

ΤΟΜΕΥΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

ΑΒ ΙΝΙΤΙΟ MCSCF ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΕΠΙ ΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ
CNa($^4\Sigma^-$, $^2\Pi(1)$) ΚΑΙ CNa₂($^3\Sigma_g^-$, 3B_1 , $^3\Pi_g(3)$, 3A_2)

Δρ. ΑΡΙΣΤΕΙΔΗ Α. ΜΑΥΡΙΔΗ
ΛΕΚΤΟΡΟΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΠΙ ΥΦΗΓΕΣΙΑ

ΑΘΗΝΑΙ 1983

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε εξ ολοκλήρου εις το τμήμα Χημείας του Πολιτειακού Πανεπιστημίου του Μίσιγκαν (Michigan State University) των ΗΠΑ. Εκφράζω τις ευχαριστίες μου στον καθηγητή της θεωρητικής χημείας του MSU J.F. Harrison για την εποικοδομητική μας συνεργασία κατά τη διάρκεια όλων αυτών των ετών. Τον καθηγητή και chairman της Χημείας του MSU Γ. Καραμπάτσο ευχαριστώ θερμώς για το θετικό τρόπο αντιμετώπισης των διαφόρων δυσκολιών μου καθώς και για την εμπιστοσύνη με την οποία πάντα με περιέβαλε. Τέλος, ευχαριστώ το φίλο και συνάδελφο Ι. Παπαϊωάννου διότι η βοήθειά του υπήρξε σημαντική κατά τη διάρκεια της παρούσης εργασίας.

Τη διατριβή αυτή αφιερώνω στη σύζυγό μου Ρένα και στην κόρη μας Δέσποινα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	<u>Σελίς</u>
ΩΣ ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ - ΠΡΟΛΕΓΟΜΕΝΑ	2
ΕΞΙΣΩΣΙΣ SCHRÖDINGER	4
ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΣΥΜΜΕΤΡΙΑΣ	10
ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	13
Προσέγγιςις Hartree-Fock-Slater	13
Μέθοδοι συσχετίσεως ή μέθοδοι CI	24
ΜΟΡΙΑΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ C _X ΚΑΙ C _X ₂	28
ΒΑΣΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ ΛΕΠΤΟΜΕΡΕΙΕΣ	32
ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ CNa	35
Κατάστασις $4\Sigma^-$	37
Κατάστασις $2\Pi(1)$	43
ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ CNa ₂	47
Τα μόρια Na ₂ και Na ₂ ⁺	49
CNa ₂ , καταστάσεις $3\Sigma^-$ ($3B_1$) και	
$3\Pi_g(3)$ ($3A_2$)	55
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	64
ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ	69
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	70

ΩΣ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η κβαντική μηχανική είναι το αποτέλεσμα μιας μοναδικής δημιουργικής προσπάθειας ενός σχετικά μικρού αριθμού επιστημόνων κατά τη χρονική περίοδο 1913-1927. Οι κύριοι πρωταγωνιστάι ήταν οι Niels Bohr, Louis de Broglie, Max Born, Werner Heisenberg, Pascual Jordan, Wolfgang Pauli, Erwin Schrödinger και Paul Adrien Maurice Dirac. Ήδη το 1928 η καινούργια μηχανική είχε αναπτυχθεί και θεμελιωθεί τόσο, ώστε να προβλέπη επιτυχώς ιδιότητες της ύλης. Το 1930 εμφανίζεται το βιβλίο του Dirac "Principles of Quantum Mechanics" και ακολουθεί (1932) το μνημειώδες βιβλίο του J. von Neumann "Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik", το οποίο έθεσε τα μαθηματικά θεμέλια της νέας θεωρίας.

Από το 1930 μέχρι σήμερα (1983) έχει περάσει περισσότερο από μισός αιώνας. Πυρηνική και ατομική φυσική, στερεά κατάστασις, κάθε είδους φασματοσκοπία, μοριακές ιδιότητες και γενικώς κάθε ιδιότης της ύλης αντιμετωπίζεται υπό το κοινό ansatz της κβαντικής μηχανικής. Αυτό βέβαια δεν σημαίνει ότι η τελευταία είναι η πανάκεια για την εξήγηση, ερμηνεία ή κατανόηση όλων των φυσικών φαινομένων, κάθε άλλο (vide infra), αλλά είναι αναμφισβήτητο ότι ο κβαντικός τρόπος σκέψης επηρέασε βαθύτατα τον τρόπο αντιμετώπισης της "επιστημονικής πραγματικότητας".

Η ιστορική και φιλοσοφική εξέλιξις της κβαντικής μεθόδολογίας εκτίθεται λεπτομερώς στα βιβλία του M. Jammer^{1,2}, καθώς και στα πολύ πρόσφατα βιβλία των Mehra και Rechenberg³. Οι ενδιαφερόμενοι μπορούν επίσης να βρουν στις παραπομπές 1-3 σχεδόν ολόκληρη τη βιβλιογραφία των αρχικών εργασιών, καθώς και μία τεράστια βιβλιογραφία εργασιών, οι οποίες έπαιξαν ουσιώδη ρόλο στην ανέλιξη της κβαντικής μηχανικής.

ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ - ΠΡΟΛΕΓΟΜΕΝΑ

Η χημεία παρόλη την πολυπλοκότητά της και τον ιστορικά εμπειρικό της χαρακτήρα⁴ δεν έμεινε αδιάφορη ως προς τη νέα μηχανική. Το 1929, τρία μόλις χρόνια από της εμφάνισης της εξισώσεως Schrödinger ο Dirac μας δίνει το γνωστό αφορισμό του για το μέλλον της χημείας⁵: "οι απαραίτητοι φυσικοί νόμοι για τη μαθηματική θεωρία του μεγαλύτερου μέρους της φυσικής και ολοκλήρου της χημείας είναι γνωστοί, η δυσκολία απλώς έγκειται στο γεγονός ότι η εφαρμογή των νόμων αυτών οδηγεί σε εξισώσεις εξαιρετικώς πολύπλοκες ώστε να μπορούν να επιλυθούν". Σήμερα, περισσότερο από κάθε άλλη φορά η δήλωση του Dirac μπορεί να θεωρηθή τουλάχιστον ως πολύ αισιόδοξος για να είναι αληθής. Πολλές χρήσιμες ιδέες και λειτουργικοί ορισμοί της κλασσικής χημείας δεν μπορούν να αποδοθούν ικανοποιητικώς από την κβαντική χημεία· π.χ. η έννοια του χημικού δεσμού⁶, το σθένος, η ηλεκτροαρνητικότητα κλπ., όπως επίσης και ορισμένες μοριακές ιδιότητες, π.χ. αυτές των χειρομορφικών συστημάτων. Η απάντησις η οποία πολλές φορές δίδεται σε ερωτήματα τέτοιου είδους, ότι δηλαδή η κβαντική θεωρία δεν δέχεται την ύπαρξη μεγεθών στερουμένων αντιστοιχού τελεστή (π.χ. δεν υπάρχει τελεστής σθένους, ή στροφικής ικανότητας), αν και τυπικώς ορθή δεν νομίζουμε ότι είναι φιλοσοφική θέσις που οδηγεί στην ομαλή ανάπτυξη των ιδεών και της γνώσεως. Στις περιπτώσεις θεμελιωδών δυσκολιών της κβαντικής θεωρίας στη φυσική και χημεία παραπέμπουμε στο ενδιαφέρον βιβλίο του H. Primas⁷ και στις εργασίες του Wooley^{8,9}.

Παρόλες τις κάποιες εννοιολογικές δυσκολίες της κβαντικής θεωρίας ή αρχική πρότασις του Dirac⁵ αποτελεί σημείο καμπής μεταξύ των σχέσεων εμπειρικής και κβαντικής (θεωρητικής) χημείας. Την ιστορική εξέλιξη της θεωρητικής χημείας, τις αρχικές δυσκολίες και τη σκιαγράφηση του τρόπου αντιμετώπισεώς των, την ανάπτυξη των ηλεκτρονικών υπολογιστών καθώς και την τεράστια επιτυχία της, μπορούν οι ενδιαφερόμενοι

να τις βρουν στο άρθρο του J.C. Slater¹⁰. Η πολυπλοκότητα των εξισώσεων εξακολουθεί να είναι η ουσιαστική δυσκολία των χημικών κβαντικών υπολογισμών παρόλη την εντυπωσιακή πρόοδο των ηλεκτρονικών υπολογιστών και των αντιστοιχών αλγορίθμων-προγραμμάτων. Εκεί όπου η θεωρία κατόρθωσε να εφαρμοσθή δίχως δραστικές προσεγγίσεις, όπως π.χ. στην περίπτωση του μορίου του υδρογόνου (H_2)¹¹, τα αποτελέσματα βρέθηκαν σε αγαστή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα, έγινε δε δυνατόν από τα αποτελέσματα των θεωρητικών υπολογισμών να διαπιστωθούν πειραματικές αβλεψίες¹². Η δυνατότης υπολογισμών ακριβείας στη δεκαετία 1970-1980 επεκτάθη σε μοριακά συστήματα μοριακού βάρους -50-60 (περίπου 30 ηλεκτρονίων) και αυτό κυρίως οφείλεται στην εκρηκτική ανάπτυξη των ηλεκτρονικών υπολογιστών και των μαθηματικών τεχνικών¹³⁻¹⁷.

Είναι δύσκολο να προβλέψουμε εάν στο προσεχές ή απώτερο μέλλον πρόκειται να δούμε την επαλήθευση της προτάσεως Dirac⁵. Είναι μάλλον βέβαιο ότι η ταχύτης των ηλεκτρονικών υπολογιστών δεν μπορεί ν' αυξάνεται απεριόριστως και από την πλευρά αυτή θα μπορούσε ίσως να προβλεφθή με κάποια ασφάλεια το μέγεθος των μοριακών συστημάτων τα οποία θα επιδέχοντο θεωρητικής επεξεργασίας με σχετική πληρότητα, π.χ. για την επόμενη δεκαετία. Εκείνο όμως που δεν είναι δυνατό να εκτιμηθή *a priori* και έτσι κάνει κάθε είδους πρόβλεψη πολύ δύσκολη είναι η πρόοδος των μαθηματικών τεχνικών. Η ανάπτυξις των τελευταίων είναι συνάρτησις της ανθρωπίνης ευφυΐας και φαντασίας, ιδιότητες του *homo sapiens* για τις οποίες δεν φαίνεται να υπάρχουν όρια, τουλάχιστον στις ελεύθερες κοινωνίες.

ΕΞΙΣΩΣΙΣ SCHRÖDINGER

Το θεμελιώδες πρόβλημα της θεωρητικής χημείας και γενικότερα της μοριακής φυσικής είναι η επίλυσις της χρονικώς ανεξαρτήτου εξίσωσης Schrödinger. Για μοριακό σύστημα N ηλεκτρονίων κινουμένων στο πεδίο ενεργείας των θετικώς φορτισμένων πυρήνων η εξίσωσις Schrödinger γράφεται;

$$\hat{H}\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = E\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \quad (1)$$

όπου \hat{H} η Χαμιλτωνιανή

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}(i) + 1/2 \sum_{i,j}' g(i,j) \quad (2)$$

$$\hat{h}(i) = -\hbar^2/2m \nabla^2(i) + V(i) \quad (3)$$

$\hat{h}(i)$ είναι η μονοηλεκτρονιακή Χαμιλτωνιανή του ηλεκτρονίου i , ενώ

$$g(i,j) = \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (4)$$

είναι η ηλεκτροστατική αλληλεπίδρασις μεταξύ των ηλεκτρονίων i και j . Ο τελεστής $\hat{h}(i)$ αποτελείται από δύο μέρη. Το πρώτο είναι ο τελεστής κινητικής ενεργείας ο οποίος σε σύστημα καρτεσιανών συντεταγμένων γράφεται

$$-\hbar^2/2m \nabla^2(i) = -\hbar^2/2m \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right)$$

ενώ το δεύτερο μέρος, $V(i)$ είναι απλώς το δυναμικό ενεργείας Coulomb του ηλεκτρονίου i στο πεδίο των πυρήνων n

$$V(i) = - \sum_n \frac{z_n e^2}{r_{ni}} \quad (5)$$

$+Z_n e$ είναι το φορτίο του πυρήνος n . Στην εξ. (1) υποθέτουμε τους πυρήνες ακινήτους (προσέγγισης Born-Oppenheimer, BO). Η ποσότητα Ψ (κυματοσυνάρτησις, καταστατική συνάρτησις, διάνυσμα) είναι συνάρτησις $4N$ ηλεκτρονιακών συντεταγμένων: $3N$ χωρικών $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ και N συντεταγμένων spin σ_i , $i = 1, 2, \dots, N$. Το σύμβολο \vec{x}_i , $i = 1, 2, \dots, N$ συμβολίζει συγχρόνως τις τέσσερις συντεταγμένες του ηλεκτρονίου i , τρεις χωρικές (\vec{r}_i) και μία spin (σ_i), $\vec{x}_i = (\vec{r}_i, \sigma_i)$. Ο τόνος στο σύμβολο του αθροίσματος της σχέσεως (2) σημαίνει ότι όροι όπου $i = j$ παραλείπονται. Στη σχέση (5) $r_{ni} = |\vec{r}_i - \vec{R}_n|$ όπου \vec{R}_n είναι το διάνυσμα θέσεως του πυρήνος n . Σε καρτεσιανές συντεταγμένες η απόσταση r_{ni} γράφεται

$$r_{ni} = \{(x_i - X_n)^2 + (y_i - Y_n)^2 + (z_i - Z_n)^2\}^{1/2}$$

Στη θεωρητική χημεία έχει επικρατήσει σύστημα μονάδων καλούμενο ατομικό σύστημα (au)· στο τελευταίο τίθεται $e = m = \hbar = 1$ όπου e, m, \hbar το φορτίο, η μάζα του ηλεκτρονίου και η σταθερά του Planck ως προς 2π αντιστοίχως. Οι αποστάσεις εκφράζονται σε bohr (b) και οι ενέργειες σε hartree (h): $1b = 0.529177 \text{ \AA} = 0.529177 \times 10^{-10} \text{ m}$, $1h = 27.211608 \text{ eV} = 627.51 \text{ kcal mol}^{-1} = 2625.5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Στο ιδιάζον αυτό σύστημα μονάδων η ταχύτης του φωτός ισούται με 137.037 au . Η χρήση των μονάδων au εισήχθη για να καταστήσει τα αποτελέσματα των υπολογισμών ανεξάρτητα του είδους των χρησιμοποιούμενων μονάδων και των συντελεστών μετατροπής των: π.χ. η ενέργεια του ατόμου του υδρογόνου στη θεμελιώδη κατάσταση είναι $-0.5h$.

Η καταστατική συνάρτησις $\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$ η οποία περιγράφει πλήρως την κατάσταση του συστήματος πρέπει να έχει ορισμένες μαθηματικές ιδιότητες, κυριωτέρα των οποίων είναι εκείνη της "τετραγωνικής ολοκληρώσεως". Το τελευταίο σημαίνει ότι οποιαδήποτε συνάρτησις f η οποία θεωρείται ως υποψηφία λύσις της εξ. (1) οφείλει να ικανοποιή τη σχέση

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{d}x_1 \dots \vec{d}x_N f^* f \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{x} |f|^2 = K$$

όπου K πεπερασμένος αριθμός. Η ιδιότης αυτή μας επιτρέπει να θεωρούμε τη συνάρτηση Ψ κανονικοποιημένη ως προς τη μονάδα, δηλαδή $\int d\vec{x} |\Psi|^2 = 1$. Για τους περαιτέρω μαθηματικούς περιορισμούς τους οποίους πρέπει να πληρή η Ψ παραπέμπουμε στη βιβλιογραφία^{18,19}.

Η ποσότης E της εξ. (1) είναι η ηλεκτρονιακή ενέργεια του συστήματος. Η E (καθώς και η Ψ) είναι παραμετρική συνάρτησις των πυρηνικών συντεταγμένων $\{\vec{R}_n\}$, $E = E(\{\vec{R}_n\})$ τις οποίες στην εξίσωση (1) θεωρήσαμε σταθερές. Με τους πυρήνες ακινήτους η ολική ενέργεια $E_{ολ}$ του μοριακού συστήματος είναι απλώς το άθροισμα της ηλεκτρονιακής ενεργείας E και της ενεργείας Coulomb των πυρήνων

$$E_{ολ} = E + 1/2 \sum_{n,n'} \frac{Z_n Z_{n'} e^2}{R_{nn'}} \quad (6)$$

όπου

$$R_{nn'} = \{ (X_n - X_{n'})^2 + (Y_n - Y_{n'})^2 + (Z_n - Z_{n'})^2 \}^{1/2}$$

Σταθερό μοριακό σύστημα ως προς τα άτομά του έχει $E_{ολ}$ μικρότερα (απολύτως μεγαλύτερα) του αθροίσματος των επιμέρους ατομικών ενεργειών. Θα πρέπει να υπογραμμισθή ότι η Χαμιλτωνιανή (2) αν και μαθηματικώς φοβερά πολύπλοκη είναι ήδη, "φυσικώς", αρκετά απλουστευμένη. Καταρχάς και όπως διαφαίνεται εκ των προηγουμένων, έχουμε υποθέσει ότι οι πυρήνες είναι ακίνητοι στο χώρο, καθώς επίσης έχουμε παραλείψει όλες τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων εκτός των αλληλεπιδράσεων Coulomb. Η ενσωμάτωσις μη ηλεκτροστατικών όρων στη Χαμιλτωνιανή δεν πρόκειται να μας απασχολήσει εδώ, διότι

όχι μόνον καθιστούν την επίλυση της εξισώσεως Schrödinger εξαιρετικώς δύσκολη, σχεδόν αδύνατη, αλλά ενεργειακώς είναι πολύ μικρότεροι των όρων Coulomb. Η "χημεία" του συστήματος αποδίδεται σε υψηλή προσέγγιση μόνον με τους ηλεκτροστατικούς όρους, επιπλέον όροι είναι όμως απαραίτητοι όταν απαιτείται η πρόβλεψις και ερμηνεία φαινομένων υπερλέπτου υφής²⁰.

Εαν θέλουμε τώρα να εισάγουμε τη σχετική κίνηση των πυρήνων η Χαμιλτωνιανή \hat{H} (προσέγγισις Coulomb πάντα) γράφεται

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n + \hat{H}_{en} \quad (7)$$

όπου οι ηλεκτρονιακοί, πυρηνικοί και όροι αλληλεπιδράσεως είναι (σε μονάδες au)

$$\hat{H}_e = -1/2 \sum_i^N \nabla^2(i) + 1/2 \sum_{i,j}^N g(i,j) \quad (8)$$

$$\hat{H}_n = -1/2 \sum_n 1/M_n \nabla^2(i) + 1/2 \sum_{n,n'} \frac{Z_n Z_{n'}}{r_{nn'}} \quad (9)$$

$$\hat{H}_{en} = - \sum_n \sum_i \frac{Z_n}{r_{ni}} \quad (10)$$

Η αντίστοιχος καταστατική συνάρτησις Ψ η οποία προκύπτει από την επίλυση της εξισώσεως Schrödinger με τελεστή τον (7), προφανώς θα είναι συνάρτησις ηλεκτρονιακών και πυρηνικών συντεταγμένων, $\Psi(\vec{x}, \vec{R})$. Λύσις της εξισώσεως Schrödinger με την πλήρη ηλεκτροστατική Χαμιλτωνιανή (7) δεν είναι η συνήθους πρακτική στη θεωρητική χημεία λόγω τεραστίων μαθηματικών δυσκολιών. Ακολουθείται συνήθως η προσέγγισις Born-Oppenheimer^{21,22} (BO) ή συνηθεστέρα προσέγγισις των

"παγωμένων πυρήνων". Κατά την τελευταία η πλήρης μοριακή συνάρτησις Ψ αναλύεται σε σειρά γινομένων ηλεκτρονιακών συναρτήσεων Ψ_e και συναρτήσεων των πυρηνικών συντεταγμένων χ_n , αποδεικνύεται δε ότι ένα απλό γινόμενο της μορφής $\Psi_e \chi_n$ είναι αρκετό. Η ηλεκτρονιακή συνάρτησις $\Psi_e(\vec{x}) = \Psi(\vec{x})$ είναι ιδιοσυνάρτησις της εξ. (1) με αντίστοιχη Χαμιλτωνιανή τη (2), ενώ η συνάρτησις χ_n της κινήσεως των πυρήνων επιτυγχάνεται από τη λύση εξισώσεως ιδιοτιμής όπου η ηλεκτρονιακή ενέργεια $E = E(R_n)$, ιδιοτιμή της εξ. (1), χρησιμοποιείται ως δυναμικό ενεργείας εντός του οποίου κινούνται οι πυρήνες. Θα πρέπει να αναφερθή όμως ότι η κινητική ενέργεια των πυρήνων $-1/2 \sum_n 1/M_n \nabla^2(n)$ η οποία τις περισσότερες φορές μπορεί να παραληφθή εκ του ασφαλούς, παίζει σημαντικότατο ρόλο σε ορισμένα προβλήματα μοριακής φασματοσκοπίας²³ (π.χ. φαινόμενα Jahn-Teller και Renner). Σε ηλεκτρονιακές καταστάσεις με μεγάλη ενεργειακή διαφορά ΔE η προσέγγισις BO είναι πολύ καλή. Το σχετικό λάθος το οποίο εισάγεται στην ενέργεια είναι της τάξεως μεγέθους

$$\frac{m}{M} \times \frac{\Delta E \text{ δονητικών καταστάσεων}}{\Delta E \text{ ηλεκτρονιακών καταστάσεων}} \approx 10^{-7}$$

όπου M η μάζα ενός "μέσου πυρήνος" και m η μάζα του ηλεκτρονίου. Στις περιπτώσεις όμως εκείνες όπου δύο ή περισσότερες ενεργειακές καταστάσεις είναι σχεδόν εκφυλισμένες και M ελαφρός πυρήν (π.χ. υδρογόνου), η προσέγγισις της πλήρους συναρτήσεως $\Psi(\vec{x}, \vec{R})$ με έναν όρο της μορφής $\Psi(\vec{x})\chi_n(\vec{R})$ παύει να ισχύη. Το φυσικό περιεχόμενο της προηγουμένης προσεγγίσεως είναι ότι λόγω της μεγάλης διαφοράς μάζας πυρήνων-ηλεκτρονίων, οι δονήσεις των πυρήνων είναι πολύ βραδείς εν σχέσει με τις κινήσεις των ηλεκτρονίων και η καταστατική συνάρτησις των τελευταίων, $\Psi_e(\vec{x})$ μπορεί να προσδιορισθή ανεξαρτήτως της κινήσεως των πυρήνων.

Γενικώς για την προσέγγιση BO καθώς και για ορισμένες

άλλες μαθηματικές και φυσικές δυσκολίες της ηλεκτρονιακής εξίσωσης Schrödinger, εξ. (1), παραπέμπουμε στο άρθρο επισκοπήσεως του Sutcliffe²⁴. Επίσης το άρθρο επισκοπήσεως του W. Kołos²⁵ αφορά την προσέγγιση BO καθώς και τα άρθρα των Wooley-Sutcliffe²⁶, Essen²⁷ παρουσιάζουν ορισμένες καινούργιες απόψεις επί του ιδίου θέματος. Στην παρούσα μελέτη ακολουθείται η προσέγγισης BO και ειδικότερον η προσέγγισης των παγωμένων πυρήνων²⁸.

Η ηλεκτρονιακή εξίσωση Schrödinger, εξ. (1), σε μονάδες au γράφεται:

$$\left\{ \sum_i (-1/2 \nabla^2(i) - \sum_n \frac{z_n}{r_{in}}) + 1/2 \sum_{j,i}^N g(i,j) \right\} \Psi(\vec{x}) = E\Psi(\vec{x}) \quad (11)$$

όπου $\Psi(\vec{x}) \equiv \Psi_e(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N; R_N)$ και $E \equiv E(\{\vec{R}_n\})$. Η εξ. (11) αποτελεί τον ακρογωνιαίο λίθο της κβαντικής χημείας και γενικότερα της μοριακής φυσικής. Εκφράζει την κίνηση N ηλεκτρονίων εντός ηλεκτρικού πεδίου τη συμμετρία και ένταση του οποίου καθορίζει η γεωμετρία (χωρική δομή του μορίου) και τα φορτία των πυρήνων. Η γεωμετρία του μοριακού συστήματος δεν υπεισέρχεται ως καινούργια προϋπόθεση στην εξίσωση Schrödinger, απλώς προκύπτει από τις λύσεις της εξ.(11) δια ελαχιστοποίησης της ηλεκτρονιακής ενεργείας E. Η γεωμετρία καθορίζεται από τις σχέσεις $\frac{\partial E}{\partial R_n}(\{\vec{R}_n\}) = 0$.

