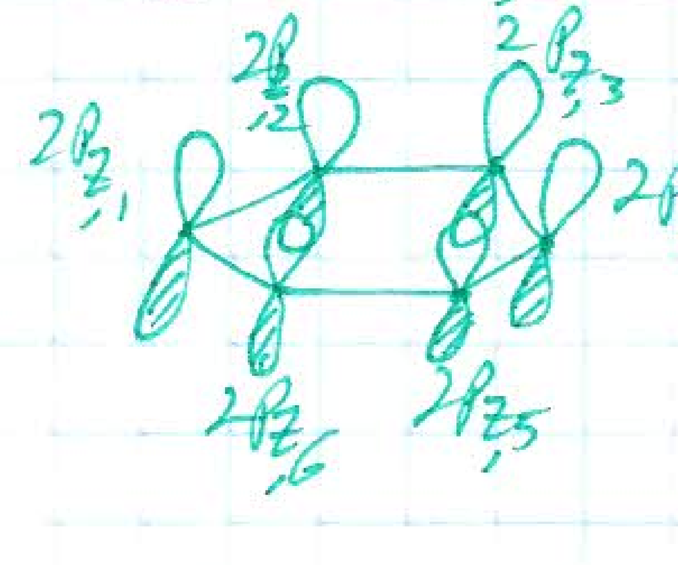
שיטת Huckel היקל

שיטה זו הינה קירוב המבוסס על L.C.A.O.-M.O. ומאפשרת פתרון המבנה האלקטרוני של מערכות מולקולריות באופן רובסטי ושיטתי-כללי. במקור השיטה פותחה לתאר מבנה אלקטרוני ה-π במערכות אורגניות מצומדות כגון בנזן. שיטה זו הינה הנמוכה ביותר בהיררכיה שלמה של שיטות לפתרון המבנה האלקטרוני של מערכות מולקולריות הכוללת שיטות סמי-אמפיריות, הרטרי-פוק, Configuration-Interaction, coupled clusters ועוד..., Density Functional Theory.

שיטת היקל הינה שיטה אמפירית לחלוטין.

ההנחה החשובה שנעשית הינה כי מערכת ה-π וה-σ מופרדות לחלוטין כך שניתן לטפל בנפרד בקשרי ה-π וקשרי ה-σ. מכאן שנוכל לרשום את אורביטלי ה-π המולקולריים כקומבינציה לינארית של אורביטלי ה-p שיוצרים את קשר ה-π. לדוגמא, נסתכל על מערכת ה-π בבנזן:



אורביטלי π המולקולריים ירשמו כ:

$$\Psi_\pi^{(0)} = \sum_{n=1}^{6} C_n \cdot 2p_{z,n}$$

המשוואה, בדומה לפיתוח שבוצע עבור מולקולות דו-אטומיות ב-LCAO-MO, ניתן מתוך עקרון הוריאציה כאשר המקדמים C_n ייקבעו ע"י מינימיזציה של התוחלת של האנרגיה הוריאציונית:

$$E = \frac{\langle \Psi^{(0)} | \hat{H} | \Psi^{(0)} \rangle}{\langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle} = \frac{\langle \sum_n^N c_n \psi_n | \hat{H} | \sum_m^N c_m \psi_m \rangle}{\langle \sum_n^N c_n \psi_n | \sum_m^N c_m \psi_m \rangle} = \frac{\sum_{n,m}^N c_n^* c_m \langle \psi_n | \hat{H} | \psi_m \rangle}{\sum_{n,m}^N c_n^* c_m \langle \psi_n | \psi_m \rangle}$$

נסמן כפי שעשינו בעבר:

$$\begin{cases} H_{nm} \equiv \langle \psi_n | \hat{H} | \psi_m \rangle \\ S_{nm} = \langle \psi_n | \psi_m \rangle \end{cases}$$

ונקבל:

$$E = \frac{\sum_{n,m}^N c_n^* c_m H_{nm}}{\sum_{n,m}^N c_n^* c_m S_{nm}} \quad / \cdot \sum_{n,m}^N c_n^* c_m S_{nm}$$

שוב, בדומה לפיתוח שבוצע בעבר ב-LCAO-MO לפני גזירת E לפי המקדמים והשוואה ל-0 נוכל לסדר מחדש את המשוואה לצורה:

לפי עקרון הוריאציה

$$\sum_{n,m}^{N} c_n^* c_m H_{nm} - E\sum_{n,m}^{N} c_n^* c_m S_{nm} = 0$$

כעת נגזור לפי c_n^* (נגזרת לפי c_n תניב את צמוד המשוואה):

$$\sum_{m}^{N} c_m H_{nm} - E\sum_{m}^{N} c_m S_{nm} = 0$$

כאשר את הנגזרת של E לפי c_n^* אנו משווים לאפס בכדי לקבל מינימום אנרגטי

$\frac{\partial E}{\partial c_n^*}=0$.

ובכתיב מטריציוני משוואה זו הינה:

$$\hat{H}\vec{C} - E\tilde{S}\vec{C} = \vec{0} \Rightarrow \boxed{(\hat{H} - E\tilde{S})\vec{C} = \vec{0}}$$

וזו המשוואה הסקולרית שרשמנו בעבר כאשר $\vec{C}$ הינו אוסף של וקטורים שפותרים את המשוואה (N במספר).

פתרון המשוואה ע"י איפוס הדטרמיננטה לקבלת פתרון לא טריוויאלי, והצבת התוצאות המתקבלות במשוואה הסקולרית לקבלת מקדמי הפונקציה שנותנים את Ψ

ניתן לגזור משוואה זו גם בדרך חלופית:

כמו כן ע"פ הכלל האורביטלים המולקולריים.

נציב את $\Psi^{(0)}$ במשוואת שרדינגר ישירות:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \Rightarrow$$

$$\hat{H}\sum_n c_n|\Psi_n\rangle = E\sum_n c_n|\Psi_n\rangle \qquad /\cdot\langle\Psi_m|$$

$$\sum_n c_n \hat{H}|\Psi_n\rangle$$

מכאן ניתן לבנות דטרמיננטת סלייטר שהן פונ' הגל הרב אלקטרוניות שמאפשרות חישוב מקדמי של המשוואות ונותנים תשובות סופיות.

נכפול סקלרית ב- $\langle\Psi_m|$ - הן אינן עצמיות להמילטוניאן שכן אלו הם אורביטלים אטומיים מטיפוס p וההמילטוניאן הוא המילטוניאן מולקולרי:

$$\sum_n c_n\langle\Psi_m|\hat{H}|\Psi_n\rangle = E\sum_n c_n\langle\Psi_m|\Psi_n\rangle$$

כלומר:

$$\sum_n H_{mn}c_n = E\sum_n S_{mn}c_n \Rightarrow \qquad \sum_n (H_{mn} - ES_{mn})c_n = 0$$

ושוב קיבלנו את המשוואה הסקולרית. לכן תנאי המינימום ופתרון משוואת שרדינגר הינן כוללות אקוויוולנטיות שכן פתרון משוואת שרדינגר הוא נקודה סטציונרית של ביטוי האנרגיה הווריאציונית.

כעת נוכל להציג את קירוב היקל עצמו שהרי עד כה לא חידשנו דבר ביחס לשיטת של L.C.A.O.-M.O. כזכור, עלינו לבחור בסיס כדי לחשב את מטריצת החפיפה $\hat{S}$ שאלמנטי המטריצה שלה הם האינטגרלים $\langle\Psi_m|\Psi_n\rangle$ ואת הצגה המטריציונית של ההמילטוניאן בבסיס שבחרנו, שאלמנטי המטריצה שלה ניתנים ע"י האינטגרלים $\langle\Psi_m|\hat{H}|\Psi_n\rangle$ ואז עלינו לפתור את ה-Generalized Eigen Value problem שמציבה המשוואה הסקולרית

בכדי לקבל את האנרגיות והפונקציות של האורביטלים.

Huckel הציע לבנות תבנית מקורבת לבעיה ע"י בחירת אלמנטי המטריצה של ההמילטוניאן באופן הבא:

-האיברים האלכסוניים: $H_{nn}=\langle\psi_n|\hat{H}|\psi_n\rangle=\alpha$

α זהו משתנה אשר קובע את סקאלת האנרגיה במערכת. ניתן לקבוע אותו בקירוב מתוך אנרגיות יוניזציה אורביטליות מדודות בנסיון אלגן צבי קירוב ומספרי. לדוגמא- $\langle\varphi_z|\hat{H}|\varphi_z\rangle$ הוא רק התצפית של ההמילטוניאן סביב אורביטל φ_z הממוקם סביב מרכז גרעיני מסוים. ערך זה יהיה בקירוב אנרגיית היוניזציה של אלקטרון הממוקם אורביטל אטומי זה.

האיברים הלא אלכסוניים נבחרים באופן הבא:

$$\boxed{H_{nm}=\langle\psi_n|\hat{H}|\psi_m\rangle=\begin{cases}\beta & n,m \text{ שכנים קרובים.}\\ 0 & \text{אחרת}\end{cases}}$$

$\beta<0$ - אנרגטי ורצויים.

את התפוצה של אורביטלים הממוקמים ע"ג מרכזים אטומיים מרוחקים אשר אינם שכנים קרובים אנו מזניחים - זוהי הסיבה שהפונקציות מכונות קירוב זה כ- Tight-binding.

היות שהחפיפה קטנה בין האורביטלים אנו מניחים כי תרומת אלמנטי המטריצה הרלוונטיים להמילטוניאן זניחה.

β במקרים רבות נבחרת כ- $\beta\propto\frac{\alpha_n+\alpha_m}{2}$ כאשר $\alpha_n=\langle\psi_n|\hat{H}|\psi_n\rangle$

ו- $\alpha_m=\langle\psi_m|\hat{H}|\psi_m\rangle$. אך ניתן להשתמש בקירובים אחרים.

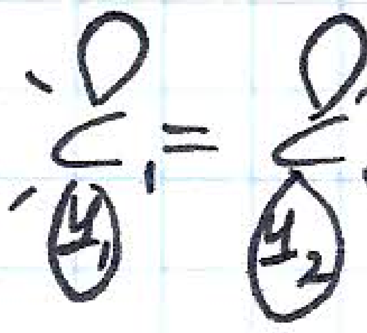
בקירוב הוקל מטריצת החפיפה נבחרת כמטריצת היחידה:

$$\boxed{S_{nm}=\delta_{nm}=\begin{cases}1 & n=m\\ 0 & n\neq m\end{cases}}$$

זה דומה להזנחת S שביצענו בפיתוח של מולקולת דו-אטומית הכרנו את לוחות שהפרמטרים הצפיפות ב האורך קשר כיוני דיוק המשוער $H_{nm}=\beta$.

האינטראקציה היא רק בין שכנים קרובים.

כפי שניתן לראות, בשיטת Huckel רק טופולוגיית (סכמת) הקשוריות חשובה ולא המבנה הגאומטרי המדויק של המולקולה. כלומר שתי מולקולות (שונות) עם סכמת קשוריות זהה תקבלנה אותה אנרגיה בדיוק. בשיטת Extended Huckel מטריצת החפיפה נלקחת במלואה ואז לגאומטריה המולקולרית המפורשת יש משמעות חשובה בחשבון.



מולקולת ה- ethene בקירוב הוקל

נרצה לתאר את אופי הקשר הכפול, אולי דווקא קשר ה-π במולקולת האתן.

לשם כך נבחר $\psi_1 = 2p_{z,1}$ ו- $\psi_2 = 2p_{z,2}$ ונשתמש: $\psi_\pi^{(0)} = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$

ונבנה את המשוואה הסקולרית שהיא מסדר 2×2:

$$\begin{array}{c|cc} & 1 & 2 \\ \hline 1 & \alpha-\varepsilon & \beta \\ 2 & \beta & \alpha-\varepsilon \end{array} \qquad \begin{pmatrix} \alpha-\varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha-\varepsilon \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

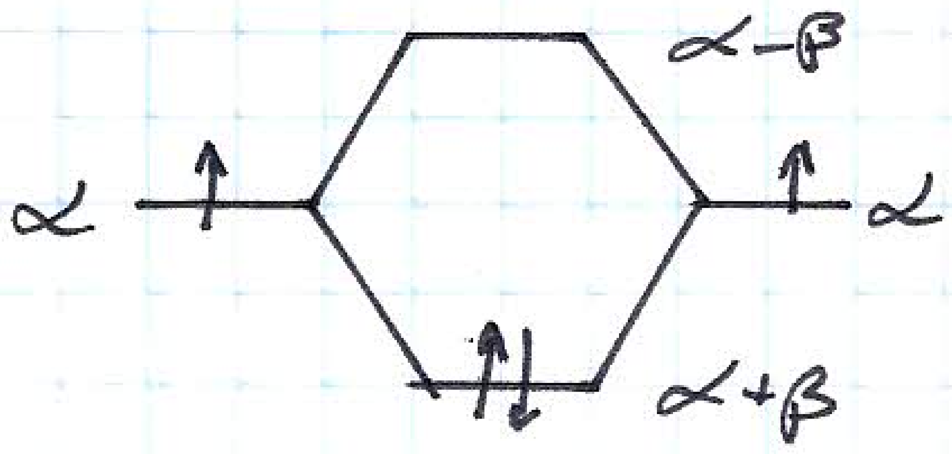
משוואה זו דומה למשוואה שקיבלנו עבור H_2. כאן במקום לחבר $2\times1s$ אנו מחברים $2\times2p_z$.

