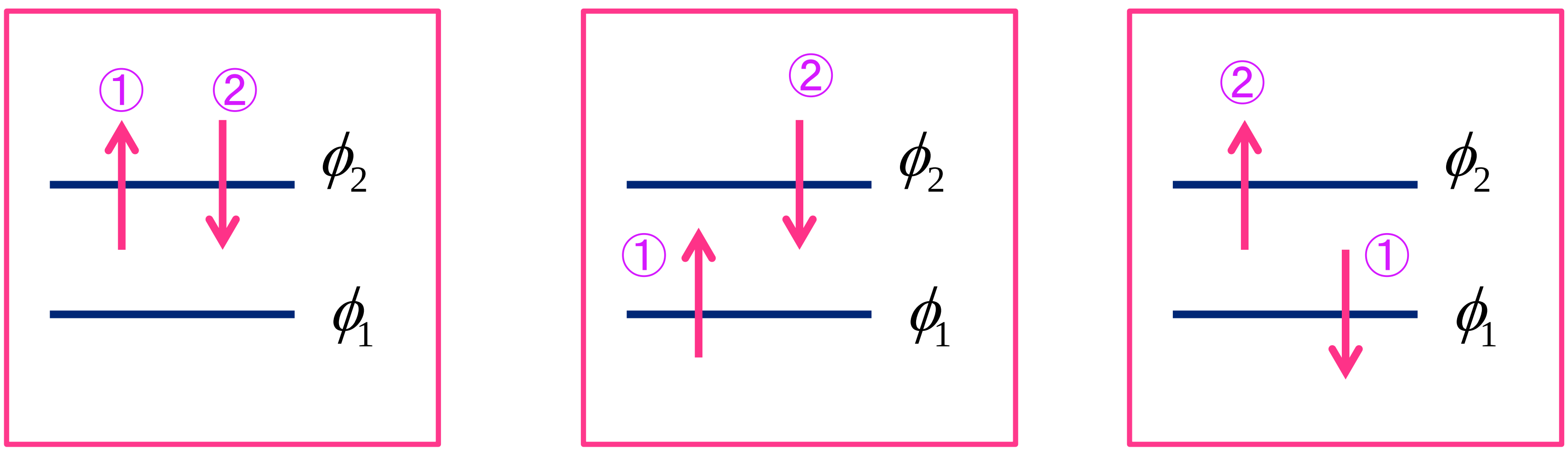
課題1

1. HFのエネルギー(核ポテンシャル項を除く)を
   1，2電子積分の記法を用いて表せ。

2. 以下の配置に対応する波動関数を書き下し、
   そのエネルギー(E_2,E_3,E_4)も1と同様に表せ。



$|\Phi_2\rangle$ $|\Phi_3\rangle$ $|\Phi_4\rangle$

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)\right)$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \phi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\phi_2(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)\right)$$

$$\Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\phi_2(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)\right)$$

$$\Phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)\phi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\right)$$