Θεωρητικοί υπολογισμοί βασιζόμενοι στην εξ. (11) και μόνον, με μοναδικά πειραματικά δεδομένα τα μεγέθη των θεμελιωδών σταθερών e, m, \hbar καθώς και τους μαζικούς αριθμούς και τα φορτία των πυρήνων ονομάζονται υπολογισμοί *ab initio* (ή πρώτων αρχών) σε αντιδιαστολή με υπολογισμούς οι οποίοι κάνουν ελευθέρα χρήση πειραματικών δεδομένων. Οι τελευταίοι καλούνται για προφανείς λόγους *semi empirical* (ημιεμπειρικοί). Η παρούσα μελέτη αφορά υπολογισμούς *ab initio*.

ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΣΥΜΜΕΤΡΙΑΣ

Οι λύσεις της εξ.(11) για να έχουν φυσικό περιεχόμενο θα πρέπει να είναι αντισυμμετρικές. Η θεμελιακή αρχή από την οποία απορρέει η συμμετρία της αντισυμμετρίας είναι η αρχή του αδιακρίτου των αυτών σωματιδίων. Βάσει της αρχής του αδιακρίτου ισχύει

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N)|^2 = |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N)|^2 \quad (12)$$

Από την (12) προκύπτει η

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) = e^{ia} \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) \quad (13)$$

Η σχέση (13) μας διαβεβαιώνει ότι πειραματική διάταξις είναι αδύνατον να διακρίνη μεταξύ των $\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N)$ και $\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N)$. Ορίζουμε τώρα τον τελεστή εναλλαγής δύο σωματιδίων $\hat{P}(i, j)$ με τη σχέση

$$\hat{P}(i, j) \Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = \Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) \quad (14)$$

Εκ των εξ.(13) και (14) προκύπτει

$$\begin{aligned} \hat{P}(i, j) \Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) &= e^{ia} \hat{P}(i, j) \Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = \\ e^{ia} \Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) &= e^{2ia} \Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) \end{aligned} \quad (15)$$

ή και πάλι λόγω της (14)

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = e^{2ia} \Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) \quad (16)$$

ή

$$e^{2ia} = 1 \Rightarrow e^{ia} = \pm 1 \quad (17)$$

Η σχέση (17) μας λέει ότι ο παράγων a παίρνει δύο και μόνον τιμές, $a = 0$ ή $a = \pi$. Η φύσις φαίνεται να χωρίζεται το σωματιδιακό κόσμο σε δύο κατηγορίες οι οποίες διαφέρουν θεμελιακά στη φαινομενολογική τους ανταπόκριση. Σωματάρια όπου $a = 0$ περιγράφονται από συμμετρικές (ως προς την εναλλαγή συντεταγμένων δύο σωματιδίων) συναρτήσεις, ενώ σωματάρια όπου $a = \pi$ περιγράφονται από αντισυμμετρικές συναρτήσεις. Οι αντίστοιχες στατιστικές ονομάζονται Bose-Einstein (BE) και Fermi Dirac (FD):

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = \Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N), \quad a = 0 \text{ BE} \quad (18)$$

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N), \quad a = \pi, \text{ FD} \quad (19)$$

Υπογραμμίζουμε ότι η διχοτομική αυτή συμπεριφορά των σωματιδίων προέκυψε αβίαστα από την αρχή του αδιακρίτου και μόνον. Η συμπεριφορά $a = 0$ ή π συνδέεται άμεσα με το spin των σωματιδίων. Αποδεικνύεται ότι, σωματάρια με spin μηδέν ή ακέραιο θετικό αριθμό (0, 1, 2, 3, ...) ακολουθούν στατιστική BE, ενώ σωματάρια με spin ημιπεριττό αριθμό (1/2, 3/2, 5/2, ...) ακολουθούν στατιστική FD²⁹. Ο R. Feynmann σχολιάζει ως εξής την αξιοπερίεργη αυτή συμπεριφορά του φυσικού κόσμου³⁰: "Φαίνεται ότι έχουμε να κάνουμε με μία από τις ελάχιστες περιπτώσεις στη φυσική όπου κάποιος νόμος λέγεται σχετικώς απλά, αλλά για τον οποίο ουδείς έχει διατυπώσει μία αντιστοιχώς απλή και εύκολη εξήγηση. Η εξήγηση είναι βαθειά βυθισμένη στη σχετικιστική κβαντική μηχανική. Το τελευταίο

πιθανότατα σημαίνει ότι δεν καταλαβαίνουμε επαρκώς τις θεμελιακές αρχές".

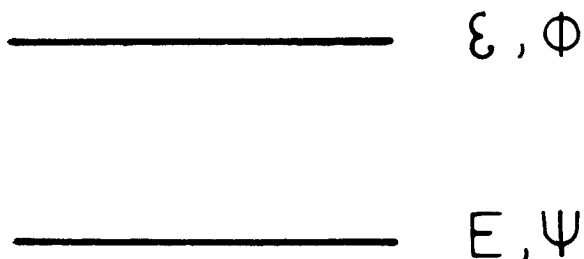
Τα ηλεκτρόνια τα οποία μας ενδιαφέρουν εδώ είναι σωματίδια spin $1/2$, άρα, χαρακτηρίζονται ως φερμιόνια δηλαδή υπακούουν στη στατιστική FD και περιγράφονται από συναρτήσεις αντισυμμετρικές, εξ. (19). Η αρχή της αντισυμμετρίας ή αρχή Pauli, εκφράστηκε για πρώτη φορά ως εμπειρικός κανόνας με σκοπό την εξήγηση της δομής των ατόμων από τον W. Pauli το 1927.

ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Η προσοχή μας συγκεντρώνεται πλέον στην επίλυση της εξ. (11) η οποία και αποτελεί την κεντρική εξίσωση της θεωρητικής χημείας. Η συνάρτησις $\Psi = \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$, ακριβέστερα το σύνολο των συναρτήσεων $\{\Psi_\mu\}$ με το αντίστοιχο φάσμα ιδιοτιμών $\{E_\mu\}$ θεωρούνται οι "ακριβείς" λύσεις του μοριακού προβλήματος. Παρόλη την απλούστευση του τελεστού \hat{H} με την ουσιαστική απαλειφή της κινήσεως των πυρήνων, η εξ. (11) δεν λύεται ακριβώς (αναλυτικώς) λόγω της παρουσίας των όρων απώσεως $g(i, j)$. Το μοναδικό "χημικό" πρόβλημα το οποίο έχει λυθεί ακριβώς (εκτός του ατόμου του υδρογόνου) είναι το ιόν H_2^+ και αυτό διότι λείπουν οι όροι $g(i, j)$. Ακόμη και σ' αυτή τη σχετικώς απλουστέρα περίπτωση του H_2^+ δεν υπάρχουν αναλυτικές εκφράσεις της ενεργείας E αλλά αριθμητικοί πίνακες³¹. Η ανάγκη λοιπόν προσεγγιστικών μεθόδων προς επίλυσιν της εξισώσεως Schrödinger είναι εύλογος. Σ' αυτά τα οποία ακολουθούν θα προσπαθήσουμε να σκιαγραφήσουμε με πολύ αδρό τρόπο τη μεθοδολογία η οποία ακολουθείται για την (πάντα) κατά προσέγγισιν λύση της εξισώσεως Schrödinger.

Προσέγγισις Hartree-Fock-Slater (HF)

Η αρχή των μεταβολών της κβαντικής μηχανικής μας βεβαιώνει ότι η αναμενόμενη τιμή της Χαμιλτωνιανής \hat{H} , $\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = E$ όπου Φ αυθαίρετος συνάρτησις είναι πάντοτε μεγαλύτερα ή ίση της αντιστοιχού ιδιοτιμής του συστήματος^{19,32} $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E$, δηλ. $E \geq E$. Χρησιμοποιούμε την αρχή των μεταβολών για τον προσδιορισμό προσεγγιστικής συναρτήσεως Φ ορισμένης συμμετρίας (π.χ. την απλή, $S = 0$, θεμελιώδη κατάσταση συστήματος) ως εξής: θεωρούμε σύνολο συναρτήσεων $\{\Phi\}$ και αφήνουμε την προηγούμενη αρχή να επιλέξη εκείνη τη συνάρτηση η οποία ελαχιστοποιεί την ενέργεια του συστήματος. Με τον τρόπο αυτό είμαστε σίγουροι ότι επιτυγχάνεται το άνω όριο της αντιστοιχού ιδιοτιμής, Σχ. 1.



Σχ. 1. Αρχή των μεταβολών, $E \geq E$.

Σύμφωνα με την αρχή των μεταβολών αν $\Delta E = E - E \rightarrow 0$ τότε και $\Phi \rightarrow \Psi$. Διαλέγοντας εκείνη των Φ η οποία δίνει τη μικρότερη διαφορά $|\Delta E|$ επιτυγχάνουμε τη βέλτιστη συνάρτηση Φ .

Σε μοριακό σύστημα N φερμιονίων το απλούστερο επιτρεπτό πρότυπο συναρτήσεως είναι η ορίζουσα κατά Slater

$$\Phi = (N!)^{-\frac{1}{2}} \|\psi_i(\vec{r}_j, \sigma_j)\| = \|\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N\| \quad (20)$$

όπου $(i, j) = 1, 2, \dots, N$ και ο συμβολισμός $\|\ \ \|$ σημαίνει ορίζουσα. Οι ποσότητες $\{\psi_i(\vec{r}_j, \sigma_j)\}$ είναι μονοηλεκτρονιακές συναρτήσεις τεσσάρων μεταβλητών $(\vec{r}_j, \sigma_j) = \vec{x}_j$. Ο παράγων $(N!)^{-\frac{1}{2}}$ εγγυάται την κανονικοποίηση της συναρτήσεως Φ ως προς τη μονάδα, $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$. Οι μονοηλεκτρονιακές συναρτήσεις $\{\psi_i\}$ είναι τα γνωστά "μοριακά τροχιακά-spin" (MOS) της κβαντικής χημείας. Συμφώνως με τα προηγούμενα έχουμε

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \quad (21)$$

και η βέλτιστη των συναρτήσεων Φ επιτυγχάνεται με το απόλυτο ελάχιστο της συναρτήσεως E . Η αναγκαία συνθήκη του ελαχίστου δίνεται από τη σχέση

$$\delta E = \delta \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = 0 \quad (22)$$

για κάθε μεταβολή των $\{\psi_i\}$ με την προϋπόθεση διατηρήσεως της συνθήκης κανονικοποίησης της Φ , δηλ.

$$\delta\langle\Phi|\Phi\rangle = 0 \quad (23)$$

Λόγω του Ερμιτιανού χαρακτήρα της Χαμιλτωνιανής \hat{H} η συνθήκη (22) γράφεται

$$\delta\langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle = \langle\delta\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle + \langle\Phi|\hat{H}|\delta\Phi\rangle = \langle\delta\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle + \langle\delta\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle^* \quad (24)$$

Η τελευταία είναι ισοδύναμος προς τη σχέση

$$\text{Re}\langle\delta\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle \quad (25)$$

όπου Re εκφράζει το πραγματικό μέρος της αντιστοίχου ποσότητας.

Η συνάρτησις Φ , εξ. (20) παρουσιάζει αμεταβλητότητα ως προς γραμμικό μετασχηματισμό των MOS $\{\psi_i\}$ μεταξύ τους, επομένως δεν αποτελεί περιορισμό η επιβολή της επιπλέον συνθήκης ότι το σύνολο των συναρτήσεων $\{\psi_i\}$ αποτελεί σύνολον ορθοκανονικό, $\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij}$, $(i,j) = 1,2,\dots,N$. Οι δείκτες (i,j) αφορούν κατηλειμμένα MOS τροχιακά ψ επιπλέον των κατειλημμένων $\{\psi_i\}$ συμβολίζονται με $\{\psi_a\}$, $a = N+1, N+2, \dots, \infty$. Το σύνολο $\{\psi_i, \psi_a\}$ αποτελεί "πλήρες" ορθοκανονικόν σύνολον συναρτήσεων. Με τον τρόπο αυτό χωρίζεται ο συναρτησιακός χώρος σε δύο μέρη ορθογωνικά μεταξύ των ψ και ψ_{\perp} πλήρων και κενών τροχιακών spin αντιστοίχως. Το άθροισμα $\psi + \psi_{\perp}$ είναι πλήρες.

Θεωρούμε τώρα τη μεταβολή $\delta\psi_i = \psi_a d\eta$, όπου $d\eta$ απειροστή σταθερά. Ο δείκτης a στη συνάρτηση ψ σημαίνει ότι η τελευταία επιλέγεται από τον κενό συναρτησιακό χώρο ψ_{\perp} . Η αντίστοιχη μεταβολή της συναρτήσεως Φ γράφεται

$$\delta\Phi = \|\psi_1\psi_2\dots\delta\psi_i\dots\psi_N\| = \|\psi_1\psi_2\dots\psi\dots\psi_N\|\delta\eta = \Phi_i^a d\eta \quad (26)$$

Ο συμβολισμός Φ_i^a σημαίνει ότι το MOS ψ_i αντικατεστάθη με το ψ_a . Χρησιμοποιώντας την (26) η (25) γράφεται

$$\text{Re}\langle \Phi_i^a | \hat{H} | \Phi \rangle d\eta^* = 0 \quad (27)$$

Η φάσις της μιγαδικής παραμέτρου $d\eta$ είναι δυνατόν να επιλεγεί καταλλήλως ώστε η ποσότης $\langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi \rangle$ να είναι πραγματικός αριθμός. Άρα η συνθήκη (23) τελικώς γράφεται

$$\langle \Phi_i^a | \hat{H} | \Phi \rangle = 0 \quad \begin{array}{l} i = 1, 2, \dots, N \\ a = N+1, \dots, \infty \end{array} \quad (28)$$

Η ανάπτυξις του μητροστοιχείου (28) συναρτήσει των τροχιακών MOS ψ λαμβανομένου υπόψιν των ιδιοτήτων των οριζουσών οδηγεί στην εξίσωση

$$\langle \Phi_i^a | \hat{H} | \Phi \rangle = \langle \psi_a | \hat{h} | \psi_i \rangle + \sum_{j=1}^N \{ \langle \psi_a \psi_j | g | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_a \psi_i | g | \psi_j \psi_i \rangle \} = 0 \quad (29)$$

Τα σύμβολα \hat{h} και g έχουν δοθεί προηγουμένως. Εισάγουμε τώρα τους τελεστές \hat{J}_j, \hat{K}_j

$$\begin{aligned} \hat{J}_j(1)\varphi(1) &= \left\{ \int \vec{d}x(2)\psi_j^*(2)g(1,2)\psi_j(2) \right\} \varphi(1) \\ \hat{K}_j(1)\varphi(1) &= \left\{ \int \vec{d}x(2)\psi_j^*(2)g(1,2)\varphi(2) \right\} \psi_j(1) \end{aligned} \quad (30)$$

ή

$$\begin{aligned} \hat{J}_j &= \langle \psi_j | g | \psi_j \rangle \varphi \\ \hat{K}_j \varphi &= \langle \psi_j | g | \varphi \rangle \psi_j \end{aligned} \quad (30')$$

Συνδυασμός των εξ. (28), (29) και (30) οδηγεί στην

ελαχιστοποίησεως της ποσότητας $\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$.

Είναι φανερό ότι στη στοιχειώδη αυτή εισαγωγή δεν είναι δυνατή εμπειριστατωμένη ανάλυσις ουδεμιάς προσεγγιστικής τεχνικής, άλλωστε αυτό δεν είναι σκοπός της παρούσης μελέτης. Η κάπως λεπτομερέστερη επεξεργασία της τεχνικής HF η οποία επιχειρείται, δεν οφείλεται μόνον στην ιστορική σημασία της μεθόδου αλλά στο ευρύτατο εννοιολογικό της περιεχόμενο και την τεράστια σημασία της στο γενικότερο χώρο της θεωρητικής χημείας και φυσικής³³. Για περισσότερες λεπτομέρειες παραπέμπουμε στη βιβλιογραφία³³⁻⁴¹.

Αποδεικνύεται ότι η ολική ηλεκτρονιακή ενέργεια στην προσέγγιση HF, $E \equiv E_{HF}$ δίνεται από τη σχέση³⁹

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N h_{ii} + 1/2 \sum_i^N \sum_j^N (J_{ij} - K_{ij}) = 1/2 \sum_i^N (\epsilon_i + h_{ii}) \quad (34)$$

όπου,

$$h_{ii} = \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle$$

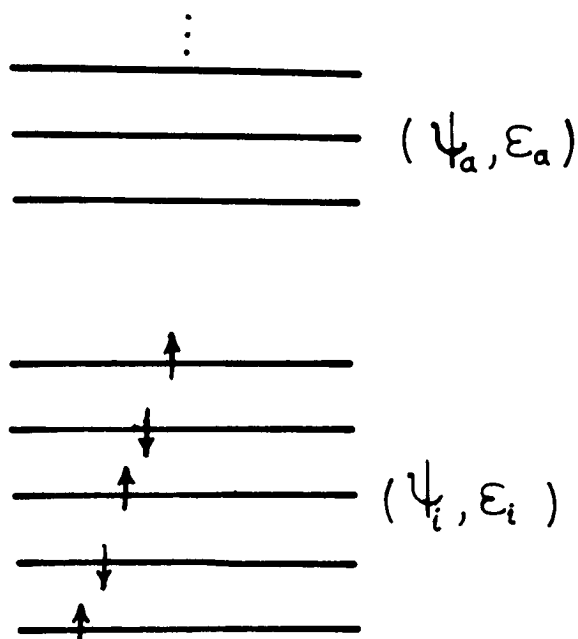
$$J_{ij} = \langle \psi_i \psi_j | g | \psi_i \psi_j \rangle = \langle \psi_i | \hat{J}_j | \psi_i \rangle \quad (35)$$

$$K_{ij} = \langle \psi_i \psi_j | g | \psi_j \psi_i \rangle = \langle \psi_i | \hat{K}_j | \psi_i \rangle \quad (36)$$

Θα πρέπει να παρατηρήσουμε ότι οι εξισώσεις HF δεν λύονται αναλυτικώς. Είναι δυνατόν όμως να λυθούν προσεγγιστικώς (και αυτό γίνεται στην πράξι) με ακρίβεια, η οποία αναλόγως του μεγέθους του αστήματος είναι δυνατόν να πλησιάση την ακριβή λύση $\Phi = \Phi_{HF}$ σε αυθαίρετο βαθμό (vide infra).

Συνοψίζοντες έχουμε να παρατηρήσουμε τα εξής: Οι συνθήκες HF, εξ. (28) ή οι εξ. (33) χωρίζουν τον συναρτησιακό μονοηλεκτρονιακό χώρο σε δύο ορθογωνικά μεταξύ τους μέρη ψ και ψ_{\perp} κατειλημμένα και κενά αντιστοίχως. Κάθε

MOS περιέχει ένα ηλεκτρόνιο του οποίου η κίνησης διέπεται από το σύνολο των εξ. (33). Ο τρόπος γραφής της συναρτήσεως Φ_{HF} ως οριζούσης Slater είναι ο απλούστερος δυνατός και προκύπτει από την προβολή του αντισυμμετρικού μέρους του γινομένου $\psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_N(N)$ ή γινομένου Hartree. Γενικώς, σε κάθε MOS ψ_i αντιστοιχεί το ενεργειακό επίπεδο ϵ_i , Σχ. 2.



Σχ. 2. Πλήρη και κενά ενεργειακά επίπεδα στο μοντέλο HF.

Η αρχή Pauli, έχοντας υπόψιν το Σχ. 2 εκφράζεται κομψότερα με τη σχέση $(\hat{a}_i^+)^2 = 0$, όπου \hat{a}_i^+ τελεστής δημιουργίας (creation operator) του επιπέδου i , ενεργείας ϵ_i .

Όπως ήδη αναφέρθη η επίλυσις των εξισώσεων HF δεν είναι εύκολη· εκτός των άλλων εξαρτάται σημαντικώς και από τη συμμετρία spin του συστήματος, δηλ. από τον αριθμό ασυζεύκτων ηλεκτρονίων και τον τρόπο κατανομής των. Η συμμετρία spin εκφράζεται με την πολλαπλότητα $2S+1$ της καταστάσεως όπου S ο ολικός κβαντικός αριθμός της στροφορμής spin. Η πολλαπλότης $2S+1$ είναι ανεξάρτητη από οποιαδήποτε άλλη συμμετρία, π.χ. συμμετρία χώρου ή από την κατάσταση διεγέρσεως του συστήματος. Η απλουστέρα των περιπτώσεων

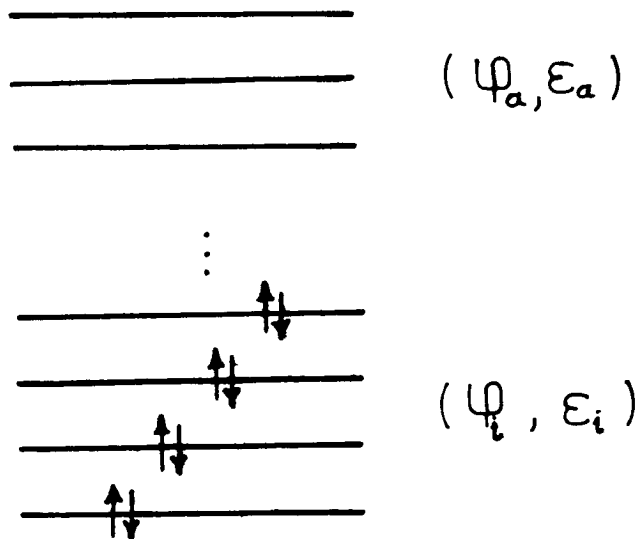
είναι εκείνη των "κλειστών" συστημάτων, όπου η πολλαπλότητα ισούται με τη μονάδα, $2S+1 = 1 \Rightarrow S = 0$, δηλ. όλα τα ηλεκτρόνια είναι συζευγμένα⁴². Στην περίπτωση αυτή έχουμε χωρικό τροχιακό, $\{\varphi_i\}$ το οποίο περιγράφει τη χωρική κατανομή δύο ηλεκτρονίων αντιθέτου spin. Στα συστήματα κλειστής στοιβάδος είναι προφανές ότι το μοριακό σύστημα περιέχει άρτιο αριθμό ηλεκτρονίων $N = 2k$ όπου k ακέραιος. Γράφουμε

$$\begin{aligned} \psi_{2i-1} &= \varphi_i \alpha \equiv \varphi_i \\ \psi_{2i} &= \varphi_i \beta \equiv \bar{\varphi}_i \end{aligned} \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (37)$$

όπου α και β συναρτήσεις spin $|1/2, 1/2\rangle$, $|1/2, -1/2\rangle$ αντιστοίχως. Βάσει των εξ. (37) η ορίζουσα Slater Φ , εξ. (20), γράφεται

$$\Phi = \|\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \dots \varphi_k \bar{\varphi}_k\| = \hat{A} \prod_i^k \varphi_i \quad (38)$$

Με τον ίδιο τρόπο ως και προηγουμένως παράγονται οι εξισώσεις HF. Το Σχ. 2 μετασχηματίζεται στην περίπτωση του κλειστού συστήματος στο Σχ. 3. Οι εξισώσεις HF γράφονται στην περίπτωση του κλειστού συστήματος:



Σχ. 3. Σύστημα κλειστής στοιβάδος στο μοντέλο HF.

$$\{-1/2 \nabla^2 - \sum_M \frac{Z_M}{r_M} + \hat{J}_i + \sum_{j(\neq i)}^k (2\hat{J}_j - \hat{K}_j)\} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (39)$$

$$\{-1/2 \nabla^2 - \sum_M \frac{Z_M}{r_M} + \sum_j^k (2\hat{J}_j - \hat{K}_j)\} \varphi_a = \varepsilon_a \varphi_a \quad (40)$$

Οι εξ. (39) και (40) προσδιορίζουν τις ενέργειες και τη μορφή των κατηλειμμένων και μη τροχιακών $\{\varphi_i, \varepsilon_i\}$, $\{\varphi_a, \varepsilon_a\}$ αντιστοίχως. Η ολική ηλεκτρονιακή ενέργεια του συστήματος δίνεται από σχέση, η οποία είναι ειδική περιπτώσεις της εξ. (34):

$$E_{HF} = 2 \sum_i^k h_{ii} + \sum_i^k \sum_j^k (2J_{ij} - K_{ij}) = \sum_i^k (h_{ii} + \varepsilon_i) \quad (41)$$

Τα μητροστοιχεία J_{ij} , K_{ij} υπολογίζονται ως προς τα τροχιακά χώρου $\{\varphi_i\}$.

