2\alpha)^{\frac{5}{2}}}-2^{-2}\alpha^{-1}\right\} && (1.360)\\
&= 4\pi\cdot 2^{\frac{3}{2}}\pi^{-\frac{3}{2}}\alpha^{\frac{3}{2}}\left\{2^{-\frac{7}{2}}3\pi^{\frac{1}{2}}\alpha^{-\frac{1}{2}}-2^{-\frac{9}{2}}3\pi^{\frac{1}{2}}\alpha^{-\frac{1}{2}}-2^{-2}\alpha^{-1}\right\} && (1.361)\\
&= 2^{\frac{7}{2}}\pi^{-\frac{1}{2}}\left\{2^{-\frac{9}{2}}3\pi^{\frac{1}{2}}\alpha^1-2^{-2}\alpha^{\frac{1}{2}}\right\} && (1.362)
\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
\min\left(\langle\tilde{\Phi}|\mathscr{H}|\tilde{\Phi}\rangle\right)&=2^{\frac{7}{2}}\pi^{-\frac{1}{2}}\left(2^{-\frac{9}{2}}3\pi^{\frac{1}{2}}\alpha_0-2^{-2}\alpha_0^{\frac{1}{2}}\right) &(1.367)\\
&=2^{\frac{7}{2}}\pi^{-\frac{1}{2}}\left(2^{-\frac{9}{2}}3\pi^{\frac{1}{2}}\cdot 2^{3}3^{-2}\pi^{-1}-2^{-2}2^{\frac{3}{2}}3^{-1}\pi^{-\frac{1}{2}}\right) &(1.368)\\
&=2^{\frac{7}{2}}\pi^{-\frac{1}{2}}\left(2^{-\frac{3}{2}}3^{-1}\pi^{-\frac{1}{2}}-2^{-\frac{1}{2}}3^{-1}\pi^{-\frac{1}{2}}\right) &(1.369)\\
&=-2^{\frac{7}{2}}\pi^{-\frac{1}{2}}\cdot 2^{-\frac{3}{2}}3^{-1}\pi^{-\frac{1}{2}} &(1.370)\\
&=-\frac{4}{3\pi} &(1.371)
\end{aligned}$$

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、

$$\sum_{\alpha>0}\left|\langle\Phi_\alpha|\tilde{\Phi}'\rangle\right|^2 = \sum_{\alpha\geq0}\left|\langle\Phi_\alpha|\tilde{\Phi}'\rangle\right|^2 \qquad (\because \langle\Phi_0|\tilde{\Phi}'\rangle = 0) \tag{1.398}$$

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

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

$$= 1 \tag{1.401}$$

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、

$$\begin{aligned}\langle \chi_{2i}|\chi_{2j}\rangle &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \int \mathrm{d}\omega\ \psi_i^{\beta *}(\boldsymbol{r})\beta^*(\omega)\psi_j^{\beta}(\boldsymbol{r})\beta(\omega) && (2.8)\\ &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\ \psi_i^{\beta *}(\boldsymbol{r})\psi_j^{\beta}(\boldsymbol{r}) \int \mathrm{d}\omega\ \beta^*(\omega)\beta(\omega) && (2.9)\\ &= \langle \psi_i^{\beta}|\psi_j^{\beta}\rangle \langle \beta|\beta\rangle && (2.10)\\ &= \delta_{ij} && (2.11)\end{aligned}$$

である。

3つ目の関係については

$$\begin{aligned}\langle \chi_{2i-1}|\chi_{2j-1}\rangle &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \int \mathrm{d}\omega\ \psi_i^{\alpha *}(\boldsymbol{r})\alpha^*(\omega)\psi_j^{\beta}(\boldsymbol{r})\beta(\omega) && (2.12)\\ &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\ \psi_i^{\alpha *}(\boldsymbol{r})\psi_j^{\beta}(\boldsymbol{r}) \int \mathrm{d}\omega\ \alpha^*(\omega)\beta(\omega) && (2.13)\\ &= \langle \psi_i^{\alpha}|\psi_j^{\beta}\rangle \langle \alpha|\beta\rangle && (2.14)\\ &= 0 && (2.15)\end{aligned}$$

