［演習問題 1-1］波動関数(1.12)のエネルギーが $\varepsilon = \sum \varepsilon_i$ で与えられることを示せ。各電子の波動関数が規格直交であることを用いること。

$\varphi = \varphi_1(\tau_1)\varphi_2(\tau_2)\cdots\varphi_N(\tau_N)$ が満足する方程式は

$$\hat{f}\varphi = \varphi\varepsilon$$

である。但し、$\hat{f} = \sum \hat{f}_i(\tau_i)$ である。各一電子軌道は

$$\hat{f}_i(\tau_i)\varphi_i(\tau_i) = \varphi(\tau_i)\varepsilon_i$$

を満足している。左から φ^* をかけて各電子の座標について積分する。

$$\int \varphi^* \hat{f}\varphi d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N = \left(\int \varphi^* \varphi d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N\right)\varepsilon$$

左辺については

$$\begin{aligned}
lhs &= \sum_i \int \varphi^* \hat{f}_i \varphi d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N \\
&= \sum_i \int \left\{\varphi_1^*(\tau_1)\cdots\varphi_i^*(\tau_i)\cdots\varphi_N^*(\tau_N)\right\} \hat{f}_i(\tau_i)\left\{\varphi_1(\tau_1)\cdots\varphi_i(\tau_i)\cdots\varphi_N(\tau_N)\right\} d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N \\
&= \sum_i \left(\int \varphi_1^*(\tau_1)\varphi_1(\tau_1)d\tau_1\right)\cdots\left(\int \varphi_i^*(\tau_i)\hat{f}_i(\tau_i)\varphi_i(\tau_i)d\tau_i\right)\cdots\left(\int \varphi_N^*(\tau_N)\varphi_N(\tau_N)d\tau_N\right) \\
&= \sum_i \left(\varepsilon_i \int \varphi_i^*(\tau_i)\varphi_i(\tau_i)d\tau_i\right) \\
&= \sum_i \varepsilon_i
\end{aligned}$$

右辺については

$$\begin{aligned}
rhs &= \varepsilon \int \varphi^* \varphi d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N \\
&= \varepsilon \int \left\{\varphi_1^*(\tau_1)\cdots\varphi_i^*(\tau_i)\cdots\varphi_N^*(\tau_N)\right\}\left\{\varphi_1(\tau_1)\cdots\varphi_i(\tau_i)\cdots\varphi_N(\tau_N)\right\} d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N \\
&= \varepsilon \left(\int \varphi_1^*(\tau_1)\varphi_1(\tau_1)d\tau_1\right)\cdots\left(\int \varphi_i^*(\tau_i)\varphi_i(\tau_i)d\tau_i\right)\cdots\left(\int \varphi_N^*(\tau_N)\varphi_N(\tau_N)d\tau_N\right) \\
&= \varepsilon \int \varphi_i^*(\tau_i)\varphi_i(\tau_i)d\tau_i \\
&= \varepsilon
\end{aligned}$$

よって、波動関数(1.12)のエネルギーは $\varepsilon = \sum \varepsilon_i$ で与えられる。

[演習問題 1-2] 2 電子系の Slater 行列式

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) \end{vmatrix} \tag{1.1}$$

において、パウリの反対称性原理と排他原理が成り立つことを示せ。

Slater 行列式を展開すると、

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) - \varphi_2(r_1)\varphi_1(r_2) \right\}$$

ここで、$r_1 \leftrightarrow r_2$ により電子座標を交換すると、

$$\Psi(r_2, r_1) = -\Psi(r_1, r_2)$$

となり、パウリの反対称性原理を示すことができる。

また、$r_1 = r_2$ とすると、

$$\Psi(r_1, r_1) = 0$$

となる、そのような状態が存在し得ないことを示すことができる。

[演習問題 1-3] 一電子軌道φ_iが式(1.12)を満たすとする。Slater 行列式で表される 2 電子系の波動関数のエネルギーを計算し、Hartree 積の場合と比較せよ。

2 電子系の Slater 行列式

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) - \varphi_2(r_1)\varphi_1(r_2) \right\}$$

について、**[演習問題 1-1]** と同様に

$$\int \Psi^* \hat{f} \Psi d\tau_1 d\tau_2 = \left(\int \Psi^* \Psi d\tau_1 d\tau_2 \right) \varepsilon$$

を計算する。

まず、左辺の一つの項について計算する。

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \int \underline{\varphi_1^*(r_1)\varphi_2^*(r_2)}\, \hat{f} \Psi d\tau_1 d\tau_2 = \frac{1}{2} \int \varphi_1^*(r_1)\varphi_2^*(r_2)\, \hat{f} \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) d\tau_1 d\tau_2$$
$$= \frac{1}{2} \sum_i \varepsilon_i$$

ここで、Ψを展開した際、下線部と同じ関数のみ、ゼロでない積分を与える（$\because \{\varphi_i\}$の規格直交性)。同様に、計算を進めると、

$$lhs = \sum_i \varepsilon_i$$

よって、波動関数(1.12)のエネルギーは$\varepsilon = \sum \varepsilon_i$で与えられる。

Slater 行列式も Hartree 積も演算子が一電子演算子ならば（一つの電子座標に依存する演算子ならば)、同一のエネルギーを与える。二電子演算子(クーロン)において、交換型の積分が現れる。

[演習問題 1-4] 関数 $E = x^2 + y^2$ について、$x + y - 1 = 0$ の拘束条件のもとでの極値をあたえる x, y の組を求めよ。

Lagrangian $L(x, y, \varepsilon)$ を

$$L(x, y, \varepsilon) = E(x, y) + \varepsilon \cdot (x + y - 1) \tag{0.1}$$

として導入する。ε は未定乗数。Lagrangian が定留になる条件は

$$\frac{\partial L}{\partial x} = \frac{\partial E}{\partial x} + \varepsilon \cdot \frac{\partial}{\partial x}(x + y - 1) = 0 \tag{0.2}$$

$$\frac{\partial L}{\partial y} = \frac{\partial E}{\partial y} + \varepsilon \cdot \frac{\partial}{\partial y}(x + y - 1) = 0 \tag{0.3}$$

$$\frac{\partial L}{\partial \varepsilon} = x + y - 1 = 0 \tag{0.4}$$

となる。ここで(0.4)を(0.2)と(0.3)に用いれば、それぞれ

$$2x + \varepsilon = 0 \tag{0.5}$$

$$2y + \varepsilon = 0 \tag{0.6}$$

となるので、$x = y = 1/2$ である。