分子のShrödinger方程式

$$\mathrm{H}\Psi = E\Psi \qquad (1)$$

SI単位系

$$\mathrm{H} = -\sum_{i=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^{M}\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\nabla_\alpha^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{\alpha=1}^{M}\frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{i\alpha}}$$
$$+\sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^{M}\sum_{\beta>\alpha}^{M}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_{\alpha\beta}} \qquad (2)$$

原子単位 atomic unit (a.u)

$$\mathrm{H} = -\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^{M}\frac{1}{2M'_\alpha}\nabla_\alpha^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{\alpha=1}^{M}\frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}}$$
$$+\sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^{M}\sum_{\beta>\alpha}^{M}\frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \qquad (3)$$

物理量	換算係数 X	SI単位での値
長さ	a_0（ボーア半径）	5.2918×10^{-11} m
質量	m_e（電子質量）	9.1095×10^{-31} kg
電荷	e（電子電荷）	1.6022×10^{-19} C
エネルギー	E (hartree)	4.3598×10^{-18} J
角運動量	$h/2\pi$	1.0546×10^{-34} Js

SI単位での量Qと原子単位での値Q'の関係Q=xQ'

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\psi=E\psi \qquad (4)$$

において、 $x, y, z \to \lambda x', \lambda y', \lambda z'$ の変換を行うと

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e\lambda^2}\nabla'^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\lambda r'}\right]\psi'=E\psi' \qquad (5)$$

$$\frac{\hbar^2}{m_e\lambda^2}=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\lambda}=E_{Hartree} \qquad (6)$$

ここで$E_{hartree}$はハートリーと呼ばれるエネルギーの原子単位。
(6)式を解いてλを求めると

$$\lambda=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}=a_0 \qquad (7)$$

a_0 はボーア半径、長さの単位として用いる。

$$E_{Hartree}\left[-\frac{1}{2}\nabla'^2-\frac{1}{r'}\right]\psi'=E\psi' \qquad (8)$$

$E'=E/E_{hartree}$とすると、無次元化された式を得る。

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla'^2-\frac{1}{r'}\right]\psi'=E'\psi' \qquad (9)$$

水素原子の基底状態のエネルギーは、-0.5 hartree

Born-Oppenheimer近似

核は電子に比べると非常に重い（1800倍）ので、電子よりずっとゆっくり運動する。したがって、分子中の電子は、固定された核の場の中を運動しているとしてよい。

↓

（2）式第2項の核の運動エネルギーと最後の項の核間反発は定数とみなせる。

↓

電子ハミルトニアン

$$\mathrm{H}_e = -\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{\alpha=1}^{M}\frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} \qquad (10)$$

$$H_e\Psi_e = E_e\Psi_e \qquad (11)$$

$$\Psi_e = \Psi_e\left(\{\boldsymbol{r}_i\};\{\boldsymbol{R}_\alpha\}\right) \qquad (12)$$

$$E_e = E_e\left(\{\boldsymbol{R}_\alpha\}\right) \qquad (13)$$

$$E_{total} = E_e + \sum_{\alpha=1}^{M}\sum_{\beta>\alpha}^{M}\frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \qquad (14)$$

多電子系の波動関数と Pauliの排他原理

多電子系の分子波動関数を探すため、各電子に1つずつ波動関数が割り当てられるという仮定から出発する。このような各電子ごとの波動関数を分子軌道(molecular orbital)とよぶ。これを本講義ではϕ(**r**)と書く。しかし、1個の電子を完全に記述するためには、空間分布を与えるだけでは不十分であり、スピンも同時に指定する必要がある。電子のスピンは、上向きと下向きの2種類あり、それぞれに対応してα、βと書くことにすると、1個の電子は、ϕ(**r**)αもしくはϕ(**r**)βにより完全に記述できる。これらをスピン軌道とよぶ。複数個電子がある場合、ϕ(i)α(i) (i=1,2,…)のように区別する。
通常、分子軌道は規格直交するように選ばれる。すなわち、クロネッカーのデルタを用いて、

$$\int \phi_i(1)\phi_j(1)dv = \delta_{ij} \qquad (15)$$

スピン関数も同様に規格直交化されている。

$$\int \alpha^*(1)\beta(1)d\omega = \int \beta^*(1)\alpha(1)d\omega = 0 \qquad (16)$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

$$\int \alpha^*(1)\alpha(1)d\omega = \int \beta^*(1)\beta(1)d\omega = 1 \qquad (17)$$

