Ανακεφαλαίωση

Για την ορίζουσα $|\varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_n|$ έχουμε:

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{n} \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \langle \varphi_i \varphi_j || \varphi_i \varphi_j \rangle$$

όπου:

$$\langle \varphi_i \varphi_j || \varphi_i \varphi_j \rangle = \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \hat{g} | \varphi_i(1) \varphi_j(2) \rangle - \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \hat{g} | \varphi_j(1) \varphi_i(2) \rangle = J_{ij} - K_{ij}$$

Τελεστής Fock:

$$\hat{f} = \hat{h} + \sum_{j}^{n} (\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

$$\hat{f} | \varphi_i \rangle = \varepsilon_i | \varphi_i \rangle \qquad \langle \varphi_j | \hat{f} | \varphi_i \rangle = \varepsilon_i \delta_{ij}$$

LCAO $\{\chi_n\}_N \longrightarrow \varphi_i = \sum_{n}^{N} c_{ni} \chi_n$

$$\sum_{n=1}^{N} c_{ni} (F_{mn} - \varepsilon_i S_{mn}) = 0 \quad (N \text{ εξισώσεις}) \quad m = 1, \ldots, N$$

και ψάχνουμε νά βρούμε τα c_{ni}. Αυτό γίνεται με επαναληπτική λύση των εξισώσεων.

Τά φ_i συνηθίζουμε νά τά λέμε "μοριακά τροχιακά" ἐνῶ τά $\{\chi_n\}$ ἀτομικά τροχιακά ἤ ἀτομικές συναρτήσεις. Αὐτό πού πρέπει νά τονισθεῖ πάντως εἶναι ὅτι τά φ_i καί τά χ_n δέν ἔχουν καμμία φυσική σημασία ἀλλά εἶναι ἐνδιάμεσες μαθηματικές ὀντότητες πού χρησιμοποιοῦμε γιά νά κατασκευάσουμε τήν (προσεγγιστική) συνολική κυματοσυνάρτηση τοῦ προς μελέτη πολυ-ηλεκτρονιακοῦ συστήματος, δηλ. τήν ὁρίζουσα Slater ἐν προκειμένω.
Ὅπως εἴδαμε παραπάνω μποροῦμε νά ἀλλάξουμε τά φ_i μέσω ἑνός μετασχηματισμοῦ καί ἡ συνολική ἐνέργεια νά παραμένει ἡ ἴδια.

Συνήθως χρησιμοποιοῦμε τό ἴδιο χωρικό τροχιακό γιά νά φτιάξουμε δύο spinorbitals (α καί β). Ἡ προσέγγιση αὐτή ὀνομάζεται restricted Hartree-Fock (RHF). Ἔτσι γιά ἕνα σύστημα κλειστῆς στιβάδος (closed-shell) θά ἔχουμε:

$$|\varphi_1^{\alpha}\varphi_1^{\beta}\varphi_2^{\alpha}\varphi_2^{\beta}\cdots\varphi_n^{\alpha}\varphi_n^{\beta}| \equiv |\varphi_1\bar{\varphi}_1\varphi_2\bar{\varphi}_2\cdots\varphi_n\bar{\varphi}_n|$$

Βεβαίως ὑπάρχει καί ἡ δυνατότης νά χρησιμοποιήσουμε διαφορετικές χωρικές συναρτήσεις ὁπότε ἔχουμε unrestricted Hartree-Fock (UHF). Ἡ προσέγγιση αὐτή ἔχει τό πρόβλημα ὅτι ἡ προκύπτουσα ὀρίζουσα δέν εἶναι ἰδιοσυνάρτηση τοῦ spin (spin contamination).

Ἀκολουθώντας τήν προσέγγιση RHF, ἡ ἐνέργεια Hartree-Fock γιά ἕνα κλειστό σύστημα ἐκφρασμένη μέσω μόνο τῶν χωρικῶν συναρτήσεων θά εἶναι:

$$E_{HF} = 2\sum_{i}^{n/2} h_{ii} + \sum_{i}^{n/2}\sum_{j}^{n/2}(2J_{ij} - K_{ij})$$

(n: ἀριθμός ἠλεκτρονίων)

ἐνῶ ὁ τελεστής Fock:

$$\hat{f} = \hat{h} + \sum_{j=1}^{n/2}(2\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

n: ἀριθμός spinorbitals

Ἐδῶ οἱ δείκτες i, j ἀναφέρονται στὶς χωρικές συναρτήσεις καὶ ὄχι στὰ spinorbitals. Ἐπίσης τὰ J_{ij} εἶναι διπλάσια ἀπὸ τὰ K_{ij} διότι ὅπως ἔχουμε δεῖ τὰ μισὰ K μηδενίζονται λόγω διαφορετικοῦ spin, τῶν φ_i, φ_j.

