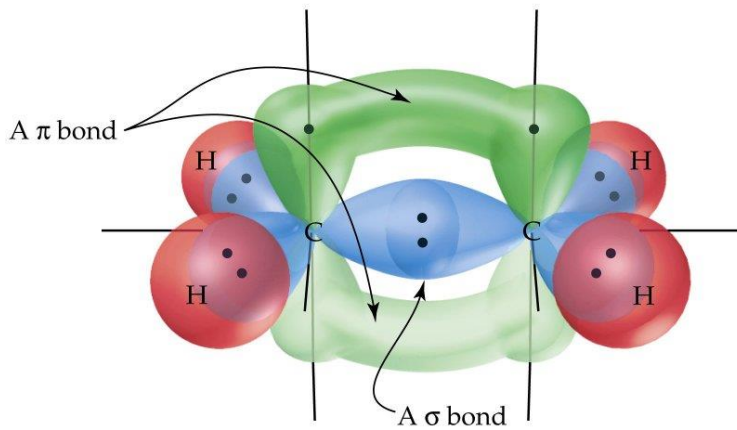


چند مسئله درباره‌ی تئوری اوربیتالهای مولکولی

بهمراه جوابها و راهنمایی‌ها

اثر: بیورن روس



برگردان: شیرزاد کلهری

تقدیم به برادرم بهزاد کلهری که همیشه مهربان است!

ISBN 978-91-637-8417-0

پیشگفتار

22 فوریه‌ی 2010 استاد بیورن روس (73 ساله) دارفانی را وداع گفتند و ما را با خاطره‌ها و آثارشان تنها گذاشتند. شوربختانه هر کسی که می‌رود با خود آثار و افکارش را هم می‌برد. ولی استاد تا آنجا که در توش و توانشان بود آثار فراوانی برایمان بجا گذاشتند.

بیورن روس از سال 1986 تا سال 2000 عضو آکادمی علمی کمیته‌ی نوبل بودند. ایشان چندین جایزه دریافت کردند که مهمترین آنها چند روز پیش از مرگشان از سوی American Chemical Society بود که عنوان جایزه بهترین تئوریسین شیمی را دریافت کردند. یادشان در خاطره‌ی ما شاگردانش همیشه زنده خواهد ماند.



استاد بیورن روس

در این کتابچه چند مسئله به توسط پروفیسور بیورن روس برای فهم تئوری اوربیتالها ارائه شده است. امیدوارم که جوابها و توضیحاتشان قدری این مبحث سنگین را برای دانشجویان فیزیک و شیمی روشن سازد.

نخست صورت مسائل آمده است تا ابتدا دانشجویان بدون رجوع به راهنمایی‌ها خود را بیازمایند. راهنمایی و توضیح مسائل پس از صورت مسائل آمده‌اند. توضیحات تا حد امکان ساده هستند ولی چنان درج شده‌اند که دانشجویان با قدری فکر کردن حل دقیق آنها را بدست آورند. لیکن اگر دانشجویان دچار اشکال شدند، می‌توانند با رجوع به کتاب «تئوری اوربیتالهای مولکولی» از همین نویسنده و همین مترجم که بصورت مجانی در فرمت pdf در اینترنت و سایت اینجانب www.kalhori.com یافت می‌شود، اشکالاتشان را مرتفع سازند.

این کتاب را نیز مانند کتاب پیشین بصورت مجانی توی اینترنت قرار می‌دهم. آرزو مندم که روزی علم بطور رایگان در دسترس همگان قرار گیرد.

مورد دیگر اینکه برخی از فرمولها را عمداً با فرمت کوچک نوشته‌ام تا اینکه در یک سطر جا شوند. چرا که احساس کردم که نوشتن آنها در دو یا سه سطر باعث سردرگمی خواننده می‌شود. اما زمانی که این احساس نبوده، در دو سطر یا بیشتر نوشته شده‌اند.

از دخترم **کیانا کلهری** از بابت زیر ذربین گذاشتن فرمولهای خسته کننده و توجه به تمامی علائم و نشانه‌ها و همچنین فرمت این کتاب، تشکر می‌کنم. که واقعا بدون کمک ایشان دهها اشتباه نصیب این کتاب می‌شد.

در خاتمه آرزوی من اینست که دانشجویان گرامی پارسی زبان از علوم جدید تا حد امکان سود جویند و چنانکه شایسته‌ی شان است، باعث افتخار جهانیان شوند. با احترام،

شیرزاد کلهری 23 - 03 - 2016

مسائل

مسئله 1

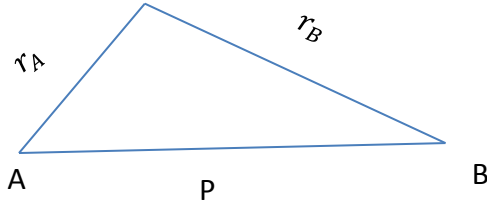
یک اتم هیدروژن در حالت پایهی خود تابع موج زیر را دارد

$$x_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r} \quad (1.1)$$

با توضیحی ساده از مولکول هیدروژن استفاده کرده، می‌توان اوربیتالهای مولکولی را یک تابع خطی از اوربیتالهای $1s$ دو اتم تشکیل دهنده‌اش نوشت.

$$\varphi = \frac{N}{\pi} \{e^{-r_A} + e^{-r_B}\} \quad (1.2)$$

که آنجا r_A و r_B فاصله‌ی بین پروتن‌های اتمهای A و B اتمهای هیدروژن‌ها هستند (به شکل زیر نگاه کنید). N ثابت بهنجارش است. ابتدا N را محاسبه کنید. فرض بر این است که انتگرال انتقالی $S = \langle \chi_A | \chi_B \rangle$ معلوم است. چگالی بار را در نقطه‌ی P که در وسط $AB=R$ قرار دارد را نیز محاسبه کنید.



این چگالی بار را با چگالی باری که دو اتم تنهای A و B بدون پیوندی شیمیائی باشد، مقایسه کنید. در محاسبه‌ی تان مقادیر $S=0.5$ و $R=1.40 \text{ a.u.}$ را بکار ببرید. راهنمایی کوچک: $e^{-1.4} = 0.2466$ است.

مسئله‌ی 2

مسئله تعیین پائین‌ترین اوربیتال مولکولی برای LiH^+ با متد $LCAO$ است. یون را مانند یک سیستم با یک الکترون محاسبه کنید. عملگر هامیلتونی برای یک چنین تخمینی برابر است با

$$\hat{H} = -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{3}{r_{Li}} - \frac{1}{r_H} + V_{1s}(r_{Li}) \quad (2.1)$$

که آنجا $V_{1s}(r_{Li})$ پتانسیل بین دو الکترون $1s$ اتم Li است.

a . اوربیتالهای مولکولی بصورت

$$\varphi_i = C_{i1}x_1 + C_{i2}x_2 \quad (i = 1, 2) \quad (2.2)$$

نوشته می‌شود که آنجا $x_1 = (1s)_H$ و $x_2 = (2s)_{Li}$ است. فرض بر این است که اِلمان‌های ماتریسی زیر داده شده‌اند.

$$\begin{aligned} \langle x_1 | x_2 \rangle &= 0.40 \\ \langle x_1 | \hat{H} | x_1 \rangle &= -0.50 \quad (IP \text{ برای } 1s_H) \\ \langle x_1 | \hat{H} | x_2 \rangle &= -0.50 \\ \langle x_2 | \hat{H} | x_2 \rangle &= -0.20 \quad (IP \text{ برای } 2s_{Li}) \end{aligned} \quad (2.3)$$

راهنمایی: اگر از معادله‌های معمولی استفاده کنیم ما را به معادله‌ی انرژی بصورت زیرین راهنمایی می‌کند:

$$0.84E^2 + 0.3E - 0.15 = 0 \quad \text{و این معادله دارای ریشه‌های:}$$

$$E_2 = 0.2802 \quad \text{و} \quad E_1 = -0.6373 \quad \text{است.}$$

b . محاسبه‌ای از نوع قسمت a از در نظر گرفتن هیبریدی شدن اوربیتال اتم Li غفلت می‌کند. برای اجتناب از این غفلت φ_i را بصورت زیر بنویسید

$$\varphi_i = C_{i1}x_1 + C_{i2}x_2 + C_{i3}x_3 \quad (i = 1, 2, 3) \quad (2.4)$$

که در آن $x_3 = (2p_0)_{Li}$ است. بجز ماتریسهائی که در قسمت a داده شده‌اند، ماتریسهای دیگری نیز بصورت زیر در داده شده‌اند:

$$\begin{aligned} \langle x_1 | x_3 \rangle &= 0.48 \\ \langle x_2 | \hat{H} | x_3 \rangle &= 0 \quad (\text{بدلیل وجود تقارن}) \\ \langle x_1 | \hat{H} | x_3 \rangle &= -0.60 \\ \langle x_2 | \hat{H} | x_3 \rangle &= 0 \quad (\text{این بدلیل تقارن نیست بخاطر تخمین است}) \\ \langle x_3 | \hat{H} | x_3 \rangle &= -0.13 \quad (IP \text{ برای } 2p_{Li}) \end{aligned}$$

راهنمایی: معادله‌ی معمولی بصورت زیر بوده:

$$0.6096E^3 - 0.2129E^2 - 0.5862E - 0.0915 = 0$$

که دارای ریشه‌های -0.1722 , -0.7088 , و 1.2301 می‌باشد.

