

The matrix representation of the many-electron Hamiltonian operator in a crystal

Mostafa Motamedifar* , Fateme Sadeghi Goughari

Faculty of Physics, Shahid Bahonar University of Kerman

Received: 13.08.2022 Final revised: 03.01.2023 Accepted: 06.02.2023

Doi link: [10.22055/jrmb.2023.18131](https://doi.org/10.22055/jrmb.2023.18131)

Abstract

In the present work, we show how to visualize a many-electron Hamiltonian in the matrix form. This procedure is very important for finding eigenvalues of energy and eigenvectors. Here, the many-particle Hamiltonian in a crystal includes electron-nucleus effects and electron kinetic energy (one-point operators) as well as electron-electron mutual repulsion (two-point operators). It is thoroughly discussed how to reduce a many-particle problem to a two-particle problem. Starting from the antisymmetric wave functions as space bases, the Hamiltonian matrix was obtained in a graphical representation-based way. Each step of forming the components of the Hamiltonian matrix is explained instructively. Results show that the kinetic energy of electrons and the electron-nucleus interaction construct the diagonal components of the Hamiltonian matrix. In representing electron-electron interactions, we employ diagonal elements that do not require the exchange of wave functions over two particles, but off-diagonal components incorporate the effect of exchanging wave functions over the particles. In this study, since we were looking for an exact solution, we used a three-electron system, but the method used can be extended to larger systems. Also, the code written for the Hamiltonian matrix creation process can be provided to researchers in this field.

Keywords: Antisymmetrization of fermionic wave functions, Matrix representation, Many-body Hamiltonian, Graphical approach

*Corresponding Author: m.motamedifar@gmail.com

سیمای ماتریسی عملگر هامیلتونی بس-الکترونی در یک

کریستال

مصطفی معتمدی فر*، فاطمه صادقی گوغری

دانشکده فیزیک، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

دریافت: ۱۴۰۱/۰۵/۲۲ ویرایش نهائی: ۱۴۰۱/۱۰/۱۳ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۱۷

Doi link: [10.22055/jrmb.2023.18131](https://doi.org/10.22055/jrmb.2023.18131)

چکیده

در کار حاضر، ما نشان می‌دهیم که چگونه می‌توان یک هامیلتونی بس-ذره‌ای را با سیمای ماتریسی نمایش داد. این فرایند به‌منظور یافتن ویژه‌مقادیر انرژی و ویژه‌بردارهای آن بسیار با اهمیت است. در اینجا، هامیلتونی بس-ذره‌ای شامل اثرات الکترون-هسته و انرژی جنبشی الکترون‌ها (عملگرهای تک-نقطه‌ای) و دافعه متقابل الکترون-الکترون (عملگرهای دو نقطه‌ای)، در یک کریستال است. با جزئیات تشریح شده‌است که چگونه می‌توان یک مسئله بس-ذره‌ای را به یک مسئله دو ذره‌ای تقلیل داد. با شروع از توابع موج پادمتقارن شده به‌عنوان پایه‌های فضا، ماتریس هامیلتونی به‌روشی مبتنی بر نمایش گرافیکی به‌دست آمد. هر مرحله از تشکیل مؤلفه‌های ماتریس هامیلتونی به‌تفصیل توضیح داده شده‌است. محاسبات نشان می‌دهد که انرژی جنبشی الکترون‌ها و برهم‌کنش الکترون-هسته، مؤلفه‌های قطری ماتریس هامیلتونی را تشکیل می‌دهند. در نمایش اثرات متقابل الکترون-الکترون، آنجائی که نیاز به تعویض توابع موج روی ذرات مختلف نیست جملات قطری را می‌سازیم و غیرقطری‌ها دربرگیرنده اثر تعویض توابع موج روی ذرات سامانه است. در کار حاضر از آنجائی که به‌دنبال دستیابی به حل دقیق هستیم بنابراین از یک سامانه سه‌الکترونی بهره بردیم ولی روش استفاده شده قابل تعمیم به سامانه‌های بزرگ‌تر است. همچنین کد نوشته شده برای فرایند ماتریس‌سازی هامیلتونی می‌تواند در اختیار محققین این حوزه قرار بگیرد.

کلیدواژگان: پادمتقارن‌سازی توابع موج فرمیونی، نمایش ماتریسی، هامیلتونی سامانه بس-ذره‌ای، رهیافت گرافیکی

مقدمه

در این زمینه، رویکرد فیزیک بس-ذره‌ای است. این رهیافت تاکنون موفقیت‌های زیادی از جمله تعیین چگالی الکترونیکی مواد مختلف در طبیعت داشته است که البته یکی از اساسی‌ترین کمیت‌های فیزیکی به‌شمار می‌آید و همان‌طور که می‌دانیم خواص ساختاری مختلف در جامدات به‌طور مستقیم به چگالی الکترونی و مقادیر نزدیک به آن بستگی دارد. بنابراین نتایج دقیق‌تر برای این کمیت فیزیکی منجر به بهبود توانایی ما برای پیش‌بینی قابل اعتماد چنین ویژگی‌های فیزیکی می‌شود

یکی از سنتی‌ترین موضوعات فیزیک حالت جامد بررسی رفتار الکترون‌های یک کریستال با استفاده از قوانین مکانیک کوانتومی حاکم بر آنها است [۱،۲]. به‌طورکلی اتم‌ها، مولکول‌ها، خوشه‌ها یا جامدات، سامانه‌هایی هستند که توسط برهم‌کنش متقابل الکترون‌ها و هسته‌ها تشکیل شده‌اند [۲]. بررسی چنین مسائلی به‌علت تعداد بی‌شمار این برهم‌کنش‌ها، دشوار به‌نظر می‌رسد. یکی از رهیافت‌های بسیار مؤثر و مفید

* نویسنده مسئول: m.motamedifar@gmail.com



نمی‌کنیم. ما در اینجا تنها یک روش کاملاً فراگیر برای یک سامانه بلوری با پتانسیل کولنی معرفی می‌نمائیم. هدف اصلی ما نمایش سیمای ماتریسی عملگرهای تک‌ذره‌ای (از جمله انرژی‌های جنبشی) و دو ذره‌ای (شامل برهم‌کنش کولنی) است.

