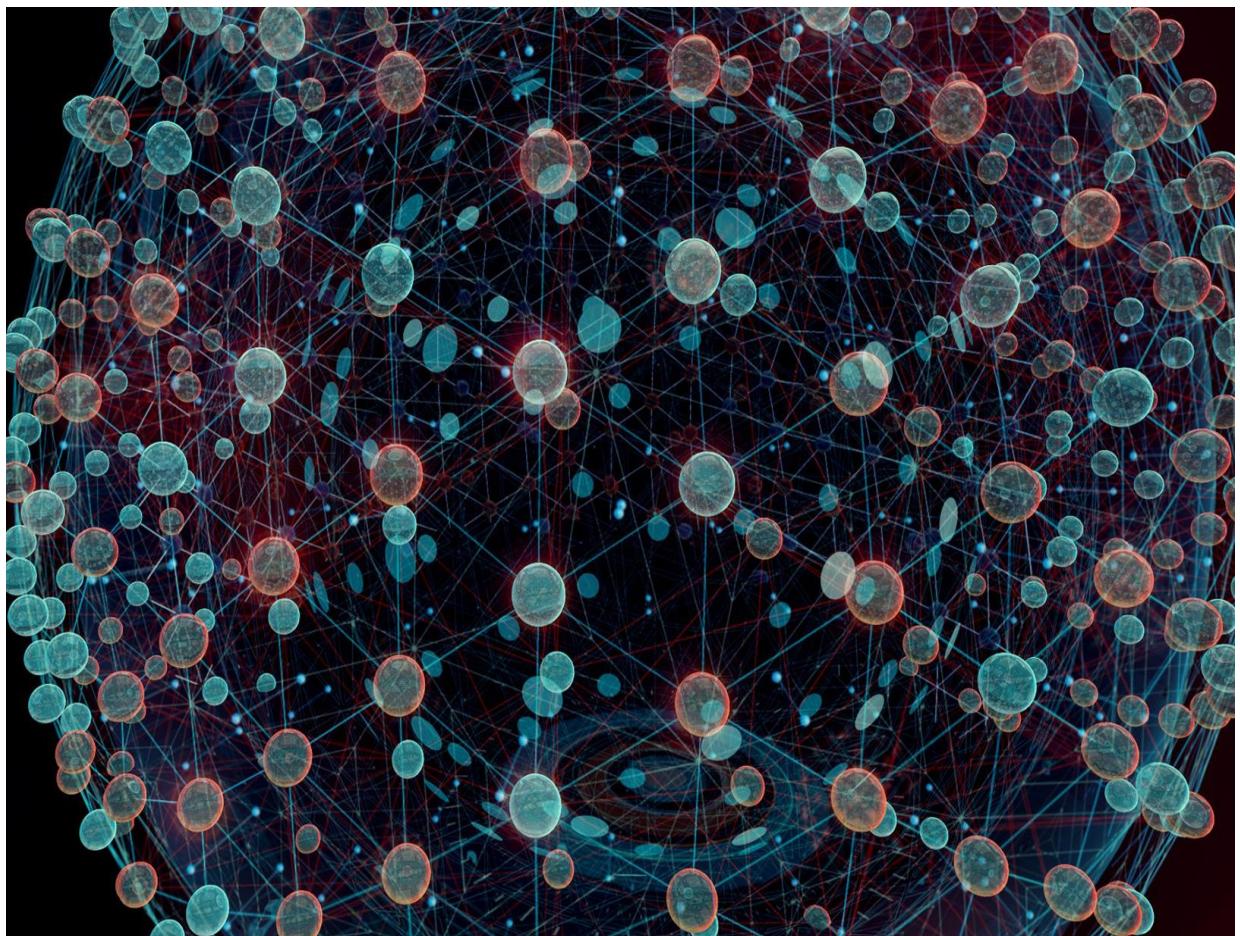


تئوری اوربیتالهای مولکول



تألیف : بیورن روس

برگردان: دکتر شیرزاد کلهری

برگردان این کتاب را به استاد گرامیم جناب آقای حسین تنهاشی تقدیم می‌دارم!

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

P.W. Atkins، Molecular quantum mechanics،
Clarendon Press (Oxford 1970)
به این طرف مراجعه داده خواهد شد.

ISBN 9789163784163



9 789163 784163

90000



فهرست

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

.(Population Analysis) -(1)

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 زمرة ی معدود اساتیدی بودند که ما شاگردان از ایشان چیز یاد گرفتیم! از بکار بردن واژه ی معدود قصدم تووهین به اساتید دیگرم نیست. ولی متسفانه بسیاری از استادان ما از آموختن بیزار بودند. یا شاید بساط علمی نداشتند. ولی استاد تنهائی از ابتدای کلاس برایمان می آموختند. بسیار جدی و متین! از کنش‌های شیمی آلی تا شیمی معدنی! از اسید سلفوریک گرم و غلیظ تا جوهر سقر یا تربیانتین! از عناصر جدول مندلیف تا اربیتالهای دمبلي شکل! وقتی دانشگاه را شروع کردم هر چند که رشته ی فیزیک را انتخاب کرده بودم ولی در درس شیمی از تمامی همکلاسانم یک سر و گردن بالاتر بودم! اینرا مدیون استاد بزرگوارم جناب آقای تنهائی هستم. این ترجمه ی ناقابل را تقدیم ایشان می‌کنم و امیدوارم که این بی‌بصاعتها مرا خود به زرگ واری به ببخشدند.

از شادروان پروفسور 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 بخارتر 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 ای 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 باستی 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 هارتی - فوک خواهد بود که در جای خود ما را به پایه های مدل های بیشتر و ساده ای دیگری می برد. از آنجلمه روش پاریسی - پار - پول (Pople, Parr, Paris) برای سیستم الکترونی π و متند CNDOr که آنرا گسترش داده است.

معادله شرودینگر برای اتم هیدروژن را، بطور دقیق می توان حل کرد. توابع حالتی که حرکت الکترون را دور هسته ای 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 دارد. به این دلیل است که ما از پوسته الکترونی مختلف برای مقادیر مختلف n صحت می کنیم. پوسته درونی یا $s_1(1 = n = 0)$ فقط یک اوربیتال را در بر می گیرد، پوسته بعدی که $(n = 2)$ است چهار اوربیتال s_2 ، p_{2-1} ، p_{20} ، p_{2+1} را دارد و غیره.

حرکت الکترون ها فقط با اعداد کوانتمی n و l و m معین نمی شوند. الکترون ها، دارای تکانه ای زاویه ای اسپین s نیز هستند که برای الکترون ها (ممنت 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 آتكینز Atkins مراجعه کنید).

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

برای اتم هایی با الکترون های زیاد تصویر بالا از حرکت الکترون بوسیله دافعه موجود بین الکترون ها تعديل 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 تعديل شود، می توان این حرکت را همچنان با اعداد کوانتمی n ، l ، m و m_s توضیح داد. طبیعتنا اوربیتالها، دارای شکل ظاهری متفاوتی بوده و انرژیشان نیز بستگی به n و l خواهد بود. این بین معنی است که پوسته الکترونی $2 = n$ 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 $l = 1$ که در اینجا انرژی اوربیتال s_2 ، پائین ترین است.

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

دو الکترون نمی توانند دارای عدد کوانتمی 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 کوانتمی اسپینی نداریم. بنابراین برای اتم هلیوم بایستی پوسته s_1 پر شود. این حالت را، ما هلیوم دارای پیکربندی الکترونی (s_1^2) درحال 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.

حال 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.

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

هوند (Hund) نشان داد که می‌توان در حالت $\infty \rightarrow R$ نیز به نتایج جالبی رسید. این دومین حالت حدی ($\infty \rightarrow R$)، 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 باقیستی انتظار داشت که تغییر توزیع الکترونی که به بستگی شیمیایی منجر می‌شود، نیز کوچک باشد.

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

هنگامیکه یک الکترون خود را در نزدیکی یکی از هسته‌های اتم می‌یابد، موقعیتی بصورت اوربیتال s_1 برای آن اتم هیدروژن تلقی می‌شود.

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

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

در رابطه‌ی بالا N ثابت نرمالیزه است. این متند در صدد ساختن اوربیتال های مولکول بوده و به متند LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) معروف است و معنی ترکیب خطی اوربیتالهای اتم می‌باشد.

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) می‌توان حالت خاصی از بسط عمومی معادله‌ی 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 می‌دهد. برای اینکار، N نیز در عمل بایستی قابل اندازه‌گیری بوده و همچنین بنظر می‌رسد 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) هارتی - فوک گرفته تا روش تخمین‌های بیشتری چون ⁽¹⁾*CNDO*، ⁽²⁾*PPP* و غیره استفاده شده است.

پس از مقدمه‌هایی که درباره‌ی یون H_2^+ و ساخت الکترونی مولکولهای دو اتمی بیان کردیم، به تخمین‌ها می‌پردازیم که پایه‌شان در متدهارتی - فوک نهفته است. بنابراین معادله‌ی هارتی - فوک را اثبات خواهیم کرد.

روش اوربیتال‌های مولکولی می‌تواند یک راه حل تخمینی برای معادله شرودینگر باشد چرا که این روش، تاثیر متقابل لحظه‌ای میان الکترون‌ها را در نظر نمی‌گیرد. در این باره که به تاثیر همبستگی (*Correlation effect*) مشهور است در فصل‌های آینده سخن خواهیم گفت.

واحدهای اتمی، در راستای این کتاب استفاده خواهد شد. واحد طول بصورت زیر

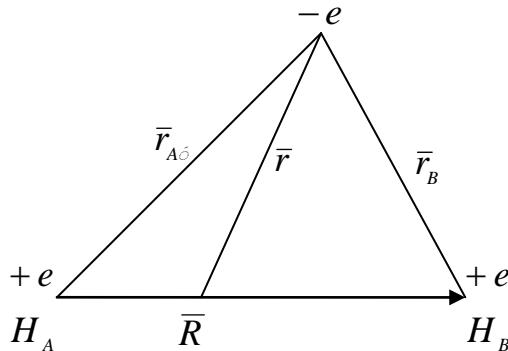
$$a_0 = \hbar^2 m_e^{-1} e^{-2}$$

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

فصل دوم

مولکول یون هیدروژن H_2^+

برای اینکه بدانیم که چگونه اوربیتالهای اتمی فراهم می‌شوند اولین مثال را با یک 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 61. 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 بون H_2^+ را بوضوح در تصویر بالا می‌توان 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 براین است که موقعیت هسته‌ها ثابت مکانی دارند. دلیل اینکه چرا این فرض را کرده ایم پیشتر توضیح خواهیم داد. الکترونها در یک میدان کولنی با پتانسیل

$$\hat{V} = -\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \tag{2.1}$$

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

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

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 پروتون‌ها تغییر خواهد کرد. R خود نیز جزو پادامترهای است. ما تابع موج را در حالت پائین‌ترین موقعیت اش، یعنی در حالت پایه با φ نشان می‌دهیم، 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 $H_A^+ + H_B$ 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 $\chi(r)$ است که اوربیتال $1s$ در اتم هیدروژن می باشد. برای اینکه جوابی تخمینی برای یک R 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 (*Variation Method*) بدست می آوریم. بر طبق این متد (نگاه کنید به کتابهای شیمی کوانتمی).

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

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.

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

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) $H_{AA} = H_{BB}$ از رابطه (2.7) از حقیقی (Real) بودن χ_A و χ_B و همچنین رابطه $H_{AB} = H_{BA}$ 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 می‌دهد.

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

برای یافتن مقدار نهایی E ، مشتق‌ها را مساوی صفر قرار می‌دهیم. که به کمک (2.7) و (2.8) و با سیستم معادلاتی زیر بدست می‌آید.

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

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 را می‌دهد، که مقادیر ممکن E را معین می‌کند.

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

این معادله دارای دو جواب است:

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

که با جاگزاری در (2.11) رابطه‌ی 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 علامت‌های g و u برای هر دو جواب بالا را به بعد موكول می‌کنیم.

مقادیر C_A و C_B با شرط اينکه φ بايستی نرمال باشد، معين می‌شوند. یعنی N در معادله (2.6) باید برابر 1 باشد. که رابطه‌ی زير 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 انرژی‌های E_u و E_g را نيز محاسبه خواهیم کرد. برای اينکار در ابتدا بايستی انتگرال‌های

χ_B 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) فرار 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.