مسئله‌ی 3

با استفاده از حل مسئله‌ی $2b$ بالا، چهار تا از پائین‌ترین پوسته‌ی الکترونی LiH^+ را نمایش دهید. پوسته‌ی چهارم از طریق جمع دو اوربیتال و اگنی پایه‌ای $(2p_{\pm 1})_{Li}$ بدست می‌آید. دقت کنید که این اوربیتالها با $(1s)_H$ پیوند ندارند (چرا؟). بویژه موارد مرزی $R = 0$ و $R = \infty$ را محاسبه کنید. یک دیاگرام همبستگی الکترونی کیفی با استفاده از $E(1s_H) = -0.5$ و

و $E(2p_{Be^+}) = -0.52$ و $E(2s_{Be^+}) = -0.67$
و $E(2s_{Li}) = -0.20$ و $E(3s_{Be^+}) = -0.27$
 $E(2p_{Li}) = -0.13$ که در همه‌ی آنها انرژی‌ها بر حسب $a.u.$ هستند، رسم کنید.

از دیاگرام همبستگی بالا استفاده کرده، بحثی کیفی پیرامون ساختار الکترونی اولین ردیف هیدریدها ($LiH, BeH, BH, FH, CH, NH, OH$)، ارائه دهید. پیکربندی الکترونی آنها را نوشته و با استفاده از نتایج حاصله به سؤالات زیر پاسخ دهید:

a. کدامیک از هیبریدها، مولکولهای با پوسته‌ی الکترونی کامل می‌سازند؟

b. کدامیک از هیبریدها از نوع رادیکال σ هستند، بدین معنی که دارای پوسته‌ی باز الکترونی با تقارن σ می‌باشند و کدامشان دارای رادیکالهای π هستند؟

c. چرا NH^+ و OH^+ در حالت پایه‌شان سه‌تایی هستند؟

d. BeH دارای $D_e = 2.2 eV$ و $r_e = 1.34 \text{ \AA}$ در حالیکه BeH^+ دارای $D_e = 3.2 eV$ و $r_e = 1.31 \text{ \AA}$ می‌باشد. آیا اوربیتالهای σ_2 در BeH پیوندی هستند یا ضد پیوندی؟

e. در تخمین ما اوربیتال 1π پیوندی نیست. با اینهمه انرژی بستگی در سری‌های CH , NH , OH و FH بترتیب برابر 3.5 برای CH و 3.8 برای NH و 4.4 برای OH و بالاخره $6.4 eV$ برای FH می‌باشند.

مسئله‌ی 4

دترمینان اسلاتر را می‌توان بصورت زیر نوشت

$$\Phi = \hat{A}\{\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) \dots \psi_n(x_n)\} \quad (4.1)$$

که آنجا \hat{A} عملگری ضد تقارن است:

$$\hat{A} = (N!)^{-\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^P \hat{P} \quad (4.2)$$

جمع بالا شامل همه‌ی جایگشت‌های ممکن \hat{P} برای همه‌ی مختصات الکترونی حاصل از اسپین اوربیتالهاست. نشان دهید که عملگر \hat{A} خواص زیرین را داراست:

$$a. \hat{A}^\dagger = \hat{A} \text{ یعنی است؛ یعنی}$$

$$\hat{A} \cdot \hat{A} = (N!)^{\frac{1}{2}} \hat{A} \quad .b$$

c. $\hat{A}\hat{H} = \hat{H}\hat{A}$ که آنجا \hat{H} عملگر هامیلتونی است.

راهنمایی: ابتدا نشان دهید که عملگر جایگشتی \hat{P} یکانی است. بدین معنی که $\hat{P}^\dagger \hat{P} = \hat{E}$ است. با استفاده از خوشرفتاری توابع نشان دهید که برای توابع Φ و Φ' رابطه‌ی زیرین برقرار است:

$$\langle \Phi' | \Phi \rangle = \langle \hat{P}\Phi' | \hat{P}\Phi \rangle$$

مسئله‌ی 5

در تخمین هایتلر - لندن (Heitler - London) برای مولکول هیدروژن فرض می‌شود که تابع موج بصورت زیر باشد

$$\Phi_{HL} = M\{x_A(\bar{r}_1)x_B(\bar{r}_2) + x_B(\bar{r}_1)x_A(\bar{r}_2)\} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \quad (5.1)$$

که آنجا M ثابت بهنجارش است. x_B و x_A ، اوربیتالهای IS متمرکز شده در هر دو اتم هیدروژن A و B هستند. حال فرض کنید که انتگرال انتقالی $S = \langle x_A | x_B \rangle$ داده شده است. ابتدا M را پیدا کنید. تابع چگالی الکترونی $\rho_{HL}(\bar{r}, s)$ و چگالی بار $P_{HL}(\bar{r})$ را بدست آورید. نشان دهید هنگامیکه $R_{AB} \rightarrow \infty$ می‌رود Φ_{HL} از حل دقیقی برخوردار است. انرژی کل را برای این مورد حساب کنید.

در تئوری اوربیتالهای مولکولی بجای تابع موج بالا، تابع موج زیرین را داریم:

$$\Phi_{MO} = \varphi_g(\bar{r}_1)\varphi_g(\bar{r}_2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \quad (5.2)$$

که آنجا

$$\varphi_g(\bar{r}) = N_g\{x_A(\bar{r})x_B(\bar{r})\} \quad (5.3)$$

است.

ابتدا ثابت بهنجارش N_g را محاسبه کنید. سپس تابع چگالی الکترونی $\rho_{MO}(\bar{r}, s)$ و چگالی بار $P_{MO}(\bar{r})$ را پیدا کنید. نشان دهید هنگامیکه $R_{AB} \rightarrow \infty$ می‌رود، روابط زیر برقرار می‌شوند.

$$\rho_{HL} = \rho_{MO} \quad \text{و} \quad P_{HL} = P_{MO} \quad (5.4)$$

باز نشان دهید، هنگامیکه $R_{AB} \rightarrow \infty$ می‌رود Φ_{MO} به یک راه حل دقیق منجر نمی‌شود. برای این موردی که مرزی است، انرژی را محاسبه کرده، نشان دهید که آن مقدار برابر $2E_H = -1.0 \text{ a.u.}$ نمی‌شود.

راهنمایی: هنگامیکه $R_{AB} \rightarrow \infty$ می‌رود. اختلاف انتقالی بین x_B و x_A برابر صفر است، یعنی.

$$x_A(\bar{r})x_B(\bar{r}) \equiv 0$$

است.

مسئله 6

بر طبق تئوری کوپمن Koopman Theory مقادیر ویژه‌ی عملگرهای هارتری - فوک برای اوربیتالهای مولکولی اشغال شده، تخمیناً برابر است با پتانسیل یونیزاسیونی مولکولهای درگیر است. با توضیح نشان دهید که مقدار ویژه برای اولین اوربیتال مجازی، برآوردی را برای میل ترکیبی الکترونی مولکولها بدست می‌دهد، به عبارتی، تفاوت انرژی $E_0 - E_-$ که آنجا E_- انرژی برای یون منفی است.

تئوری کوپمن معمولاً مطابقت خوبی با پتانسیل یونیزاسیونی آزمایشگاهی را بدست می‌دهد. آن بخاطر اینستکه آن دو تا

خطائی که در این تخمین وجود دارند، دارای علامتهای مختلفی هستند.

نخست به این دلیل که فرض شده است که یون مثبت بوسیلهی همان اوربیتال برای مولکولهای خنثی تعریف شده است. بنابراین برای انرژی بالا، مقدار پتانسیل یونیزاسیون بسیار بالائی نصیبمان می‌شود. کاهشی که در انرژی بدست می‌آید، باعثش، زمانی است که برای یون، تابع موج بهینه سازی شده باشد، که معمولاً آنرا انرژی تنظیم مجدد (Reorganization Energy) می‌نامند.

از سوی دیگر انرژی همبستگی بطور عموم برای یونها کمتر است (چون جفت الکترونی کمتری دارند). این تغییر یک سهم منفی می‌دهد.

با دلیل مشابهی همچون روش بالا برای برآورد دقیقی برای بدست آوردن وابستگی الکترونی ارائه دهید.

مثال: محاسبه‌ی MO (مخفف اوربیتال مولکولی) یون HCO^+ مقدار -0.2108 a.u. را برای انرژی پائین‌ترین اوربیتال مجازی بدست داده است. وابستگی الکترونی یون را برآورد کنید (که مساوی با پتانسیل یونیزاسیون HCO است). جواب را بر حسب الکترون ولت (eV) بنویسید.

