新しい量子化学（上）
電子構造の理論入門
A. ザボ／N.S. オストランド　著
大野公男／阪井健男／望月祐志　訳

演習問題　解答ノート

広島大学理学研究科化学専攻
井口佳哉

（1）2007 年度に，広島大学大学院理学研究科の構造物理化学研究グループで「新しい量子化学（上）」の輪読を行いました。この文書は，その際に作成した，各演習問題（1~3 章）の解答過程を記録したノートです。

（2）このノートは，作成者（井口）個人のために記録，作成したものであるため，解答の正否や，その中での議論，数学の厳密性などについて確認がとれているわけではありません。使用は自由ですが，その点をご理解の上，読者の責任のもとでご利用下さい。

（3）作成者（井口）個人の理解の過程がそのまま記録されているため，なぐり書き，修正等で読みにくくなっている箇所が多数あります。乱筆乱文をお許し頂ければと存じますが，この文書がこれから「新しい量子化学（上）」で量子化学計算を学ぼうとされている方々の理解に少しでも貢献できれば幸いです。

2016 年 2 月
井口佳哉

【問題 1.1】

a) $O_{ij} = \mathbf{e}_i \cdot \mathcal{O}\mathbf{e}_j$ を示せ.

$$\mathcal{O}\mathbf{e}_j = \sum_{k=1}^{3} \mathbf{e}_k O_{kj} \qquad (1.13)\text{ より}$$

上式 左から $\mathbf{e}_i$ をかければ

$$\mathbf{e}_i \mathcal{O} \mathbf{e}_j = \sum_{k=1}^{3} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_k O_{kj}$$

$$= O_{ij} \qquad (\text{証明終わり})$$

b) $\mathbf{b} = \mathcal{O}\mathbf{a}$ とすれば $b_i = \sum_j O_{ij} a_j$ であることを示せ。

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} O_{11} & O_{12} & O_{13} \cdots \\ O_{21} & O_{22} & \\ O_{31} & & \ddots \\ \vdots & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$ なので

$$b_i = \sum_j O_{ij} a_j$$

【問題 1.2】

$$[A, B] = AB - BA = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 2 & 2 \\ 0 & 2 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 2 & 2 \\ 0 & 2 & -1 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 3 \\ -3 & 0 & -1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & 1 & -3 \\ -1 & -1 & 0 \\ 1 & 3 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -2 & 4 \\ 2 & 0 & 3 \\ -4 & -3 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\{A, B\} = AB + BA = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 3 \\ -3 & 0 & -1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 1 & -3 \\ -1 & -1 & 0 \\ 1 & 3 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -2 \\ 0 & -2 & 3 \\ -2 & 3 & -2 \end{pmatrix}$$

問題1.3
AがN×M行列で，BがM×K行列であるとき
$(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$ を示せ。

$$XY|\alpha\rangle = X(Y|\alpha\rangle) \xleftrightarrow{\text{複素共役}} (\langle\alpha|Y^\dagger)X^\dagger = \langle\alpha|Y^\dagger X^\dagger$$

↕ 複素共役

$$\langle\alpha|(XY)^\dagger \qquad \therefore (XY)^\dagger = Y^\dagger X^\dagger$$

$$\langle i|B^\dagger A^\dagger|j\rangle = \sum_k \langle i|B^\dagger|k\rangle\langle k|A^\dagger|j\rangle = \sum_k \langle k|B|i\rangle^*\langle j|A|k\rangle^* = \sum_k \langle j|A|k\rangle^*\langle k|B|i\rangle^* = \langle j|AB|i\rangle^* = \langle i|(AB)^\dagger|j\rangle$$

$$\therefore (AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$$

$x^* \times y^* = (xy)^*$ はOK. 確認ずみ.

問題1.4 つぎの関係を示せ。

a) $\mathrm{tr}\,AB = \mathrm{tr}\,BA$.

$$\mathrm{tr}\,AB = \sum_{a'}\langle a'|AB|a'\rangle = \sum_{a'}\sum_{b'}\langle a'|A|b'\rangle\langle b'|B|a'\rangle = \sum_{a',b'}\langle b'|B|a'\rangle\langle a'|A|b'\rangle = \sum_{b'}\langle b'|BA|b'\rangle = \mathrm{tr}\,BA$$

b) $E = B^{-1}A^{-1}AB = B^{-1}A^{-1}(AB)$
なので，両辺右より $(AB)^{-1}$ をかけると

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

同様に $E = ABB^{-1}A^{-1} = (AB)B^{-1}A^{-1}$
両辺左より $(AB)^{-1}$ をかけると $(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}$

c) ユニタリー行列の定義 $U^{-1} = U^\dagger$

$B = U^\dagger AU = U^{-1}AU$ 両辺左からU, 右から U^{-1} をかけると,

$UBU^{-1} = A$ となり $A = UBU^\dagger$ となる。

d) エルミート行列の定義より $A^\dagger = A$, $B^\dagger = B$
$C = AB$ がエルミート行列ならば AとBは可換.($AB = BA$)

$C^\dagger = (AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger = BA$ ~~となるので~~ $= C = AB$ なので

$AB = BA$ となり 可換.

e) $A^\dagger = A \longrightarrow (A^{-1})^\dagger = A^{-1}$ である事を証明.

f)
$$\frac{1}{(A_{11}A_{22}-A_{12}A_{21})}\begin{pmatrix} A_{22} & -A_{12} \\ -A_{21} & A_{11}\end{pmatrix}\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22}\end{pmatrix}$$

$$= \frac{1}{(A_{11}A_{22}-A_{12}A_{21})}\begin{pmatrix} A_{11}A_{22}-A_{12}A_{21} & A_{22}A_{12}-A_{12}A_{22} \\ -A_{11}A_{21}+A_{11}A_{21} & -A_{21}A_{12}+A_{11}A_{22}\end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1\end{pmatrix}$$ となるので

$$A^{-1} = \frac{1}{(A_{11}A_{22}-A_{12}A_{21})}\begin{pmatrix} A_{22} & -A_{12} \\ -A_{21} & A_{11}\end{pmatrix}$$

e) $A^{-1} = (A^{-1})^\dagger$ を示す

$AA^{-1} = I$

(∵Aはエルミート行列なので)

$$(AA^{-1})^\dagger = (A^{-1})^\dagger A^\dagger = (A^{-1})^\dagger A = I$$

$$\therefore (A^{-1})^\dagger = A^{-1}$$

No.

Date

問題1.5

(1) $\begin{pmatrix} 0 & A_{12} \\ 0 & A_{22} \end{pmatrix}$ とすると $\begin{vmatrix} 0 & A_{12} \\ 0 & A_{22} \end{vmatrix} = 0$

$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ とすると $\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ 0 & 0 \end{vmatrix} = 0$

よって成り立つ

(2) $\begin{pmatrix} A_{11} & 0 \\ 0 & A_{22} \end{pmatrix}$ の時 $|A| = A_{11}A_{22} = \prod_i A_{ii}$ となる。

(3) $\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{vmatrix} = A_{11}A_{22} - A_{12}A_{21}$

$\begin{vmatrix} A_{21} & A_{22} \\ A_{11} & A_{12} \end{vmatrix} = A_{21}A_{12} - A_{11}A_{22} = -\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{vmatrix}$

$\begin{vmatrix} A_{12} & A_{11} \\ A_{22} & A_{21} \end{vmatrix} = A_{12}A_{21} - A_{11}A_{22} = -\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{vmatrix}$

(4) $A = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix}$ とすると

$$\left.\begin{aligned} (x+y)^* &= x^* + y^* \\ (x^* y^*) &= xy \end{aligned}\right\} \text{は}$$

確認

$|A| = A_{11}A_{22} - A_{12}A_{21}$

$A^\dagger = \begin{pmatrix} A_{11}^* & A_{21}^* \\ A_{12}^* & A_{22}^* \end{pmatrix}$ なので

OK

$(|A^\dagger|)^* = (A_{11}^*A_{22}^* - A_{12}^*A_{21}^*)^* = A_{11}A_{22} - A_{12}A_{21}$

$\therefore\ |A| = (|A^\dagger|)^*$

(5) $A = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix}$ $B = \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} \end{pmatrix}$ とすると

No.

Date

$$AB = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11}B_{11}+A_{12}B_{21} & A_{11}B_{12}+A_{12}B_{22} \\ A_{21}B_{11}+A_{22}B_{21} & B_{12}A_{21}+A_{22}B_{22} \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned}
|AB| &= (A_{11}B_{11}+A_{12}B_{21})(B_{12}A_{21}+A_{22}B_{22}) \\
&\quad - (A_{11}B_{12}+A_{12}B_{22})(A_{21}B_{11}+A_{22}B_{21}) \\
&= A_{11}B_{11}B_{12}A_{21} + A_{11}A_{22}B_{11}B_{22} + A_{12}A_{21}B_{21}B_{12} \\
&\quad + A_{12}A_{22}B_{21}B_{22} \\
&\quad - A_{11}A_{21}B_{12}B_{11} - A_{11}A_{22}B_{12}B_{21} - A_{12}A_{21}B_{11}B_{22} \\
&\quad - A_{12}A_{22}B_{21}B_{22} \\
&= A_{11}A_{21}(\cancel{B_{11}B_{12} - B_{12}B_{11}}) + A_{11}A_{22}(B_{11}B_{22} - B_{21}B_{12}) \\
&\quad + A_{12}A_{21}(B_{21}B_{12} - B_{11}B_{22}) + A_{12}A_{22}(\cancel{B_{21}B_{22} - B_{21}B_{22}}) \\
&= (A_{11}A_{22} - A_{12}A_{21})(B_{11}B_{22} - B_{21}B_{12}) \\
&= |A||B|
\end{aligned}$$

問題1.6

(6) (3) 2つの行あるいは列を入れかえると行列式の符号がかわる。もしある2つの行または列が同じであるとすると，もとの行列式と入れかえた後の行列式は等しい。
この2つのことをみたすためには 行列式がゼロである必要がある。

(7) $|A^{-1}| = (|A|)^{-1}$

$AA^{-1} = I$ であり，(5)の関係より

$|AA^{-1}| = |A||A^{-1}| = |I| = 1$ となり

$\therefore\ |A^{-1}| = \dfrac{1}{|A|} = (|A|)^{-1}$

No.
Date

(8) $AA^\dagger = I$ ならば $|A|(|A|)^* = 1$

(5)より $|A||A^\dagger| = |I| = 1$
(4)の関係 $|A| = (|A^\dagger|)^*$ より $(|A|)^* = |A^\dagger|$ なのでこれを
上式に代入すると
$|A|(|A|)^* = 1$ となり証明できた。

(9) $U^\dagger O U = \Omega$ かつ $U^\dagger U = UU^\dagger = I$ ならば $|O| = |\Omega|$

$U^\dagger O U = \Omega$ より (5)の関係を用いて
$|U^\dagger||O||U| = |\Omega|$
また $U^\dagger U = UU^\dagger = I$ より (5)の関係を用いて
$|U^\dagger||U| = |U||U^\dagger| = 1$

行列式は数なので入れかえてよい

$|U^\dagger||O||U| = |U^\dagger||U||O| = |O| = |\Omega|$
で証明終り。

【問題1.7】

$|A| \neq 0$ だとすると Aの逆行列A^{-1}が存在する事になる。
すると $AC = 0$ の左よりA^{-1}をかけると
$C = 0$ となってしまう。よって $AC = 0$ が
自明でない解をもつためには $|A| = 0$でなければならない。

No.
Date

【問題1.8】

$\Omega = U^\dagger O U$

$$\mathrm{tr}\,\Omega = \sum_i \langle i|\Omega|i\rangle$$
$$= \sum_i \langle i|U^\dagger O U|i\rangle$$
$$= \sum_{ijk} \langle i|U^\dagger|j\rangle\langle j|O|k\rangle\langle k|U|i\rangle$$
$$= \sum_{ijk} \langle j|O|k\rangle\langle k|U|i\rangle\langle i|U^\dagger|j\rangle$$
$$= \sum_{jk} \langle j|O|k\rangle\langle k|\underbrace{UU^\dagger}_{=1}|j\rangle$$

Uはユニタリーなので

$$= \sum_{jk} \langle j|O|k\rangle\langle k|j\rangle$$
$$= \sum_j \langle j|O|j\rangle = \mathrm{tr}\,O$$

$\therefore \mathrm{tr}\,\Omega = \mathrm{tr}\,O$

No.
Date

問題1.9

$$U = (c^1 c^2 \cdots c^N) \qquad (1.89)$$

$$O c^\alpha = \omega_\alpha c^\alpha \qquad (\alpha = 1, 2, \cdots, N) \qquad (1.87)$$

$$OU = O(c^1 c^2 \cdots c^N)$$
$$= (\omega_1 c^1 \ \ \omega_2 c^2 \ \ \omega_3 c^3 \cdots \omega_N c^N)$$
$$= \begin{pmatrix} \omega_1 c_1^1 & \omega_2 c_1^2 & \cdots & \omega_N c_1^N \\ \omega_1 c_2^1 & \omega_2 c_2^2 & & \\ \vdots & & \ddots & \\ \omega_1 c_N^1 & & & \omega_N c_N^N \end{pmatrix}$$
$$= \begin{pmatrix} c_1^1 & \cdots & c_1^N \\ c_2^1 & \ddots & \\ \vdots & & \\ c_N^1 & & c_N^N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_1 & & & 0 \\ & \omega_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \omega_N \end{pmatrix}$$
$$= U\omega$$ となる。

No.
Date

問題1.10

$$\begin{cases} O_{11} + O_{12} c = \omega & \text{—①} \\ O_{21} + O_{22} c = \omega c & \text{—②} \end{cases}$$

①より $c = \dfrac{\omega - O_{11}}{O_{12}}$ これを②式に代入

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

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

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

$$\omega^2 - 2a\omega + (a^2 - b^2) = 0$$

$$\omega = \frac{2a \pm \sqrt{\cancel{4a^2} - 4(\cancel{a^2} - b^2)}}{2}$$

$$= \frac{2a \pm 2b}{2} = a \pm b$$ となり (1.99) と同じに

No.

Date

$\tan x = \infty$

$\tan \frac{\pi}{2}$

【問題 1.11】

・ $A = \begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$

(a) 永年行列式

$$\begin{vmatrix} 3-\omega & 1 \\ 1 & 3-\omega \end{vmatrix} = (3-\omega)^2 - 1$$
$$= (3-\omega+1)(3-\omega-1) = 0$$

$$\therefore \omega = 4, 2$$

$$\begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

$\omega = 4$の時 $3c_1 + c_2 = 4c_1$

$c_1 = c_2$

規格化条件より $c_1^2 + c_2^2 = 2c_1^2 = 1$ $\begin{cases} c_1 = 2^{-\frac{1}{2}} \\ c_2 = 2^{-\frac{1}{2}} \end{cases}$

$\omega = 2$の時

$3c_1 + c_2 = 2c_1$ $\therefore c_2 = -c_1$

規格化条件を使うと $\begin{cases} c_1 = 2^{-\frac{1}{2}} \\ c_2 = -2^{-\frac{1}{2}} \end{cases}$

(b) $\theta_0 = \frac{1}{2}\tan^{-1}\frac{2}{3-3}$

$= \frac{\pi}{4}$

$\therefore \omega_1 = 3\cos^2\frac{\pi}{4} + 3\sin^2\frac{\pi}{4} + 1\sin \cancel{2}\frac{\pi}{\cancel{4}2}$

$= \frac{3}{2} + \frac{3}{2} + 1 = 4$

No.

Date

$\omega_2 = 3\sin^2\frac{\pi}{4} + 3\cos^2\frac{\pi}{4} - 1\sin\frac{\pi}{2}$

$= \frac{3}{2} + \frac{3}{2} - 1 = 2.$

$$\begin{pmatrix} c_1^1 \\ c_2^1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\frac{\pi}{4} \\ \sin\frac{\pi}{4} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2^{-\frac{1}{2}} \\ 2^{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} c_1^2 \\ c_2^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin\frac{\pi}{4} \\ -\cos\frac{\pi}{4} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2^{-\frac{1}{2}} \\ -2^{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix}.$$

・ $B = \begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$

(a) 永年行列式

$$\begin{vmatrix} 3-\omega & 1 \\ 1 & 2-\omega \end{vmatrix} = (3-\omega)(2-\omega) - 1$$
$$= 6 - 5\omega + \omega^2 - 1$$
$$= \omega^2 - 5\omega + 5 = 0$$

$$\omega = \frac{5 \pm \sqrt{25 - 4 \times 5}}{2}$$
$$= \frac{5 \pm \sqrt{5}}{2} \quad \begin{cases} 3.6180 \\ 1.3820 \end{cases}$$

$\omega = \frac{5+\sqrt{5}}{2}$ の時

$3c_1 + c_2 = \frac{5+\sqrt{5}}{2}c_1$

$c_2 = \frac{-1+\sqrt{5}}{2}c_1$

規格化条件 $c_1^2 + c_2^2 = 1$ より

$c_1^2 + \left(\frac{-1+\sqrt{5}}{2}\right)^2 c_1^2 = 1$ $\begin{cases} c_1 = \left(\frac{5+\sqrt{5}}{10}\right)^{\frac{1}{2}} & 0.8506 \\ c_2 = \left(\frac{5+\sqrt{5}}{10}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{-1+\sqrt{5}}{2} & 0.525 \end{cases}$

No.

Date

$\omega = \frac{5-\sqrt{5}}{2}$ の時

$$3C_1 + C_2 = \frac{5-\sqrt{5}}{2} C_1$$

$$C_2 = \frac{-1-\sqrt{5}}{2} C_1$$

規格化条件より.

$$C_1^2 + \left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^2 C_1^2 = 1.$$

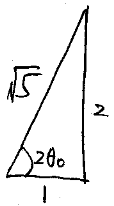
$$\frac{4+1+2\sqrt{5}+5}{4} C_1^2 = \frac{\cancel{10}^{5}+\cancel{2}\sqrt{5}}{\cancel{4}_{2}} C_1^2 = 1$$

$$C_1^2 = \frac{2}{5+\sqrt{5}} \cdot \frac{5-\sqrt{5}}{5-\sqrt{5}} = \frac{\cancel{10}^{5}-\cancel{2}\sqrt{5}}{\cancel{20}\,10}$$

$$\therefore C_1 = \left(\frac{5-\sqrt{5}}{10}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad 0.52573$$

$$C_2 = \frac{-1-\sqrt{5}}{2}\left(\frac{5-\sqrt{5}}{10}\right)^{\frac{1}{2}}$$

-0.85065



(b) ユニタリー変換

$$\theta_0 = \frac{1}{2}\tan^{-1}\frac{2}{3-2} = \frac{1}{2}\tan^{-1} 2$$

$$2\theta_0 = \tan^{-1} 2$$

半角の公式 $\sin^2\theta_0 = \frac{1-\cos 2\theta_0}{2}$

$$\cos^2\theta_0 = \frac{1+\cos 2\theta_0}{2}$$

No.

Date

$$\omega_1 = O_{11}\cos^2\theta_0 + O_{22}\sin^2\theta_0 + O_{12}\sin 2\theta_0$$

$$= 3\times\frac{1+\frac{1}{\sqrt{5}}}{2} + 2\times\frac{1-\frac{1}{\sqrt{5}}}{2} + 1\times\frac{2}{\sqrt{5}}$$

$$= \frac{3}{2} + \frac{\sqrt{5}}{2} + 1 - \frac{1}{\sqrt{5}} + \frac{2}{\sqrt{5}} = \frac{5}{2} + \frac{\sqrt{5}}{2} - \frac{1}{\sqrt{5}}$$

$$= \frac{5\sqrt{5}+3-2}{2\sqrt{5}} = \frac{5\sqrt{5}+1}{2\sqrt{5}} = \frac{5+\sqrt{5}}{2}$$

$$\omega_2 = O_{11}\sin^2\theta_0 + O_{22}\cos^2\theta_0 - O_{12}\sin 2\theta_0$$

$$= 3\times\frac{1-\frac{1}{\sqrt{5}}}{2} + \cancel{2}\times\frac{1+\frac{1}{\sqrt{5}}}{\cancel{2}} - 1\times\frac{2}{\sqrt{5}}$$

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

$$= \frac{5}{2} + \frac{-3+2-4}{2\sqrt{5}} = \frac{5}{2} + \frac{-5}{2\sqrt{5}}$$

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

$$\begin{pmatrix} C_1^1 \\ C_2^1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta_0 \\ \sin\theta_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\frac{1+\frac{1}{\sqrt{5}}}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \\ \left(\frac{1-\frac{1}{\sqrt{5}}}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} C_1^2 \\ C_2^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin\theta_0 \\ -\cos\theta_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\frac{1-\frac{1}{\sqrt{5}}}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \\ -\left(\frac{1+\frac{1}{\sqrt{5}}}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \end{pmatrix}$$

No.
Date

【問題 1.12】

$$U^\dagger A U = a = \begin{pmatrix} a_1 & & & 0 \\ & a_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & a_N \end{pmatrix}$$

a) $\det(A^n)$

$$A = U a U^\dagger \quad \text{より}$$

$$A^n = U a U^\dagger U a U^\dagger \cdots\cdots U a U^\dagger$$

$$= U a^n U^\dagger = U \begin{pmatrix} a_1^n & & & \\ & a_2^n & & \\ & & \ddots & \\ & & & a_N^n \end{pmatrix} U^\dagger$$

$$\det|A^n| = |U||U^\dagger|\, a_1^n a_2^n \cdots a_N^n$$

p.9 の $|AB| = |A||B|$ より

$$= a_1^n a_2^n \cdots a_N^n$$

$$|U||U^\dagger| = |U||U^{-1}| = |UU^{-1}| = |\mathbb{1}| = 1$$

b) $$\operatorname{tr} A^n = \sum_i \langle i|A^n|i\rangle$$

問題 1.4 a) より $\operatorname{tr} AB = \operatorname{tr} BA$ を使えば もっと簡単にできる。

$$= \sum_i \langle i|U a^n U^\dagger|i\rangle$$

$$= \sum_{ijk} \langle i|U|j\rangle\langle j|a^n|k\rangle\langle k|U^\dagger|i\rangle$$

$$= \sum_{ijk} \langle j|a^n|k\rangle\langle k|U^\dagger|i\rangle\langle i|U|j\rangle$$

$$= \sum_{jk} \langle j|a^n|k\rangle\langle k|j\rangle$$

$$= \sum_k \langle k|a^n|k\rangle = \operatorname{tr} a^n = \sum_{\alpha=1}^{N} a_\alpha^n$$

No.
Date

c) $G(\omega) = (\omega\mathbb{1} - A)^{-1}$

$\omega I - A$ をまず対角化する

$$U^\dagger(\omega I - A)U = \omega U^\dagger U - U^\dagger A U = \omega I - a$$

$$= \begin{pmatrix} \omega - a_1 & & & 0 \\ & \omega - a_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \omega - a_N \end{pmatrix} = b \quad \text{とおく}$$

$\cancel{f(A) = G(\omega)}$

$$\therefore f(\overset{b}{\cancel{\omega I - A}}) = (\overset{b}{\cancel{\omega I - A}})^{-1} = \begin{pmatrix} (\omega - a_1)^{-1} & & & 0 \\ & (\omega - a_2)^{-1} & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & (\omega - a_N)^{-1} \end{pmatrix}$$

となるので

$$G = f(\omega I - A) = (\omega I - A)^{-1}$$

$$= U b^{-1} U^\dagger$$

対角成分以外は0なので

$$\therefore (G)_{ij} = \sum_k U_{ik} f(a)_{kk} U^*_{kj} = \sum_k U_{ik} \frac{1}{\omega - a_k} (U^\dagger)_{kj}$$

$$= \sum_\alpha \frac{U_{i\alpha} U^*_{j\alpha}}{\omega - a_\alpha} = \sum_\alpha \frac{C_i^\alpha C_j^{\alpha *}}{\omega - a_\alpha}$$

p.19 式 (1.91) の上の文章より

$$\begin{cases} U_{i\alpha} = \langle i|\alpha\rangle & \text{(p.14 基底の変換 を参照)} \\ U^*_{j\alpha} = \langle \alpha|j\rangle \end{cases}$$

なのでこれを上式に代入

$$(G)_{ij} = \sum_\alpha \frac{\langle i|\alpha\rangle\langle\alpha|j\rangle}{\omega - a_\alpha} \quad \text{となる。}$$

No.