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

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

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

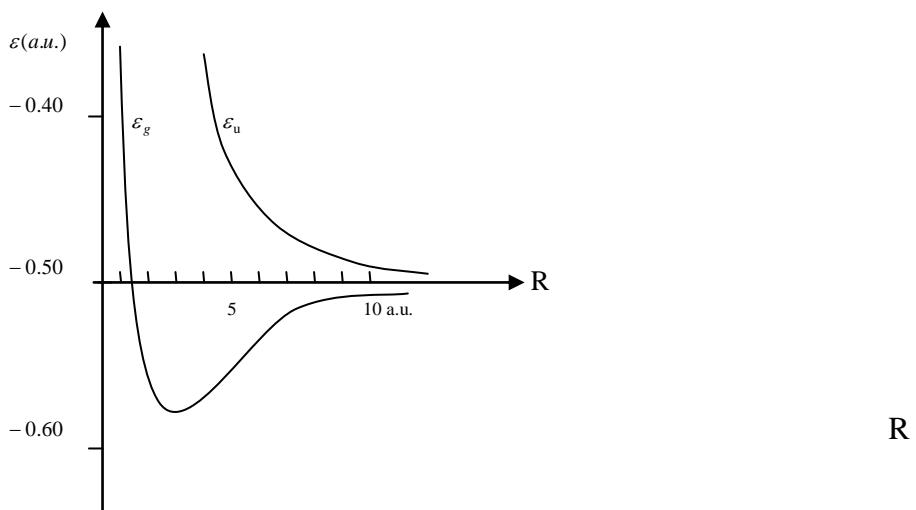
حال با در دست داشتن روابط (2.23) تا (2.25) برآحتی می توانیم انرژیهای E_g و E_u را محاسبه کنیم. برای بدست آوردن انرژی کل که تابعی از R باشد بایستی انرژی دافعه $1/R$ را که بین پروتون هاست با انرژی الکترون جمع کنیم. ما انرژی کلی را که می خواهیم محاسبه کنیم با ϵ_g و ϵ_u نمایش می دهیم، لذا خواهیم داشت.

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

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

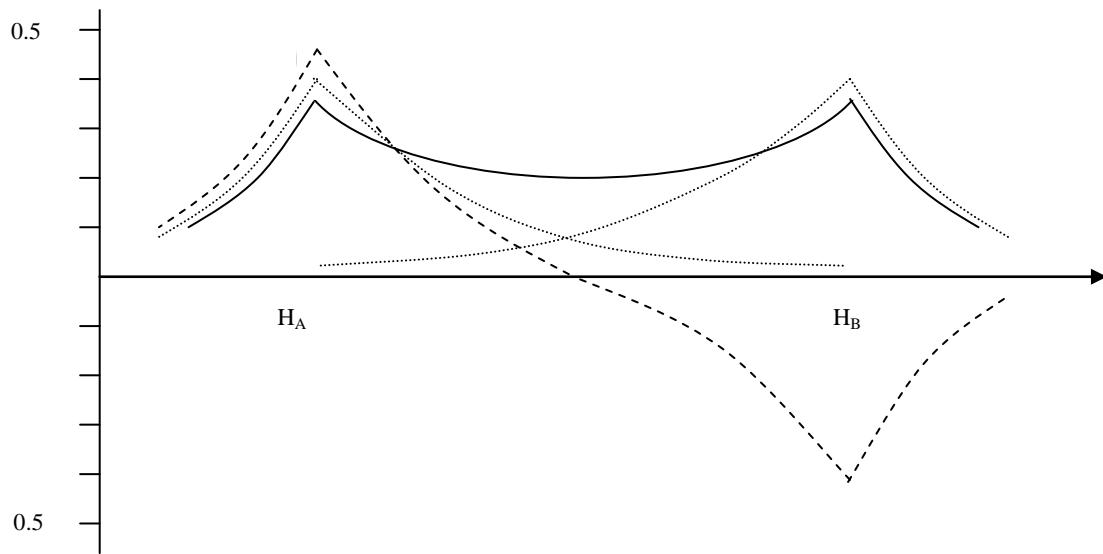
(در هر دو حالت $R \gg 1$ است. م) از عبارات جانبی بالا برای انرژی کل، می بینیم که جواب φ_1 با انرژی کل ε_g پاسخ حالت پیوند دهی (جانبه ای) بوده، بنا براین، تا زمانی که حالتی با انرژی ε_u حالت دافعه داشته باشد، $E_H < \varepsilon_g$ میباشد.

شکل(2.2) منحنی انرژی را برای هر دو حالت نشان می دهد. بانگاهی به منحنی می بینیم که (R_g) یک کمینه برای $R = 1.32\text{\AA}$ دارد. (توجه کنید که واحد روى منحنی واحد اتمی است که با $a.u.$ نشان داده می شود که برابر است با $1au = 0.529177\text{\AA}$). انرژی بستگی محاسبه شده برابر است با 1.7eV (مقدار آزمایشگاهی برابر با 1.06\AA و 2.78eV 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 جوابهای 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_u و φ_g 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 اتمها 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 یک صفحه گرهی عمود بر محور مولکولها دارد که از مرکز تقارن گذشته است. که در حالت معکوشش 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 الکترونهای موجود در φ_g زمان بیشتری را بین هسته های اتم ها سپری می کنند تا الکترونهای موجود در φ_u .



شکل 2.3 اوربیتال اتمها χ_A و χ_B (.....) هم‌مان اوربیتالهای مولکول φ_g (—) و φ_u (---) برای مولکول یون H_2^+ دیده می‌شوند. شکل فوق شکل ظاهری اوربیتالها را در طول محور مولکول نشان می‌دهد. فاصله بین $H_A - H_B$ برابر است با 1.32\AA (2.5a.u.)

ما می‌توانیم این را بوضوح بوسیله محاسبه چگالی احتمال ρ_g و ρ_u نمایش دهیم که مشابه حالت‌های φ_g و φ_u هستند. چگالی احتمال را بوسیله مجازور قدر مطلق توابع موج بدست می‌آورند.

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

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

چگالی الکترونها می‌توانند قابل مقایسه با چگالی که می‌توانستیم پیش از پیوند شیمیایی شان بدست آوریم، باشند. الکترونی که گاهی در اوربیتال χ_A و گاهی در χ_B یافت شود. ما فرض می‌کنیم 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 می‌شوند. در آنجا چگالی‌ها نسبت به محور مولکول رسم شده‌اند.

چنانکه در شکل دیده می‌شود تمرکز الکترونی برای φ_g در منطقه‌ی بین اتمها افزایش یافته است. چون این عاملی است که ما را به پتانسیل جاذبه‌ای راهنمایی می‌کند. لذا ما اوربیتال φ_g را پیونددۀ می‌نامیم. اما در همان منطقه برای حالت φ_u با کاهش چگالی الکtron مواجهیم و پتانسیل دافعه است. در یک مولکول چند اتمی اوربیتالهای مولکول با چندین اتم مواجه است. اگر منطقه‌ی بین دو اتم گره نداشته باشد اوربیتالهای مولکولی پیونددۀ 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 **ناپیوند ده با ضد پیوند** فرق می کند. مترجم) جلوتر چندین مثال برای اوربیتالهای مولکولی دارای این خواص آورده شده است.

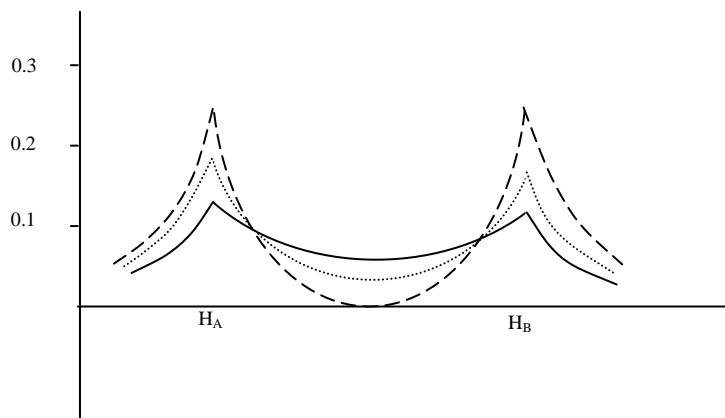
برای اینکه بدانیم کدامین ترمها در عبارت مربوط به انرژی، پتانسیل جاذبه ای را بدست می دهند، ما بایستی، انتگرالهای H_{AA} و H_{BB} ، یعنی روابط (2.21) و

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

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 تشذیب** (*Resonance Integrals*) می نامند. دقت داشته باشیم که برطبق این دو نام متفاوت رابطه زیر برقرار است.

$$|\varepsilon_u + 1/2| > |\varepsilon_g + 1/2| \quad (2.30)$$

حالت ضد پیوند به عبارت دیگر بیشتر دافعه بوده در حالیکه حالت پیوندده بیشتر جاذبه است. این به این مفهوم است که بعنوان مثال اگر یک الکترون در φ_g قرار دهیم و یکی دیگر در φ_u این ما را به سوی حالت دافعه می‌راند.



شکل 2.4 چگالی الکترون در یون H_2^+ . شکل چگالی را در طول محور مولکول نشان می‌دهد. 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 $R \rightarrow \infty$ می‌رود جواب صحیحی برای اتم هیدروژن پیدا می‌کنیم (مقایسه شود با 2.4). همچنین ما در روابط (2.26) و (2.27) می‌بینیم که انرژی های E_g و E_u مقدار $E_H = -0.5 \text{ a.u.}$ را بخود می‌گیرند که انرژی حالت پایه اتم هیدروژن است. از

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

هنگامیکه $\rightarrow R$ می‌رود اوربیتال φ_g در حقیقت فراتر از اوربیتال $1s$ می‌رود، اما با نمای اوربیتالی اشتباه (1) به جای 2 مقایسه کنید با (2.3)). انرژی E_g

برابر $a.u. - \frac{3}{2}$ می‌شود، در حالیکه مقدار صحیح آن برای $He^+(1s)$ برابر $-2a.u.$

است. چه بر سر اوربیتال φ_u می‌آید خود حکایتی دشوار بوده و نمی‌توان مستقیماً آنرا دید. یک تحلیل نزدیکتر نشان می‌دهد که ما یک اوربیتال از تیپ p (P-type) داریم. (2.31)

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 وردشی *Variation method* مانه تنها می‌توانیم ضرایب C_A و C_B را از (2.5) بدست آوریم بلکه می‌توانیم انرژی را با ملاحظه‌ی توان اوربیتال کمینه کنیم. برای $R=\infty$ متغیر r مقدار 1 را بخود می‌گیرد ولی برای $R=0$ ، $\varphi_u = \zeta$ است. برای He^+ نیز جواب صحیحی می‌دهد (اما این مورد برای $\varphi_g = 2$ همچنان صادق نیست).

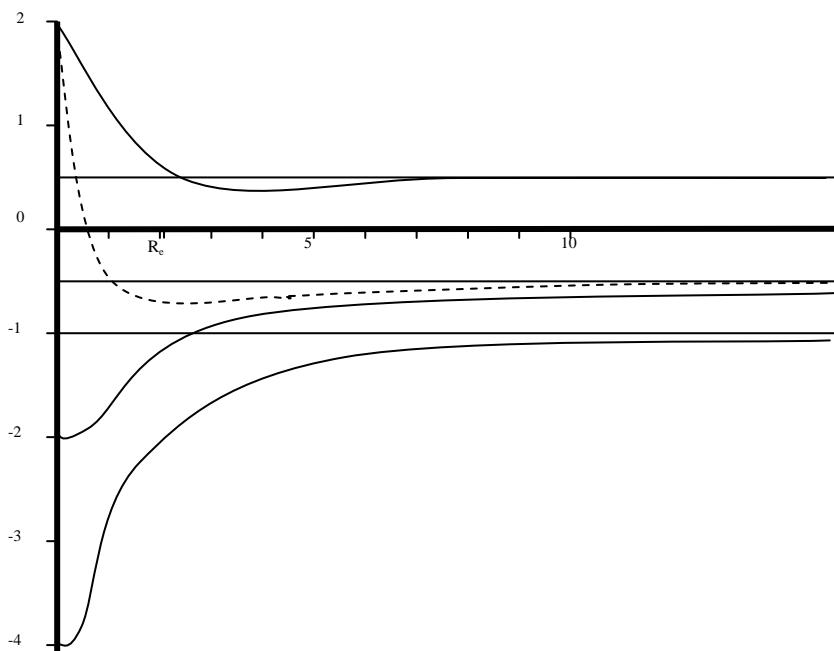
با بهسازی اشاره شده برای عبارات بالا، فاصله تعادل تا 1.06 \AA و انرژی بستگی تعادل 1.24 eV (81% مقدار صحیح) محاسبه خواهد شد. مقدار توان اوربیتال در حالت

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

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

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 ($\langle \hat{T} \rangle_g$ و $\langle \hat{V} \rangle_g$) 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 E_g و خطوط افقی مقادیر را برای $R = \infty$ نشان می دهند.

