

ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

I. ΜΕΘΟΔΟΣ HARTREE-FOCK

των **A. Μαυρίδη***
A. Κωνσταντακοπούλου-Αποστολίδη*

Προλεγόμενα

Η εισαγωγή της μοντέρνας κβαντικής θεωρίας έγινε πριν από πενήντα περίπου χρόνια με τρεις διαφορετικούς τρόπους, από τους Heisenberg¹, Schrödinger² και Dirac³, και η μαθηματική τους ισοδυναμία απέδειχθη σχεδόν άμεσα από τον Schrödinger⁴. "Αν και η εισαγωγή της κβαντικής μηχανικής έφερε επανάσταση στην ανθρώπινη γνώση και μεγάλα προβλήματα καθαρώς επιστημονικά και επιστημολογικά παραμένουν ακόμη άνοιχτά, η θεωρία φιλοδοξεί να ερμηνεύσει και έν μέρει το κατορθώνει, μία τεράστια ποικιλία φυσικών φαινομένων. Οι ιδέες της έχουν εισηχρήσει σ' άλλους τομείς κλάδους των φυσικών επιστημών, και ακόμη ποιά πέρα, στους χώρους της φιλοσοφίας και κοινωνιολογίας. Στο σύντομο αυτό άρθρο δεν πρόκειται να εξετασθεί η επιτυχία της κβαντικής μηχανικής, αυτό το δεχόμαστε a priori, οπτε τό φιλοσοφικό τους περιεχόμενο^{5,6}. Θα επιχειρηθεί απλώς, η εξήγηση της εφαρμογής και των δυνατοτήτων της κβαντικής θεωρίας στον στενό χώρο της χημείας.

Ήδη, τό 1927 επιχειρείται η λύση και η ερμηνεία του χημικού δεσμού από τους Heitler και London στο μόριο του υδρογόνου⁷. Τό 1928 ο Hartree⁸, εισάγει την θεωρία του αυτόσυνεπους πεδίου για τόν ύπολογισμό των ενεργειακών καταστάσεων των ατόμων. Η μέθοδος του αυτόσυνεπους πεδίου, SCF (Self Consistent Field) θεμελιώνεται μαθηματικά από τους Slater⁹ και Gaunt¹⁰. Εφαρμόζεται για πρώτη φορά τό 1929 από τόν Slater¹¹, ό όποιος χρησιμοποίησε σάν προσεγγιστική λύση, συνάρτηση έκφρασμένη σε μορφή όρίζουσας. Τήν έκφραση της κυματοσυναρτήσεως σάν όρίζουσα για σύστημα που ακολουθούν στατιστική Fermi-Dirac είχαν εισηγήσει προηγουμένως οι Heisenberg¹² και Dirac¹³.

Τό 1930, οι Slater¹⁴ και Fock¹⁵ προτείνουν τις συνθήκες κάτω από τις όποιες συνάρτηση με τήν μορφή όρίζουσας μπορεί να δώσει τήν "καλλίτερη προσεγγιστική λύση". Οι συνθήκες αυτές, εξισώσεις Hartree-Fock (HF), παίζανε, και εξακολουθούν να παίζουν βασικό ρόλο στην κβαντική χημεία και γενικότερα στους κβαντικούς ύπολογισμούς. Τό 1933 ό Koopmans¹⁶, άπλουστεύει τήν φυσική ερμηνεία των εξισώσεων HF συνδεόντάς τες με άπ'εύθείας πειραματικά αποτελέσματα. Η λύση των εξισώσεων HF, ειδικότερα για μόρια, διευκολύνεται με τήν μεθοδολογία των Roothaan¹⁷ και Hall¹⁸ που προτείνεται τό 1951. Τό 1955 ό Mulliken¹⁹, προτείνει τήν μέθοδο της "πληθυσμιακής ανάλυσεως" με τήν όποία η συνολική μοριακή ηλεκτρονιακή πυκνότης διασπατα σε επί μέρους πυκνότητες μοριακών τροχιακών, και μπορεί να ερμηνευθεί σε όποιαδήποτε συνάρτηση έκφρασμένη με τήν βοήθεια ατομικών τροχιακών κεντρωμένων στους πυρήνες. Τό 1950 ό Roothaan²⁰, προσεκτείνει τήν μεθοδολογία του 1951 για τήν λύση των εξισώσεων HF σ' ευρύτερη κλάση μοριακών συστημάτων.

Θεωρούμε σκόπιμο να σταματήσουμε στό σημετείο αυτό τήν ιστορική σκιαγράφηση της κβαντικής χημείας. Περιστό να λεχθεί ότι η έκθεση αυτή μέχρι τό 1960 δέν έχει καμία σχέση με αληθότητα, και ότι οι παραπομπές που δόθηκαν είναι απλώς αντιπροσωπευτικές στην χρονολογική τους σειρά, και στό είδος της μεθοδολογίας τό όποιο ερμηνεύει μεγάλη εφαρμογή σήμερα. Γι'αυτούς που θά ενδιαιερεθούν περισσότερο, στην βιβλιογραφία δίνεται μια σειρά βιβλία τά όποια είναι χρήσιμα στον τομέα αυτόν, και τόν καλύτερον χρονολογικώς μέχρι και τό 1976²¹⁻²³.

Η εξίσωση Schrödinger

Τό βασικό πρόβλημα της κβαντικής χημείας είναι η επίλυση της χρονικώς ανεξάρτητης εξισώσεως Schrödinger

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \tag{1}$$

όπου, \mathcal{H} ό τελεστής Hamilton και Ψ , E η κυματοσυναρτηση και η συνολική ενέργεια του συστήματος αντίστοιχως. Μαθηματικώς η εξ. (1) έκφράζει ένα πρόβλημα ιδιοτιμής του όπολου η λύση μας δίνει συγκρόνηση τήν Ψ και E . Σύμφωνα με τήν "ορθόδοξη" ερμηνεία της κβαντομηχανικής²⁴, άρκεί η γνώση των λύσεων της εξ. (1) για τήν πλήρη περιγραφή του συστήματος, του όπολου η εξ. (1) είναι τό μαθηματικό μοντέλο. Ό τελεστής \mathcal{H} κατασκευάζεται από τήν αντίστοιχη κλασσική έκφραση ενεργείας H , βάσει γνωστών μετασχηματισμών²⁵.

Κλασσικώς και ύπ'όρισμένες προϋποθέσεις²⁶, η όλικη ενέργεια του συστήματος έκφράζεται ως

$$H = T + V \tag{2}$$

όπου, T και V είναι η κινητική και δυναμική ενέργεια αντίστοιχως. Στο σημετείο αυτό θα συγκεκριμενοποιήσουμε τό σύστημα σε κάποιο μόριο, τό όποιο αποτελείται από όρισμένο αριθμό πυρήνων M και όρισμένο αριθμό ηλεκτρονίων N . Χρησιμοποιούμε τά σύμβολα $\vec{R}_\alpha, \vec{P}_\alpha$ ($\vec{R}_\alpha, \vec{P}_\alpha, \alpha=1,2,\dots,M$) για τις (καρτεσιανές) συντεταγμένες θέσεως και όρμης των ηλεκτρονίων και πυρήνων αντίστοιχως. Η όλικη κλασσική ενέργεια του συστήματος αυτού, βάσει της εξ. (2) δίνεται από τήν έκφραση

$$\begin{aligned}
 H &= T_e + T_n + V_{en} + V_{ee} + V_{Ne} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{m} + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^M \frac{P_a^2}{M_a} + \sum_{a \neq b} \frac{Z_a Z_b e^2}{|R_a - R_b|} \\
 &+ \sum_{j,k} \frac{e^2}{|r_j - r_k|} - \sum_{a,j} \frac{Z_a e^2}{|R_a - r_j|} \quad (3)
 \end{aligned}$$

Ο πρώτος όρος της σχέσεως (3) εκφράζει την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων (T_e), ο δεύτερος την κινητική ενέργεια των πυρήνων (T_n), ο τρίτος την δυναμική ενέργεια απόσεως των πυρήνων (V_{nn}), ο τέτατος την δυναμική ενέργεια απόσεως των ηλεκτρονίων (V_{ee}) και ο τελευταίος την δυναμική ενέργεια έλξεως των ηλεκτρονίων από τους πυρήνες (V_{ne}). m , είναι η μάζα του ηλεκτρονίου, M_a ($a = 1, 2, \dots, M$) η μάζα του πυρήνα a , $-e$ το φορτίο του ηλεκτρονίου και $Z_a e$ το φορτίο του πυρήνα a με ατομικό αριθμό Z_a .

