מעבר מספין אורביטלים לאורביטלים מרחביים.

כיוון שהמולקולות בהם אנו עוסקים אינם מכילים איברים ספיניים באופן מפורש, ניתן לבצע אינטגרציה על הקואורדינטה הספינית ולקבל ביטויים במונחים של האורביטלים המרחביים.

נדגים זאת עבור המקרה של בסיס מינימלי למולקולת המימן ונזכור כי אנרגיית HF למצב זה ניתנת ע"י (משוואה 219):

$$E_0 = \langle \chi_1|\hat{h}|\chi_1\rangle + \langle \chi_2|\hat{h}|\chi_2\rangle + \langle \chi_1\chi_2|\chi_1\chi_2\rangle + \langle \chi_1\chi_2|\chi_2\chi_1\rangle =$$

$$= [\chi_1|\hat{h}|\chi_1] + [\chi_2|\hat{h}|\chi_2] + [\chi_1\chi_1|\chi_2\chi_2] + [\chi_1\chi_2|\chi_2\chi_1] \quad (243)$$

עבור המערכת שלפנינו מתקיים (משוואה 192)

$$\begin{cases} \chi_1(\vec{x}) \equiv \psi_1(\vec{x}) = \psi_1(\vec{r})|\alpha\rangle \\ \chi_2(\vec{x}) \equiv \bar{\psi}_1(\vec{x}) = \psi_1(\vec{r})|\beta\rangle \end{cases} \quad (244)$$

נציב זאת במשוואה (243) ונקבל:

$$E_0 = [\psi_1|\hat{h}|\psi_1] + [\bar{\psi}_1|\hat{h}|\bar{\psi}_1] + [\psi_1\psi_1|\bar{\psi}_1\bar{\psi}_1] + [\psi_1\bar{\psi}_1|\bar{\psi}_1\psi_1]$$

האיבר החד-אלקטרוני נותן:

$$\begin{cases} [\bar{\psi}_1|\hat{h}|\bar{\psi}_1] = \int d\vec{r}_1\, \psi_1^*(\vec{r}_1)\hat{h}(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_1)\cdot \underbrace{\langle\beta|\beta\rangle}_{1} = (\psi_1|\hat{h}|\psi_1) \\ \text{באופן דומה:} \\ [\psi_1|\hat{h}|\psi_1] = (\psi_1|\hat{h}|\psi_1) \end{cases} \quad (245)$$

עבור האיברים הדו-אלקטרוניים מתקיים:

$$[\psi_1\psi_1|\bar{\psi}_1\bar{\psi}_1] = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\, \psi_1^*(\vec{r}_1)\langle\alpha_1|\psi_1(\vec{r}_1)|\alpha_1\rangle \frac{1}{r_{12}} \psi_1^*(\vec{r}_2)\langle\beta_2|\psi_1(\vec{r}_2)|\beta_2\rangle =$$

$$= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\, \psi_1^*(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\psi_1^*(\vec{r}_2)\psi_1(\vec{r}_2)\, \underbrace{\langle\alpha_1|\alpha_1\rangle}_{1}\underbrace{\langle\beta_2|\beta_2\rangle}_{1} =$$

$$= (\psi_1\psi_1|\psi_1\psi_1) \quad (246)$$

ובדומה:

$$[\psi_1\bar{\psi}_1|\bar{\psi}_1\psi_1] = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\, \psi_1^*(\vec{r}_1)\langle\alpha_1|\cdot\psi_1(\vec{r}_1)|\beta_1\rangle\frac{1}{r_{12}}\psi_1^*(\vec{r}_2)\langle\beta_2|\cdot\psi_1(\vec{r}_2)|\alpha_2\rangle =$$

$$= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\, \psi_1^*(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\psi_1^*(\vec{r}_2)\psi_1(\vec{r}_2)\underbrace{\langle\alpha_1|\beta_1\rangle}_{0}\underbrace{\langle\beta_2|\alpha_2\rangle}_{0} = 0 \qquad (247)$$