چنین بینش و رویکردی بسیار مرسوم و پرکاربرد است. به‌عنوان مثال از رهیافت نمایش ماتریسی می‌توان به توابع موج پایه و برانگیخته نوسانگر کوآنتومی هماهنگ ساده دست پیدا نمود [۸]. در مثالی دیگر می‌توان به توابع موج ناشی از پتانسیل‌های کروی اشاره نمود که با همین راهکار قابل دستیابی هستند [۹] و همچنین در مسائل حوزه کوآنتوم [۱۰] که بسیار فراتر از مثال‌های زده شده هستند. بنابراین نمایش ماتریسی عملگرهای کوآنتومی نه تنها بسیار متداول و مرسوم است بلکه بسیار مهم و کاربردی می‌باشد. این مقاله به‌گونه‌ای نوشته شده است که توضیحات کافی در مسیر یاد شده داده شود. ما در کار حاضر تشریح خواهیم کرد که چگونه می‌توان یک مسئله بس-الکترونی را به یک مسئله دو الکترونی تقلیل دهیم. همچنین با جزئیات نشان خواهیم داد که انرژی جنبشی در مسئله بس-الکترونی به‌همراه برهم‌کنش هسته-الکترون، عناصر روی قطر ماتریس هامیلتونی را تشکیل داده در حالی که دافعه الکترون-الکترون در نمایش ماتریسی عناصر غیرقطری را تولید می‌نمایند. نویسندگان این مقاله امیدوار هستند این مقاله بتواند در شناخت اصولی‌ترین گام‌ها برای پرداختن به موضوع سامانه‌های بس-الکترونی نقش مؤثری داشته باشد. قطعاً درک صحیحی از صورت‌گرایی ارائه حاضر می‌تواند ما را در فهم بهتر معادلات هارتری-فوک [۲] که مقدمه نظریه تابع چگالی است یاری نماید. ترتیب مطالب در پیش نویس حال حاضر به این صورت است: بخش دوم اختصاص دارد به معرفی هامیلتونی یک سامانه بس-ذره‌ای که منظور مجموعه الکترون‌ها و هسته‌ها داخل یک کریستال است. در بخش سوم

[۳،۴]. از طرفی، چگالی الکترونی نیز وابسته به توابع موج مربوط به الکترون‌های سامانه مورد نظر است. بنابراین دست‌یابی به توابع موج صحیح سبب می‌گردد که چگالی‌های الکترونی قابل اعتمادی در محاسبات داشته باشیم که منجر به پیش‌بینی رفتار فیزیکی معتبرتری خواهد شد. یکی از روش‌های بسیار مهم رویکرد قدرتمند نظریه تابعی چگالی است، که انرژی کل سیستم فرمیونی را به‌عنوان تابعی-عموماً ناشناخته از چگالی الکترون بیان می‌کند [۵]، درحالی‌که یافتن این تابعی کاربردی دشوار است. دهه‌ها تجربه عددی نشان داده است که تقریب‌های نسبتاً ساده برای این تابعی، مانند تقریب چگالی موضعی، می‌تواند موادی را که در آنها اثر برهم‌کنش‌ها زیاد نیست با موفقیت توصیف کند [۶]. درحالی‌که محققین رشته فیزیک، شیمی و علم مواد از طریق بسته‌های محاسباتی متنوعی که عموماً در دسترس آنهاست، می‌توانند به این توابع دسترسی داشته باشند اما این فرایند برای بسیاری از آنها به‌صورت یک «جعبه سیاه» باقی می‌ماند و همین موضوع باعث می‌گردد این بسته‌های محاسباتی برای برخی پژوهشگران کاربرد محدودی داشته باشد. در عوض، در کار حاضر یک روش ماتریس عددی را اتخاذ می‌کنیم که می‌تواند به‌تنهایی پیاده‌سازی شود. هدف این پیش‌نویس مقاله ارائه نمایش صریح عناصر ماتریس عملگرهای تک و دو ذره‌ای بین حالت‌های کوآنتومی پادمتقارن شده است. این گونه نمایش، یک ابزار فنی (اما با این وجود ضروری) را به‌منظور درک و کاربرد صحیح نظریه هارتری-فوک و همچنین صورت‌گرایی (فرمالیزم) کوآنتش مرتبه دوم در مسائل بس-ذره‌ای در اختیار قرار می‌دهد. لازم به تأکید است که هدف ما در اینجا حل معادلات کوهن-شم [۷] و استفاده از بسته محاسباتی خاصی نیست. همچنین ما در کار حاضر از روش شبه‌پتانسیل یا دیگر روش‌های محاسباتی برای یک مسئله ویژه با عناصر شیمیایی خاصی استفاده

انرژی‌های پتانسیل دافعه هسته-هسته می‌باشد. در اینجا نیز از عبارت‌های خود برهم‌کنشی یعنی $I = J$ جلوگیری شده‌است. بنابراین اساساً هامیلتونی کل سامانه را می‌توان با معادله:

$$H_I = H_e + H_p \quad ۳$$

نشان داد. اولین و ساده‌ترین تقریب که به علت تفاوت زیاد بین جرم الکترون و هسته پیشنهاد می‌شود، این است که انرژی جنبشی هسته‌ها را در معادله ۳ در نظر نگیریم که در نتیجه آن موقعیت‌های هسته‌ای R_I به متغیرها (یا پارامترهای) کلاسیک تبدیل می‌گردند. بنابراین هسته‌ها را می‌توان در یک پیکربندی انتخاب شده ثابت در نظر گرفت که اغلب یک پیکربندی تعادلی است. با نادیده گرفتن انرژی جنبشی هسته‌ای، ما آزادی عمل بیشتری خواهیم داشت که برهم‌کنش دافعه هسته-هسته که با عبارت آخر در معادله ۳ نشان داده می‌شود، را به عنوان یک ثابت برای هر پیکربندی در نظر بگیریم. اگر چه مقدار این کمیت با افزایش حجم نمونه افزایش می‌یابد و برای تعیین انرژی کل سامانه مهم است، با این حال، برای آنچه که به مطالعه حالات الکترونیکی در تقریب شبکه صلب (یعنی بدون شل شدن موقعیت‌های هسته‌ای) مربوط می‌شود، می‌توانیم در اینجا از آن صرف‌نظر کنیم، که فقط یک ثابت بی‌اهمیت برای هسته‌هایی است که در یک پیکربندی معین قرار گرفته‌اند. اگر در معادله ۱ از نمادها $h(\vec{r}_i)$ و $\frac{e^2}{|\vec{r}_{ij}|}$ چنانچه در رابطه:

$$H_e = \underbrace{\sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \sum_i \sum_I \frac{z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}}_{\sum_i h(\vec{r}_i)} + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_{ij}|}} \quad ۴$$

