2. הגדרת הבעיה

א. משוואת שרדינגר הבלתי תלויה בזמן.

במכאניקת הקוונטים, תנועות הגרעינים והאלקטרונים וכל הפיזיקה הנגזרת מהן ניתנת לתאור ע"י פונקציית הגל:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \ldots, \vec{R}_M; t) = \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\}; t) \qquad (121)$$

שהינו פונקציה של הקואורדינטות האלקטרוניות $\{\vec{r}_i\}$ של כל N האלקטרונים ושל הקואורדינטות הגרעיניות $\{\vec{R}_A\}$ של כל M הגרעינים.

הדינאמיקה של המערכת נקבעת ע"י משוואת שרדינגר התלויה בזמן:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\}; t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\}; t) \qquad (122)$$

כאשר $\hbar = h/2\pi$, h-קבוע פלאנק, $\hat{H}$-הינו ההמילטוניאן-אופרטור האנרגיה של המערכת הנתון ע"י:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}^{ext}(\vec{r}, t) \qquad (123)$$

האנרגיה הקינטית של הגרעינים; האנרגיה הקינטית של ה-$\bar{e}$; דחיה בין גרעינים; דחיה בין אלקטרונים; משיכה בין הגרעינים ל-$\bar{e}$ (קולומבי); פוטנציאל חיצוני.

האיברים השונים של ההמילטוניאן מתוארים ע"י:

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{A=1}^{M}\frac{1}{M_A}\nabla_A^2 \quad ; \quad \nabla_A^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_A^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_A^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_A^2} \qquad (124)$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 \quad ; \quad \nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \qquad (125)$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A>B}\frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \qquad (126)$$

; Z_A, Z_B - המטענים הגרעיניים של גרעין A ו-B בהתאמה. $\bar{e}$-מטען האלקטרון.

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i>j}\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \qquad (127)$$

$$\hat{V}_{Ne} = -\sum_{i,A}\frac{Z_A e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \qquad (128)$$

כאשר האיבר האחרון הוא איבר משיכה אשר נותן את עוצמת הקשר הכימי.

יחידות אטומיות

לאורך הקורס אנו נעבוד ביחידות אטומיות אשר מפשטות את הצגת ההמילטוניאן המפורש:

גודל	שם	סמל	ערך ביחידות SI (M.K.S.)
מסה	מסת המנוחה של האלקטרון	m_e	$9.1093826(16)\cdot10^{-31}\,kg$
מטען	מטען האלקטרון	e	$1.60217653(14)\cdot10^{-19}\,C$
תנע זוויתי	קבוע פלנק המצומצם	$\hbar\equiv h/2\pi$	$1.05457168(18)\cdot10^{-34}\,J\cdot sec$
הקבוע החשמלי	קבוע הכוח הקולומבי	$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$	$8.9875517873681\cdot10^{9}\,\frac{kg\,m^3}{sec^2C^2}$

מתוך יחידות בסיסיות אלו נגזרות היחידות הבאות:

גודל	שם	סמל	ערך ביחידות SI (M.K.S.)
אורך	רדיוס בוהר	a_0	$\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}=5.291772108(18)\cdot10^{-11}\,m$
אנרגיה	הרטרי - Hartree	E_h	$\frac{m_e e^4}{(4\pi\varepsilon_0\hbar)^2}=4.35974417(75)\cdot10^{-18}\,J=27.211\,eV$
זמן			$\hbar/E_h=2.418884326505(16)\cdot10^{-17}\,sec$
מהירות			$\frac{a_0E_h}{\hbar}=2.1876912633(73)\cdot10^{6}\,m/sec$
כוח			$E_h/a_0=8.2387225(14)\cdot10^{-8}\,N$
טמפרטורה			$E_h/k_B=3.1577464(55)\cdot10^{5}\,K$
לחץ			$E_h/a_0^3=2.9421912(19)\cdot10^{13}\,Pa$
שדה חשמלי			$E_h/(ea_0)=5.142\cdot10^{11}\,V/m$

ביחידות אלה, האיברים השונים של ההמילטוניאן נתונים ע"י:

$$\begin{cases}\hat{T}_N=-\frac{1}{2}\sum_{A=1}^{M}\frac{1}{M_A}\nabla_A^2\\ \hat{T}_e=-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2\\ \hat{V}_{NN}=\sum_{A>B}^{M}\frac{Z_AZ_B}{|\vec{R}_A-\vec{R}_B|}\\ \hat{V}_{ee}=\sum_{i>j}^{N}\frac{1}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|}\\ \hat{V}_{Ne}=-\sum_{i,A}\frac{Z_A}{|\vec{r}_i-\vec{R}_A|}\end{cases}\tag{129}$$

M_A - כעת מסמן את היחס בין מסת הגרעין A למסת האלקטרון.

