

פסינת אפסונת של מונות Hartree - Fock

בכדי לפתור את מונות HF (328) עלינו להציב בסוס של אויבולטאלר סולומיש ולפתור מדפת מונות אנליטיות. אך בטרפ נדפת מנת, נפתוח בזרפשו הדפמיש של המונות ונהיה כי ניתן לתפ ליש פרמטר פוזיטיואליות ללו תלות הרצה בקסוס הטולומי.

תאורמת Koopmans

מנתק מונות HF הקולומיות (328) נקבל סוס של מונות ספין-טויבולטאלר מולקוליות. מ הספין-טויבולטאלר המונות האנליטיות תהייה הספין-טויבולטאלר המולכסות טאפר מרכבות את  $(\psi_0 | \dots, \psi, \alpha, \dots$ . ית הספין-טויבולטאלר מרכוב את ת-המיתב הורטולוי של ספין-טויבולטאלר לומולפסות טותק נסמך-...  $\dots, \psi, \alpha, \dots$ . למפאו כרצו בוטויש עקור האנליטיות המולכסות בשט תתי המיתבש.

אשר לכפיל את מונות (328) מומן ה-  $\langle \chi_i |$  נקבל:

$$\langle \chi_i | \hat{H} | \chi_j \rangle = \sum_j \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \sum_j \delta_{ij} \quad (329)$$

מכיון שהרצה המולכסות של אנליטיות Fock בקסוס הספין-טויבולטאלר הקולומיות הונט מולכסות טאפר אברי המולכסון הונט המולכסות המולכסות. לממש בוטוי עקור אנליטיות Fock (280) בכדי לפתור את המולכסות המולכסות:

$$\begin{aligned} \sum_j \delta_{ij} &= \langle \chi_i | \hat{H} | \chi_i \rangle = \langle \chi_i | \hat{h} + \sum_{\theta} (\hat{J}_{\theta} - \hat{K}_{\theta}) | \chi_i \rangle = \\ &= \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_i \rangle + \sum_{\theta} (\langle \chi_i | \hat{J}_{\theta} | \chi_i \rangle - \langle \chi_i | \hat{K}_{\theta} | \chi_i \rangle) = \\ &= \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_i \rangle + \sum_{\theta} (\langle i\theta | i\theta \rangle - \langle i\theta | i\theta \rangle) = \\ &= \langle i | \hat{h} | i \rangle + \sum_{\theta} \langle i\theta | i\theta \rangle \end{aligned} \quad (330)$$

כאשר הממש המולכסות המולכסות:

$$\begin{aligned} \langle \chi_i | \hat{J}_{\theta} | \chi_i \rangle &= \int d\vec{x}_1 \chi_i^*(1) \left[ \int d\vec{x}_2 \chi_{\theta}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\theta}(2) \right] \chi_i(1) = \\ &= \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \chi_i^*(1) \chi_i(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\theta}^*(2) \chi_{\theta}(2) = [i\theta | \theta\theta] = \\ &= \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \chi_i^*(1) \chi_{\theta}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(1) \chi_{\theta}(2) = \langle i\theta | i\theta \rangle \end{aligned} \quad (331)$$

$$\begin{aligned} \langle \chi_i | \hat{K}_e | \chi_i \rangle &= \int d\vec{x}_1 \chi_i^*(1) \left[ \int d\vec{x}_2 \chi_e^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) \right] \chi_e(1) = \text{אבל הפה צומח:} \\ &= \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \chi_i^*(1) \chi_e^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_e(1) \chi_i(2) = \langle i e | e i \rangle = \\ &= \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \chi_i^*(1) \chi_e(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_e^*(2) \chi_i(2) = [i e | e i] \end{aligned} \quad (332)$$