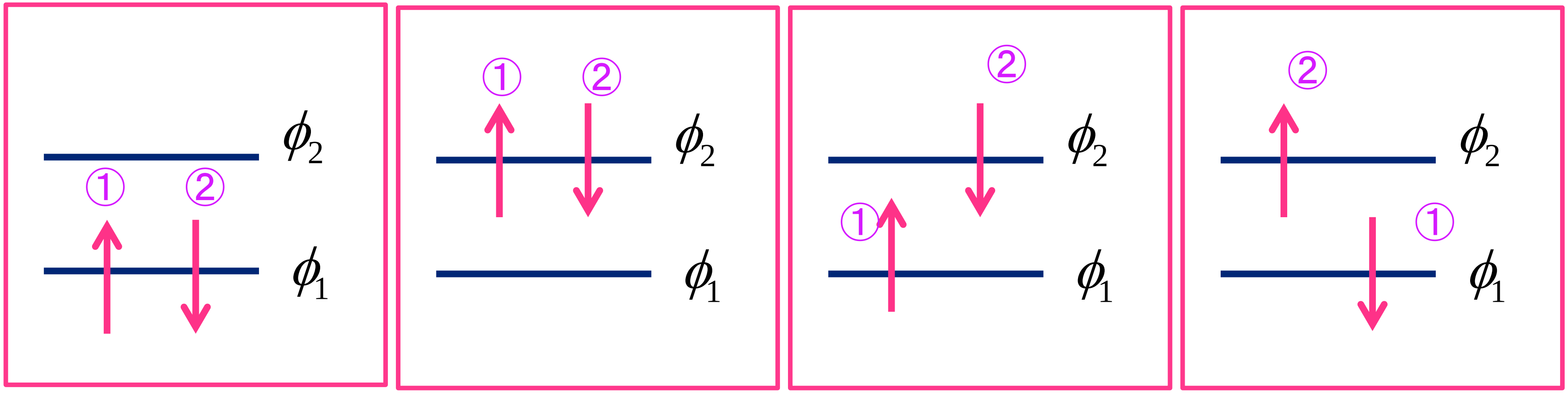
①、②の順序が異なると、波動関数の符号が全体としてひっくり返ることに注意

課題1

3. $$H_{ij} \equiv \left\langle \Phi_i \middle| \widehat{H}_e - V(\mathbf{R}) \middle| \Phi_j \right\rangle$$

としたときに、 H_{12}, H_{13}, H_{14}

を求めよ。



$\left|\Phi_1\right\rangle \left(= \left|\Phi_{HF}\right\rangle\right)$ $\left|\Phi_2\right\rangle$ $\left|\Phi_3\right\rangle$ $\left|\Phi_4\right\rangle$

$$E_1 = E_{HF} = 2h_{11} + \left(11\middle|11\right)$$

$$E_2 = 2h_{22} + \left(22\middle|22\right)$$

$$E_3 = h_{11} + h_{22} + \left(11\middle|22\right)$$

$$E_4 = h_{11} + h_{22} + \left(22\middle|11\right)$$

$$H_{12} = \left(12\middle|12\right)$$

$$H_{13} = h_{12} + \left(11\middle|12\right)$$

$$H_{14} = h_{12} + \left(11\middle|12\right)$$

スピン演算子

$$\hat{S}^2\Psi = S(S+1)\Psi$$

$$\hat{S}_z\Psi = S_z\Psi$$

(非相対論の)波動関数は
S^2演算子とS_z演算子の
固有状態で
なければならない

S: スピン　2S+1:スピン多重度　(1重項、2重項、...)
S_z: スピンのz成分

$$\hat{S}^2 = \frac{1}{2}\left(\hat{S}_+\hat{S}_- + \hat{S}_-\hat{S}_+\right) + \hat{S}_z^2$$

合成スピン演算子は
1電子スピン演算子の和で
記述できる。

$$\boxed{\hat{S}_+} = \sum_i \boxed{\hat{s}_+(\omega_i)} \qquad \boxed{\hat{S}_-} = \sum_i \boxed{\hat{s}_-(\omega_i)} \qquad \boxed{\hat{S}_z} = \sum_i \boxed{\hat{s}_z(\omega_i)}$$

1電子スピン演算子

1電子スピン演算子は以下の性質を満たす。

$$\hat{s}_x(\omega)\alpha(\omega)=\frac{1}{2}\beta(\omega) \qquad \hat{s}_y(\omega)\alpha(\omega)=\frac{i}{2}\beta(\omega) \qquad \hat{s}_z(\omega)\alpha(\omega)=\frac{1}{2}\alpha(\omega)$$

$$\hat{s}_x(\omega)\beta(\omega)=\frac{1}{2}\alpha(\omega) \qquad \hat{s}_y(\omega)\beta(\omega)=-\frac{i}{2}\alpha(\omega) \qquad \hat{s}_z(\omega)\beta(\omega)=-\frac{1}{2}\beta(\omega)$$

