7. קירוב Hartree-Fock - מבוא.

כפי שראינו בפרק הקודם הפתרון המדויק של משוואת שרדינגר האלקטרונית בהצגת האינטראקציה בין האלקטרונים הינו דטרמיננטת סלייטר. קירוב Hartree-Fock (HF) משתמש בדטרמיננטה זו כפונקציית ניסיון ורגורוזיה למציאת תחסם עליון לאנרגיית מצב היסוד של מערכת המתוארת ע"י ההמילטוניאן האלקטרוני המלא כולל הדחייה הבין-אלקטרונית.

אם נתונה דטרמיננטת סלייטר מהצורה:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_\alpha \chi_\beta \dots \chi_N\rangle \qquad (180)$$

עבור להמילטוניאן (158) אזי ~~פונקציית הגל הטובה ביותר~~

קירוב Hartree-Fock מחפש מינימום עבור הפונקציונל:

$$E_0 = \langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle \qquad (181)$$

כאשר $\hat{H}$ הינו ההמילטוניאן האלקטרוני המלא (136) והמינימיזציה מבוצעת על הספין-אורביטלים המולקולריים. כאשר מבצעים מינימיזציה של דטרמיננטת סלייטר מקבלים משוואה הנקראת משוואת Hartree-Fock אשר נותנת את הספין-אורביטלים המולקולריים האופטימליים. בהמשך הקורס נגזור את המשוואה באופן מלא ונראה כי משוואת HF הינה משוואת ערך עצמי חד-אלקטרונית מהצורה:

עבודה עם משוואות חד-אלקטרוניות מפשטת מאוד את החישובים.

$$\hat{f}(i)\chi(\vec{x}_i) = \varepsilon\chi(x_i) \qquad (182)$$

כאשר $\hat{f}(i)$ הינו אופרטור אפקטיבי חד-אלקטרוני הנקרא אופרטור Fock והינו מהצורה:

$$\hat{f}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \hat{v}^{HF}(i) \qquad (183)$$

$$r_{iA} = |\vec{r}_i - \vec{R}_A|$$

כאן $\hat{v}^{HF}(i)$ הינו הפוטנציאל הממוצע שמרגיש אלקטרון i כתוצאה מהימצאות יתר האלקטרונים במערכת.

מהות קירוב HF היא בהחלפת הבעיה הרב-אלקטרונית המסובכת בבעיה חד-אלקטרונית בה הדחייה הבין-אלקטרונית מתוארת בצורה ממוצעת. הפוטנציאל האפקטיבי $\hat{v}^{HF}(i)$ וכן השדה הקשור בו, תלויים בספין-אורביטלות $\chi(\vec{x}_i)$ עצמן. על כן המשוואה (182) הינה לא-ליניארית ויש לפתור אותה באופן

איטרטיבי. התהליך לפתרון משוואה זו נקרא self-consistent field (SCF). הרעיון הבסיסי הוא לנחש ניחוש התחלתי עבור הספין-אורביטלים, לבנות מתוכן את $\hat{f}^{HF}(i)$, לפתור את משוואות HF (182) לקבלת סדרה של ספין-אורביטלים, לבנות שוב את $\hat{f}^{HF}(i)$ וחוזר חלילה עד אשר האורביטלים (והאנרגיות) מתכנסים - עד להשגת self-consistency.

