ובהצבת (199) ב- (198) נקבל:

$$\phi(\vec{x}_1,\vec{x}_2)=\sum_{i,j} b_{ij}\,\chi_i(\vec{x}_1)\,\chi_j(\vec{x}_2) \qquad (200)$$

מתוך דרישת האנטי-סימטריזציה מתקיים כי

$$\phi(\vec{x}_1,\vec{x}_2)=-\phi(\vec{x}_2,\vec{x}_1) \qquad (201)$$

ומכאן נובע כי:

$$b_{ij}=-b_{ji} \Rightarrow b_{ii}=0$$

שכן:

$$\phi(\vec{x}_2,\vec{x}_1)=\sum_{i,j} b_{ij}\,\chi_i(\vec{x}_2)\,\chi_j(\vec{x}_1)\underset{j\leftrightarrow i}{=}\sum_{j,i} b_{ji}\,\chi_j(\vec{x}_2)\,\chi_i(\vec{x}_1)=\sum_{i,j} b_{ji}\,\chi_i(\vec{x}_1)\,\chi_j(\vec{x}_2)$$

האינדקסים סמויים.

מכאן שמשוואה (200) ניתנת לכתיבה באופן הבא:

$$\phi(\vec{x}_1,\vec{x}_2)=\sum_{i}\sum_{i<j} b_{ij}\left[\chi_i(\vec{x}_1)\chi_j(\vec{x}_2)-\chi_j(\vec{x}_1)\chi_i(\vec{x}_2)\right]=$$

$$=\sum_{i<j}\sqrt{2}\,b_{ij}\,|\chi_i\chi_j\rangle \qquad (201)$$

מכאן שפונקציה אנטי-סימטרית כלשהי של 2 אלקטרונים ניתנת לכתיבה כקומבינציה ליניארית של <u>כל הדטרמיננטות</u> המוגדרות מסט שלם של אורביטלי בסיס $\{\chi_i(\vec{x})\}$ חד-אלקטרוניים.

ניתן להרחיב דיון זה למקרה הכללי כך <u>שהפתרון המדויק</u> של משוואת שרדינגר הסטציונרית עבור N אלקטרונים הן במצב היסוד והן במצבים המעוררים ניתן לכתיבה כקומבינציה ליניארית של כל דטרמיננטות סלייטר ה- N אלקטרוניות הנבנות ע"י הבסיס השלם האורביטלי $\{\chi_i\}$.

כיוון שכל הדטרמיננטות האפשריות ניתנות לכתיבה ביחס לדטרמיננטת HF של מצב היסוד, ניתן לכתוב:

$$|\Phi\rangle=\underbrace{c_0|\Psi_0\rangle}_{\text{ground state HF reference.}}+\underbrace{\sum_{r,a}c_a^r|\Psi_a^r\rangle}_{\text{single exitations}}+\underbrace{\sum_{\substack{a<b\\r<s}}c_{ab}^{rs}|\Psi_{ab}^{rs}\rangle}_{\text{double exitations}}+\underbrace{\sum_{\substack{a<b<c\\r<s<t}}c_{abc}^{rst}|\Psi_{abc}^{rst}\rangle}_{\text{triple exitations}}+\underbrace{\dots}_{\dots} \qquad (202)$$

מכאן שהסדרה האינסופית של דטרמיננטות סלייטר N אלקטרוניות $\{|\Psi_i\rangle\}=\{|\Psi_0\rangle,|\Psi_a^r\rangle,|\Psi_{ab}^{rs}\rangle,\dots\}$ מהווה בסיס N אלקטרוני שלם לפונקציות של N-אלקטרונים כלשהן (המקיימות את תנאי השפה המתאימים).

באנלוגיה למקרה החד-אלקטרוני, הצגה המטריצונית של ההמילטוניאן בבסיס הרב-אלקטרוני ניתנת ע"י אלמנטי המטריצה

$$H_{ij} = \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle \qquad (203)$$

והע"ע העצמיים של מטריצה זו הינם האנרגיות של מצב היסוד והמצבים המעוררים של המערכת באופן מדויק.

