

## Αδυναμίες της αναπαράστασης με μια όριζουσα

### 1. Το πρόβλημα του spin

Όπως ήδη έχουμε πει η κυματοσυνάρτηση πρέπει να είναι ιδιοσυνάρτηση των τελεστών spin  $\hat{S}^2$  και  $\hat{S}_z$  του συστήματος.

Θεωρώντας spinorbitals τα οποία ανά δύο ( $\alpha$  και  $\beta$ ) μοιράζονται κοινή χωρική συνάρτηση (δηλ. RHF) οι άγνωστες τελεστές για μια όριζουσα Slater να είναι:

$$\hat{S}_z |\Phi\rangle = \frac{n_\alpha - n_\beta}{2} \hbar |\Phi\rangle$$

$$\hat{S}^2 |\Phi\rangle = \hbar^2 \left\{ \sum_P \hat{P}_{\alpha\beta} + \frac{1}{4} [(n_\alpha - n_\beta)^2 + 2n_\alpha + 2n_\beta] \right\} |\Phi\rangle$$

όπου  $n_\alpha, n_\beta$  είναι ο αριθμός των spinorbitals με spin  $\alpha, \beta$  αντίστοιχα ενώ  $\hat{P}_{\alpha\beta}$  είναι οι τελεστές όρων των δυνατών εναλλαγών μεταξύ  $\alpha$  και  $\beta$

π.χ  $\hat{P}_{\alpha\beta} |\bar{\varphi}_1 \bar{\varphi}_2\rangle = |\bar{\varphi}_1 \varphi_2\rangle$

Παραδείγματα:

α) Κλειστή στοιβασία (closed-shell) δηλ. όλα τα ηλεκτρόνια συζευγμένα. Π.χ:  $|\varphi_1 \bar{\varphi}_1|$

$$\hat{S}_z |\varphi_1 \bar{\varphi}_1| = \frac{1-1}{2} \hbar |\varphi_1 \bar{\varphi}_1| = 0 \hbar |\varphi_1 \bar{\varphi}_1| \quad (m_s=0)$$

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 |\varphi_1 \bar{\varphi}_1| &= \hbar^2 \left\{ |\bar{\varphi}_1 \varphi_1| + \frac{1}{4} [(1-1)^2 + 2 \cdot 1 + 2 \cdot 1] |\varphi_1 \bar{\varphi}_1| \right\} \\ &= \hbar^2 \left\{ -|\varphi_1 \bar{\varphi}_1| + |\varphi_1 \bar{\varphi}_1| \right\} = 0 \quad (s=0) \\ &\quad \text{OK} \end{aligned}$$

β) Άνοικτη στοιβασία (open-shell) δηλ. δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια σε διαφορετικά spinorbitals.

Δυνατές ορίσεις:  $|\varphi_1 \varphi_2|$ ,  $|\varphi_1 \bar{\varphi}_2|$ ,  $|\bar{\varphi}_1 \varphi_2|$ ,  $|\bar{\varphi}_1 \bar{\varphi}_2|$

$$i) \hat{S}_z |\varphi_1 \varphi_2| = \frac{2-0}{2} \hbar |\varphi_1 \varphi_2| = \hbar |\varphi_1 \varphi_2| \quad (m_s=1) \quad \text{OK}$$

$$\hat{S}^2 |\varphi_1 \varphi_2| = \hbar^2 \left\{ \frac{1}{4} [(2-0)^2 + 2 \cdot 2] |\varphi_1 \varphi_2| \right\} = 2 \hbar^2 |\varphi_1 \varphi_2| \quad (s=1)$$

ομοίως για την  $|\bar{\varphi}_1 \bar{\varphi}_2|$  προκύπτει:  $s=1, m_s=-1$   
OK

ii) Όμως:

$$\hat{S}_z |\varphi_1 \bar{\varphi}_2\rangle = \frac{1-1}{2} \hbar |\varphi_1 \bar{\varphi}_2\rangle = 0 \quad (m_s=0)$$

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 |\varphi_1 \bar{\varphi}_2\rangle &= \hbar^2 \left\{ |\bar{\varphi}_1 \varphi_2\rangle + \frac{1}{4} [(1-1)^2 + 2 + 2] |\varphi_1 \bar{\varphi}_2\rangle \right\} \\ &= \hbar^2 \left\{ |\bar{\varphi}_1 \varphi_2\rangle + |\varphi_1 \bar{\varphi}_2\rangle \right\} \quad (S=1) \end{aligned}$$

ομοίως  $\hat{S}_z |\bar{\varphi}_1 \varphi_2\rangle = 0 \quad (m_s=0)$

και  $\hat{S}^2 |\bar{\varphi}_1 \varphi_2\rangle = \hbar^2 \left\{ |\varphi_1 \bar{\varphi}_2\rangle + |\bar{\varphi}_1 \varphi_2\rangle \right\} \quad (S=1)$

Αντ. οι  $|\varphi_1 \bar{\varphi}_2\rangle$  και  $|\bar{\varphi}_2 \varphi_1\rangle$  δεν είναι ιδιοσυναρτήσεις του  $\hat{S}^2$ .