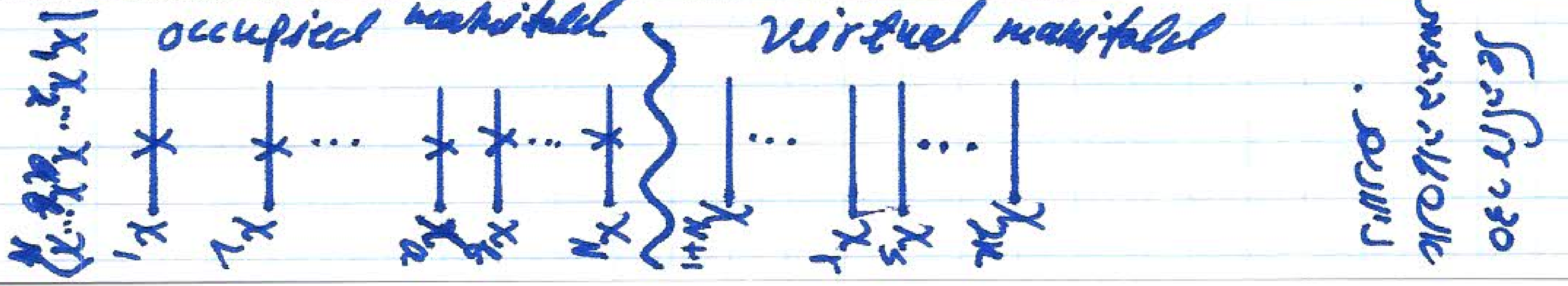
פתרון משוואות HF (182) מניב סדרה $\{\chi_a\}$ של ספין-אורביטלים אורתונורמליים עם אנרגיות $\{\epsilon_a\}$. N הספין-אורביטלים בעלות האנרגיה הנמוכה ביותר מכונות האורביטלים המאוכלסים (occupied) או ספין-אורביטלים חור (hole). דטרמיננטת סלייטר אשר תורכב מספין-אורביטלים אלו הינה ~~[illegible]~~ הקירוב הטוב ביותר במסגרת קירוב HF עבור מצב היסוד האמיתי של המערכת (במסגרת פונקציית גל מצורת דטרמיננטת סלייטר).

אם נשתמש באינדקסים $a,b,c\ldots$ עבור אורביטלים מאוכלסים ($\chi_a,\chi_b,\chi_c,\ldots$). יתר האורביטלים נקראות ספין-אורביטלים וירטואליים (virtual), לא-מאוכלסות (unoccupied) או ספין-אורביטלים-חלקיקים (particle). אם נשתמש באינדקסים $r,s,t,\ldots$ ($\chi_r,\chi_s,\ldots$).

ברמה העקרונית, ישנם אינסוף פתרונות למשוואות HF ומכאן שגם אינסוף ספין-אורביטלים וירטואליים. למעשה, המשוואה נפתרת ע"י פריסה של
בחלק המרחבי של
הספין-אורביטלים בבסיס סופי $\{\phi_\mu(\vec{r})\,|\,\mu=1,2,\ldots,K\}$ והצבה במשוואה (182) לקבלת משוואות ע"ע מטריציוניות ~~[illegible]~~ אשר פתרונן מניב את מקדמי הפריסה בבסיס. משוואות אלו מכונות משוואות Roothaan - אותן נפתח בהמשך.