توضیح داده خواهد شد که چگونه از تابع موج پادمقارن شده می‌توان بهره برد تا در آن چارچوب ماتریس هامیلتونی نوشته شود. بخش چهارم می‌پردازد به نمایش ماتریسی انرژی جنبشی الکترون‌ها همراه با برهم‌کنش الکترون-هسته. در بخش پنجم نمایش ماتریسی برهم‌کنش‌های الکترون-الکترون را مورد بررسی قرار می‌دهیم و به‌طور خلاصه، نتایج خود را در بخش ششم ارائه می‌نمائیم.

معرفی هامیلتونی سامانه بس ذره‌ای

نقطه آغازین کار حاضر ارائه هامیلتونی غیر نسبیتی است که تابع موج الکترون‌های موجود در یک بلور را توصیف می‌نماید و با رابطه شناخته شده:

$$H_e = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \sum_i \sum_I \frac{z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

داده می‌شود. در این رابطه \vec{p}_i و \vec{r}_i به ترتیب تکانه خطی و مختصات الکترون‌ها را نمایش می‌دهند و \vec{R}_I مربوط به مختصات هسته‌ها است. جملات موجود در معادله ۱ از چپ به راست به ترتیب اولین جمله نشان دهنده انرژی جنبشی الکترون‌ها، جمله دوم، مجموع انرژی‌های پتانسیل جاذبه الکترون-هسته و جمله آخر، مجموع انرژی‌های پتانسیل دافعه الکترون-الکترون می‌باشد. عبارت حاوی برهم‌کنش الکترون-الکترون شامل مجموع شاخص‌های i و j است، به استثناء عبارت‌های خود برهم‌کنشی یعنی $i = j$.

در این چارچوب، همچنین هامیلتونی مربوط به هسته‌ها را می‌توان با عبارت بسیار آشنای:

$$H_p = \sum_I \frac{\vec{P}_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{z_I z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad ۲$$

بیان نمود. در هامیلتونی مربوط به هسته‌ها، اولین جمله معرفی کننده انرژی جنبشی آنها و دومین جمله مجموع

$$|\Psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{3!}} \times \begin{matrix} + \\ - \\ + \\ - \\ + \\ - \end{matrix} \begin{matrix} \uparrow \rightarrow \downarrow \\ \uparrow \downarrow \rightarrow \\ \downarrow \uparrow \rightarrow \\ \rightarrow \uparrow \downarrow \\ \rightarrow \downarrow \uparrow \\ \downarrow \rightarrow \uparrow \end{matrix}$$

شکل ۱. نمایش تابع موج پادمتقارن شده که دربرگیرنده سه اسپین-مدار مجزا است. علامت‌های مثبت و منفی کنار هر پایه بر اساس جملات ماده ۷ داده شده است. اسپین‌مدارهای ψ ، ϕ و ϕ در ردیف اول از چپ به راست مشخص هستند.

$$|\Psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{3!}} \left\{ \underbrace{\psi(\vec{r}_1\sigma_1)\phi(\vec{r}_2\sigma_2)\phi(\vec{r}_3\sigma_3)}_1 - \underbrace{\psi(\vec{r}_1\sigma_1)\phi(\vec{r}_2\sigma_2)\psi(\vec{r}_3\sigma_3)}_2 + \underbrace{\phi(\vec{r}_1\sigma_1)\psi(\vec{r}_2\sigma_2)\phi(\vec{r}_3\sigma_3)}_3 - \underbrace{\phi(\vec{r}_1\sigma_1)\psi(\vec{r}_2\sigma_2)\psi(\vec{r}_3\sigma_3)}_4 - \underbrace{\phi(\vec{r}_1\sigma_1)\phi(\vec{r}_2\sigma_2)\psi(\vec{r}_3\sigma_3)}_5 - \underbrace{\phi(\vec{r}_1\sigma_1)\phi(\vec{r}_2\sigma_2)\psi(\vec{r}_3\sigma_3)}_6 \right\}$$

که در این معادله، عبارت‌های مشخص شده بالای هر جمله، که با شماره ردیف مشخص شده است، نشان می‌دهد که هر چیدمان ممکن برای اسپین-مدارها در شکل ۱ با کدامین رابطه از معادله ۷ در ارتباط است. علامت‌های + و - در هر ردیف از این شکل، با توجه به معادله ۷ رعایت گردیده‌اند بعد از بررسی تابع موج، اکنون یک‌بار دیگر به هامیلتونی سامانه یعنی:

$$H_e = \sum_i h(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_{ij}|} \quad ۸$$

نشان داده شده است استفاده نماییم در نوشتن معادلات آتی راحت‌تر پیش خواهیم رفت. انگیزه اصلی ما در کار حاضر پیدا نمودن عناصر ماتریسی این هامیلتونی در پایه‌های مناسب است.