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

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

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。

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

これが規格化されていることを示せ。

解

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

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} \left\{ \begin{aligned} &\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 {\chi_i}^*(\boldsymbol{x}_1){\chi_j}^*(\boldsymbol{x}_2)\chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2) \\ &- \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 {\chi_i}^*(\boldsymbol{x}_1){\chi_j}^*(\boldsymbol{x}_2)\chi_j(\boldsymbol{x}_1)\chi_i(\boldsymbol{x}_2) \\ &- \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 {\chi_j}^*(\boldsymbol{x}_1){\chi_i}^*(\boldsymbol{x}_2)\chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2) \\ &+ \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2 {\chi_j}^*(\boldsymbol{x}_1){\chi_i}^*(\boldsymbol{x}_2)\chi_j(\boldsymbol{x}_1)\chi_i(\boldsymbol{x}_2) \end{aligned} \right\} && (2.27) \\
&= \frac{1}{2} \left\{ \delta_{ii}\delta_{jj} - \delta_{ij}\delta_{ji} - \delta_{ji}\delta_{ij} + \delta_{jj}\delta_{ii} \right\} && (2.28) \\
&= \frac{1}{2} \left\{ 1 - 0 - 0 + 1 \right\} && (2.29) \\
&= 1 && (2.30)
\end{aligned}$$

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、

$$\begin{aligned}
&h(1)\chi_i(\boldsymbol{x}_1) = \epsilon_i \chi_i(\boldsymbol{x}_1) \qquad && h(1)\chi_j(\boldsymbol{x}_1) = \epsilon_j \chi_j(\boldsymbol{x}_1) && (2.32) \\
&h(2)\chi_i(\boldsymbol{x}_2) = \epsilon_i \chi_i(\boldsymbol{x}_2) \qquad && h(2)\chi_j(\boldsymbol{x}_2) = \epsilon_j \chi_j(\boldsymbol{x}_2) && (2.33)
\end{aligned}$$

とする。

以下の Hartree 積とその反対称化された波動関数

$$\begin{aligned}
\Psi_{12}^{\mathrm{HP}}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) &= \chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2) && (2.34) \\
\Psi_{21}^{\mathrm{HP}}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) &= \chi_i(\boldsymbol{x}_2)\chi_j(\boldsymbol{x}_1) && (2.35) \\
\Psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Psi_{12}^{\mathrm{HP}}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) - \Psi_{21}^{\mathrm{HP}}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) \right) && (2.36)
\end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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。

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

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。

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

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、

$$\begin{aligned}
\langle K|L\rangle &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2\ \frac{1}{2}\left({\chi_i}^*(\boldsymbol{x}_1){\chi_j}^*(\boldsymbol{x}_2) - {\chi_j}^*(\boldsymbol{x}_1){\chi_i}^*(\boldsymbol{x}_2)\right)\left(\chi_k(\boldsymbol{x}_1)\chi_l(\boldsymbol{x}_2) - \chi_l(\boldsymbol{x}_1)\chi_k(\boldsymbol{x}_2)\right) && (2.52)\\
&= \frac{1}{2}\left\{\begin{array}{l}
\displaystyle\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2\ {\chi_i}^*(\boldsymbol{x}_1){\chi_j}^*(\boldsymbol{x}_2)\chi_k(\boldsymbol{x}_1)\chi_l(\boldsymbol{x}_2)\\
\displaystyle -\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2\ {\chi_i}^*(\boldsymbol{x}_1){\chi_j}^*(\boldsymbol{x}_2)\chi_l(\boldsymbol{x}_1)\chi_k(\boldsymbol{x}_2)\\
\displaystyle -\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2\ {\chi_j}^*(\boldsymbol{x}_1){\chi_i}^*(\boldsymbol{x}_2)\chi_k(\boldsymbol{x}_1)\chi_l(\boldsymbol{x}_2)\\
\displaystyle +\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_2\ {\chi_j}^*(\boldsymbol{x}_1){\chi_i}^*(\boldsymbol{x}_2)\chi_l(\boldsymbol{x}_1)\chi_k(\boldsymbol{x}_2)
\end{array}\right\} && (2.53)\\
&= \frac{1}{2}\left(\delta_{ik}\delta_{jl} - \delta_{il}\delta_{jk} - \delta_{jk}\delta_{il} + \delta_{jl}\delta_{ik}\right) && (2.54)\\
&= \delta_{ik}\delta_{jl} - \delta_{il}\delta_{jk} && (2.55)
\end{aligned}$$

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、

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

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。

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

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

ここで、$\mathscr{O}_1$ は

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

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 && (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) && (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) && (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) && (2.78)\\
&= \langle \chi_3 | h | \chi_3 \rangle + \langle \chi_4 | h | \chi_4 \rangle && (2.79)\\
&= \langle 3 | h | 3 \rangle + \langle 4 | h | 4 \rangle && (2.80)
\end{aligned}
$$

である。

2 式目について導出する。

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

また、$\mathscr{O}_1$ はエルミート演算子であるので、

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

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

$$\langle 12|\mathscr{H}|34\rangle = \langle 12|\mathscr{O}_1|34\rangle + \langle 12|\mathscr{O}_2|34\rangle \tag{2.93}$$

$$= \langle 12|\mathscr{O}_2|34\rangle \qquad (\because \langle 12|\mathscr{O}_1|34\rangle = 0) \tag{2.94}$$

