

Adiabatic Approximation, Variational Method, and Hartree-Fock Method

断熱近似、変分法、ハートリーフォック(HF)法

I. Adiabatic approximation

断熱近似

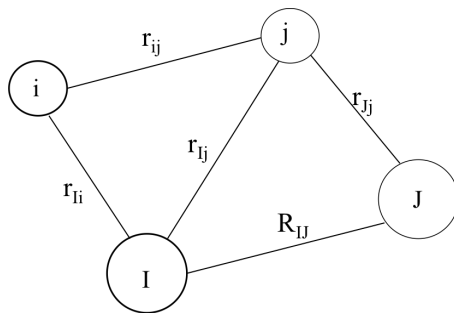


Figure 1: Simple system of I, J nuclei and i, j electrons, separated by inter-particle distances.

図 1 : 粒子間距離で分離された I, J の原子核核と i, j の電子の単純なシステム。

In a system with nuclei and electrons (called many-body system), the total energy of a matter is composed of the kinetic energy of the nuclei, nuclei-nuclei interaction, kinetic energy of electron, nuclei-electron interaction, and electron-electron interaction, which is a many-body interaction. The corresponding total Hamiltonian is

原子核と電子を含むシステム（多体系と呼ばれる）において、物質の全エネルギー、原子核の運動エネルギー、原子核間のクーロン相互作用、電子の運動エネルギー、原子核と電子間のクーロン相互作用、電子間のクーロン相互作用から構成されている。この多体系に対応する全ハミルトニアンは

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_I \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_I \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1),$$

である。

where N_n and N_e are the total number of nuclei and electrons in the system, respectively, and \vec{R} and \vec{r} are the positions of the nuclei and electrons, respectively. The corresponding many-body wavefunction is $\Psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$. Since, electrons move much faster than the nuclei, then the dynamics of the nuclei can be separated from that of electrons as shown (BO approximation):

ただし, N_n, N_e と \vec{R}, \vec{r} は、それぞれ、システム内の原子核と電子の総数と原子核と電子の位置であり、このシステムに対応する多体波動関数は $\Psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ である。電子は原子核より速く移動するので、以下のように、電子の力学が原子核の力学から分離することができる (BO 近似)。

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi(\vec{R}_0) \Psi^{(\vec{R}_0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2).$$

The \vec{R}_0 here is the position of the fixed nucleus.

\vec{R}_0 は固定された原子核の位置である。

II. Variational Method

変分法

In quantum mechanics, the main task to solve the Schrödinger Equation:

量子力学では、主な目的は次のシュレディンガー方程式を解く。

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1).$$

This equation is exactly solvable for very small number of systems. If the exact solution can not be obtained, the wavefunction can be approximated by a form that is easier to handle mathematically

この方程式は、非常に少数のシステムで正確に解くことができる。正確な解が得られない場合、波動関数は数学的に扱いやすい形式で近似する。

$$\phi \approx \psi$$

In most cases, we are interested in the ground state of the system, which we shall denote by ψ_0 , which yields the ground state energy, E_0 (here we use E_0 instead of E_1). The excited states of the system is denoted by $\{\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots\}$ and the corresponding energies as $\{E_1, E_2, E_3, \dots\}$.

ほとんどの場合、システムの基底状態を考える。これを ψ_0 で表すと、基底状態のエネルギー E_0 が得られる (E_1 の代わりに E_0 を使用する)。システムの励起状態は $\{\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots\}$ で表され、対応するエネルギーは $\{E_1, E_2, E_3, \dots\}$ である。

In what follows, we will be interested in obtaining an approximation to ψ_0 .