Date

【問題 1.13】

$$A=\begin{pmatrix} a & b \\ b & a \end{pmatrix}$$

$$f(A)=\sum_n C_n A^n$$

(1.100a) (1.100b) ~~また~~ (1.99a) (1.99b) より

Aを対角化した aは $\quad a=\begin{pmatrix} a+b & 0 \\ 0 & a-b \end{pmatrix}$ となる

$$\therefore f(a)=\sum_n C_n a^n=\begin{pmatrix} \sum_n C_n(a+b)^n & 0 \\ 0 & \sum_n C_n(a-b)^n \end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix} f(a+b) & 0 \\ 0 & f(a-b) \end{pmatrix}$$

(1.100a), (1.100b) より.

$A=UaU^\dagger$ であり $\quad U=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}=U^\dagger$

なので

$$f(A)=Uf(a)U^\dagger=\frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} f(a+b) & 0 \\ 0 & f(a-b) \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

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

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

No.

Date

【問題 1.14】

$a(0)=\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, a(x)\delta(x)$ を示せ

$$\int dx'\, a(x')\delta(x')$$

$$=\int dx'\, a(x')\cdot\lim_{\varepsilon\to 0}\delta_\varepsilon(x')$$

$$=\lim_{\varepsilon\to 0}\int_{-\infty}^{+\infty} dx'\, a(x')\delta_\varepsilon(x')$$

$$=\lim_{\varepsilon\to 0}\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} dx'\, a(x')\frac{1}{2\varepsilon}$$

$$=\lim_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{2\varepsilon}\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} dx'\, a(x')$$

$$=\lim_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{2\varepsilon}a(0)(+\varepsilon-(-\varepsilon))$$

$$=\lim_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{\cancel{2\varepsilon}}a(0)\cdot\cancel{2\varepsilon}=a(0)$$

No.

Date

【問題 1.15】

$$\mathcal{O}\psi_i(x) = \sum_k \psi_k(x)\, O_{ki}$$

左から $\psi_j^*(x)$をかけて 全空間で積分すると

$$\int \psi_j^* \mathcal{O}\psi_i\, dx = \sum_k \int \psi_j^* \psi_k\, O_{ki}$$

$$= O_{ji}$$

$$\therefore O_{ji} = \int dx\, \psi_j^* \mathcal{O} \psi_i$$

式(1)をブラ-ケット記法に書き直す。

$$\mathcal{O}|i\rangle = \sum_j O_{ji}|j\rangle$$

これを代入 $O_{ji} = \langle j|\mathcal{O}|i\rangle$

$$= \sum_j \langle j|\mathcal{O}|i\rangle |j\rangle$$

$$= \sum_j |j\rangle\langle j|\mathcal{O}|i\rangle$$

となり (1.55)に等しい。

No.

Date

【問題 1.16】

$$\mathcal{O}\phi(x) = \omega\phi(x)$$

$$\phi(x) = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \psi_i(x)$$ を代入

$$\sum_{i=1}^{\infty} \mathcal{O} c_i \psi_i(x) = \omega \sum_{i=1}^{\infty} c_i \psi_i(x).$$

左から $\psi_j^*(x)$をかけて全空間で積分

$$\sum_{i=1}^{\infty} c_i \int \psi_j^* \mathcal{O} \psi_i\, dx = \omega c_j$$ となり、これを書きなおすと

$$\sum_{i=1}^{\infty} O_{ji} c_i = \omega c_j$$ となり これを行列表現にすると

$$\mathbf{O}\mathbf{c} = \omega\, \mathbf{c}$$ となり、行列固有値問題と等価.

No.

Date

問題 1.17

(a) $\int dx\,|x\rangle\langle x| = 1$　　(2a)

左から $\langle i|$，右から $|j\rangle$ をかける

$$\int dx \langle i|x\rangle\langle x|j\rangle = \langle i|j\rangle = \delta_{ij} \quad (1b より)$$

$$\therefore \int dx\, \psi_i^*(x)\psi_j(x) = \delta_{ij}$$ となり (1.116) と等しい

(b) $\sum_{i=1}^{\infty} |i\rangle\langle i| = \mathbb{1}$　　(1a)

左から $\langle x|$，右から $|x'\rangle$ をかける

$$\sum_{i=1}^{\infty} \langle x|i\rangle\langle i|x'\rangle = \langle x|x'\rangle = \delta(x-x')$$

左辺 $= \sum_{i=1}^{\infty} \psi_i(x)\psi_i^*(x')$ となるので

$$\sum_{i=1}^{\infty} \psi_i(x)\psi_i^*(x') = \delta(x-x')$$ となり (1.120) に等しい。

No.

Date

(c)

$$\int dx\,|x\rangle\langle x| = \mathbb{1}$$

左から $\langle x'|$，右から $|a\rangle$ をかける

$$\int dx \langle x'|x\rangle\langle x|a\rangle = \langle x'|a\rangle$$

$\langle x'|x\rangle = \delta(x-x')$

$\langle x|a\rangle = a(x)$

$\langle x'|a\rangle = a(x')$　なので

$$\int dx\, \delta(x-x')\, a(x) = a(x')$$ となりこれは (1.121) と同じである。

(d) $\mathcal{O}|a\rangle = \int dx\, \mathcal{O}|x\rangle\langle x|a\rangle = |b\rangle$

左から $\langle x'|$ をかける

$$\int dx \langle x'|\mathcal{O}|x\rangle\langle x|a\rangle = \langle x'|b\rangle$$

$\langle x'|\mathcal{O}|x\rangle = \mathcal{O}(x,x')$

$\langle x|a\rangle = a(x)$

$\langle x'|b\rangle = b(x')$ なので

$$\int dx\, \mathcal{O}(x,x')\, a(x) = b(x').$$ これは (1.133) と同

(e). $O_{ij} = \langle i|O|j\rangle$

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

【問題 1.18】

デルタ関数

$$\left(-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dx^2} - \delta(x)\right)|\tilde\Phi\rangle = \varepsilon|\tilde\Phi\rangle$$ より

$$\langle\tilde\Phi|\left(-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dx^2} - \delta(x)\right)|\tilde\Phi\rangle = \langle\tilde\Phi|\varepsilon|\tilde\Phi\rangle = \varepsilon\langle\tilde\Phi|\tilde\Phi\rangle = \varepsilon$$

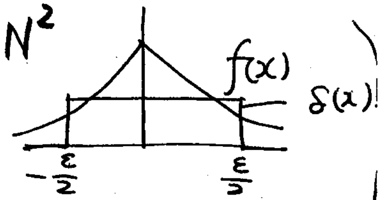
左辺 $$= \int N^2 e^{-\alpha x^2}\left(-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dx^2}e^{-\alpha x^2} - \delta(x)e^{-\alpha x^2}\right)dx$$

$$= \int N^2 e^{-\alpha x^2}\left\{-\frac{1}{2}\{(-2\alpha)+4\alpha^2x^2\}e^{-\alpha x^2} - \delta(x)e^{-\alpha x^2}\right\}dx$$

$$= \alpha N^2\int e^{-2\alpha x^2}dx - 2\alpha^2N^2\int x^2e^{-2\alpha x^2}dx - N^2\int\delta(x)e^{-2\alpha x^2}dx$$

$$= \alpha N^2\left(\frac{\pi}{2\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} - 2\alpha^2N^2\frac{2(\pi)^{\frac{1}{2}}}{4(2\alpha)^{\frac{3}{2}}} - XN^2$$

$$X = \lim_{\varepsilon\to 0}\int_{-\frac{\varepsilon}{2}}^{\frac{\varepsilon}{2}}\frac{f(x)}{\varepsilon}dx = f(0)$$



$(f(x) = e^{-2\alpha x^2})$

$$= \alpha N^2\left(\frac{\pi}{2\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} - \cancel{2}\alpha^2N^2\frac{\cancel{2}(\pi)^{\frac{1}{2}}}{\cancel{4}(2\alpha)^{\frac{3}{2}}} - N^2$$ → 次のページへ

規格化より

$N^2\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-2\alpha x^2}dx = 1$ より $\quad N^2 = \dfrac{(2\alpha)^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}}$

No.

Date

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

$$= \cancel{\frac{2^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} \left(\alpha\pi^{\frac{1}{2}} - \frac{\alpha\pi^{\frac{1}{2}}}{2^{\frac{3}{2}}} - \alpha^{\frac{1}{2}} \right)}$$

$\therefore$ $\dfrac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{d\alpha} = 0$ となる α は

これから α を求めて それを これに入れれば

$-\pi^{-1}$ になるはず…

$$\alpha = \frac{2}{\pi}$$

$$\varepsilon = \frac{\alpha}{2} - \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}}$$

No.

Date

【問題1.#20】

$$\omega(\theta) = (\cos\theta \ \ \sin\theta) \begin{pmatrix} O_{11} & O_{12} \\ O_{12} & O_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta \\ \sin\theta \end{pmatrix}$$

$$= O_{11}\cos^2\theta + 2O_{12}\sin\theta\cos\theta + O_{22}\sin^2\theta$$

これを θ で微分

$$(\sin^2\theta)' = 2\sin\theta\cos\theta$$

$$(\cos^2\theta)' = -2\sin\theta\cos\theta$$

$$\frac{d\omega(\theta)}{d\theta} = 2O_{12}\cos 2\theta - (O_{11} - O_{22})\sin 2\theta = 0$$

$$\theta_0 = \frac{1}{2}\tan^{-1}\frac{2O_{12}}{O_{11} - O_{22}}$$

試行関数として $\begin{pmatrix} \sin\theta \\ -\cos\theta \end{pmatrix}$ とすると

$$\theta_0 = \frac{1}{2}\tan^{-1}\left(\frac{2O_{12}}{O_{11} + O_{22}}\right)$$ となる。

No.
Date

ε_1 —— Φ_1

ε_0 —— Φ_0

【問題 1.21】

(a) $\langle\tilde{\Phi}'|\tilde{\Phi}'\rangle = 1 = \sum_{\alpha\beta}\langle\tilde{\Phi}'|\Phi_\alpha\rangle\langle\Phi_\alpha|\Phi_\beta\rangle\langle\Phi_\beta|\tilde{\Phi}'\rangle$

$= \sum_{\alpha\beta}\langle\tilde{\Phi}'|\Phi_\alpha\rangle\delta_{\alpha\beta}\langle\Phi_\beta|\tilde{\Phi}'\rangle$

$= \sum_\alpha\langle\tilde{\Phi}'|\Phi_\alpha\rangle\langle\Phi_\alpha|\tilde{\Phi}'\rangle = \sum_\alpha|\langle\Phi_\alpha|\tilde{\Phi}'\rangle|^2$

(1.150) と同じ．また　（∵Φ_α, Φ_β は H の固有関数）

$\langle\tilde{\Phi}'|\mathcal{H}|\tilde{\Phi}'\rangle = \sum_{\alpha\beta}\langle\tilde{\Phi}'|\Phi_\alpha\rangle\langle\Phi_\alpha|\mathcal{H}|\Phi_\beta\rangle\langle\Phi_\beta|\tilde{\Phi}'\rangle$

$= \sum_\alpha\varepsilon_\alpha|\langle\Phi_\alpha|\tilde{\Phi}'\rangle|^2$

(1.151) と同じ．

Φ_0, エネルギー ε_0

ここで $|\tilde{\Phi}'\rangle$ は，基底状態の正確な波動関数と直交する規格化された試行関数なので，~~そのエネルギーは~~

$\langle\tilde{\Phi}'|\mathcal{H}|\tilde{\Phi}'\rangle = \sum_\alpha\varepsilon_\alpha|\langle\Phi_\alpha|\tilde{\Phi}'\rangle|^2$

$= \underbrace{\varepsilon_0|\langle\Phi_0|\tilde{\Phi}'\rangle|^2}_{0} + \sum_{\alpha'=1}\varepsilon_{\alpha'}|\langle\Phi_{\alpha'}|\tilde{\Phi}'\rangle|^2$

$= \sum_{\alpha'=1}\varepsilon_{\alpha'}|\langle\Phi_{\alpha'}|\tilde{\Phi}'\rangle|^2$

ここで $\varepsilon_{\alpha'} \geqq \varepsilon_1$（すべての α' に対して）なので

$\geqq \sum_{\alpha'}\varepsilon_1|\langle\Phi_{\alpha'}|\tilde{\Phi}'\rangle|^2 = \varepsilon_1$　となり証明終り。

No.
Date

(b) $|\tilde{\Phi}_\alpha\rangle = \sum_{i=1}^N c_i^\alpha|\Psi_i\rangle = \sum_{i=1}^N C_{i\alpha}|\Psi_i\rangle$　(1.168)

$(\alpha = 0, 1, \cdots, N-1)$

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

$|\tilde{\Phi}_\alpha\rangle$ は (1.169) より規格直交であるから，$|\tilde{\Phi}_0\rangle$ と $|\tilde{\Phi}_1\rangle$ に直交しては。

$\therefore$ ~~$\langle\tilde{\Phi}'|\tilde{\Phi}'\rangle = (x^*\langle\tilde{\Phi}_0| + y^*\langle\tilde{\Phi}_1|)(x|\tilde{\Phi}_0\rangle + y|\tilde{\Phi}_1\rangle)$~~

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

$=$ ~~よって $|x|^2$~~ $+ y^*x\langle\tilde{\Phi}_1|\tilde{\Phi}_0\rangle + |y|^2\langle\tilde{\Phi}_1|\tilde{\Phi}_1\rangle$

$|\tilde{\Phi}'\rangle$ は規格化されているというのが問題の条件なので

$|x^*|^2 + |y|^2 = 1$　となる.

(c) $\langle\tilde{\Phi}'|\mathcal{H}|\tilde{\Phi}'\rangle$

$= (x^*\langle\tilde{\Phi}_0| + y^*\langle\tilde{\Phi}_1|)\mathcal{H}(x|\tilde{\Phi}_0\rangle + y|\tilde{\Phi}_1\rangle)$

$= |x^2|\langle\tilde{\Phi}_0|\mathcal{H}|\tilde{\Phi}_0\rangle + x^*y\langle\tilde{\Phi}_0|\mathcal{H}|\tilde{\Phi}_1\rangle$

$+ y^*x\langle\tilde{\Phi}_1|\mathcal{H}|\tilde{\Phi}_0\rangle + |y|^2\langle\tilde{\Phi}_1|H|\tilde{\Phi}_1\rangle^2$

ここで，$\mathcal{H}|\tilde{\Phi}_0\rangle = E_0|\tilde{\Phi}_0\rangle$, $H|\tilde{\Phi}_1\rangle = E_1|\tilde{\Phi}_1\rangle$ なので

$= |x^*|^2E_0 + |y|^2E_1$　また $|y|^2 = 1 - |x|^2$ なので

$= |x^*|^2E_0 + (1 - |x|^2)E_1 = E_1 - |x|^2(E_1 - E_0)$

となる。

No.

Date

$$\langle \tilde{\Phi}' | \mathcal{H} | \tilde{\Phi}' \rangle = E_1 - |x|^2 (E_1 - E_0) \cancel{\geqq \varepsilon_1} \leqq E_1$$

($E_1 - E_0 \geqq 0$ なので) となるから

$E_1 \geqq \langle \tilde{\Phi}' | H | \tilde{\Phi}' \rangle \geqq \varepsilon_1$ となり

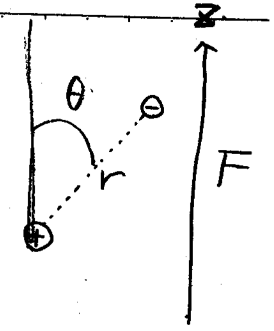
$E_1 \geqq \varepsilon_1$ が 証明できた。

No.

Date

【問題 1.22】

ハミルトニアン $\mathcal{H}$ は



$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} + Fr\cos\theta$$

$$= \mathcal{H}_0 + Fr\cos\theta$$

試行関数は

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

ここで
$$\begin{cases} |1s\rangle = \pi^{-\frac{1}{2}} e^{-r} \\ |2p_z\rangle = (32\pi)^{-\frac{1}{2}} r e^{-r/2} \cos\theta \end{cases}$$

解くべき 行列固有値問題は (1.173)
その成分を求める。

$$H_{11} = \langle 1s | \mathcal{H} | 1s \rangle$$

$$= \langle 1s | (\mathcal{H}_0 + Fr\cos\theta) | 1s \rangle$$

等方的な1sに電場がかかると z方向に異方性をもつ様になるので(

$$= -\frac{1}{2} + \langle 1s | Fr\cos\theta | 1s \rangle = -\frac{1}{2}$$

$$\cancel{= -\frac{1}{2} + \pi^{-1} F \int e^{-2r} r\cos\theta \, d\tau}$$

$$\cancel{= -\frac{1}{2} + \pi^{-1} F \iint r e^{-2r} \cos\theta \, r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta}$$

$$\cancel{= -\frac{1}{2} + \pi^{-1} F \int_0^\infty r^3 e^{-2r} dr \underbrace{\int_0^\pi \sin\theta\cos\theta \, d\theta}}$$

$$\cancel{= -\frac{1}{2} + \pi^{-1} F \Big(} \quad \frac{1}{2}\int_0^{2\pi} \sin 2\theta \, d\theta$$

$$= -\frac{1}{2} \left[\cos(2\theta)\right]_0^{2\pi} = 0$$

No.
Date

No.
Date

$$H_{22} = \langle 2p_z | \mathcal{H} | 2p_z \rangle$$
$$= \langle 2p_z | \mathcal{H}_0 | 2p_z \rangle + \underbrace{\langle 2p_z | Fr\cos\theta | 2p_z \rangle}_{\text{同様の理由でこの部分}\ 0}$$
$$= -\frac{1}{8}$$

$$H_{12} = \langle 1s | \mathcal{H} | 2p_z \rangle$$
$$= \langle 1s | (\mathcal{H}_0 + Fr\cos\theta) | 2p_z \rangle$$
$$= \langle 1s | Fr\cos\theta | 2p_z \rangle$$
$$= \int \pi^{-\frac{1}{2}} e^{-r} Fr\cos\theta (32\pi)^{-\frac{1}{2}} r e^{-\frac{r}{2}} \cos\theta \, d\tau$$
$$= (32)^{-\frac{1}{2}} \pi^{-1} F \int r^2 e^{-\frac{3}{2}r} \cos^2\theta \, d\tau$$
$$= (32)^{-\frac{1}{2}} \pi^{-1} F \iiint r^2 e^{-\frac{3}{2}r} \cos^2\theta \, r^2 \sin\theta \, dr\, d\theta\, d\phi$$
$$= (32)^{-\frac{1}{2}} \pi^{-1} F \underbrace{\int_0^\infty r^4 e^{-\frac{3}{2}r} dr}_{\frac{256}{81}} \underbrace{\int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta \, d\theta}_{\frac{2}{3}} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\phi}_{2\pi}$$
$$= \left(\frac{2}{3}\right)^5 F\, 4\sqrt{2}$$

$$\therefore\ H = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \left(\frac{2}{3}\right)^5 4\sqrt{2} F \\ \left(\frac{2}{3}\right)^5 4\sqrt{2} F & -\frac{1}{8} \end{pmatrix}$$ となるので，解くべき式は

$$\cancel{\det H} \begin{vmatrix} -\frac{1}{2} - E & \left(\frac{2}{3}\right)^5 4\sqrt{2} F \\ \left(\frac{2}{3}\right)^5 4\sqrt{2} F & -\frac{1}{8} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\therefore\ \left(-\frac{1}{2} - E\right)\left(-\frac{1}{8} - E\right) - \left(\frac{2}{3}\right)^{10} 16 \cdot 2 \cdot F^2 = 0.$$

$$E^2 + \frac{5}{8}E + \frac{1}{16} - \left(\frac{2}{3}\right)^{10} \cdot 16 \cdot 2 \cdot F^2 = 0$$

$$E = \left(-\frac{5}{8} \pm \sqrt{\frac{25}{\cancel{16}\ 64} - 4\left(\frac{1}{16} - \left(\frac{2}{3}\right)^{10} 16 \cdot 2 \cdot F^2\right)}\right)\frac{1}{2}$$

$$\cancel{= -\frac{5}{8}}$$

$$= \frac{1}{2}\left(-\frac{5}{8} \pm \sqrt{\frac{25}{64} - \frac{16}{64} + \frac{2^{17}}{3^{10}} F^2}\right)$$
$$= \frac{1}{2}\left(-\frac{5}{8} \pm \sqrt{\frac{9}{64} + \frac{2^{17}}{3^{10}} F^2}\right)$$
$$= \frac{1}{2}\left(-\frac{5}{8} \pm \frac{3}{8}\sqrt{1 + \frac{2^{23}}{3^{12}} F^2}\right)$$
$$= \frac{1}{2}\left(-\frac{5}{8} \pm \frac{3}{8}\sqrt{1 + \frac{1}{2}\left(\frac{4}{3}\right)^{12} F^2}\right)$$

No.

Date

$(1+x)^{\frac{1}{2}} \fallingdotseq 1+\frac{x}{2}$ より Eのうち低いエネルギーの方は

$$E=\frac{1}{2}\left(-\frac{5}{8}-\frac{3}{8}\sqrt{1+\frac{1}{2}\left(\frac{4}{3}\right)^{12}F^2}\right)$$

$$\fallingdotseq\frac{1}{2}\left(-\frac{5}{8}-\frac{3}{8}\left(1+\frac{1}{4}\left(\frac{4}{3}\right)^{12}F^2\right)\right)$$

$$=-\frac{5}{16}-\frac{3}{16}\left(1+\frac{1}{4}\left(\frac{4}{3}\right)^{12}F^2\right)$$

$$=-\frac{1}{2}-\frac{3}{16}\cdot\frac{1}{4}\left(\frac{4}{3}\right)^{12}F^2$$

$E(F)=E(0)-\frac{1}{2}\alpha F^2$ と比較すると

$-\frac{1}{2}\alpha=-\frac{3}{16}\cdot\frac{1}{4}\left(\frac{4}{3}\right)^{12}$ となりこれを解くと

$\alpha=2.96\cancel{589}$

$=2.96$ となる。

No.