であり、

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

$$= \frac{1}{2}\Big(\langle 12|34\rangle - \langle 12|43\rangle - \langle 21|34\rangle + \langle 21|43\rangle\Big) \tag{2.96}$$

$$= \frac{1}{2}\Big(\langle 12|34\rangle - \langle 12|43\rangle - \langle 12|43\rangle + \langle 12|34\rangle\Big) \qquad (\langle ij|kl\rangle = \langle ji|lk\rangle) \tag{2.97}$$

$$= \langle 12|34\rangle - \langle 12|43\rangle \tag{2.98}$$

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、

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

である。

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

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

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

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

従って、

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

である。

よってこれらから、ハミルトニアン行列は

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

従って、

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

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

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

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

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

$^{N}E_0,^{N-1} E_a$ 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、$^{N}E_0$ は

$$\begin{aligned}
^{N}E_0 &= \langle^{N}\Psi_0|\mathscr{H}|^{N}\Psi_0\rangle && (2.193)\\
&= \langle^{N}\Psi_0|\mathscr{O}_1|^{N}\Psi_0\rangle + \langle^{N}\Psi_0|\mathscr{O}_2|^{N}\Psi_0\rangle && (2.194)\\
&= \sum_{m\in A_0}\langle m|h|m\rangle + \frac{1}{2}\sum_{m\in A_0}\sum_{n\in A_0}\langle mn||mn\rangle && (2.195)
\end{aligned}$$

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、$^{N}E_0$ 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、$^{N}E_0 -^{N-1} E_a$ 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、$(A_0\times A_0)/(A_a\times A_a) = \{(1,a),(2,a),\dots,(N,a),(a,1),\dots,(a,a-1),(a,a+1),\dots,(a,N)\}$ 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 $\chi_i,\chi_j,\dots,\chi_k$ を 1 電子演算子 h の固有関数とし、それぞれの固有値を $\epsilon_i,\epsilon_j,\dots,\epsilon_k$ とする。これから得られる N 電子 Slater 行列式 $|\chi_i\chi_j\dots\chi_k\rangle$ 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。

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

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

ここで、$\mathscr{P}_n$ は電子の添え字 $1,2,\dots,N$ 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、

$$\mathscr{P}_n\{\mathscr{H}\} = \mathscr{P}_n\left\{\sum_{i=1}^{N} h(\boldsymbol{x}_i)\right\} \tag{2.207}$$

$$= \sum_{i=1}^{N} h(\boldsymbol{x}_{\mathscr{P}_n(i)}) \tag{2.208}$$

$$= \sum_{j=\mathscr{P}_n(1),\ldots,\mathscr{P}_n(N)} h(\boldsymbol{x}_j) \tag{2.209}$$

$$= \sum_{j=1,\ldots,N} h(\boldsymbol{x}_j) = \sum_{i=1}^{N} h(\boldsymbol{x}_i) \tag{2.210}$$

$$= \mathscr{H} \tag{2.211}$$

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、

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

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathscr{P}_n\{\mathscr{H}\}\,\mathscr{P}_n\{\chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2)\ldots\chi_k(\boldsymbol{x}_N)\} \tag{2.213}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathscr{P}_n\{\mathscr{H}\chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2)\ldots\chi_k(\boldsymbol{x}_N)\} \tag{2.214}$$

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、

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

であるため、

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

$$= (\epsilon_i+\epsilon_j+\cdots+\epsilon_k)\frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathscr{P}_n\{\chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2)\ldots\chi_k(\boldsymbol{x}_N)\} \tag{2.217}$$

$$= (\epsilon_i+\epsilon_j+\cdots+\epsilon_k)\,|\chi_i\chi_j\ldots\chi_k\rangle \tag{2.218}$$

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、

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

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

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

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。

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

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

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

$$\langle\bar{1}|h|\bar{1}\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\omega_1\ \psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)\beta^*(\omega_1)h(\boldsymbol{r}_1)\psi_1(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1) \tag{2.238}$$

$$= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\ \psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)h(\boldsymbol{r}_1)\psi_1(\boldsymbol{r}_1) \tag{2.239}$$

$$= (1|h|1) \tag{2.240}$$

$$\langle 2|h|2\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\omega_1\ \psi_2{}^*(\boldsymbol{r}_1)\alpha^*(\omega_1)h(\boldsymbol{r}_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1) \tag{2.241}$$

$$= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\ \psi_2{}^*(\boldsymbol{r}_1)h(\boldsymbol{r}_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_1) \tag{2.242}$$

