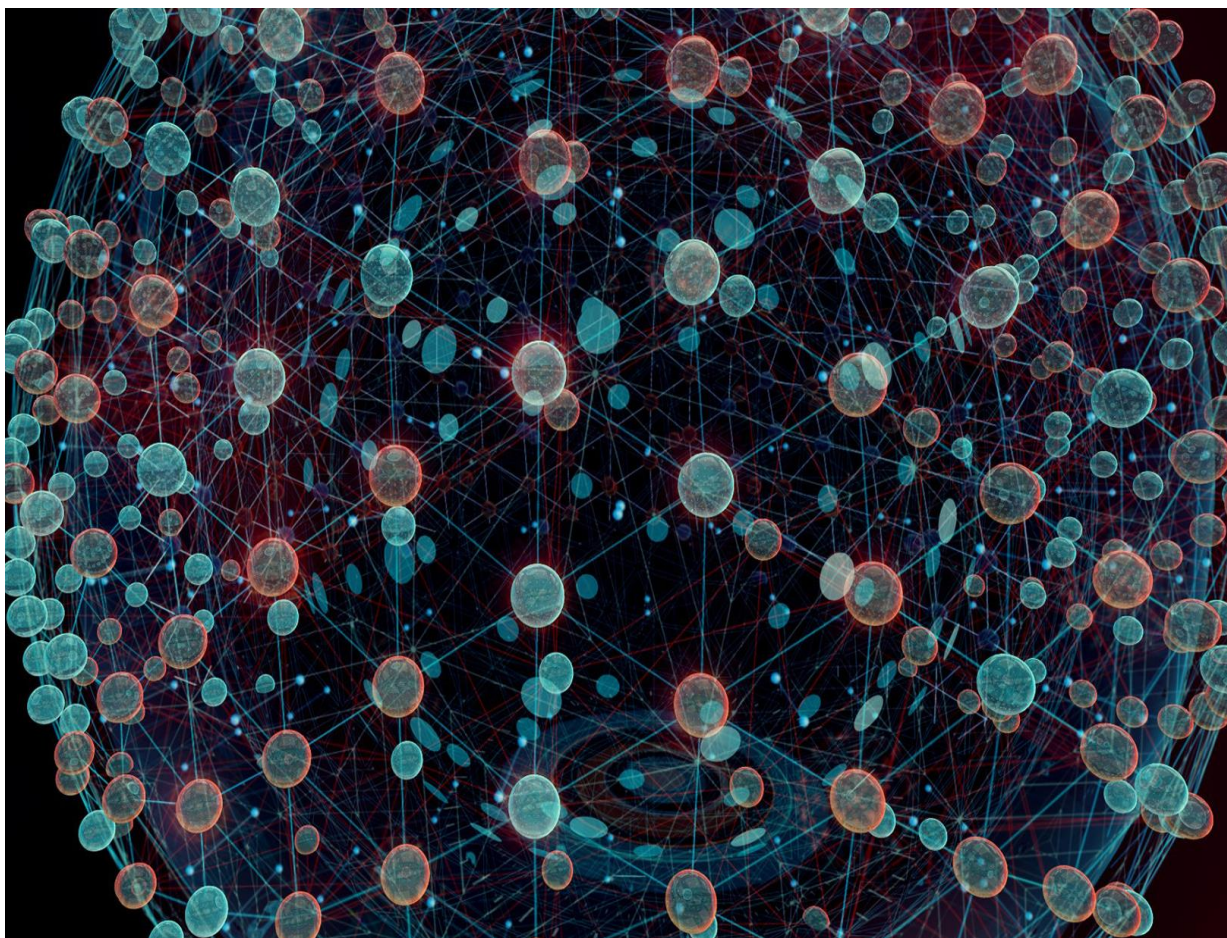


تئوری اوربیتالهای مولکول



تالیف : بیورن روس

برگردان: دکتر شیرزاد کلهری

برگردان این کتاب را به استاد گرامیم جناب آقای حسین تنهایی تقدیم می دارم!

فرض بر این است که خواننده‌گان این کتاب با مکانیک کوانتومی پایه ای آشنایی دارند.
در این کتاب گاهی به

P.W.Atkins, Molecular quntum mechanics,
Clarendon Press (Oxford 1970 (به این طرف
مراجعه داده خواهد شد.

ISBN 9789163784163



فهرست

- آ - پیشگفتار مترجم
 - ب - پیشگفتار نویسنده
 - 2- یون مولکول هیدروژن
 - 3- مدل پوسته ای برای مولکولهای دو اتمی
 - 4- مدل يك - ذره ای
 - 4-1- تخمین بور - اوپن هایمر
 - 4-2- تابع موج
 - 4-3- تابع چگالی الکترونی
 - 4-4- مدل يك - ذره ای. دتر مینان اسلاتر Slater.
 - 4-5- عناصر ماتریس عملگرهای متقارن
 - 4-6- مقدار چشمداشتی عملگرهای هامیلتونی
 - 5- متد هارتری - فوک
 - 5-1- معادله هارتری - فوک
 - 5-2- انرژی اوربیتالی و پتانسیل یونیزاسیونی - قضیه کوپمن
 - 5-3- آخرین پوسته الکترونی متد RHF
 - 5-4- حالت برانگیخته
 - 5-5- انرژی تصحیح شده
 - 6- متد - LCAO
 - 6-1- معادلات روتان Roothaan
 - 6-2- تحلیل (آناکای) جمعیتی (1)
- پیوست 1
- پیوست 2

(1) - (Population Analysis).

پیشگفتار مترجم

شاید این مقدمه مناسب نباشد تا از همه‌ی اساتیدی که در زندگی من تاثیر گذاشته اند، یادی کنم! استاد گرامیم جناب آقای تنهائی نه تنها استاد شیمی من بودند بلکه در زمره‌ی معدود اساتیدی بودند که ما شاگردان از ایشان چیز یاد گرفتیم! از بکار بردن واژه‌ی معدود قصدم توهین به اساتید دیگرم نیست. ولی متأسفانه بسیاری از استادان ما از آموختن بیزار بودند. یا شاید بساط علمی نداشتند. ولی استاد تنهائی از ابتدای کلاس برایمان می‌آموختند. بسیار جدی و متین! از کنش‌های شیمی‌آلی تا شیمی معدنی! از اسید سلفوریک گرم و غلیظ تا جوهر سقر یا تریبانتین! از عناصر جدول مندلیف تا اربیتالهای دمبل‌ی شکل! وقتی دانشگاه را شروع کردم هر چند که رشته‌ی فیزیک را انتخاب کرده بودم ولی در درس شیمی از تمامی همکلاسانم یک سر و گردن بالاتر بودم! اینرا مدیون استاد بزرگوaram جناب آقای تنهائی هستم. این ترجمه‌ی ناقابل را تقدیم ایشان می‌کنم و امیدوارم که این بی‌بضاعتی مرا خود به زرگ واری به ببخشند.

از شادروان پروفیسور بیورن رووس Björn Roos که بزرگواری کرده، اجازه‌ی ترجمه و نشر این کتاب را دادند، تشکر می‌کنم. همچنین بجاست که از همسر گرامیم خانم گوهر نظریان بخاطر آرامشی که همیشه برایم تهیه میکنند، سپاسگزاری کنم.

اگر ایرادی در ترجمه دیدید، بسیار سپاسگزار خواهم بود که اینجانب را از آن آگاه فرمایید.

www.kalhori.com

shirzad@kalhori.com

شیرزاد کلهری

2003-03-02

پیشگفتار نویسنده

به کمک معادله شرودینگر میتوان شکلی ریاضی به اغلب مسائل شیمی داد. شیمیدان های کوانتمی فی الفور از این کمک گرفته و می توانند به وسیله ی این معادله مسائل مربوط به مولکولهای دو ذره ای را بدقت حل کنند.

بنابراین مسئله اصلی شیمی کوانتمی خلاصه می شود به پیدا کردن مدل های تخمینی بسیار ساده برای حل مسائل مورد دلخواه شیمی. اما بایستی این مدلها از دقت کافی برخوردار باشند. در این کتاب از این مدل تخمینی سخن خواهیم گفت. یعنی در حقیقت به روش اوربیتالهای مولکول خواهیم پرداخت.

مدل اوربیتالهای مولکول، راهنمای ما به روش هارتری – فوک خواهد بود که در جای خود ما را به پایه های مدل های بیشتر و ساده ی دیگری می برد. از آنجمله روش پارسی – پار – پوپل (Pople, Parr, Paris) برای سیستم الکترونی π و متد CNDO که Pople آنرا گسترش داده است.

معادله شرودینگر برای اتم هیدروژن را، بطور دقیق می توان حل کرد. توابع حالتی که حرکت الکترون را دور هسته ی ساکن بررسی می کند به اوربیتال اتمها معروف است. حالت های مختلف (اوربیتال ها) را می توان با سه عدد کوانتمی n ، عدد کوانتمی اصلی و l ، عدد کوانتمی سمتی و m ، عدد کوانتمی مغناطیسی دسته بندی کرد. انرژی و میانگین فاصله بین هسته های اتمها فقط بستگی به عدد کوانتمی اصلی n دارند. به این دلیل است که ما از پوسته الکترونی مختلف برای مقادیر مختلف n صحبت می کنیم. پوسته درونی یا $1(n=1)$ ، $m=0$ ، $l=0$ فقط يك اوربیتال را در برمی گیرد، پوسته بعدی که $(n=2)$ است چهار اوربیتال $s, 2p, 2p_{-1}, 2p_{+1}$ را دارد و غیره.

حرکت الکترون ها فقط با اعداد کوانتمی n و l و m معین نمی شوند. الکترون ها، دارای تکانه ی زاویه ای اسپین s نیز هستند که برای الکترون ها (ممتنم تکانه اسپین) برابر $1/2$ است.

اسپین محور z را با دو عدد $+1/2$ و $-1/2$ می توان نشان داد (در این باره به کتاب آتکینز Atkins مراجعه کنید).

حرکت الکترون نیز در اتم هیدروژن با چهار عدد کوانتومی n, l, m و m_s نمایش داده می شود که در آن m_s عدد کوانتومی اسپین است.

برای اتم هایی با الکترون های زیاد تصویر بالا از حرکت الکترون بوسیله دافعه موجود بین الکترون ها تعدیل می یابد. ما با استفاده از نتایج بدست آمده از بررسی اتم هیدروژن، می توانیم برای فراهم کردن یک بررسی کیفی از تصویر ساختمان الکترونها برای اتمهای سنگین سود جوییم. اگر فرض بر این باشد که هر الکترون حرکت خود را در یک میدان پتانسیل که دارای تقارن کروی است انجام دهد، ولی به حرکت الکترون در جوار الکترون های دیگر تعدیل شود، می توان این حرکت را همچنان با اعداد کوانتومی n, l, m و m_s توضیح داد. طبیعتاً اوربیتالها، دارای شکل ظاهری متفاوتی بوده و انرژیهایشان نیز بستگی به n و l خواهد بود. این بدین معنی است که پوسته الکترونی $n = 2$ برای اتم چند الکترونی به دو پوسته جدا از هم تجزیه خواهد شد: یکی (s_2)، که در آن $l = 0$ و دیگری (p_2)، برای $l = 2$ که در اینجا انرژی اوربیتال s_2 ، پائین ترین است.

با این مدل ساده برای اتمها، می توان توضیحی برای ساخت سیستم های پیرویدی یافت. برای انجام اینکار بلافاصله قضیه ای را برای الکترونها بیان می کنیم.

دو الکترون نمی توانند دارای عدد کوانتومی یکسانی باشند.

اینرا اصل پائولی (*Pauli*) گویند که بوسیله پائولی (فیزیکدان فرانسوی) به سال 1925 (میلادی) ارائه شد. بنابراین اصل، هر اوربیتال اتم نمی تواند دارای بیش از دو الکترون باشد چرا که (بیش از دو عدد کوانتومی اسپینی نداریم. بنابراین برای اتم هلیوم بایستی پوسته s_1 پر شود. این حالت را، ما هلیوم دارای پیکر بندی الکترونی $(s_1)^2(s_2)$ درحالت پایه می نامیم. با این راهکار می توانیم پوسته های الکترونی را با افزایش تعداد الکترونها پر کنیم. این روش را اصل (*Aufbau*) می گویند. روش مشابهی را برای ساختن پیکربندی الکترونی مولکولها بکار خواهیم برد. نقطه عزیمت ما در اینصورت به جای اتم، اوربیتال مولکولی خواهد بود.

حال در نظر بگیرید که یک مولکول هیدروژن داریم. اگر فرض کنیم که فاصله R بین پروتون ها به سمت صفر میل کند، مولکول ما به سوی اتم هلیوم میل می کند.

حالت الکترونی در این صورت به کمک اوربیتال اتم هلیوم بررسی می شود. یا اگر فرض کنیم که R به سمت بینهایت میل بکند ما دو اتم هیدروژن خواهیم داشت و توابع حالت ها بوسیله حل مسئله هیدروژن بدست خواهد آمد. بنابراین طبیعی است که فرض کنیم که مدل اوربیتال بایستی بتواند بوسیله مقدار R بین دو حالت مرزی امکان پذیر شود.

میلیکن *Mulliken* پیشتر در سالهای 1920، در مطالعات اساسی بسامدهای مولکولی (*Molecular Spectroscopy*) نشان داد که الکترونها در مولکولهای دو اتمی دور همه مولکول حرکت می کنند. وی درک اوربیتال مولکولی را برای توضیح حرکت الکترون معرفی کرد. برای توضیح شکل ظاهر اوربیتال های مولکولی، وی از حد مرزی $R \rightarrow 0$ استفاده کرد.

هوند (*Hund*) نشان داد که می توان در حالت $R \rightarrow \infty$ نیز به نتایج جالبی رسید. این دومین حالت حدی ($R \rightarrow \infty$)، برای ما در محاسبه شکل ظاهری اوربیتال های مولکولی اهمیت فراوانی دارد.

انرژی بستگی در یک مولکول سهم بسیار ناچیزی در انرژی کل الکترونی دارد. بنابراین بایستی انتظار داشت که تغییر توزیع الکترونی که به بستگی شیمیایی منجر می شود، نیز کوچک باشد.

برای مثال، یک بار دیگر مولکول هیدروژن را در نظر بگیرید و به بحث ساده ی زیرین، جهت ساختن اوربیتال مولکولی برای این مولکول، باریک شوید.

هنگامیکه یک الکترون خود را در نزدیکی یکی از هسته های اتم می یابد، موقعیتی بصورت اوربیتال s_1 برای آن اتم هیدروژن تلقی می شود.

هنگامیکه الکترون خود را در نزدیکی هسته اتم دیگر می یابد در آنجا نیز الکترون در اوربیتال این اتم قرار می گیرد. چرا که هر دوی این حالات دارای احتمال یکسانی اند، اوربیتال مولکولی ϕ دارای شکل زیر است.

$$\phi = N[(1s)_A \pm (1s)_B] \quad (1.1)$$

در رابطه ی بالا N ثابت نرمالیزه است. این متد در صدد ساختن اوربیتال های مولکول بوده و به متد LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) معروف است و بمعنی ترکیب خطی اوربیتالهای اتم می باشد.

در فصل آینده این روش را برای بررسی حالت های الکترون در یون مولکول هیدروژن H_2^+ بکار خواهیم گرفت و پاسخ های این مسئله را بعدها در جهت ساخت پیکربندی الکترونی چندین مولکول دو اتمی بکار خواهیم برد.

عبارت (1.1) می توان حالت خاصی از بسط عمومی معادله ی زیرین دانست

$$\varphi = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu} \chi_{\mu} \quad (1.2)$$

که در آن χ_{μ} مجموعه کامل توابع پایه خوشرفتار است. در مرز $N \rightarrow \infty$ عبارت (1.2) تعریف دقیقی از اوربیتالهای مولکول را بدست می دهد. برای اینکار، N نیز در عمل بایستی قابل اندازه گیری بوده و همچنین بنظر می رسد برای آنکه شرط ما قابل اجرا باشد باید سیستم تابعی χ_{μ} ، برای اوربیتالهای اتمی مختلف ملکول انتخاب شود، که بتواند در بسط (1.2) سریع همگرا شود. روش $LCAO$ به این دلیل کاربرد عمومی یافته که در آن از هر تخمینی، از (تخمین) هارتری - فوک گرفته تا روش تخمین های بیشتری چون $CNDO^{(1)}$ ، $PPP^{(2)}$ و غیره استفاده شده است.

پس از مقدمه هایی که درباره ی یون H_2^+ و ساخت الکترونی مولکولهای دو اتمی بیان کردیم، به تخمین ها می پردازیم که پایه شان در متد هارتری - فوک نهفته است. بنابراین معادله ی هارتری - فوک را اثبات خواهیم کرد.

روش اوربیتال های مولکولی می تواند يك راه حل تخمینی برای معادله شرودینگر باشد چرا که این روش، تاثیر متقابل لحظه ای میان الکترون ها را در نظر نمی گیرد. در این باره که به تاثیر همبستگی (*Correlation effect*) مشهور است در فصل های آینده سخن خواهیم گفت. واحدهای اتمی، در راستای این کتاب استفاده خواهد شد. واحد طول بصورت زیر

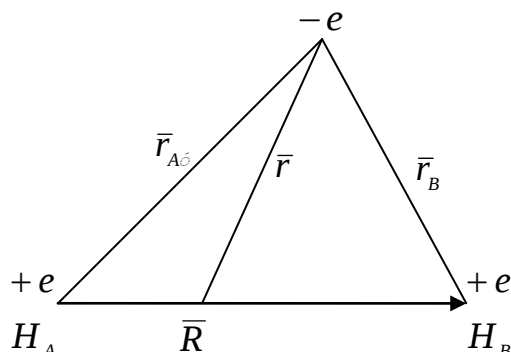
$$a_0 = \hbar^2 m_e^{-1} e^{-2}$$

را بطور معمولی، بور "*Bohr*" و یا بطور ساده واحد اتمی (به انگلیسی *Atomic unit = a.u.*) می نامند. فاکتور قراردادی اینکه بور برابر: $Bohr = 1.88976 \times 10^{-8} \text{ cm}$ است. واحد انرژی را واحد اتمی و یا هارتری می گویند که بصورت $m_e e^4 \hbar^{-2}$ نشان داده میشود. یک هارتری بطور قراردادی چنین است $Hartree = 27.2070 \text{ eV} = 219475 \text{ cm}^{-1}$. واحد بار الکتریکی e (واحد بار يك الکترون e - است) است. واحدهای اتمی از قراردادن m_e (جرم الکترون m_e) و $\hbar = 1$ (ثابت پلانک تقسیم بر 2π) و $e = 1$ بدست می آیند.

فصل دوم

مولکول یون هیدروژن H_2^+

برای اینکه بدانیم که چگونه اوربیتالهای اتمی فراهم می‌شوند اولین مثال را با يك سیستم ساده چند هسته ای، یعنی یون H_2^+ آغاز می‌کنیم. اگر فرض کنیم که پروتون‌ها در مکان خودشان ثابت باشند، این مسئله را می‌توان به طور دقیقی حل کرد. ولی ما در اینجا به آن نمی‌پردازیم و کسانی را که به حل این مسئله علاقه دارند رجوع می‌دهیم به 458 (1930) *E. Teller, Z. Physik*. به جای اثبات این مسئله، می‌خواهیم مثال زیر را برای بحث کیفی درباره شکل ظاهری اوربیتال‌های مولکول‌ها، خواص تقارن و خواص نهفته در آنها که منجر به بستگی شیمیایی می‌شوند، را پیش بکشیم.



بردارهای موقعیت و بارهای دو یون H_2^+ را بوضوح در تصویر بالا می توان دید که در آن روابط زیر برقرار است:

$$\bar{r}_B = \bar{r} - \frac{\bar{R}}{2} \quad \text{و} \quad \bar{r}_A = \bar{r} + \frac{\bar{R}}{2}$$

فرض بر این است که موقعیت هسته ها ثابت مکانی دارند. دلیل اینکه چرا این فرض را کرده ایم پیشتر توضیح خواهیم داد. الکترونها در يك میدان کولنی با پتانسیل

$$\hat{V} = -\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \quad (2.1)$$

حرکت می کنند. عملگر هامیلتونی برای الکترون (در واحدهای اتمی) بصورت

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \quad (2.2)$$

خواهد بود

تابع موج الکترون تابعی از $\bar{r}$ خواهد بود که بیانگر موقعیت مکانی الکترون است. شکل ظاهری تابع موج با تغییر فاصله R بین پروتن ها تغییر خواهد کرد. R خود نیز جزو پادامترهاست. ما تابع موج را در حالت پائین ترین موقعیت اش، یعنی در حالت پایه با φ نشان می دهیم، بنابراین خواهیم داشت

$$\varphi = \varphi(\bar{r}, R)$$

اجازه دهید که ابتدا دو شرط مرزی را در نظر بگیریم، یکی $R=0$ و دیگری $R=\infty$. اولی در حقیقت موقعیتی است که ما یون H_e^+ را داریم که به صورت

$$\varphi(r,0) = \sqrt{\frac{8}{\pi}} e^{-2r} \quad (2.3)$$

نوشته می شود. اما شرط دوم خود دو امکان به ما می دهد. یا ما $H_A + H_B^+$ و یا $H_A^+ + H_B$ را خواهیم داشت. چون هر دو حالت دارای احتمال وقوع یکسانی هستند پس φ به این صورت نوشته خواهد شد.

$$\varphi(\bar{r}, \infty) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi(r_A) + \chi(r_B) \} \quad (2.4)$$

که آنجا $\chi(r) = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-r}$ است که اوربیتال $1s$ در اتم هیدروژن می باشد. برای اینکه جوابی تخمینی برای χ که مقداری عددی و غیر بینهایت است بیابیم. از جوابی که در آن $R=\infty$ بوده استفاده کرده، عبارت زیر را می نویسیم

$$\varphi(\bar{r}, R) = C_A \chi(r_A) + C_B \chi(r_B) \quad (2.5)$$

برای سادگی در آینده از نشانه های $\chi_A = \chi(r_A)$ و $\chi_B = \chi(r_B)$ استفاده خواهیم کرد.

ضرایب C_A و C_B را با متد وردش (تغییر) *Variation Method* بدست می آوریم. بر طبق این متد (نگاه کنید به کتابهای شیمی کوانتومی).

$$\frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi dv}{\int \varphi^* \varphi dv} = \frac{I}{N} = E \rangle E_0 \quad (2.6)$$

که در آن E_0 پائین ترین مقدار ویژه برای عملگر هامیلیونی (2.2) است. از طریق تعیین C_A و C_B بطوریکه رابطه (2.6) کمینه شود ما جواب E را برای آن انرژی پیدا می کنیم که در مرز بالای E_0 قرار داد و همانقدر به E_0 نزدیک است که فرض ما اجازه می دهد. با گذاشتن عبارت (2.5) به جای φ در (2.6) خواهیم داشت.

$$\begin{aligned} I &= H_{AA}C_A^2 + 2H_{AB}C_AC_B + C_B^2H_{BB} \\ N &= C_A^2 + 2S_{AB}C_AC_B + C_B^2 \end{aligned} \quad (2.7)$$

که در آن ما نشانه های زیر را بکار برده ایم.

$$\begin{aligned} H_{AA} &= \int \chi_A \hat{H} \chi_A dv \\ H_{BB} &= \int \chi_B \hat{H} \chi_B dv \\ H_{AB} &= \int \chi_A \hat{H} \chi_B dv \end{aligned} \quad (2.8)$$

به دلیل تقارن (Symmetry) $H_{AA} = H_{BB}$ است. در رابطه (2.7) از حقیقی بودن ($Real$) بودن χ_A و χ_B و همچنین رابطه ی $H_{AB} = H_{BA}$ سود جسته ایم. انتگرال همپوش (Overlap integral) نیز از رابطه زیر معین می شود.

$$S_{AB} = \int \chi_A \chi_B dv \quad (2.9)$$

توجه داشته باشید که اوربیتالهای χ_A و χ_B نرمال هستند چنانکه

$$\int \chi_A \chi_A dv = \int \chi_B \chi_B dv = 1$$

اگر از (2.6) با توجه به C_A و C_B مشتق گرفته شود، بدست می دهد.

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial C_A} \left(\frac{I}{N} \right) &= \frac{1}{N} \left\{ \frac{\partial I}{\partial C_A} - E \frac{\partial N}{\partial C_A} \right\} \\ \frac{\partial}{\partial C_B} \left(\frac{I}{N} \right) &= \frac{1}{N} \left\{ \frac{\partial I}{\partial C_B} - E \frac{\partial N}{\partial C_B} \right\}\end{aligned}\quad (2.10)$$

برای یافتن مقدار نهایی E ، مشتق ها را مساوی صفر قرار می دهیم. که به کمک (2.7) و (2.8) و با سیستم معادلاتی زیر بدست می آید.

$$\begin{cases} (H_{AA} - E)C_A + (H_{AB} - S_{AB}E)C_B = 0 \\ (H_{AB} - S_{AB}E)C_A + (H_{BB} - E)C_B = 0 \end{cases} \quad (2.11)$$

این سیستم معادلاتی در C_A و C_B همگن است. برای اینکه اینها جوابی سوای جواب بدیهی که در آن $C_A = C_B = 0$ است، داشته باشند. بایستی دترمینان ماتریس ضرایبی برابر صفر داشته باشد. این برایمان معادله مشخصه ای (Secular equation) را می دهد، که مقادیر ممکن E را معین می کند.

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - S_{AB}E \\ H_{AB} - S_{AB}E & H_{BB} - E \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

این معادله دارای دو جواب است:

$$E_g = (H_{AA} + H_{AB}) / (1 + S_{AB}) \quad (2.13)$$

که با جایگذاری در (2.11) رابطه ی زیر را بدست میدهد

$$C_A = C_B \quad (2.14)$$

همچنین

$$E_u = (H_{AA} - H_{AB}) / (1 - S_{AB}) \quad (2.15)$$

با

$$C_A = -C_B \quad (2.16)$$

بحث درباره‌ی انتخاب علامت های g و u برای هر دو جواب بالا را به بعد موکول می‌کنیم.