مسئله‌ی 7

با یک تخمین خوب می‌توان انرژی همبستگی را با جمع جفت‌های همبستگی نوشت

$$E_{corr} = \sum_{i < j} \epsilon_{ij} \quad (7.1)$$

در رابطه‌ی بالا جمع روی تمامی جفت‌های الکترونی است. بدانجهت سعی بر این است که انرژی همبستگی مولکول‌های کوچک از طریق مقایسه‌ی آنها با سیستم‌های مشابهی که دارای جفت الکترونی‌های مساوی با آن دارند، ارزیابی شوند. بنابراین مولکول‌های FH , H_2O , NH_3 نبایستی دارای انرژی همبستگی چندان متفاوتی از هم داشته باشند. این حقیقت را در نظر گرفته و همچنین جدول زیر را بکار برده، انرژی بستگی را برای این مولکول‌ها بر حسب الکترون ولت محاسبه کنید. انرژی همبستگی (Correlation Energy) برای نئون برابر با -0.393 a. u. است.

مولکول	E_{HF}	E_{corr}	E_{zp}^f
H	-0.500	-	
N^a	-54.401	-0.188 ^e	
O^a	-74.809	-0.258 ^e	
F^a	-99.409	-0.324 ^e	
H_2^b	-1.134		0.005
N_2^b	-108.996		0.011
O_2^b	-149.568		0.004
F_2^b	-198.776		0.002
FH^b	-100.071		0.007
H_2O^c	-76.056		0.021
NH_3^d	-56.222		0.021

همه‌ی انرژی‌ها بر حسب واحد اتمی a.u. است.

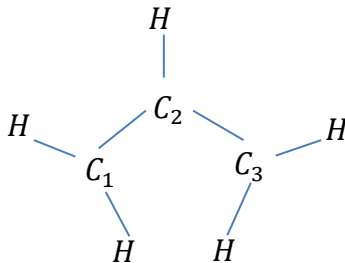
- E. Clementi: Tables of Atomic Functions. IBM Journal of Research and Development (Suppl.) 9, 2 (1965).
- M. Krauss: Compendium of ab initio Calculations of Molecular Energies and Properties. National Bureau of Standards, Technical Note 438, 1967.
- D. Neumann and J. W. Moskowitz, J. Chem. Phys. 49 (1968) 2056.
- A. Rauk, L. C. Allen and E. Clementi, J. Chem. Phys. 52 (1970) 4133.
- E. Clementi, IBM Jour. Res. And Develop. 9, 1 (1965).
- G. Herzberg, Spectra of Diatomic (and Polyatomic) Molecules, 1950 (1966).

مسئله 8

از داده‌های انرژی HF از جدول مسئله 7 استفاده کرده، حرارت بستگی (ΔH_f) را برای مولکولهای FH , H_2O , NH در تخمین هارتری فوک محاسبه کنید. به تغییرات انرژی نقطه‌ی صفر دقت کنید. لازم نیست که به انرژی چرخشی دقت مبدول دارید.

مسئله 9

رادیکال آلیل $Allyl^1$ دارای سه پیوند الکترونی π است.



¹به یک سری جانشین ها اطلاق میشود که دارای فرمول کلی زیر هستند. $H_2C = CH - CH_2R$ که در آن با تغییر دادن مقدار R می‌توان فرمولهای جدیدی را نوشت. این گروه میتواند با پُل متیلن ($-CH_2-$) به گروه ونیل ($-CH=CH_2$) پیوند داده شوند. م.

در تخمین π ما تنها این سه الکترون را در نظر می‌گیریم. توابع موج در تئوری معمولی هارتری - فوک² رابطه‌ی زیر است.

$$\Phi_{RHF} = \hat{A}\{\varphi_1(\bar{r}_1)\alpha_1\varphi_1(\bar{r}_2)\beta_2\varphi_2(\bar{r}_3)\alpha_3\} \quad (9.1)$$

که آنجا اوربیتالهای مولکولی φ_1 و φ_2 با روابط زیر داده می‌شوند.

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \cos\vartheta \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_1 + \pi_3) + \sin\vartheta \pi_2 \\ \varphi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_1 - \pi_3) \end{aligned} \quad (9.2)$$

در اینجا فرض کرده‌ایم که سه اوربیتال π یعنی π_1 ، π_2 و π_3 (که در نقاط C_1 ، C_2 و C_2 قرار دارند) متعامدند (Orthogonal). ضرایب اوربیتالهای $\cos\vartheta$ و $\sin\vartheta$ در φ_1 بگونه‌ای انتخاب شده‌اند که شرط بهنجارش را برآورده کنند.

a. نشان دهید که Φ_{RHF} تابع ویژه‌ی \hat{S}_z و \hat{S}^2 است.

راهنمایی: از رابطه‌ی زیر استفاده کنید:

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_z^2 - \hat{S}_z + \hat{S}_+\hat{S}_-$$

² Restricted Hartree Fock Method، تغییری از متد هارتری - فوک است که برای مولکولهایی با پوسته‌ی باز نوشته شده است.

b. فرض کنید که اوربیتالهای مولکولی راه حلهای موثری به عملگرهای یک الکترونی برای الکترونها π می-باشند.

$$\hat{H}_{eff}\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i \quad (9.3)$$

فرض کنید که المان ماتریسی \hat{H}_{eff} با معادلات زیر داده می-شوند.

$$\begin{aligned} \langle \pi_1 | \hat{H}_{eff} | \pi_1 \rangle &= \langle \pi_2 | \hat{H}_{eff} | \pi_2 \rangle = \langle \pi_3 | \hat{H}_{eff} | \pi_3 \rangle \\ &= \alpha \\ \langle \pi_1 | \hat{H}_{eff} | \pi_2 \rangle &= \langle \pi_2 | \hat{H}_{eff} | \pi_3 \rangle = \beta < 0 \\ \langle \pi_1 | \hat{H}_{eff} | \pi_3 \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (9.4)$$

معادله‌ی مشخصه (Secular equation) را حل کرده، مقدار ϑ را در رابطه‌ی (9.2) محاسبه کنید. نتایج تخمینی بالا را در ادامه‌ی مسئله استفاده نکنید.

c. معادله‌ی چگالی بار را برای سیستم نوشته و ماتریس چگالی $P_{\mu\vartheta}$ با در نظر گرفتن اوربیتالهای اتمی بعنوان پایه محاسبه کنید.

مقدار عبارت برای ϑ چقدر است، بارهای π برای آن سه اتم کربن چقدر هستند؟

در تئوری π گاهی رابطه‌ی زیر بین اِمان‌های غیر قطری چگالی ماتریس (با ترتیب پیوندی $P_{\mu\vartheta}$) و فاصله‌ی پیوندهای $R_{\mu\vartheta}$ (بر حسب Å) وجود دارد.

$$R_{\mu\vartheta} = 1.517 - 0.18P_{\mu\vartheta} \quad (9.5)$$

که برای پیوندهای $C(sp^2) - C(sp^2)$ برقرار می‌باشد. از این رابطه استفاده کرده، محاسبه کنید که برای P_{12} در فاصله‌ی $C_1 - C_2$ مقدار بزرگتری نسبت به مقدار کوچک داده شده، بدست می‌آید. (فکر می‌کنید چه مقداری؟)

با آن مقدار، مقدار R_{12} بارهای π را برای هر سه اتم پیدا کنید.

d. تابع چگالی موج را برقرار کنید. ما می‌توانیم آنرا بصورت زیر بنویسیم.

$$Q(\bar{r}) = \sum_{\mu} \sum_{\vartheta} x_{\mu}^*(\bar{r}) Q_{\mu\vartheta} x_{\vartheta}(\bar{r}) \quad (9.6)$$

که آنجا x_{μ} اوربیتالهای اتمی هستند و $Q_{\mu\vartheta}$ ماتریس چگالی اسپین می‌باشد. اجزای قطری آن $Q_{\mu\mu}$ پیمانهای برای چگالی اسپین اوربیتالهای اتمی x_{μ} بدست می‌دهند. چگالی اسپین در C_2 را با تخمین حساب کرده، نشان دهید که برابر صفر است.

مسئله‌ی 10

بنا بر پژوهشهای ESR نشان داده شده است که رادیکال آلیل C_2 دارای چگالی اسپین منفی π است. این نمی‌تواند با متد RHF توضیح داده شود (به مسئله‌ی 9.2 رجوع کنید). در متد UHF (*Unrestricted Hartree - Fock*) به شرط برابر بودن جفت شدگی الکترونی اوربیتالهای مولکول، نیازی نیست. ما همچنین بجای رابطه‌ی (9.1) برای تابع موج رابطه‌ی زیرین را خواهیم داشت:

$$\Phi_{UHF} = \hat{A}\{\varphi'_1(\bar{r}_1)\alpha_1\varphi''_1(\bar{r}_2)\beta_2\varphi_2(\bar{r}_3)\alpha_3\} \quad (10.1)$$

که آنجا

$$\begin{aligned} \varphi'_1 &= \cos\theta' \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_1 + \pi_3) + \sin\theta' \pi_2 \\ \varphi''_1 &= \cos\theta'' \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_1 + \pi_3) + \sin\theta'' \pi_2 \end{aligned} \quad (10.2)$$

- a. انتگرال انتقالی $\langle \varphi'_1 | \varphi''_1 \rangle$ را محاسبه کنید.
- b. نشان دهید که Φ_{UHF} تابع ویژه‌ی \hat{S}_z بوده ولی نه \hat{S}^2 . مقدار چشمداشتی را برای \hat{S}^2 محاسبه کنید. نشان دهید که این مقدار همیشه بزرگتر از $\frac{3}{4}$ است.