$$= (2|h|2) \tag{2.243}$$

$$\langle\bar{2}|h|\bar{2}\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\omega_1\ \psi_2{}^*(\boldsymbol{r}_1)\beta^*(\omega_1)h(\boldsymbol{r}_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1) \tag{2.244}$$

$$= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\ \psi_2{}^*(\boldsymbol{r}_1)h(\boldsymbol{r}_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_2) \tag{2.245}$$

$$= (2|h|2) \tag{2.246}$$

である。

次に、2 電子積分を見ていく。

$$\langle 1\bar{1}|1\bar{1}\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\omega_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\mathrm{d}\omega_2\ \psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)\alpha^*(\omega_1)\psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_2)\beta^*(\omega_2)r_{12}^{-1}\psi_1(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_1(\boldsymbol{r}_2)\beta(\omega_2) \tag{2.247}$$

$$= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\ \psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_2)r_{12}^{-1}\psi_1(\boldsymbol{r}_1)\psi_1(\boldsymbol{r}_2) \tag{2.248}$$

$$= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\ \psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_1(\boldsymbol{r}_1)r_{12}^{-1}\psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_2)\psi_1(\boldsymbol{r}_2) \tag{2.249}$$

$$= (11|11) \tag{2.250}$$

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

$$= 0 \tag{2.252}$$

$$\therefore \langle 1\bar{1}||1\bar{1}\rangle = \langle 1\bar{1}|1\bar{1}\rangle - \langle 1\bar{1}|\bar{1}1\rangle \tag{2.253}$$

$$= (11|11) \tag{2.254}$$

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

$$= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\ \psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_2)r_{12}^{-1}\psi_2(\boldsymbol{r}_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_2) \tag{2.256}$$

$$= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\ \psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_1)r_{12}^{-1}\psi_1{}^*(\boldsymbol{r}_2)\psi_2(\boldsymbol{r}_2) \tag{2.257}$$

$$= (12|12) \tag{2.258}$$

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

$$= 0 \tag{2.260}$$

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

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

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

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

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

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。

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

従って、

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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。

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

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。

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

である。

次に式 2.310 について見ていく。

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

である。

次に、式 2.311 について見ていく。

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

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。

$$
\begin{array}{lll}
\text{(a)} & |12\rangle & h_{11}+h_{22}+J_{12}-K_{12} \\
\text{(b)} & |\bar{1}2\rangle & h_{11}+h_{22}+J_{12} \\
\text{(c)} & |1\bar{1}\rangle & 2h_{11}+J_{11} \\
\text{(d)} & |2\bar{2}\rangle & 2h_{22}+J_{22} \\
\text{(e)} & |1\bar{1}2\rangle & 2h_{11}+h_{22}+J_{11}+2J_{12}-K_{12} \\
\text{(f)} & |12\bar{2}\rangle & 2h_{22}+h_{11}+J_{22}+2J_{12}-K_{12} \\
\text{(g)} & |1\bar{1}2\bar{2}\rangle & 2h_{11}+2h_{22}+J_{11}+J_{22}+4J_{12}-2K_{12}
\end{array}
$$

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。

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

このとき、

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

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

$|\chi_1\chi_2\rangle$ について考える。

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

である。

次に、$|\chi_1\chi_3\rangle$ について考える。

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

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

$$
\begin{cases}
(a_1 a_2{}^\dagger + a_2{}^\dagger a_1)|K\rangle = 0\\
(a_1 a_1{}^\dagger + a_1{}^\dagger a_1)|K\rangle = |K\rangle
\end{cases}
\qquad (2.390)
$$

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

$$
\begin{aligned}
(a_1{a_2}^\dagger + {a_2}^\dagger a_1)\,|\chi_1\chi_3\rangle &= a_1\,|\chi_2\chi_1\chi_3\rangle + {a_2}^\dagger\,|\chi_3\rangle &\quad (2.394)\\
&= -\,|\chi_2\chi_3\rangle + |\chi_2\chi_3\rangle &\quad (2.395)\\
&= 0 &\quad (2.396)
\end{aligned}
$$

となる。次に、$|\chi_1\chi_4\rangle$ では

$$
\begin{aligned}
(a_1{a_2}^\dagger + {a_2}^\dagger a_1)\,|\chi_1\chi_4\rangle &= a_1\,|\chi_2\chi_1\chi_4\rangle + {a_2}^\dagger\,|\chi_4\rangle &\quad (2.397)\\
&= -\,|\chi_2\chi_4\rangle + |\chi_2\chi_4\rangle &\quad (2.398)\\
&= 0 &\quad (2.399)
\end{aligned}
$$