לאורך הקורס אנו נטפל בבעיות בהן הפוטנציאל החיצוני $\hat{V}$ אינו תלוי בזמן.
ולכן, מתוך משוואה (122) ניתן לראות כי ההמילטוניאן כולו אינו תלוי מפורשות בזמן. במצב זה, ניתן להחליף את משוואת שרדינגר התלויה בזמן (122) במשוואת שרדינגר הבלתי-תלויה בזמן (סטציונארית).

נרשום את משוואה (122) מחדש כאשר $\vec{x}$ מייצג את כלל הקואורדינטות המרחביות של הבעיה:

$$i\frac{\partial\Psi(\vec{x},t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(\vec{x},t) \quad ; \quad \hat{H} \neq \hat{H}(t)$$

וננחש פתרון מן הצורה:

$$\Psi(\vec{x},t) = \psi(\vec{x})\cdot\Phi(t) \qquad (130)$$

נציב זאת במשוואה התלויה בזמן, תוך שימוש בעובדה ש- $\hat{H}$ אינו תלוי מפורשות בזמן, ונקבל:

$$i\,\psi(\vec{x})\frac{\partial\Phi(t)}{\partial t} = \left[\hat{H}\psi(\vec{x})\right]\Phi(t) \qquad (131)$$

נחלק ב-$\Phi(t)$ וב-$\psi(\vec{x})$ ונקבל:

$$\frac{i}{\Phi(t)}\frac{\partial\Phi(t)}{\partial t} = \frac{1}{\psi(\vec{x})}\left[\hat{H}\psi(\vec{x})\right] \overset{!}{=} E \qquad (132)$$

$\vec{x}$-t בין הקואורדינטות במרחב ובזמן

ניתן לראות כי אגף שמאל של המשוואה תלוי אך ורק בזמן בעוד שאגף ימין תלוי בקואורדינטות המרחביות בלבד ולכן בכדי שהשוויון יתקיים לכל ערך של הזמן והקונפיגורציה המרחבית נדרוש כי שני הצדדים יהיו שווים לקבוע שנסמנו ב- E ונקבל שתי משוואות:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial\Phi(t)}{\partial t} = -iE \\ \hat{H}\psi(\vec{x}) = E\,\psi(\vec{x}) \end{cases} \qquad (133)$$

פתרון המשוואה העליונה נתון:

$$\Phi(t) = A e^{-iEt}$$

שינוי פאזה עם הזמן! של פני הגל

ולכן הפתרון הכללי הינו:

$$\Psi(\vec{x},t) = A e^{-iEt}\,\psi(\vec{x}) \qquad (134)$$

החלק המרחבי של פונקציית הגל $\psi(\vec{x})$ מתקבל מתוך פתרון המשוואה השניה אשר נקראת משוואת שרדינגר הבלתי-תלויה בזמן או משוואת שרדינגר הסטציונארית.

בהעדר פוטנציאל חיצוני V^{ext} משוואת שרדינגר הסטציונרית ניתנת אם כן לכתיבה כ:

$$\left[\hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}\right]\Psi(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_A\}) = E\,\Psi(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_A\}) \qquad (135)$$

כאשר האופרטורים השונים של ההמילטוניאן ניתנים במשוואה (129) ביחידות אטומיות.