Η έκφραση (3) μετατρέπεται στην αντίστοιχη της κβαντομηχανική \mathcal{H} , βάσει των σχέσεων αντίστοιχίας

$$\begin{aligned}
 \hat{p} &\rightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla, \quad \hat{r} \rightarrow \vec{r} \\
 \text{όπου, } \nabla &= \hat{i} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial}{\partial z}, \quad \hat{i} = (-1)^{1/2}, \quad \hbar = h/2\pi, \quad h \text{ η σταθερά} \\
 &\text{κβαντώσεως Planck και } \hat{x}, \hat{y}, \hat{z} \text{ μοναδιαία διανύσματα κατά μήκος των άξονων } X, Y \text{ και } Z \text{ αντίστοιχως.}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^M \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 + \sum_{a \neq b} \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}} \\
 &+ \sum_{j,k} \frac{e^2}{r_{jk}} - \sum_{a,j} \frac{Z_a e^2}{r_{aj}} \quad (4)
 \end{aligned}$$

όπου, $\nabla_a^2 \equiv \nabla_a \cdot \nabla_a = \frac{\partial^2}{\partial x_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_a^2}$ ο τελεστής Laplace εκφρασμένος ως προς τις συντεταγμένες (x_a, y_a, z_a) οποιουδήποτε σωματίου, ηλεκτρονίου ή πυρήνα. Οι συμβολισμοί r_{ab} και r_{aj} είναι συντομογραφίες των $|R_a - R_b|$, $|r_j - r_k|$ και $|R_a - r_j|$ αντίστοιχως. Ο τελεστής \mathcal{H} διαμορφώνει την διαφορική ΕΞ. (1) της οποίας έχουμε τις λύσεις Ψ :

Λόγω της πολυπλοκότητας του τελεστού \mathcal{H} ο οποίος περιγράφει δυνάμεις την κίνηση των ηλεκτρονίων γύρω από τους πυρήνες, αλλά και της κίνησης των πυρήνων μεταξύ τους καθώς και την κίνηση ολόκληρου του συστήματος στον χώρο, η αντίστοιχη εξίσωση Schrödinger είναι σχεδόν αδύνατον να λυθεί άκριβως εκτός για τα απλούστερα των μορίων (H_2^+ , H_2^+). Το πρόβλημα απλοποιείται κάπως, με τον διαχωρισμό της κίνησης των ηλεκτρονίων από την κίνηση των πυρήνων. Για τα μονοηλεκτρονιακά άτομα (H, He^+, Li^+) ο διαχωρισμός αυτός γίνεται άκριβως, για όσα τα άτομα των ατόμων με πολύ μεγάλη ακρίβεια³². Για τα μόρια, τα άτομα μας ενδιαφέρουν περισσότερο, ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται με την προσέγγιση Born-Oppenheimer³³, η προσέγγιση των "στατικών πυρήνων". Κατ'αυτήν, ο όρος $T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} \nabla_a^2$ ο οποίος εκφράζει την κινητική ενέργεια των πυρήνων, παραλείπεται, δηλαδή παραλείπεται η ενέργεια "μηδενός" των πυρήνων. θεωρούμε μόνο την κίνηση των ηλεκτρονίων τα οποία κινούνται στο ηλεκτρικό πεδίο, παραμένουν από τους ακίνητους, "παγωμένους", πυρήνες. Κάτω από τις συνθήκες αυτές ο όρος $V_{nn} = \sum_{a \neq b} \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}}$ εκφράζει κάποια σταθερά, παραλείπεται. Σε όλο τον τελεστή (4) διότι δεν επηρεάζει πλέον την κίνηση της ηλεκτρονιακής εξισώσεως. Η μαθηματική δικαιολόγησης της προσέγγισης Born-Oppenheimer η οποία δεν είναι και τόσο απλή, καθώς και μερικές βασικές συνέπειες δίνονται στις παραπομπές 33-35. Η βασική δικαιολόγησης είναι, ότι ο λόγος M_a/m είναι πολύ μεγάλος και ως αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να κινούνται πολύ γρήγορα πάνω

από ένα σκελετό σχετικώς ακίνητων πυρήνων, και έτσι να είναι αυτά άπευθυνα για την συμπεριφορά του μοριακού συστήματος.

Η ΕΞ. (1) σε συνδυασμό με την έκφραση (4) και την προσέγγιση Born-Oppenheimer γράφεται

$$\left[\sum_{j=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2} \nabla_j^2 - \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{aj}} \right) + \sum_{j,k} \frac{1}{r_{jk}} \right] \Psi(\vec{r}; \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \Psi(\vec{r}; \vec{R}) \quad (5)$$

Η ΕΞ. (5) είναι γραμμένη σε ατομικές μονάδες (a.u.). Στο σύστημα αυτό η μάζα του ηλεκτρονίου m , το στοιχειώδες φορτίο e και η ποσότης \hbar ανάγονται σε μονάδα³⁶. Η μονάδα μήκους, το Bohr, είναι η αντίνα της πρώτης τροχιάς Bohr στο άτομο του υδρογόνου υποθέτοντας ότι η μάζα του πρωτονίου είναι άπειρη

$$1 \text{ Bohr} = a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2} = 1 \text{ a.u.} = 0.529167 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

και η μονάδα ενέργειας, το hartree, είναι το διπλάσιο της ενέργειας ionισμού του ατόμου του υδρογόνου, υποθέτοντας άπειρη μάζα πυρήνους

$$1 \text{ hartree} = \frac{m e^4}{\hbar^2} = 1 \text{ a.u.} = 27.21070 \text{ eV} = 627.51 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

Στην ΕΞ. (5) η ηλεκτρονιακή ενέργεια $E_e(\vec{R}) = E_e(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ είναι συνάρτηση της γεωμετρίας των πυρήνων και ο συμβολισμός

$\Psi(\vec{r}; \vec{R}) = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N; R_1, R_2, \dots, R_M)$ σημαίνει ότι η Ψ εξαρτάται παραμετρικώς από τις συντεταγμένες $\vec{R}_a, a = 1, 2, \dots, M$: για μία δορισμένη κβαντική κατάσταση, η εξίσωση Schrödinger λύνεται τόσες φορές όσες οι ύποτιθέμενες γεωμετρίες των πυρήνων. Έκείνη η γεωμετρία είναι σταθερή ("φυσικώς" σωστή) για την οποία η ολική ενέργεια

$$E_n(\vec{R}) \equiv E_e(\vec{R}) + V_{nn} \quad (6)$$

είναι ελάχιστη.

Οι καταστάσεις των διαφόρων συστημάτων (ατομικών, μοριακών) περιγράφονται πλήρως από τις λύσεις της εξισώσεως Schrödinger

$$\mathcal{H} \Psi_\sigma = E_\sigma \Psi_\sigma, \quad \sigma = 0, 1, 2, \dots \quad (7)$$

όπου \mathcal{H} ο τελεστής της ΕΞ. (5). Ο αριθμός σ αναφέρεται στο σύνολο των κβαντικών αριθμών και εκφράζει τις στατικές κβαντικές καταστάσεις του συστήματος. Πολύ συχνά ενδιαφερόμαστε αποκλειστικά για την θεμελιακή κατάσταση κάποιου συστήματος (Ψ_0, E_0).

Οι "ίδιουσυναρτήσεις" Ψ_σ που αντίστοιχουν στις "ίδιότητες" E_σ μπορούν πάντα να διαλεχθούν έτσι ώστε να είναι ορθογώνιες και κανονικοποιημένες μεταξύ τους, δηλαδή

$$\int \Psi_\rho^* \Psi_\sigma d\Omega = \delta_{\rho\sigma} \quad (8)$$

όπου

$$\delta_{\rho\sigma} = \begin{cases} 0, & \rho \neq \sigma & (\text{όρθογωνικότητας}) \\ 1, & \rho = \sigma & (\text{κανονικότητας}) \end{cases}$$

και Ψ_ρ^* η συζυγής μιγαδική της Ψ_ρ . Η ποσότης $d\Omega$ εκφράζει κάποιον γενικευμένο όγκο ως προς τον οποίο γίνεται η ολοκλήρωση, στην προκειμένη περίπτωση ως προς τις συντεταγμένες θέσεως των N ηλεκτρονίων, $d\Omega \equiv dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N$.

Συμμετρία έναλλαγής. Αρχή Pauli

Λόγω των ανισοτήτων Heisenberg ένα σωματίο δεν μπορεί να έχει συγχρόνως δορισμένη θέση και όρμη, και η ιδέα της κλασικής τροχιάς για ένα τέτοιο σωματίο δεν έχει πλέον νόημα. Αυτό επίσης εισηγείται ότι εάν θεωρούσαμε κάποιο σύστημα το οποίο αποτελείται από σω-

μετα με την ίδια μάζα και το ίδιο φορτίο, π.χ. ηλεκτρόνια, είναι αδύνατο να διαχωρήσουμε το ένα σωματίο από το άλλο, δηλαδή είναι αδύνατο να πούμε ποιο είναι ποιο, διότι ο παρατηρητής δεν είναι δυνατόν να παρακολουθήσει πειραματικά κάποια τροχιά. Στο κβαντικό λοιπόν επίπεδο δύο σωματία μπορούν να εναλλάξουν την θέση τους χωρίς αυτό να είναι δυνατόν να γίνει πειραματικός αντίληπτο. Συνεπώς η έκβαση κάθε πειράματος είναι ανεξάρτητη από την "δνομοασία" των σωματίων. Η αρχή αυτή συμμετρίας έχει θεμελιώδεις συνέπειες στην συμπεριφορά των φυσικών και χημικών συστημάτων.