Τό μόριο H_2 μέ τό ἐλάχιστο δυνατό βασικό σύνολο

Τό μόριο H_2 περιέχει 2 ἠλεκτρόνια καί δύο πυρῆνες ἔστω σέ ἀπόσταση R σταθερή (θεωροῦμε τούς πυρῆνες ἀκίνητους). Θά χρησιμοποιήσουμε τήν μέθοδο RHF. Ὡς ἀρχικό βασικό σύνολο θά πάρουμε τό $\{1s_a, 1s_b\}$ (αὐτό ἀντιστοιχεῖ στό $\{\chi_n\}$) δηλ. ἀπό ἕνα 1s τροχιακό σέ κάθε πυρήνα. Θά ἐκφράσουμε τίς φ_i ὡς: $\varphi = C_a s_a + C_b s_b$ (ὅπου παρέλειψα τό 1 ἀπό τό 1s).

Οἱ ἐξισώσεις HF-LCAO $\sum_{n=1}^{N} C_{ni}(F_{mn} - \varepsilon_i S_{mn}) = 0$ θά γράφονται:

$$C_a(F_{aa} - \varepsilon S_{aa}) + C_b(F_{ab} - \varepsilon S_{ab}) = 0$$

$$C_a(F_{ba} - \varepsilon S_{ba}) + C_b(F_{bb} - \varepsilon S_{bb}) = 0$$

μέ ἀγνώστους τά C_a, C_b, ε.

Ὅπου:

$$F_{ab} = \langle s_a|\hat{f}|s_b\rangle = \langle s_b|\hat{f}|s_a\rangle = F_{ba}$$

$$F_{aa} = \langle s_a|\hat{f}|s_a\rangle = \langle s_b|\hat{f}|s_b\rangle = F_{bb}$$

$$S_{aa} = \langle s_a|s_a\rangle = \langle s_b|s_b\rangle = 1$$

$$S_{ab} = \langle s_a|s_b\rangle = \langle s_b|s_a\rangle = S_{ab} \equiv S$$

Ως γνωστό για να έχουμε μη τετριμμένες λύσεις πρέπει:

$$\begin{vmatrix} F_{aa}-\varepsilon & F_{ab}-\varepsilon S_{ab} \\ F_{ab}-\varepsilon S_{ab} & F_{aa}-\varepsilon \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow (F_{aa}-\varepsilon)^2 = (F_{ab}-\varepsilon S_{ab})^2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow F_{aa}-\varepsilon = \pm(F_{ab}-\varepsilon S_{ab})$$

με λύσεις: $\varepsilon_1 = \dfrac{F_{aa}+F_{ab}}{1+S_{ab}}$, $\varepsilon_2 = \dfrac{F_{aa}-F_{ab}}{1-S_{ab}}$

(θυμηθείτε το H_2^+, είχαμε το ίδιο αποτέλεσμα όπου αντί για H_{aa}, H_{ab} τώρα έχουμε F_{aa}, F_{bb})

Γιά $\varepsilon = \varepsilon_1$

$$C_a\left(F_{aa} - \frac{F_{aa}+F_{ab}}{1+S_{ab}}\right) + C_b\left(F_{ab} - \frac{F_{aa}+F_{ab}}{1+S_{ab}} S_{ab}\right) = 0$$

τό οποίο κανοντας τίς πράξεις μάς δίνει (όπως καί στό H_2^+) : $C_a = C_b$

Άρα $\varphi_1 = C_a(S_a + S_b)$

Επίσης θέλουμε $\langle\varphi_1|\varphi_1\rangle = 1 \Rightarrow$

$$\Rightarrow C_a^2\left(\langle S_a|S_a\rangle + 2\langle S_a|S_b\rangle + \langle S_b|S_b\rangle\right) = 1 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C_a^2(1+2S_{ab}+1) = 0 \Rightarrow C_a = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{ab})}}$$

Τελικώς: $\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{ab}}}(S_a + S_b)$