באופן כללי כאשר ישנו בר בודד באותו מצב באינטגרל, האינטגרל כולו מתאפס מטעמי אורתוגונליות ספין. לדוגמה $[\psi_i\psi_j|\psi_k\bar{\psi}_l]=0$. באופן דומה מתקיים:

$$[\psi_i\psi_j|\psi_k\psi_l] = [\psi_i\psi_j|\bar{\psi}_k\bar{\psi}_l] = [\bar{\psi}_i\bar{\psi}_j|\psi_k\psi_l] = [\bar{\psi}_i\bar{\psi}_j|\bar{\psi}_k\bar{\psi}_l] =$$

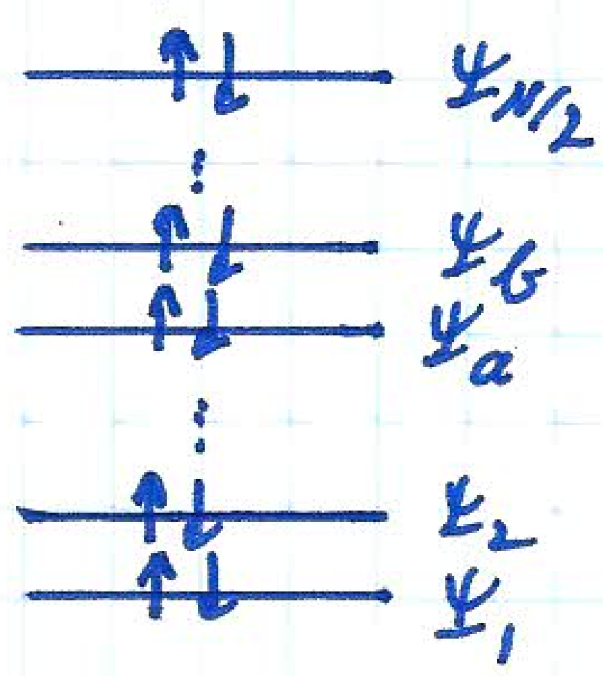
$$= (\psi_i\psi_j|\psi_k\psi_l) \qquad (248)$$

כל זאת בהנחה שההמילטוניאן אינו תלוי בספין.
לכן אנרגיית HF למודל שלפנינו נתונה ע"י:

$$E_0 = 2(\psi_1|\hat{h}|\psi_1) + (\psi_1\psi_1|\psi_1\psi_1) = 2(1|\hat{h}|1) + (11|11) \qquad (249)$$

נרחיב כעת את הטיפול למקרה ה-N אלקטרוני כאשר נדרוש מ-N להיות מספר זוגי כך שיהיה מספר זהה של אלקטרונים עם ספין α וספין β. מקרה זה הינו מקרה הקליפה הסגורה (closed shell) והחישוב נקרא restricted. במקרה זה דטרמיננטת HF תהיה:

$$|\Psi_0\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1\psi_2\bar{\psi}_2\cdots\psi_{N/2}\bar{\psi}_{N/2}\rangle \qquad (250)$$



לאורך כל הקורס נטפל אך ורק בחישובים Restricted closed shell! קיימים גם open-shell ו-unrestricted.

במקרה זה, אנו מגבילים (restrict) את האורביטלים המרחביים להיות זהים עבור ספין α וספין β וכל אורביטל מרחבי יכול להיות מאוכלס ע"י 2 אלקטרונים בעלי ספין הפוך. ביטוי האנרגיה בקירוב HF לפונקציה זו נתון ע"י (משוואה 233):

$$E_0 = \sum_{a=1}^{N}[a|\hat{h}|a] + \frac{1}{2}\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}[aa|bb]-[ab|ba] \qquad (251)$$

כעת, כיוון שהפונקציה מכילה $N/2$ ספין אורביטלים מסוג α ו-$N/2$ ספין אורביטלים מסוג β נוכל לרשום את הסכום על כלל הספין-אורביטלים כ:

$$\sum_{a=1}^{N}\chi_a = \sum_{a=1}^{N/2}\psi_a + \sum_{a=1}^{N/2}\bar{\psi}_a \equiv \sum_{a=1}^{N/2} + \sum_{\bar{a}=1}^{N/2} \qquad (252)$$

