כללי חישוב אלמנטי מטריצה סביב דטרמיננטות סלייטר N-אלקטרוניות

לאחר שדנו בדוגמא הפשוטה של בניית אלמנטי מטריצה של ההמילטוניאן סביב דטרמיננטות סלייטר דו-אלקטרוניות נעבור כעת לכללים עבור בניית אלמנטי מטריצה של ההמילטוניאן סביב דטרמיננטות סלייטר N-אלקטרוניות.

אנו נתקלים בשני סוגים של אופרטורים בכימיה קוונטית. הסוג הראשון הינו סכומים של אופרטורים חד-אלקטרוניים:

$$\hat{O}_1=\sum_{i=1}^{N}\hat{h}(i) \qquad (227)$$

כאשר $\hat{h}(i)$ הינו המילטוניאן כלשהו המכיל את הקואורדינטות של אלקטרון יחיד i. אופרטורים אלו מייצגים משתנים דינאמיים התלויים רק במיקום או בתנע של אלקטרון בודד. דוגמא לאופרטורים אלו הינם האנרגיה הקינטית, משיכת הגרעינים, מומנט הדיפול, ואחרים.

הסוג השני של האופרטורים המופיעים בכימיה הקוונטית הינם מהצורה של סכומים של אופרטורים דו-אלקטרוניים:

$$\hat{O}_2=\sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\hat{v}(i,j)\equiv\sum_{i<j}v(i,j) \qquad (228)$$

כאשר $\hat{v}(i,j)$ הינו אופרטור התלוי במיקום (או בתנע) של שני אלקטרונים i ו-j. הסכום במשוואה (228) מבוצע על כל זוגות האלקטרונים ללא ספירה כפולה. אינטראקציה קולומבית בין שני אלקטרונים הינו דוגמא לאופרטור כזה: $\hat{v}(i,j)=r_{ij}^{-1}$.

הכללים לבניית אלמנטי מטריצה סביב שתי דטרמיננטות סלייטר $|K\rangle$ ו-$|L\rangle$: $\langle K|\hat{O}|L\rangle$ תלויים בצורת האופרטור $\hat{O}$ בין אם הוא חד-אלקטרוני או דו-אלקטרוני. בנוסף אלמנטי המטריצה תלויים במידת השוני של שתי הדטרמיננטות.

(1) <u>המקרה הראשון</u> בו נדון הינו המקרה בו שתי הדטרמיננטות זהות. מקרה זה מתאים לחישוב אלמנטי המטריצה האלכסוניים בקירוב CI ובפרט לחישוב HF בו אנו נדרשים לחשב את ערך התצפית $\langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle$.

נסמן: $|K\rangle=|L\rangle=|\cdots\chi_m\chi_n\cdots\rangle$

ונדרש לחשב את האלמנט $\langle K|\hat{O}|K\rangle$

במקרה זה:

$$\begin{cases} \langle K|\hat{O}_1|K\rangle = \langle \ldots mn \ldots|\hat{O}_1|\ldots mn\ldots\rangle = \sum_{m=1}^{N}[m|\hat{h}|m] = \sum_{m=1}^{N}\langle m|\hat{h}|m\rangle \\ \langle K|\hat{O}_2|K\rangle = \frac{1}{2}\sum_{m=1}^{N}\sum_{n=1}^{N}[mm|nn]-[mn|nm] = \frac{1}{2}\sum_{m=1}^{N}\sum_{n=1}^{N}\langle mn||mn\rangle \end{cases} \quad (229)$$

כאשר הסימון $\hat{v}(i,j) = r_{ij}^{-1}$.

(2) במקרה השני נטפל בשתי דטרמיננטות הנבדלות האחת מן השניה בספין אורביטל בודד:

$$\begin{cases} |K\rangle = |\cdots \chi_m \chi_n \cdots\rangle \\ |L\rangle = |\cdots \chi_p \chi_n \cdots\rangle \end{cases}$$

במקרה זה:

$$\begin{cases} \langle K|\hat{O}_1|L\rangle = [m|\hat{h}|p] = \langle m|\hat{h}|p\rangle \\ \langle K|\hat{O}_2|L\rangle = \sum_{n=1}^{N}\{[mp|nn]-[mn|np]\} = \sum_{n=1}^{N}\langle mn||pn\rangle \end{cases} \quad (230)$$