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$$

分子（全体）の波動関数はPauliの排他原理を満足する必要がある。

任意の2個の電子を交換したとき、波動関数の符号が変わる。あるいは、波動関数は2個の電子の交換に対して反対称でなければならない。

$$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1) \qquad (18)$$

スピン軌道のHartree積はPauliの原理を満足するか？→No

$$\Psi(1,2) = \phi(1)\alpha(1)\phi(2)\beta(2) = \phi(1)\bar{\phi}(2) \qquad (19)$$

とすると、

$$\Psi(2,1) = \phi(2)\bar{\phi}(1) \qquad (20)$$

式(19),(20)は条件(18)を満足していない。

Slater行列式はPauliの原理を満足する→**Hartree-Fock法**

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi(1)\bar{\phi}(2) - \phi(2)\bar{\phi}(1)\right] = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \phi(1) & \bar{\phi}(1) \\ \phi(2) & \bar{\phi}(2) \end{vmatrix} \qquad (21)$$

2n個の電子を持つ閉殻系の場合の全波動関数（Slater行列式）は

$$\Psi(1,2,\cdots,2n) = \frac{1}{\sqrt{2n!}}\begin{vmatrix} \phi_1(1) & \bar{\phi}_1(1) & \cdots & \bar{\phi}_n(1) \\ \phi_1(2) & & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ \phi_1(2n) & \cdots & \cdots & \bar{\phi}_n(2n) \end{vmatrix} \qquad (22)$$

$$\Psi(1,2,\cdots,2n) = \left|\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\phi_2(3)\bar{\phi}_2(4)\cdots\phi_n(2n-1)\bar{\phi}_n(2n)\right| \qquad (23)$$

Hartree-Fock法における エネルギーの表式

式(21)で与えられる波動関数Ψに対するエネルギーの表式を求める。Ψは規格化されているとしてエネルギー期待値を求める。簡単のため、n=1の場合を考える。

$$\mathrm{H} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}} \qquad (24)$$

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha-1}^{M} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \qquad (25)$$

式(24)はM=2でいずれの原子核も電荷が1(Z_α=1)のとき水素分子のハミルトニアンに等しい。さて、エネルギーは

$$E = \int \left|\phi_1^*(1)\bar{\phi}_1^*(2)\right| \left[\hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}}\right] \left|\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\right| d\tau(1)d\tau(2) \qquad (26)$$

この積分のうちh(1)のみに関係する部分は

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{2}\int \left[\phi_1^*(1)\bar{\phi}_1^*(2) - \phi_1^*(2)\bar{\phi}_1^*(1)\right]\hat{h}(1)\left[\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2) - \phi_1(2)\bar{\phi}_1(1)\right]d\tau(1)d\tau(2) \\
&= \frac{1}{2}\Big[\int \phi_1^*(1)\hat{h}(1)\phi_1(1)d\tau(1)\int \bar{\phi}_1^*(2)\bar{\phi}_1(2)d\tau(2) \\
&+ \int \bar{\phi}_1^*(1)\hat{h}(1)\bar{\phi}_1(1)d\tau(1)\int \phi_1^*(2)\phi_1(2)d\tau(2) \\
&- \int \phi_1^*(1)\hat{h}(1)\bar{\phi}_1(1)d\tau(1)\int \bar{\phi}_1^*(2)\phi_1(2)d\tau(2) \qquad (27) \\
&- \int \bar{\phi}_1^*(1)\hat{h}(1)\bar{\phi}_1(1)d\tau(1)\int \phi_1^*(2)\bar{\phi}_1(2)d\tau(2)\Big]
\end{aligned}$$