Ομοίως γιά $\varepsilon = \varepsilon_2$ βρίσκουμε: $C_a = -C_b$

καί τελικώς $\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{ab})}}(S_a - S_b)$

Θεωρώντας ὡς θεμελιώδη τὴν ὀρίζουσα:

$$|\varphi_1^\alpha \varphi_1^\beta| = |\varphi_1 \bar{\varphi}_1| \quad (\mu\varepsilon\ \varphi_1^\alpha = \varphi_1 \times \alpha, \varphi_1^\beta = \varphi_1 \times \beta)$$

δηλ. τοποθετώντας καὶ τὰ δύο ἠλεκτρόνια στὴν φ_1 ὁ τελεστὴς Fock θὰ εἶναι:

$$\hat{f} = \hat{h} + \sum_{j=1}^{n/2} (2\hat{J}_j - K_j) = \hat{h} + 2\hat{J}_1 - \hat{K}_1$$

ἐνῶ ἡ συνολικὴ ἐνέργεια:

$$E = 2\sum_i^{n/2} h_{ii} + \sum_i^{n/2}\sum_j^{n/2} (2\hat{J}_{ij} - K_{ij}) = 2h_{11} + 2J_{11} - K_{11}$$

$$\Longrightarrow \underline{E = 2h_{11} + J_{11}} \quad (\delta\iota\acute{o}\tau\iota\ J_{11} = K_{11})$$

Ἡ ἰδιοτιμὴ ε_1 ποὺ ἀντιστοιχεῖ στὴν φ_1 θὰ εἶναι:

$$\varepsilon_1 = \langle \varphi_1 | \hat{f} | \varphi_1 \rangle = \langle \varphi_1 | \hat{h} | \varphi_1 \rangle + 2J_{11} - K_{11} = h_{11} + J_{11}$$

Παρατηροῦμε ὅτι $E \neq 2\varepsilon_1$ πρᾶγμα ποὺ τονίσθηκε καὶ γενικώτερα προηγούμενα.

Ἡ συνάρτηση φ_2 δὲν χρησιμοποιεῖται. Συνηθίζεται νὰ τὴν ὀνομάζουν LUMO (lowest unoccupied

molecular orbital). Ἡ ε_2 πού τῆς ἀντιστοιχεῖ
θά γράφεται:

$$\varepsilon_2 = \langle\varphi_2|\hat{f}|\varphi_2\rangle = \langle\varphi_2|\hat{h}|\varphi_2\rangle + 2\langle\varphi_2|\hat{J}_1|\varphi_2\rangle - \langle\varphi_2|\hat{K}_1|\varphi_2\rangle$$

$$= h_{22} + 2J_{12} - K_{12}$$

μία χονδροειδής προσέγγιση τῆς ἠλεκτρονιακῆς συγγένειας (electron affinity) τοῦ H_2.

Ἔχει ἐνδιαφέρον στή συνέχεια νά δοῦμε τά ὁλοκληρώματα τά ὁποῖα ἐμπλέκονται στήν ὅλη διαδικασία.
Κατ' ἀρχήν ὅλα τά $\langle\varphi_i|\hat{h}|\varphi_i\rangle$, $\langle\varphi_i|\hat{J}_j|\varphi_i\rangle$, κλπ μποροῦν νά ἀναλυθοῦν σέ ἀθροίσματα ὁλοκληρωμάτων μεταξύ τῶν s_a καί s_b. Π.χ

$$\langle\varphi_1|\hat{h}|\varphi_1\rangle = \langle s_a+s_b|\hat{h}|s_a+s_b\rangle = \langle s_a|\hat{h}|s_a\rangle + \langle s_b|\hat{h}|s_b\rangle$$
$$+ \langle s_a|\hat{h}|s_b\rangle + \langle s_b|\hat{h}|s_a\rangle \quad \text{(Τριπλά ὁλοκληρώματα)}$$

$$\langle\varphi_1|\hat{J}_1|\varphi_1\rangle = \langle(s_a+s_b)(s_a+s_b)|g(1,2)|(s_a+s_b)(s_a+s_b)\rangle = \ldots$$
$$\text{(Ἑξαπλᾶ ὁλοκληρώματα)}$$