Ο τελεστής της ΞΣ. (5) για σύστημα Ν ηλεκτρονίων περιέχει τις 3N χωρικές συντεταγμένες των ηλεκτρονίων, και επομένως οι ιδιοσυμμετρήσεις $\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ θα είναι συναρτήσεις αυτών των συντεταγμένων. Τα ηλεκτρόνια όμως είναι σωματία "δμοια", υπακούουν στην αρχή της συμμετρίας εναλλαγής, και επομένως ο τελεστής \mathcal{H} είναι άμεταβλητος ως προς την εναλλαγή συντεταγμένων των ηλεκτρονίων. Η συμμετρία αυτή αντανακλά απ' ευθείας στις συναρτήσεις Ψ οι οποίες πρέπει να έχουν αυστηρώς καθορισμένες ιδιότητες συμμετρίας ως προς την εναλλαγή των συντεταγμένων. Συγκεκριμένα, πρέπει να μετασχηματίζονται σύμφωνα με τις μη αναγώγιμες παραστάσεις της συμμετρικής ομάδας $S(N)$ της οποίας τα στοιχεία συμμετρίας είναι οι Ν! εναλλαγές των Ν αντικειμένων³⁷ (έδώ ηλεκτρονίων). "Αν και η ανάπτυξη της κβαντικής χημείας είναι δυνατή δίχως την έννοια του spin³⁸, είναι απλούστερο και ίσως φυσικότερο η πληροσφία του spin των ηλεκτρονίων να "χτιστεί" εκ των προτέρων στην συνάρτηση Ψ . Αυτό γίνεται με την εισαγωγή μιας τετάρτης συντεταγμένης ξ για κάθε ηλεκτρόνιο, η οποία περιγράφει τυπικά την κίνηση του spin. Συνεπώς, η κυματοσυνάρτηση είναι συνάρτηση 4N συντεταγμένων, 3N-θέσεως και Ν-spin

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \xi_1, \vec{r}_2, \xi_2, \dots, \vec{r}_N, \xi_N)$$

$$\Psi = \Psi(X_1, X_2, \dots, X_N) \quad (10)$$

$$X_j = (\vec{r}_j, \xi_j), \quad j = 1, 2, \dots, N$$

Η συνάρτηση Ψ δεν είναι πειραματικώς παρατηρήσιμη και δεν αποδίδεται σ' αυτήν άμεσο φυσικό νόημα. Η ποσότης όμως

$$|\Psi(X_1, X_2, \dots, X_N)|^2 = \Psi(X_1, X_2, \dots, X_N) \Psi^*(X_1, X_2, \dots, X_N)$$

ερμηνεύεται ως πυκνότης πιθανότητας, δηλαδή πιθανότητας ως προς κάποιον γενικευμένο όγκο $d\tau$ στον χώρο των 4N διαστάσεων. "Αρα η ποσότης

$$|\Psi|^2 d\tau \equiv |\Psi(X_1, X_2, \dots, X_N)|^2 dX_1 dX_2 \dots dX_N \quad (11)$$

εκφορίζει πιθανότητα, την οποία έχει το ηλεκτρόνιο 1 να βρεθεί στον χώρο dX_1 , το ηλεκτρόνιο 2 συγχρόνως στον χώρο dX_2 κ.λ.π. Το γινόμενο $\Psi^* \Psi$ είναι λοιπόν παρατηρήσιμο μέγεθος, π.χ. η πυκνότης ηλεκτρονίων που μετριέται στην κρυσταλλογραφία, δίνεται από την σχέση

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \int |\Psi(X_1, X_2, \dots, X_N)|^2 d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_N$$

Εστιάσουμε τώρα την αρχή των δμοίων σωματίων ή την συμμετρία εναλλαγής στην ποσότητα $|\Psi|^2$

$$|\Psi(X_1, X_2, \dots, X_{j-1}, X_{j+1}, \dots, X_N)|^2 = |\Psi(X_1, X_2, \dots, X_j, \dots, X_{j-1}, \dots, X_N)|^2$$

Η τελευταία οδηγεί άμεσα στο συμπέρασμα ότι οι εκφορές $\Psi(X_1, X_2, \dots, X_j, \dots, X_{j-1}, \dots, X_N)$ και $\Psi(X_1, X_2, \dots, X_{j-1}, \dots, X_j, \dots, X_N)$ διαφέρουν το πολύ κατά μία φάση α , δηλαδή

$$\Psi(X_1, X_2, \dots, X_{j-1}, \dots, X_j, \dots, X_N) = \exp(i\alpha) \Psi(X_1, X_2, \dots, X_j, \dots, X_{j-1}, \dots, X_N) \quad (12)$$

Μετα τώρα δεν έχουν βρεθεί παρά μόνο δύο είδων σωματίων στην φύση: ένα για τα οποία $\alpha = \pi$ ($\exp(i\alpha) = -1$) και ένα για τα οποία $\alpha = 0$

($\exp(i\alpha) = +1$) Όταν $\alpha = \pi$, η Ψ λέγεται ανασυμμετρική στην εναλλαγή, ή λέμε ότι είναι συμμετρική ως προς την εναλλαγή

$$\Psi(X_1, X_2, \dots, X_k, \dots, X_j, \dots, X_N) = \Psi(X_1, X_2, \dots, X_j, \dots, X_k, \dots, X_N)$$

Κιλάμε τότε για σύστημα σωματίων που υπακούουν στατιστική Bose-Einstein. Όταν $\alpha = \pi$ η Ψ παρουσιάζει πλήρη αντισυμμετρία ως προς την εναλλαγή.

$$\Psi(X_1, X_2, \dots, X_k, \dots, X_j, \dots, X_N) = - \Psi(X_1, X_2, \dots, X_j, \dots, X_k, \dots, X_N)$$

και τότε έχουμε σύστημα σωματίων που υπακούουν στατιστική Fermi-Dirac.

Σωματία με spin άκεραλο θετικός αριθμός ή μηδέν υπακούουν στην στατιστική Bose-Einstein και καλούνται για τον λόγο αυτόν "μυσοδονία" (H^2, He^4, B^{10}, \dots τα μεσόνια π^{\pm}, p^0, K^{\pm} , φωτόνια, σωματίο ω). Σωματία με spin ημιπεριτό αριθμός ($1/2, 3/2, 5/2, \dots$) υπακούουν στην στατιστική Fermi-Dirac και για τον λόγο αυτόν καλούνται "φερμιόνια" (He^3, C^{13}, \dots τα βαρυόνια P, N, Λ , τα λεπτόνια $e^{\pm}, \mu^{\pm}, \nu_e, \nu_{\mu}$)

Τα ηλεκτρόνια, με spin 1/2, είναι συνεπώς φερμιόνια και η συνάρτηση Ψ η οποία τα περιγράφει πρέπει να είναι αντισυμμετρική. Αποτέλεσμα της αντισυμμετρίας είναι η αρχή του Pauli για συστήματα φερμιονίων, η οποία λέει ότι "κβαντική κατάσταση δεν μπορεί να καταλαμβάνεται συγχρόνως από περισσότερα του ενός σωματίου". Αυτό φαίνεται άμεσα από την σχέση (12), για $\alpha = \pi$ (φερμιόνια). Εάν $j = k$

$$\Psi(X_1, X_2, \dots, X_j, \dots, X_j, \dots, X_N) = - \Psi(X_1, X_2, \dots, X_j, \dots, X_j, \dots, X_N)$$

$$\Psi = 0$$

Η αντισυμμετρία της συναρτήσεως Ψ είναι ουσιαστική για την εξήγηση και κατανόηση φαινομένων όπως η ενέργεια ανταλλαγής, ο χημικός δεσμός, ο κορεσμός των πυρηνικών δυνάμεων, μαγνητικό σαινόμενα κ.τ.λ. Η διχοτομική αυτή ιδιότης των σωματίων, μυσόδονια ή φερμιόνια, $\alpha = 0$ ή π , η οποία μπορεί να εκφορίζεται τόσο απλά, αποτελεί έναν από τους γενικότερους και ίσως τον ποιο θεμελιώδη νόμο της φύσεως³⁹.

Μοριακά τροχιακά - Μέθοδος Hartree-Fock

Εκτός από τις απλούστερες των περιπτώσεων, πλήρης λύσις της εξισώσεως Schrödinger, ΞΣ. (5), είναι αδύνατος και αυτό οφείλεται στους όρους V_{jk}^{-1} οι οποίοι εκφορίζουν τις άπωσις των ηλεκτρονίων. Η παράλειψη των όρων αυτών θα οδηγούσε σε τελείως λανθασμένα αποτελέσματα, όχι μόνον ποσοτικά αλλά και ποιοτικά. Για την ερρεση συναρτήσεως η οποία περιγράφει την κίνηση Ν ηλεκτρονίων είναι ανάγκη να καταφύγουμε σε προσεγγιστικές μεθόδους. Σχεδόν όλες αυτές οι μέθοδοι βασίζονται στην αρχή της "μεταβολής" ή του "ενεργειακού ελαχίστου", η οποία λέει ότι, "δοθείσης μιας προσεγγιστικής συναρτήσεως $\Phi(X_1, X_2, \dots, X_N)$ η οποία ικανοποιεί τις οριακές συνθήκες του συστήματος, ένα άνω όριο της ακριβούς ενεργείας της θεμελιώδης καταστάσεως, E_0 , μπορεί να βρεθεί από την σχέση

$$E = \int \Phi^* \mathcal{H} \Phi d\tau \geq E_0 \quad (13)$$

Η συνάρτηση Φ είναι κανονικοποιημένη. Παρόμοιες ανισότητες ισχύουν και για τις διηγερμένες καταστάσεις. Η ανισότητα (13) αποδεικνύεται εύκολα²⁸, μας βεβαιώνει δε, ότι μόνο όταν $E \rightarrow E_0$ ή $\Phi \rightarrow \Psi_0$

Η αρχή του ελαχίστου της ενεργείας υπαγορεύει και ορισμένη μεθοδολογία για τον προσδιορισμό της Φ : διαλέγεται κάποια συνάρτηση η οποία υπακούει σ' ορισμένους μαθηματικούς και φυσικούς περιορισμούς (συνθήκες κανονικοποιήσεως, συμμετρίας κ.τ.λ.) και παραμετροποιείται καταλλήλως, δηλαδή $\Phi(X; \eta) = \Phi(X_1, X_2, \dots, X_N; \eta_1, \eta_2, \dots, \eta_k)$ όπου $\eta_j, j = 1, 2, \dots, k$ το σύνολο των παραμέτρων. Η $\Phi(X; \eta)$ εισάγεται στην ΞΣ. (13), υπολογίζεται η συναρτησιακή σχέση ενεργείας $E(\eta) = E(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_k)$ η οποία και ελαχιστοποιείται βάσει των σχέσεων

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \xi_j} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, K \quad (14)$$

Οι σχέσεις (14) μας επιτρέπουν τον προσδιορισμό των παραμέτρων $\xi_j, j=1, 2, \dots, K$ και οι τελευταίες τον προσδιορισμό της Φ .