مقادیر C_A و C_B با شرط اینکه φ بایستی نرمال باشد، معین می‌شوند. یعنی N در معادله (2.6) باید برابر 1 باشد. که رابطه‌ی زیر را بدست می‌دهد.

$$\varphi_g = [\chi_A + \chi_B] / \sqrt{2 + 2S_{AB}} \quad (2.17)$$

$$\varphi_a = [\chi_A - \chi_B] / \sqrt{2 - 2S_{AB}} \quad (2.18)$$

حالا می‌خواهیم بررسی کنیم که کدام یک از دو جواب بالا دارای پایین‌ترین انرژی بوده (چنانکه پیش از این گفته شد مسئله یافتن پائین‌ترین مقدار انرژی بوده است. م) چنانکه مطابق با حالت پایه یون H_2^+ باشد. در ضمن مقادیر انرژی های E_u و E_g را نیز محاسبه خواهیم کرد. برای اینکار در ابتدا بایستی انتگرالهای

H_{AA} و H_{AB} و انتگرال انتقالی S_{AB} را محاسبه کنیم. ما با شرط اینکه χ_A و χ_B تابع ویژه عملگر هامیلیونی اتم هیدروژن با مقدار ویژه $E_H = 0.5 \text{ a.u.}$ است، استفاده می کنیم. ابتدا اجازه می دهیم که عملگر $\hat{H}$ به χ_A و χ_B عمل کند سپس به کمک معادله (2.2) خواهیم داشت.

$$\hat{H}\chi_A = (E_H - 1/r_B)\chi_A \quad (2.19)$$

$$\hat{H}\chi_B = (E_H - 1/r_A)\chi_B \quad (2.20)$$

در (2.8) قرار می دهیم

$$H_{AA} = E_H - \int (1/r_B)\chi_A^2 dv = E_H + h_{AA} \quad (2.21)$$

$$H_{AB} = E_H S_{AB} - \int (1/r_A)\chi_A\chi_B dv = E_H S_{AB} + h_{AB} \quad (2.22)$$

در پیوست 1 چگونگی محاسبه روابط (2.21) و (2.22) و همچنین انتگرال انتقالی S_{AB} آمده است. نتایج بدین صورت است.

$$S_{AB} = e^{-R}(1 + R + \frac{1}{3}R^2) \quad (2.23)$$

$$h_{AA} = -\frac{1}{R}(1 - e^{-2R}(1 + R)) \quad (2.24)$$

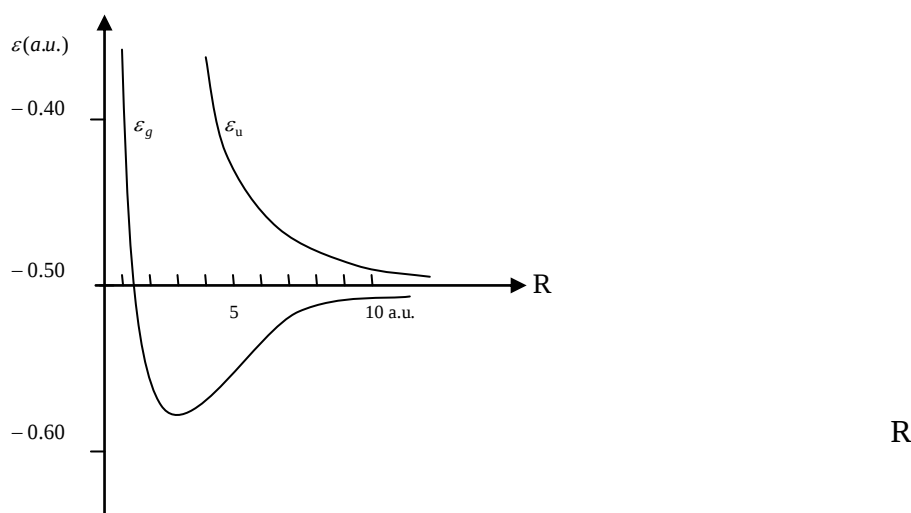
$$h_{AB} = -e^{-R}(1 + R) \quad (2.25)$$

حال با در دست داشتن روابط (2.23) تا (2.25) براحتی می توانیم انرژیهای E_g و E_u را محاسبه کنیم. برای بدست آوردن انرژی کل که تابعی از R باشد بایستی انرژی دافعه $1/R$ را که بین پروتون هاست با انرژی الکترون جمع کنیم. ما انرژی کلی را که می خواهیم محاسبه کنیم با ϵ_g و ϵ_u نمایش می دهیم، لذا خواهیم داشت.

$$\varepsilon_g = E_g + \frac{1}{R} \approx E_H - \frac{2}{3} \text{Re}^{-R} \quad R \gg 1 \quad (2.26)$$

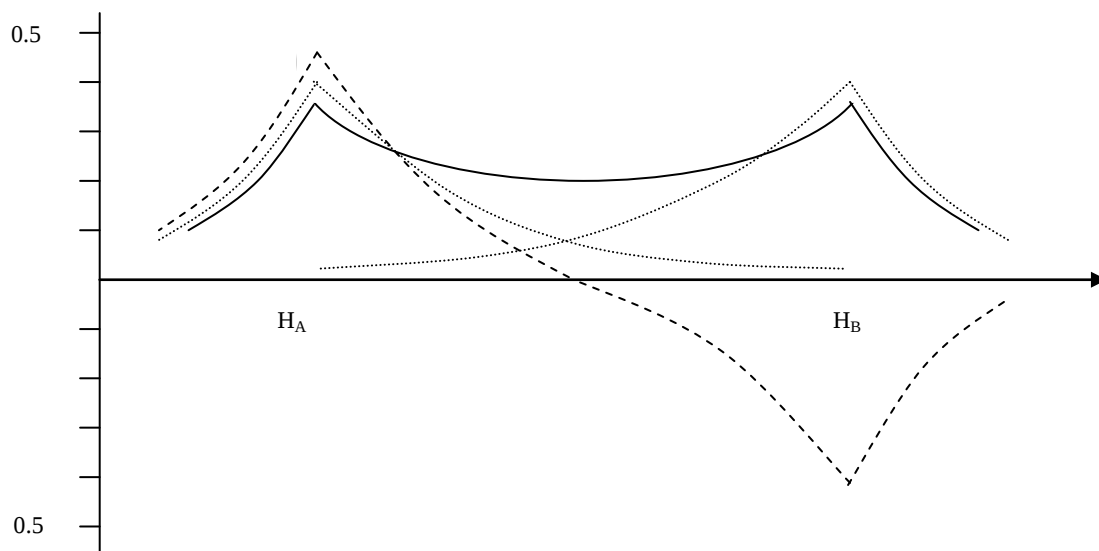
$$\varepsilon_u = E_u + \frac{1}{R} \approx E_H + \frac{2}{3} \text{Re}^{-R} \quad R \gg 1 \quad (2.27)$$

(در هر دو حالت $R \gg 1$ است. م) از عبارات جانبی بالا برای انرژی کل، می بینیم که جواب φ_1 با انرژی کل ε_g پاسخ حالت پیوند دهی (جاذبه ای) بوده، بنا براین، تا زمانی که حالتی با انرژی ε_u حالت دافعه داشته باشد، $\varepsilon_g < E_H$ می باشد. شکل (2.2) منحنی انرژی را برای هر دو حالت نشان می دهد. بانگاهی به منحنی می بینیم که $\varepsilon_g(R)$ یک کمینه برای $R = 1.32 \text{ \AA}$ دارد. (توجه کنید که واحد روی منحنی واحد اتمی است که با $a.u.$ نشان داده می شود که برابر است با $1 \text{ au} = 0.529177 \text{ \AA}$ م). انرژی بستگی محاسبه شده برابر است با 1.7 eV (مقدار آزمایشگاهی برابر با $1.06 \text{ \AA}$ و 2.78 eV است). محاسبه تخمینی برای انرژی بستگی مقدار 63% انرژی بستگی را به دست داده است. ما در آینده در این باره صحبت خواهیم کرد که چگونه با انتخاب صحیح توابع پایه، به جواب های دقیقی در مقایسه با آزمایش و مشاهده خواهیم رسید.



ل (2.2) - انرژی کل یون H_2^+ که تابعی از فاصله بستگی برای در حالت φ_g و φ_u است رسم شده است.

اما پیش از پرداختن به این موضوع، سعی می کنیم توضیح بدهیم که چرا φ_g حالت بستگی را بدست می دهد. در شکل (2.3) ظاهر توابع موج φ_a و φ_u به همراه دو اوربیتال اتمی یعنی χ_A و χ_B دیده می شوند. تابع φ_g نسبت به مرکز ملکول تقارن معکوس دارد. توابع موجی که دارای این خاصیت هستند با اندیس g (مخف لغت آلمانی *gerade* است. م) نمایش داده می شوند. φ_u بر عکس يك صفحه گرهی عمود بر محور مولکولها دارد که از مرکز تقارن گذشته است. که درحالت معکوسش اش علامت عوض می کند. به این دلیل است که آنرا با اندیس u (مخف لغت آلمانی *ungerade* است. م) نشان می دهند. روشن است که الکترونهاى موجود در φ_g زمان بیشتری را بین هسته های اتم ها سپری می کنند تا الکترونهاى موجود در φ_u .



شکل 2.3 اوربیتال آنها χ_A و χ_B (.....) همزمان اوربیتالهای مولکول φ_g (—) و φ_u (---) برای مولکول یون H_2^+ دیده می شوند. شکل فوق شکل ظاهری اوربیتالها را در طول محور مولکول نشان می دهد. فاصله بین $H_A - H_B$ برابر است با $1.32\text{\AA}$ ($2.5a.u.$).

ما می توانیم این را بوضوح بوسیله محاسبه چگالی احتمال ρ_g و ρ_u نمایش دهیم که مشابه حالت های φ_g و φ_u هستند. چگالی احتمال را بوسیله مجذور قدر مطلق توابع موج بدست می آورند.

$$\rho_g = |\varphi_g|^2 = (\chi_A^2 + 2\chi_A\chi_B + \chi_B^2)/(2 + 2S_{AB}) \quad (2.28)$$

$$\rho_u = |\varphi_u|^2 = (\chi_A^2 - 2\chi_A\chi_B + \chi_B^2)/(2 - 2S_{AB}) \quad (2.29)$$

چگالی الکترونها می توانند قابل مقایسه با چگالی که می توانستیم پیش از پیوند شیمیایی شان بدست آوریم، باشند. الکترونی که گاهی در اوربیتال χ_A و گاهی در χ_B یافت شود. ما فرض می کنیم که احتمال آن دو حالت ممکن با هم برابر باشند.

پس داریم

$$\rho_0 = \frac{1}{2}(\chi_A^2\chi_B^2) \quad (2.30)$$

سه چگالی احتمال (2.28) تا (2.30) در شکل 2.4 دیده می شوند. در آنجا چگالی ها نسبت به محور مولکول رسم شده اند.

چنانکه در شکل دیده می شود تمرکز الکترونی برای φ_g در منطقه ی بین آنها افزایش یافته است. چون این عاملی است که ما را به پتانسیل جاذبه ای راهنمایی می کند. لذا ما اوربیتال φ_g را پیونددهنده می نامیم. اما در همان منطقه برای حالت φ_u با کاهش چگالی الکترون مواجهیم و پتانسیل دافعه است. در یک مولکول چند اتمی اوربیتالهای مولکول با چندین اتم مواجه است. اگر منطقه ی بین دو اتم گره نداشته باشد اوربیتالهای مولکولی **پیونده** بین آن دو اتم است. اما اگر آن منطقه

یک گره داشته باشد اوربیتالهای مولکولی، **ضد پیوند** بین آن دو اتم است. در مولکولهای چند اتمی اوربیتالهای مولکول چند اتم را در بر می گیرند. در این صورت اوربیتالهای مولکول پیونده بین دو اتم می باشند گرچه منطقه بین شان گره نداشته باشد. اما اگر منطقه بین شان یک گره داشته باشد آنرا ضد پیوند گویند. بنابراین اگر اوربیتالهای مولکول چندین اتم را در بر می گیرند در اینصورت ممکن است بین برخی پیونده بوده، در بین برخی دیگر ضد پیوند باشند.

گاهی چگالی الکترونی روی اتمی در پیوندی بیشتر و در حالیکه این چگالی در اتم دیگری (پیوندش) خیلی کمتر است. اوربیتال مولکول در این منطقه **ناپیونده** است. (متوجه باشید که **ناپیونده** با **ضد پیوند** فرق می کند. مترجم) جلوتر چندین مثال برای اوربیتالهای مولکولی دارای این خواص آورده شده است.

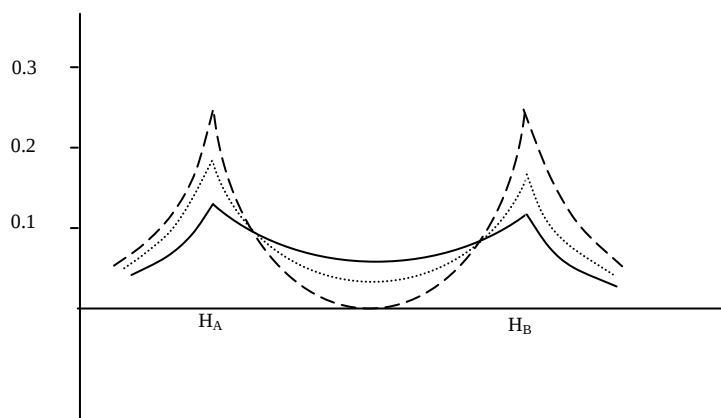
برای اینکه بدانیم کدامین ترمها در عبارت مربوط به انرژی، پتانسیل جاذبه ای را بدست می دهند، ما بایستی، انتگرالهای H_{AA} و H_{BB} ، یعنی روابط (2.21) و

(2.22) را مورد تحلیل قرار دهیم. انتگرال H_{AA} کمی با مقدار $E_H - \frac{1}{R}$ متفاوت

است. بخشی از آن انتگرال که به R بستگی دارد تقریباً تمامی انرژی دافعه هسته را در بردارند. این نوع انتگرالها را گاهی (مخصوصاً در تئوری هاکل *Huckel Theory*) **انتگرال - کولنی** می نامند. این به وضوح سهم بسیار ناچیزی در انرژی پیوندی دارد. به عوض انتگرال H_{AB} ، ϕ_g را نسبت به ϕ_u پایدارتر می کند. این نوع انتگرالها را معمولاً **انتگرالهای تشدید** (*Resonance Integrals*) می نامند. دقت داشته باشیم که برطبق این دو نام متفاوت رابطه زیر برقرار است.

$$|\epsilon_u + 1/2| > |\epsilon_g + 1/2| \quad (2.30)$$

حالت ضد پیوند به عبارت دیگر بیشتر دافعه بوده در حالیکه حالت پیونده بیشتر جاذبه است. این به این مفهوم است که بعنوان مثال اگر يك الكترون در φ_g قرار دهیم و یکی دیگر در φ_u این ما را به سوی حالت دافعه می راند.



شکل 2.4 چگالی الکترون در یون H_2^+ . شکل چگالی را در طول محور مولکول نشان می دهد. خط (.....) چگالی ρ_0 (بدون پیوند شیمیایی)؛ خط (—) چگالی اوربیتال مولکولی پیونددهنده φ_g و خط (----) چگالی اوربیتال ضد پیوند φ_u است.

در عبارت (2.5) برای تابع موج، که پیشتر بررسی شد، وقتی $R \rightarrow \infty$ می رود جواب صحیحی برای اتم هیدروژن پیدا میکنیم (مقایسه شود با 2.4). همچنین ما در روابط (2.26) و (2.27) می بینیم که انرژی های E_u و E_g مقدار $E_H = -0.5 \text{ a.u.}$ را بخود می گیرند که انرژی حالت پایه اتم هیدروژن است. از

سوی دیگر جوابها در حالتی که بسوی $R=0$ میرود، بایستی معادل جواب برای یون He^+ باشد، که صحیح نیست.

هنگامیکه $R \rightarrow 0$ می رود اوربیتال φ_g در حقیقت فراتر از اوربیتال $1s$ می رود، اما با نمای اوربیتالی اشتباه (1 به جای 2 مقایسه کنید با (2.3)). انرژی E_g برابر $-\frac{3}{2} a.u.$ می شود، در حالیکه مقدار صحیح آن برای $He^+(1s)$ برابر $-2 a.u.$ است. چه بر سر اوربیتال φ_u می آید خود حکایتی دشوار بوده و نمی توان مستقیماً آنرا دید. یک تحلیل نزدیکتر نشان می دهد که ما یک اوربیتال از تیپ p (P-type) داریم ($l=1$).

برای بهینه سازی عبارت (2.5) عبارت زیر را بجای χ که اوربیتال با توان متغیر است جاگذاری میکنیم.

$$\chi' = \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} e^{-\zeta r} \quad (2.31)$$

با روش وردشتی *Variation method* ما نه تنها می توانیم ضرایب C_A و C_B را از (2.5) بدست آوریم بلکه می توانیم انرژی را با ملاحظه ی توان اوربیتال کمینه کنیم. برای $R=\infty$ متغیر ζ مقدار 1 را بخود می گیرد ولی برای $R=0$ ، $\zeta=2$ است. φ_g برای He^+ نیز جواب صحیحی می دهد (اما این مورد برای φ_u همچنان صادق نیست).

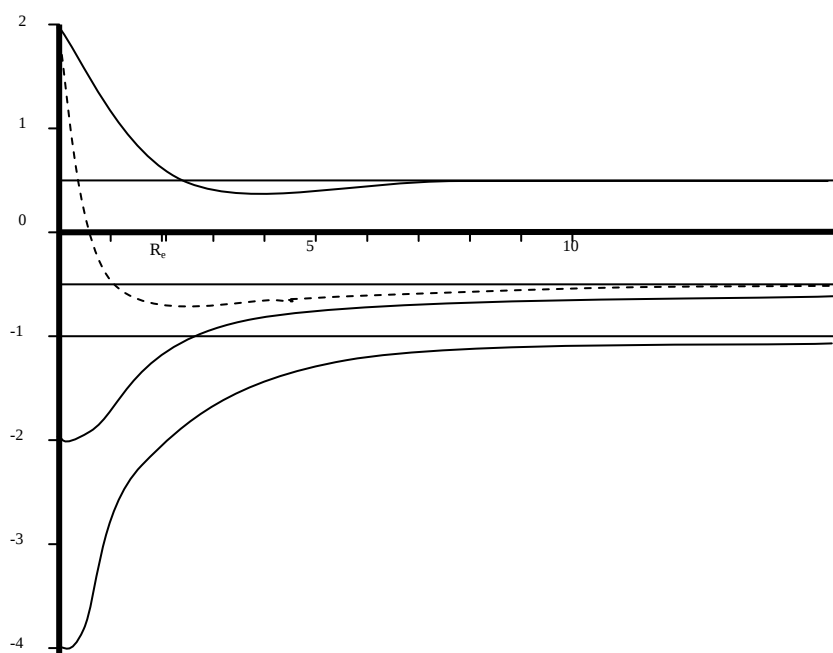
با بهسازی اشاره شده برای عبارات بالا، فاصله تعادل تا $1.06 \text{ \AA}$ و انرژی بستگی تا 2.25 eV (81% مقدار صحیح) محاسبه خواهد شد. مقدار توان اوربیتال در حالت تعادل 1.24 می شود.

جایگزاری توان متغیر در عبارات توابع موج، معادل است با جایگزاری فاکتور پوسته ای است. در پوست 2 نشان داده شده است که اگر این فاکتور پوسته ای بهینه شود، توابع موج، خواسته تئوری ویرال *Virial Theory* را بر آورده می کند.

$$2 \langle \hat{T} \rangle_g + \langle \hat{V} \rangle_g + R \frac{d\varepsilon}{dR} = 0 \quad (2.32)$$

ما از این روابط برای تحلیل انرژی بستگی استفاده خواهیم کرد. برای شروع اشاره می کنیم که برای $R = R_e$ و $R = \infty$ داریم:

$$2 \langle \hat{T} \rangle_g + \langle \hat{V} \rangle_g = 0 \quad (2.33)$$



شکل 2.5: انرژی های جنبشی پتانسیل و انرژی الکترون ($\langle \hat{T} \rangle_g, \langle \hat{V} \rangle_g$) و E_g را برای یون H_2^+ بعنوان تابعی از فاصله پیوند R برای تابع موجی که با اوربیتال توانی بهینه سازی شده است را نشان می دهد. منحنی خط چین انرژی کل ϵ_g و خطوط افقی مقادیر را برای $R = \infty$ نشان می دهند.

تغییرات در حرکت و انرژی پتانسیل رابطه زیر را ارضاء میکنند.

$$2\Delta \langle \hat{T} \rangle_g = -\Delta \langle \hat{V} \rangle_g$$

در حقیقت $\Delta \langle \hat{V} \rangle_g$ برای حالت کرانه دار منفی است (از فرمول بالا می توان

$$\Delta \langle \hat{T} \rangle_g = \frac{1}{2} \Delta \epsilon_g \langle \hat{V} \rangle_g \text{ را بدست آورد) و به وضوح معلوم می شود که}$$

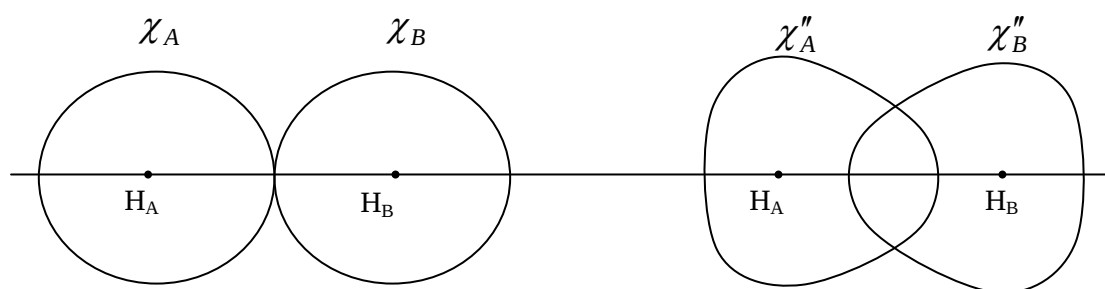
مثبت است. افزایش تمرکز الکترونها در منطقه بین اتمها با اصل عدم قطعیت مطابقت داشته و افزایش انرژی جنبشی را بدست می دهد. برای $R > R_e$ عبارت

(2-33) منفی است چرا که $2 < \hat{T} >_g$ کند تراز مقدار $< \hat{V} >_g$ افزایش می یابد. حقیقت این است که $< \hat{T} >_g$ در ابتدا یعنی هنگامیکه اتمها بهم نزدیک می شوند کاهش می یابد. شکل (2.5) تمامی این اتفاق ها را که چگونه انرژیهای مختلف با تغییر R تغییر می یابند را نشان می دهد.

با افزودن چندین ترم می توانیم عبارتهای بالا را بهبود بخشیم. مخصوصا مهمترین آنها که به ترمهای قطبی (*Polarization terms*) معروفند. به جای اینکه اجازه بدهیم که χ یک اوربیتال خالص $1s$ باشد یک اوربیتال $2p$ - با ضرب فاکتور وزنی λ به آن می افزاییم :

$$\chi'' = N((1s) + \lambda(2p)) \quad (2.34)$$

که آنجا اوربیتال $2p$ - در راستای محور اوربیتال جهت گیری شده است.



شکل (2.6) – تاثیر تابع پولاریزاسیون (قطبی کردن) به اوربیتالهای پایه χ_A و χ_B .

ترمهای قطبی کردن باعث افزایش برآمدگی بین توابع پایه ای χ_A و χ_B خواهد شد. (شکل، 2.6). ما مقدار انتگرالهای تشدید H_{AB} را افزایش داده بدین وسیله

انرژی کل را پایین می آوریم. ضریب λ (و توان اوربیتالی، اوربیتال - $2p$ نیز) با متد وردشتی (Variation Method) معین می شود. از طریق افزایش تعداد توابع پایه ما بیشتر و بیشتر به راه حلی می رسیم که ما را بطور خوشرفتار به تابع ویژه دقیق برای حالت پایه ی H_2^+ هدایت می کند. عبارت عمومی را می توان به شکل زیر نوشت.

$$\varphi = \sum_{\mu} (C_{\mu}^A \chi_{\mu}^A + C_{\mu}^B \chi_{\mu}^B) \quad (2.35)$$

که آنجا χ_{μ}^A و χ_{μ}^B اوربیتال متمرکز روی اتمهای A و B هستند.

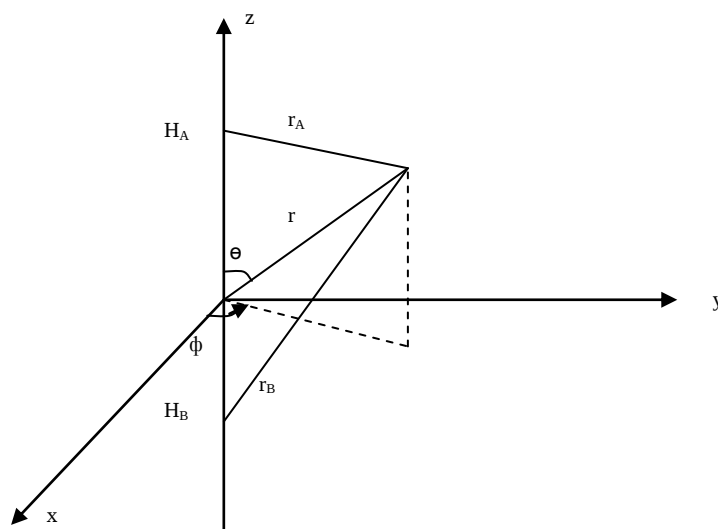
فصل 3

مدل پوسته ای برای مولکولهای دو اتمی

در فصل پیش ما با متد تخمینی، جوابهایی را برای حالت پایه و يك حالت برانگیخته برای یون H_2^+ پیدا کردیم. حال در این مبحث ما روی راه حلی با نقطه عزیمت عمومی تری جهت حل معادله شرودینگر برای یون H_2^+ بحث خواهیم کرد. چشم انداز ما اینست که بدون حل کامل مسئله بتوانیم تصویری از پوسته الکترونی مولکول هیدروژن بدست آوریم. بعبارت دیگر مشابهی برای ترازهای انرژی در اتمهای هیدروژن داشته باشیم.

این ساخت پوسته ای را بعدها می توانیم برای بحث کیفی ساخت الکترونی در پیش مولکولهای دو اتمی با هسته های یکسان (*Homonuclear*) [مانند، $H_2, O_2, N_2 \dots$ م.] استفاده کنیم، درست بهمان صورتی که يك سیستم پریودی برای اتمها درست می کنیم به کمک جوابهای اتم هیدروژن نیز (برای هسته های یکسان م.) یک سیستم خواهیم ساخت. ابتدا اوربیتالهای مولکولها را به وسیله تقارن آنها دسته بندی می کنیم. برای اینکار بایستی ببینیم که آیا عملگرهای $\hat{A}, \hat{B}, \dots$ با عملگر هامیلتونی $\hat{H}$ و همچنین با همدیگر جابجا می شوند؟ تا توابع ویژه هایی برای $\hat{H}$ انتخاب شوند که بتوانند در همان حال همه این (توابع ویژه، م (توابع ویژه $\hat{A}, \hat{B}, \dots$ نیز باشند. (رجوع کنید به *Atkins*). ما دو عملگر را در نظر می گیریم، یکی گشتاور حرکتی روی محور z ها یعنی $\hat{L}_z$ و دیگری عملگر وارونی $\hat{i}$. هر دوی این عملگرها با $\hat{H}$ جابجا می شوند. برای بحث پیرامون عملگر گشتاور حرکت، فرض می کنیم که بطور موقت يك محور مختصات کروی

(r, θ, ϕ) که در آن مرکز مولکول در مرکز این مختصات قرار گرفته و پروتون ها روی محور z قرار داشته باشند.



