

תרגול מספר 11

מולקולות, בורן-אופנהיימר ו-LCAO

תוכן עניינים

1	אינטגרלי חפיפה	1
2	פוטנציאל מורס	2

1 אינטגרלי חפיפה

ראינו בכיתה כי ניתן להגדיר משטחי פוטנציאל אפקטיביים בין גרעינים, הכוללים את השפעת האלקטרונים. הקירוב הראשון שאנחנו נאלצים לעשות כדי לקבל את התמונה הזו הוא קירוב בורן-אופנהיימר, המניח כי האלקטרונים נעים כל כך הרבה יותר מהר מהגרעינים שניתן להתייחס לגרעינים כקפואים. הקירוב השני שנעשה בכיתה הוא קירוב LCAO, המניח כי פונקציות הגל הן קומבינציות ליניאריות של אורביטלים אטומיים רגילים הממוקמים סביב הגרעינים. כיוון שהאורביטלים נמצאים סביב מרכזים שונים, בתהליך הנירמול אנחנו נתקלים באינטגרלי חפיפה מהצורה $S_{ij}(\mathbf{R}) = \langle \phi_i(\mathbf{r}) | \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \rangle$. בנוסף, במהלך חישובי אנרגיה אנחנו נתקלים באינטגרלים נוספים. כאשר מבצעים סימולציות של דינמיקה מולקולרית, יש לפתור אינטגרלים רבים כאלה באופן נומרי. נעמיק מעט בדוגמא מהשיעור.

תרגיל: כתבו ביטוי מפורש לאינטגרל החפיפה עבור מצב היסוד של מולקולת H_2^+ - כלומר, את החפיפה בין שני אורביטלי $1s$ במרחק R אחד מהשני - כך שהאינטגרנד יהיה תלוי אך ורק במרחק בין הגרעינים ובזווית ביניהם.

פיתרון: כיוון ששתי פונקציות הגל בעלות סימטריה כדורית, האינטגרל יהיה תלוי בסופו של דבר אך ורק במרחק R וניתן בלי הגבלת הכלליות לכתוב $\mathbf{R} = R\hat{z}$. אם נציב את פונקציות הגל המפורשות, הוא יהיה

$$S(R) = \langle \psi_{1s}(\mathbf{r}) | \psi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \rangle = \frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{a_0} \right)^3 \int d^3r e^{-\frac{r}{a_0}} e^{-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|}{a_0}}$$

$$= \frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{a_0} \right)^3 \int d^3r e^{-\frac{r}{a_0}} e^{-\frac{\sqrt{r^2+R^2+2rR\cos\vartheta}}{a_0}} = \boxed{\frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{a_0} \right)^3 \int d^3r e^{-\frac{r+\sqrt{r^2+R^2+2rR\cos\vartheta}}{a_0}}}$$

לא נמשיך בפיתרון מכאן - ניתן למצוא אותו בספרים רבים והתוצאה הסופית ניתנה בשיעור. עם זאת, כדי להמחיש את ההבדל והקשר בין אינטגרל החפיפה לאינטגרלי האורתוגנליות, נבחן גבול נוסף.

תרגיל: מה קורה לביטוי הקודם עבור $R = 0$? הסבירו.

פיתרון: אם נציב $R = 0$ ישירות, התלות בזווית מתבטלת והאינטגרל הופך בדיוק לאינטגרל מהסוג האורתונורמלי שאנו מכירים:

$$S(0) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{a_0} \right)^3 \int d^3r e^{-\frac{r+\sqrt{r^2+0^2+2r0\cos\vartheta}}{a_0}} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{a_0} \right)^3 \int d^3r e^{-\frac{2r}{a_0}} = \boxed{1}$$

כמובן, ניתן לראות זאת גם מכך ש- $\langle \psi_{1s}(\mathbf{r}) | \psi_{1s}(\mathbf{r}) \rangle = 1$. אם שני הגרעינים נמצאים באותו מקום בדיוק, החפיפה היא מקסימלית ומתקבל תמיד אינטגרל אורתונורמליות. עבור כל $R > 0$, יתקבל אינטגרל מסובך יותר שבאופן כללי יקבל ערך כלשהו בין אפס לאחד.

2 פוטנציאל מורס

קירוב שימושי למשטח הפוטנציאל בין שני גרעינים ניתן על ידי אוסצילטור Morse, המוגדר באופן הבא:

$$V(R) = D \left(1 - e^{-a(R-R_0)}\right)^2.$$

זוהי פונקציה קלה לטיפול מתמטי המציגה רבות מהתכונות החשובות של משטח פוטנציאל קושר: דחיה חזקה במרחקים קצרים ("גרעין קשה"), משיכה חלשה במרחקים ארוכים ונקודת מינימום במרחק סופי מהגרעין.