בכדי שהפתרון יהיה לא טריוויאלי נדרוש התאפסות הדטרמיננטה הסקולרית:

$$\begin{vmatrix} \alpha-\varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha-\varepsilon \end{vmatrix} \overset{!}{=} 0 \Rightarrow (\alpha-\varepsilon)^2 = \beta^2 \Rightarrow \alpha-\varepsilon = \pm\beta$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{\varepsilon_{1,2} = \alpha \pm \beta}}$$

וסכמתית הרמות המתקבלות תהיינה:



האנרגיה הכוללת תהיה: $E^{g.s.} = 2(\alpha+\beta) = \underline{\underline{2\alpha+2\beta}}$

<u>האנרגיה שקיבלנו</u> עקב יצירת הקשר היא:

$$\underbrace{2\alpha}_{\text{מצב לא קשור}} - \underbrace{2(\alpha+\beta)}_{\text{מצב קשור}} = \underline{\underline{-2\beta}}$$

כלומר הקשר הכפול - קשר ה-π ליתר דיוק

ייצב את המערכת ב- $|2\beta|$.

כעת ניתן לקבל את מקדמי הפיתוח של פונ' הגל ע"י הצבת האנרגיות במשוואה הסקולרית. כיוון שהדטרמיננטה היא 0 - המשוואות תלויות לינארית ועל כן נוכל להציב את האנרגיה ולקבל יחס בין המקדמים. דרישת הנרמול תקבע את ערך המקדמים באופן מוחלט.

נציב את ε_1: 24:27 23.

$$[\alpha-(\alpha+\beta)]c_1 + \beta c_2 = 0$$

$$\Rightarrow -\beta c_1 + \beta c_2 = 0$$

$$\Rightarrow \beta c_2 = \beta c_1$$

$$\Rightarrow c_1 = c_2 \equiv c$$

נשתמש בדרישת הנרמול בכדי לקבוע את c:

$$1 \overset{!}{=} \langle\Psi|\Psi\rangle = c^2\langle\psi_1+\psi_2|\psi_1+\psi_2\rangle = c^2\left[\langle\psi_1|\psi_1\rangle + \langle\psi_1|\psi_2\rangle + \langle\psi_2|\psi_1\rangle + \langle\psi_2|\psi_2\rangle\right] =$$

מניחים כי c ממשי.

$$= c^2\left[1 + S_{12} + S_{21} + 1\right] = 2c^2 \Rightarrow \underline{\underline{c = \frac{1}{\sqrt{2}}}}$$

בקירוב היקל $S_{12}=S_{21}=0$

כלומר:

$$\boxed{\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1+\psi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{z_1}+2p_{z_2}) \;;\; \varepsilon_1 = \alpha+\beta}$$

כעת נציב $\varepsilon_2 = \alpha-\beta$ ונקבל:

$$[\alpha-(\alpha-\beta)]c_1 + \beta c_2 = 0$$

$$\Rightarrow \beta c_1 + \beta c_2 = 0 \Rightarrow c_1 = -c_2 \equiv c$$

כלומר:

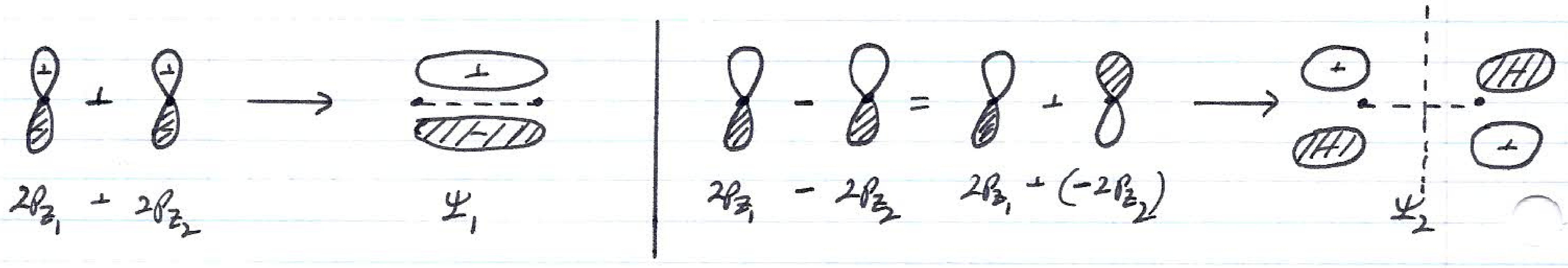
$$\Psi_2 = c(\psi_1-\psi_2)$$

ובאופן דומה מדרישת הנרמול, תחת קירוב היקל בו $S_{12}=S_{21}=0$ נקבל כי $c=1/\sqrt{2}$

ובסה"כ:

$$\boxed{\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1-\psi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{z_1}-2p_{z_2}) \;;\; \varepsilon_2 = \alpha-\beta}$$

נוכל כעת לצייר את האורביטלים המולקולריים המתקבלים:

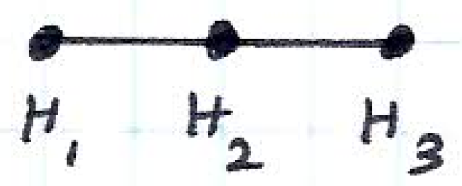


לשני האורביטלים מישור צומת ע"ג ציר הקשר - מישור צומת שנובע מהמבנה של אורביטלי p המקוריים ומקנה לאורביטלים את השם אורביטלי π (האנלוגים המולקולריים ל-p.). ל- Ψ_2 קיים מישור צומת נוסף ניצב לציר המולקולה. כצפוי מהמקרה של חלקיק בקופסא ככל שיש יותר צמתים כך האנרגיה עולה בהתאם לתמונה שמצטיירת כאן.

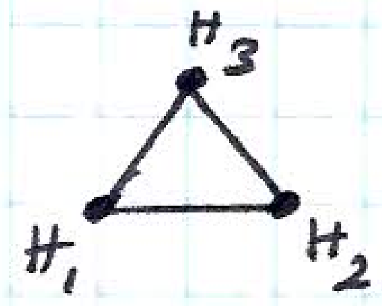
נבחן כעת דוגמא מעט יותר מורכבת בה נשתמש בקירוב היקל לצורך השוואה בין איזומרים מולקולריים שונים. על-אף שהזכרנו כי הקירוב פותח במקור לתאור הקשרי ה-π במולקולה, נשתמש בו כעת לתאור של ה-σ במולקולת H_3.

מולקולת H_3

נשאל את השאלה אילו מבין שתי הקונפורמציות הבאות יציבה יותר?



קווית



משולשת

האורביטלים האטומיים שמהם נבנה את כל המולקולריים הינם אורביטלי 1s המאוכלסים באלקטרון בודד על כל אחד מאטומי המימן.

פתרון משוואת שרדינגר הסטציונרית תחת קירוב בורן-אופנהיימר, פרוסה בבסיס מינימלי וקירוב הוקל הופכת לפתרון המשוואה הסקולרית הבאה:

<u>עבור המערכת הקווית:</u>

$$\begin{array}{c c} & \begin{array}{ccc} 1 & 2 & 3 \end{array} \\ \begin{array}{c} 1 \\ 2 \\ 3 \end{array} & \begin{pmatrix} \alpha-\varepsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha-\varepsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha-\varepsilon \end{pmatrix} \end{array} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

α כאן שונה מ- α בבעיה הקודמת שכן מדובר באטומי מימן ולא באטומי פחמן.

<u>עבור המערכת הציקלית:</u>

$$\begin{array}{c c} & \begin{array}{ccc} 1 & 2 & 3 \end{array} \\ \begin{array}{c} 1 \\ 2 \\ 3 \end{array} & \begin{pmatrix} \alpha-\varepsilon & \beta & \beta \\ \beta & \alpha-\varepsilon & \beta \\ \beta & \beta & \alpha-\varepsilon \end{pmatrix} \end{array} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

ההבדל בין שתי הקונפורמציות מופיע באיברים 13 ו- 31.

כעת, בכדי שנקבל פתרון לא טריוויאלי עלינו לאפס את הדטרמיננטות:

עבור <u>הקונפורמציה הקווית</u> נקבל:

$$\begin{vmatrix} \alpha-\varepsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha-\varepsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha-\varepsilon \end{vmatrix} \overset{!}{=} 0 \Rightarrow (\alpha-\varepsilon)\left[(\alpha-\varepsilon)^2-\beta^2\right]-\beta^2(\alpha-\varepsilon)$$

פיתוח לפי הטור הראשון

$$\Rightarrow (\alpha-\varepsilon)\left[(\alpha-\varepsilon)^2-2\beta^2\right]=0$$

$$\left.\begin{aligned} &\Rightarrow \varepsilon_2=\alpha \;; \\ &(\alpha-\varepsilon)=\pm\sqrt{2}\beta \\ &\Rightarrow \varepsilon_{1,3}=\alpha\pm\sqrt{2}\beta \end{aligned}\right\} \Rightarrow \left\{\begin{aligned} &\varepsilon_3=\alpha-\sqrt{2}\beta \quad \text{———} \\ &\varepsilon_2=\alpha \quad \underline{\uparrow} \\ &\varepsilon_1=\alpha+\sqrt{2}\beta \quad \underline{\uparrow\downarrow} \end{aligned}\right.$$

האנרגיה הכוללת בקירוב הוקל למצב היסוד תהיה:

$$\boxed{E_{-}=2(\alpha+\sqrt{2}\beta)+\alpha=3\alpha+2\sqrt{2}\beta}$$

עבור הקונפורמציה הציקלית נקבל:

$$\begin{vmatrix} \alpha-\varepsilon & \beta & \beta \\ \beta & \alpha-\varepsilon & \beta \\ \beta & \beta & \alpha-\varepsilon \end{vmatrix} \overset{!}{=} 0$$

פתיחת הדטרמיננטה וסידור האיברים תניב את המשוואה הבאה:

$$(\alpha-\varepsilon)^3 - 3\beta^2(\alpha-\varepsilon) + 2\beta^2 \overset{!}{=} 0$$

פתרון משוואה זו מניב 3 רמות אנרגיה:

$\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \alpha - \beta$

$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta$

(*) הניוון הוא תופעה שכיחה במערכות ציקליות. היזכרו במבנה האלקטרוני של חלקיק בטבעת:

האנרגיה הכוללת עבור הקונפורמציה הציקלית תהיה אם כן:

$$\boxed{E_\Delta = 2(\alpha+2\beta) + \alpha - \beta = 3\alpha + 3\beta}$$

כיוון ש-$\beta<0$ ניתן לראות כי $E_\Delta < E_-$ כלומר הקונפורמציה הציקלית עדיפה על-פי קירוב הוקל.

נתבונן כעת במערכות השונות המתאימות:

		E_Δ	E_-	
קטיון	H_3^+	(*) $2\alpha+4\beta$	$2\alpha+2\sqrt{2}\beta$	סינגלט
	H_3	(*) $3\alpha+3\beta$	$3\alpha+2\sqrt{2}\beta$	דובלט
אניון	H_3^-	$4\alpha+2\beta$	(*) $4\alpha+2\sqrt{2}\beta$	סינגלט

(*) דמיון של H_3 ל-H_3^- ויש נטייה לפתיחת הטבעת.

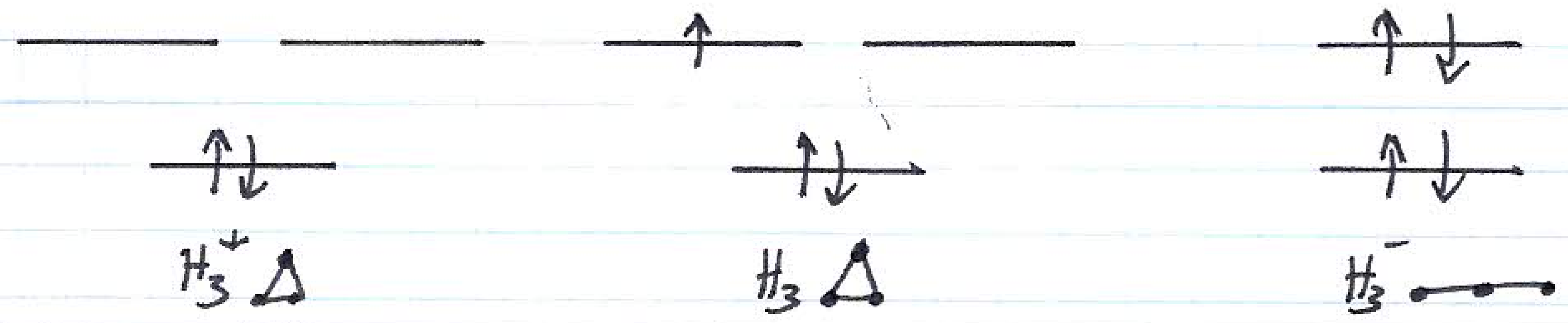
$E_- = 2\alpha+2\sqrt{2}\beta \;;\; E_\Delta = 2\alpha+4\beta$

(*) הכוכביות מסמנות את הצורון היציב יותר אנרגטית, יש לזכור כי $\beta<0$ - אינטגרל הרזוננס.

$E_- = 2\alpha+2\sqrt{2}\beta+2\alpha = 4\alpha+2\sqrt{2}\beta \;;\; E_\Delta = 2\alpha+4\beta+2\alpha-2\beta = 4\alpha+2\beta$

ניתן לבחון זיהוי של אי-יציבויות שונות של מולקולות מורכבות יותר כגון בוטדיאן וציקלו-בוטדיאן באותה הדרך בדיוק. כעת אנו מתחילים הבנה באמצעות המודל הפשוט של H_3.