استفاده از تابع موج پادمتقارن شده

از آنجایی که سامانه مورد نظر یک سامانه فرمیونی می‌باشد لذا توابع موج آنها باید نسبت به تعویض ذرات پادمتقارن باشند (معادله ۵). به همین منظور از دترمینان اسلیتر [۲] استفاده می‌گردد که به صورت زیر نوشته می‌شود:

۵

$$\Psi_0(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2, \dots, \vec{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\sigma_1) & \psi_1(\vec{r}_2\sigma_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N\sigma_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1\sigma_1) & \psi_2(\vec{r}_2\sigma_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N\sigma_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\vec{r}_1\sigma_1) & \psi_N(\vec{r}_2\sigma_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N\sigma_N) \end{vmatrix}$$

در اینجا $\Psi_1(\vec{r}_1\sigma_1)$ ، نمایش دهنده یک تابع اسپین-مدار برای الکترون اول است. همچنین اگر همین الکترون دارای تابع اسپین-مدار دیگری باشد آن را با $\psi_2(\vec{r}_1\sigma_1)$ ، نمایش می‌دهیم. این موضوع در مورد همه ذرات سامانه قابل تعمیم است. منظور از تابع اسپین-مدار، تابع موج یک الکترون با مقدار مشخص اسپین آن است. در اینجا تمرکز خود را بر روی یک سامانه به‌عنوان مثال سه الکترونی معطوف می‌کنیم که ماتریس اسلیتر آن به صورت معادله ۶ نوشته می‌شود.

$$|\Psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \psi(\vec{r}_1\sigma_1) & \psi(\vec{r}_2\sigma_2) & \psi(\vec{r}_3\sigma_3) \\ \phi(\vec{r}_1\sigma_1) & \phi(\vec{r}_2\sigma_2) & \phi(\vec{r}_3\sigma_3) \\ \phi(\vec{r}_1\sigma_1) & \phi(\vec{r}_2\sigma_2) & \phi(\vec{r}_3\sigma_3) \end{vmatrix} \quad ۶$$

اگر این دترمینان را به‌طور مناسب بسط دهیم، خواهیم داشت:

بازمی‌گردیم.

هدف ما نمایش ماتریسی جملات مختلف این هامیلتونی است. اولین جمله سمت راست معادله ۸ مجموع انرژی جنبشی الکترون‌ها و مجموع پتانسیل برهم‌کنشی الکترون-هسته می‌باشد و جمله دوم نمایش دهنده مجموع برهم‌کنش‌های الکترون-هسته است.

نمایش ماتریسی انرژی جنبشی الکترون‌ها همراه با برهم‌کنش الکترون-هسته

به منظور دستیابی به عناصر ماتریسی اولین جمله هامیلتونی، یعنی $h(\vec{r}_1) + h(\vec{r}_2) + h(\vec{r}_3)$ که در مثال ذکر شده سه الکترونی ما مطرح شد، باید رابطه $\langle \Psi_0 | \sum_i h(\vec{r}_i) | \Psi_0 \rangle$ را محاسبه نماییم که به صورت نمادین در شکل ۲ آورده شده است.

سمت چپ و راست در دو طرف عملگر $h(\vec{r}_1)$ نظر می‌اندازیم. این عملگر فقط تابع موج اسپین-مدار قرار گرفته در ستون اول $(\psi(\vec{r}_1))$ را متأثر می‌نماید و چون حاصل عبارت $\phi(\vec{r}_i)\phi(\vec{r}_i)$ مانند حاصل $\phi(\vec{r}_i)\phi(\vec{r}_i)$ معادل واحد است لذا جواب نهایی برابر با $\langle \psi(\vec{r}_1) | h(\vec{r}_1) | \psi(\vec{r}_1) \rangle$ خواهد شد. برای ردیف دوم نیز جواب همین است. در مورد ردیف سوم و ششم پاسخ به صورت $\langle \phi(\vec{r}_1) | h(\vec{r}_1) | \phi(\vec{r}_1) \rangle$ و برای ردیف‌های چهارم و پنجم به صورت $\langle \phi(\vec{r}_1) | h(\vec{r}_1) | \phi(\vec{r}_1) \rangle$ خواهد بود. از طرف دیگر این واقعیت که عبارت $\phi(\vec{r}_i)\phi(\vec{r}_i)$ و یا $\phi(\vec{r}_i)\phi(\vec{r}_i)$ برابر با صفر می‌شوند باعث می‌گردد که مثلاً ردیف اول از سمت چپ با ردیف دوم از سمت راست هیچ مرادهای نداشته باشد؛ حتی با وجود اینکه ستون‌های اول آنها با هم یکی است اما جواب صفر است:

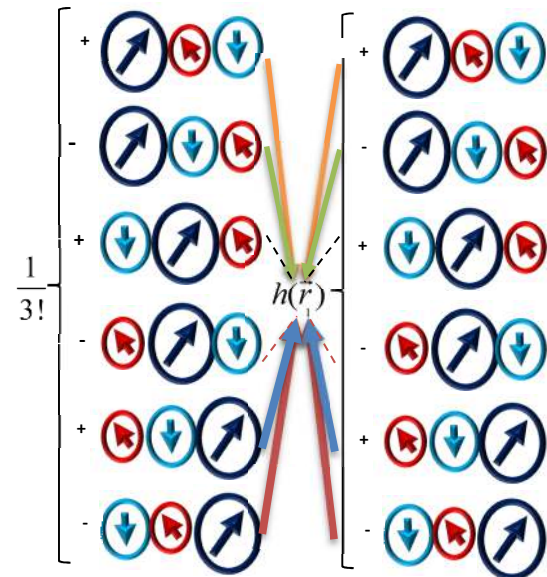
۹

$$\langle \psi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2)\phi(\vec{r}_3) | h(\vec{r}_1) | \psi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2)\phi(\vec{r}_3) \rangle = 0$$

در نهایت چون در اینجا شش ردیف داریم بنابراین شش جواب غیر صفر خواهیم داشت که البته دو تا دو تا با هم برابرند. جواب نهایی با این مفهوم در شکل ۳ نمایش داده شده است. معادله شکل ۳ را به زبان ریاضی می‌توان نوشت:

$$\langle \Psi_0 | h(\vec{r}_1) | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{6} [2 \langle \psi | h(\vec{r}_1) | \psi \rangle + 2 \langle \phi | h(\vec{r}_1) | \phi \rangle] \quad 10$$

ضریب $\frac{1}{6}$ از حاصل ضرب دو عدد $\frac{1}{\sqrt{3!}}$ در پشت تابع موج استخراج شده از دترمینان اسلیتر ظاهر شده است. هم‌اکنون با قاطعیت می‌توان گفت که برای عملگرهای $h(\vec{r}_2)$ و $h(\vec{r}_3)$ نتیجه همین‌گونه است.



شکل ۲. نمایش گرافیکی تابع موج پادمتقارن شده الکترونی به منظور محاسبه کمیت $\langle \Psi_0 | h(\vec{r}_1) | \Psi_0 \rangle$.

