

基底関数の直交化

$$\int dr \phi_{\mu}^*(r) \phi_{\nu}(r) = S_{\mu\nu} \quad (3.161)$$

ここで,

$$\phi'_{\mu} = \sum_{\nu} X_{\nu\mu} \phi_{\nu} \quad \mu = 1, 2, \dots, K \quad (3.162)$$

とし,

$$\int dr \phi'_{\mu}{}^*(r) \phi'_{\nu}(r) = \delta_{\mu\nu} \quad (3.163)$$

であるようにする.

式(3.162)を, 式(3.163)に代入すると,

$$\begin{aligned} \int dr \phi'_{\mu}{}^*(r) \phi'_{\nu}(r) &= \int dr \left[\sum_{\lambda} X_{\lambda\mu}{}^* \phi_{\lambda}{}^*(r) \right] \left[\sum_{\sigma} X_{\sigma\nu} \phi_{\sigma}(r) \right] \\ &= \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} X_{\lambda\mu}{}^* \int dr \phi_{\lambda}{}^*(r) \phi_{\sigma}(r) X_{\sigma\nu} \\ &= \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} X_{\lambda\mu}{}^* S_{\lambda\sigma} X_{\sigma\nu} = \delta_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (3.164)$$

行列方程式

$$X^\dagger SX = 1 \quad (3.165)$$

と書ける.

エルミート行列 S は, ユニタリー行列 U で対角化できる.

$$U^\dagger SU = s \quad (3.166)$$

s は対角行列

第 1 の方法 ;

対称直交化 (逆平方根行列を用いる)

$$X \equiv S^{-1/2} = US^{-1/2}U^\dagger \quad (3.167)$$

非対角化

$$S^{-1/2}SS^{-1/2} = S^{-1/2}S^{1/2} = S^0 = 1 \quad (3.168)$$

第 2 の方法 ;

正準直交化 (変換行列を用いる)

$$X = US^{-1/2} \quad (3.169)$$

これを, 式(3.165)に代入すると,

$$\begin{aligned}
 X^\dagger S X &= \left(U S^{-1/2} \right)^\dagger S U S^{-1/2} \\
 &= S^{-1/2} U^\dagger S U S^{-1/2} = S^{-1/2} S S^{-1/2} = 1
 \end{aligned}
 \tag{3.171}$$

係数行列 C を

$$C' = X^{-1} C \tag{3.174}$$

$$C = X C' \quad \text{とし,}$$

Roothaan の方程式 $FC = SC \varepsilon$ に代入すると,

$$F X C' = S X C' \varepsilon \tag{3.175}$$

左から X^\dagger をかけると,

$$\left(X^\dagger F X \right) C' = \left(X^\dagger S X \right) C' \varepsilon \tag{3.176}$$

$$F' = X^\dagger F X \tag{3.177}$$

とし, 式(3.165)を用いると,

$$F' C' = C' \varepsilon \tag{3.178}$$

これが変換された Roothaan 方程式

$$F'_{\mu\nu} = \int dr_1 \phi'_\mu {}^*(1) f(1) \phi'_\nu (1)$$

ϕ'_ν : 直交化基底関数

SCFの手続き

① 核座標、原子番号、電子数、基底関数を決める



② 分子積分 $S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}^{core}, (\mu\nu|\lambda\sigma)$ の計算

③ 重なり行列 S を対角化、変換行列 X を得る

④ 密度行列 P (C 行列) に対する初期値設定

⑤ 密度行列 P と2電子積分 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ より行列 G を計算

⑥ G に核-1電子ハミルトニアン行列を加え F を得る

$$F = H^{core} + G$$

Fock行列

⑦ Fock行列を変換して、 $F' = X^+ F X$ を得る



⑧ F' を対角化して、 ϵ と C' を得る

$$F' C' = \epsilon C'$$



⑨ $C = X C'$ を計算

⑩ $P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^*$ を用い、
 C から新しい密度行列 P を作る