c. چگالی ماتریس و چگالی ماتریس اسپینی را مانند مسئله‌ی 9 برقرار کنید. مطالعه بر مبنای ESR چگالی اسپین π برای اتم کربن C_2 را برابر 0.18 - بدست می‌دهد. اگر از جمله بدانیم که فاصله‌ی $C_1 - C_2$ برابر با 1.40 \AA آنگستروم می‌باشد آدمی می‌تواند شکل اوربیتالهای مولکولی را هم مشخص کند. بدین معنی که مقادیر ϑ' و ϑ'' را تعیین کند. این تعیین کردن زیاد هم نامربوط نخواهد بود. این محاسبات را انجام دهید. راهنمایی: محاسبه را با جایگذاری معادلات زیر برای زوایا ساده‌تر کنید.

$$\vartheta_+ = \vartheta' + \vartheta'' \quad \text{و} \quad \vartheta_- = \vartheta' - \vartheta''$$

همچنین از فرمولهای زیر استفاده کنید:

$$\begin{aligned} \cos 2A + \cos 2B &= 2 \cos(A + B) \cos(A - B) \\ \cos 2A - \cos 2B &= -2 \sin(A + B) \sin(A - B) \\ \sin 2A + \sin 2B &= 2 \sin(A + B) \cos(A - B) \end{aligned}$$

مسئله‌ی 11

یک تحلیل جمعیتی (Population analysis) برای LiH^+ با استفاده از رابطه‌ی داده شده در مسئله‌ی 2a و 2b ارائه دهید. تحلیل جمعیتی مورد 2b را برای Li به دو جمعیت 2s و 2p تقسیم کنید.

مسئله‌ی 12

تابع موج بهتری برای مولکول H_2 از Φ_{MO} در مسئله 5 از برهم‌کنش دو پیکربندی بدست می‌آید. یعنی بجای آن می‌توان بصورت زیر نوشت

$$\Phi_{CI} = C_1 \Phi_{MO} + C_2 \Phi'_{MO} \quad (12.1)$$

که آنجا

$$\Phi'_{MO} = \varphi_u(\bar{r}_1)\varphi_u(\bar{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \quad (12.2)$$

و

$$\varphi_u(\bar{r}) = N_u\{x_A(\bar{r}) - x_B(\bar{r})\} \quad (12.3)$$

اوربیتالهای مولکولی ضد پیوندی (Antibonding) هستند.

a. ثابت بهنجارش N_u را پیدا کنید و همچنین که φ_u و φ_g متعامدند.

b. المان ماتریسی $\langle \Phi_{MO} | \hat{H} | \Phi'_{MO} \rangle$ را با عبارات انتگرالی روی توابع پایه‌ی x_A و x_B حل کنید. نشان دهید که این انتگرال زمانی که $R \rightarrow \infty$ میل می‌کند، بسمت صفر میل نمی‌کند. \hat{H} عملگر هامیلتونی برای مولکول است.

c. نشان دهید که پیکربندی Φ_{MO} و Φ'_{MO} زمانی که $R_{AB} \rightarrow \infty$ میل می‌کند واگنی می‌شود. این نشان می‌دهد که چرا مولکول یک اتمی تخمین خوبی برای تابع موج در مرز تفکیک نیست.

وقتی یک پیکربندی واگنی است بدین معنی است که آنها انرژی یکسانی دارند، بعبارت دیگر

$$\langle \Phi_{MO} | \hat{H} | \Phi_{MO} \rangle = \langle \Phi'_{MO} | \hat{H} | \Phi'_{MO} \rangle \quad (12.4)$$

d. ثابت های C_1 و C_2 را در رابطه‌ی (12.1) برای حالت $R_{AB} \rightarrow \infty$ حساب کنید.

e. با استفاده از نتیجه‌ی مورد d نشان دهید که Φ_{CI} هنگامی که $R_{AB} \rightarrow \infty$ میل می‌کند از حل دقیقی برخوردار است. همچنین نشان دهید که انرژی کل برای Φ_{CI} بطرف مقدار -1.0 a.u. می‌رود.

جوابها و راهنمائی‌ها

مسئله 1

ثابت بهنجارش

$$N = (2 + 2s)^{-\frac{1}{2}} \quad (S1.1)$$

چگالی نقطه‌ی میانی $P = \bar{R}/2$ روی AB می‌شود

$$P\left(\frac{\bar{R}}{2}\right) = 2\varphi\left(\frac{\bar{R}}{2}\right)^2 = \frac{8N^2}{\pi} e^{-R} = \frac{4}{\pi(1+S)} e^{-R} \quad (S1.2)$$

برای دو اتم تنهای A و B بدون پیوندی شیمیائی رابطه‌ی زیر برقرار است

$$P_0\left(\frac{\bar{R}}{2}\right) = 2x_{1s}\left(\frac{\bar{R}}{2}\right)^2 = \frac{2}{\pi} e^{-R} \quad (S1.3)$$

برای اینکه

$$P/P_0 = 2/(1+S) > 1 \quad (S1.4)$$

پیوند شیمیائی همیشه باعث افزایش چگالی الکترونی بین هسته‌ها می‌شود. با مقادیر $S = 0.5$ a.u. $R = 1.40$ a.u. می‌توان برای $P\left(\frac{\bar{R}}{2}\right)$ و $P_0\left(\frac{\bar{R}}{2}\right)$ مقادیر زیر را بدست آورد.

$$P\left(\frac{\bar{R}}{2}\right) = 0.21$$

و

$$P_0\left(\frac{\bar{R}}{2}\right) = 0.16$$

مسئله‌ی 2

2.a - ثابت های C_1 و C_2 بوسیله‌ی سیستم معادلاتی زیر تعیین می‌شوند:

$$(-0.50 - E)C_1 + (-0.50 - 0.40E)C_2 = 0 \quad \text{S2.1}$$

$$(-0.50 - 0.40E)C_1 + (-0.20 - E)C_2 = 0$$

برای مقادیر $E_1 = -0.6373$ و $E_2 = 0.2802$ جواب معادلات فوق برای انرژی صفر نمی‌شوند. اگر E_1 را در معادله‌ی (S2.1) قرار دهیم

$$C_2 = 0.56C_1 \quad (S2.2)$$

که پس از بهنجارش φ_1 میدهد.

$$\varphi_1 = 1\sigma = 0.75x_1 + 0.42x_2 \quad (S2.3)$$

به همین روش بوسیله‌ی $E = 0.2802$ بدست می‌آید

$$\varphi_2 = 2\sigma = 0.79x_1 - 1.01x_2 \quad (S2.3)$$

2.b - حالا معادلات زیر بدست می‌آیند:

$$(-0.50 - E)C_1 + (-0.50 - 0.40E)C_2 + (-0.60 - 0.48E)C_3 = 0$$

$$(-0.50 - 0.40E)C_1 + (-0.20 - E)C_2 = 0 \quad (S2.5)$$

$$(-0.60 - 0.48E)C_1 + (-0.13 - E)C_3 = 0$$

یک معادله‌ی معمولی می‌تواند جوابهای زیر را بدست دهد:

$$+1.2301 \text{ و } -0.1722, -0.7088$$

اثر بسیار قوی هیبریدی شدن را روی دو تراز انرژی پائین مد نظر داشته باشید. آن سه مقدار را توی معادله‌ی (S2.5) برای E قرار دهید. معادلات متقابل زیر پس از بهنجارش بدست خواهد آمد:

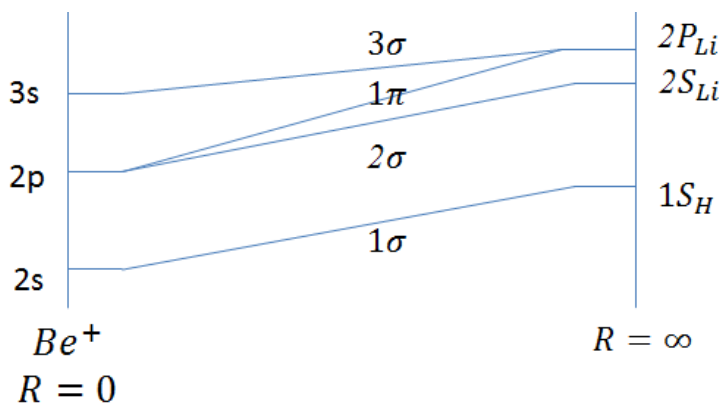
$$\varphi_1 = 0.68x_1 + 0.29x_2 + 0.31x_3$$

$$\varphi_2 = 0.05x_1 - 0.78x_2 + 0.62x_3 \quad (S2.6)$$

$$\varphi_3 = 1.08x_1 - 0.75x_2 - 0.95x_3$$

در نظر داشته باشید که اوربیتالهای اتمی *Li* در φ_1 یک هیبرید *sp* است که بسوی *H* جهت گرفته است.

φ_2 تقریباً بطور کامل تمرکز یافته روی *Li* است. که یک هیبرید *sp* جهت گیری شده بطرف *H* است. نهایتاً φ_3 ضد پیوندی معادل φ_1 است.