Όμως αν θεωρήσω τους συνδυασμούς

$$\left\{ |\varphi_1 \bar{\varphi}_2\rangle + |\bar{\varphi}_1 \varphi_2\rangle \right\} \text{ και } \left\{ |\varphi_1 \bar{\varphi}_2\rangle - |\bar{\varphi}_1 \varphi_2\rangle \right\} \text{ πείνουμε}$$

εύκολα ότι:

$$\hat{S}^2 \left\{ |\varphi_1 \bar{\varphi}_2\rangle + |\bar{\varphi}_1 \varphi_2\rangle \right\} = 2\hbar^2 \left\{ |\varphi_1 \bar{\varphi}_2\rangle + |\bar{\varphi}_1 \varphi_2\rangle \right\}$$

$$\text{και } \hat{S}^2 \left\{ |\varphi_1 \bar{\varphi}_2\rangle - |\bar{\varphi}_1 \varphi_2\rangle \right\} = 0$$

στην πρώτη περίπτωση  $S=1$  και στη δεύτερη  $S=0$ .

Ανταδρή εδώ για να περιγράψω σωστά το spin

απαιτούνται δύο ορίσεις.

"Έτσι έχουμε μια κατάσταση τριπλής πολλαπλότητας spin (triplet):

$$|\varphi_1 \varphi_2| \quad (S=1, m_s=1)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\varphi_1 \bar{\varphi}_2| + |\bar{\varphi}_1 \varphi_2| \} \quad (S=1, m_s=0)$$

$$|\bar{\varphi}_1 \bar{\varphi}_2| \quad (S=1, m_s=-1)$$

και για κατάσταση πολλαπλότητας ένα (singlet)

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\varphi_1 \bar{\varphi}_2| - |\bar{\varphi}_1 \varphi_2| \} \quad (S=0, m_s=0)$$

Άσκηση: Να δείξετε ότι η αναμενόμενη τιμή της ενέργειας των τριών συγγενών της triplet είναι:

$$E^T = h_{11} + h_{22} + J_{12} - K_{12}$$

ενώ της singlet είναι:

$$E^S = h_{11} + h_{22} + J_{12} + K_{12}$$

Χρησιμοποιήστε τους κανόνες Slater-Condon

(Σημ: αυτό επιβεβαιώνει τον κανόνα του Hund που λέει ότι η triplet ( $\uparrow\uparrow$ ) είναι χαμηλότερα από την singlet ( $\uparrow\downarrow$ ))

Από τα παραπάνω βλέπουμε ότι μια spin-restricted  
ορίσμουσα Slater περιγράφει σωστά το spin  
μόνο συστημάτων κλειστής στοιβάδας (closed-shell)  
όπου όλα τα τροχιακά είναι διπλώς κατειλημένα  
ή σε ανοικτά συστήματα μόνο τις high-spin συ-  
στάσεις δηλ. εκείνες για τις οποίες  $m_s = \pm s$ .

Στις υπόλοιπες περιπτώσεις απαιτείται γραμμικός  
συνδυασμός ορίσμουσών για να είναι ιδιοσυναρτήσεις  
του  $\hat{S}^2$  και συνεπώς αυτή η μεθοδολογία.

## 2. Ηλεκτρονιακή συσχέτιση (electron correlation)

Στην μέθοδο HF με μια ορίσμουσα το κάθε ηφε-  
κτρόνιο αΐθάνεται μια "μέση" ηλεκτροστατική αγω-  
γη από τα άλλα ηφεκτρόνια  $\langle \varphi_i | \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j) | \varphi_i \rangle$

και δεν έχει την δυνατότητα να την ελαχιστο-  
ποιήσει περαιτέρω υιοθετώντας και άλλες κατα-

τομές. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση περισσότερων ορίδουδων Slater στην κατασκευή της κυματοσυναρτήσεως. Η ενέργεια που θα κέρδιζε ονομάζεται ενέργεια ηλεκτρονιακής συσχέτισεως (electron correlation energy).