תרגיל: מהו מרחק שיווי המשקל בין הגרעינים תחת פוטנציאל זה?
פיתרון: נגזור את $V(R)$ לפי R ונשווה לאפס כדי למצוא את נקודת מינימום האנרגיה.

$$\frac{\partial V(R)}{\partial R} = 2aD \left(1 - e^{-a(R-R_0)}\right) e^{-a(R-R_0)} = 0 \Rightarrow \begin{cases} 1 - e^{-a(R-R_0)} = 0 \Rightarrow R = R_0, \\ e^{-a(R-R_0)} = 0 \Rightarrow R = \infty. \end{cases}$$

שימו לב כי הפיתרון ב- $R \rightarrow \infty$ אינו מינימום - אפשר לבדוק זאת לפי הנגזרת השנייה או להביט בצורת הפונקציה. כיוון שבקרוב נזדקק לנגזרת השנייה ממילא, נחשב אותה כעת:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V(R)}{\partial R^2} &= \frac{\partial}{\partial R} 2aD \left(1 - e^{-a(R-R_0)}\right) e^{-a(R-R_0)} = \frac{\partial}{\partial R} 2aD \left(e^{-a(R-R_0)} - e^{-2a(R-R_0)}\right) \\ &= 2a^2 D \left(-e^{-a(R-R_0)} + 2e^{-2a(R-R_0)}\right) \\ &= \begin{cases} R = R_0 : 2a^2 D, \\ R = \infty : 0. \end{cases} \end{aligned}$$

תרגיל: מהי אנרגיית הדיסוציאציה בהזנחת אנרגיית מצב היסוד הוויברציוני?

פיתרון: אנרגיית הדיסוציאציה מוגדרת כאנרגיה הדרושה כדי להרחיק בין הגרעינים עד אינסוף כאשר הם במצב היסוד של המולקולה. במקרה זה,

$$E_D = V(\infty) - V(R_0) = D \left[(1 - 0)^2 - (1 - 1)^2 \right] = D.$$

תרגיל: קרבו את $V(R)$ בעזרת טור טיילור מסדר שני סביב מרחק שיווי המשקל ומצאו את תדירות הוויברציה באנרגיות נמוכות.

פיתרון: בעזרת הנגזרת והנגזרת השנייה בנקודה R_0 שחישבנו בסעיף הראשון,

$$V(R) \simeq \overbrace{V(R_0)}^{=0} + (R - R_0) \overbrace{\frac{\partial V}{\partial R} \Big|_{R=R_0}}^{=0} + \frac{(R - R_0)^2}{2!} \overbrace{\frac{\partial^2 V}{\partial R^2} \Big|_{R=R_0}}{=2a^2 D} = a^2 D (R - R_0)^2.$$

זהו פוטנציאל של קפיץ הרמוני עם $x \equiv R - R_0$: מהשוואת הביטוי לביטוי המוכר לנו נוכל לקבל את התדר:

$$\frac{1}{2} m \omega^2 x^2 = a^2 D x^2 \Rightarrow \omega = \sqrt{\frac{2a^2 D}{m}}.$$

המסה המופיעה כאן הינה המסה המצומצמת של הגרעינים. היא מגיעה מכך שהשוונו את זוג הגרעינים בשדה הפוטנציאל לזוג מאסות המצומדות בקפיץ, ובמעבר למערכת מרכז המסה מתקבלת מסה מצומצמת בודדת המחוברת לקפיץ.

תרגיל: מהי אנרגיית מצב היסוד הוויברציונית בקירוב ההרמוני?

פיתרון: מדובר על אנרגיית האפס של אוסצילטור הרמוני קוונטי, $\frac{1}{2}\hbar\omega = \sqrt{\frac{\hbar^2 a^2 D}{2m}}$. שימו לב לעובדה כי באופן קלאסי, האנרגיה הזו אינה קיימת כלל - היא נובעת מכך שמצב היסוד מתרחב עד כדי קיום עיקרון אי-הוודאות.

תרגיל: מהי אנרגיית הדיסוציאציה של המולקולה בהתחשב במצב היסוד הוויברציוני? פיתרון: יש להפחית את האנרגיה הוויברציונית מהאנרגיה הכוללת.

$$E_D^{(\text{corrected})} = E_D - \frac{1}{2}\hbar\omega = D - \sqrt{\frac{\hbar^2 a^2 D}{2m}}.$$

האם התיקון הזה חשוב? אפשר להעריך זאת איכותית מסקלות הזמנים האופייניות של וויברציות מולקולריות. אם $\frac{1}{\omega} \sim 10\text{fs}$, אזי $\frac{1}{2}\hbar\omega \sim 0.2\text{eV}$!