⑪ $P_{new} \approx P_{old}$ を判定

No

Yes



⑫ 収束した最終結果を用い、他の期待値、物理量を計算

行列要素を組み立てる

固有値問題を解く

種々の分子軌道法

< ab initio 分子軌道法 >

$$FC = SC\varepsilon$$

ab initio 分子軌道法といえども、次の点で経験がものをいう。

- ★基底関数のエクスポネント、縮約係数は一種のパラメータ
- ★電子相関をどう取り込むか
- ★どの程度まで計算すべきか

計算の簡略化

< 半経験的分子軌道法 >

$S=I$ ($S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$) と近似する

Zero-differential Overlap の近似

→ 固有値を求める段階の簡略化

積分の中の $\chi_{\mu}(1)\chi_{\nu}(1)$ は $\mu = \nu$ の場合以外は

$\chi_{\mu}(1)\chi_{\nu}(1) = 0$ とする。

$S=I$ なので,

$$FC = C\varepsilon$$

$$C^T C = I$$

SCF 的に解くことに変わらない

- F 行列を直接対角化すれば,
 - (i) 固有値行列として, 1 電子軌道エネルギー
 - (ii) 対角化に用いた直交変換行列として, 固有ベクトル C が求まる.
- 計算量の多い, 3 中心, 4 中心の 2 電子積分を計算しなくて済む. ($\mu=\nu, \sigma=\lambda$)
- 計算精度は, パラメータ次第

電子相関は, 次の実測値を再現するように取り込む.

 - (i) 分子構造
 - (ii) イオン化ポテンシャル
 - (iii) 双極子モーメント
 - (iv) 生成熱

計算手法

Pople らの, CNDO 法, INDO 法

Dewar らの, MINDO 法, MNDO 法, AM1 法

Stewart の, MNDO-PM3 法

<経験的分子軌道法>

- (1) $S=I$ で F の中に C があらわに見えないように繰り込む. (Hückel 法)

$$HC = C\varepsilon$$

$$C^T C = I$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda}^m \sum_{\sigma}^m P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\lambda\nu) \right] \\ \approx H'_{\mu\nu} \quad (2.104)$$

- $F_{\mu\nu}$ の中の 2 電子項を, $H_{\mu\nu}$ の中に全て繰り込んでパラメータ化している.
- H 行列は, C 行列を含まないので, SCF 的には解かない.
- H 行列の対角化によって, 固有値 ε と, 固有ベクトル C が求まる.

(2) F があらわに C を含まないようにする
が, $S \neq I$ の場合 (拡張 Hückel 法)

式(2.104)において, 2 電子項を, $H_{\mu\nu}$ の中に全て繰り込んでパラメータ化しているが, $S = I$ 近似は採用しない.

$$HC = SC\varepsilon$$

- H 行列は, C 行列を含まないので, SCF 的には解かない.
- $S \neq I$ なので, $S^{-\frac{1}{2}}$ を用いた解き方が必要

表 5.9 計算によって求められた生成熱と実測値との差 (kcal/mol)^{a)}

| 分子 | STO-3G | 3-21G | 6-31G* | MINDO/3 | MNDO | AM1 |
|--|--------|-------|--------|---------|------|------|
| CH ₄ | -5.4 | -0.9 | 0.5 | 11.6 | 6.0 | 9.1 |
| C ₂ H ₆ | 5.4 | 0.2 | 1.9 | 0.4 | 0.5 | 2.8 |
| CH ₂ =CH ₂ | -26.9 | -1.6 | -2.4 | 6.8 | 2.8 | 4.0 |
| CH ₃ CH=CH ₂ | -4.5 | 1.9 | -2.3 | 1.6 | 0.0 | 1.7 |
| CH ₂ =CH-CH=CH ₂ | -14.6 | -4.7 | 12.6 | 5.8 | 2.9 | 3.9 |
| HC≡CH | -16.0 | -1.7 | -8.0 | 3.5 | 3.0 | 0.5 |
| CH ₃ C≡CH | -4.4 | 0.4 | -6.0 | -9.3 | -3.5 | -1.0 |
| シクロプロパン | 7.0 | -8.4 | -2.4 | -4.0 | -1.5 | 5.1 |
| シクロブタン | -12.6 | -18.4 | -10.1 | -6.8 | 2.0 | 6.6 |
| ベンゼン | -19.5 | -9.5 | -7.2 | 0.1 | 0.7 | -5.2 |
| H ₂ O | -30.3 | -4.6 | -2.8 | 4.2 | -3.1 | -1.4 |
| CO ₂ | -24.3 | 7.4 | 15.7 | -1.7 | 18.7 | 14.2 |
| CH ₃ OH | -5.0 | 5.3 | -5.0 | -2.0 | -9.3 | -9.0 |
| HCOOH | -20.0 | 11.3 | -12.9 | 2.0 | -2.1 | -0.8 |
| CH ₃ CHO | -4.8 | 3.5 | 7.8 | -3.9 | -2.7 | -1.9 |
| CH ₃ COCH ₃ | 2.9 | 4.1 | -7.4 | -1.6 | 2.4 | 2.7 |
| NH ₃ | -19.7 | -1.0 | -4.2 | 1.5 | 4.7 | 3.7 |
| CH ₃ NH ₂ | -2.3 | 3.2 | 0.0 | 0.6 | -2.0 | -1.9 |
| HCN | -2.4 | 8.8 | 1.2 | 3.1 | 2.6 | -1.3 |
| CH ₃ CN | 9.9 | 13.8 | 3.3 | -11.5 | -2.0 | -1.6 |