ここで、

$$\int \phi_1^*(1)\hat{h}(1)\bar{\phi}_1(1)d\tau(1) = \int \phi_1^*(1)\hat{h}(1)\bar{\phi}_1(1)dv(1)\int \alpha^*(1)\beta(1)d\omega(1) \quad (28)$$

式(27)の右辺第3，４項はスピン関数の直交性により0になる。

$$I_{ij} = \int \phi_i^*(1)\hat{h}(1)\phi_j(1)dv(1) \quad (29)$$

とおくと、式(27)は

$$\frac{1}{2}(I_{11} + I_{11}) = I_{11} \quad (30)$$

同様に、式(26)のh(2)に関する積分もI_{11}となる。二電子演算子$1/r_{12}$に対する積分もスピン関数に関する積分を行ってしまうと、

$$g = \frac{1}{2}\left[\int \phi_1^*(1)\phi_1(1)\frac{1}{r_{12}}\phi_1^*(2)\phi_1(2)dv(1)dv(2)\right.$$

$$\left.+\int \phi_1^*(1)\phi_1(1)\frac{1}{r_{12}}\phi_1^*(2)\phi_1(2)dv(1)dv(2)\right] \quad (31)$$

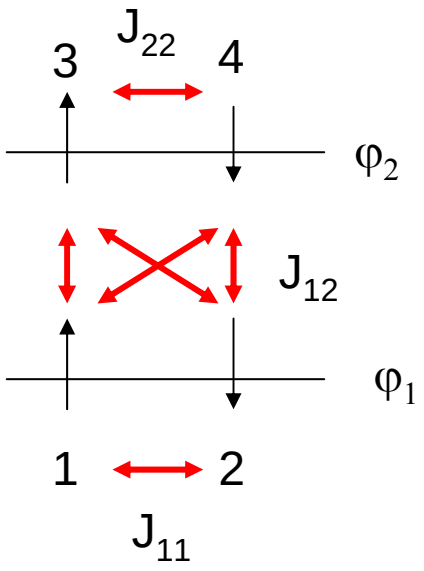
ここで、クーロン積分を次のように定義する。

$$J_{ij} = \int \phi_i^*(1)\phi_i(1)\frac{1}{r_{12}}\phi_j^*(2)\phi_j(2)dv(1)dv(2) \quad (32)$$

これより、 $g = \frac{1}{2}(J_{11} + J_{11}) = J_{11}$ (33)

よって、$E = 2I_{11} + J_{11}$ (34)

2≦nの場合は、相互作用する2つの電子が異なった分子軌道に属する場合が生じるので、二電子演算子に関する積分がやや複雑になる。例として、n=2の場合を考える。電子1,2がϕ_1を電子3,4がϕ_2を占有している状態を考える。



まず、2つの電子が同じ軌道に属している場合については、

$$\int \phi_1^*(1)\phi_1(1)\frac{1}{r_{12}}\phi_1^*(2)\phi_1(2)dv(1)dv(2) = J_{11} \qquad (35)$$

$$\int \phi_2^*(3)\phi_2(3)\frac{1}{r_{34}}\phi_2^*(4)\phi_2(4)dv(3)dv(4) = J_{22} \qquad (36)$$

一方、2つの電子が異なった軌道を占める場合は、次の4通りある。

$$\int \phi_1^*(1)\phi_1(1)\frac{1}{r_{13}}\phi_2^*(3)\phi_2(3)dv(1)dv(3) = J_{12} \qquad (37)$$

$$\int \phi_1^*(1)\phi_1(1)\frac{1}{r_{14}}\phi_2^*(4)\phi_2(4)dv(1)dv(4) = J_{12} \qquad (38)$$

$$\int \phi_1^*(2)\phi_1(2)\frac{1}{r_{23}}\phi_2^*(3)\phi_2(3)dv(2)dv(3) = J_{12} \qquad (39)$$