さらに以下の昇降演算子を定義すると計算が楽。

上昇演算子　スピンを1増やす

$$\hat{s}_+(\omega)\equiv\hat{s}_x(\omega)+i\hat{s}_y(\omega) \qquad \hat{s}_+(\omega)\alpha(\omega)=0 \qquad \hat{s}_+(\omega)\beta(\omega)=\alpha(\omega)$$

これ以上増やせない

下降演算子　スピンを1減らす

$$\hat{s}_-(\omega)\equiv\hat{s}_x(\omega)-i\hat{s}_y(\omega) \qquad \hat{s}_-(\omega)\alpha(\omega)=\beta(\omega) \qquad \hat{s}_-(\omega)\beta(\omega)=0$$

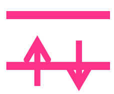
これ以上減らせない

課題2

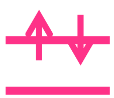
1. 課題1．2で書き下した波動関数について、
$\left|\Phi_1\right\rangle, \left|\Phi_2\right\rangle, \left|\Phi_3\right\rangle - \left|\Phi_4\right\rangle, \left|\Phi_3\right\rangle + \left|\Phi_4\right\rangle$ を書き出し、
スピン部分だけをまとめよ。

ϕ_2

ϕ_1

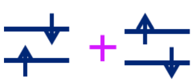


$$\left|\Phi_1\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_1(r_1)\varphi_1(r_2)\left[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \alpha(\omega_2)\beta(\omega_1)\right]$$



$$\left|\Phi_2\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_2(r_1)\varphi_2(r_2)\left[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \alpha(\omega_2)\beta(\omega_1)\right]$$

$$\begin{aligned}\left|\Phi_3\right\rangle - \left|\Phi_4\right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)\left(\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\right) - \varphi_2(r_1)\varphi_1(r_2)\left(\alpha(\omega_2)\beta(\omega_1) - \beta(\omega_2)\alpha(\omega_1)\right)\right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left(\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) + \varphi_2(r_1)\varphi_1(r_2)\right)\left(\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\right)\right]\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}\left|\Phi_3\right\rangle + \left|\Phi_4\right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)\left(\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) + \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\right) - \varphi_2(r_1)\varphi_1(r_2)\left(\alpha(\omega_2)\beta(\omega_1) + \beta(\omega_2)\alpha(\omega_1)\right)\right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left(\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) - \varphi_2(r_1)\varphi_1(r_2)\right)\left(\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) + \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\right)\right]\end{aligned}$$

課題2

2. 先の問題で得られたスピン関数に対して $\hat{S}^2$ と $\hat{S}_z$ を作用させた計算を行え。

$\left[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)-\alpha(\omega_2)\beta(\omega_1)\right]$ と $\left[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)+\alpha(\omega_2)\beta(\omega_1)\right]$ を考えればよい。

$\hat{S}^2=\frac{1}{2}\left(\hat{S}_+\hat{S}_-+\hat{S}_-\hat{S}_+\right)+\hat{S}_z^2$ を作用するために必要な計算を以下に行う。

$$\hat{S}_+\left[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)\right]=\left(\hat{s}_+(\omega_1)+\hat{s}_+(\omega_2)\right)\left[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)\right]=\alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2)$$

$$\hat{S}_+\left[\beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\right]=\alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2)$$

$$\hat{S}_-\left[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)\right]=\left(\hat{s}_-(\omega_1)+\hat{s}_-(\omega_2)\right)\left[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)\right]=\beta(\omega_1)\beta(\omega_2)$$

$$\hat{S}_-\left[\beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\right]=\beta(\omega_1)\beta(\omega_2)$$

$$\hat{S}_-\left[\alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2)\right]=\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)+\beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)$$

$$\hat{S}_+\left[\beta(\omega_1)\beta(\omega_2)\right]=\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)+\beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)$$

$$\hat{S}_z\left[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)\right]=\left(\hat{s}_z(\omega_1)+\hat{s}_z(\omega_2)\right)\left[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)\right]=\left(\frac{1}{2}\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)-\frac{1}{2}\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)\right)=0$$

$$\hat{S}_z\left[\beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\right]=0$$