כיוון שהדטרמיננטות $|\Psi_i\rangle$ מאופיינות בקונפיגורציה אלקטרונית מסוימת של אכלוס אלקטרונים באורביטלי הבסיס, השיטה המתבססת על פרישה (202) ליכסון ההמילטוניאן (203) בבסיס הרב-אלקטרוני נקראת Configuration-Interaction או בקיצור CI. הע"ע הנמוך ביותר של ההמילטוניאן (203) הינו אנרגיית מצב היסוד האמיתית של המערכת - $\mathcal{E}_0$ בהזנחת אפקטים יחסותיים ובמסגרת קירוב בורן-אופנהיימר.

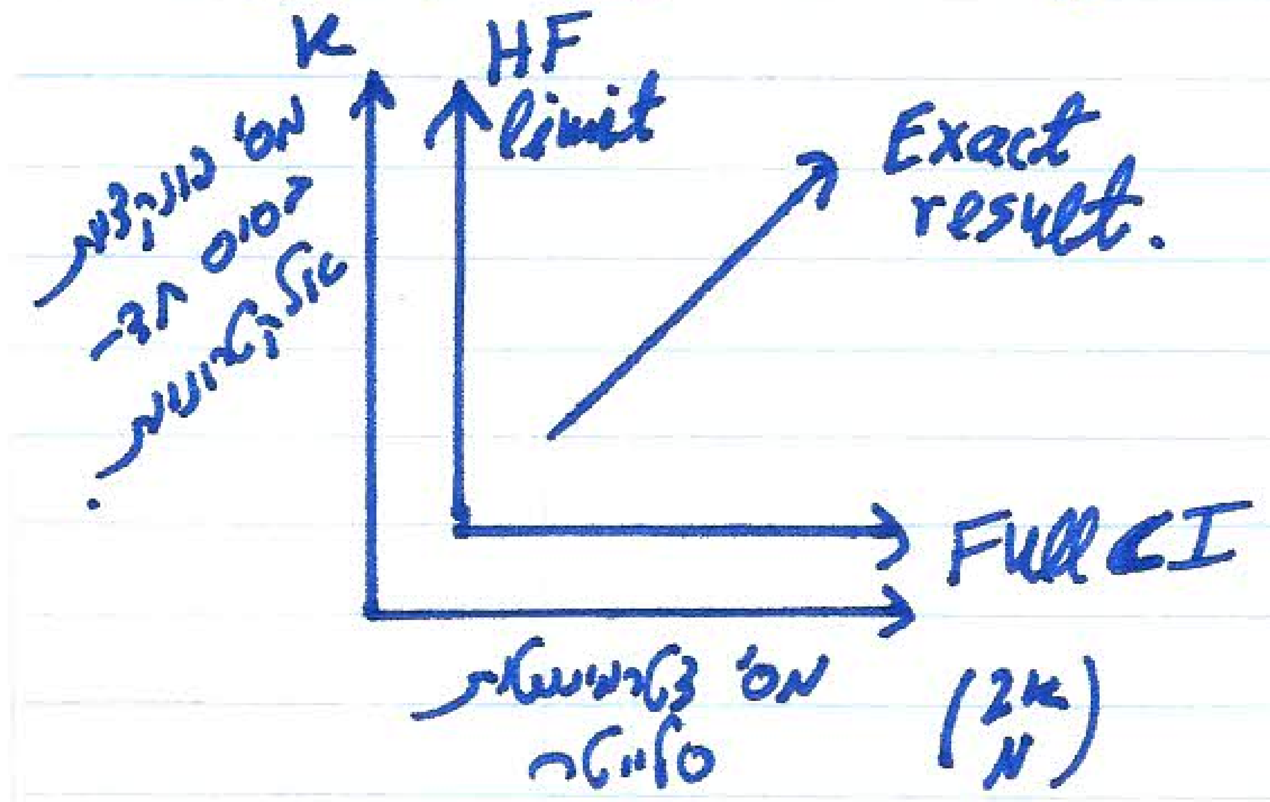
כיוון שבמציאות החישובים מבוצעים בבסיס סופי, בד"כ קטן-יחסית, סיבוכיות השיטה, ניתן ליישם אותה על מערכות קטנות יחסית בעלות מס' קטן של אלקטרונים ובאופן מקורב בלבד.