מתק משוואה (330) בדת נפל אישג את האנרגיה האורביטאלית עבור ספין אורביטאלים מאולפים ובלעדיה וירטואליים:

$$\left\{ \begin{aligned} \epsilon_a &= \langle a | \hat{h} | a \rangle + \sum_{b=1}^N \langle a b | a b \rangle \\ \epsilon_r &= \langle r | \hat{h} | r \rangle + \sum_{b=1}^N \langle r b | r b \rangle \end{aligned} \right. \quad (333)$$

כדת כיון שהתקיש  $\langle a a | a a \rangle = 0$  (no self-repulsion) נפל לכתוב

$$\left\{ \begin{aligned} \epsilon_a &= \langle a | \hat{h} | a \rangle + \sum_{b \neq a}^N \langle a b | b a \rangle = \langle a | \hat{h} | a \rangle + \sum_{b \neq a}^N (\langle a b | a b \rangle - \langle a b | b a \rangle) \\ \epsilon_r &= \langle r | \hat{h} | r \rangle + \sum_{b=1}^N (\langle r b | r b \rangle - \langle r b | b r \rangle) \end{aligned} \right. \quad (334)$$

כשר במשוואה השנייה  $\epsilon$  שוק לאורביטאלים וירטואליים ושלך בהצבה במשוואה הראשונה המאולפים.

במשוואה עבור האנרגיה בספין אורביטאלית  $\epsilon_a$  מופיע האור  $\langle a | \hat{h} | a \rangle$  המאר את המערה של האלקטרון המאולפ באורביטל  $a$  ~~למעשה~~ לשרה הרצויה ואת האנרגיה הקוטלית של האלקטרון בנוסף, נכס לכך את ~~המקום~~ הישומה הקולומבית  $\langle a b | a b \rangle$  ואת ~~השומה~~ השתלש  $\langle a b | b a \rangle = - \langle a b | a b \rangle$  של אתר מיר  $(N-1)$  ~~המקום~~ האלקטרונים באדרת המאולפים בספין אורביטאלית  $a$  כך  $b \neq a$ . הקואיט עבור  $\epsilon_r$  לזומת זאת מטל את האור  $\langle r | \hat{h} | r \rangle$  של אק במסלול הוא מכול את הישומה הקולומבית  $\langle r b | r b \rangle$  והשומה השתלש  $\langle r b | b r \rangle$  של אתר מיר  $N$  האלקטרונים המאולפים באדרת. המצב הנת כולו הוסמו אלקטרון  $e$  -  $\langle \psi_e |$  המאולפים את  $\epsilon_r$  לרת מצב נכס הא  $(N+1)$  אלקטרונים כך  $e$  -  $\epsilon_r$  מ"כ את האנרגיה של האלקטרון הנת.

לנסה כעת לקשר בין האנרגיות האורביטאליות של הסבין אורביטאליות המאכלסת  $E_a$   
עדין האנרגיה הכללית של המרכז. אנש לבצע את האנרגיות האורביטאליות  
המוטיות במטלה (333) זהו כל האורביטאליות המאכלסות נקבה:

$$\sum_{a=1}^N E_a = \sum_{a=1}^N \langle a | \hat{h} | a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle \quad (335)$$

נשווה זאת לעיטוי האנרגיה שביטחנו בה (233):

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle \quad (336)$$

ניתן לראות שגם כי:

$$E_0 \neq \sum_{a=1}^N E_a \quad (337)$$

כלומר האנרגיה הכללית של המרכז  $\langle \Psi_0 |$  אינה ניתנת ע"י סכום האנרגיות  
האורביטאליות!

הסיבה לכך היא שהאנרגיה האורביטאלית של  $E_a$  מכלולת את האנרגיה קינמית הקולומבית  
והמתארת של אלקטרון המאכלס את  $a$  עם כל יתר האורביטאלים המאכלסים -

של כל המאכלסים אולם בקינמית,  $E_a$  מכלולת את האנרגיה קינמית הקולומבית ~~המתארת~~

והמתארת עם כל יתר האורביטאלים בזמן אמת. זכרן כנראה סוכמת את

$E_a$  עם  $E_b$  האנרגיה קינמית (קולומבית ואתריות) לבדנית פזמיש בין האורביטאלים

המאכלסים ~~המתארת~~ את הסבין אורביטאליות של  $a$  ו- $b$ . עכ"פ, קיטוי (336)

מכיון הפקטור  $1/2$  עדין  $E_0$  כותם לסכום האנרגיות האורביטאליות (335).