a) (計算値)-(実測値)を示す。計算値の出典については原論文を参照のこと。

物理量の期待値と電子密度解析

全電子エネルギーは $E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$ の期待値
すなわち,

$$E_0 = 2 \sum_a^{N/2} h_{aa} + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} 2J_{ab} - K_{ab} \quad (3.181)$$

電子エネルギー E_0 に核間反発を加えると、全エネルギーは,

$$E_{tot} = E_0 + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad s (3.185)$$

E_{tot} を最小 \rightarrow 分子の平衡核配置が決定 \rightarrow

分子構造の決定

1 電子演算子の和

$$O_1 = \sum_{i=1}^N h(i)$$

双極子能率，四極子能率，反磁性化率など，分子波動関数から計算される分子の性質の大部分は，これによって記述される。

1 電子演算子の期待値は，次のように与えられる。

$$\langle O_1 \rangle = \langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_a^{N/2} (\psi_a | h | \psi_a) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (v | h | \mu)$$

双極子能率

古典的には，

$$\mu = \sum_i q_i r_i$$

電荷 q ，位置 r

量子力学的には，

$$\mu = \langle \Psi_0 | - \sum_{i=1}^N r_i | \Psi_0 \rangle + \sum_A Z_A R_A$$

第1項：電荷-1をもった電子の（量子力学的）寄与

第2項：電荷 Z_A をもつ核の（古典的）寄与

電子双極子演算子は，1電子演算子の和なので，

$$\mu = - \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (\nu|r|\mu) + \sum_A Z_A R_A$$

x 成分は,

$$\mu_x = - \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (\nu|x|\mu) + \sum_A Z_A X_A$$

x 成分の双極子積分は,

$$(\nu|x|\mu) = \int dr_1 \phi_{\nu}^*(r_1) x_1 \phi_{\mu}(r_1) \quad (3.192)$$

電荷密度は,

$$\rho(r) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(r) \phi_{\nu}^*(r) \quad (3.193)$$

電子密度解析 (Population analysis)

分子内の電子を原子に振り分ける

Mulliken の電子密度解析

$$N = 2 \sum_a^{N/2} \int dr |\psi_a(r)|^2 \quad (3.194)$$

式(3.194)の ψ_a を基底関数で展開すると,

$$N = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \sum_{\mu} (PS)_{\mu\mu} = \text{tr} PS \quad (3.195)$$

トレース

$(PS)_{\mu\mu}$ を ϕ_{μ} に属する電子の個数と解釈できる.

ある原子が帯びている正味の電荷 (net charge) は,

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu} \quad (3.196)$$

Z_A は, 原子核 A の電荷

$\mu \in A$ は, A に中心を置く基底関数についてだけの和を取ることを示す.

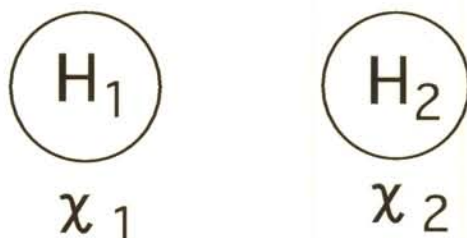
Population 解析

電荷分布を知る手段として Mulliken の population 解析が広く用いられている。

分子の全電子数は次のように書ける。

$$N = 2 \sum_i \int |\psi_i(r)|^2 dr$$

H₂分子について考えてみる。1s 原子軌道に 1 つの基底関数を割り当てるとすると、



$$\psi_i = C_{i1}\chi_1 + C_{i2}\chi_2 \quad \text{LCAO}$$

$$2 = 2 \int (C_{i1}\chi_1 + C_{i2}\chi_2)^2 dr$$

$$= 2 \left(C_{i1}^2 \int \chi_1^2 dr + 2C_{i1}C_{i2} \int \chi_1\chi_2 dr + C_{i2}^2 \int \chi_2^2 dr \right)$$

規格化条件を用いると,

$$2 = 2(C_{i1}^2 + 2C_{i1}C_{i2}S_{12} + C_{i2}^2)$$

重なり積分

この電子数を3つの部分に分配する.