3.1 - سیستم مختصات کروی برای H_2^+

در این سیستم مختصات

$$\hat{L}_z = -i \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (3.1)$$

این عملگر دارای توابع ویژه ای است به شکل زیر

$$P(r, \theta) e^{im\phi} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.2)$$

اوربیتالهای مولکولی را می توان بدین صورت نوشته، به کمک عدد کوانتومی m طبقه بندی کرد. عملگر هامیلتونی (2.2) فقط بستگی به متغیرهای $\hat{\Phi}$ و $\hat{T}$ دارد. که محتوی ترم زیرین است. (رجوع کنید به *Atkins* فرمولهای 52 و 53)

$$\hat{T} = \dots + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2} \quad (3.3)$$

انرژی نیز بستگی به مجذور m خواهد داشت. برای $m \neq 0$ تابع حالت واگنی دوبرابر (double degenerati on) خواهد بود. معمولاً علائم زیر را برای اوربیتالهای مولکولی با مقادیر مختلف $|m|$ بکار می برند.

$$\begin{aligned} |m| &= 0, 1, 2, \dots \\ \sigma, \pi, \delta, \dots \end{aligned} \quad (3.4)$$

اوربیتالهای از نوع σ ($m=0$) در چرخش حول محور تقارن کاملاً متقارن بوده ولی اوربیتالهایی از تیپ π يك نقطه گرهی در میان همان محور دارند. m در حقیقت عدد کوانتومی مغناطیسی برای اتمهاست که به اوربیتالهای مولکولها در اوربیتالهای اتمهای با همان عدد کوانتومی مغناطیسی منتقل می شوند که در آنها (منظور مولکولها. م) $R \rightarrow 0$ و یا $R \rightarrow \infty$ می رود، پس خواهیم داشت.

$$\begin{aligned} \sigma &\rightarrow 1s, 2s, 2p_0, 3s, 3p_0 \text{ و یا } 3d_0 \\ \pi &\rightarrow 2p_{\pm 1}, 3p_{\pm 1} \text{ و یا } 3d_{\pm 1} \\ \delta &\rightarrow 3d_{\pm 2} \dots \end{aligned} \quad (3.5)$$

بوضوح آن دو اوربیتال مولکولی که در فصل پیشین درباره شان صحبت کردیم از نوع σ بودند.

عملگر وارونی $\hat{i}$ دارای خاصیت زیرین است:

$$\hat{i} \varphi(x, y, z) = \varphi(-x, -y, -z) \quad (3.6)$$

اگر φ تابع ویژه ای برای $\hat{i}$ باشد با ویژه مقدار k ، پس $k^2 = 1$ می شود. بنابراین

$$\hat{i} \cdot \hat{i} \varphi \equiv \varphi = k^2 \varphi \quad (3.7)$$

بنابراین $k = \pm 1$ می شود. توابع ویژه ای با مقدار ویژه $+1$ در وارونی شان نیز متقارن هستند (*grade*) در حالیکه آنهایی که مقدار ویژه شان -1 است پادمتقارن (*ungrade*) می باشند. در فصل پیشین ما عبارت زیر را

$$\varphi = C_A \chi_A + C_B \chi_B$$

برای اوربیتال مولکول H_2^+ داشتیم. ما حالا می بینیم که تقارن، سه چیز را در این عبارت خواهان است. بخشا بایستی χ_A و χ_B اوربیتالهای اتمی با عدد کوانتومی مغناطیسی یکسان باشند. بنابراین لازم نیست که اعداد کوانتومی (n و l) کاملاً معین باشند (مقایسه کنید با مثلاً (2.33) که آنجا ما اوربیتالهای $1s$ و $2p$ را قاطی کردیم). همچنین بایستی توابع χ_A و χ_B توابعی یکسان با مراکز متفاوت باشند، چنانکه $\hat{i} \chi_A = \pm \chi_B$ شود. بالاخره لازمه تقارن این است که $C_A = \pm C_B$ باشد. در بخش پیشین ما این نتایج را با حل مسئله ای مشخص بدست آوردیم، که برای آن حالت مخصوص لازم نبود چرا که آنجا ضرایب با تقارن معین شده بودند. حالا ما علامت گذاری (3.4) را دقیقتر می کنیم. برای اینکار با در نظر گرفتن وارونی اندیس گذاری g و u را در حالاتی که اوربیتالها متقارن هستند یا پادمتقارن بکار می بریم.

فرض ما حالت $R = \infty$ است. اوربیتالهای مولکولی دقیقاً از اوربیتالهای اتمی برای اتم هیدروژن بدست آمده اند. برای حالت پایه داریم.

$$\begin{aligned}
 1\sigma_g &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{(1s)_A + (1s)_B\} & E &= -0.5 \text{ a.u.} \\
 1\sigma_u &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{(1s)_A - (1s)_B\} & E &= -0.5 \text{ a.u.} \\
 2\sigma_g &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{(2s)_A + (2s)_B\} & E &= -0.125 \text{ a.u.} \\
 2\sigma_u &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{(1s)_A - (1s)_B\} & E &= -0.125 \text{ a.u.} \\
 3\sigma_g &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{(2p_0)_A - (2p_0)_B\} & E &= -0.125 \text{ a.u.} \\
 3\sigma_u &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{(2p_0)_A + (2p_0)_B\} & E &= -0.125 \text{ a.u.} \\
 3\pi_u &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{(2p_{\pm 1})_A + (2p_{\pm 1})_B\} & E &= -0.125 \text{ a.u.} \\
 3\pi_g &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{(2p_{\pm 1})_A - (2p_{\pm 1})_B\} & E &= -0.125 \text{ a.u.} \\
 &\text{etc.}
 \end{aligned}$$

متوجه باشید که اوربیتالهای $1\sigma_g, 2\sigma_g, 3\sigma_g$ و $1\pi_u$ پیوند دهنده هستند، بقیه ضد پیوندند. در مرکز $R=0$ اوربیتالهای اتمی و اوربیتالهای مولکول برای He^+ همسانند (Identical).

$$\begin{aligned}
 1\sigma_g &= 1s & E &= -2.0 \text{ a.u.} \\
 2\sigma_g &= 2s & E &= -0.5 \text{ a.u.} \\
 1\sigma_u &= 2p_0 & E &= -0.5 \text{ a.u.} \\
 1\pi_u &= 2p_{\pm 1} & E &= -0.5 \text{ a.u.} \\
 1\sigma_g &= 3s & E &= -0.5 \text{ a.u.} \\
 &\text{etc.}
 \end{aligned}$$

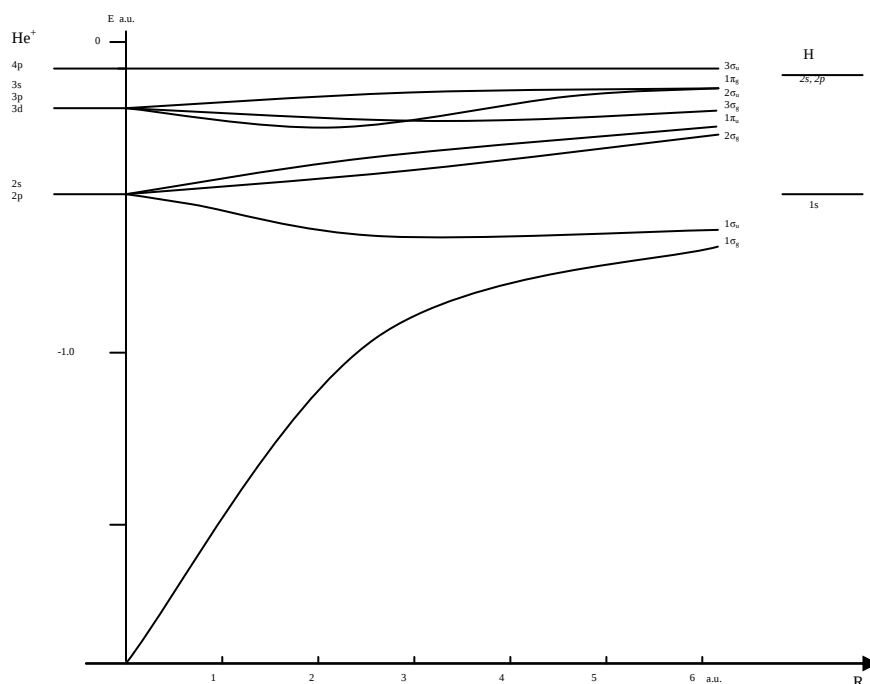
شکل (3.2) نشان می دهد که چگونه انرژی برای پائین ترین حالت نزد یون H_2^+ با فاصله بستگی R تغییر می کند. چنانکه از شکل نتیجه می شود ترتیب بین ترازها به طریق زیر خواهد بود :

$$1\sigma_g \langle 1\sigma_u \langle 2\sigma_g \langle 1\pi \langle 3\sigma_g \sim 2\sigma_u \langle 1\pi_g \langle 3\sigma_u \quad (3.8)$$

برای مقدار R در نزدیکی مرکز تعادل قبل از هر چیز دو فاکتور که ترتیب اوربیتالهای را معین می کنند، یکی انرژی اوربیتالهای اتمهای تشکیل دهنده و دیگری پیش آمدگی (پیش رفتگی) بین آنها. چنانکه در فصل پیشین مشاهده کردیم بزرگی پیشرفتگی بین آنها مقیاس را برای انرژی پیوند دهنده و نیز منفصل کننده بدست می دهد.

اتم هیدروژن موردی ویژه است. چرا که ترازهای $2s$ و $2p$ واگنی هستند. در حالت کلی $E(2s) < E(2p)$ است.

هر کدام از اوربیتالهای رابطه (3.8) پوسته الکترونی مولکولهای دو اتمی همان هسته را معین می کند. مطابق اصل پائولی (*Pauli principle*) می توانند دارای عدد کوانتومی یکسانی باشند، که در مورد مسئله ما بدین معنی است که هر اوربیتال مولکول حداکثر می تواند شامل دو الکترون بوده، که آنهم دارای اسپین های متفاوتی باشند. در رابطه (3.8) پوسته الکترونی از نوع σ اگر دو الکترون داشته باشد پر است. برای پرکردن پوسته ای از نوع π ما احتیاج به 4 الکترون داریم چرا که m فقط مقادیر (± 1) را بخودش می گیرد. پوسته الکترونی که کاملاً پر شده است آنرا پر شده نامند.



شکل 3.2 دیاگرام انرژی همبستگی برای یون H_2^+

برای اتم مولکول های دو اتمی با اتمهای یکسان، که ما با اتمهای ردیف اول می توانیم آنها را بسازیم مانند $(H - Ne)$ ، بنابه دلایلی که بخشا در بالا اشاره شد ترتیب بین اوربیتالهای مولکولی متفاوت، مثل H_2^+ نیستند. دو اوربیتال اولیه $1\sigma_g$ و $1\sigma_u$ هستند. که بوسیله اوربیتالهای $1s$ اتمهای دخیل در مولکول ساخته شده اند. دو تای بعدی $2\sigma_u$ و $2\sigma_g$ هستند. اوربیتالهای اتمی که آنها می سازند اوربیتالهای $2s$ خالص نیستند. به جایش آنها از مخلوط اوربیتالهای $2s$ و $2p$ بنام اوربیتالهای هیبرید تشکیل شده اند.

$$\chi_A = \{(2s)_A + \sqrt{x}(2p_0)_A\} / \sqrt{1+x} \quad (3.9)$$

اوربیتالی از این نوع را هیبرید sp^x می نامند. شرط لازمی که این هیبرید ها ساخته شوند اینست که ترازهای انرژی $2s$ و $2p$ نزدیک بهمدیگر قرار گیرند. این

اختلاف انرژی در سری $Li-F$ رو به افزایش می گذارد بدلیل اینکه هیبردی شدن در ابتدای سری موثرترین است.

Li	14903	$(2s \rightarrow 2p)$
Bi	21971	
B	28805	
C	33735	
N	88110	
O	126266	
F	168554	

جدول 3.1 اختلاف انرژی (برحسب cm^{-1}) بین پائین ترین ترمها در پیکربندی $(2s)^2(2p)^2$ و $(2s)(2p)^{n+1}$ را نشان می دهد.

هیبریدی کردن انرژی بین $2\sigma_g$ و $2\sigma_u$ را کاهش می دهد. به جایش انرژی برای اوربیتال های $3\sigma_g$ و $3\sigma_u$ افزایش می یابد. اولین اوربیتال پیوند دهنده π یعنی اوربیتال $1\pi_u$ زیر $3\sigma_g$ قرار می گیرد این مورد در مولکولهای O_2 و F_2 صادق نیست، چرا که تاثیر هیبریدیزه شدن به اندازه کافی در آنها زیاد نیست. برای هر دو مولکول اخیر هر دو پوسته الکترونی مورد نظر پر هستند. ترتیب اوربیتال برای مولکولهای اولین ردیف دو اتمی با اتمهای یکسان بدین صورت می شود (غیر از O_2 و F_2):

$$1\sigma_g < 1\sigma_u < 2\sigma_g < 2\sigma_u < 1\pi_u < 3\sigma_g < 1\pi_g < 3\sigma_u \quad (3.10)$$

از طریق پر کردن الکترون ها به این پوسته ها حالا می توانیم تعریف درست و کیفی از ساخت الکترونی برای اولین ردیف مولکولی های دو اتمی بدست دهیم.

مولکول	پیکربندی الکترونی	$D_e(eV)$	$r_e(\text{\AA})$	N
H_2^+	$(1\sigma_g)$	2.7	2.7	1
H_2	$(1\sigma_g)^2$	4.5	0.74	2
He_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$	-	-	0
Li_2	$(He_2)(2\sigma_g)^2$	1.1	2.67	2
Be_2	$(He_2)(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2$	-	-	0
B_2	$(Be_2)(1\pi_u)^2$	3.0	1.59	2
C_2	$(Be_2)(1\pi_u)^4$	6.2	1.24	4
N_2	$(Be_2)(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$	9.8	1.09	6
O_2	$(Be_2)(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$	5.1	1.21	4
F_2	$(Be_2)(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4$	1.6	1.44	2

جدول 3.2 پیکربندی الکترونی، انرژی تفکیک (D_e) و فاصله بستگی (r_e) برای مولکولها با دو اتم یکسان برای اتمهای ردیف اول. N الکترونهاى اضافی در اوربیتال مولکولهای پیوند دهنده ی است.

مولکول هیدروژن H_2 دارای دو الکترون در $1\sigma_g$ است. معمولاً می گویند که H_2 پیکربندی الکترونی $(1\sigma_g)^2$ بوده و همچنین دو الکترون پیوند دهنده دارد. مولکول ممکن بعدی He_2 است. این مولکول بایستی پیکری $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$ را داشته باشد. ما قبلاً اشاره کردیم که اوربیتال $1\sigma_u$ بیشتر دافعه است تا $1\sigma_g$ که پیوند دهنده است. هنگامی که هر دوی پوسته ها پر شوند يك حالت دافعه خواهیم داشت. این حالت شامل Be_2 هم می شود.

در سری $B_2 - N_2$ بیشتر و بیشتر اوربیتالهای پیوند دهنده پر خواهند شد. ما از سویی متوجه افزایش نسبتاً خطی انرژی تفکیک و از سوی دیگر کاهش فاصله پیوند می شویم. در O_2 و F_2 ما شاهد پر شدن اوربیتالهای مولکولی نا پیوند ده $1\pi_g$ می شویم، چرا که انرژی تفکیک کاهش یافته و فاصله پیوند افزایش می یابد. اگر ما یون O_2^+ را از طریق یونیزه کردن يك الكترون از $1\pi_g$ بوجود آوریم، انرژی تفکیک افزایش یافته و به 6.5eV می رسد و از سوی دیگر فاصله پیوند به 1.12eV کاهش می یابد. این يك نتیجه آزمایشگاهی است که نشان می دهد که شل ترین الكترون پیوند شده در O_2 خود را در اوربیتال مولکولی نا پیوند ده می یابد. ما بدین صورت يك الكترون را در، N_2 یونیزه کنیم، انرژی پیوند به 8.7eV کاهش یافته و از سویی فاصله پیوند به 1.12eV افزایش می یابد. در اینجا بوضوح شل ترین الكترون پیوند خود را در اوربیتال مولکولی پیوند دهنده $3\sigma_g$ می یابد.

بحث بالا بطور ناب کیفی است. ما هیچ روشی را برای محاسبه اوربیتالهای مولکولی در سیستمی با الكترونهاي بیشتر پیشنهاد نکردیم، بلکه فقط جوابهایی را که برای یون H_2^+ بدست آورده بودیم جهت ساخت مدل پوسته ای در پیکربندی الكترونی مولکولهای دو اتمی با دو اتم یکسان بکاربردیم.

در فصل بعدی ما این ایده را توسعه می دهیم تا تئوری کمی برای ساختمان الكترونی مولکولهای چند اتمی دست بیابیم. این تئوری در حول درك اوربیتال مولکولی بنا خواهد شد. همچنانکه برای یون H_2^+ انجام شد اوربیتالهای مولکول با كمك اوربیتالهای اتمی ساخته خواهد شد. فرمول (2.34) یک عبارت کلی برای مولکولهای دو اتمی را بدست داد. برای سیستمی با بیشتر از دو هسته اتمی فرمول (2.34) بصورتی عمومی تر می نویسیم.

$$\varphi_i = \sum_A \sum_{\mu} C_{i\mu}^A \chi_{\mu}^A \quad (3.11)$$

تئوری اوربیتالهای مولکول

بیورن روس

جمع روی تمامی اتمهای A در مولکول است. ثابت های بسط $C_{i\mu}^A$ بوسیله متد تغییرات معین می شوند.

فصل چهارم

مدل يك ذره ای

در این فصل ما راجع به تخمین هایی که در اساس متد اوربیتالهای مولکول قرار گرفته بحث خواهیم کرد. نقطه عزیمت ما معادله غیر نسبیتی شرودینگر است. ما در این عملگر هامیلتونی از جفت شدگی اسپین و اوربیتال و تاثیر متقابل مغناطیسی و غیره صرفنظر کرده ایم. در حقیقت این ترمها کوچک بوده، بطور عمومی ما مانند يك اختلال در جوابهای غیر نسبیتی با آنها برخورد می کنیم. عملگر هامیلتونی شامل ترمهایی که شامل اسپین الکترونها باشد را دارا نخواهد بود. ما اسپین ها را در توابع موجی برای اینکه ملاحظه اصل پائولی را بکنیم در نظر خواهیم گرفت.

4-1 - تخمین بور - اپن هایمر

معادله شرودینگر برای سیتی که دارای الکترونهاست هسته های اتمی باشد بدین صورت است:

$$\hat{H}\Psi(X, x) = \mathcal{E}\Psi(X, x) \quad (4.1)$$

در اینجا X بجای همه محورهای هسته ها و x بجای تمامی محورهای مختصات الکترونهاست. عملگر هامیلتونی $\hat{H}$ می تواند به روش زیر جدا شود:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (4.2)$$

که در آنجا

$$\hat{T}_N = \sum_A \left\{ -\frac{m_e}{2M_A} \nabla_A^2 \right\} \quad (3.4) \text{ انرژی جنبشی هسته ها}$$

$$\hat{T}_e = \sum_i \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right\} \quad (3.4) \text{ انرژی جنبشی الکترونها}$$

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.5) \text{ دافعه هسته با هسته}$$

$$\hat{V}_{Ne} = \sum_A \sum_i \left\{ -\frac{Z_A}{r_{iA}} \right\} \quad (3.6) \text{ جاذبه الکترون - هسته}$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.7) \text{ دافعه الکترون - الکترون}$$

در روابط بالا واحدهای اتمی استفاده شده است. A و B اندیس های هسته و i و j متعلق به الکترونهاست. بطور عمومی ψ را می توانیم بصورت زیر بنویسیم:

$$\Psi(X, x) = \sum_{\mu} \Psi_{\mu}^{el}(x, X) \chi_{\mu}(X) \quad (4.8)$$

در اینجا $\chi_{\mu}(X)$ توابع متعلق به محورهای هسته ها بوده در صورتیکه ψ_{μ}^{el} توابع ویژه برای عملگر هامیلتونی شامل محورهای الکترونهاست.

$$\hat{H}_{el} \Psi_{\mu}^{el} = E_{\mu}^{el} \Psi_{\mu}^{el} \quad (4.9)$$

و

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (4.10)$$

با وجودیکه اختلاف انرژی بین حالات الکترونی به بزرگی $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ است، در عین حال تغییرات حرکتی هسته ای باعث جابجایی به بزرگی $10^2 - 10^3 \text{ cm}^{-1}$ می شود. حالات مختلف الکترونی در رابطه (4.8) بنا به دلیل اخیر بطور ضعیفی جفت شده اند و بنابراین اغلب بسط يك جمله ی آن تخمین خوبی خواهد بود. بنابراین ما می توانیم جمله زیر را بنویسیم:

$$\Psi(X, x) = \Psi^{el}(x, X) \chi(X) \quad (4.11)$$

حال این عبارت را در معادله شرودینگر (4.1) قرار دهیم بعد از چندین دست کاری خواهیم داشت

$$\hat{H} \Psi^{el} \chi = \sum_A \frac{m_e}{M_A} \left\{ -\nabla_A \Psi^{el} \nabla_A \chi - \frac{1}{2} \chi \nabla_A^2 \Psi^{el} \right\} + \quad (4.12)$$

$$+ E_{el} \Psi^{el} \chi + \Psi^{el} (\hat{T}_N + \hat{V}_{NN}) \chi = \epsilon \Psi^{el} \chi$$

حال Ψ^{el} با تغییرات مختصات هسته ای ضعیف تر و در حالتی که χ قویتر تغییر می کند. بنابراین داریم.

$$\nabla_A \Psi^{el} \ll \nabla_A \chi$$

بنابراین ما از ترمهایی که دارای جمله $\nabla_A \Psi^{el}$ است صرفنظر می کنیم. معادله ای که حالا بتوسط آن χ معین می شود ظاهری اینچنین خواهد داشت:

$$(\hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{E}_{el})\chi = \varepsilon\chi \quad (4.13)$$

انرژی الکترونی $E_{el}(X)$ به صورت انرژی پتانسیل اضافی در معادله شرودینگر برای هسته ها ظاهر می شود.

برای اینکه انرژی کل پتانسیل را برای حالتی که هسته حرکت می کند به دست آوریم، به طور واضح باید کاری را انجام دهیم که برای یون H_2^+ انجام داده ایم. بنابراین باید انرژی دافعه ی هسته ای V_{NN} را به انرژی الکترونی E_{el} بفراییم، که به وسیله معادله (4.9) معین می شود. در این رابطه مختصات هسته ای در $\hat{V}_{Ne}$ نیز منظور شده است. ما همچنین معادله شرودینگر را برای الکترونها با هسته های ثابت شده (*Fixed*) حل می کنیم. در ادامه ما فقط با این معادله سر و کار خواهیم داشت.

مفروضاتی که ما را به (4.13) راهبری کرد معمولاً به تخمین بورن – اوپن هایمر معروف است. ما هشدار می دهیم که یکی از پیش فرضها برای اعتبار این مورد حالات الکترونی کاملاً جدا شده است. اگر این حالت جدا نمی شد ما هرگز نمی توانستیم از 8.4 تا 11.4 برسیم.

4-2 تابع موج

يك الکترون خود را با مختصات مکانی $\bar{r} = (x_i, y_i, z_i)$ و مختصات اسپین s_i تعریف می کند. علامت گذاری کل برای این چهار مختصات می شود $x_i = (\bar{r}_i, s_i)$.

تابع موج دارای يك الكترون را اسپین اربیتال (Spin-Orbital) می نامیم و با علامت $\psi(x_i)$ نمایش می دهند. ما فرض خواهیم کرد که می توان اوربیتال مکانی را بصورت φ و تابع اسپین را بصورت g قلمداد کرد.

$$\psi(x_i) = \varphi(\bar{r}_i)g(s_i) \quad (4.14)$$

اینجا تابع اسپین $\alpha_i(m_s = +1/2)$ و یا $\beta_i(m_s = -1/2)$ است. ما همچنین فرض خواهیم کرد که اوربیتال های اسپین نرمال شده اند، یعنی داریم

$$\int \psi^* \psi d\tau = \sum_s \int \psi^* \psi dv = 1 \quad (4.15)$$

انتگرال روی چهار مختصات بدین مفهوم است که ما روی عنصر حجمی dv انتگرال می گیریم و همزمان روی دو امکان تغییر اسپین s (که از -1 تا +1 تغییر می کند) را به انجام می رسانیم. برای تابع اسپین α و β داریم :

$$\begin{cases} \alpha(1) = 1 \\ \alpha(-1) = 0 \end{cases} \text{ و } \begin{cases} \beta(1) = 0 \\ \beta(-1) = 1 \end{cases} \quad (4.16)$$

در ضمن این معادلات نرمال و متعامدند.

$$\sum_s \alpha^* \alpha = \sum_s \beta^* \beta = 1 \text{ و } \sum_s \alpha^* \beta = \sum_s \beta \alpha^* = 0 \quad (4.17)$$

تابع موج ψ برای سیستمی که دارای n الکترون می باشد دارای $4n$ مختصات $x_1, x_2, \dots, x_n$ است. حتی اینها نیز فرض می شود که نرمال باشند. می توان گفت:

$$\int \Psi^*(x_1, \dots, x_n) \Psi(x_1, \dots, x_n) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n = 1 \quad (4.18)$$

ما گاهی علامت خلاصه شده $d\tau$ را برای عناصر انتگرالی $d\tau_1 d\tau_2, \dots, d\tau_n$ به کار خواهیم برد. عبارت داخل علامت انتگرال برای مکانیک کوانتومی معنی زیر را می دهد.

$$\Psi^*(x_1, \dots, x_n) \Psi(x_1, \dots, x_n) d\tau_1, \dots, d\tau_n \quad (4.19)$$

احتمال يك الکترون با عنصر حجمی dv_1 حول نقطه $\bar{r}_1$ با عنصر اسپین $\frac{1}{2}s_1$ را حول محور- z روی يك الکترون دیگر با عنصر حجمی dv_2 حول نقطه $\bar{r}_2$ با عنصر اسپین $\frac{1}{2}s_2$ و غیره، را به دست می دهد.

در ضمن چون الکترون ها ذرات همسانی هستند به این دلیل این احتمال به طرز قرار گرفتن الکترونها در محورهای الکترونی شان بستگی ندارد.

اگر ما جابجایی خوشرفتاری از مختصات الکترونی در ψ انجام دهیم چنانکه (4.19) را تغییر ندهد. ضمناً چون $d\tau = d\tau_1, \dots, d\tau_n$ در این جابجایی نامتغیر می ماند، پس داریم :

$$\Psi^* \Psi = (\hat{P}\Psi)^* (P^* \Psi) \quad (4.20)$$

اینجا $\hat{P}$ عملگر جابجایی (جایگشت) است که جابجایی دلخواه را بدست می دهد. ما يك عملگر مخصوص $\hat{P}_{ij}$ را در نظر می گیریم که عمل تبادل (ترانهشتی) دو محور مختصات الکترونی x_i و x_j را انجام می دهد.

$$\hat{P}_{ij}\Psi(\cdots x_i \cdots x_j \cdots) = \Psi(\cdots x_i \cdots x_j \cdots) \quad (4.21)$$

مطابق رابطه (4.20) بطور وضوح مقدار $\hat{P}_{ij}\Psi$ برابر است با مقدار خود Ψ است.

$$|\hat{P}_{ij}\Psi| = |\Psi| \quad (4.22)$$

آن دو تابع خودشان با يك فاکتور فازی از هم متمایز می شوند:

$$\hat{P}_{ij}\Psi = e^{i\alpha}\Psi \quad (4.23)$$

اگر عمل ترانهشتی $\hat{P}_{ij}$ را دوبار روی Ψ عمل کنیم دوباره خود Ψ را بدست می دهد. این بدین معنا (نیز هست) که $e^{2i\alpha}$ می باشد.

$$\hat{P}_{ij}\Psi = \pm\Psi \quad (4.24)$$

تابع حالت برای جایگزاری ذرات همسان با عمل ترانهشتی محور های مختصات برای این ذرات یا متقارن است یا نا متقارن. هنگامیکه این خاصیت یکبار داده شود. عمل جابجایی برای محور مختصات متقارن بوسیله ی $\hat{P}_{ij}$ با

عملگر هامیلتونی برای سیستم تغییر نمی کند. بسط زمانی برای تابع حالت بوسیله معادله ی شرودینگر مستقل از زمان بدست می آید.

$$\hat{H}\Psi = i \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (4.25)$$

و $\frac{\partial \Psi}{\partial t}$ همچنین دارای همان تقارنی است که خود Ψ دارد. الکترون ها به گروه ذرات بنیادی فرمیون ها تعلق دارند، که دارای توابع حالت نامتقارن هستند. برای اینها همچنین رابطه زیر اعتبار دارد.

$$\hat{P}_{ij}\Psi = -\Psi \quad (4.26)$$

بنابراین احتمال اینکه دو الکترون را در داخل همان واحد حجم با همان مختصات اسپین پیدا کنیم برابر صفر است. معادله (4.26) در حقیقت دارای جواب زیر می شود.

$$\Psi(\dots x \dots x \dots) \equiv 0 \quad (4.27)$$

این معادله فرموله شده ی مکانیک کوانتومی اصل پائولی است. هر الکترون دور خودش "حفره ای" ایجاد می کند (این حفره را حفره فرمی می نامند). که در آنجا احتمال وجود الکترون دیگری با همان اسپین کم است. یک ترتیب خوشرفتار $\hat{P}$ می تواند به چندین جابجایی تقسیم شود. ما همچنین از رابطه 4.26 داریم:

$$\hat{P}\Psi = (-1)^P \Psi \quad (4.28)$$

عدد P تعداد جابجایی های لازم است. که آنرا پارتیه ترتیب می نامند.