ב. קירוב בורן-אופנהיימר

פתרון משוואה (135) מחייב את החלק המרחבי של פונקציית הגל הכוללת של המערכת, אשר תלויה ב-3N הקואורדינטות האלקטרוניות ו-3M הקואורדינטות הגרעיניות. ניתן לפשט את פתרון המשוואה תוך שימוש בעובדה כי הגרעינים כבדים באופן משמעותי מן האלקטרונים. הפרוטון, שהוא הגרעין הקל ביותר, כבד פי 1836.15 מן האלקטרון. עקב הבדלי המסות הגדולים, ניתן להניח כי הגרעינים נעים לאט יותר מן האלקטרונים כך שקיימת הפרדה של סקאלות הזמנים של התנועה האלקטרונית והגרעינית. כלומר, ניתן לומר שהאלקטרונים נעים באופן (קוונטי) מחזורי מסביב לגרעין בקירוב טוב כי תנועת האלקטרונים לאורך מחזורי תנועה רבים נעשית סביב קונפיגורציה גרעינית "קפואה". בדומה, תנועת הגרעינים מתבצעת תחת פוטנציאל ממוצע אותו יוצרים האלקטרונים כאשר הממוצע נעשה על-גבי המחזורים הרבים שמבצעים האלקטרונים בעת ביצוע תזוזה גרעינית קטנה.

תחת הנחה זו ניתן כעת להגדיר את <u>ההמילטוניאן האלקטרוני האפקטיבי</u> בו <u>תנועת הגרעינים מוקפאת</u> ועל כן <u>האנרגיה הקינטית הגרעינית מתאפסת</u>:

$$\hat{H}^{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} \qquad (136)$$

למשל כיוון ש $M_A \gg m_e$ הזנחנו את האופרטור $\hat{T}_N$ אשר מכיל את $\frac{1}{M_A}$. ביחס לאופרטור $\hat{T}_e$ שמכיל את $\frac{1}{m_e}$.

תלות ההמילטוניאן האלקטרוני בקואורדינטות הגרעיניות הינה תלות

פרמטרית לפיה משוואת שרדינגר האלקטרונית:

$$\hat{H}^{el}\phi_k^{el}(\{\vec r_i\};\{\vec R_A\}) = E_k^{el}(\{\vec R_A\})\,\phi_k^{el}(\{\vec r_i\},\{\vec R_A\}) \qquad (137)$$

נפתרת מספר רב של פעמים עבור קונפיגורציות גרעיניות שונות $\{\vec R_A\}$ "קפואות".
כאן $\phi_k^{el}(\{\vec r_i\},\{\vec R_A\})$ הינן פונקציות הגל האלקטרוניות המהוות בסיס שלם.

ההמילטוניאן המלא של המערכת ניתן כעת לכתיבה כ-

$$\hat H = \hat H^{el} + \hat T_N \qquad (138)$$

ומשוואה (135) ניתנת כעת לכתיבה מקוצרת כ:

$$\hat H\Psi(\{\vec r_i\},\{\vec R_A\}) = [\hat H^{el} + \hat T_N]\Psi(\{\vec r_i\},\{\vec R_A\}) = E\Psi(\{\vec r_i\},\{\vec R_A\}) \qquad (139)$$

קירוב בורן-אופנהיימר מתבסס על פרישה של פונקצית הגל המלאה, בכל קונפיגורציה גרעינית נתונה, באמצעות הבסיס השלם שמהוות פונקציות הגל האלקטרוניות שמלכסנות את $\hat H^{el}$ (הקירוב האדיאבטי):

$$\Psi(\{\vec r_i\},\{\vec R_A\}) = \sum_k \phi_k^{el}(\{\vec r_i\}\overset{\text{תלות פרמטרית}}{;}\{\vec R_A\})\,\chi_k(\{\vec R_A\}) \qquad (140)$$

כך שבכל קונפיגורציה גרעינית $\{\vec R_A\}$ נתונה מתקבלת סדרה של מקדמי פרישה $\{\chi_k(\{\vec R_A\})\}$ שונה. כעת ניתן להציב את פרישה (140) במשוואת שרדינגר הסטציונרית (139) עבור כל הגל המלאה, להכפיל ב- $\phi_{k'}^{el*}$ משמאל ולבצע אינטגרציה לפי הקואורדינטות האלקטרוניות:

$$\sum_k \int d\vec r\,\phi_{k'}^{el*}\big(\underset{\mathrm{I}}{\hat H^{el}} + \underset{\mathrm{II}}{\hat T_N}\big)\phi_k^{el}\chi_k = E\sum_k\Big[\overset{\text{"אורתו"}}{\int d\vec r\,\phi_{k'}^{el*}\phi_k^{el}}\Big]\chi_k = E\chi_{k'} \qquad (141)$$

אינו תלוי בקואורדינטות האלקטרוניות ולכן יוצא מן האינטגרל.