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

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

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

$$\Delta \langle \hat{T} \rangle_g = \frac{1}{2} \Delta \epsilon_g = \frac{1}{2} \langle \hat{V} \rangle_g$$

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

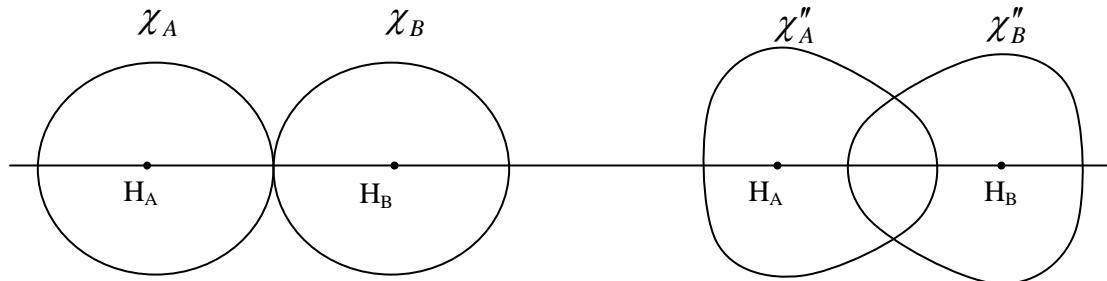
(2-33) منفی است چرا که $\langle \hat{T}_g \rangle < 2$ کند تراز مقدار $\langle \hat{V} \rangle$ افزایش می‌یابد.

حقیقت این است که $\langle \hat{T}_g \rangle$ در ابتدا یعنی هنگامیکه اتمها بهم نزدیک می‌شوند کاهش می‌یابد. شکل (2.5) تمامی این اتفاق‌ها را که چگونه انرژیهای مختلف با تغییر R تغییر می‌یابند را نشان می‌دهد.

با افزودن چندین ترم می‌توانیم عبارتهای بالا را بهبود بخسیم. مخصوصاً مهمترین آنها که به ترمهای قطبی (*Polarization terms*) معروفند. به جای اینکه اجازه بدھیم که χ یک اوربیتال خالص $1s$ باشد یک اوربیتال $-2p$ با ضرب فاکتور وزنی λ به آن می‌افزاییم:

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

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

$$\cdot \chi_B$$

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

انرژی کل را پایین می آوریم. ضریب λ (و توان اوربیتالی، اوربیتال - $2p$ نیز) با متدهای *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 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.

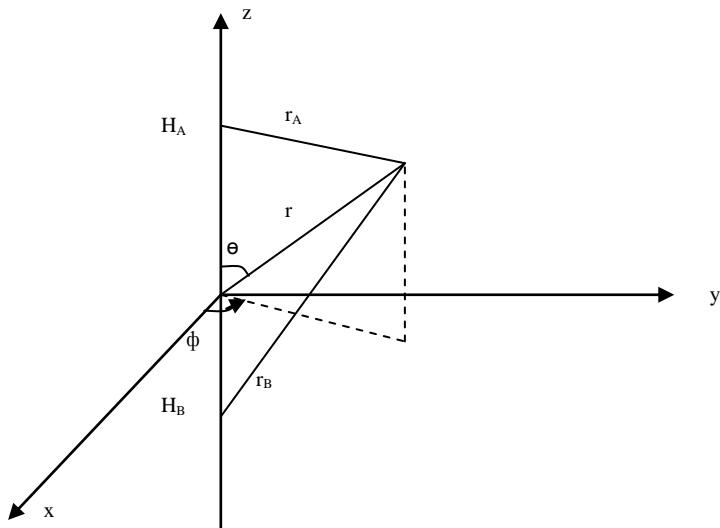
فصل 3

مدل پوسته ای برای مولکولهای دو اتمی

در فصل پیش ما با متدهای تخمینی، جوابهایی را برای حالت پایه و یک حالت برانگیخته برای یون H_2^+ پیدا کردیم. حال در این مبحث ما روی راه حلی با نقطه عزیمت عمومی تری جهت حل معادله شرودیگر 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. بعارت دیگر مشابهی برای ترازهای انرژی در اتمهای هیدروژن داشته باشیم.

این ساخت پوسته ای را بعدها می‌توانیم برای بحث کیفی ساخت الکترونی در پیش مولکولهای دو اتمی با هسته‌های یکسان (*Homonuclear*) [مانند، $N_2, O_2, H_2 \dots$ م.] استفاده کنیم، درست بهمان صورتی که یک سیستم پریودی برای اتمها درست می‌کنیم به کمک جوابهای اتم هیدروژن نیز (برای هسته‌های یکسان م.) یک سیستم خواهیم ساخت. ابتدا اوربیتالهای مولکولها را به وسیله تقارن آنها دسته بندی می‌کنیم. برای اینکار بایستی ببینیم که آیا عملگرهای $\hat{A}, \hat{B} \dots$ با عملگر هامیلتونی \hat{H} و همچنین با همیگر جابجا می‌شوند؟ تا توابع ویژه‌هایی 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 می‌گیریم، یکی گشتاور حرکتی روی محور z یعنی \hat{L} و دیگری عملگر وارونی $\hat{\tau}$. هر دوی این عملگرهای با \hat{H} جابجا می‌شوند. برای بحث پیرامون عملگر گشتاور حرکت، فرض می‌کنیم که بطور موقت یک محور مختصات کروی

(r, θ, ϕ) که در آن مرکز مولکول در مرکزین 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 ویژه‌ای است به شکل زیر

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

اوربیتالهای مولکولی را می‌توان بدین صورت نوشت، به کمک عدد کوانتمی m طبقه بندی کرد. عملگر هامیلتونی (2.2) فقط بستگی به متغیرهای Φ و \hat{T} دارد. که محتوی ترم زیرین است. (رجوح 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 مجدد m خواهد داشت. برای $m \neq 0$ تابع حالت واگنی دوباره (double degeneration) خواهد بود. معمولاً علائم زیر را برای اوربیتالهای مولکولی با مقادیر مختلف $|m|$ بکار می‌برند.

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

اوربیتالهای از نوع $\sigma (m=0)$ در چرخش حول محور تقارن کاملاً متقاضن بوده ولی اوربیتالهایی از نیپ π یک نقطه گرهی در میان همان محور دارند. در حقیقت عدد کوانتمی مغناطیسی برای اتمهای که به اوربیتالهای m مولکولها در اوربیتالهای اتمهای با همان عدد کوانتمی مغناطیسی منتقل می‌شوند که در آنها (منظور مولکولها. م) $R \rightarrow 0$ و یا $R \rightarrow \infty$ می‌رود، پس خواهیم داشت.

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

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:

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

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

$$\hat{i}\hat{i}\varphi \equiv \varphi = k^2\varphi \tag{3.7}$$

بنابراین $k = \pm 1$ می شود. توابع ویژه ای با مقدار ویژه $+1$ در وارونی شان نیز متقارن هستند (*grade*) در حالیکه آنها بیکار هستند 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 کوانتمی مغناطیسی یکسان باشند. بنابراین لازم نیست که اعداد کوانتمی (l و n) 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 $C_A = \pm C_B$ شود. بالاخره لازمه تقارن این است 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 مرز $R=0$ اوربیتالهای اتمی و اوربیتالهای مولکول برای He^+ همسانند (*Identical*)

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

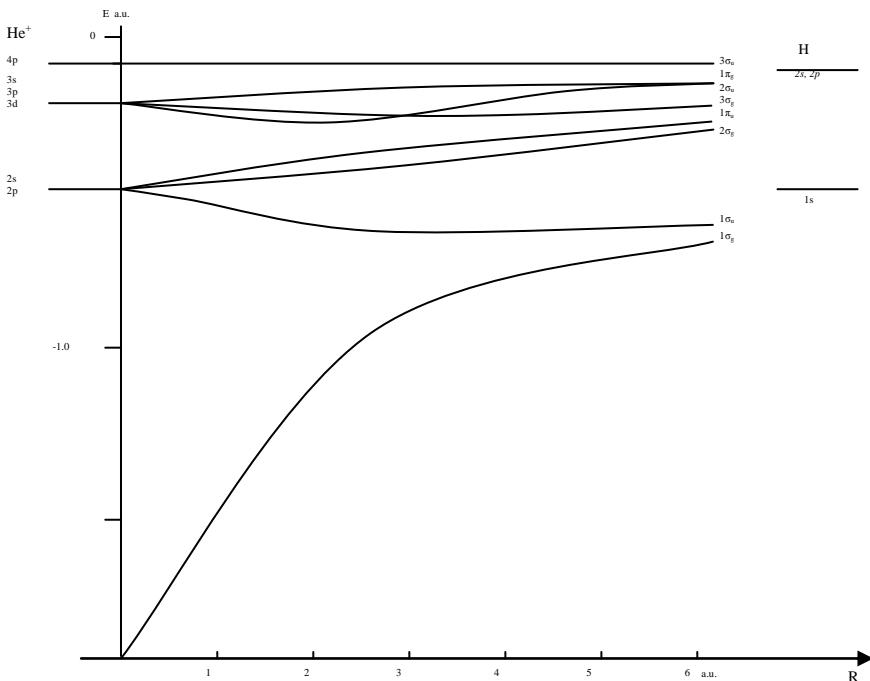
شکل(3.2) نشان می دهد که چگونه انرژی برای پائین ترین حالت نزد یون H_2^+ با فاصله بستگی R تغییر می کند. چنانکه از شکل نتیجه می شود ترتیب بین ترازها به طریق زیر خواهد بود :

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

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 موردنی ویژه است. چرا که ترازهای $2s$ و $2p$ واگنی هستند. در حالت کلی $E(2s)\langle E(2p)$ 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 کوانتمی یکسانی باشند، که در مورد مسئله ما بدین معنی است که هر اوربیتال مولکول حداقل می تواند شامل دو الکترون بوده، که آنهم دارای اسپینهای متفاوتی باشند. در رابطه (3.8) پوسته الکترونی از نوع σ اگر دو الکترون داشته باشد پر است. برای پر کردن 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.



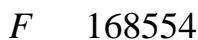
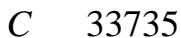
شکل 3.2 دیاگرام انرژی همبستگی برای بون H_2^+

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 بخسا 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 آنرا می سازند اوربیتالهای $2s$ خالص نیستند. به جایش آنها از مخلوط اوربیتالهای $2s$ و $2p$ بنام اوربیتالهای هیبرید تشکیل شده اند.

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

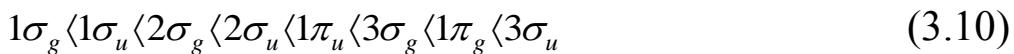
اوربیتالی از این نوع را هیبرید sp^x می نامند. شرط لازمی که این هیبرید ها ساخته شوند اینست که ترازهای انرژی $2s$ و $2p$ نزدیک بهمیگر قرار گیرند. این

اختلاف انرژی در سری $Li - F$ رو به افزایش می‌گذارد بدلیل اینکه هیبریدی شدن در ابتدای سری موثرترین است.



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

هیبریدی کردن انرژی بین $2\sigma_g$ و $2\sigma_u$ را کاهش می‌دهد. به جایش انرژی برای اوربیتال های $3\sigma_g$ و $3\sigma_u$ افزایش می‌یابد. اولین اوربیتال پیوند دهنده π یعنی اوربیتال $1\pi_u$ زیر $3\sigma_g$ قرار می‌گیرد 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 می‌شود (غیر از O_2 و F_2):



از طریق پر کردن الکترون‌ها به این پوسته‌ها حالا می‌توانیم تعریف درست و کیفی از ساخت الکترونی برای اولین ردیف مولکولی‌های 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 الکترونها اضافی در اوربیتال مولکولهای پیوند دهنده‌ی است.