となる。次に、$|\chi_2\chi_3\rangle$ では

$$
\begin{aligned}
(a_1{a_2}^\dagger + {a_2}^\dagger a_1)\,|\chi_2\chi_3\rangle &= a_1\,|\chi_2\chi_2\chi_3\rangle + {a_2}^\dagger 0 &\quad (2.400)\\
&= 0 &\quad (2.401)
\end{aligned}
$$

となる。次に、$|\chi_2\chi_4\rangle$ では

$$
\begin{aligned}
(a_1{a_2}^\dagger + {a_2}^\dagger a_1)\,|\chi_2\chi_4\rangle &= a_1\,|\chi_2\chi_2\chi_4\rangle + {a_2}^\dagger 0 &\quad (2.402)\\
&= 0 &\quad (2.403)
\end{aligned}
$$

となる。最後に、$|\chi_3\chi_4\rangle$ では

$$
\begin{aligned}
(a_1{a_2}^\dagger + {a_2}^\dagger a_1)\,|\chi_3\chi_4\rangle &= a_1\,|\chi_2\chi_3\chi_4\rangle + {a_2}^\dagger 0 &\quad (2.404)\\
&= 0 &\quad (2.405)
\end{aligned}
$$

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

$$
\begin{aligned}
(a_1{a_1}^\dagger + {a_1}^\dagger a_1)\,|\chi_1\chi_2\rangle &= a_1\,|\chi_1\chi_1\chi_2\rangle + {a_1}^\dagger\,|\chi_2\rangle &\quad (2.406)\\
&= 0 + |\chi_1\chi_2\rangle &\quad (2.407)\\
&= |\chi_1\chi_2\rangle &\quad (2.408)
\end{aligned}
$$

となる。次に、$|\chi_1\chi_3\rangle$ では

$$
\begin{aligned}
(a_1{a_1}^\dagger + {a_1}^\dagger a_1)\,|\chi_1\chi_3\rangle &= a_1\,|\chi_1\chi_1\chi_3\rangle + {a_1}^\dagger\,|\chi_3\rangle &\quad (2.409)\\
&= 0 + |\chi_1\chi_3\rangle &\quad (2.410)\\
&= |\chi_1\chi_3\rangle &\quad (2.411)
\end{aligned}
$$

となる。次に、$|\chi_1\chi_4\rangle$ では

$$
\begin{aligned}
(a_1{a_1}^\dagger + {a_1}^\dagger a_1)\,|\chi_1\chi_4\rangle &= a_1\,|\chi_1\chi_1\chi_4\rangle + {a_1}^\dagger\,|\chi_4\rangle &\quad (2.412)\\
&= 0 + |\chi_1\chi_4\rangle &\quad (2.413)\\
&= |\chi_1\chi_4\rangle &\quad (2.414)
\end{aligned}
$$

となる。次に、$|\chi_2\chi_3\rangle$ では

$$
\begin{aligned}
(a_1{a_1}^\dagger + {a_1}^\dagger a_1)\,|\chi_2\chi_3\rangle &= a_1\,|\chi_1\chi_2\chi_3\rangle + {a_1}^\dagger 0 &\quad (2.415)\\
&= |\chi_2\chi_3\rangle &\quad (2.416)
\end{aligned}
$$

となる。次に、$|\chi_2\chi_4\rangle$ では

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

となる。最後に、$|\chi_3\chi_4\rangle$ では

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

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、

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

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。

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

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

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

である。

次に 2 つ目は

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

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

$$A_{s^2} = \begin{bmatrix} \langle\alpha|s^2|\alpha\rangle & \langle\alpha|s^2|\beta\rangle \\ \langle\beta|s^2|\alpha\rangle & \langle\beta|s^2|\beta\rangle \end{bmatrix} \tag{2.532}$$

$$= \begin{bmatrix} \frac{3}{4}\langle\alpha|\alpha\rangle & \frac{3}{4}\langle\alpha|\beta\rangle \\ \frac{3}{4}\langle\beta|\alpha\rangle & \frac{3}{4}\langle\beta|\beta\rangle \end{bmatrix} \tag{2.533}$$

$$= \frac{3}{4}\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{2.534}$$

である。

次に、s_z の表現行列 A_{s_z} は

$$A_{s_z} = \begin{bmatrix} \langle\alpha|s_z|\alpha\rangle & \langle\alpha|s_z|\beta\rangle \\ \langle\beta|s_z|\alpha\rangle & \langle\beta|s_z|\beta\rangle \end{bmatrix} \tag{2.535}$$

$$= \begin{bmatrix} \frac{1}{2}\langle\alpha|\alpha\rangle & -\frac{1}{2}\langle\alpha|\beta\rangle \\ \frac{1}{2}\langle\beta|\alpha\rangle & -\frac{1}{2}\langle\beta|\beta\rangle \end{bmatrix} \tag{2.536}$$