ما اولین جمله از آن را $\langle \Psi_0 | h(\vec{r}_1) | \Psi_0 \rangle$ محاسبه می‌نماییم چرا که آن را به راحتی می‌توان به جملات بعدی تعمیم داد. به این منظور در ابتدا به ردیف اول از

وجود دارند به عنوان مثال در مثال ما سه عدد بود.

بنابراین اگر ماتریس هامیلتونی را به صورت:

۱۳

$$H_e = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} & H_{15} & H_{16} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & H_{24} & H_{25} & H_{26} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & H_{34} & H_{35} & H_{36} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} & H_{45} & H_{46} \\ H_{51} & H_{52} & H_{53} & H_{54} & H_{55} & H_{56} \\ H_{61} & H_{62} & H_{63} & H_{64} & H_{65} & H_{66} \end{pmatrix}$$

نمایش دهیم. در رابطه ۸:

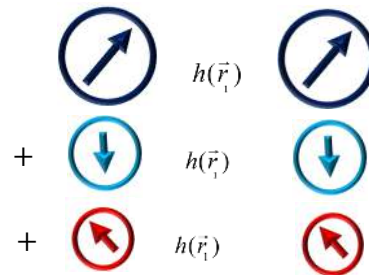
$$H_e = \sum_i h(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_{ij}|}$$

جمله اول سمت راست تساوی (با توجه به شرط تعامد معادله ۹) عناصر روی قطر ماتریس هامیلتونی را تشکیل می دهند. البته ذکر این نکته ضروری است که پایه های این ماتریس همان جملات ظاهر شده در معادله ۷ و شکل ۱ هستند. بنابراین هم اکنون می توان مؤلفه های روی قطر ماتریس ۱۳ را اینگونه مشخص کرد:

$$\begin{aligned} H_{11} &= \langle \psi | h(\vec{r}_1) | \psi \rangle + \langle \phi | h(\vec{r}_2) | \phi \rangle \\ &+ \langle \phi | h(\vec{r}_3) | \phi \rangle \\ H_{22} &= \langle \psi | h(\vec{r}_1) | \psi \rangle + \langle \phi | h(\vec{r}_2) | \phi \rangle \\ &+ \langle \phi | h(\vec{r}_3) | \phi \rangle \\ H_{33} &= \langle \phi | h(\vec{r}_1) | \phi \rangle + \langle \psi | h(\vec{r}_2) | \psi \rangle \\ &+ \langle \phi | h(\vec{r}_3) | \phi \rangle \\ H_{44} &= \langle \phi | h(\vec{r}_1) | \phi \rangle + \langle \psi | h(\vec{r}_2) | \psi \rangle \\ &+ \langle \phi | h(\vec{r}_3) | \phi \rangle \\ H_{55} &= \langle \phi | h(\vec{r}_1) | \phi \rangle + \langle \phi | h(\vec{r}_2) | \phi \rangle \\ &+ \langle \psi | h(\vec{r}_3) | \psi \rangle \\ H_{66} &= \langle \phi | h(\vec{r}_1) | \phi \rangle + \langle \phi | h(\vec{r}_2) | \phi \rangle \\ &+ \langle \psi | h(\vec{r}_3) | \psi \rangle \end{aligned}$$

ما حتی می توانستیم به دلایلی که قبلاً ذکر شد،

آرگمان های (\vec{r}_1) ، (\vec{r}_2) و (\vec{r}_3) را حذف نماییم.



شکل ۳. نمایش نتیجه حاصل از شکل ۲ یعنی $\langle \Psi_0 | h(\vec{r}_i) | \Psi_0 \rangle$ که

فقط شامل سه جمله می باشد.

جان کلام اینکه برای محاسبه عبارت کل

$$\langle \Psi_0 | \sum_i h(\vec{r}_i) | \Psi_0 \rangle$$

هم جمع می گردند

$$\langle \Psi_0 | \sum_i h(\vec{r}_i) | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{6} [2 \langle \psi | h(\vec{r}_1) | \psi \rangle +$$

$$\begin{aligned} &2 \langle \phi | h(\vec{r}_1) | \phi \rangle + 2 \langle \phi | h(\vec{r}_1) | \phi \rangle + \\ &2 \langle \psi | h(\vec{r}_2) | \psi \rangle + 2 \langle \phi | h(\vec{r}_2) | \phi \rangle + \\ &2 \langle \phi | h(\vec{r}_2) | \phi \rangle + 2 \langle \psi | h(\vec{r}_3) | \psi \rangle + \\ &2 \langle \phi | h(\vec{r}_3) | \phi \rangle + 2 \langle \phi | h(\vec{r}_3) | \phi \rangle] \end{aligned} \quad 11$$

باید یادآور شویم که هر سه عبارت $\langle \psi | h(\vec{r}_3) | \psi \rangle$

و $\langle \psi | h(\vec{r}_2) | \psi \rangle$ با هم برابرند چرا

که الکترون ها، موجودات تمیزناپذیری هستند و به وضوح فرقی نمی کند که تابع موج مثلاً ψ برای کدامین الکترون انگرالگیری شود پس:

$$\langle \Psi_0 | \sum_i h(\vec{r}_i) | \Psi_0 \rangle = \sum_i \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle$$

۱۲

در سمت راست معادله ۱۲ عبارت (\vec{r}_i) از جلوی

عملگر $h(\vec{r}_i)$ حذف شده است که نشان می دهد مهم

نیست که برای چه الکترونی انگرالگیری انجام می شود

و همچنین اندیس های i در ψ_i نشان دهنده توابع

موج مختلف و متنوع اسپین-مدار است که در مسئله

نمایش ماتریسی برهم‌کنش‌های الکترون-الکترون

اکنون که تکلیف جمله اول هامیلتونی مشخص شد باید به سراغ جمله دوم آن یعنی $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ رفت که باید بین حالت دترمینانی داده شده معادله ۷ محاسبه گردد. با بسط این جمله خواهیم داشت:

$$\langle \Psi_0 | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_{ij}|} | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \times \langle \Psi_0 | \frac{e^2}{|\vec{r}_{12}|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_{13}|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_{21}|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_{23}|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_{31}|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_{32}|} | \Psi_0 \rangle \quad (17)$$