עבור סכומים כפולים נקבל:

$$\sum_a^N \sum_b^N x_a x_b = \sum_a^N x_a \sum_b^N x_b = \sum_a^{N/2} (\psi_a + \bar{\psi}_a) \sum_b^{N/2} (\psi_b + \bar{\psi}_b) =$$

$$= \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} (\psi_a \psi_b + \psi_a \bar{\psi}_b + \bar{\psi}_a \psi_b + \bar{\psi}_a \bar{\psi}_b) \equiv$$

$$\equiv \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} + \sum_a^{N/2} \sum_{\bar{b}}^{N/2} + \sum_{\bar{a}}^{N/2} \sum_b^{N/2} + \sum_{\bar{a}}^{N/2} \sum_{\bar{b}}^{N/2} \qquad (253)$$

כעת נוכל לרשום עבור (251) כי:

$$\sum_{a}^{N} [a|h|\underset{x_a(\vec{x})}{a}] = \sum_a^{N/2} [a|h|\underset{\psi_a(\vec{x})}{a}] + \sum_a^{N/2} [\bar{a}|\hat{h}|\bar{a}] = 2 \sum_a^{N/2} (\psi_a|\hat{h}|\psi_a) \qquad (254)$$

האורתונורמליות הספין נותנת 1

עבור האינטגרלים הדו-אלקטרוניים נקבל:

$$\frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \left([\underset{x_a(\vec{x})}{aa}|bb] - [ab|ba]\right) =$$

$$\underset{(253)}{=} \frac{1}{2} \Big\{ \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} \left([\underset{\psi_a(\vec{x})}{aa}|bb] - [ab|ba]\right) + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} \left([aa|\bar{b}\bar{b}] - [a\bar{b}|\bar{b}a]\right) +$$

$$+ \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} \left([\bar{a}\bar{a}|bb] - [\bar{a}b|b\bar{a}]\right) + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} \left([\bar{a}\bar{a}|\bar{b}\bar{b}] - [\bar{a}\bar{b}|\bar{b}\bar{a}]\right) \Big\} =$$

$$= \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} \left[2(\psi_a \psi_a|\psi_b \psi_b) - (\psi_a \psi_b|\psi_b \psi_a) \right] \qquad (255)$$

ואחרי רישום עם [illegible] בכל ג"כ מתאפסים

ובסה"כ כשנחבר את התרומה החד-אלקטרונית (254) עם התרומה הדו-אלקטרונית (255) נקבל:

$$E_0 = 2 \sum_a^{N/2} (\psi_a|\hat{h}|\psi_a) + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} \left[2(\psi_a \psi_a|\psi_b \psi_b) - (\psi_a \psi_b|\psi_b \psi_a) \right] \qquad (256)$$

כיוון שאנו סוכמים על אורביטלות מרחביות מאוכלסות שמספרן [illegible] הינו $N/2$ ניתן להשמיט את גבולות הסכימה ממשוואה (256) ולקבל:

$$E_0 = 2 \sum_a (a|\hat{h}|a) + \sum_{a,b} \left[2(aa|bb) - (ab|ba) \right] \qquad (257)$$

ובסימון הפיזיקאים נקבל:

$$E_0 = 2 \sum_a^{N/2} \langle a|\hat{h}|a \rangle + \sum_{a,b}^{N/2} \left[2\langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle \right] \qquad (258)$$

אינטגרלי קולומב ושחלוף

נבחן את המשמעות הפיזיקלית של האיברים השונים המופיעים במשוואה (257):

$$(a|\hat h|a) \equiv h_{aa} = \int d\vec r_1\, \psi_a^*(\vec r_1)\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}\right)\psi_a(\vec r_1) \qquad (259)$$

איבר זה הוא הסכום של האנרגיה הקינטית הממוצעת והמשיכה הממוצעת לגרעינים של אלקטרון הנמצא באורביטל המרחבי $\psi_a(\vec r)$.