Είναι γενικώς σωστό ότι όσο αυξάνει ο αριθμός των παραμέτρων, τόσο βελτιώνεται και η ακρίβεια της αντίστοιχου ενεργείας. Εάν η άκριχη συνάρτηση έχει αρκετά γενική μορφή, και ο αριθμός των παραμέτρων αυξάνεται δίχως όριο, η συνάρτηση η οποία περιγράφει μια δεδομένη κατάσταση του συστήματος θα πλησιάζει άσυμπτωτικώς προς την αντίστοιχη Ψ η οποία είναι και η ακριβής λύσις της ΞΞ. (5). Στην "πράξη" όμως, η Φ είναι περιορισμένης μορφής και έτσι σπάνια έχουμε ακριβή λύση της ΞΞίσωσης Schrödinger. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι και η προσέγγισις των "μοριακών τροχιακών" τα οποία συνήθως υπολογίζονται βάσει της μεθόδου Hartree-Fock (HF). Το μοντέλο HF έχει ευρύτερο χαρακτήρα και βρίσκει εφαρμογή όχι μόνον στη χημεία, αλλά και στην φυσική των πυρήνων, των κρυσταλλικών στερεών και γενικότερα, πολλών σωματίων, τα οποία αποτελούν σταθερό ενεργειακό σύστημα και αντιδρούν μεταξύ τους μέσω κάποιου δυναμικού ενεργείας.

Η βασική ιδέα του μοντέλου HF είναι ότι κάθε σωματίο (έξο ηλεκτρόνιο), κινείται ανεξάρτητα των άλλων σωματίων σ' ένα ορισμένο "τροχιακό" $\phi_j(X_j)$ η μορφή του οποίου εξαρτάται από την μέση κίνηση των άλλων σωματίων. Στην συνέχεια υποθέτουμε ότι η συνολική συνάρτηση είναι ένα απλό γινόμενο (γινόμενο Hartree).

$$\Phi' = \phi_1(X_1)\phi_2(X_2)\dots\phi_N(X_N) \quad (15)$$

Τα τροχιακά $\phi_j(X_j), j=1, 2, \dots, N$ είναι μονοηλεκτρονιακές συναρτήσεις και περιγράφουν την κίνηση ενός ηλεκτρονίου με συντεταγμένες (x_j, y_j, z_j, ξ_j) . Η παρουσία της συντεταγμένης του spin ξ στις συναρτήσεις $\phi_j, j=1, 2, \dots, N$ είναι η αιτία για την ονομασία των συναρτήσεων αυτών "τροχιακά spin". Η συνάρτηση (15) στερείται της βασικής (ιδιότητας της συμμετρίας έναλλαγής και ειδικότερα της αντισυμμετρίας. Ο απλούστερος τρόπος προβολής της αντισυμμετρικής συνιστώσας της Φ' από το μη συμμετρικό γινόμενο $\phi_1(X_1)\phi_2(X_2)\dots\phi_N(X_N)$ είναι ο μετασχηματισμός του τελευταίου σε μορφή ορίζουσας (ορίζουσα Slater).

$$\Phi(X_1, X_2, \dots, X_N) \equiv (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \phi_1(X_1) & \phi_2(X_1) & \dots & \phi_N(X_1) \\ \phi_1(X_2) & \phi_2(X_2) & \dots & \phi_N(X_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(X_N) & \phi_2(X_N) & \dots & \phi_N(X_N) \end{vmatrix} \quad (16)$$

Η συνάρτηση (16) είναι γραμμικός συνδυασμός $N!$ γινομένων Hartree τα οποία αντιστοιχούν σε $N!$ τρόπους κατανομής των N ηλεκτρονίων μεταξύ των N τροχιακών spin. Η μαθηματική έκφρασις της προσεγγιστικής συναρτήσεως Φ με την μορφή ορίζουσας εκπληρώνει αυτόματα τους περιορισμούς αντισυμμετρίας (έναλλαγή δύο ηλεκτρονίων σημαίνει έναλλάγῃ δύο στηλών ή γραμμών με αποτέλεσμα τον πολλαπλασιασμό της ορίζουσας με -1) καθώς και της πλήρους ισοδυναμίας των ηλεκτρονίων.

Με την προϋπόθεση ότι τα τροχιακά spin $\phi_j(X_j), j=1, 2, \dots, N$ είναι κανονικοποιημένα και ορθογώνια μεταξύ τους

$$\int \phi_j^*(X) \phi_k(X) dX = \delta_{jk} \quad (17)$$

η παραρτη (16) στην σχέση (16) είναι απλώς σταθερά κανονικοποιημένης της Φ

$$\int \Phi^* \Phi d\tau = 1 \quad (18)$$

Οε προσεγγισθούμε τώρα σε συστήματα τα οποία βρίσκονται σε θεμελιώδη κατάσταση, αποτελούνται από άρτιο αριθμό ηλεκτρονίων $N = 2M$ και δεν έχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια (συστήματα κλειστού τύπου). Οι τελευταίες δύο συνθήκες εκπληρώνονται απ' όλα

σχεδόν τα μόρια (εξαιρούνται ορισμένα μόρια όπως π.χ. τα O_2, NO_2 τα οποία στην θεμελιώδη τους κατάσταση έχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια). Κάτω από τις συνθήκες αυτές, και χωρίς να χάνεται τίποτα από την γενικότητα, τα τροχιακά spin $\phi_j, j=1, 2, \dots, N$ μπορούν να θεωρηθούν ως γινόμενα δύο συναρτήσεων, μιας χωρικής, ψ , η οποία καλείται "χωρικό τροχιακό" ή απλώς τροχιακό και μιας συναρτήσεως spin, α ή β .

$$\phi_j = \psi_j(\vec{r})\alpha \text{ ή } \psi_j(\vec{r})\beta$$

Οι συναρτήσεις spin $\alpha(1/2, 1/2)$ και $\beta(1/2, -1/2)$ περιγράφουν ηλεκτρόνια με κβαντικούς αριθμούς spin $m_s = 1/2$ και $m_s = -1/2$ αντίστοιχως. Κάθε συνάρτησις $\psi_j, j=1, 2, \dots$ έχει την δυνατότητα να περιγράφει την χωρική κατανομή δύο ηλεκτρονίων με διαφορετικό spin σύμφωνα με την άρχη Pauli. Με τον τρόπο αυτό, οι χωρικές συναρτήσεις περιορίζονται σε $N/2 = M$ αντί $2M$ για την περιγραφή των $2M$ ηλεκτρονίων. Με τις προϋποθέσεις αυτές οι ορίζουσα (16) διαμορφώνεται

$$\Phi(1, 2, \dots, 2M) = \left[\begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\alpha(2) \dots \psi_1(2M-1)\alpha(2M-1)\psi_1(2M)\alpha(2M) \\ \psi_1(1)\beta(1)\psi_1(2)\beta(2) \dots \psi_1(2M-1)\beta(2M-1)\psi_1(2M)\beta(2M) \\ \vdots \\ \psi_M(1)\alpha(1)\psi_M(2)\alpha(2) \dots \psi_M(2M-1)\alpha(2M-1)\psi_M(2M)\alpha(2M) \\ \psi_M(1)\beta(1)\psi_M(2)\beta(2) \dots \psi_M(2M-1)\beta(2M-1)\psi_M(2M)\beta(2M) \end{vmatrix} \right]^{1/2} \quad (19)$$

όπου, ο συμβολισμός $\psi_j(k)$ αντικαθιστά τον $\psi_j(\vec{r}_k)$ για την χωρική περιγραφή του ηλεκτρονίου k , από την συνάρτησις ψ_j . Το ίδιο νόημα αποδίδεται και στα σύμβολα $\alpha(k)$ ή $\beta(k)$ για την περιγραφή της κινήσεως spin. Οι συναρτήσεις α και β ικανοποιούν τις σχέσεις

$$\left. \begin{aligned} \int \alpha^* \alpha d\xi = \int \beta^* \beta d\xi = 1 \\ \int \alpha^* \beta d\xi = \int \beta^* \alpha d\xi = 0 \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Αντικαθιστώντας την συνάρτηση (19) στην σχέση (13) και κάνοντας χρῆσι των σχέσεων (17) και (20), επιτυγχάνεται για την ολική ενέργεια του συστήματος η έκφραση

$$\begin{aligned} \mathcal{E} = \int \Phi^* \mathcal{H} \Phi d\tau &= \int \Phi^* \left[\sum_{j=1}^{2M} \left(-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ja}} \right) + \sum_{j < k}^{2M} \frac{1}{r_{jk}} \right] \Phi(1, 2, \dots, 2M) d\tau \\ &+ \sum_{a < b}^M \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \\ &= \sum_{j=1}^M f_{jj} + \sum_{j < k}^M (2J_{jk} - K_{jk}) + \sum_{a < b}^M \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \end{aligned} \quad (21)$$

$$f_{jj} = \int \psi_j^*(1) f(1) \psi_j(1) d\tau(1) \quad (22)$$

$$f(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{1a}} \quad (23)$$

Η ποσότης $f(1)$ είναι μονοηλεκτρονιαικός τελεστής ο οποίος εκπράζει την κινητική, και δυναμική ενέργεια ενός οποιουδήποτε ηλεκτρονίου στο ηλεκτρικό πεδίο των M πυρήνων.

$$\begin{aligned} J_{jk} &= \int \psi_j^*(1) \psi_k^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(1) \psi_k(2) d\tau(1, 2) \\ &= \int \psi_j^*(1) J_k(1) \psi_j(1) d\tau(1) \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} K_{jk} &= \int \psi_j^*(1) \psi_k^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_k(1) \psi_j(2) d\tau(1, 2) \\ &= \int \psi_j^*(1) K_k(1) \psi_j(1) d\tau(1) \end{aligned} \quad (25)$$

οι ποσότητες J_{jk} και K_{jk} ονομάζονται ολοκληρώματα Coulomb και ανταλλαγής αντίστοιχως. Οι μονοηλεκτρονικοί τελεστές $J_k(u)$ και $K_k^{(1)}$ ορίζονται από τις σχέσεις

$$\left. \begin{aligned} J_k^{(1)}\psi(u) &= \left[\int \psi_k^*(z) \frac{1}{r_{zk}} \psi_k(z) dz(z) \right] \psi(u) \\ K_k^{(1)}\psi(u) &= \left[\int \psi_k^*(z) \frac{1}{r_{zk}} \psi(z) \sigma(z) \psi_k(z) dz(z) \right] \psi(u) \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Το ολοκλήρωμα J_k εκφράζει την ενέργεια άψωσης κατά Coulomb μεταξύ των μονοηλεκτρονικών πυκνοτήτων $|\psi_k(z)|^2 \sigma(z)$ και $|\psi_k(z)|^2 \sigma(z)$. Το ολοκλήρωμα ανταλλαγής K_k δέν έχει κλασική έννοια και είναι αποτέλεσμα της αντισυμμετρίας της συναρτήσεως $\Phi(j_1, j_2, \dots, j_n)$.