مولکول هیدروژن H_2 دارای دو الکترون در $1\sigma_g$ است. معمولاً می‌گویند 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 باستی پیکری $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$ را داشته باشد. ما قبل اشاره کردیم که اوربیتال $1\sigma_u$ بیشتر دافعه است تا $1\sigma_g$ که پیوند دهنده است. هنگامی که هر دوی پوسته‌ها پر شوند یک حالت دافعه خواهیم داشت. این حالت شامل Be_2 هم می‌شود.

در سری $N_2 - B_2$ بیشتر و بیشتر اوربیتالهای پیوند دهنده پر خواهد شد. ما از سویی متوجه افزایش نسبتاً خطی انرژی تفکیک و از سوی دیگر کاهش فاصله پیوند می‌شویم. در O_2 و F_2 ما شاهد پر شدن اوربیتالهای مولکولی ناپیوند $1\pi_g$ می‌شویم، چرا که انرژی تفکیک کاهش یافته و فاصله پیوند افزایش می‌یابد. اگر ما یون O_2^+ را از طریق یونیزه کردن یک الکترون از $1\pi_g$ بوجود آوریم، انرژی تفکیک افزایش یافته و به 6.5 eV می‌رسد و از سوی دیگر فاصله پیوند به 1.12 eV کاهش می‌یابد. این یک نتیجه آزمایشگاهی است که نشان می‌دهد که شل ترین الکترون پیوند شده در O_2 خود را در اوربیتال مولکولی ناپیوند ده می‌یابد.

ما بدین صورت یک الکترون را در، N_2 یونیزه کنیم، انرژی پیوند به 8.7 eV کاهش یافته و از سویی فاصله پیوند به 1.12 eV افزایش می‌یابد. در اینجا بوضوح شل ترین الکترون پیوند خود را در اوربیتال مولکولی پیوند دهنده $3\sigma_g$ می‌یابد.

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

در فصل بعدی ما این ایده را توسعه می‌دهیم تا تئوری کمی برای ساختمان الکترونی مولکولهای چند اتمی دست بیابیم. این تئوری در حول درک اوربیتال مولکولی بنا خواهد شد. همچنانکه برای یون H_2^+ انجام شد اوربیتالهای مولکول با کمک 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 می‌نویسیم.

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

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

فصل چهارم

مدل یک ذره ای

در این فصل ما راجع به تخمین هایی که در اساس متدهای 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 یک اختلال در جوابهای غیر نسبیتی با آنها بر خورد 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:

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

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 (X, x) توابع متعلق به محورهای هسته ها بوده در صورتیکه ψ_{μ}^{el} توابع ویژه برای عملگر هامیلتونی شامل محورهای الکترونهاست.

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

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

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 یک جمله ای 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

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi^{el}\chi &= \sum_A \frac{m_e}{M_A} \left\{ -\nabla_A \Psi^{el} \nabla_A \chi - \frac{1}{2} \chi \nabla_A^2 \nu \Psi^{el} \right\} + \\ &+ E_{el} \Psi^{el} \chi + \Psi^{el} (\hat{T}_N + \hat{V}_{NN}) \chi = \epsilon \Psi^{el} \chi \end{aligned} \quad (4.12)$$

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 (X) به صورت انرژی پتانسیل اضافی در معادله شرودینگر برای هسته‌ها ظاهر می‌شود.

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

مفهوم‌سازی که ما را به (4.13) راهبری کرد معمولاً به تخمین بورن – اوپن‌هایمر معروف است. ما هشدار می‌دهیم که یکی از پیش‌فرضها برای اعتبار این مورد حالات الکترونی کاملاً جدا شده است. اگر این حالت جدا نمی‌شد ما هرگز نمی‌توانستیم از 8.4 تا 11.4 بررسیم.

4-2 تابع موج

یک الکtron خود را با مختصات مکانی (x_i, y_i, z_i) و مختصات اسپین s_i تعریف می‌کند. علامت گذاری کل برای این چهار مختصات می‌شود

$$x_i = (\bar{r}_i, s_i)$$

تابع موج دارای یک الکترون را اسپین اربیتال (*Spin-Orbital*) می نامیم و با علامت $(x_i)\psi$ نمایش می دهن. ما فرض خواهیم کرد که می توان اوربیتال مکانی را بصورت φ و تابع اسپین را بصورت ϑ قلمداد کرد.

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

اینجا تابع اسپین $(m_s = -1/2)$ و α_i و β_i است. $m_s = +1/2$ و یا α_i و β_i 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.

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

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

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

ما گاهی علامت خلاصه شده‌ی $d\tau$ را برای عناصر انتگرالی $d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_n$ به کار خواهیم برد. عبارت داخل علامت انتگرال برای مکانیک کوانتومی معنی زیر را می‌دهد.

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

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

در ضمن چون الکترون‌ها 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 $d\tau = d\tau_1 \cdots d\tau_n$ در این جابجایی نامتغیر می‌ماند، 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 یک 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 دوتابع خودشان با یک 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 ذارت یا متقارن است یا نا متقارن. هنگامیکه این خاصیت یکباره داده شود. عمل جابجایی برای محور مختصات متقارن بوسیله \hat{P}_{ij} با

عملگر هامیلتونی برای سیستم تغییر نمی کند. بسط زمانی برای تابع حالت بوسیله معادله‌ی 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. الکترون‌ها به گروه ذارت بنیادی فرمیون‌ها 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 شده‌ی مکانیک کوانتمی اصل پا ثولی است. هر الکترون دور خودش "حفره‌ای" 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 جایایی 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 درک موضوع : توابع موج برای الکترونها، پادمتران نسبت به محور مختصات الکترونهاست. یک جابجایی خوشرفتار P برای تابع موج، آنرا به فاکتور $(-)^P$ ضرب می کند. که آنچه 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 \hat{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 می‌دهد. ما همچنین می‌توانیم چگالی الکترونهای مستقل از اسپین، چگالی بار (P)، 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 (*Spin density*) Q را نیز در سیستم می‌توانیم از رابطه‌ی 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 می‌دهد.

مطابق تعریفی که در بالا شد، عبارت

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

تعداد الکترونها ضربر احتمال یافتن یک الکترون در واحد حجم dv حول نقطه \bar{r} را بدست می‌دهد. 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 می‌کند.

4.4 مدل تک ذره‌ای، دترمینان اسلامتر

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

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

ما علامت Φ را برای این در تابع موج کل بکار می‌بریم که نشان دهیم رابطه (4.34) تخمینی از جواب دقیق // برای معادله شرودینگر (4.9) است. معمولاً رابطه ای از نوع عبارت (4.34) را مدل تک – ذره‌ای (”مدل ذره‌ای مستقل“) (”One-particle Model“) می‌نامند. حرکت الکترونها مجرا 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 هسته‌های اتم و میدان میانگین بدست آمده از بقیه الکترونها حرکت می‌کند.

همچنین چون الکترونها ذرات همسانی هستند لذا به همان خوبی می‌توانستیم رابطه

زیر را بنویسیم

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

تمامی توابع حالت، که از رابطه (4.34) پیروی می‌کنند از طریق جابجایی مختصات الکترونها، باز همان حالت‌های الکترونی را تعریف می‌کنند. بنابراین عبارت عمومیتر یک ترکیب خطی از توابع ضرب شده‌ی بالا است.

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

جمع بالا تمامی جابجایی‌های \hat{P} را در بر می‌گیرد. بوسیله شرط (4.28) می‌توانیم ثابت‌های C_P را با شرط اینکه Φ نامتقارن باشد، بدست آوریم. اجازه دهید جابجاگر \hat{Q}^{-1} روی (4.35) که جابجاگر وارونی \hat{Q} است، عمل کنیم. هر دو جابجاگر دارای پاریته یکسان q هستند چرا که مطابق (4.28).

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

با جایگزاری (4.35) بدست می‌آوریم:

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

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) را بدست می‌دهد در حالیکه در طرف چپ بایستی $\hat{P} = \hat{Q}$ (Unit Permutation) را انتخاب کند، به این جهت

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

بنابر دلایلی که بعدا خواهد آمد ما بجای $C_E = (n!)^{-\frac{1}{2}}$ 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 یک **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. رابطه (4.37) را میتوان بصورت یک دترمنیال، دترمنیان 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 دترمنیان 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 کوانتمی یکسانی باشند، می‌توان در مدل یک ذره ای آنرا بصورت زیر فرموله کرد که : **هر اوربیتال اسپین میتواند حداقل با یک 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

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

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 در برگیرنده اوربیتالهای اسپین ψ_k است. تبدیل خطی اوربیتالهای اسپین در یک دترمینان اسلاتر برابر است با حاصلضرب دترمینان با یک فاکتور ثابت است (تبدیل طبیعتاً نبایستی تکین (*Singular*) باشد چرا که دترمینان $\det\{A\} = 0$ می شود). همیشه امکان این وجود دارد که ترتیب اوربیتالهای اسپین مشخص را بتوان چنان تبدیل (*Transformation*) کرد، که اوربیتالهای اسپین تبدیل شده متعامد باشند. بعنوان مثال می توان بدین صورت انتخاب 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 لویدین (*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 کرونکر (*Kronecker*)) برای $j=1$ و 0 برای $i \neq j$. یک ترتیب تبدیل خطی A وجود دارد که شرط تعادم را در (4.45) بلا تغییر باقی می‌گذارد. فرض کنیم $A = U$ ، که آنجا

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

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

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

و بوسیله استفاده از (4.46) بدست می‌آید.

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

مطابق (4.46) مقدار $|\det U| = 1$ است. چرا که در تبدیل یکتائی، اوربیتالهای اسپین تنها با یک فاکتور فازی $e^{i\alpha}$ تغییر می‌کند. 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 می‌شود که توابع موج برای یک سیستم $-n$

الکترونی حاصل n تا اوربیتال اسپین نا متقارن بوده باشد، در یک دترمینان اسلاتر

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

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

یک تبدیل یکتائی از اوربیتال های اسپین تعامد را بین آنها نامتغیر می گذارد و Φ را نیز در نزدیکی یک فاکتور فاز نا متغير 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 متدهای تغییراتی است. برای انجام این کار، ما عناصر ماتریسی متقارن یک- و دو- عملگر الکترونی را با استفاده از محاسبه کنیم. در این بخش فرمولهایی را اثبات خواهیم کرد که برای این هدف لازم داریم.

فرض کنید که \hat{M} یک 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.

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

$$\Phi' = \hat{A}\{\psi'_1(x_1) \cdots \psi'_n(x_n)\}$$

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)

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

آنچه \hat{Q} و \hat{R} به جای همه جابجاگرها قرار گرفته‌اند. اگر ما یک جابجای خوشرفتار از متغیرهای انتگرال‌ها در این عبارت پیدا کنیم در این عبارت تغییری حاصل نمی‌شود. ما با این عمل فقط نام متغیرهای انتگرال را تغییر می‌دهیم. 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 $d\tau$ متقابله‌اند بنابراین در برابر جابجاگر $\hat{P} = \hat{R}\hat{Q}^{-1}$ تحت تاثیر قرار نمی‌گیرند. این پارتبیه چون \hat{Q} و \hat{Q}^{-1} دارای پارتبیه یکسانی هستند. همچنین ما وقتی $\hat{R} \neq \hat{S}$ است، داریم $\hat{R}\hat{Q}^{-1} \neq \hat{S}\hat{Q}^{-1}$ این به این $p=r+q$ می‌شود. دلیل است که ما می‌توانیم 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 ترمehای یکسان بوده و ما مستقیماً رابطه (4.48) را خواهیم داشت.
حالا سه مورد مختلف را بررسی می‌کنیم.