עבור האינטגרלים הדו-אלקטרוניים נקבל:

$$(aa|bb) = \int d\vec r_1 d\vec r_2\, |\psi_a(\vec r_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_b(\vec r_2)|^2 \qquad (260)$$

זוהי הדחייה הקולומבית הקלאסית בין שתי התפלגויות מטען $|\psi_a(\vec r_1)|^2$ ו- $|\psi_b(\vec r_2)|^2$. אינטגרל זה נקרא <u>האינטגרל הקולומבי</u> והוא מסומן באופן הבא:

$$J_{ij} = (ii|jj) = \langle ij|ij\rangle \qquad (261)$$

ולבסוף עבור האינטגרל הדו-אלקטרוני האחרון נקבל:

$$(ab|ba) = \int d\vec r_1 d\vec r_2\, \psi_a^*(\vec r_1)\psi_b(\vec r_1)\frac{1}{r_{12}}\psi_b^*(\vec r_2)\psi_a(\vec r_2) \qquad (262)$$

לאינטגרל זה אין מקבילה קלאסית והוא מכונה <u>אינטגרל השחלוף</u> ומסומן באופן הבא:

$$K_{ij} = (ij|ji) = \langle ij|ji\rangle \qquad (262)$$

ניתן להראות כי הן אינטגרל השחלוף והן האינטגרל הקולומבי מקבלים ערכים חיוביים.

נוכל כעת לרשום את אנרגיית HF למערכת בעלת "קליפה סגורה" באמצעות הגדרות אלו:

$$E_0 = 2\sum_a h_{aa} + \sum_{ab}(2J_{ab} - K_{ab}) \qquad (263)$$

נראה כעת כי הקיום של אינטגרלי שחלוף נובע מקורלציית השחלוף.

ראינו בעבר כי מערכת שמכילה שני אלקטרונים עם ספין מקביל ניתנת לתיאור ע"י הדטרמיננטה $|\psi_1\psi_2\rangle$ בעוד שמערכת שמכילה שני $\bar e$ עם ספין הפוך מתוארת ע"י: $|\psi_1\bar\psi_2\rangle$. כמו כן ראינו כי עבור $|\bar\psi_1\bar\psi_2\rangle$ ההסתברות למצוא את שני ה-$\bar e$ באותה נקודה מרחבית היא 0 בעוד שעבור $|\psi_1\bar\psi_2\rangle$ ההסתברות ה~~...~~שונה בהכרח מ-0.

מכיון שבהיעדר דחייה קולומבית בין האלקטרונים, האנרגיה של $|\bar{\psi}_a\bar{\psi}_b\rangle$ תהיה נמוכה מזו של $|\psi_a\bar{\psi}_b\rangle$. נשתמש כעת במשוואה (235) בכדי לרשום את האנרגיה של שתי הפונקציות:

$$E(\uparrow\downarrow) = [\psi_a|h|\psi_a] + [\bar{\psi}_b|\hat{h}|\bar{\psi}_b] + [\psi_a\psi_a|\bar{\psi}_b\bar{\psi}_b] - [\psi_a\bar{\psi}_b|\bar{\psi}_b\psi_a] =$$

מה שהופך את זה ל-"0"
אינטגרל בגלל ש
מה שנובע מהספין ואורתוגונליות האינטגרל.

תכני מרחביות

$$= (a|\hat{h}|a) + (b|\hat{h}|b) + (aa|bb) = h_{aa} + h_{bb} + J_{ab} \qquad (264)$$

$$E(\downarrow\downarrow) = [\bar{\psi}_a|\hat{h}|\bar{\psi}_a] + [\bar{\psi}_b|\hat{h}|\bar{\psi}_b] + [\bar{\psi}_a\bar{\psi}_a|\bar{\psi}_b\bar{\psi}_b] - [\bar{\psi}_a\bar{\psi}_b|\bar{\psi}_b\bar{\psi}_a] =$$

אורביטלים מרחביים

$$= (a|\hat{h}|a) + (b|\hat{h}|b) + (aa|bb) - (ab|ba) =$$

$$= h_{aa} + h_{bb} + J_{ab} - K_{ab}$$

וכיוון ש-$K_{ab}>0$ אזי $E(\downarrow\downarrow) < E(\uparrow\downarrow)$. מכיון שההופעה של אינטגרלי שחלוף באנרגיה של דטרמיננטת סלייטר נובעת מההגבלה שאפילו בתבנית של דטרמיננטת סלייטר בודדת עבור פונקציות הגל הרב-אלקטרוניות התנועה של אלקטרונים בעלי ספין מקביל הינה מתואמת.