מתוך המודל הפשוט שבנינו ניתן לראות מבחינת מצב הספין כי הקטיון הוא סינגלטי, האניון הוא סינגלטי והמולקולה הניטרלית היא דובלטית:



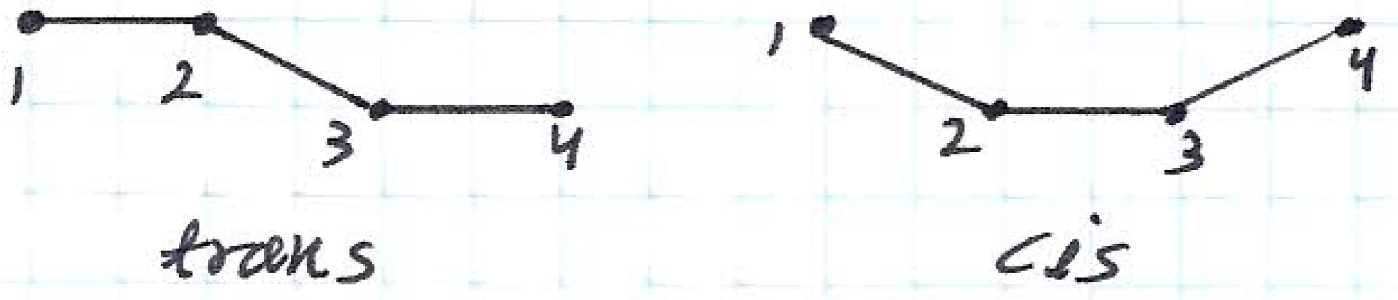
כפי שניתן לראות, בניית תוכנית מחשב בסיסית שמחשבת, בקירוב היקל, את התכונות האלקטרוניות של מערכות מולקולריות היא פשוטה בהחלט. כל שנדרש הוא להשתמש בערכים, שקיימים בספרות, עבור הפרמטרים α, β. לבנות את ההצגה המטריציונית המקורבת של ההמילטוניאן, ללכסן אותה באמצעות תכניות לכסון סטנדרטיות ולנתח את התוצאות (אנרגיות עצמיות ופו' גל).

הכלי הפשוט הזה מאפשר ~~…~~ לענות, באופן כמותי, על שאלות מהותיות בכימיה כגון איזו קונפורמציה מולקולרית עדיפה וכו'...

נעבור כעת למערכת מולקולרית מורכבת יותר.

בוטאדיאן ~~…~~.

~~…~~ נתבונן במערכת השרשרתית. המולקולה יכולה להופיע במספר קונפורמציות. העיקריות הן הקונפורמציות ה- ציס והקונפורמציות ה- trans.



קירוב היקל אינו מבחין בין שתי הקונפורמציות הללו שכן ~~…~~ המידע היחיד שמצוין את קירוב היקל הוא מטריצת הקישור כלומר "מי שכן של מי" ולא המבנה המרחבי המפורש. כיוון שבשתי הקונפורמציות מטריצת הקישור זהה (1 שכן של 2, 2 שכן של 1 ושל 3, 3 שכן של 2 ושל 4 ו- 4 שכן של 3) אזי בקירוב היקל שתי הקונפורמציות זהות מבחינה אנרגטית. ניתן לפתור בעיה זו ע"י הכללת החפיפה בין האורביטלים שאינם ~~…~~ ממורכזים ע"י אותו האטום. אם נקח בחשבון את החפיפה, $S \neq I$, בקונפורמציות השונות נקבל חפיפות שונות ולכן נקבל הבדלים במבנה האלקטרוני של שתי הקונפורמציות המולקולריות. למודל היקל שמוסיפים לו את החפיפות קוראים מודל היקל-מורחב Extended Huckel. לא נתעסק במודל זה, אם כי מבחינת טכניות החשבונות והתוצאה הוא דומה מאוד למודל היקל הפשוט.

*שימו לב כי כיוון ש- α ו- β אינם תלויים במרחק בקירוב הנוכחי, לא ניתן לקשר הקשרים עם שינויים בפרמטרים של היקל ואין תלות במרחק הקשר. ~~…~~ של המבנה האלקטרוני.

אם אנו מתעקשים להישאר במסגרת מודל היקל, נוכל באופן אנלוגי לחלוטין לשני הקונפורמרים שהוזכרו לטפל גם במערכת הבאה (ליניארית):

טיפול זה הוא הקירוב הפשוט ביותר שנוכל לבצע במסגרת LCAO-MO והנחה אורתוגונלית ניתן להסיק ממנו, כלומר

מהי הסימטריה הבסיסית של הבעיה שמטרתה לתאר אותה ע"י המודל הבסיס והפשוט ביותר.

אורביטלי ה-π המולקולריים יוצגו כקומבינציה לינארית של אורביטלי p_z האטומיים:

$$\Psi^{\text{מו"ל}} = c_1 p_z^1 + c_2 p_z^2 + c_3 p_z^3 + c_4 p_z^4$$

והמשוואה הסקולרית המתאימה תחת קירוב היקל היא:

$$\begin{pmatrix} \alpha-\varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-\varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-\varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-\varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

משוואה זו, כזכור, מתקבלת מתוך גזירה והשוואה לאפס של מקדמי הפונקציה של $\Psi^{\text{מו"ל}}$.

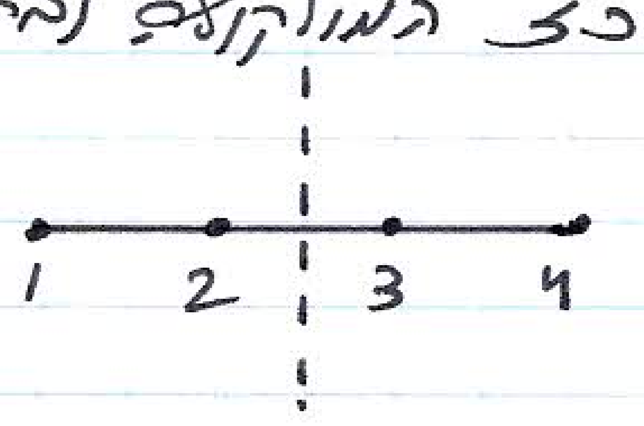
מטריצה תלת-אלכסונית שקל לפתור באמצעות אלגוריתמים מקובלים במחשב גם עבור מטריצות גדולות מאוד.

עבור ציקלו-בוטדיאן ההבדל היחידי שמתקבל הוא שבאיברים 14 ו-41 במקומם נרשום β.

כעיקרון עלינו לפתור כעת את הדטרמיננטה הסקולרית ולקבל את האנרגיות המתאימות אשר אותן נצטרך להציב בחזרה במשוואה הסקולרית בכדי לקבל את מקדמי הפרישה $c_1,\dots,c_4$ של האורביטלים המולקולריים בבסיס האורביטלים האטומיים.

ניתן לפשט את החישוב ולחסוך את הטיפול הישיר (Brute-force) ע"י החלפת הבסיס האטומי של אורביטלי p_z בבסיס חלופי אשר לוקח בחשבון את הסימטריה המולקולרית.

נשים לב כי קיימת סימטריה של שיקוף וסיבוב סביב מרכז המולקולה (בקירוב היקל):



לו היינו דנים בקירוב היקל המורחב היינו נדרשים להגדיר באיזה קונפורמר אנו מטפלים ולקונפורמרים השונים סימטריה שונה ולכן הטיפול לא היה כללי. בקירוב היקל רק סכמת הקישור חשובה ולכן הסימטריה מתאימה לכל הקונפורמרים.

כעת נבנה לעצמנו בסיס חדש שלוקח בחשבון את הסימטריה שציינו ויתאים בו-זמנית לתכונות סימטריות או אנטיסימטריות סביב ציר הסימטריה.

נרשום אותו באופן הבא:

אנו בונים בסיס חדש, במקום הבסיס האטומי של אורביטלי p_z (מתוך הבסיס האטומי) אשר לוקח בחשבון את הסימטריה של הבעיה.

כיוון שהמולקולה סימטרית לשיקוף כך תהיה גם ה-3 פונקציות האלקטרוניות. כיוון שהפונקציות האלקטרוניות ~~הן~~ פרופורציוניות ל-2 של הבסיס ונבחר להיות כסימטריות ואנטי-סימטריות.

$$\begin{cases} x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_4) \\ x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2 + \varphi_3) \end{cases}$$ סימטריות סביב ציר הסימטריה.

$$\begin{cases} x_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2 - \varphi_3) \\ x_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_4) \end{cases}$$ אנטי סימטריות סביב ציר הסימטריה.

בקירוב הוקל הבסיס הזה נותר אורתונורמלי. הבחירה נעשתה.

האורביטל המולקולרי יורשם כעת כ: $\psi = \tilde{c}_1 x_1 + \tilde{c}_2 x_2 + \tilde{c}_3 x_3 + \tilde{c}_4 x_4$

כעת את פני הגל נפרוש בבסיס של הפונקציות $\{x_i\}$ במקום $\{\varphi_i\}$. התבנית המטריצונית של ההמילטוניאן תהיה פשוטה משמעותית.

נחשב במספר איברים כדוגמא:

בבסיס $\{\varphi_i\}$ משתמשים $\langle\varphi_1|\hat{H}^{el}|\varphi_1\rangle = H_{11}$ בבסיס $\{x_i\}$ משתמשים $\langle x_1|\hat{H}^{el}|x_1\rangle = H_{11}$

$$H_{11} = \langle x_1|\hat{H}^{el}|x_1\rangle = \frac{1}{2}\langle\varphi_1+\varphi_4|\hat{H}^{el}|\varphi_1+\varphi_4\rangle = \frac{1}{2}\Big(\underbrace{\langle\varphi_1|\hat{H}^{el}|\varphi_1\rangle}_{\alpha} + \underbrace{\langle\varphi_1|\hat{H}^{el}|\varphi_4\rangle}_{0} +$$

$$+ \underbrace{\langle\varphi_4|\hat{H}^{el}|\varphi_1\rangle}_{0 \leftarrow \text{לא שכנים קרובים.}} + \underbrace{\langle\varphi_4|\hat{H}^{el}|\varphi_4\rangle}_{\alpha}\Big) = \underline{\underline{\alpha}}$$

כיוון שאטום 1 אינו שכן של אטום 4 נקבל בקירוב הוקל $\langle\varphi_1|\hat{H}^{el}|\varphi_4\rangle = \langle\varphi_4|\hat{H}^{el}|\varphi_1\rangle = 0$.

$$H_{14} = \langle x_1|\hat{H}^{el}|x_4\rangle = \frac{1}{2}\left(\langle\varphi_1+\varphi_4|\hat{H}^{el}|\varphi_1-\varphi_4\rangle\right) = \frac{1}{2}\Big(\underbrace{\langle\varphi_1|\hat{H}^{el}|\varphi_1\rangle}_{\alpha} - \underbrace{\langle\varphi_1|\hat{H}^{el}|\varphi_4\rangle}_{0} -$$

$$+ \underbrace{\langle\varphi_4|\hat{H}^{el}|\varphi_1\rangle}_{0} - \underbrace{\langle\varphi_4|\hat{H}^{el}|\varphi_4\rangle}_{\alpha}\Big) = \underline{\underline{0}}$$

דוגמא אחרונה:

$$H_{33} = \langle x_3|\hat{H}^{el}|x_3\rangle = \frac{1}{2}\langle\varphi_2-\varphi_3|\hat{H}^{el}|\varphi_2-\varphi_3\rangle = \frac{1}{2}\Big(\underbrace{\langle\varphi_2|\hat{H}^{el}|\varphi_2\rangle}_{\alpha} - \underbrace{\langle\varphi_2|\hat{H}^{el}|\varphi_3\rangle}_{\beta \leftarrow \text{שכנים קרובים}} -$$

$$- \underbrace{\langle\varphi_3|\hat{H}^{el}|\varphi_2\rangle}_{\beta \leftarrow \varphi_3\text{-ו } \varphi_2 \text{ הם שכנים קרובים.}} + \underbrace{\langle\varphi_3|\hat{H}^{el}|\varphi_3\rangle}_{\alpha}\Big) = \frac{1}{2}(2\alpha - 2\beta) = \underline{\underline{\alpha - \beta}}$$

נחשב גם את מספר איברי החפיפה:

$$S_{12} = \langle x_1|x_2\rangle = \frac{1}{2}\langle\varphi_1+\varphi_4|\varphi_2+\varphi_3\rangle = \frac{1}{2}\Big(\underbrace{\langle\varphi_1|\varphi_2\rangle}_{0} + \underbrace{\langle\varphi_1|\varphi_3\rangle}_{0} + \underbrace{\langle\varphi_4|\varphi_2\rangle}_{0} + \underbrace{\langle\varphi_4|\varphi_3\rangle}_{0}\Big) = \underline{\underline{0}}$$

עפ"י קירוב הוקל כל התפיפות נפרט (בין אורביטלי φ) לחפיפות העצמיות מתאפסות, $\hat{S} = \hat{I}$.

$$S_{14} = \frac{1}{2}\langle\varphi_1+\varphi_4|\varphi_1-\varphi_4\rangle = \frac{1}{2}\Big(\underbrace{\langle\varphi_1|\varphi_1\rangle}_{1} - \underbrace{\langle\varphi_1|\varphi_4\rangle}_{0 \leftarrow \text{הוקל}} + \underbrace{\langle\varphi_4|\varphi_1\rangle}_{0} - \underbrace{\langle\varphi_4|\varphi_4\rangle}_{1}\Big) = \frac{1}{2}(1-1) = \underline{\underline{0}}$$

$$S_{11} = \frac{1}{2}\langle\varphi_1+\varphi_4|\varphi_1+\varphi_4\rangle = \frac{1}{2}\Big(\underbrace{\langle\varphi_1|\varphi_1\rangle}_{1} + \underbrace{\langle\varphi_1|\varphi_4\rangle}_{0} + \underbrace{\langle\varphi_4|\varphi_1\rangle}_{0} + \underbrace{\langle\varphi_4|\varphi_4\rangle}_{1}\Big) = \underline{1}$$