دیاگرام همبستگی الکترونی برای LiH^+

پیکربندی الکترونی در جدول زیر داده شده است (مقادیر آزمایشگاهی از کتاب هرترزبرگ³ اخذ شده‌اند)

	$D_e(\text{eV})$	$r_e(\text{\AA})$	Elec. conf.	Ground State
LiH	2.5	1.59	$(1\sigma)^2$	$1\Sigma^+$
BeH	2.2	1.34	$(1\sigma)^2(2\sigma)$	$2\Sigma^+$
BH	3.5	1.23	$(1\sigma)^2(2\sigma)^2$	$1\Sigma^+$
CH	3.5	1.12	$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)$	2Π
NH	3.8	1.04	$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^2$	$3\Sigma^-$
OH	4.4	1.03	$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^3$	2Π
FH	6.4	0.92	$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^4$	$1\Sigma^+$

³Herzberg, Spectra of diatomic Molecules. D. van Norstrand, New York 1950.

مسئله‌ی 3

a. LiH ، BH و FH

b. σ رادیکال تنها BeH است. π رادیکال CH ، NH و OH است.

c. NH و OH^+ دارای دو الکترون در پوسته‌ی 1π هستند. ما یک پوسته‌ی باز هم داریم. برطبق قانون هوند (Hund's Law) این مورد کمترین انرژی را داراست، که بیشترین مقدار در عدد کوانتم اسپینی است. با دو الکترون جفت نشده، آن یک سه تایی می باشد. کل عدد کوانتمی m ($m_1 + m_2$) صفر می شود (حالت Σ)، چرا که دو الکترون با اسپین موازی نمی-توانند دارای عدد کوانتمی m برابر داشته باشند (اصل پائولی).

d. اوربیتال 2σ در BeH ضد پیوندی است.

مسئله 4

ابتدا نشان می‌دهیم عملگر جابجائی (عملگر جایگشتی) یکانی است. یعنی رابطه‌ی زیر با انتخاب Φ و Φ' خوشرفتار برقرار است

(S4.1)

$$\langle \Phi' | \Phi \rangle = \{ \hat{P} \Phi' | \hat{P} \Phi \}$$

پس جابجائی تنها اسم متغیرهای انتگرال را تغییر می‌دهد.

بنابراین

$$\langle \Phi' | \hat{E} | \Phi \rangle = \langle \Phi' | \hat{P}^\dagger \hat{P} | \Phi \rangle$$

و

$$\hat{P}^\dagger \hat{P} = \hat{E} \quad (\text{یکانی عملگر}) \quad (\text{S4.2})$$

a. پس حالا

$$\begin{aligned} (N!)^{\frac{1}{2}} \hat{A} &= \sum_P (-1)^P \hat{P} = \sum_P (-1)^P \hat{P}^{-1} \\ &= \sum_P (-1)^P \hat{P}^\dagger = (N!)^{\frac{1}{2}} \hat{A}^\dagger \end{aligned}$$

برای \hat{P}^{-1} همان پارینه‌ای وجود دارد که برای \hat{P} وجود دارد و هر جابجائی دارای یک وارونی نیز هست، چرا که جمع دوم همه‌ی جابجائی را می‌پوشاند.

b. اجازه دهید عملگر \hat{A}^2 روی تابع خوشرفتار n الکترونی Φ عمل کند.

$$\begin{aligned}\hat{A}^2\Phi &= \hat{A}(\hat{A}\Phi) = \\ &= (N!)^{-\frac{1}{2}}\sum_P(-1)^P\hat{P}(\hat{A}\Phi)\end{aligned}\quad (S4.3)$$

با $\hat{A}\Phi$ که ضد تقارن است، بدین معنی که:

$$\hat{P}(\hat{A}\Phi) = (-1)^P(\hat{A}\Phi)$$

پس رابطه‌ی زیر را خواهیم داشت

$$\hat{A}^2\Phi = (N!)^{-\frac{1}{2}}\sum_P(-1)^{2P}(\hat{A}\Phi) = (N!)^{-\frac{1}{2}}(\hat{A}\Phi)\quad (S4.4)$$

چرا که

$$\hat{A}^2 = (N!)^{\frac{1}{2}}\hat{A}\quad (S4.5)$$

c. جابجائیها در مختصات الکترونی هیچ تاثیری بر عملگر هامیلتونی ندارند، چرا که نسبت به آنها تقارن دارد، پس می‌شود نوشت:

$$\hat{H}\hat{A}\Phi = \hat{A}\hat{H}\Phi\quad (S4.6)$$

جمله‌ی بالا بر تمامی عملگرهای متقارن صادق است.

مسئله‌ی 5

محاسبه‌ی ثابت بهنجارش M .

$$\begin{aligned} 1 &= \int |\Phi_{HL}|^2 d\tau_1 d\tau_2 \\ &= M^2 \int \{x_A(\bar{r}_1)x_B(\bar{r}_2) + x_B(\bar{r}_1)x_A(\bar{r}_2)\}^2 dv_1 dv_2 \\ &= M^2(2 + 2S^2) \end{aligned}$$

پس

$$M = (2 + 2S^2)^{-\frac{1}{2}} \quad (S5.1)$$

$$\rho_{HL}(\bar{r}, s) = 2 \int |\Phi(\bar{r}, s, \bar{r}_2, s_2)|^2 dv_2 ds_2$$

ابتدا انتگرال را روی تابع اسپینی می‌گیریم. نتیجه می‌شود:

$$\rho_{HL}(\bar{r}, s) = P_{HL}(\bar{r}) \cdot \frac{1}{2} \{\alpha^* \alpha + \beta^* \beta\} \quad (S5.2)$$

که آنجا

$$P_{HL}(\bar{r}) = 2M^2\{x_A(\bar{r})^2 + 2Sx_A(\bar{r})x_B(\bar{r}) + x_B(\bar{r})^2\} \quad (S5.3)$$

زمانیکه $R \rightarrow \infty$ برای حالت پایه ما تنها دو اتم هیدروژن خواهیم داشت. فرض کنید که الکترون 1 در اسپین اوربیتال $x_B(\bar{r}_2)\beta_2$ قرار گیرد، و الکترون 2 در $x_A(\bar{r})\alpha$ (اسپین‌های متقابلی که بتوانند یک یکتائی بسازند). تابع کل را می‌توانیم مانند حاصلضرب پادمقارن شده‌ی این اسپین اوربیتالها بنویسیم:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\{x_A(\bar{r}_1)\alpha_1x_B(\bar{r}_2)\beta_2 - x_B(\bar{r}_1)\beta_1x_A(\bar{r}_2)\alpha_2\} \quad (S5.4)$$

این تابع خود یک تابع ویژه برای عملگر هامیلتونی با مقدار ویژه‌ی $-1 a.u.$ می‌باشد. با انتخابی دیگر از اسپین می‌توان بجای آن داشته باشیم

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\{x_A(\bar{r}_1)\beta_1x_B(\bar{r}_2)\alpha_2 - x_B(\bar{r}_1)\alpha_1x_A(\bar{r}_2)\beta_2\} \quad (S5.5)$$

این رابطه واگنی شده با رابطه‌ی (S5.4) است. چرا که هر ترکیب خطی از آنها خود تابعی ویژه از \hat{H} با مقدار ویژه‌ی $-1a.u.$ است. Φ_{HL} از تفاوت بین دو رابطه‌ی (S5.4) و (S5.5) بدست می‌آید.

برای اوربیتال مولکولی φ_g ثابت بهنجارش بصورت

$$N = (2 + 2S)^{-\frac{1}{2}}$$

در می‌آید. تابع چگالی الکترونی درست بهمان روش (S5.2) بدست می‌آید. برای چگالی بار داریم

$$P_{MO}(\bar{r}) = 2\varphi_g(\bar{r})^2 = 2N^2\{x_A(\bar{r})^2 + 2x_A(\bar{r})x_B(\bar{r}) + x_B(\bar{r})^2\} \quad (S5.6)$$

هنگامیکه $R \rightarrow \infty$ میل میکند، ترم میانی در (S5.3) و (S5.6) بسمت صفر میل می‌کنند. چرا که در این شرایط مرزی

$$P_{MO}^\infty = P_{HL}^\infty = \{x_A(\bar{r})^2 + x_B(\bar{r})^2\} \quad (S5.7)$$

برای Φ_{MO} هنگامیکه $R \rightarrow \infty$ خواهیم داشت

$$\begin{aligned} \Phi_{MO}^\infty = \frac{1}{2} \{ & x_A(\bar{r}_1)x_A(\bar{r}_2) + x_A(\bar{r}_1)x_B(\bar{r}_2) + x_B(\bar{r}_1)x_A(\bar{r}_2) \\ & + x_B(\bar{r}_2)x_B(\bar{r}_2) \} \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \quad (S5.8) \end{aligned}$$

در نظر داشته باشید که این تابع شامل ترم‌هایی است که گویای الکترونی هستند که در همان اتم واقع هستند.