Τα "ανοικτά" συστήματα, δηλ. συστήματα ασυζεύκτων ηλεκτρονίων ($S \neq 0$) παρουσιάζουν ποικίλο αριθμό δυσκολιών συμμετρίας (βλ. π.χ. παραπομπή 39) οι οποίες δεν είναι δυνατόν να εκτεθούν εδώ. Οι δυσκολίες των ανοικτών συστημάτων αντιμετωπίστηκαν συστηματικώς για πρώτη φορά από τον Roothaan το 1960⁴³, ενώ ακόμη εκκρεμεί γενικός τρόπος αντιμετώπισεώς των. Είναι φανερό ότι η συνάρτησις HF, Φ_{HF} είναι πολύ απλουστέρα της Ψ και συνεπώς δεν είναι ικανή να περιγράψει με πληρότητα το αντίστοιχο μοριακό σύστημα. Το ουσιαστικό λάθος εισάγεται με την ανεξάρτητο περιγραφή κάθε ηλεκτρονίου από τις συναρτήσεις $\{\psi_i\}$ ή $\{\varphi_i\}$. Βεβαίως, η αρχή της αντισυμμετρίας διορθώνει σε μεγάλο βαθμό την κατάσταση αλλά όχι επαρκώς. Παρόλα αυτά η μέθοδος HF μπορεί να θεωρηθή ως καλή σχετικώς προσέγγισις η οποία στις περισσότερες των περιπτώσεων δίνει πολύ χρήσιμα αποτελέσματα¹³, εξακολουθή δε να είναι ο ακρογωνιαίος λίθος των θεωρητικών υπολογισμών

στη χημεία, ειδικότερα στους μοριακούς υπολογισμούς μεγάλων συστημάτων όπου η εφαρμογή μεθόδων συσχετίσεως είναι σχεδόν αδύνατος.

Προσεγγιστικές λύσεις των εξισώσεων HF (ανοικτών ή κλειστών συστημάτων) επιτυγχάνονται κατόπιν διασπάσεως των (αγνώστων) συναρτήσεων $\{\varphi_i\}$ ως προς σύνολο γνωστών συναρτήσεων $\{x_r\}$ ^{44,45}. Οι τελευταίες καλούνται "βασικό σύνολο" συναρτήσεων (τα γνωστά "ατομικά" τροχιακά της χημείας)

$$\varphi_i = \sum_{r=1}^M c_{ri} x_r . \quad (42)$$

Με την προϋπόθεση ότι οι συναρτήσεις $\{x_r\}$, $r = 1, 2, \dots, \infty$ αποτελούν πλήρες σύνολο, κάθε μονοηλεκτρονιακή συνάρτησις είναι δυνατόν να παρασταθή υπό του αθροίσματος (42), αρκεί το άθροισμα να περιέχει ικανό αριθμό όρων. Το είδος των γνωστών συναρτήσεων $\{x_r\}$, ο αριθμός τους M στο άθροισμα (42) καθώς και ο τρόπος χρησιμοποίησής των είναι θεμελιακού χαρακτήρος στην όλη διαδικασία υπολογισμού των κυματοσυναρτήσεων^{46,47}. Η χρησιμοποίησις του ansatz (42) οδηγεί σε εξισώσεις HF μητρών^{43-45,39} αντίστοιχες των διαφορικών εξ.(33):

$$\mathbb{F} \phi_i = \varepsilon_i \mathcal{S} \vec{\phi}_i \quad (43)$$

όπου οι μήτρες Fock \mathbb{F} και υπερκαλύψεως \mathcal{S} ορίζονται από τις σχέσεις

$$(\mathbb{F})_{ij} = \langle x_i | \hat{F} | x_j \rangle \quad (44)$$

$$(\mathcal{S})_{ij} = \langle x_i | x_j \rangle \quad (45)$$

και $\vec{\phi}_i$ είναι η μήτρα στήλης των αγνώστων συντελεστών $\{c_{ri}\}$ $r = 1, 2, \dots, M$ οι οποίοι καθορίζουν τα τροχιακά $\{\varphi_i\}$, εξ. (42). Οι εξ. (43), είναι εξισώσεις μητρών ιδιοτιμής συστήματος κλειστής στοιβάδος, οι αντίστοιχες εξισώσεις ανοικτών

συστημάτων είναι περιπλοκότερες (βλ. π.χ. παραπομπή 39, σ. 253-264). Οι εξ. HF μητρών του τύπου (43) λύνονται με τη μέθοδο του αυτοσυνεπούς πεδίου (Self Consistent Field, SCF) διότι ο τελεστής \mathcal{F} είναι συνάρτησις των αγνώστων συντελεστών $\{\vec{\phi}_i\}$, $\mathcal{F}(\{\vec{\phi}_i\})$, (εξ. 32). Κατ'αυτήν ένα αρχικό σύνολο συντελεστών $\{\vec{\phi}_i\}_0$ επιλέγεται με "φυσικά" κριτήρια ή και "τυχαίως". Σχηματίζονται οι μήτρες Fock και υπερκαλύψεως $(\mathcal{F})_0$ και $(\mathcal{S})_0$, επιλύονται (διαγωνιοποιούνται) οι εξ. (43) και επιτυγχάνεται ένα νέο βελτιωμένο σύνολο συντελεστών $\{\vec{\phi}_i\}_1$. Η προηγούμενη πορεία επαναλαμβάνεται ν φορές ούτως ώστε οι διαφορές των συντελεστών $\{\vec{\phi}_i\}_\nu - \{\vec{\phi}_i\}_{\nu-1}$ να είναι ίσες ή μικρότερες προκαθορισμένου ορίου ανοχής δ . Στο σημείο αυτό τερματίζεται η διαδικασία SCF και οι συντελεστές $\{\vec{\phi}_i\}_\nu$ καθορίζουν τις λύσεις SCF των εξισώσεων HF. Σχηματικώς έχουμε

$$\{\vec{\phi}_i\}_0 \rightarrow (\mathcal{F})_0, (\mathcal{S})_0 \rightarrow \{\vec{\phi}_i\}_1 \rightarrow (\mathcal{F})_1, (\mathcal{S})_1 \rightarrow \{\vec{\phi}_i\}_2 \rightarrow \dots$$

$$\{\vec{\phi}_i\}_{\nu-1} \rightarrow (\mathcal{F})_{\nu-1}, (\mathcal{S})_{\nu-1} \rightarrow \{\vec{\phi}_i\}_\nu \rightarrow \text{λύσεις SCF} \quad (46)$$

\longleftarrow σύγκρισις \longrightarrow

Η ταχύτης συγκλίσεως της διεργασίας SCF, δηλ. του μεγέθους του αριθμού ν , είναι πολύπλοκος συνάρτησις του είδους του μοριακού συστήματος (ανοικτό ή κλειστό, φορτισμένο θετικώς ή αρνητικώς, συμμετρία καταστάσεως κλπ.) των αρχικών συντελεστών $\{\vec{\phi}_i\}_0$ καθώς και των λεπτομερειών της μεθόδου SCF που ακολουθείται. Η λύσις SCF Φ_{SCF} πλησιάζει την ακριβή λύση Φ_{HF} με την αύξηση των όρων της σειράς (42). Στο όριο $M \rightarrow \infty$ $\Phi_{SCF} = \Phi_{HF}$, $E_{SCF} = E_{HF}$. Η ακρίβεια με την οποία επιτυγχάνεται η Φ_{SCF} εάν δηλ. πλησιάσει ικανοποιητικώς την Φ_{HF} είναι πρωταρχικής σημασίας για την περαιτέρω βελτίωση της κυματοσυναρτήσεως μέσω μεθόδων συσχετίσεως.

Μέθοδοι συσχετίσεως ή μέθοδοι CI (Configuration Interaction)

Με τη διεύρυνση των σκοπών της κβαντικής χημείας πέρα από τη θεώρηση σταθερών μοριακών συστημάτων πλησίον του σημείου ισορροπίας των, δηλαδή σε υπολογισμούς διηγευμένων καταστάσεων, δυναμικών επιφανειών, ελευθέρων ριζών, μεταβατικών καταστάσεων τα μειονεκτήματα της μεθόδου HF προβάλλονται σαφέστατα. Το ενεργειακό λάθος της συναρτήσεως HF, Φ_{HF} η οποία επιτυγχάνεται στο όριο $M \rightarrow$ μεγάλων αριθμών της εξ. (42) σε σύγκριση με την ακριβή λύση E της εξισώσεως Schrödinger, ονομάζεται σφάλμα συσχετίσεως⁴⁸, ϵ_c

$$\epsilon_c = E - E_{HF} \quad (47)$$

Το σφάλμα ϵ_c είναι πάντοτε αρνητικό και αντανακλά το γεγονός ότι η Χαμιλτωνιανή (ή Χαμιλτωνιανές) HF, \hat{F} , περιέχει το μέσο όρο και όχι το "στιγμιαίο" διηλεκτρονικό δυναμικό με αποτέλεσμα να παραλείπονται συσχετίσεις μεταξύ των κινήσεων των ηλεκτρονίων. Η ενέργεια συσχετίσεως ϵ_c είναι συνήθως μικρό κλάσμα της ολικής ενεργείας του μοριακού συστήματος, μικροτέρα του 1%¹³ (π.χ. -0.5% στο H_2O). Τη Χημεία όμως ενδιαφέρουν μικρές διαφορές ενεργείας όπως μεταξύ ηλεκτρονιακών καταστάσεων διαφόρων γεωμετρικών ή ενεργειών συνδέσεως (η ενέργεια συνδέσεως του H_2O είναι το 0.5% της ολικής του ενεργείας) και οι διαφορές αυτές επηρεάζονται δραματικώς από το μέγεθος της ϵ_c . Η ανάγκη λοιπόν βελτιώσεως της Φ_{HF} είναι προφανής.

Η πλέον συνηθισμένη μέθοδος βελτιώσεως της Φ_{HF} (ή Φ_{SCF}) είναι η μέθοδος CI (Configuration Interaction ή Configuration Mixing)· η τελευταία βασίζεται στην αρχή των μεταβολών και το θεώρημα MacDonald⁴⁹. Για λεπτομέρειες επί του τεραστίου πεδίου των μεθόδων συσχετίσεως παραπέμπουμε στο άρθρο επισκοπήσεως του Shavitt⁵⁰ και στην εκτενή βιβλιογραφία του. Η αρχή της μεθόδου είναι απλή· θεωρούμε ως

"πρώτη" προσέγγιση τη συνάρτηση $\Phi_{HF} \equiv \Phi_0 \equiv \Psi(1)$. Σύμφωνα με την αρχή των μεταβολών η προσθήκη στη Φ_0 μιας επιπλέον συναρτήσεως καταλλήλου συμμετρίας οπωσδήποτε βελτιώνει τη Φ_0 και το απόλυτο σφάλμα, $|\epsilon_c|$ ελαττούται. Άρα, η συνάρτησις

$$\Psi(2) = C_0\Phi_0 + C_1\Phi_1 \quad (48)$$

με αντίστοιχη ενέργεια την $E(2) = \langle \Psi(2) | \hat{H} | \Psi(2) \rangle$ είναι καλύτερα της Φ_0 , δηλ. $E(2) \leq E_{HF}$. Γενικεύοντας την εξ. (48) γράφουμε

$$\Psi(n) = \sum_{I=0}^n C_I \Phi_I \quad (49)$$

Αποδεικνύεται ότι του $n \rightarrow \infty$, $\Psi(n) \rightarrow \Psi$ και $E(n) \rightarrow E$ όπου (Ψ, E) η ακριβής λύσις της εξ. (11). Οι συναρτήσεις $\{\Phi_I\}$ προσδιορίζονται από τις λύσεις των εξισώσεων HF, δηλ. από το σύνολο των συναρτήσεων $\{\phi_i, \phi_a\}$ $i = 1, 2, \dots, N$, $a = N+1, \dots, \infty$, ακριβέστερον δε το σύνολο βάσεως $\{x_{ri}\}$, ενώ οι γραμμικοί συντελεστές $\{C_I\}$ μεταβάλλονται έως ότου η συνάρτησις $E(\Psi(n))$ παραμένει στάσιμη, $\delta E(\Psi(n)) = 0$. Αποτέλεσμα της ανωτέρω διεργασίας είναι οι εξισώσεις μητρών

$$\vec{H}\vec{\mathcal{C}} = E\vec{\mathcal{A}}\vec{\mathcal{C}} \quad (50)$$

όπου οι ποσότητες \vec{H} , $\vec{\mathcal{A}}$ είναι Ερμιτιανές μήτρες οριζόμενες από τις σχέσεις

$$(\vec{H})_{KL} = \langle \Phi_K | \hat{H} | \Phi_L \rangle \quad (51)$$

$$(\vec{\mathcal{A}})_{KL} = \langle \Phi_K | \Phi_L \rangle \quad (52)$$

Η μήτρα στήλης $\vec{\mathcal{C}}$ αποτελείται από τους συντελεστές $\{C_I\}$

οι οποίοι είναι και οι πραγματικοί άγνωστοι των εξ. (50). Οι συναρτήσεις $\{\Phi_I\}$ σχεδόν πάντα επιλέγονται ορθοκανονικές, επομένως $(A)_{KL} = \delta_{KL}$ ή $A = \mathbb{1}$ και οι εξ. (50) γράφονται

$$H \vec{\Phi} = E \vec{\Phi} \quad (53)$$

Η διαγωνιοποίηση, των εξ. (50) ή (53) οδηγεί στον υπολογισμό σειράς ιδιοτιμών $E, E_1 < E_2 < \dots$ της αυτής συμμετρίας⁴⁹ και των συντελεστών $\{C_I\}$ δηλ. της συναρτήσεως $\Psi(n)$, εξ. (49).

Η μέθοδος CI είναι καταρχάς απολύτως γενική και έχει τη δυνατότητα στο όριο να παρέχει τις ακριβείς λύσεις της εξισώσεως Schrödinger. Δεν είναι απαλλαγμένη όμως μαθηματικών και υπολογιστικών δυσκολιών οι οποίες καθιστούν πολλές φορές την εφαρμογή της πολύ δύσκολη⁵⁰. Ένα από τα προβλήματα της "απλής" μεθόδου CI είναι και ο τεράστιος αριθμός όρων n ο οποίος απαιτείται προς επίτευξιν συναρτήσεως ικανοποιητικής ακριβείας. Αριθμοί n της τάξεως 10^5 δεν είναι ασυνήθιστοι στην πρόσφατη βιβλιογραφία. Αυτό απαιτεί τη διαγωνιοποίηση μητρών H της αυτής τάξεως, $10^5 \times 10^5$, με αποτέλεσμα να προκύπτουν σοβαρές υπολογιστικές δυσκολίες.

Προς αποφυγήν των δυσκολιών συγκλίσεως της μεθόδου CI και με σκοπό τον υπολογισμό συμπυκνωμένων και πλέον ευχρήστων κυματοσυναρτήσεων⁵¹, τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο η μέθοδος (ή μέθοδοι) MCSCF^{52,53} (Multiconfigurational SCF). Η τελευταία αποτελεί γενικότερα τεχνική CI όπου συγχρόνως βελτιστοποιούνται οι συντελεστές $\{C_I\}$ της σειράς (49) αλλά και τα τροχιακά $\{\varphi_i, \varphi_a\}$ δηλ. οι συντελεστές $\{c_{ri}\}$ της σειράς (42). Οι MCSCF εξισώσεις είναι πολύ πιο δύσκολες των εξ. (33) διότι είναι γενικευμένες εξισώσεις Hartree-Fock-CI. Δηλ. όχι μόνον απαιτείται η λύσις εξισώσεων CI του τύπου (53) προς υπολογισμόν των συντελεστών $\{C_I\}$, αλλά και εξισώσεων της μορφής

$$H_i(\vec{\phi}_m, \vec{\phi}_k) \vec{\phi}_i = \epsilon \vec{\phi}_i + \sum_j \epsilon_{ij} \vec{\phi}_j \quad (54)$$

Οι εξ. (54) είναι εξισώσεις μητρών. F είναι γενικευμένος τελεστής Fock, συνάρτησις των αγνώστων συντελεστών $\{\tilde{c}_m\}$ $\{\tilde{c}_k\}$ των σειρών (49) και (42) αντιστοίχως, $(S)_{ij} = \langle x_i | x_j \rangle$. Οι συντελεστές ϵ και ϵ_{ij} προκύπτουν από τους ορθοκανονικούς περιορισμούς $\phi_i + \beta c_j = \delta_{ij}$. Η επίλυσις των εξ. (54) ακολουθεί τεχνικές SCF. Παρόλη την τεράστια, πράγματι, πολυπλοκότητα των εξισώσεων MCSCF ο μικρός συνήθως αριθμός όρων ο οποίος απαιτείται στη σειρά CI για την ικανοποιητική περιγραφή συστημάτων διαφόρων τύπων π.χ. 1000 όρους ή 100 ή ακόμη και 2 όρους^{53,54} καθιστά τη μέθοδο όλο και περισσότερο δημοφιλή.

Οι υπολογισμοί οι οποίοι ακολουθούν στα επόμενα κεφάλαια είναι του τύπου MCSCF.

ΜΟΡΙΑΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ CH ΚΑΙ CH₂

Το καρβένιο (μεθυλένιο) CH₂, αποτελεί θεμελιακή οργανική μονάδα δομήσεως, είναι δε το λεπτομερέστατο μελετηθέν πολυατομικό μόριο της θεωρητικής χημείας^{55,56}, ίσως και το πλέον εξαντλητικώς μελετηθέν μοριακό σύστημα εκτός του μορίου H₂. Η θεμελιώδης κατάσταση του CH₂ είναι τριπλή, συμμετρίας ³B₁ η δε αμμέσως υψηλότερας ενεργείας είναι μονή, συμμετρίας ¹A₁. Στο μοντέλο Hartree-Fock οι δύο καταστάσεις προέρχονται από τις ηλεκτρονιακές κατανομές

$$|{}^3B_1\rangle = \hat{A}\{1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^1 b_1^1\}$$

και

(55)

$$|{}^1A_1\rangle = \hat{A}\{1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2\}$$

(Με τα σύμβολα $|{}^3B_1\rangle$ και $|{}^1A_1\rangle$ εννοούμε κυματοσυναρτήσεις αντιστοιχίου συμμετρίας). Το μόριο είναι μη ευθύγραμμο με γωνία $\theta = \text{H}\hat{\text{C}}\text{H} = 134^\circ$ στην κατάσταση $|{}^3B_1\rangle$ ⁵⁶. Η διαφορά ενεργείας ΔE μεταξύ της μονής και τριπλής καταστάσεως είναι -10 kcalmol^{-1} .

Η θεμελιώδης κατάσταση του διατομικού καρβινίου CH είναι συμμετρίας ²Π η οποία στην προσέγγιση HF περιγράφεται από την κυματοσυνάρτηση

$$|{}^2\Pi\rangle = \hat{A}\{1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^1\}$$

(56)

Η πρώτη διηγευμένη κατάσταση του CH απέχει -16 kcalmol^{-1} από την ²Π και είναι συμμετρίας ⁴Σ⁻⁵⁷:

$$|{}^4\Sigma^-\rangle = \hat{A}\{1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi^2\}.$$

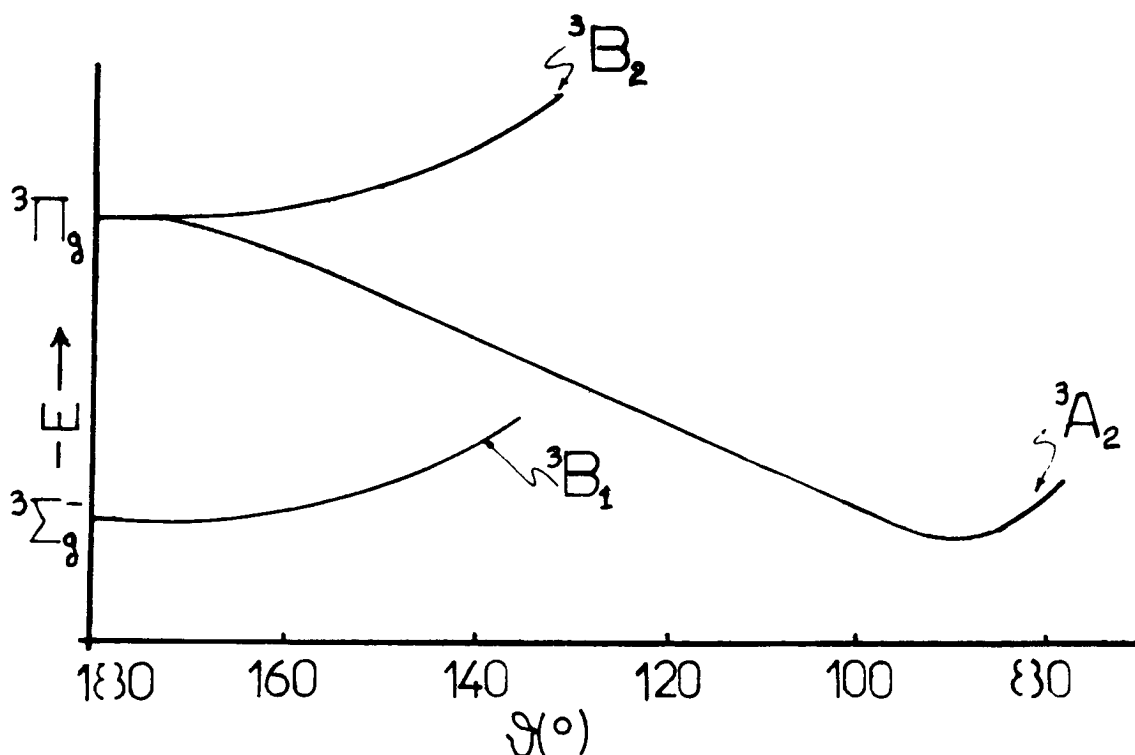
(57)

Αντικατάστασις των ατόμων υδρογόνου με άτομα λιθίου Li στις προηγούμενες ενώσεις οδηγεί στις τυπικές οργανομεταλλικές ενώσεις, διλιθοκαρβένιο CLi₂ και μονολιθικαρβένιο

CLi αντιστοιχώς. Παρόλο το εγγενές ακαδημαϊκό ενδιαφέρον των ανωτέρω ενώσεων⁵⁸ δεν υπάρχουν μέχρι στιγμής πειραματικά δεδομένα⁵⁹ και μόνον δύο (2) δημοσιεύσεις θεωρητικών, ab initio, υπολογισμών εμφανίσθησαν προσφάτως^{60,61}. Εξ' αυτών μόνον η τελευταία απευθύνεται και στο σύστημα CLi εκτός του CLi₂. Αναφέρουμε τα σπουδαιότερα αποτελέσματα των προαναφερθέντων υπολογισμών⁶¹ τα οποία και συνδέονται με την παρούσα εργασία.