Δοθέντων των συναρτήσεων $\psi_j, j=1, 2, \dots, n$ οι ποσότητες \mathcal{E} και Φ μπορούν να υπολογιστούν. Αλλά οι συναρτήσεις αυτές είναι άγνωστες, πρέπει δέ να βρεθούν εκείνες οι $\psi_j, j=1, 2, \dots, n$ οι οποίες ελαχιστοποιούν την ενέργεια \mathcal{E} , και βάσει της αρχής του ελαχίστου δίνουν την καλλίτερη συνάρτηση Φ . Η $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n)$.

Είναι συνάρτηση των συναρτήσεων $\psi_j, j=1, 2, \dots, n$ οι οποίες μεταβαλλόμενες κατάλληλα ελαχιστοποιούν την \mathcal{E} . Το αποτέλεσμα αυτό της ελαχιστοποίησης είναι οι συνθήκες

$$\left[f^{(1)} + \sum_{j=1}^n (2J_j^{(1)} - K_j^{(1)}) \right] \psi_k^{(1)} = \epsilon_k \psi_k^{(1)}, \quad k=1, 2, \dots, n$$

ή
$$F^{(1)} \psi_k^{(1)} = \epsilon_k \psi_k^{(1)} \quad (27)$$

όπου,
$$F^{(1)} = f^{(1)} + \sum_{j=1}^n (2J_j^{(1)} - K_j^{(1)}) \quad (28)$$

Οι εξισώσεις (27) γνωστές με την ονομασία "κανονικές εξισώσεις Hartree-Fock", επροτάθηκαν συγχρόνως από τους Slater¹⁴ και Fock¹⁵. Αποτελούν την βάση των μοριακών υπολογισμών για την βαθύτερη κατανοήση της συμπεριφοράς των μορίων, και σχεδόν πάντα την αρχή πολυπλοκότερων υπολογισμών^{28, 29}.

Ο μονοηλεκτρονικός τελεστής \mathcal{F} ονομάζεται τελεστής Fock. ϵ_k είναι η ενέργεια του τροχιακού ψ_k και σύμφωνα με το θεώρημα Koopmans¹⁶, η $-\epsilon_k$ εκφράζει την ενέργεια άσπωσης ενός ηλεκτρονίου από το τροχιακό ψ_k . Οι ενέργειες αυτές λανθασμένα μπορούν να μετρηθούν απ'εύθείας με την μέθοδο της ηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας^{30, 31}.

Χορησιμοποιώντας τους ορισμούς (23) και (26) για τους τελεστές f, J και K οι εξισώσεις HF γράφονται αναλυτικότερα ως εξής:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{a1}} + 2 \sum_{j=1}^n \int \sigma(z) \psi_j^*(z) \frac{1}{r_{z2}} (1 - \frac{1}{2} P_{j2}) \psi_j(z) dz(z) \right] \psi_k^{(1)} = \epsilon_k \psi_k^{(1)}$$

ή
$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{a1}} \right] \psi_k^{(1)} + 2 \sum_{j=1}^n \psi_k^{(1)} \int \psi_j(z) \left| \psi_j(z) \right|^2 \frac{1}{r_{12}} dz(z) - \sum_{j=1}^n \psi_j^{(1)} \int \psi_j^*(z) \psi_k^{(1)}(z) \frac{1}{r_{12}} dz(z) = \epsilon_k \psi_k^{(1)} \quad (29)$$

Ο τελεστής P_{12} απλώς εναλλάσσει τις συντεταγμένες των ηλεκτρονίων 1 και 2

$$P_{12} \psi_j(z) \psi_k(z) = \psi_j(z) \psi_k(z)$$

και είναι υπεύθυνος για την μετατροπή των εξισώσεων HF σε εξισώσεις "ψευδοϊσοτιμής" όπως αυτό φαίνεται καθαρά από την έκφραση (29). Η ποσότητα

$$U(z) = 2 \sum_{j=1}^n \int \sigma(z) \psi_j^*(z) \frac{1}{r_{12}} (1 - P_{12}) \psi_j(z) dz(z) \quad (30)$$

ονομάζεται δυναμικό HF.

Η φυσική ερμηνεία των ϵ_k (27) ή (29) είναι απλή: "εμφράζουν την κίνηση ενός ηλεκτρονίου στο θετικό ηλεκτρικό πεδίο των στατικών πυρήνων, και στο αρνητικό πεδίο το οποίο οφείλεται στην κατανομή όλων των υπολοίπων ηλεκτρονίων".

Η λύση των εξισώσεων HF για τον υπολογισμό των συναρτήσεων $\psi_j, j=1, 2, \dots, n$, δέν είναι απλή, και αυτό οφείλεται στον παράγοντα U ο οποίος είναι συνάρτηση των άγνωστων $\psi_j, j=1, 2, \dots, n$. Το πρόβλημα συνήθως αντιμετωπίζεται με την μέθοδο του αυτοσυνεπούς πεδίου (SCF):

1. Υποθέτουμε μια σειρά από συναρτήσεις $\psi_j^{(0)}, j=1, 2, \dots, n$ οι οποίες πληρούν τους γενικούς περιορισμούς.
 2. Υπολογίζουμε το δυναμικό $U^{(0)}$, λύνουμε τις εξισώσεις (29) και υπολογίζουμε μια καινούργια σειρά συναρτήσεων $\psi_j^{(1)}, j=1, 2, \dots, n$.
 3. Συγκρίνονται οι $\psi_j^{(0)}$ με τις $\psi_j^{(1)}, j=1, 2, \dots, n$. Εάν $\psi_j^{(0)} \approx \psi_j^{(1)}, j=1, 2, \dots, n$ (ισότητα των συναρτήσεων ως προς κάποια προκαθορισμένη ακρίβεια), οι ζητούμενες λύσεις είναι οι $\psi_j^{(1)}, j=1, 2, \dots, n$. Εάν $\psi_j^{(0)} \neq \psi_j^{(1)}$ υπολογίζεται το δυναμικό $U^{(1)}$ βάση των $\psi_j^{(1)}, j=1, 2, \dots, n$ και ο κύκλος επαναλαμβάνεται. Ο κύκλος των υπολογισμών διακόπτεται όταν οι συναρτήσεις του ν-οστού κύκλου είναι ταυτώσιμες με εκείνες του (ν-1) κύκλου.
- Η όλη πορεία μπορεί να παρασταθθ διαγραμματικώς

$$\psi_j^{(0)} \rightarrow U^{(0)} \rightarrow \psi_j^{(1)} \rightarrow U^{(1)} \rightarrow \psi_j^{(2)} \rightarrow \dots \rightarrow \psi_j^{(n-1)} \rightarrow U^{(n-1)} \rightarrow \psi_j^{(n)} \equiv \psi_j$$

Η ενέργεια ϵ_k του τροχιακού ψ_k επιτυγχάνεται κατ'εύθεϊαν από τις εκφράσεις (27) λαμβάνοντας υπ'όψιν την ορθοκανονικότητα των $\psi_j, j=1, 2, \dots, n$

$$\epsilon_k = \int \psi_k^*(z) F(z) \psi_k(z) dz(z) = f_k + \sum_{j=1}^n (2J_{jk} - K_{jk}) \quad (31)$$

Η συνολική ενέργεια του συστήματος, ενέργεια HF, E_{HF} δίνεται από τις εξής διαφορικές σχέσεις: η πρώτη είναι η (21), η οποία επαναλαμβάνεται για σαφήνεια

$$\begin{aligned} E_{HF} &= 2 \sum_{j=1}^n f_{jj} + \sum_{j,k} (2J_{jk} - K_{jk}) + \sum_{a,b} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \\ &= 2 \sum_{j=1}^n \epsilon_j - \sum_{j,k} (2J_{jk} - K_{jk}) + \sum_{a,b} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \\ &= \sum_{j=1}^n (\epsilon_j - f_{jj}) + \sum_{a,b} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \end{aligned} \quad (32)$$

Από την δεύτερη έκφραση της ενέργειας στις σχέσεις (32) είναι φανερό ότι η συνολική ηλεκτρονιακή ενέργεια ενός συστήματος $2N$ ηλεκτρονίου στην προσέγγιση HF δέν είναι απλώς το άθροισμα των επί μερους ενεργειών των n κατειλημμένων μοριακών τροχιακών $\psi_j, j=1, 2, \dots, n$.