The approximate wavefunction ϕ will no longer be an eigenvalue of the Hamiltonian operator, \hat{H} . The quality of the approximation is evaluated based on how close the expectation value of \hat{H} for ψ given by:

以下では、 ψ_0 の近似値を取得することに考えられる。近似波動関数 ϕ は、ハミルトニアン演算子 \hat{H} の固有値ではなくなる。近似が適切かどうかは、 ψ に対する \hat{H} の期待値を次の(2)により実際のエネルギー値 E_0 にどれだけ近いかに基づいて評価される。

$$\tilde{E} = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad (2).$$

comes to the actual energy eigenvalue, E_0 . Assuming that the eigenstates of \hat{H} form a complete basis set, we may expand any other wavefunction of the system in terms of them. This also applies to the approximation, ϕ , so we can write the following expansion:

\hat{H} の固有状態が完全な基底関数系を形成すると仮定することにより、他の波動関数を拡張する。これは近似 ϕ にも適用して、次の展開を書くことができる。

$$|\phi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle \quad (3),$$

where the c_n are the expansion coefficients. The eigenstates $\{|\psi_n\rangle\}$ are assumed to be orthonormal. Thus, the following property is satisfied:
 ただし、 c_n は膨張係数である。固有状態 $\{|\psi_n\rangle\}$ は正規直交であると想定される。
 したがって、次のプロパティが満たされる。

$$\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{nm} \quad (4).$$

We make the further assumption that the eigenvalues, $\{E_n\}$ are labeled in an increasing order:

さらに、固有値 $\{E_n\}$ が昇順でラベル付けされていると仮定する。

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \quad (5).$$

Substituting (3) into (2), we obtain the following

(3)を(2)に代入すると、次が得られる。

$$\tilde{E} = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \frac{\sum_{nm} c_n^* c_m \langle \psi_n | \hat{H} | \psi_m \rangle}{\sum_{nm} c_n^* c_m \langle \psi_n | \psi_m \rangle} \quad (6)$$

$$= \frac{\sum_{nm} c_n^* c_m E_n \langle \psi_n | \psi_m \rangle}{\sum_{nm} c_n^* c_m \langle \psi_n | \psi_m \rangle} = \frac{\sum_n |c_n|^2 E_n}{\sum_n |c_n|^2} \quad (7).$$

If we now substitute all E_n in (7) with E_0 , we have

(7)のすべての E_n に E_0 を代入すると、次のようになる。

$$\tilde{E} = \frac{\sum_n |c_n|^2 E_n}{\sum_n |c_n|^2} \geq \frac{\sum_n |c_n|^2 E_0}{\sum_n |c_n|^2} = E_0 \quad (8).$$

We thus arrive at the central result that makes the variational method possible and practical: Any approximation to the ground state wavefunction will yield an expectation value of the Hamiltonian that is greater than or equal to the ground state energy. Equality is satisfied only in the case that the approximate wavefunction is also a ground state wavefunction.

したがって、変分法を可能かつ実用的にする中心的な結果に到達する：

基底状態の波動関数を近似すると、基底状態のエネルギー以上のハミルトニアン
の期待値が得られる。近似波動関数が基底状態の波動関数でもある場合にのみ、
等式が満たされる。

In practice, the approximate wavefunction is written in terms of one or more parameters:

実際には、近似波動関数は1つ以上のパラメーターで記述される。

$$\phi = \phi(p_1, p_2, \dots, p_N)$$

The set of parameters that yield the best estimate to the ground state energy within the limits of the chosen form of ϕ satisfies 選
択した形式の ϕ の制限内で基底状態のエネルギーを最適に推定するパラメータのセ
ットは、次の条件を満たす。

$$\frac{\partial \tilde{E}(p_1, p_2, \dots, p_N)}{\partial p_1} = \frac{\partial \tilde{E}(p_1, p_2, \dots, p_N)}{\partial p_2} = \frac{\partial \tilde{E}(p_1, p_2, \dots, p_N)}{\partial p_3} = 0 \quad (9)$$

III. Hartree and Hartree-Fock Method

ハートリーフォック(HF)法

The many-body Hamiltonian for an electronic system may be written in atomic units as:

電子システムの多体ハミルトニアンは、原子単位で次のように書くことができる。

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_n} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_l^{N_n} \sum_{j \neq l}^{N_n} \frac{Z_l Z_j}{|\vec{R}_l - \vec{R}_j|} - \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_l^{N_e} \sum_{j \neq l}^{N_e} \frac{Z_l}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1)$$

By Born-oppenheimer approximation:

BO 近似の使用すると以下を得られる。

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_l^{N_e} \sum_{j \neq l}^{N_n} \frac{Z_l}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2),$$

the first two terms are single particle operators acting on single electronic coordinate and the last term is a electron-electron interaction acting on pairs of electrons.

最初の 2 つの項は、単一の電子座標に作用する単一粒子演算子であり、最後の項は、電子対に作用する電子-電子相互作用である。

Thus we can define the following:

したがって、次のように定義する。

$$\hat{H}_e = \sum_i \hat{h}_1(\vec{x}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{h}_2(\vec{x}_i, \vec{x}_j) \quad (3),$$

where the \vec{x}_i is a generalized coordinate (space and spin degrees of freedom).

ただし、 \vec{x}_i は一般化座標（空間およびスピンの自由度）である。

The Hartree-Fock method is a variational, wavefunction-based approach. Although it is a many-body technique, the approach followed is that of a single-particle picture, i.e. the electrons are considered as occupying single-

particle orbitals making up the wavefunction. Each electron feels the presence of the other electrons indirectly through an effective potential. Each orbital, thus, is affected by the presence of electrons in other orbitals. ハートリーフォック法は、変分波動関数ベースのアプローチである。これは多体手法ですが、従うアプローチは単一粒子の仮定のアプローチである（つまり、電子は波動関数を構成する単一粒子軌道を占めると見なされる）。各電子は、実効電位を介して間接的に他の電子の存在によって影響を受ける。したがって、各軌道は、他の軌道の電子の存在によって影響される。

The starting point of the Hartree-Fock method is to write a variational wavefunction, which is built from these single-particle orbitals. Once we make a suitable ansatz to the wavefunction, all that is left is the application of the variational principle. The simplest wavefunction that can be formed from these orbitals is their direct product :

ハートリーフォック法の出発点は、これらの単一粒子軌道から構築される変分波動関数を書くことである。波動関数に適切な仮説を立てたら、残っているのは変分原理の適用だけである。これらの軌道から形成できる最も単純な波動関数は、それらの直接積である。

$$\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \phi_1(\vec{x}_1) \phi_2(\vec{x}_2) \dots \phi_N(\vec{x}_N) \quad (4).$$

However, the Hartree wavefunction has a very important shortcoming, which is that it fails to satisfy antisymmetry, which states that a fermion wavefunction changes sign under odd permutations of the electronic variables.

ただし、ハートリー波動関数には非常に重要な欠点がある。反対称を満たさないということである。反対称は、電子変数の奇数順列の下でフェルミオン波動関数の符号が変わることを示している。

$$\hat{P}_{ij} \Phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = \Phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) = -\Phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) \quad (5)$$

If an odd number of such permutation operators are applied to the wavefunction, it picks up a minus sign while no change in sign occurs under an even number of permutations. In order to satisfy the antisymmetry condition, a more sophisticated form than that of the Hartree wavefunction is needed.

奇数のそのような順列演算子が波動関数に適用される場合、偶数の順列の下で符号の変更が発生しない間、マイナス記号を取得する。反対称条件を満たすためには、ハートリー波動関数よりも良い形が必要である。

If, for example, we have a two-electron system with orbitals $\phi_1(\vec{x}_1)$ and $\phi_2(\vec{x}_2)$, the following variational wavefunction satisfies the antisymmetry condition, at the same time preserving the single-particle picture.