Οι πρώτοι υπολογισμοί στο σύστημα CLi₂ έδειξαν ότι (α) ο χημικός δεσμός άνθρακος λιθίου, C-Li είναι ιοντικού χαρακτήρος, (β) ότι η θεμελιώδης ηλεκτρονιακή κατάσταση είναι συμμετρίας $^3\Sigma_g^-$, δηλ. το μόριο είναι γραμμικό. Δια συμμετρικής κάμψως ($\text{Li}\hat{\text{C}}\text{Li} < 180^\circ$) η κατάσταση $^3\Sigma_g^-$ μεταπίπτει στην 3B_1 με σύγχρονη αύξηση ενεργείας, Σχ. 4 και (γ) η πρώτη διεγερμένη κατάσταση -20 Kcalmol^{-1} υψηλότερα ενεργειακώς είναι συμμετρίας $^3\Pi_g(3)$. Οι πολύ μεγαλύτερας ακριβείας υπολογισμοί οι οποίοι ακολούθησαν⁶¹ στο σύστημα CLi₂, επιβεβαίωσαν κατ' αρχάς τον ιοντικό χαρακτήρα του δεσμού C-Li καθώς και την ύπαρξη της πρώτης διεγερμένης καταστάσεως $^3\Pi_g(3)$, αλλά ανακάλυψαν και την κατάσταση 3A_2 προερχόμενη από την αντίστοιχη γραμμική $^3\Pi_g(3)$, Σχ. 4. Το ενδιαφέρον της καταστάσεως 3A_2 είναι ότι (α) ενεργειακώς είναι πρακτικώς εκφυλισμένη με την $^3\Sigma_g^-$. Η ακρίβεια των υπολογισμών μας δεν επιτρέπει την ενεργειακή διάκριση μεταξύ των δύο καταστάσεων, αν και δι εφαρμογής της σχέσεως Davidson^{62,63} η κατάσταση 3A_2 προβλέπεται $-0.2 \text{ kcalmol}^{-1}$ χαμηλότερα της $^3\Sigma_g^-$ (β). Η γεωμετρία του μορίου στην κατάσταση 3A_2 είναι μάλλον ακραία : η γωνία $\theta = \text{Li}\hat{\text{C}}\text{Li}$ είναι -90° , Σχ. 4.

Στο σύστημα CLi⁶¹ ευρέθη αντιστροφή των δύο χαμηλότερων ενεργειακών του καταστάσεων, εν σχέσει με το μητρικό μόριο CH. Δηλαδή, η $^4\Sigma^-$ κατάσταση είναι η θεμελιώδης και η $^2\Pi$ η πρώτη διεγερμένη. Παρομοία αντιστροφή καταστάσεων ευρέθη και μεταξύ των συστημάτων SiH και SiLi



Σχ. 4. Σχηματική γραφική παράστασις της ενεργειακής μεταβολής E συναρτήσει της γωνίας $\theta = \text{LiCLi}$ στο σύστημα CLi_2 .

Ακριβείας *ab initio* υπολογισμοί επί του SiH ⁶⁴ και σε πλήρη συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα⁶⁵, έδειξαν ότι η θεμελιώδης κατάσταση είναι συμμετρίας $^2\Pi$ με πρώτη διηγερμένη την $^4\Sigma^-$, αποτέλεσμα εναρμονιζόμενο με εκείνο του CH . Παρομοίως ακριβείας υπολογισμοί επί του SiLi ⁶⁴ παρουσιάζουν αντιστροφή των δύο πρώτων ενεργειακών καταστάσεων εν σχέσει με το SiH : θεμελιώδης η $^4\Sigma^-$ και πρώτη διηγερμένη η $^2\Pi$, σε συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα επί του CLi . Δυστυχώς στερούμεθα πειραματικών αποτελεσμάτων επί του SiLi ⁶⁶.

Τα προαναφερθέντα αποτελέσματα είναι αυτά τα οποία μας οδήγησαν στη μελέτη των συστημάτων CNa και CNa₂, φυσικών προεκτάσεων των CLi και CLi₂. Οι ουσιαστικές ερωτήσεις προς απάντησιν είναι: (α) Η θεμελιώδης κατάσταση του CNa είναι η ³A₂ και πού βρίσκεται ενεργειακώς σχετικώς με την ³Σ_g⁻, η οποία αναμφιβόλως είναι χαμηλή ηλεκτρονιακή κατάσταση; (β) Παρουσιάζεται η ίδια αντιστροφή καταστάσεων στο σύστημα CNa με εκείνα των CLi και SiLi; Και προφανώς (γ) για ποιο λόγο προκαλούνται οι σημαντικότερες αυτές διαφορές με την αντικατάσταση του ατόμου του υδρογόνου με αλκαλιμέταλλο; Παρεπιπτόντως, σημειώνουμε ότι τα μόρια CNa και SiLi είναι ισοηλεκτρονιακά.

ΒΑΣΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ ΛΕΠΤΟΜΕΡΕΙΕΣ

Ο όρος "βασικό σύνολο" (ή θεμελιακό σύνολο συναρτήσεων) είναι η μετάφρασις του όρου "basis set" (bs), είναι δε οι συναρτήσεις $\{x_r\}$ $r=1,2,\dots$ των εξ. (42). Όπως ήδη αναφέρθη ο ρόλος τους όσον αφορά την ακρίβεια των υπολογισμών ως και την ικανότητα συγκλίσεως της σειράς CI, εξ. (49), είναι ουσιαστικός. Πρακτικώς, δύο τύποι συναρτήσεων bs είναι εν χρήσει στους μοριακούς υπολογισμούς: Συναρτήσεις κατά Slater και συναρτήσεις κατά Gauss, οι οποίες επροτάθησαν για πρώτη φορά από τον Slater⁶⁷ και Boys⁶⁸ αντιστοίχως. Τα τροχιακά τύπου Slater (STO) είναι συναρτήσεις του τύπου

$$s = N r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (58)$$

όπου N παράγων κανονικοποιήσεως, n ο κύριος κβαντικός αριθμός, ζ ο παράγων προασπίσεως και r είναι η απόσταση από το άτομο όπου η συνάρτησις s είναι τοποθετημένη.

Στις συναρτήσεις STO η γωνιώδης εξάρτησις εισάγεται δια πολλαπλασιασμού των με τη σφαιρική αρμονική $Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)$.

Τα τροχιακά Gauss (GTO) και ειδικότερον GTO καρτεσιανού τύπου, είναι συναρτήσεις της μορφής

$$g = M x^{\mu} y^{\nu} z^{\rho} e^{-\alpha r^2} \quad (59)$$

όπου M παράγων κανονικοποιήσεως και μ, ν, ρ ακέραιοι αριθμοί. Επί παραδείγματι εάν $\nu = \rho = 0$, $\mu = 1$, η συνάρτησις (59) είναι συμμετρίας p_x . Για περισσότερες λεπτομέρειες επί των συναρτήσεων bs παραπέμπουμε στη βιβλιογραφία^{13,46,69,70}.

Οι συναρτήσεις GTO είναι οι πλέον δημοφιλείς στους μοριακούς υπολογισμούς διότι ολοκληρώματα ως προς GTO υπολογίζονται ταχύτατα, εν αντιθέσει με τα ολοκληρώματα ως προς συναρτήσεις STO. Το μειονέκτημα των συναρτήσεων GTO είναι ότι απαιτούνται πολύ περισσότερες συναρτήσεις GTO

εν συγκρίσει με τις "φυσικότερες" (π.χ. τριπλάσιες) συναρτήσεις STO στη σειρά (42) για τον αυτό περίπου βαθμό συγκλίσεως^{46,70}. Οι υπολογισμοί οι οποίοι αναφέρονται στην παρούσα μελέτη έγιναν αποκλειστικώς με καρτεσιανά τροχιακά GTO, σχέσις (59).

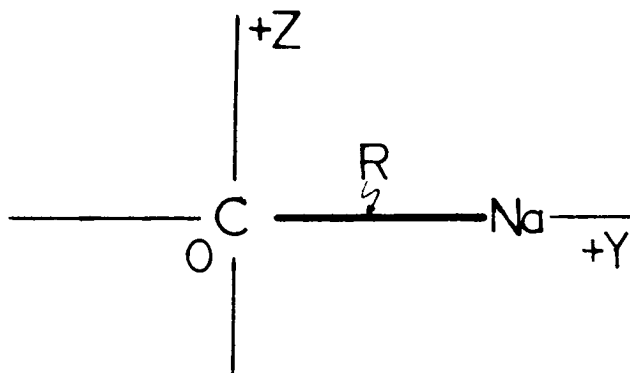
Για το άτομο του άνθρακος χρησιμοποιήθη το bs της συλλογής του Duijneveldt⁷¹ εκτάσεως (11s,6p) "εμειώθη" δε (contraction)^{72,73} κατά το σχήμα Raffenetti⁷⁴ εις [5s,3p]. Βάσει αυτού του bs η ενέργεια SCF του ατόμου του άνθρακος στη θεμελιώδη του ³P κατάσταση είναι $E_{SCF}({}^3P) = -37.68802$ h, μόλις 0.00060h υψηλότερα της αντιστοίχου ενεργείας HF. Για το άτομο του νατρίου εχρησιμοποιήθη το bs των McLean-Chandler⁷⁵. το αρχικό "πρωτογενές" (primitive) bs εκτάσεως (12s,9p) εμειώθη κατά Raffenetti⁷⁴ εις [6s,4p]. Οι SCF ενέργειες του Na στις καταστάσεις ²S και ²P, θεμελιώδης και πρώτη διηγερμένη αντιστοίχως είναι $E_{SCF}({}^2S) = -161.85398$ h και $E_{SCF}({}^2P) = -161.78133$ h. Η ακριβής ενέργεια HF στην κατάσταση ²S είναι $E_{HF}({}^2S) = -161.85889$ h. Η υπολογισθείσα ενέργεια διεγέρσεως $\Delta E({}^2S \rightarrow {}^2P)_{SCF} = -161.78133 - (-161.85318)h = 0.07265h = 1.977$ eV, συγκρίνεται ευμενώς με την αντίστοιχη πειραματική 2.103 eV⁷⁶. Το κάπως μεγαλύτερο σύνολο συναρτήσεων bs του Huzinaga⁷⁷ (12s,8p), με την ίδια μείωση [6s,4p], παρόλο που υπολογίζει $E_{SCF}({}^2S) = -161.85518$ h δηλ. ενέργεια χαμηλότερα κατά -0.001 h από τις συναρτήσεις bs των McLean-Chandler⁷⁵ (άρα καλύτερα συνάρτηση $|{}^2S\rangle$) αποτυγχάνει στην πρόβλεψη της μεταπτώσεως $\Delta E({}^2S \rightarrow {}^2P)$. Η αποτυχία του bs Huzinaga μαθηματικώς σημαίνει ότι το σύνολο των συναρτήσεων δεν είναι ικανό να "καλύψη" επαρκώς το συναρτησιακό χώρο των διανυσμάτων $|{}^2S\rangle$ και $|{}^2P\rangle$. Η προηγούμενη εμπειρία μας με τα μόρια ClI, ClI₂ καθώς και σχετική διερεύνησις με τα παρόντα συστήματα (vide infra), μας βεβαιώνει ότι συναρτήσεις υψηλότερας στροφορμής (d,f,...) δεν παίζουν ουσιαστικό ρόλο στα εν λόγω συστήματα και για τους σκοπούς της παρούσης εργασίας. Στο σύστημα CN₂ ο περιορισμός των υπολογισμών

στον ατομικό χώρο sp με το προαναφερθέν bs κατά McLean-Chandler για το άτομο του Na , οδηγεί σε 107 πρωτογενείς συναρτήσεις Gauss οι οποίες συμπυκνώνονται σε 50 με τη διαδικασία της μειώσεως⁷⁴.

Όλοι οι υπολογισμοί διεξήχθησαν στον ηλεκτρονικό υπολογιστή CYBER 750 του Πολιτειακού Πανεπιστημίου Michigan των Η.Π.Α. με το πρόγραμμα ALIS των Ruedenberg et al⁷⁸. Έγιναν υπολογισμοί του τύπου Hartree-Fock, CI και MCSCF-CI (vide supra). Η ουσιαστική ιδέα στους υπολογισμούς MCSCF της ομάδος Ruedenberg⁷⁸ είναι η δυνατότης καταμερισμού των ηλεκτρονίων του μοριακού συστήματος σε δύο ομάδες: ηλεκτρόνια "σθένους" ή ενεργά (ηλεκτρόνια υψηλής σχετικής ενεργείας) και ηλεκτρόνια "πυρήνος" ή κατά κάποιο τρόπο μη ενεργά ηλεκτρόνια. Βεβαίως, ο καταμερισμός των μοριακών ηλεκτρονίων σε ηλεκτρόνια σθένους και πυρήνος δεν είναι πάντοτε προφανής ή δυνατός, αλλά με κάποιο πρακτικό συντηρητισμό ο διαχωρισμός είναι εφικτός στις περισσότερες των περιπτώσεων. Επί παραδείγματι, δεν υπάρχει αμφιβολία ότι τα ατομικά $1s^2$ ηλεκτρόνια όλων των στοιχείων με $Z \geq 3$ δεν μεταβάλλονται ουσιαστικά από το ένα μοριακό σύστημα στο άλλο⁷⁹. Με τα πυρηνικά ηλεκτρόνια "παγωμένα"⁸⁰ ο αριθμός των δραστικών ηλεκτρονίων μειούται σημαντικώς με αποτέλεσμα MCSCF κυματοσυναρτήσεις ποιότητας να είναι προσιτές για σχετικώς πολύπλοκα μοριακά συστήματα. Τα αριθμητικά μας αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι η "φυσική" των συστημάτων CNa και CNa_2 περιέχεται στις κυματοσυναρτήσεις MCSCF, με την ουσιαστική προϋπόθεση ότι οι πλέον ενδιαφέρουσες για το σύστημα συναρτήσεις $\{\Phi_I\}$ περιέχονται στη σειρά (49).

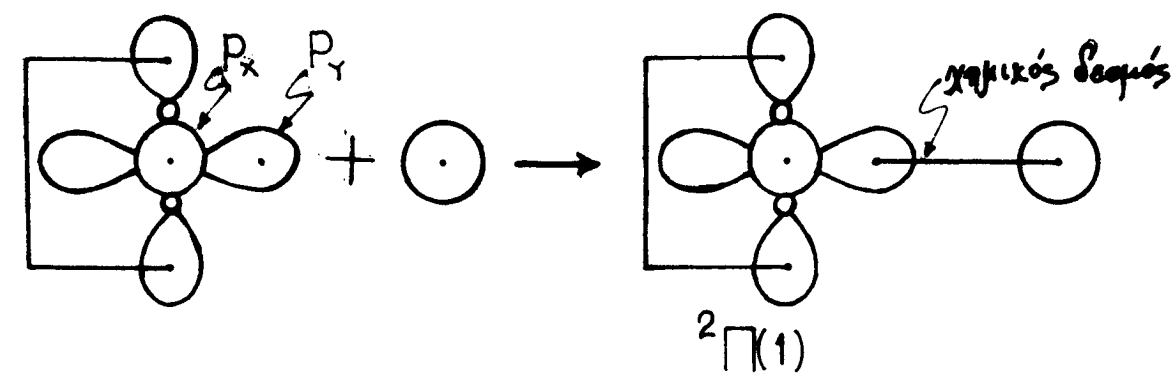
ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ CNa

Οι συντεταγμένες των ατόμων C και Na φαίνονται στο Σχ. 5.

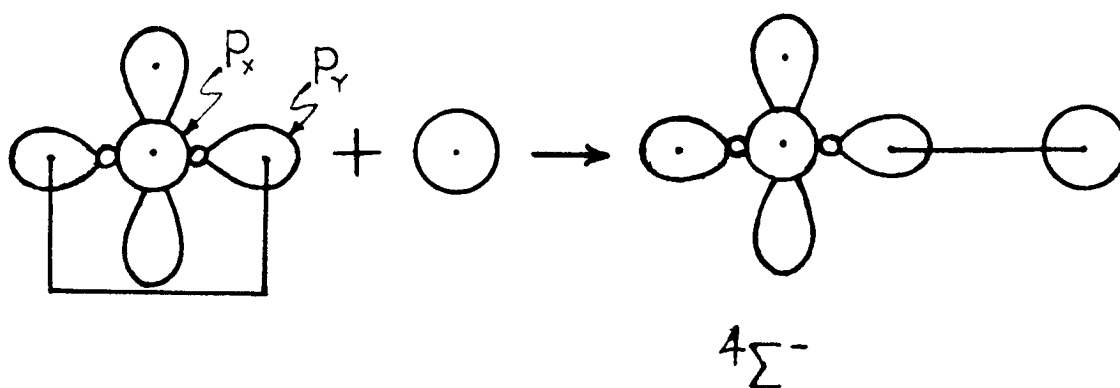


Σχ. 5. Σύστημα συντεταγμένων του CNa.

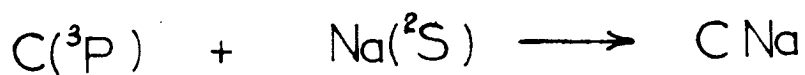
Οι θεμελιώδεις ηλεκτρονιακές καταστάσεις των C και Na στο πρότυπο HF περιγράφονται από τις συναρτήσεις $1s^2 2s^2 2p^2$ και $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ συμμετριών 3P και 2S αντιστοίχως. Βάσει αυτών οδηγούμεθα στις εξής δύο χαμηλότερες ενεργειακά μοριακές καταστάσεις συμμετριών $^2\Pi$ και $^4\Sigma^-$, Σχ. 6. Στο Σχ. 6 το άτομο του Na συμβολίζεται με την εικόνα, \odot ενώ τα υπόλοιπα δέκα ηλεκτρόνια δεν προβάλλονται ως μη ενεργά. Στην εικόνα του ατόμου του άνθρακος τα $1s^2$ ηλεκτρόνια δεν φαίνονται για τον ίδιο λόγο, η γραμμή \square συμβολίζει τη σύζευξη στροφορμής spin των δύο ηλεκτρονίων ($spin = 0$) τα οποία κατανέμονται σε υβριδιακούς λοβούς. Ο τρόπος αυτός απεικονίσεως των ηλεκτρονίων έχει προταθεί από τον W.A. Goddard και τους συνεργάτες του⁸¹⁻⁸³. Εξετάζουμε πρώτα την κατάσταση $^4\Sigma^-$ η οποία αποδεικνύεται και η θεμελιώδης ενεργειακή κατάσταση.



(α)



(β)



Σχ. 6. Σχηματισμός των μοριακών καταστάσεων $^2\Pi(1)$ και $4\Sigma^-$ του CNa από τις αντίστοιχες ατομικές $\text{C}(^3P)$, $\text{Na}(^2S)$.

Κατάστασις $4\Sigma^-$

Η κατάσταση $4\Sigma^-$ στο πρότυπο HF περιγράφεται από την κυματοσυνάρτηση

$$|4\Sigma^- \rangle = \hat{A}\{(\text{πυρήν})^{12} 5\sigma^2 6\sigma^1 2\pi_x^1 2\pi_z^1 \alpha\alpha\} \quad (60)$$

$$\text{όπου } (\text{πυρήν})^{12} \equiv 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi_{xz}^4 \quad (61)$$

Η SCF κυματοσυνάρτησις, σχέσις (60), προβλέπει ολική ενέργεια $E_{SCF} = -199.5893$ h με μήκος δεσμού ισορροπίας $R_e = 4.266b$, ως και ενέργεια συνδέσεως $D_e = 29.7$ Kcalmol⁻¹ ως προς τις θεμελιώδεις HF ενεργειακές καταστάσεις των ατόμων C και Na⁸⁴, Πίνακας II. Στον υπολογισμό MCSCF θεωρήθησαν οι εξής μοριακές κατανομές⁸⁵ (configurations)

$$\hat{A}(\text{πυρήν})^{12} \left\{ \begin{array}{l} 5\sigma^2 6\sigma^1 2\pi_x^1 2\pi_z^1 \\ 7\sigma^2 6\sigma^1 2\pi_x^1 2\pi_z^1 \\ 5\sigma^1 6\sigma^1 7\sigma^1 2\pi_x^1 2\pi_z^1 \end{array} \right\} \quad (62)$$

όπου ο $(\text{πυρήν})^{12}$ είναι ο αυτός για τις τρεις κατανομές, εξ. (61). Οι συναρτήσεις (62), εκ των οποίων η πρώτη είναι η συνάρτησις SCF, εξασφαλίζουν ομαλή διάσπαση του μορίου σε ουδέτερα άτομα C και Na στις θεμελιώδεις ενεργειακές τους καταστάσεις 3P και 2S αντιστοίχως. Εις άπειρον απόστασιν $R_{C-Na} = \infty$ η κυματοσυνάρτησις του C απαρτίζεται όπως πρέπει από κυματοσυναρτήσεις MCSCF δύο μελών του τύπου $\{1s^2 (2s - \lambda 2p_\gamma)^2 p_x^1 p_y^1 \alpha\alpha\}$ με ενέργεια $E_C(^3P) = -37.706892$ h και $\lambda = 0.1504$. Η συνάρτησις (62) "συσχετίζει" σε ικανοποιητικό βαθμό τις κινήσεις των ηλεκτρονίων σθένους και μόνον, άρα σε άπειρο απόσταση θα πρέπει να συσχετισθούν τα ηλεκτρόνια σθένους των δύο ατόμων. Στο άτομο του Na η συσχέτισις σθένους είναι προφανώς μηδέν, ενώ η κατάλληλος συσχέτισις του ατόμου C εισάγεται με την παράμετρο λ της προηγουμένης

κυματοσυναρτήσεως. Για $\lambda = 0$ μεταπίπτουμε στο μοντέλο HF, όπου η συσχέτισις είναι εξ ορισμού μηδέν. Η τελευταία κατανομή εκ των (62) με πέντε ανοικτές στοιβάδες δίνει 4 ανεξάρτητες συναρτήσεις spin καταλλήλου συμμετρίας όπως προκύπτει από τη σχέση³⁷:

$$f_S^N = \frac{(2S+1)N!}{(1/2N+S+1)!(1/2N-S)!} \quad (63)$$

όπου S το συνολικό spin και N ο αριθμός των θεωρουμένων ηλεκτρονίων, δηλαδή

$$f_{3/2}^5 = \frac{(2^{3/2}+1)!}{(1/2 + 3/2+1)!(1/2 - 3/2)!} = 4$$

Η μία εξ αυτών παρελείφθη εκ της διασπάσεως CI διότι ήδη προϋπήρχε στις δύο προηγούμενες εκ των (62). Συνεπώς η τελική MCSCF κυματοσυνάρτησις θα είναι πενταμελής, δηλ. θα είναι της μορφής

$$|{}^4\Sigma^- \rangle = \sum_{I=0}^4 C_I \Phi_I = C_0 \Phi_0 + C_1 \Phi_1 + C_2 \Phi_2 + C_3 \Phi_3 + C_4 \Phi_4 \quad (64)$$

όπου $\Phi_0 = \Phi_{HF}$. Το ποσοστό αποκλίσεως του τετραγώνου της απολύτου τιμής του συντελεστού C_0 , $|C_0|^2$ από τη μονάδα ($|C_0|^2 \leq 1$) είναι ένδειξις ικανοποιητικής ή μη περιγραφής του συστήματος από μία κατανομή, την Φ_0 , δηλ. τη συνάρτηση HF. Συμφώνως με τα προηγούμενα η διεργασία MCSCF βελτιστοποιεί πλήρως τη συνάρτηση (64): Τις συναρτήσεις $\{\Phi_I\}, I=0,1,\dots,5$ και τους αντιστοίχους συντελεστές $\{C_I\}$ στην επιλεγείσα σειρά ενδοατομικών αποστάσεων R_{C-Na} . Ο Πίνακας I δίνει τους συντελεστές $\{C_I\}$ σε διάφορες ενδοατομικές αποστάσεις, το πρώτο δε μέρος του Πίνακος II συμπυκνώνει τις ενεργειακές τιμές και ορισμένες φασματοσκοπικές σταθερές. Οι τελευταίες

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι. Σύστημα CNa, κατάστασις $4\Sigma^-$. Ενέργειες MCSCF (E_{MCSCF}) και συντελεστές $\{C_I\}$ της συναρτήσεως (64) στις αντίστοιχες αποστάσεις.