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

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

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' را به صورت زیر تغییر دهد:

$$\hat{P} \{\psi'_1(x_1) \cdots \psi'_n(x_n)\} = \{\psi'_{p_1}(x_1) \cdots \psi'_{p_n}(x_n)\} \quad (4.52)$$

با این روش نگارش خواهیم داشت

$$\langle \Phi | \Phi' \rangle = \sum_p (-1)^p \langle \psi_1 | \psi'_{p_1} \rangle \langle \psi_2 | \psi'_{p_2} \rangle \cdots \langle \psi_n | \psi'_{p_n} \rangle$$

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 نیزادامه 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.

$$\hat{M} = \sum_{i=1}^n \hat{f}(x_i) \quad -2$$

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 بوسیلهٔ 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 باستی 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 اینها در همان ستون از دو دترمینان قرار نگیرند از طریق عوض کردن ستونها می‌توان آنرا همواره بدست آورد. یک چنین پرسه‌ای علامت دترمینان را عوض می‌کند پس باید نتیجه در ۱- ضرب شود. مابایستی فرض کنیم که اوربیتالهای یکسان در دو دترمینان نیز همان موقعیت را دارا هستند.

از مقدار غیر صفر ما می‌توانیم با این پیش فرض که اگر فقط $i = k$ و $\hat{E} = \hat{P}$ 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 رابطه‌ی (4.54) را بدست می‌دهد.

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

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

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.

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

-3

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

پریم در علامت جمع بدین معنی است که ترم $j = i$ 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 بوسیله‌ی 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 بوسیله‌ی 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:

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

علام زیررا 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 می‌کنیم. اثبات برای بقیه روابط را عنوان تمرین بر خواننده‌ها محو می‌کنیم. به کمک (4.48) و (4.52) داریم.

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

پیشビینی اینکه یکی از ترمها مقدار لازم را بدست دهد آنجا پدیدار می‌شود 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_k و ψ_l در Φ متراffد با ψ'_k و ψ'_l در Φ' جایگزین شوند، موقعی در جمع اثر میگذارد که $P_i, P_j = k, l$ و همچنین $P_i, P_j = l, k$ و یا $P_i, P_j = k, l$ باشد. در ابتدا فرض کنید که $i, j = k, l$ باشد. بنابراین باید $\hat{E} = \hat{P}_{kl}$ که مقدار $P_i, P_j = k, l$ و یا $P_i, P_j = l, k$ را بدست میدهد (ترانهش ψ_k و ψ_l)، که نتیجه‌اش $P_i, P_j = k, l$ می‌شود. ترم دیگر یک علامت منها میگیرد، بنابراین \hat{P}_{kl} پارتیه مفرد دارد ($P=1$). ما مقدار زیر را برای عنصر ماتریسی خواهیم داشت.

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

حال اگر $i, j = l, k$ را جایگزین کنیم دقیقاً همان مقدار بدست می‌آید، 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 چشیداشتی عملگر هامیلتونی بکار می‌روند.

4.6 – مقدار چشیداشتی عملگر هامیلتونی

برای یک سیستم n -الکترونی عملگر هامیلتونی بوسیله (4.1) معین می‌شود که در آن

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

آنجا \hat{T}_e آنرا انرژی جنبش الکترونهاست که مطابق (4.4) بdst می‌آید، V_{Ne} پتانسیل هسته‌های اتمی مطابق رابطه (4.6) و V_{ee} پتانسیل دافعه بین الکترونهاست. 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 یک الکترونی $\hat{f}(x_i)$ 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 هسته‌ها به الکtron i داده می‌شود را بdst می‌دهد. عملگر هامیلتونی را همچنین می‌توان بوسیله مجموع یک و دو عملگر الکترونی نوشت. مقدار چشیداشتی عملگر هامیلتونی (4.63) برای دترمینان اسلاتر بوسیله (4.55) و (4.59) بdst می‌آید.

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

آنجا ما علائم زیر را بکار بردیم.

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

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

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

مفهومی که بوسیله آنها می توان توابع موج را بصورت حاصلضرب اوربیتالهای اسپین نامتقابن نوشت در حقیقت فرموله کردن مکانیک کوانتمی مدل یک – ذره ای است. بنابراین ما انتظار داریم که عبارت انرژی، که این جملات را بدست می دهد، بتواند به ترمehای انرژی الکترونهای 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 یک الکترون در اوربیتال اسپین ψ_i است. مجموع این ترمها انرژی کل یک – انرژی الکترون (*One-electron Energy*) را سیستم را بدست می دهد.

را انتگرال کولنی می نامند. این انتگرال انرژی دافعه بین الکترون با اوربیتال ψ_j را انتگرال کولنی می دهد. این ترم 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 یک الکترون اوربیتال اسپین $(s_1, \varphi_1, \theta_1, \varphi_1)$ 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 یک میدان کولنی J_i می‌شود، 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 $(s_2 = \varphi_j(\bar{r}_2))$ 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 $P_j(\bar{r}_2)dv_2$ می‌شود. 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) می‌شود.

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

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

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

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

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

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

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

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.

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

چنانکه قبل 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)

ubarati 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.

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

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 ترمehای $j = i$ در نزد جمعها در عبارت انرژی (4.65) را نادیده گرفت. حتی می توان نشان داد که

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

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

فصل پنجم متد هارتی - فوک (Hartree - Fock)

1-5 معادله‌ی هارتی - فوک

اجازه دهید که یک جمعبندی از تخمینهایی که با همدیگر مدل تک - ذره‌ای را بنا نهادند بدست دهیم. مفهوم اساسی در این مدل اوربیتال اسپین است. برای هر الکترون یک اوربیتال اسپین تدارک دیده می‌شود، که از حاصلضرب یک اوربیتال مولکولی و یک تابع اسپین بنا شده است. این اوربیتال مولکولی به چه شکلی دیده می‌شود، ما هنوز راجع به مولکول به طور عام حرفی نزدیکی داریم، اما رفتار کیفی که مولکولهای دو اتمی انجام می‌دهند بطور وضوح نشان می‌دهد که یک چنین اوربیتالهایی بطور عموم به تمامی مولکول پنجه می‌افکند.

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

غیر از تخمین تابع موج که مدل یک ذره‌ای ایجاب می‌کند. ما عملگر تخمین هامیلتونی را که در آن، ملاحظه کنش الکترو استاتیکی ذرات را در سیستم بین

ذرات در نظر گرفیتم و از تاثیرات نسبتی و مغناطیسی صرفنظر کردیم. همچنین فرض شد که تخمین بودن - اپن 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*) مقدارویژه ای بالایی مرز مقدارویژه دقیق عملگر هامیلتونی را بدست می دهد. از طریق کمینه کردن مقدارویژه 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 هارتی - **فوک** مشهور است.

در زیر ما سعی خواهیم کرد که بوسیله اصل وردشتی به معادله ویژه ای دست بیابیم 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 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 مانیز 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 قبل 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.

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

یعنی

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

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

شرط (5.5) همچنین نسبت به تمامی اوربیتالهای اسپین Φ_0 متعامد است. شرط (5.5) را نیز بخودی خود برآورده می کند. یعنی $\delta\Phi_0$ دترمینانی می شود که آنرا $\delta\psi_i$ 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 $n \leq l$ 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 یک دترمینان بنویسیم، که

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

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

می‌توان 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 می‌شود که اسپین اوربیتال ψ_i جایگزین پیکربندی ساده $\Phi_{i \rightarrow k}$ را بشود. ψ_i می‌نمایم. *Single, Excited Configuration*

به کمک رابطه (5.6) شرط نهایی (5.1) رابصورت زیر می‌نویسیم.

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

چون α خوشرفتار است پس ما می‌توانیم 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 می‌آید.

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

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

قدم بعدی برای اثبات اوربیتال های هارتی - فوک 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 یک - 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

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

بنابراین 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 می‌شود.

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

عملگر (5.13) را **عملگر هارتی - فوک** می‌نامند. بوسیله این عملگر شرط نهایی (5.1) به صورت (5.12) نوشته می‌شود. حالا اجازه بدھید 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 $n > k$ متعامد بر ψ_i است. ضرایب بسط ε_{ji} برای همه $n > j$ صفر است. جمع طرف راست در (5.14) فقط n تای اسپین اوربیتال اول را در سیستم توابعی می‌پوشاند، یعنی، اوربیتالهایی که مربوط به دترمینان هارتی - 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 هارتی - فوک روی اوربیتالهای هارتی - فوک ψ_i, ψ_j بدست می‌آیند:

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

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 ψ 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 یک 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 می‌کنیم خواهیم داشت.

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

که آنجا $= U\epsilon U^+$ است.

معادله (5.22) مثل فرمول (5.19) دیده می‌شود. اما یک تفاوت مشهودی بین شان وجود دارد. عملگر هارتی - فوک \hat{F} در (5.19) شامل عملگرهای کولنی و معاوضه‌ای اوربیتالهای اسپین ψ 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' مشخص می‌شود. در اینصورت رابطه زیر بلاfacسله صادق است.

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

یعنی اینکه، عملگر هارتی - فوک در مقابل تبدیلات یکانی بلاتفعیل می‌باشد.
 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 هارتی - فوک 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 هارتی - 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.

$$\epsilon_{ji} = \epsilon_i \delta_{ij} \quad (5.13)$$

و یا با جایگزاری در (5.15)

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

این معادله هارتی - 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 معادله‌ی مقدار ویژه هستند و معادله هارتی - فوک

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

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

- 1- مفادیر ویژه i حقيقی هستند.

2- توابع ویژه یک 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 می‌سازند، ما می‌توانیم اجازه دهیم که تابع (5.4) جواب‌های معادله هارتی – فوک حتی برای $n > i$ نیز باشند. به کمک n تای اول اوربیتال اسپین‌ها، دترمینان اسلاتر برای حالت پایه‌ی سیستم ساخته می‌شود. معمولاً اوربیتالهایی انتخاب می‌شوند، که دارای پایین‌ترین مقدار ویژه برای ψ ها است. این اوربیتالهای اسپین اشغال شده‌ی مولکول را می‌سازند. بقیه توابع ویژه را اوربیتالهای اسپین مجازی می‌نامند. آنچنانکه بعداً خواهیم دید، آنها را جهت ساختن حالت‌های برانگیخته انتخاب خواهیم کرد.

از طریق عملگر‌های کولنی و معاوضه‌ای عملگر هارتی – فوک به جوابهای خودش وابسته می‌شود. این عملگر‌ها معرف میدان پتانسیلی بوده که از طریق الکترونها بوجود می‌آیند. این میدان بهمراه پتانسیلی که از هسته‌های اتمها بوجود می‌آیند، بوجود آورنده پتانسیل موثری هستند که الکترونها منفرد بوسیله آن حرکت می‌کنند. برای اینکه این پتانسیلی را تعیین کنیم بایستی حرکت الکترونها را بشناسیم، یعنی جوابهای معادله هارتی – فوک باید معلوم باشند.

در عمل جواب معادله هارتی – فوک را بوسیله عمل واگردانی (*Itration*) بدست می‌آورند. ما با فرض توزیع الکترونی شروع می‌کنیم. از طریق این توزیع عملگر‌های کولنی و معاوضه‌ای و معادلات هارتی – فوک برای حل ساخته می‌شوند. جواب‌ها، توزیع جدید الکترونی را بدست می‌دهند که به نوبه خود جهت ساختن عملگر‌های جدید بکار می‌روند. همین طور ادامه می‌یابد تا اینکه همگی همگرا شوند، بدین معنی که، تا زمانی که اوربیتالهای اسپین که برای ساختن \hat{F} استفاده می‌شوند همان توابع ویژه \hat{F} شوند. جوابها را خودسازگار (*Self Consistent*) می‌نامند. به این دلیل است که این مدل را متد SCF (*Self Consistent Field Method*) هارتی – فوک فقط بطور تخمینی حل می‌شوند. جوابهای معمولاً

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

2-5 انرژی اوربیتالها و پتانسیل یونیز اسیونها – تئوری کوپ من

مقادیر ویژه ε_i برای عملگر هارتی – فوك 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 i بطور وضوح با مجموع انرژی جنبشی الکترونها، و انرژی پتانسیل آنها در میدان هسته اتم (این ترمها در 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 تنهاست. پس آنها باستی با پتانسیل یونیزاسیون الکترونها متناسب باشند. اجازه بدھید ببینیم که آیا اینچنین است. K امین پتانسیل یونیزاسیونی برای یک مولکول بوسیله معادله زیر معین می شود.