たとえば、軌道 $\phi_1(\vec{x}_1)$ と $\phi_2(\vec{x}_2)$ の2電子系がある場合、次の変分波動関数は反対称条件を満たすと同時に、単一粒子の条件を維持する。

$$\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = c[\phi_1(\vec{x}_1)\phi_2(\vec{x}_2) - \phi_1(\vec{x}_2)\phi_2(\vec{x}_1)] \quad (6)$$

where c is the normalization constant. For three electrons, the equivalent antisymmetrized wavefunction would be:

ここで、 c は正規化定数である。3つの電子の場合、同等の非対称化された波動関数は次のようになる。

$$\begin{aligned} \Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3) = & c[\phi_1(\vec{x}_1)\phi_2(\vec{x}_2)\phi_3(\vec{x}_3) - \phi_1(\vec{x}_1)\phi_2(\vec{x}_3)\phi_3(\vec{x}_2) \\ & + \phi_1(\vec{x}_3)\phi_2(\vec{x}_1)\phi_3(\vec{x}_2) - \phi_1(\vec{x}_2)\phi_2(\vec{x}_1)\phi_3(\vec{x}_3) - \phi_1(\vec{x}_3)\phi_2(\vec{x}_2)\phi_3(\vec{x}_1) \\ & + \phi_1(\vec{x}_2)\phi_2(\vec{x}_3)\phi_3(\vec{x}_1)] \quad (7). \end{aligned}$$

Upon closer inspection, we notice that the same permutations of orbitals with matching signs are obtained by the following determinant

よく調べてみると、次の行列式によって、符号が一致する軌道の同じ順列が得られていることがわかる。

$$\Phi = c \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \phi_3(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \phi_3(\vec{x}_2) \\ \phi_1(\vec{x}_3) & \phi_2(\vec{x}_3) & \phi_3(\vec{x}_3) \end{vmatrix} \quad (8).$$

Generalizing this to an N-electron system where the orbitals are taken to satisfy orthonormality, we have

これを正規直交性を満たすために軌道が取られる N 電子系に一般化すると、次のようになる。

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \dots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \dots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (9),$$

where the factor in front ensures normalization. For an arbitrary number of electrons, the wavefunction form in (9) can be shown to satisfy the desired antisymmetry condition. This is Slater determinant which has N! terms, each multiplied by -1 or 1 depending on the parity of the permutation. Each term has each orbital ϕ_i only once and each of the arguments \vec{x}_i only once. Thus, each term may be written as follows :

ここで、前の因子が正規化を確保する。任意の数の電子に対して、(9)の波動関数形式が目的の反対称条件を満たすことを示すことができる。これは、順列のパリティに応じてそれぞれ-1 または 1 を掛けた N!個の項を持つスレーター行列式である。各項には、各軌道が 1 回だけあり、各引数が 1 回だけある。したがって、各項は次のように書くことができる。

$$(-1)^{P(i_1, i_2, \dots, i_N)} \phi_{i_1}(\vec{x}_1) \phi_{i_2}(\vec{x}_2) \dots \phi_{i_N}(\vec{x}_N) \quad (10),$$

where the indices i_1, i_2, \dots, i_N take values between 1 and N and the exponent of -1 in front refers to the order of appearance of the orbital indices in the term.

The term picks up a -1 in front if the corresponding permutation is odd and +1 if it is even. For ease of notation, we replace $P(i_1, i_2, \dots, i_N)$ by the shorthand notation $P(i)$, where i now refers to a particular arrangement (or sequence) of the N indices. The Slater determinant may then be written as:

ここで、インデックス i_1, i_2, \dots, i_N は 1 から N までの値を取り、前の-1の指数は、項内の軌道インデックスの表示の順を示す。この項は、対応する順列が奇数の場合は前に-1を取り、偶数の場合は+1を取る。表記を簡単にするために、 $P(i_1, i_2, \dots, i_N)$ を省略表記 $P(i)$ に置き換える。ただし、 i は N 個のインデックスの特定の配置（またはシーケンス）を意味する。スレーター行列式は次のように書ける。

$$\sum_i^{N!} (-1)^{P(i)} \phi_{i_1}(\bar{x}_1) \phi_{i_2}(\bar{x}_2) \dots \phi_{i_N}(\bar{x}_N) \quad (11).$$

A. Electronic energy for slater determinant

スレーター行列式の電子エネルギー

To get the energy corresponding to the Slater determinant, we need to get the expectation value of the Hamiltonian.