$\hat{S}_z$ は $\left[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)-\alpha(\omega_2)\beta(\omega_1)\right]$, $\left[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)+\alpha(\omega_2)\beta(\omega_1)\right]$ どちらも0。

$\hat{S}^2$ は $\left(\frac{1}{2}\left(\hat{S}_+\hat{S}_-+\hat{S}_-\hat{S}_+\right)+\hat{S}_z^2\right)\left[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)-\alpha(\omega_2)\beta(\omega_1)\right]=0$ 固有値は0=S(S+1), S=0

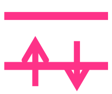
$$\left(\frac{1}{2}\left(\hat{S}_+\hat{S}_-+\hat{S}_-\hat{S}_+\right)+\hat{S}_z^2\right)\left[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)+\alpha(\omega_2)\beta(\omega_1)\right]=2\left[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)+\alpha(\omega_2)\beta(\omega_1)\right]$$

固有値は 2=S(S+1) S=1(3重項)

2準位2電子系の取りうる電子配置（スレーター行列式は6つ！）

ϕ_2

ϕ_1

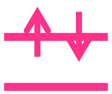


$$\left|\Phi_1\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_1(r_1)\alpha(\omega_1)\phi_1(r_2)\beta(\omega_2) - \phi_1(r_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(r_1)\beta(\omega_1)\right]$$

そのままで正しい1重項(S_z=0)
(つまりスピン演算子の固有状態)

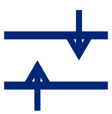
$$\hat{S}^2\left|\Phi_1\right\rangle = S(S+1)\left|\Phi_1\right\rangle,$$

$$S=0,\ 2S+1 = 2\cdot 0+1 = 1 > 1\text{重項}$$

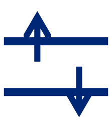


$$\left|\Phi_2\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_2(r_1)\alpha(\omega_1)\phi_2(r_2)\beta(\omega_2) - \phi_2(r_2)\alpha(\omega_2)\phi_2(r_1)\beta(\omega_1)\right]$$

そのままで正しい1重項(S_z=0)



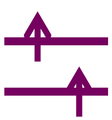
$$\left|\Phi_3\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_1(r_1)\alpha(\omega_1)\phi_2(r_2)\beta(\omega_2) - \phi_1(r_2)\alpha(\omega_2)\phi_2(r_1)\beta(\omega_1)\right]$$



$$\left|\Phi_4\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_1(r_1)\beta(\omega_1)\phi_2(r_2)\alpha(\omega_2) - \phi_1(r_2)\beta(\omega_2)\phi_2(r_1)\alpha(\omega_1)\right]$$

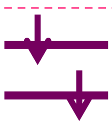
$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\Phi_3\right\rangle - \left|\Phi_4\right\rangle\right)$が正しい1重項
(S_z=0)

が正しい3重項
(S_z=0)



$$\left|\Phi_5\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_1(r_1)\alpha(\omega_1)\varphi_2(r_2)\alpha(\omega_2) - \varphi_1(r_2)\alpha(\omega_2)\varphi_2(r_1)\alpha(\omega_1)\right]$$

そのままで正しい3重項(S_z=1)



$$\left|\Phi_6\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_1(r_1)\beta(\omega_1)\varphi_2(r_2)\beta(\omega_2) - \varphi_1(r_2)\beta(\omega_2)\varphi_2(r_1)\beta(\omega_1)\right]$$

そのままで正しい3重項(S_z=-1)

配置換相互作用
Configuration interaction (CI)

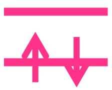
$$\Psi_{CI} = \underbrace{c_1 \left| \Phi_1 \right\rangle}_{\text{(HF配置)}} + \underbrace{c_2 \left| \Phi_2 \right\rangle + c_3 \left| \Phi_3 \right\rangle + ...}_{\text{異なる配置}}$$