κλπ

Ἄρα ὅλα τά μονοηλεκτρονιακα (τριπλᾶ) καί δι-ηλεκτρονιακά (ἑξαπλᾶ) ὁλοκληρώματα μεταξύ ἀτομικῶν συναρτήσεων μποροῦν νά ὑπολογισθοῦν πρίν τόν ὑπολογισμό HF καί νά ἀποθηκευθοῦν. Ἀπό αὐτά ὑπολογίζονται μετά ὅλα τά μοριακά ὁλοκληρώματα ποῦ θά χρειασθοῦμε. Γιά πολυατομικά μόρια ὁ ἀριθμός τους γίνεται πολύ μεγάλος καί ἐπίσης δέν πρόκειται γιά εὔκολα ὁλοκληρώματα π.χ.

$$J_{aa} = \langle s_a s_a | g(1,2) | s_a s_a \rangle = \int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ar_1} e^{-ar_2} \frac{1}{r_{12}} e^{-ar_1} e^{-ar_2} \times dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2$$

καί γιά συναρτήσεις p, d, κλπ ἀκόμη πιό πολύπλοκα. Εὐτυχῶς οἱ ὑπολογισμοί γίνονται ταχύτατα μέσω ὑπολογιστῶν με τούς κατάλληλους ἀλγορίθμους.

Γιά νά διευκολυνθοῦν οἱ ὑπολογισμοί δέν χρησιμοποιοῦνται ἀκριβῶς τά ὑδρογονοειδῆ ἀτομικά τροχιακά ἀλλά συναρτήσεις πού προσεγγίζουν σέ αὐτά καί κάνουν τούς ὑπολογισμούς εὐκολότερους. Ὅπως ἔχουμε ἤδη πεῖ οἱ συναρτήσεις αὐτές δέν ἔχουν φυσική σημασία σέ ἕνα πολυ-ηλεκτρονιακό σύστημα. Εἶναι ἁπλῶς ἐνδιάμεσα γιά την κατασκευή της συνολικής κυματοσυναρτήσεως. Θά μιλήσουμε στή συνέχεια στοιχειωδῶς γιά τά διάφορα βασικά σύνολα συναρτήσεων (ἤ ἁπλᾶ βάσεις) πού χρησιμοποιοῦνται.

Βασικά σύνολα

Τό 1951 ὁ Slater πρότεινε βασικά σύνολα τῆς μορφῆς:

$$\Phi^{STO}_{abc} = N x^a y^b z^c e^{-\zeta r}$$

ὅπου: STO: Slater type orbital

N: κανονικοποίηση , a, b, c : ἀκέραιοι , ζ: πραγματικός

Ἄν συγκρίνουμε μέ τήν γενική μορφή ἑνός ὑδρογονοειδοῦς:

$$\Psi_{nlm} = N(r^l Y_l^m) \cdot L^{2l+1}_{n-l-1}(\zeta r) \cdot e^{-\zeta r}$$

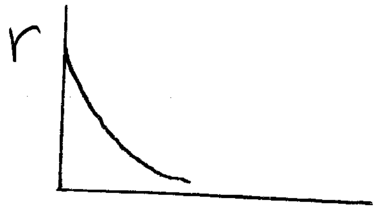
παρατηροῦμε ὅτι τό πολυώνυμο Laguerre L^{2l+1}_{n-l-1} λείπει ἄρα λείπουν καί οἱ ἀκτινικοί κόμβοι τῆς συνάρτησης.

Ὁ ὅρος $(r^l Y_l^m)$ ἀντικαθίσταται μέ $x^a y^b z^c$ τῶν πραγματικῶν ὑδρογονοειδῶν π.χ $(a=1, b=c=0) \rightarrow x$ δηλ. p_x

$(a=1, b=1, c=0) \rightarrow xy$ δηλ. d_{xy}, κλπ.

Ἰσχύει $a+b+c = l$ (γιά τό ἄτομο).

Ἡ παράμετρος ζ στό $e^{-\zeta r}$ καθορίζει πόσο διάχυτη ἤ "σφιχτή" εἶναι ἡ συνάρτηση, π.χ.

Μεγάλο ζ : 

Μικρό ζ : 

καὶ φυσικὰ μποροῦμε νὰ συνδυάσουμε συναρτήσεις μὲ διαφορετικὲς τιμὲς ζ γιὰ μεγαλύτερη εὐλυγισία στὴν κατασκευὴ τῶν βέλτιστων κυματοσυναρτήσεων.