$R_{\text{C-Na}}$ (bohr)	$-E_{\text{MCSCF}}$ (hartree)	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4
3.80	199.58255	0.9988	-0.0099	-0.0419	0.0219	0.0119
4.00	199.59236	0.9975	-0.0532	0.0207	0.0169	-0.0368
4.20	199.5947	0.9974	-0.0543	0.0289	-0.0099	-0.0360
4.40	199.59463	0.9972	-0.0567	-0.0299	-0.0093	0.0363
4.60	199.59251	0.9969	-0.0583	-0.0385	0.0018	-0.0353
5.00	199.58525	0.9957	-0.0611	0.0599	-0.0192	-0.0304
5.50	199.57475	0.9925	-0.0669	-0.0868	0.0494	0.0200
6.00	199.56647	0.9854	-0.0886	0.1183	-0.0836	-0.0090

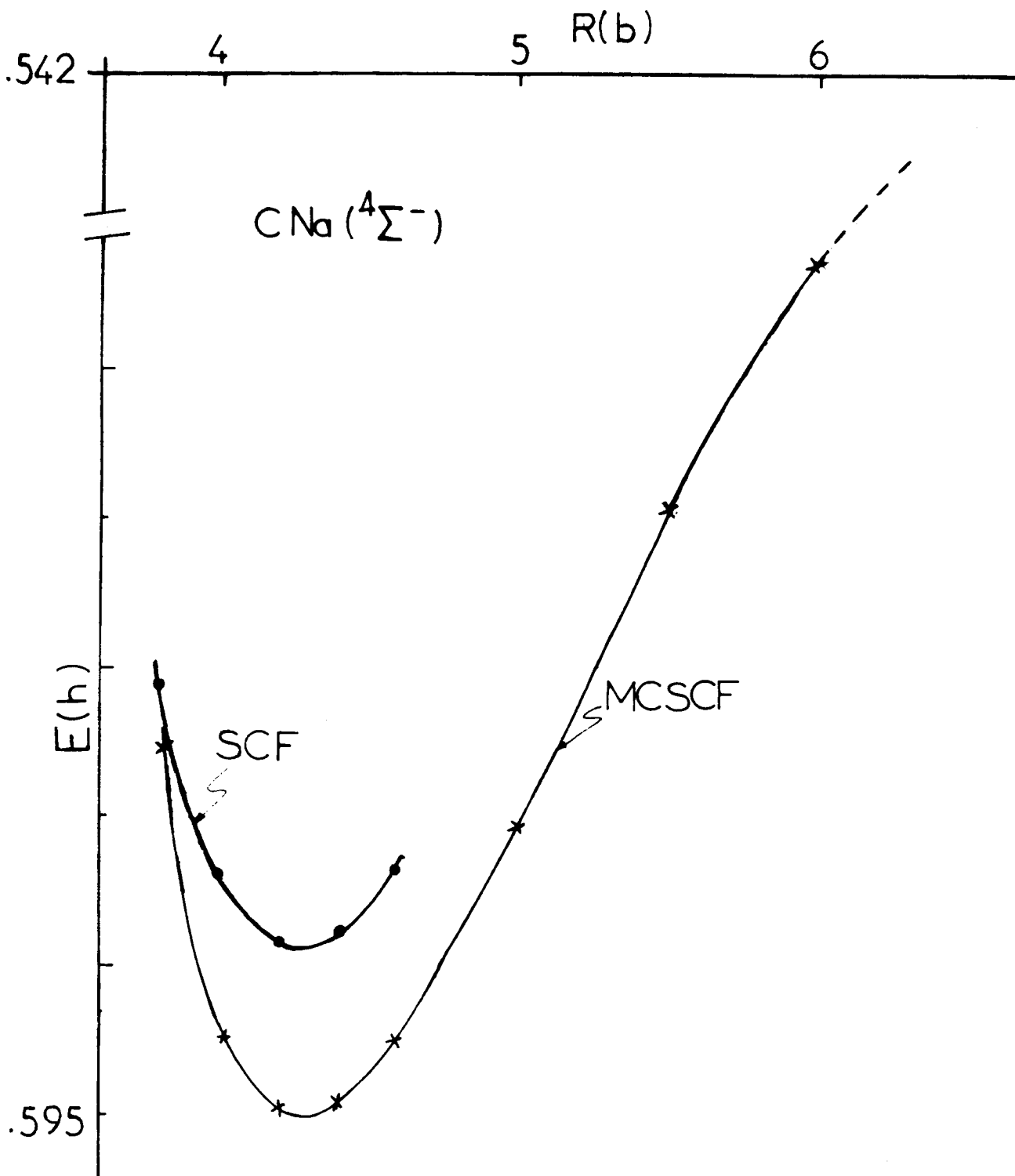
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ. Ενέργειες (E), Ενδοατομικές αποστάσεις ισορροπίας (R_e), Ενέργειες δεσμού (D_e) και Φασματοσκοπικές σταθερές του μορίου CNa.

Μέθοδος	$4\Sigma^-$							
	-E (hartree)	R_e (bohr)	D_e (kcalmol $^{-1}$)	ω_e (cm $^{-1}$)	$\omega_e x_e$ (cm $^{-1}$)	B_e (cm $^{-1}$)	α_e (cm $^{-1}$)	$\bar{D}_e \times 10^6$ (cm $^{-1}$)
SCF	199.5893	4.266	29.7					
MCSCF	199.5948	4.294	21.3	409.6	-9.041	0.4140	0.0042	1.69
				$2\Pi(1)$				
SCF	199.51202	4.60	-18.8 (a)					
MCSCF	199.55712	~4.60	-2.30 (a)					

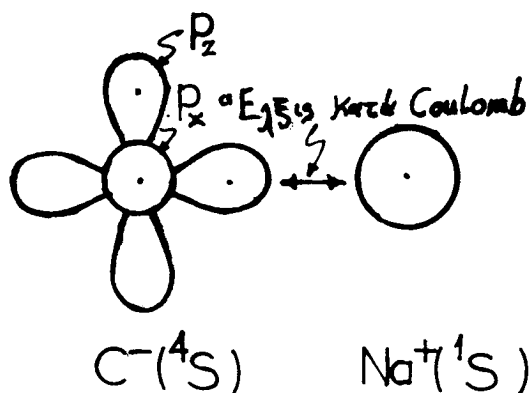
(a) Μη "δέσμιος" κατάστασις

αντανακλούν τη συνάρτηση δυναμικής ενεργείας, Σχ. 7, όπως υπολογίζεται από την κυματοσυνάρτηση MCSCF. Η εξαγωγή των φασματοσκοπικών σταθερών από το δυναμικό ενεργείας ακολουθεί τη γνωστή κατά Dunham⁸⁶ ανάλυση. Από τον Πίνακα I παρατηρούμε ότι πλησίον του σημείου ισορροπίας ο οδηγών συντελεστής της συναρτήσεως MCSCF παίρνει την τιμή $C_0 = C_{SCF} = 0.997$, σαφής ένδειξις ότι η κατάσταση $4\Sigma^-$ περιγράφεται ικανοποιητικώς (πλησίον του σημείου ισορροπίας) από τη συνάρτηση SCF και μόνον. Από τα τροχιακά MCSCF και τις αντίστοιχες γραφικές των παραστάσεις^{87,88}, καθώς και από τα απλούστερα τροχιακά SCF, συμπεραίνουμε ότι ο δεσμός C-Na είναι σε μεγάλο βαθμό ιοντικού χαρακτήρος.

Η φυσική εικόνα η οποία αναδύεται από την προηγούμενη ανάλυση είναι η ακόλουθη: Καθώς το άτομο του Na ($2S$) πλησιάζει το άτομο του άνθρακος C ($3P$) το $3s$ ηλεκτρόνιο του Na μεταφέρεται στο p σύστημα του C με αποτέλεσμα το σχηματισμό *in situ* "ιόντων" συμμετρίας $1S$ (Na^+) και $4S$ (C^-) αντιστοίχως. Στο μοριακό περιβάλλον, γραμμικής συμμετρίας, οι προηγούμενες συμμετρίες μετασχηματίζονται στην $4\Sigma^-$, Σχ. 8. Στο Σχ. 8 τα ηλεκτρόνια $1s^2 2s^2$, $1s^2 2s^2 2p^6$ του C και Na αντιστοίχως δεν εμφανίζονται. Η περιγραφείσα κατάσταση είναι ανάλογη εκείνης του ισοηλεκτρονιακού μορίου SiLi⁶⁴. Προς επιβεβαίωσιν των προηγουμένων απόψεων όσον αφορά τον ιοντικό χαρακτήρα του δεσμού C-Na, θεωρούμε προς στιγμήν ότι σε πολύ μεγάλη ενδοατομική απόσταση, $R_{C-Na} \rightarrow \infty$, τα άτομα C και Na είναι ιοντισμένα και βρίσκονται στις θεμελιώδεις καταστάσεις τους, δηλ. C^- ($4S$), Na^+ ($1S$). Στη συνάρτηση σθένους MCSCF και τα δύο ιόντα σε άπειρη απόσταση περιγράφονται προφανώς από συναρτήσεις SCF. Καθώς $R_{C-Na} \rightarrow \infty$ η συνολική ενέργεια του συστήματος $C^- \leftrightarrow Na^+$, είναι απλώς το άθροισμα των ενεργειών SCF των δύο ατόμων (ενέργεια αλληλεπιδράσεως εξ ορισμού μηδέν), $E = E(Na^+) + E(C^-) = -161.67213 + (-37.70286)h = -199.3750 h$ ⁸⁹ η οποία διαφέρει κατά $0.220 h$ από την MCSCF ενέργεια του μορίου,



Σχ. 7. Διαγράμματα δυναμικής ενεργείας του μορίου $CNa(4\Sigma^-)$ όπως υπολογίζονται από τις συναρτήσεις SCF και MCSCF.



Σχ. 8. Σχηματική παράσταση του ιοντικού μορίου CNa στην κατάσταση $4\Sigma^-$.

Πίνακας II. Υποθέτοντας τώρα ότι η αλληλεπίδρασις μεταξύ των δύο ατόμων προς σχηματισμό δεσμού είναι καθαρώς ηλεκτροστατικού (Coulomb) χαρακτήρος, επιτυγχάνουμε μείωση της ενεργείας κατά 0.220 h σε ενδομοριακή απόσταση $R_{C-Na} = 4.55b$ η τελευταία συγκρίνεται ευνοϊκώς με την αντίστοιχη MCSCF απόσταση, Πίνακας II. Η διαφορά των 0.26 b στην ενδοατομική απόσταση οφείλεται κυρίως σε φαινόμενα πολώσεως, π.χ. του ευκόλως πολουμένου C^- λόγω του ισχυρού πεδίου του ιόντος Na^+ . Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι η ενέργεια συνδέσεως (D_e) του συστήματος CNa στην κατάσταση $4\Sigma^-$ είναι χαρακτήρος Coulomb.

Κατάστασις $2\Pi(1)$

Στο πρότυπο HF η κατάσταση $2\Pi(1)$, Σχ. 5, περιγράφεται από τη συνάρτηση

$$|2\Pi(1)\rangle = \hat{A}\{(\text{πυρήν}) 1^2 5\sigma^2 6\sigma^2 2\pi_x^1 \alpha\} \quad (65)$$

όπου η ποσότης (πυρήν)¹² δίνεται από την έκφραση (61). Οι ακόλουθες τρεις ιδιοσυναρτήσεις spin, επιπλέον της συναρτήσεως SCF εθεωρήθησαν στην MCSCF περιγραφή της καταστάσεως ²Π(1)

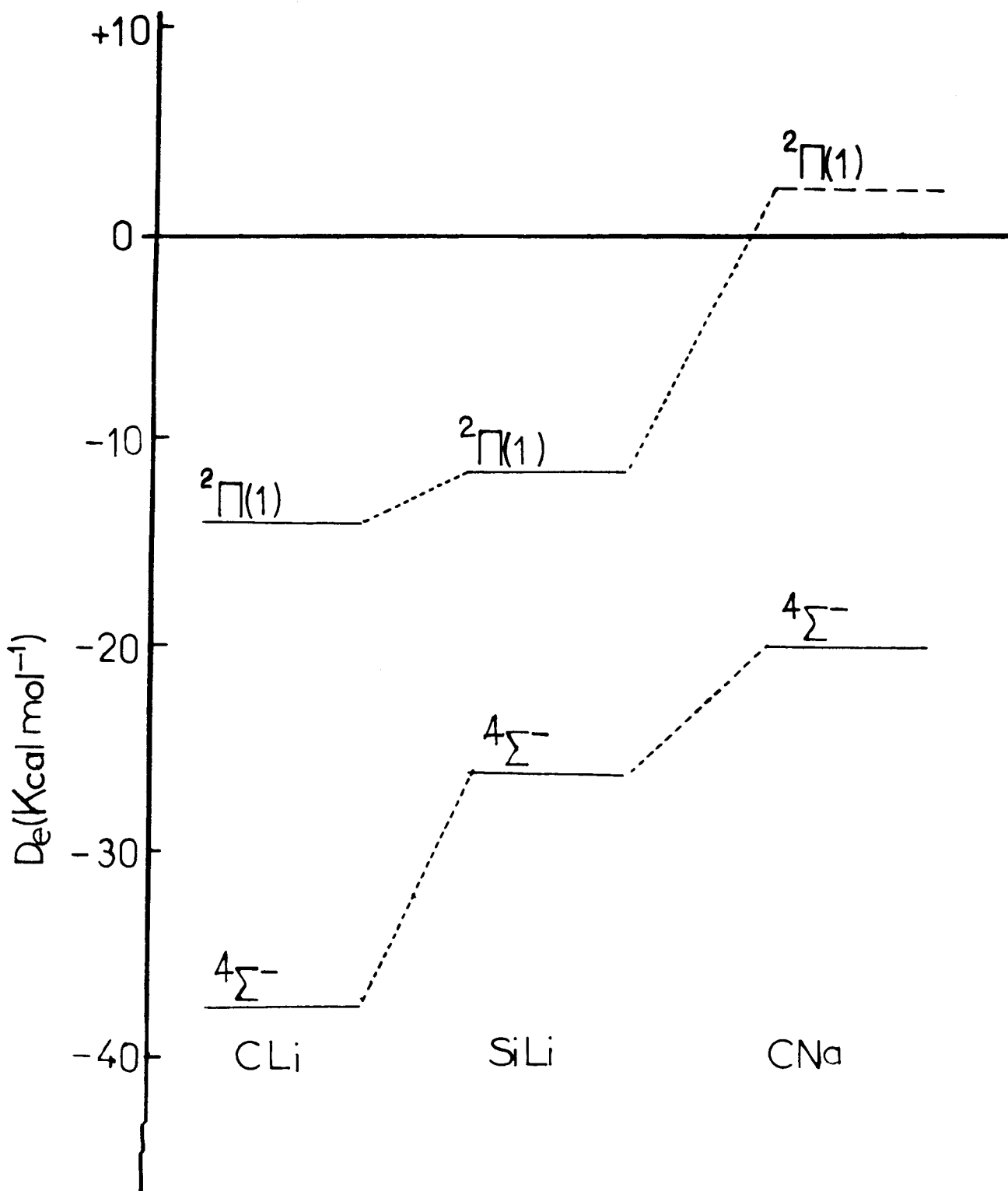
$$\hat{A}(\text{πυρήν})^{12} \left\{ \begin{array}{l} 5\sigma^2 7\sigma^2 2\pi_x^1 \alpha \\ 6\sigma^2 2\pi_z^2 2\pi_x^1 \alpha \\ 5\sigma^2 6\sigma^1 7\sigma^1 2\pi_x^1 \alpha\beta\alpha \end{array} \right\} \quad (66)$$

Στην (66) η πρώτη κατανομή αντιστοιχεί στον ηλεκτρονιακό συσχετισμό "αριστερά-δεξιά", η δεύτερα διορθώνει το συσχετισμό "εκφυλισμού"⁹¹ (near-degeneracy effect) και η τρίτη εγγυάται τη σωστή διάσπαση του μορίου στα άτομα C(³P) και Na(²S). Στο SCF επίπεδο, συνάρτησις (65), η μοριακή κατάσταση ²Π(1) είναι "μη δεσμευτική", δηλ. δεν σχηματίζεται σταθερό μόριο, κατά -19kcalmol^{-1} εν σχέσει με τις θεμελιώδεις καταστάσεις των ατόμων. Αν και η κυματοσυνάρτησις SCF παρουσιάζει ενεργειακό ελάχιστο στο σημείο $R_{\text{C-Na}} \approx 4.60 \text{ b}$, στην ενδοατομική αυτή απόσταση η ενέργεια των απομονωμένων ατόμων είναι χαμηλότερα κατά -19Kcalmol^{-1} από την αντίστοιχη μοριακή, Πίνακας II, μέρος δεύτερο. Στην ενδοατομική απόσταση των 4.60 b οι συντελεστές $\{C_I\}$ της συναρτήσεως MCSCF είναι $C_0 = C_{\text{SCF}} = 0.9335$, $C_1 = -0.2872$, $C_2 = 0.1321$ και $C_3 = 0.1689$. Παρόλη τη σημαντική αλληλεπίδραση των τεσσάρων διαφορετικών ηλεκτρονιακών κατανομών μεταξύ των, η οποία αντανακλά στα μεγέθη των συντελεστών $\{C_I\}$, η ελάττωσις της ενεργείας μέσω της συναρτήσεως MCSCF δεν είναι ικανή να ανταγωνισθή την ελάττωση ενεργείας της αντιστοίχου MCSCF συναρτήσεως του ελευθέρου ατόμου άνθρακος (-0.018872 h). Η ενεργειακή δυναμική καμπύλη του CNa στην κατάσταση ²Π(1) είναι καθαρώς αντι-δεσμευτική⁹² (dissociative), Πίνακας II. Η MCSCF ενέργεια της καταστάσεως ²Π(1) είναι μόλις -2kcalmol^{-1} υψηλότερα των ελευθέρων ατόμων στις θεμελιώδεις καταστάσεις τους και

βελτίωση του υπολογισμού είναι πιθανόν να χαμηλώσει εκλεκτικώς τη μοριακή ενέργεια, με αποτέλεσμα τη μετατροπή της καταστάσεως $^2\Pi(1)$ σε δεσμευτική. Δεν αναμένονται όμως δραματικά αποτελέσματα και με βεβαιότητα μπορούμε να υποστηρίξουμε ότι η κατάσταση $^2\Pi(1)$ του CNa είναι αντιδεσμευτική ή ελαφρώς δεσμευτική.

Στο Σχ. 9 συγκρίνονται οι ενέργειες συνδέσεως των συστημάτων CLi, SiLi και CNa υπολογισμένες διαμέσου κυματοσυναρτήσεων της ίδιας περίπου ακριβείας^{64,93}. Επισημαίνουμε καταρχάς τη μονότονη ελάττωση της ενεργείας συνδέσεως καθώς κινούμεθα από το CLi προς το CNa. Η μείωση αυτή της D_e είναι δυνατόν σε πρώτη προσέγγιση να κατανοηθεί επικαλούμενοι το απλό μοντέλο της κατά Coulomb έλξεως: στο CLi η σταθεροποίηση είναι μεγαλύτερα λόγω της πολύ μικρότερης ακτίνας του Li^+ εν συγκρίσει με το Na^+ ή Si^- . Οι ενέργειες συνδέσεως των μορίων SiLi και CNa είναι συγκρίσιμες, με ελαφρώς μεγαλύτερα την ενέργεια συνδέσεως του SiLi. Η μικρή αυτή διαφορά, -5Kcalmol^{-1} , μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι το *in situ* ιόν Si^- αισθάνεται την επίδραση του πολύ ισχυροτέρου πεδίου του ιόντος Li^+ και βεβαίως στις διαφορετικές επαγόμενες πολώσεις μεταξύ των Si^- και C^- .

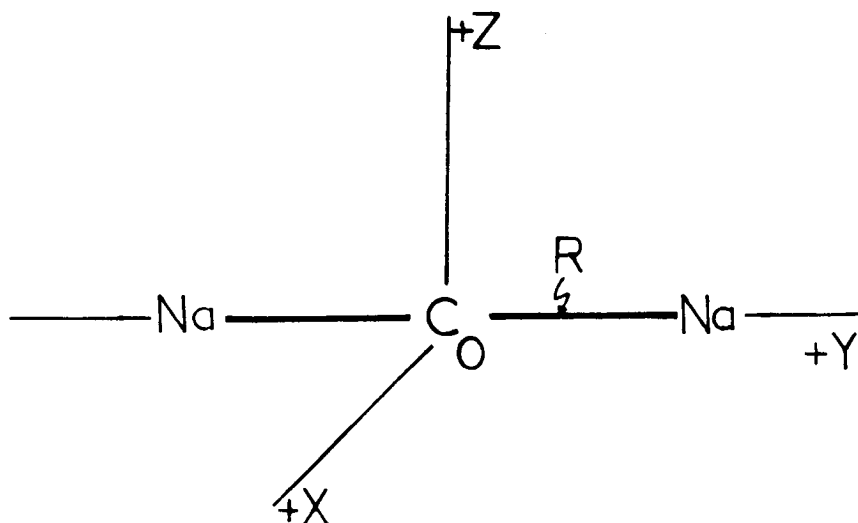
Η ερώτηση αν η κατάσταση $^2\Pi(1)$ είναι ιοντική δέχεται αρνητική απάντηση⁸⁷. Η συμμετρία της εν λόγω καταστάσεως απαιτεί τον ηλεκτρονιακό εμπλουτισμό του $2p$ χώρου του ατόμου του άνθρακος ("υβριδοποίησης", Σχ. 5), ως εκ τούτου η επιπλέον μεταφορά ηλεκτρονιακού φορτίου από το Na εις τον C είναι ενεργειακώς ασύμφωρος. Η μεγάλη ενδοατομική απόσταση της καταστάσεως αυτής⁹⁴ εμποδίζει το σχηματισμό ισχυρού ομοιοπολικού δεσμού, με αποτέλεσμα τη δημιουργία αντιδεσμευτικής ή ελαφρώς δεσμευτικής καταστάσεως. Η εναλλασσομένη ενεργειακή διαφορά, $^4\Sigma^- \rightarrow ^2\Pi(1)$ την οποία παρατηρούμε στο Σχ. 9 θα μπορούσε επίσης να ερμηνευθεί με τις διαφορές ηλεκτροαρνητικότητας μεταξύ των ατόμων στα ζεύγη (C,Li), (Si,Li) και (C,Na)⁶⁰. Πράγματι, η ενεργειακή διαφορά από το CLi προς το CNa ακολουθεί την αναλογία -2:1:2 η οποία αντιστοιχεί ευθέως με τις κατά Pauling διαφορές της ηλεκτροαρνητικότητας.



Σχ. 9. Υπολογισθείσες ενέργειες συνδέσεως (D_e) των μορίων CLi, SiLi⁶⁴ και CNa.

ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ CNa₂

Οι καρτεσιανές συντεταγμένες του δινάτριο-καρβενίου, CNa₂ στη γραμμική συμμετρία φαίνονται στο Σχ. 10. Οι ακόλουθες καταστάσεις συμμετρίας και η ενεργειακή τους σχέσις



Σχ. 10. Συντεταγμένες του συστήματος CNa₂.