به منظور محاسبه عبارت ۱۷، در ابتدا یکی از جملات آن را $\langle \Psi_0 | \frac{e^2}{|\vec{r}_{12}|} | \Psi_0 \rangle$ پیش خواهیم برد و سپس بقیه جملات را بررسی می‌نماییم. همان‌طور که در شکل ۴ مشخص است هر ردیف از سمت چپ با دو ردیف از سمت راست درگیر است که برای جلوگیری از شلوغ شدن این شکل عبارت‌های دیگر را مشخص نکرده‌ایم. بنابراین برای آنچه که در این شکل رسم شده است داریم:

$$\langle \Psi_0 | \frac{e^2}{r_{12}} | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{6} [\langle \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) \rangle - \langle \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \rangle] + \zeta$$

در اینجا $|\vec{r}_{12}| = r_{12}$. در این عبارت ζ نشان‌دهنده بقیه جملات است. از آنجایی که عملگر $\frac{e^2}{r_{12}}$ فقط دو تابع موج اسپین-مدار را درگیر می‌کند، تابع موج سوم حتماً باید در ستون‌های یکسان و در ردیف‌های سمت چپ و راست با یکدیگر برابر باشند تا نتیجه‌ای غیر از صفر داشته باشیم. به عنوان مثال در شکل ۴، ستون سوم در ردیف‌های یک و چهار با هم مشابه هستند.

$$\begin{aligned} H_{11} &= \langle \psi | h | \psi \rangle + \langle \phi | h | \phi \rangle + \langle \phi | h | \phi \rangle \\ H_{22} &= \langle \psi | h | \psi \rangle + \langle \phi | h | \phi \rangle + \langle \phi | h | \phi \rangle \\ &\dots \\ H_{66} &= \langle \phi | h | \phi \rangle + \langle \phi | h | \phi \rangle + \langle \psi | h | \psi \rangle \end{aligned} \quad (14)$$

حال اگر رابطه $\langle \Psi_0 | \sum_i h(\vec{r}_i) | \Psi_0 \rangle$ را بخواهیم به صورت ماتریسی نشان دهیم باید $|\Psi_0\rangle$ را در این پایه‌ها به صورت یک ماتریس ستونی بنویسیم. در اینجا فقط تمرکز روی عناصر قطری ماتریس داریم بنابراین عناصر دیگر ماتریس را خالی می‌گذاریم و سپس با توجه به آن می‌توان نوشت:

$$\frac{1}{\sqrt{3!}} (1 \quad -1 \quad 1 \quad -1 \quad 1 \quad -1) \times \begin{pmatrix} H_{11} & & & & & \\ & H_{22} & & & & \\ & & H_{33} & & & \\ & & & H_{44} & & \\ & & & & H_{55} & \\ & & & & & H_{66} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{6} (H_{11} + H_{22} + H_{33} + H_{44} + H_{55} + H_{66})$$

که چون همه عناصر روی قطر بنا به معادلات ۱۵ با هم برابر هستند بنابراین ضریب $\frac{1}{6}$ حذف شده و می‌توان نوشت:

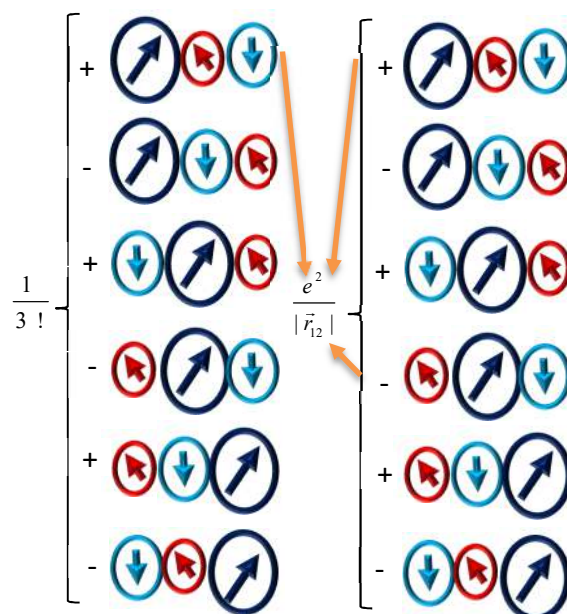
$$\langle \Psi_0 | \sum_i h(\vec{r}_i) | \Psi_0 \rangle = \sum_i \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle = H_{11} \quad (16)$$

اکنون با توجه به شکل ۵ می‌توان دو جمله دیگر نیز از معادله ۱۷ مشخص نمود:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \frac{e^2}{r_{12}} | \Psi_0 \rangle = & \frac{1}{6} [\langle \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) \rangle - \\ & \langle \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \rangle] \\ & + \frac{1}{6} [\langle \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) \rangle \\ & - \langle \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \rangle] \\ & + \eta \end{aligned}$$

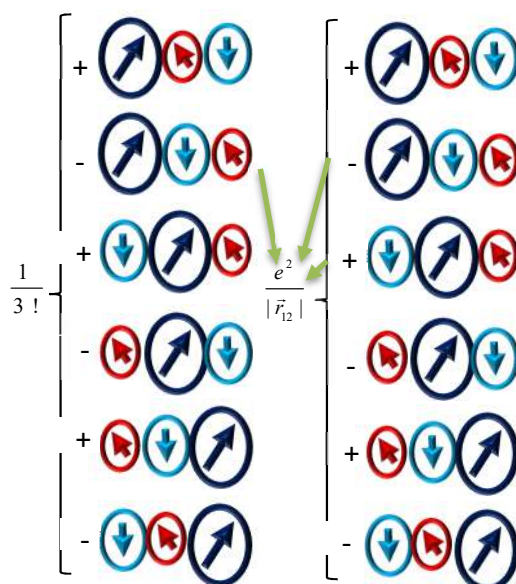
با توجه به آنچه که گفته شد به راحتی می‌توان جملات دیگر معادله ۱۷ را یافت:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \frac{e^2}{r_{12}} | \Psi_0 \rangle = & \frac{1}{6} [\langle \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) \rangle \\ & - \langle \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \rangle] \\ & + \frac{1}{6} [\langle \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) \rangle \\ & - \langle \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \rangle] \\ & + \frac{1}{6} [\langle \phi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \rangle \\ & - \langle \phi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) \rangle] \\ & + \frac{1}{6} [\langle \phi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \rangle \\ & - \langle \phi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) \rangle] \\ & + \frac{1}{6} [\langle \phi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) \rangle \\ & - \langle \phi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) \rangle] \\ & + \frac{1}{6} [\langle \phi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) \rangle \\ & - \langle \phi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) \rangle] \\ & + \frac{1}{6} [\langle \phi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) \rangle \\ & - \langle \phi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) \rangle] \end{aligned}$$