ניתן באופן דומה לחשב את יתר אלמנטי המטריצה של $\hat{H}$ ושל $\tilde{S}$ ונקבל את המשוואה הסקולרית בהצגה בבסיס $\{\chi_i\}$ במקום בבסיס $\{\phi_i^B\}$ שקיבלנו מקודם. עדיין מימד המשוואה הוא 4X4. כיוון שהמטריצה סימטרית, די בחישוב המשולש העליון שלהן :

$$\begin{array}{c} \\ \langle\chi_1| \\ \langle\chi_2| \\ \langle\chi_3| \\ \langle\chi_4| \end{array}\begin{array}{c} \begin{array}{cccc} |\chi_1\rangle & |\chi_2\rangle & |\chi_3\rangle & |\chi_4\rangle \end{array} \\ \left(\begin{array}{cc|cc} \alpha-\varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha+\beta-\varepsilon & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & \alpha-\beta-\varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-\varepsilon \end{array}\right) \end{array} \begin{array}{c} \\ \begin{pmatrix} \tilde{c}_1 \\ \tilde{c}_2 \\ \tilde{c}_3 \\ \tilde{c}_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \end{array}$$

$$\Psi = \tilde{c}_1\chi_1 + \tilde{c}_2\chi_2 + \tilde{c}_3\chi_3 + \tilde{c}_4\chi_4$$

פתרון משוואה זו אקוויוולנטי לפתרון המשוואה שרשמנו קודם בבסיס $\{\phi_i^B\}$ ויניב את אותן אנרגיות עצמיות ומקדמי הפרישה המתאימים.

בהצגה המטריצונית הזו אנו מקבלים מטריצה שהיא Block diagonal

הבלוקים הללו של כפוניים מתפרקים ולכן מ-4 משוואות ב-4 נעלמים אנו מקבלים 2 זוגות של 2 משוואות בשני נעלמים. המשוואה העליונה עבור c_1, c_2 והתחתונה עבור c_3, c_4 :

במקום בעיה של 4X4 נפתור 2 בעיות של 2X2.

$$\begin{pmatrix} \alpha-\varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha+\beta-\varepsilon \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \tilde{c}_1 \\ \tilde{c}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad \begin{pmatrix} \alpha-\beta-\varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha-\varepsilon \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \tilde{c}_3 \\ \tilde{c}_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

נאפס את הדטרמיננטות הסקולריות :

$$\begin{vmatrix} \alpha-\varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha+\beta-\varepsilon \end{vmatrix} \stackrel{!}{=} 0 \qquad\qquad \begin{vmatrix} \alpha-\beta-\varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha-\varepsilon \end{vmatrix} \stackrel{!}{=} 0$$

$$\Rightarrow (\alpha-\varepsilon)(\alpha+\beta-\varepsilon) - \beta^2 = 0 \qquad\qquad \Rightarrow (\alpha-\varepsilon)(\alpha-\beta-\varepsilon) - \beta^2 = 0$$

פתרון משוואה ריבועית עבור ε נותן:

$$\Rightarrow \boxed{\begin{cases} \varepsilon_1 = \alpha + 1.62\beta \\ \varepsilon_3 = \alpha - 0.62\beta \end{cases}} \qquad \varepsilon_{1,3} = \alpha + \frac{1\pm\sqrt{5}}{2}\beta$$

פתרון המשוואה הריבועית עבור ε מניב:

$$\boxed{\begin{cases} \varepsilon_2 = \alpha + 0.62\beta \\ \varepsilon_4 = \alpha - 1.62\beta \end{cases}}$$

כעת ניתן להציב ולקבל את המקדמים שיתנו את פני הגל המולקולריות (הפונקציות). כזכור כיוון שהמשוואות תלויות ליניארית (בכל זוג) אז מספיק להציב באחת מכל זוג :

$$[\alpha - (\alpha+1.62\beta)]\tilde{c}_1 + \beta\tilde{c}_2 = 0$$

$$-1.62\beta\tilde{c}_1 + \beta\tilde{c}_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad \tilde{c}_1 = \frac{\tilde{c}_2}{1.62}$$

את הקבוע הנוסף המתאים נקבל מתנאי הנרמול.

Block diagonal: $\tilde{c}_3=\tilde{c}_4=0$

- כעת עבור ψ_1 נקבל:

$$\psi_1=\tilde{c}_1\chi_1+\tilde{c}_2\chi_2=\tilde{c}_1\chi_1+1.62\tilde{c}_1\chi_2=\tilde{c}_1(\chi_1+1.62\chi_2)=\tilde{c}_1\Big[\underbrace{\tfrac{1}{\sqrt{2}}(p_1+p_4)}_{\chi_1}+1.62\cdot\underbrace{\tfrac{1}{\sqrt{2}}(p_2+p_3)}_{\chi_2}\Big]$$

נקבע את c מדרישת הנרמול:

$$1\overset{!}{=}\langle\psi|\psi\rangle=(\tilde{c}_1)^2\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1.62^2}{2}+\frac{1.62^2}{2}\right)$$

כאשר השתמשנו בקירוב הקל לפיו החפיפות המעורבות מתאפסות $\langle p_1|p_2\rangle=\langle p_1|p_3\rangle=\ldots=0$.

מכאן ניתן לקבוע את $\tilde{c}$ ולרשום את האורביטל המולקולרי ψ_1:

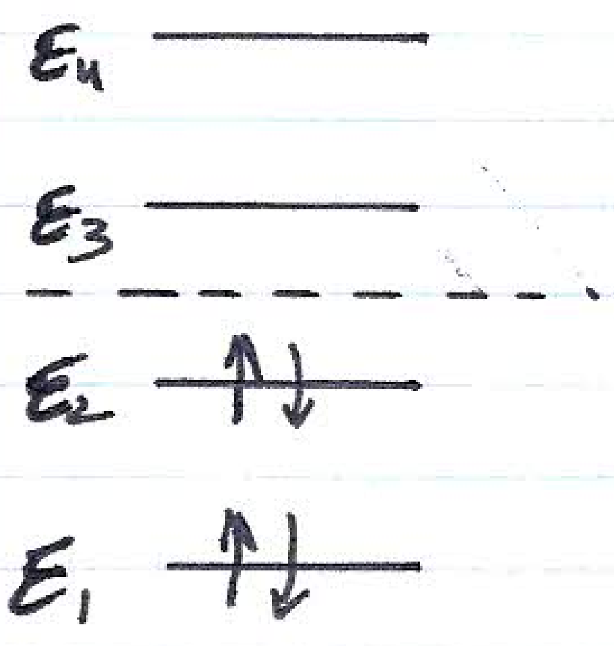
$$\psi_1=0.37p_1+0.60p_2+0.60p_2+0.37p_4$$

ובאופן דומה ניתן למצוא את יתר האורביטלים:

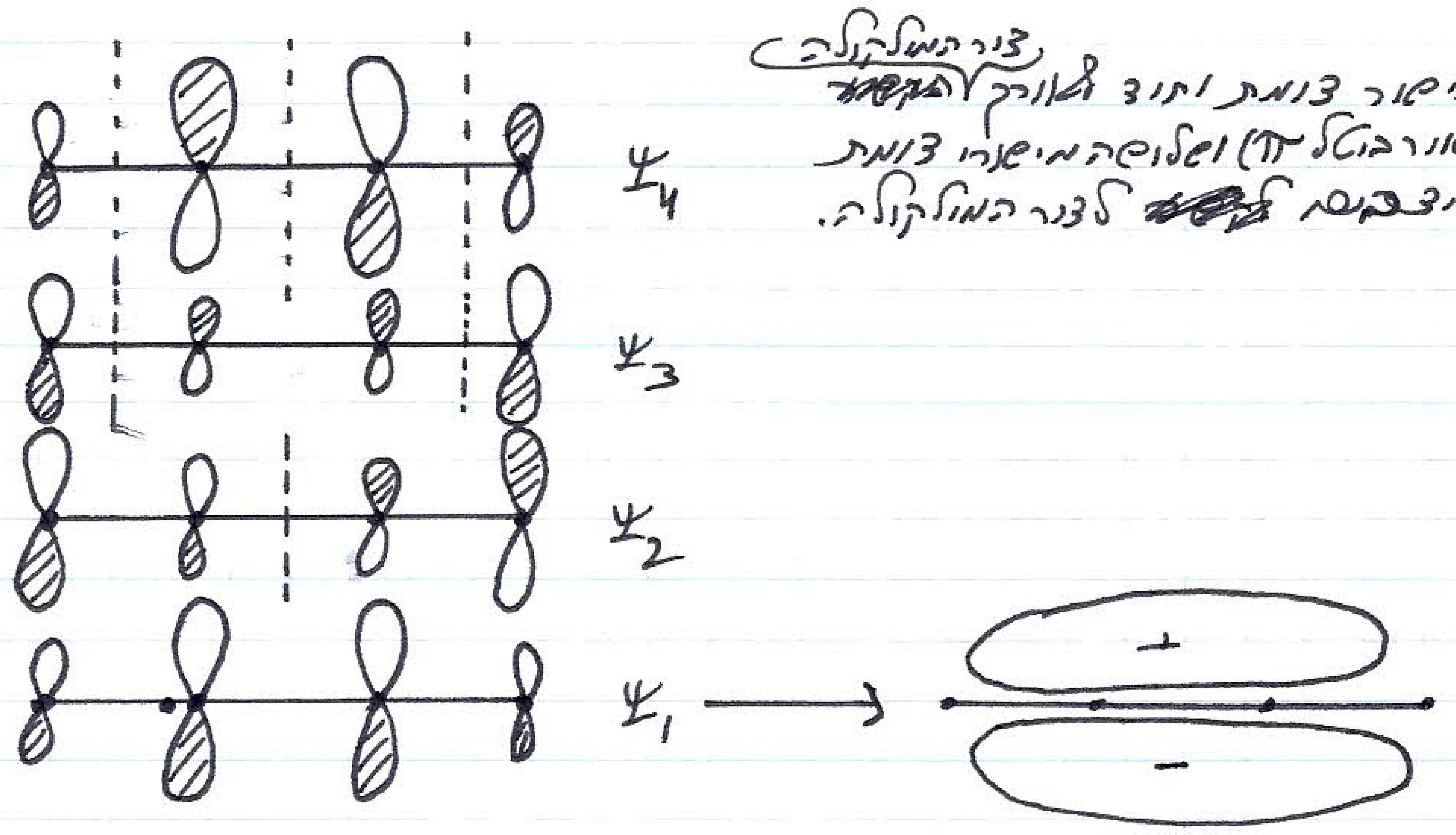
$$\psi_2=0.60p_1+0.37p_2-0.37p_3-0.60p_4$$

$$\psi_3=0.60p_1-0.37p_2-0.37p_3+0.60p_4$$

$$\psi_4=0.37p_1-0.60p_2+0.60p_3-0.37p_4$$



נוכל כעת לצייר את כל הנ"ל ודיאגרמת האנרגיות.



מישור צומת יחיד לאורך ציר המולקולה (אורביטל π) ושלושה מישורי צומת ניצבים לציר המולקולה.

בדומה למצבים של חלקיק בקופסא ואוסצילטור הרמוני, עם עליית האנרגיה מס' מישורי הצומת גדל.

כעת נגדיר שתי הגדרות מרכזיות שיתנו הערכה כמותית של מידת היציבות של המולקולה.

תחילה נחשב את אנרגיית מצב היסוד של האיזומר בו אנו דנים:

אנרגיות ה-π מקורן ב-MO-ים. מתעלמים מהדחייה בין ה-e

$$E^{g.s.}_{tot}=2(\alpha+1.62\beta)+2(\alpha+0.62\beta)=\underline{\underline{4\alpha+4.48\beta}}$$

כעת נשאל מהו היציבות שהרווחנו בעת יצירת המולקולה. עד כמה המערכת המולקולרית יציבה יותר מהאטומים המשתתפים בקשירה. אנרגיה זו נקראת אנרגיית היציבות (הרזוננס).

אנרגיות ה-π של אטום פחמן מבודד היא האנרגיה של אורביטל P_z. במקרה זה $\beta=0$ והאנרגיה היא α. ולכן אנרגיית הייצוב תהיה:

$$E^{g.s.}_{tot} - 4\alpha = 4.48\beta$$

עבור 4 אטומים נפרדים המטריצה יוצאת אלכסונית

$$\begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix}$$

והע"ע הם α. שכן $\beta \to 0$.

נגדיר גם את אנרגיית הדה-לוקליזציה כהפרש בין אנרגיית מצב היסוד של המערכת כולה פחות האנרגיה של המספר הרלוונטי של קשרים כפולים נפרדים. במקרה שלפנינו אנרגיית הדה-לוקליזציה תהיה

$$E^{g.s.}_{tot} - 2E_{C=C} = (4\alpha + 4.48\beta) - 2\underbrace{(2\alpha + 2\beta)}_{\text{האנרגיה של 2 המולקולות קשר כפול יחיד (אתילן).}} = \underline{\underline{0.48\beta}} = E - 2E_{=}$$

זהו מדד לרווח האנרגטי המתקבל עקב צימוד קשרים כפולים המאפשר דה-לוקליזציה מוגברת של האלקטרונים. זהו הרווח האנרגטי עקב ה"אי-איתור" המוגבר של האלקטרונים.