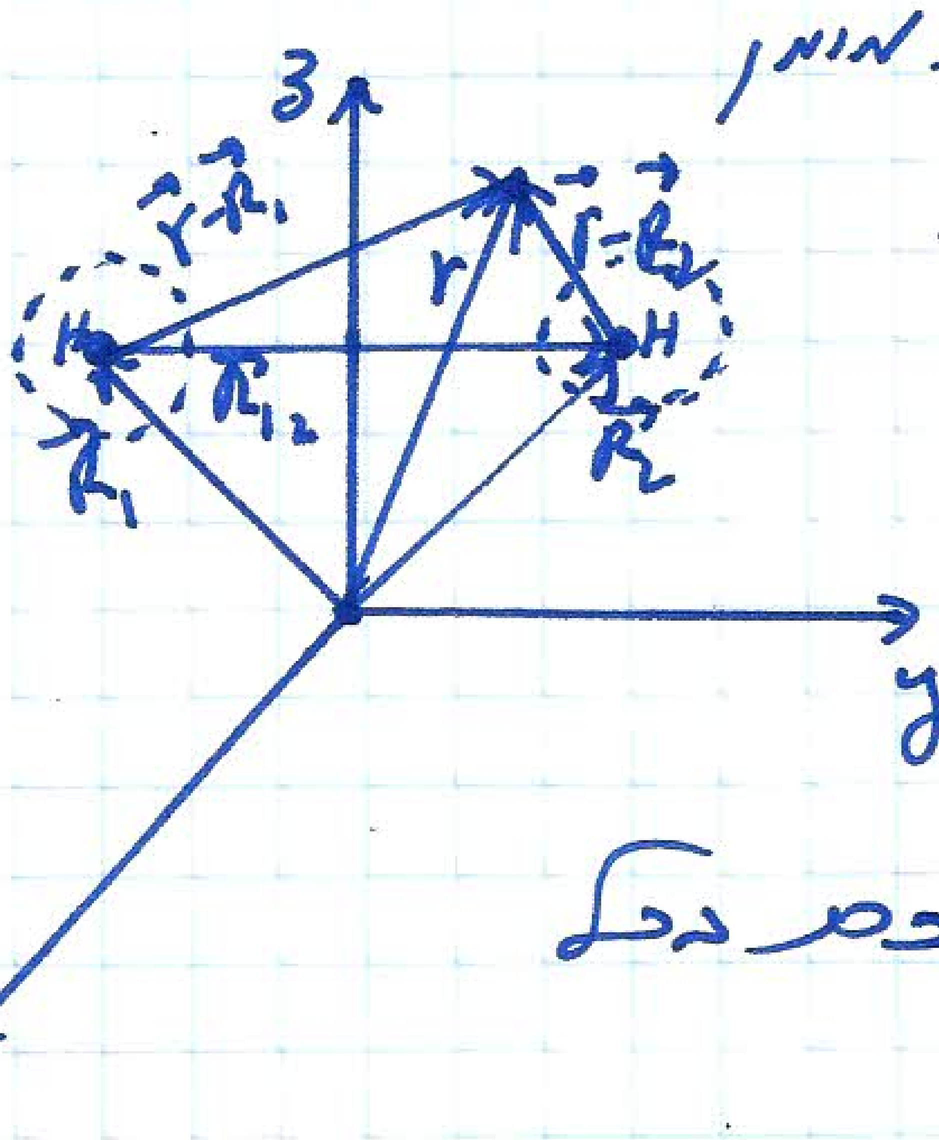
לעת עתה יספיק שנבין כי בהינתן K פונקציות בסיס (מרחביות) ניתן לבנות 2K ספין-אורביטלים (K עם ספין α ו-K עם ספין β) המובילות ל-N ספין-אורביטלים מאוכלסות $\{\chi_a\}$ ו-$2K-N-1$ ספין-אורביטלים וירטואליים $\{\chi_r\}$.

דטרמיננטת סלייטר יחידה המורכבת מהספין-אורביטלים המאוכלסים $\{\chi_a\}$ היא מצב היסוד ההרטרי-פוק של HF המסומן כ- $|\Psi_0\rangle$ וניתן לתאור הסכמתי הבא:



ככל שהבסיס גדול ומורכב יותר כך הגמישות של פונקצית הוריאציה תגדל ביחס לשינוי מקדמי הפיתוח ובהתאם ערך התצפית $\langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle=E_0$ ירד. בסיסים גדולים והולכים יורידו את E_0 עד שלבסוף השינוי נפסק. גבול זה נקרא ה- HF limit והוא החסם העליון הטוב ביותר שניתן לקבל במסגרת קירוב HF, כלומר באמצעות פונקציית וריאציה מהצורה של דטרמיננטת סלייטר. במציאות לכל בסיס סופי מתקבל ערך התצפית והוא מעל גבול HF.

דוגמא: מודל הבסיס המינימלי למולקולת H_2:



במודל הבסיס המינימלי אנו מייחסים לכל אטום מימן אורביטל 1s וכאשר האטומים מתקרבים נוצרים אורביטלים מולקולריים (MOs) כקומבינציה ליניארית של אורביטלים אטומיים (LCAO). האורביטלים האטומיים ממורכזים סביב $\vec{R}_1$ ו- $\vec{R}_2$ - מיקומי הגרעינים, וערכם בכל נקודה במרחב ניתן ע"י

$$\phi(\vec{r}-\vec{R}_i)=\left(\frac{\zeta^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\zeta|\vec{r}-\vec{R}_i|}\ ;\ i=1,2 \qquad (184)$$