شکل ۴. محاسبه برهم‌کنش الکترون-الکترون $e^2 / |r_{12}|$ بین تابع

موج پادمقارن شده. در اینجا فقط پایه $\psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) \phi(\vec{r}_3)$ به‌عنوان مثال در نظر گرفته شده است که این عملگر هم خود پایه را نگه می‌دارد و هم به پایه دیگری می‌رسد که جای اسپین-مدارهای دو ذره تعویض شده است $\phi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \phi(\vec{r}_3)$.



۱۸

شکل ۵. محاسبه برهم‌کنش الکترون-الکترون بین تابع موج

پادمقارن شده. در اینجا فقط پایه $\psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) \phi(\vec{r}_3)$ به‌عنوان مثال در نظر گرفته شده است که این عملگر هم خود پایه را نگه می‌دارد و هم به پایه دیگری می‌رسد که جای اسپین-مدارهای دو ذره تعویض شده است $\phi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \phi(\vec{r}_3)$.

برای جمله $\langle \Psi_0 | \frac{e^2}{r_{13}} | \Psi_0 \rangle$ در معادله ۱۷، دقیقاً معادله ۱۸ برقرار است فقط جای اندیس ۲، عدد ۳ گذاشته می‌شود. پس:

$$\langle \Psi_0 | \frac{e^2}{r_{13}} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \frac{e^2}{r_{12}} | \Psi_0 \rangle$$

این بدین معنی است که برهم‌کنش کولنی الکترون اول و سوم مثل برهم‌کنش کولنی اول و دوم است. پس می‌توان نتیجه گرفت به‌عنوان مثال:

۲۰

$$\langle \Psi_0 | \frac{e^2}{r_{23}} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \frac{e^2}{r_{12}} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \frac{e^2}{r_{13}} | \Psi_0 \rangle$$

بنابراین معادله ۱۸ یک بار دیگر ارجاع می‌دهیم:

$$\langle \Psi_0 | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_{ij}|} | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \times$$

$$\langle \Psi_0 | \frac{e^2}{|\vec{r}_{12}|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_{13}|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_{21}|} +$$

$$\frac{e^2}{|\vec{r}_{23}|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_{31}|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_{32}|} | \Psi_0 \rangle$$

$$= 6 \times \frac{1}{2} \langle \Psi_0 | \frac{e^2}{r_{12}} | \Psi_0 \rangle$$

حال در این معادله ۲۱ به جای $\langle \Psi_0 | \frac{e^2}{r_{12}} | \Psi_0 \rangle$ از معادله

۱۳ جای‌گذاری می‌نماییم:

علامت‌های منفی و مثبت ظاهر شده به‌صورت کاملاً خودکار و بر اساس شکل اعمال شده‌اند. بنابراین ما برای هر ردیف از سمت چپ، دو ردیف از سمت راست را درگیر داریم. یکی از آنها با علامت مثبت و دیگری با علامت منفی. در ردیف سمت راست از شکل‌های ۴ و ۵ عبارتی که علامت منفی دارد جای توابع موج عوض شده‌اند. با دقت در عبارت ۱۸ متوجه می‌شویم که جملاتی با یکدیگر برابرند به‌عنوان مثال:

$$\langle \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) \rangle -$$

$$\langle \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \rangle =$$

$$\langle \phi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \rangle$$

$$- \langle \phi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) \rangle]$$

این برابری به‌این واقعیت برمی‌گردد که الکترون‌ها موجوداتی تمیزناپذیرند. پس می‌توان گفت که این جملات دو به دو با هم برابرند. یعنی در نهایت فقط سه جمله می‌ماند با ضرایب دو:

$$\langle \Psi_0 | \frac{e^2}{r_{12}} | \Psi_0 \rangle =$$

$$\frac{2}{6} [\langle \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) \rangle$$

$$- \langle \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \rangle]$$

$$+ \frac{2}{6} [\langle \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) \rangle$$

$$- \langle \psi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \rangle]$$

$$+ \frac{2}{6} [\langle \phi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) \rangle$$

$$- \langle \phi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) \rangle]$$

۱۹

$$H_e = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} & H_{15} & H_{16} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & H_{24} & H_{25} & H_{26} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & H_{34} & H_{35} & H_{36} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} & H_{45} & H_{46} \\ H_{51} & H_{52} & H_{53} & H_{54} & H_{55} & H_{56} \\ H_{61} & H_{62} & H_{63} & H_{64} & H_{65} & H_{66} \end{pmatrix}$$

از آنچه که در معادله ۲۲ آورده شده است می توان نتیجه

گرفت عملگر $\frac{e^2}{r_{12}}$ ، علاوه بر عناصر قطری، مؤلفه های

غیر قطری نیز دارد که با نمایه های i و j تعیین می گردند. از شکل های ۴ و ۵ بر می آید که در هر ردیف

از این ماتریس دو ستون غیر صفر وجود دارد. در این

ماتریس پایه ها دقیقاً همانها هستند که تاکنون استفاده

شده اند و در اولین جمله هامیلتونی که به صورت

ماتریسی نوشتیم مورد استفاده قرار گرفتند. بنابراین

برای قسمت دوم هامیلتونی (رابطه ۸) خواهیم داشت:

$$H_e = \begin{pmatrix} X_1 & 0 & 0 & Y_1 & 0 & 0 \\ 0 & X_2 & Y_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & Y_2 & X_2 & 0 & 0 & 0 \\ Y_1 & 0 & 0 & X_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & X_3 & Y_3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & Y_3 & X_3 \end{pmatrix}$$

$$X_1 = \langle \psi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) \rangle$$

$$X_2 = \langle \psi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) \rangle$$

$$X_3 = \langle \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) \rangle$$

$$Y_1 = \langle \psi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2) \rangle$$

$$Y_2 = \langle \psi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2) \rangle$$

$$Y_3 = \langle \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) \rangle$$