Date

問題 2.1

$\{\psi_i^{\alpha}\}$, $\{\psi_i^{\beta}\}$ それぞれ規格直交系

$\int dr\,\psi_i^{\alpha *}\psi_j^{\beta}=\delta_{ij}$ ← でも

$$\begin{cases}\chi_{2i-1}(x)=\psi_i^{\alpha}(r)\,\alpha(\omega)\\ \chi_{2i}(x)=\psi_i^{\beta}(r)\,\beta(\omega)\end{cases}$$

$(i=1,2,\dots,K)$

$$\underbrace{\int\psi_i^{\beta *}\psi_j^{\beta}dr}_{\text{直交}(i\neq j)\ =0}\underbrace{\int\beta^*(\omega)\beta(\omega)d\omega}_{=1}=0$$

同様の事が α にも言える

$$\underbrace{\int\psi_i^{\alpha *}\psi_{i'}^{\beta}dr}_{\delta_{ii'}}\underbrace{\int\alpha(\omega)\beta(\omega)d\omega}_{=0}=0$$

よって直交されている事が証明された。

規格化については

$$\underbrace{\int\psi_i^{\beta *}\psi_i^{\beta}dr}_{1}\underbrace{\int\beta^*(\omega)\beta(\omega)d\omega}_{1}=1$$

αについても同じ

よって規格化されている

∴ 規格直交系である。

No.
Date

【問題2.2】

$$\mathcal{H}\Psi^{HP} = \sum_{n=1}^{N} h(n)\chi_i(x_1)\chi_j(x_2)\cdots\chi_k(x_N)$$

$$(\because h(n)\chi_i(x_n) = \varepsilon_i\chi_i(x_n))$$

$$= (\varepsilon_i + \varepsilon_j + \cdots + \varepsilon_k)\chi_i(x_1)\chi_j(x_2)\cdots\chi_k(x_N)$$

$$= E\Psi^{HP}$$

となり (2.30)は (2.32)の固有値をもった$\mathcal{H}$の固有関数となる。

【問題2.3】

$$\int \Psi^*(x_1,x_2)\Psi(x_1,x_2)dx_1dx_2$$

$$= \frac{1}{2}\int (\chi_i^*(x_1)\chi_j^*(x_2) - \chi_j^*(x_1)\chi_i^*(x_2))(\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \chi_j(x_1)\chi_i(x_2)) dx_1dx_2$$

$$= 1$$

No.
Date

【問題2.4】

Hartree積の方は問題2.2で示した通り

(2.34)が $H = h(1) + h(2)$ の固有関数である事を示せばよい。

$$[h(1) + h(2)]\Psi(x_1, x_2)$$

$$= [h(1)+h(2)]\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \chi_j(x_1)\chi_i(x_2)]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varepsilon_i\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \varepsilon_j\chi_j(x_1)\chi_i(x_2) + \varepsilon_j\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \varepsilon_i\chi_j(x_1)\chi_i(x_2))$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\varepsilon_i(\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \chi_j(x_1)\chi_i(x_2))$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{2}}\varepsilon_j(\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \chi_j(x_1)\chi_i(x_2))$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varepsilon_i + \varepsilon_j)\Psi(x_1,x_2)$$

となり 証明終り。

No.

Date

【問題2.5】

$$|K\rangle = |\chi_i \chi_j\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_i^{(1)}\chi_j^{(2)} - \chi_j^{(1)}\chi_i^{(2)}\right)$$

$$|L\rangle = |\chi_k \chi_l\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_k^{(1)}\chi_l^{(2)} - \chi_l^{(1)}\chi_k^{(2)}\right)$$

$$\langle K|L\rangle = \langle \chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l\rangle$$

$$= \frac{1}{2}\int\left(\chi_i^*(1)\chi_j^*(2) - \chi_j^*(1)\chi_i^*(2)\right)\left(\chi_k(1)\chi_l(2) - \chi_l(1)\chi_k(2)\right)dx_1 dx_2$$

$$= \frac{1}{2}\left[\delta_{ik}\delta_{jl} - \delta_{jk}\delta_{il} - \delta_{il}\delta_{jk} + \delta_{jl}\delta_{ik}\right]$$

$$= \frac{1}{2}\left[2\delta_{ik}\delta_{jl} - 2\delta_{jk}\delta_{il}\right]$$

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

となる。

No.

Date

【問題2.6】

$$\int \psi_1^* \psi_1 \, d\mathbf{r} = \frac{1}{2(1+S_{12})}\int(\phi_1^* + \phi_2^*)(\phi_1 + \phi_2)\, d\mathbf{r}$$

$$= \frac{1}{2(1+S_{12})}\left(1 + 2S_{12} + 1\right) = 1$$

$$\int \psi_2^* \psi_2 \, d\mathbf{r} = \frac{1}{2(1-S_{12})}\int(\phi_1^* - \phi_2^*)(\phi_1 - \phi_2)\, d\mathbf{r}$$

$$= \frac{1}{2(1-S_{12})}\left(2 - 2S_{12}\right) = 1$$

$$\int \psi_1^* \psi_2 \, d\mathbf{r} = \frac{1}{2}(1+S_{12})^{-\frac{1}{2}}(1-S_{12})^{-\frac{1}{2}}\int(\phi_1^* + \phi_2^*)(\phi_1 - \phi_2)\, d\mathbf{r}$$

$$= \frac{1}{2}(1+S_{12})^{-\frac{1}{2}}(1-S_{12})^{-\frac{1}{2}}\int\left(\phi_1^*\phi_1 - \phi_1^*\phi_2 + \phi_2^*\phi_1 - \phi_2^*\phi_2\right) d\mathbf{r}$$

$$= 0$$

No.
Date

問題 2.7

C_6H_6 　 1s, 2s, 2p 　 $\times 12 = 36$

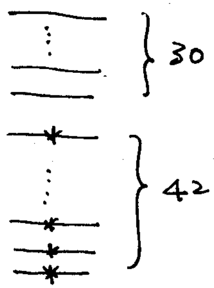
α, β で $36 \times 2 = 72$ がスピン軌道の数

電子数 　 $6 \times 6 + 6 \times 1 = 42$コ.

完全CI行列の次元は，72個のものから42個を選びだす組合せの個数なので

$$\binom{72}{42} = \frac{72!}{42!\,30!} = 1.64 \times 10^{20}$$ となる。

1電子励起行列式の数は
$$42 \times 30 = 1260$$



2電子励起行列式の数は

$$_{42}C_2 \times {_{30}C_2} = \frac{42!}{40!\,2!} \times \frac{30!}{28!\,2!} = 374535$$

No.
Date

問題 2.8

$$\langle \Psi_{12}^{34} | \mathcal{O}_1 | \Psi_{12}^{34} \rangle$$
$$= \langle 3\,4 | (h(1) + h(2)) | 3\,4 \rangle$$
$$= \langle 3 | h(1) | 3 \rangle + \langle 4 | h(2) | 4 \rangle$$
$$= \langle 3 | h | 3 \rangle + \langle 4 | h | 4 \rangle$$

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{O}_1 | \Psi_{12}^{34} \rangle = \langle 1\,2 | (h(1) + h(2)) | 3\,4 \rangle$$
$$= \langle 1 | h(1) | 3 \rangle + \langle 2 | h(2) | 4 \rangle$$

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2\rangle = 2^{-\frac{1}{2}} \{ \chi_1(x_1)\chi_2(x_2) - \chi_2(x_1)\chi_1(x_2) \}$$

$$|\Psi_{12}^{34}\rangle = |\chi_3 \chi_4\rangle = 2^{-\frac{1}{2}} \{ \chi_3(x_1)\chi_4(x_2) - \chi_4(x_1)\chi_3(x_2) \}$$

$$\therefore \langle \Psi_{12}^{34} | \mathcal{O}_1 | \Psi_{12}^{34} \rangle$$
$$= \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 \{ \chi_3(x_1)\chi_4(x_2) - \chi_4(x_1)\chi_3(x_2) \}^* \times \mathcal{O}_1 \{ \chi_3(x_1)\chi_4(x_2) - \chi_4(x_1)\chi_3(x_2) \}$$
$$= \frac{1}{2} \int dx_1 \{ \chi_3^*(x_1) h(x_1) \chi_3(x_1) + \chi_4^*(x_1) h(x_1) \chi_4(x_1) \}$$
$$+ \frac{1}{2} \int dx_2 \{ \chi_4^*(x_2) h(x_2) \chi_4(x_2) + \chi_3^*(x_2) h(x_2) \chi_3(x_2) \}$$
$$= \frac{1}{2} \{ \langle 3|h|3\rangle + \langle 4|h|4\rangle \} + \frac{1}{2} \{ \langle 4|h|4\rangle + \langle 3|h|3\rangle \} = \langle 3|h|3\rangle + \langle 4|h|4\rangle$$

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{O}_1 | \Psi_{12}^{34} \rangle$$

$$= \frac{1}{2}\int dx_1 dx_2 \{\chi_1(x_1)\chi_2(x_2) - \chi_2(x_1)\chi_1(x_2)\}^* (h(1)+h(2))$$

$$\times \{\chi_3(x_1)\chi_4(x_2) - \chi_4(x_1)\chi_3(x_2)\} = 0$$

$\because$ $\langle 1|3\rangle = \langle 1|4\rangle = \langle 2|3\rangle = \langle 2|4\rangle = 0$ なので

【問題2.9】

$\langle \Psi_{12}^{34} | \mathcal{O}_2 | \Psi_{12}^{34} \rangle$ は $\langle \Psi_0 | \mathcal{O}_2 | \Psi_0 \rangle$ との形の類似性より

$$\langle \Psi_{12}^{34} | \mathcal{O}_2 | \Psi_{12}^{34} \rangle = \langle 34|34\rangle - \langle 34|43\rangle$$

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{O}_2 | \Psi_{12}^{34} \rangle$$

$$= \frac{1}{2}\int dx_1 dx_2 \{\chi_1(x_1)\chi_2(x_2) - \chi_2(x_1)\chi_1(x_2)\}^* \times r_{12}^{-1} \times \{\chi_3(x_1)\chi_4(x_2) - \chi_4(x_1)\chi_3(x_2)\}$$

$$= \frac{1}{2}\int dx_1 dx_2 \{\chi_1^*(x_1)\chi_2^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_3(x_1)\chi_4(x_2) - \chi_2^*(x_1)\chi_1^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_3(x_1)\chi_4(x_2) - \chi_1^*(x_1)\chi_2^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_4(x_1)\chi_3(x_2) + \chi_2^*(x_1)\chi_1^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_4(x_1)\chi_3(x_2)\}$$

(上の積分の第4項の積分変数を入れかえると第一項と、〃第3項〃第2項と等しいので)

$$= \langle 12|34\rangle - \langle 12|43\rangle$$

同様に考えると

$$\langle \Psi_{12}^{34} | \mathcal{O}_2 | \Psi_0 \rangle = \langle 34|12\rangle - \langle 34|21\rangle$$

となるであろう。

$$\therefore \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | (\mathcal{O}_1 + \mathcal{O}_2) | \Psi_0 \rangle$$
$$= \langle \Psi_0 | \mathcal{O}_1 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \mathcal{O}_2 | \Psi_0 \rangle$$

(2.87)
(2.91)
$$= \langle 1 | h | 1 \rangle + \langle 2 | h | 2 \rangle + \langle 12 | 12 \rangle - \langle 12 | 21 \rangle$$

$$\langle \Psi_{12}^{34} | \mathcal{H} | \Psi_{12}^{34} \rangle = \langle \Psi_{12}^{34} | \mathcal{O}_1 | \Psi_{12}^{34} \rangle + \langle \Psi_{12}^{34} | \mathcal{O}_2 | \Psi_{12}^{34} \rangle$$
$$= \langle 3 | h | \cancel{4}\,3 \rangle + \langle 4 | h | 4 \rangle + \langle 34 | 34 \rangle - \langle 34 | 43 \rangle$$

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_{12}^{34} \rangle = \langle \Psi_0 | \mathcal{O}_1 | \Psi_{12}^{34} \rangle + \langle \Psi_0 | \mathcal{O}_2 | \Psi_{12}^{34} \rangle$$
$$= 0 + \langle 12 | 34 \rangle - \langle 12 | 43 \rangle$$
$$= \langle 12 | 34 \rangle - \langle 12 | 43 \rangle$$

$$\langle \Psi_{12}^{34} | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_{12}^{34} | \mathcal{O}_1 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_{12}^{34} | \mathcal{O}_2 | \Psi_0 \rangle$$
$$= 0 + \langle 34 | 12 \rangle - \langle 34 | 21 \rangle$$

となるので，完全CI 行列は (2.79) の様に

$$H = \begin{pmatrix} \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_{12}^{34} \rangle \\ \langle \Psi_{12}^{34} | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_{12}^{34} | \mathcal{H} | \Psi_{12}^{34} \rangle \end{pmatrix} =$$

$$\begin{pmatrix} \langle 1 | h | 1 \rangle + \langle 2 | h | 2 \rangle + \langle 12 | 12 \rangle - \langle 12 | 21 \rangle & \langle 12 | 34 \rangle - \langle 12 | 43 \rangle \\ \langle 34 | 12 \rangle - \langle 34 | \cancel{12}\,21 \rangle & \langle 3 | h | 3 \rangle + \langle 4 | h | 4 \rangle + \langle 34 | 34 \rangle - \langle 34 | 43 \rangle \end{pmatrix}$$

となる。また

$$\{ \langle 12 | 34 \rangle - \langle 12 | 43 \rangle \}^*$$
$$= \langle 12 | 34 \rangle^* - \langle 12 | 43 \rangle^*$$
$$= \langle 34 | 12 \rangle - \langle 43 | 12 \rangle$$
$$= \langle 34 | 12 \rangle - \langle 34 | 21 \rangle$$

とな~~サ~~るので

H は エルミート 行列 である。

No.
Date

【問題2.10】

$$\langle K|\mathcal{H}|K\rangle = \langle K|\mathcal{O}_1+\mathcal{O}_2|K\rangle$$
$$= \sum_m^N \langle m|h|m\rangle + \frac{1}{2}\sum_m^N\sum_n^N \langle mn||mn\rangle \quad (2.107)$$

表2.2 より $\langle m|h|m\rangle = [m|h|m]$ である。

また、(2.107)式の２項目は

$$\frac{1}{2}\sum_m^N\sum_n^N \langle mn||mn\rangle$$
$$\cancel{= \sum_m^N \sum_{n>m}^N \langle mn||mn\rangle} \boxed{\cancel{= \sum_m^N\sum_{n>m}^N\langle mn|mn\rangle - \sum_m^N\sum_{n>m}^N\langle mn|nm\rangle}}$$
$$\boxed{\cancel{= \sum_m^N\sum_{n>m}^N [mm|nn]}}$$
$$= \sum_m^N \sum_{n>m}^N \left([mm|nn] - [mn|nm]\right)$$

表2.4 ケース1より

1, 2, 3, ..., N

1, 2, 3, ..., N

No.
Date

【問題2.11】

$$|K\rangle = |\chi_1\chi_2\chi_3\rangle$$

$$\langle K|\mathcal{H}|K\rangle$$
$$= \langle K|\mathcal{O}_1+\mathcal{O}_2|K\rangle$$
$$= \langle K|\mathcal{O}_1|K\rangle + \langle K|\mathcal{O}_2|K\rangle$$
$$= \langle 1|h|1\rangle + \langle 2|h|2\rangle + \langle 3|h|3\rangle$$
$$+\frac{1}{2}\Big[\underbrace{\langle 11||11\rangle}_{=0} + \langle 12||12\rangle + \langle 13||13\rangle$$
$$+\langle 21||21\rangle + \underbrace{\langle 22||22\rangle}_{=0} + \langle 23||23\rangle$$
$$+\langle 31||31\rangle + \langle 32||32\rangle + \underbrace{\langle 33||33\rangle}_{=0}\Big]$$

(2.109a), (2.109b) より

$$= \langle 1|h|1\rangle + \langle 2|h|2\rangle + \langle 3|h|3\rangle$$
$$+ \langle 12||12\rangle + \langle 13||13\rangle + \langle 23||23\rangle$$

■

No.
Date

【問題 2.12】

$$H=\begin{pmatrix} \langle\Psi_0|\mathscr{H}|\Psi_0\rangle & \langle\Psi_0|\mathscr{H}|\Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}\rangle \\ \langle\Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}|\mathscr{H}|\Psi_0\rangle & \langle\Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}|\mathscr{H}|\Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}\rangle \end{pmatrix} \quad (2.79)$$

$$|\Psi_0\rangle=|12\rangle$$

$$|\Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}\rangle=|34\rangle$$

$$\therefore \langle\Psi_0|\mathscr{H}|\Psi_0\rangle=\langle 12|\mathcal{O}_1+\mathcal{O}_2|12\rangle$$

$$=\langle 12|\mathcal{O}_1|12\rangle+\langle 12|\mathcal{O}_2|12\rangle$$

$$=\langle 1|h|1\rangle+\langle 2|h|2\rangle$$

$$+\frac{1}{2}\left[\langle 11||11\rangle+\langle 12||12\rangle+\langle 21||21\rangle+\langle 22||22\rangle\right]$$ (2.109a) (2.109b) より.

$$=\langle 1|h|1\rangle+\langle 2|h|2\rangle+\langle 12||12\rangle$$

$$\langle\Psi_0|\mathscr{H}|\Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}\rangle=\langle 12|\mathcal{O}_1+\mathcal{O}_2|34\rangle$$

$$=\underbrace{\langle 12|\mathcal{O}_1|34\rangle}_{0}+\langle 12|\mathcal{O}_2|34\rangle$$ (表2.5 ケース3より)

$$=\langle 12||34\rangle$$ 表2.6 ケース3より

No.
Date

$$\langle\Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}|\mathscr{H}|\Psi_0\rangle=\langle 34|\mathcal{O}_1+\mathcal{O}_2|12\rangle$$

$$=\underbrace{\langle 34|\mathcal{O}_1|12\rangle}_{0}+\langle 34|\mathcal{O}_2|12\rangle$$

$$=\langle 34||12\rangle$$ 表2.5 ケース3 表2.6 ケース3 より.

$$\langle\Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}|\mathscr{H}|\Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}\rangle=\langle 34|\mathcal{O}_1+\mathcal{O}_2|34\rangle$$

$$=\langle 34|\mathcal{O}_1|34\rangle+\langle 34|\mathcal{O}_2|34\rangle$$

$$=\langle 3|h|3\rangle+\langle 4|h|4\rangle+\langle 34||34\rangle$$

$$+\frac{1}{2}\left[\langle 33||33\rangle+\langle 34||34\rangle+\langle 43||43\rangle+\langle 44||44\rangle\right]$$

$$=\langle 3|h|3\rangle+\langle 4|h|4\rangle+\langle 34||34\rangle$$ (2.109a) (2.109b) より

これらは全て 問題 2.9の 答と一致する

$|K\rangle = |\cdots r b \cdots\rangle = -|\cdots b r \cdots\rangle$
$|L\rangle = |\cdots a r \cdots\rangle$

No.
Date

【問題2.13】

$|\Psi_0\rangle = |\cdots a b \cdots\rangle$ とすると $= |\underset{1}{a}\underset{2}{b}\rangle$ 番目のでしし

$|\Psi_a^r\rangle = |\cdots r b \cdots\rangle = |\underset{1}{r}\underset{2}{b}\rangle$

$|\Psi_b^s\rangle = |\cdots a s \cdots\rangle = |\underset{1}{a}\underset{2}{s}\rangle$

$$\langle \Psi_a^r | \mathcal{O}_1 | \Psi_b^s \rangle = \sum_i \langle i | h(i) | i \rangle$$
$$= \cancel{\langle 1|h|1\rangle} + \cdots + \langle r|h|a\rangle + \langle b|h|s\rangle + \cdots$$

i) $a \neq b \quad r \neq s$

異なる電子が異なる空軌道に入っていくので

$$\langle \Psi_a^r | \mathcal{O}_1 | \Psi_b^s \rangle = 0$$

ii) $a = b \quad r \neq s$

$$\langle \Psi_a^r | \mathcal{O}_1 | \Psi_b^s \rangle$$
$$= \langle \Psi_a^r | \mathcal{O}_1 | \Psi_a^s \rangle = \langle r|h|s\rangle$$

iii) $a \neq b$. $r = s$

$$\langle \Psi_a^r | \mathcal{O}_1 | \Psi_b^r \rangle = -\langle \Psi_r^a | \mathcal{O}_1 | \Psi_r^b \rangle$$ と考えてよいだろう
$$= -\langle a|h|b\rangle$$

iii) $a = b$, $r = s$

$$\langle \Psi_a^r | \mathcal{O}_1 | \Psi_a^r \rangle = \underbrace{\sum_c^N \langle c|h|c\rangle}_{\substack{a\text{を含む}\\ r\text{は含まない}}} - \langle a|h|a\rangle + \langle r|h|r\rangle$$

aを含む、rは含まないので

No.
Date

【問題2.14】

$$^N E_0 = \langle ^N\Psi_0 | \mathscr{H} | ^N\Psi_0 \rangle$$ (2.107), (2.110)より

$$= \sum_m^N \langle m|h|m\rangle + \frac{1}{2}\sum_m^N \sum_n^N \langle mn||mn\rangle$$

$$= \underbrace{\sum_m^N \langle m|h|m\rangle}_{①} + \underbrace{\sum_m^N \sum_{n>m}^N \langle mn||mn\rangle}_{②}$$

$$^{N-1}E_0 = \langle ^{N-1}\Psi_a | \mathscr{H} | ^{N-1}\Psi_a \rangle$$

$$= \underbrace{\sum_m^{N-1} \langle m|h|m\rangle}_{③} + \underbrace{\sum_m^{N-1} \sum_{n>m}^{N-1} \langle mn||mn\rangle}_{④}$$

$$① - ③ = \langle a|h|a\rangle$$

$$② - ④ = \sum_{n\neq a}^N \langle an||an\rangle$$ (2.109a)より

$$= \sum_{n\neq a}^N \langle an||an\rangle + \underbrace{\langle aa||aa\rangle}_{=0}$$

$$= \sum_n^N \langle an||an\rangle$$

$1, 2, 3, \cdots, a, \cdots, N$

$1, 2, 3, \cdots, a-1, a+1, \cdots, N$

No.
Date

【問題 2.15】

$$|\chi_i\chi_j\cdots\chi_k\rangle = (N!)^{-\frac{1}{2}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathcal{P}_n\{\chi_i(1)\chi_j(2)\cdots\chi_k(N)\}$$

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} h(i)$$ ← 一電子演算子

$$\mathcal{H}|\chi_i\chi_j\cdots\chi_k\rangle = (\varepsilon_i+\varepsilon_j+\cdots+\varepsilon_k)|\chi_i\chi_j\cdots\chi_k\rangle$$

であることを示せばよい。

$$\mathcal{H}(N!)^{-\frac{1}{2}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathcal{P}_n\{\chi_i(1)\chi_j(2)\cdots\chi_k(N)\}$$

$$= (N!)^{-\frac{1}{2}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathcal{H}\mathcal{P}_n\{\chi_i(1)\chi_j(2)\cdots\chi_k(N)\}$$

可換

$$= (N!)^{-\frac{1}{2}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathcal{P}_n\mathcal{H}\{\chi_i(1)\chi_j(2)\cdots\chi_k(N)\}$$

$$= (N!)^{-\frac{1}{2}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathcal{P}_n(\varepsilon_i+\varepsilon_j+\cdots+\varepsilon_k)\{\chi_i(1)\chi_j(2)\cdots\chi_k(N)\}$$

$$= (\varepsilon_i+\varepsilon_j+\cdots+\varepsilon_k)|\chi_i\chi_j\cdots\chi_k\rangle$$

となり，固有関数である事を示せた。

No.
Date

【問題 2.16】

$$\langle K|\mathcal{H}|L\rangle = (N!)^{\frac{1}{2}}\langle K^{HP}|\mathcal{H}|L\rangle$$

$$|K\rangle = |\chi_m(x_1)\chi_n(x_2)\cdots\rangle$$

$$|K^{HP}\rangle = \chi_m(x_1)\chi_n(x_2)\cdots$$

(2.115)より

$$|\chi_i\chi_j\cdots\chi_k\rangle = (N!)^{-\frac{1}{2}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathcal{P}_n\{\chi_i(1)\chi_j(2)\cdots\}$$

である。

$$\langle K|\mathcal{H}|L\rangle$$

$$= (N!)^{-1}\sum_{i=1}^{N!}\sum_{j=1}^{N!}(-1)^{p_i+p_j}\int dx_1dx_2\cdots dx_N \times$$

$$\left[\mathcal{P}_i\{\chi_m^*(1)\chi_n^*(2)\cdots\}\times\mathcal{H}\mathcal{P}_j\{\chi_m(1)\chi_n(2)\cdots\}\right]$$

$$= N!\times(N!)^{-1}\sum_{j=1}^{N!}(-1)^{p_j}\int dx_1dx_2\cdots dx_N \times$$

$$\left[\{\chi_m^*(1)\chi_n^*(2)\cdots\}\times\mathcal{H}\mathcal{P}_j\{\chi_m(1)\chi_n(2)\cdots\}\right]$$

$$= (N!)^{\frac{1}{2}}\langle K^{HP}|\mathcal{H}|L\rangle$$

$$\because |L\rangle = (N!)^{-\frac{1}{2}}|\chi_m\chi_n\cdots\rangle$$

No.
Date

【問題2.17】

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

・1行1列

$\langle 1|h|1\rangle=[1|h|1]=(1|h|1)$

$\langle 2|h|2\rangle=[2|h|2]=(1|h|1)$

$\langle 12|12\rangle=[11|22]=(11|11)$

$\langle 12|21\rangle=[12|21]=[1\bar{1}|\bar{1}1]=0$

・1行2列

$\langle 12|34\rangle=[13|24]=[1\bar{2}|\bar{1}\bar{2}]$
$=(12|12)$

$\langle 12|43\rangle=[14|23]=[1\bar{2}|\bar{1}2]=0$

などとやれば 答の形となる。

No.
Date

【問題2.18】

$$E_0^{(2)}=\frac{1}{4}\sum_{abrs}\frac{|\langle ab||rs\rangle|^2}{\varepsilon_a+\varepsilon_b-\varepsilon_r-\varepsilon_s}$$

全部同

$$=\frac{1}{4}\sum_{abrs}\frac{(\langle ab|rs\rangle-\langle ab|sr\rangle)(\langle rs|ab\rangle-\langle rs|ba\rangle)}{\varepsilon_a+\varepsilon_b-\varepsilon_r-\varepsilon_s}$$

~~$\langle ab|sr\rangle=-\langle ab|rs\rangle$ なので~~
~~(電子1と2を入れかえた事に相当)~~

$$\cancel{=\frac{1}{2}\sum_{abrs}\frac{\langle ab|rs\rangle(\langle rs|ab\rangle-\langle rs|ba\rangle)}{\varepsilon_a+\varepsilon_b-\varepsilon_r-\varepsilon_s}}$$

後は巻末の答を参照

何かおかしい。

$$\cancel{\int d\tau_1 d\tau_2\, \chi_a^*(1)\chi_b^*(2) r_{12}^{-1}\chi_s(1)\chi_r(2)}$$

$$\cancel{\int d\tau_1 d\tau_2\, \chi_a^*(1)\chi_b^*(2) r_{12}^{-1}\chi_r(1)\chi_s(2)}$$

$\langle rs|ab\rangle\langle ab|rs\rangle-\langle rs|ab\rangle\langle ab|sr\rangle-\langle rs|ba\rangle\langle ab|rs\rangle$
$+\langle rs|ba\rangle\langle ab|sr\rangle$

$=\langle rs|ab\rangle\langle ab|rs\rangle-\langle rs|ba\rangle\langle ab|rs\rangle+\langle rs|ba\rangle\langle ab|sr\rangle-\langle rs|ab\rangle\langle ab|s$

sとrを入れかえると
うまくいく。

No.