<u>אורביטל אטומי</u> זה נגזר מהפתרון עבור אטום המימן ונקרא <u>"אורביטל-סלייטר"</u> - אורביטלי סלייטר דומים במבנם לפתרונות המדויקים של אטום המימן אך הפולינום המופיע לפני האקספוננט מוחלף בפולינום שאין לו נקודות צומת (בקואורדינטה הרדיאלית) בכדי להקל על האינטגרלים. בכימיה קוונטית נהוג להשתמש בסטים של אורביטלים אטומיים הנקראים <u>"אורביטלים גאוסיאנים"</u>. אורביטלים אלו מובילים לביטויים אנליטיים עבור האינטגרלים השונים ועל-כן הם כה פופולריים. דוגמא לאורביטל גאוסיאני עבור פונקציית 1s ניתן ע"י:

$$\phi(\vec{r}-\vec{R}_i)=\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{R}_i|^2}\ ;\ i=1,2 \qquad (185)$$

α - האקספוננט.

לעת עתה המבנה המדויק של האורביטל האטומי אינו חשוב. אנו נניח כי האורביטלים האטומיים מנורמלים אך הם אינם אורתוגונליים שכן הם ממוקמים סביב מרכזים אטומיים שונים.

האורביטלים הללו במרחב. מידת החפיפה נקבעת מתוך אינטגרל החפיפה:

$$S_{12} = \int d\vec{r}\, \phi_1^*(\vec{r})\,\phi_2(\vec{r}) \qquad (186)$$

החפיפה תהיה תלויה במרחק הבין-אטומי $R_{12}=|\vec{R}_1-\vec{R}_2|$ כך ש:

$$\begin{cases} R_{12}=0 \Rightarrow S_{12}=1 \\ R_{12}\to\infty \Rightarrow S_{12}\to 0 \end{cases}$$

מתוך שני האורביטלים האטומיים ניתן לבנות שני אורביטלים מולקולריים אורתו-נורמליים ע"י קומבינציות לינאריות:

$$\begin{cases} \Psi_1 = \left[2(1+S_{12})\right]^{-1/2}(\phi_1+\phi_2) & \text{א} \\ \Psi_2 = \left[2(1-S_{12})\right]^{-1/2}(\phi_1-\phi_2) & \text{ב} \end{cases} \qquad (187)$$

הוכיחו זאת בשאלה ה'.

הקומבינציה הסימטרית (+) נותנת אורביטל מולקולרי קושר בעל סימטריות gerade (סימטרי ביחס לאינברסיה סביב מרכז הקשר) בעוד שהקומבינציה האנטי-סימטרית (−) נותנת אורביטל אנטי-קושר בעל סימטריות ungerade (אנטי-סימטרי לאינברסיה סביב מרכז הקשר).

דוגמא זו היוה הדוגמא הפשוטה ביותר לטכניקה כללית בה מבטאים אוסף של אורביטלים מולקולריים מרחביים כקומבינציה לינארית של אוסף נתון של פונקציות בסיס (בד"כ ניתנות ע"י אורביטלים אטומיים אך לא בהכרח):

מקדמי פיתוח

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^{K} C_{\mu i}\,\phi_\mu(\vec{r}) \qquad (188)$$

אורביטל מולקולרי

פונקציות בסיס (אורביטלים אטומיים).

בכדי לקבל את האורביטלים המולקולריים המדויקים על הבסיס להיות אינסופי. שימוש בשתי פונקציות בסיס עבור H_2 הינו דוגמא לבסיס מינימלי באשר הבחירה הטבעית עבור $\phi_{1,2}$ הינה האורביטלים ה-1s האטומיים שכן אלו האורביטלים המאוכלסים כאשר $R_{12}\to\infty$.

הקומבינציה הלינארית הנתונה במקרה הנ"ל (בסיס מינימלי ל-H_2) נקבעת משיקולי סימטריה ואין צורך לפתור את משוואות HF.

משוואות (187) הן אורביטלי HF המרחביים במרחב שנפרש ע"י $\phi_{1,2}$.

לו פתרנו את משוואות HF היינו מקבלים את משוואות (187) .