Στο σημείο αυτό τως είναι σκόπιμο να δώσουμε ένα παράδειγμα ενός σχετικά άπλου μοριακού συστήματος, π.χ. το διatomicό μόριο LiH με τέσσερα ηλεκτρόνια. Η θεμελιακή του ενεργειακή κατάσταση περιγράφεται από το φασματοσκοπικό σύμβολο $X^1\Sigma^+$ με αντίστοιχη συνάρτηση την ορίζουσα

$$\Phi(1,2,3,4) = (4!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(3)\alpha(3) & \psi_1(4)\alpha(4) \\ \psi_1(1)\beta(1) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_1(3)\beta(3) & \psi_1(4)\beta(4) \\ \psi_2(1)\alpha(1) & \psi_2(2)\alpha(2) & \psi_2(3)\alpha(3) & \psi_2(4)\alpha(4) \\ \psi_2(1)\beta(1) & \psi_2(2)\beta(2) & \psi_2(3)\beta(3) & \psi_2(4)\beta(4) \end{vmatrix}$$

αντίστοιχη της (19) με $\Psi_j, j=1, 2, \dots, n$. Η συνολική ενέργεια HF του LiH βάσει της σχέσεως (32) δίνεται από την έκφραση

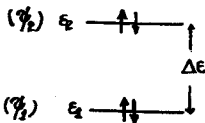
$$E_{HF} = 2f_H + 2f_{Li} + J_H + J_{Li} + 4J_{HL} - 2K_{HL} + \frac{3}{r_{LiH}}$$

όπου f_{Li} η ενέργεια των πυρήνων Li και η έκφρασή της σε α.μ. Οι ενέργειες των κατελλημένων τροχιακών Ψ_H και Ψ_{Li} δίνονται από την εξ. (31)

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= f_H + J_H + 2J_{HL} - K_{HL} \\ E_2 &= f_{Li} + J_{Li} + 2J_{HL} - K_{HL} \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Οι εκφράσεις f, J και K έχουν οριστεί με τις εξ. (22), (24) και (25) αντίστοιχως. Το τροχιακό Ψ_H βρίσκεται ενεργειακά χαμηλότερα (είναι πιο άσπυκτο) από το Ψ_{Li} , ή δε διαφορά ενέργειας ΔΕ βάσει των εξ. (33) είναι:

$$\Delta E = (f_{Li} - f_H) + (J_{Li} - J_H) > 0, \quad \text{εξ. 1}$$



Σχ. 1

Διαγραμματική περιγραφή της θεμελιακής ηλεκτρονιακής καταστάσεως του LiH.

Η ηλεκτρονιακή κατανομή του LiH στην προσέγγιση μοριακών τροχιακών συμβολίζεται με την έκφραση $(\Psi_H)^2(\Psi_{Li})^2$.

Η απ'ευθείας (αορισματική) λύση των εξισώσεων HF προς το παρόν δεν είναι δυνατή παρά μόνον για άτομα, των οποίων η σφαιρική συμμετρία επιτρέπει την αναγωγή των εξ. (27) σε εξισώσεις μιας διαστάσεως.

Για μόρια, προσεγγιστικές ή και ακριβείς λύσεις των εξισώσεων HF επιτυγχάνονται με την μέθοδο Roothaan-Hall^{17, 18}. Κατ'αυτήν, οι άγνωστες συναρτήσεις $\Psi_j, j=1, 2, \dots, n$ αναπτύσσονται σε σειρά

$$\Psi_k(1) = \sum_{\mu=1}^n C_{\mu k} \chi_{\mu}(1), \quad k=1, 2, \dots, n \quad (34)$$

όπου $[\chi_{\mu}]_{\mu=1}^n$ γνωστές συναρτήσεις, π.χ. "ατομικά τροχιακά", και $C_{\mu k}$ προσδιοριστέοι συντελεστές. Χρησιμοποιώντας τις εξ. (34) οι εξισώσεις HF μετασχηματίζονται

$$\begin{aligned} F^{(1)} \Psi_k(1) &= E_k \Psi_k(1) \\ \text{ή} \quad F^{(1)} \sum_{\mu=1}^n \chi_{\mu}(1) C_{\mu k} &= E_k \sum_{\mu=1}^n \chi_{\mu}(1) C_{\mu k}, \quad k=1, 2, \dots, n \end{aligned}$$

Πολλαπλασιασμός εξ. άριστερών και των δύο μελών της τελευταίας με χ_{μ}^* και ολοκλήρωση δίνει

$$\sum_{\mu=1}^n C_{\mu k} \int \chi_{\mu}^*(1) F^{(1)} \chi_{\mu}(1) d\tau(1) = E_k \sum_{\mu=1}^n C_{\mu k} \int \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\mu}(1) d\tau(1) \quad (35)$$

Οι πίνακες Fock, F , και επίκαλύψεως, Δ , διαστάσεων $n \times n$, ορίζονται με τα μητροστοιχεία $F_{\mu\nu}$ και $\Delta_{\mu\nu}$ αντίστοιχως:

$$\left. \begin{aligned} F_{\mu\nu} &= \int \chi_{\mu}^*(1) F^{(1)} \chi_{\nu}(1) d\tau(1) \\ \Delta_{\mu\nu} &= \int \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\nu}(1) d\tau(1) \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

Οι εξ. (35) σε συνδυασμό με τους τελευταίους ορισμούς δίνουν

$$\sum_{\mu=1}^n F_{\mu\nu} C_{\mu k} = E_k \sum_{\mu=1}^n \Delta_{\mu\nu} C_{\mu k}, \quad k=1, 2, \dots, n \quad (37)$$

Οι εξ. (37) γράφονται πολύ συμπυκνωμένα και κομψότερα με συμβολισμό μητρώων

$$FC_k = E_k \Delta C_k, \quad k=1, 2, \dots, n \quad (38)$$

όπου $C_k = \begin{pmatrix} C_{1k} \\ C_{2k} \\ \vdots \\ C_{nk} \end{pmatrix}$, μήτρα μίας στήλης.

Οι εξ. (38) είναι οι αντίστοιχες εξισώσεις HF έκφρασμένες σε μορφή μητρώων ως προς τις συναρτήσεις $[\chi_{\mu}]_{\mu=1}^n$.

Η μήτρα Fock, F , είναι συνάρτηση των άγνωστων συντελεστών $C_k, k=1, 2, \dots, n$ και για την λύση των εξ. (38) καταφεύγουμε πάλι στην μέθοδο SCF:

1. Υποτίθεται, ή υπολογίζονται προσεγγιστικά, ένα σύνολο συντελεστών $C_k^{(0)}, k=1, 2, \dots, n$ ως προς μία τάξη γνωστών συναρτήσεων $[\chi_{\mu}]_{\mu=1}^n$.
2. Υπολογίζονται τα μητροστοιχεία $F_{\mu\nu}$, $\Delta_{\mu\nu}$ και συναρμολογούνται οι μήτρες $F^{(0)}$ και Δ .
3. Διαγιναισκούνται οι εξ. (38), υπολογίζεται ένα καινούργιο σύνολο συντελεστών $C_k^{(1)}, k=1, 2, \dots, n$ και συγκρίνονται με το προηγούμενο $C_k^{(0)}, k=1, 2, \dots, n$. Ο κύκλος επαναλαμβάνεται μέχρις ότου

$$C_k^{(n)} \sim C_k^{(n-1)}$$

Διαγραμματικώς έχουμε:

$$C_k^{(0)} \rightarrow F^{(0)} \rightarrow C_k^{(1)} \rightarrow \dots \rightarrow C_k^{(n-1)} \rightarrow F^{(n-1)} \rightarrow C_k^{(n)} \equiv C_k \quad (39)$$

θεωρητικώς, μόνον όταν $n \rightarrow \infty$ οι λύσεις των εξ. (35) και (27) ταυτίζονται πρακτικώς όμως, πεπερασμένος αριθμός κατάλληλα διαλεγμένων συναρτήσεων χ_{μ} οδηγεί σε σύγκλιση. Για το είδος των συναρτήσεων, καθορίσει για τον τρόπο διαλογής των στην κάθε περίπτωση παραπέμπουμε στην βιβλιογραφία²⁷⁻²⁹. Στην περίπτωση που ο αριθμός και το είδος των συναρτήσεων χ_{μ} πρακτικώς ταυτίζει τις λύσεις των εξ. (27) με εκείνες των εξ. (38), οι τελευταίες ονομάζονται "λύσεις HF" σε διάκριση από τις "λύσεις SCF", οι οποίες ενώ έχουν αυτοσυνέπεια σύμφωνα με το σχήμα (39), ο αριθμός ή και το είδος των χ_{μ} δεν είναι ικανός για πλήρη σύγκλιση προς το όριο HF. Συνοπτικά, οι λύσεις SCF δεν είναι παρά προσεγγίσεις των HF.

Το είδος των υπολογισμών που έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα γίνονται σε ηλεκτρονικούς υπολογιστές, με την βοήθεια αρκετά πολυπλόκων προγραμμάτων³²⁻³⁴ και η μεγάλη πρόοδος της τελευταίας δεκαετίας στους κβαντικούς υπολογισμούς, είναι παράλληλη εκείνης των ηλεκτρονικών υπολογιστών.

Ενέργεια συσχετίσεως

Η πειραματική ενέργεια E_{exp} ενός μοριακού συστήματος μπορεί να γραφεί σαν άθροισμα επί μέρους ενεργειών

$$\begin{aligned} E_{exp} &= E_{HF} + E_{corr} + E_{rel} + E' \\ &= E + E_{rel} + E' \end{aligned} \quad (40)$$

όπου, E η ακριβής ιδιοτιμή της εξ. (5) για μία δοσμένη κβαντική κατάσταση, E_{rel} η σχετικιστική ενέργεια λόγω της ύψλης ταχύτητας δοσμένων ηλεκτρονίων και E' η ενέργεια μηδενός των πυρήνων ($E' = 0$ για άτομα). Η ποσότητα E_{corr} , καλείται ενέργεια "συσχετίσεως" (correlation). Η συσχέτιση αναφέρεται στο είδος της κινήσεως των ηλεκτρονίων. Προφανώς, η διάσπαση της ενεργείας σύμφωνα με την σχέση (40) είναι αδιάφορη, και η μόνη ποσότητα που μπορεί να μετρηθεί απ'ευθείας και δίχως ασάφειες είναι η E_{exp} . Άς εξετάσουμε καλλίτερα τις E_{corr} και E_{rel} .