Date

問題~~2.9~~ 2.19

- $\left.\begin{aligned} J_{ii} &= (ii|ii) \\ K_{ii} &= (ii|ii) \end{aligned}\right\}$ なので $J_{ii} = K_{ii}$

- $J_{ij}^{*} = J_{ij}$

$$J_{ij} = (ii|jj) = \int dr_1 dr_2\, \psi_i^{*}(r_1)\psi_i(r_1) r_{12}^{-1} \psi_j^{*}(2)\psi_j(r_2)$$

$$J_{ij}^{*} = \int dr_1 dr_2\, \psi_i(r_1)\psi_i^{*}(r_1) r_{12}^{-1} \psi_j(2)\psi_j^{*}(2)$$

$$\therefore\ J_{ij} = J_{ij}^{*}$$

- $K_{ij}^{*} = K_{ij}$

$$K_{ij} = \int dr_1 dr_2\, \psi_i^{*}(1)\psi_j(1) r_{12}^{-1} \psi_j^{*}(2)\psi_i(2)$$

$$K_{ij}^{*} = \int dr_1 dr_2\, \psi_i(1)\psi_j^{*}(1) r_{12}^{-1} \psi_j(2)\psi_i^{*}(2)$$

$$= +\int dr_1 dr_2\, \underbrace{\psi_i(2)\psi_j^{*}(2)}\, r_{12}^{-1}\, \underbrace{\psi_j(1)\psi_i^{*}(1)}$$

$$= \int dr_1 dr_2\, \psi_i^{*}(1)\psi_j(1) r_{12}^{-1} \psi_j^{*}(2)\psi_i(2) = K_{ij}$$

No.

Date

- $J_{ij} = J_{ji}$

$$J_{ij} = (ii|jj)$$

$$J_{ji} = (jj|ii) = (ii|jj) = J_{ij}$$

- $K_{ij} = K_{ji}$

$$K_{ij} = (ij|ji)$$

$$K_{ji} = (ji|ij)$$

No.

Date

問題 2.20

$$K_{ij} = (ij|ji)$$

$$= \int dr_1 dr_2\, \psi_i(1)\psi_j(1) r_{12}^{-1} \psi_j(2)\psi_i(2)$$

$$= \int dr_1 dr_2\, \psi_i(1)\psi_j(1) r_{12}^{-1} \psi_i(2)\psi_j(2)$$

$$= (ij|ij)$$

No.

Date

問題 2.21

$$(1|h|1) = h_{11}$$

$$(11|11) = J_{11} = K_{11}$$

$$(12|12) = K_{12} \qquad$$ (∵ 実関数だから.)

$$(21|21) = K_{21} = K_{12}$$

$$(2|h|2) = h_{22}$$

$$(22|22) = J_{22} = K_{22}$$

これを問題2.17に入れればよい。

No.

Date

【問題 2.22】

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

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

$$\mathcal{H} = \mathcal{O}_1 + \mathcal{O}_2$$

$$\langle \Psi^{HP}_{\uparrow\downarrow} | \mathcal{O}_1 | \Psi^{HP}_{\uparrow\downarrow} \rangle = \int dx_1 dx_2 \left(\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\right)^* \times \mathcal{O}_1 \times \left(\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\right)$$

$$= \langle 1|h|1\rangle + \langle 2|h|2\rangle$$

$$\langle \Psi^{HP}_{\uparrow\downarrow} | \mathcal{O}_2 | \Psi^{HP}_{\uparrow\downarrow} \rangle = \int dx_1 dx_2 \left(\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\right)^* \frac{1}{r_{12}} \times \left(\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\right) = J_{12}$$

スピン部分は関係がない。

$$\therefore \langle \Psi^{HP}_{\uparrow\downarrow} | \mathcal{O}_1 | \Psi^{HP}_{\uparrow\downarrow} \rangle = \langle \Psi^{HP}_{\downarrow\downarrow} | \mathcal{O}_1 | \Psi^{HP}_{\downarrow\downarrow} \rangle$$

$$\langle \Psi^{HP}_{\uparrow\downarrow} | \mathcal{O}_2 | \Psi^{HP}_{\uparrow\downarrow} \rangle = \langle \Psi^{HP}_{\downarrow\downarrow} | \mathcal{O}_2 | \Psi^{HP}_{\downarrow\downarrow} \rangle$$

よって この2つの Hartree 積のエネルギーは等しい.

No.

Date

また そのエネルギーは

$$E = \langle 1|h|1\rangle + \langle 2|h|2\rangle + J_{12}$$

となるので、これは $E(\uparrow\downarrow)$ に等しい。
(2.186)

No.
Date

問題 2.24

$(a_1^\dagger a_2^\dagger + a_2^\dagger a_1^\dagger)|x_1 x_2\rangle = 0$

$(a_1^\dagger a_2^\dagger + a_2^\dagger a_1^\dagger)|x_1 x_3\rangle$

$= a_1^\dagger |x_2 x_1 x_3\rangle = |x_1 x_2 x_1 x_3\rangle = 0$

x_1, x_2に電子が入っていたら 0になる

$(a_1^\dagger a_2^\dagger + a_2^\dagger a_1^\dagger)|x_3 x_4\rangle$

$= a_1^\dagger |x_2 x_3 x_4\rangle + a_2^\dagger |x_1 x_3 x_4\rangle$

$= |x_1 x_2 x_3 x_4\rangle + |x_2 x_1 x_3 x_4\rangle$

$= |x_1 x_2 x_3 x_4\rangle - |x_1 x_2 x_3 x_4\rangle$

$= 0$

No.
Date

問題 2.25

・$(a_1 a_2^\dagger + a_2^\dagger a_1)|K\rangle = 0$ について。

$(a_1 a_2^\dagger + a_2^\dagger a_1)|x_1 x_2\rangle$

$= a_2^\dagger |x_2\rangle = 0$

$(a_1 a_2^\dagger + a_2^\dagger a_1)|x_1 x_3\rangle$

$= a_1 |x_2 x_1 x_3\rangle + a_2^\dagger |x_3\rangle$

$= -a_1 |x_1 x_2 x_3\rangle + |x_2 x_3\rangle$

$= -|x_2 x_3\rangle + |x_2 x_3\rangle = 0$

$(a_1 a_2^\dagger + a_2^\dagger a_1)|x_1 x_4\rangle$

$= a_1 |x_2 x_1 x_4\rangle + a_2^\dagger |x_4\rangle$

$= -a_1 |x_1 x_2 x_4\rangle + |x_2 x_4\rangle$

$= -|x_2 x_4\rangle + |x_2 x_4\rangle = 0$

$(a_1 a_2^\dagger + a_2^\dagger a_1)|x_2 x_3\rangle$

$= 0$

$(a_1 a_2^\dagger + a_2^\dagger a_1)|x_2 x_4\rangle = 0$

$(a_1 a_2^\dagger + a_2^\dagger a_1)|x_3 x_4\rangle$

$= a_1 |x_2 x_3 x_4\rangle = 0$

No.

Date

・$(a_1 a_1^\dagger + a_1^\dagger a_1)|K\rangle$ について

$(a_1 a_1^\dagger + a_1^\dagger a_1)|x_1 x_2\rangle$

$= a_1^\dagger |x_2\rangle = |x_1 x_2\rangle = K$

$(a_1 a_1^\dagger + a_1^\dagger a_1)|x_1 x_3\rangle$

$= a_1^\dagger |x_3\rangle = |x_1 x_3\rangle = K$

$(a_1 a_1^\dagger + a_1^\dagger a_1)|x_1 x_4\rangle$

$= a_1^\dagger |x_4\rangle = |x_1 x_4\rangle = K$

$(a_1 a_1^\dagger + a_1^\dagger a_1)|x_2 x_3\rangle$

$= a_1 |x_1 x_2 x_3\rangle = |x_2 x_3\rangle = K$

$(a_1 a_1^\dagger + a_1^\dagger a_1)|x_2 x_4\rangle$

$= a_1 |x_1 x_2 x_4\rangle = |x_2 x_4\rangle = K$

$(a_1 a_1^\dagger + a_1^\dagger a_1)|x_3 x_4\rangle$

$= a_1 |x_1 x_3 x_4\rangle = |x_3 x_4\rangle = K$

No.

Date

問題 2.26

$\langle x_i | x_j \rangle = \delta_{ij}$

$|x_j\rangle = a_j^\dagger |\rangle$

$|x_i\rangle = a_i^\dagger |\rangle$ なので

$\langle x_i | = \langle | (a_i^\dagger)^\dagger = \langle | a_i$

$\therefore \langle x_i | x_j \rangle = \langle | a_i a_j^\dagger | \rangle$

これで 0 になる

$= \delta_{ij} \langle | \rangle - \underbrace{\langle | a_j^\dagger a_i | \rangle}_{=0}$

$= \delta_{ij}$

No.

Date

【問題 2.27】

$$|K\rangle = |x_1 x_2 \cdots x_N\rangle = a_1^\dagger a_2^\dagger \cdots a_N^\dagger |\rangle$$

$$\langle K| = \langle|(a_1^\dagger a_2^\dagger \cdots a_N^\dagger) = \langle| a_N \cdots a_2 a_1$$ であるので

$$\langle K| a_i^\dagger a_j |K\rangle$$

$$= \langle| a_N \cdots a_2 \underbrace{a_1 a_i^\dagger} \underbrace{a_j a_1^\dagger} a_2^\dagger \cdots a_N^\dagger |\rangle$$

$$a_N \cdots a_2 (\delta_{1i} - a_i^\dagger a_1)(\delta_{j1} - a_1^\dagger a_j) a_2^\dagger \cdots a_N^\dagger$$

$$a_N \cdots (\delta_{1i} a_2 - a_2 a_i^\dagger a_1)(\delta_{j1} a_2^\dagger - a_1^\dagger a_j a_2^\dagger) \cdots a_N^\dagger$$

i) $i=j$ かつ $i \in \{1, 2, \cdots, N\}$ の時

$$\langle K| a_i^\dagger a_i |K\rangle = 1$$

それぞれ電子 i を消滅させるとよい。

ii) $i \neq j$ だと

$\langle K|$ と $|K\rangle$ で消滅される電子が異なるので

$$\langle K| a_i^\dagger a_j |K\rangle = 0$$

No.

Date

iii) $i \notin \{1, 2, \cdots, N\}$ だと

$\langle K| a_i^\dagger = 0$ となる。

No.
Date

☒問題2.28☒

$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \cdots \chi_a \chi_b \cdots \chi_N\rangle$

a) $a_r|\Psi_0\rangle = 0$

∵ 空軌道から電子を消滅できないから。

b) $a_a^\dagger|\Psi_0\rangle = \langle\Psi_0|a_a = 0$

∵ χ_aにはすでに電子が入っているので
それ以上入れられないから

c) $|\Psi_a^r\rangle = a_r^\dagger a_a|\Psi_0\rangle$

aから電子を取りさってrに入れればよいので

d) $\langle\Psi_a^r| = \langle\Psi_0|a_a^\dagger a_r$

$|\Psi_a^r\rangle = a_r^\dagger a_a|\Psi_0\rangle$ なので

$\langle\Psi_a^r| = \langle\Psi_0|(a_r^\dagger a_a)^\dagger$

$= \langle\Psi_0|a_a^\dagger a_r$

(e) $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = a_s^\dagger a_b a_r^\dagger a_a|\Psi_0\rangle = a_r^\dagger a_s^\dagger a_b a_a|\Psi_0\rangle$

aとbから電子を除いて、rとsに入れれば
よいので これでOK.

No.
Date

(f) $\langle\Psi_{ab}^{rs}| = \langle\Psi_0|a_a^\dagger a_r a_b^\dagger a_s = \langle\Psi_0|a_a^\dagger a_b^\dagger a_s a_r$

$|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = a_s^\dagger a_b a_r^\dagger a_a|\Psi_0\rangle$ なので

$\langle\Psi_{ab}^{rs}| = \langle\Psi_0|(a_s^\dagger a_b a_r^\dagger a_a)^\dagger$

$= \langle\Psi_0|a_a^\dagger a_r a_b^\dagger a_s$

$|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = a_r^\dagger a_s^\dagger a_b a_a|\Psi_0\rangle$ なので

$\langle\Psi_0|(a_r^\dagger a_s^\dagger a_b a_a)^\dagger$

$= \langle\Psi_0|a_a^\dagger a_b^\dagger a_s a_r$ となる。

No.

Date

【問題 2.29】

$$|\Psi_0\rangle = a_1^\dagger a_2^\dagger |\rangle$$ なので

$$\langle\Psi_0| = \cancel{a_2 a_1}\ \langle| a_2 a_1$$ となる。よって

$$\langle\Psi_0|\mathcal{O}_1|\Psi_0\rangle = \langle| a_2 a_1 \sum_{ij}^{2} \langle i|h|j\rangle a_i^\dagger a_j a_1^\dagger a_2^\dagger |\rangle$$

$$= \sum_{ij} \langle i|h|j\rangle \langle| a_2 a_1 a_i^\dagger a_j a_1^\dagger a_2^\dagger |\rangle$$

$$= \sum_{ij} \langle i|h|j\rangle \langle \chi_2 \chi_1 | a_i^\dagger a_j | \chi_1 \chi_2\rangle$$

この部分が値をもつためには
$i = j$ じゃないといけない

$$= \sum_{ij} \langle i|h|j\rangle$$

$$= \langle 1|h|1\rangle + \langle 2|h|2\rangle$$

No.

Date

【問題 2.30】

$$\langle\Psi_a^r|\mathcal{O}_1|\Psi_0\rangle = \sum_{ij} \langle i|h|j\rangle \langle\Psi_0| a_a^\dagger a_r a_i^\dagger a_j |\Psi_0\rangle$$

$$= \langle r|h|a\rangle$$

$$a_a^\dagger a_r = \delta_{ar} - a_r a_a^\dagger$$

$$= - a_r a_a^\dagger$$

$$a_a^\dagger a_r a_i^\dagger a_j$$

$$= - a_r a_a^\dagger$$

$$\langle\Psi_a^r|\mathcal{O}_1|\Psi_0\rangle = \langle\Psi_a^r| a_i^\dagger a_j |\Psi_0\rangle$$

$i = r$ $j = a$ じゃないといけない

No.

Date

問題 2.31

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

$$\langle \Psi_a^r | \mathcal{O}_2 | \Psi_0 \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle \Psi_a^r | \langle ij|kl \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k | \Psi_0 \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|kl \rangle \langle \Psi_a^r | a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k | \Psi_0 \rangle$$

ここが 0 にならないためには

$i \ni r$ かつ $\begin{cases} l \ni a & \text{又は} \\ k \ni a \end{cases}$

$$a_r^\dagger a_j^\dagger a_j a_a \quad \text{あるいは} \quad a_r^\dagger a_j^\dagger a_a a_j$$

(2.210) より $a_r^\dagger a_j^\dagger a_a a_j = -a_r^\dagger a_j^\dagger a_j a_a$

これらを考えあわせると

$$= \frac{1}{2}\left[\sum_j \langle rj|aj \rangle - \langle rj|ja \rangle\right] + \frac{1}{2}\left[\sum_i \langle ri|ai \rangle - \langle ri|ia \rangle\right]$$

$i = r$ の時　　　　$j = r$ の時

この2つ同じ.

$$= \sum_b \langle rb|ab \rangle - \langle rb|ba \rangle$$

No.

Date

問題 2.32

a) (2.245) ⟶ (2.247)

$$S_+|\alpha\rangle = (S_x + iS_y)|\alpha\rangle$$
$$= \frac{1}{2}|\beta\rangle + i\frac{i}{2}|\beta\rangle$$
$$= 0$$

$$S_+|\beta\rangle = (S_x + iS_y)|\beta\rangle$$
$$= \frac{1}{2}|\alpha\rangle + i\left(-\frac{i}{2}|\alpha\rangle\right)$$
$$= |\alpha\rangle$$

$$S_-|\alpha\rangle = (S_x - iS_y)|\alpha\rangle$$
$$= \frac{1}{2}|\beta\rangle - i\frac{i}{2}|\beta\rangle$$
$$= |\beta\rangle$$

$$S_-|\beta\rangle = (S_x - iS_y)|\beta\rangle$$
$$= \frac{1}{2}|\alpha\rangle - i\left(-\frac{i}{2}|\alpha\rangle\right)$$
$$= 0$$

~~b)~~

No.

Date

(b) $S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$

$$S_+ S_- = (S_x + iS_y)(S_x - iS_y)$$
$$= S_x^2 - iS_xS_y + iS_yS_x + S_y^2$$
$$= S_x^2 + S_y^2 - i\underbrace{(S_xS_y - S_yS_x)}_{[S_x, S_y] = iS_z \text{ なので}}$$
$$= S_x^2 + S_y^2 + S_z$$

$\therefore\ S^2 = S_+S_- - S_z + S_z^2$

また、
$$S_-S_+ = S_x^2 + S_y^2 + i(S_xS_y - S_yS_x)$$
$$= S_x^2 + S_y^2 - S_z \quad \text{より}$$

$$S^2 = S_-S_+ + S_z + S_z^2$$

No.

Date

【問題2.33】

$\langle\alpha|S^2|\alpha\rangle = \frac{3}{4}$

$\langle\beta|S^2|\beta\rangle = \frac{3}{4}$

$\langle\alpha|S^2|\beta\rangle = 0$

$\langle\beta|S^2|\alpha\rangle = 0$

なので S^2は $\begin{pmatrix} \frac{3}{4} & 0 \\ 0 & \frac{3}{4} \end{pmatrix}$

$\langle\alpha|S_z|\alpha\rangle = \frac{1}{2}$

$\langle\beta|S_z|\beta\rangle = -\frac{1}{2}$

$\langle\alpha|S_z|\beta\rangle = 0$

$\langle\beta|S_z|\alpha\rangle = 0$

$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$

~~$\langle\alpha|S$~~

$$S_x = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \qquad S_y = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{i}{2} \\ \frac{i}{2} & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_+ = S_x + iS_y = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} + i\begin{pmatrix} 0 & -\frac{i}{2} \\ \frac{i}{2} & 0 \end{pmatrix}$$
$$= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_- = S_x - iS_y = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} - i\begin{pmatrix} 0 & -\frac{i}{2} \\ \frac{i}{2} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

No.
Date

【問題 2.34】

$$[S^2, S_z] = [(S_x^2 + S_y^2 + S_z^2), S_z]$$
$$= [S_x^2, S_z] + [S_y^2, S_z] + \underbrace{[S_z^2, S_z]}_{0}$$

$$[S_x^2, S_z] = S_x^2 S_z - S_z S_x^2$$
$$\cancel{= S_x(S_x S_z) - (S_z S_x) S_x}$$
$$= S_x^2 S_z - S_x S_z S_x + S_x S_z S_x - S_z S_x^2$$
$$= S_x(S_x S_z - S_z S_x) + (S_x S_z - S_z S_x) S_x$$
$$= S_x(-i S_y) + (-i S_y) S_x$$
$$= -i(S_x S_y) - i S_y S_x$$

$$[S_y^2, S_z] = S_y(S_y S_z - S_z S_y) + (S_y S_z - S_z S_y) S_y$$
$$= i S_y S_x + i S_x S_y$$

これが
消しあう

$$\therefore [S^2, S_z] = 0$$

No.
Date

【問題 2.35】

$$[H, A] = 0 = HA - AH$$
$$H\Psi = E\Psi$$
$$H(A\Psi) = HA\Psi$$
$$= +AH\Psi = +AE\Psi$$
$$= +E(A\Psi)$$

なので $A\Psi$ も H の固有関数である。
縮重している場合、ちょっとややこしい。

No.

Date

6

問題 2.39

H と A は可換なので

$$\langle \Psi_1 | HA - AH | \Psi_2 \rangle = 0$$

$$= \langle \Psi_1 | HA | \Psi_2 \rangle - \langle \Psi_1 | AH | \Psi_2 \rangle$$

$$= a_2 \langle \Psi_1 | H | \Psi_2 \rangle - a_1^* \langle \Psi_1 | H | \Psi_2 \rangle$$

$$= (a_2 - a_1^*) \langle \Psi_1 | H | \Psi_2 \rangle = 0$$

ここで $a_1 \neq a_2$ なので

$\langle \Psi_1 | H | \Psi_2 \rangle = 0$ でなければならない。

No.