(3) במקרה השלישי שתי הדטרמיננטות נבדלות בשתי ספין אורביטלות כך ש:

$$\begin{cases} |K\rangle = |\cdots \chi_m \chi_n \cdots\rangle \\ |L\rangle = |\cdots \chi_p \chi_q \cdots\rangle \end{cases}$$

במקרה זה:

$$\begin{cases} \langle K|\hat{O}_1|L\rangle = 0 \\ \langle K|\hat{O}_2|L\rangle = [mp|nq]-[mq|np] = \langle mn||pq\rangle \end{cases} \quad (231)$$

(4) במקרה הרביעי כאשר שתי הדטרמיננטות נבדלות בשלושה ספין אורביטלות או יותר אלמנטי המטריצה מתאפסים:

$$\begin{cases} |K\rangle = |\cdots \chi_m \chi_n \chi_l \cdots\rangle \\ |L\rangle = |\cdots \chi_p \chi_q \chi_r \cdots\rangle \end{cases}$$

$$\langle K|\hat{O}_1|L\rangle = \langle K|\hat{O}_2|L\rangle = 0 . \quad (232)$$

כפי שניתן לראות אלמנטי המטריצה סביב דטרמיננטות סלייטר ניתנים ע"י סכומים של אינטגרלים חד- ודו-אלקטרוניים כפי שניתן לצפות ממבנה האופרטורים הרלוונטיים. ככל שהדטרמיננטות שונות יותר האחת מן השניה כך הופך אלמנט המטריצה לפשוט יותר. כאשר הדטרמיננטות נבדלות בשתי ספין-אורביטלות או יותר, אלמנטי המטריצה סביב אופרטורים חד-

אלקטרונים מתאפסים. כאשר הדטרמיננטות נבדלות בשלושה ספין אורביטלים או יותר כל אלמנטי המטריצה סביב האופרטורים הדו-אלקטרוניים מתאפסים.

m,n מייצגים ספין-אורביטלים מאוכלסים ב-$|K\rangle$ כך שהסכומים כוללים את כל הספין-אורביטלים בדטרמיננטה זו.

בכדי להשתמש בכללים אלו עלינו להביא את הדטרמיננטות תחילה למצבו בו התאמה ביניהן הינה מקסימאלית. לדוגמא בהינתן שתי דטרמיננטות סלייטר

$$\begin{cases} |\Psi_1\rangle = |abcd\rangle \\ |\Psi_2\rangle = |crds\rangle \end{cases}$$

ו-

במבט ראשון נראה כאילו הדטרמיננטות נבדלות בכל 4 הטורים. אולם באמצעות שחלופים של העמודות של $|\Psi_2\rangle$, תוך מעקב אחר הסימן, נקבל כי:

$$|\Psi_2\rangle = |crds\rangle = -|crsd\rangle = |srcd\rangle$$

במצב זה של התאמה מקסימאלית ניתן לראות כי הדטרמיננטות נבדלות רק בשתי עמודות. וכאשר נחזור לטבלה בה השתמשנו למעלה:

$$\begin{cases} |K\rangle = |\Psi_1\rangle \quad m=a,\ n=b \\ |L\rangle = |\Psi_2\rangle \quad p=s,\ q=r \end{cases}$$

ולכן אלמנטי המטריצה יהיו:

$$\begin{cases} \langle \Psi_1|\hat{O}_1|\Psi_1\rangle = 0 \\ \langle \Psi_1|\hat{O}_2|\Psi_1\rangle = \langle ab||sr\rangle \end{cases}$$

באמצעות הכללים שפיתחנו למעלה נוכל לרשום כעת את ביטוי התוחלת של דטרמיננטה בודדת כפי שמבוצע בקירוב HF:

$$\langle K|\hat{H}|K\rangle = \langle K|\hat{O}_1+\hat{O}_2|K\rangle = \sum_{m=1}^{N}\langle m|\hat{h}|m\rangle + \frac{1}{2}\sum_{m=1}^{N}\sum_{n=1}^{N}\langle mn||mn\rangle \quad (233)$$

כאשר הסכומה מבוצעת על הספין אורביטלים המאוכלסים ב-$|K\rangle$.