התפלגות מטען

כעת נוכל לשאול כמה מטען יושב ~~על~~ סביב מרכז אטומי במולקולה. מידע זה חשוב בעיקר לצורך הבנת תהליכי מעבר מטען במולקולה, ואתרים מועדפים להתקפות נוקלאופיליות/אלקטרופיליות וכו'.

מטען האלקטרון

$$\boxed{q_i = e\sum_{k}^{occ} n_k \left(c_i^k\right)^2}$$

ממשי ולכן הריבוע ערך מוחלט.

לשם כך נגדיר:

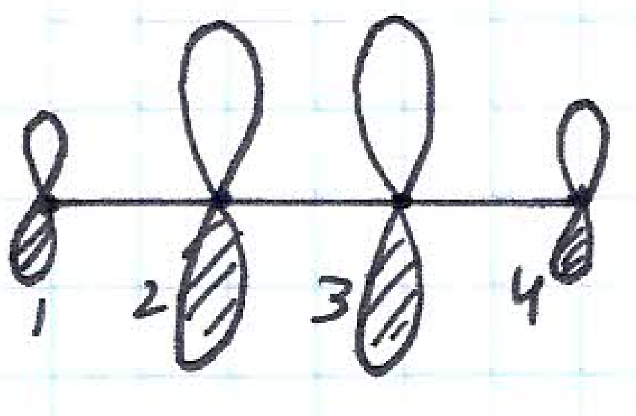
כאשר q_i הוא המטען על אטום i.

הסכום על k הולך על האורביטלים המולקולריים המאוכלסים בלבד.

n_k - מס' האלקטרונים באורביטל המולקולרי המרחבי המאוכלס k.

c_i^k - המקדם של P_{z_i} ב-ψ_k.

כך שעבור $\psi_{k=1}$ שניתנת ע"י $\psi_{k=1} = 0.37P_1 + 0.60P_2 + 0.60P_3 + 0.37P_4$



התרומה של אלקטרון שמאכלס את $\psi_{k=1}$ המולקולרי למטען הגרעיני על C_1 (פחמן מס' 1) תהיה $(0.37)^2$.

ותרומתו למטען על C_2 תהיה $(0.60)^2$.

את התרומה הזו יש להכפיל במס' האלקטרונים המאכלסים (n_k) את האורביטל המרחבי המולקולרי ψ_k ולסכם את התרומות של כל האורביטלים המולקולריים המאוכלסים.

נחשב לדוגמא את המטען הגרעיני על אטום מס' 1 בבוטאדיאן:

$$q_1 = e(2\cdot 0.37^2 + 2\cdot 0.6^2) = 1\cdot e = e$$

2 אלקטרונים שמאכלסים את ψ_1.
התרומה של $2p_z$ ב-ψ_1.
2 אלקטרונים שמאכלסים את ψ_2
התרומה של $2p_z$ ב-ψ_2.

באופן דומה נחשב את המטען הגרעיני על אטום מס' 2 במולקולה:

$$q_2 = e(2\cdot 0.6^2 + 2\cdot 0.37^2) = 1\cdot e = e$$

ובאופן דומה ניתן להראות כי המטען האלקטרוני סביב כל גרעין הוא $1e$ שכן כל אורביטל $2p_z$ מאוכלס במקור באלקטרון 1.

סדרי קשר

נרצה כעת לשאול גם האם סדרי הקשר יהיו שווים (בניגוד למגמה שלנו נתנו ל-β תלות מפורשת במרחק בין הגרעינים - תלות שקיימת במציאות).

לשם כך נגדיר מושג חדש נוסף - מטריצת הצפיפות שמהווה מדד לכמות המטען שמשותף בין אטום i לאטום j.

$$\boxed{\rho_{ij} = e\sum_k^{occ} n_k c_i^k c_j^k}$$

$n_k = 0,1,2$ בהתאם למידת האכלוס של האורביטל המולקולרי המתאים k המתאים.

ציינו בחישוב של q_i שבו במקום $c_i^k c_j^k$ היה ריבוע $(c_i^k)^2$. שימו לב כי אם מתחשבים כאן כי המקדמים מרוכבים אז ~~ה~~ הייתה רשומה $c_i^{k*} c_j^k$ כמו ב-$|c_i^k|^2$ בהגדרת של q_i.

ככל שמאוכלס קשר ה-π והוא גדול יותר אורך הקשר יהיה קצר יותר.

מבחינת של קשר קצה:

$$\rho_{12}^{\text{ק.צ.}} = (2\cdot \underset{\psi_1}{0.37}\cdot \underset{\psi_2}{0.6} + 2\cdot \underset{\psi_2}{0.6}\cdot \underset{\psi_1}{0.37})e = 0.89e$$

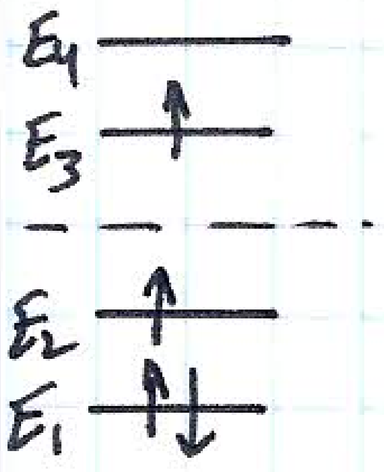
עבור קשר מרכזי:

$$\rho_{23}^{\text{מ.ר.}} = [2\cdot 0.6\cdot 0.6 + 2\cdot 0.37(-0.37)] = 0.45e$$

כלומר קשרי הקצה, לפי קירוב היקל, יהיו יותר קצרים מהקשר המרכזי במצב היסוד

וזה מתאים לתמונה הקלאסית שאנו מציירים ככימאים:

עבור מולקולה זו.



נשאל כעת מה קורה לאורכי הקשר כאשר מעורר את המולקולה:

ונחשב שוב את אלמנטי מטריצת הצפיפות:

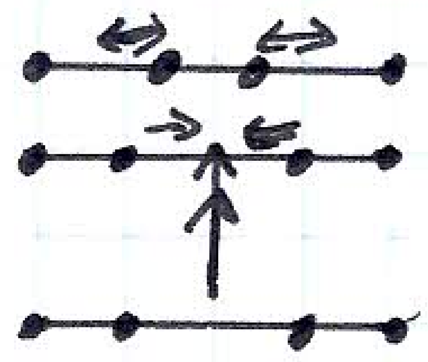
$$\rho_{12}^{e.s.} = \left[2\cdot 0.37\cdot 0.6 + 1\cdot 0.6\cdot 0.37 + 1\cdot 0.6\cdot(-0.37)\right]e = 0.45e$$

$$\rho_{23}^{e.s.} = \left[2\cdot 0.6\cdot 0.6 + 1\cdot 0.37(-0.37) + 1\cdot(-0.37)(-0.37)\right]e = 0.72e$$

כלומר במצב המעורר הראשון הקשר המרכזי קצר מן הקשרים הצדדיים.

לכן צפוי מנגנון הבא: ~~[illegible]~~ אנו נבצע עירור אלקטרוני מהיר (ורטיקאלי) כך שבחלק העירור המולקולה לא מספיקה לשנות את המבנה הגאומטרי שלה ואנו נמצא מן התחום של האלקטרון במצב המעורר וזה ארוך מספיק אז כשהמולקולה תהיה במצב המעורר היא תצטרך לקצר את הקשר המרכזי ולהאריך את הקשרים הצדדיים ביחס למצב היסוד - <u>כלומר תהליך העירור יגרום לוויברציה של המולקולה.</u>

בעקבות העירור האלקטרוני המולקולה תתחיל לבצע ויברציות.



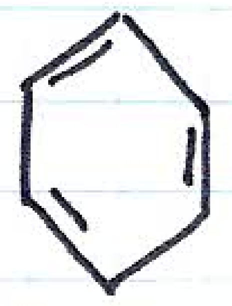
אם אין דיסיפציה של האנרגיה לאחר העירור המולקולה תבצע ויברציות.

כך שבאמצעות כלים מאוד פשוטים אנו יכולים להסיק מסקנות חשובות ביחס לכימיה והפיזיקה של המולקולה הזו.

ניתן גם להסיק מסקנות בנוגע לאתרים מועדפים להתקפה על אטומים של המולקולה (ראה שאלה 3 במועד ב' תש"ע).

ארומטיות

עכשיו, באמצעות מודל הוקל, ננסח את כללי הוקל לארומטיות ואנטי-ארומטיות של מולקולות אורגניות מצומדות ציקליות. נתחיל כדוגמא בטיפול במולקולת הבנזן. בעיקרון



עבור כל מולקולה ציקלית שבה נצטרך לחשב את הדטרמיננטה הסקולרית המתאימה לנוסחה ולפתור את המשוואה הסקולרית.

ננסה לנסח כלל כללי לכל המולקולות הציקליות.

נתחיל בחישוב של המשוואה הסקולרית עבור מולקולת הבנזן:

$$\begin{pmatrix} \alpha-\varepsilon & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha-\varepsilon & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-\varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-\varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-\varepsilon & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-\varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \\ c_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

כמקודם נגדיר $X \equiv \frac{\alpha-\varepsilon}{\beta}$ ונפשט מעט את המשוואה כאשר כל שורה במשוואה נחלק ב- β - דבר זה מותר שכן באגף ימין יש אפסים:

$$\begin{pmatrix} X & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & X & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & X & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & X & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & X & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & X \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \\ c_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

ננסה לפתור משוואה זו לא באופן ישיר ע"י איפוס הדטרמיננטה, מציאת ששת השורשים של המשוואה הסקולרית והצבתם בתוצאה במשוואה לקבלת המקדמים.

ניתן לרשום כל אחת מהשורות באופן כללי:

מתקיים במדויק עבור השורות 2-5: $n=1,2,\dots,6$ $\quad C_{n-1}+XC_n+C_{n+1}=0$

עבור השורות 1 ו-6 יתקיימו לאותה תנאי שפה מחזוריים של המקדמים כך

ש $C_0 \leftarrow C_6$ ו- $C_1 \leftarrow C_7$.

נתבונן תחילה למקרה שבו $N = 2l$

מס' האטומים (N), שלם חיובי (l)

כלומר אנו מתבוננים במקרה בו <u>מס' האטומים זוגי</u> (ציקלובוטאן, בנזן, נפתלין, ...).

ותנאי השפה המחזוריים יקבעו כי $C_{2l+n} = C_n$

מס' השורה

עבור בנזן לדוגמא $N=6$ ולכן $l=3$ ואנו נתבונן בשורה הראשונה $n=1$

נקבל כי $C_0 = C_6$ ולכן המשוואה עבור השורה $n=1$ תהיה:

$$C_0 + xC_1 + C_2 = C_6 + xC_1 + C_2 = 0 \checkmark$$

וזו המשוואה הנכונה.

באותו האופן עבור השורה $n=6$ נקבל כי: $C_7 = C_{6+1} = C_1$

ולכן:

$$C_5 + xC_6 + C_7 = C_5 + xC_6 + C_1 = 0 \checkmark$$

לכן שתי המשוואות הבאות מייצגות בדיוק את המשוואה המטריציונית שרשמנו מעלה:

$$\boxed{\begin{cases} C_{n-1} + xC_n + C_{n+1} = 0;\ n=1,2,\dots,6 \\ C_{2l+n} = C_n \end{cases}}$$

למעשה החלפנו את המשוואה המטריציונית הזו בסט משוואות פשוטות.

קובלמן הניח כי המקדמים C_n חייבים לקיים תנאי מחזוריות ועל כן ניתן יהיה לתאר אותם באמצעות פו' מחזוריות כמו sin ו- cos או באופן כללי:

$$C_n^k = e^{ik\frac{2\pi n}{2l}} = e^{ik\frac{2\pi n}{N}}$$

כאשר C_n^k הוא המקדם ה-n-י של האורביטל האטומי ה-k-י.

זוהי פונקציה מחזורית כאשר $n = 2l$ (=6 במקרה של בנזן) היא חוזרת על עצמה. המספר הקוונטי k יכול לקבל ערכים $k = 0, \pm1, \pm2, \dots, \pm l$ מעל $\pm l$ שוב נקבל את אותם ערכים.

(כמו בחלקיק בטבעת) אלקטרוני ה-π בבנזן מתנהגים כחלקיק בטבעת.

תנאי השפה כך נקבל עבור $N = 2l = 6$:

$$C_0^k = C_6^k$$

שכן:

$$\begin{cases} C_0^k = e^{ik\cdot\frac{2\pi\cdot 0}{6}} = e^{0} = 1 \\ C_6^k = e^{ik\frac{2\pi\cdot 6}{6}} = e^{ik2\pi} = \underbrace{\cos(2\pi k)}_{1} + i\underbrace{\sin(2\pi k)}_{0} = 1 \end{cases}$$

לכל k

בדוגמה נותן פתרון וכללנו לקבל מפתרון המשוואה הסקולרית המלאה.

