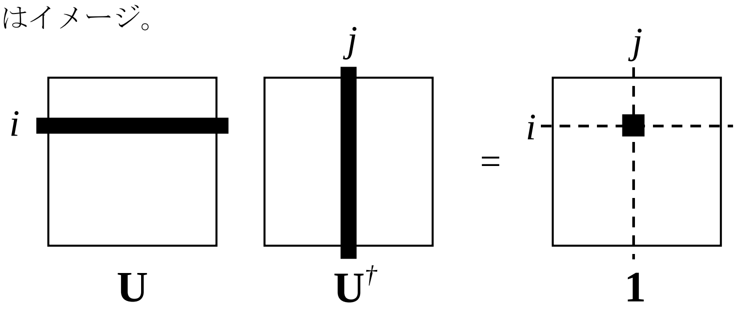
［演習問題 3-1］　$\mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{1}$ を行列要素 $[\mathbf{U}]_{\mathbf{i},\mathbf{j}} = U_{i,j}$ 、$\left[\mathbf{U}^\dagger\right]_{\mathbf{i},\mathbf{j}} = U^\dagger_{i,j}$ の積の和が $[\mathbf{1}]_{\mathbf{i},\mathbf{j}} = \delta_{i,j}$ を与えるという表現に改めよ。

［解答］　まずはイメージ。



この演算について、行列要素を使って記述する。行列要素 (i,j) について、

$$\sum_k U_{i,k} U^\dagger_{k,j} = \delta_{i,j}$$

以上。

［演習問題 3-2］ 式(2.23)(2.24)のクーロン・交換演算子について、$\hat{J}\varphi_i = \sum_j \hat{J}_j \varphi_i$ と $\hat{K}\varphi_i = \sum_j \hat{K}_j \varphi_i$ がユニタリー変換に対して不変であることを示せ。［ヒント：$\{\bar{\varphi}_i\}$ で表現された演算子が $\{\varphi_i\}$ で表現されたものに変換されることを示せ。］

クーロン演算子について、

$$
\begin{aligned}
\sum_j \hat{\bar{J}}_j \bar{\varphi}_i(\tau_1) &= \sum_j \int \bar{\varphi}_j^*(\tau_2)\hat{g}(\tau_1,\tau_2)\bar{\varphi}_j(\tau_2)\bar{\varphi}_i(\tau_1)d\tau_2 \\
&= \sum_{j,k,l} \int U_{j,k}^{\dagger}\varphi_k^*(\tau_2)\hat{g}(\tau_1,\tau_2)\varphi_l(\tau_2)U_{l,j}\bar{\varphi}_i(\tau_1)d\tau_2 \\
&= \sum_{k,l} \int \delta_{k,l}\varphi_k^*(\tau_2)\hat{g}(\tau_1,\tau_2)\varphi_l(\tau_2)\bar{\varphi}_i(\tau_1)d\tau_2 \\
&= \sum_{k} \int \varphi_k^*(\tau_2)\hat{g}(\tau_1,\tau_2)\varphi_k(\tau_2)\bar{\varphi}_i(\tau_1)d\tau_2 \\
&= \sum_k \hat{J}_k \bar{\varphi}_i(\tau_1)
\end{aligned}
$$

交換演算子について、

$$
\begin{aligned}
\sum_j \hat{\bar{K}}_j \bar{\varphi}_i(\tau_1) &= \sum_j \int \bar{\varphi}_j^*(\tau_2)\hat{g}(\tau_1,\tau_2)\bar{\varphi}_i(\tau_2)\bar{\varphi}_j(\tau_1)d\tau_2 \\
&= \sum_{j,k,l} \int U_{j,k}^{\dagger}\varphi_k^*(\tau_2)\hat{g}(\tau_1,\tau_2)\bar{\varphi}_i(\tau_2)\varphi_l(\tau_1)U_{l,j}d\tau_2 \\
&= \sum_{k,l} \int \delta_{k,l}\varphi_k^*(\tau_2)\hat{g}(\tau_1,\tau_2)\bar{\varphi}_i(\tau_2)\varphi_l(\tau_1)d\tau_2 \\
&= \sum_{k} \int \varphi_k^*(\tau_2)\hat{g}(\tau_1,\tau_2)\bar{\varphi}_i(\tau_2)\varphi_k(\tau_1)d\tau_2 \\
&= \sum_k \hat{K}_k \bar{\varphi}_i(\tau_1)
\end{aligned}
$$

[演習問題 3-3] 式(3. 11)の第 2 式を導け。

$$
\begin{aligned}
E &= \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\left(\varepsilon_i + \varepsilon_i\right) - \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{N}\left(J_{ij} - K_{ij}\right) \\
&= \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\left[h_i + \sum_{i,j=1}^{N}\left(J_{ij} - K_{ij}\right)\right] - \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{N}\left(J_{ij} - K_{ij}\right) \\
&= \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\left(\varepsilon_i + h_i\right)
\end{aligned}
$$