בהינתן האורביטלים המולקולריים המרחביים $\psi_{1,2}$ ממשוואה (187) ניתן לבנות ארבע ספין-אורביטלים:

$$\left\{\begin{array}{ll} \chi_1(\vec{x})=\psi_1(\vec{r})|\alpha\rangle \; ; & \chi_3(\vec{x})=\psi_2(\vec{r})|\alpha\rangle \\ \chi_2(\vec{x})=\psi_1(\vec{r})|\beta\rangle \; ; & \chi_4(\vec{x})=\psi_2(\vec{r})|\beta\rangle \end{array}\right. \qquad (189)$$

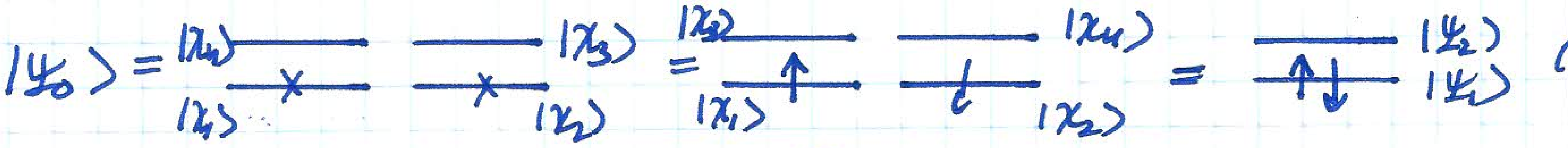
האנרגיות האורביטליות המתייחסות לספין-אורביטלים אלו ניתנות לחישוב רק מתוך אופרטור Fock המלא. אך כפי שניתן לצפות, $\chi_{1,2}(\vec{x})$ הינן ספין-אורביטלות מנוונות בעלות אנרגיה נמוכה בהשוואה ל-$\chi_{3,4}(\vec{x})$ (וביחס לאטומים הבודדים) והן מתייחסות למצב קושר בעוד ש-$\chi_{3,4}$ הינן אורביטלות מנוונות בעלות אנרגיה גבוהה מזו של האטומים הבודדים והן מתייחסות למצב אנטי-קושר.

מצב היסוד בקירוב HF במודל הנוכחי הינו:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\rangle \qquad (190)$$

דטרמיננט סלייטר.

וניתן לייצגו באופן ציורי ע"י:



(191)

לעיתים נחליף ספין-אורביטל ע"י האורביטל המרחבי תוך שימוש ב"בר" בכדי לסמן מצב ספין β :

$$\begin{array}{ll} \chi_1(\vec{x})=\psi_1(\vec{r}) \; ; & \chi_3(\vec{x})=\psi_2(\vec{r}) \\ \chi_2(\vec{x})=\bar{\psi}_1(\vec{r}) \; ; & \chi_4(\vec{x})=\bar{\psi}_2(\vec{r}) \end{array} \qquad (192)$$

בסימון זה מצב היסוד (190) ב-HF ניתן ע"י:

$$|\Psi_0\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1\rangle = |1\bar{1}\rangle \qquad (193)$$

סימון המראה כי שני האלקטרונים מאכלסים את אותו הספין-אורביטל רק עם ספינים הפוכים.

דטרמיננטות מעוררות

קירוב HF מניב סדרה של $2K$ ספין-אורביטלות $\{\chi_i\}$ מתוכן נבנה בקירוב מצב היסוד של המערכת בעלת N האלקטרונים ע"י:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\ldots\chi_a\chi_b\ldots\chi_{\underset{\text{מס' האלקטרונים}}{N}}\rangle \qquad (194)$$

שהוא הקירוב הטוב ביותר, במובן הוריאציוני, למצב היסוד, ~~[illegible]~~ בעל מבנה של דטרמיננטה בודדת. מן הסתם, דטרמיננטה זו הינה אחת מיני רבות אשר ניתן לבנות מתוך N מ-$2K$ הספין-אורביטלות. מספר האפשרויות לאכלס N אלקטרונים ב-$2K$ ספין-אורביטלות ניתן ע"י

$$\binom{2K}{N} = \frac{(2K)!}{N!\,(2K-N)!} = \frac{(2K)\cdot(2K-1)\cdot\ldots(2K-N)}{\underset{\text{מס' הפרמוטציות הזהות בכל אכלוס}}{N!}}$$

מס' האכלוסים האפשריים ← ל-1 ישנן $2K$ אפשרויות, ל-2 $(2K-1)$ אפשרויות וכו'...