### 3. Size consistency (συνέπεια μεγέθους)

Μια υπολογιστική μέθοδος θα πρέπει να μπορεί να περιγράψει σωστά ένα μοριακό σύστημα για οποιαδήποτε γεωμετρία των πυρήνων. Για παράδειγμα θεωρήστε την διάσπαση  $H_2 \rightarrow H + H$ . Θα πρέπει η μέθοδος για απόσταση των δύο πυρήνων  $R \rightarrow \infty$  να μας δίνει την ενέργεια και την ηλεκτρονιακή κατανομή δύο μεμονωμένων ατόμων H. Ας θεωρήσουμε λοιπόν την ορίδουδα Slater που χρησιμοποιήθηκε για το  $H_2$ :

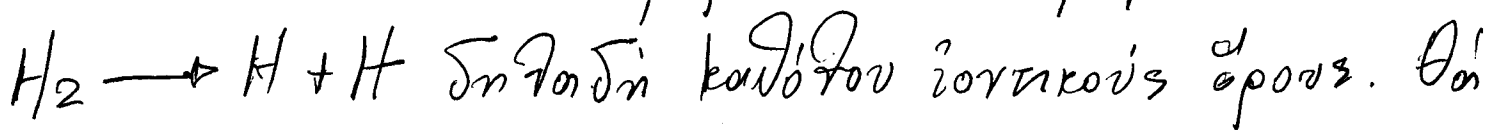
$$|\bar{\varphi}_1 \bar{\varphi}_1| = |(s_a + s_b)(s_a + s_b)| =$$

$$= |S_a \bar{S}_a| + |S_a \bar{S}_b| + |S_b \bar{S}_a| + |S_b \bar{S}_b|$$

δηλαδή η κυματοσυνάρτηση περιέχει 50%

ομοιοποτικό χαρακτήρα ( $|S_a \bar{S}_b|, |S_b \bar{S}_a|$ ) και επίσης 50% χαρακτήρα ιοντικό ( $|S_a \bar{S}_a|, |S_b \bar{S}_b|$ ). Αυτό

δημιουργεί πρόβλημα όταν προσπαθήσω να περιγράψω την διάσπαση του μορίου όπου προφανώς θα έχω



πρέπει να έχω μόνο  $|S_a \bar{S}_b|$  και  $|S_b \bar{S}_a|$ .

Οι όροι  $|S_a \bar{S}_a|$  ή  $|S_b \bar{S}_b|$  αντιστοιχούν σε  $H_2 \rightarrow H^- + H^+$

Παρατηρώ ότι:

$$|\psi_2 \bar{\psi}_2| = |(S_a - S_b)(\overline{S_a - S_b})| = |S_a \bar{S}_a| - |S_a \bar{S}_b| - |S_b \bar{S}_a| + |S_b \bar{S}_b|$$

Ετσι φαινόταν στο άπειρο εάν πάρω τον συνδυασμό

$$|\psi_1 \bar{\psi}_1| - |\psi_2 \bar{\psi}_2| = 2(|S_a \bar{S}_b| + |S_b \bar{S}_a|) \text{ δηλ. το}$$

εσωτό αποτέλεσμα. Α οδηγήμαστε στο συμπέρασμα

ὅτι μία πιο σωστή περιγραφή τοῦ συστήματος  $\Psi$  ἦταν ἕνας γραμμικός συνδυασμός

$$\Psi = C_1 |\varphi_1 \bar{\varphi}_1| + C_2 |\varphi_2 \bar{\varphi}_2|$$

καὶ νὰ ἐλαχιστοποιήσω τὴν ἐνέργεια ὡς πρὸς τοὺς συντελεστές  $C_1, C_2$ . Μία τέτοια ἐλαχιστοποίηση  $\Psi$

ἔδινε στὴν ἰσορροπία  $C_1 \gg C_2$  γιατί ἡ  $|\varphi_1 \bar{\varphi}_1|$  παίζει τὸν πρωτεύοντα ρόλο ἐνῶ εἶ ἀπειρὴ ἀπόσταση

$\Psi$  ἦταν  $C_1 = -C_2$  γὰρ νὰ περιγράψει σωστὰ τὸ σύστημα  $H + H$ .

<sup>c</sup>0 γραμμικός συνδυασμός ὀρίδουμένων Slater γὰρ τὴν περιγραφή κυματοσυναρτήσεων ὀνομάζεται ἀλληλεπίδραση ἀπεικονίσεων (configuration interaction, CI)

καὶ μπορεῖ νὰ γενικευθεῖ μὲ ἀρῆση ποσῶν ὀρίδουμένων ἢ μέθοδος CI  $\Psi$  ὀνομαπυλεῖ στὴ συνέχεια.