スレーター行列式に対応するエネルギーを取得するには、ハミルトニアン の期待値を取得する必要がある。

For the single-particle term:

単一粒子項のため

$$\left\langle \Phi \left| \sum_n \hat{h}_1(\bar{x}_n) \right| \Phi \right\rangle = \frac{1}{N!} \sum_n \sum_{i,j} (-1)^{P(i)} (-1)^{P(j)} \left\langle \phi_{j_1}(\bar{x}_1) \phi_{j_2}(\bar{x}_2) \dots \phi_{j_N}(\bar{x}_N) \left| \hat{h}_1(\bar{x}_n) \right| \phi_{i_1}(\bar{x}_1) \phi_{i_2}(\bar{x}_2) \dots \phi_{i_N}(\bar{x}_N) \right\rangle$$

(12) .

である。

Because each orbital making up the Slater determinant depends only on a single coordinate, we can pair up those orbitals that have the same argument and separate them into individual inner products, except for the one that has the same argument as the operator :

スレーター行列式を構成する各軌道は単一の座標のみに依存するため、演算子と同じ引数を持つ軌道を除いて、同じ引数を持つ軌道をペアにして、個々の内積に次のように分離できる。

$$= \frac{1}{N!} \sum_n \sum_{i,j} (-1)^{P(i)} (-1)^{P(j)} \times \langle \phi_{j_1}(\bar{x}_1) | \phi_{i_1}(\bar{x}_1) \rangle \dots \langle \phi_{j_{n-1}}(\bar{x}_{n-1}) | \phi_{i_{n-1}}(\bar{x}_{n-1}) \rangle \langle \phi_{j_n}(\bar{x}_n) | \hat{h}_1(\bar{x}_n) | \phi_{i_n}(\bar{x}_n) \rangle \\ \times \langle \phi_{j_{n+1}}(\bar{x}_{n+1}) | \phi_{i_{n+1}}(\bar{x}_{n+1}) \rangle \dots \langle \phi_{j_N}(\bar{x}_N) | \phi_{i_N}(\bar{x}_N) \rangle \quad (13) .$$

Because the orbitals are orthonormal, the inner products yield delta functions:

軌道は正規直交なので、内積はデルタ関数を生成する。

$$\langle \Phi | \sum_n \hat{h}_1(\bar{x}_n) | \Phi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_n \sum_{i,j} (-1)^{P(i)} (-1)^{P(j)} \delta_{j_1 i_1} \dots \delta_{j_{n-1} i_{n-1}} \langle \phi_{j_n}(\bar{x}_n) | \hat{h}_1(\bar{x}_n) | \phi_{i_n}(\bar{x}_n) \rangle \delta_{j_{n+1} i_{n+1}} \dots \delta_{j_N i_N} \\ (14) .$$

Due to the Kronecker delta all i_k are equal to j_k except for i_n . But because all terms appear exactly once in the products, $i_n = j_n$ is also automatically satisfied. Thus, the sequence of indices labeled i is identical to that labeled j , making the permutations yield identical signs. Thus, we have the following result.