כלומר זהו מס' הדטרמיננטות השונות שניתן לבנות עבור מערכת של N אלקטרונים המאוכלסים ב-$2K$ אורביטלים. מצב היסוד בקירוב HF הינו רק אחד מתוכם. אחת הדרכים לאפיין את מאגר הדטרמיננטות האפשריות הינה להתייחס למצב היסוד בקירוב HF $(|\Psi_0\rangle)$ כמצב ייחוס reference state ולסווג את יתר הדטרמיננטות באמצעות ההבדלים בינה לבין דטרמיננטת מצב היסוד. כלומר, ע"י ציון אילו ספין-אורביטלות מאוכלסות במצב היסוד הוחלפו באילו ספין-אורביטלות וירטואליות במצב המעורר.

דטרמיננטה מעוררת בעירור בודד הינה דטרמיננטה בה אלקטרון אשר אכלס את χ_a בדטרמיננטת מצב היסוד של HF קודם לאורביטל וירטואלי χ_r

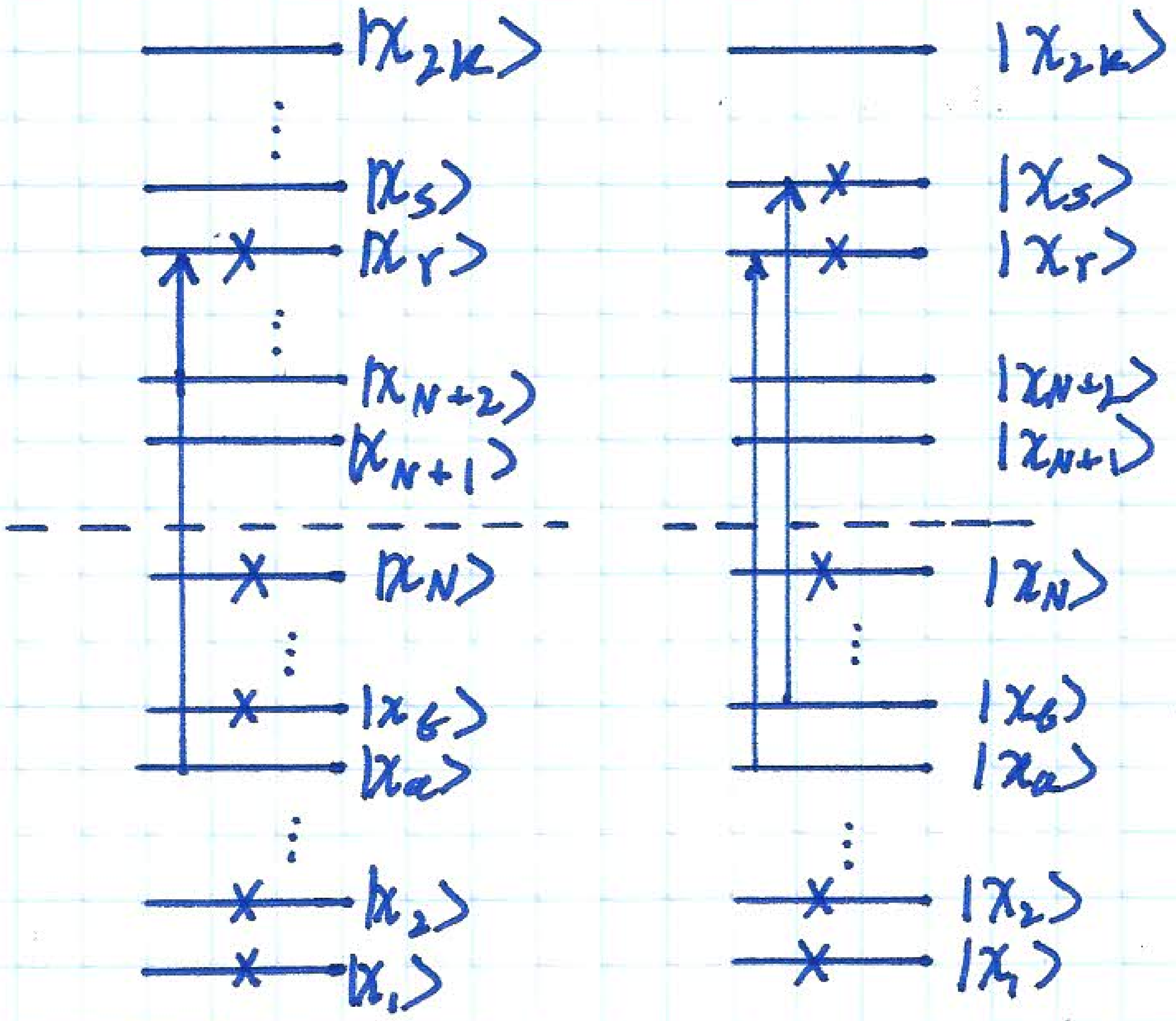
$$|\Psi_a^r\rangle = |\chi_1\chi_2\ldots\chi_r\chi_b\ldots\chi_N\rangle \qquad (195)$$