$$= \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \tag{2.537}$$

である。

次に s_+ の表現行列 A_{s_+} は

$$A_{s_+} = \begin{bmatrix} \langle\alpha|s_+|\alpha\rangle & \langle\alpha|s_+|\beta\rangle \\ \langle\beta|s_+|\alpha\rangle & \langle\beta|s_+|\beta\rangle \end{bmatrix} \tag{2.538}$$

$$= \begin{bmatrix} \langle\alpha|0\rangle & \langle\alpha|\alpha\rangle \\ \langle\beta|0\rangle & \langle\beta|\alpha\rangle \end{bmatrix} \tag{2.539}$$

$$= \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{2.540}$$

である。

最後に s_- の表現行列 A_{s_-} は

$$A_{s_-} = \begin{bmatrix} \langle\alpha|s_-|\alpha\rangle & \langle\alpha|s_-|\beta\rangle \\ \langle\beta|s_-|\alpha\rangle & \langle\beta|s_-|\beta\rangle \end{bmatrix} \tag{2.541}$$

$$= \begin{bmatrix} \langle\alpha|\beta\rangle & \langle\alpha|0\rangle \\ \langle\beta|\beta\rangle & \langle\beta|0\rangle \end{bmatrix} \tag{2.542}$$

$$= \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \tag{2.543}$$

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。

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

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。

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

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、

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

となる。

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

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

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、

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

となる。

従って、

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

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

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

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

となる。

問題 2.38

問

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

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

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

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

$$= 0 \tag{2.596}$$

となる。また、

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

$$= 0 \tag{2.598}$$

となる。従って、

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

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、

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

従って、

$$\begin{aligned}\mathscr{S}_+ \left|\psi_i\overline{\psi}_i\psi_j\overline{\psi}_j\ldots\right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathscr{P}_n\left\{\begin{array}{l}\psi_i(1)\psi_i(2)\psi_j(3)\overline{\psi}_j(4)\ldots \\ +\psi_i(1)\overline{\psi}_i(2)\psi_j(3)\psi_j(4)\ldots \\ +\ldots\end{array}\right\} & (2.605) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathscr{P}_n\left\{\psi_i(1)\psi_i(2)\psi_j(3)\overline{\psi}_j(4)\ldots\right\} \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathscr{P}_n\left\{\psi_i(1)\overline{\psi}_i(2)\psi_j(3)\psi_j(4)\ldots\right\} \\ &\quad + \ldots & (2.606) \\ &= \left|\psi_i\psi_i\psi_j\overline{\psi}_j\ldots\right\rangle + \left|\psi_i\overline{\psi}_i\psi_j\psi_j\ldots\right\rangle + \ldots & (2.607) \\ &= 0 & (2.608)\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}\mathscr{S}^2 \left|\psi_i\overline{\psi}_i\psi_j\overline{\psi}_j\ldots\right\rangle &= \mathscr{S}_-\mathscr{S}_+ \left|\psi_i\overline{\psi}_i\psi_j\overline{\psi}_j\ldots\right\rangle & (2.609) \\ &= 0 & (2.610)\end{aligned}$$

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 $\lvert {}^1\Psi_1^2 \rangle$ が一重項で、$\lvert {}^3\Psi_1^2 \rangle, \lvert \Psi_1^{\bar{2}} \rangle, \lvert \Psi_{\bar{1}}^2 \rangle$ が三重項であることを示せ。
ただし、$\lvert {}^1\Psi_1^2 \rangle, \lvert {}^3\Psi_1^2 \rangle$ は次の通りである。

$$\lvert {}^1\Psi_1^2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\lvert \Psi_{\bar{1}}^{\bar{2}} \rangle + \lvert \Psi_1^2 \rangle \right) \tag{2.611}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\lvert 1\bar{2} \rangle + \lvert 2\bar{1} \rangle \right) \tag{2.612}$$

$$\lvert {}^3\Psi_1^2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\lvert \Psi_{\bar{1}}^{\bar{2}} \rangle - \lvert \Psi_1^2 \rangle \right) \tag{2.613}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\lvert 1\bar{2} \rangle - \lvert 2\bar{1} \rangle \right) \tag{2.614}$$