בנוסף מתקיים (תרגיל בית) כי:

$$\begin{cases} \langle mm||mm\rangle = \langle nn||nn\rangle = 0 \\ \langle mn||mn\rangle = \langle nm||nm\rangle \end{cases} \quad (234)$$

ועל כן נוכל לרשום את (234) באופן הבא:

$$\langle K|\hat{H}|K\rangle = \sum_{m=1}^{N}\langle m|\hat{h}(1)|m\rangle + \sum_{m=1}^{N}\sum_{n>m}^{N}\langle mn||mn\rangle \qquad (235)$$

כיוון שהסכומה על $m<n$ ועל $m>n$ מניבה אותה תוצאה סכמנו (באיבר השני) רק על אחד מהם וביטלנו את פקטור ה-$\frac{1}{2}$ ובנוסף התרומה של $m=n$ מתאפסת.

ניתן לראות כי באופן כללי עבור דטרמיננטה בודדת, ערך התצפית של האנרגיה מורכב מסכומי אינטגרלים חד ודו-אלקטרוניים כך שכל ספין-אורביטל מאוכלס χ_i תורם איבר מהסוג $\langle i|\hat{h}|i\rangle$ ולכל זוג ספין-אורביטלים מאוכלסים χ_i, χ_j תורם איבר מהצורה $\langle ij||ij\rangle$ לאנרגיה הכוללת האלקטרונית של המערכת.

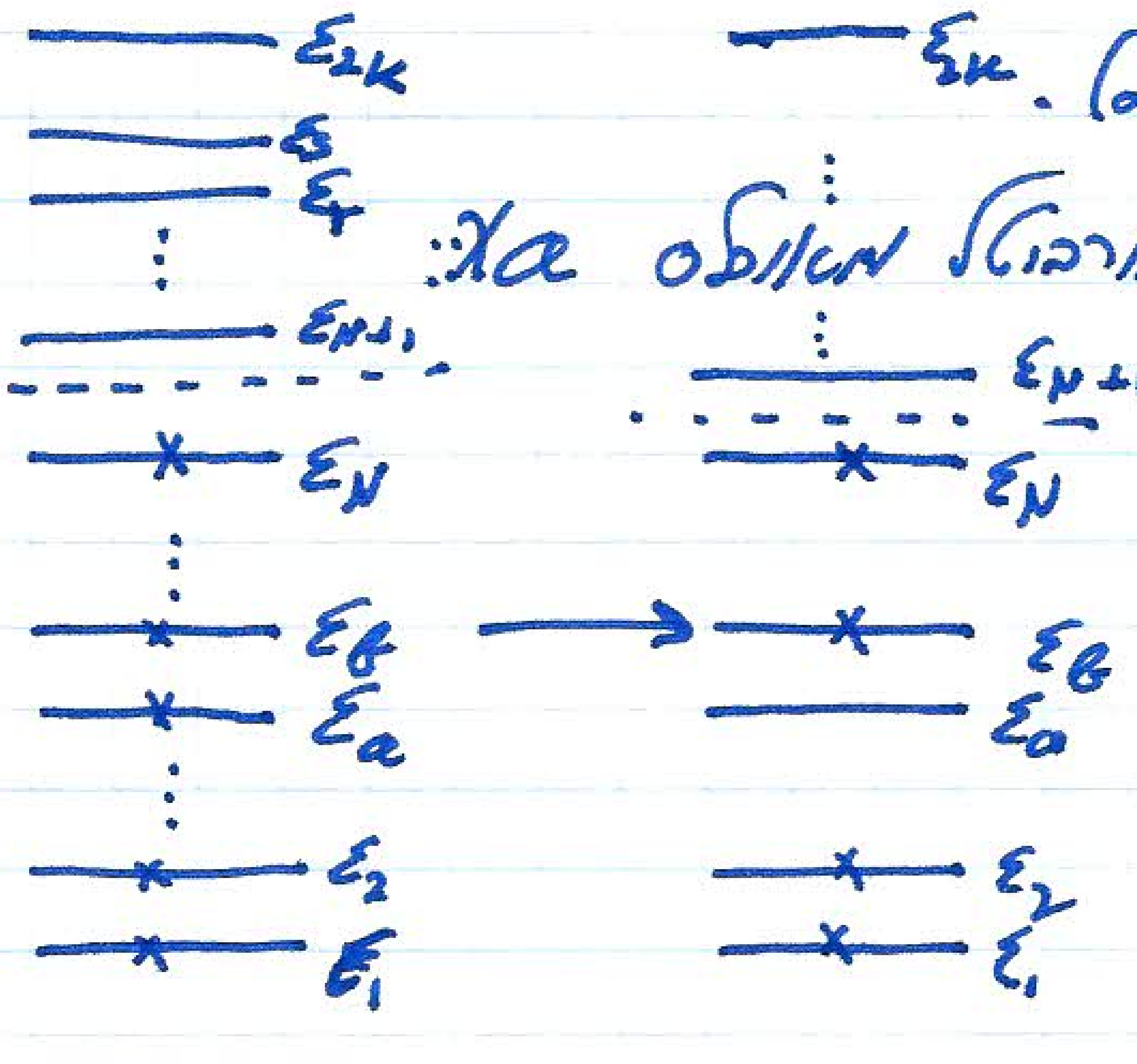
כלומר האנרגיה שמתקבלת בקירוב HF (עבור המערכת הרב-אלקטרונית) אינה סכום של האנרגיות האורביטליות המאוכלסות $\langle i|\hat{h}|i\rangle$ אלא היא מורכבת בנוסף לסכום האנרגיות האורביטליות סכום של אינטראקציות בזוגות אלקטרונים מהצורה $\langle ij||ij\rangle$. יש לזכור כי במשוואות האינטראקציה הינה אינטראקציה קולומבית זוגית בין האלקטרונים ולא ~~אינטראקציה~~ אינטגרל דו-אלקטרוני.