خلاصه درك موضوع : توابع موج برای الکترونها، پادمتقارن نسبت به محور مختصات الکترونهاست. يك جابجایی خوشرفتار P برای تابع موج، آنرا به فاکتور $(-1)^P$ ضرب می کند. که آنجا P تعداد جابجایی های لازم برای بدست آوردن ترتیب لازم است.

4.3- توابع چگالی الکترون

احتمال اینکه الکترون 1 را در عنصر حجمی dv_1 حول نقطه $\bar{r}_1$ و با عنصر اسپین $\frac{1}{2}s_1$ ، حول محور z با موقعیت خوشرفتار نسبت به بقیه الکترونها پیدا شود، از عبارت زیر استفاده می کنیم:

$$\left[\int \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_n) \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) d\tau_2 \dots d\tau_n \right] d\tau_1 \quad (4.29)$$

اینجا انتگرال روی بقیه الکترونها گرفته می شود. این احتمال بر طبق معادله (4.20) بستگی به این ندارد که چه الکترونی را ما انتخاب کرده ایم. چگالی الکترون ρ در نقطه x از عبارت بین دو کروشه (4.29) به دست می آید. با ضرب به تعداد الکترونها n داریم.

$$\rho(x) = n \int \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_n) \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) d\tau_2 \dots d\tau_n \quad (4.30)$$

توجه داشته باشید که ρ تابع چهار محور $\bar{r}$ و s است. این (تابع) چگالی الکترون با عنصر اسپین s در نقطه $\bar{r}$ را نیز بدست می دهد. ما همچنین می توانیم چگالی الکترونهاى مستقل از اسپین، چگالی بار (P Charge density)، را نیز بوسیله جمع روی مختصات اسپین بدست آوریم.

$$P(\bar{r}) = \rho(\bar{r}, 1) + \rho(\bar{r}, -1) \quad (4.31)$$

ما چگالی اسپین (Q Spin density) را نیز در سیستم می توانیم از رابطه ی زیر بدست آوریم.

$$Q(\bar{r}) = \rho(\bar{r}, 1) - \rho(\bar{r}, -1) \quad (4.32)$$

چگالی اسپین بوضوح افزایش الکترون با عنصر اسپین $+1/2$ را در نقطه $\bar{r}$ بدست می دهد.

مطابق تعریفی که در بالا شد، عبارت

$$P(\bar{r})dv$$

تعداد الکترونها ضربدر احتمال یافتن يك الکترون در واحد حجم dv حول نقطه $\bar{r}$ را بدست می دهد. اگر از عبارت فوق روی تمامی فضا انتگرال بگیریم، تعداد الکترونها را در سیستم بدست خواهیم آورد.

$$\int P(\bar{r})dv = \int \rho(x)d\tau = n \quad (4.33)$$

که همچنین مستقیماً از تعریف رابطه (4.30) تبعیت می کند.

4.4 مدل تک ذره ای، دترمینان اسلاتر

در یکی از فصلهای پیشین، نشان دادیم که چگونه با فرض اینکه حرکت الکترونها در اوربیتالهای مولکول بدون ارتباط نسبت به الکترونهاى دیگر اطلاعات جالبی از ساخت الکترونی چندین مولکول دو اتمی بدست می دهند. در فرموله کردنی از نوع مکانیک کوانتمی این قضیه، می توان توابع موج را بصورت حاصل اسپین – اوربیتالی نوشت.

$$\Phi(x_1, \dots, x_n) = \psi_1(x_1)\psi_2(x_2) \cdots \psi_n(x_n) \quad (4.34)$$

ما علامت Φ را برای این در تابع موج کل بکار می بریم که نشان دهیم رابطه (4.34) تخمینی از جواب دقیق ψ برای معادله شرودینگر (4.9) است. معمولاً رابطه ای از نوع عبارت (4.34) را مدل تک – ذره ای (*One – particle Model*) ("مدل ذره ای مستقل") می نامند. حرکت الکترونهاى مجزا در این مدل نسبت به هم مستقل هستند. این بدین معنی نیست که ما ترم V_{ee} در عملگر هامیلتونی (4.10) را نادیده بگیریم. بلکه به جایش چنانکه بعداً خواهیم دید، هر الکترون در میدان پتانسیلی از هسته های اتم و میدان میانگین بدست آمده از بقیه الکترونها حرکت می کند. همچنین چون الکترونها ذرات همسانی هستند لذا به همان خوبی می توانستیم رابطه زیر را بنویسیم

$$\Phi = \psi_1(x_1)\psi_2(x_2) \cdots \psi_n(x_n)$$

تمامی توابع حالت، که از رابطه (4.34) پیروی می کنند از طریق جابجایی مختصات الکترونها، باز همان حالت‌های الکترونی را تعریف می کنند. بنابراین عبارت عمومیت یک ترکیب خطی از توابع ضرب شده ی بالا ست.

$$\Phi = \sum_P C_P \hat{P} \{ \psi_1(x_1) \cdots \psi_n(x_n) \} \quad (4.35)$$

جمع بالا تمامی جابجایی های $\hat{P}$ را در برمی گیرد. بوسیله شرط (4.28) می توانیم ثابت های C_P را با شرط اینکه Φ نامتقارن باشد، بدست آوریم. اجازه دهید باجابجاگر $\hat{Q}^{-1}$ روی (4.35) که جابجاگر وارونی $\hat{Q}$ است، عمل کنیم. هر دو جابجاگر دارای پارите یکسان q هستند چرا که مطابق (4.28).

$$\hat{Q}^{-1} \Phi = (-1)^q \Phi$$

با جایگزاری (4.35) بدست می آوریم:

$$\sum_P C_P \hat{Q}^{-1} \hat{P} \{ \psi_1(x_1) \cdots \psi_n(x_n) \} = \sum_P C_P (-1)^q \hat{P} \{ \psi_1(x_1) \cdots \psi_n(x_n) \}$$

هر دو طرف در عبارت بالا دارای ترمی است که جابجایی در آن انجام نگرفته است. در طرف راست این ترم جواب $\hat{P} = \hat{E}$ (جابجاگر یکه) (Unit Permutation) را بدست می دهد در حالیکه در طرف چپ بایستی $\hat{P} = \hat{Q}$ را انتخاب کند، به این جهت

$$C_Q = C_E (-1)^q \quad (4.36)$$

بنابه دلایلی که بعداً خواهد آمد ما بجای $C_E = (n!)^{-\frac{1}{2}}$ ، C_E را خواهیم گذاشت. اگر با این انتخاب C_E را از رابطه (4.36) در (4.35) قرار دهیم.

$$\Phi = (n!)^{-1/2} \sum_P (-1)^P \hat{P} \{\psi_1(x_1) \cdots \psi_n(x_n)\} \quad (4.37)$$

و یا با کوتاه نویسی

$$\Phi = \hat{A} \{\psi_1(x_1) \cdots \psi_n(x_n)\} \quad (4.38)$$

که آنجا

$$\hat{A} = (n!)^{-1/2} \sum_P (-1)^P \hat{P} \quad (4.39)$$

که يك عملگر پامتقارن ساز (Antisymmetric Operator) است. توجه داشته باشید که عبارت (4.37) میتواند به عملگر $\hat{P}$ اجازه دهد که مختصات الکترونی x_i و یا اوربیتالهای اسپین ψ_i را جابجا کند. رابطه‌ی (4.37) را می‌توان بصورت يك دترمینال، دترمینان اسلاتر نوشت :

$$\Phi = (n!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \cdots & \psi_1(x_n) \\ \psi_2(x_1) & \cdots & \psi_2(x_n) \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_n(x_1) & \cdots & \psi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (4.40)$$

بوضوح (4.40) شرایط رابطه (4.27) را به انجام می‌رساند. اگر دو مختصات را برابر بگیریم، دو ستون دترمینان بالا یکسان شده و مقدارش برابر صفر می‌-

شود. باز مقدار دترمینان نیز برابر صفر می‌شود هرچند که دو اوربیتال اسپین‌ها نیز برابر شوند. در مطابقت با اصل پائولی، که می‌گوید دو الکترون نمی‌توانند دارای عدد کوانتومی یکسانی باشند، می‌توان در مدل يك ذره ای آنرا بصورت زیر فرموله کرد که : **هر اوربیتال اسپین میتواند حداکثر با يك الکترون اشغال شود.** این فصل را با نشان دادن این که چندین نوع انتخاب برای اوربیتالهای اسپین وجود دارد که همان دترمینان اسلاتر را بدست می‌دهد به پایان می‌رسانیم. فرض کنید که ما دترمینانی داریم که دارای اوربیتالهای اسپین

$$\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n.$$

باشد. فرض کنید که این اوربیتالهای اسپین بوسیله تبدیلی خطی به ترتیب دیگری درآیند.

$$\psi'_1, \psi'_2, \dots, \psi'_n.$$

بنابراین

$$\psi_i = \sum_{k=1} A_{ik} \psi'_k \quad (4.41)$$

به شکل ماتریسی آنرا بصورت زیر می‌توان نوشت.

$$\psi = A \psi' \quad (4.42)$$

که آنجا

$$\psi = \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_n \end{bmatrix}; \quad \psi' = \begin{bmatrix} \psi'_1 \\ \psi'_2 \\ \vdots \\ \psi'_n \end{bmatrix}; \quad A = \begin{bmatrix} A_{11}, & A_{12}, & \cdots & A_{1n} \\ A_{21}, & A_{22}, & \cdots & A_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ A_{n1}, & A_{n2}, & \cdots & A_{nn} \end{bmatrix}$$

حال ماتریس را بسازیم

$$\begin{bmatrix} \psi_1(x_1) & \cdots & \psi_1(x_n) \\ \psi_2(x_1) & \cdots & \psi_2(x_n) \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_n(x_1) & \cdots & \psi_n(x_n) \end{bmatrix} = A \begin{bmatrix} \psi'_1(x_1) & \cdots & \psi'_1(x_n) \\ \psi'_2(x_1) & \cdots & \psi'_2(x_n) \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi'_n(x_1) & \cdots & \psi'_n(x_n) \end{bmatrix}$$

چون دترمینان حاصلضرب دو ماتریس مربعی برابر با حاصلضرب دو دترمینان مشابهشان است، لذا داریم که

$$\Phi = \det\{A\}\Phi' \quad (4.43)$$

که Φ' دترمینان اسلاتر بوده که دربرگیرنده ی اوربیتالهای اسپین ψ'_k است. تبدیل خطی اوربیتالهای اسپین در يك دترمینان اسلاتر برابر است با حاصلضرب دترمینان با يك فاکتور ثابت است (تبدیل طبیعتاً نبایستی تکین (*Singular*) باشد چرا که دترمینان $\{A\}=0$ می شود). همیشه امکان این وجود دارد که ترتیب اوربیتالهای اسپین مشخص را بتوان چنان تبدیل (*Transformation*) کرد، که اوربیتالهای تبدیل شده متعامد باشند. بعنوان مثال می توان بدین صورت انتخاب کرد

$$A = S^{-1/2} \quad (4.44)$$

که آنجا S ماتریس انتگرال های انتخابی برای ترتیب اولیه است. این روش برای ساختن توابع متعامد به متعامد سازی لودین (*Löwdin*) معروف است.

بدین جهت است که در ادامه ما فرض خواهیم کرد که اوربیتالهای اسپین راست هنجار (Orthonormal) هستند. یعنی اینکه:

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \int \psi_i^*(x) \psi_j(x) d\tau = \delta_{ij} \quad (4.45)$$

(دلتای کرونیگر (Kronecker): $\delta_{ij} = 1$ برای $i = j$ و 0 برای $i \neq j$).

یک ترتیب تبدیل خطی A وجود دارد که شرط تعامد را در (4.45) بلا تغییر باقی می گذارد. فرض کنیم $A = U$ ، که آنجا

$$UU^+ = 1 \quad (\text{و یا } \sum_k U_{ik} U_{ik}^* = \delta_{ij}) \quad (4.46)$$

فرض کنید تبدیلاتی که رابطه (4.46) را قانع می کنند یکتا باشند. با

$$\psi_i = \sum_k U_{ik} \psi'_k \quad (4.47)$$

و $\langle \psi'_l | \psi'_k \rangle = \delta_{kl}$ و بوسیله استفاده از (4.46) بدست می آید.

$$\langle \psi_j | \psi_i \rangle = \sum_k \sum_l U_{ik} U_{jl}^* \langle \psi'_l | \psi'_k \rangle = \sum_k U_{ik} U_{jk}^* = \delta_{ij}$$

مطابق (4.46) مقدار $|\det U| = 1$ است. چرا که در تبدیل یکتائی، اوربیتالهای

اسپین تنها با یک فاکتور فازی $e^{i\alpha}$ تغییر می کند. این اعتباری ویژه است، چرا که اگر توابع موج قبل از تبدیلات نرمال باشند، این مورد نیز بعد از آن معتبر است.

خلاصه در مدل یک - ذره ای فرض می شود که توابع موج برای یک سیستم n -

الکترونی حاصل n تا اوربیتال اسپین نامتقارن بوده باشد، در يك دترمینان اسلاتر

$$\Phi = (n!)^{-1/2} \begin{bmatrix} \psi_1(x_1) & \cdots & \psi_1(x_n) \\ \psi_2(x_1) & \cdots & \psi_2(x_n) \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_n(x_1) & \cdots & \psi_n(x_n) \end{bmatrix}$$

اوربیتال های اسپین می توانند متعامد انتخاب شوند، $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$.

يك تبدیل یکتائی از اوربیتال های اسپین تعامد را بین آنها نامتغیر می گذارد و Φ را نیز در نزدیکی يك فاکتور فاز نامتغیر باقی می گذارد.

4.5 عناصر ماتریسی عملگرهای متقارن

عملگرهای فیزیکی سیستم n - الکترونی، بدلیل اینکه الکترونها در آنجا ذرات یکسانی هستند، مختصات الکترونی متقارنی دارند. بنا براین آنها با عملگر جابجایی $\hat{P}$ جابجا می شوند.

هدف اصلی ما تعیین توابع موج اوربیتالهای اسپین به کمک متد تغییرات (Variation Method) است. برای انجام این کار، ما عناصر ماتریسی متقارن يك - و دو- عملگر الکترونی را بایستی محاسبه کنیم. در این بخش فرمولهایی را اثبات خواهیم کرد که برای این هدف لازم داریم.

فرض کنید که $\hat{M}$ يك عملگر متقارن باشد. همچنین فرض می کنیم که Φ و Φ' دو دترمینان اسلاتر بوده که به کمک قرار گرفتن اوربیتالهای اسپین متعامد بدست آمده باشند.

$$\begin{aligned} \Phi &= \hat{A}\{\psi_1(x_1) \cdots \psi_n(x_n)\} \\ \Phi' &= \hat{A}\{\psi'_1(x_1) \cdots \psi'_n(x_n)\} \end{aligned}$$

عبارت:

$$\langle \Phi | M' | \Phi' \rangle = \int \Phi^* \hat{M} \Phi' d\tau = \int \{\psi_1^*(x_1) \cdots \psi_n^*(x_n)\} \hat{M} \sum_P (-1)^P \hat{P} \{\psi_1'(x_1) \cdots \psi_n'(x_n)\} d\tau \quad (4.48)$$

برای اینکه این عبارت را اثبات کنیم ما عناصر ماتریس را بطور کامل می نویسیم

(4.49)

$$\langle \Phi | \hat{M} | \Phi' \rangle = (n!)^{-1} \sum_Q (-1)^q \int \hat{Q} \{\psi_1^*(x_1) \cdots \psi_n^*(x_n)\} \hat{M} \sum_P (-1)^P \hat{P} \{\psi_1'(x_1) \cdots \psi_n'(x_n)\} d\tau$$

آنجا $\hat{Q}$ و $\hat{R}$ به جای همه جابجاگر ها قرار گرفته اند. اگر ما يك جابجایی خوش رفتار از متغیرهای انتگرالها در این عبارت پیدا کنیم در این عبارت تغییری حاصل نمی شود. ما با این عمل فقط نام متغیرهای انتگرال را تغییر می دهیم. اگر جابجاگر $\hat{Q}$ را به هر ترم رابطه (4.49) اثر دهیم، خواهیم داشت.

$$(n!)^{-1} \sum_Q (-1)^q \int \{\psi_1^*(x_1) \cdots \psi_n^*(x_n)\} \hat{M} \sum_R (-1)^r \hat{R} \hat{Q}^{-1} \{\psi_1'(x_1) \cdots \psi_n'(x_n)\} d\tau$$

توجه داشته باشید که $\hat{M}$ و $d\tau$ متقارنند بنابراین در برابر جابجاگر $\hat{P} = \hat{R} \hat{Q}^{-1}$ تحت تاثیر قرار نمی گیرند. این پارتیه چون $\hat{Q}$ و $\hat{Q}^{-1}$ دارای پارتیه یکسانی هستند. $p = r + q$ می شود. همچنین ما وقتی $\hat{R} \neq \hat{S}$ است، داریم $\hat{R} \hat{Q}^{-1} \neq \hat{S} \hat{Q}^{-1}$ این به این دلیل است که ما می توانیم به جایش روی جابجاگر $\hat{P}$ جمع را بکار ببریم.

$$(N!)^{-1} \sum_Q \int \{\psi_1^*(x_1) \cdots \psi_n^*(x_n)\} \hat{M} \sum_P (-1)^P \hat{P} \{\psi_1'(x_1) \cdots \psi_n'(x_n)\} d\tau$$

جمع روی Q دارای $N!$ ترمهای یکسان بوده و ما مستقیماً رابطه (4.48) را خواهیم داشت.
حالا سه مورد مختلف را بررسی می کنیم.

$$\hat{M} = 1 \quad -1$$

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = 1 \quad (\Phi \text{ نرمال است}) \quad (4.50)$$

اگر Φ' محتوی حداقل یک اوربیتال اسپین باشد که به Φ مربوط نباشد.

$$\langle \Phi | \Phi' \rangle = 0 \quad (4.51)$$

اثبات :

$$\langle \Phi | \Phi' \rangle = \int \{\psi_1^*(x_1) \cdots \psi_n^*(x_n)\} \sum_P (-1)^P \hat{P} \{\psi'_1(x_1) \cdots \psi'_n(x_n)\} d\tau$$

فرض کنید که جابجاگر $\hat{P}$ ترتیب اوربیتالهای اسپین ψ'_i را به صورت زیر تغییر دهد:

$$\hat{P} \{\psi'_1(x_1) \cdots \psi'_n(x_n)\} = \{\psi'_{P1}(x_1) \cdots \psi'_{Pn}(x_n)\} \quad (4.52)$$

با این روش نگارش خواهیم داشت

$$\langle \Phi | \Phi' \rangle = \sum_P (-1)^P \langle \psi_1 | \psi'_{P1} \rangle \langle \psi_2 | \psi'_{P2} \rangle \cdots \langle \psi_n | \psi'_{Pn,k} \rangle$$

چون اوربیتالهای اسپین متعامدند، بایستی یک ترم داده شده در جمع بالا مخالف صفر باشد.

$$\psi_1 = \psi'_{p1}, \psi_2 = \psi'_{p2} \cdots \psi_n = \psi'_{pn}$$

دو دترمینان اخیر نیز بایستی یکسان باشند. در اینصورت فقط ترم $\hat{P} = \hat{E}$ مقداری را برای جمع بدست میدهد.

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle \cdots \langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1$$

دترمینان اسلاتر (4.40) نیز در 1 نرمال شده است. از آنچه که در بالا گذشت میتوان اینچنین نیز ادامه داد که اگر آدم با یک اوربیتال اسپین راست هنجار داده شده، یک سری دترمینان اسلاتر بسازد. آن راست هنجار شده و اینچنین می شود.

$$2- \hat{M} = \sum_{i=1}^n \hat{f}(x_i), \text{ آنجا } \hat{f}(x_i) \text{ عملگر یک- الکترونی برای الکترون } i \text{ است.}$$

اگر Φ و Φ' حداقل با دو تا اوربیتال اسپین از هم جدا شده باشند:

$$\langle \Phi | \hat{M} | \Phi' \rangle = 0 \quad (4.53)$$

اگر Φ' از Φ بوسیله ی جایگذاری ψ' بجای ψ استخراج شده باشد خواهیم داشت:

$$\langle \Phi | \hat{M} | \Phi' \rangle = \langle \psi_k | \hat{f} | \psi'_k \rangle \quad (4.54)$$

و گرنه:

$$\langle \Phi | \hat{M} | \Phi \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \psi_i | \hat{f} | \psi_i \rangle \quad (4.55)$$

اثبات: با استفاده از رابطه (4.48) و به کمک (4.51) داریم

$$\langle \Phi | \sum_{i=1}^n \hat{f}(x_i) | \Phi' \rangle = \sum_{i=1}^n (-1)^P \langle \psi_1 | \psi_{p1} \rangle \cdots \langle \psi_i | \hat{f} | \psi_i \rangle \cdots \langle \psi_n | \psi_{pn} \rangle$$

برای اینکه ترمی در مجموعه صفر نشود بایستی بطور وضوح همه اوربیتالهای اسپین غیر از یکیشان یکسان باشند. حال فرض کنید که Φ' از طریق تعویض اوربیتال اسپین ψ'_k با ψ_k متفاوت با Φ باشد. اگر این ها در همان ستون از دو دترمینان قرار نگیرند از طریق عوض کردن ستونها می توان آنرا همواره بدست آورد. يك چنین پروسه ای علامت دترمینان را عوض می کند پس باید نتیجه در 1- ضرب شود. مابایستی فرض کنیم که اوربیتالهای یکسان در دو دترمینان نیز همان موقعیت را دارا هستند.

از مقدار غیر صفر ما می توانیم با این پیش فرض که اگر فقط $i=k$ و $\hat{P}=\hat{E}$ داشته باشیم:

$$\langle \Phi | \sum_{i=1}^n \hat{f}(x_i) | \Phi' \rangle = \langle \psi_1 | \psi'_1 \rangle \cdots \langle \psi_i | \hat{f} | \psi_i \rangle \cdots \langle \psi_n | \psi'_n \rangle$$

که رابطه ی (4.54) را بدست می دهد.

اگر دترمینان ها یکسان باشند، در اینصورت $\psi_k = \psi'_k$ نیز میباشد ما به ازای بر همه i ها مقداری برای مجموع خواهیم داشت، اما همچنان برای $\hat{P}=\hat{E}$ رابطه

$$\langle \Phi | \sum_{i=1}^n \hat{f}(x_i) | \Phi \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \psi_1 | \psi_{p1} \rangle \cdots \langle \psi_i | \hat{f} | \psi_i \rangle \cdots \langle \psi_n | \psi_n \rangle$$

برقرار خواهد بود که همان رابطه (4.55) است. در پایان فرض خواهیم کرد که در مواردی که $\hat{M}$ جمعی از دو عملگر الکترونی باشد.

$$M = \frac{1}{2} \sum_{i,j}' \hat{g}(x_i, x_j) \quad -3$$

اینجا $\hat{g}(x_i, x_j)$ يك عملگر دو- الکترونی است ($t.ex 1/ij$)

پریم در علامت جمع بدین معنی است که ترم $i = j$ طرد شود.

اگر Φ و Φ' بوسیله حداقل دو تا اوربیتال اسپین از هم جدا باشند.

در اینصورت:

$$\langle \Phi | \hat{M} | \Phi' \rangle = 0 \quad (4.56)$$

اگر Φ' از Φ بوسیله ی جایگذاری ψ'_k و ψ'_l بجای ψ_k و ψ_l استخراج شده باشد خواهیم داشت:

$$\langle \Phi | \hat{M} | \Phi' \rangle = \langle \psi_k \psi_l | \hat{g} | \psi'_k \psi'_l \rangle - \langle \psi_k \psi_l | \hat{g} | \psi'_l \psi'_k \rangle \quad (4.57)$$

اگر Φ' از Φ بوسیله ی جایگذاری ψ'_k به جای ψ_k بدست آید- داریم:

$$\langle \Phi | \hat{M} | \Phi' \rangle = \sum_i \langle \psi_k \psi_i | \hat{g} | \psi'_k \psi_i \rangle - \langle \psi_k \psi_i | \hat{g} | \psi_i \psi'_k \rangle \quad (4.58)$$

و داریم:

$$\langle \Phi | \hat{M} | \Phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle \psi_i \psi_j | \hat{g} | \psi'_i \psi'_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \hat{g} | \psi_j \psi'_i \rangle \quad (4.59)$$

علائم زیر را در بالا برای **انتگرالهای دو الکترونی** بکار بردیم.

$$\langle \psi_i \psi_j | \hat{g} | \psi_k \psi_l \rangle = \iint \psi_i^*(x_1) \psi_j^*(x_2) \hat{g}(x_1, x_2) \psi_k(x_1) \psi_l(x_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (4.60)$$

برای اثبات روابط (4.56) - (4.59) ما مثل سابق عمل کردیم. ما به اثبات روابط (4.56) و (4.57) در این بسنده می کنیم. اثبات برای بقیه روابط را بعنوان تمرین بر خواننده ها محول می کنیم. به کمک (4.48) و (4.52) داریم.