HF配置(スレーター行列式)に
別の配置のスレーター行列式の状態の線形結合をとると
波動関数により自由度をもたせて記述できる。

ある基底関数を用いてすべての電子配置の線形結合をとる
➔完全CI　(FCI, Full CI)
完全系を成す基底関数の場合FCIは厳密解に一致する
電子相関は異なる配置をどう混ぜるかという問題

1重項に限定すると配置は3つ

ϕ_2



ϕ_1

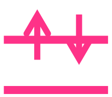
$$|\Phi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_1(r_1)\alpha(\omega_1)\phi_1(r_2)\beta(\omega_2) - \phi_1(r_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(r_1)\beta(\omega_1)\right]$$

そのままで正しい1重項(S_z=0)
(つまりスピン演算子の固有状態)

$$\hat{S}^2|\Phi_1\rangle = S(S+1)|\Phi_1\rangle,$$

$$S=0,\ 2S+1=2\cdot 0+1=1 > 1\text{重項}$$

ϕ_2

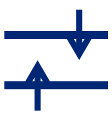


ϕ_1

$$|\Phi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_2(r_1)\alpha(\omega_1)\phi_2(r_2)\beta(\omega_2) - \phi_2(r_2)\alpha(\omega_2)\phi_2(r_1)\beta(\omega_1)\right]$$

そのままで正しい1重項(S_z=0)

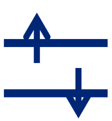
ϕ_2



ϕ_1

$$|\Phi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_1(r_1)\alpha(\omega_1)\phi_2(r_2)\beta(\omega_2) - \phi_1(r_2)\alpha(\omega_2)\phi_2(r_1)\beta(\omega_1)\right]$$

ϕ_2



ϕ_1

$$|\Phi_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_1(r_1)\beta(\omega_1)\phi_2(r_2)\alpha(\omega_2) - \phi_1(r_2)\beta(\omega_2)\phi_2(r_1)\alpha(\omega_1)\right]$$

$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\Phi_3\rangle - |\Phi_4\rangle\right)$が正しい1重項
(S_z=0)

$$|\tilde{\Phi}_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\Phi_3\rangle - |\Phi_4\rangle\right)$$

$$\Psi_{FCI}(1\text{重項}) = c_1|\Phi_1\rangle + c_2|\Phi_2\rangle + c_3|\tilde{\Phi}_3\rangle$$

としてc_1,c_2,c_3を最適化することでより良い波動関数を求める

C1などの係数の決め方

変分原理

厳密な固有状態の波動関数Ψ の
エネルギー E は
ニセの波動関数 $\Psi_{偽}$ のエネルギー $E_{偽}$
よりも低い。
エネルギーが一致したら、それは本物。

$$E = \frac{\left\langle \Psi \middle| \hat{H} \middle| \Psi \right\rangle}{\left\langle \Psi \middle| \Psi \right\rangle} \leqq E_{偽} = \frac{\left\langle \Psi_{偽} \middle| \hat{H} \middle| \Psi_{偽} \right\rangle}{\left\langle \Psi_{偽} \middle| \Psi_{偽} \right\rangle}$$

C1などの係数の決め方

変分法

ニセの波動関数 $\Psi_{偽}$ のエネルギー $E_{偽}$ をより低くなるようにすれば、厳密解に近づく。

$$E_{偽} = \frac{\langle \Psi_{偽} | \hat{H} | \Psi_{偽} \rangle}{\langle \Psi_{偽} | \Psi_{偽} \rangle}$$ を最小化するcを選ぶ。