クロネッカーのデルタにより、 i_n を除くすべての i_k は j_k と等しくなる。ただし、すべての項が製品に1回だけ現れるため、 $i_n = j_n$ も自動的に満たされる。したがって、

i とラベル付けされたインデックスのシーケンスは、 j とラベル付けされたものと同じであり、順列に同一の符号を与える。したがって、次の結果が得られる。

$$\left\langle \Phi \left| \sum_n \hat{h}_1(\bar{x}_n) \right| \Phi \right\rangle = \frac{1}{N!} \sum_n \sum_i \left\langle \phi_{i_n}(\bar{x}_n) \left| \hat{h}_1(\bar{x}_n) \right| \phi_{i_n}(\bar{x}_n) \right\rangle \quad (15)$$

Now, for a given sequence labeled by i and for a fixed i_n , there are $(N-1)!$ terms in the sum. The sum over sequence index i may then be reduced to the sum of a single index i_n

ここで、 i でラベル付けされた特定のシーケンスと、固定された i_n について、合計に $(N-1)!$ 項がある。次に、シーケンスインデックス i の和を、単一のインデックス i_n の和に減らすことができる。

$$\left\langle \Phi \left| \sum_n \hat{h}_1(\bar{x}_n) \right| \Phi \right\rangle = \underbrace{\frac{1}{N!} (N-1)!}_{1/N} \sum_n \sum_{i_n} \left\langle \phi_{i_n}(\bar{x}_n) \left| \hat{h}_1(\bar{x}_n) \right| \phi_{i_n}(\bar{x}_n) \right\rangle \quad (16).$$

Because the expectation value is an integration over the variable \bar{x}_n , each term yields the same result and there are N such terms. Finally we replace the arbitrary index i_n by a generic index i . The final expression is:

期待値は変数 A の積分であるため、各項は同じ結果を生成し、そのような項は N 個ある。最後に、任意のインデックス i_n を一般的なインデックス i に置き換える。最終的な式は次のとおりである。

$$\left\langle \Phi \left| \sum_n \hat{h}_1(\bar{x}_n) \right| \Phi \right\rangle = \sum_i \left\langle \phi_i \left| \hat{h}_1 \right| \phi_i \right\rangle \quad (17).$$

Next, we deal with the more complicated case of the two-particle terms. The starting point is identical to the case of the single-body part of the Hamiltonian where orbitals sharing the same argument are paired up into inner products except for the ones that have the same argument as the operator. In the case of the two-body part of the Hamiltonian there are two such orbitals. Assuming without loss of generality that $n < m$ we thus have:

次に、2粒子項のより複雑なケースを扱う。開始点は、演算子と同じ引数を持つものを除いて、同じ引数を共有する軌道が内積にペアになるハミルトニアンの一粒子部分の場合と同じである。ハミルトニアンの一粒子部分の場合、そのような軌道は2つある。 $n < m$ であると仮定すると、次のようになる。

$$\left\langle \Phi \left| \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \hat{h}_2(\vec{x}_n, \vec{x}_m) \right| \Phi \right\rangle = \frac{1}{N!} \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \sum_{i, j} (-1)^{P(i)} (-1)^{P(j)} \delta_{j_1 i_1} \dots \delta_{j_{n-1} i_{n-1}} \delta_{j_{n+1} i_{n+1}} \dots \delta_{j_{m-1} i_{m-1}} \delta_{j_{m+1} i_{m+1}} \dots \delta_{j_N i_N}$$

$$\times \left\langle \phi_{j_n}(\vec{x}_n) \phi_{j_m}(\vec{x}_m) \left| \hat{h}_2(\vec{x}_n, \vec{x}_m) \right| \phi_{i_n}(\vec{x}_n) \phi_{i_m}(\vec{x}_m) \right\rangle \quad (18).$$

There are two cases for the values i_n and i_m can take as in the following.
値には2つのケースがある：

1. $j_n = i_n$ and $j_m = i_m$
2. $j_n = i_m$ and $j_m = i_n$

The first case is very similar to the situation in the treatment of the single-body term and causes the sequences i and j to be equal. For the second case however, the sequences differ by a single pair, where one has i_m and i_n interchanged. This term then picks up a minus sign. We then reduce one of the sums over the sequences and obtain