למרות שראינו כי דטרמיננטת HF מכילה קורלציית-חילוף (הנובעת מעקרון פאולי ודרישת אנטיסימטריזציה) בין אלקטרונים בעלי ספין זהה, התייחסנו אליה כאל פונקציות גל נטולת קורלציה, שכן היא מהווה ערך עצמי להמילטוניאן שאינו כולל את האינטראקציה הקולומבית בין האלקטרונים. מכאן שההפרש בין $\mathcal{E}_0$ - הע"ע הנמוך ביותר שמתקבל ב- Full CI לבין גבול HF למצב היסוד E_0 נקרא אנרגיית הקורלציה.

$$E_{corr} \equiv \mathcal{E}_0 - E_0 \qquad (204)$$

בפועל לא ניתן לעבוד בבסיס אינסופי ועל כן בונים את הצגה המטריצונית של ההמילטוניאן (203) בבסיס סופי של ספין אורביטלים $\{\chi_i | i=1,2,\ldots,2K\}$ ממנו ניתן ליצור $\binom{2K}{N}$ דטרמיננטות. לכסון הצגה המטריצונית של ההמילטוניאן תהיה מדויקת בתת המרחב הנפרש ע"י הבסיס הנבחר מ-2K הספין אורביטלים או לחילופין בבסיס ה- $\binom{2K}{N}$ דטרמיננטות הנפרשות מתוך. כאשר הבסיס שלם או קרוב לשלמות התהליך נקרא Full CI. בפועל גם עבור מערכות קטנות מס' הדטרמיננטות שיש לכלול בחישוב הוא גדול מאוד ועל כן יש לקצץ את הטור ולבצע חישוב מקורב.

באיור הבא מתואר כיצד הפתרון ~~[illegible]~~ המקורב למשוואת שרדינגר האלקטרונית (בהנחת קירוב BO ובהזנחת אפקטים יחסותיים) מתקרב לפתרון המדויק עם הגדלת הבסיס החד-אלקטרוני והגדלת מס' הדטרמיננטות בפונקציית CI:

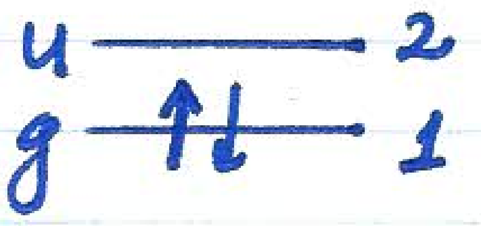


לצורך המחשה נדון שוב במודל הבסיס המינימלי עבור H_2. בבסיס זה ישנן $2K=4$ ספין אורביטלים $\underbrace{\{\chi_i \mid i=1,2,3,4\}}_{}$ מולקולריים ו-$N=2$ אלקטרונים. ~~[illegible]~~ מכאן שניתן לבנות $\binom{2K}{N}=\binom{4}{2}=\frac{4!}{2!2!}=6$ דטרמיננטות שונות.

מצב היסוד של HF- ניתן ע"י:

ספין אורביטלים מולקולריים

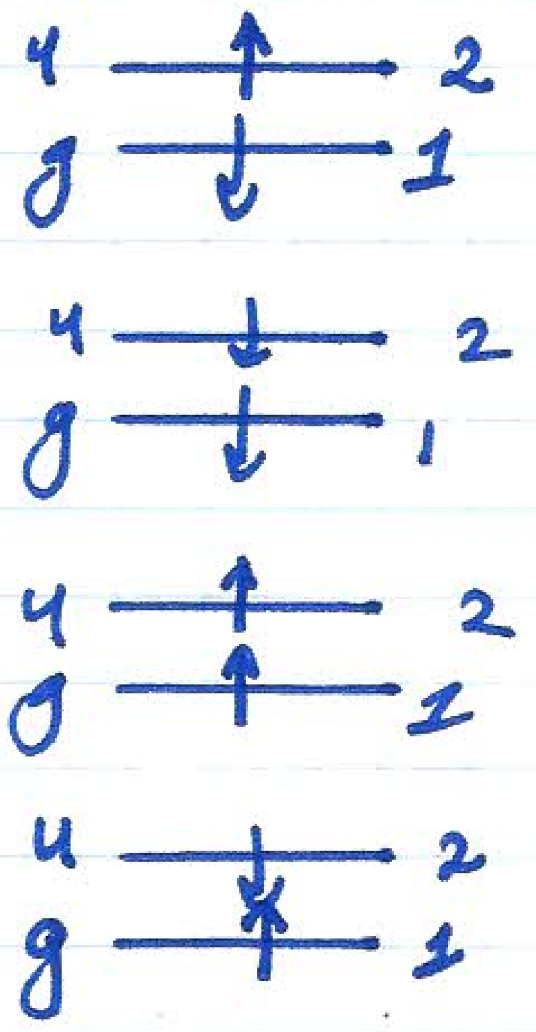
$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1\rangle = |1\bar{1}\rangle \qquad (205)$$