נציב את הפת' הצע במשוואה הכללית עבור המקדמים :

$$e^{ik\frac{2\pi(n-1)}{2l}} + x\, e^{ik\frac{2\pi n}{2l}} + e^{ik\frac{2\pi(n+1)}{2l}} = 0$$

נפתור משוואה זו :

$$e^{ik\frac{2\pi n}{2l}}\left[e^{-ik\frac{\pi}{l}} + x + e^{ik\frac{\pi}{l}}\right] = 0$$

$$\Rightarrow e^{ik\frac{\pi}{l}n}\left[x + 2\cos\left(k\frac{\pi}{l}\right)\right] = 0$$

נגדיר $\theta = \frac{k\pi}{l}$ ונקבל כי:

$$x = -2\cos(\theta)$$

אבל x היה בעצם

$$x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$$

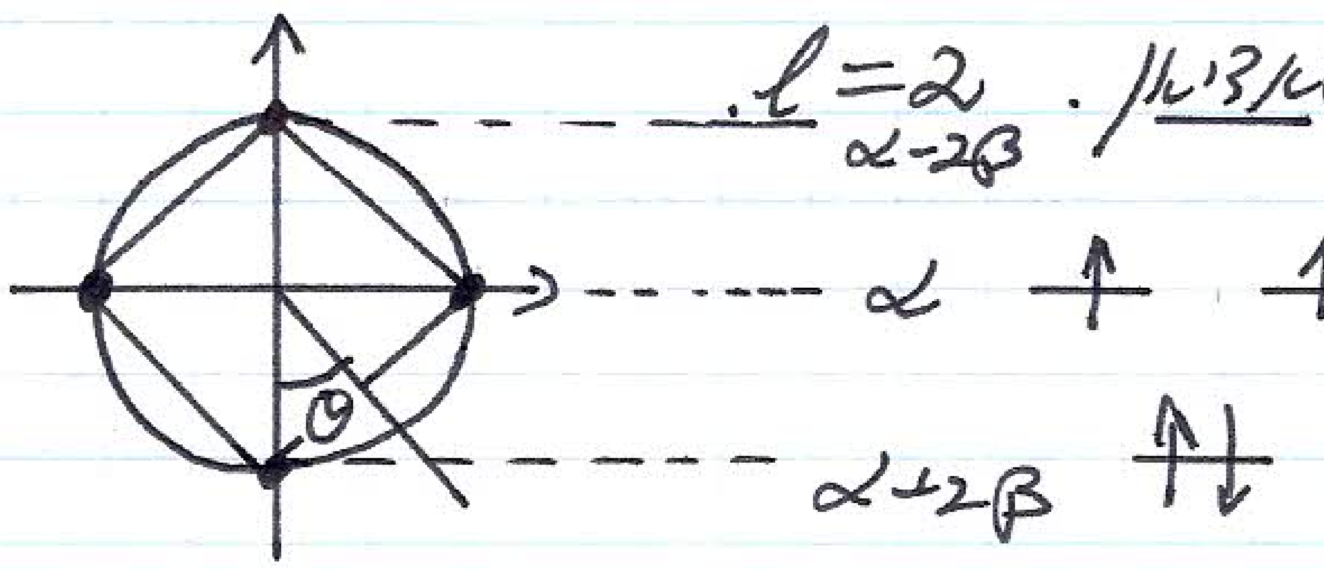
ולכן קיבלנו למעשה ביטוי עבור האנרגיות:

$$\boxed{\varepsilon_k = \alpha + 2\beta\cos\left(\frac{k\pi}{l}\right)} = \alpha + 2\beta\cos(\theta)$$

קיבלנו אם כן את האנרגיות ללא צורך בלכסון המטריצה 6X6.

כעיקרון עלינו לחשב עכשיו את האנרגיות. עבור כל המערכות בעלות N זוגי נציב את l ונקבל את האנרגיות. נראה כי ניתן לקבל אנרגיות אלו בדרך גרפית פשוטה.

נתחיל עם בוטאדיאן הטבעתי - ציקלובוטאדיאן. $l=2$.



במערכת שלפנינו $l=2$. לכן $k=0,\pm1,\pm2$

כאשר $k=0$ נקבל כי $\theta=0$ ולכן $\cos(\theta)=1$ ו $\varepsilon_0=\alpha+2\beta$.

כאשר $k=1$ נקבל כי $\theta=\frac{\pi}{2}$ ולכן $\cos(\theta)=0$ ו- $\varepsilon_1=\alpha$

כאשר $k=-1$ נקבל כי $\theta=-\frac{\pi}{2}$ ולכן $\cos(\theta)=0$ ו- $\varepsilon_{-1}=\alpha$

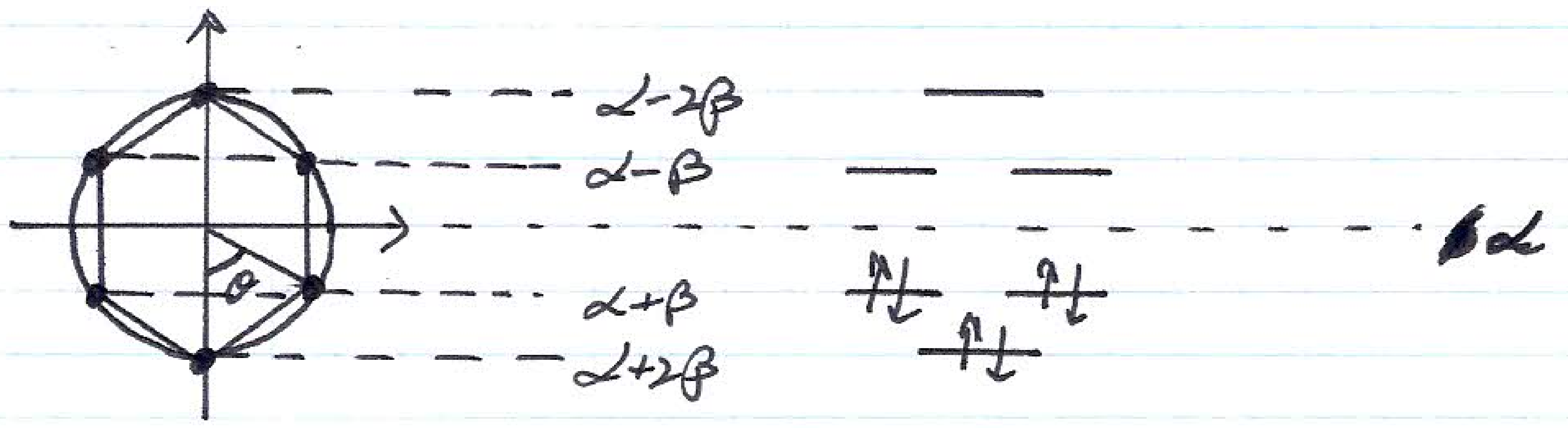
כאשר $k=2$ נקבל כי $\theta=\pi$ ולכן $\cos(\theta)=-1$ $\varepsilon_2=\alpha-2\beta$

כאשר $k=-2$ נקבל כי $\theta=-\pi$ - זווית זהה ל- $\theta=\pi$ כך שאין מידע חדש.

בסה"כ קיבלנו 4 רמות אנרגיה. הנמוכה תמיד תהיה $\alpha+2\beta$ הגבוהה תמיד תהיה $\alpha-2\beta$ ובאמצע הרמות תסתדרנה לפי הזוויות.

המולקולה הבאה: בעלת מספר זוגי של אטומי פחמן בה נוכל לטפל תחילה

<u>מולקולת הבנזן</u>. המולקולה במקרה זה והיא משושה עם קודקוד אחד ב- $\theta=0$:



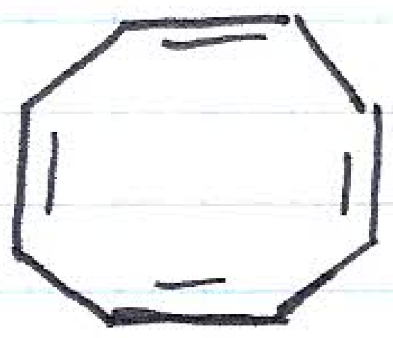
האנרגיה של המערכת הכוללת קשורה.

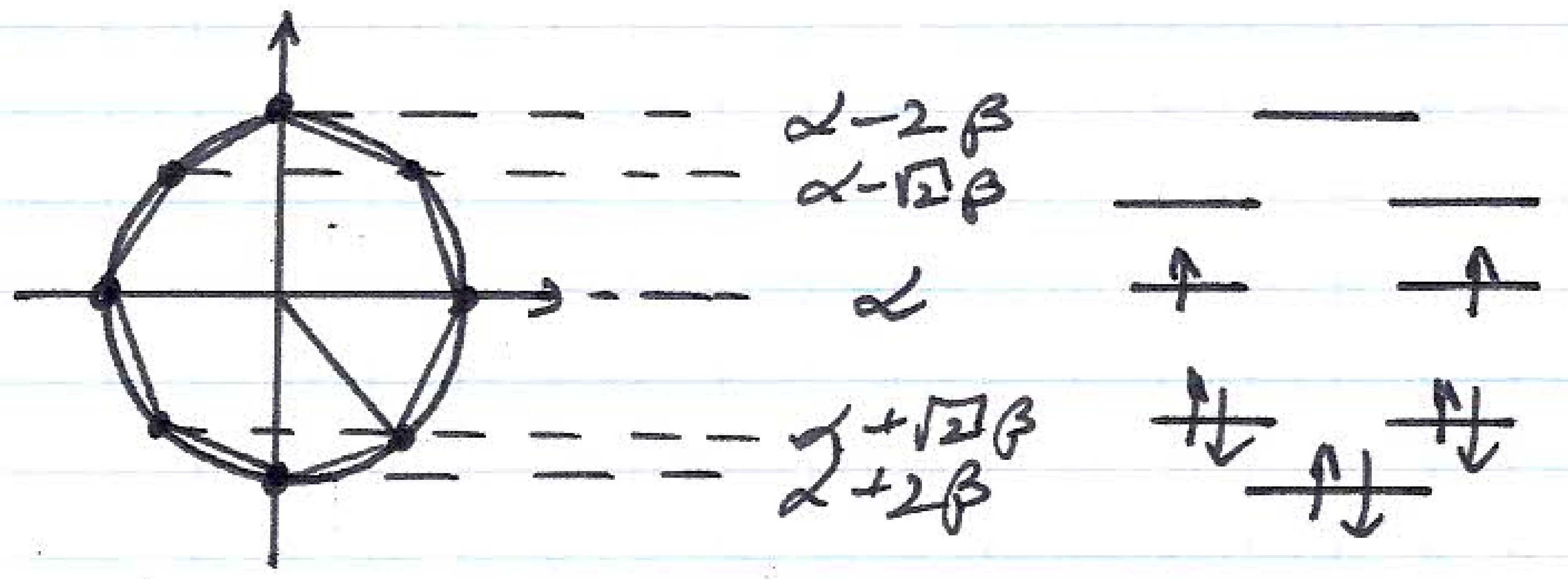
במולקולת הבנזן $l=3$ ולכן:

כאשר $k=\pm1$ $\theta=\pm\frac{\pi}{3}$ כלומר $\cos(\theta)=0.5$ ולכן $\qquad E_{\pm1}=\alpha+\beta$

כאשר $k=\pm2$ $\theta=\pm\frac{2\pi}{3}$ כלומר $\cos(\theta)=-0.5$ ולכן $\qquad E_{\pm2}=\alpha-\beta$

המולקולה הצורות הבאה בה נטפל היא:





אורביטלים אנטי קושרים

אורביטלים לא קושרים - מצב טריפלטי.

אורביטלים קושרים.

נשאל כעת מהי אנרגיית הדה-לוקליזציה של כל אחד מהם?

$$E^{\square}_{deloc}=E^{\square}_{tot}-2E_{=}=\underbrace{(4\alpha+4\beta)}_{E^{\square}_{tot}}-\underbrace{2(2\alpha+2\beta)}_{2E_{=}}=0$$

כלומר לעומת הבוטאדיאן שם קיבלנו אנרגיית דה-לוקליזציה של 0.48β בציקלובוטאדיאן אנו לא מקבלים <u>אנרגיה משמעותית מהקשרים הכפולים</u>.

כלל היקל לארומטיות היא $4n+2$. ציקלובוטאדיאן הוא משושה $4n$ כאשר $n=1$ ולכן המערכת <u>אינה ארומטית</u> אין על-אנרגיה של אלקטרונים.

עבור בנזן:

$$E^{\hexagon}_{deloc}=\underbrace{(6\alpha+8\beta)}_{E^{\hexagon}_{tot}}-\underbrace{3(2\alpha+2\beta)}_{3E_{=}}=2\beta<0$$

צורה מערכת בעלת קליפה סגורה, הלוגיות אשר נותנות רווח אנרגטי מהדה-לוקליזציה.

הפלוגיות תשובה שכן אנרגית לוקאל רגע של אורביטלי e_g ולא נוכל לקבל על-אנרגיה.