انرژی برای دترمینان اسلاتر (5.2) برابر است با

$$E_{MO} = 2 \langle \varphi | \hat{f} | \varphi \rangle \left\langle \varphi \varphi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi \varphi \right\rangle \quad (S5.9)$$

که آنجا

$$\hat{f} = -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B}$$

در ضمن $x_A(\vec{r})x_B(\vec{r}) = 0$ هنگامیکه $R \rightarrow \infty$ می‌رود، لذا بدست می‌آوریم:

$$\langle \varphi | \hat{f} | \varphi \rangle = \langle x_A | \hat{f} | x_A \rangle = \langle x_B | \hat{f} | x_B \rangle = E_H = -0.5 \text{ a. u.}$$

انتگرال دو الکترونی با همان روش کوتاه کردن، می‌شود

$$\left\langle \varphi \varphi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi \varphi \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle x_A x_A \left| \frac{1}{r_{12}} \right| x_A x_A \right\rangle = \frac{1}{2} \gamma_{AA} \quad (S5.10)$$

چرا که

$$E_{MO}^{\infty} = 2E_H + \frac{1}{2} \gamma_{AA} \quad (S5.11)$$

برای ادامه به مسئله‌ی 12 رجوع کنید.

مسئله‌ی 6

بر طبق تخمین هارتری - فوک برای مولکولهای خنثی (با دو تا m الکترون) انرژی برابر است با:

$$E_0 = \sum_{i=1}^m 2I_i + \sum_{i,j}^m (2I_{ij} - K_{ij}) \quad (S6.1)$$

تابع موج برای یونهای منفی در همان تخمین (متد *RHF*) برابر است با:

$$\Phi_- = \hat{A}\{\varphi_1(\bar{r}_1)\alpha_1 \dots \varphi_m(\bar{r}_{2m})\beta_{2m}\varphi_{m+1}(r_{2m+1})\alpha_{2m+1}\} \quad (S6.2)$$

انجا $\varphi_1 \dots \varphi_m$ اوربیتالهای مولکولی اشغال شدهی مولکولهای خنثی هستند، در حالیکه φ_{m+1} اولین اوربیتال مجازی است.

برای این دترمینان مقدار چشمداشتی عملگر هامیلتونی می شود:

$$E_- = \sum_{i=1}^m 2I_m + I_{m+1} + \sum_{i,j}^m (2I_{ij} - K_{ij}) + \sum_{i=1}^m (2I_{im+1} - K_{im+1}) \quad (S6.3)$$

حال مقدار ویژهی ϵ_k را برای عملگر فوک خواهیم داشت:

$$\epsilon_k = \langle \varphi_k | F | \varphi_k \rangle = I_k + \sum_{i=1}^m (2I_{ik} - K_{ik}) \quad (S6.4)$$

با جایگذاری (S6.1) و (S6.4) در (S6.3) بدست میآوریم:

$$E_- = E_0 + \epsilon_{m+1} \quad (S6.5)$$

همچنین در آن تخمین

$$-\epsilon_{m+1} = E_0 - E_- = EA \quad (S6.6)$$

با این حال یک چنین ارزیابی در هر دو تصحیح برای E_A مقدار کوچکی را بدست میدهد، چنانکه در مسئله هم گفتیم مقدار E_- نسبت به E_0 کاهش می‌یابد. وابستگی الکترونی برای HCO^+ مطابق همین متد $5.74 eV$ است. مقدار آزمایشگاهی برابر است با $9.88 eV$.⁴

مسئله‌ی 7

انرژی بستگی برابر است با تفاوت بین انرژیهای تجربی بدست آمده از طریق آزمایش برای اتمهای جدا از هم و مولکول ساخته شده از آن اتمهاست

$$D_e = E_{exp}(atom) - E_{exp}(mol) \quad (S7.1)$$

طبق تعریف انرژی تصحیح شده می‌توان برای یک اتم آزاد نوشت:

$$E_{exp}(atom) = E_{HF}(atom) + E_{corr}(atom) + E_{rel}(atom) \quad (S7.2)$$

که آنجا E_{HF} انرژی هارتری - فوک، E_{corr} انرژی تصحیح شده و E_{rel} انرژی نسبیتی به‌مراه سایر انرژی‌هایی که در

⁴ Herzberg, *Spectra of Polyatomic Molecules*, 1966.

هامیلتونی در نظر گرفته نشده‌اند. به روش مشابه برای یک مولکول در نقطه‌ی صفر مطلق می‌توان نوشت:

$$E_{exp}(mol) = E_{HF}(mol) + E_{corr}(mol) + E_{rel}(mol) + E_{zp}(mol) \quad (S7.2)$$

که آنجا E_{zp} انرژی نقطه‌ی صفر است.

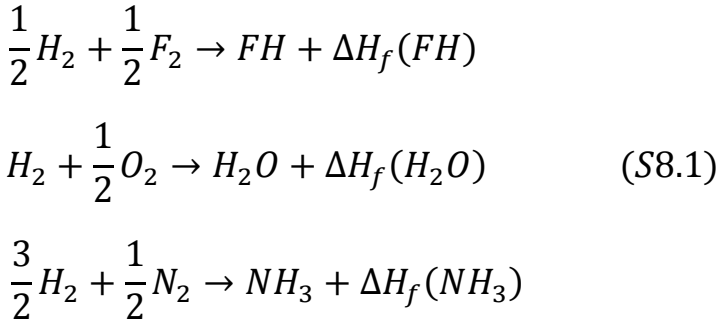
فرض می‌کنیم که انرژی نسبیته قابل اغماض باشد. در اینصورت خواهیم داشت:

$$D_e = \Delta E_{HF} + \Delta E_{corr} + E_{zp}(mol) \quad (S7.4)$$

می‌توان از آن برای محاسبه‌ی انرژی بستگی استفاده کرد. نتیجه را در جدول مربوط به حل مسئله‌ی 8 می‌توان دید. چنانکه جدول نشان می‌دهد مقدار انرژی محاسبه شده برای H_2O و NH_3 بسیار بزرگ است. بطور وضوح متد فوق برای تخمین مقدار $E_{corr}(mol)$ مقدار بزرگی را بدست می‌دهد. این گرایش از FH تا به NH_3 رو به افزایش می‌گذارد، که طبیعی هم هست.

مسئله‌ی 8

مقدار ΔH_f از روابط زیر بدست می‌آید:



اگر مقادیر داده شده را به جای انرژی تصحیح شده‌ی نقطه‌ی صفر E_{HF} قرار دهیم، مقادیر جدول زیر بدست می‌آید.

توجه داشته باشید که مقادیر برای ΔH_f با مقادیر مشاهده شده برای FH و NH_3 خوب مطابقت می‌کند. اما برای H_2O مطابقت خوبی صورت نگرفته است. این ممکن است بدین دلیل باشد که O_2 در حالت پایه‌ی خود سه‌تایی است. بنابر همین دلیل است که انتظار تغییرات عمده‌ای را داریم. با این حال با ملاحظه‌ی تغییرات در انرژی چرخشی (*Rotation energy*) می‌توانیم داشته باشیم.

$${}^5\Delta H_f(NH_3) = 7.9 \text{ kcal/mol}$$

که مقدار بسیار کمتری از این مقدار محاسبه شده است.

جدول انرژی بستگی و گرمای بستگی				
مولکول	D_e محاسبه شده	D_e مشاهده شده	ΔH_f محاسبه شده	ΔH_f آزمایشگاهی
<i>FH</i>	6.10	6.12	70,3	64.0
<i>H₂O</i>	9.82	9.52	77.8	57.8
<i>NH₃</i>	13.74	12.79	9.4	11.0

در جدول بالا D_e بر حسب eV و ΔH_f بر حسب $kcal/mol$ هستند. ($1 \text{ a.u.} = 627.5 \text{ kcal/mol}$)

⁵ Clemeni et.al., J.C.P. 52(1970) 4133

مسئله 9

.a

$$\Phi_{RHF} = \hat{A}\{\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2\} \quad (S9.1)$$

در اینجا خط تیره‌ی روی اوربیتال مولکول معرفی کننده‌ی اسپین β است.

$$\begin{aligned} \hat{S}_z \hat{A}\{\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2\} &= \hat{A} \hat{S}_z \{\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2\} = \\ &= \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right) \hat{A}\{\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2\} = \frac{1}{2} \Phi_{RHF} \end{aligned} \quad (S9.2)$$

بهمین طریق

$$\begin{aligned} \hat{S}_- \hat{A}\{\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2\} &= \hat{A}\{\bar{\varphi}_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2\} + \hat{A}\{\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \bar{\varphi}_2\} \\ &= \hat{A}\{\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \bar{\varphi}_2\} \end{aligned} \quad (S9.3)$$

دترمینان اولی پس از علامت مساوی برابر است با صفر، چرا؟

$$\hat{S}_+ \hat{S}_- \Phi_{RHL} = \hat{S}_+ \hat{A}\{\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2\} = \Phi_{RHF} \quad (S9.4)$$

از معادلات (S9.2) و (S9.4) نتیجه می‌شود

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 \Phi_{RHF} &= (\hat{S}_z^2 - \hat{S}_z + \hat{S}_+ \hat{S}_-) \Phi_{RHF} \\ &= \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{2} + 1 \right) \Phi_{RHF} = \frac{3}{4} \Phi_{RHF} \\ (M_S = +\frac{1}{2} \text{ و } S = \frac{1}{2}) \text{ دو حالتی هم هست } \Phi_{RHF}\end{aligned}$$

b. معادله‌ی مشخصه

$$\begin{vmatrix} (\alpha - E) & \beta & 0 \\ \beta & (\alpha - E) & \beta \\ 0 & \beta & (\alpha - E) \end{vmatrix} = 0 \quad (S9.5)$$