最小化の必要条件 $$\frac{\partial E_{偽}}{\partial c_i} = 0$$

以降、偽の文字は省略

ラグランジュの未定乗数法

$$L = \langle \Psi_{FCI} | \hat{H} | \Psi_{FCI} \rangle - \varepsilon \left(\langle \Psi_{FCI} | \Psi_{FCI} \rangle - 1 \right)$$

$$= \left\langle \left(c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2 + c_3\tilde{\Phi}_3 \right)^* \middle| \hat{H} \middle| \left(c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2 + c_3\tilde{\Phi}_3 \right) \right\rangle - \varepsilon \left(\left\langle \left(c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2 + c_3\tilde{\Phi}_3 \right)^* \middle| \left(c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2 + c_3\tilde{\Phi}_3 \right) \right\rangle - 1 \right)$$

$$= c_1^* c_1 H_{11} + c_1^* c_2 H_{12} + c_1^* c_3 H_{13} + c_2^* c_1 H_{21} + c_2^* c_2 H_{22} + c_3^* c_3 H_{33} + \cdots - \varepsilon \left(c_1^* c_1 + c_2^* c_2 + c_3^* c_3 - 1 \right)$$

$E = \langle \Psi_{FCI} | \hat{H} | \Psi_{FCI} \rangle$ を $\langle \Psi_{FCI} | \Psi_{FCI} \rangle - 1 = 0$ の制限のもとに、最小化したいとき

上記のLを微分して調べればよい。(εはラグランジュの未定乗数係数)

$$\frac{\partial L}{\partial c_1^*} = c_1 H_{11} + c_2 H_{12} + c_3 H_{13} - c_1 \varepsilon = 0$$

他の微分の条件も加えると、

$$\begin{pmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} & H_{13} \\ H_{21} & H_{22} - \varepsilon & H_{23} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

H_{11},H_{12}などの行列要素の計算が必要(課題1で行った!)

FCI計算に必要な行列要素H_{IJ}

$$
\begin{aligned}
&\langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_3 \rangle \\
&= \int \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_1(r_1)\alpha(\omega_1)\phi_1(r_2)\beta(\omega_2) - \phi_1(r_2)\alpha(\omega_2)\phi_1(r_1)\beta(\omega_1) \right]^* \\
&\quad \left[\hat{h}(r_1) + \hat{h}(r_2) + \frac{1}{r_{12}} \right] \\
&\quad \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_1(r_1)\alpha(\omega_1)\phi_2(r_2)\beta(\omega_2) - \phi_1(r_2)\alpha(\omega_2)\phi_2(r_1)\beta(\omega_1) \right] d\tau \\
&= h_{12} + (11|12)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&\langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_4 \rangle \\
&= \int \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi_1(r_1)\alpha(\omega_1)\varphi_1(r_2)\beta(\omega_2) - \varphi_1(r_2)\alpha(\omega_2)\varphi_1(r_1)\beta(\omega_1) \right]^* \\
&\quad \left[\hat{h}(r_1) + \hat{h}(r_2) + \frac{1}{r_{12}} \right] \\
&\quad \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi_1(r_1)\beta(\omega_1)\varphi_2(r_2)\alpha(\omega_2) - \varphi_1(r_2)\beta(\omega_2)\varphi_2(r_1)\alpha(\omega_1) \right] d\tau \\
&= -h_{12} - (12|11)
\end{aligned}
$$

ブリルアンの定理より0

$$
H_{13} = \langle \Phi_1 | \hat{H} | \tilde{\Phi}_3 \rangle = \frac{1}{2}\left(\langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_3 \rangle - \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_4 \rangle \right) = h_{12} + (12|11) \;=\; 0 \quad (= H_{31})
$$

$$
H_{11} = \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle = 2h_{11} + (11|11) \qquad H_{22} = \langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle = 2h_{22} + (22|22)
$$

$$
H_{12} = \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle = (12|12) = H_{21}
$$

