[11 月 15 日分 宿題解答]

以上をまとめると、N 電子系のエネルギーは

$$E=\int\Psi^*\hat{H}\Psi d\tau_1 d\tau_2\cdots d\tau_N=\sum_i^N h_i+\sum_{i<j}^N\left(J_{ij}-K_{ij}\right)+\sum_{I<J}^{N^{nuc}}\frac{Z_I Z_J}{\left|R_I-R_J\right|} \tag{0.1}$$

と表される。ここで、$J_{ij}=J_{ji}$，　$K_{ij}=K_{ji}$，　$J_{ii}=K_{ii}$ を用いると、

$$\sum_{i<j}^N\left(J_{ij}-K_{ij}\right)=\frac{1}{2}\sum_{i<j}^N\left(J_{ij}\boxed{+J_{ji}}-K_{ij}\boxed{-K_{ji}}\right)+\frac{1}{2}\sum_i^N\left(J_{ii}\boxed{-K_{ii}}\right)=\frac{1}{2}\sum_{i,j}^N\left(J_{ij}-K_{ij}\right) \tag{0.2}$$

であるから、

$$E=\sum_i^N h_i+\frac{1}{2}\sum_{i,j}^N\left(J_{ij}-K_{ij}\right)+\sum_{I<J}^{N^{nuc}}\frac{Z_I Z_J}{\left|R_I-R_J\right|} \tag{0.3}$$

[解説]　　クーロン積分・交換積分の定義は

$$J_{ij}=\int\varphi_i^*(\tau_1)\varphi_j^*(\tau_2)\hat{g}(\tau_1,\tau_2)\varphi_i(\tau_1)\varphi_j(\tau_2)d\tau_1 d\tau_2 \tag{0.4}$$

$$K_{ij}=\int\varphi_i^*(\tau_1)\varphi_j^*(\tau_2)\hat{g}(\tau_1,\tau_2)\varphi_j(\tau_1)\varphi_i(\tau_2)d\tau_1 d\tau_2 \tag{0.5}$$

インデックス i,j を入れ替えても積分値は変化しないので、

$$J_{ij}=J_{ji}，\quad K_{ij}=K_{ji}$$

これを用いると、

$$\sum_{i<j}^N J_{ij}=\frac{1}{2}\sum_{i<j}^N\left(J_{ij}+J_{ij}\right)=\frac{1}{2}\sum_{i<j}^N\left(J_{ij}+J_{ji}\right)$$

$$-\sum_{i<j}^N K_{ij}=-\frac{1}{2}\sum_{i<j}^N\left(K_{ij}+K_{ij}\right)=-\frac{1}{2}\sum_{i<j}^N\left(K_{ij}+K_{ji}\right)$$

更に、i=j のとき、$J_{ii}=K_{ii}$ であるから、$J_{ii}-K_{ii}=0$。以上より、

$$\sum_{i<j}^N\left(J_{ij}-K_{ij}\right)=\frac{1}{2}\sum_{i<j}^N\left(J_{ij}+J_{ji}-K_{ij}-K_{ji}\right)+\frac{1}{2}\sum_i^N\left(J_{ii}-K_{ii}\right)=\frac{1}{2}\sum_{i,j}^N\left(J_{ij}-K_{ij}\right)$$