با جوابهای:

$$E_1 = \alpha + \beta\sqrt{2} \quad \varphi_1 = \frac{1}{2}(\pi_1 + \pi_3) + \frac{1}{\sqrt{2}}\pi_2; \quad (\vartheta = 45^\circ)$$

$$E_2 = \alpha \quad \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_1 - \pi_3) \quad (S9.6)$$

$$E_3 = \alpha - \beta\sqrt{2} \quad \varphi_3 = \frac{1}{2}(\pi_1 + \pi_3) - \frac{1}{\sqrt{2}}\pi_2;$$

c. توابع چگالی الکترون برای (9.1) می‌شود:

$$\rho(x) = \varphi_1^*(\vec{r})\varphi_1(\vec{r})(\alpha^*\alpha + \beta^*\beta) + \varphi_2(\vec{r})\varphi_2(\vec{r})\alpha^*\alpha \quad (S9.7)$$

روی اسپین‌ها انتگرالگیری کرده، بدست می‌آوریم:

$$P(\bar{r}) = 2\varphi_1^*(\bar{r})\varphi_1(\bar{r}) + \varphi_2^*(\bar{r})\varphi_2(\bar{r}) \quad (S9.8)$$

با قرار دادن اوربیتالهای مولکولی توی (9.2) می‌توان (S9.8) را بدینگونه بازنویسی کرد.

$$P(\bar{r}) = x^\dagger P x \quad (S9.9)$$

که آنجا

$$x = \begin{bmatrix} \pi_1 \\ \pi_2 \\ \pi_3 \end{bmatrix};$$

$$P = \begin{bmatrix} \cos^2\vartheta + \frac{1}{2} & \sqrt{2}\sin\vartheta\cos\vartheta & \cos^2\vartheta - \frac{1}{2} \\ \sqrt{2}\sin\vartheta\cos\vartheta & 2\sin^2\vartheta & \sqrt{2}\sin\vartheta\cos\vartheta \\ \cos^2\vartheta - \frac{1}{2} & \sqrt{2}\sin\vartheta\cos\vartheta & \cos^2\vartheta + \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

P ماتریس چگالی است - ماتریس مرتب شده بوسیله‌ی بار و بستگی - بویژه:

$$P_{12} = \sqrt{2}\sin\vartheta\cos\vartheta = \frac{1}{\sqrt{2}}\sin 2\vartheta \leq \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.707$$

با قرار دادن P_{12} در (9.5) مقدار $R_{12} \geq 1.39\text{\AA}$ بدست می‌آید. با این مقدار برای R_{12} مقادیر زیر بدست می‌آیند:

$$\vartheta = 45^0, \quad P_{11} = P_{22} = P_{33} = 1$$

بارهای π برای هر سه تایی کریناتها برابر صفر می‌شود.

d. توابع چگالی اسپین می‌شود:

$$\begin{aligned} Q(\bar{r}) &= \varphi_1(\bar{r})\varphi_1(\bar{r}) - \varphi_1(\bar{r})\varphi_1(\bar{r}) + \varphi_2(\bar{r})\varphi_2(\bar{r}) \\ &= \varphi_2(\bar{r})\varphi_2(\bar{r}) \end{aligned} \quad (S9.10)$$

به همان روش بالا می‌توان نوشت

$$Q(\bar{r}) = x^\dagger Q x$$

که آنجا

$$Q = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad (S9.11)$$

ما برای چگالی اسپین C_1 و C_3 مقدار $\frac{1}{2} +$ را بدست می‌آوریم ولی مقدار C_2 صفر می‌شود.

مسئله‌ی 10

a

$$\begin{aligned}\langle \varphi'_1 | \varphi''_1 \rangle &= \cos\vartheta' \cos\vartheta'' + \sin\vartheta' \sin\vartheta'' \\ &= \cos\vartheta_-\end{aligned}\quad (S10.1)$$

b. مانند مسئله‌ی 9 می‌نویسیم

$$\Phi_{UHF} = \hat{A}\{\varphi'_1 \bar{\varphi}''_1 \varphi_2\} \quad (S10.2)$$

و بدست می‌آوریم

$$\hat{S}_z \Phi_{UHF} = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right) \Phi_{UHF} = \frac{1}{2} \Phi_{UHF} \quad (S10.3)$$

در حالیکه در تخالف با آن

$$\hat{S}_- \Phi_{UHF} = \hat{A}\{\bar{\varphi}'_1 \bar{\varphi}''_1 \varphi_2\} + \hat{A}\{\varphi'_1 \bar{\varphi}''_1 \bar{\varphi}_2\}$$

و

$$\hat{S}_+ \hat{S}_- \Phi_{UHF} = 2\Phi_{UHF} + \hat{A}\{\bar{\varphi}'_1 \varphi''_1 \varphi_2\} + \hat{A}\{\varphi'_1 \varphi''_1 \bar{\varphi}_2\} \quad (S10.4)$$

$$\hat{S}^2 \Phi_{UHF} = \frac{7}{4} \Phi_{UHF} + \hat{A}\{\bar{\varphi}'_1 \varphi''_1 \varphi_2\} + \hat{A}\{\varphi'_1 \varphi''_1 \bar{\varphi}_2\} \quad (S10.5)$$

در ضمن Φ_{UHF} تابع ویژه \hat{S}^2 نیست. توجه داشته باشید که ترمهای آخری در رابطه‌ی (S10.4) شامل دو اسپین اوربیتال نامتعاد هستند، بدانجهت $\langle \varphi'_1 | \varphi''_2 \rangle \neq 0$ است.

مقدار چشمداشتی برای \hat{S}^2 می‌شود:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{UHF} | \hat{S}^2 | \Phi_{UHF} \rangle &= \frac{7}{4} - \langle \varphi'_1 \bar{\varphi}''_1 \varphi_2 | (N!)^{\frac{1}{2}} \hat{A} | \bar{\varphi}'_1 \bar{\varphi}''_1 \varphi_2 \rangle \\ &+ \langle \varphi'_1 \bar{\varphi}''_1 \varphi_2 | (N!)^{\frac{1}{2}} \hat{A} | \bar{\varphi}'_1 \varphi''_1 \bar{\varphi}_2 \rangle \quad (S10.6) \end{aligned}$$

در بالا ما از رابطه‌ی مسئله‌ی 4 برای عملگر \hat{A} استفاده کردیم. آخرین جزء ماتریس برابر است با صفر است. چرا که $\bar{\varphi}_2$ بر تمامی اوربیتالهای اسپینی طرف چپ حاصلضرب اوربیتالها متعامد است. در ماتریس یکی مانده به آخر جزء ماتریسی تنها از جایگشتی \hat{P}_{12} مایه‌ای می‌گیرد، چرا که

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}^2 \rangle &= \frac{7}{4} - \langle \varphi'_1 | \varphi''_1 \rangle \langle \bar{\varphi}''_1 | \bar{\varphi}'_1 \rangle \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle \\ &= \frac{7}{4} - \cos^2 \nu_- \geq 3/4 \quad (S10.7) \end{aligned}$$

c. در این حالت می‌شود نوشت:

$$P = \begin{bmatrix} 1 + \frac{1}{2} \cos\vartheta_+ \cos\vartheta_- & \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \sin\vartheta_+ \cos\vartheta_- & \frac{1}{2} \cos\vartheta_+ \cos\vartheta_- \\ \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \sin\vartheta_+ \cos\vartheta_- & 1 - \frac{1}{2} \cos\vartheta_+ \cos\vartheta_- & \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \sin\vartheta_+ \cos\vartheta_- \\ \frac{1}{2} \cos\vartheta_+ \cos\vartheta_- & \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \sin\vartheta_+ \cos\vartheta_- & 1 + \frac{1}{2} \cos\vartheta_+ \cos\vartheta_- \end{bmatrix} \quad (S10.8)$$

و

$$Q = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\vartheta_+ \sin\vartheta_- & \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \sin\vartheta_- \cos\vartheta_+ & -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\vartheta_+ \sin\vartheta_- \\ \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \sin\vartheta_- \cos\vartheta_+ & \sin\vartheta_+ \sin\vartheta_- & \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \sin\vartheta_- \cos\vartheta_+ \\ -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\vartheta_+ \sin\vartheta_- & \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \sin\vartheta_- \cos\vartheta_+ & \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\vartheta_+ \sin\vartheta_- \end{bmatrix} \quad (S10.9)$$

بویژه داریم

$$P_{12} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \sin\vartheta_+ \cos\vartheta_- \quad (S10.10)$$

$$Q_{22} = \sin\vartheta_+ \sin\vartheta_-$$

با مقدار $R_{12} = 1.40 \text{ \AA}$ از رابطه‌ی (9.5) برای $P_{12} = 0.65$ بدست می‌آید. همچنین با قرار دادن $Q_{22} = -0.18$ از رابطه‌ی (S10.10) نتایج زیر بدست می‌آید.

$$\vartheta' = 29^\circ.21 \quad \text{یا} \quad \vartheta' = 49^\circ.71$$

$$\vartheta'' = 40^\circ.29 \quad \text{یا} \quad \vartheta'' = 60^\circ.79$$

بار π در مورد اول برای C_2 برابر با $+0.34$ می‌شود در حالیکه در مورد دوم مقدار بار -0.34 می‌شود. در مسئله‌ی سوم ما نشان دادیم که با مقدار $R_{12} = 1.39 \text{ \AA}$ مقدار بار برابر با صفر می‌شود. اگر بارها بخواهند جواب منطقی داشته باشند، انحراف زیاد از این فاصله امکان پذیر نیست. چرا که حتی در $R_{12} = 1.407 \text{ \AA}$ مقدار بار برابر با ± 0.5 می‌شود.