$H_{33} = \langle \tilde{\Phi}_3 | \hat{H} | \tilde{\Phi}_3 \rangle =$ 値はあるが省略

ラグランジュの未定乗数法

$$
\begin{aligned}
L &= \left\langle \Psi_{FCI} \middle| \hat{H} \middle| \Psi_{FCI} \right\rangle - \varepsilon\left(\left\langle \Psi_{FCI} \middle| \Psi_{FCI} \right\rangle - 1\right) \\
&= \left\langle \left(c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2 + c_3\tilde{\Phi}_3\right)^* \middle| \hat{H} \middle| \left(c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2 + c_3\tilde{\Phi}_3\right) \right\rangle - \varepsilon\left(\left\langle \left(c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2 + c_3\tilde{\Phi}_3\right)^* \middle| \left(c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2 + c_3\tilde{\Phi}_3\right) \right\rangle - 1\right) \\
&= c_1^* c_1 H_{11} + c_1^* c_2 H_{12} + c_1^* c_3 H_{13} + c_2^* c_1 H_{21} + c_2^* c_2 H_{22} + c_3^* c_3 H_{33} + \cdots - \varepsilon\left(c_1^* c_1 + c_2^* c_2 + c_3^* c_3 - 1\right)
\end{aligned}
$$

$E = \left\langle \Psi_{FCI} \middle| \hat{H} \middle| \Psi_{FCI} \right\rangle$ を $\left\langle \Psi_{FCI} \middle| \Psi_{FCI} \right\rangle - 1 = 0$ の制限のもとに、最小化したいとき

上記のLを微分して調べればよい。(εはラグランジュの未定乗数係数)

$$
\frac{\partial L}{\partial c_1^*} = c_1 H_{11} + c_2 H_{12} + c_3 H_{13} - c_1 \varepsilon = 0
$$

他の微分の条件も加えると、

$$
\begin{pmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} & H_{13} \\ H_{21} & H_{22} - \varepsilon & H_{23} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
$$

先の計算でここはゼロだったことに注意

$$\begin{pmatrix} H_{11}-\varepsilon & H_{12} & 0 \\ H_{21} & H_{22}-\varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & H_{33}-\varepsilon \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \begin{pmatrix} H_{11}-\varepsilon & H_{12} \\ H_{21} & H_{22}-\varepsilon \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ (H_{33}-\varepsilon)c_3 = 0 \end{array} \right.$$

$|\Phi_1\rangle$ と $|\Phi_2\rangle$ しか混ざらない

こっちには今興味がない

$$\begin{pmatrix} H_{11}-\varepsilon & H_{12} \\ H_{21} & H_{22}-\varepsilon \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$ が自明な解 $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ 以外を持つためには

その逆行列が存在せず、行列式が0

つまり

$$\det\begin{pmatrix} H_{11}-\varepsilon & H_{12} \\ H_{21} & H_{22}-\varepsilon \end{pmatrix} = (H_{11}-\varepsilon)(H_{22}-\varepsilon) - H_{12}H_{21} = 0$$

課題3．FCIエネルギー計算のステップ（準備）

$\Psi_{FCI}(1\text{重項}) = c_1 \left| \Phi_1 \right\rangle + c_2 \left| \Phi_2 \right\rangle$ に対して

$\det\begin{pmatrix} H_{11}-\varepsilon & H_{12} \\ H_{21} & H_{22}-\varepsilon \end{pmatrix} = (H_{11}-\varepsilon)(H_{22}-\varepsilon) - H_{12}H_{21} = 0$ より ε を数式で求める。

2つ解があることに注意。

それぞれの ε の時の、c1,c2を数式で求める。

ただし　$c_1^2 + c_2^2 = 1$　(規格化条件)を満たすようにする。

求めたc1, c2で　$E = \left\langle \Psi_{FCI} \middle| \hat{H} \middle| \Psi_{FCI} \right\rangle$ を計算する式を作っておく。

課題3．FCIエネルギー計算のステップ（エクセル）

式ができたら、エクセルにあるhij, (ij|kl)の値を用いて

$H_{11}, H_{22}, H_{12}, H_{21}$ を求める。 また ε (2つある)も求める。

それぞれの ε の時の、c1,c2をエクセルで求める。

対応するエネルギー $E = \langle \Psi_{FCI} | \hat{H} | \Psi_{FCI} \rangle$ もエクセルで求める。

そして、核エネルギーを足し、核間距離を横軸にしてプロットする。