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

آنچه E_0 انرژی مولکول خنثی است در حالیکه E_k^+ انرژی یون مثبت است، که یک الکترون در اوربیتال اسپین k از دست داده است. تابع ویژه برای یون مثبت بوسیله دترمینان - اسلاتر تخمین زده می شود که با حذف 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 کوب من : انرژی اوربیتال ϵ_k برای اوربیتالهای اشغال شده ارزیابی ای (تخریبی) 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 کوب 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 هارتی - 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 معمولاً 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 یک - 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 یک الکترون مقدار خطأ در انرژی مدل یک - ذره ای کم می شود. این اثر حتی مقدار کمی برای انرژی پتانسیل یونیزاسیون که بوسیله تئوری کوب من محاسبه می شود بدست می دهد.

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

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

تئوری کوپمن از ریابی خوبی از پتانسیل های یونیزاسیون برای یک مولکول بدست می دهد. مخصوصاً مهم آنست که آدمی بوسیله اوربیتالهای انرژی اوربیتالهای مولکول را به ترتیب انرژی آنها مرتب کند. خواص شیمیایی مولکولها را اغلب الکترونهایی 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 کمک 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 متدهای الکترونی بسته 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) $(\bar{r})^\varphi$ و یک تابع اسپین $(s)^\theta$ باشند.

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

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

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

آنچه

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

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 معاوضه‌ای فقط برای الکترونهایی که اسپینهای موازی داشته باشند

مقدار بست می‌دهد. بدین دلیل است که عملگر های \hat{F}_α و \hat{F}_β بطور عمومی

متفاوت از همند. همچنین است که اوربیتالهای مولکولی با اسپین‌های متفاوت

بطور عموم متفاوتند. بعنوان مثال اتم لیتیوم را در نظر بگیرید.

ما دو الکترون با اسپین α و یک الکترون با اسپین β داریم. الکترونی که اسپین

β دارد با الکترون‌های دیگر فقط از طریق دافعه کولنی تاثیر متقابل دارد در

حالیکه الکترونهایی که اسپین موازی دارند بوسیله‌ی انتگرال معاوضه‌ای نیز

تاثیر متقابل می‌گذارند. معادله‌ی (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 شده‌اند.

معادله (5.32) جواب دیگری متقابلاً می‌دهد که از آنجمله‌اند $1s_\beta$ ، $2s_\beta$ ، $2p_\beta$

و غیره. اوربیتال اشغال شده در آن $1s_\beta$ است.

دو اوربیتال $1s_\alpha$ و $1s_\beta$ در اساس به دلیل تفاوت \hat{F}_α و \hat{F}_β یکسان نیستند. ما اوربیتالهای متفاوتی برای اسپین های متفاوت به بسته می آوریم. این با مدل پوسته ای الکترونی که در فصل پیش صحبت کردیم، همخوانی ندارد. در عمل اوربیتالهای اتمی $1s_\alpha$ و $1s_\beta$ با هم تفاوت کمی خواهد داشت، چرا که ما همچنان از پوسته $1s$ در لیتیم صحبت می کنیم. معمولاً آدمی می گوید که نزدیکی یک الکترون منفرد در پوسته $2s$ منشاء پولاریزاسیون اسپین (*Spin Polarization*) بر پوسته $1s$ است. تاثیرش برای مطالعه *ESR* رادیکال ها بسیار زیاد است. یک الکترون مفرد با اسپین α منشاء فروزنی الکترون با اسپین β (چگالی اسپین منفی) برای برخی از پروتون های رادیکال می شود.

متدی که در بال اترسیم شد برای اوربیتال های متفاوت با اسپین های متفاوت معمولاً به دلیلی که در زیر می آید به متدهای *Hartree – Fock* (*UHF*) (*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 پرشوند 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 است. حالا ما اوربیتالهای مولکولی را چنان انتخاب می کنیم که

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

بنابراین عملگرهای \hat{F}_α و \hat{F}_β یکسان خواهند بود. با این وجود معادلات (5.31) و (5.32) نیز یکسان خواهند بود. این انتخاب همچنین خودسازگار است. بلاfacسله باقیستی توجه کرد که این تنها انتخاب اوربیتال (Self Consistent) مولکول برای خودسازگاری نیست.

در برخی موارد می‌توان جوابهایی را برای (5.31) و (5.32) پیدا کرد که (5.35) را حتی برای سیستم بسته نیز اوضاع نمی‌کند. البته این یک استثناء است چرا که برای اغلب مولکولها (5.35) تنها انتخاب خودسازگاری اوربیتال‌های مولکولی است. برای اینکه تاکید کنیم که انتخاب دیگری کرده ایم گاهی این متد را متند RHF (Restricted – Hartree – Fock) می‌نامند. در ادامه ما می‌خواهیم علامت گذاری اوربیتال‌ها و عملگرها را از میان برداریم. برای مولکولی با $n = 2m$ الکترون همچنین فرض خواهیم کرد که تابع موج نامتقارن شده‌ی 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 هارتی – 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

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

یک مولکول با پوسته الکترونی بسته در حالت پایه اش یکتاپی (Singlet) است. بنابراین قضیه ما برای تابع موج بایستی تابع ویژه ای برای عملگر های اسپین \hat{S}^2

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

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

\hat{s}_i روی تابع اسپین برای الکترون i عمل می کند. اگر آن β باشد نتیجه صفر می شود و اگر α باشد $\alpha_s = \beta$ 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 (5.44) نشان میدهد. به کمک (5.44) نهایتا بدست می آوریم

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

اگر اوربیتالهای مولکول اوربیتالهای متقارن باشند دترمینان 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 تحويل ناپذیری گروههای نقطه ای را درست می کند. یک عملگری متقارن معادل با تبدیل اورتوگونان (قطری) اوربیتالهای مولکولی است. دترمینان یک 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

می‌ماند (مقایسه شود با (4.43)). پس Φ_0 متعلق به نمایش تقارن کامل برای گروه نقطه‌ای است.

4-5 حالت برانگیخته

معادله هارتی - فوک نه تنها m اوربیتال مولکولی اشغال شده را بدست میدهد بلکه ترتیب اوربیتالهای مجازی را نیز بدست می‌دهد. ما این اوربیتالها را برای بیان حالت برانگیخته مولکولها بکار می‌بریم. 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 می‌دهیم.



خطوط موازی افقی نشانگر شماتیک ترازهای انرژی اوربیتالها و فلش‌های عمود بر آنها تعداد اوربیتالهای مولکولی مختلف اشغال شده اند (برای اسپین \downarrow

α 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 بعارتی

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

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 می‌آیند بطور وضوح همان پیکربندی الکترونی برانگیخته را معرفی می‌کنند. 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 نوشتم که در چهار دترمینان مختلف، متفاوت بودند. در بخش پیشین دیدیم که Φ_0 تابع ویژه برای عملگر ممنتم تکانه ای اسپین 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 S^2 نیستند. آنها فقط همیشه توابع ویژه ای \hat{S}_z با مقدار ویژه $(m_\alpha - m_\beta)$ هستند که در آنجا m_α و m_β تعداد الکترونها با اسپین α و β می‌باشند. 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 می‌توانیم نشان دهیم که ϕ_2 و ϕ_3 نیز توابع ویژه برای \hat{S}^2 با مقدار ویژه $S = 1$ می‌باشد.

آنها همچنین جوابگوی حالت برانگیخته سه تایه (*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 می‌توانیم بدست آوریم. به سادگی می‌توان نشان داد که

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

این ترکیب خطی ϕ_1 و ϕ_4 که متعامد بر (5.52) است بایستی تشکیل حالت یک تایه (*Singlet State*) را بدهد. بعنوان درک موضوع ما توابع ویژه اسپین را برای حالت برانگیخته پیکربندی الکترونی $\varphi_i \rightarrow \varphi_k$ را بدست می‌آوریم.

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

با علامت $|S, M_s\rangle$ را برای توابع ویژه عملگرهای ممنتم تکانه ای اسپین بکار بردیم. پیکربندی الکترونی برانگیخته همیشه پایه دو حالت برانگیخته‌ی سه تایه و دو تایه را بدست می‌دهد. ارزیابی انرژی‌ها برای این دو حالت از محاسبه عناصر ماتریسی عملگر هامیلتونی برای دو حالت اخیر بدست می‌آید. برای حالت یک تایه 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:

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

در آنجا از عبارت (5.39) برای انرژی حالت پایه E_0 و همچنین از (5.43) برای انرژی اوربیتالهای ϕ_i و ϕ_k استفاده کردیم. برای محاسبه انتگرال تاثیر متقابل بین Φ_1 و Φ_4 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 متقاوت 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)

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

به دلیل اینکه توابع ویژه اسپین قطری هستند انتگرال آخری صفر می شود. انرژی برای یک 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 تایه 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 تایه است. جدایی بین حالت یک تایه و سه تایه بطور واضح $2K_{ik}$ است.

انرژی های برانگیختگی بوسیله تقاؤت 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 یک 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 یک الکترونی است که به یک مولکول خنثی اضافه شده باشد.

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

اصل وردشی *Variation Principle* فقط برای اوربیتالهای مولکولی عمل می کند که در حالت پایه‌ی 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 ساده‌ای از نوع (5.51) و جمعی که روی تمامی اینچنین پیکر بندی را می‌پوشاند، می‌باشد.

5-5 انرژی همبستگی (*Correlation Energy*)

بر طبق اصل وردشتی انرژی E_0 که با متدهارتری – فوک بدست می‌آید مرز بالای مقدار ویژه دقیق (*Exact Eigenvalue*) عملگر هامیلتونی برای حالت پایه مولکول است. تفاوت این دو انرژی را **انرژی همبستگی** می‌گویند

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

بوضوح معلوم است که انرژی همبستگی مطابق تعریف بالا مقدار منفی ای دارد. از نظر بزرگی کمتر از یک درصد انرژی کل است که خطای بسیاری کمی بنظر می‌آید. اما اجازه دهید که مثالی بزنیم. انرژی هارتری – فوک برای مولکول N_2 برابر 108.99 a.u. است. انرژی همبستگی برای آن برابر 14.9 eV است با 0.55 a.u. . برای اتم نیتروژن انرژی هارتری – فوک برابر است با 54.40 a.u. در حالیکه انرژی همبستگی آن برابر -0.19 a.u. می‌باشد. یک محاسبه برای انرژی بستگی (*Binding Energy*) با متدهای HF مقدار 0.19 a.u. را بدست می‌دهد در صورتیکه مقدار آزمایشگاهی برای این را 0.19 eV می‌دانیم، یعنی خطای به اندازه 48% است. اثرات همبستگی مقدار 4.8 eV را برای انرژی بستگی اضافه می‌کند. هر چند که انرژی همبستگی مقدار کوچکی از انرژی کل سیستم است با اینهمه بطور وضوح کمک مهمی برای اندازه‌گیری‌های لازم برای شیمی می‌باشد.

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 یک الکترون 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 یک میدان میانگینی که در آنجا انتگرال روی مختصات آنیکی الکترون گرفته می شود، قرار گیرد. اگر الکترونها فاصله زیادی از همیگر داشته باشند مورد بالا تصویر خوبی از آن بدست می دهد. در تخلف با آن موقعی است که الکترونها در منطقه ای از همان موقعیت فضایی قرار گیرند. متاخر در این موقع به تاثیر متقابل لحظه ای به اندازه کافی وقوعی نمی گذارد.

از طریق انتخاب توابع موج نامتقارن اصل پائولی تکمیل شده و مانع نزدیک شدن الکترونها بالاسپین موازی به همیگر می شود. حرکت یک چنین الکترونها در آنجا همبسته شده اند. که آنرا معمولاً **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 یک سیستم دو – الکترونی، که آنجا یک الکترون در اوربیتال مولکولی ϕ_1 و الکترون دیگر در اوربیتال ϕ_2 قرار گیرند. ما اینها می توانیم یک حالت سه تایی که اشاره به الکترونهاست با اسپین ناموازی است و یک حالت تک – تایه برای اسپین های پاد موازی داشته باشیم. تابع موج برای این حالت ها را از (5.53) بدست می آوریم برای یک سیستم دو الکترونی این توابع می توانند بصورت حاصلضرب یک تابع فضایی و یک تابع اسپین نوشته شوند.

$$^1\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_1(2)\varphi_2(1)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \quad (5.61)$$

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

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

$$E_{corr} \approx \sum_{i \neq j} \epsilon_{ij} \quad (5.63)$$

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

همان پوسته الکترونی می‌یابند. اینجا ما بایستی منتظر مقدار بزرگی برای ϵ_{ij} (در عمل به اندازه‌ی بزرگی $1-2\text{ eV}$) باشیم. همبستگی بین الکترونها با پوسته‌های الکترونی متفاوت باشند. با اینهمه در یک مولکول که پوسته‌های الکترونی متفاوت در فضای 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 می‌کند
محاسبات به وسیله *R. K. Nesbet* انجام شده (Adv. Chem. Phys. XIV (1) 1969).

| Electron pair | Electron pair | $\epsilon_{ij}(\text{eV})$ |
|---|---------------|----------------------------|
| $1s\alpha$ | $1s\beta$ | -1.14 |
| $1s\alpha$ | $2s\alpha$ | -0.02 |
| $1s\alpha$ | $2s\beta$ | -0.06 |
| $2s\alpha$ | $2s\beta$ | -1.24 |
| جدول 1-5 زوج انرژی‌های همبستگی برای برلیوم | | |

اعداد داخل جدول نشانگر این است که همبستگی بین پوسته‌های $1s$ و $2s$ خیلی کوچک هستند. آنها همچنین از نظر فضایی کاملاً مجزا از هم هستند. ما همچنین مشاهده می‌کنیم که زوج همبستگی برای الکترون‌های $1s$ و $2s$ از نظر بزرگی یکی هستند.