με τα προϊόντα διασπάσεως διαφόρων διαύλων του συστήματος CNa₂ διερευνήθησαν δια χρήσεως περιορισμένου μεγέθους κυματοσυναρτήσεων MCSCF καθώς και συναρτήσεων MCSCF-CI: $^3\Sigma_g^-$, 3B_1 , $^3\Pi_g(3)$, 3A_2 . Οι καταστάσεις 3B_1 , 3A_2 προκύπτουν από τις $^3\Sigma_g^-$ και $^3\Pi_g(3)$ αντιστοίχως με μεταβολή της μοριακής συμμετρίας από $D_{\infty h}$ σε C_{2v} . Ως και προηγουμένως στο σύστημα CNa ο μοριακός συναρτησιακός χώρος χωρίσθηκε στους χώρους πυρήνος και σθένους· εκ των 28 συνολικώς ηλεκτρονίων του συστήματος 22 τοποθετήθηκαν στον πυρήνα τα δε υπόλοιπα 6 κατέλαβαν τη στοιβάδα σθένους. Στη γραμμική συμμετρία ο πυρήν αποδίδεται ως εξής:

$$(\text{πυρήν})^{22} \equiv 1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 3\sigma_g^2 4\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_u^2 3\sigma_u^2 1\pi_{xz}^4 1\pi_{gz}^4 \quad (67)$$

Στη συμμετρία C_{2v} ο εκφυλισμός των τροχιακών παίρεται και η (67) γράφεται

$$(\text{πυρήν})^{22} \equiv 1a_1^2 2a_1^2 3a_1^2 4a_1^2 5a_1^2 1b_2^2 2b_2^2 3b_2^2 4b_2^2 1b_1^2 1a_2^2 \quad (67')$$

Στο μοντέλο HF οι κυματοσυναρτήσεις των μελετηθέντων καταστάσεων γράφονται

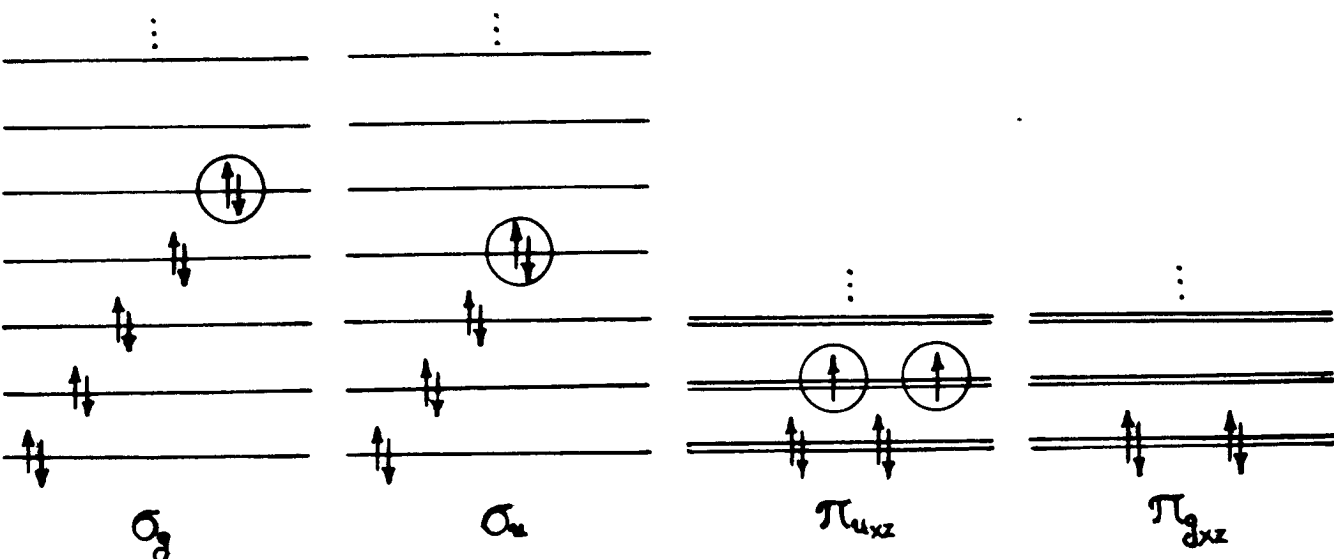
$$|{}^3\Sigma_g^- \rangle = \hat{A}\{(\text{πυρήν})^{22} 5\sigma_g^2 4\sigma_u^2 2\pi_{ux}^1 2\pi_{uz}^1 \alpha\alpha\} \quad (68)$$

$$|{}^3B_1 \rangle = \hat{A}\{(\text{πυρήν})^{22} 6a_1^2 5b_2^2 7a_1^1 2b_1^1 \alpha\alpha\} \quad (69)$$

$$|{}^3\Pi_g(3) \rangle = \hat{A}\{(\text{πυρήν})^{22} 5\sigma_g^2 2\pi_{uz}^2 4\sigma_u^1 2\pi_{ux}^1 \alpha\alpha\} \quad (70)$$

$$|{}^3A_2 \rangle = \hat{A}\{(\text{πυρήν})^{22} 6a_1^2 7a_1^2 2b_1^1 5b_2^1 \alpha\alpha\} \quad (71)$$

Στις σχέσεις (69) και (71) ο $(\text{πυρήν})^{22}$ αντιστοιχεί στην κατανομή (67'). Σχηματικώς η κατανομή των ηλεκτρονίων, π.χ. της καταστάσεως ${}^3\Sigma_g^-$ παρίσταται στο Σχ. 11. Λόγω του ότι μεταξύ των πιθανών προϊόντων διασπάσεως του CNa_2 είναι και τα μόρια Na_2 , Na_2^+ η εξέταση των συστημάτων αυτών φαίνεται ως επιβεβλημένη, ειδικότερον δε του Na_2^+ για το οποίο ab initio υπολογισμοί οιασδήποτε ποιότητας δεν υπάρχουν στη βιβλιογραφία.



Σχ. 11. Σχηματική παράστασις της ηλεκτρονιακής καταστάσεως ${}^3\Sigma_g^-$ στο πρότυπο HF. Τα ενεργά ηλεκτρόνια ή ηλεκτρόνια "σθένους" διακρίνονται εντός κύκλων. Τα τροχιακά $\pi_{u,xz}$, $\pi_{g,xz}$ είναι εκουλισμένα.

Τα μόρια Na_2 και Na_2^+

Η θεμελιώδης κατάσταση του Na_2 είναι η ${}^1\Sigma_g^+$ της οποίας η κυματοσυνάρτησις SCF περιγράφεται από την κατανομή

$$\begin{aligned}
 |{}^1\Sigma_g^+\text{Na}_2\rangle &= \hat{A}\{1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 3\sigma_g^2 4\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_u^2 3\sigma_u^2 1\pi_g^4 1\pi_u^4\} \\
 &= \hat{A}\{(\text{πυρήν})^{20} 4\sigma_g^2\} \quad (72)
 \end{aligned}$$

όπου

$$(\text{πυρήν})^{20} \equiv 1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 3\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_u^2 3\sigma_u^2 1\pi_g^4 1\pi_u^4$$

Στο επίπεδο υπολογισμού SCF επιτυγχάνεται μήκος δεσμού

ισορροπίας $R_e = 6.00$ b και ενέργεια $E_{SCF} = -323.70683$ h, αλλά στο πρότυπο HF η κατάσταση $1\Sigma_g^+$ είναι ελαφρώς αντιδευτική: ~ 0.001 h = 0.63 kcalmol⁻¹ ως προς δύο άτομα Na στη θεμελιώδη των $2S$ κατάσταση⁹⁵. Η κυματοσυνάρτησις SCF (72) συνεπώς δεν είναι ικανή να περιγράψει το (πειραματικώς) σταθερό μόριο Na₂, D_e (πειραματική) = 17.12 Kcalmol⁻¹, Πίνακας IV. Προς βελτίωσιν του υπολογισμού και ακολουθώντας την εργασία των Stevens et al⁹⁸, κατασκευάσθη η ακόλουθος κυματοσυνάρτησις MCSCF

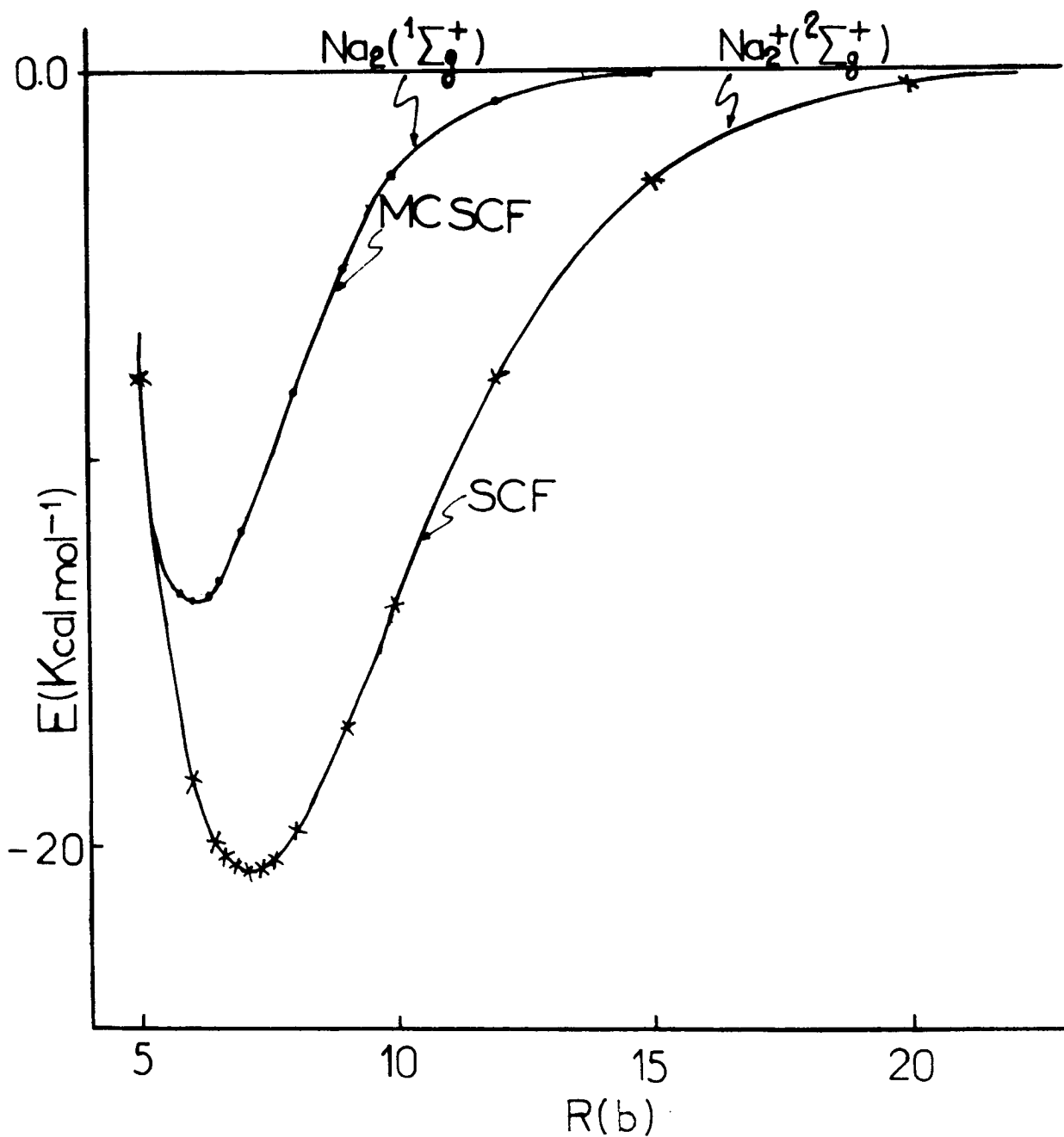
$$|1\Sigma_g^+\rangle_{Na_2} = \hat{A}\{(\text{πυρήν})^{20} [C_0 4\sigma_g^2 + C_1 4\sigma_u^2 + C_2 5\sigma_g^2 + C_3 2\pi_u^2]\} \quad (73)$$

όπου οι τρεις κατανομές επιπλέον της SCF (C_0) περιγράφουν ηλεκτρονιακούς συσχετισμούς "δεξια-αριστερά" (C_1), "εντός-εκτός" (C_2) και "γωνιώδη" (C_3) αντιστοίχως. Ο Πίνακας III δίνει ενέργειες SCF, MCSCF καθώς και τους συντελεστές $\{C_I\}$ επί ενός συνόλου ενδοατομικών αποστάσεων. Το Σχ. 12 παρουσιάζει την καμπύλη δυναμικής ενεργείας του Na₂($X^1\Sigma_g^+$) δηλ. τη γραφική παράσταση των ενεργειακών MCSCF τιμών του Πίνακος III και ο Πίνακας IV συμπυκνώνει τις υπολογισθείσες φασματοσκοπικές σταθερές. Για συγκριτικούς σκοπούς στον Πίνακα IV υπάρχουν αποτελέσματα πολύ πιο εκτεταμένων ab initio MCSCF υπολογισμών^{98,99} καθώς και πειραματικά αποτελέσματα^{65,100}. Τα αποτελέσματα του Πίνακος IV δείχνουν με σαφήνεια ότι το βασικό σύνολο (bs)⁷⁵ της παρούσης εργασίας και η σχετικώς μικρή MCSCF κυματοσυνάρτησις περιγράφουν με ακρίβεια, τουλάχιστον την κατάσταση $X^1\Sigma_g^+$ του Na₂. Ας σημειωθή ότι η ενέργεια συνδέσεως D_e του Na₂ είναι "ενέργεια συσχετίσεως" και μόνον σύμφωνα με τον ορισμό (47).

Δι απομακρύνσεως ενός ηλεκτρονίου από το "δευτευτικό" μοριακό τροχιακό $4\sigma_g^2$ της καταστάσεως $X^1\Sigma_g^+$, δημιουργείται το μοριακό ιόν Na₂⁺ ($2\Sigma_g^+$) με ένα ηλεκτρόνιο σθένους. Η αναλογία με το ιόν του μορίου H₂⁺ είναι πλήρης.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙΙ. Ενέργειες και συντελεστές $\{C_I\}$ της κυματο-
 συναρτήσεως (73). Σύστημα Na_2 , κατάστασις
 $\chi^1\Sigma_g^+$.

R (bohr)	$-E_{\text{SCF}}$ (hartree)	$-E_{\text{MCSCF}}$ (hartree)	C_0	C_1	C_2	C_{3a}	C_{3b}
5.25	323.70285	323.72615	0.9579	-0.1672	-0.0947	-0.1509	-0.1508
5.75	.70659	.72938	0.9568	-0.1844	-0.0993	-0.1427	-0.1427
6.00	.70683	.72979	0.9557	-0.1952	-0.1008	-0.1385	-0.1385
6.25	.70661	.72962	0.9542	-0.2074	-0.1020	-0.1343	-0.1343
6.50	.70586	.72900	0.9523	-0.2209	-0.1028	-0.1300	-0.1300
7.00	.70318	.72689	0.9469	-0.2520	-0.1036	-0.1206	-0.1206
8.00	.69516	.72126	0.9286	-0.3281	-0.1007	-0.0999	-0.0999
9.00	.68600	.71609	0.8989	-0.4142	-0.0911	-0.0780	-0.0780
10.00	.67704	.71247	0.8613	-0.4956	-0.0768	-0.0577	-0.0577
12.00	.66191	.70916	0.7911	-0.6084	-0.0483	-0.0293	-0.0293
15.00	.64638	.70813	0.7347	-0.6778	-0.0226	-0.0111	-0.0111
∞		323.70796	0.7071	-0.7071	0.0	0.0	0.0



Σχ. 12. Διαγράμματα δυναμικής ενεργείας των συστημάτων $2\text{Na}(^2S) \rightarrow \text{Na}_2(^1\Sigma_g^+)$ και $\text{Na}^+(^1S) + \text{Na}(^2S) \rightarrow \text{Na}_2^+(^2\Sigma_g^+)$. Για λόγους συγκρίσεως και οι δύο καμπύλες αναφέρονται στο αυτό ενεργειακό μηδέν.

ΠΙΝΑΚΑΣ IV. Ενέργειες (E), Μήκη δεσμών ισορροπίας (R_e), Ενέργειες διασπάσεως (D_e) και φασματοσκοπικές σταθερές των μορίων Na_2 και Na_2^+ .

Μέθοδος	$\text{Na}_2 (X^1\Sigma_g^+)$							
	E (hartree)	R_e (bohr)	D_e (kcalmol ⁻¹)	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e \chi_e$ (cm ⁻¹)	B_e (cm ⁻¹)	α_e (cm ⁻¹)	$10^7 \times D_e$ (cm ⁻¹)
Ab initio ^a	-323.74180	5.944	16.37	158.48	0.7024	0.1482	0.00102	5.19
Ab initio ^b	-323.74304	5.998	16.87	151.64	0.6889	0.1455	0.00083	5.36
Ab initio ^c	-323.72980	6.041	13.70	142.73	0.7369	0.1435	0.00096	5.80
Πείραμα	-	5.878 ^d	17.12 ^d	159.24 ^e	0.7254 ^e		0.000874 ^e	5.81 ^e
Ab initio ^f	-323.55917	7.00	20.75	110	0.1925	0.105	0.0003	3.82
Ψευδοδυναμικών ^g	-	6.70	23	126				
Πείραμα	-	~6.80 ^h	22.83 ⁱ	~105 ^h	~0.50 ^h			

$\text{Na}_2^+ (X^2\Sigma_g^+)$

^aΠαραπομπή 98· η R_e και οι φασματοσκοπικές σταθερές υπολογίσθηκαν από εμάς συμφώνως των δεδομένων της 98.

^bΠαραπομπή 99· οι φασματοσκοπικές σταθερές υπολογίσθηκαν από εμάς συμφώνως των δεδομένων της 99.

^cΜαρούσα εργασία· ^dΠαραπομπή 100. ^eΠαραπομπή 65.

^fΠαρούσα εργασία· Ο μοναδικός ab initio υπολογισμός επί του συστήματος Na_2^+ για το οποίο είμαστε ενήμεροι υπό των A.C. Wahl και P.J. Bertoncini, είναι αδημοσίευτος· οι Wahl και Bertoncini για τις παραμέτρους Re, De και ωε προβλέπουν 6.97b, 23 kcalmol⁻¹ και 116 cm⁻¹ αντιστοίχως.

^gΠαραπομπή 101· ^hΠαραπομπές 102 και 103.

ⁱΠαραπομπή 104· στην παραπομπή 65 δίδεται η τιμή 21.68 kcalmol⁻¹.

ΠΙΝΑΚΑΣ V. Ενέργειες SCF(E) συναρτήσεως της ενδοατομικής αποστάσεως R και λόγοι virial. Σύστημα Na_2^+ , κατάστασις $\chi^2\Sigma_g^+$.

R (bohr)	-E (hartree)	<-V/T>
5.00	323.53861	2.00035
6.00	.55519	2.00011
6.40	.55779	2.00004
7.00	.55917	1.99996
7.50	.55875	1.99991
8.00	.55739	1.99987
9.00	.55308	1.99982
10.00	.54798	1.99980
12.00	.53879	1.99981
15.00	.53074	1.99989
20.00	.52692	1.99981

Λόγω ενός μόνον ηλεκτρονίου σθένους ο προηγούμενος υπολογισμός MCSCF εκφυλίζεται στον πολύ απλούστερο υπολογισμό SCF με αντίστοιχη κυματοσυνάρτηση την

$$|2_{\Sigma^+}\rangle_{\text{Na}_2^+} = \hat{A}\{(\text{πυρήν})^{20}4\sigma_g^1\alpha\} \quad (98)$$

Ενεργειακές τιμές σε σειρά ενδοατομικών αποστάσεων καθώς και οι λόγοι virial, $\langle -V/T \rangle$ παρουσιάζονται στον Πίνακα V. Η γραφική παράστασις των τιμών αυτών εμφανίζεται στο Σχ. 12 με τη μορφή καμπύλης δυναμικής ενεργείας· ο Πίνακας IV συμπυκνώνει τις υπολογισθείσες φασματοσκοπικές σταθερές και τα υπάρχοντα πειραματικά δεδομένα.

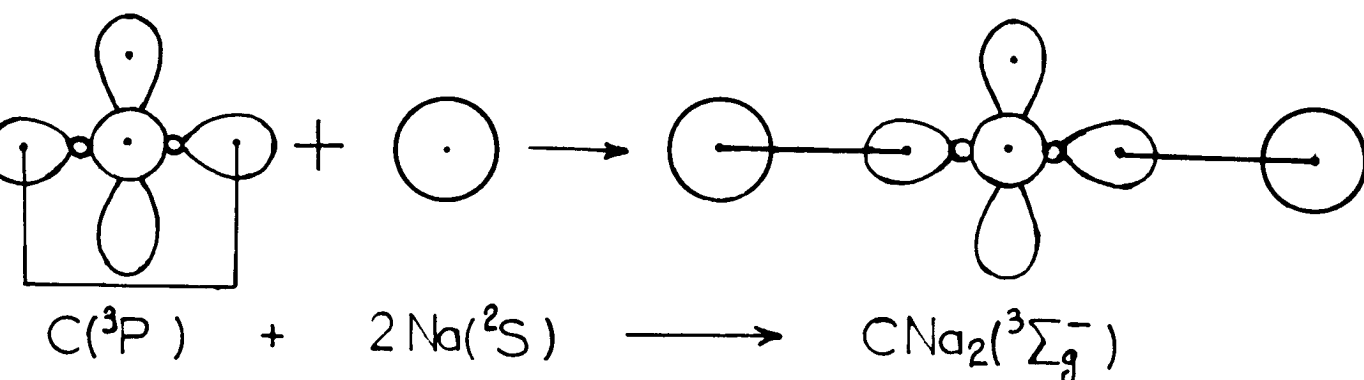
Παρατηρούμε τα ακόλουθα: Στην προσέγγιση SCF το ιόν Na_2^+ διαχωρίζεται ομαλώς στα άτομα $\text{Na}^+(^1S)$ και $\text{Na}(^2S)^{105}$. Η ενέργεια διασπάσεως D_e του Na_2^+ είναι μεγαλύτερα αυτής του Na_2 (Πίνακας IV, σε δυσαρμονία με τις συνήθεις ιδέες περί μοριακών τροχιακών) κοινό φαινόμενο όλων των αλκαλικών διατομικών ιόντων κάτι το οποίο υπετέθη για πρώτη φορά υπό του James¹⁰⁶ το 1935.

Σύμφωνα με τους υπολογισμούς μας φαίνεται ότι η επομένη δεσμευτική κατάσταση του Na_2^+ είναι η $^2\Pi_u$, $|^2\Pi_u\rangle = \hat{A}\{(\text{πυρήν})^{20}2\pi_u^1\alpha\}$ η οποία συσχετίζεται με τις ατομικές καταστάσεις $\text{Na}^+(^1S)+\text{Na}(^2P)$. Ο υπολογισμός της καμπύλης δυναμικής ενεργείας της καταστάσεως $^2\Pi_u$ δίνει, $E_{\text{SCF}} = -323.45514$ h στο σημείο $R_e \cong 10.3$ b και $D_e = 1.1$ kcalmol⁻¹ ως προς $\text{Na}^+(^1S)+\text{Na}(^2P)$. Η διαφορά ενεργείας ΔE $^2\Sigma_g^+ \rightarrow ^2\Pi_u$ υπολογίζεται σε 65.3 kcalmol⁻¹. Οι αντίστοιχες τιμές υπολογισμών τύπου ψευδοδυναμικών¹⁰¹ είναι $\cong 9.5$ b, 6.5 kcalmol⁻¹ και 65.9 Kcalmol⁻¹. Για την κατάσταση $^2\Pi_u$ δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα.

CNa₂, καταστάσεις $^3\Sigma_g^- (^3B_1)$ και $^3\Pi_g (3) (^3A_2)$

Με τα ανωτέρω δεδομένα μπορούμε να περιγράψουμε το σύστημα CNa₂. Ο σχηματισμός του μορίου CNa₂ στην κατάσταση

$^3\Sigma_g^-$ από $C(^3P)$ και δύο άτομα $Na(^2S)$ σχηματικώς παρίστανται ως εξής, Σχ. 13.



Σχ. 13. Αντίδρασις σχηματισμού του μορίου $CNa_2(^3\Sigma_g^-)$ από $C(^3P)$ και $Na(^2S)$.

Εξετάζουμε πρώτα τις συναρτήσεις bs (εξ.(42)). Καταρχήν, για το άτομο του Na εχρησιμοποιήθη το bs κατά Gauss του Huzinaga⁷⁷ ($12s, 8p$) με μείωση [$6s, 4p$] και υπολογίσθη η ενδοατομική απόστασις R_{C-Na} ισορροπίας σε επίπεδο υπολογισμού SCF. Ακολούθως στο άτομο του C προσετέθη "διάχυτος" συνάρτησις συμμετρίας $p(p')$ με εκθέτη 0.030 ⁴⁶ και τελικώς το bs του C εμπλουτίσθη με έξη συναρτήσεις στροφορμής d . Ο εκθέτης των τελευταίων εβελτιστοποιήθη στην τιμή 0.20 , τιμή η οποία σημαίνει ότι οι συναρτήσεις d έχουν σχετικώς μεγάλη χωρική έκταση στην προκειμένη περίπτωση. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών αυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα VI. Είναι φανερό ότι οι συναρτήσεις p' και d δεν παίζουν ουσιαστικό ρόλο διότι η ενεργειακή μείωσις την οποία προκαλούν είναι -0.003 h. Τα ίδια αποτελέσματα ευρέθησαν όσον αφορά τις συναρτήσεις d στον άνθρακα με το McLean-Chandler bs ⁷⁵, Πίνακας VI. Το τελευταίο εχρησιμοποιήθη

ΠΙΝΑΚΑΣ VI. Ενέργειες SCF(E) διαφόρων bs με τις αντίστοιχες ενδοατομικές αποστάσεις ισορροπίας (R_e) και τους λόγους virial ($-V/T$). Σύστημα CNa_2 , κατάστασις $^3\Sigma_g^-$.

bs	-E (hartree)	R_e (bohr)	-V/T
$ 5s3p/6s4p/6s4p ^a$	361.41379	4.43	1.99998
$ 5s3p1p'/6s4p/6s4p ^a$	361.41549	4.416	2.00001
$\alpha_{p'} = 0.03$			
$ 5s3p1p'1d/6s4p/6s4p ^a$	361.41690	4.42	2.00003
$\alpha_{p'} = 0.03, \alpha_d = 0.20$			
$ 5s3p/6s4p/6s4p ^b$	361.4130	4.43	1.99992
$ 5s3p1d/6s4p/6s4p ^b$	361.41326	4.43 ^c	1.99996
$\alpha_d = 0.75^d$			

^abs Huzinaga στο Na, παραπομπή 77.