ולכן בהתאם לכלל הוקל לארומטיות הבנזן הינו מולקולה ציקלית מסוג $4n+2$ כאשר
$n=1$ והינו ארומטי שכן מתקבל רווח אנרגטי כתוצאה מאל-איתור (דה-לוקליזציה) של האלקטרונים

עבור המערכת המתאימה נקבל:

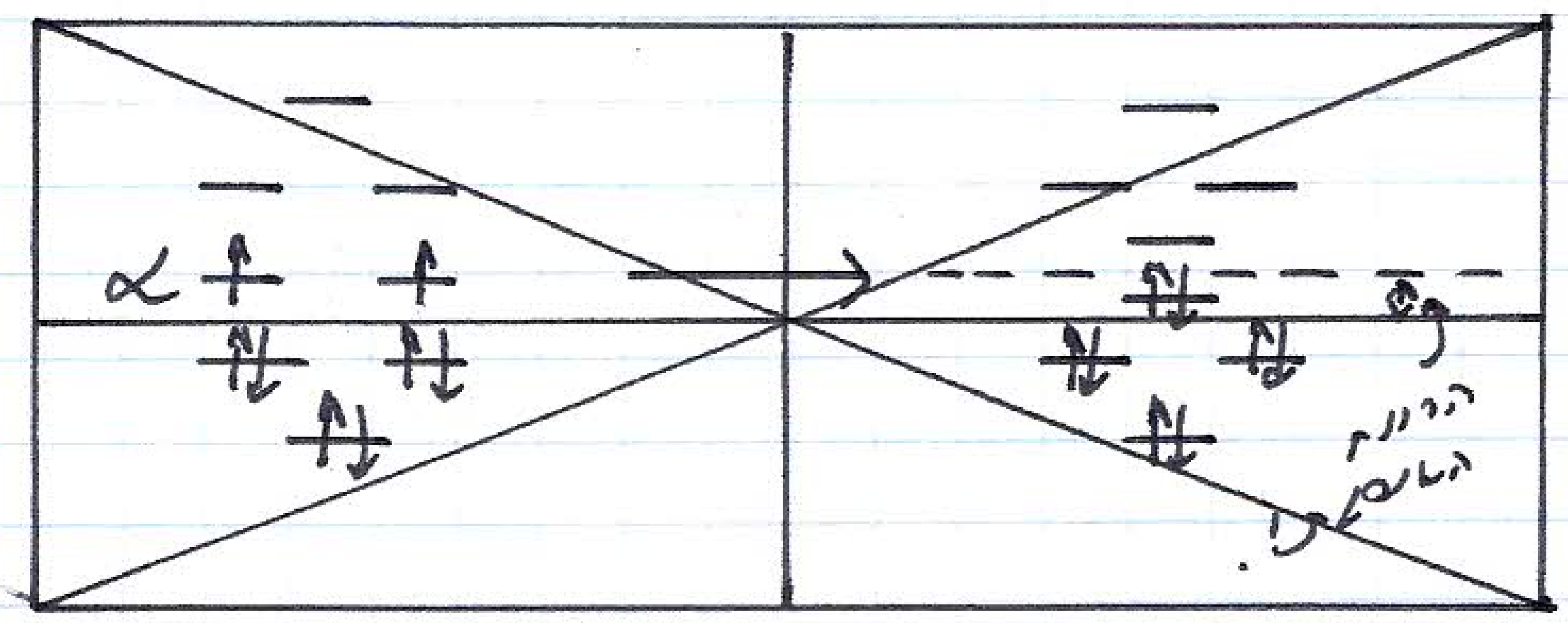
$$E_{deloc}^{\bigcirc} = E_{tot}^{\bigcirc} - 4E_{=} = \left[8\alpha + 4(1+\sqrt{2})\beta\right] - 4(2\alpha+2\beta) = 4(\sqrt{2}-1)\beta < 0$$

קיבלנו, אם כן, כי גם כאן המערכת מיוצבת עקב אל-איתור של אלקטרונים ולכן אל-
פנוי היינו מצפים שהיא תהיה ארומטית. אך מסקנה זו סותרת את כלל הוקל שכן
מולקולה זו הינה מסוג $4n$ עם $n=2$ והיא לא אמורה להיות ארומטית!

המסקנה אם כן כי המודל טועה כאן!

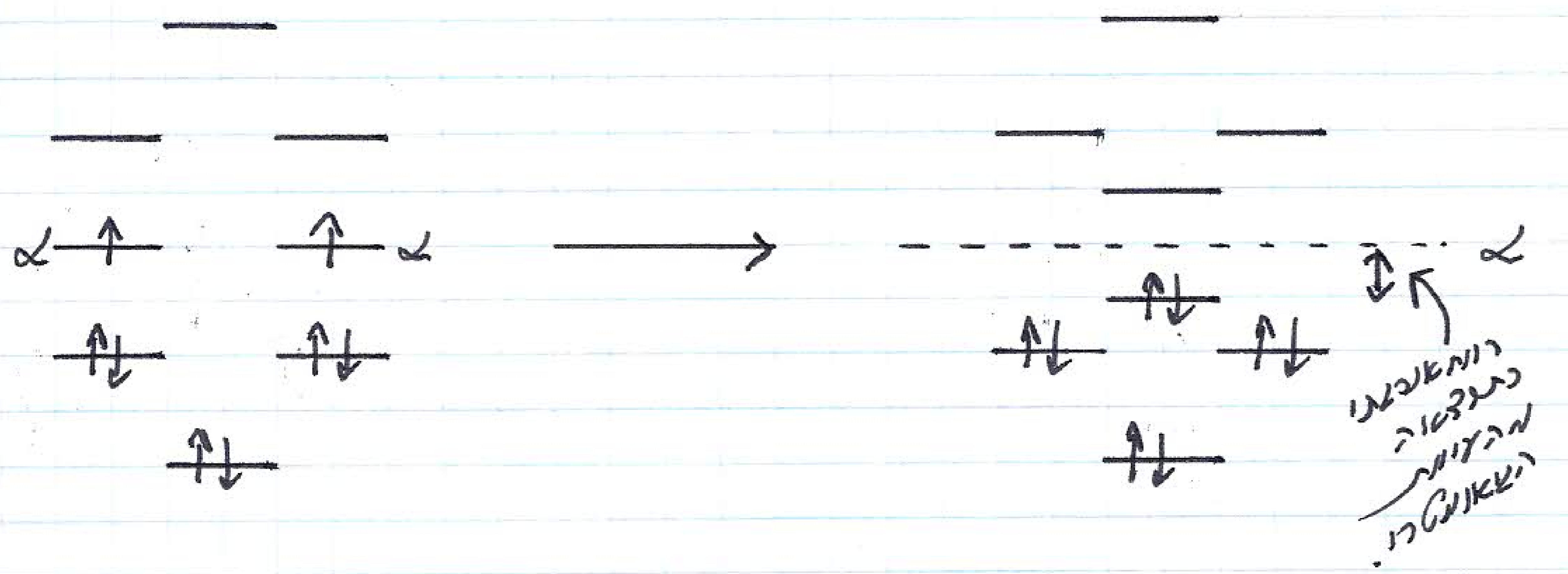
הסיבה לכישלון המודל היא שלכאורה יש לפנינו מערכת שאמורה להרוויח ייצוב עקב
דה-לוקליזציה. אולם אם מתבוננים באכלוס האלקטרוני של מצב היסוד ניתן
לראות כי ברמה העליונה ישנם 2 אלקטרונים לא מצוותים ~~הממוקמים~~ בשני
אורביטלים α - כלומר שני אלקטרונים אלו לא תורמים לייצוב האנרגטי של
המולקולה.

המערכת מעדיפה לשבור את השוויון הזה ע"י עיוות גיאומטרי של המבנה המרחבי
של המולקולה. העיוות המבני "גורם" לפיצול הרמות המנוונות, הרמה התחתונה
שתיווצר משתי הרמות המנוונות שהתפצלו תאוכלס ע"י שני האלקטרונים שהיו
לא מצוותים במבנה הסימטרי והרווח האנרגטי שיתקבל כתוצאה מהפיצול יהיה
גדול מהאנרגיות הדה-לוקליזציה אשר נאבד עקב העיוות:



עיוות זה נקרא עיוות יאן-טלר.

במצב היסוד המבנה הגאומטרי של המולקולה הוא בקונפורמציית סירה.



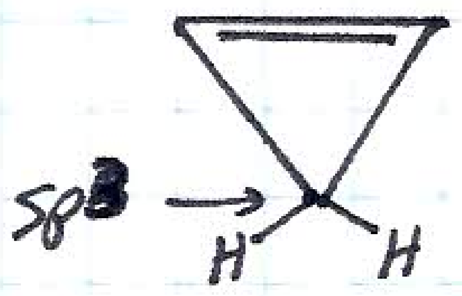
כלומר:

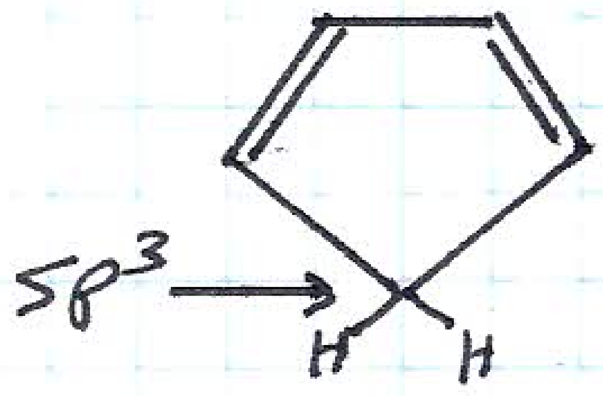
ובמקום דה-לוקליזציה ארבעת הקשרים הכפולים הינם ממוקמים. שבירת המבנה המישורי של המולקולה מונעת החפיפה של אורביטלי ה-p_z ולכן הורסת את הדה-לוקליזציה.

לכן כלל הוקל לארומטיות עובד. בכל מערכת שמקיימת $4n+2$ כלומר 6, 10, 14, ... נקבל מצב יציב בו כל קליפה סגורה ואפשרית דה-לוקליזציה מלאה ולכן המערכת תהיה ארומטית.

במערכות מסוג $4n$ כלומר 4, 8, 12, ... נקבל 2 אלקטרונים לא מזווגים באורביטלי ה-HOMO המנוונים ולכן יתרחש עיוות יאן-טלר אשר יוריד את האנרגיה אך ישבור את הארומטיות.

עבור מערכות בעלות מס' אי-זוגי של אטומים ניתן לבצע פיתוח דומה ולבנות את דיאגרמת הרמות באופן גרפי. מערכות אלו לא יכולות להיות ארומטיות שכן עקב המספר האי-זוגי של אלקטרונים אחד הפחמנים צריך להיות בעל הייברידיזציה מסוג sp^3 ולכן אין רצף של אורביטלי p_z ולא ניתן לבצע דה-לוקליזציה.





Q2
בהמשך מצב היסודי יהיה טריפלטי שכן העיוות היחיד שהמולקולה יכולה לבצע השומר על הקשר הן קיטון ומעוות כך לא ישבור את הסימטריה ולכן יותיר את אורביטל ה-HOMO מנוון ואת המערכת במצב טריפלטי.

הבהרה בנושא קירוב היקל Huckel

נקודת הפתיחה בדיונינו בנושא קירוב היקל היית השימוש ב-L.C.A.O. לפיה רשמנו את האורביטלים המולקולריים, ψ_i, כקומבינציה ליניארית של אורביטלים אטומיים φ_j באופן הבא:

$$\psi_i = \sum_j c_{ij}\varphi_j \ .$$

בשלב הבא רשמנו את ביטוי האנרגיה הוריאציונית הבא:

$$\varepsilon_j = \frac{\langle\psi_j|\hat{H}|\psi_j\rangle}{\langle\psi_j|\psi_j\rangle}$$

ביצענו וריאציה על מקדמי הפיתוח c_{ij} וקיבלנו את המשוואה הסקולרית:

$$(\hat{H} - E\tilde{S})\vec{c} = \vec{0}$$

כאשר קירבנו את $\tilde{S}$ למטריצת היחידה כך ש- $S_{ij}=\delta_{ij}$ ואת $\hat{H}$ למטריצת שכנים קרובים

$$H_{ij} = \begin{cases} \alpha & i=j \\ \beta & i \text{ שכן קרוב של } j \\ 0 & \text{אחרת} \end{cases}$$

כדאי לשים לב שבביטוי האנרגיה הוריאציונית הצבנו את האורביטל המולקולרי ψ_j בעוד שלפי עיקרון הוריאציה היינו אמורים להציב את פונקציות הגל הרב אלקטרוניות כלומר - דטרמיננטת סלייטר המורכבת מאוסף האורביטלים המולקולריים המאוכלסים!

אם כן, מהי ההצדקה לשימוש ב- ψ_j במקום בפונ' הגל הרב אלקטרונית?

בכדי לענות על שאלה זו נרשום שוב את ההמילטוניאן (המולקולרי) של הבעיה:

$$\hat{H}^{el} = \underbrace{\sum_{i=1}^{n} -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{\alpha=1}^{M}\sum_{i=1}^{n}\frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i-\vec{R}_\alpha|}}_{\hat{V}_{Ne}} + \underbrace{\sum_{\alpha=1}^{M}\sum_{\beta=1}^{M}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha-\vec{R}_\beta|}}_{\hat{V}_{NN}} + \cancel{\underbrace{\sum_{i}^{n}\sum_{j>i}^{n}\frac{e^2}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|}}_{\hat{V}_{ee}}}$$

בקירוב היקל אנו מזניחים לחלוטין את האינטראקציה בין האלקטרונים לא רק בפונ' הגל אלא בהמילטוניאן עצמו!