$$\int \phi_1^*(2)\phi_1(2)\frac{1}{r_{24}}\phi_2^*(4)\phi_2(4)dv(2)dv(4) = J_{12} \qquad (40)$$

n=2の場合はさらに、以下の場合が0にならずに残る。

$$\int \phi_1^*(1)\phi_2(1)\frac{1}{r_{13}}\phi_1^*(3)\phi_2(3)d\tau(1)d\tau(3)$$

$$=\int \phi_1^*(1)\phi_2(1)\frac{1}{r_{13}}\phi_1^*(3)\phi_2(3)dv(1)dv(3)\int \alpha^*(1)\alpha(1)d\omega(1)\int \alpha^*(3)\alpha(3)d\omega(3)$$

$$=\int \phi_1^*(1)\phi_2(1)\frac{1}{r_{13}}\phi_1^*(3)\phi_2(3)dv(1)dv(3) \qquad (41)$$

同様に、次も残る。

$$\int \bar{\phi}_1^*(2)\bar{\phi}_2(2)\frac{1}{r_{24}}\bar{\phi}_1^*(4)\bar{\phi}_2(4)d\tau(2)d\tau(4) \qquad (42)$$

そこで、交換積分を次のように定義する。

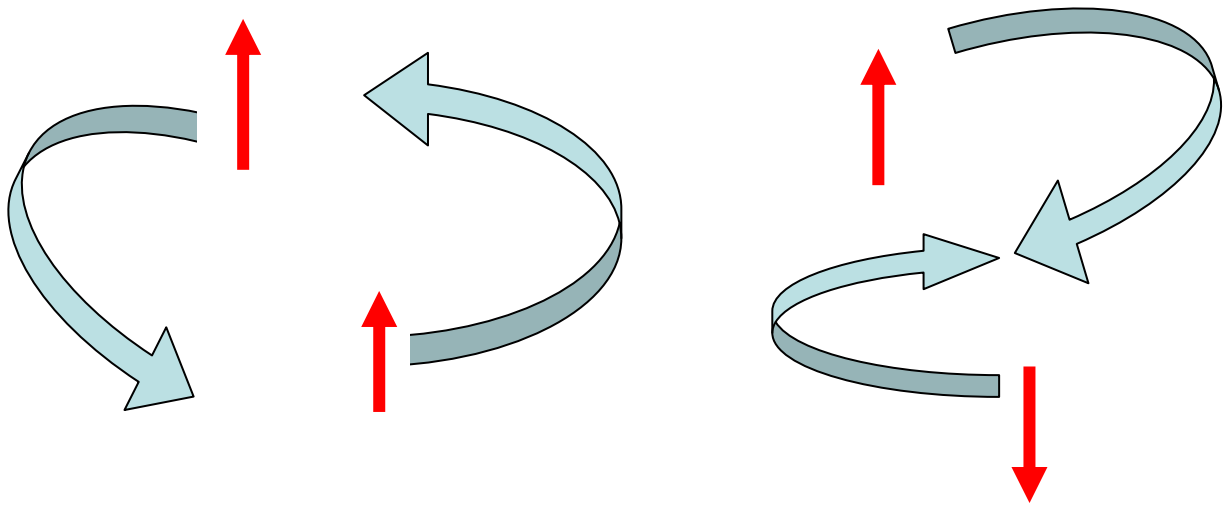
$$K_{ij}=\int \phi_i^*(1)\phi_j(1)\frac{1}{r_{12}}\phi_j^*(2)\phi_i(2)dv(1)dv(2) \qquad (43)$$

以上より、n=2の場合のエネルギーは、

$$E=2I_{11}+2I_{22}+J_{11}+J_{22}+4J_{12}-2K_{12} \qquad (44)$$

クーロン積分と交換積分はともに正の値を持つ。この2つの違いは、前者は全エネルギーに対して正の寄与、後者は負の寄与をする。クーロン積分は2つの電子雲間の反発から、交換積分は平行すピンを持った二つの電子の運動が相関しているために生じる。つまり、ある電子がいる場所に他の電子は近づきにくいという事実を反映。