である。

解

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

$$\mathscr{S}_- \mathscr{S}_+ \lvert {}^1\Psi_1^2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\mathscr{S}_- \mathscr{S}_+ \lvert 1\bar{2} \rangle + \mathscr{S}_- \mathscr{S}_+ \lvert 2\bar{1} \rangle \right) \tag{2.615}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\mathscr{S}_- \left(0 + \lvert 12 \rangle \right) + \mathscr{S}_- \left(0 + \lvert 21 \rangle \right) \right) \tag{2.616}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left(\lvert \bar{1}2 \rangle + \lvert 1\bar{2} \rangle \right) + \left(\lvert \bar{2}1 \rangle + \lvert 2\bar{1} \rangle \right) \right) \tag{2.617}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(- \lvert 2\bar{1} \rangle + \lvert 1\bar{2} \rangle - \lvert 1\bar{2} \rangle + \lvert 2\bar{1} \rangle \right) \tag{2.618}$$

$$= 0 \tag{2.619}$$

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

$$\mathscr{S}_z \lvert {}^1\Psi_1^2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\mathscr{S}_z \lvert 1\bar{2} \rangle + \mathscr{S}_z \lvert 2\bar{1} \rangle \right) \tag{2.620}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{2}(1-1) \lvert 1\bar{2} \rangle + \frac{1}{2}(1-1) \lvert 2\bar{1} \rangle \right) \tag{2.621}$$

$$= 0 \tag{2.622}$$

$$\mathscr{S}_z^2 \lvert {}^1\Psi_1^2 \rangle = 0 \tag{2.623}$$

である。従って、

$$\mathscr{S}^2 \lvert {}^1\Psi_1^2 \rangle = \left(\mathscr{S}_- \mathscr{S}_+ + \mathscr{S}_z + \mathscr{S}_z^2 \right) \lvert {}^1\Psi_1^2 \rangle \tag{2.624}$$

$$= 0 \tag{2.625}$$

$$= 0(0+1) \lvert {}^1\Psi_1^2 \rangle \tag{2.626}$$

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

$$\mathscr{S}_-\mathscr{S}_+\,|{}^3\Psi_1^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\mathscr{S}_-\mathscr{S}_+\,|1\bar{2}\rangle - \mathscr{S}_-\mathscr{S}_+\,|2\bar{1}\rangle\Big) \tag{2.627}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\mathscr{S}_-\left(0+|12\rangle\right) - \mathscr{S}_-\left(0+|21\rangle\right)\Big) \tag{2.628}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\big(|\bar{1}2\rangle + |1\bar{2}\rangle\big) - \big(|\bar{2}1\rangle + |2\bar{1}\rangle\big)\Big) \tag{2.629}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(-\,|2\bar{1}\rangle + |1\bar{2}\rangle + |1\bar{2}\rangle - |2\bar{1}\rangle\right) \tag{2.630}$$

$$= 2\cdot\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|1\bar{2}\rangle - |2\bar{1}\rangle\right) \tag{2.631}$$

$$= 2\,|{}^3\Psi_1^2\rangle \tag{2.632}$$

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

$$\mathscr{S}_z\,|{}^3\Psi_1^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\mathscr{S}_z\,|1\bar{2}\rangle - \mathscr{S}_z\,|2\bar{1}\rangle\Big) \tag{2.633}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(0\,|1\bar{2}\rangle - 0\,|2\bar{1}\rangle\right) \tag{2.634}$$

$$= 0 \tag{2.635}$$

$$\mathscr{S}_z^2\,|{}^3\Psi_1^2\rangle = 0 \tag{2.636}$$

となる。従って、

$$\mathscr{S}^2\,|{}^3\Psi_1^2\rangle = \left(\mathscr{S}_-\mathscr{S}_+ + \mathscr{S}_z + \mathscr{S}_z^2\right)|{}^3\Psi_1^2\rangle \tag{2.637}$$

$$= 2\,|{}^3\Psi_1^2\rangle \tag{2.638}$$

$$= 1(1+1)\,|{}^3\Psi_1^2\rangle \tag{2.639}$$

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

$$\mathscr{S}_-\mathscr{S}_+\,|\Psi_{\bar{1}}^{\bar{2}}\rangle = \mathscr{S}_-\mathscr{S}_+\,|\bar{2}\bar{1}\rangle \tag{2.640}$$

$$= \mathscr{S}_-\left(|2\bar{1}\rangle + |\bar{2}1\rangle\right) \tag{2.641}$$

$$= |\bar{2}\bar{1}\rangle + 0 + 0 + |\bar{2}\bar{1}\rangle \tag{2.642}$$

$$= 2\,|\bar{2}\bar{1}\rangle \tag{2.643}$$

$$= 2\,|\Psi_{\bar{1}}^{\bar{2}}\rangle \tag{2.644}$$

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、

$$\mathscr{S}_z |K\rangle = \frac{1}{2}(1-1)|K\rangle \tag{2.687}$$
$$= 0 \tag{2.688}$$