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \frac{1}{2} \sum_{i,j} g(x_i x_j) | \Phi' \rangle &= \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_P (-1)^P \langle \psi_1 | \psi_{P1} \rangle \cdots \langle \psi_i \psi_j | \hat{g} | \psi_{Pi} \psi_{Pj} \rangle \cdots \langle \psi_n | \psi_{Pn} \rangle \end{aligned} \quad (4.61)$$

پیشبینی اینکه یکی از ترمها مقدار لازم را بدست دهد آنجا پدیدار می شود که $n-2$ تعداد از اوربیتالهای اسپین با هم برابر باشند، که از آنجا (4.56) صادق است. هنگامیکه Φ و Φ' از طریق دقیقاً دو تا از اوربیتالهای اسپین متفاوت باشند، چنانکه ψ_l و ψ_k در Φ مترادف با ψ'_k و ψ'_l در Φ' جایگزین شوند، موقعی در جمع اثر میگذارد که $i, j = k, l$ و یا l, k و همچنین $P_i, P_j = k, l$ و یا k, l باشد. در ابتدا فرض کنید که $i, j = k, l$ باشد. بنابراین باید $\hat{P} = \hat{E}$ که مقدار $P_i, P_j = k, l$ و یا k, l را بدست میدهد (ترانهش ψ_l و ψ_k)، که نتیجه اش $P_i, P_j = k, l$ می شود. ترم دیگر يك علامت منها میگیرد، بنابراین $\hat{P}_{kl}$ پارتیه مفرد دارد ($P=1$). ما مقدار زیر را برای عنصر ماتریسی خواهیم داشت.

$$\frac{1}{2} \{ \langle \psi_k \psi_l | \hat{g} | \psi'_k \psi'_l \rangle - \langle \psi_k \psi_l | \hat{g} | \psi'_l \psi'_k \rangle \}$$

حال اگر $i, j = l, k$ را جایگزین کنیم دقیقاً همان مقدار بدست می آید، چرا که مطابق (4.60)

$$\langle \psi_i \psi_j | \hat{g} | \psi_k \psi_l \rangle = \langle \psi_j \psi_i | \hat{g} | \psi_l \psi_k \rangle$$

از سویی ما (4.57) را بدست آوریم. بقیه عبارتها بدین طریق نشان داده میشوند.

فرمولهای (4.55) و (4.59) برای محاسبه مقدار چشمداشتی عملگر هامیلتونی بکار می روند.

4.6 – مقدار چشمداشتی عملگر هامیلتونی

برای يك سیستم n – الكترونی عملگر هامیلتونی بوسیله (4.1) معین می شود که در آن

$$\hat{H} = \hat{T}_e + V_{Ne} + V_{ee} \quad (4.62)$$

آنجا $\hat{T}_e$ آنرا انرژی جنبش الكترونهاست که مطابق (4.4) بدست می آید، V_{Ne} پتانسیل هسته های اتمی مطابق رابطه (4.6) و V_{ee} پتانسیل دافعه بین الكترونهاست. در ادامه، رابطه (4.62) را بصورت زیر خواهیم نوشت:

$$H = \sum_{i=1} \hat{f}(x_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} 1/r_{i,j} \quad (4.63)$$

که در آنجا ما عملگر يك الكترونی $\hat{f}(x_i)$ را معرفی کردیم.

$$\hat{f}(x_i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (4.64)$$

$\hat{f}(x_i)$ انرژی جنبشی و پتانسیل را که از طریق میدان هسته ها به الكترون i داده می شود را بدست می دهد. عملگر هامیلتونی را همچنین می توان بوسیله مجموع يك و دو عملگر الكترونی نوشت. مقدار چشمداشتی عملگر هامیلتونی (4.63) برای دترمینان اسلاتر بوسیله (4.55) و (4.59) بدست می آید.

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \sum_i I_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} [J_{ij} - K_{ij}] \quad (4.65)$$

آنجا ما علائم زیر را بکار بردیم.

$$I_i = \langle \psi_i | \hat{f} | \psi_i \rangle \quad (4.66)$$

$$J_{ij} = \langle \psi_i \psi_j | 1/r_{12} | \psi_i \psi_j \rangle \quad (4.67)$$

$$K_{ij} = \langle \psi_i \psi_j | 1/r_{12} | \psi_j \psi_i \rangle \quad (4.68)$$

مفروضاتی که بوسیله آنها می توان توابع موج را بصورت حاصلضرب اوربیتالهای اسپین نامتقارن نوشت در حقیقت فرموله کردن مکانیک کوانتومی مدل يك – ذره ای است. بنابراین ما انتظار داریم که عبارت انرژی، که این جملات را بدست می دهند، بتواند به ترمهای انرژی الکترونیهای تنها و همچنین کنش درونی الکترونها با هم تجزیه شود. عبارت (4.65) برای انرژی نزد دترمینان اسلاتر، معنی فیزیکی این کنش درونی را بدست می دهد.

انتگرال I_i شامل انرژی جنبشی و انرژی پتانسیل میدان کولنی از هسته اتم برای يك الکترون در اوربیتال اسپین ψ_i است. مجموع این ترمها انرژی کل يك – انرژی الکترون (One – electron Energy) را سیستم را بدست می دهد.

J_{ij} را انتگرال کولنی می نامند. این انتگرال انرژی دافعه بین الکترون با اوربیتال اسپینی ψ_i و الکترون دیگر با اوربیتال الکترونی ψ_j را بدست می دهد. این ترم را می توان بطور کلاسیک چنین توضیح داد. فرض کنید که يك الکترون اوربیتال اسپین $\psi_i = \varphi_i(\bar{r}_1)g(s_1)$ را اشغال کند، که در آنجا φ_i اوربیتال فضایی است. مختصات فضایی الکترون را با $\bar{r}_1$ نشان می دهیم. چگالی بار برای الکترون می شود.

$$P_i(\bar{r}_1) = \varphi_i^*(\bar{r}_1)\varphi_i(r_1) \quad (4.69)$$

این چگالی بار سبب يك میدان کولنی J_i می شود، که در نقطه $\bar{r}_2$ و در فاصله $r_{12} = |\bar{r}_1 - \bar{r}_2|$ از $\bar{r}_1$ قرار داشته و دارای مقدار

$$J_i(\bar{r}_2) = \int P_i(\bar{r}_1)(1/r_{12})dv_1 \quad (4.70)$$

اگر الکترون دیگری اوربیتال - اسپین $\psi_j = \varphi_j(\bar{r}_2)g(s_2)$ را با چگالی بار

$$P_j(\bar{r}_2) = \varphi_j^*(\bar{r}_2)\varphi_j(\bar{r}_2)$$

اشغال کند. احتمال اینکه آن را در عنصر حجمی dv_2 بتوان یافت، برابر

$$P_j(\bar{r}_2)dv_2$$

می شود. بطور کلاسیک این بدین معنی است که ما در عنصر حجمی dv_2 بار بالائی را داشته باشیم. انرژی پتانسیل برای این بار در میدان (4.70) می شود.

$$J_i(\bar{r}_2)P_j(\bar{r}_2)dv_2$$

انرژی پتانسیل کل برای زوج الکترون از طریق جمع روی تمامی عناصر حجمی dv_2 بدست می آید

$$J_{ij} = \int \varphi_i^*(\bar{r}_2)J_i(\bar{r}_2)\varphi_i(\bar{r}_2)dv_2 \quad (4.71)$$

که با رابطه (4.67) مطابقت می کند. پتانسیل (4.70) مشابه عملگر $\hat{J}_i$ در مکانیک کوانتمی است، عملگر کولنی (Coulomb Operator)، که ما می توانیم به روش زیر آنرا مشخص کنیم.

$$\hat{J}_i \psi_j(x_1) = \int \psi_i^*(x_2) \psi_i(x_2) (1/r_{12}) d\tau_2 \psi_j(x_1) \quad (4.72)$$

کنش بین يك الكترون در يك اوربیتال اسپین ψ_i (دقت کنید که اسپین هیچ نقشی ندارد، بنابراین مستقیماً می توان از (4.67) انتگرال گیری کرد) و یکی دیگر در اوربیتال ψ_j بوسیله عنصر ماتریسی $\hat{J}_i$ روی ψ_j داده می شود، و یا بوسیله $\hat{J}_i$ روی ψ_i .

$$J_{ij} = \langle \psi_j | \hat{J}_i | \psi_j \rangle = \langle \psi_i | \hat{J}_j | \psi_i \rangle \quad (4.73)$$

انتگرال K_{ij} در رابطه (4.68) هیچ مشابه کلاسیکی ندارد. آن را انتگرال معاوضه می نامند (انتگرال جابجا کننده) و نتیجه تقاضایی است که می گوید تابع موج بایستی نامتقارن باشد. انتگرال معاوضه فقط زمانی صفر نمی شود که الکترونها در ψ_i و ψ_j دارای عناصر اسپین یکسانی باشند. در حقیقت داریم.

$$\begin{aligned} K_{ij} &= \int \psi_i^*(x_1) \psi_j^*(x_2) (1/r_{12}) \psi_j(x_1) \psi_i(x_2) d\tau_2 = \\ &= \int \varphi_i^*(\bar{r}_1) \varphi_j(\bar{r}_1) (1/r_{12}) \varphi_i(\bar{r}_2) \varphi_j^*(\bar{r}_2) dv_1 dv_2 \cdot \\ &\cdot \int v_i^*(s_1) v_j(s_1) ds_s \cdot \int v_j^*(s_2) v_i(s_2) ds_2 = \\ &= \delta(m_{s_i} \cdot m_{s_j}) \langle \varphi_i \varphi_j | 1/r_{12} | \varphi_j \varphi_i \rangle \end{aligned} \quad (4.74)$$

چنانکه قبلاً دیدیم نامتقارن بودن تابع موج این را می رساند که الکترونها با اسپین های موازی از نزدیک هم بودن اجتناب می کنند. انرژی معاوضه در (4.65)

عبارتی برای این مورد است. انتگرال های K_{ij} مثبت هستند، بنابراین این انرژی چنانکه در ماهیتش است جاذب می باشد.

به همان روش، چنانکه ما عملگر کولنی را معین کردیم، حالا می خواهیم عملگر معاوضه $\hat{K}_i$ را چنانکه انتگرالهای معاوضه بصورت عناصر ماتریس بوسیله آن عملگر داده شوند را بدست می آوریم :

$$K_{ij} = \langle \psi_j | \hat{K}_i | \psi_j \rangle = \langle \psi_i | \hat{K}_j | \psi_i \rangle \quad (4.75)$$

عملگری که (4.73) تکمیل می کند بصورت زیر معین می شود.

$$\hat{K}_i \psi_j(x_1) = \int \psi_i^*(x_2) \psi_j(x_2) (1/r_{12}) d\tau_2 \cdot \psi_i(x_1) \quad (4.76)$$

در پایان توجه شما را به چند خاصیت عمومی نزد انتگرالهای معاوضه و کولنی جلب می کنیم، که مستقیماً از تعیین (4.67) و (4.68) بدست می آیند.

$$J_{ij} = J_{ji} \quad (4.77)$$

$$K_{ij} = K_{ji} \quad (4.78)$$

$$J_{ii} = K_{ii} \quad (4.79)$$

مطابق (4.79) لزومی ندارد که ترمهای $i = j$ در نزد جمعها در عبارت انرژی (4.65) را نادیده گرفت. حتی می توان نشان داد که

$$0 \leq K_{ij} \leq J_{ij} \leq \frac{1}{2}(J_{ii} + J_{jj}) \quad (4.80)$$

(نگاه کنید: *C.C.J. Roothaan, Rev. Modern Phys. 23(69)1951, Appendix(I)*)

فصل پنجم متد هارتری – فوک (Hartree – Fock)

5-1 معادله ی هارتری – فوک

اجازه دهید که يك جمعبندی از تخمینهای که با همدیگر مدل تك – ذره ای را بنا نهادند بدست دهیم. مفهوم اساسی در این مدل اوربیتال اسپین است. برای هر الکترون يك اوربیتال اسپین تدارك دیده می شود، که از حاصلضرب يك اوربیتال مولکولی و يك تابع اسپین بنا شده است. این اوربیتال مولکولی به چه شکلی دیده می شود، ما هنوز راجع به مولکول به طور عام حرفی نزده ایم، اما رفتار کیفی که مولکولهای دو اتمی انجام می دهند بطور وضوح نشان می دهد که يك چنین اوربیتالهایی بطور عموم به تمامی مولکول پنجه می افکنند.

بر پایه درك اوربیتال مولکولی، ما توانستیم تابع موج کلی را چون حاصل ضرب اوربیتال های اسپین بنانهیم. اصل پائولی ایجاب می کرد که این حاصلضرب نامتقارن بوده و با در نظر گرفتن جایگشت (Permutation) الکترونها صورت گیرد. از طریق عملی ساختن اینچنین نامتقارن کردنی می توانیم تابع موج را بصورت يك دترمینان بدست آوریم.

غیر از تخمین تابع موج که مدل يك ذره ای ایجاب می کند. ما عملگر تخمین هامیلتونی را که در آن، ملاحظه کنش الکترو استاتیکی ذرات را در سیستم بین

ذرات در نظر گرفتیم و از تاثیرات نسبتی و مغناطیسی صرفنظر کردیم. همچنین فرض شد که تخمین بودن – این هایمر معتبر بوده و محاسبه با در نظر گرفتن اینکه هسته های اتمها ثابت (Fix) هستند صورت پذیرفت.

حال وظیفه بدست آوردن بهترین تابع موج ممکن با همین مدل است. ما به دنبال بهترین تابع موجی می گردیم که در آن انرژی به کمترین مقدار خود برسد. انرژی برای دترمینان اسلاتر مطابق اصل وردشتی ($Variation Principle$) مقدار ویژه ای بالایی مرز مقدار ویژه دقیق عملگر هامیلتونی را بدست می دهد. از طریق کمینه کردن مقدار ویژه انرژی ما بایستی بتوانیم به تابع موجی دست بیابیم که مدل ما اجازه می دهد. آن اوربیتال های مولکولی که اجازه کمینه کردن را برای دترمینان اسلاتر می دهد به **اوربیتال های هارتری - فوک** مشهور است.

در زیر ما سعی خواهیم کرد که بوسیله اصل وردشتی به معادله ویژه ای دست یابیم که از طریق آن اوربیتال هایمان را بدست آوریم.

فرض کنید Φ_0 "بهترین" دترمینان اسلاتر باشد که در بالا تعریفش را کردیم. تغییراتی را در اوربیتال های – اسپین در Φ_0 انجام می دهیم تا به دترمینان جدید $\Phi_0 + \delta\Phi_0$ برسیم.

چون Φ_0 انتخاب شده است، بنابراین انرژی دارای کمینه بصورت

$$\delta E = \langle \Phi_0 + \delta\Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 + \delta\Phi_0 \rangle - \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = 0$$

وردشتی $\delta\Phi_0$ بایستی چنان انجام گیرد که تابع موج همواره نرمال باشد یعنی

$$\langle \Phi_0 + \delta\Phi_0 | \Phi_0 + \delta\Phi_0 \rangle - \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 0$$

بعد از ساده کردن اولین ترتیب $\delta\Phi_0$ بدست می آید.

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | \delta \Phi_0 \rangle + \langle \delta \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle = 2 \operatorname{Re} [\langle \delta \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle] = 0 \quad (5.1)$$

و

$$2 \operatorname{Re} [\langle \delta \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle] = 0 \quad (5.2)$$

چون $\delta \Phi_0$ بر Φ_0 متعامد است پس آخرین شرط ما نیز بر آورده شده است. Φ_0 با n تا اوربیتال اسپین بنا شده است.

$$\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n \quad (5.3)$$

چنانکه قبلا دیدیم این ها می توانند متعامد باشند. همیشه این امکان وجود دارد که بتوان این توابع را جزو n تای اول در سیستم توابعی متعامد باشند.

$$\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \psi_{n+1}, \dots \quad (5.3)$$

برای ساختن $\delta \Phi_0$ بایستی اوربیتال اسپین را در (5.4) تغییر دهیم. یعنی

$$\psi_i \rightarrow \psi_i + \delta \psi_i \quad i = 1, \dots, n$$

در این تغییرات بایستی اوربیتال های اسپین نسبت به هم متعامد نگه داشته شوند. فرض کنید که ما اوربیتال ψ_i را تغییر می دهیم. شرط تقارن بصورت زیر می شود.

$$\langle \psi_i + \delta\psi_i | \psi_j \rangle = 0 \quad j=1 \cdots n, \quad j \neq i$$

یعنی

$$\langle \delta\psi_i | \psi_j \rangle = 0 \quad j=1 \cdots n \quad (5.5)$$

بنابراین بایستی $\delta\psi_i$ نسبت به ψ_i متعامد باشد.

$\delta\psi_i$ همچنین نسبت به تمامی اوربیتالهای اسپین Φ_0 متعامد است. شرط (5.5) شرط (5.2) را نیز بخودی خود برآورده می کند. یعنی $\delta\Phi_0$ دترمینانی می شود که آنجا $\delta\psi_i$ به جای ψ_i جایگزین می شود. مطابق رابطه (4.51)، $\delta\Phi_0$ متعامد بر Φ_0 است. اکنون ما می توانیم $\delta\psi_i$ را به سیستم توابعی کامل (5.4) بسط دهیم.

$$\delta\psi_i = \sum_l \alpha_{il} \psi_l$$

شرط (5.5) برای $l \leq n$ معادل است با $\alpha_{il} = 0$. در بقیه حالات می توانیم ضرایب را خوشرفتار انتخاب کنیم. برای سادگی ما

$$\delta\psi_i = \alpha \psi_k \quad k > n$$

را جایگزین می کنیم. ثابت α پارامتر متغیر است. این متغیر مخصوص Φ_0 باعث می شود که $\delta\Phi_0$ را بتوانیم بصورت α ضرب در يك دترمینان بنویسیم، که

در آنجا اسپین اوربیتال اشغال نشده ψ_i جایگزین یکی از اسپین اوربیتالهای اشغال شده می شود. پس

$$\Phi_0 + \delta\Phi_0 = \hat{A}\{\psi_1 \cdots \psi_{i-1}(\psi_i + \alpha\psi_k) \cdots \psi_n\} = \hat{A}\{\psi_1 \cdots \psi_{i-1}\psi_i \cdots \psi_n\} + \alpha\hat{A}\{\psi_1 \cdots \psi_{i-1}\psi_k \cdots \psi_n\}$$

می توان گفت که

$$\delta\Phi_0 = \alpha\hat{A}\{\psi_1 \cdots \psi_{i-1}\psi_k\psi_{k+1} \cdots \psi_n\} = \alpha\Phi_{i \rightarrow k} \quad (5.6)$$

که در آن $\Phi_{i \rightarrow k}$ جایگزین دترمینانی شده که باعث می شود که اسپین اوربیتال ψ_i جایگزین ψ_k بشود. $\Phi_{i \rightarrow k}$ را پیکربندی ساده برانگیخته *Single, Excited Configuration* می نامیم.

به کمک رابطه (5.6) شرط نهایی (5.1) را بصورت زیر می نویسیم.

$$2\text{Re}[\alpha\langle\Phi_{i \rightarrow k}|\hat{H}|\Phi_0\rangle] = 0 \quad (5.7)$$

چون α خوشرفتار است پس ما می توانیم آنرا چنان اختیار کنیم که داخل کروشه در رابطه (5.7) حقیقی شود. با این انتخاب شکل شرط نهایی به صورت

$$\langle\Phi_{i \rightarrow k}|\hat{H}|\Phi_0\rangle = 0 \quad (5.8)$$

در می آید.

عبارت (5.8) به تئوری بریلوین *Brillouin* مشهور است.

تئوری بریلوین : دترمینان هارتزی - فوك برای حالت پایه هیچ تاثیر متقابلی با پیکر بندی حالت برانگیخته ساده ندارد.

قدم بعدی برای اثبات اوربیتال های هارتزی - فوك منوط بر محاسبه عناصر ماتریس (5.8) است. اینرا بوسیله فرمول (4.54) و (4.58) می توان انجام داد. در اینصورت ما می توانیم عملگر هامیلتونی را بصورت جمع يك - یا دو - عملگر الکترونی مطابق رابطه (4.63) بنویسیم. شرط (5.8) را با استفاده از این فرمولها می توان بصورت زیر نوشت.

$$\langle \psi_k | \hat{f} | \psi_i \rangle + \sum_{j=1}^n [\langle \psi_k \psi_j | 1/r_{12} | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_k \psi_j | 1/r_{12} | \psi_j \psi_i \rangle] = 0 \quad (5.0)$$

ما می توانیم این عبارت را بوسیله جایگزاری عملگر های کولنی و معاوضه (Exchange) که در فصل 4 تعریف کردیم ساده تر کنیم. ما در حقیقت به کمک تعاریف (4.72) و (4.75) داریم.

$$\langle \psi_k \psi_j | 1/r_{12} | \psi_i \psi_j \rangle = \langle \psi_k | \hat{J}_j | \psi_i \rangle \quad (5.10)$$

و

$$\langle \psi_k \psi_j | 1/r_{12} | \psi_j \psi_i \rangle = \langle \psi_k | \hat{K}_j | \psi_i \rangle \quad (5.11)$$

بنابر این می توانیم (5.9) را به شکل

$$\langle \psi_k | \hat{F} | \psi_i \rangle = 0 \quad (5.12)$$

بنویسیم. که آنجا عملگر $\hat{F}$ بوسیله رابطه زیر مشخص می شود.

$$\hat{F} = \hat{f} + \sum_{j=1}^n (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (5.13)$$

عملگر (5.13) را **عملگر هارتری - فوک** می نامند. بوسیله این عملگر شرط نهایی (5.1) به صورت (5.12) نوشته می شود. حالا اجازه بدهید که تابع $\hat{F}\psi_i$ را با در نظر گرفتن (5.4) بسط دهیم :

$$\hat{F}\psi_i = \sum_{j=1}^{\infty} \varepsilon_{ji} \psi_j \quad (5.14)$$

مطابق (5.12) عبارت $\hat{F}\psi_i$ برای $k > n$ متعامد بر ψ_k است. ضرایب بسط ε_{ji} برای همه $j > n$ صفر است. جمع طرف راست در (5.14) فقط n تای اسپین اوربیتال اول را در سیستم توابعی می پوشاند، یعنی، اوربیتالهایی که مربوط به دترمینان هارتری - فوک هستند.

$$\hat{F}\psi_i = \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ji} \psi_j \quad (5.15)$$

معادله فوق برای تمامی $i \leq n$ صادق است. ضرایب ε_{ji} مانند عناصر ماتریسی عملگر هارتری - فوک روی اوربیتالهای هارتری - فوک ψ_j, ψ_i بدست می آیند:

$$\varepsilon_{ji} = \langle \psi_j | \hat{F} | \psi_i \rangle = F_{ji} \quad (5.16)$$

ماتریس F (با عناصر F_{ji}) ماتریس هرمیتی است بنابراین $\hat{F}$ عملگر هرمیتی است. یعنی

$$F_{ji} = F_{ij}^* \quad (5.17)$$

همین برای ماتریس ε نیز صادق است. اگر ما بردار ردیفی را جایگزاری کنیم.

$$\psi = [\psi_1, \dots, \psi_n] \quad (5.18)$$

ما می توانیم (5.15) را به شکل ماتریسی :

$$\hat{F}\psi = \psi\varepsilon \quad (5.19)$$

در فصل 4.4 نشان دادیم که دترمینان اسلاتر در مقابل تبدیلات یکانی اوربیتالهای اسپین تغییر نمی کند. اجازه دهید يك چنین تبدیل را برای (5.19) انجام دهیم. یعنی ψ را جایگزاری کنیم با

$$\psi = \psi'U \quad (5.20)$$

پس خواهیم داشت:

$$\hat{F}\psi'U = \psi'U\varepsilon \quad (5.21)$$

برای تبدیل یکانی U رابطه $UU^+ = 1$ (مقایسه کنید با (4.46)) صادق است. (5.21) را به U^+ ضرب می کنیم خواهیم داشت.

$$\hat{F}\psi' = \psi'\varepsilon' \quad (5.22)$$

که آنجا $\varepsilon' = U\varepsilon U^+$ است.

معادله (5.22) مثل فرمول (5.19) دیده می شود. اما يك تفاوت مشهودی بین شان وجود دارد. عملگر هارتری - فوك $\hat{F}$ در (5.19) شامل عملگرهای کولنی و معاوضه ای اوربیتالهای اسپین ψ_i است : برای اینکه (5.22) معادل (5.19) شود عملگر $\hat{F}$ در (5.22) بایستی با عملگر $\hat{F}'$ عوض شود که در آن $\hat{F}'$ به کمک اسپین اوربیتالهای تبدیل یافته ψ'_i مشخص می شود. در اینصورت رابطه زیر بلافاصله صادق است.

$$\hat{F} = \hat{F}'$$

یعنی اینکه، عملگر هارتری - فوك در مقابل تبدیلات یکانی بلا تغییر می باشند. کافی است که نشان دهیم.

$$\sum_{i=1}^n \psi_i^* \psi_i = \sum_{k=1}^n \psi_k'^* \psi_k'$$

یعنی دو بخش الکترونی عملگر هارتری - فوك شامل اوربیتالهای اسپین بدین شکل جمع هستند. با استفاده از فرمول (5.20) داریم.

$$\sum_{i=1}^n \psi_i^* \psi_i = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n U_{ki}^* U_{li} \psi_k'^* \psi_l' = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n \delta_{kl} \psi_k'^* \psi_l' = \sum_{k=1}^n \psi_k'^* \psi_k'$$

اینجا ما از شرط یکانی (4.46) استفاده کردیم.

عملگر هارتری – فوک نیز در تبدیلات یکانی با اوربیتال اسپین تغییر نمی کند. ما می توانیم با استفاده از آن معادله (5.15) را بیشتر ساده کنیم. چون ε ماتریس هرمیتی است می توان آنرا بوسیله تبدیل یکانی قطر می کرد. ما حتی می توانیم U را طوری انتخاب کنیم که (5.19) قطر می شود.

$$\varepsilon_{ji} = \varepsilon_i \delta_{ij} \quad (5.13)$$

و یا با جایگزاری در (5.15)

$$\hat{F}\psi_i = \varepsilon_i \psi_{ij} \quad i=1, \dots, n \quad (5.24)$$

این معادله هارتری – فوک است. جواب این معادله با شرط (5.23)، را معمولاً اوربیتال اسپین متعارف (Canonical) می نامند.

آن اوربیتالهای اسپین، که انرژی را برای دترمینان اسلاتر کمینه می کنند، بعنوان جواب معادله ی مقدار ویژه هستند و معادله هارتری – فوک

$$\hat{F}\psi_i = \varepsilon_i \psi_i$$

است که آنجا $\hat{F}$ عملگر هرمیتی است. بنابراین جوابها خواص زیر را دارا هستند :

- 1- مفادیر ویژه ε_i حقیقی هستند.
- 2- توابع ویژه يك سیستم توابعی تمام عیار می سازند.
- 3- توابع ویژه متعامدند، یا اینکه می توانند در حالت واگنی متعامد انتخاب شوند.

چون توابع ویژه (5.24) سیستم توابع تمام عیار می سازند، ما می توانیم اجازه دهیم که تابع (5.4) جواب های معادله هارتری - فوک حتی برای $i > n$ نیز باشند. به کمک n تای اول اوربیتال اسپین ها، دترمینان اسلاتر برای حالت پایه ی سیستم ساخته می شود. معمولاً اوربیتالهایی انتخاب می شوند، که دارای پایین ترین مقدار ویژه برای ϵ_i ها است. این اوربیتالها، اوربیتالهای اسپین اشغال شده ی مولکول را می سازند. بقیه توابع ویژه را اوربیتالهای اسپین مجازی می نامند. آنچنانکه بعداً خواهیم دید، آنها را جهت ساختن حالت های برانگیخته انتخاب خواهیم کرد.

از طریق عملگر های کولنی و معاوضه ای عملگر هارتری - فوک به جوابهای خودش وابسته می شود. این عملگر ها معرف میدان پتانسیلی بوده که از طریق الکترونها بوجود می آیند. این میدان به همراه پتانسیلی که از هسته های اتمها بوجود می آیند، بوجود آورنده پتانسیل موثری هستند که الکترونها منفرد بوسیله آن حرکت می کنند. برای اینکه این پتانسیلی را تعیین کنیم بایستی حرکت الکترونها را بشناسیم، یعنی جوابهای معادله هارتری - فوک باید معلوم باشند.