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

انرژی آزمایشگاهی برای یک مولکول را می‌توان به طریق زیر مجزا کرد:

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

آنچه E_0 انرژی‌های هاورتی – فوک، E_{corr} انرژی همبستگی، E_{rel} انرژی نسبتی و E_{zp} انرژی نقطه‌ی صفر (*Zero point Energy*) می‌باشد. بخش نسبتی آنرا می‌توان از محاسبات اتمی بدست آورد، که در آن الکترون‌ها در پوسته‌های درونی جمع می‌شوند، که در بستگی *binding* شیمیایی تاثیر کمی دارند. برای بدست آوردن انرژی ارتعاشی E_{zp} از نتایج آزمایش استفاده می‌شود برای اندازه‌گیری E_{corr} برخی موقع ممکن است از فرمول 5.63 استفاده کنند، که آنچه جفت‌های همبستگی ویژه را از سیستم شناخته شده با ساخت الکترونی مشابه بر می‌گزینند. برای مثال می‌توان از مقدار شناخته شده نئون دریافت دقیقی به مفهوم عالی از انرژی همبستگی برای مولکول‌های H_2O ، HF ، NH_3 و CH_4 بدست آورد، چرا که نئون دارای همان مقدار جفت الکترونی است، که آنها دارند. این مقدار را به سختی می‌توان برای مولکولهای بزرگتر تعیین داد.

در محاسبات مکانیک کوانتمی بسیار بندرت نیاز به محاسبه‌ی انرژی کل وجود دارد. به جای آن تفاوت انرژی‌ها را بیشتر محاسبه می‌کنند. فرض کنید که می‌خواهیم تفاوت انرژی را از یک حالت به حالت دیگر محاسبه کنیم. برای مثال دوست داریم سد چرخشی، انرژی یونیزاسیونی و یا سطوح انرژی برای کنش‌های شیمیایی ای را محاسبه کنیم. اگر فرض کنیم که پروسه دستخوش تغییراتی در پوسته الکترونی نباشد ما از انرژی نسبتی چشم پوشی خواهیم کرد. اغلب ما از تغییرات انرژی ارتعاشی چشم پوشی کنیم. انرژی آزمایشی ΔE_{exp} برای پروسه مطابق (5.64) می‌تواند 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 متدهارتی - فوک به دست می‌آید. حالا برآورد تغییر انرژی همبستگی باقی می‌ماند. این مسئله اغلب مسئله مشکلی است. بطور وضوح انتظار می‌رود که متدهارتی - فوک نتایج خوبی در مطالعه‌ی پروسه‌ای که آدمی انتظار آنرا دارد که تغییر کوچکی در انرژی همبستگی بوجود می‌آید به دست نماید. چنانکه پیشتر گفته شد این مورد موقعی پیش می‌آید که جفت الکترونی در این پروسه بلا تغییر باقی بماند. اگر همچنین تغییرات نسبی پوسته‌های الکترونی مختلف در فضا تغییر محسوسی نکند. باایستی بتوان از E_{corr} صرفنظر کرد. بعنوان مثال می‌توان از مطالعه‌ی پیکربندی مولکولی نام برد، که تجربه نشان می‌دهد که دقت هارتی - فوک در محاسبه نتیجه بسیار خوبی را در مقایسه با آزمایش به دست می‌دهد. حتی تیپ کنش‌های شیمیایی، که آنجا همیشه دارای پوسته‌های الکترونی بسته بوده می‌توان با موفقیت از متدهارتی - HF استفاده کرد. بعنوان مثال می‌توان از مطالعه بستگی‌های هیدروژن، میل ترکیبی پروتون (Proton affinity) و غیره نام برد.

حتی اگر آدمی پروسه‌های مختلف شیمیایی را به کمک هارتی - فوک بررسی کند، بسیاری از مسائل ملاحظه‌ی تغییرات در انرژی همبستگی را تقاضا می‌کنند. تمامی مسئله اینجاست، که در طی پروسه تعداد جفت الکترونی تغییر می‌یابد. مثلاً، چنانکه قبل نام برده، محاسبه انرژی یونیزاسیون به انرژی برانگیختگی (از آنجله) هستند. مثالهای مهم دیگری از اغلب کنش‌های شیمیایی به دست می‌آید. برای محاسبات دقیق یک چنین پروسه‌هایی احتیاج به دسترسی به توابع موجی که محتوی همبستگی (Correlation) باشد، است.

برای سیستم کوچک (He ، H_2 وغیره) می‌توان به جواب بسیار دقیقی از معادلات شرودینگر از طریق امکان جایگزاری دقیق فاصله الکtron - الکtron

r_{12} در تابع موج رسید. این ما را راهبری به محاسبه‌ی بسیار پیچیده‌ای می‌کند و به این دلیل این متدهای 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 می‌توان در ادبیات مربوط بدانها جستجو کرد. ما در اینجا می‌خواهیم متدهای را بطور درستی ترسیم کنیم که پایه اغلب پیشنهادهایی باشد که برای محاسبه توابع موج همبسته پیش‌کشیده شده است.

فرض کنید که ما مجموعه کاملی از اوربیتال‌های اسپین $(\psi_i(x_i), i=1,2,\dots)$ 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 می‌توانیم این تابع را روی سیستم تابعی $(\psi_i(x_i))$ بسط دهیم:

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

آنچه ضرایب بسط، بستگی به مختصات x_2, \dots, x_n دارد. این هم به نوبه خود میتواند به سیستم توابعی $(\psi_i(x_2))$ ، وغیره بسط داده شود. نتیجه بسط Ψ به حاصل ضرب اوربیتال‌های اسپین ختم می‌شود

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

همین مجموعه اوربیتال های اسپین به وسیله $n!$ مرتبه در جمع به دست می آید. برای یک 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 استقاده 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 یک ترم جمع (بالا) مدل یک ذره ای-را درباره می توان به دست آورد.

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

متی که به طور کامل قابل ملاحظه ای سریع همگرا می شود به وسیله انتخاب مت وردشی 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 *(Multi Configurational SCF) MC-SCF* می نامند.

فصل 6

LCAO - روشن

1- 6 معادلات روتان (Roothaan)

از طریق مدل یک - ذره ای و معادلات هارتی - فوک 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 حالت "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 بیشتر 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 یک بعدی برای بخش ساعی اوربیتال های اتم کاهش می یابد، مناسب است.

آن متدی که همیشه بلاستثناء 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 یک تابع، انتگرال‌ها و مشتقات آن را معادله انتگرال- دیفرانسیل *Integrodifferential Equation* می‌گویند.

بنابراین اوربیتال‌های مولکولها به شکل زیر نیز نوشته می‌شوند.

$$\varphi_i = \sum_{\nu=1}^M C_{i\nu} \chi_\nu \quad (6.2)$$

معادله هارتی - فوک فراتر از یک جایگزاری در یک 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 می‌شود. ما همچنین فرض می‌کنیم عملگر - فوک در (5.38) به وسیله جوابهای معادله HF در گردش واگردانی گفته شده در بالا به دست می‌آید که برای بنای عملگرهای کولنی و تعویضی استفاده می‌شود.
حال ما بسط (6.2) را در معادله HF (5.37) قرار می‌دهیم، ایچنین خواهیم داشت.

$$\sum_{\nu=1}^M C_{i\nu} \hat{F} \chi_\nu = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^M C_{i\nu} \chi_\nu \quad (6.3)$$

این معادله را در χ_μ ضرب کرده، انتگرال می‌گیریم، سیستم معادلاتی را چنین به دست می‌آوریم.

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

آنچه

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

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 مشخصه دارای m جواب 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 $(\bar{r})P$ 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:

1- تابع پایه‌ای را انتخاب می‌کنیم و انتگرال - یک الکترون $f_{\mu\nu}$ و انتگرال دو الکترونی

$$-\frac{1}{2}(\lambda\chi|\mu\nu) - (\lambda\chi|\mu\nu)$$

2- مقدار اولیه برای عناصر چگالی ماترسی $P_{\lambda\chi}$ حذف زده و یا ترم دوم (6.8) را حذف می‌کنیم

3- ماتریس - فوک $F_{\mu\nu}$ پیش کشیده و معادله مشخص (6.7) را حل می‌کنیم اوربیتال‌های اشغال شده را انتخاب می‌کنیم و بردارهای $C_{i\mu}$ را معین کرده ماتریس چگالی $P'_{\mu\nu}$ را معین می‌کنیم.

$$\left| P'_{\mu\nu} - P_{\mu\nu} \right| < \eta \quad \begin{array}{l} \text{عدد کوچکی است} \\ \text{نه} \end{array} \longrightarrow P'_{\mu\nu} \rightarrow P_{\mu\nu}$$

آری

تمام

همه برنامه‌های کامپیوتری را که امروزه برای محاسبه معادلات هارتی - فوک ساخته شده از متد ترسیم شده در بالا پیروی می‌کند.

انتخاب توابع پایه χ_μ بویژه با دو شرط تعیین می‌شوند: بخش‌باشی 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- الکترونی که به وسیله پله 1 در ترسیم برنامه بالا، میسر می‌شود. تعداد آن مثلًا M^4 با تعداد توابع پایه افزایش می‌یابد. تعداد توابع پایه باشی چنان انتخاب شود که زمانی که برای محاسبه انتگرال دو الکترونی لازم است تا حد ممکن کوچک باشد. این دو شرط‌گاهی در تضاد با هم می‌افتد.

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

چنانکه بتوانیم به نتایج خوبی بدست بیابیم. یک چنین انتخابی از توابع پایه باعث همگرائی نسبتاً سریعی می‌شود. در حالت عمومی اوربیتال مولکول، در متد LCAO به شکل زیر به دست می‌آید.

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

که آنجا χ_{μ}^A "اوربیتال اتمی" بوده که روی اتم A مولکول تمرکز یافته است. جمع در برگیرنده همه اتم‌ها و توابع پایه‌ای است که برای هر اتم انتخاب شده می‌باشد. ما توجه می‌دهیم که ما حرفی برای گفتن نداشتیم اگرچه ظاهر اوربیتال‌های اتمی چیزی غیر از تمرکز یافته‌گی آنها روی یک اتم تنها می‌بود. لازم هم نیست که تعریف خوبی از حرکت الکترون‌ها در اتم به دست دهیم. منظور از انتخاب توابع پایه این نیست که اطلاعاتی را که از اتم‌های آزاد در حین محاسبه اوربیتال - SCF به دست آورد. این میتواند شامل انتخاب توان‌های اوربیتال باشد آنچنانکه در زیر خواهیم دید، از طریق برخی از ضرایب $C_{i\mu}^A$ مقدار معینی به دست داده می‌شود.

اوربیتال‌های اتم‌ها به طور همواری می‌توانند به شکل زیر نوشته شوند.

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

آنچه R تابع شعاعی و Y_{lm} توابع فضائی می‌باشند. که معمولاً حقیقی انتخاب می‌شوند

s -اوربیتال: 1

$x/r, y/r, z/r$ - اوربیتال: p

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

و غیره ...