את העניין של כיצד מחשבים את האנרגיות האורביטליות נלמד בהמשך.

עבור בסיס מינימאלי למולקולת המימן דטרמיננטת סלייטר בקירוב HF נתונה ע"י $|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\rangle$ ועל כן מתוך (235) האנרגיה האלקטרונית של המערכת הדו-אלקטרונית נתונה ע"י:

$$E_0 = \langle 1|\hat{h}|1\rangle + \langle 2|\hat{h}|2\rangle + \langle 12||12\rangle = \qquad (236)$$

$$= \underbrace{\langle 1|\hat{h}|1\rangle + \langle 2|\hat{h}|2\rangle}_{\text{סכום האנרגיות האורביטליות}} + \underbrace{\langle 12|12\rangle - \langle 12|21\rangle}_{\text{אינטראקציות דו-אלקטרוניות אפקטיביות}}$$



בדומה לתוצאה שקיבלנו במשוואה (219). באופן סכמטי כאשר מוציאים אלקטרון מאורביטל מאוכלס χ_a: אנו מאבדים את האנרגיה האורביטלית $\langle a|\hat{h}|a\rangle$ ואת האינטראקציות הזוגיות של האלקטרון שאוכלס את χ_a עם יתר האלקטרונים $\sum_{b\neq a}\langle ab||ab\rangle$. זאת כיוון ש-$\langle aa||aa\rangle = 0$

הנוסחאות (235) מתקיימות. כפי שניתן לראות, בקירוב HF אלקטרון איננו עובר אינטראקציה עם עצמו $\langle aa||aa\rangle=0$. המצב שונה ב- DFT.

לשם הדגמה, נראה כיצד מתקיימות הנוסחאות עבור $\langle K|\hat{O}_1|K\rangle$.
בתרגול הבית יודגם כיצד מתקבל $\langle K|\hat{O}_2|K\rangle$.

ניתן לרשום דטרמיננטת סלייטר מסדר N באופן הבא:

$$|\chi_a\chi_b\ldots\chi_n\chi_m\cdots\chi_k\rangle=(N!)^{-1/2}\sum_{i=1}^{N!}(-1)^{p_i}\hat{P}_i\{\chi_a(1)\chi_b(2)\ldots\chi_n(F)\chi_m(G)\cdots\chi_k(N)\}\qquad(237)$$

כאשר סימנו $\chi(\vec{x}_\ell)\equiv\chi(\ell)$, $\hat{P}_i$ הוא אופרטור הפרמוטציה ה-i ו-p_i הוא מספר ההחלפות שבוצעו בכדי להגיע מהפרמוטציה הטבעית לפרמוטציה ה-i.