Date

2.38

(2.254)式により　　　閉殻系では

$$S_z | \chi_i \chi_j \cdots \chi_k \rangle = \frac{1}{2} (\underbrace{N^\alpha - N^\beta}_{\rho}) | \chi_i \chi_j \cdots \chi_k \rangle$$

$$= 0$$

(2.115)

$$| \chi_i \chi_j \cdots \chi_k \rangle = (N!)^{-\frac{1}{2}} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{p_n} \mathcal{P}_n \{ \chi_i(1) \chi_j(2) \cdots \chi_k(N) \}$$

~~交換~~演算子

置換

S_+ と $\mathcal{P}_n$ は可換

$$S^2 | \chi_i \chi_j \cdots \chi_k \rangle$$

$$= (S_- S_+ + \underbrace{S_z + S_z^2}_{\text{この部分 } 0}) | \chi_i \chi_j \cdots \chi_k \rangle$$

$$= S_- S_+ | \chi_i \chi_j \cdots \chi_k \rangle$$

$$= S_- S_+ (N!)^{-\frac{1}{2}} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{p_n} \mathcal{P}_n \{ \chi_i(1) \chi_j(2) \cdots \chi_k(N) \}$$

可換

$$= S_- (N!)^{-\frac{1}{2}} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{p_n} \mathcal{P}_n \underbrace{S_+ \{ \chi_i(1) \chi_j(2) \cdots \chi_k(N) \}}_{\Downarrow \ 0\text{となる}}$$

No.

Date

【問題2.39】

$$J^2 = (J_-J_+ + J_z + J_z^2)(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

$$J_z(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$
$$= \frac{1}{2}\alpha(1)\beta(2) \underset{(-)}{+} \frac{1}{2}\beta(1)\alpha(2) - \frac{1}{2}\alpha(1)\beta(2) \underset{(+)}{-} \frac{1}{2}\beta(1)\alpha(2)$$
$$= 0$$

$$J_+(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$
$$= 0 - \alpha(1)\alpha(2) + \alpha(1)\alpha(2) - 0 = 0.$$

$\therefore$ $|^1\Psi_1^2\rangle$ は 1重項.

・$|^3\Psi_1^2\rangle$ の場合.

$$J_z(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2))$$
$$= \frac{1}{2}\alpha(1)\beta(2) - \frac{1}{2}\beta(1)\alpha(2) - \frac{1}{2}\alpha(1)\beta(2) + \frac{1}{2}\beta(1)\alpha(2)$$
$$= 0$$

$$J_-J_+(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2))$$
$$= J_-(0 + \alpha(1)\alpha(2) + \alpha(1)\alpha(2) + 0)$$
$$= J_-(2\alpha(1)\alpha(2))$$
$$= 2\beta(1)\alpha(2) + 2\alpha(1)\beta(2)$$
$$= 2(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2))$$

で J^2の固有値が2となり 3重項となる

No.

Date

・$|\Psi_1^2\rangle$

$$J_z|\beta(1)\beta(2) = -\frac{1}{2}\beta(1)\beta(2) - \frac{1}{2}\beta(1)\beta(2)$$
$$= -\beta(1)\beta(2)$$

$$J_z^2\beta(1)\beta(2) = \beta(1)\beta(2)$$ なので

$$(J_z + J_z^2)\beta(1)\beta(2) = 0.$$

$$J_-J_+\beta(1)\beta(2) = J_-(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2))$$
$$= (\beta(1)\beta(2) + 0 + 0 + \beta(1)\beta(2))$$
$$= 2\beta(1)\beta(2)$$

$\therefore$ J^2の固有値は 2となり 3重項.

No.

Date

【問題2.40】

$\langle {}^{1}\Psi_{1}^{2} | \mathcal{H} | {}^{1}\Psi_{1}^{2} \rangle$

$$\mathcal{H} = \underbrace{h(1) + h(2)}_{O_1} + O_2$$

代入.

$$\frac{1}{2}\int dr_1 dr_2 \{\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_1(2)\psi_2(1)\} \mathcal{H} \{\psi_1(1)\psi_2(2)$$

ここが⊕だと → $+ \psi_1(2)\psi_2(1)\}$

$$= h_{11} + h_{12} + J_{12} + K_{12}.$$

ここも⊕

No.

Date

【問題3.1】

$$f = h + \sum_b (J_b - K_b) \qquad (3.16)$$

なので

$$\langle \chi_i | f | \chi_j \rangle = \langle \chi_i | h | \chi_j \rangle + \sum_b \{ \langle \chi_i | J_b | \chi_j \rangle - \langle \chi_i | K_b | \chi_j \rangle \}$$

$$= \langle i | h | j \rangle + \sum_b \{ [ij|bb] - [ib|bj] \} \qquad \left.\begin{matrix}(3.12)\\(3.13)\end{matrix}\right\} \text{より}$$

$$= \langle i | h | j \rangle + \sum_b \langle ib || jb \rangle \qquad \text{p.77参照}$$

【問題3.2】

$$\mathcal{L}[\{\chi_a\}] = E_0[\{\chi_a\}] - \sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N} \varepsilon_{ba} ([a|b] - \delta_{ab}) \qquad (3.38)$$

$$\mathcal{L}^*[\{\chi_a\}]^* = E_0^*[\{\chi_a\}] - \sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N} \varepsilon_{ba}^* ([a|b]^* - \delta_{ab}^*)$$

$\mathcal{L}$が実であるとすると

$\mathcal{L} = \mathcal{L}^*$ である。ここで

$E_0[\{\chi_a\}] = \langle \Psi_0 | \mathscr{H} | \Psi_0 \rangle$ で

$E_0^*[\{\chi_a\}] = \langle \Psi_0 | \mathscr{H} | \Psi_0 \rangle^* = \langle \Psi_0 | \mathscr{H} | \Psi_0 \rangle = E_0$

であり，

$\delta_{ab} = \delta_{ab}^*$ （多分） であるので

$$\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\varepsilon_{ba}([a|b]-\delta_{ab}) = \sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\varepsilon_{ba}^{*}([a|b]^{*}-\delta_{ab})$$

でなければならない。
ここでもし $\varepsilon_{ba}^{*} = \varepsilon_{ab}$ だとすると

$$(\text{右辺}) = \sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\varepsilon_{ab}([b|a]-\delta_{ab})$$ aとbを入れかえて

$$= \sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\varepsilon_{ba}([a|b]-\delta_{ba})$$ $\delta_{ba}=\delta_{ab}$ (対称)

$$= \sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\varepsilon_{ba}([a|b]-\delta_{ab})$$

$$= (\text{左辺})$$

となる。よって $\varepsilon_{ba}^{*} = \varepsilon_{ab}$ である。

【問題3.3】

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \mathscr{H} | \Psi_0 \rangle$$
$$= \sum_a \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2}\sum_{a,b}\{[aa|bb]-[ab|ba]\} \quad (3.2)$$

より

$$\delta E_0 = \sum_{a=1}^{N}\{[\delta a|h|a]+[a|h|\delta a]\}$$
$$+\frac{1}{2}\sum_{a,b}^{N}\{[\delta a a|bb]+[a\delta a|bb]+[aa|\delta bb]+[aa|b\delta b]\}$$
$$-\frac{1}{2}\sum_{a,b}^{N}\{[\delta ab|ba]+[a\delta b|ba]+[ab|\delta ba]+[ab|b\delta a]\}$$

$$=\sum_{a=1}^{N}[\delta a|h|a]+\sum_{a,b}^{N}[\delta aa|bb]-\sum_{a,b}^{N}[\delta ab|ba]$$
$$+\sum_{a=1}^{N}[a|h|\delta a]+\sum_{a,b}^{N}[aa|\delta bb]-\sum_{a,b}^{N}[ab|\delta ba]$$

∵ p.72 表2より

~~$\langle ij|kl\rangle = \langle ji|lk\rangle$ なので, ($\langle ij|kl\rangle = [ik|jl]$~~

~~$[\delta aa|bb] = [a\delta a|bb]$~~

$$\begin{cases} [ik|jl]^{*} = [ki|lj] \\ [ik|jl] = [jl|ik] \end{cases}$$ なので

No.

Date

$$\frac{1}{2}\sum_{a,b}\left\{[\delta a a|bb] + \underbrace{[aa|\delta bb]}_{a\text{とbを入れかえる}}\right\}$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{a,b}\left\{[\delta a a|bb] + [bb|\delta a a]\right\}$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{a,b}\left\{[\delta a a|bb] + [\delta a a|bb]\right\} = \sum_{a,b}[\delta a a|bb]$$

$$\frac{1}{2}\sum_{a,b}\left\{[a\delta a|bb] + \underbrace{[aa|b\delta b]}_{a\text{とbを入れかえる}}\right\}$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{a,b}\left\{[a\delta a|bb] + [bb|a\delta a]\right\}$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{a,b}\left\{[a\delta a|bb] + [a\delta a|bb]\right\}$$

$$= \sum_{a,b}[a\delta a|bb]$$

$$-\frac{1}{2}\sum_{a,b}\left\{[\delta ab|ba] + \underbrace{[ab|\delta ba]}_{a\text{とbを入れかえる}}\right\}$$

$$= -\frac{1}{2}\sum_{a,b}\left\{[\delta ab|ba] + [ba|\delta ab]\right\}$$

$$= -\frac{1}{2}\sum_{a,b}\left\{[\delta ab|ba] + [\delta ab|ba]\right\} = -\sum_{a,b}[\delta ab|ba]$$

$$-\frac{1}{2}\sum_{a,b}\left\{[a\delta b|ba] + \underbrace{[ab|b\delta a]}_{a\text{とbを入れかえる}}\right\}$$

$$= -\frac{1}{2}\sum_{a,b}\left\{[a\delta b|ba] + [ba|a\delta b]\right\}$$

No.

Date

$$= -\frac{1}{2}\sum_{a,b}\left\{[a\delta b|ba] + [a\delta b|ba]\right\}$$

$$= -\sum_{a,b}[a\delta b|ba]$$

また $[\delta a|h|a]^* = [a|h|\delta a]$

$[\delta a a|bb]^* = [bb|\delta a a]$

$[\delta ab|ba]^* = [ba|\delta ab]$

であるので,

$$\delta E_0 = \sum_{a=1}^{N}[\delta a|h|a] + \sum_{a,b}^{N}\left\{[\delta a a|bb] - [\delta ab|ba]\right\}$$
$$+ \text{(complex conjugate)}$$

となる。

No.

Date

【問題3.4】

$$f_{ij} = \langle \chi_i | f | \chi_j \rangle$$
$$= \langle i | h | j \rangle + \sum_b \langle ib || jb \rangle$$

ここで示したいのは

$$f_{ij}^* = f_{ji}$$

$$f_{ij}^* = \langle i | h | j \rangle^* + \sum_b \langle ib || jb \rangle^*$$ h:エルミートなので

$$= \langle j | h | i \rangle + \sum_b \left[\langle ib | jb \rangle^* - \langle ib | bj \rangle^* \right]$$
$$= \langle j | h | i \rangle + \sum_b \left[\langle jb | ib \rangle - \langle bj | ib \rangle \right]$$
$$= \langle j | h | i \rangle + \sum_b \left[\langle jb | ib \rangle - \langle jb | bi \rangle \right]$$
$$= f_{ji}$$

よってFock演算子はエルミート演算子である。

No.

Date

【問題3.5】

$${}^{N-2}E_{c,d} - {}^{N}E_0$$
$$= \sum_{a \neq c,d} \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a \neq c,d} \sum_{b \neq c,d} \langle ab || ab \rangle$$
$$- \left(\sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b \langle ab || ab \rangle \right)$$
$$= \cancel{\varepsilon_c - \varepsilon_d - \frac{1}{2} \sum_a}$$
$$= - \langle c | h | c \rangle - \langle d | h | d \rangle$$
$$- \frac{1}{2} \sum_a \langle ac || ac \rangle - \frac{1}{2} \sum_a \langle ad || ad \rangle$$
$$- \frac{1}{2} \sum_b \langle cb || cb \rangle - \frac{1}{2} \sum_b \langle db || db \rangle + \langle cd || cd \rangle$$
$$= - \varepsilon_c - \varepsilon_d + \langle cd || cd \rangle$$

$$\begin{array}{c|c} & a \; b \; c \; d \cdots \\ \begin{array}{c} a \\ b \\ c \\ d \\ \vdots \end{array} & \begin{pmatrix} \circ & & \times & \times & \\ & \circ & & & \\ \times & \times & \circ & & \\ \times & & & \ddots & \\ & & & & \end{pmatrix} \end{array}$$

No.

Date

【問題3.6】

$$ {}^{N}E_0 - {}^{N+1}E^{r} $$

$$ = \sum_a^N \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2}\sum_a^N\sum_b^N \langle ab||ab\rangle $$

$$ -\left(\sum_a^{N+1}\langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2}\sum_a^{N+1}\sum_b^{N+1}\langle ab|ab\rangle\right) $$

$$ = -\langle r|h|r\rangle - \frac{1}{2}\sum_a^{N+1}\langle ar||ar\rangle - \frac{1}{2}\sum_a^{N+1}\langle ra||ra\rangle $$

$$ = -\langle r|h|r\rangle - \sum_b^{N+1}\langle rb||rb\rangle \quad \left(\begin{array}{l} b=r\text{の時} \\ \langle rr||rr\rangle = 0 \end{array}\right) $$

$$ = -\varepsilon_r $$

No.

Date

【問題3.7】

$$ |\chi_i\chi_j\cdots\chi_k\rangle = (N!)^{-\frac{1}{2}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathscr{P}_n\{\chi_i(1)\chi_j(2)\cdots\chi_k(N)\} \quad (2.115) $$

示すのは

$$ \mathscr{H}_0|\Psi_0\rangle = \sum_a \varepsilon_a|\Psi_0\rangle $$

ここで $\mathscr{H}_0 = \sum_{i=1}^N f(i)$ なので 上式左辺は

$$ \mathscr{H}_0|\Psi_0\rangle $$

$$ = \sum_{i=1}^N f(i)(N!)^{-\frac{1}{2}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathscr{P}_n\{\chi_i(1)\chi_j(2)\cdots\chi_k(N)\} $$

可換なので

$$ = \sum_{i=1}^N (N!)^{-\frac{1}{2}}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathscr{P}_n f(i)\{\chi_i(1)\chi_j(2)\cdots\chi_k(N)\} $$

$$ = \sum_a \varepsilon_a|\Psi_0\rangle $$ となる。

$\mathscr{H}_0$が置換演算子と可換なのは、

$f(i)$がかかってから置換するのと、置換してから$f(i)$がかかるのは同じ結果を与えるので可換。

No.
Date

【問題3.8】

$$\mathcal{V} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} r_{ij}^{-1} - \sum_{i=1}^{N} v^{HF}(i) \qquad (3.108)$$

$$v^{HF}(i) = \sum_{b}\{J_b(i) - K_b(i)\} \qquad (3.18)$$

示すのは

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{V} | \Psi_0 \rangle = -\frac{1}{2}\sum_a\sum_b \langle ab||ab\rangle$$

上式左辺に (3.108) を代入

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{V} | \Psi_0 \rangle$$

$$= \langle \Psi_0 | \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} r_{ij}^{-1} | \Psi_0 \rangle - \langle \Psi_0 | \sum_{i=1}^{N} v^{HF}(i) | \Psi_0 \rangle$$

$$= \frac{1}{2}\sum_a^N\sum_b^N \langle ab||ab\rangle - \sum_a^N \langle a | v^{HF}(i) | a \rangle$$

(表2.6より)

表2.5 ケース1 より

$$= \sim - \sum_a^N \langle a | \sum_b^N (J_b - K_b) | a \rangle$$

$$= \sim - \sum_{ab}^N \{[aa|bb] - [ab|ba]$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{a,b}^N \langle ab||ab\rangle - \sum_{a,b}^N \langle ab||ab\rangle$$

$$= -\frac{1}{2}\sum_{a,b}^N \langle ab||ab\rangle$$

~~$v^{HF}(i)$ は一電子有効ポテンシャルなので、$h(i)$ と同じ~~ 挙動をするはず

No.
Date

(3.75) より

$$\varepsilon_a = \langle a|h|a\rangle + \sum_{b=1}^{N} \langle ab||ab\rangle$$ だから、

$$E_0^{(0)} = \sum_a \varepsilon_a = \sum_a \langle a|h|a\rangle + \sum_{a,b}^{1} \langle ab||ab\rangle$$

となる~~ので~~。

よって $E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)}$

$$= \sum_a \langle a|h|a\rangle + \sum_{ab}^{1} \langle ab||ab\rangle - \frac{1}{2}\sum_{a,b} \langle ab||ab\rangle$$

$$= \sum_a \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2}\sum_{a,b} \langle ab||ab\rangle$$

となり、E_0 の表式 (3.81) と一致する。

【問題3.9】

$$\varepsilon_i = \langle \chi_i | h | \chi_i \rangle + \sum_b^N \langle \chi_i \chi_b || \chi_i \chi_b \rangle$$

$$\downarrow$$

$$\varepsilon_i = (\psi_i | h | \psi_i) + \sum_b^{N/2} \{ 2(ii|bb) - (ib|bi) \}$$

$$= h_{ii} + \sum_b^{N/2} \{ 2J_{ib} - K_{ib} \}$$

に変換

$\chi_i = \psi_i(r_1)\alpha(\omega_1)$ とすると

$$\langle \chi_i | h | \chi_i \rangle = \int dr_1 d\omega_1 \psi_i^*(r_1) \alpha^*(\omega_1) h(r_1) \psi_i(r_1) \alpha(\omega_1)$$

$$= (\psi_i | h | \psi_i)$$ となる。

次に

$$\sum_b^N \langle ib | \overset{ib}{\cancel{bi}} \rangle = \sum_b^N \int dx_1 dx_2 \chi_i^*(x_1) \chi_b^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_i(x_1) \chi_b(x_2)$$

ここで χ_b には $\chi_b = \psi_b \alpha$ と $\psi_b \beta$ の2通りの取り方があり、それぞれ同じ結果となるので、

$$= \sum_b^{N/2} 2 \int dr_1 dr_2 \psi_i^*(r_1) \psi_b^*(r_2) r_{12}^{-1} \psi_i(r_1) \psi_b(r_2)$$

$$= \sum_b^{N/2} 2(ii|bb)$$ となる。 p.72 表2.2 参照

また、

$$\sum_b^N \langle ib | bi \rangle$$

$$= \sum_b^N \int dx_1 dx_2 \chi_i^*(x_1) \chi_b^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_b(x_1) \chi_i(x_2)$$

やはり χ_b には $\psi_b \alpha$ と $\psi_b \beta$ があり、χ_i と異なるスピンをとる場合はゼロになってしまうので

$$= \sum_b^{N/2} \int dr_1 dr_2 \psi_i^*(r_1) \psi_b^*(r_2) r_{12}^{-1} \psi_b(r_1) \psi_i(r_2)$$

$$= \sum_b^{N/2} (ib|bi)$$ となる。

よって

$$\varepsilon_i = \langle \chi_i | h | \chi_i \rangle + \sum_b^N \langle \chi_i \chi_b || \chi_i \chi_b \rangle$$

$$= \langle \chi_i | h | \chi_i \rangle + \sum_b^N \{ \langle ib|ib \rangle - \langle ib|bi \rangle \}$$

$$= (\psi_i | h | \psi_i) + \sum_b^{N/2} \{ 2(ii|bb) - (ib|bi) \}$$

$$= h_{ii} + \sum_b^{N/2} \{ 2J_{ib} - K_{ib} \}$$

となる ■

No.
Date

No.
Date

【問題 3.10】

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^{K} C_{\mu i}\phi_\mu \qquad (3.133)$$

ここで ψ_i は お互いに直交している。

$$\psi_1 = C_{11}\phi_1 + C_{21}\phi_2 + C_{31}\phi_3 + \cdots + C_{K1}\phi_K$$
$$\psi_2 = C_{12}\phi_1 + C_{22}\phi_2 + C_{32}\phi_3 + \cdots + C_{K2}\phi_K$$
$$\vdots$$
$$\psi_K = C_{1K}\phi_1 + C_{2K}\phi_2 + C_{3K}\phi_3 + \cdots + C_{KK}\phi_K$$

と書ける。ここで,

$$\begin{pmatrix} \langle\psi_1|\psi_1\rangle & \langle\psi_2|\psi_1\rangle & \cdots & \langle\psi_K|\psi_1\rangle \\ \langle\psi_1|\psi_2\rangle & \langle\psi_2|\psi_2\rangle & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \langle\psi_1|\psi_K\rangle & \cdots & & \langle\psi_K|\psi_K\rangle \end{pmatrix}$$

という行列は

$$= \begin{pmatrix} 1 & & 0 \\ & 1 & \\ 0 & & \ddots & \\ & & & 1 \end{pmatrix}$$

であるが これは 同時に

$$= C^\dagger S C$$

でもあるはず。
∵ ϕ は規格化されていないので,係数のかけ算にさらに重なり積分の値をかけないといけないので。

【問題 3.11】

$$\hat{\rho}(r) = \sum_{i=1}^{N} \delta(r_i - r)$$

(1.120)式 のデルタ関数の定義より

$$\delta(r_i - r) = \sum_k \psi_k(r_i)\,\psi_k^*(r)$$

$$= \sum_k |\psi_k(r_i)\rangle\langle\psi_k(r)|$$

と書ける。

使わない。

$$\hat{\rho}(r) = \sum_{i=1}^{N} \delta(r_i - r)$$
$$= \delta(r_1 - r) + \delta(r_2 - r) + \cdots + \delta(r_N - r)$$
$$= h(1) + h(2) + \cdots + h(N)$$

という一電子演算子の和である。

2.3.3 節 (p.73) に 一電子演算子の 行列要素に関する記述があり, p.75の 表2.3 より

$$\rho(r) = \langle\Psi_0|\hat{\rho}(r)|\Psi_0\rangle$$
$$= \sum_{i=1}^{N} \langle\chi_i|h(i)|\chi_i\rangle$$

ここで χ_i は 共通の空間軌道をもち,異なるスピン部分の軌道をもつ,

$$\chi_i = \begin{cases} \psi_a\alpha \\ \psi_a\beta \end{cases}$$

などと書くことができるので

No.
Date

$\sum_{i=1}^{N}$ という和を、空間軌道について $\sum_{a}^{N/2}$ とする事ができ、かつ1つの a については αスピンと βスピンの場合の2種類が出てくるので、$\rho(r)$ は

$$\rho(r)=\sum_{i=1}^{N}\langle \chi_i | h(i) | \chi_i\rangle$$
$$=\sum_{a}^{N/2}2\langle \psi_a | h(a) | \psi_a\rangle$$
$$=2\sum_{a}^{N/2}|\psi_a(r)|^2$$
となる。

No.
Date

問題 3.12

(3.145)式より

$P=2CC^\dagger$ と書ける。問題 3.10より

$C^\dagger SC=1$ なので、この式の左から C、右から $C^\dagger$ をかけると

$$CC^\dagger SCC^\dagger=CC^\dagger$$

~~Cは(多分)エルミート行列なので~~
~~Pもおそらくエルミート行列。よって~~

$$\frac{1}{2}PS\frac{1}{2}P=\frac{1}{2}P$$ となり

$$PSP=2P$$ となり証明できた。

規格直交基底を用いているので $S=\mathbb{1}$ である

よって $P^2=2P$ となる。ここで

$$\left(\frac{P}{2}\right)^2=\frac{P^2}{4}=\frac{2P}{4}=\frac{P}{2}$$ となり

$\left(\frac{1}{2}P\right)$ はべき等元であることが示せた。

No.
Date

【問題3.13】

$$f(r_1) = h(r_1) + \sum_a^{N/2} \int dr_2 \psi_a^*(r_2)(2-P_{12}) r_{12}^{-1} \psi_a(r_2)$$

ここで (3.133) の展開の式を用いて　(3.122)式より

$$\begin{cases} \psi_a^*(r_2) = \sum_\sigma C_{\sigma a}^* \phi_\sigma^*(r_2) \\ \psi_a(r_2) = \sum_\lambda C_{\lambda a} \phi_\lambda(r_2) \end{cases}$$ とすると