g

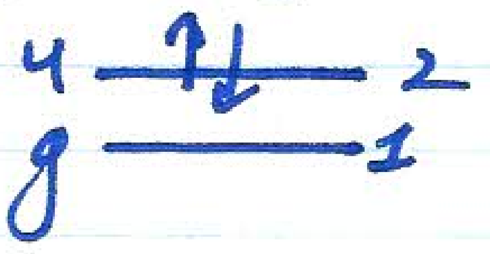
הדטרמיננטות בעלות העירור היחיד נתונות ע"י:

$$|\Psi_1^2\rangle = |2\bar{1}\rangle \qquad u$$
$$|\Psi_1^{\bar{2}}\rangle = |\overline{2}\,\overline{1}\rangle \qquad u$$
$$|\Psi_{\bar{1}}^{2}\rangle = |12\rangle \qquad u \qquad (206)$$
$$|\Psi_{\bar{1}}^{\bar{2}}\rangle = |1\bar{2}\rangle \qquad u$$



וישנה דטרמיננטה בודדת בעלת עירור כפול:

$$|\Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}\rangle = |2\bar{2}\rangle = |\chi_3\chi_4\rangle = |\Psi_{12}^{34}\rangle \qquad g \qquad (207)$$



במסגרת תת-המגבלה הנערכת ע"י הבסיס המינימלי פונקציית הגל המדויקת תיוצג כקומבינציה ליניארית של שש הדטרמיננטות הללו.

פונקציית הגל המדויקת תהיה בעלת סימטריית g במצב היסוד. על כן רק דטרמיננטות בעלות סימטריה זו יכולות לתרום לקומבינציה הליניארית (המקדמים של יתר הדטרמיננטות בפיתוח יהיו שווים לאפס). כל הדטרמיננטות בעלות העירור היחיד מכילות אלקטרון אחד באורביטל מולקולרי בעל סימטריית u ואחד באורביטל בעל סימטריית g לכן תחת אינוורסיה סביב מרכז הקשר פונ' הגל תשנה סימנה והסימטריה תהיה u. הדטרמיננטה בעלת העירור הכפול מכילה שני אלקטרונים באורביטל מולקולרי בעל סימטריית u ולכן תחת

אינוורסיה הסימן הכולל לא ישתנה ("-" כפול "-") והסימטריה תהיה מסוג g.

כלומר בפיתוח CI בבסיס המינימלי נקבל כי:

$$|\Phi_0\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + c_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}|\Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + c_{12}^{34}|\Psi_{12}^{34}\rangle \qquad (208)$$

דטרמיננטת מצב היסוד של HF.

הקבועים מתקבלים ע"י לכסון ההצגה המטריציונית בבסיס הדטרמיננטות ~~הדו~~ דו-אלקטרוניות:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle & \langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}\rangle \\ \langle\Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}|\hat{H}|\Psi_0\rangle & \langle\Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}|\hat{H}|\Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}\rangle \end{pmatrix} \qquad (209)$$

בכדי לבצע את החישוב אנו נדרש לחשב אלמנטי מטריצה של ההמילטוניאן סביב דטרמיננטות סלייטר.

10. אופרטורים ואלמנטי מטריצה.

בהינתן האופרטור $\hat{O}$ ושתי דטרמיננטות N-אלקטרוניות $|K\rangle$ ו-$|L\rangle$ אנו מעוניינים לחשב את $\langle L|\hat{O}|K\rangle$. למעשה אנו מעוניינים לבטא אינטגרל זה (אלמנט מטריצה) במונחים של אינטגרלים המכילים את הספין אורביטלים הבודדים (χ_i) המרכיבים ב-$|K\rangle$ וב-$|L\rangle$ ולבסוף במונחים של האורביטלים המרחביים המתאימים (ψ_i). בטרם נפרט חוקים כלליים לחישוב אלמנטי המטריצה נדגים את הפיתוח עבור הדוגמה הפשוטה של בסיס מינימלי למולקולת המימן.