פרשנות פסאודו-קלאסית עבור אנרגיות של דטרמיננטות

עד כה ראינו כיצד ניתן לרשום את אנרגיות HF באמצעות אינטגרלים חד-אלקטרוניים $\langle i|\hat{h}|i\rangle$ ודו-אלקטרוניים $\langle ij||ij\rangle$ סביב ספין אורביטלים מאוכלסים. באופן דומה ניתן לרשום אנרגיה זו בעזרת אינטגרלים סביב אורביטלים מרחביים: h_{ii}, J_{ij}, K_{ij}.

עבור התרומות החד-אלקטרוניות, כל אלקטרון בספין אורביטלה χ_i תורם אנרגיה מהצורה $\langle i|\hat{h}|i\rangle$ כאשר מתקיים $\chi_i=\psi_i\alpha$ נקבל:

$$\langle i|\hat{h}|i\rangle = (\psi_i|\hat{h}|\psi_i)\underbrace{\langle\alpha|\alpha\rangle}_{1} = (\psi_i|\hat{h}|\psi_i) = h_{ii}$$

ובאותו האופן מתקבלת תוצאה זהה כאשר $\chi_i=\psi_i\beta$.

בהצגת אורביטלים והתרומות חד-אלקטרוניים.

מכיון שכל אלקטרון, ללא תלות במצב הספין שלו, המאוכלס באורביטל מרחבי ψ_i תורם תרומה של $\hat{h}_{ii}$ לאנרגיה.

כעת נבחן את התרומות הדו-אלקטרוניות:

כל זוג אלקטרונים המאוכלס ספין-אורביטלים χ_i ו-χ_j תורם איבר $\langle ij||ij\rangle$ לאנרגיית HF. זוג כזה יכול להיות בעל ספין מקביל או הפוך. עבור המקרה של ספינים הפוכים $\chi_i=\psi_i\alpha$, $\chi_j=\bar\psi_j\beta$ נקבל:

$$\langle ij||ij\rangle = [\psi_i\psi_i|\bar\psi_j\bar\psi_j] - \underbrace{[\psi_i\bar\psi_j|\bar\psi_j\psi_i]}_{=0} = J_{ij} \qquad (265)$$

← אבר בודד בשני הצדדים של האינטגרל מופיעות הפיכת הספין.

עבור המקרה של ספינים מקבילים נקבל: $\chi_i=\psi_i\beta$, $\chi_j=\psi_j\beta$

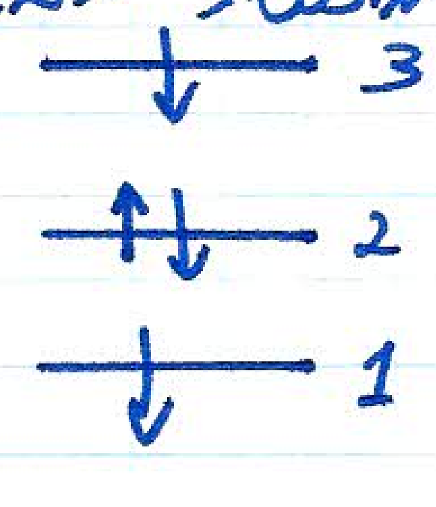
$$\langle ij||ij\rangle = [\bar\psi_i\bar\psi_i|\bar\psi_j\bar\psi_j] - [\bar\psi_i\bar\psi_j|\bar\psi_j\bar\psi_i] = J_{ij}-K_{ij} \qquad (266)$$