H₁ 原子の net atomic population $2C_{i1}^2$

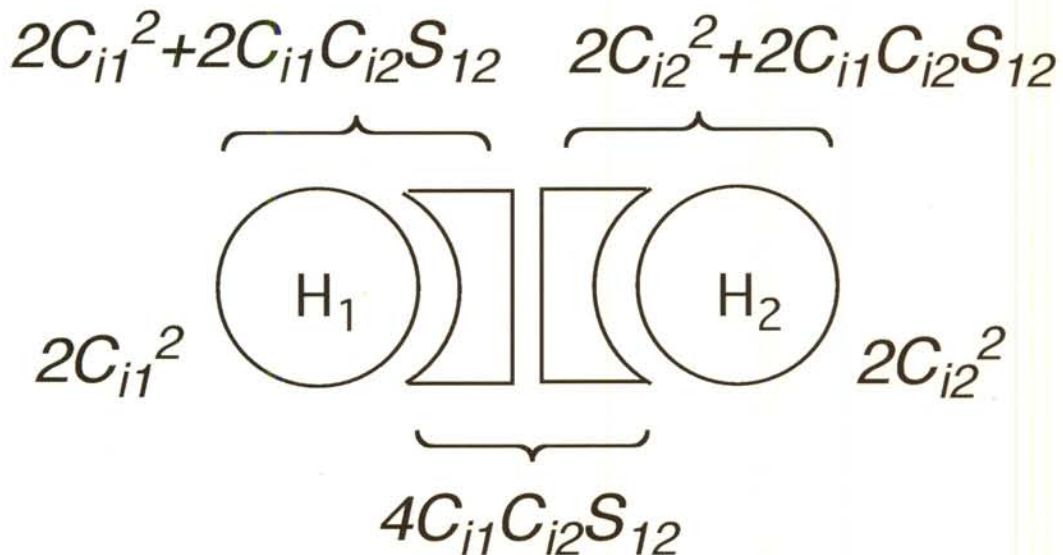
H₁ 原子と H₂ 原子の overlap population $4C_{i1}C_{i2}S_{12}$

H₂ 原子の net atomic population $2C_{i2}^2$

さらに, 各原子に分配すると,

H₁ 原子の gross atomic population $2C_{i1}^2 + 2C_{i1}C_{i2}S_{12}$

H₂ 原子の gross atomic population $2C_{i2}^2 + 2C_{i1}C_{i2}S_{12}$



Koopmans の定理

N 電子系の 1 個の Hartree-Fock 行列式

占有軌道エネルギー ϵ_a

仮想軌道エネルギー ϵ_r

- (N-1) 電子の 1 個の行列式 $|^{N-1}\Psi_a\rangle$ をつくる
ときのイオン化ポテンシャルは $-\epsilon_a$

$$IP = {}^{N-1}E - {}^N E_0 = -\epsilon_a$$

- (N+1) 電子の 1 個の行列式 $|^{N+1}\Psi_a\rangle$ をつくる
ときの電子親和力は $-\epsilon_r$

$$EA = {}^N E_0 - {}^{N+1}E = -\epsilon_r$$

(他のスピン軌道はそのまま: 固定軌道近似)

N 電子系の行列式

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_a \chi_b \cdots \chi_N\rangle$$

Hartree-Fock 方程式

$$f|\chi_a\rangle = \epsilon_a |\chi_a\rangle$$

軌道のエネルギーは,

$$\langle \chi_i | f | \chi_j \rangle = \epsilon_j \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \epsilon_j \delta_{ij}$$

$$\epsilon_i = \langle \chi_i | f | \chi_i \rangle = \langle \chi_i | h + \sum_b (J_b - K_b) | \chi_i \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \langle \chi_i | h | \chi_i \rangle + \sum_b \langle \chi_i | J_b | \chi_i \rangle - \sum_b \langle \chi_i | K_b | \chi_i \rangle \\
&= \langle i | h | i \rangle + \sum_b \langle ib | ib \rangle - \langle ib | bi \rangle \\
&= \langle i | h | i \rangle + \sum_b \langle ib || ib \rangle
\end{aligned}$$

$$\varepsilon_a = \langle a | h | a \rangle + \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle \quad (3.75)$$