כפי שראינו מעלה (208) פונקצית מצב היסוד במסגרת CI בבסיס המינימלי הינה קומבינציה ליניארית של מצב היסוד של HF $|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\rangle = |1\bar{1}\rangle$ ושל המצב בעל העירור הכפול $|\Psi_{12}^{34}\rangle = |\chi_3\chi_4\rangle = |\Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}\rangle = |2\bar{2}\rangle$. עלינו לחשב את אלמנטי המטריצה האלכסוניים $\langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle$ (אנרגיית HF) ו-$\langle\Psi_{12}^{34}|\hat{H}|\Psi_{12}^{34}\rangle$ (אנרגיית העירור הכפול) וכן את אלמנטי המטריצה הלא-אלכסוניים $\langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_{12}^{34}\rangle$ ו-$\langle\Psi_{12}^{34}|\hat{H}|\Psi_0\rangle$. ההמילטוניאן נתון ע"י:

$$\hat{H} = \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}\right) + \left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{A2}}\right) + \frac{1}{r_{12}} = \qquad (210)$$

$$= \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}}$$

כאשר $h(1)$ נקרא ההמילטוניאן "הגרעין" Core-Hamiltonian עבור אלקטרון יחיד

המתאר את האנרגיה הקינטית שלו ואת הפוטנציאל שלו בשדה הגרעינים.

מטעמי נוחות נחלק את ההמילטוניאן לחלק חד-אלקטרוני ולחלק דו-אלקטרוני:

$$\begin{cases} \hat{O}_1 = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) \\ \hat{O}_2 = \frac{1}{r_{12}} \end{cases} \qquad (2.11)$$

~~[illegible]~~ אנרגיית HF נתונה ע"י $\langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle = \langle\Psi_0|\hat{O}_1|\Psi_0\rangle + \langle\Psi_0|\hat{O}_2|\Psi_0\rangle$

נחשב תחילה את $\langle\Psi_0|\hat{O}_1|\Psi_0\rangle$. בכדי למנוע בלבול נסמן את האורביטלים באותיות

$$\langle\Psi_0|\hat{h}(1)|\Psi_0\rangle = \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_a(\vec{x}_1)\chi_b(\vec{x}_2) - \chi_b(\vec{x}_1)\chi_a(\vec{x}_2)\right]^* h(\vec{r}_1) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_a(\vec{x}_1)\chi_b(\vec{x}_2) - \chi_b(\vec{x}_1)\chi_a(\vec{x}_2)\right] =$$

$$= \frac{1}{2}\int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \Big[\underbrace{\chi_a^*(\vec{x}_1)\chi_b^*(\vec{x}_2) h(\vec{r}_1)\chi_a(\vec{x}_1)\chi_b(\vec{x}_2)}_{1} + \underbrace{\chi_b^*(\vec{x}_1)\chi_a^*(\vec{x}_2) h(\vec{r}_1)\chi_b(\vec{x}_1)\chi_a(\vec{x}_2)}_{2} -$$
$$- \underbrace{\chi_a^*(\vec{x}_1)\chi_b^*(\vec{x}_2) h(\vec{r}_1)\chi_b(\vec{x}_1)\chi_a(\vec{x}_2)}_{3} - \underbrace{\chi_b^*(\vec{x}_1)\chi_a^*(\vec{x}_2) h(\vec{r}_1)\chi_a(\vec{x}_1)\chi_b(\vec{x}_2)}_{4}\Big] =$$

$$= \frac{1}{2}\Big[\left[\int d\vec{x}_1 \chi_a^*(\vec{x}_1) h(\vec{r}_1)\chi_a(\vec{x}_1)\right]\underbrace{\left[\int d\vec{x}_2 \chi_b^*(\vec{x}_2)\chi_b(\vec{x}_2)\right]}_{1} + \quad 1$$

$$+ \left[\int d\vec{x}_1 \chi_b^*(\vec{x}_1) h(\vec{r}_1)\chi_b(\vec{x}_1)\right]\underbrace{\left[\int d\vec{x}_2 \chi_a^*(\vec{x}_2)\chi_a(\vec{x}_2)\right]}_{1} - \quad 2$$