上式の第二項は

$$\sum_a^{N/2} \int dr_2 \psi_a^*(r_2)(2-P_{12}) r_{12}^{-1} \psi_a(r_2)$$

$$= \sum_a^{N/2} \int dr_2 \sum_{\sigma=1}^{K} C_{\sigma a}^* \phi_\sigma^*(r_2)(2-P_{12}) r_{12}^{-1} \sum_{\lambda=1}^{K} C_{\lambda a} \phi_\lambda(r_2)$$

$$= \sum_{\sigma\lambda}^{K} \int dr_{12} \underbrace{\sum_a^{N/2} C_{\sigma a}^* C_{\lambda a}}_{\frac{1}{2}P_{\lambda\sigma}\ (3.145)\text{より}} \phi_\sigma^*(r_2)(2-P_{12}) r_{12}^{-1} \phi_\lambda(r_2)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\sigma\lambda} P_{\lambda\sigma} \left[\int dr_{12} \phi_\sigma^*(r_2)(2-P_{12}) r_{12}^{-1} \phi_\lambda(r_2) \right]$$

となり, (3.146)式を示せた。

No.
Date

・(3.154)の導出

(3.148)式の 2電子積分のところだけ考える。

まずクーロン項

$$\sum_a^{N/2} \int dr_1 \phi_\mu^*(1) \cdot 2J_a(1) \phi_\nu(1)$$

を解く。(3.124)式より

$$J_a(1) = \int dr_2 \psi_a^*(2) r_{12}^{-1} \psi_a(2)$$

であるが, ここで

$$\begin{cases} \psi_a^*(2) = \sum_\sigma C_{\sigma a}^* \phi_\sigma^*(2) \\ \psi_a(2) = \sum_\lambda C_{\lambda a} \phi_\lambda(2) \end{cases}$$

とすると, このクーロン項は

$$= \sum_a^{N/2} \int dr_1 \phi_\mu^*(1) \left[2 \int dr_2 \psi_a^*(2) r_{12}^{-1} \psi_a(2) \right] \phi_\nu(1)$$

$$= \sum_a^{N/2} \int dr_1 \phi_\mu^*(1) \left[2 \int dr_2 \sum_\sigma C_{\sigma a}^* \phi_\sigma^*(2) r_{12}^{-1} \sum_\lambda C_{\lambda a} \phi_\lambda(2) \right] \phi_\nu(1)$$

$$= 2 \sum_a^{N/2} \sum_{\sigma,\lambda} \int dr_1 dr_2 \underbrace{C_{\sigma a}^* C_{\lambda a}}_{=\frac{1}{2}P_{\lambda\sigma}\ (3.145)\text{より}} \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) r_{12}^{-1} \phi_\sigma^*(2) \phi_\lambda(2)$$

$$= \sum_{\sigma,\lambda} P_{\lambda\sigma} \int dr_1 dr_2 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) r_{12}^{-1} \phi_\sigma^*(2) \phi_\lambda(2) = \sum_{\sigma\lambda} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\sigma\lambda)$$

次に交換項は

$$\sum_a^{N/2}\int dr_1\phi_\nu^*(1)\,K_a(1)\,\phi_\nu(1)$$

(3.125)式を用い、

$$=\sum_a^{N/2}\int dr_1\phi_\mu^*(1)\left[\int dr_2\,\psi_a^*(2)\,r_{12}^{-1}\,\phi_\nu(2)\right]\psi_a(1)$$

(と多分書ける)

$$=\sum_a^{N/2}\int dr_1\phi_\mu^*(1)\int dr_2\sum_\sigma C_{\sigma a}^*\phi_\sigma^*(2)\,r_{12}^{-1}\,\phi_\nu(2)\cdot\sum_\lambda C_{\lambda a}\phi_\lambda(1)$$

$$=\sum_{\sigma,\lambda}\int dr_1dr_2\underbrace{\sum_a^{N/2}C_{\sigma a}^*C_{\lambda a}}_{\frac{1}{2}P_{\lambda\sigma}}\phi_\mu^*(1)\phi_\lambda(1)\,r_{12}^{-1}\,\phi_\sigma^*(2)\phi_\nu(2)$$

$$=\frac{1}{2}\sum_{\sigma,\lambda}\int dr_1dr_2\;P_{\lambda\sigma}\,\phi_\nu^*(1)\phi_\lambda(1)\,r_{12}^{-1}\,\phi_\sigma^*(2)\phi_\nu(2)$$

$$=\frac{1}{2}\sum_{\sigma,\lambda}P_{\lambda\sigma}(\mu\lambda|\sigma\nu)$$ となる。

よって $F_{\mu\nu}=H_{\mu\nu}^{core}+\sum_{\sigma\lambda}P_{\lambda\sigma}\left((\mu\nu|\sigma\lambda)-\frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu)\right)$

となり、(3.154)式を導びけた。

問題 3.14

基底関数が K = 100 の時、異なる積分を与える組みあわせは、

(11|11)
(21|11) (21|21)
(22|11) (22|21) (22|22)
(32|11) (32|21) (32|22) (32|32)
(33|11) (33|21) (33|22) (33|32) (33|33)
(43|11)
⋮
(KK|11) (KK|21) (KK|22) (KK|32) …… (KK|KK

~~となる~~ となる。この数を数え上げればよいが、

この三角形の一辺の数は、K個の中から2つを取り出す取り出し方になるので

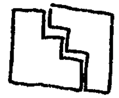
$$ {}_KC_2+K=\frac{K!}{(K-2)!\,2!}+K=\frac{K\cdot(K-1)}{2}+K$$

(2つ同じものを取り出す場合に相当)

$$=K\left(\frac{K+1}{2}\right)={}_{K+1}C_2$$

となる。この三角形の中の成分の数は、次の数列の公式

$$\sum_{k=1}^{n}k=\frac{n(n+1)}{2}$$ を用いると



$$\sum_{k=1}^{{}_{K+1}C_2}k=\frac{{}_{K+1}C_2}{2}\left({}_{K+1}C_2+1\right)$$ となる。よって、K=100の時

$$\frac{{}_{k+1}C_2}{2}\left({}_{k+1}C_2+1\right) = \frac{{}_{101}C_2}{2}\left({}_{101}C_2+1\right)$$

$$= \frac{1}{2}\cdot\frac{101\times100}{2}\left(\frac{101\times100}{2}+1\right)$$

$= 12753775$ 通り となる。

【問題 3.15】

$S_{\mu\nu} = \int dr\,\phi_\mu^*\phi_\nu$ の定義を用いて、S の固有値がすべて正になる事を示す

$$\sum_\nu S_{\mu\nu}C_\nu^i = s_i C_\mu^i$$

ヒントの通り、左から C_μ^{i*} をかけ μ で和をとると

$$\sum_{\mu\nu} C_\mu^{i*} S_{\mu\nu} C_\nu^i = \sum_{\mu\nu} C_\mu^{i*}\int dr\,\phi_\mu^*(r)\,\phi_\nu(r)\,C_\nu^i$$

$$= \int dr\left\{\sum_\mu C_\mu^{i*}\phi_\mu^*(r)\right\}\left\{\sum_\nu C_\nu^i\phi_\nu(r)\right\}$$

$$= \int dr\,\phi_i'^*(r)\,\phi_i'^*(r) \qquad (\text{右辺}) = \sum_\mu s_i C_\mu^{i*}C_\mu^i = s_i$$

となり、S_i は ~~S の固有値~~ 波動関数の重なり積分であるから常に正である。

~~(1?)~~

No.

Date

問題3.16は2ページ後

問題3.17

$$E_0=\sum_a^{N/2}(h_{aa}+f_{aa})=\sum_a^{N/2}(h_{aa}+\varepsilon_a) \qquad (3.183)$$

$$E_0=\frac{1}{2}\sum_\mu\sum_\nu P_{\nu\mu}(H_{\mu\nu}^{core}+F_{\mu\nu}) \qquad (3.184)$$

$$\psi_i=\sum_{\mu=1}^{K}C_{\mu i}\phi_\mu \quad (i=1,2,\cdots,K) \qquad (3.133)$$

(3.133)の形を(3.183)に代入.

$$E_0=\sum_a^{N/2}(h_{aa}+f_{aa})$$

$$=\sum_a^{N/2}\Big\{\int dr_1\Big(\sum_\mu C_{\mu a}^*\phi_\mu^*(1)\Big)h(1)\Big(\sum_\nu C_{\nu a}\phi_\nu(1)\Big)$$

$$+\int dr_1\Big(\sum_\mu C_{\mu a}^*\phi_\mu^*(1)\Big)f(1)\Big(\sum_\nu C_{\nu a}\phi_\nu(1)\Big)\Big\}$$

$$=\sum_a^{N/2}\Big\{\sum_{\mu\nu}\int dr_1\, C_{\mu a}^*C_{\nu a}\phi_\mu^*(1)h(1)\phi_\nu(1)$$

$$+\sum_{\mu\nu}\int dr_1\, C_{\mu a}^*C_{\nu a}\phi_\mu^*(1)f(1)\phi_\nu(1)\Big\}$$ (3.148) (3.149) より

$$=\sum_a^{N/2}\Big\{\sum_{\mu\nu}C_{\mu a}^*C_{\nu a}(F_{\mu\nu}+H_{\mu\nu}^{core})\Big\}$$

$$=\frac{1}{2}\sum_{\mu\nu}\underbrace{\Big(2\sum_a^{N/2}C_{\mu a}^*C_{\nu a}\Big)}_{P_{\nu\mu}}(H_{\mu\nu}^{core}+F_{\mu\nu})$$ (3.145) より

No.

Date

$$=\frac{1}{2}\sum_{\mu\nu}P_{\nu\mu}(H_{\mu\nu}^{core}+F_{\mu\nu})$$

となり(3.184)を導出できた。

No.
Date

No.
Date

問題 3.16

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^{K} C'_{\mu i}\phi'_\mu \qquad (3.179)$$

$$F'_{\mu\nu} = \int dr_1\, \phi'^{*}_\mu(1) f(1) \phi'_\nu(1) \qquad (3.180)$$

$$\phi'_\mu = \sum_\nu X_{\nu\mu}\phi_\nu \quad (\mu = 1, 2, \cdots K) \quad (3.162)$$

$\psi_i = \sum_{\mu=1}^{K} C'_{\mu i}\phi'_\mu$ に (3.162) を代入

$$= \sum_\mu C'_{\mu i} \sum_\nu X_{\nu\mu}\phi_\nu$$

$$= \sum_{\mu\nu} C'_{\mu i} X_{\nu\mu}\phi_\nu$$

ここで $X_{\nu\mu} = \langle\phi_\nu|X|\phi_\mu\rangle$

$C'_{\mu i} = \langle\phi_\mu|C'|\psi_i\rangle$ と書けるので

入れかえる

$$\sum_{\mu\nu} C'_{\mu i} X_{\nu\mu}\phi_\nu = \sum_{\mu\nu}\langle\phi_\mu|C'|\psi_i\rangle\langle\phi_\nu|X|\phi_\mu\rangle\phi_\nu$$

$$= \sum_{\mu\nu}\langle\phi_\nu|X|\phi_\mu\rangle\langle\phi_\mu|C'|\psi_i\rangle\phi_\nu$$

$$= \sum_\nu\langle\phi_\nu|XC'|\psi_i\rangle\phi_\nu = \sum_\nu (XC')_{\nu i}\phi_\nu$$

$= \sum_\nu C_{\nu i}\phi_\nu$ と書けるので

$(XC')_{\nu i} = C_{\nu i}$ となり

$XC' = C$ (3.174) が証明できた。

次に

$F'_{\mu\nu} = \int dr_1\, \phi'^{*}_\mu(1) f(1)\phi'_\nu(1)$ (3.162) を代入.

$$= \int dr_1 \sum_\lambda X^*_{\lambda\mu}\phi^*_\lambda(1) f(1) \sum_\sigma X_{\sigma\nu}\phi_\sigma(1)$$

$$= \sum_{\lambda\sigma} X^*_{\lambda\mu}\int dr_1\, \phi^*_\lambda(1) f(1)\phi_\sigma(1)\, X_{\sigma\nu}$$

$= \sum_{\lambda\sigma} X^*_{\lambda\mu}\langle\phi_\lambda|F|\phi_\sigma\rangle X_{\sigma\nu}$ と書け, ここで

$$\begin{cases} X^*_{\lambda\mu} = \langle\phi_\lambda|X|\phi_\mu\rangle^* = \langle\phi_\mu|X^\dagger|\phi_\lambda\rangle \\ X_{\sigma\nu} = \langle\phi_\sigma|X|\phi_\nu\rangle \end{cases}$$ と書けるので,

$$= \sum_{\lambda\sigma}\langle\phi_\mu|X^\dagger|\phi_\lambda\rangle\langle\phi_\lambda|F|\phi_\sigma\rangle\langle\phi_\sigma|X|\phi_\nu\rangle$$

$= \langle\phi_\mu|X^\dagger FX|\phi_\nu\rangle = (X^\dagger FX)_{\mu\nu}$ となるので

$F' = X^\dagger FX$ (3.177) が証明できた。

No.

Date　問題3.17は4ページ前

【問題3.18】

$$N=\sum_{\mu}(S^{\frac{1}{2}}PS^{\frac{1}{2}})_{\mu\mu}=\sum_{\mu}(P')_{\mu\mu} \quad (3.198)$$

この式の右辺を導出。

基底$\{\phi_i\}$における行列 $S^{\frac{1}{2}}PS^{\frac{1}{2}}$ の行列要素を集めたものは

$\phi^{\dagger}S^{\frac{1}{2}}PS^{\frac{1}{2}}\phi$　とかける。ここで(3.162),(3.167)より

$\phi'=X\phi=S^{-\frac{1}{2}}\phi$　より

$\phi=S^{\frac{1}{2}}\phi'$

と書ける。ここでϕ,ϕ'は$\{\phi_i\}\{\phi'_i\}$を要素としてもつ列ベクトル(行列)である。これを用いると、

$$\phi^{\dagger}S^{\frac{1}{2}}PS^{\frac{1}{2}}\phi$$

$$=(S^{\frac{1}{2}}\phi')^{\dagger}S^{\frac{1}{2}}PS^{\frac{1}{2}}(S^{\frac{1}{2}}\phi')$$

$$=(\phi')^{\dagger}(S^{\frac{1}{2}})^{\dagger}S^{\frac{1}{2}}PS\phi'$$

Sは実行列(のはず)なので、

$$=(\phi')^{\dagger}SPS\phi'$$

となる。

No.

Date

ここで、$\{\phi'_\mu\}$を基底とした時、この基底は規格直交化されているので、これを基底とした時のSの表現行列は単位行列$\mathbb{1}$のはずである。よって

$$(\phi')^{\dagger}SPS\phi'$$

$$=(\phi')^{\dagger}P\phi'$$　となる。

よって

(3.198)式の左辺

$$N=\sum_{\mu}(S^{\frac{1}{2}}PS^{\frac{1}{2}})_{\mu\mu}$$

は$\{\phi_\mu\}$を基底とした時の$S^{\frac{1}{2}}PS^{\frac{1}{2}}$のトレースを取っているわけだが、これは、$\{\phi'_\mu\}$を基底とした時の$P$ (P')のトレースとなる事がわかる。

つまり$\sum_{\mu}(P')_{\mu\mu}$と等しいという事になる。

No.

Date

問題3.19

$$\phi_{1s}^{GF}(\alpha, r-R_A)\,\phi_{1s}^{GF}(\beta, r-R_B) = K_{AB}\,\phi_{1s}^{GF}(p, r-R_p) \quad (3.207)$$

を証明する。

$$\text{左辺} = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha|r-R_A|^2} \left(\frac{2\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\beta|r-R_B|^2}$$

$$= \left(\frac{4\alpha\beta}{\pi^2}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha|r-R_A|^2-\beta|r-R_B|^2}$$

ここで，指数の肩の部分を計算すると，

$$-\alpha|r-R_A|^2-\beta|r-R_B|^2$$

$$= -\alpha(r^2-2rR_A+R_A^2)-\beta(r^2-2rR_B+R_B^2)$$

$$= -(\alpha+\beta)r^2+2(\alpha R_A+\beta R_B)r-\alpha R_A^2-\beta R_B^2$$

$$= -(\alpha+\beta)\left\{r^2-\frac{2(\alpha R_A+\beta R_B)}{\alpha+\beta}r+\frac{(\alpha R_A+\beta R_B)^2}{(\alpha+\beta)^2}\right\}$$

$$+\frac{(\alpha R_A+\beta R_B)^2}{\alpha+\beta}-\alpha R_A^2-\beta R_B^2$$

$$= -(\alpha+\beta)\left|r-\frac{\alpha R_A+\beta R_B}{\alpha+\beta}\right|^2$$

$$+\frac{1}{\alpha+\beta}\left(\cancel{\alpha^2 R_A^2}+2\alpha\beta R_A R_B+\cancel{\beta^2 R_B^2}-\cancel{\alpha^2 R_A^2}-\alpha\beta R_A^2-\alpha\beta R_B^2-\cancel{\beta^2 R_B^2}\right)$$

$$= -(\alpha+\beta)\left|r-\frac{\alpha R_A+\beta R_B}{\alpha+\beta}\right|^2-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}(R_A-R_B)^2$$

となる。よって，

No.

Date

$$= \left(\frac{4\alpha\beta}{\pi^2}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-(\alpha+\beta)\left|r-\frac{\alpha R_A+\beta R_B}{\alpha+\beta}\right|^2}\cdot e^{-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}(R_A-R_B)^2}$$

$$= \left(\frac{2(\alpha+\beta)}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}}\left(\frac{2\alpha\beta}{(\alpha+\beta)\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-(\alpha+\beta)\left|r-\frac{\alpha R_A+\beta R_B}{\alpha+\beta}\right|^2}$$

$$\times e^{-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}(R_A-R_B)^2}$$

$$= \left(\frac{2\alpha\beta}{(\alpha+\beta)\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \exp\left\{-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}(R_A-R_B)\right\}$$

$$\times\left(\frac{2(\alpha+\beta)}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-(\alpha+\beta)\left|r-\frac{\alpha R_A+\beta R_B}{\alpha+\beta}\right|^2}$$

$$= K_{AB}\,\phi_{1s}^{GF}(p, r-R_p) \quad \text{で}$$

$$p=\alpha+\beta, \quad R_p=\frac{\alpha R_A+\beta R_B}{\alpha+\beta} \quad \text{となり}$$

(3.207) が導出できた。

No.

Date

【問題3.21】

$$\phi_{1s}^{CGF}(\zeta=1.0, \text{STO-1G}) = \phi_{1s}^{GF}(0.270950) \quad (3.219)$$

$$\alpha = \alpha(\zeta=1.0)\times\zeta^2 \quad (3.224)$$

$\zeta = 1.24$

$R=1.4$ a.u. の時 $S_{12} = 0.6648$ である事を示す。

付録Aにおいて、規格化されていない1s原子Gauss型関数

$$\tilde{g}_{1s}(r-R_A) = e^{-\alpha|r-R_A|^2} \quad (A.1)$$

を考えた時の、2中心の重なり積分は、(A.6)、(A.9)より

$$(A|B) = \int dr_1\, \tilde{g}_{1s}(r_1-R_a)\, \tilde{g}_{1s}(r_1-R_B)$$

$$= \left(\frac{\pi}{\alpha+\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-\alpha\beta|R_A-R_B|^2}{\alpha+\beta}\right) \quad (A.9)$$

と書ける。(3.203)より、規格化された1s Gauss型軌道は

$$\phi_{1s}^{GF}(\alpha, r-R_A) = \underbrace{\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}}}_{\text{規格化定数}} e^{-\alpha|r-R_A|^2} \quad (3.203)$$

と書けるので、この分を(A.9)式にかけなければいけない。

No.

Date

また、(3.224)より

$$\alpha=\beta = 0.270950\times(1.24)^2$$

$$= 0.416613$$ を用いて S_{12} を計算すると、

$$S_{12} = \left(\frac{\pi}{\alpha+\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-\alpha\beta|R_A-R_B|^2}{\alpha+\beta}\right)\times\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}}\times\left(\frac{2\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}}$$

これに $\left.\begin{array}{l}\alpha=\beta=0.416613\\ R_A-R_B=1.4\end{array}\right\}$ を代入すると、

$$= 0.664792218$$

$$= 0.6648$$ となる。

No.
Date

問題3.20

・STO-1Gの時　(3.219)より

$$\phi_{1s}^{CGF}(\zeta=1.0,\ STO\text{-}1G)=\phi_{1s}^{GF}(0.270950)$$

$$=\left(\frac{2\times0.270950}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}}e^{-\alpha|r-R_A|^2}$$

原点の値をとると $r-R_A=0$ なので 指数部分は常に1で

$$\left(\frac{2\times0.270950}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}}=0.267656$$

・STO-2Gの時　(3.220)より

$$\phi_{1s}^{CGF}(\zeta=1.0,\ STO\text{-}2G)$$

$$=0.678914\,\phi_{1s}^{GF}(0.151623)$$

$$+0.430129\,\phi_{1s}^{GF}(0.851819)$$ であるので

原点での ϕ_{1s}^{CGF} の値は

$$0.678914\times\left(\frac{2\times0.151623}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}}+0.430129\times\left(\frac{2\times0.851819}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}}$$

$$=0.389383$$

No.
Date

・STO-3Gの時　(3.221)より

$$\phi_{1s}^{CGF}(\zeta=1.0,\ STO\text{-}3G)=0.444635\,\phi_{1s}^{GF}(0.109818)$$

$$+0.535328\,\phi_{1s}^{GF}(0.405771)+0.154329\,\phi_{1s}^{GF}(2.22766)$$

なので、原点での値は、

$$0.444635\times\left(\frac{2\times0.109818}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}}+0.535328\times\left(\frac{2\times0.405771}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}}$$

$$+0.154329\times\left(\frac{2\times2.22766}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}}$$

$$=0.454986$$

$$(\pi)^{-\frac{1}{2}}=0.564190$$

これらを表にすると

原点での波動関数の値

Slater	0.564190
STO-1G	0.267656
STO-2G	0.389383
STO-3G	~~0.564190~~ 0.454986

Gauss関数の数が多くなるにしたがい、Slaterの値に近づいていることがわかる。

No.
Date

【問題3.22】

ψ に対して ϕ_1 と ϕ_2 は同じ寄与を示すはずなので

$\psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2$ とすると

$C_1^2 = C_2^2$ となり $C_2 = \pm C_1$ となって

$\psi = C_1(\phi_1 \pm \phi_2)$ となる。ψ は規格化されているので、（ϕ_1 と ϕ_2 は実関数で規格化されている）

$$\int|\psi|^2 dr = C_1^2\left\{\int\phi_1^2 dr + \int\phi_2^2 dr \pm 2\int\phi_1\phi_2 dr\right\}$$

$$= C_1^2\{2 \pm 2S_{12}\} = 1 \quad \text{となり}$$

$$C_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S_{12})}} \quad \text{（正のみを取った）}$$

よって

$$\begin{cases} \psi_1 = \dfrac{1}{\sqrt{2(1+S_{12})}}(\phi_1 + \phi_2) \\ \psi_2 = \dfrac{1}{\sqrt{2(1-S_{12})}}(\phi_1 - \phi_2) \end{cases}$$

となる。

No.
Date

【問題3.23】

$H^{core}C = SC\varepsilon$ (3.234) を解く。

この式より

$\varepsilon = C^{-1}S^{-1}H^{core}C$ となる。ここで C と S の逆行列を求める。

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}^{-1} = \frac{1}{(da-bc)}\begin{pmatrix} d & -b \\ -c & a \end{pmatrix} \quad \text{であるから、}$$

$$C^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} & \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{12})}} \\ \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} & \frac{-1}{\sqrt{2(1-S)}} \end{pmatrix}^{-1}$$

$$= -\sqrt{(1+S)(1-S)}\begin{pmatrix} \frac{-1}{\sqrt{2(1-S)}} & \frac{-1}{\sqrt{2(1-S)}} \\ \frac{-1}{\sqrt{2(1+S)}} & \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \end{pmatrix} \quad \text{であり}$$

$$S^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & S_{12} \\ S_{12} & 1 \end{pmatrix}^{-1} = \frac{1}{1-S^2}\begin{pmatrix} 1 & -S \\ -S & 1 \end{pmatrix} \quad \text{となる。}$$

これらを上式の ε の式に代入すると、

No.