Hartree-Fock法では、反平行スピン間の運動の相関を表わせない。電子相関が考慮されていないので、真のエネルギーには到達できない。



一般の場合のエネルギー表式の求め方

（1）一電子エネルギーの和を計算する。このとき分子軌道ϕ_iに入っている1個の電子につきI_{ii}の寄与がある。

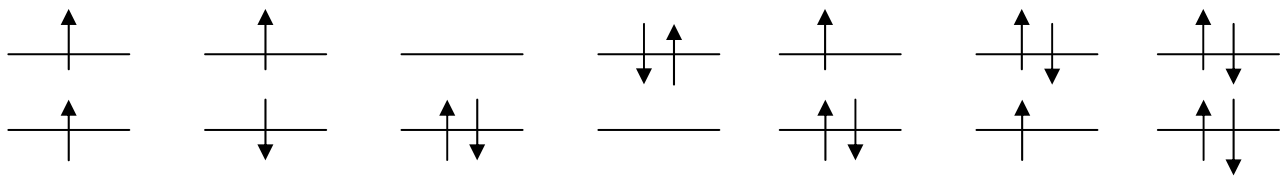
（2）クーロン相互作用の和を計算する。このとき分子軌道ϕ_iとϕ_jに入っている一対の電子につき（スピンの平行、反平行に関わらず）J_{ij}の寄与がある。

（3）平行スピンを持った電子間の交換相互作用エネルギーの和を計算する。このときこのとき分子軌道ϕ_iとϕ_jに入っている平行スピンをもっている一対の電子につきK_{ij}の寄与がある。

最後に、これらの和をとると閉殻2n電子系のエネルギーは

$$E = \sum_{i=1}^{n} 2I_{ii} + \sum_{i,j=1}^{n} (2J_{ij} - K_{ij}) \qquad (45)$$

宿題　以下の電子配置のエネルギーを求めよ。



行列要素の計算

(23)式の一般的場合として

$$\Psi(1,2,\cdots,N)=\left|\phi_i(1)\phi_j(2)\cdots\phi_k(N)\right|$$

$$=(N!)^{-1/2}\sum_P(-1)^p P\left\{\phi_i(1)\phi_j(2)\cdots\phi_k(N)\right\} \qquad (46)$$

を考える。ここで、Pはその右側の{}内のN個の電子のラベルの順序を入れ替えるN!個の置換を表わす。$(-1)^P$はその置換Pが偶置換ならば+1、奇置換ならば-1を掛けよ、ということを記号で表わしたものである。この記号を使うとハミルトニアンHの期待値は

$$\int\cdots\int\Psi^* H\Psi d\tau_1\cdots d\tau_N$$

$$=\frac{1}{N!}\sum_{P'}\sum_P(-1)^{P'}(-1)^P\int\cdots\int P'\left\{\phi_i^*(1)\phi_j^*(2)\cdots\phi_k^*(N)\right\}$$

$$\times HP\left\{\phi_i(1)\phi_j(2)\cdots\phi_k(N)\right\}d\tau_1\cdots d\tau_N \qquad (47)$$

第2式の定積分においては、（電子は互いに区別つかないので）変数をどう書いても（どの電子の座標で積分するかに依らず）同じ結果を与える。なので、第2の{}内のラベルの順序がもとの順序1,2,･･･,Nに戻るような番号の付け替えを行ってもかまわない。これはPの逆置換P^{-1}を行うことに対応する。ただし、この変換は被積分関数全体に施さなければならないことは当然である。被積分関数の左からP^{-1}を作用させると

$$P^{-1}P'\left\{\phi_i^*(1)\phi_j^*(2)\cdots\phi_k^*(N)\right\}\Rightarrow\text{このまま}$$

$$P^{-1}H\Rightarrow H$$

$$P^{-1}P\left\{\phi_i(1)\phi_j(2)\cdots\phi_k(N)\right\}\Rightarrow\left\{\phi_i(1)\phi_j(2)\cdots\phi_k(N)\right\}$$