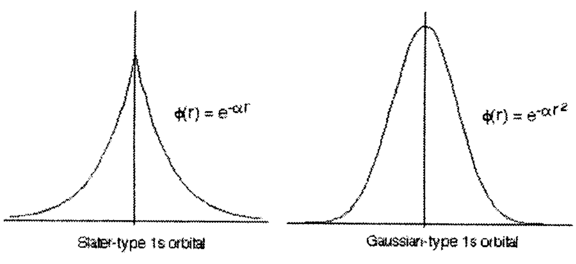
Οἱ συναρτήσεις Slater λοιπὸν μοιάζουν μὲ τὰ ὑδρογονοειδῆ τροχιακά, τουλάχιστον τὸ 1s, ἀλλὰ δὲν περιέχουν τοὺς ἀκτινικοὺς κόμβους γιὰ τὰ ὑπόλοιπα. Γενικῶς ἔχουν καλὴ συμπεριφορὰ σὲ μικρὲς καὶ σὲ μεγάλες ἀποστάσεις. Ὅμως ἂν καὶ εἶναι πιὸ ἁπλὰ σὲ σχέση τὶς ὑδρογονοειδεῖς συναρτήσεις, ὁ ὑπολογισμὸς τῶν ὁλοκληρωμάτων ἐξακολουθεῖ νὰ ἀποτελεῖ δυσκολία.

Τὴν ἴδια περίοδο (1950) προτάθηκε ἀπὸ τὸν F. Boys ἡ ἀντικατάσταση τοῦ ἐκθετικοῦ ὅρου

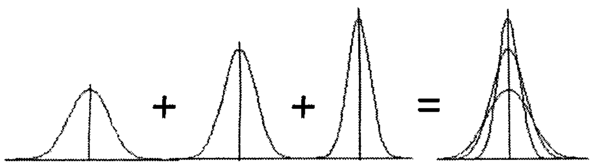
$e^{-\zeta r}$ ἀπό τήν γκαουσιανή $e^{-\zeta r^2}$ ἔτσι ὥστε νά ἔχουμε τά Gaussian type orbitals (GTO):

$$\Phi^{GTO}_{abc} = N x^a y^b z^c e^{-\zeta r^2}$$

Ἡ εἰσαγωγή αὐτῶν τῶν συναρτήσεων ἁπλοποιεῖ σημαντικά τόν ὑπολογισμό τῶν ὁλοκληρωμάτων λόγω κάποιων θεωρημάτων ὅπως π.χ ὅτι τό γινόμενο δύο συναρτήσεων Gaussian εἶναι ἐπίσης μία Gaussian. Ὅμως οἱ Gaussians ἔχουν τό πρόβλημα ὅτι δέν δείχνουν σωστή συμπεριφορά εἰδικά γιά μικρά r.



Ὅπως παρατηροῦμε στό σχῆμα γιά r=0 οἱ συναρτήσεις STO δημιουργοῦν μία μύτη (cusp) πού εἶναι καί ἡ σωστή συμπεριφορά γιά ὑδρογονοειδές. Ἀντιθέτως οἱ GTO ἔχουν διαφορετική συμπεριφορά. Ὅμως εἶναι δυνατό νά προσομοιώσουμε τήν σωστὴ συμπεριφορὰ μὲ γραμμικὸ συνδυασμὸ Gaussians



μὲ διαφορετικὰ ζ ὅπως φαίνεται στὸ σχῆμα. Δηλ. νὰ γράψουμε

$$\Phi^{cGTO}_{abc} = N\, x^a y^b z^c \sum_{i=1}^{n} e^{-\zeta_i r^2}$$

ὁ γραμμικὸς αὐτὸς συνδυασμὸς λέγεται contraction, καὶ ἡ συνάρτηση contracted GTO.

Τὰ βασικὰ σύνολα GTO ἔχουν ἐπικρατήσει σχεδὸν καθ' ὁλοκληρία στοὺς σύγχρονους ὑπολογισμούς. Υπάρχουν "βιβλιοθῆκες" βασικῶν συνόλων διαφορετικῶν ποιοτικῶν χαρακτηριστικῶν καὶ γιὰ ὅλα τὰ ἄτομα. Π.χ www.basissetexchange.org

Ἐπειδὴ τὸ θέμα τῶν διαφορετικῶν τύπων εἶναι τεχνικοῦ χαρακτῆρα δὲν θὰ ἐπεκταθῶ. Ὅσοι ἀσχοληθοῦν μὲ ὑπολογισμοὺς καὶ ἐνδιαφέρονται ἄς μοῦ ζητήσουν ἐπὶ πλέον ὑλικό.