נבחן תחילה את אינטגרל החפיפה הרב אלקטרוני:

$$\langle K|K\rangle=(N!)^{-1}\sum_{i=1}^{N!}\sum_{j=1}^{N!}\int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\ldots d\vec{x}_N\cdot(-1)^{p_i}(-1)^{p_j}\qquad(238)$$

$$\hat{P}_i\{\chi_a^*(1)\chi_b^*(2)\ldots\chi_n^*(F)\chi_m^*(G)\cdots\chi_k^*(N)\}\hat{P}_j\{\chi_a(1)\chi_b(2)\ldots\chi_n(F)\chi_m(G)\cdots\chi_k(N)\}$$

בסכום הרשום מעלה כאשר שתי הפרמוטציות זהות $(j=i)$ נקבל באינטגרל:

$$\int d\vec{x}_1\,\overset{=1}{\chi_a^*(1)\chi_a(1)}\int d\vec{x}_2\,\overset{=1}{\chi_b^*(2)\chi_b(2)}\cdots\int d\vec{x}_F\,\overset{=1}{\chi_n^*(F)\chi_n(F)}\cdot\int d\vec{x}_G\,\overset{=1}{\chi_m^*(G)\chi_m(G)}\cdots$$

$$\cdots\int d\vec{x}_N\,\overset{=1}{\chi_k^*(N)\chi_k(N)}=1$$

וכן $(-1)^{2p_i}=1$.

כעת כיוון שיש $N!$ פרמוטציות יש $N!$ איברים בהם $j=i$ בסכום ולכן תרומת אינטגרלים אלו תהיה: $\sum_{i=1}^{N!}1=N!$

כאשר הפרמוטציות בסכום אינן זהות ~~[illegible]~~ לדוגמא:

$$\int d\vec{x}_1\quad i:\ \chi_a(1)\chi_b(2)\cdots\chi_n(F)\chi_m(G)\cdots\chi_k(N)$$

$$j:\ \chi_a(1)\chi_b(2)\cdots\chi_n(G)\chi_m(F)\cdots\chi_k(N)$$

נקבל באינטגרל:

$$\int d\vec{x}_1\,\overset{=1}{\chi_a^*(1)\chi_a(1)}\cdot\int d\vec{x}_2\,\overset{=1}{\chi_b^*(2)\chi_b(2)}\cdots\int d\vec{x}_F\,\overset{=0}{\chi_n^*(F)\chi_m(F)}\int d\vec{x}_G\,\overset{=0}{\chi_m^*(G)\chi_n(G)}\cdot$$

$$\cdot\int d\vec{x}_N\,\underset{=1}{\chi_k^*(N)\chi_k(N)}=\underline{\underline{0}}$$

ועל כן כל האיברים המכילים פרמוטציות שונות $j\neq i$ בסכום מתאפסים ובסה"כ נקבל כי:

$$\langle K|K\rangle = (N!)^{-1}\sum_{i=1}^{N!} 1 = (N!)^{-1} N! = 1 \qquad (239)$$

כלומר מתוך האורתונורמליות של הסט אורביטלות המולקולריות מתקבלה העובדה כי דטרמיננטת סלייטר הינה מנורמלת.

נתבונן כעת על ערך התצפית $\langle K|\hat{O}_1|K\rangle$. האופרטור $\hat{O}_1$ הוא סכום של אופרטורים חד אלקטרוניים בעלי המבנה:

תזכורת

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^{N} \hat{h}(i) \; ; \; h(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} .$$

כלומר:

$$\langle K|\hat{O}_1|K\rangle = \langle K|h(1)+h(2)+\ldots+h(N)|K\rangle \qquad (240)$$

כעת, כיוון שהאלקטרונים אינם ניתנים להבחנה, ~~דבר~~ שבא לידי ביטוי בבחירה האוניברסלית של $\hat{h}$, אלמנטי המטריצה סביב כל אחד מהאופרטורים החד-אלקטרוניים יהיו זהים:

מתקבל מהחלפת אינדקסים והחלפה כפולה של עמודות בדטרמיננטה.

$$\langle K|\hat{h}(1)|K\rangle = \langle K|\hat{h}(2)|K\rangle = \ldots = \langle K|\hat{h}(N)|K\rangle \qquad (241)$$

