1 電子エネルギー E_i

Hartree–Fock の式の両辺に左から $\psi_i^*(\tau_i)$ をかけて $\mathrm{d}\tau_i$ で積分する。ただし，変数を $\tau_i \to \tau_1$，$\tau_j \to \tau_2$ と変えた[1]。

$$
\begin{aligned}
E_i = \int \psi_i^*(\tau_1)\hat{H}_\mathrm{c}(1)\psi_i(\tau_1)\mathrm{d}\tau_1 \quad &+ \sum_{j(\neq i)}^{n} \int \psi_i^*(\tau_1)\psi_j^*(\tau_2)\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}\psi_i(\tau_1)\psi_j(\tau_2)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2 \\
&- \sum_{j(\neq i)}^{n} \int \psi_i^*(\tau_1)\psi_j^*(\tau_2)\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}\underbrace{\psi_i(\tau_2)\psi_j(\tau_1)}_{\text{ここに注意}}\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2
\end{aligned} \tag{1}
$$

i と 1，j と 2 の組み合わせになっていない箇所に注目！

□ CASE I　ψ_i も ψ_j も α スピン状態である場合　：

$$\psi_i(\tau) = \phi_i(\boldsymbol{r}) \times \alpha(\sigma) \qquad \psi_j(\tau) = \phi_j(\boldsymbol{r}) \times \alpha(\sigma) \qquad \cdots(\mathrm{A})$$

$$
\begin{aligned}
E_i &= \int \overbrace{\phi_i^*(\boldsymbol{r}_1)\,\alpha^*(\sigma_1)}^{\psi_i^*}\,\hat{H}_\mathrm{c}(1)\,\overbrace{\phi_i(\boldsymbol{r}_1)\,\alpha(\sigma_1)}^{\psi_i}\,\mathrm{d}v_1\,\mathrm{d}\sigma_1 \\
&+ \sum_{j(\neq i)}^{n} \int \overbrace{\phi_i^*(\boldsymbol{r}_1)\,\alpha^*(\sigma_1)}^{\psi_i^*}\,\overbrace{\phi_j^*(\boldsymbol{r}_2)\,\alpha^*(\sigma_2)}^{\psi_j^*}\,\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}\,\overbrace{\phi_i(\boldsymbol{r}_1)\,\alpha(\sigma_1)}^{\psi_i}\,\overbrace{\phi_j(\boldsymbol{r}_2)\,\alpha(\sigma_2)}^{\psi_j}\,\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2\,\mathrm{d}\sigma_1\,\mathrm{d}\sigma_2 \\
&- \sum_{j(\neq i)}^{n} \int \overbrace{\phi_i^*(\boldsymbol{r}_1)\,\alpha^*(\sigma_1)}^{\psi_i^*}\,\overbrace{\phi_j^*(\boldsymbol{r}_2)\,\alpha^*(\sigma_2)}^{\psi_j^*}\,\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}\,\overbrace{\phi_i(\boldsymbol{r}_2)\,\alpha(\sigma_2)}^{\psi_i}\,\overbrace{\phi_j(\boldsymbol{r}_1)\,\alpha(\sigma_1)}^{\psi_j}\,\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2\,\mathrm{d}\sigma_1\,\mathrm{d}\sigma_2 \\
&= \underbrace{\int \phi_i^*(\boldsymbol{r}_1)\hat{H}_\mathrm{c}(1)\phi_i(\boldsymbol{r}_1)\mathrm{d}v_1}_{=H_i}\,\underbrace{\int \alpha^*(\sigma_1)\alpha(\sigma_1)\mathrm{d}\sigma_1}_{\text{規格化されている}} \\
&+ \sum_{j(\neq i)}^{n} \underbrace{\int \phi_i^*(\boldsymbol{r}_1)\phi_j^*(\boldsymbol{r}_2)\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}\phi_i(\boldsymbol{r}_1)\phi_j(\boldsymbol{r}_2)\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2}_{=J_{ij}}\,\underbrace{\int \alpha^*(\sigma_1)\alpha(\sigma_1)\mathrm{d}\sigma_1}_{\text{規格化されている}}\,\underbrace{\int \alpha^*(\sigma_2)\alpha(\sigma_2)\mathrm{d}\sigma_2}_{\text{規格化されている}} \\
&- \sum_{j(\neq i)}^{n} \underbrace{\int \phi_i^*(\boldsymbol{r}_1)\phi_j^*(\boldsymbol{r}_2)\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}\phi_i(\boldsymbol{r}_2)\phi_j(\boldsymbol{r}_1)\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2}_{=:K_{ij}\text{交換積分}}\,\underbrace{\int \alpha^*(\sigma_1)\alpha(\sigma_1)\mathrm{d}\sigma_1}_{\text{規格化されている}}\,\underbrace{\int \alpha^*(\sigma_2)\alpha(\sigma_2)\mathrm{d}\sigma_2}_{\text{規格化されている}} \\
&= H_i + \sum_{j(\neq i)}^{n} J_{ij} - \sum_{j(\neq i)}^{n} K_{ij}
\end{aligned} \tag{2}
$$