Date

$$\varepsilon = C^{-1} S^{-1} H^{core} C$$

$$= -\sqrt{1-S^2}\begin{pmatrix} \frac{-1}{\sqrt{2(1-S)}} & \frac{-1}{\sqrt{2(1-S)}} \\ \frac{-1}{\sqrt{2(1+S)}} & \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \end{pmatrix} \frac{1}{(1-S^2)} \begin{pmatrix} 1 & -S \\ -S & 1 \end{pmatrix} \times H \times C$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{1-S^2}} \begin{pmatrix} \frac{-1+S_{12}}{\sqrt{2(1-S)}} & \frac{S-1}{\sqrt{2(1-S)}} \\ \frac{-1-S_{12}}{\sqrt{2(1+S)}} & \frac{S+1}{\sqrt{2(1+S)}} \end{pmatrix} \times H \times C$$

$$= \frac{1}{\sqrt{(1+S)(1-S)}} \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{1-S}}{\sqrt{2}} & \frac{\sqrt{1-S}}{\sqrt{2}} \\ \frac{\sqrt{1+S}}{\sqrt{2}} & \frac{-\sqrt{1+S}}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \times H \times C$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} & \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \\ \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} & \frac{-1}{\sqrt{2(1-S)}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_{11}^{core} & H_{12}^{core} \\ H_{12}^{core} & H_{11}^{core} \end{pmatrix} \times C$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{H_{11}+H_{12}}{\sqrt{2(1+S)}} & \frac{H_{11}+H_{12}}{\sqrt{2(1+S)}} \\ \frac{H_{11}-H_{12}}{\sqrt{2(1-S)}} & \frac{H_{12}-H_{11}}{\sqrt{2(1-S)}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} & \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \\ \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} & -\frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \end{pmatrix}$$

No.

Date

$$= \begin{pmatrix} \frac{H_{11}+H_{12}}{1+S} & 0 \\ 0 & \frac{H_{11}-H_{12}}{1-S} \end{pmatrix}$$ となり

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = \frac{H_{11}+H_{12}}{1+S_{12}} \\ \varepsilon_2 = \frac{H_{11}-H_{12}}{1-S_{12}} \end{cases}$$ となった。

ここで $H_{11}^{core} = -1.1204$、$H_{12}^{core} = -0.9584$ であり（式3.233より）

$S_{12} = 0.6593$　(3.229)より

これらを上式に代入すると、

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = -1.2528\cancel{1}\ \text{a.u.} = -1.2528\ \text{a.u.} \\ \varepsilon_2 = -0.475\underset{5}{\cancel{49}}\ \text{a.u.} = -0.4755\ \text{a.u.} \end{cases}$$

となる。

No.
Date

【問題3.24】

$$P_{\mu\nu} = 2\sum_{a}^{1} C_{\mu a} C_{\nu a}^{*} \qquad (3.145)\text{より}$$

$$= 2C_{\mu 1}C_{\nu 1}^{*} \qquad \left(\because \frac{N}{2} = 1 \text{ なので}\right)$$

$$C = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{12})}} & \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{12})}} \\ \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{12})}} & \frac{-1}{\sqrt{2(1-S_{12})}} \end{pmatrix} \text{ なので}$$

$$P_{11} = 2C_{11}C_{11}^{*} = 2\times\frac{1}{2(1+S_{12})} = (1+S_{12})^{-1}$$

$$P_{12} = 2C_{11}C_{21}^{*} = 2\times\frac{1}{\sqrt{2(1+S_{12})}}\times\frac{1}{\sqrt{2(1+S_{12})}} = (1+S_{12})^{-1}$$

$$P_{21} = 2C_{21}C_{11}^{*} = (1+S_{12})^{-1}$$

$$P_{22} = 2C_{21}C_{21}^{*} = (1+S_{12})^{-1}$$

となり

$$P = \begin{pmatrix} (1+S_{12})^{-1} & (1+S_{12})^{-1} \\ (1+S_{12})^{-1} & (1+S_{12})^{-1} \end{pmatrix} = (1+S_{12})^{-1}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \qquad (3.239)$$

となる。また、H_2^+では電子の数が2個から1個になるわけだから、密度行列はH_2の場合の1/2となるはずで、

$$P(H_2^+) = \frac{(1+S_{12})^{-1}}{2}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$ となるはずである。

No.
Date

【問題3.25】

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda=1}^{2}\sum_{\sigma=1}^{2} P_{\lambda\sigma}\left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu)\right] \qquad (3.154)$$

ここで$P_{\lambda\sigma}$は(3.239)より

$$P = \begin{pmatrix} (1+S_{12})^{-1} & (1+S_{12})^{-1} \\ (1+S_{12})^{-1} & (1+S_{12})^{-1} \end{pmatrix} \qquad (3.239)$$

$$F_{11} = H_{11}^{core} + \sum_{\lambda=1}^{2}\sum_{\sigma=1}^{2} P_{\lambda\sigma}\left[(11|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(1\lambda|\sigma 1)\right]$$

$$= H_{11}^{core} + (1+S_{12})^{-1}\Big\{(11|11) - \frac{1}{2}(11|11) + (11|12) - \frac{1}{2}(12|11) + (11|21) - \frac{1}{2}(11|21) + (11|22) - \frac{1}{2}(12|21)\Big\}$$

$$= H_{11}^{core} + (1+S_{12})^{-1}\times\Big\{\frac{1}{2}(11|11) + (11|22) + (11|12) - \frac{1}{2}(12|21)\Big\}$$

$$\left(\because (11|12) = (12|11) = (11|21)\right)$$

(3.233), (3.235), (3.229)を用いて

$$= -1.1204 + (1+0.6593)^{-1}\times\left(\frac{1}{2}\times 0.7746 + 0.5697 + 0.4441 - \frac{1}{2}\times 0.2970\right)$$

$$= -0.3655$$

$$F_{12} = H_{12}^{core} + \sum_{\lambda=1}^{2}\sum_{\sigma=1}^{2} P_{\lambda\sigma}\left[(12|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(1\lambda|\sigma 2)\right]$$

$$\begin{aligned}
&= H_{12}^{core} + (1+S_{12})^{-1}\Big\{(12|11) - \frac{1}{2}(11|12) \\
&\qquad + (12|12) - \frac{1}{2}(12|12) \\
&\qquad + (12|21) - \frac{1}{2}(11|22) \\
&\qquad + (12|22) - \frac{1}{2}(12|22)\Big\}
\end{aligned}$$

$$= H_{12}^{core} + (1+S_{12})^{-1}\left\{(11|12) + \frac{3}{2}(12|12) - \frac{1}{2}(11|22)\right\}$$

$$\left(\begin{aligned} \because\ &(12|11) = (11|12) = (12|22) \\ &(12|12) = (12|21) \end{aligned}\right)$$

$$\begin{aligned}
&= -0.9584 + (1+0.6593)^{-1}\Big\{0.4441 + \frac{3}{2}\times 0.2970 \\
&\qquad - \frac{1}{2}\times 0.5697\Big\}
\end{aligned}$$

$$= -0.5939\cancel{3} = -0.5939$$

問題 3.26

問題3.23では、H_2^+をとり取ったために、二電子積分の項が存在せず、(3.154)の Fock 行列において G の項がなく

$$F = H^{core} + G = H^{core}$$ となり

(3.139)の Hartree-Fock 方程式は

$$FC = SC\varepsilon$$ が

$$H^{core}C = SC\varepsilon$$ と取り扱えた。

今の場合、H_2を扱っているので2電子積分の項まで入れて考えなければならず、よって Fock 行列そのものを扱わなくてはならない。

その場合、問題3.23で扱ってきた H^{core} の行列要素を使うかわりに F の行列要素を作ればよく、その要素は問題3.25で求めた。

問題3.2~~4~~3からの類推より、ε_1とε_2は

$$\varepsilon_1 = \frac{F_{11}+F_{12}}{1+S_{12}}, \quad \varepsilon_2 = \frac{F_{11}-F_{12}}{1-S_{12}}$$ となるはずで、

これらの式に、3.25で求めた

$F_{11} = -0.3655$, $F_{12} = -0.5939$

また $S_{12} = 0.6593$ (3.229)式より を代入すると、

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = -0.578\cancel{18} = -0.5782 \\ \varepsilon_2 = +0.670\cancel{38} = +0.6704 \end{cases}$$ と求まる。

No.
Date

【問題3.27】

$$E_0 = \frac{1}{2}\sum_{\mu=1}^{2}\sum_{\nu=1}^{2} P_{\nu\mu}\left(H_{\mu\nu}^{core} + F_{\mu\nu}\right) \quad (3.184)$$

(3.239)を用いて

$$= \frac{1}{2}(1+S_{12})^{-1} \times \{H_{11}^{core} + F_{11} + H_{12}^{core} + F_{12} + H_{21}^{core} + F_{21} + H_{22}^{core} + F_{22}\}$$

$$= (1+S_{12})^{-1}\left(H_{11}^{core} + F_{11} + H_{12}^{core} + F_{12}\right)$$

原子間キョリが 1.4 a.u の時 それぞれの項は (3.233)、問題3.25、(3.229)より

$$H_{11}^{core} = -1.1204$$
$$F_{11} = -0.3655$$
$$H_{12}^{core} = -0.9584$$
$$F_{12} = -0.5939$$
$$S_{12} = 0.6593$$

であるので、

これらを上の式に代入すると

$$E_0 = (1+0.6593)^{-1}(-1.1204 - 0.3655 - 0.9584 - 0.5939)$$
$$= -1.8310\cancel{1}$$
$$= -1.8310$$

となる。

No.
Date

また、原子核間の反発エネルギーは、原子間距離が 1.4 a.u. の時

$$\frac{1}{1.4} = 0.71428 \text{ a.u.}$$

となるので

全エネルギー E_{tot} は

$$E_{tot} = -1.83101 + 0.71428$$
$$= -1.11673$$
$$= -1.1167 \text{ a.u.}$$

となる。

No.
Date

問題3.28

この変換により生じる基底関数は

$$\begin{cases} \phi_1' = \sum_\nu X_{\nu 1}\phi_\nu = \phi_1 \\ \phi_2' = \sum_\nu X_{\nu 2}\phi_\nu = -0.5050\phi_1 + 1.1203\phi_2 \end{cases}$$

である。これらが規格直交となっているかを確認する。

ϕ_1'が規格化されているのは明らかである。

次にϕ_2'が規格化されているか確認する。

$$\int \phi_2'^* \phi_2' d\tau = \int (-0.5050\phi_1^* + 1.1203\phi_2^*)(-0.5050\phi_1 + 1.1203\phi_2) d\tau$$

$$= (-0.5050)^2 \int \phi_1^*\phi_1 d\tau + 2\times(-0.5050)\times 1.1203 \int \phi_1^*\phi_2 d\tau + (1.1203)^2 \int \phi_2^*\phi_2 d\tau$$

ここで $\int \phi_1^*\phi_1 d\tau = \int \phi_2^*\phi_2 d\tau = 1$ であり

$\int \phi_1^*\phi_2 d\tau = S_{12} = 0.4508$ (3.251)より

であるので、

$$= (-0.5050)^2 + 2\times(-0.5050)\times 1.1203\times 0.4508 + (1.1203)^2$$

$$= 1.0000$$

となり、ϕ_2'は規格化されていることがわかる。

No.
Date

また、

$$\int \phi_1'^* \phi_2' = \int \phi_1^* (-0.5050\phi_1 + 1.1203\phi_2) d\tau$$

$$= -0.5050 + 1.1203 \times 0.4508$$

$$\cong 0 \quad (3.1\times 10^{-5})$$

となり、ϕ_1'とϕ_2'は直交している。

No.
Date

【問題 3.29】

$$\begin{cases} E_0 = \frac{1}{2}\sum_{\mu}\sum_{\nu} P_{\nu\mu}\left(H^{core}_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}\right) & (3.184) \\ F_{\mu\nu} = H^{core}_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}\left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu)\right] & \\ \quad = H^{core}_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} & (3.154) \\ P_{R\to\infty} = \begin{pmatrix} 2.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 \end{pmatrix} & (3.281) \end{cases}$$

これらを用いて

$$E_0(R\to\infty) = 2T_{11} + 2V^1_{11} + (\phi_1\phi_1|\phi_1\phi_1)$$

を示す。

$$E_0 = \frac{1}{2}\sum_{\mu=1}^{1}\sum_{\nu=1}^{1} P_{\nu\mu}\left(H^{core}_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}\right)$$

$$= \frac{1}{2} P_{11}\left(H^{core}_{11} + F_{11}\right)$$

$$= \frac{1}{2}\times 2.0 \times \left(H^{core}_{11} + H^{core}_{11} + P_{11}\left((11|11) - \frac{1}{2}(11|11)\right)\right)$$

$$= 2H^{core}_{11} + 2.0\times\frac{1}{2}(11|11)$$

$$= 2T_{11} + 2V^1_{11} + (\phi_1\phi_1|\phi_1\phi_1)$$

となる。

No.
Date

【問題 3.30】

問題にある4つの1S軌道を内側の3つと外側の1つに分け、内側の3つに関しては He の最適化された係数を用いると、

$$\phi''_{1s} = g_{1s}(0.298073)$$

$$\phi'_{1s} = N\left(0.46954 \times g_{1s}(\overset{\alpha_1 とする}{1.242567}) + 0.15457 \times g_{1s}(\overset{\alpha_2}{5.782948}) + 0.02373 \times g_{1s}(\overset{\alpha_3}{38.47497})\right)$$

と書く事ができる。ここで規格化定数 N を決める

$$\langle\phi'_{1s}|\phi'_{1s}\rangle = N^2\{(0.46954)^2 \times (g_{1s}(\alpha_1)|g(\alpha_1)) + (0.15457)^2 \times (g_{1s}(\alpha_2)|g_{1s}(\alpha_2)) + (0.02373)^2 \times (g_{1s}(\alpha_3)|g_{1s}(\alpha_3))$$
$$+ 2\times 0.46954\times 0.15457\times(g_{1s}(\alpha_1)|g_{1s}(\alpha_2)) + 2\times 0.46954\times 0.02373\times(g_{1s}(\alpha_1)|g_{1s}(\alpha_3)) + 2\times 0.15457\times 0.02373\times(g_{1s}(\alpha_2)|g_{1s}(\alpha_3))$$
$$= 1$$

となればよい。

No.
Date

ここで、付録Aより規格化されていないGauss関数の積分は

$$(A|B)=\left(\frac{\pi}{\alpha+\beta}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left[-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}|R_A-R_B|^2\right] \quad (A.9)$$

で与えられるが、今の場合 $R_A-R_B=0$ であるから、

$$(A|B)=\left(\frac{\pi}{\alpha+\beta}\right)^{\frac{3}{2}}$$

となる。これを用いると、

$$(g_{1s}(\alpha_1)|g_{1s}(\alpha_1)) = \left(\frac{\pi}{\alpha_1+\alpha_1}\right)^{\frac{3}{2}} = \cancel{1.42135}\ 1$$

$$(g_{1s}(\alpha_2)|g_{1s}(\alpha_2)) = \cancel{0.14355}\ 1$$

$$(g_{1s}(\alpha_3)|g_{1s}(\alpha_3)) = \cancel{0.00824972}\ 1$$

$$(g_{1s}(\alpha_1)|g_{1s}(\alpha_2)) = \left(\frac{\pi}{\alpha_1+\alpha_2}\right)^{\frac{3}{2}} = \cancel{0.289082}\ 0.666622$$

$$(g_{1s}(\alpha_1)|g_{1s}(\alpha_3)) = \cancel{0.0168453}\ 0.205445$$

$$(g_{1s}(\alpha_2)|g_{1s}(\alpha_3)) = \cancel{0.00167777}\ 0.553420$$

となる。これを規格化のための式に代入すると、

$$N^2\{0.359145\}=1$$ となり

$$N=1.6\cancel{8865}8953$$ となる。これを ϕ'_{1s} の式に代入すると、

$$\phi'_{1s} = \cancel{0.7835}\,0.79330\,g_{1s}(1.242567) + \cancel{0.2597}\,0.26115\,g_{1s}(5.782948) + \cancel{0.03959}\,0.04009\,g_{1s}(38.47497)$$

となる。

No.
Date

【問題3.31】

ベンゼン C_6H_6

・STO-3G

$(6s3p/3s)/[2s1p/1s]$ と書けるので x, y, zがある

$H \rightarrow 1$コ

$C \rightarrow (2+1\times3)=5$コ

↑s　↑p.(x, y, z成分で3倍)

$\therefore\ 6+6\times5=36$

・4-31G

C　H

$(8s4p/4s)/[3s2p/2s]$ と書けるので

$H \rightarrow 2$コ

$C \rightarrow 3+2\times3=9$コ　2p軌道は3コあるので

$\therefore\ 6\times2+6\times9=66$

5つある

・6-31G*

$(11s4p1d/4s)/[4s2p1d/2s]$ なので

$H \rightarrow 2$コ

$C \rightarrow 4+2\times3+\boxed{5}=15$コ

$\therefore\ 2\times6+15\times6=102$

・6-31G**

$(11s4p1d/4s1p)/[4s2p1d/2s1p]$ なので

$H \rightarrow 2+1\times3=5$コ

$C \rightarrow 15$コ

$\therefore\ 5\times6+15\times6=120$

No.
Date

【問題 3.32】

Excelに入力して計算を行った。

	H2	N2	CO	CH4	NH3	H2O	HF
STO-3G	-1.117	-107.496	-111.225	-39.727	-55.454	-74.963	-98.571
4-31G	$\boxed{-1.127}$	-108.754	-112.552	-40.14	-56.102	-75.907	-99.887
6-31G*	$\boxed{-1.127}$	$\boxed{-108.942}$	$\boxed{-112.737}$	-40.195	-56.184	-76.011	-100.003
6-31G**	-1.131	$\boxed{-108.942}$	$\boxed{-112.737}$	-40.202	-56.195	-76.023	-100.011
HF極限	-1.134	-108.997	-112.791	-40.225	-56.225	-76.065	-100.071

		$\Delta E(R_1)$	$\Delta E(R_2)$	$\Delta E_{ZPE}(R_1)$	$\Delta E_{ZPE}(R_2)$
Reaction1ΔE	Reaction2ΔE	eaction1ΔEkcal/m	Reaction2ΔEkcal/mol	R1ZeroPEinclded	R2ZeroPEinclded
-0.061	-0.114	-38.27811	-71.53614	-19.24811	-53.75614
-0.069	-0.114	-43.29819	-71.53614	-24.26819	-53.75614
-0.045	-0.088	-28.23795	-55.22088	-9.20795	-37.44088
-0.055	-0.095	-34.51305	-59.61345	-15.48305	-41.83345
-0.051	-0.097	-32.00301	-60.86847	-12.97301	-43.08847

ΔE(実験)(kcal/mol)

$$\begin{cases} N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3 & \text{Reaction 1} & -18.604 \\ CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O & \text{Reaction 2} & -45.894 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \Delta E(R1) = 2E(NH_3) - E(N_2) - 3E(H_2) \\ \Delta E(R2) = E(CH_4) + E(H_2O) - E(CO) - 3E(H_2) \end{cases}$$

で算出。

$$\begin{cases} \Delta E_{ZPE}(R1) = \Delta E(R1) + 2\times\sum\frac{h\nu_0}{2}(NH_3) - \frac{h\nu_0}{2}(N_2) - \frac{h\nu_0}{2}(H_2)\times 3 \\ \Delta E_{ZPE}(R2) = \Delta E(R2) + \sum\frac{h\nu_0}{2}(CH_4) + \sum\frac{h\nu_0}{2}(H_2O) - \frac{h\nu_0}{2}(CO) - \frac{h\nu_0}{2}(H_2)\times 3 \end{cases}$$

多重度も考慮。

いずれも~~吸熱~~ 発熱反応である。どの計算もΔEはその絶対値を大きめに見つもっているが、ゼロ点エネルギーを入れると、実測の値にかなり近づく。よって、ゼロ点振動エネルギーを無視する近似はこの場合妥当ではない。

No.
Date

【問題 3.33】

3.4.1 節の方法に従ってやっていく。

$$f^{\alpha}(r_1) = \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(r_1, \omega_1) \alpha(\omega_1) \qquad (3.314)$$

Fock 演算子は p.124 (3.21) 式より

$$f(x_1) = h(1) + \sum_a^N \int dx_2 \chi_c^*(x_2) r_{12}^{-1} (1 - P_{12}) \chi_c(x_2)$$

と書ける。ここで $\begin{cases} x \longrightarrow \text{スピン軌道 座標} \\ r \longrightarrow \text{空间 〃} \\ \omega \longrightarrow \text{スピン 〃} \end{cases}$ を表す。

$$f(x_1) \psi_j^{\alpha}(r_1) \alpha(\omega_1) = \varepsilon_j^{\alpha} \psi_j^{\alpha}(r_1) \alpha(\omega_1) \qquad (3.311)$$

の左から $\alpha^*(\omega_1)$ をかけスピンについて積分すると

$$\left[\int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(x_1) \alpha(\omega_1)\right] \psi_j^{\alpha}(r_1) = \varepsilon_j^{\alpha} \psi_j^{\alpha}(r_1)$$

となる。この式の左辺を上のFock演算子を用いて解くと、

$$\left[\int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(x_1) \alpha(\omega_1)\right] \psi_j^{\alpha}(r_1)$$

$$= \left[\int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) h(r_1) \alpha(\omega_1)\right] \psi_j^{\alpha}(r_1)$$

$$+ \sum_a^N \int d\omega_1 dx_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_a^*(x_2) r_{12}^{-1} (1 - P_{12}) \chi_a(x_2) \alpha(\omega_1) \psi_j^{\alpha}(r_1)$$

$$= h(r_1) \psi_j^{\alpha}(r_1)$$

$$+ \sum_a^N \int d\omega_1 dx_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_a^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_a(x_2) \alpha(\omega_1) \psi_j^{\alpha}(r_1)$$

$$- \sum_a^N \int d\omega_1 dx_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_a^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_a(x_1) \alpha(\omega_2) \psi_j^{\alpha}(r_1)$$

No.

Date

$\sum_a^{N} \longrightarrow \sum_a^{N^\alpha} + \sum_a^{N^\beta}$ 　αスピンの和とβスピンの和に分けることができ,

$$
\begin{aligned}
&= h(r_1)\psi_j^\alpha(r_1) \\
&+ \sum_a^{N^\alpha}\int d\omega_1 d\omega_2 dr_2\, \alpha^*(\omega_1)\psi_a^{*\alpha}(r_2)\alpha^*(\omega_2) r_{12}^{-1}\psi_a^\alpha(r_2)\alpha(\omega_2)\alpha(\omega_1)\psi_j^\alpha(r_1) \\
&+ \sum_a^{N^\beta}\int d\omega_1 d\omega_2 dr_2\, \alpha^*(\omega_1)\psi_a^{*\beta}(r_2)\beta^*(\omega_2) r_{12}^{-1}\psi_a^\beta(r_2)\beta(\omega_2)\alpha(\omega_1)\psi_j^\alpha(r_1) \\
&- \sum_a^{N^\alpha}\int d\omega_1 d\omega_2 dr_2\, \alpha^*(\omega_1)\psi_a^{*\alpha}(r_2)\alpha^*(\omega_2) r_{12}^{-1}\psi_a^\alpha(r_1)\alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2)\psi_j^\alpha(r_2) \\
&- \sum_a^{N^\beta}\int d\omega_1 d\omega_2 dr_2\, \alpha^*(\omega_1)\psi_a^{*\beta}(r_2)\beta^*(\omega_2) r_{12}^{-1}\psi_a^\beta(r_1)\beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\psi_j^\alpha(r_2)
\end{aligned}
$$

スピンについて積分.　　　　この項 0 になる

$$
\begin{aligned}
&= h(r_1)\psi_j^\alpha(r_1) \\
&+ \sum_a^{N^\alpha}\int dr_2\, \psi_a^{*\alpha}(r_2) r_{12}^{-1}\psi_a^\alpha(r_2)\ \psi_j^\alpha(r_1) \qquad J_a^\alpha(1) \\
&+ \sum_a^{N^\beta}\int dr_2\, \psi_a^{*\beta}(r_2) r_{12}^{-1}\psi_a^\beta(r_2)\ \psi_j^\alpha(r_1) \qquad J_a^\beta(1) \\
&- \sum_a^{N^\alpha}\int dr_2\, \psi_a^{*\alpha}(r_2) r_{12}^{-1}\psi_a^\alpha(r_1)\ \psi_j^\alpha(r_2) \leftarrow K_a^\alpha(1)
\end{aligned}
$$

となる。

No.