כעת נבדל לראות את המטלה הבאה: אם האנרגיה הכללית אינה סכום האנרגיות

האורביטאליות, מהי המשמעות הפיזיקלית של האנרגיות האורביטאליות?

התשובה לפרשנון זה ניתנת מהתבוננות בתבנית של הוספה או הורדה של אלקטרון

מן המערכת ה- $N$  אלקטרונים  $|\Psi_0^N\rangle = |\Psi_0^M\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_m \dots \chi_N\rangle$

למרות המעבר בו אנו מנימים אלקטרון מאורביטל מסוים  $m$  לתחת המעבר

ה-  $(N-1)$  אלקטרונים הבא:  $|\Psi_m^{N-1}\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_{m-1} \chi_{m+1} \dots \chi_N\rangle$

כאשר יתר  $N-1$  ~~האלקטרונים~~ הסבין אורביטאליות לשאריות צבת פלוסה  $|\Psi_0^M\rangle$

הפרש אנרגיות היוניצורה לתבנית עם ניתנת ע"י  $IP = E_{m-1}^{N-1} - E_0^N \quad (338)$

כאשר הצבת נותן:

$$\left\{ \begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \\ E_m &= \langle \Psi_m | \hat{H} | \Psi_m \rangle \end{aligned} \right. \quad (339)$$

הכיוון ש  $\langle \Psi_m |$  היה משמש שום  $N$ ,  $\langle \Psi_0 |$ , וכן ניתן לצבט כי הסכום  $\langle \Psi_m |$  הוא זהה לזה של שני המשפטים  $\langle \Psi_m |$  והיינו צבט. אולם, משגגת השהיה נכב לחב את ההבדל האנרגטי בין שני המשפטים ולתת קורנה לטובות היימן. האנרגיה של שני המשפטים ניתנת ע"י:

$$E_0 = \sum_{a=1}^N \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle a b | | a b \rangle \quad (340)$$

כאן, צומת נקב צבט  $\langle \Psi_m |$ :

$$E_m = \sum_{a \neq m}^N \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a \neq m}^N \sum_{b \neq m}^N \langle a b | | a b \rangle \quad (341)$$

אנטיית היימן נתן בקורנה ע"י ההבדל בין שני המשפטים הללו:

$$IP = E_m - E_0 = - \langle m | \hat{h} | m \rangle - \frac{1}{2} \sum_{a, b \neq m}^N \langle a b | | a b \rangle - \frac{1}{2} \sum_{a=m, b}^N \langle a b | | a b \rangle =$$

$$= - \langle m | \hat{h} | m \rangle - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \langle a m | | a m \rangle - \frac{1}{2} \sum_{b=1}^N \langle m b | | m b \rangle =$$

$$\langle m | \hat{h} | m \rangle - \sum_{a=1}^M \langle a m | | a m \rangle$$

$$= - \langle m | \hat{h} | m \rangle - \sum_{a=1}^N \langle m a | | m a \rangle \quad (342)$$

כאשר בשורה הראשונה הסתמט הצוקצת ש  $\langle a a | | a a \rangle = 0$  - כפי שצבט

את האוקרש  $a=b=m$ . בשורה השניה הסתמט בקשר:

$$\langle i j | | i j \rangle = \langle i j | i j \rangle - \langle i j | j i \rangle = \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \chi_i^*(1) \chi_j^*(2) r_{12}^{-1} \chi_i(1) \chi_j(2) -$$

$$- \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \chi_i^*(1) \chi_j^*(2) r_{12}^{-1} \chi_j(1) \chi_i(2) =$$

$$= \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \chi_j^*(1) \chi_i^*(2) r_{12}^{-1} \chi_j(1) \chi_i(2) - \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \chi_j^*(1) \chi_i^*(2) r_{12}^{-1} \chi_i(1) \chi_j(2) =$$

$$= \langle j i | j i \rangle - \langle j i | i j \rangle = \langle j i | | j i \rangle$$

וכן התמט אינדקס סכומה  $a \rightarrow b$ .