در عمل جواب معادله هارتری - فوک را بوسیله عمل واگردانی (Iteration) بدست می آورند. ما با فرض توزیع الکترونی شروع می کنیم. از طریق این توزیع عملگرهای کولنی و معاوضه ای و معادلات هارتری - فوک برای حل ساخته می شوند. جواب ها، توزیع جدید الکترونی را بدست می دهند که به نوبه خود جهت ساختن عملگرهای جدید بکار می روند. همین طور ادامه می یابد تا اینکه همگی همگرا شوند، بدین معنی که، تا زمانی که اوربیتالهای اسپین که برای ساختن $\hat{F}$ استفاده می شوند همان توابع ویژه $\hat{F}$ شوند. جوابها را خودسازگار (Self Consistent) می نامند. به این دلیل است که این مدل را متد $(SCF \text{ (Self Consistent Field Method)})$ می نامند. در بیشتر موارد معادلات هارتری - فوک فقط بطور تخمینی حل می شوند. جوابهای معمولاً

اوربیتالهای SCF نامیده می شوند در حالیکه مفهوم اوربیتالهای HF برای جواب های بسیار دقیق مورد استفاده قرار می گیرد.

5-2 انرژی اوربیتالها و پتانسیل یونیزاسیونها – تئوری کوپ من

مقادیر ویژه ε_i برای عملگر هارتری – فوک را انرژی اوربیتال می نامند.

$$\varepsilon_i = \langle \psi_i | \hat{F} | \psi_i \rangle = I_i + \sum_{j=1}^n [J_{ij} + K_{ij}] \quad (5.25)$$

در اینجا ما از علائم روابط (4.66) و (4.68) استفاده کرده ایم. انرژی اوربیتال برای الکترونی با اوربیتال اسپین ψ_i بطور وضوح با مجموع انرژی جنبشی الکترونها، و انرژی پتانسیل آنها در میدان هسته اتم (این ترمها در I_i مستتر است) و همچنین تاثیر متقابل اش با الکترونهای دیگر که در ترم بعدی رابطه (5.25) گنجانده شده است.

چون انرژی اوربیتال بطور وضوح مانند ظرفی برای اندازه گیری انرژی الکترونهای تنه است. پس آنها بایستی با پتانسیل یونیزاسیون الکترونها متناسب باشند. اجازه بدهید ببینیم که آیا اینچنین است. K امین پتانسیل یونیزاسیونی برای يك مولکول بوسیله معادله زیر معین می شود.

$$IP_k = E_k^+ - E_0 \quad (5.26)$$

آنجا E_0 انرژی مولکول خنثی است در حالیکه E_k^+ انرژی یون مثبت است، که يك الکترون در اوربیتال اسپین ψ_k از دست داده است. تابع ویژه برای یون مثبت بوسیله دترمینان - اسلاتر تخمین زده می شود که با حذف ψ_k از دترمینان Φ_0 برای حالت پایه بدست می آید.

$$\Phi_k^+ = \hat{A}\{\psi_1 \cdots \psi_{k-1} \psi_{k+1} \cdots \psi_n\} \quad (5.26)$$

انرژی برای این حالت را می توانیم به کمک فرمول (4.65) بدست آوریم.

$$E_k^+ = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^n I_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^n [J_{ij} - K_{ij}] = E_0 - I_k - \sum_{i=1}^n [J_{ik} - K_{ik}]$$

می توان گفت که

$$E_k^+ = E_0 - \varepsilon_k \quad (5.28)$$

و

$$IP_k = -\varepsilon_k \quad (5.29)$$

انرژی اوربیتال همچنین پاسخگوی پتانسیل یونیزاسیونی مولکولها نیز است.

تئوری کوپ من : انرژی اوربیتال ε_k برای اوربیتالهای اشغال شده ارزیابی ای (تخمینی) را برای پتانسیل یونیزاسیون مولکولها بدست می دهد.

تا چه حد این تخمین خوب است؟ ما نخست بدین دقت می کنیم که پتانسیل های یونیزاسیون که از طریق تئوری کوپ من بدست می آیند، عمودی (Vertical) باشند چون ما همان شکل هندسی را که برای مولکول خنثی بکار برده ایم برای یون نیز بکار می بریم.

در ضمن ما فرض کرده ایم آن اوربیتالهای اسپین که بوسیله مولکول و یونها اشغال شده اند یکسان هستند. اما این اوربیتالها برای مولکولهای خنثی بهینه سازی شده اند، بنابراین برای یونها بهینه نیستند، اگر ما معادله هارتری - فوک را برای یونهای مثبت حل کنیم آرایش جدیدی از اوربیتالهای اسپین را بدست خواهیم آورد که انرژی E_k^+ کمتری را بدست می دهد. تغییر انرژی را معمولا انرژی بازسازی شده می نامند. پتانسیل های یونیزاسیونی، که بوسیله اوربیتالهای اسپین برای مولکولهای خنثی محاسبه می شوند مقدار بالایی را نشان می دهند.

محاسبه با مدل يك - ذره ای انجام شده است. ما همچنین از همبستگی حرکت الکترونها چشم پوشی کرده ایم. تاثیر این همبستگی چنانکه بعدها خواهیم دید، هنگامیکه جفت الکترونی بیشتری در سیستم داشته باشیم، بیشتر می شود. با حذف يك الکترون مقدار خطا در انرژی مدل يك - ذره ای کم می شود. این اثر حتی مقدار کمی برای انرژی پتانسیل یونیزاسیون که بوسیله تئوری کوپ من محاسبه می شود بدست می دهد.

در عمل انرژی پتانسیل یونیزاسیون محاسبه شده، نسبت به مقدار آزمایشی آن بین $0-2 \text{ eV}$ انحراف نشان میدهد. بطور معمول این مقدار زیاد است. بهنگامیکه پتانسیل یونیزاسیون افزایش می یابد این خطا رو به افزایش می گذارد. انرژی بازسازی کننده برای الکترونهايي که شدیداً بسته شده اند، بیشتر است. خطای ذکر شده در بالا برای الکترونهايي در محدوده انرژی $0-30 \text{ eV}$ است.

برای الکترونهايي که در پوسته های درونی با انرژی بالاتر از 100 eV هستند مقدار انحراف در حدود بزرگی های 10 eV هستند.

تئوری کوپمن ازریابی خوبی از پتانسیل های یونیزاسیون برای يك مولکول بدست می دهد. مخصوصا مهم آنست که آدمی بوسیله اوربیتالهای انرژی اوربیتالهای مولکول را به ترتیب انرژی آنها مرتب کند. خواص شیمیایی مولکولها را اغلب الکترونهايي که پیوند قوی با مولکول ندارند، بوجود می آورند. با کمک

تئوری کوپ من ما در ادامه نتیجه خواهیم گرفت که چگونه این الکترونها در مولکول جایگزین شده اند و از آن طریق چند کلمه ای درباره کنش های شیمیایی که بوسیله این خاصیت بوجود می آیند، سخنی بگوییم.

در خاتمه نشان خواهیم داد که انرژی کل (4.65) برای دترمینان اسلاتر Φ_0 ، به كمك عبارت (5.25) برای انرژی اوربیتال ها می توانند بوسیله فرمول

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (\varepsilon_i + I_i) = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (5.30)$$

بیان شوند. این انرژی کل بوسیله جمع انرژی اوربیتالها داده نمی شوند. همچنین نمی توان انتظار داشت که جمع کامل این ها بدین معنی باشد که ما ترم های کنش الکترونها را دوبله حساب کرده ایم.

5-3 متد RHF - پوسته های الکترونی بسته

تا کنون ما هیچ شرطی برای اوربیتالهای اسپین نگذاشتیم مگر اینکه آنها بایستی متعامد بوده و بایستی بصورت حاصل ضرب اوربیتالهای مکانی (اوربیتالهای مولکول) $\varphi(\bar{r})$ و يك تابع اسپین $g(s)$ باشند.

حال فرض کنیم که سیستم ما دارای m_α الکترون با $s=1$ (اسپین α) و m_β الکترون با $s=-1$ (اسپین β) بوده، آنچنانکه $m_\alpha = n m_\beta +$ (تعداد الکترونها) باشد. اگر ما توابع اسپین را در معادلات هارتری - فوک (HF) انتگرال گیری کنیم، دو نوع معادله بدست می آوریم. یکی برای اوربیتالهای مولکولی φ_i^α ($i=1, \dots, m_\alpha$) و یکی برای φ_i^β ($i=1, \dots, m_\beta$).

$$\hat{F}_\alpha \varphi_i^\alpha = \varepsilon_i^\alpha \varphi_i^\alpha \quad (5.31)$$

$$\hat{F}_\beta \varphi_i^\beta = \varepsilon_i^\beta \varphi_i^\beta \quad (5.32)$$

آنجا

$$\hat{F}_\alpha = \hat{f} + \sum_{j=1}^{m_\alpha} \hat{J}_j^\alpha + \sum_{j=1}^{m_\beta} \hat{J}_j^\beta - \sum_{j=1}^{m_\alpha} \hat{K}_j^\alpha \quad (5.33)$$

و

$$\hat{F}_\beta = \hat{f} + \sum_{j=1}^{m_\alpha} \hat{J}_j^\alpha + \sum_{j=1}^{m_\beta} \hat{J}_j^\beta - \sum_{j=1}^{m_\beta} \hat{K}_j^\beta \quad (5.34)$$

چرا که عملگر معاوضه ای فقط برای الکترونهايي که اسپینهای موازی داشته باشند مقدار بدست می دهد. بدین دلیل است که عملگر های $\hat{F}_\alpha$ و $\hat{F}_\beta$ بطور عمومی متفاوت از همدی. همچنین است که اوربیتالهای مولکولی با اسپین های متفاوت بطور عموم متفاوتند. بعنوان مثال اتم لیتوم را در نظر بگیرید.

ما دو الکترون با اسپین α و یک الکترون با اسپین β داریم. الکترونی که اسپین β دارد با الکترون های دیگر فقط از طریق دافعه کولنی تاثیر متقابل دارد در حالیکه الکترونهايي که اسپین موازی دارند بوسیله ی انتگرال معاوضه ای نیز تاثیر متقابل می گذارند. معادله ی (5.31) برای اتم لیتیم جوابهای $1s_\alpha$ ، $2s_\alpha$ ، $2p_\alpha, \dots$ را دارد. از میان این اوربیتالهای اتمی، $1s_\alpha$ ، $2s_\alpha$ اشغال شده اند. معادله (5.32) جواب دیگری متقابلا می دهد که از آنجمله اند $1s_\beta$ ، $2s_\beta$ ، $2p_\beta$ و غیره. اوربیتال اشغال شده در آن $1s_\beta$ است.

مندی که در بال اترسیم شد برای اوربیتال های متفاوت با اسپین های متفاوت معمولاً به دلیلی که در زیر می آید به متد UHF ($Hartree - Fock$ $Unrestricted$) مشهور است. ما اینرا رها کرده و بجایش خودمان را محدود به سیستمی با اسپین کل صفر خواهیم کرد. بدین معنی که در آن سیستم $m_{\alpha} = m_{\beta}$ باشد. بسیاری از مولکولها متعلق بدین دسته هستند.

ما در مدل پوسته ای الکترونی فرض می کنیم که هر اوربیتال مولکولی بوسیله دو الکترون می تواند اشغال شود که یکی دارای اسپین α و دیگری اسپین β است. پوسته الکترون شامل مجموعه ای از اوربیتال اسپین های واگنی هستند. وقتی که تماماً با الکترونها پر شوند دیگر بسته می شوند. در بخش 3 ما از پوسته بسته و پوسته باز برای مولکولهای دو اتمی مثال آوردیم. در ادامه فقط می خواهیم سیستمی با پوسته الکترونی بسته را بررسی کنیم. در این حالت بطور وضوح $m_{\alpha} = m_{\beta} = m$ ($n = 2m$) است. حالا ما اوربیتالهای مولکولی را چنان انتخاب می کنیم که

$$\varphi_i^\alpha = \varphi_i^\beta \quad (5.35)$$

بنابراین عملگرهای $\hat{F}_\alpha$ و $\hat{F}_\beta$ یکسان خواهند بود. با این وجود معادلات (5.31) و (5.32) نیز یکسان خواهند بود. این انتخاب همچنین خودسازگار (Self Consistent) است. بلافاصله بایستی توجه کرد که این تنها انتخاب اوربیتال مولکول برای خودسازگاری نیست.

در برخی موارد می توان جوابهایی را برای (5.31) و (5.32) پیدا کرد که (5.35) را حتی برای سیستم بسته نیز اوضاع نمی کند. البته این يك استثناء است چرا که برای اغلب مولکولها (5.35) تنها انتخاب خودسازگاری اوربیتال های مولکولی است. برای اینکه تاکید کنیم که انتخاب دیگری کرده ایم گاهی این متد را متد RHF (Restricted – Hartree – Fock) می نامند. در ادامه ما می خواهیم علامت گذاری اوربیتالها و عملگرها را از میان برداریم. برای مولکولی با $n = 2m$ الکترون همچنین فرض خواهیم کرد که تابع موج نامتقارن شده ی حاصل ضرب m اوربیتال مولکولی مطابق زیر

$$\Phi_0 = \hat{A}\{\varphi_1(1)\alpha_1\varphi_1(2)\beta_2 \cdots \varphi_m(1m-1)\alpha_{2m-1}\varphi_m(2m)\beta_{2m}\} \quad (5.36)$$

اوربیتالهای مولکولی φ_i جواب معادله هارتری – فوک است.

$$\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (5.37)$$

آنجا

$$\hat{F} = \hat{f} + \sum_{j=1}^m [2J_j - K_j] \quad (5.38)$$

چون هر دو جمع عملگر های کولنی در شرایط (5.35) برابر می شود، بنابراین معادله (5.38) میتواند از (5.33) یا (5.34) بدست آید.

انرژی کل برای دترمینان اسلاتر بوسیله عبارت (4.65) داده می شود برای سیستمی ها پوسته الکترونی بسته و ما از دترمینان اسلاتر از نوع (5.36) استفاده کردیم و انرژی را می توانیم بصورت زیرین بنویسیم.

$$E_0 = \sum_{i=1}^m 2I_i + \sum_{i,j}^m (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (5.39)$$

که آنجا جمع ها می توانند m تا اوربیتال مولکول را بپوشانند. اگر ما از اسپین انتگرال بگیریم در حقیقت خواهیم توانست عبارت های (4.66) و (4.68) را بصورت های زیر بنویسیم

$$I_i = \langle \varphi_i | \hat{f} | \varphi_i \rangle \quad (5.40)$$

$$J_{ij} = \langle \varphi_i \varphi_j | 1/r_{12} | \varphi_i \varphi_j \rangle \quad (5.41)$$

$$K_{ij} = \langle \varphi_i \varphi_j | 1/r_{12} | \varphi_j \varphi_i \rangle \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \quad (5.42)$$

اگر آن دو الکترون اسپین های موازی نداشته باشند (مقایسه کنید با 4.72) دو انتگرال آخرین صفر خواهند بود.

به همین روش برای انرژی اوربیتالی بدست می آوریم

$$\varepsilon_i = I_i + \sum_{j=1}^m (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (5.43)$$

يك مولکول با پوسته الکترونی بسته در حالت پایه اش یکتایی (Singlet) است. بنابراین قضیه ما برای تابع موج بایستی تابع ویژه ای برای عملگرهای اسپین $\hat{S}^2$

و $\hat{S}_z$ (برای معین کردن آنها رجوع کنید به *Strauss* ، بخش 7) با مقادیر ویژه ی صفر باشند.

تابع ویژه (5.36) این شرایط را عمل می کند :

$$\hat{S}_z \Phi_0 = \sum_{i=1}^n \hat{S}_{iz} \Phi_0 = \sum_{i=1}^m \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right) = 0 \quad (5.44)$$

چون که هر اوربیتال دوبار در ϕ_0 پدیدار می شوند، یکبار با جزء اسپین $+\frac{1}{2}$ و بار دیگر با $-\frac{1}{2}$ برای اینکه نشان دهیم که ϕ_0 تابع ویژه برای $\hat{S}^2$ است، آن عملگرها بصورت زیر می نویسیم.

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_z^2 - \hat{S}_z + \hat{S}_+ \hat{S}_- \quad (5.45)$$

که در آنجا $\hat{S}_+$ و $\hat{S}_-$ عملگرهای پلکانی بالابر و پایین بر هستند که مطابق زیر معینی می شوند.

$$\hat{S}_+ = \sum_{i=1}^n \hat{S}_{i+} \quad (5.46)$$

$$\hat{S}_- = \sum_{i=1}^n \hat{S}_{i-} \quad (5.47)$$

حالا

$$\hat{S}_- \Phi_0 = 0 \quad (5.48)$$

برای اینکه اینچنین شود در ابتدا یاد آور می شویم که $\hat{S}_-$ با عملگر نامتقارن کننده $\hat{A}$ جابجا می شود. ما همچنین می توانیم بطور مستقیم عملگر را روی حاصلضرب اوربیتالها در (5.36) اثر دهیم.

$$\hat{S}_- \Phi_0 = \hat{A} \sum_{i=1}^n \hat{s}_{i-} \{ \varphi_1(1) \alpha_1 \varphi_1(2) \beta_2 \cdots \varphi_m(2m) \alpha_{2m} \}$$

$\hat{s}_{i-}$ روی تابع اسپین برای الکترون i عمل می کند. اگر آن β باشد نتیجه صفر می شود و اگر چه α باشد $s_- \alpha = \beta$ می شود. در حالت بعدی همچنین دو اوربیتال اسپین در حاصلضرب یکی می شوند بنابراین الکترون $(i+1)$ همان اوربیتال مولکولی را با اسپین β دارد. اما اگر دو اوربیتال اسپین برابر باشند بعد از نامتقارن کردن نتیجه صفر می شود (دو ستون مساوی در دترمینان) چنانکه (5.48) نشان میدهد. به کمک (5.44) نهایتاً بدست می آوریم

$$\hat{S}^2 \Phi_0 = 0 \quad (5.49)$$

اگر اوربیتالهای مولکول اوربیتالهای متقارن باشند دترمینال اسلاتر Φ_0 متعلق به نمایش گروه متقارن مولکول با تقارن کامل است در حالتی که Φ_0 شامل پوسته الکترونی بسته باشد در حقیقت همیشه ترتیب کامل از اوربیتالهای واگنی است. این پایه ای برای نمایش تحویل ناپذیری گروههای نقطه ای را درست می کند. يك عملگری متقارن معادل با تبدیل اورتوگونان (قطری) اوربیتالهای مولکولی است. دترمینان يك چنین برابر با ± 1 است.

چون این عمل دوبار انجام می شود (همان ترتیب اوربیتالهای مولکولی در دترمینان دوبار رخ می دهد) لذا Φ_0 با عملگر متقارن مذکور تغییر ناپذیر باقی

می ماند (مقایسه شود با (4.43)). پس Φ_0 متعلق به نمایش تقارن کامل برای گروه نقطه ای است.

4-5 حالت برانگیخته

معادله هارتری – فوک نه تنها m اوربیتال مولکولی اشغال شده را بدست میدهد بلکه ترتیب اوربیتالهای مجازی را نیز بدست می دهد. ما این اوربیتالها را برای بیان حالت برانگیخته مولکولها بکار می بریم. فرض کنید که ما یک اوربیتال مجازی را به جای اوربیتال اسپین بگذاریم. ما در اینصورت دترمینالی خواهیم داشت که حالت برانگیخته را بیان خواهد داشت با بوسیله شکلهای زیر آنرا نشان می دهیم.



خطوط موازی افقی نشانگر شماتیک ترازهای انرژی اوربیتالها و فلش های عمود بر آنها تعداد اوربیتالهای مولکولی مختلف اشغال شده است (برای اسپین $\downarrow$

α و β برای اسپین β حالت برانگیخته ای که در اشکال بالا تصویر شده با تعویض اوربیتالهای اسپین $\phi_i \alpha$ با $\phi_k \alpha$ انجام شده است، یا بعبارتی

$$\phi_i \alpha \rightarrow \phi_k \alpha$$

ما می توانستیم توابع اسپین را به سه روش دیگر نیز توضیح دهیم.

$$\begin{aligned}\phi_i \alpha &\rightarrow \phi_k \beta \\ \phi_i \beta &\rightarrow \phi_k \alpha \\ \phi_i \beta &\rightarrow \phi_k \beta\end{aligned}\quad (5.50)$$

این چهار دترمینان که بوسیله حالت‌های برانگیخته بدست می آیند بطور وضوح همان پیکربندی الکترونی برانگیخته را معرفی می کنند. چهار دترمینان بدین شرح اند.

$$\begin{aligned}\Phi_1 &= \hat{A}\{\cdots \phi_k(2i-1)\alpha_{2i-1}\phi_i(2i)\beta_{2i}\cdots\} \\ \Phi_2 &= \hat{A}\{\cdots \phi_k(2i-1)\beta_{2i-1}\phi_i(2i)\beta_{2i}\cdots\} \\ \Phi_3 &= \hat{A}\{\cdots \phi_i(2i-1)\alpha_{2i-1}\phi_k(2i)\alpha_{2i}\cdots\} \\ \Phi_4 &= \hat{A}\{\cdots \phi_i(2i-1)\beta_{2i-1}\phi_k(2i)\alpha_{2i}\cdots\}\end{aligned}\quad (5.51)$$

در بالا ما فقط اوربیتالهایی را نوشتیم که در چهار دترمینان مختلف، متفاوت بودند. در بخش پیشین دیدیم که Φ_0 تابع ویژه برای عملگر ممتنم تکانه ای اسپین $\hat{S}^2$ و $\hat{S}_z$ با مقادیر ویژه $S=0$ و $M_s=0$ است.

دترمینان هایی که دارای پوسته الکترونی باز هستند بطور عموم توابع ویژه $\hat{S}^2$ نیستند. آنها فقط همیشه توابع ویژه ای $\hat{S}_z$ با مقدار ویژه ی $M_s = \frac{1}{2}(m_\alpha - m_\beta)$ هستند که در آنجا m_β و m_α تعداد الکترون‌ها با اسپین α و β می باشند. برای

چهار دترمینان (5.51) ما ترتیب $M_s = 0$ ، $M_s = -1$ ، $M_s = 1$ و $M_s = 0$ داریم. به کمک فرمول (5.45) بسادگی می توانیم نشان دهیم که ϕ_2 و ϕ_3 نیز توابع ویژه برای $\hat{S}^2$ با مقدار ویژه $S = 1$ می باشد.

آنها همچنین جوابگوی حالت برانگیخته سه تاییه (*Excited Triplet State*) هستند. پس بایستی تابع موجی وجود داشته باشد که در آن $S = 1$ و $M_s = 0$ باشد ما آنرا از طریق عملگر پایین بر $\hat{S}_-$ روی ϕ_3 می توانیم بدست آوریم. به سادگی می توان نشان داد که

$$\hat{S}_- \Phi_3 = \Phi_4 - \Phi_1 \quad (5.52)$$

این ترکیب خطی ϕ_4 و ϕ_1 که متعامد بر (5.52) است بایستی تشکیل حالت يك تاییه (*Singlet State*)، $S = 0$ و $M_s = 0$ را بدهد. بعنوان درك موضوع ما توابع ویژه اسپین را برای حالت برانگیخته پیکربندی الکترونی $\varphi_i \rightarrow \varphi_k$ را بدست می آوریم.

$$\begin{aligned} |1,1\rangle &= \varphi_3 \\ |1,0\rangle &= \frac{1}{2}(\varphi_4 - \varphi_1) \\ |1,-1\rangle &= \varphi_2 \\ |0,0\rangle &= \frac{1}{2}(\varphi_4 + \varphi_1) \end{aligned} \quad (5.53)$$

با علامت $|S, M_s\rangle$ را برای توابع ویژه عملگرهای ممنتکانه ای اسپین بکار بردیم. پیکربندی الکترونی برانگیخته همیشه پایه دو حالت برانگیخته ی سه تاییه و دو تاییه را بدست می دهد. ارزیابی انرژی ها برای این دو حالت از محاسبه عناصر ماتریسی عملگر هامیلتونی برای دو حالت اخیر بدست می آید. برای حالت يك تاییه چنین است.

$${}^1E_{i \rightarrow k} = \frac{1}{2} \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Phi_4 | \hat{H} | \Phi_4 \rangle + \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_4 \rangle \quad (5.54)$$

برای محاسبه دو ترم اول رابطه (5.54) ما از عبارت (4.65) جهت مقادیر چشمداشتی عملگر هامیلتونی برای دترمینان اسلاتر استفاده می کنیم. خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle &= \langle \Phi_4 | \hat{H} | \Phi_4 \rangle = \\ &= \sum_{j=1}^m 2I_j - I_k + \sum_{j,l}^m (2J_{jl} - K_{jl}) + \sum_{j=1}^m (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{j=1}^m (2J_{jk} - K_{jk}) - J_{ik} + K_{ik} = \\ &= E_0 - \varepsilon_i + \varepsilon_k - J_{ik} + K_{ik} \end{aligned} \quad (5.55)$$

در آنجا از عبارت (5.39) برای انرژی حالت پایه ی E_0 و همچنین از (5.43) برای انرژی اوربیتالهای ϕ_i و ϕ_k استفاده کردیم. برای محاسبه انتگرال تاثیر متقابل بین Φ_4 و Φ_1 در (5.54) ما از عبارت (4.53) و (4.57) برای محاسبه عناصر ماتریسی بین دو دترمینان که با دو اوربیتال اسپین متمایز می شوند استفاده می کنیم. Φ_4 بدین ترتیب متفاوت از Φ_1 است که در آن جای $\phi_k \alpha$ و $\phi_i \beta$ با $\phi_i \alpha$ و $\phi_k \beta$ عوض می شود. ما همچنین با کمک (4.57)

$$\begin{aligned} \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_4 \rangle &= \\ &= \langle \phi_i \alpha \phi_k \beta | 1/r_{12} | \phi_k \alpha \phi_i \beta \rangle - \langle \phi_i \alpha \phi_k \beta | 1/r_{12} | \phi_i \alpha \phi_k \beta \rangle = K_{ik} \end{aligned} \quad (5.56)$$

به دلیل اینکه توابع ویژه اسپین قطری هستند انتگرال آخری صفر می شود. انرژی برای يك تایه چنین می شود.

$${}^1E_{i \rightarrow k} = E_0 - \varepsilon_i + \varepsilon_k - J_{ik} + 2K_{ik} \quad (5.57)$$

انرژی برای حالت سه تاییه از طریق تعویض علامت آخرین ترم در (5.54) بدست می آید.

$${}^1E_{i \rightarrow k} = E_0 - \varepsilon_i + \varepsilon_k - J_{ik} \quad (5.58)$$

همچنین $K_{ik} > 0$ پایین ترین انرژی برای حالت سه تاییه است. جدایی بین حالت يك تاییه و سه تاییه بطور وضوح $2K_{ik}$ است.

انرژی های برانگیختگی بوسیله تفاوت بین انرژی اوربیتالها بدست نمی آید. انتظارش را هم نداشتیم، مفهوم انرژی اوربیتالهای مجازی چیز دیگری است تا مفهوم انرژی اوربیتالهایی که اشغال شده است. عبارت (5.43) را برای انرژی اوربیتال مطالعه می کنیم می بینیم که ε_k برای يك اوربیتال مجازی انرژی میدان از طریق هسته ها و تعداد $2m$ الکترونی است که اوربیتالها اشغال کرده اند. ε_k به عبارت بهتر انرژی برای يك الکترونی است که به يك مولکول خنثی اضافه شده باشد.