נחשב את תרומת שני האיברים באגף שמאל:

$$\mathrm{I}:\ \sum_k\Big[\int d\vec r\,\phi_{k'}^{el*}\underset{\text{לאינטגרל לפי } \{\vec R_A\}}{\hat H^{el}}\phi_k^{el}\Big]\chi_k \underset{(137)}{=} \sum_k E_k^{el}(\{\vec R_A\})\,\delta_{kk'}\,\chi_k = E_{k'}^{el}(\{\vec R_A\})\,\chi_{k'}$$

(II): $\sum_k \int \phi_{k'}^{el*} \hat{T}_N \phi_k^{el} \chi_k \, d\vec{r}$

$\hat{T}_N = -\sum_A \frac{1}{2M_A}\nabla_A^2$ פועל על הקואורדינטות הגרעיניות שמצויות הן ב-χ_k והן ב-ϕ_k^{el}.
על כן, עלינו להפעילו על המכפלה. נוסחת הנגזרת השניה של מכפלה נתונה ע"י:

$$\nabla^2(fg) = \nabla^2 f + \nabla^2 g + 2(\vec{\nabla} f)\cdot(\vec{\nabla} g)$$

לכן:

$$\hat{T}_N\left(\phi_k^{el}\chi_k\right) = \left[\hat{T}_N\phi_k^{el}\right]\chi_k + \phi_k^{el}\left[\hat{T}_N\chi_k\right] - \frac{1}{M_A}\left(\vec{\nabla}_A\phi_k^{el}\right)\cdot\left(\vec{\nabla}_A\chi_k\right)$$

נציב ב-(II) ונקבל:

$$\text{(II)} = \sum_k\left\{\left[\int\phi_{k'}^{el*}\hat{T}_N\phi_k^{el}\,d\vec{r}\right]\chi_k + \overbrace{\left[\int\phi_{k'}^{el*}\phi_k^{el}\,d\vec{r}\right]}^{\delta_{kk'}}\left[\hat{T}_N\chi_k\right] - \frac{1}{M_A}\left[\int\phi_{k'}^{el*}\vec{\nabla}_A\phi_k^{el}\right]\cdot\left[\vec{\nabla}_A\chi_k\right]\right\} =$$

$$= \sum_k\left\{\left[\int\phi_{k'}^{el*}\hat{T}_N\phi_k^{el}\,d\vec{r}\right]\chi_k - \frac{1}{M_A}\left[\int\phi_{k'}^{el*}\vec{\nabla}_A\phi_k^{el}\,d\vec{r}\right]\cdot\left(\vec{\nabla}_A\chi_k\right)\right\} + \hat{T}_N\chi_{k'}$$

ניתן כעת לצרף את תרומות האיברים (I) ו-(II) אל תוך משוואה (141):

$$\hat{T}_N\chi_{k'} + E_{k'}^{el}(\{\vec{R}_A\})\chi_{k'} - E\chi_{k'} = \sum_k\left\{\left[\int\phi_{k'}^{el*}\hat{T}_N\phi_k^{el}\,d\vec{r}\right]\chi_k - \frac{1}{M_A}\left[\int\phi_{k'}^{el*}\vec{\nabla}_A\phi_k^{el}\,d\vec{r}\right]\cdot\left(\vec{\nabla}_A\chi_k\right)\right\} \qquad (142)$$

ניתן לראות כי האיברים בצד ימין של המשוואה מצמדים בין המצבים האלקטרוניים השונים. כיוון שאיברים אלו פרופורציונים ל-$\frac{1}{M_A}$ ניתן להזניחם ולקבל:

בגלל הקירוב!

$$\underbrace{\left[\hat{T}_N + E_k^{el}(\{\vec{R}_A\})\right]}_{\hat{H}^N}\chi_k = E\chi_k \qquad (143)$$

כאשר $\hat{H}^N$ הינו ההמילטוניאן הגרעיני המתאר את תנועת הגרעינים ע"י משטח הפוטנציאל האפקטיבי $E_k^{el}(\{R_A\})$ שנוצר ע"י תנועת האלקטרונים המהירה הממוצע.