בדטרמיננטה מעוררת בעירור כפול אלקטרונים עוררו ב-χ_a,χ_b ל-χ_r,χ_s במעטפת הוירטואלית:

$$|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = |\chi_1\chi_2\ldots\chi_r\chi_s\ldots\chi_N\rangle \qquad (196)$$

ניתן לסווג את כל $\binom{2K}{N}$ הדטרמיננטות האפשריות כמצב היסוד של HF, דטרמיננטת עירור בודד, דטרמיננטת עירור כפול, עירור משולש, ..., עירור מסדר N. החשיבות של דטרמיננטות אלו בתיאור מקורב של מצבי המערכת האמיתיים קטנה עם גדילת סדר העירור. מאידך, למרות שהדטרמיננטות המעוררות אינן מתארות

תיאור מדויק של מצבי המערכת המעוררים, הן מהווים בסיס של פונקציות N-אלקטרוניות לייצוג המצבים ה-N אלקטרוניים האמיתיים של המערכת.



$|\Psi_a^r\rangle$ $\quad$ $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$

ייצוג גרפי של הדטרמיננטות המעוררות.

המצב $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$ זהה למצב $|\Psi_{ba}^{rs}\rangle$ ול- $|\Psi_{ab}^{sr}\rangle$ ול- $|\Psi_{ba}^{sr}\rangle$.

סימטריה זו באה לידי ביטוי בפקטור הקומבינטורי $\binom{2k}{N}$.

מבנה פונקציית הגל המדוייקת - (Configuration Interaction).

נראה כעת כיצד ניתן להשתמש בדטרמיננטות ה-N אלקטרוניות כבסיס לפריסת המצבים המדוייקים של המערכת ה-N אלקטרונית.

עבור אלקטרון בודד, בהינתן סט שלם של פונקציות בסיס $\{\chi_i(\vec{x})\}$, ראינו כי כל פונקציה של אלקטרון בודד $\phi(\vec{x}_1)$ המקיימת את אותם תנאי שפה כמו הבסיס יכולה להירשם כ-

$$\phi(\vec{x}_1)=\sum_i^{\infty} a_i \chi_i(\vec{x}_1) \qquad (197)$$

כאשר a_i הם מקדמי הפיתוח.

באופן אנלוגי ניתן לפרוש פונקציה של שני אלקטרונים $\phi(\vec{x}_1,\vec{x}_2)$.

ניתן "להקפיא" את הקואורדינטה $\vec{x}_2$ ולפרוש את הפונקציה סביב $\vec{x}_1$:

$$\phi(\vec{x}_1,\vec{x}_2)=\sum_i a_i(\vec{x}_2)\chi_i(\vec{x}_1) \qquad (198)$$

כאשר מקדמי הפיתוח a_i תלויים בקואורדינטה $\vec{x}_2$, כלומר לכל ערך של $\vec{x}_2$ נקבל סט שונה של מקדמי פיתוח. כיוון ש-$a_i(\vec{x}_2)$ הינן פונקציות של משתנה בודד, ניתן להשתמש במשוואה (197) לתת:

$$a_i(\vec{x}_2)=\sum_j b_{ij}\chi_j(\vec{x}_2) \qquad (199)$$