عبارتهای (5.57) و (5.58) مطابقت خوبی با انرژی حالت های برانگیخته مشاهده شده ندارند. یکی از دلایل آن اینست که اوربیتالهای مجازی خوب بهینه سازی نشده اند.

اصل وردشتی *Variation Principle* فقط برای اوربیتالهای مولکولی عمل می کند که در حالت پایه ی خود اشغال شده اند. تعریف بهتری از حالت برانگیخته موقعی بدست می آید که ما تابع موجی از تیپ

$$\Phi = \sum_{\mu} C_{\mu} \Phi_{\mu} \quad (5.59)$$

را جایگزین کنیم که آنجا Φ_{μ} پیکربندی برانگیخته ساده ای از نوع (5.51) و جمعی که روی تمامی اینچنین پیکر بندی را می پوشاند، می باشد.

5-5 انرژی همبستگی (Correlation Energy)

بر طبق اصل وردشتی انرژی E_0 که با متد هارتری - فوک بدست می آید مرز بالای مقدار ویژه دقیق (Exact Eigenvalue) عملگر هامیلتونی برای حالت پایه مولکول است. تفاوت این دو انرژی را **انرژی همبستگی** می گویند

$$E_{corr} = E_{exact} - E_0 \quad (5.60)$$

بوضوح معلوم است که انرژی همبستگی مطابق تعریف بالا مقدار منفی ای دارد. از نظر بزرگی کمتر از يك درصد انرژی کل است که خطای بسیاری کمی بنظر می آید. اما اجازه دهید که مثالی بزنیم. انرژی هارتری - فوک برای مولکول N_2 برابر 108.99 a.u. (1a.u. = 27.21 eV) است. انرژی همبستگی برای آن برابر است با -0.55 a.u. (14.9 eV). برای اتم نیتروژن انرژی هارتری - فوک برابر است با، 54.40 a.u. - در حالیکه انرژی همبستگی آن برابر -0.19 a.u. می باشد. يك محاسبه برای انرژی بستگی (Binding Energy) با متد HF مقدار 0.19 a.u. (5.1 eV) رابدست می دهد در صورتیکه مقدار آزمایشگاهی برابر است با 9.9 eV، یعنی خطایی به اندازه 48%. اثرات همبستگی مقدار 4.8 eV را برای انرژی بستگی اضافه می کند. هر چند که انرژی همبستگی مقدار کوچکی از انرژی کل سیستم است با اینهمه بطور وضوح کمک مهمی برای اندازه گیری های لازم برای شیمی می باشد.

در مدل تک – ذره ای کوشش براین است که تابع موج را بصورت حاصلضرب اوربیتالهای اسپین بنویسند. این چنین کوششی به مفهوم اینست است که فرض کنیم حرکت يك الكترون بستگی به موقعیت لحظه ای سایر الکترونها ندارد.

حرکت الکترونها همبسته نشده اند. از نظر انرژی هنگامی ما عبارتی از آن بدست می آوریم که الکترون تحت تاثیر الکترون دیگری فقط بوسیله يك میدان میانگینی که در آنجا انتگرال روی مختصات آنیکی الکترون گرفته می شود، قرار گیرد. اگر الکترونها فاصله زیادی از همدیگر داشته باشند مورد بالا تصویر خوبی از آن بدست می دهد. در تخالف با آن موقعی است که الکترونها در منطقه ای از همان موقعیت فضایی قرار گیرند. متد اخیر در این موقع به تاثیر متقابل لحظه ای به اندازه کافی واقعی نمی گذارد.

از طریق انتخاب توابع موج نامتقارن اصل پائولی تکمیل شده و مانع نزدیک شدن الکترونها با اسپین موازی به همدیگر می شود. حرکت يك چنین الکترونهای در آنجا همبسته شده اند. که آنرا معمولا **همبستگی فرمی** میگویند (*Fermi Correlation*). مدل تک – ذره ای اجازه می دهد که همچنان الکترونها با اسپین ناموازی خود را در همان عنصر حجمی پیدا کنند هر چقدر که ما این عنصر حجمی را هم کوچک انتخاب کنیم فرقی نمی کند.

اجازه دهید که مثال بزنیم، فرض کنید که يك سیستم دو – الکترونی، که آنجا يك الکترون در اوربیتال مولکولی ϕ_1 و الکترون دیگر در اوربیتال ϕ_2 قرار گیرند. ما اینها می توانیم يك حالت سه تایی که اشاره به الکترونهایی با اسپین موازی است و يك حالت تک – تاییه برای اسپین های پاد موازی داشته باشیم. تابع موج برای این حالت ها را از (5.53) بدست می آوریم برای يك سیستم دو الکترونی این توابع می توانند بصورت حاصلضرب يك تابع فضایی و يك تابع اسپین نوشته شوند.

$$^1\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \quad (5.61)$$

$${}^3\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)] \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 + \beta_2\alpha_1) \\ \beta_1\beta_2 \end{cases} \quad (5.62)$$

از عبارت بالا دیده می شود که ${}^3\Phi$ بهنگامی که الکترونها مختصات فضایی یکسانی داشته باشند صفر می شود در حالیکه این اتفاق برای ${}^1\Phi$ نمی افتد. بخش بزرگ انرژی همبستگی از این واقعیت سرچشمه می گیرد که مدل تك – ذره ای به دافعه آنی بین الکترونهای با اسپین پاد – موازی اهمیت چندانی نمی دهد. بایستی احتمال اینکه سه الکترون در داخل همان عنصر حجمی موجود باشد کم باشد، چرا که در غیر این صورت حداقل دو تای آنها لزوما اسپین موازی خواهند داشت. بنابراین بخش قابل توجه انرژی همبستگی بایستی از کنش لحظه ای بین الکترونهای زوج سرچشمه گرفته باشد. همچنین يك تحلیل دقیق نشان می دهد که E_{corr} با تخمینی خوب می تواند به صورت جمع جفت انرژی های همبستگی نوشته شود.

$$E_{corr} \approx \sum_{i < j} \varepsilon_{ij} \quad (5.63)$$

در آنجا جمع روی تمامی جفت های سیستم گرفته شده است. ممکن است با راهبری همان دلایل پیشین مفهومی از بزرگی ترمهای مختلف (5.63) بدست آورد. اگر الکترونهای i و j اسپین موازی داشته باشند بایستی ε_{ij} خیلی كوچك باشد. محاسبات روشن نشان می دهد که ε_{ij} در این مورد به بزرگی $10^{-3} \text{ a.u.} (0.03 \text{ eV})$ است. در عوض بایستی ترمهای غالب به وسیله الکترونها با اسپین های متفاوت بوجود آمده باشد. اینجا بایستی بین جفتهای قوی و ضعیف تفاوت قائل شد. علی الخصوص جفت قوی الکترونهايي هستند که خودشان را در

همان پوسته الکترونی می یابند. اینجا ما بایستی منتظر مقدار بزرگی برای ϵ_{ij} (در عمل به اندازه ی بزرگی 1–2 eV) باشیم. همبستگی بین الکترونها با پوسته های الکترونی متفاوت بایستی کمتر باشد. با اینکه در يك مولکول که پوسته های الکترونی متفاوت در فضا زیاد از هم جدا نباشند همبستگی بین زوج "ضعیف" از نظر بزرگی اغلب مانند زوج "قوی" است.

به عنوان مثال جفت انرژی همبستگی اتم برلیوم *Beryllium* را بررسی می کند محاسبات به وسیله نسبت *R. K. Nesbet* انجام شده
(*Adv. Chem. Phys. XIV (1) 1969*).

Electron pair	Electron pair	$\epsilon_{ij}(\text{eV})$
1s α	1s β	-1.14
1s α	2s α	-0.02
1s α	2s β	-0.06
2s α	2s β	-1.24
جدول 1-5 زوج انرژی های همبستگی برای برلیوم		

اعداد داخل جدول نشانگر این است که همبستگی بین پوسته های 1s و 2s خیلی کوچک هستند. آنها همچنین از نظر فضایی کاملاً مجزا از هم هستند. ما همچنین مشاهده می کنیم که زوج همبستگی برای الکترون های 1s و 2s از نظر بزرگی یکی هستند.

حالا ما می فهمیم که چرا ساخت مولکول نیتروژن از دو اتم تغییرات بزرگی در انرژی همبستگی (4.8 eV) را موجب می شود. اتم نیتروژن شامل سه الکترون جفت نشده است. همچنین در ساخت مولکولی سه جفت الکترونی جدید ساخته می شود. بدین دلیل است که در رابطه (5.63) سه جفت قوی که هر کدام تکمیل کننده ی انرژی همبستگی با مقدار 1.5 eV – است، پدیدار می شود.

انرژی آزمایشگاهی برای يك مولکول را می توان به طریق زیر مجزا کرد:

$$E_{\text{exp}} = E_0 + E_{\text{corr}} + E_{\text{rel}} + E_{\text{zp}} \quad (5.64)$$

آنجا E_0 انرژی های هاورتی - فوک، E_{corr} انرژی همبستگی، E_{rel} انرژی نسبیتی و E_{zp} انرژی نقطه ی صفر (Zero point Energy) می باشد. بخش نسبیتی آنرا می توان از محاسبات اتمی بدست آورد، که در آن الکترون ها در پوسته های درونی جمع می شوند، که در بستگی *binding* شیمیایی تاثیر کمی دارند. برای بدست آوردن انرژی ارتعاشی E_{zp} از نتایج آزمایش استفاده می شود برای اندازه گیری E_{corr} برخی مواقع ممکن است از فرمول 5.63 استفاده کنند، که آنجا جفت های همبستگی ویژه را از سیستم شناخته شده با ساخت الکترونی مشابه برمی گزینند. برای مثال می توان از مقدار شناخته شده نئون دریافت دقیقی به مفهوم عالی از انرژی همبستگی برای مولکول های HF ، H_2O ، NH_3 و CH_4 بدست آورد، چرا که نئون دارای همان مقدار جفت الکترونی است، که آنها دارند. این مقدار را به سختی می توان برای مولکولهای بزرگتر تعمیم داد.

در محاسبات مکانیک کوانتومی بسیار بندرت نیاز به محاسبه ی انرژی کل وجود دارد. به جای آن تفاوت انرژی ها را بیشتر محاسبه می کنند. فرض کنید که می خواهیم تفاوت انرژی را از يك حالت به حالت دیگر محاسبه کنیم. برای مثال دوست داریم سد چرخشی، انرژی یونیزاسیونی و یا سطوح انرژی برای کنش های شیمیایی ای را محاسبه کنیم. اگر فرض کنیم که پروسه دستخوش تغییراتی در پوسته الکترونی نباشد ما از انرژی نسبیتی چشم پوشی خواهیم کرد. اغلب ما از تغییرات انرژی ارتعاشی چشم پوشی کنیم. انرژی آزمایشی ΔE_{exp} برای پروسه مطابق (5.64) می تواند به دو بخش تقسیم شود.

$$\Delta E_{\text{exp}} = \Delta E_0 + \Delta E_{\text{corr}} \quad (5.65)$$

ΔE_0 تفاوت انرژی است که به وسیله متد هارتری – فوک به دست می آید. حالا برآورد تغییر انرژی همبستگی باقی می ماند. این مسئله اغلب مسئله مشکلی است. بطور وضوح انتظار می رود که متد هارتری – فوک نتایج خوبی در مطالعه ی پروسه ای که آدمی انتظار آنرا دارد که تغییر کوچکی در انرژی همبستگی بوجود می آید به دست دهد. چنانکه پیشتر گفته شد این مورد موقعی پیش می آید که جفت الکترونی در این پروسه بلا تغییر باقی بماند. اگر همچنین تغییرات نسبی پوسته های الکترونی مختلف در فضا تغییر محسوسی نکنند. بایستی بتوان از E_{corr} صرف نظر کرد. بعنوان مثال می توان از مطالعه ی پیکربندی مولکولی نام برد، که تجربه نشان می دهد که دقت هارتری – فوک در محاسبه نتیجه بسیار خوبی را در مقایسه با آزمایش به دست می دهد. حتی تیپ کنش های شیمیایی، که آنجا همیشه دارای پوسته های الکترونی بسته بوده می توان با موفقیت از متد HF استفاده کرد. بعنوان مثال می توان از مطالعه بستگی های هیدروژن، میل ترکیبی پروتون (*Proton affinity*) و غیره نام برد.

حتی اگر آدمی پروسه های مختلف شیمیایی را به کمک هارتری – فوک بررسی کند، بسیاری از مسائل ملاحظه ی تغییرات در انرژی همبستگی را تقاضا میکنند. تمامی مسئله اینجاست، که در طی پروسه تعداد جفت الکترونی تغییر می یابد. مثال، چنانکه قبلاً نام بردیم، محاسبه انرژی یونیزاسیون به انرژی برانگیختگی (از آنجمله) هستند. مثالهای مهم دیگری از اغلب کنش های شیمیایی به دست می آید. برای محاسبات دقیق یک چنین پروسه هایی احتیاج به دسترسی به توابع موجی که محتوی همبستگی (*Correlation*) باشد، است.

برای سیستم کوچک (He ، H_2 و غیره) می توان به جواب بسیار دقیقی از معادلات شرودینگر از طریق امکان جایگزاری دقیق فاصله الکترون – الکترون

r_{12} در تابع موج رسید. این ما را راهبری به محاسبه ی بسیار پیچیده ای می کند و به این دلیل این متد برای مولکول های بزرگ مناسب نیست.

کشف متدهایی برای محاسبه توابع موج همبسته یکی از مسائل مهم فیزیک مولکولی مدرن است. بررسی این متدها به طور دقیق هدف این کتاب نیست، این متدها را می توان در ادبیات مربوط بدانها جستجو کرد. ما در اینجا می خواهیم متدی را بطور درستی ترسیم کنیم که پایه اغلب پیشنهادهایی باشد که برای محاسبه توابع موج همبسته پیش کشیده شده است.

فرض کنید که ما مجموعه کاملی از اوربیتال های اسپین $\psi_i(x)$ ($i=1,2,\dots$) داشته باشیم. تابع موج کامل Ψ تابعی از مختصات الکترونی $x_1, \dots, x_n$ است.

$$\Psi = \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (5.66)$$

برای مقدار داده شده به مختصات های $x_1, \dots, x_n$ می توانیم این تابع را روی سیستم تابعی $\psi_i(x_1)$ بسط دهیم :

$$\Psi = \sum_i C_i(x_2, \dots, x_n) \psi_i(x_1) \quad (5.67)$$

آنجا ضرایب بسط، بستگی به مختصات $x_2, \dots, x_n$ دارند. این هم به نوبه خود میتواند به سیستم توابعی $\psi_i(x_2)$ ، و غیره بسط داده شود. نتیجه بسط Ψ به حاصل ضرب اوربیتال های اسپین ختم می شود

$$\Psi = \sum_i \sum_j \sum_k C_{ijk} \dots \psi_i(x_1) \psi_j(x_2) \dots \quad (5.68)$$

همین مجموعه اوربیتال های اسپین به وسیله $n!$ مرتبه در جمع به دست می آید. برای يك مجموعه داده شده بایستی ضرایب بسط چنان انتخاب شوند که تابع موج نامتقارن می باشد. (نگاه کنید به 4.53) از طریق جایگزاری عملگر نامتقارن کننده مطابق (4.39) تابع موجها را می توان به صورت جمع دترمینان ها نوشت

$$\psi = \sum_K C_K \Phi_K \quad (5.69)$$

جمع روی تمامی انتخاب های مشخص n تعداد اوربیتال اسپین است. اصولاً (5.69) تعریف دقیقی از توابع موج Ψ است. در عمل امکان اینکه بلافاصله از سیستم توابع کامل استفاده شود، ممکن نیست. میزان دقیق در بسط (5.69) بستگی به تعداد ترمهای دخیل در جمع و همچنین به چگونگی انتخاب اوربیتال های اسپین هم دارد. فقط با يك ترم جمع (بالا) مدل يك ذره ای- را درباره می توان به دست آورد.

می توان از متدهای گوناگونی برای تعیین اوربیتال های اسپین ψ_i ضرایب بسط C_K در (5.69) استفاده کرد. يك روش این است که اجازه داد که اوربیتال های اسپین جواب مسئله هارتری - فوک می باشد که اولین ترم بسط دترمینان هارتری - فوک است. ترم های دیگر به وسیله جایگزاری يك یا چند اوربیتال مجازی به جای اوربیتال های اشغال شده می باشد. ضرایب C_K به کمک متد وردشتی معین می شود. این متد به پیکر بندی همنهشتی *Super position of Configuration* (یا متد CI- پیکر بندی کنشی *Configuration Interaction*) معروف است. این به کندی همگرا می شود چرا که ترم های زیادی را برای بسط نیاز دارد.

متدی که به طور کامل قابل ملاحظه ای سریع همگرا می شود به وسیله انتخاب متد وردشتی برای تعیین اوربیتال های اسپین در مطالعه ی (5.69) بدست می آید.

این متد ما را به وجهی برای عمومیت دادن معادلات HF برای اوربیتال های اسپین راهنمایی می کند. این معادلات در حقیقت بسیار پیچیده بوده و بنابراین می توان تعداد کمی ترم را در بسط توابع موج دخیل کرد. این متد را معمولاً متد MC-SCF (*Multi Configurational SCF*) می نامند.

فصل 6

روش - LCAO

1- 6 معادلات روتان (Roothaan)

از طریق مدل يك - ذره ای و معادلات هارتري - فوك ما قادر شدیم که ساختمان الکترونی را در نزد مولکول ها به مسئله ای ساده تبدیل کرده محاسبه کنیم. به جای محاسبه معادله دیفرانسیلی با $4n$ بعد حالا "کافی" است که مسئله را با معادله انتگرو- دیفرانسیل* در سه بعد بررسی کنیم. اما حتی این معادله نیز خیلی پیچیده است. بنابراین ما امیدوار نیستیم که آنرا دقیق حل نماییم. دو متد بیش تر از همه مورد استفاده قرار می گیرد. اولی انتگرال گیری عددی معادله HF است. این متد مخصوصاً برای محاسبه اتم ها که در آن مسئله به خاطر تقارن فضائی به معادله يك بعدی برای بخش شعاعی اوربیتال های اتم کاهش می یابد، مناسب است.

آن متدی که همیشه بلااستثناء در محاسبات مولکول ها قرار دارد، متد بسط است. اوربیتال های مولکولی به وسیله سیستم توابع پایه ای (در اصل بی پایان و کامل، اما در عمل پایان پذیر) بسط داده می شود. اگر ما این سیستم پایه ای را بپذیریم.

$$\chi_1, \chi_2 \cdots \chi_M \quad (6.1)$$

*معادله بین يك تابع، انتگرال ها و مشتقات آن را معادله انتگرو- دیفرانسیل *Integrodifferential Equation* می گویند.

بنابراین اوربیتال های مولکولها به شکل زیر نیز نوشته می شوند.

$$\varphi_i = \sum_{v=1}^M C_{iv} \chi_v \quad (6.2)$$

معادله هارتری – فوک فراتر از يك جایگزاری در يك سیستم معادلاتی برای تعیین بسط ضرایب است. این سیستم معادلاتی در حقیقت مکعبی است اما از طریق روش واگردان (تکریر *Iteration*) که در فصل پیشین بررسی شد، به سوی فرم خطی بودن کشیده می شود. ما همچنین فرض می کنیم عملگر – فوک در (5.38) به وسیله جوابهای معادله *HF* در گردش واگردانی گفته شده در بالا به دست می آید که برای بنای عملگرهای کولنی و تعویضی استفاده می شود.

حال ما بسط (6.2) را در معادله *HF* (5.37) قرار می دهیم، ایچنین خواهیم داشت.

$$\sum_{v=1}^M C_{iv} \hat{F} \chi_v = \varepsilon_i \sum_{v=1}^M C_{iv} \chi_v \quad (6.3)$$

این معادله را در χ_μ ضرب کرده، انتگرال می گیریم، سیستم معادلاتی را چنین به دست می آوریم.

$$\sum_{\nu=1}^M [F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}] C_{i\nu} = 0, \quad \mu = 1, \dots, M \quad (6.4)$$

آنجا

$$F_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^* \hat{F} \chi_{\nu} d\nu \quad (6.5)$$

عناصر ماتریسی عملگر – فوک (5.38) و

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} d\nu \quad (6.6)$$

انتگرال فزونی (*Excess Integral*) بین توابع پایه χ_{μ} و χ_{ν} است. سیستم معادلاتی (6.4) خطی و هموزن است. تنها زمانی جواب های غیر صفر دارد که دترمینان ضرایب ماتریسی اش برابر صفر باشد.

$$\text{Det}\{F_{\mu\nu} - \varepsilon S_{\mu\nu}\} = 0 \quad (6.7)$$

این معادله ی مشخصه دارای m جواب ε_i است. به ازای هر ریشه ای یک بردار ویژه ($C_{i1}, \dots, C_{iM}$) وجود دارد. m تعداد از پایین ترین ریشه ها اوربیتال های مولکولی پایه را به دست می دهد. همچنین $M - m$ اوربیتال مجازی را نیز به دست می دهد.

برای محاسبه عناصر ماتریسی (6.5) ما بسط (6.2) را در عبارت (5.38) عملگر – فوک قرار می دهیم. بعد از چند دستکاری ساده ما عناصر ماتریسی را به صورت زیر می نویسیم

$$F_{\mu\nu} = f_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\chi} P_{\lambda\chi} \left\{ (\lambda\chi | \mu\nu) - \frac{1}{2} (\lambda\nu | \mu\chi) \right\} \quad (6.8)$$

که در آنجا این علائم را جایگزاری کرده ایم.

$$f_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(\bar{r}_1) \hat{f} \chi_{\nu}(\bar{r}) d\nu \quad (6.9)$$

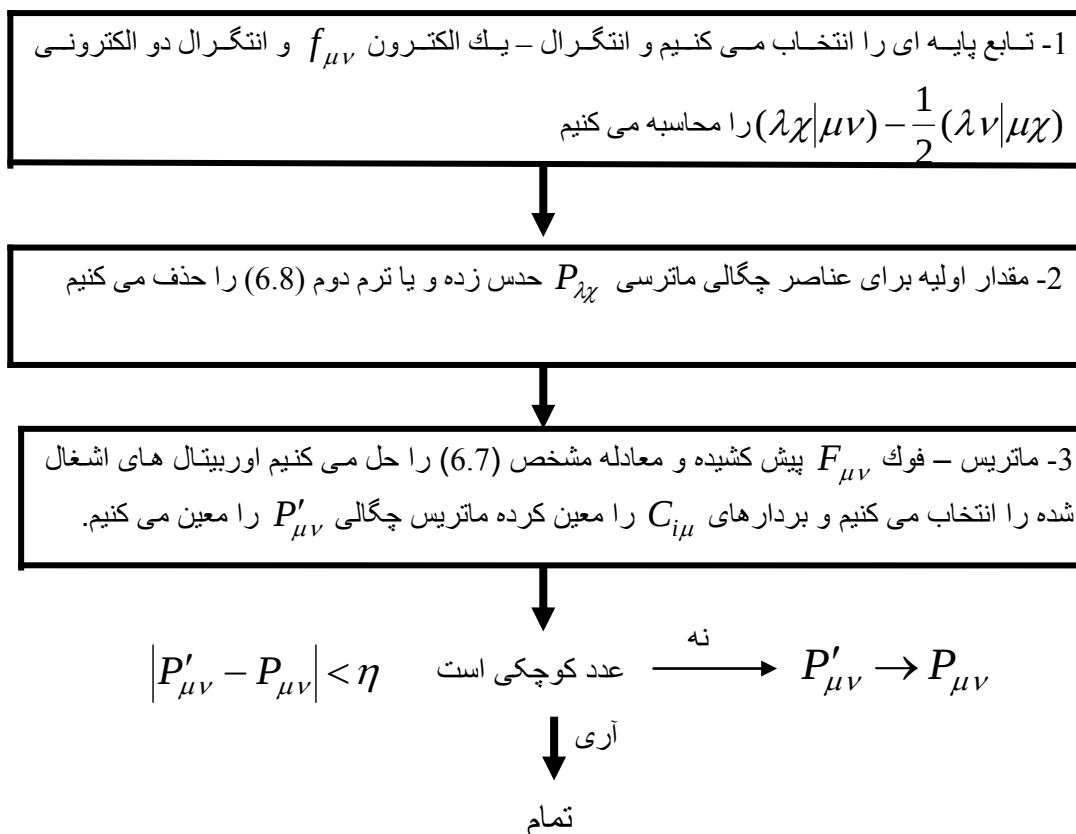
$$(\lambda\chi | \mu\nu) = \int \chi_{\lambda}^*(\bar{r}_1) \chi_{\chi}(\bar{r}_1) (1/r_{12}) \chi_{\mu}^*(\bar{r}_2) \chi_{\nu}(\bar{r}_2) d\nu_1 d\nu_2 \quad (6.10)$$

و

$$P_{\lambda\chi} = \sum_{i=1}^m 2C_{i\lambda}^* C_{i\chi} \quad (6.11)$$

بزرگی $f_{\mu\nu}$ عنصر ماتریسی عملگر الکترونی $\hat{f}$ است. ترم دوم در (6.8) مطابق است با عناصر ماتریسی عملگر های کولنی و جابه جایی (تعویضی) است. این ترم به وسیله ماتریس $P_{\mu\nu}$ چگالی الکترونی در سیستم معین می شود. ما بعداً خواهیم دید که این ماتریس چگالی مستقیماً متناسب با توابع چگالی بار $P(\bar{r})$ است که ما در (6.11) محاسبه کرده ایم. به طور واضح معلوم می شود که این ماتریس چگالی است که بایستی برای محاسبه عناصر ماتریسی $F_{\mu\nu}$ شناخته شود.

برای اینکه بدانیم در عمل، چگونه می توان سیستم معادلاتی (6.4) را حل کرد. سلسله اصول زیر را پیش می کشیم:



همه برنامه های کامپیوتری را که امروزه برای محاسبه معادلات هارتری - فوك ساخته شده از متد ترسیم شده در بالا پیروی می کند.

انتخاب توابع پایه χ_μ بویژه با دو شرط تعیین می شوند: بخشاً بایستی همگرایی تا حد مطلوبی خوب باشد، چنانکه تعداد توابع M بتواند محدود باشد. در عمل تعیین مرز بالای M از امکان انبار و چگونگی رفتار با انتگرال دو- الكترونی که به وسیله پله 1 در ترسیم برنامه بالا، میسر می شود. تعداد آن مثلاً M^4 با تعداد توابع پایه افزایش می یابد. تعداد توابع پایه بایستی چنان انتخاب شود که زمانی که برای محاسبه انتگرال دو الكترونی لازم است تا حد ممکن كوچك باشد. این دو شرط گاهی در تضاد با هم می افتند.