^bbs McLean-Chandler στο Na, παραπομπή 75.

^cΧρησιμοποιήθηκε η R_e του προηγθέντος υπολογισμού.

^dΔεν έγινε βελτιστοποιήσις του εκθέτη α_d .

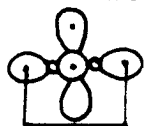
στους υπολογισμούς οι οποίοι ακολουθούν δίχως τις συναρτήσεις p', d επί του ατόμου C.

Έχουμε επίσης να παρατηρήσουμε τα εξής από τα δεδομένα του Πίνακος VI. Οι λόγοι virial, $-V/T$ είναι πολύ καλοί και ότι οι αποστάσεις R_e είναι πρακτικώς ανεξάρτητες του είδους του bs καθώς και των συναρτήσεων υψηλότερας στροφορμής. Ο υπολογισμός SCF προβλέπει σταθεροτέρα την κατάσταση $^3\Sigma_g^-$ κατά -11 Kcalmol^{-1} ως προς τα άτομα $C(^3P)+2Na(^2S)$.

Η εξής MCSCF-σθένους κυματοσυνάρτησις κατεσκευάσθη με δύο επιπλέον κατανομές εκτός της SCF

$$|^3\Sigma_g^- \rangle = \hat{A} \{ (\text{πυρήν})^{22} [C_{SCF} 5\sigma_g^2 4\sigma_u^2 2\pi_{u_x}^1 2\pi_{u_z}^1 \alpha\alpha + C_1 5\sigma_g^2 5\sigma_u^2 2\pi_{u_x}^1 2\pi_{u_z}^1 \alpha\alpha + C_2 5\sigma_g^2 4\sigma_u^1 5\sigma_u^1 2\pi_{u_x}^1 2\pi_{u_z}^1] \} \quad (99)$$

Η σημασία της κατανομής C_1 είναι μάλλον προφανής· αντιστοιχεί στον ηλεκτρονιακό συσχετισμό "αριστερά-δεξιά" διότι $5\sigma_u = \sigma^*$. Η τρίτη κατανομή (C_2) σύμφωνα με τη σχέση (63) δημιουργεί τρεις ιδιοσυναρτήσεις spin εκ των οποίων μόνο μία αφέθη να λάβει μέρος στον υπολογισμό MCSCF, οι άλλες δύο αποκλείσθηκαν διότι η ενεργειακή τους συνεισφορά ήταν ελαχίστη. Η ιδιοσυνάρτησις spin η οποία χρησιμοποιήθηκε αντιστοιχεί σε σύζευξη "τριπλής-τριπλής καταστάσεως σε τριπλή" (triplet-triplet to triplet) σύμφωνα με το σχήμα συζεύξεως κατά Serber¹⁰⁸. Ο φυσικός ρόλος της ιδιοσυναρτήσεως αυτής δεν μας είναι διαυγής και η μεγάλη σημασία της ($C_2 = 0.414$, Πίνακας VII) διαπιστώθη μέσω δοκιμαστικών υπολογισμών CI-σθένους διεγείροντας από τη συνάρτηση SCF. Η δομή της συναρτήσεως MCSCF(99) είναι τέτοια ώστε όταν η ενδοατομική απόστασις $R_{C-Na} \rightarrow \infty$ το μόριο διασπάται καταλλήλως σε δύο $Na(^2S)HF$ και σε ένα άτομο $C(^3P)$ με ηλεκτρονιακό συσχετισμό σθένους, σχηματικώς. Χρησιμοποιώντας τα μοριακά MCSCF τροχιακά σθένους $5\sigma_g, 6\sigma_g, 4\sigma_u, 5\sigma_u, 2\pi_{u_x}, 2\pi_{u_z}$



(τα οποία ας σημειωθεί ότι όλα εκτός του $6\sigma_g$ είναι βέλτιστα λόγω διεργασίας MCSCF), κατασκευάστηκε κυματοσυνάρτησις CI σθένους πλήρης στο χώρο αυτό. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών αυτών αναφέρονται στον Πίνακα VII.

Η κάμψις του CNa_2 ($\theta = Na\hat{C}Na \neq 180^\circ$) από την κατάσταση ${}^3\Sigma_g^-$ οδηγεί στην 3B_1 με ηλεκτρόνια πυρήνος τα οποία περιγράφονται από την (67'). Η κυματοσυνάρτησις MCSCF συμμετρίας 3B_1 αποδίδεται από την

$$|{}^3B_1\rangle = \hat{A}\{(\text{πυρήν})^{22} [C_{SCF} 6a_1^2 5b_2^2 7a_1^1 2b_1^1 + C_1 6a_1^2 6b_2^2 7a_1^1 2b_1^1 + C_2 6a_1^2 5b_2^1 6b_2^1 7a_1^1 2b_1^1]\} \quad (100)$$

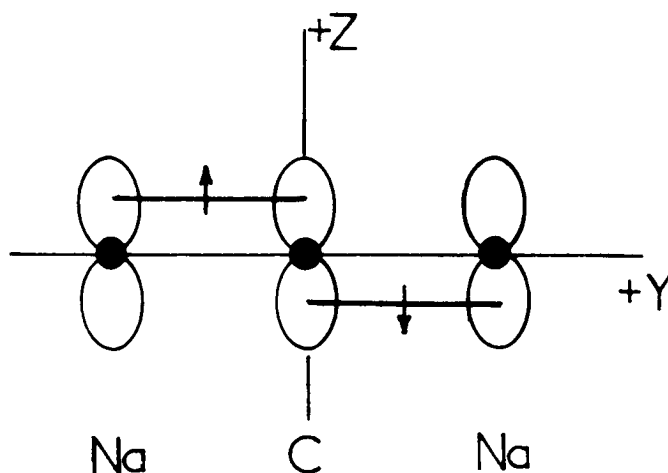
Οι υπολογισμοί SCF και MCSCF έδειξαν ότι η ενέργεια αυξάνεται συναρτήσσει της γωνίας θ . Συμπεραίνουμε ότι το μόριο είναι γραμμικό στην κατάσταση αυτή, δηλ. η ενέργεια $E({}^3\Sigma_g^-)$ είναι μικροτέρα της $E({}^3B_1)$.

Η HF ${}^3\Pi_g(3)$ ηλεκτρονιακή κατανομή καθορίσθηκε προηγουμένως, σχέσις (70). Ο αριθμός "3" εντός παρενθέσεως στο σύμβολο Π σημαίνει ότι υπάρχουν τρία π ηλεκτρόνια στην στοιβάδα σθένους. Τα SCF μοριακά τροχιακά σθένους της καταστάσεως ${}^3\Pi_g(3)$ έχουν με ικανή προσέγγιση τον ακόλουθο χαρακτήρα

$$\begin{aligned} 5\sigma_g^2 &: \sim \text{ατομικό τροχιακό } s \text{ επί του } C \\ 4\sigma_u^2 &: \sim \text{ " " " } p_y \text{ " " } C \\ 2\pi_{u_x}^1 &: \sim \text{ " " " } p_x \text{ " " } C \\ 2\pi_{u_z}^2 &: \sim \text{ " " " } p_z \text{ " " } C + \text{ κάποιιο} \\ &\quad \text{ποσοστό } 2p_z \text{ ατομικών τροχιακών} \\ &\quad Na: 2\pi_u \sim p_{z,C} + \lambda 2p_{z,Na} \end{aligned}$$

Άρα το μοριακό τροχιακό $2\pi_{u_z}^2$ αβ μπορεί να θεωρηθή

ότι αντιπροσωπεύει ασθενή δεσμό π χαρακτήρος καθέτου επί του μοριακού άξονος. Σχηματικώς έχουμε



Σχ. 14. Σχηματική παράστασις δεσμού χαρακτήρος π στην κατάσταση ${}^3\Pi_g(3)$ του συστήματος CNa_2 . Μοντέλο HF.

Η κατανομή των ηλεκτρονίων του Σχ. 14 εισηγείται ότι έχουμε να κάνουμε με δεσμό ιοντικού χαρακτήρος: Περίπου δύο ηλεκτρόνια μεταφέρονται στο άτομο του C με αποτέλεσμα το σχηματισμό *in situ* $\text{C}^{2-}({}^3P)$ και δύο ατόμων $\text{Na}^+({}^1S)$. Επικρατεί η αυτή ακριβώς εικόνα με το σύστημα $\text{CLi}_2^{(61)}$ στην ίδια κατάσταση. Από τον Πίνακα VII συμπεραίνουμε ότι στο επίπεδο υπολογισμού SCF η κατάσταση ${}^3\Pi_g(3)$ είναι μη δεσμευτική κατά $\sim 10.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ως προς τα άτομα $\text{C}({}^3P)$ και $2\text{Na}({}^2S)$ στη θεμελιώδη τους κατάσταση.

Η κυματοσυνάρτησις MCSCF-σθένους της συμμετρίας ${}^3\Pi_g(3)$ είναι η ακόλουθος

$$|{}^3\Pi_g(3)\rangle = \hat{A}\{(\text{πυρήν})^{22} [C_{\text{SCF}} 5\sigma_g^2 4\sigma_u^1 2\pi_{u_x}^1 2\pi_{u_z}^2 + C_1 5\sigma_g^2 4\sigma_u^1 2\pi_{u_x}^1 3\pi_{u_z}^2 + C_2 5\sigma_g^2 4\sigma_u^1 2\pi_{u_x}^1 2\pi_{u_z}^1 3\pi_{u_z}^1]\} \quad (101)$$

Η κατανομή των τεσσάρων ανοικτών στοιβάδων δίνει τρεις ιδιοσυναρτήσεις spin, εκ των οποίων μόνο η μία εκρατήθη στον υπολογισμό MCSCF διότι οι άλλες δύο δεν συνεισφέρουν παρά ελάχιστα στην ελάττωση της ενεργείας. Και πάλι η ιδιοσυναρτήσεις spin με την μεγαλύτερα συνεισφορά αντιστοιχεί σε σύζευξη spin "τριπλής-τριπλής σε τριπλή" κατάσταση κατά Serber¹⁰⁷. Τα βέλτιστα MCSCF μοριακά τροχιακά της συναρτήσεως (101) χρησιμοποιήθηκαν σε πλήρη υπολογισμό σθένους CI με τον περιορισμό διατηρήσεως τριών ηλεκτρονίων στο συναρτησιακό σύστημα π του μορίου. Χρησιμοποιήθηκαν 49 ιδιοσυναρτήσεις spin στη σειρά CI. Αν ο αριθμός 49 ηχεί μικρός υπενθυμίζουμε ότι τα τροχιακά εκ των οποίων πηγάζει είναι τροχιακά MCSCF. Τα αποτελέσματα των προηγούμενων υπολογισμών φαίνονται στον Πίνακα VII.

Παρατηρούμε ότι στο επίπεδο MCSCF+CI η ${}^3\Pi_g(3)$ είναι ενεργειακά κατά $22.9 \text{ Kcalmol}^{-1}$ υψηλότερα της ${}^3\Sigma_g^-$ καταστάσεως ($25.4 \text{ Kcalmol}^{-1}$ στο επίπεδο MCSCF) και η διαφορά αυτή ενεργείας ΔE είναι συγκρίσιμη με την αντίστοιχη ΔE του συστήματος CLi_2^{61} η οποία είναι $\sim 15 \text{ Kcalmol}^{-1}$. Στο CLi_2 το μήκος δεσμού μειούται κατά 0.21 b κατά τη μετάβαση ${}^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^3\Pi_g(3)$ (βλ. π.χ. τον Πίνακα IV της παραπομπής 61). Στο σύστημα CNa_2 η αντίστοιχη μείωση του μήκους του δεσμού είναι 0.17 b . Λαμβανομένου υπόψιν των κάπως διαφορετικών υπολογιστικών τεχνικών οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν η συμπεριφορά των δύο μορίων παρουσιάζει καταφανείς ομοιότητες.

Η κατάσταση ${}^3\Pi_g(3)$ υπό συνθήκας συμμετρίας C_{2v} λόγω άρσεως του εκφυλισμού Λ διαχωρίζεται στις καταστάσεις 3B_2 και 3A_2 σύμφωνα με το επίπεδο επί του οποίου γίνεται η κάμψις. Το ενδιαφέρον μας εδώ συγκεντρώνεται στη συμμετρία 3A_2 . Η κυματοσυναρτήσεις συμμετρίας 3A_2 δεν διαφέρει της ${}^3\Pi_g(3)$ παρά στις αντίστοιχες συμμετρίες των μοριακών τροχιακών, σχέσις (71). Άρα

$$|{}^3A_2\rangle = \hat{A}\{(\text{πυρήν})^{22} [C_{\text{SCF}} 6a_1^2 7a_1^2 2b_1^1 5b_2^1 + \\ + C_1 6a_1^2 8a_1^2 5b_2^1 2b_1^1 + C_2 6a_1^2 7a_1^1 8a_1^1 5b_2^1 2b_1^1] \} \quad (102)$$

Από την τρίτη κατανομή (C_2) της (102) μόνον μία από τις τρεις ανεξάρτητες ιδιοσυναρτήσεις spin συνεισφέρει ενεργειακά σημαντικότητα, αυτή με σύζευξη "τριπλή-τριπλή σε τριπλή" κατάσταση κατά Serber¹⁰⁷, οι άλλες δύο απορρίφθηκαν από τη σειρά MCSCF. Όπως και προηγουμένως τα βέλτιστα τροχιακά MCSCF χρησιμοποιήθηκαν σε πλήρη υπολογισμό CI σθένους· η σειρά CI περιείχε 134 ιδιοσυναρτήσεις. Τα αριθμητικά αποτελέσματα των υπολογισμών αυτών εμφανίζονται στο τρίτο μέρος του Πίνακος VII. Δύο είναι τα σημαντικότερα αποτελέσματα αφορώντα την κατάσταση 3A_2 : Η ακραία της γεωμετρίας ($\text{Na}\bar{\text{C}}\text{Na} \approx 90^\circ$) και το γεγονός ότι αποτελεί τη θεμελιακή κατάσταση του συστήματος CNa_2 . Και τα δύο αυτά πολύ ενδιαφέροντα αποτελέσματα είναι σε πλήρη συμφωνία με το προηγούμενο μελετηθέν CLi_2 ⁶¹.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII. Ενέργειες (E), γεωμετρίες ισορροπίας (R_e, θ_e) και συντελεστές $\{C_I\}^a$ των τριπλών καταστάσεων ${}^3\Sigma_g^-, {}^3\Pi_g(3)$ και 3A_2 του συστήματος CNa_2 .

Μέθοδος	-E (hartree)	R_e (bohr)	θ_e ($^\circ$)	Συντελεστές $\{C_I\}^a$		
				C_{SCF}	C_1	C_2
${}^3\Sigma_g^-$						
SCF	361.4130	4.43	180	1.0	-	-
MCSCF	361.45880	4.480	180	0.827	-.379	0.414
MCSCF+CI	361.46358	4.479	180			
${}^3\Pi_g(3)$						
SCF	361.37933	4.183	180	1.0	-	-
MCSCF	361.4183	4.320	180	0.847	-0.359	-0.391
MCSCF+CI	361.4271	4.309	180			
3A_2						
SCF	361.40323	4.815	81.4	1.0	-	-
MCSCF	361.47068	4.60	86.0	0.753	-0.443	0.487
MCSCF+CI	361.47588	4.60	86.0			

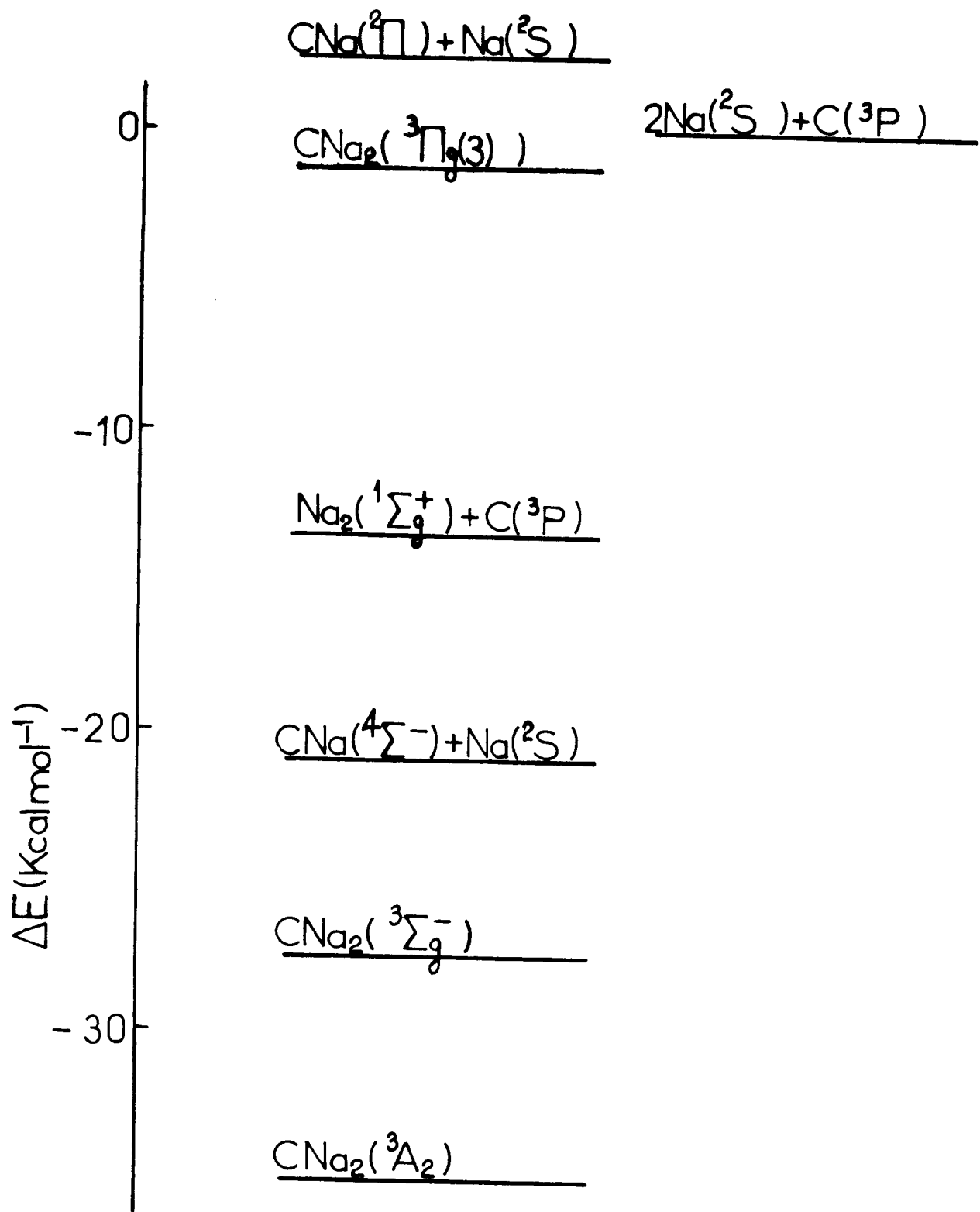
^a Συντελεστές $\{C_I\}$ υπολογισμών MCSCF

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

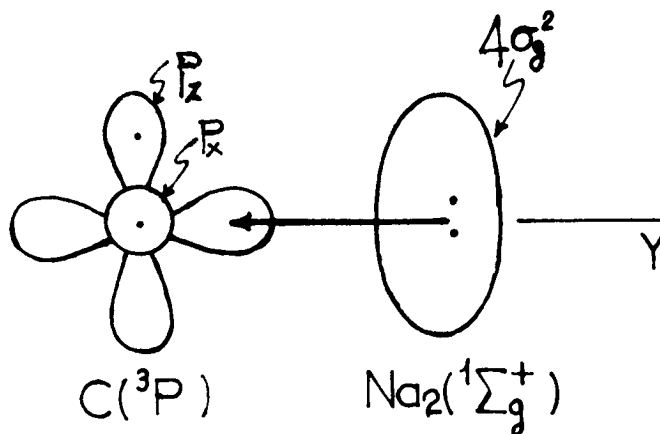
Το Σχ. 15 συνοψίζει το μεγαλύτερο μέρος των αποτελεσμάτων της παρούσης μελέτης. Αναφέρεται στις σχετικές ενέργειες των μελετηθέντων καταστάσεων του CNa_2 και των προϊόντων του διασπάσεως. Για μεγαλύτερη συνέπεια η διαφορές ενεργείας υπολογίσθησαν βάσει των υπολογισμών MCSCF και όχι βάσει των MCSCF+CI.

Η θεμελιακή κατάσταση του μορίου CNa είναι η τετραπλή $4\Sigma^-$ και αυτή μάλλον είναι η μοναδική σημαντικώς δεσμευτική κατάσταση του συστήματος, Σχ. 9. Είναι ιοντικού χαρακτήρος και γενικώς όμοια των συστημάτων CLi και $SiLi$ ⁶⁴. Η θεμελιακή κατάσταση του μορίου CNa_2 ανήκει στη συμμετρία $3A_2$ με ενέργεια συνδέσεως 35 Kcalmol^{-1} στο επίπεδο MCSCF, $\sim 7.5 \text{ Kcalmol}^{-1}$ χαμηλότερα της καταστάσεως $3\Sigma_g^-$ και με "περίεργη" γεωμετρία αφού η γωνία $Na\hat{C}Na$ είναι 86° , περίπου η ίδια με την αντίστοιχη γωνία στο CLi_2 όπου $Li\hat{C}Li = 88^\circ$. Του τελευταίου επίσης η χαμηλότερα ενεργειακή κατάσταση εμφανίζεται να είναι η $3A_2$, τουλάχιστον "τυπικώς"⁶¹. Και στα δύο συστήματα το μήκος του χημικού δεσμού αυξάνει κατά τη μετάβαση $3\Sigma_g^- \rightarrow 3A_2$. Λόγω του ότι η κατάσταση $3A_2$ προέρχεται από την ιοντική $3\Pi_g(3)$ δια κάμψεως C_{2v} συμπεραίνουμε τον επίσης ιοντικό της χαρακτήρα. Ο ακραίος γεωμετρικός της χαρακτήρας και η πολικότης μας κάνουν να πιστεύουμε ότι η $3A_2$ είναι δυνατόν να ερμηνευθή ως εξής, Σχ. 16.

Στο Σχ. 16 ηλεκτρονιακή πυκνότης μεταφέρεται από το δεσμευτικό $4\sigma_g^2$ μοριακό τροχιακό του Na_2 στο κενό $p_y(\sigma)$ ατομικό τροχιακό του C· κατ'αυτόν τον τρόπο το Na_2 φορτίζεται θετικά ενώ ο C αποκτά αρνητικό χαρακτήρα. Στην εικόνα αυτή τα εντοπισμένα $4\sigma_g^2$ ηλεκτρόνια του μορίου Na_2 διαχέονται προς το άτομο του C διατηρώντας τη σύζευξή τους, ενώ η πολυπλοκότης του spin φέρεται από τα ασύζευκτα πρ ηλεκτρόνια του C. Ακολούθως το όλο προβάλλεται με μοριακή συμμετρία $3A_2$ ¹⁰⁹. Μετασχηματίζοντας σε γεωμετρικότερη μορφή το Σχ. 16, έχουμε ισοσκελές τρίγωνο του οποίου τη μία κορυφή

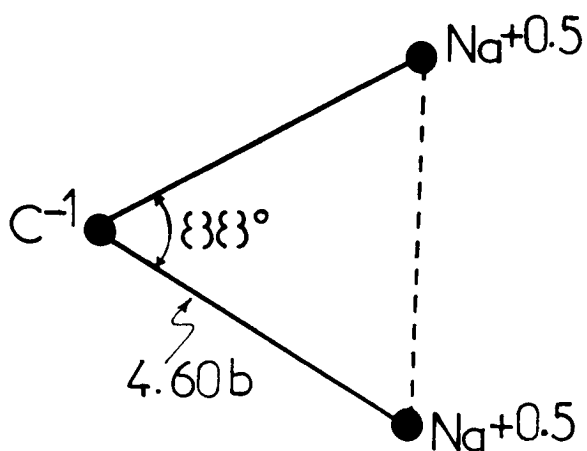


Σχ. 15. Σχετικό ενεργειακό διάγραμμα του συστήματος CNa_2 και των προϊόντων του διασπάσεως. Επίπεδο υπολογισμού MCSCF.