انتخاب های معمولی توابع ساعی $R(r)$ بین صورت است.

$$1 - \text{اوربیتال های اسلاتر (} STO's \text{)}$$

$$R(r) = Nr^n e^{-\alpha r^2}$$

اوربیتال های اسلاتر بدون شک سریعترین همگرایی را در (6.12) به دست می دهد. 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 هارتی - فوک تنها کمتر از 0.6 Kcal/mol (0.001 a.u.) تفاوت می کند.

برای به دست آوردن چنین نتیجه دقیق با $s'GTO$ 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 $s'GTO$ به سرعت همگرا نمی شود ولی هنوز هم برای محاسبه 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 $s'GTO$ قراردادی ($CGTO's$) به کار می برند، که ترکیبی خطی از $s'GTO$ بوده که در آنجا ضرایب از طریق محاسبه ای 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 یک تابع پایه برای هر تیپ از اوربیتال ها جهت هر اتم مختلف رضایت می دهد. یک چنین پایه ای را معمولاً خیلی کوچک (به سوئدی *Minimalt*) که معادل انگلیسی *Extremely Small* است (مجموعه ای پایه ای حداقل) می نامند. دقت محاسبه با آن خیلی محدود است.

در یک چنین مدلی امکان ملاحظه‌ی اوربیتال‌های p_2 که بستگی هایی از نوع π بوجود می‌آورند، وجود ندارد. آنها خیلی پراکنده (دارای اوربیتال‌های توانی پایین) تر از اوربیتال‌های مشابه شان $2p\sigma$ هستند. بدین دلیل است در محاسبات تراز بالا هر تیپ اوربیتال را با دو یا چند تابع پایه نشان می‌دهند. پایه‌ای به این نوع را "Extented" (گسترش یافته) می‌نامند. محاسبات دقیق تر توابع پایه‌ای را نیز نیاز دارند که شامل توابعی باشند که پوسته‌های الکترونی برانگیخته را برای اتم‌ها شامل باشد. یعنی اوربیتال $2p$ برای H ، اوربیتال $3d$ برای اتم‌های ردیف اول و دوم و غیره...

6.2 آناکاوی (تحلیل) جمعیتی (*Population Analysis*) (آنالیز انبوهای)

در مدل تک - ذره‌ای توابع موج شکل دترمینان اسلاتر را به خود می‌گیرند، که به نوبه خود از اوربیتال‌های مولکولی ساخته شده است. این s 's MO ها در متد LCAO-به صورت ترکیب خطی "اوربیتال‌های اتمی" داده می‌شوند.

توابع موج فرم پیچیده‌ای دارند. برای شیمی جالب این است که از توابع موج بتوان اطلاعاتی از نیروهای بستگی مختلف، بار اتم‌ها در درون مولکول‌ها و غیره به دست آورند.

توزیع الکترون‌ها در درون مولکول بوسیله توابع چگالی الکترونی $\rho(x)$ (مقایسه کنید با 4.30) بدست می‌آید.

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

فرض کنید که \hat{f} مجموع حاصلضرب های عملگر‌های یک - الکترونی (x_i) باشد. مقدار چشمداشتی \hat{f} به دست می‌آید :

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

حالا چون ψ^* با جابجایی متغیرها تغییر نمی‌یابند ترم‌های جمع بیک اندازه می‌باشند. ما همچنین می‌توانیم مقدار چشمداشتی \hat{f} را به شکل زیر بنویسیم:

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

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 می‌آید. که ما در همینجا نمی‌خواهیم این کار را بکنیم. به جای آن ما در اینجا دقت می‌کنیم که $\langle \hat{f} \rangle$ برای دترمینان اسلاتر مطابق (4.55) می‌تواند 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 می‌شود که چگونه تابع چگالی الکترونی برای دترمینان اسلاتر داده می‌شود.

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

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

برای سیستمی با پوسته الکترونی پر بعد از انتگرال روی محورهای اسپین برای χ_{μ}^A بار $(\bar{r})\rho$ 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 $(\bar{r})\rho$ در اوربیتال های اتمی χ_{μ}^A داشته باشیم:

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

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 - فوک (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.

$$n = \int P(\bar{r}) d\nu \quad (6.24)$$

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

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

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

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

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

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

بزرگی این ترم اندازه‌ی توان بستگی، در بستگی بین $A - B$ است. برای تعیین بار یک اتم در یک 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 ("Gross Atomic Population" جمعیت اتمی بزرگ") برای اتم A معین می‌شود مانند:

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

این تعیین شرط طبیعی را برآورده می‌کند

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

بار اتم A یعنی Q_A داده می‌شود 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 یک مولکول در حقیقت امکان این نیست که گفته شود که این یا آن تعداد الکترون در یک اتم داده شده، وجود دارد. بزرگی P_A به شدت به اوربیتال اتمی که بر می‌گزینیم بستگی خواهد داشت. برای اینکه به یک مقدار حقیقی دست یابیم بایستی پایه‌ها میزان باشند، بدین معنی که انتخاب اوربیتال‌های اتمی بایستی پایه‌ها میزان باشند بدین معنا که انتخاب اوربیتال‌های اتم بایستی هم ارز (همساوی) برای تمامی اتم‌های مولکول باشد. در مواردی افراطی که آنجا آنکاری جمعیتی (تحلیل جمعیتی) بهم می‌ریزد. ما می‌توانیم آن را یک بسط مرکزی بنامیم که در آنجا اوربیتال‌های مولکولی به وسیله اوربیتال‌های اتمی که روی یکی از اتم‌ها مرکزیت یافته بسط داده می‌شوند. یک

تحلیل روی شمایی که در بالا ترسیم کردیم بایستی همه الکترون‌ها را روی یک اتم جایگزین کند.

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

از طریق متدهای اوربیتال این به دست آمد که تعریفی کیفی از بستگی‌های شیمیایی در مولکولهای چند اتمی به دست داده شود. متدهارتری – فوک هم امکان محاسبه کمی بسیاری از خواص فیزیکی را که اغلب با دقت بسیار بالایی انجام می‌شود، به وجود آورد.

به نظر می‌آید زیادی بین تعریف بستگی شیمیایی که به وسیله اوربیتال‌های مولکول داده می‌شود و تئوری قدیمی جفت الکترونی وجود داشته باشد. مطابق این مدل دو اتم به وسیله یک یا چند جفت الکترونی که بین اتم‌ها تقسیم شده بهم بسته می‌شوند. مدل اوربیتال مولکولی، چنانکه در ابتدا دیدیم یک چنین تعریفی را از مولکول‌های دو اتمی به دست می‌دهد. در مولکول هیدروژن پیکر بندی الکترونی $(1\sigma_g)^2$ جوابگوی جفت الکترونی که در اوربیتال مولکولی $1\sigma_g$ حرکت می‌کند و دارای چگالی الکترونی مرکز در منطقه بین پروتون‌هاست. مولکول N_2 با پیکر بندی الکترونی $(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(2\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4$ دارای سه جفت الکترونی در اوربیتال‌های مولکولی متصل‌کننده $(1\pi_u, 2\sigma_g)$ است.

در یک مولکول چند اتمی موقعیت یک دفعه متقاوت می‌شود اوربیتال‌های مولکول به طور عموم سایه روی تمامی اتم‌های مولکول می‌افکند. به عنوان مثال، یک مولکول آب (در صفحه xy با محور x به عنوان محور تقارن) فرض کنید. اوربیتال‌های مولکول دارای شکل‌های تخمینی زیر می‌باشند.

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= (1s)_O \\ \varphi_2 &= 0.82(2s)_O + 0.12(2p_x)_O + 0.15[(1s)_{H_1} + (1s)_{H_2}] \\ \varphi_3 &= 0.58(2p_y)_O + 0.52[(1s)_{H_1} - (1s)_{H_2}] \\ \varphi_4 &= 0.55(2s)_O - 0.76(2p_x)_O - 0.31[(1s)_{H_1} + (1s)_{H_2}] \\ \varphi_5 &= (2p_z)_O\end{aligned}$$

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 یک 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 یک 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 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 یک یا یک جفت اتم جایگزین شوند.

چندین محک مختلف نیز می توان برای تعیین جایگزینی بکار برد. برای مولکول آب اوربیتالهای جایگزین شده ظاهری تقریبا به شکل زیر خواهد داشت:

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

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

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

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

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

ما می بینیم که هر کدام از اوربیتالهای جایگزینی شده φ'_2 و φ'_3 معرفی کننده‌ی یک جفت الکترونی بستگی دهنده در پیوند $H-O$ است. در حالیکه φ'_4 و φ'_5 متعلق به جفت الکترونی نابسته‌ی اتم اکسیژن هستند. این تصویر بیشتر در تخالف با توصیف کلاسیک ساختمان الکترونی مولکول آب است.

پیوستها

پیوست ۱ :

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

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

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

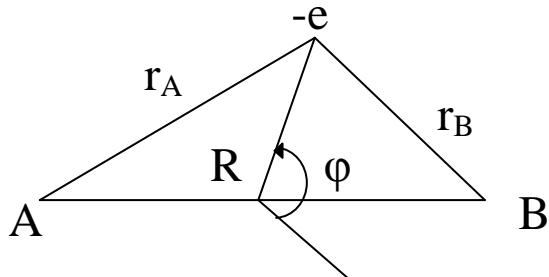
$$H_{AB} = E_H S_{AB} - \int (1/r_A) \chi_A \chi_B d\nu \quad (A1.3)$$

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 صفحه‌ی اختیاری افقی است، می باشد.



عنصر حجمی در مختصات بیضوی می شود.

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

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

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

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) بالآخره

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

بدست می آید. به همین صورت حالا

$$\begin{aligned} \int (1/r_B) \chi_A^2 d\nu &= \frac{1}{\pi} \int_{-1}^{\infty} \int_0^{2\pi} \frac{2}{R(\mu - \nu)} e^{-R(\mu-\nu)} \cdot \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\varphi = \\ \frac{R^2}{2} \int_{-1}^{\infty} \int_0^1 &(\mu - \nu) e^{-R(\mu-\nu)} d\mu d\nu = \frac{R^2}{2} [A_l(R)B_0(R) + A_0(R)B_1(R)] \end{aligned}$$

که آنجا

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

که به کمک (A1.8) و (A1.9) می شود

$$\begin{aligned} \int (1/r_B) \chi_A^2 d\nu &= \frac{R^2}{2} [A_0(R)A_1(-R) - A_1(R)A_0(-R) - 2A_0(R)A_1(R)] = \\ &= \frac{1}{R} [1 - e^{-2R}(1+R)] \end{aligned}$$

و بدین صورت

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

پیوست 2

تئوری و یریال Virial theorem برای سیستم چند اتمی

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

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

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

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

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

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

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

برای محاسبه‌ی انتگرال ما مختصات معیاری را به صورت $u_i = kx_i$ معرفی کرده و توجه می‌دهیم که عملگر لابلاس برای این مختصات می‌شود.

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

حال بدست می‌آید.

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

انتگرال جوابگوی انرژی جنبشی برای توابع موج مندرج معیار نشده و مختصات هسته‌ای 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 می‌آید.

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

به کمک (A2.9) و (A2.7) انرژی کل بصورت تابعی از فاکتور معیار و مختصات هسته‌ای بدست می‌آید.

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

که آنجا ما مختصات هسته‌ای معیاری را دخیل کرده‌ایم.

$$U_\mu = k X_\mu \quad (A2.11)$$

مشتق گیری از انرژی را نسبت به مختصات χ_μ بدست می‌دهد.

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

و مشتق نسبت به فاکتور معیار k می‌دهد.

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

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 یک تابع موج، که بطور صحیح درجه بندی شده (معیار شده) یعنی فاکتور معیار چنان معین شده که انرژی یک کمینه دارد، این مشتق صفر است. برای یک چنین تابع موجی تئوری ویریال 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 ویریال آشکارا برای توابع ویژه‌ی عملگر هامیلتونی صادق بوده و بوضوح برای جوابهای تخمینی معادله شرودینگر نیز صادق است، بشرطی که آنها دقیق درجه بندی شده باشند. مخصوصاً 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 یک مولکول دو اتمی با فاصله بستگی R تئوری ویریال با شکل ساده شده‌ی زیر فرض می شود.

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

تئوری اور بیتالهای مولکول

بیورن روس

ISBN 9789163784163



A standard linear barcode representing the ISBN number 9789163784163. The barcode is composed of vertical black bars of varying widths on a white background.

9 789163 784163

90000