最初のケースは、単一粒子項の考えるの状況と非常に似ており、シーケンス i と j が等しくなる。ただし、2番目のケースでは、シーケンスは1つのペアによって異なる

り、 i_m と i_n が入れ替わっている。次に、この項はマイナス記号を取得する。次に、シーケンス全体の和の 1 つを減らして、次のようにする。

$$\left\langle \Phi \left| \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \hat{h}_2(\bar{x}_n, \bar{x}_m) \right| \Phi \right\rangle = \frac{1}{N!} \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \sum_i^{N!} \left\langle \phi_{i_n}(\bar{x}_n) \phi_{i_m}(\bar{x}_m) \left| \hat{h}_2(\bar{x}_n, \bar{x}_m) \right| \phi_{i_n}(\bar{x}_n) \phi_{i_m}(\bar{x}_m) \right\rangle$$

$$- \left\langle \phi_{i_m}(\bar{x}_n) \phi_{i_n}(\bar{x}_m) \left| \hat{h}_2(\bar{x}_n, \bar{x}_m) \right| \phi_{i_n}(\bar{x}_n) \phi_{i_m}(\bar{x}_m) \right\rangle \quad (19).$$

By similar argument used for (17), we notice that for a fixed sequence i and for fixed i_n and i_m , there are $(N - 2)!$ terms in the sum. We do not divide by two because this factor is already included. We do however, make sure that $i_n \neq i_m$ because each term shows up only once in the sum. Thus, (17)に使用された同様の引数により、固定シーケンス i および固定 i_n と i_m の場合、和に $(N - 2)!$ 個の項があることがわかる。この因数はすでに含まれているため、2 で割らない。ただし、各項が和に 1 回しか表示されないため、 $i_n \neq i_m$ である。したがって、

$$\left\langle \Phi \left| \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \hat{h}_2(\bar{x}_n, \bar{x}_m) \right| \Phi \right\rangle = \frac{1}{N!} (N - 2)! \frac{1}{2} \sum_{n \neq m, i_n \neq i_m}^{N!} \left\langle \phi_{i_n}(\bar{x}_n) \phi_{i_m}(\bar{x}_m) \left| \hat{h}_2(\bar{x}_n, \bar{x}_m) \right| \phi_{i_n}(\bar{x}_n) \phi_{i_m}(\bar{x}_m) \right\rangle$$

$$- \left\langle \phi_{i_m}(\bar{x}_n) \phi_{i_n}(\bar{x}_m) \left| \hat{h}_2(\bar{x}_n, \bar{x}_m) \right| \phi_{i_n}(\bar{x}_n) \phi_{i_m}(\bar{x}_m) \right\rangle \quad (20).$$

である。

If n is not equal to m , for each n there are $N - 1$ different values for m . Thus the number of (n, m) pairs is $N(N - 1)$ and we may replace the sum over such pairs with this factor. Finally, we replace i_n and i_m by more conventional indices such as i and j and the two-body term reduces to

n が m と等しくない場合、 n ごとに m に $N - 1$ 個の異なる値がある。したがって、 (n, m) ペアの数 $N(N - 1)$ であり、このようなペアの和をこの係数に置き換えることができる。最後に、 i_n と i_m を i と j のような一般的なインデックスに置き換え、2 粒子項を次のようになる。

$$\left\langle \Phi \left| \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \hat{h}_2(\bar{x}_n, \bar{x}_m) \right| \Phi \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \left[\langle \phi_i \phi_j | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_j \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle \right] \quad (21).$$

Putting together (17) and (21), the expectation value of the Hamiltonian for the Slater determinant is

(17)と(21)をまとめると、スレイター行列式に対するハミルトニアンの期待値は次のようになる。

$$\langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle = \sum_i^N \langle \phi_i | \hat{h}_1 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \left[\langle \phi_i \phi_j | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_j \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle \right] \quad (22).$$