$$P^{-1}d\tau_1\cdots d\tau_N\Rightarrow d\tau_1\cdots d\tau_N$$

であるから、

$$\int\cdots\int P'\left\{\phi_i^*(1)\phi_j^*(2)\cdots\phi_k^*(N)\right\}HP\left\{\phi_i(1)\phi_j(2)\cdots\phi_k(N)\right\}d\tau_1\cdots d\tau_N$$
$$=\int\cdots\int P^{-1}P'\left\{\phi_i^*(1)\phi_j^*(2)\cdots\phi_k^*(N)\right\}H\left\{\phi_i(1)\phi_j(2)\cdots\phi_k(N)\right\}d\tau_1\cdots d\tau_N$$

ところで、Pが偶置換ならP^{-1}も偶置換、奇置換なら奇置換であるから、$(-1)^P=(-1)^{P^{-1}}$ である。また、2つの置換の積P^{-1}P'は1つの置換であるから、これをP''と記すと $(-1)^P(-1)^{p'}=(-1)^{P^{-1}}(-1)^{p'}=(-1)^{P''}$
したがって、(47)式は

$$(47)=\frac{1}{N!}\sum_{P'}\sum_{P}(-1)^{P''}\int\cdots\int P''\left\{\phi_i^*(1)\phi_j^*(2)\cdots\phi_k^*(N)\right\}$$
$$\times H\left\{\phi_i(1)\phi_j(2)\cdots\phi_k(N)\right\}d\tau_1\cdots d\tau_N$$

この2重和をとるときに、まずPについての和をとり、次にP'についての和をとることにしよう。P'を固定してあらゆるPを考えると、N!個の $P''=P^{-1}P'$ ができるが、これらはすべて異なる置換であって、可能なN!個の置換を網羅している。ゆえに、P'を固定したときのPについての和は、

$$\sum_{P}(-1)^{p''}\int\cdots\int P''\left\{\phi_i^*(1)\phi_j^*(2)\cdots\phi_k^*(N)\right\}H\left\{\phi_i(1)\phi_j(2)\cdots\phi_k(N)\right\}d\tau_1\cdots d\tau_N$$
$$=\sum_{P}(-1)^{P}\int\cdots\int P\left\{\phi_i^*(1)\phi_j^*(2)\cdots\phi_k^*(N)\right\}H\left\{\phi_i(1)\phi_j(2)\cdots\phi_k(N)\right\}d\tau_1\cdots d\tau_N$$

この和は明らかにP'のとり方と無関係である。したがって、次にすべてのP'についての和をとるということは、上の式をN!倍することに等しい。結局(47)式は

$$\int\cdots\int \Psi^* H \Psi d\tau_1 \cdots d\tau_N$$
$$= \int\cdots\int \sum_p (-1)^p P\left\{\phi_i^*(1)\phi_j^*(2)\cdots\phi_k^*(N)\right\}$$
$$\times H\left\{\phi_i(1)\phi_j(2)\cdots\phi_k(N)\right\} d\tau_1 \cdots d\tau_N \qquad (48)$$

（24）式で示したようにHは、1電子演算子h(i)と2電子演算子1/r_{ij}から成る。これを一般的に次のように書くことにする。

$$H = \sum_{m=1}^{N} h(m) + \sum_{m<n} g(m,n) \qquad (49)$$

まずh(i)に関する積分を考えるため、h(1)をとりあげよう。すると、

$$h(1)\left\{\phi_i(1)\phi_j(2)\cdots\phi_k(N)\right\} = \left\{[h(1)\phi_i(1)]\phi_j(2)\cdots\phi_k(N)\right\}$$

