［演習問題 4-1］　Koopmans’定理に基づく IP と EA の一般式(4.6)および(4.7)を導け。

N−1, N, N+1 電子系のエネルギーは式(4.4)より、

$$E^{N-1}=\sum_{i=1}^{N-1}h_i+\sum_{i<j}^{N-1}\left(J_{ij}-K_{ij}\right)$$

$$E^{N}=\sum_{i=1}^{N}h_i+\sum_{i<j}^{N}\left(J_{ij}-K_{ij}\right)$$

$$E^{N}=\sum_{i=1}^{N+1}h_i+\sum_{i<j}^{N+1}\left(J_{ij}-K_{ij}\right)$$

であるから、

$$\begin{aligned}\mathrm{EA}_a&=E^N-E_a^{N+1}\\&=\sum_{i=1}^{N}h_i+\sum_{i<j}^{N}\left(J_{ij}-K_{ij}\right)-\left[\sum_{i=1}^{N+1}h_i+\sum_{i<j}^{N+1}\left(J_{ij}-K_{ij}\right)\right]\\&=-\left\{h_{N+1}+\sum_{i=1}^{N+1}\left(J_{i,N+1}-K_{i,N+1}\right)\right\}\\&=-\varepsilon_{N+1}\\&=-\varepsilon_a\end{aligned}$$

ここで、N+1 番目の軌道は N 電子系での空軌道であり、これを軌道 a とした。

同様に、

$$\begin{aligned}\mathrm{IP}_i&=E_i^{N-1}-E^N\\&=\sum_{i=1}^{N-1}h_i+\sum_{i<j}^{N-1}\left(J_{ij}-K_{ij}\right)-\left[\sum_{i=1}^{N}h_i+\sum_{i<j}^{N}\left(J_{ij}-K_{ij}\right)\right]\\&=-\left\{h_N+\sum_{i=1}^{N}\left(J_{i,N}-K_{i,N}\right)\right\}\\&=-\varepsilon_N\\&=-\varepsilon_i\end{aligned}$$

[演習問題 4-2] 式 (4.10)を導出せよ。スピン関数の規格直交性(1.9)を用いる。

空間軌道ϕ_i に 2 電子が占める系の波動関数は

$$\Phi(\tau_1,\tau_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\phi_i(r_1)\alpha(s_1) & \phi_i(r_1)\beta(s_1)\\ \phi_i(r_2)\alpha(s_2) & \phi_i(r_2)\beta(s_2)\end{vmatrix}$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\phi_i(r_1)\alpha(s_1)\phi_i(r_2)\beta(s_2)-\phi_i(r_2)\alpha(s_2)\phi_i(r_1)\beta(s_1)\right\}$$

であるから、

$$\left|\Phi(\tau_1,\tau_2)\right|^2=\frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\phi_i(r_1)\alpha(s_1)\phi_i(r_2)\beta(s_2)-\phi_i(r_2)\alpha(s_2)\phi_i(r_1)\beta(s_1)\right\}$$

$$=\frac{1}{2}\left\{\left|\phi_i\ (r_1)\right|^2\left|\phi_i\ (r_2)\right|^2\alpha^*(s_1)\alpha(s_1)\beta^*(s_2)\beta(s_2)+\left|\phi_i\ (r_1)\right|^2\left|\phi_i\ (r_2)\right|^2\beta^*(s_1)\beta(s_1)\alpha^*(s_2)\alpha(s_2)\right.$$

$$\left.-\left|\phi_i\ (r_1)\right|^2\left|\phi_i\ (r_2)\right|^2\alpha^*(s_1)\beta^*(s_2)\alpha(s_2)\beta(s_1)-\left|\phi_i\ (r_1)\right|^2\left|\phi_i\ (r_2)\right|^2\alpha^*(s_2)\beta^*(s_1)\alpha(s_1)\beta(s_2)\right\}$$

よって、

$$P(r_1,r_2)=\int\left|\Phi(\tau_1,\tau_2)\right|^2 ds_1ds_2$$

$$=\left|\phi_i\ (r_1)\right|^2\left|\phi_i\ (r_2)\right|^2$$