[演習問題 3-4] 式(3. 15)における空欄を埋めよ。$\varphi_i\left(r_2\right)$ が α スピンを持つので、σ に関する和において $\sigma = \beta$ の時はスピン関数に関する積分がゼロになる（$\because \int \alpha(s)\beta(s)ds = 0$）ことを利用せよ。

$$
\begin{aligned}
\sum_{j=1,N}\hat{K}_j\varphi_i\left(\tau_1\right) &= \sum_{j=1,N}\int \frac{\varphi_j^*\left(\tau_2\right)\varphi_i\left(\tau_2\right)}{\left|r_1 - r_2\right|}\varphi_j\left(\tau_1\right)d\tau_2 \\
&= \sum_{j=1,N_{occ}}\sum_{\sigma=\alpha,\beta}\int \frac{\phi_j^*\left(r_2\right)\sigma\left(s_2\right)\phi_i\left(r_2\right)\alpha\left(s_2\right)}{\left|r_1 - r_2\right|}dr_2 ds_2 \cdot \phi_j\left(r_1\right)\sigma\left(s_1\right) \\
&= \sum_{j=1,N_{occ}}\int \frac{\phi_j^*\left(r_2\right)\phi_i\left(r_2\right)}{\left|r_1 - r_2\right|}dr_2 \cdot \sum_{\sigma=\alpha,\beta}\left[\int \sigma\left(s_2\right)\alpha\left(s_2\right)ds_2 \cdot \phi_j\left(r_1\right)\sigma\left(s_1\right)\right] \\
&= \sum_{j=1,N_{occ}}\int \frac{\phi_j^*\left(r_2\right)\phi_i\left(r_2\right)}{\left|r_1 - r_2\right|}dr_2 \cdot \phi_j\left(r_1\right)\sigma\left(s_1\right) \\
&\equiv \sum_{j=1,N_{occ}}\hat{K}_j^{\phi}\phi_i\left(r_1\right)\alpha\left(s_1\right)
\end{aligned}
\tag{0. 1}
$$

[演習問題 3-5] 式(3. 19)を導け。

$$
\begin{aligned}
E &= \frac{1}{2}\sum_{i=1,N_{elec}}\left(\varepsilon_i + \int \varphi_i^*\hat{h}\varphi_i\, dr\right) \\
&= \frac{1}{2}\sum_{i=1,N_{occ}} 2\varepsilon_i + \frac{1}{2}\sum_{i=1,N_{occ}}\sum_{\sigma=\alpha,\beta}\int \phi_i^*\left(r\right)\sigma^*\left(s\right)\hat{h}\phi_i\left(r\right)\sigma\left(s\right)drds \\
&= \sum_{i=1,N_{occ}}\left(\varepsilon_i + h_i\right)
\end{aligned}
$$

[演習問題 3-6]　2 電子が異なる軌道を占有する系について、クーロン・交換積分を用いて、反平行スピンより平行スピンが低エネルギーとなること（フント則）を説明せよ。

スピン軌道を用いて考えると、二つの電子に働く相互作用エネルギーは

$$J_{12}-K_{12}=\int\frac{\varphi_1^*(\tau_1)\varphi_2^*(\tau_2)\varphi_1(\tau_1)\varphi_2(\tau_2)}{|r_1-r_2|}d\tau_1 d\tau_2-\int\frac{\varphi_1^*(\tau_1)\varphi_2^*(\tau_2)\varphi_2(\tau_1)\varphi_1(\tau_2)}{|r_1-r_2|}d\tau_1 d\tau_2$$

これを空間関数とスピン関数を用いて表すと

$$\begin{aligned}J_{12}-K_{12}&=\int\frac{\phi_1^*(\tau_1)\phi_2^*(\tau_2)\phi_1(\tau_1)\phi_2(\tau_2)}{|r_1-r_2|}d\tau_1 d\tau_2\cdot\int\sigma_1^*(\tau_1)\sigma_1(\tau_1)ds_1\cdot\int\sigma_2^*(\tau_2)\sigma_2(\tau_2)ds_2\\&\quad-\int\frac{\phi_1^*(\tau_1)\phi_2^*(\tau_2)\phi_2(\tau_1)\phi_1(\tau_2)}{|r_1-r_2|}d\tau_1 d\tau_2\cdot\int\sigma_1^*(\tau_1)\sigma_2(\tau_1)ds_1\cdot\int\sigma_2^*(\tau_2)\sigma_1(\tau_2)ds_2\end{aligned}$$

クーロン積分 J_{12} は平行・反平行によらず同一の値をもつ。しかし、交換積分 K_{12} は、平行スピンの場合にはスピン関数についての積分は 1 になるが、反平行の場合にはゼロになる。また、交換積分における空間関数部分は通常正である。したがって、電子スピンが平行の場合にはエネルギーを安定化させる寄与をすることがわかる。以上より、波動関数の反対称性によりフント則を説明できる。

[演習問題 3-7]　式(3.25)について、密度行列(3.38)を用いて交換演算子を表せ。

密度行列の定義は

$$\Gamma_{r,s}=\sum_{j=1,N_{occ}}2C_{s,j}C_{j,r}^{\dagger}=\sum_{j=1,N_{occ}}2C_{s,j}C_{r,j}$$

であるから、

$$\begin{aligned}\sum_{j=1,N_{elec}}\hat{K}_j^{\phi}\phi_i(r_1)&=\sum_{j=1,N_{Occ}}\sum_{r,s,t=1,N_{AO}}\int\frac{C_{j,r}^{\dagger}\chi_r^*(r_2)\chi_s(r_2)C_{s,i}}{|r_1-r_2|}\chi_t(r_1)C_{t,j}dr_2\\&=\frac{1}{2}\sum_{r,s,t=1,N_{AO}}\Gamma_{r,s}\int\frac{\chi_r^*(r_2)\chi_s(r_2)}{|r_1-r_2|}\chi_t(r_1)C_{s,i}dr_2\\&=\frac{1}{2}\sum_{r,s,t=1,N_{AO}}\Gamma_{r,s}\int\frac{\chi_r^*(r_2)\chi_t(r_2)}{|r_1-r_2|}\chi_s(r_1)C_{t,i}dr_2\end{aligned}$$

最終の等号に関する変形は、単にインデックス r, s の入れ替えである。