である。従って、

$$\mathscr{S}^2 |K\rangle = (\mathscr{S}_-\mathscr{S}_+ + \mathscr{S}_z + \mathscr{S}_z^2)|K\rangle \tag{2.689}$$
$$= \mathscr{S}_-\mathscr{S}_+ |K\rangle \tag{2.690}$$
$$= \mathscr{S}_-(s_+(1)+s_+(2))\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_2)\beta(\omega_2) - \psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1)\right)\right) \tag{2.691}$$
$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\mathscr{S}_-\left\{\begin{array}{l} \psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_1)s_+(1)\alpha(\omega_1)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_2)\beta(\omega_2) - \psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_1)s_+(1)\beta(\omega_1) \\ +\psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_2)s_+(2)\beta(\omega_2) - \psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_2)s_+(2)\alpha(\omega_2)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1) \end{array}\right\} \tag{2.692}$$
$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\mathscr{S}_-\left\{-\psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1) + \psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\omega_2)\right\} \tag{2.693}$$
$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\begin{array}{l} -\psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_1)s_-(1)\alpha(\omega_1) + \psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_1)s_-(1)\alpha(\omega_1)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\omega_2) \\ -\psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_2)s_-(2)\alpha(\omega_2)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1) + \psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_2)s_-(2)\alpha(\omega_2) \end{array}\right\} \tag{2.694}$$
$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\begin{array}{l} -\psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1) + \psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\omega_2) \\ -\psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_2)\beta(\omega_2)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1) + \psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_2)\beta(\omega_2) \end{array}\right\} \tag{2.695}$$
$$\begin{aligned} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_2)\beta(\omega_2) - \psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1)\right) \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\omega_2) - \psi_1^\alpha(\boldsymbol{r}_2)\beta(\omega_2)\psi_1^\beta(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)\right) \end{aligned} \tag{2.696}$$
$$= |\psi_1^\alpha\overline{\psi_1^\beta}\rangle + |\overline{\psi_1^\alpha}\psi_1^\beta\rangle \tag{2.697}$$
$$= |K\rangle + |L\rangle \qquad (|L\rangle = |\overline{\psi_1^\alpha}\psi_1^\beta\rangle) \tag{2.698}$$

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

$$\langle K|L\rangle = \frac{1}{2}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\omega_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\mathrm{d}\omega_2 \left\{ \begin{array}{c} \Big(\psi_1^{\alpha *}(\boldsymbol{r}_1)\alpha^*(\omega_1)\psi_1^{\beta *}(\boldsymbol{r}_2)\beta^*(\omega_2) - \psi_1^{\alpha *}(\boldsymbol{r}_2)\alpha^*(\omega_2)\psi_1^{\beta *}(\boldsymbol{r}_1)\beta^*(\omega_1)\Big) \\ \times\Big(\psi_1^{\alpha}(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1)\psi_1^{\beta}(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\omega_2) - \psi_1^{\alpha}(\boldsymbol{r}_2)\beta(\omega_2)\psi_1^{\beta}(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)\Big) \end{array} \right\} \tag{2.703}$$
$$= \frac{1}{2}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \Big\{-\psi_1^{\alpha *}(\boldsymbol{r}_1)\psi_1^{\beta *}(\boldsymbol{r}_2)\psi_1^{\alpha}(\boldsymbol{r}_2)\psi_1^{\beta}(\boldsymbol{r}_1) - \psi_1^{\alpha *}(\boldsymbol{r}_2)\psi_1^{\beta *}(\boldsymbol{r}_1)\psi_1^{\alpha}(\boldsymbol{r}_1)\psi_1^{\beta}(\boldsymbol{r}_2)\Big\} \tag{2.704}$$
$$= \frac{1}{2}\Big\{-\langle\psi_1^{\alpha}|\psi_1^{\beta}\rangle\langle\psi_1^{\beta}|\psi_1^{\alpha}\rangle - \langle\psi_1^{\beta}|\psi_1^{\alpha}\rangle\langle\psi_1^{\alpha}|\psi_1^{\beta}\rangle\Big\} \tag{2.705}$$
$$= \frac{1}{2}\Big\{-2S_{11}^{\alpha\beta}S_{11}^{\alpha\beta *}\Big\} \tag{2.706}$$
$$= -|S_{11}^{\alpha\beta}|^2 \tag{2.707}$$

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。

$$\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) + \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2) = 0 \tag{2.715}$$
$$\int \mathrm{d}\omega_1\mathrm{d}\omega_2\alpha^*(\omega_1)\beta^*(\omega_2)\{\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) + \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\} = 0 \tag{2.716}$$
$$\langle\alpha|\alpha\rangle\langle\beta|\beta\rangle + 0 = 0 \tag{2.717}$$
$$1 \neq 0 \tag{2.718}$$

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、

$$|S_{11}^{\alpha\beta}|^2 \leq S_{11}^{\alpha\alpha}S_{11}^{\beta\beta} = 1 \tag{2.724}$$

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、$N^\alpha \geq N^\beta$ 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。