$$- \left[\int d\vec{x}_1 \chi_a^*(\vec{x}_1) h(\vec{r}_1)\chi_b(\vec{x}_1)\right]\underbrace{\left[\int \chi_b^*(\vec{x}_2)\chi_a(\vec{x}_2) d\vec{x}_2\right]}_{0} - \quad 3$$

$$- \left[\int d\vec{x}_1 \chi_b^*(\vec{x}_1) h(\vec{r}_1)\chi_a(\vec{x}_1)\right]\underbrace{\left[\int d\vec{x}_2 \chi_a^*(\vec{x}_2)\chi_b(\vec{x}_2)\right]}_{0} = \quad 4$$

הספין-אורביטלות המולקולאריות הן אורתונורמאליות שכן הן פונקציות עצמיות לאופרטור פוק (Fock) ההרמיטי.

$$= \frac{1}{2}\int d\vec{x}_1 \chi_a^*(\vec{x}_1) h(\vec{r}_1)\chi_a(\vec{x}_1) + \frac{1}{2}\int d\vec{x}_1 \chi_b^*(\vec{x}_1) h(\vec{r}_1)\chi_b(\vec{x}_1) \qquad (2.12)$$

באופן דומה ניתן להראות כי $\langle\Psi_0|\hat{h}(2)|\Psi_0\rangle = \langle\Psi_0|\hat{h}(1)|\Psi_0\rangle$ ובסה"כ:

$$\langle\Psi_0|\hat{O}_1|\Psi_0\rangle = \int d\vec{x}_1 \chi_a^*(\vec{x}_1)\hat{h}(\vec{r}_1)\chi_a(\vec{x}_1) + \int d\vec{x}_1 \chi_b^*(\vec{x}_1)\hat{h}(\vec{r}_1)\chi_b(\vec{x}_1) =$$
$$= \langle\chi_a|\hat{h}|\chi_a\rangle + \langle\chi_b|\hat{h}|\chi_b\rangle = \qquad (2.13)$$
$$= \langle a|\hat{h}|a\rangle + \langle b|\hat{h}|b\rangle$$

אינטגרלים אלו הינם אינטגרלים חד-אלקטרוניים בהם האינטגרנד מבטא את ה

הקואורדינטות של אלקטרון יחיד. ננסה לפרש את משמעות האינטגרנד בקוואנטית

של אלקטרון 1.

עבור האופרטור הדו-אלקטרוני נקבל:

$$\langle\Psi_0|\hat{O}_2|\Psi_0\rangle=\int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\,\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_a(\vec{x}_1)\chi_b(\vec{x}_2)-\chi_b(\vec{x}_1)\chi_a(\vec{x}_2)\right]^*\frac{1}{r_{12}}\cdot$$
$$\cdot\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_a(\vec{x}_1)\chi_b(\vec{x}_2)-\chi_b(\vec{x}_1)\chi_a(\vec{x}_2)\right]=$$

$$=\frac{1}{2}\int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\Big[\underset{1}{\chi_a^*(\vec{x}_1)\chi_b^*(\vec{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\chi_a(\vec{x}_1)\chi_b(\vec{x}_2)}+\underset{2}{\chi_b^*(\vec{x}_1)\chi_a^*(\vec{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\chi_b(\vec{x}_1)\chi_a(\vec{x}_2)}-$$
$$-\underset{3}{\chi_a^*(\vec{x}_1)\chi_b^*(\vec{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\chi_b(\vec{x}_1)\chi_a(\vec{x}_2)}-\underset{4}{\chi_b^*(\vec{x}_1)\chi_a^*(\vec{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\chi_a(\vec{x}_1)\chi_b(\vec{x}_2)}\Big]\qquad(214)$$

כעת, כיוון ש $r_{12}=r_{21}$ ניתן להחליף את משתני האינטגרציה באיבר השני במשוואה (214) ולקבל כי הוא זהה לאיבר הראשון:

$$2=\int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\,\chi_b^*(\vec{x}_1)\chi_a^*(\vec{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\chi_b(\vec{x}_1)\chi_a(\vec{x}_2)\underset{1\leftrightarrow 2}{=}$$
$$=\int d\vec{x}_2 d\vec{x}_1\,\chi_b^*(\vec{x}_2)\chi_a^*(\vec{x}_1)\frac{1}{r_{21}}\chi_b(\vec{x}_2)\chi_a(\vec{x}_1)=\qquad(215)$$
$$=\int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\,\chi_a^*(\vec{x}_1)\chi_b^*(\vec{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\chi_a(\vec{x}_1)\chi_b(\vec{x}_2)=1$$