در بحثی که درباره یون H_2^+ داشتیم ما توانستیم بیانی کیفی و درستی از اوربیتال های مولکول به وسیله ترکیب دو اوربیتال اتمی، به ازای هر اتم يك اوربیتال بدست دهیم. ما همچنین نشان دادیم که از طریق افزایش اوربیتال های اتمی و از طریق جایگزاری متغیرها توانی اوربیتال ها متد را بهبود بخشیده

چنانکه بتوانیم به نتایج خوبی بدست بیاوریم. يك چنین انتخابی از توابع پایه باعث همگرایی نسبتاً سریعی می شود. در حالت عمومی اوربیتال مولکول، در متد $LCAO$ به شکل زیر به دست می آید.

$$\varphi_i = \sum_A \sum_{\mu} C_{i\mu}^A \chi_{\mu}^A \quad (6.12)$$

که آنجا χ_{μ}^A "اوربیتال اتمی" بوده که روی اتم A مولکول تمرکز یافته است. جمع در برگیرنده همه اتم ها و توابع پایه ای است که برای هر اتم انتخاب شده می باشد. ما توجه می دهیم که ما حرفی برای گفتن نداشتیم اگرچه ظاهر اوربیتال های اتمی چیزی غیر از تمرکز یافتگی آنها روی يك اتم تنها می بود. لازم هم نیست که تعریف خوبی از حرکت الکترون ها در اتم به دست دهیم. منظور از انتخاب توابع پایه این نیست که اطلاعاتی را که از اتم های آزاد در حین محاسبه اوربیتال - SCF به دست آورد. این میتواند شامل انتخاب توان های اوربیتال باشد آنچنانکه در زیر خواهیم دید، از طریق برخی از ضرایب $C_{i\mu}^A$ مقدار معینی به دست داده می شود. اوربیتال های اتم ها به طور همومی می توانند به شکل زیر نوشته شوند.

$$\chi_{\mu}^A(\vec{r}_A) = R(r_A) Y_{lm}(\vartheta_A, \varphi_A) \quad (6.13)$$

آنجا R تابع شعاعی و Y_{lm} توابع فضائی می باشند. که معمولاً حقیقی انتخاب می شوند

s - اوربیتال: 1

p - اوربیتال: $x/r, y/r, z/r$

d - اوربیتال: $xz/r^2, xy/r^2, (x^2 - y^2)/r^2, xy/r^2, (3z^2 - r^2)/r^2$

و غیره...

انتخاب های معمولی توابع شعاعی $R(r)$ بدین صورت است.

$$1- \text{ اوربیتال های اسلاتر (STO's)} \quad R(r) = Nr^n e^{-\alpha r}$$

$$2- \text{ اوربیتال های گاووسی} \quad R(r) = Nr^n e^{-\alpha r^2}$$

اوربیتال های اسلاتر بدون شك سریعترین همگرایی را در (6.12) به دست می دهند. به عنوان مثال می توان از اوربیتال - 1s در اتم He نام برد که فقط چهار تا STO's برای به دست آوردن انرژی کل لازم دارد که مقداری را به دست می دهد که از انرژی هارتزی - فوک تنها کمتر از $0.001 a.u.$ (0.6 Kcal/mol) تفاوت می کند.

برای به دست آوردن چنین نتیجه دقیق با GTO's به ده تا تابع پایه احتیاج است. در هر دو مورد توان اوربیتال ها در توابع پایه به طور منفرد بهینه سازی شده اند. هر چند که GTO's به سرعت همگرا نمی شود ولی هنوز هم برای محاسبه ی مولکول ها معمول ترین است. چون که (در این روش) محاسبه انتگرال های دو الکترونی با توابع پایه ای انتخابی خیلی ساده است. برای اینکه تعداد توابع پایه ای را کم کنند اغلب به جایش از GTO's قراردادی (CGTO's) به کار می برند، که ترکیبی خطی از GTO's بوده که در آنجا ضرایب از طریق محاسبه ی اتم های آزاد به دست می آید.

$$\chi_{\mu}^{CGTO} = \sum_{\lambda} a_{\lambda\mu} \chi_{\lambda}^{GTO} \quad (6.14)$$

دقت محاسبه بستگی به تعداد توابع پایه دارد. در ساده ترین حالت محاسبه آدمی به يك تابع پایه برای هر تیپ از اوربیتال ها جهت هر اتم مختلف رضایت می دهد. يك چنین پایه ای را معمولاً خیلی كوچك (به سوئدی *Minimalt* که معادل انگلیسی *Extremely Small* است) (مجموعه ای پایه ای حداقل) می نامند. دقت محاسبه با آن خیلی محدود است.

در يك چنین مدلی امکان ملاحظه ی اوربیتال های $2p$ که بستگی هایی از نوع π بوجود می آورند، وجود ندارد. آنها خیلی پراکنده (دارای اوربیتال های توانی پایین) تر از اوربیتال های مشابه شان $2p\sigma$ هستند. بدین دلیل است در محاسبات تراز بالا هر تیپ اوربیتال را با دو یا چند تابع پایه نشان می دهند. پایه ای به این نوع را "Extented" (گسترش یافته) می نامند. محاسبات دقیق تر توابع پایه ای را نیز نیاز دارند که شامل توابعی باشند که پوسته های الکترونی برانگیخته را برای اتم ها شامل باشد. یعنی اوربیتال $2p$ برای H ، اوربیتال $3d$ برای اتم های ردیف اول و دوم و غیره...

6.2 آناکای (تحلیل) جمعیتی Population Analysis (آناکای انبوهی)

در مدل تک – ذره ای توابع موج شکل دترمینان اسلاتر را به خود می گیرند، که به نوبه خود از اوربیتال های مولکولی ساخته شده است. این $MO's$ ها در متد $LCAO$ – به صورت ترکیب خطی "اوربیتال های اتمی" داده می شوند. توابع موج فرم پیچیده ای دارند. برای شیمی جالب این است که از توابع موج بتوان اطلاعاتی از نیروهای بستگی مختلف، بار اتم ها در درون مولکول ها و غیره به دست آورند. توزیع الکترون ها در درون مولکول بوسیله توابع چگالی الکترونی $\rho(x)$ (مقایسه کنید با 4.30) بدست می آید.

$$\rho(x) = n \int \psi^*(x, x_2 \cdots x_n) \psi(x, x_2 \cdots x_n) d\tau_2 d\tau_3 \cdots d\tau_n \quad (6.15)$$

فرض کنید که $\hat{f}$ مجموع حاصلضرب های عملگر های يك - الکترونی $\hat{f}(x_i)$ باشد. مقدار چشمداشتی $\hat{f}$ به دست می آید :

$$\langle \hat{f} \rangle = \sum_{i=1}^n \int \hat{f}(x_i) \psi^*(x_1, \dots, x_n) \psi(x_1 \dots x_n) d\tau_1 \dots d\tau_n \quad (6.16)$$

حالا چون $\psi^* \psi$ با جابجایی متغیرها تغییر نمی یابند ترم های جمع بیک اندازه می باشند. ما همچنین می توانیم مقدار چشمداشتی $\hat{f}$ را به شکل زیر بنویسیم:

$$\begin{aligned} \langle \hat{f} \rangle &= n \int \hat{f}(x) \psi^*(x, x_2 \dots x_n) \psi(x, x_2 \dots x_n) d\tau_1 \dots d\tau_n = \\ &= \int \hat{f}(x) \rho(x) dx \end{aligned} \quad (6.17)$$

برای محاسبه $\langle \hat{f} \rangle$ ما بطور وضوح تنها به توابع چگالی الکترونی در سیستم نیاز داریم. نتیجه تنها از طریق جایگزین کردن ماتریس چگالی الکترونی $\rho(x', x)$ تا زمانی که چنان عمومیت پیدا کند که عملگر غیر ضربی $\hat{f}$ نیز معتبر باشد، بدست می آید. که ما در همین جا نمی خواهیم این کار را بکنیم. به جای آن ما در اینجا دقت می کنیم که $\langle \hat{f} \rangle$ برای دترمینان اسلاتر مطابق (4.55) می تواند به فرم زیر نوشته شود.

$$\langle \hat{f} \rangle = \sum_{i=1}^n \int \hat{f}(x) \psi_i^*(x) \psi_i(x) d\tau \quad (6.18)$$

در مقایسه با (6.17) نشان داده می شود که چگونه تابع چگالی الکترونی برای دترمینان اسلاتر داده می شود.

$$\rho(x) = \sum_{i=1}^n \psi_i^*(x) \psi_i(x) \quad (6.19)$$

در مدل تك - ذره ای هر اوربیتال اسپین ψ_i برای $i=1, \dots, n$ به وسیله يك الكترون پر می شود. چگالی احتمال برای الکترونی در ψ_i به وسیله $\psi^* \psi$ داده می شود و (6.19) ادامه طبیعی مدل تك - ذره ای است.

برای سیستمی با پوسته الکترونی پر بعد از انتگرال روی محورهای اسپین برای چگالی بار $\rho(\bar{r})$ رابطه زیر به دست می آید:

$$P(\bar{r}) = 2 \sum_{i=1}^m \varphi_i^*(\bar{r}) \varphi_i(\bar{r}) \quad (6.20)$$

جمع حالا روی اوربیتال های مولکولی اشغال شده ای را می پوشاند، که حالا عدد اوربیتالی 2 را دارا می باشد. حالا بسط (6.12) دخیل می کنیم. ما می توانیم عبارت زیر را برای $\rho(\bar{r})$ در اوربیتال های اتمی χ_μ^A داشته باشیم:

$$P(\bar{r}) = \sum_{\mu, A} \sum_{\nu, B} P_{\mu\nu}^{AB} \chi_\mu^{A*}(\bar{r}) \chi_\nu^B(\bar{r}) \quad (6.21)$$

که آنجا ماتریس چگالی $P_{\mu\nu}^{AB}$ را مطابق زیر داخل کرده ایم.

$$P_{\mu\nu}^{AB} = \sum_i 2 C_{i\mu}^{A*} C_{i\nu}^B \quad (6.22)$$

این همان ماتریس ای است که ما در ماتریس های - فوك (6.8) در بخش پیشین وارد کرده ایم. که اغلب به "ترتیب بار و پیوند" *Charge and bond order* معروف است. اگر ما از (6.20) انتگرال بگیریم و تعداد الکترون ها $n=2m$ در سیستم باشد.

$$n = \int P(\vec{r}) d\tau \quad (6.24)$$

اگر ما (6.21) را در این انتگرال قرار دهیم.

$$n = \sum_{\mu, A} \sum_{\nu, B} P_{\mu\nu}^{AB} S_{\mu\nu}^{AB} \quad (6.24)$$

که آنجا $S_{\mu\nu}$ انتگرال فزونی بین توابع پایه χ_μ^A و χ_ν^B است. ما می توانیم از (6.24) برای درك توزیع الکترون در مولکول استفاده کنیم. ترم هایی که متعلق به همان اتم A است برآوردی از جمعیت الکترونی در پیش آن اتم به دست می دهد. این بخش (6.24) را ما جمعیت خالص N_A (Net Atomic Population) برای اتم A می نامیم.

$$N_A = \sum_{\mu(A)} \sum_{\nu(A)} P_{\mu\nu}^{AA} S_{\mu\nu}^{AA} \quad (6.25)$$

اگر ما بجایش ترمهایی را فرض می کردیم که به دو اتم A و B متعلق باشند، می توانستیم ارزیابی از تعداد الکترون ها در منطقه بین این اتم ها بکنیم. این بخش از (6.24) معمولاً به فزونی جمعیت O_{AB} (جمعیت همپوش Overlap Population) معروف است.

$$O_{AB} = 2 \sum_{\mu(A)} \sum_{\nu(B)} P_{\mu\nu}^{AB} S_{\mu\nu}^{AB} \quad (6.26)$$

بزرگی این ترم اندازه ی توان بستگی، در بستگی بین $A-B$ است. برای تعیین بار يك اتم در يك مولکول میلیکان معتقد است که فزونی جمعیت O_{AB} بایستی به دو

بخش تقسیم شود، آنچنانکه نصفش متعلق به A و نصف دیگرش متعلق به B باشد. با این روش جمعیت کل P_A (جمعیت اتمی بزرگ "Gross Atomic Population") برای اتم A معین می شود مانند :

$$P_A = N_A + \sum_B O_{AB} \quad (6.27)$$

این تعیین شرط طبیعی را برآورده می کند

$$\sum_A P_A = n \quad (6.28)$$

بار اتم A یعنی Q_A داده می شود با

$$Q_A = Z_A - P_A \quad (6.29)$$

که در آن Z_A عدد اتمی است.

این تعیین "بار" به نوعی خوشرفتار است. در يك مولکول در حقیقت امکان این نیست که گفته شود که این یا آن تعداد الکترون در يك اتم داده شده، وجود دارد. بزرگی P_A به شدت به اوربیتال اتمی که بر می گزینیم بستگی خواهد داشت. برای اینکه به يك مقدار حقیقی دست یابیم بایستی پایه ها میزان باشند، بدین معنی که انتخاب اوربیتال های اتمی بایستی پایه ها میزان باشند بدین معنا که انتخاب اوربیتال های اتم بایستی هم ارز (همساوی) برای تمامی اتم های مولکول باشد. در مواردی افراطی که آنجا آناکاری جمعیتی (تحلیل جمعیتی) بهم می ریزد. ما می توانیم آن را يك بسط مرکزی بنامیم که در آنجا اوربیتال های مولکولی به وسیله اوربیتال های اتمی که روی یکی از اتم ها مرکزیت یافته بسط داده می شوند. يك

تحلیل روی شمایی که در بالا ترسیم کردیم بایستی همه الکترون ها را روی يك اتم جایگزین کند.

درست است که آنا کاری جمعیتی يك وسیله نامطمئن است ولی با این همه می تواند اطلاعات ارزشمندی از توزیع الکترون در يك مولکول را به دست دهد. ما اطلاعاتی را که نشان می دهد که در کجا مولکول با فراوانی و یا کاهش الکترون ها روبرو هستیم، که به نوبه خود امکانی را برای ما بوجود می آورد که به طور کیفی خواص فیزیکی و شیمیایی مولکول را حدس بزنیم.

از طریق متد اوربیتال های مولکولی امکان این به دست آمد که تعریفی کیفی از بستگی های شیمیایی در مولکولهای چند اتمی به دست داده شود. متد هارتری – فوک هم امکان محاسبه کمی بسیاری از خواص فیزیکی را که اغلب با دقت بسیار بالایی انجام می شود، به وجود آورد.

به نظر می آید زیادی بین تعریف بستگی شیمیایی که به وسیله اوربیتال های مولکول داده می شود و تئوری قدیمی جفت الکترونی وجود داشته باشد. مطابق این مدل دو اتم به وسیله يك یا چند جفت الکترونی که بین اتم ها تقسیم شده بهم بسته می شوند. مدل اوربیتال مولکولی، چنانکه در ابتدا دیدیم يك چنین تعریفی را از مولکول های دو اتمی به دست می دهد. در مولکول هیدروژن پیکر بندی الکترونی $(1\sigma_g)^2$ جوابگوی جفت الکترونی که در اوربیتال مولکولی $1\sigma_g$ حرکت می کند و دارای چگالی الکترونی متمرکز در منطقه بین پروتون هاست. مولکول N_2 با پیکر بندی الکترونی $(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(2\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\sigma_g)^2$ دارای سه جفت الکترونی در اوربیتال های مولکولی متصل کننده $(1\pi_u, 2\sigma_g)$ است.

در يك مولکول چند اتمی موقعیت يك دفعه متفاوت می شود اوربیتال های مولکول به طور عموم سایه روی تمامی اتم های مولکول می افکنند. به عنوان مثال، يك مولکول آب (در صفحه xy با محور x به عنوان محور تقارن) فرض کنید. اوربیتال های مولکول دارای شکل های تخمینی زیر می باشند.

$$\begin{aligned}\phi_1 &= (1s)_O \\ \phi_2 &= 0.82(2s)_O + 0.12(2p_x)_O + 0.15[(1s)_{H_1} + (1s)_{H_2}] \\ \phi_3 &= 0.58(2p_y)_O + 0.52[(1s)_{H_1} - (1s)_{H_2}] \\ \phi_4 &= 0.55(2s)_O - 0.76(2p_x)_O - 0.31[(1s)_{H_1} + (1s)_{H_2}] \\ \phi_5 &= (2p_z)_O\end{aligned}$$

دو اوربیتال مولکولی ϕ_2 و ϕ_3 برای هر دو اتم هیدروژن بستگی دهنده هستند. ϕ_5 کاملاً در اتم اکسیژن جایگزین شده است. آن شامل يك جفت الکترون متصل نشده (جفت تنها "Lone Pair") است. و بالاخره اوربیتال ϕ_4 بطور ضعیفی بستگی ندهنده است (Anti-binding).

این تعریف از بستگی شیمیایی H_2O تفاوت فاحشی از تصویر کلاسیک دارد، که آنجا ما يك جفت الکترون را روی بستگی $O-H$ ها و دو جفت الکترونی با بستگی را روی اتم اکسیژن قرار می دادیم. پنج اوربیتال مولکولی بالا جوابهای معادله ی هارتری - فوک (5.24) هستند.

آنها تنها ترتیب اوربیتالهای ممکن نیستند که انرژی کل را برای سیستم کمینه می کنند. چنانکه بیاد می آوریم، دترمینان اسلاتر برای تبدیلات یکتایی اوربیتالهای اسپین نامتغیر باقی می ماند. ما از این مورد استفاده کردیم تا معادله HF را به شکل ساده (5.24) بدست آوریم. همان خاصیت را می توان حالا برای بدست آوردن توضیحی برای بستگی شیمیایی که با نوع کلاسیک اش مطابقت دارد، بکار برد. ما تبدیلی از اوربیتالهای مولکولی انجام می دهیم چنانکه اوربیتالهای جدید تا بالاترین حد ممکن روی يك یا يك جفت اتم جایگزین شوند.

چندین محك مختلف نیز می توان برای تعیین جایگزینی بکار برد. برای مولکول آب اوربیتالهای جایگزین شده ظاهری تقریباً به شکل زیر خواهند داشت:

$$\phi'_1 = (1s)_O$$

$$\phi'_2 = -0.01(2s)_O + 0.56(2p_x)_O + 0.38(2p_y)_O + 0.58(1s)_{H_1} - 0.20(1s)_{H_2}$$

$$\phi'_3 = -0.01(2s)_O + 0.56(2p_x)_O + 0.38(2p_y)_O + 0.20(1s)_{H_1} - 0.58(1s)_{H_2}$$

$$\phi'_4 = 0.68(2s)_O - 0.19(2p_x)_O + 0.71(2p_z)_O$$

$$\phi'_5 = 0.68(2s)_O - 0.19(2p_x)_O - 0.71(2p_z)_O$$

ما می بینیم که هر کدام از اوربیتالهای جایگزینی شده ϕ'_2 و ϕ'_3 معرفی کننده ی يك جفت الكترونی بستگی دهنده در پیوند $O-H$ است. در حالیکه ϕ'_4 و ϕ'_5 متعلق به جفت الكترونی نابسته ی اتم اكسیژن هستند. این تصویر بیشتر در تخالف با توصیف كلاسیك ساختمان الكترونی مولكول آب است.

پیوستها

پیوست 1 :

هنگامیکه روی یون H_2^+ کار می کردیم انتگرالهای زیر را بکار بردیم.

$$S_{AB} = \int \chi_A \chi_B d\nu \quad (A1.1)$$

$$H_{AA} = E_H - \int (1/r_B) \chi_A^2 d\nu \quad (A1.2)$$

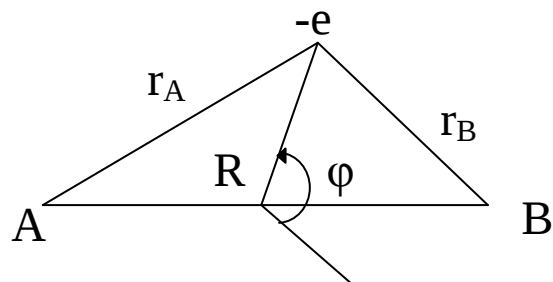
$$H_{AB} = E_H S_{AB} - \int (1/r_A) \chi_A \chi_B d\nu \quad (A1.3)$$

برای اینکه آن انتگرالها را محاسبه کنیم که شامل عبارات بالا هستند ما مختصات بیضوی را بکار می بریم :

$$\mu = \frac{r_A + r_B}{R} \quad 1 \leq \mu < \infty \quad (A1.4)$$

$$\nu = \frac{r_A - r_B}{R} \quad -1 \leq \nu < 1 \quad (A1.5)$$

زاویه ϕ بین دو صفحه که یکی شامل آن سه ذره و دیگری صفحه ی اختیاری افقی است، می باشد.



عنصر حجمی در مختصات بیضوی می شود.

$$dv = \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi \quad (A1.6)$$

ما در ابتدا انتگرال فزونی S_{AB} را محاسبه می کنیم.

$$\begin{aligned} S_{AB} &= \int \chi_A \chi_B dv = \frac{1}{\pi} \int e^{-(r_A+r_B)} dv = \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} e^{-\mu R} \cdot \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi = \\ &= \frac{R^3}{4} \left[2A_2(R) - \frac{2}{3}A_0(R) \right] \end{aligned} \quad (A1.7)$$

در بالا علامت $A_n(a)$ را به جای انتگرال

$$A_n(a) = \int_1^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n! e^{-a}}{a^{n+1}} \sum_{k=0}^n \frac{a^k}{k!} \quad (A1.8)$$

قرار دادیم.

با استفاده از فرمول (A1.8) بالاخره

$$S_{AB} = e^{-R} \left[1 + R + \frac{1}{3} R^2 \right] \quad (A1.9)$$

بدست می آید. به همین صورت حالا

$$\int (1/r_B) \chi_A^2 d\nu = \frac{1}{\pi} \int_{-1}^{\infty} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \frac{2}{R(\mu - \nu)} e^{-R(\mu - \nu)} \cdot \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\varphi =$$

$$\frac{R^2}{2} \int_{-1}^{\infty} \int_{-1}^1 (\mu - \nu) e^{-R(\mu - \nu)} d\mu d\nu = \frac{R^2}{2} [A_1(R)B_0(R) + A_0(R)B_1(R)]$$

که آنجا

$$B_n(a) = \int_{-1}^1 x^n e^{-ax} dx = (-1)^{n+1} A_n(-a) - A_n(a) \quad (A1.9)$$

که به کمک (A1.8) و (A1.9) می شود

$$\int (1/r_B) \chi_A^2 d\nu = \frac{R^2}{2} [A_0(R)A_1(-R) - A_1(R)A_0(-R) - 2A_0(R)A_1(R)] =$$

$$= \frac{1}{R} [1 - e^{-2R}(1 + R)]$$

و بدین صورت

$$\int (1/r_A) \chi_A \chi_B d\nu = R^2 A_1(R) = e^{-R}(1 + R)$$

پیوست 2

تئوری و یريال Virial theorem برای سیستم چند اتمی

فرض کنید که ساخت الکترونی برای يك مولکول با تابع موج $\psi(x, X)$ مشخص شود که در آنجا $x = (x_1, \dots, x_{3n})$ کوتاه شده مختصات الکترون است و $X = (X_1, \dots, X_\mu, \dots)$ مشخص کننده مختصات هسته است. ما این عبارت را با جایگزاری فاکتور k برای مختصات بهسازی می کنیم. توابع موج معیار (اندازه) بعد از نرمال شدن، می شوند:

$$\psi_k(x, X) = k^{\frac{3n}{2}} \psi(kx, kX) \quad (A2.1)$$

حال ما می خواهیم انرژی متعلق به این عبارت را بدست آوریم. برای اینکار ما علائم زیر را برای مقادیر چشمداشتی عملگرهای انرژی جنبشی و انرژی پتانسیل بکار می بریم:

$$\langle \hat{T} \rangle = T(k, X) = \int \psi_k^*(x, X) \hat{T} \psi_k(x, X) d\nu_1, \dots, d\nu_n \quad (A2.2)$$

$$\langle \hat{V} \rangle = V(k, X) = \int \psi_k^*(x, X) \hat{V} \psi_k(x, X) d\nu_1, \dots, d\nu_n \quad (A2.3)$$

که آنجا علائم نشانگر مقادیر چشمداشتی محاسبه شده بوسیله فاکتور معیار و مختصات هسته است. جایگزاری () و عبارت عملگر انرژی جنبشی بدست می دهد:

$$T(k, X) = k^{3n} \int \psi^*(kx, kX) \sum_{i=1}^{3n} \left\{ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \right\} \psi(kx, kX) dx_1 \cdots dx_{3n} \quad (A2.4)$$

برای محاسبه ی انتگرال ما مختصات معیاری را به صورت $u_i = kx_i$ معرفی کرده و توجه می دهیم که عملگر لاپلاس برای این مختصات می شود.

$$\sum_{i=1}^{3n} \frac{\partial^2}{\partial u_i^2} = \frac{1}{k^2} \sum_{i=1}^{3n} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \quad (A2.5)$$

حال بدست می آید.

$$T(k, X) = k^2 \int \psi^*(u, kX) \sum_{i=1}^{3n} \left\{ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial u_i^2} \right\} \psi(u, kX) du, \cdots du_{3n} \quad (A2.6)$$

انتگرال جوابگوی انرژی جنبشی برای توابع موج مندرج معیار نشده و مختصات هسته ای kX_μ است، چرا که

$$T(k, X) = k^2 T(1, kX) \quad (A2.7)$$

برای عملگر انرژی پتانسیل این رابطه بصورت

$$\hat{V}(kx, kX) = \frac{1}{K} \hat{V}(x, X) \quad (A2.8)$$

است و همین صورت بالا بدست می آید.

$$\hat{V}(kx, kX) = \hat{V}k(x, kX) \quad (A2.9)$$

به کمک (A2.7) و (A2.9) انرژی کل بصورت تابعی از فاکتور معیار و مختصات هسته ای بدست می آید.

$$E(k, X) = k^2 T(1, U) + kV(1, U) \quad (A2.10)$$

که آنجا ما مختصات هسته ای معیاری را دخیل کرده ایم.

$$U_\mu = kX_\mu \quad (A2.11)$$

مشتق گیری از انرژی را نسبت به مختصات χ_μ بدست می دهد.

$$\frac{\partial E}{\partial \chi_\mu} = k^3 \frac{\partial T(1, U)}{\partial U_\mu} + k^2 \frac{\partial V(1, U)}{\partial U_\mu} \quad (A2.12)$$

و مشتق نسبت به فاکتور معیار k می دهد.

$$\frac{\partial E}{\partial k} = 2kT(1, U) + V(1, U) + \sum_\mu X_\mu \left\{ k^2 \frac{\partial T(1, U)}{\partial U_i} + k \frac{\partial V(1, U)}{\partial U_i} \right\} \quad (A2.13)$$

یا بعد از جایگزاری (A2.7)، (A2.8) و (A2.12)

$$\frac{\partial E}{\partial k} = \frac{1}{k} \left\{ 2\langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V} \rangle + \sum_{\mu} X_{\mu} \frac{\partial E}{\partial X_{\mu}} \right\} \quad (A2.13)$$

برای يك تابع موج، که بطور صحیح درجه بندی شده (معیار شده) یعنی فاکتور معیار چنان معین شده که انرژی يك کمینه دارد، این مشتق صفر است. برای يك چنین تابع موجی تئوری ویريال برآورده می شود.

$$2\langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V} \rangle + \sum_{\mu} X_{\mu} \frac{\partial E}{\partial X_{\mu}} = 0 \quad (A2.14)$$

تئوری ویريال آشکارا برای توابع ویژه ی عملگر هامیلتونی صادق بوده و بوضوح برای جوابهای تخمینی معادله شرودینگر نیز صادق است، بشرطی که آنها دقیق درجه بندی شده باشند. مخصوصا برای نقطه تعادل مولکول

$$2\langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V} \rangle = 0 \quad (A2.16)$$

صادق است.

دقت شود که این معادله برای نقطه تعادل محاسبه شده اعتبار دارد. که متفاوت از آزمایشی با محاسبه تخمینی است. برای يك مولکول دو اتمی با فاصله بستگی R تئوری ویريال با شکل ساده شده ی زیر فرض می شود.

$$2\langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V} \rangle + R \frac{dE}{dR} = 0 \quad (A2.17)$$

