[演習問題 2-1]　２電子系の波動関数

$$\Psi(\tau_1,\tau_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\varphi_1(\tau_1) & \varphi_1(\tau_2)\\ \varphi_2(\tau_1) & \varphi_2(\tau_2)\end{vmatrix}=\frac{1}{\sqrt{2}}\{\varphi_1(\tau_1)\varphi_2(\tau_2)-\varphi_2(\tau_1)\varphi_1(\tau_2)\}$$

について、$\{\varphi_i\}$が規格直交$\int\varphi_i^*\varphi_j d\tau=\delta_{i,j}$であるとき、波動関数$\Psi$が規格化（$\int\Psi^*\Psi d\tau_1 d\tau_2=1$）されることを示せ。

２電子系のSlater行列式について、

$$\int\Psi^*\Psi d\tau_1 d\tau_2$$

を計算する。

まず、左辺の一つの項について計算する。

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

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、

$$\int\Psi^*\Psi d\tau_1 d\tau_2=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=1$$

[演習問題 2-2]　ある関数 $F(\psi)=\int \psi^* \hat{f}\psi d\tau$ が、微小変化 $\psi \to \psi_0 + \delta\psi$ について、一次の微小変化 $\delta F = 0$ のとき、$F(\psi_0)$ が極値となることを示せ。

与えられた関数を ψ_0 の周りで展開すると、

$$F(\Delta\psi)=F(\psi_0)+\left.\frac{\partial F}{\partial \psi}\right|_{\psi=\psi_0}\Delta\psi+\frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 F}{\partial \psi^2}\right|_{\psi=\psi_0}(\Delta\psi)^2+\cdots$$

一次の微小変化を計算する。

$$\frac{\partial F}{\partial \psi}\Delta\psi=\delta F=\int \delta\psi^* \hat{f}\psi d\tau+\int \psi^* \hat{f}\delta\psi d\tau=\int \delta\psi^* \hat{f}\psi d\tau+(c.c)$$

これがゼロになるとき、

$$F(\Delta\psi)=F(\psi_0)+\frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 F}{\partial \psi^2}\right|_{\psi=\psi_0}(\Delta\psi)^2+\frac{1}{3!}\left.\frac{\partial^3 F}{\partial \psi^3}\right|_{\psi=\psi_0}(\Delta\psi)^3+\cdots$$

よって、

$$\frac{F(\Delta\psi)-F(\psi_0)}{\Delta\psi}=\Delta\psi\left[\frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 F}{\partial \psi^2}\right|_{\psi=\psi_0}+\frac{1}{3!}\left.\frac{\partial^3 F}{\partial \psi^3}\right|_{\psi=\psi_0}(\Delta\psi)^2+\cdots\right]$$

となるので、$\Delta\psi \to 0$ において $F(\psi_0)$ が極値となる。

[演習問題 2-3] 波動関数として、Slater 行列式（反対称化積）ではなく Hartree 積を用いた場合に、N 電子系のエネルギーの表現を書き下せ。

Hatree 積を用いた場合には、波動関数は反対称化されないので、交換積分は現れない。また、規格化因子は 1 でなる。従って、

$$E=\sum_i^N h_i+\frac{1}{2}\sum_{i,j}^N J_{ij}+\sum_{I<J}^{N^{nuc}}\frac{Z_I Z_J}{|R_I-R_J|}$$