ממציא צב המעט את מה שמצאנו ~~הוא~~ קוצב לפיו האנרגיה  $E_r$  של ספון-אורביטלית וירטואלית מתקבלת האנרגיה  $E_a$  של אלקטרון המאכלס אותה עם מ האלקטרונים במצב הייסוד  $(\Psi^M)$  ועל כן האנרגיה אלקטרון  $(N+1)$  של  $E_r^*$  היא שלילי ~~של~~ האפיונות האלקטרוני הם חובות והמשל  $(\Psi^{M+1})$  וזיהויה המשל  $(\Psi_0^M)$ .

ניסוח תאוריית Koopmans:

בהינתן פונקציה שלילית יחידה עבור משל  $N$  אלקטרונים בקירוב  $HF < \Psi_0^M$  עם אנרגיות ספון-אורביטליות מאוכלסות  $E_a$  ווירטואליות  $E_r$  פוטנציאל היווצרה  $E_r$  מצב  $(N-1)$  אלקטרונים המגוון  $\Psi_a^{M-1}$  ותוצה  $(\Psi_a^{M-1})$  בהם ספון אורביטליות צבעת למשל הייסוד  $N$  האלקטרונים בהיבט אלקטרון מהספון-אורביטלית  $(E_a)$  ניתן  $E_a$  - והאלקטרון אפיונות  $E_r$  ייצוגית מצב  $(N+1)$  אלקטרונים המגוון  $\Psi_r^{M+1}$  בהם ספון אורביטליות צבעת למשל הייסוד  $N-1$   $(\Psi_r^{M+1})$  בהם ספון אורביטליות צבעת למשל הייסוד  $N-1$  אלקטרונים ותק הוספת אלקטרון יחיד לספון-אורביטלית  $(E_r)$  ניתן  $E_r$  -.

תאוריית Koopmans מאפשרת חישוב מקורב של ~~האנרגיה~~ <sup>האנרגיה</sup> אפיונות הייסוד והאפיונות האלקטרוני של מצב  $N$ . הקירוב שביצורו כלל <sup>האנרגיה HF</sup> השה של אורביטליות קפואות" בה האורביטליות של המצב של  $N$ ,  $(N-1)$  ו- $(N+1)$  אלקטרונים אולם משתנה. ~~הקירוב~~ השה  $N$  מצד אחד והקירוב האורביטלית ~~הקירוב~~ הקורבנות האלקטרוני ישונית.

אם נבצע הקסנה ומסבון  $HF$  נפרד לכל אחד מהקורבנות האלקטרוני האנרגיות של  $E_a^{M-1}$  ושל  $E_r^{M+1}$  תרצם (צירוף הוירטואליות) וכן הצעת: הקסניה בתאוריית Koopmans מנובה עיכבם תוצים מבי צדור אנרגיות היווצרה ושלילית עם צדור האפיונות האלקטרוני.

במשל הקירוב של פונקציה יחידה אינם להצעת אפקטי קורבנות ולכן לשטאת נוספת בהצעת  $IP$  ו- $EA$ . כיוון ש אפקטי קורבנות גישה יצולש גישה צדור מדיכית בלתי יותם אלקטרונים, הצעת נטה לבטל את השטאת שבדור ~~הקירוב~~ מבישת הקסניה צדור פוטנציאל היווצרה ולתוסף שליליות אלו צדור האפיונות האלקטרוני. לפי האופן ~~לפי~~, בקירוב  $cancellation of errors$

איננו בתאוריית Koopmans צדור אנרגיות ייסוד מנה טעאת סבורות בוחסלניסון