Σχ. 16. Σχηματισμός χημικού δεσμού στην κατάσταση 3A_2 του CNa_2 .

κατέχει ο C η δε βάση αποτελείται από το Na-Na, Σχ. 17.



Σχ. 17. Γεωμετρία και κατ'εκτίμησην κατανομή φορτίου του CNa_2 . Κατάστασις 3A_2 .

Υποθέτοντας την κατανομή φορτίου του CNa_2 , Σχ. 17 προβλέπουμε μήκος "δεσμού" Na-Na στο *in situ* Na_2 μεγαλύτερο του απομονωμένου $Na_2(^1\Sigma_g^-)$ αλλά μικρότερο του $Na_2(^2\Sigma_g^+)$. Πράγματι, από τη γεωμετρία του Σχ.17 η ενδοατομική απόστασις Na-Na είναι 6.3 b δηλ. $6.0 < 6.3 < 7.0$, όπου τα δύο άκρα της ανισότητας αναφέρονται στα μήκη δεσμών των Na_2 και Na_2^+ αντιστοίχως. Ο υπολογισμός μας MCSCF+CI προβλέπει ενέργεια σταθεροποίησεως του Na_2 στην κατάσταση 3A_2 ως προς τα ιόντα C^- και Na_2^+ κατά 0.214 h. Από το νόμο του Coulomb με την προηγούμενη γεωμετρία και κατανομή φορτίου υπολογίζουμε $2 \times \frac{0.5}{4.6} = 0.217$ h. Αν και η κατανομή του φορτίου στην κατάσταση 3A_2 του CNa_2 έγινε κατά κάποιο τρόπο αυθαιρέτως και τα πραγματικώς μεγάλα φαινόμενα πλώσεως των ηλεκτρικώς φορτισμένων ατόμων δεν ελήφθησαν υπόψιν, πιστεύουμε ότι ο δεσμός C-Na του $CNa_2(^3A_2)$ είναι ουσιαστικώς ηλεκτροστατικού χαρακτήρος.

Η επομένη ενεργειακώς κατάστασις του CNa_2 (πρώτη διεγερμένη) είναι η $^3\Sigma_g^-$, βρίσκεται ~ 7.5 Kcalmol⁻¹ υπεράνω της 3A_2 (Σχ. 15) και είναι δεσμευτική κατά ~ 27.5 Kcalmol⁻¹ ως προς τις θεμελιώδεις 3P και 2S καταστάσεις των ατόμων C και Na αντιστοίχως. Συμφώνως με το διάγραμμα 15 οι καταστάσεις 3A_2 , $^3\Sigma_g^-$ είναι επίσης φυσικώς σταθερές και ως προς κάθε πιθανόν προϊόν διασπάσεως του CNa_2 . Αυτό βεβαίως δεν προδικάζει τη χημική σταθερότητα του CNa_2 το οποίο πρέπει να είναι χημικώς ασταθέστατο. Η πειραματική απομόνωσις και μελέτη συστημάτων του τύπου αυτού δεν είναι καθόλου εύκολος διεργασία και μόλις τα τελευταία δύο χρόνια γίνονται προσπάθειες πειραματικής μελέτης επί του παρομοίου συστήματος CLi_2^{59} . Πειραματικώς η φασματοσκοπική μετάπτωσης $^3A_2 \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ είναι εφικτή δηλ. δεν ανήκει στις "απαγορευμένες" μεταπτώσεις. Θα πρέπει να ληφθεί υπόψιν όμως ότι ο συντελεστής Franck-Condon $|\langle \Psi'_{u_i} | \Psi''_{u_j} \rangle|^2 = |\langle ^3\Sigma_g^-, u_i | ^3A_2, u_j \rangle|^2$

(u_i, u_j δονητικοί κβαντικοί αριθμοί) οι οποίοι ελέγχουν την

ένταση της μεταπτώσεως δεν φαίνεται να είναι ιδιαίτερος
μεγάλοι λόγω των δραστικών γεωμετρικών διαφορών μεταξύ των
καταστάσεων 3A_2 και ${}^3\Sigma_g^-$. Εν κατακλείδι οι υπολογισμοί μας
προβλέπουν ασθενή ηλεκτρονιακή μετάπτωση στην περιοχή υπε-
ρύθρου του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και συγκεκριμένως
γύρω από τα 7.5 Kcalmol^{-1} ή 2600 cm^{-1} .

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Δια χρήσεως *ab initio* κβαντικών μεθόδων υπολογίσθησαν οι MCSCF-σθένους συναρτήσεις των συστημάτων CNa (καταστάσεις $4\Sigma^-$, $2\Pi(1)$) και CNa₂ (καταστάσεις $3\Sigma_g^-$, $3B_1$, $3\Pi(3)$, $3A_2$) ως και οι συναρτήσεις των συστημάτων Na₂, Na₂⁺ στις καταστάσεις $1\Sigma_g$ και ($2\Sigma_g^+$, $2\Pi_u$) αντιστοίχως. Τα αποτελέσματα βρίσκονται σε αρμονία με τα αντίστοιχα των ομοίων μοριακών συστημάτων CLi, CLi₂ και SiLi στις ανάλογες μοριακές καταστάσεις.

Η θεμελιική κατάσταση του διατομικού μορίου CNa είναι συμμετρίας $4\Sigma^-$ με ενέργεια συνδέσεως ~ 20 Kcalmol⁻¹ ως προς τα άτομα C($3P$) και Na($2S$). Οι υπολογισμοί μας δείχνουν ότι η κατάσταση $4\Sigma^-$ είναι η μοναδική δεσμευτική κατάσταση του συστήματος CNa. Ο χημικός δεσμός C-Na του CNa είναι ηλεκτροστατικού χαρακτήρος.

Η θεμελιώδης κατάσταση του τριατομικού μορίου CNa₂ είναι συμμετρίας $3A_2$ προερχόμενη από τη γραμμική $3\Pi_g(3)$ υπό συνθήκας κάμψεως C_{2v}. Ο χημικός δεσμός της καταστάσεως $3A_2$ είναι μάλλον ασυνήθης. Φαίνεται ότι πρόκειται περί μεταφοράς φορτίου από το δεσμευτικό $4s_g^2$ τροχιακό του Na₂($1\Sigma_g^+$) στο κενό p_y ατομικό τροχιακό του C($3P$). Το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός ισχυρού δεσμού ($D_e \approx 35$ Kcalmol⁻¹) ηλεκτροστατικού χαρακτήρος. Η αμέσως επομένη ηλεκτρονιακή κατάσταση είναι η $3\Sigma_g^-$ δεσμευτική κατά ~ 28 Kcalmol⁻¹ ως προς 2Na($2S$) και C($3P$). Οι καταστάσεις $3A_2$ και $3\Sigma_g^-$ είναι επίσης δεσμευτικές ως προς κάθε δυνατό προϊόν διασπάσεως του συστήματος CNa₂.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. M. Jammer, "The Conceptual Development of Quantum Mechanics". McGraw-Hill, New York (1966).
2. N. Jammer, "The Philosophy of Quantum Mechanics. The Interpretations of Quantum Mechanics in Historical Perspective". Wiley, New York (1974).
3. J. Mehra and H. Rechenberg, "The Historical Development of Quantum Theory". Vol. 1, Part 1 and 2. "The Quantum Theory of Planck, Einstein, Bohr and Sommerfeld 1900-1925".
Vol. 2 "The Discovery of Quantum Mechanics, 1925".
Vol. 3 "The Formulation of Matrix Mechanics and its Modifications, 1925-1926".
Vol. 4 "The Fundamental Equations of Quantum Mechanics 1925-1926".
Springer-Verlag, Berlin (1982).
4. Α. Μαυρίδης, "Ιστορική εξέλιξις των εννοιών της χημείας. Ι. Από τους αρχαίους Έλληνες μέχρι και τον Lavoisier". Υπεβλήθη προς δημοσίευσιν στα Χημικά Χρονικά.
5. P.A.M. Dirac, Proc.Roy.Soc. London A123, 713 (1929).
6. K. Ruedenberg, Rev.Mod.Phys. 34, 326 (1962).
7. H. Primas, "Chemistry Quantum Mechanics and Reductionism. Perspectives in Theoretical Chemistry". Springer-Verlag, Berlin (1981).
8. R.G. Wooley, in "The Theory of Molecular Structure and Bonding", Israel J. Chem. 19, Nos 1-4, 30 (1980) and references therein.
9. R.G. Wooley, Ed. "Quantum Dynamics of Molecules: The New Experimental Challenge to Theorists". NATO Advanced Study Institute Series, Plenum, New York (1980).
10. J.C. Slater, International J. Quantum Chem. 1, 37 (1967).

11. W. Kolos and L. Wolniewicz, *J.Chem.Phys.* 49, 404 (1968).
12. G. Herzberg, *J.Mol.Spectrosc.* 33, 147 (1970).
13. H.F. Schaefer III, "The Electronic Structure of Atoms and Molecules. A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results". Addison-Wesley London (1972).
14. H.F. Schaefer III. *Ann.Rev.Phys.Chem.* 27, 261 (1976).
15. H.F. Schaefer III., Ed. "Modern Theoretical Chemistry. Vol. 3, Methods of Electronic Structure Theory. Vol. 4, Applications of Electronic Structure Theory". Plenum, New York (1977).
16. Proceedings of the Nobel Symposium of Many-Body Theory in Lerum, Sweden in June 1979. Published in *Physica Scripta* 21, 229 (1980).
17. K. Fukui and B. Pullman, Eds. "Horizons of Quantum Chemistry" Reidel Dordrecht (1980).
18. T. Kato, *Communs pure appl. Math.* 10 151 (1957).
19. E. Kemble, "The Fundamental Principles of Quantum Mechanics", Dover, New York (1958). First published by McGraw-Hill in 1937.
20. R.E. Moss, "Advanced Molecular Quantum Mechanics. An Introduction to Relativistic Quantum Mechanics and the Quantum theory of Radiation". Chapman and Hall, London (1973).
21. M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik* 84, 457(1927).
22. M. Born and K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattices", pp. 406,407. Oxford University Press (1954).
23. G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure. Vol. I, Spectra of Diatomic Molecules"(1950). Vol.III, "Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules"(1966). Van Nostrand, New York.
24. B.T. Sutcliffe, in "Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics" by G.H.F. Diercksen, B.T. Sutcliffe and A. Veillard, Eds. Proceedings of the NATO Advanced Study Institute. Reidel Boston (1975).

25. W. Kolos, *Adv. Quantum Chem.* 5, 99 (1970).
26. R. G. Wooley and B.T. Sutcliffe, *Chem. Phys. Lett.* 45, 393 (1977).
27. H. Essen, *Int. J. Quantum Chem.* 12, 721 (1977).
28. Ας σημειωθεί ότι η προσέγγισης ΒΟ είναι υπεύθυνη για την εισαγωγή στη χημεία των γνωστών δυναμικών ενεργείας, π.χ. το δυναμικό ενεργείας διατομικού μορίου. Άρσις της προσεγγίσεως ΒΟ δημιουργεί ορισμένα εννοιολογικά-ψυχολογικά προβλήματα στους χημικούς. Αυτό βέβαια δεν σημαίνει τίποτα απολύτως από καθαρώς επιστημονική σκοπιά, ο λόγος για τον οποίο η ΒΟ εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ευρύτατα είναι η τεραστία απλούστευση την οποία εισάγει.
29. W. Pauli, *Phys. Rev.* 58, 716 (1940).
30. R.P. Feynman, R.B. Leighton, and M. Sands, "The Feynman Lectures on Physics", Vol. III, *Quantum Mechanics*, pp. 4-3. Addison-Wesley, London (1965).
31. D.R. Bates, K. Ledsham and A.L. Stewart, *Phil. Trans. Roy. Soc.* A246, 215 (1955). Οι κυματοσυναρτήσεις των Bates et al δεν είναι κανονικοποιημένες. Για τις σταθερές κανονικοποιήσεως βλ. E.M. Roberts, M.R. Foster and F.F. Selig, *J. Chem. Phys.* 37, 485 (1962).
32. S.T. Epstein, "The Variation Method in Quantum Chemistry". Academic Press, New York (1974).
33. D.J. Thouless, "The Quantum Mechanics of Many-Body Systems". Academic Press - London (1972).
34. D.R. Hartree, "The Calculations of Atomic Structures", J. Wiley, New York (1957).
35. J.C. Slater "Quantum Theory of Atomic Structure". Vol. I and II. McGraw Hill, New York (1960).
36. J.C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids". Vol. I (1963), Vol. II (1965), Vol. III (1967) and Vol. IV (1974). McGraw Hill, New York.

37. R. McWeeney and B.T. Sutcliffe, "Methods of Molecular Quantum Mechanics", Academic Press, London (1969).
38. F.L. Pilar, "Elementary Quantum Chemistry" McGraw Hill, New York (1968).
(Το βιβλίο αυτό του Pilar περιέχει σημαντική βιβλιογραφία και είναι γραμμένο σύμφωνα με το πνεύμα του P.-O. Löwdin καθηγητού του Πανεπιστημίου της Φλόριδας και διευθυντού της ομάδος Κβαντικής Χημείας της Ουπσάλας).
39. A.C. Harley, vol. I, "Introduction to the Electron Theory of Small Molecules". Academic Press, New York (1976).
40. A.C. Harley, vol. II, "Electron Correlation in Small Molecules", Academic Press, New York (1976).
41. R. McWeeney, "Coulson's Valence" Third Edition. Oxford Press (1979).
42. Α. Μαυρίδης και Α. Κωνσταντακοπούλου-Αποστολίδου, "Κβαντική Χημεία Ι. Μέθοδος Hartree-Fock σε συστήματα κλειστής στοιβάδος", Χημικά Χρονικά 44, 31(1979).
43. C.C.J. Roothaan, Rev.Mod.Phys. 32, 179 (1960).
44. C.C.J. Roothaan, Rev.Mod.Phys. 23, 69 (1951).
45. G.G. Hall, Proc.Roy.Soc. A208, 328 (1951).
46. T.H. Dunning and P.J. Hay, "Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations" in "Modern Theoretical Chemistry. Vol. 3, Method of Electronic Structure Theory". Ed. by H.F. Schaefer III. Plenum New York (1977).
47. Α. Mavridis and J.F. Harrison, J.Chem.Soc., Faraday Trans. 2, 78, 447 (1982).
48. P.-O. Löwdin, Adv.Chem.Phys. 2, 207 (1959).
49. J.K.L. MacDonald, Phys.Rev. 43, 830 (1933).
50. I. Shavitt, "The Method of Configuration Interaction" in "Modern Theoretical Chemistry. Vol. 3, Methods

- of Electronic Structure Theory" Ed. by H.F. Schaefer III. Plenum New York (1977).
51. Υπενθυμίζεται ότι ο τελικός σκοπός καταρχάς κάθε μοριακού υπολογισμού είναι η συνάρτησις Ψ της αντιστοιχού καταστάσεως. Αυτής δοθείσης κάθε ιδιότης του συστήματος M υπολογίζεται σύμφωνα με τη σχέση $M = \langle \Psi | \hat{M} | \Psi \rangle$ όπου \hat{M} ο αντίστοιχος τελεστής.
52. A.C. Wahl and G. Das "The Multiconfiguration Self-Consistent Field Method" in "Modern Theoretical Chemistry, Vol. 3, Methods of Electronic Structure Theory". Ed. by H.F. Schaefer III. Plenum, New York (1977).
53. F.W. Bobrowicz and W.A. Goddard III, "The Self-Consistent Field Equations for Generalized Valence Bond and Open-Shell Hartree-Fock Wave Functions" in "Modern Theoretical Chemistry, vol. 3, Methods of Electronic Structure Theory". Ed. by H.F. Schaefer III. Plenum New York (1977).
54. A. Mavridis and J.F. Harrison, J.Am.Chem.Soc. 102, 7651 (1980).
55. Παραπομπή 13, σ. 309.
56. J.F. Harrison, Acc.Chem.Res. 7, 378 (1974).
57. G.C. Lie and J. Hinze, J.Chem.Phys. 57, 625(1972); 59, 1872 (1973).
58. Το διατομικό μόριο Cl_i είναι το απλούστερο οργανομεταλλικό σύστημα και ως εκ τούτου προφανούς ενδιαφέροντος στην οργανομεταλλική χημεία. Είναι επίσης σχετικώς απλό (εννέα ηλεκτρόνια κινούμενα σε πεδίο γραμμικής συμμετρίας) ώστε υψηλής ακριβείας θεωρητικοί υπολογισμοί είτανε εφικτοί τουλάχιστον από το 1972.
59. Ο Καθηγητής W.R. Graham το καλοκαίρι του 1982 μας πληροφόρησε ότι στο εργαστήριό του έχουν αρχίσει προσπάθειες απομονώσεως μορίων του τύπου Cl_i_x δια

Βομβαρδισμού γραφίτου με άτομα λιθίου.

60. J.F. Harrison, R.C. Liedtke, J.F. Liebman, J.Am.Chem. Soc. 101, 7162 (1979).
61. A. Mavridis and J.F. Harrison, J.Am.Chem.Soc. 104, 3827 (1982).
62. S.R. Langhoff, E.R. Davidson, Int. J. Quantum Chem. 8, 61 (1974).
63. E.R. Davidson, in "The World of Quantum Chemistry". R. Daudel and B. Pullman, Eds pp. 17-30. Reidel Publishing Co. Dordrecht, Holland (1974).
64. A. Mavridis and J.F. Harrison, J.Phys.Chem. 86, 1979 (1982).
65. K.P. Huber and G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure", vol. IV, Van Nostrand-Rheinhold, New York (1979).
66. Η κατάσταση είναι παρομοία εκείνης του CLi . Τα μόρια αυτά, CLi , CLi , $SiLi$... αν και φυσικώς σταθερότατα είναι χημικώς πολύ δραστικά, ώστε η πειραματική εργασία είναι πολύ δυσχερής.
67. J.C. Slater, Phys. Rev. 36. 57 (1930).
68. S.F. Boys, Proc. Roy. Soc. (London) A200, 542(1950).
69. A.A. Frost, "The Floating Spherical Gaussian Orbital Method" in "Modern Theoretical Chemistry. vol. 3, Methods of Electronic Structure Theory". Ed. by H.F. Schaefer III. Plenum New York (1977).
70. R. Ahlrichs and P.P. Taylor, "The Choice of Gaussian Basis Sets for Molecular Electronic Structure Calculations" Personal Communication (1981).
71. F.B. Duijneveldt, I.B.M. Technical Research Report No. RJ-945 (1971).
72. J.L. Whitten, J.Chem.Phys. 44, 359 (1966).
73. E. Clementi and D.R. Davis, J. Comput. Phys. 2, 223 (1967).

74. R.C. Raffanetti, J.Chem.Phys. 58, 4452 (1973).
75. A.D. McLean, G.S. Chandler, J. Chem. Phys. 72, 5639 (1980).
76. C.E. Moore, Atomic Energy Levels, Circ. U.S. Nat'l. Bureau Stand. 467 (1949).
77. S. Huzinaga, Technical Report, "Approximate Functions I and II", Division of Theoretical Chemistry, University of Alberta (1971).
78. K. Ruedenberg, L.M. Cheung, S.T. Elbert, Int. J. Quantum Chem. 16, 1069 (1979).
79. Τα $1s^2 2s^2$ ηλεκτρόνια του ατόμου του οξυγόνου στα μόρια του ύδατος ($\text{H}-\text{O}-\text{H}$) και της φορμαλδεΐδης ($\text{O}=\text{C}(\text{H})_2$) είναι πρακτικώς τα ίδια, με εκείνα του ελευθέρου ατομικού οξυγόνου, στις περισσότερες των περιπτώσεων. Άρα, στο μόριο πλέον του ύδατος τα μοριακά ηλεκτρόνια $1a_1^2 2a_1^2$ αποτελούν τα ηλεκτρόνια "πυρήνος" ενώ τα υπόλοιπα έξη $1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2$ τα ηλεκτρόνια "σθένους".
80. Με τον όρο "παγωμένα" δεν εννοούμε ότι τα ηλεκτρόνια πυρήνος δεν λαμβάνουν μέρος στον υπολογισμό. Δεν λαμβάνουν μέρος μόνον στη διεργασία βελτιστοποιήσεως MCSCF ενώ θεωρούνται πλήρως ενεργά στις διεργασίες SCF και CI.
81. P.J. Hay, W.J. Hunt, W.A. Goddard III, J.Am.Chem.Soc. 94, 8293 (1972).
82. W.A. Goddard III, T.H. Dunning Jr., W.J. Hunt, P.J.Hay, Acc. Chem. Res. 6 368 (1973).
83. W.A. Goddard III and L.B. Harding, Annu. Rev. Phys. Chem. 47 1889 (1979).
84. Όλες οι κυματοσυναρτήσεις, HF, MCSCF-CI, των μορίων CNa , CNa_2 είναι στη διάθεση κάθε ενδιαφερομένου για λόγους τεχνικούς δεν μπορούν να μεταφερθούν εδώ.
85. Σε όλους τους υπολογισμούς MCSCF και στα δύο μόρια CNa , CNa_2 , το ηλεκτρονιακό μέρος το οποίο χαρακτηρίσθη "πυρήν" εκρατήθη "παγωμένο" (βλ. παραπομπή

- 80) Αφήνοντας ελεύθερο τον πυρήνα, η ολική ενέργεια χαμηλώνει λιγότερο από 0.001 h.
86. J.L. Dunham, *Physic. Rev.* 34, 438 (1932).
87. A. Mavridis and J.F. Harrison, προς δημοσίευσιν, εις *J.Phys.Chem.* (1984).
88. Οι "αναλυτικές" εκφράσεις των μοριακών τροχιακών SCF και MCSCF είναι διαθέσιμες στον κάθε ενδιαφερόμενο.
89. Οι SCF ενέργειες των ατόμων $\text{Na}^+(^1S)$ υπολογίσθησαν με τα ίδια bs τα οποία εχρησιμοποιήθησαν στο μόριο CNa. Υπεισέρχεται βεβαίως κάποιο λάθος "υπερθέσεως"⁹⁰ αλλά είναι πολύ μικρό, άρα άνευ σημασίας στην προκειμένη συζήτηση.
90. B. Liu and A.D. McLean, *J.Chem.Phys.* 59, 4557 (1973).
91. E. Clementi and A. Veillard, *J.Chem.Phys.* 44, 3050 (1966).
92. Βελτίωση του bs του άνθρακος με σύνολο τριών "διάχυτων" p συναρτήσεων, $\alpha_p=0.03$ δεν επηρέασε πρακτικώς καθόλου την ενέργεια SCF της καταστάσεως $^2\Pi(1)$.
93. Η διακεκομμένη γραμμή του Σχ. 8 η οποία παριστά το ενεργειακό επίπεδο του CNa στην κατάσταση $^2\Pi(1)$ δεν ορίζεται ακριβώς διότι η κατάσταση $^2\Pi(1)$ είναι "αντιδεσμευτική", δεν στερείται όμως τυπικής σημασίας και συμπεριελήφθη στο διάγραμμα για λόγους συγκρίσεως.
94. Αν και το μήκος του δεσμού $R_{\text{C-Na}}$ στην κατάσταση $^2\Pi(1)$ δεν προσδιορίσθηκε επακριβώς, η τάσις αυξήσεώς του τουλάχιστον κατά 0.30 b εν συγκρίσει με το μήκος δεσμού της καταστάσεως $^4\Sigma^-$ είναι μάλλον σαφής, βρίσκεται δε σε αρμονία με τις αντίστοιχες αυξήσεις του μήκους των δεσμών στα μόρια CLi και SiLi κατά 0.55 και 0.65 b αντιστοίχως⁶⁴.
95. Προσθήκη έξη συναρτήσεων συμμετρίας d σε κάθε άτομο Na και προσπάθεια βελτιστοποιήσεως των εκθετών γύρω