מכאן שכל זוג אלקטרונים המאוכלס באורביטלים מרחביים ψ_i,ψ_j, ללא תלות במצב הספין שלו, יתרום איבר J_{ij} לאנרגיה וכל זוג אלקטרונים בעלי ספין מקביל המאוכלסים אורביטלים מרחביים ψ_i,ψ_j יתרום איבר נוסף מהצורה $-K_{ij}$ לאנרגיית HF של המערכת. האנרגיה הכוללת בקירוב HF היא סכום התרומות הללו. כלומר נוכל לתאר את האנרגיה הכוללת, בקירוב HF, של מערכת בעלת N-אלקטרונים המתוארת ע"י דטרמיננטה מוגבלת restricted determinant (דטרמיננטה בה האורביטלים המרחביים של שני מצבי הספין מוגבלים להיות זהים) כסכום של התרומות החד-אלקטרוניות (h_{ii} לכל אלקטרון באורביטל מרחבי ψ_i), התרומות הקולומביות (J_{ij} לכל זוג אלקטרונים המאוכלסים אורביטלים ψ_i ו-ψ_j), ותרומות השחלוף ($-K_{ij}$ בין כל זוג אלקטרונים בעלי ספין מקביל המאוכלסים אורביטלים מרחביים ψ_i ו-ψ_j).

עלינו לזכור כי אינטראקציות השחלוף אינן אינטראקציות פיזיקליות אלא רק נובעות לייצוג האנרגיה של מערכת המתוארת ע"י דטרמיננטה בודדת. האינטראקציה הפיזיקלית בין שני אלקטרונים נתונה ע"י דחייה קולומבית r_{12}^{-1} ואינה תלויה בספין של האלקטרונים.

כדוגמא לחישוב האנרגיה נתבונן על הדטרמיננטה הבאה:

$$|\bar\psi_1\psi_2\bar\psi_2\bar\psi_3\rangle \equiv$$



תרומות החד אלקטרוניות ניתנות ע"י:

$$h_{11}+2h_{22}+h_{33}$$

תרומות הקולומביות ניתנות ע"י:

$$2J_{12}+J_{13}+J_{22}+2J_{23}$$

תרומות השיחלוף ניתנות ע"י:

$$-K_{12}-K_{13}-K_{23}$$

והאנרגיה הכללית, בקירוב HF, ניתנת ע"י:

$$E_0 = h_{11}+2h_{22}+h_{33}+2J_{12}+J_{13}+J_{22}+2J_{23}-K_{12}-K_{13}-K_{23}$$

הערה:

לשם פשטות, אנו נתרכז מעתה והלאה במקרה של מערכות בעלות "קליפה-סגורה" בהם כל האלקטרונים מצומדים במצב היסוד ובהתאמות מסוג restricted בהם אנו מגבילים את האורביטלים המרחביים של אלקטרונים בעלי ספין α וספין β להיות זהים. ישנן מערכות רבות אשר אינן בעלות קליפה סגורה, כגון O_2 במצב היסוד שהוא טריפלטי, מערכות מיוננות וכו' ...

לטיפול מסוג זה ישנן מס' מגבלות ובינהן - חוסר היכולת לתאר מערכות בעלות קליפה פתוחה ותאור לא נכון של הדעיכה של פירוק קשרים (מכאן את הצורך ליצור קשר ולטפל MO משמאל גם באיונים?).

כאשר עוברים לטיפול בדטרמיננטות בעלות קליפה פתוחה restricted מתעוררות בעיות נוספות כגון איבוד המספר הקוונטי הטוב של הספין $\hat{S}^2$. דטרמיננטות כאלה בד"כ אינן עצמיות לאופרטור $\hat{S}^2$ אלא רק ל-$\hat{S}_z$ ולכן הן מתארות מצב של ספין מעורב ולא מצב של ספין טהור. ניתן לפתור זאת ע"י קומבינציה לינארית של דטרמיננטות מסוג זה.

כאשר עובדים בקירוב Unrestricted בו האורביטלים המולקולריים המרחביים של שני מצבי הספין יכולים להיות בעלי מבנה מרחבי שונה, אפס קומבינציה לינארית של דטרמיננטות אינה עצמית לאופרטור $\hat{S}^2$ ויש להתייחס ל"זיהום" הספין - spin contamination.