Από την σχέση (40) είναι φανερό ότι

$$E = E_{HF} + E_{corr} \quad (41)$$

Η άρχη του ελαχίστου της ενέργειας μας βεβαιώνει ότι η E_{HF} είναι πάντοτε μεγαλύτερη της E , και αυτό σημαίνει ότι η E_{corr} είναι πάντοτε ποσότης άρνητική. Άκριβέστερα η E_{corr} ορίζεται ως εξής⁴⁵:

"Η ενέργεια συσχετίσεως για μία όρισμένη κβαντική κατάσταση και ως προς όρισμένο ενεργειακό τελεστή H , είναι η διαφορά μεταξύ της άκριβους ιδιοτιμής E του \mathcal{H} και της τιμής E_{HF} στην προσέγγιση HF, για τήν θεωρούμενη κατάσταση".

Από την σχέση (41) φαίνεται ότι η ενέργεια συσχετίσεως είναι μαθηματική ποσότης, ή όποια άπλως μας καθορίζει ποσοτικώς τό λάθος της προσέγγισης του μοντέλλου HF ως προς τόν θεωρούμενο τελεστή \mathcal{H} , εξ. (5). Για σχετικά ελαφρούς πυρήνες, $Z \leq 7$, οι σχετικιστικές διορθώσεις, E_{rel} , είναι μικρότερες της E_{corr} , κατά περίπου μία τάξη μεγέθους⁴⁶, αυξάνουν όμως γρήγορα με τήν αύξηση του ατομικού αριθμού Z , και για $Z > 13$, $E_{rel} > E_{corr}$. Παρ'όλα αυτά, οι σχετικιστικές διορθώσεις δέν αποτελούν σημαντικό πρόβλημα στους κβαντικούς χημικούς υπολογισμούς⁴⁷, διότι προέρχονται ως επί τό πλείστον από τίς κινήσεις των έσωτοτάτων ηλεκτρονίων των ατόμων (τροχιακά 1s), των οποίων η συνεισφορά στά χημικά φαινόμενα είναι άμελητά.

Η E_{corr} δέν υπερβάνει συνήθως τό 1% της ενέργειας E και άν εξαιρέσει κανείς τήν E_{rel} , άμελητά εξ'άλλου για ελαφρούς πυρήνες, η E_{HF} έγκλειεί τό 99% της πειραματικής ενέργειας, E_{exp} . Η άκριβεια αυτή ως προς τήν ενέργεια (ή όποια όμως δέν άντακλά στήν αντίστοιχη συνάρτηση) έντυπωσιάζει, άν σκεφθεί κανείς ότι τό μοντέλο HF, δέν είναι παρά μοντέλο άνεξαρτήτου κινήσεως, και δέν παίρνει άμεσα ύπ' όφιν τής άλληλεπίδράσεως (συσχετισμού) των ηλεκτρονίων. Όμως, τό 1% αυτό της ενέργειας, σημαντικό σέ χημική κλίμακα π.χ. κυμαίνεται μεταξύ 50-250 kcal/mol⁻¹ για συστήματα έως και 10 ηλεκτρονίων, δέν περιορίζεται σέ όσωτερικόν των ατόμων, όπως η E_{rel} , αλλά έπηρεάζει εξ'ίσου τίς κινήσεις των ηλεκτρονίων οθένους τά όποια με τήν σειρά τους είναι υπεύθυνα για τήν "χημεία" του συστήματος. Πλήρης ύπολογισμός της E_{corr} , προϋποθέτει τήν άκριβή λύση Ψ της εξίσώσεως Schrödinger, εξ. 5, και κατ'άναλογία προς τήν σχέση (41) μπορούμε να γράψουμε

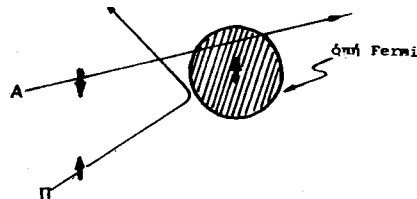
$$\Psi = \Psi_{HF} + \Psi_{corr}$$

όπου $\Psi_{HF} \equiv \Phi$, εξ. (15) και Ψ_{corr} η διόρθωση της Ψ_{HF}

δέν πρόκειται να εκθέσουμε έδώ μεθόδους ύπολογισμού της Ψ_{corr} για δύο λόγους: α) οι μέθοδοι αυτές είναι άρκετά πολύπλοκοι μαθηματικώς, και β) τό μοντέλο HF είναι γενικώς μία καλή προσέγγιση που οι εξισώσεις του έγκλειουν τεράστια πληροφορία για τά περισσότερα από τά χημικά συστήματα. Για μεθόδους ύπολογισμού της συναρτήσεως συσχετίσεως Ψ_{corr} παραπέμπουμε στήν βιβλιογραφία²⁵⁻²⁹

Ίσως δέν νά δοθί μία φυσική εξήγηση της προελεύσεως της έκπεσεως συσχετίσεως: οι εξισώσεις HF, εξ. (27), περιγράφουν τήν κίνηση ενός ηλεκτρονίου σ'ένα δυναμικό ενέργειας Coulomb και άνταλλαγής. Τό τρόπος ύπολογισμού του δυναμικού αυτού είναι τέτοιος, ώστε οι κινήσεις των ηλεκτρονίων περιγράφονται ποιά "διαλά" άπ'ότι είναι στήν πραγματικότητα, έχουμε δηλαδή μία ύποβάθμιση της κινητικής των έκπεσεως. Ειδικώτερα, άπώσεις ηλεκτρονίων με άντιπαράλληλο spin ($\uparrow\downarrow$)

δέν λαμβάνονται σωστά ύπ'όφιν, άντιθέτως δέ, ηλεκτρόνια με παράλληλα spin ($\uparrow\uparrow$) λαμβάνονται ισχυρά και αυτό όφείλεται στήν άντισυμμετρία της συναρτήσεως. Η εικόνα ενός ηλεκτρονίου όπως παρουσιάζεται μέσα από τίς εξισώσεις HF είναι περίπου η ακόλουθη: καθώς κινείται μέσα στήν κλίμακα των ύπολοίπων ηλεκτρονίων, άραδει ηλεκτρόνια με παράλληλο spin, λαμβάνει τό όποιο τροχιακό ονομάζεται "όπή Fermi", αλλά δέν ναι να πληρώσει περισσότερο άπ'ότι η δύναμις άπώσεως Coulomb δά τό έπέτρεπε ή έκπεσεως με άντιπαράλληλο spin, Σχ. 2. Η άνεκτικότητα αυτή του μοντέλλου για τήν έπιμετρική αντίστοιχη "όπή Coulomb" για τά ηλεκτρόνια με άντιπαράλληλο spin είναι και η βασική αίτία της ενέργειας συσχετίσεως.



Σχ. 2

Σχηματική παράσταση της "όπης Fermi". Α και Β τροχίες ηλεκτρονίων με spin παράλληλο και άντιπαράλληλο ως προς τό έξεταζόμενο ηλεκτρόνιο, άντιστοίχως. Τό ηλεκτρόνιο της τροχιάς Γ "άνακλάται" από τήν όπή Fermi.

Παρατηρήσεις

Οι κβαντικοί ύπολογισμοί τους όποιους άναφέραμε έδώ δέν χρησιμοποιούν καθόλου πειραματικά δεδομένα, έκτός από όρισμένες θεμελιώδεις σταθερές, όπως ή σταθερά Planck h τό στοιχειώδες φορτίο του ηλεκτρονίου e κ.λ.ρ. Τό έξος των ύπολογισμών αυτών καλούνται "ab initio", σέ άντιπαράβολη κβαντικών ύπολογισμών οι όποιοι χρησιμοποιούν πειραματικά δεδομένα και ονομάζονται "ήμιεμπειρικοί". Στους τελευταίους άνήκουν ύπολογισμοί γνωστοί με τίς συντομογραφίες Hückel, CNDO, INDO, MINDO/3 κ.λ.π. και οι όποιοι δέν πρόκειται να μας άπασχολήσουν καθόλου. Άπλως θ' άναφέρουμε ότι οι ήμιεμπειρικοί ύπολογισμοί είτανε τό αποτέλεσμα προσάδειας να βρεθούν τρόποι λιγώτερο κοποιαστικοί άπ'ότι εκείνοι των ύπολογισμών ab initio, για τήν πρόβλεψη και κατανόηση πολύπλοκων μοριακών συστημάτων. Η μέχρι τώρα έπιτυχία τους είναι συζυτήσιμη.