באופן זה החלפנו את משוואת שרדינגר הסטציונרית המלאה עבור פונקציית הגל המלאה בשתי משוואות מקורבות - המשוואה האלקטרונית (137) והמשוואה הגרעינית (143).

פתרון המשוואה האלקטרונית הוא לבה של הכימיה הקוונטית.

בטרם נפנה למשוואה זו, נתעכב ונתבונן באיברים שהזנחנו ונראה האם קיימים מצבים בהם ההזנחה אינה מוצדקת.

נתבונן באיבר השני ונראה כי ניתן לכתבו באופן שונה:

$$\int \phi_{k'}^{el*}\vec{\nabla}_A\phi_k^{el}\,d\vec{r}=\frac{\int\phi_{k'}^{el*}[\vec{\nabla}_A,\hat{H}^{el}]\phi_k^{el}\,d\vec{r}}{E_k(\{\vec{R}_A\})-E_{k'}(\{\vec{R}_A\})} \qquad (144)$$

נוכיח:

$$\frac{1}{E_k-E_{k'}}\left\{\int\phi_{k'}^{el*}\vec{\nabla}_A\underbrace{\hat{H}^{el}\phi_k^{el}}_{E_k\phi_k^{el}}\,d\vec{r}-\int\underbrace{\phi_{k'}^{el*}\hat{H}^{el}}_{\phi_{k'}^{el*}E_{k'}^{*}=\phi_{k'}^{el*}E_{k'}}\vec{\nabla}_A\phi_k^{el}\,d\vec{r}\right\}=$$

$$\stackrel{*}{=}\frac{1}{\cancel{E_k-E_{k'}}}\left\{\cancel{(E_k-E_{k'})}\int\phi_{k'}^{el*}\vec{\nabla}_A\phi_k^{el}\,d\vec{r}\right\}=\int\phi_{k'}^{el*}\vec{\nabla}_A\phi_k^{el}\,d\vec{r}$$

פיתוח זה נכון עבור כל אופרטור שאינו חלופי עם ההמילטוניאן האלקטרוני כך ש $[\hat{F},\hat{H}^{el}]\neq 0$

מ.ש.ל.

ניתן לראות כי כאשר הרמות האלקטרוניות $E_k(\{\vec{R}_A\})$ ו- $E_{k'}(\{\vec{R}_A\})$ מתקרבות או נהיות מנוונות, האיברים שאותם הזנחנו אינם זניחים עוד וקירוב בורן-אופנהיימר נשבר.

שתי הערות נוספות:

1. פתרון המשוואה הגרעינית (143) מכיל את הפיזיקה הקשורה לויברציות, רוטציות וטרנסלציות של המערכת המולקולרית. אנו לא נעסוק באלו במסגרת הקורס הנוכחי.

2. איבר הדחיה הבין-גרעינית $\hat{V}_{NN}$ בהמילטוניאן האלקטרוני (136) תורם אנרגיה קבועה בקונפיגורציה גרעינית נתונה "קפואה" $\{\vec{R}_A\}$ על כן ניתן להשמיטו תחילה, לפתור את ההמילטוניאן האלקטרוני, ואח"כ להוסיף את תרומתו לאנרגיה האלקטרונית. מכיוון שבד"כ מתעניינים בבעיה האלקטרונית עם $\hat{H}^{el}=\hat{T}_e+\hat{V}_{ee}+\hat{V}_{Ne}$ במקום את הבעיה המופיעה ע"י ההמילטוניאן שב-(136). קבוע

$\hat{H}^{el}=\hat{T}_e+\hat{V}_{ee}+\hat{V}_{Ne}+\hat{V}_{NN}$.

מכיוון ואנו נטפל אך ורק בבעיה האלקטרונית אזי כן נשמיט את הסימון "el" מ- $\hat{H}^{el}$ ומ- ϕ_k^{el}. ונרשום $\hat{H}$ ו- ϕ_k.