単に加え合わせると,

$$\sum_a^N \varepsilon_a = \sum_a^N \langle a | h | a \rangle + \sum_a^N \sum_b^N \langle ab || ab \rangle \quad (3.80)$$

前回求めた式は,

$$E_0 = \sum_a^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \langle ab || ab \rangle \quad (3.81)$$

したがって,

$$E_0 \neq \sum_a^N \varepsilon_a$$

クーロン相互作用と交換相互作用を
2回勘定していることによる。

$$|^{N-1}\Psi_c\rangle = a_c |^N\Psi_0\rangle \quad a_c : \text{消滅演算子}$$

$$IP = ^{N-1}E_c - ^N E_0$$

$$\begin{aligned}
 {}^N E_0 &= \langle {}^N \Psi_0 | H | {}^N \Psi_0 \rangle \\
 &= \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b \langle ab || ab \rangle
 \end{aligned}$$

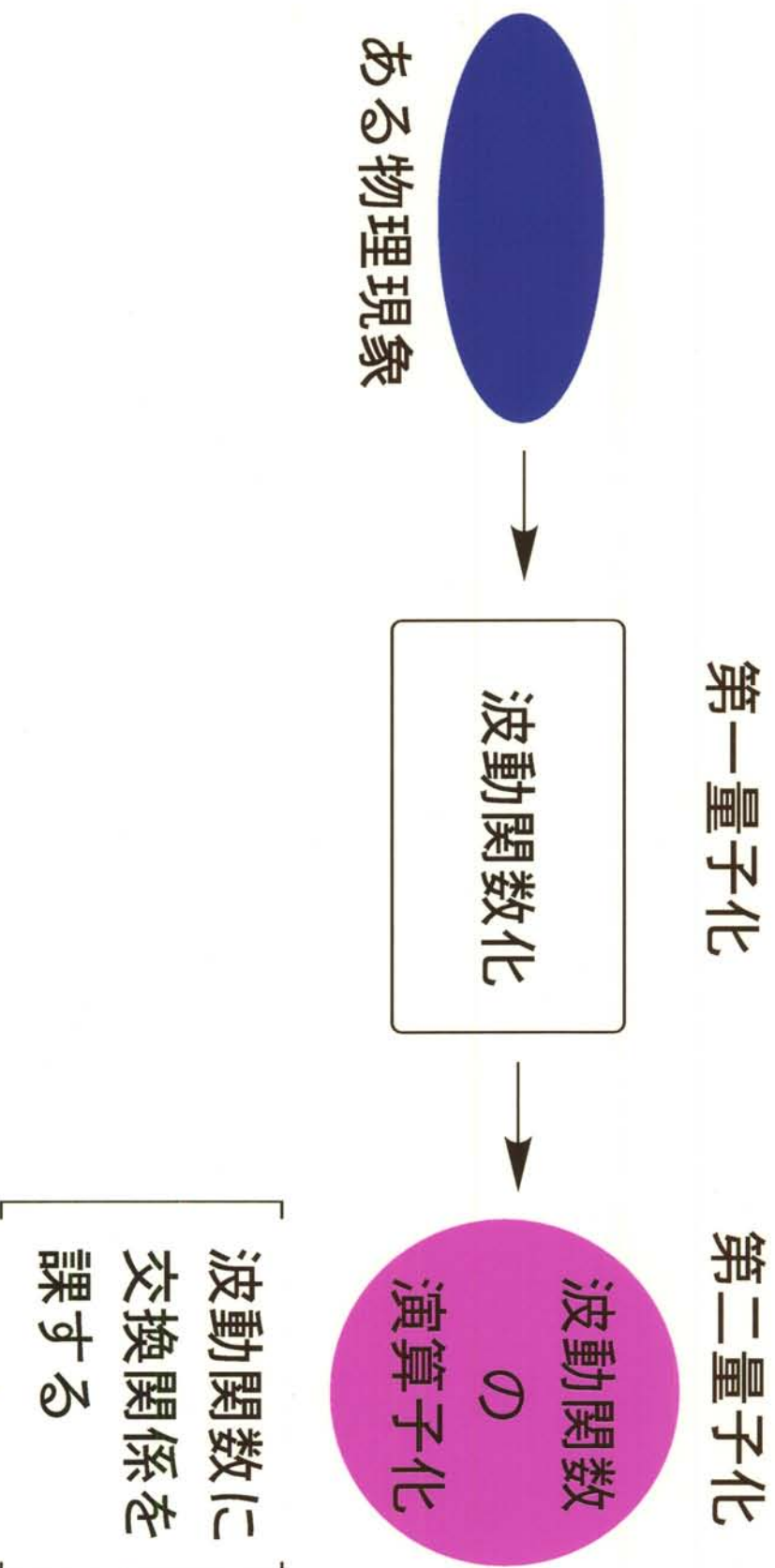
$$\begin{aligned}
 {}^{N-1} E_c &= \langle {}^{N-1} \Psi_c | H | {}^{N-1} \Psi_c \rangle \\
 &= \sum_{a \neq c} \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a \neq c} \sum_{b \neq c} \langle ab || ab \rangle
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 IP &= {}^{N-1} E_c - {}^N E_0 \\
 &= -\langle c | h | c \rangle - \frac{1}{2} \sum_{a[b=c]} \langle ab || ab \rangle - \frac{1}{2} \sum_{b[a=c]} \langle ab || ab \rangle \\
 &= -\langle c | h | c \rangle - \frac{1}{2} \sum_a \langle ac || ac \rangle - \frac{1}{2} \sum_b \langle cb || cb \rangle \\
 &= -\langle c | h | c \rangle - \sum_b \langle cb || cb \rangle
 \end{aligned} \tag{3.90}$$