(48)式でHの左側にある{}内の各項のうちで、上の式と掛けて積分したとき0にならないものを考える。Slater行列式の性質より{}内の関数$\phi_i(1)$，$\phi_j(2)$，・・・はすべて異なる関数であり、互いに直交していることに注意する。すると、$\phi_j(2)$と掛け合わせて積分したとき0にならない関数は$\phi_j^*(2)$のみである。電子3，4，・・・においても同様であるから、左側の各項のうちで積分に寄与するのは、Pとして何もしない0回の置換項

$$\phi_i^*(1)\phi_j^*(2)\cdots\phi_k^*(N)$$

だけである。このときの$(-1)^P$は+1である。Φはすべて規格化されているから

$$\int\cdots\int \sum_p (-1)^p P\left\{\phi_i^*(1)\phi_j^*(2)\cdots\phi_k^*(N)\right\} h(1)\left\{\phi_i(1)\phi_j(2)\cdots\phi_k(N)\right\} d\tau_1 \cdots d\tau_N$$
$$= \int \phi_i^*(1) h(1) \phi(1) d\tau_1$$

他の1電子演算子h(2),h(3),・・・についても同様な結果が得られる。
また、注意することは、これらの定積分は、いずれも同じ値を持つことである（電子のラベルに依存しない）。したがって、1電子演算子に関する積分は

$$\int\cdots\int\Psi^*\left\{\sum_m h(m)\right\}\Psi d\tau_1 d\tau_2\cdots d\tau_N$$
$$=\int\phi_i^*(1)h(1)\phi_i(1)d\tau_1+\int\phi_j^*(1)h(1)\phi_j(1)d\tau_1+\cdots+\int\phi_k^*(1)h(1)\phi_k(1)d\tau_1$$
$$=<i|h|i>+<j|h|j>+\cdots+<k|h|k> \qquad (50)$$

次に2電子演算子に対する積分を考えるため、まずg(1,2)をとりあげる。これを作用させると

$$g(1,2)\{\phi_i(1)\phi_j(2)\cdots\phi_k(N)\}=\{[g(1,2)\phi_i(1)\phi_j(2)]\phi_{k'}(3)\cdots\phi_k(N)\}$$

(48)式でHの左側にある{}内の各項のうちで、上の式と掛けて積分したとき0にならないものは $\phi_{k'}(3)\cdots\phi_k(N)$という因子を含むものだけである。すぐわかるように、そのようなものは以下の2つだけである。

$$\phi_i^*(1)\phi_j^*(2)\phi_{k'}(3)^*\cdots\phi_k^*(N)-\phi_i^*(2)\phi_j^*(1)\phi_{k'}^*(3)\cdots\phi_k^*(N)$$

第1項目はPとして何もしない（ゼロ置換）に相当し、第2行目は1と2を入れ換えた奇置換の項であるから負号を付けた。したがって、

$$\int\cdots\int\sum_{p}(-1)^{p}P\left\{\phi_i^*(1)\phi_j^*(2)\cdots\phi_k^*(N)\right\}g(1,2)\left\{\phi_i(1)\phi_j(2)\cdots\phi_k(N)\right\}d\tau_1\cdots d\tau_N$$

$$=\int\phi_i^*(1)\phi_j^*(2)g(1,2)\phi_i(1)\phi_j(2)d\tau_1 d\tau_2-\int\phi_i^*(2)\phi_j^*(1)g(1,2)\phi_i(1)\phi_j(2)d\tau_1 d\tau_2 \tag{51}$$

この方の積分もどの2つの電子座標で積分するかに依存しない。

ここでブラケットの記法を導入すると

$$<ij\,|\,g\,|\,kl>=\int\int\phi_i^*\phi_j^*g(1,2)\phi_k\phi_l d\tau_1 d\tau_2$$

以上をまとめると

$$\int\cdots\int\Psi^*H\Psi d\tau_1 d\tau_2\cdots d\tau_N$$

$$=\sum_{i=1}^{N}<i\,|\,h\,|\,i>+\frac{1}{2}\sum_{i}^{N}\sum_{i\neq j}^{N}\left\{<ij\,|\,g\,|\,ij>-<ji\,|\,g\,|\,ij>\right\} \tag{52}$$