באופן דומה ניתן להראות כי $3=4$ ובסה"כ נקבל כי:

$$\langle\Psi_0|\hat{O}_2|\Psi_0\rangle=\int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\,\chi_a^*(\vec{x}_1)\chi_b^*(\vec{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\chi_a(\vec{x}_1)\chi_b(\vec{x}_2)-$$
$$-\int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\,\chi_a^*(\vec{x}_1)\chi_b^*(\vec{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\chi_b(\vec{x}_1)\chi_a(\vec{x}_2)\qquad(216)$$

האינטגרלים המופיעים במשוואות (216) הינם אינטגרלים דו-אלקטרוניים בהם האינטגרציה מתבצעת על 8 קואורדינטות הספין והמרחב של שני האלקטרונים. לשם נוחות נהוג לסמן את משתני האינטגרציה $d\vec{x}_1, d\vec{x}_2$ כמשקפות הקואורדינטות של האלקטרונים 1 ו-2 (הם אשר ניתנים להחלפה ולכן בחירה זו הינה כללית). נהוג לסמן אינטגרלים דו-אלקטרוניים באופן הבא:

$$\langle ij|kl\rangle\equiv\langle\chi_i\chi_j|\chi_k\chi_l\rangle\equiv\int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\,\chi_i^*(\vec{x}_1)\chi_j^*(\vec{x}_2)\underset{\hat{O}_2}{\frac{1}{r_{12}}}\chi_k(\vec{x}_1)\chi_l(\vec{x}_2)\qquad(217)$$

ובעזרת סימון זה נקבל כי:

$$\langle\Psi_0|\hat{O}_2|\Psi_0\rangle=\langle ab|ab\rangle-\langle ab|ba\rangle\qquad(218)$$

ובסה"כ אנרגיית HF תינתן ע"י:

$$\langle\Psi_0|\hat H|\Psi_0\rangle = \langle\Psi_0|\hat O_1+\hat O_2|\Psi_0\rangle = \langle a|\hat h|a\rangle + \langle b|\hat h|b\rangle + \langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle \qquad (219)$$

הדוגמה שהבאנו מעלה מדגימה כיצד בונים אלמנטי מטריצה של ההמילטוניאן בבסיס של דטרמיננטות סלייטר. ~~[illegible]~~ בהמשך נכליל תוצאות למקרה ה-N אלקטרוני ונבחן סימונים מקובלים עבור אלמנטי המטריצה הדו-אלקטרוניים שניתן למצוא בספרות המקצועית.

הסימון אותו הבאנו במשוואה (217) נקרא בד"כ "סימון הפיזיקאים" לפיו האורביטלים המולקולריים הצמודים מופיעים משמאל לאופרטור ואילו האורביטלים הלא צמודים מופיעים מימין לו והקואורדינטות $\vec{X}_1$ של אלקטרון מס' 1 מופיעים לפני אלו של $\bar{e}$ מס' 2. קל לראות כי מתקיים:

$$\begin{cases} \langle ij|kl\rangle = \langle ji|lk\rangle \\ \langle ij|kl\rangle = \langle kl|ij\rangle^* \end{cases} \qquad (220)$$

החלפת אינדקסים אינטגרנדה ו- $r_{12}=r_{21}$.

כיוון שאינטגרלים דו-אלקטרוניים לרוב מופיעים בזוגות, נהוג להגדיר סימון נוסף:

$$\langle ij||kl\rangle = \langle ij|kl\rangle - \langle ij|lk\rangle =$$

$$= \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\, \chi_i^*(\vec{x}_1)\chi_j^*(\vec{x}_2)\frac{1}{r_{12}}(1-\hat P_{12})\chi_k(\vec{x}_1)\chi_l(\vec{x}_2) \qquad (221)$$

כאשר $\hat P_{12}$ הינו אופרטור הפרמוטציה.