مسئله‌ی 11

در مسئله‌ی $2a$. اوربیتالهای مولکولی اشغالی فرم زیرین را دارا بودند.

$$\varphi_1 = 0.75x_1 + 0.42x_2$$

ماتریس چگالی، با یک الکترون در φ_1 می‌شود

$$P = \begin{bmatrix} 0.56 & 0.32 \\ 0.32 & 0.18 \end{bmatrix} \quad (S11.1)$$

جمعیت‌های (*Populations*) خالص N بوسیله‌ی عنصر قطری داده می‌شوند:

$$N_H = 0.56 \quad \text{و} \quad N_{Li} = 0.18$$

جمعیتی انتقالی $O(1s_H - 2s_{Li})$

$$O(1s_H - 2s_{Li}) = 2P_{12} \cdot S_{12} = 2 \cdot 0.32 \cdot 0.40 = 0.26 \quad (S11.2)$$

جمعیتی کل P حالا می‌شود:

$$P_H = N_H + \frac{1}{2} O_{LiH} = 0.69$$

$$P_{Li} = N_{Li} + \frac{1}{2} O_{LiH} = 0.31 \quad (S11.3)$$

بار برای H برابر با $+0.31$ و برای Li برابر $+0.69$ می‌شود.

با نتیجه‌ی گرفته شده از $2b$ می‌توان بجایش:

$$\varphi_1 = 0.68x_1 + 0.29x_2 + 0.31x_3$$

که چگالی ماتریس زیر را بدست می‌دهد:

$$P = \begin{bmatrix} 0.46 & 0.20 & 0.21 \\ 0.20 & 0.08 & 0.09 \\ 0.21 & 0.09 & 0.10 \end{bmatrix} \quad (S11.4)$$

جمعیتی خالص:

$$N_H = 0.46; \quad N_{Li} = 0.08; \quad N_{Li} = 0.10;$$

جمعیتی انتقالی

$$O(1s_H - 2s_{Li}) = 2P_{12} \cdot S_{12} = 2 \cdot 0.20 \cdot 0.40 = 0.16$$

$$O(1s_H - 2p_{Li}) = 2P_{13} \cdot S_{13} = 2 \cdot 0.21 \cdot 0.48 = 0.20$$

$$O(2s_{Li} - 2p_{Li}) = 2P_{23} \cdot S_{23} = 2 \cdot 0.09 \cdot 0 = 0 \quad (S11.5)$$

$$O(H - Li) = O(1s_H - 2s_{Li}) + O(1s_H - 2p_{Li}) = 0.36$$

ما همچنین یک جمعیتی انتقالی فزاینده‌ای از طریق هیبریدیزه کردن اوربیتالهای اتم در Li داریم.

جمعیتی کل می‌شود:

$$(S11.6)$$

$$P_H = N_H + \frac{1}{2} O(1s_H - 2s_{Li}) + \frac{1}{2} O(1s_H - 2s_{Li}) = 0.64$$

$$P_{Li}(2s) = N_{Li}(2s) + \frac{1}{2} O(1s_H - 2s_{Li}) = 0.16$$

$$P_{Li}(2p) = N_{Li}(2p) + \frac{1}{2} O(1s_H - 2p_{Li}) = 0.20$$

$$P_{Li} = P_{Li}(2s) + P_{Li}(2p) = 0.36$$

بار روی H برابر با $+0.36$ و برای Li برابر با $+0.64$ می‌شود.

مسئله‌ی 12

a. $S = \langle x_A | x_B \rangle$ که آنجا $N_u = (2 - 2S)^{-\frac{1}{2}}$ است.

b. آن دو دترمینانها بوسیله دو اوربیتال اسپینی از هم جدا می‌شوند. بنابراین جزء ماتریسی می‌شود:

$$\langle \Phi_{MO} | \hat{H} | \Phi'_{MO} \rangle = \langle \varphi_g \varphi_g \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_u \varphi_u \rangle \quad (\text{S12.2})$$

جایگذاری اوربیتالهای اتمی می‌دهد:

$$\langle \varphi_g \varphi_g \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_u \varphi_u \rangle = \langle x_A x_A \left| \frac{1}{r_{12}} \right| x_B x_B \rangle \quad (\text{S12.3})$$

فرض می‌شود که انتگرال زمانی که $R_{AB} \rightarrow \infty$ دارای مقدار

$$\frac{1}{2} \langle x_A x_A | x_A x_A \rangle = \frac{1}{2} \gamma_{AA}$$

باشد.

c. عملگر هامیلتونی برای اتم هیدروژن را می‌توان بصورت زیر نوشت:

$$\hat{H} = \hat{f}(\bar{r}_1) + \hat{f}(\bar{r}_2) + \frac{1}{r_{12}} \quad (\text{S12.4})$$

که آنجا

$$\hat{f}(\bar{r}_i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \frac{1}{r_{iA}} - \frac{1}{r_{iB}}$$

که از آنجا بدست می‌آوریم

$$(\text{S12.5})$$

$$E_{MO} = \langle \Phi_{MO} | \hat{H} | \Phi_{MO} \rangle = 2 \langle \varphi_g | \hat{f} | \varphi_g \rangle + \left\langle \varphi_g \varphi_g \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_g \varphi_g \right\rangle$$

و

$$(\text{S12.6})$$

$$E'_{MO} = \langle \Phi_{MO} | \hat{H} | \Phi_{MO} \rangle = 2 \langle \varphi_u | \hat{f} | \varphi_u \rangle + \left\langle \varphi_u \varphi_u \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_u \varphi_u \right\rangle$$

هنگامیکه $R \rightarrow \infty$ میل می‌کند، زمانی است که φ_u و φ_g اوربیتالهای اتم را بصورت زیر تعریف می‌کند:

$$\langle \varphi_g | \hat{f} | \varphi_g \rangle = \langle \varphi_u | \hat{f} | \varphi_u \rangle = \langle x_A | \hat{f} | x_A \rangle \quad (\text{S12.7})$$

اگر x_A یک اوربیتال $1s$ برای اتم هیدروژن باشد، می‌شود فرض کرد که انتگرال فوق مقدار $E_H = -0.5 \text{ a.u.}$ را بدهد. در ادامه داریم

$$\left\langle \varphi_g \varphi_g \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_g \varphi_g \right\rangle = \left\langle \varphi_u \varphi_u \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_u \varphi_u \right\rangle = \frac{1}{2} \gamma_{AA} \quad (S12.8)$$

بنابراین وقتی $R_{AB} \rightarrow \infty$ میل می‌کند، مرز ما می‌شود:

$$E_{MO} = E'_{MO} = 2E_H + \frac{1}{2} \gamma_{AA} \quad (S12.9)$$

d . ثابت های C_1 و C_2 از طریق روابط زیر قابل محاسبه هستند:

$$(\langle \Phi_{MO} | \hat{H} | \Phi_{MO} \rangle - E) C_1 + \langle \Phi_{MO} | \hat{H} | \Phi'_{MO} \rangle C_2 = 0$$

$$\langle \Phi'_{MO} | \hat{H} | \Phi_{MO} \rangle C_1 + (\langle \Phi'_{MO} | \hat{H} | \Phi'_{MO} \rangle - E) C_2 = 0$$

از طریق جایگذاری (S12.3) و (S12.9) در معادله‌ی عادی ما خواهیم داشت:

$$(2E_H + \frac{1}{2} \gamma_{AA} - E)^2 - \left(\frac{1}{2} \gamma_{AA} \right)^2 = 0 \quad (S12.10)$$

با جوابهای

$$(S12.11)$$

$$E_1 = 2E_H \quad \Rightarrow \quad C_1 = -C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$E_2 = 2E_H + \gamma_{AA} \quad \Rightarrow \quad C_1 = C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

چون $E_1 < E_2$ است. در این حالت برای پایه خواهیم داشت

$$\Phi_{CI} = \frac{1}{2} \{ \Phi_{MO} - \Phi'_{MO} \} \quad (S12.12)$$

e. انرژی $E_1 = 2E_2$ دقیقاً مساوی انرژی برای دو اتم هیدروژن است. می‌توان براحتی قبول کرد که Φ_{CI} در رابطه‌ی (S12.12) مشابه Φ_{HL} مسئله‌ی 5 است.

ISBN 978-91-637-8417-0