Date

よってこの結果と (3.314) 式より

$$
f^\alpha(1) = h(1) + \sum_a^{N^\alpha}\left[J_a^\alpha(1) - K_a^\alpha(1)\right] + \sum_a^{N^\beta} J_a^\beta(1)
$$

となる。

問題3.34

Li 原子 2重項基底状態
非制限

ψ_2^{α} ↑

ψ_1^{α} ↑　　↓ ψ_1^{β}

$$E_0=\sum_a^{N^\alpha} h_{aa}^{\alpha}+\sum_a^{N^\beta} h_{aa}^{\beta}+\frac{1}{2}\sum_a^{N^\alpha}\sum_a^{N^\alpha}(J_{ab}^{\alpha\alpha}-K_{ab}^{\alpha\alpha})$$
$$+\frac{1}{2}\sum_a^{N^\beta}\sum_b^{N^\beta}(J_{ab}^{\beta\beta}-K_{ab}^{\beta\beta})+\sum_a^{N^\alpha}\sum_b^{N^\beta} J_{ab}^{\alpha\beta} \quad (3.327)$$

となるが 見のこでやってもこれは できて

$$E_0=h_{11}^{\alpha}+h_{22}^{\alpha}+h_{11}^{\beta}+(J_{12}^{\alpha\alpha}-K_{12}^{\alpha\alpha})$$
$$+J_{11}^{\alpha\beta}+J_{21}^{\alpha\beta}$$

となる。

問題3.35

$$f^{\alpha}(1)=h(1)+\sum_a^{N^\alpha}[J_a^{\alpha}(1)-K_a^{\alpha}(1)]+\sum_a^{N^\beta} J_a^{\beta}(1)$$

と書けるので ((3.316)式)

$$\varepsilon_i^{\alpha}=(\psi_i^{\alpha}|f^{\alpha}|\psi_i^{\alpha}) \quad \text{に代入して}$$
$$=(\psi_i^{\alpha}|h(1)|\psi_i^{\alpha})$$
$$+\sum_a^{N^\alpha}\{(\psi_i^{\alpha}|J_a^{\alpha}(1)|\psi_i^{\alpha})-(\psi_i^{\alpha}|K_a^{\alpha}(1)|\psi_i^{\alpha})\}$$
$$+\sum_a^{N^\beta}(\psi_i^{\alpha}|J_a^{\beta}(1)|\psi_i^{\alpha}) \quad (3.321)\sim(3.326)\text{より}$$
$$=h_{ii}^{\alpha}+\sum_a^{N^\alpha}\{J_{ia}^{\alpha\alpha}-K_{ia}^{\alpha\alpha}\}+\sum_a^{N^\beta}J_{ia}^{\alpha\beta} \quad \text{となる。}$$

同様に

$$\varepsilon_i^{\beta}=h_{ii}^{\beta}+\sum_a^{N^\beta}\{J_{ia}^{\beta\beta}-K_{ia}^{\beta\beta}\}+\sum_a^{N^\alpha}J_{ia}^{\beta\alpha} \quad \text{となる。}$$

ここで全エネルギーを求める時、
h_{ii}^{α} や h_{ii}^{β} は 1電子の演算子から出たものなので、その
まま和をとって良く、
同じスピン同士の部分 $\sum_a^{N^\alpha}\{J_{ia}^{\alpha\alpha}-K_{ia}^{\alpha\alpha}\}$ などは
そのまま足すと二重にカウントしてしまうので、$\frac{1}{2}$を頭に
つけ、
異なるスピン同士の項 $\sum_a^{N^\beta}J_{ia}^{\alpha\beta}$ は二重カウントする

No.

Date

ことはないので，全ての組み合わせをそのまま取ればよい。

よって全エネルギー E_0 は

$$E_0 = \sum_{a}^{N^\alpha} h_{aa}^{\alpha} + \sum_{a}^{N^\beta} h_{aa}^{\beta} + \frac{1}{2}\sum_{a}^{N^\alpha}\sum_{b}^{N^\alpha}(J_{ab}^{\alpha\alpha} - K_{ab}^{\alpha\alpha}) + \frac{1}{2}\sum_{a}^{N^\beta}\sum_{b}^{N^\beta}(J_{ab}^{\beta\beta} - K_{ab}^{\beta\beta}) + \sum_{a}^{N^\alpha}\sum_{b}^{N^\beta} J_{ab}^{\alpha\beta} \quad (3.327)$$

となる。

No.

Date

問題3.36

$$\rho^\alpha(r) = \sum_{a}^{N^\alpha} |\psi_a^\alpha(r)|^2 \quad (3.335)$$

$$\rho^\beta(r) = \sum_{a}^{N^\beta} |\psi_a^\beta(r)|^2 \quad (3.336)$$

$$\mathcal{S}_z|\chi_i\chi_j\cdots\chi_k\rangle = \frac{1}{2}(N^\alpha - N^\beta)|\chi_i\chi_j\cdots\chi_k\rangle \quad (2.254)$$

(2.254)の左から $\langle\chi_i\chi_j\cdots\chi_k|$ を作用させると

$$\langle\chi_i\chi_j\cdots\chi_k|\mathcal{S}_z|\chi_i\chi_j\cdots\chi_k\rangle = \langle\mathcal{S}_z\rangle = \frac{1}{2}(N^\alpha - N^\beta)$$ となる。

またスピン密度 $\rho^s(r)$ を全空間で積分すると，

$$\int dr\,\rho^s(r) = \int dr\,(\rho^\alpha(r) - \rho^\beta(r)) = N^\alpha - N^\beta$$ となる

よって $\int dr\,\rho^s(r) = 2\langle\mathcal{S}_z\rangle$ となる。

No.

Date

【3.31】
(3.340), (3.342) のみ示す.

$$\rho^{\alpha}(r) = \sum_{a}^{N^{\alpha}} \varphi_a^{\alpha}(r)^{*} \varphi_a^{\alpha}(r)$$

$$= \sum_{a}^{N^{\alpha}} \sum_{\nu} (C_{\nu a}^{\alpha} \phi_{\nu})^{*} \sum_{\mu} (C_{\mu a}^{\alpha} \phi_{\mu})$$

$$= \sum_{\nu} \sum_{\mu} \underbrace{\sum_{a}^{N^{\alpha}} C_{\mu a}^{\alpha} (C_{\nu a}^{\alpha})^{*}}_{P_{\mu\nu}^{\alpha}} \phi_{\mu} \phi_{\nu}^{*}$$

$$= \sum_{\nu} \sum_{\mu} P_{\mu\nu}^{\alpha} \phi_{\mu}(r) \phi_{\nu}^{*}(r)$$

となる。

No.
Date

問題3.38

任意の1個の非制限行列式(又は波動関数)は

$\Psi = \psi_i^\alpha \cdot \psi_j^\beta$ (かけ算) と書く事ができる。

一電子演算子の和 $\sum_{i=1}^{N} h(i)$ は αスピンとβスピンをもったものの和に分けることができ,

$$\sum_{i=1}^{N} h(i) = \sum_{a}^{N^\alpha} h(a) + \sum_{b}^{N^\beta} h(b)$$

とすることができる。よってこの演算子の和の期待値は

$$\langle \Psi | \sum_{a}^{N^\alpha} h(a) + \sum_{b}^{N^\beta} h(b) | \Psi \rangle$$

$$= (\psi_i^\alpha | \sum_{a}^{N^\alpha} h(a) | \psi_i^\alpha) + (\psi_j^\beta | \sum_{b}^{N^\beta} h(b) | \psi_j^\beta)$$

$$= \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu}^\alpha (\phi_\nu | h(a) | \phi_\mu) + \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu}^\beta (\phi_\nu | h(b) | \phi_\mu)$$

$$= \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu}^\alpha (\nu | h | \mu) + \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu}^\beta (\nu | h | \mu)$$

$$= \sum_\mu \sum_\nu (P_{\mu\nu}^\alpha + P_{\mu\nu}^\beta) (\nu | h | \mu)$$

$$= \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu}^T (\nu | h | \mu)$$ となる。

No.

Date

【問題 3.39】

$$\hat{\rho}^{s} = 2\sum_{i=1}^{N}\delta(r_i - R)\,S_z(i)$$

$$\langle \hat{\rho}^{s} \rangle = \rho^{s}(R)$$

$$= \langle \Psi_{UHF} | \hat{\rho}^{s} | \Psi_{UHF} \rangle$$

$$=$$

No.

Date

【問題 3.40】

$$E_0 = \sum_a^{N^\alpha} h_{aa}^{\alpha} + \sum_a^{N^\beta} h_{aa}^{\beta} + \frac{1}{2}\sum_a^{N^\alpha}\sum_b^{N^\alpha}(J_{ab}^{\alpha\alpha} - K_{ab}^{\alpha\alpha})$$

$$+ \frac{1}{2}\sum_a^{N^\beta}\sum_b^{N^\beta}(J_{ab}^{\beta\beta} - K_{ab}^{\beta\beta}) + \sum_a^{N^\alpha}\sum_b^{N^\beta} J_{ab}^{\alpha\beta} \qquad (3.327)$$

$$\downarrow$$

$$E_0 = \frac{1}{2}\sum_\mu\sum_\nu [P_{\nu\mu}^{T} H_{\mu\nu}^{core} + P_{\nu\mu}^{\alpha} F_{\mu\nu}^{\alpha} + P_{\nu\mu}^{\beta} F_{\mu\nu}^{\beta}]$$

となることを示す。

(3.327)の第一項は

$$\sum_a^{N^\alpha} h_{aa}^{\alpha} = \sum_a^{N^\alpha}\int dr_1\, \psi_a^{\alpha}(1)\, h(1)\, \psi_a^{\alpha}(1)$$

(3.328)の展開を用いて

$$= \sum_\mu\sum_\nu \underbrace{\sum_a^{N^\alpha} C_{\nu a}^{\alpha}(C_{\mu a}^{\alpha})^*}\int dr_1\, \phi_\mu^*(1)\, h(1)\, \phi_\nu(1)$$

$$= \underbrace{\sum_\mu\sum_\nu P_{\nu\mu}^{\alpha} H_{\mu\nu}^{core}}_{①}$$

となる。同様に(3.327)の第2項は

$$\sum_a^{N^\beta} h_{aa}^{\beta} = \underbrace{\sum_\mu\sum_\nu P_{\nu\mu}^{\beta} H_{\mu\nu}^{core}}_{②}$$

となる。

No.
Date

(3.327)式の3項目以降は

$$\frac{1}{2}\sum_a^{N^\alpha}\sum_b^{N^\alpha}(J_{ab}^{\alpha\alpha}-K_{ab}^{\alpha\alpha})+\frac{1}{2}\sum_a^{N^\beta}\sum_b^{N^\beta}(J_{ab}^{\beta\beta}-K_{ab}^{\beta\beta})+\sum_a^{N^\alpha}\sum_b^{N^\beta}J_{ab}^{\alpha\beta}$$

$$=\frac{1}{2}\sum_a^{N^\alpha}\sum_b^{N^\alpha}(J_{ab}^{\alpha\alpha}-K_{ab}^{\alpha\alpha})+\frac{1}{2}\sum_a^{N^\alpha}\sum_b^{N^\beta}J_{ab}^{\alpha\beta}+\frac{1}{2}\sum_a^{N^\beta}\sum_b^{N^\beta}(J_{ab}^{\beta\beta}-K_{ab}^{\beta\beta})+\frac{1}{2}\sum_a^{N^\alpha}\sum_b^{N^\beta}J_{ab}^{\alpha\beta}$$

と分けることができる。上式の第一項，第二項は

$$\frac{1}{2}\sum_a^{N^\alpha}\sum_b^{N^\alpha}(J_{ab}^{\alpha\alpha}-K_{ab}^{\alpha\alpha})+\frac{1}{2}\sum_a^{N^\alpha}\sum_b^{N^\beta}J_{ab}^{\alpha\beta}$$

$$=\frac{1}{2}\sum_a^{N^\alpha}\left\{\sum_b^{N^\alpha}(J_{ab}^{\alpha\alpha}-K_{ab}^{\alpha\alpha})+\sum_b^{N^\beta}J_{ab}^{\alpha\beta}\right\}$$

ここで

$$f^\alpha(1)=h(1)+\sum_b^{N^\alpha}[J_b^\alpha(1)-K_b^\alpha(1)]+\sum_b^{N^\beta}J_b^\beta(1) \quad (3.316)$$

$$\left.\begin{aligned}J_{ab}^{\alpha\alpha}&=(\psi_a^\alpha|J_b^\alpha|\psi_a^\alpha)\\K_{ab}^{\alpha\alpha}&=(\psi_a^\alpha|K_b^\alpha|\psi_a^\alpha)\\J_{ab}^{\alpha\beta}&=(\psi_a^\alpha|J_b^\beta|\psi_a^\alpha)\end{aligned}\right\}\ \begin{aligned}&(3.322)\\&(3.323)\\&(3.325)\end{aligned}\ \text{より}$$

なので

No.
Date

$$=\frac{1}{2}\sum_a^{N^\alpha}\left\{F_{aa}^\alpha-H_{aa}^{core}\right\}$$

と書くことができ，ψ_aの展開形を使えば

$$=\frac{1}{2}\sum_\mu\sum_\nu P_{\nu\mu}^\alpha F_{\mu\nu}^\alpha-\frac{1}{2}\sum_\mu\sum_\nu P_{\nu\mu}^\alpha H_{\mu\nu}^{core} \quad ③$$

同様に，第3項と第4項は

$$=\frac{1}{2}\sum_b^{N^\beta}\left\{\sum_a^{N^\beta}(J_{ab}^{\beta\beta}-K_{ab}^{\beta\beta})+\sum_a^{N^\alpha}J_{ab}^{\alpha\beta}\right\}$$

$$=\frac{1}{2}\sum_\mu\sum_\nu P_{\nu\mu}^\beta F_{\mu\nu}^\beta-\frac{1}{2}\sum_\mu\sum_\nu P_{\nu\mu}^\beta H_{\mu\nu}^{core} \quad ④$$

よって，

①+②+③+④

$$=\sum_\mu\sum_\nu P_{\nu\mu}^\alpha H_{\mu\nu}^{core}+\sum_\mu\sum_\nu P_{\nu\mu}^\beta H_{\mu\nu}^{core}$$
$$+\frac{1}{2}\sum_\mu\sum_\nu P_{\nu\mu}^\alpha F_{\mu\nu}^\alpha-\frac{1}{2}\sum_\mu\sum_\nu P_{\nu\mu}^\alpha H_{\mu\nu}^{core}$$
$$+\frac{1}{2}\sum_\mu\sum_\nu P_{\nu\mu}^\beta F_{\mu\nu}^\beta-\frac{1}{2}\sum_\mu\sum_\nu P_{\nu\mu}^\beta H_{\mu\nu}^{core}$$

$$=\frac{1}{2}\sum_\mu\sum_\nu\left[P_{\nu\mu}^T H_{\mu\nu}^{core}+P_{\nu\mu}^\alpha F_{\mu\nu}^\alpha+P_{\nu\mu}^\beta F_{\mu\nu}^\beta\right]$$

となる。

【問題3.41】

$$\langle \hat{S}^2 \rangle = \langle \Psi_{UHF} | \hat{S}^2 | \Psi_{UHF} \rangle$$

$$= C_1^2 \langle {}^2\Psi | S^2 | {}^2\Psi \rangle + 2C_1C_2 \langle {}^2\Psi | S^2 | {}^4\Psi \rangle + C_2^2 \langle {}^4\Psi | S^2 | {}^4\Psi \rangle$$

$$= \frac{3}{4} C_1^2 + \frac{15}{4} C_2^2$$

~~面倒~~なので Ψ_{UHF} は規格化されていると するると $C_1^2 + C_2^2 = 1$ ととることができ、

$$= \frac{3}{4} + 3C_2^2$$ となる。

よって $C_2^2 = \frac{1}{3}\langle \hat{S}^2 \rangle - \frac{1}{4}$ と書ける。

混入率の定義より（これは100%を最大にしている）

$$100 \times \frac{C_2^2}{C_1^2 + C_2^2} = 100 \times C_2^2$$ ~~となる。~~

$$= 100 \times \left(\frac{1}{3}\langle \hat{S}^2 \rangle - \frac{1}{4} \right)$$ となる。

表3.26の $\langle \hat{S}^2 \rangle$ の値を使って計算すると、

STO-3G	5.1×10^{-1} % = 0.51 %
4-31G	0.41 %
6-31G*	0.39 %
6-31G**	0.38 %

となる。

No.

Date

【問題3.42】

$$\begin{cases} \psi_1^\alpha = \cos\theta\,\psi_1 + \sin\theta\,\psi_2 \\ \psi_2^\alpha = -\sin\theta\,\psi_1 + \cos\theta\,\psi_2 \end{cases}$$

それぞれが規格化されていることはすぐにわかる。

直交しているかどうかは

$$\int \psi_2^{\alpha *}\psi_1^\alpha\,d\tau = \int(-\sin\theta\,\psi_1 + \cos\theta\,\psi_2)(\cos\theta\,\psi_1 + \sin\theta\,\psi_2)d\tau$$

$$= -\sin\theta\cos\theta + \sin\theta\cos\theta = 0$$

よって直交している。

βも同様。

No.

Date

【問題3.43】

$R = 1.4$ a.u. の時，付録Cより

$\varepsilon_1 = h_{11} + J_{11} = -0.5782$

$\varepsilon_2 = h_{22} + 2J_{12} - K_{12} = 0.6703$

$J_{11} = 0.6746$

$J_{12} = 0.6636$

$J_{22} = 0.6975$

$K_{12} = 0.1813$

$h_{11} = 1.2528$

$h_{22} = \cancel{2.3944}$ -0.4756

である。よって

$$\eta = \frac{h_{22} - h_{11} + J_{22} - J_{12} + 2K_{12}}{J_{11} + J_{22} - 2J_{12} + 4K_{12}}$$

$$= \frac{-0.4756 - 1.2528 + 0.6795 - 0.6636 + 2\times 0.1813}{0.6746 + 0.6975 - 2\times 0.6636 + 4\times 0.1813}$$

$$\simeq -1.7528\cdots$$

で負となり解をもたない。

$R = 4.0$ a.u. の時は

$\varepsilon_1 = -0.2542$
$\varepsilon_2 = 0.0916$
$J_{11} = 0.5026$
$J_{12} = 0.5121$
$J_{22} = 0.5259$
$K_{12} = 0.2651$ から

$$h_{11} = \varepsilon_1 - J_{11} = -0.2542 - 0.5026$$
$$= -0.7568$$

$$h_{22} = \varepsilon_2 - 2J_{12} + K_{12} = 0.0916 - 2\times 0.5121 + 0.2651$$
$$= -0.6675$$ となり

$$\eta = \frac{h_{22} - h_{11} + J_{22} - J_{12} + 2K_{12}}{J_{11} + J_{22} - 2J_{12} + 4K_{12}}$$
$$= \frac{-0.6675 + 0.7568 + 0.5259 - 0.5121 + 2\times 0.2651}{0.5026 + 0.5259 - 2\times 0.5121 + 4\times 0.2651}$$
$$= 0.5948 = \cos^2\theta$$ なので

$\cos\theta = 0.7712$ より

$$\theta = 39.5\cancel{3}^\circ$$
$$= 39.5^\circ$$ となる。

問題 3.44

(3.382)式は

$$\lim_{R\to\infty} |\Psi_0\rangle = \frac{1}{2}\left[|\psi_1\bar{\psi}_1\rangle - |\psi_2\bar{\psi}_2\rangle - \sqrt{2}\,|{}^3\Psi_1^2\rangle\right]$$

$$= \frac{1}{2}|\psi_1\bar{\psi}_1\rangle - \frac{1}{2}|\psi_2\bar{\psi}_2\rangle - \frac{1}{2}|\psi_1\bar{\psi}_2\rangle + \frac{1}{2}|\psi_2\bar{\psi}_1\rangle$$

となる。ここで、

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2) \quad \bar{\psi}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\bar{\phi}_1 + \bar{\phi}_2)$$ ①

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2) \quad \bar{\psi}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\bar{\phi}_1 - \bar{\phi}_2)$$

~~ここで~~ ($R\to\infty$ の時 $S_{12}\to 0$ とした)

ここで、

$$|\psi_1(1)\bar{\psi}_1(1)\rangle = \frac{1}{2}\{\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2) + \phi_1(1)\bar{\phi}_2(2) + \phi_2(1)\bar{\phi}_1(2) + \phi_2(1)\bar{\phi}_2(2)\}$$
$$- \frac{1}{2}\{\bar{\phi}_1(1)\phi_1(2) + \bar{\phi}_1(1)\phi_2(2) + \bar{\phi}_2(1)\phi_1(2) + \bar{\phi}_2(1)\phi_2(2)\}$$
$$= \frac{1}{2}\left(|\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\rangle + |\phi_1(1)\bar{\phi}_2(2)\rangle + |\phi_2(1)\bar{\phi}_1(2)\rangle + |\phi_2(1)\bar{\phi}_2(2)\rangle\right)$$

$(\because |\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\rangle = \phi_1(1)\bar{\phi}_1(2) - \bar{\phi}_1(1)\phi_1(2)$ などより$)$

No.

Date

同様にやると、①式の各項は

$$|\psi_1 \overline{\psi_1}\rangle = \frac{1}{2}\left[|\phi_1 \overline{\phi_1}\rangle + |\phi_1 \overline{\phi_2}\rangle + |\phi_2 \overline{\phi_1}\rangle + |\phi_2 \overline{\phi_2}\rangle\right]$$

$$|\psi_2 \overline{\psi_2}\rangle = \frac{1}{2}\left[|\phi_1 \overline{\phi_1}\rangle - |\phi_1 \overline{\phi_2}\rangle - |\phi_2 \overline{\phi_1}\rangle + |\phi_2 \overline{\phi_2}\rangle\right]$$

$$|\psi_1 \overline{\psi_2}\rangle = \frac{1}{2}\left[|\phi_1 \overline{\phi_1}\rangle - |\phi_1 \overline{\phi_2}\rangle + |\phi_2 \overline{\phi_1}\rangle - |\phi_2 \overline{\phi_2}\rangle\right]$$

$$|\psi_2 \overline{\psi_1}\rangle = \frac{1}{2}\left[|\phi_1 \overline{\phi_1}\rangle + |\phi_1 \overline{\phi_2}\rangle - |\phi_2 \overline{\phi_1}\rangle - |\phi_2 \overline{\phi_2}\rangle\right]$$

これらを①式に代入すると

①式 $= |\phi_1 \overline{\phi_2}\rangle$　となり、(3.379)が求まる。