ניתן לראות כי מתקיים:

$$\langle ij||kk\rangle = 0 \qquad (222)$$

קיימת צורת סימון נוספת המקובלת בד"כ לכימאים:

$$[ij|kl] \equiv \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\, \chi_i^*(\vec{x}_1)\chi_j(\vec{x}_1)\frac{1}{r_{12}}\chi_k^*(\vec{x}_2)\chi_l(\vec{x}_2) \qquad (223)$$

כאן הספין אורביטלים שהן פונקציות של הקואורדינטות של אלקטרון 1 נמצאות משמאל לאופרטור ואלו של $\bar{e}$ 2 מימין לו כאשר הספין-אורביטלה הצמודה בכל זוג מופיעה ראשונה.

תחת סימון זה מתקיים כי:

$$[ij|kl]=[kl|ij] \qquad (224)$$

נוכיח:

$$[ij|kl]=\int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\, \chi_i^*(\vec{x}_1)\chi_j(\vec{x}_1)\frac{1}{r_{12}}\chi_k^*(\vec{x}_2)\chi_l(\vec{x}_2) \underset{d\vec{x}_1 \leftrightarrow d\vec{x}_2}{=}$$

$$=\int d\vec{x}_2 d\vec{x}_1\, \chi_i^*(\vec{x}_2)\chi_j(\vec{x}_2)\frac{1}{r_{21}}\chi_k^*(\vec{x}_1)\chi_l(\vec{x}_1)=$$

$$\underset{r_{12}=r_{21}}{=}\int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\, \chi_k^*(\vec{x}_1)\chi_l(\vec{x}_1)\frac{1}{r_{12}}\chi_i^*(\vec{x}_2)\chi_j(\vec{x}_2)=[kl|ij]$$

בנוסף, אשר הספין-אורביטלות הן ממשיות מתקיים כי:

$$[ij|kl]=[ji|kl]=[ij|lk]=[ji|lk] \qquad (225)$$

עבור אינטגרלים חד-אלקטרוניים שתי צורות הסימון אקוויוולנטיות:

$$\langle i|\hat{h}|j\rangle=[i|\hat{h}|j]=\int d\vec{x}_1\, \chi_i^*(\vec{x}_1)\hat{h}(\vec{r}_1)\chi_j(\vec{x}_1) \qquad (226)$$

נסכם את כלל הסימונים שהגדרנו עד כה עבור ספין-אורביטלות:

$$\begin{cases}
[i|\hat{h}|j]=\langle i|\hat{h}|j\rangle=\int d\vec{x}_1\, \chi_i^*(\vec{x}_1)\hat{h}(\vec{r}_1)\chi_j(\vec{x}_1)\\
\langle ij|kl\rangle=\langle \chi_i\chi_j|\chi_k\chi_l\rangle=\int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\, \chi_i^*(\vec{x}_1)\chi_j^*(\vec{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\chi_k(\vec{x}_1)\chi_l(\vec{x}_2)=[ik|jl]\\
[ij|kl]=[\chi_i\chi_j|\chi_k\chi_l]=\int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\, \chi_i^*(\vec{x}_1)\chi_j(\vec{x}_1)\frac{1}{r_{12}}\chi_k^*(\vec{x}_2)\chi_l(\vec{x}_2)=\langle ik|jl\rangle\\
\langle ij||kl\rangle=\langle ij|kl\rangle-\langle ij|lk\rangle=\int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\, \chi_i^*(\vec{x}_1)\chi_j^*(\vec{x}_2)\frac{1}{r_{12}}(1-\hat{P}_{12})\chi_k(\vec{x}_1)\chi_l(\vec{x}_2)
\end{cases}$$

באופן דומה נוכל להגדיר עבור אורביטלים מרחביים:

$$\begin{cases}
(i|\hat{h}|j)\equiv\int d\vec{r}_1\, \psi_i^*(\vec{r}_1)\hat{h}(\vec{r}_1)\psi_j(\vec{r}_1)\\
(ij|kl)\equiv\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\, \psi_i^*(\vec{r}_1)\psi_j(\vec{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\psi_k^*(\vec{r}_2)\psi_l(\vec{r}_2)\\
J_{ij}\equiv(ii|jj) \quad - \quad \text{אינטגרל קולומבי}\\
K_{ij}\equiv(ij|ji) \quad - \quad \text{אינטגרל שיחלוף}
\end{cases}$$