תחת הזנחה זו ניתן כעת לכתוב את ההמילטוניאן, שהופך להיות פריק, כסכום של המילטוניאנים חד אלקטרוניים זהים:

$$\hat{H}^{el} \approx \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^{M} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_\alpha|} + \sum_{\alpha=1 > \beta=1}^{M}\sum^{M} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \right) +$$

$$+ \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \sum_{\alpha=1}^{M} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_\alpha|} + \sum_{\alpha > \beta}^{M}\sum^{M} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \right) + \dots$$

$$+ \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_n^2 - \sum_{\alpha=1}^{M} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_n - \vec{R}_\alpha|} + \sum_{\alpha > \beta}^{M}\sum^{M} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \right) \underbrace{- (n-1) \sum_{\alpha}^{M}\sum_{> \beta}^{M} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}}_{\text{קבוע} = const}$$

נסמן

$$\hat{h}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^{M} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \sum_{\alpha > \beta}^{M}\sum^{M} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}$$

ונקבל:

$$\boxed{\hat{H}^{el} \approx \sum_{i=1}^{n} \hat{h}(i) + const}$$

פונקצית הגל הרב אלקטרונית הפותרת את משוואת שרדינגר עם המילטוניאן מקורב זה הינה מצורת דטרמיננטת סלייטר.

$$\Psi^{(0)}(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \bar{\psi}_1(1) & \psi_2(1) & \bar{\psi}_2(1) & \dots & \psi_n(1) & \bar{\psi}_n(1) \\ \vdots & & & & \ddots & & \vdots \\ \psi_1(n) & \bar{\psi}_1(n) & \dots & & \dots & \psi_n(n) & \bar{\psi}_n(n) \end{vmatrix}$$

וביטוי האנרגיה האלקטרונית יהיה:

$$E = \frac{\langle \Psi^{(0)} | \hat{H} | \Psi^{(0)} \rangle}{\langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle}$$

פ"ג הגל הרב אלקטרונית - דטרמיננטת סלייטר.

כאשר כל אחד מן האורביטלים ~~[illegible]~~ המולקולרים יכול להכתב כצרוף בבסיס אורביטלים אטומיים

$$\psi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j$$

והאנרגיה תתבטא על המקדמים.

נתבונן תחילה על מערכת דו-אלקטרונית כדוגמא. במקרה זה פ"ג הגל הרב-אלקטרונית תהיה:

$$\Psi^{(0)}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{array}{c|cc|} & \# e^- \downarrow & \\ & \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) \\ \text{מספר האורביטל המולקולרי.} & \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) \end{array} = \underbrace{\psi_1(1)\psi_1(2)}_{\text{חלק מרחבי}} \cdot \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right]}_{\text{חלק ספיני.}}$$

לכן ביטוי האנרגיה האלקטרונית יהיה:

$$E = \frac{\langle \Psi^{(0)} | \hat{H} | \Psi^{(0)} \rangle}{\langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle} = \frac{\langle \psi_1(1)\psi_1(2) | \hat{h}(1) + \hat{h}(2) | \psi_1(1)\psi_1(2) \rangle}{\langle \psi_1(1)\psi_1(2) | \psi_1(1)\psi_1(2) \rangle}$$

(כאשר השמטנו את תרומת הקבוע (האינטראקציה כשנבצע מזעור של E לפי המקדמים)

וכיוון ש-$\hat{h}(i)$ אינו תלוי בספין, תרומת הספין תניבה 1.

ולכן:

$$\varepsilon = \frac{\langle\psi_1(1)|\hat{h}(1)|\psi_1(1)\rangle\overbrace{\langle\psi_2(2)|\psi_2(2)\rangle}^{1} + \langle\psi_2(2)|\hat{h}(2)|\psi_2(2)\rangle\overbrace{\langle\psi_1(1)|\psi_1(1)\rangle}^{1}}{\underbrace{\langle\psi_1(1)|\psi_1(1)\rangle}_{1}\underbrace{\langle\psi_2(2)|\psi_2(2)\rangle}_{1}} =$$

נירמול.

$$= \langle\psi_1(1)|\hat{h}(1)|\psi_1(1)\rangle + \langle\psi_2(2)|\hat{h}(2)|\psi_2(2)\rangle = 2\langle\psi_1(1)|\hat{h}(1)|\psi_1(1)\rangle$$

המספרים במשתנים מסמנים את הקואורדינטות של ה-ē שעליהם מבצעים אינטגרציה.

כלומר בביטוי האנרגיה האלקטרונית הוא פעמיים ערך התצפית של ההמילטוניאן של ē בודד בשדה הגרעינים במולקולה סביב האורביטלים המולקולריים! ניתן לראות אם כן כי בהזנחת פני הגל הרב-אלקטרונית בביטוי האנרגיה האלקטרונית קיבלנו את הביטוי המקורי ממנו יצאנו בתחילת הפרק של קירוב היקל כלומר ערך תצפית של האורביטלים המולקולריים:

מתקבל בהזנחת הדחיה בין ה-ē.

$$\varepsilon = \frac{\langle\Psi^{(0)}(1,2)|\hat{H}|\Psi^{(0)}(1,2)\rangle}{\langle\Psi^{(0)}(1,2)|\Psi^{(0)}(1,2)\rangle} \cong 2\frac{\langle\psi_1|\hat{h}|\psi_1\rangle}{\langle\psi_1|\psi_1\rangle}$$

כעת ניתן לפרוש את ψ_1 בבסיס האורביטלים האטומיים $\{\varphi_j\}$:

$$\psi_1 = \sum_j c_{1j}\varphi_j$$

ולהציב בביטוי שקיבלנו עבור ε ולבצע מינימיזציה של המקדמים לקבלת המשוואה הסקולרית אשר איפוס הדטרמיננטה שלה מניבה את האנרגיות העצמיות והצבתן במשוואה מניבה את מקדמי הפרישה של האורביטלים המולקולריים בבסיס האטומי. פני הגל הרב אלקטרונית תהיה דטרמיננטת סלייטר של האורביטלים המולקולריים.

לסיכום אם כן את אוסף הקירובים שביצענו בקירוב היקל:

1. בורן אופנהיימר.
2. הזנחת האינטראקציה בין האלקטרונים בהמילטוניאן
3. פרישת האורביטלים המולקולריים בבסיס סופי (קטן) של אורביטלים אטומיים.
4. הזנחת החפיפה $\hat{S} = \hat{I}$ והאינטראקציה בין אטומים שאינם שכנים קרובים.
5. פרמטריזציה של ~~[illegible]~~ אינטגרלי הקולומב האלכסונים והאינטראקציה בין שכנים קרובים בהצגה המטריצונית של ההמילטוניאן באופן אמפירי.

נתבונן לדוגמא גם במערכת תלת אלקטרונית (המעוררת) בה פונ' הגל האלקטרונית תהיה:

$$\Psi^{(0)}=\frac{1}{\sqrt{6}}\begin{vmatrix}\psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1)\\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2)\\ \psi_1(3)\alpha(3) & \psi_1(3)\beta(3) & \psi_2(3)\alpha(3)\end{vmatrix}=$$

$$=\frac{1}{\sqrt{6}}\Big[\psi_1(1)\psi_1(2)\psi_2(3)\,\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)-\quad ①$$
$$-\psi_1(1)\psi_2(2)\psi_1(3)\,\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)-\quad ②$$
$$-\psi_1(1)\psi_1(2)\psi_2(3)\,\beta(1)\alpha(2)\alpha(3)+\quad ③$$
$$+\psi_1(1)\psi_2(2)\psi_1(3)\,\beta(1)\alpha(2)\alpha(3)+\quad ④$$
$$+\psi_2(1)\psi_1(2)\psi_1(3)\,\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)-\quad ⑤$$
$$-\psi_2(1)\psi_1(2)\psi_1(3)\,\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\Big]\quad ⑥$$

כעת נצטרך לחשב את ביטוי האנרגיה הוריאציונית

$$\varepsilon=\frac{\langle\Psi^{(0)}_{(1,2,3)}|\,\hat h(1)+\hat h(2)+\hat h(3)+const\,|\Psi^{(0)}_{(1,2,3)}\rangle}{\underbrace{\langle\Psi^{(0)}(1,2,3)|\Psi^{(0)}(1,2,3)\rangle}_{=1}}=3\langle\Psi^{(0)}|\hat h(1)|\Psi^{(0)}\rangle+const$$

נרמול של דטרמיננטת סלייטר.

האלקטרונים בלתי ניתנים להבחנה. החלפת משתנה אינטגרציה בין 2 ל-1.

פונ' הגל משנה סימנה ← זוגי האופרטור והביטוי נשמר

$$\langle\Psi^{(0)}(1,2,3)|\hat h(2)|\Psi^{(0)}(1,2,3)\rangle=\langle-\Psi^{(0)}(2,1,3)|\hat h(1)|-\Psi^{(0)}(2,1,3)\rangle=$$

נחליף את המספור 1 ו-2.

$$=\langle-\Psi^{(0)}(1,2,3)|\hat h(1)|-\Psi^{(0)}(1,2,3)\rangle=\langle\Psi^{(0)}(1,2,3)|\hat h(1)|\Psi^{(0)}(1,2,3)\rangle$$

ניתן כעת להתרכז בביטוי $\langle\Psi^{(0)}|\hat h(1)|\Psi^{(0)}\rangle$

ונתבונן תחילה באיבר: $\langle ①|\hat h(1)|1+2+3+4+5+6\rangle$

$$\langle 1|\hat h(1)|1\rangle=\langle\psi_1(1)|\hat h(1)|\psi_1(1)\rangle\underbrace{\langle\psi_2(2)|\psi_2(2)\rangle}_{1}\underbrace{\langle\psi_2(3)|\psi_2(3)\rangle}_{1}\underbrace{\langle\alpha(1)|\alpha(1)\rangle}_{1}\underbrace{\langle\beta(2)|\beta(2)\rangle}_{1}\underbrace{\langle\alpha(3)|\alpha(3)\rangle}_{1}=$$

$$=\langle\psi_1(1)|\hat h(1)|\psi_1(1)\rangle$$

אורתוגונליות ספינים.

האיבר $\langle 1|\hat h(1)|2\rangle$ מתאפס מהאורתוגונל $\langle\beta(2)|\alpha(2)\rangle=0$

האיבר $\langle 1|\hat h(1)|3\rangle$ מתאפס מהאורתוגונל $\langle\alpha(1)|\beta(1)\rangle=0$.

האיבר $\langle 1|\hat h(1)|4\rangle$ מתאפס מהאורתוגונל $\langle\alpha(1)|\beta(1)\rangle=0$.

האיבר $\langle 1|\hat h(1)|5\rangle$ מתאפס מהאורתוגונל $\langle\beta(2)|\alpha(2)\rangle=0$.

וכאמור $\langle 1|\hat{h}(1)|6\rangle$ מתאפס מהאורתוגונליות המתקבל $\langle\psi_2(3)|\psi_1(3)\rangle = 0$

ובאותו האופן מתאפסים כל יתר האינטגרלים המעורבים ובסה"כ נקבל כי:

$$\langle\Psi^{(0)}|\hat{h}(1)|\Psi^{(0)}\rangle = \frac{1}{6}\cdot\left(4\langle\psi_1|\hat{h}|\psi_1\rangle + 2\langle\psi_2|\hat{h}|\psi_2\rangle\right)$$

אלקטרונים 1,2,3,4

אלקטרונים 5,6

ולכן:

$$E = \frac{3}{6}\cdot\left(4\langle\psi_1|\hat{h}|\psi_1\rangle + 2\langle\psi_2|\hat{h}|\psi_2\rangle\right) = 2\langle\psi_1|\hat{h}|\psi_1\rangle + \langle\psi_2|\hat{h}|\psi_2\rangle$$

~~לכן האנרגיה היא סכום של האנרגיות האורביטליות [illegible]~~
~~לבטא את $\psi_i = \sum_j c_{ji}\varphi_j$ [illegible] מינימיזציה על ערך~~
~~[illegible]~~

$$\cancel{E = \frac{\langle\psi_i|\hat{h}|\psi_i\rangle}{\langle\psi_i|\psi_i\rangle}}$$

~~שינוי אופטימלי אורביטלים אטומיים~~

מינימיזציה נפרדת של $\langle\psi_1|\hat{h}|\psi_1\rangle$ ו-$\langle\psi_2|\hat{h}|\psi_2\rangle$ תניב בהכרח מינימום עבור E שכן אם כל אבר בנפרד נמצא בערך המינימלי שלו אז גם סכומם הוא מינימלי.

לכן ~~[illegible]~~ נפרוש את האורביטלים ~~[illegible]~~ המולקולריים $\{\psi_i\}$ בבסיס האורביטלים האטומיים $\{\varphi_j\}$: $\psi_i = \sum_j c_{ji}\varphi_j$ ונציבם בביטוי האנרגיה הוריאציונית:

$$E = \frac{\langle\psi_i|\hat{h}|\psi_i\rangle}{\langle\psi_i|\psi_i\rangle}$$

בעזרת הוריאציה של המקדמים (מקדמי הפרישה c_{ji}) ניתן אופטימיזציה של פונקציות ψ_i אשר בביטוי האנרגיה נשתמש בפתרונות המנורמלות ביותר ψ_1 ו-ψ_2 שמקבלות עקב הוריאציה ערך מינימלי לאינטגרלים $\langle\psi_1|\hat{h}|\psi_1\rangle$ ו-$\langle\psi_2|\hat{h}|\psi_2\rangle$.

תראו אם כן גם במקרה התלת-אלקטרוני לנקודת הפתיחה של קירוב הוקל בו השתמשנו באורביטלים המולקולריים ולא בפני השטח הרב אלקטרונית בביטוי האנרגיה הוריאציונית.

במקרה הרב-אלקטרוני (זכרו) אין לנו כוונות מבואות לנקודת המוצא.

כלומר כאשר אנו מציגים בהמילטוניאן את הדחיה הבין-אלקטרונית הבעיה הופכת לבעיה ~~[illegible]~~ אלקטרונים אפקטיביים, ההמילטוניאן הופך לפריק ופני השטח נרשמת כדטרמיננטת סלייטר ונוכל לפתור את הוריאציה של האורביטלים המולקולריים במקרים החד-אלקטרוניים על פני השטח הרב-אלקטרונית.