۲۴

$$\langle \Psi_0 | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_{ij}|} | \Psi_0 \rangle = 6 \times \frac{1}{2} \{$$

$$\frac{2}{6} [\langle \psi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) \rangle$$

$$- \langle \psi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2) \rangle]$$

$$+ \frac{2}{6} [\langle \psi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) \rangle \quad ۲۲$$

$$- \langle \psi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2) \rangle]$$

$$+ \frac{2}{6} [\langle \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) \rangle$$

$$- \langle \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) \rangle]\}$$

که پس از ساده کردن ضرایب می توان نوشت:

$$\langle \Psi_0 | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_{ij}|} | \Psi_0 \rangle =$$

۲۳

$$\sum_{i \neq j} \langle \psi_i \psi_j | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi_j \psi_i \rangle$$

در اینجا نمایه j و i برای عملگر $\frac{e^2}{r_{12}}$ به کار نرفته

است و به جای آن فقط دو الکترون دلخواه در نظر گرفته شده است. اما این نمایه ها برای توابع موج اسپین-مدار

ψ_i و ψ_j به کار رفته است و جمع روی آنها بسته می شود. در مثال ما این نمایه ها ترکیب های مختلف

به صورت جفت با اعداد از ۱، ۲ و ۳ است.

نمایش این عملگر از نظر ماتریسی به منظور انجام کارهای محاسباتی بسیار با ارزش است. یکبار دیگر

معادله ۱۳ را تکرار می کنیم:

کریستال‌ها برای توصیف رفتار الکترون‌ها در نظر گرفته می‌شوند. در کار حاضر به علت اینکه هدف اصلی دنبال نمودن روابط کامل از ماتریس‌سازی سیمای هامیلتونی بود بنابراین ما از یک سامانه سه الکترونی بهره بردیم در حالی که این صورت‌گرایی به راحتی قابل تعمیم به یک مسئله با تعداد بیشتر است. اعتقاد داریم مفاهیمی که ارائه شد به خوبی ما را به درک ریشه معادلات هارتری-فوک که قلب تپنده نظریه تابعی چگالی است نائل سازد. کد نوشته شده توسط نویسندگان این پیش‌نویس می‌تواند در اختیار خوانندگان این مقاله قرار بگیرد.

مرجع‌ها

[1] C. Kittel, P. McEuen, *Introduction to Solid State Physics*, 8ed edn. John Wiley & Sons, (2018).

[2] G. Grosso, G.P. Parravicini, *Solid state physics*. 2nd edn. Oxford: Academic Press (2013) 139-144.

[3] A.D. Becke, Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics, *The Journal of Chemical Physics* **140** (2014) 18A301. <https://doi.org/10.1063/1.4869598>

[4] K. Burke, Perspective on density functional theory, *The Journal of Chemical Physics* **136** (2012) 150901. <https://doi.org/10.1063/1.4704546>

[5] P. Hohenberg, K. Walter, Inhomogeneous electron gas, *Physical Review* **136** (1964) B864. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>

[6] R.O. Jones, Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future, *Reviews of Modern Physics* **87** (2015) 897. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.87.897>

همچنان‌که از معادلات ۲۴ مشخص است در جملات غیر قطری جای اسپین-مدارهای دو ذره عوض شده است. نتیجه اینکه نمایش ماتریسی هامیلتونی کل برابر خواهد بود:

$$H_e = \begin{pmatrix} X_1+H_{11} & 0 & 0 & Y_1 & 0 & 0 \\ 0 & X_2+H_{11} & Y_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & Y_2 & X_2+H_{11} & 0 & 0 & 0 \\ Y_1 & 0 & 0 & X_1+H_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & X_3+H_{11} & Y_3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & Y_3 & X_3+H_{11} \end{pmatrix}$$

این ماتریس هامیلتونی به خوبی و به سادگی قابل تعمیم به سامانه‌هایی با تعداد بیشتر ذرات می‌باشد و چون یک ماتریس تئوک (اسپارس) است به راحتی قطری پذیر است. بنابراین ویژه‌مقادیر انرژی و ویژه‌توابع آن قابل دسترسی خواهد بود.

نتیجه‌گیری

در کار حاضر، توضیح داده شده است که چگونه می‌توان یک سامانه بس-ذره‌ای را به یک سامانه دو ذره‌ای تقلیل داد. در چنین مسئله‌ای، سیمای ماتریسی عملگرهای مربوط به انرژی جنبشی و برهم‌کنش‌های الکترون-هسته به عنوان عملگرهای تک-نقطه‌ای شناخته شدند. مشخص شد که این گونه عملگرها فقط عناصر قطری ماتریس هامیلتونی را می‌سازند. البته عناصر روی قطر همگی با هم برابرند. این ماتریس در پایه‌های مستخرج از پادمقارن‌سازی توابع موج الکترونی نوشته می‌شود. عملگرهای دو نقطه‌ای که شامل برهم‌کنش الکترون-الکترون می‌باشد، هم به جملات قطری اضافه می‌شوند و هم غیرقطری‌ها را می‌سازند. عملگرهای نوع دوم یعنی دونقطه‌ای‌ها، هرگاه اسپین-مدارهای دو ذره را عوض نمایند جملات را به عناصر قطری اضافه کرده در حالی که اگر این عملگر جای اسپین-اریتال‌های دو ذره را عوض کنند عناصر غیرقطری را می‌سازند. این برهم‌کنش‌ها در

- [9] T.X. Nguyen, F. Marsiglio, Numerical and analytical study of the bound states of the $-\alpha/x^2$ potential, *American Journal of Physics* **88** (2020) 746-752. <https://doi.org/10.1119/10.0001533>
- [10] J. Hoi, et al., Robust dynamic Hamiltonian engineering of many-body spin systems, *Physical Review X* **10** (2020) 0310023. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.10.031002>
- [7] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review* **140** (1965) A1133. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [8] K. Randles, D.V. Schroeder, B.R. Thomas, Quantum matrix diagonalization visualized, *American Journal of Physics* **87** (2019) 857-861. <https://doi.org/10.1119/10.0000014>