□ CASE II　ψ_i も ψ_j も β スピン状態である場合：

$$\psi_i(\tau) = \phi_i(\boldsymbol{r}) \times \beta(\sigma) \qquad \psi_j(\tau) = \phi_j(\boldsymbol{r}) \times \beta(\sigma) \qquad \cdots(\mathrm{B})$$

明らかに，CASE I と同じ結果を得る。

[1] τ_i や τ_j での積分が，空間座標とスピン座標の全範囲にわたる定積分であるから変数はどうとってもよい

□ CASE III　ψ_i と ψ_j が異なるスピン状態である場合：

例えば，$\psi_i(\tau) = \phi_i(\boldsymbol{r}) \times \alpha(\sigma) \qquad \psi_j(\tau) = \phi_j(\boldsymbol{r}) \times \beta(\sigma) \qquad \cdots$(C)

第 3 項が異なる結果となる。第 3 項だけを書き出す。

$$
\begin{aligned}
\text{第 3 項} &= -\sum_{j(\neq i)}^{n} \int \overbrace{\phi_i^*(\boldsymbol{r}_1)\,\alpha^*(\sigma_1)}^{\psi_i^*}\,\overbrace{\phi_j^*(\boldsymbol{r}_2)\,\beta^*(\sigma_2)}^{\psi_j^*}\,\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}\,\overbrace{\phi_i(\boldsymbol{r}_2)\,\alpha(\sigma_2)}^{\psi_i}\,\overbrace{\phi_j(\boldsymbol{r}_1)\,\beta(\sigma_1)}^{\psi_j}\,\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2\,\mathrm{d}\sigma_1\,\mathrm{d}\sigma_2 \\
&= -\sum_{j(\neq i)}^{n} \underbrace{\int \phi_i^*(\boldsymbol{r}_1)\phi_j^*(\boldsymbol{r}_2)\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}\phi_i(\boldsymbol{r}_2)\phi_j(\boldsymbol{r}_1)\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2}_{=K_{ij}\text{交換積分}}\,\underbrace{\int \alpha^*(\sigma_1)\beta(\sigma_1)\mathrm{d}\sigma_1}_{\text{直交化されている}}\,\underbrace{\int \beta^*(\sigma_2)\alpha(\sigma_2)\mathrm{d}\sigma_2}_{\text{直交化されている}} \\
&= 0
\end{aligned}
\tag{3}
$$

という具合に，スピン部分の積分が 0 になるので 3 項目が消える。これらすべての状況を考え合わせると，$\sum$ につける記号 $||$ を同じスピン状態にあるときだけ和をとると約束して，

$$
E_i = H_i + \sum_{j(\neq i)}^{n} J_{ij} - \sum_{j(\neq i),||}^{n} K_{ij} \tag{4}
$$

と書くのがよい。(2) 式で K_{ij} で表した項は**交換積分**（こうかんせきぶん）という。交換積分は正の値をとる。

$$
K_{ij} := \int \phi_i^*(\boldsymbol{r}_1)\phi_j^*(\boldsymbol{r}_2)\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}\phi_i(\boldsymbol{r}_2)\phi_j(\boldsymbol{r}_1)\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2 \tag{5}
$$

- ⋆ 交換積分 K は，スピンが同じ場合にのみ残る。
  - ⋆ K には負号がついている。←(4) 式参照
    - ⋆ スピンが平行である場合にはそれだけエネルギーが低下する。
- ⋆ Pauli の排他律によって，同じスピンを持つ電子は同じ軌道を占めることができない。
  - ⋆ 同じスピンの電子どうしは離れた場所に存在する。
    - ⋆ Coulomb 反発力が弱くなり，系が安定化する（E が小さくなる）。

これは，電子の反対称性を考慮しない Hartree の方法では得られなかった結果である。

n 電子系の全エネルギー

$$
\begin{aligned}
E &= \sum_{i=1}^{n} H_i + \sum_{i>j}^{n}\left(\sum_{j(\neq i)}^{n} J_{ij} - \sum_{j(\neq i),||}^{n} K_{ij}\right) \\
&= \sum_{i=1}^{n} H_i + \frac{1}{2}\left(\sum_{j\neq i}^{n} J_{ij} - \sum_{j\neq i,||}^{n} K_{ij}\right)
\end{aligned}
\tag{6}
$$