לכן ניתן לרשום כי:

$$\langle K|\hat{O}_1|K\rangle = N\langle K|\hat{h}(1)|K\rangle \qquad (242)$$

ולכן:

$$\langle K|\hat{O}_1|K\rangle = N(N!)^{-1}\sum_{i=1}^{N!}\sum_{j=1}^{N!}(-1)^{p_i}(-1)^{p_j}\int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\ldots d\vec{x}_N \cdot$$

$$\cdot \hat{P}_i\{\chi_a^*(\vec{x}_1)\chi_b^*(\vec{x}_2)\ldots\chi_n^*(F)\chi_m^*(G)\ldots\chi_k^*(N)\}\,\hat{h}(1)\,\hat{P}_j\{\chi_a(1)\chi_b(2)\ldots\chi_n(F)\chi_m(G)\ldots\chi_k(N)\}$$

כיוון ש-$\hat{h}(1)$ תלוי רק בקואורדינטות של אלקטרון 1 אזי כאשר הפרמוטציות i ו-j זהות $(i=j)$ נקבל באינטגרל:

$$\int d\vec{x}_1\chi_a^*(\vec{x}_1)\hat{h}(1)\chi_a(\vec{x}_1)\cdot\underbrace{\int\chi_b^*(2)\chi_b(2)d\vec{x}_2}_{1}\ldots\underbrace{\int\chi_n^*(F)\chi_n(F)d\vec{x}_F}_{1}\underbrace{\int\chi_m^*(G)\chi_m(G)d\vec{x}_G}_{1}\cdot$$

$$\cdot\underbrace{\int\chi_k^*(N)\chi_k(N)d\vec{x}_N}_{1} = \int d\vec{x}_1\chi_a^*(\vec{x}_1)\hat{h}(1)\chi_a(\vec{x}_1) = \langle a|\hat{h}|a\rangle$$

~~כעת כיוון שיש N! פרמוטציות נקבל בסכום N! איברים בלי פרמוטציות~~

~~בנוסף~~

ובנוסף $(-1)^{2p_i}=1$.

כאשר הפרמוטציות שונות לגמרי:

$$i: \quad \chi_a^*(1)\chi_b^*(2)\cdots\chi_n^*(F)\chi_m^*(G)\cdots\chi_k^*(N)$$

$$j: \quad \chi_a(2)\chi_b(1)\cdots\chi_n(F)\chi_m(G)\cdots\chi_k(N)$$

נקבל באינטגרל:

$$\int d\vec{x}_1\,\chi_a^*(1)\hat{h}(1)\chi_b(1)\underbrace{\int d\vec{x}_2\,\chi_b^*(2)\chi_a(2)}_{=0}\cdots\underbrace{\int d\vec{x}_F\,\chi_n^*(F)\chi_n(F)}_{=1}\cdot$$

$$\cdot\underbrace{\int \chi_m^*(G)\chi_m(G)\,d\vec{x}_G}_{=1}\cdot\ldots\cdot\int\chi_k^*(N)\chi_k(N)\,d\vec{x}_N = 0$$

כלומר כל האיברים בהם פרמוטציות שונות $j\neq i$ בסכום יתאפסו.

ובסה"כ אנו מקבלים כי:

$$\langle K|\hat{O}_1|K\rangle = \left[(N-1)!\right]^{-1}\sum_{i=1}^{N!}\int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\cdots d\vec{x}_N\,\hat{P}_i\{\chi_a^*(1)\chi_b^*(2)\cdots\chi_k^*(N)\}\hat{h}(1)\hat{P}_i\{\chi_a(1)\chi_b(2)\cdots\chi_k(N)\}$$

בביטוי הרשום למעלה, אלקטרון מס' 1 יופיע בכל ספין-אורביטל $(N-1)!$ פעמים כיוון שאם אלקטרון מס' 1 נמצא בספין אורביטל a אלקטרונים $2,3,\ldots,N$ ויכולים להיות ב- $(N-1)!$ פרמוטציות בשאר הספין-אורביטלים המשולבות והתרומה לאינטגרל תהיה תמיד 1 מתוך נרמול הספין אורביטלים $2,3,\ldots,N$. לכן ניתן לכתוב את הסכום באופן הבא:

$$\langle K|\hat{O}_1|K\rangle = \left[(N-1)!\right]^{-1}\cdot(N-1)!\sum_{i=1}^{N}\int d\vec{x}_1\,\chi_i(1)\hat{h}(1)\chi_i(1) =$$

$$= \sum_{i=1}^{N}\langle i|\hat{h}|i\rangle$$

מ.ש.ל.