式(3.75)と式(3.90)を比較すると,

$$IP = {}^{N-1} E_c - {}^N E_0 = -\varepsilon_c$$

第二量子化の手続き



第2 量子化

波動関数の反対称性を，演算子の代数的な性質に置換えた理論

< 反対称性原理 >

(Schrödinger 方程式とは全く独立した量子力学の公理)

Slater 行列式は，反対称性原理を保証する。

Slater 行列式を使わずに，反対称性原理を満足させられるか？

◎ 生成演算子と消滅演算子

a_i^+ : 生成演算子・・・スピン軌道 χ_i の中に 1 個の電子を生成させる演算子

行列式に生成演算子を作用させると，

$$a_i^+ |\chi_k \cdots \chi_l\rangle = |\chi_i \chi_k \cdots \chi_l\rangle \quad (2.190)$$

$$a_i^+ a_j^+ |\chi_k \cdots \chi_l\rangle = a_i^+ |\chi_j \chi_k \cdots \chi_l\rangle = |\chi_i \chi_j \chi_k \cdots \chi_l\rangle \quad (2.191)$$

今まで見てきたように,

$$\begin{aligned} a_j^+ a_i^+ |\chi_k \cdots \chi_l\rangle &= a_j^+ |\chi_i \chi_k \cdots \chi_l\rangle = |\chi_j \chi_i \chi_k \cdots \chi_l\rangle \\ &= -|\chi_i \chi_j \chi_k \cdots \chi_l\rangle \quad (2.192) \end{aligned}$$

式(2.191)と式(2.192)を足すと,

$$(a_i^+ a_j^+ + a_j^+ a_i^+) |\chi_k \cdots \chi_l\rangle = 0$$

したがって,

$$(a_i^+ a_j^+ + a_j^+ a_i^+) = 0 = \{a_i^+, a_j^+\}$$

つまり,

$$a_i^+ a_j^+ = -a_j^+ a_i^+$$

2つの生成演算子の順序を入れ替えると符号が変わる.

$i=j$ ならば, 次のようになる.

$$a_i^+ a_i^+ = -a_i^+ a_i^+ = 0$$

同じスピン軌道の中に2個の電子を生成することができない

→ Pauli の排他原理を満足する

つまり,

$$a_1^+ a_1^+ |\chi_2 \chi_3\rangle = a_1^+ |\chi_1 \chi_2 \chi_3\rangle = |\chi_1 \chi_1 \chi_2 \chi_3\rangle = 0$$

一般的には,

$$a_i^+ |\chi_k \cdots \chi_l\rangle = 0 \quad \text{if } i \in \{k, \dots, l\}$$

軌道 χ_i に 1 個電子があるならば, その軌道にもう 1 個電子を生成することはできない.

a_i : 消滅演算子 $\cdots (a_i^+)^+ = a_i$ 生成演算子の共役演算子. スピン軌道 χ_i の中に 1 個の電子を消滅させる演算子

行列式に消滅演算子を作用させると,

$$a_i |\chi_i \chi_k \cdots \chi_l\rangle = |\chi_k \cdots \chi_l\rangle$$

$$\begin{aligned} a_i |\chi_k \chi_l \chi_i\rangle &= -a_i |\chi_i \chi_l \chi_k\rangle \\ &= -|\chi_l \chi_k\rangle = |\chi_k \chi_l\rangle \end{aligned}$$

スピン軌道の左側にある場合のみ行列式に作用する

$| \rangle$ 真空状態の導入

$$\langle | \rangle = 1$$

任意の状態を，真空状態に生成演算子を作用させて作れる．

$$a_i^+ | \rangle = | \chi_i \rangle$$

一般的には，

$$a_i^+ a_k^+ \cdots a_l^+ | \rangle = | \chi_i \chi_k \cdots \chi_l \rangle$$

$| \chi_i \chi_j \rangle = a_i^+ a_j^+ | \rangle$ の共役系は，

$$\langle \chi_i \chi_j | = \langle | (a_i^+ a_j^+)^+ = \langle | a_j a_i$$

消滅演算子を作用させる

添字の順番が逆になる $ij \rightarrow ji$

したがって，

$$\langle \chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l \rangle = \langle | a_j a_i a_k^+ a_l^+ | \rangle$$

添字の順番に注意 $ijkl \rightarrow jikl$

1 電子演算子, 2 電子演算子の表式は,

$$O_1 = \sum_{ab} \langle a|h|b \rangle a_a^+ a_b \quad (2.231)$$

$$O_2 = \frac{1}{2} \sum_{abcd} \langle ab|cd \rangle a_a^+ a_b^+ a_d a_c \quad (2.232)$$

行列式は消え, 演算子が残る

◎Slater 行列式に基づいて導いた結果と第2量子化による結果は同じであることを見る.

Hartree-Fock 基底状態 $|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \cdots \chi_a \chi_b \cdots \chi_N\rangle$ のエネルギーは,

$$\langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_{ab} \langle a|h|b \rangle \langle \Psi_0 | a_a^+ a_b | \Psi_0 \rangle \quad (2.234)$$

1 電子部分

(式(2.231)より)

$$\langle \Psi_0 | O_2 | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{abcd} \langle ab|cd \rangle \langle \Psi_0 | a_a^+ a_b^+ a_d a_c | \Psi_0 \rangle$$

2 電子部分

(式(2.232)より) (2.235)

次の関係式を利用する。(消滅演算子と生成演算子との間の反交換関係)

$$a_a^+ a_b = \delta_{ab} - a_b a_a^+ \quad (\text{証明略})$$

すると,

$$\langle \Psi_0 | a_a^+ a_b | \Psi_0 \rangle = \delta_{ab} \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle - \langle \Psi_0 | a_b a_a^+ | \Psi_0 \rangle$$

1 (規格化) ゼロ(軌道 a に 2 個電子
を入れようとしているので)

したがって,

$$\langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_{ab} \langle a | h | b \rangle \delta_{ab} = \sum_a \langle a | h | a \rangle$$

生成演算子を右によせることがポイント

$$\langle \Psi_0 | a_a^+ a_b^+ a_d a_c | \Psi_0 \rangle = \delta_{bd} \langle \Psi_0 | a_a^+ a_c | \Psi_0 \rangle - \langle \Psi_0 | a_a^+ a_d a_b^+ a_c | \Psi_0 \rangle$$

$$= \delta_{bd} \delta_{ac} \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle - \delta_{bd} \langle \Psi_0 | a_c a_a^+ | \Psi_0 \rangle$$

$$- \delta_{bc} \langle \Psi_0 | a_a^+ a_d | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | a_a^+ a_d a_c a_b^+ | \Psi_0 \rangle$$

$$= \delta_{bd} \delta_{ac} - \delta_{bc} \delta_{ad} \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle + \delta_{bc} \langle \Psi_0 | a_d a_a^+ | \Psi_0 \rangle$$

$$= \delta_{bd} \delta_{ac} - \delta_{bc} \delta_{ad}$$

したがって,

第 1 項で a=c, b=d, 第 2 項で a=d, b=c と置く

すると,

$$\langle \Psi_0 | O_2 | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle$$