Τά τελευταία δέκα χρόνια η βιβλιογραφία των ύπολογισμών ab initio έχει άύξησθί με ταχύτητα έκθετική, πράγμα που όφείλεται στήν μεγάλη βελτίωση των μαθηματικών μεθόδων, αλλά και στήν τεράστια έξάπλωση των ψηφιακών ηλεκτρονικών ύπολογιστών. Πλήρης βιβλιογραφία, από τό 1927 (ύπολογισμός του H_2^+) μέχρι τό 1974, για ab initio ύπολογισμούς κάθε έπιπέδου άκριβείας, SCF, HF ή σχεδόν HF, καθώς και πέρα από HF (ύπολογισμός της Ψ_{corr}) δίνεται στις παραπομπές 47, 48. Η αύξηση του όρισμού των κβαντικών ύπολογισμών στήν χημεία, όφείλεται επίσης στήν πεποίθηση ότι μία άκριβής συνάρτηση περιέχει σχεδόν όλη τήν πληροφορία συμπερισεως του συστήματος, είτε αυτή μπορεί να έπιτευχθεί πειραματικώς, είτε όχι τά μέχρι τώρα αποτελέσματα φαίνεται να έπαληθεύουν τήν πεποίθηση αυτή κατά τόπο άδιαφιλονίκητο. Πρέπει όμως ν' άναφερθούν δύο πράγματα: 1) ύπολογισμοί ύψηλης άκριβείας ($\Psi_{HF} + \Psi_{corr}$) είναι σωερά δύσκολοι δταν τό σύστημα περιέχει περισσότερα των δέκα ηλεκτρονίων. Για μεγαλύτερα συστήματα είναι δυνατό μόνο ύπολογισμοί έπιπέδου άκριβείας HF ή σχεδόν HF και για ακόμη μεγαλύτερα, έπιπέδων SCF. 2) ό κβαντικός ύπολογισμός άφορά κάποιο σύστημα σέ κενό και θερμοκρασία (T) άπολύτου μηδένος. Ό παράγων T δέν υπεισερχεται στόν τελεστή \mathcal{H} , και αυτό είναι φυσικό διότι η θερμοκρασία είναι ποσότης που εισάγεται μακροσκοπικώς. Τό γεγονός ότι η τελευταία δέν λαμβάνεται ύπ'όφιν ένοχλεί ελάχιστα, διότι οι διαφορές ενέργειας μεταξύ των κβαντικών έπιπέδων του συστήματος είναι συνήθως πολύ μεγαλύτερες του kT .

Για παράδειγμα, άναφέρουμε μερικά από τά αποτελέσματα τεσσάρων ύπολογισμών σχεδόν έπιπέδου HF στους πίνακες I, II, III και IV για τά μόρια H_2O^{49} , CH_4^{50} , LiF^{51} και NH_3^{52} άντιστοίχως.

H ₂ O ⁴⁹	ΠΙΝΑΚΑΣ I			
	Ενέργεια (au)	Διπολική ροπή (D)	R _{O-H} (au)	H ₂ O
Ύπολογισμός	-76.0628	2.03	1.779	106.6
Πείραμα	-76.465	1.85	1.85	104.5

ΠΙΝΑΚΑΣ II (Α)

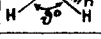
CH ₂	Ενέργεια (au)	Ενέργειες Ιοντισμού (eV)		
		$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$(\frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2})$
Υπολογισμός	-40.214	11.20	0.944	0.546
Πείραμα	-40.515	10.68	0.840	0.529

(* Οι ενέργειες Ιοντισμού των μοριακών τροχιακών $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4, \psi_5$ έχουν υπολογισθεί σύμφωνα με το θεώρημα Koopmans¹⁶, είναι δηλαδή οι (-) τιμές $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4, \epsilon_5$ των ΕΞ. (27) πολλαπλασιασμένες επί -1. Τα μοριακά (ψ_1, ψ_2, ψ_3) είναι εκφυλισμένα).

ΠΙΝΑΚΑΣ III

Li ⁺ F ⁻ 51	Ενέργεια (au)	Διπολική ροπή (D)	Σταθερά δύναμης δεσμού (Ncm ⁻¹)
Υπολογισμός	-106.9916	6.30	2.57
Πείραμα	-107.534	5.28	2.82

ΠΙΝΑΚΑΣ IV

NH ₃	Ενέργεια (au)	Διπολική ροπή (D)	R _{N-H} (au)		Ενέργεια Αναστροφής (kcalmol ⁻¹)
Υπολογισμός	-56.2219	1.66	1.390	107.2	5.1
Πείραμα	-56.5818	1.43	1.903	106.7	5.8

Τελειώνοντας μπορούμε να πούμε ότι υπολογισμοί επιπέδου HF δίνουν τιμές ικανοποιητικής ακρίβειας για μία σειρά από ιδιότητες σε συστήματα κλειστής στιβάδας: συνολική ενέργεια, ενέργειες Ιοντισμού, διπολική ροπή, γεωμετρία (γωνίες και μήκη δεσμών), ενέργειες αναστροφής καθώς και ενεργειακά φάσματα περιστροφής σε οργανικά μόρια (π.χ.: C₂H₆), δονητικές συχνότητες, βαθμίδες ηλεκτρικού πεδίου κοντά στην επιφάνεια του πυρήνους, κατ'έξοχον ηλεκτρονιακή κατανομή, ενθαλπίες αντιδράσεων κ.λπ. Υπάρχουν βέβαια και περιπτώσεις κορίων κλειστής στιβάδας και ορισμένων ιδιοτήτων όπου οι υπολογισμοί HF είναι τελείως ανεπαρκείς και πρέπει να εφαρμοσθούν μέθοδοι υπολογισμού της ψ_{corr} ²⁷⁻²⁹.

Γενόως είναι το μοντέλο HF δίνει μια αρκετά σωστή εικόνα των μοριακών συστημάτων, αν και συναρτήσεις επιπέδου HF ή σχεδόν HF είναι δύσκολο να επιτευχθούν σε μοριακά συστήματα με περισσότερα των 15-20 ηλεκτρονίων. Η ταχύτης εξέβατα βελτιώσεως των μαθηματικών τεχνικών καθώς και η άνευ προηγουμένου συνεχής ανάπτυξης των ηλεκτρονικών υπολογιστών δέν αφήνουν διστα για σσρτες προβλέψεις. Ίσως δέν βρίσκεται μακριά η εποχή όπου ο ηλεκτρονικός υπολογιστής θα παίξει μεγαλύτερο ρόλο για τον πειραματικό χημικό παρά αυτό το ίδιο το έργαστήριο, και έπαληθευτεί πλήρως αυτό που ο P.A.M. Dirac είχε πει το 1929, ότι "η χημεία δέν είναι πλέον παρά εφαρμοσμένα μαθηματικά".

- Δευκαλίον, τεύχος 20 (1977)-Ε.Ι. Μπιτσώκης, Χημ. Χρονικά, **42** τεύχος 1, 35 (1977). (Το Δευκαλίον είναι περιοδικό του Κέντρου Φιλοσοφικών Έρευνών, ΚΦΕ. Τό τεύχος 20 είναι ώφηρεωμένο στην "Φιλοσοφική σημασία της θεωρίας της σχετικότητας και της κβαντικής θεωρίας".)
- W. Heitler and F. London, Z. Physik **44**, 455 (1927).
- D.R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 89, **111**, 246 (1928).
- J.C. Slater, Phys. Rev. **32**, 339 (1928).
- J.A. Gaunt, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 328 (1928).
- J. C. Slater, Phys. Rev. **34**, 1923 (1929).
- W. Heisenberg, Z. Physik **38** 411 (1926); **39**, 499 (1926); **41**, 239 (1926).
- P.A.M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (London) **A112**, 661 (1926).
- J.C. Slater, Phys. Rev. **35**, 210 (1930).
- V. Fock, Z. Physik **61**, 126 (1930).
- J.A. Koopmans, Physika **1**, 104 (1933).
- C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).
- G.G. Hall, Proc. Roy. Soc. **A205**, 541 (1951).
- R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. **23**, 1833 (1955).
- C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **32**, 179 (1960).
- D.R. Hartree, "The Calculation of Atomic Structures", John Wiley and Sons, New York (1957).
- C.A. Coulson, "Valence", Oxford University Press, London (1961).
- J.C. Slater, "Quantum Theory of Atomic Structure", vol. I and II, McGraw Hill Company, New York-London (1960).
- J.C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids", vol. I (1963), vol. II (1965), Vol. III (1967) and Vol. IV (1974) McGraw Hill Company, New York-London.
- R. McWeeny and B.T. Sutcliffe, "Methods of Molecular Quantum Mechanics", Academic Press, London-New York (1969).
- F.L. Pilar, "Elementary Quantum Chemistry", McGraw Hill Company, New York-London (1968).
(Τό βιβλίό αυτό του F.L. Pilar περιέχει μεγάλη βιβλιογραφία και είναι γραμμένο σύμφωνα με τό πνεύμα του P. -O Löwdin καθηγητού του Πανεπιστημίου της Γωφρίδας, και διευθυντού της ομάδος κβαντικής χημείας του Πανεπιστημίου της Ουπάλλας).
- H. F. Schaefer III, "The Electronic Structure of Atoms and Molecules", Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts-London (1972).
- A.C. Hurley, vol I, "Introduction to the Electron Theory of small Molecules". Vol II, "Electron Correlation in small Molecules", Academic Press, New York - London (1976).
- H.F. Schaefer, Ed., "Modern Theoretical Chemistry". Vol 3, "Methods of Electronic structure Theory", vol 4, "Applications of Electronic Structure Theory". Plenum Publishing Corporation (1977).
- H. Goldstein, "Classical Mechanics", p. 221. Addison, Wesley Publishing Company, London (1950).
- W. Kolos and L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. **41**, 3674 (1964).
- H.A. Bethe and E.E. Salpeter, "Quantum Mechanics of One and Two Electron Atoms", Springer-Verlag, Berlin (1957).
- M. Born and J.R. Oppenheimer, Ann. Physik **84**, 457 (1927).
- M. Born and K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattices", Oxford University Press (1954).
- W. Kolos, Adv. Quantum Chem. **5**, 99 (1970).
- H. Shull and G.C Hall, Nature **184**, 1559 (1959).
- M. Hameresh, "Group Theory", Addison Wesley Publishing Company, London (1962).

Βιβλιογραφία

- W. Heisenberg, Z. Physik **33**, 879 (1925).
- E. Schrödinger, Ann. Physik **79**, 361 (1926).
- P.A.M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (London) **A109**, 642 (1925).
- E. Schrödinger, Ann. Physik **79**, 489 (1926)
- P. Dirac, "The Philosophy of Quantum Mechanics", J. Wiley and Sons New York-London (1974)

- F.A. Matschen, *Adv. Quantum Chem.* 1, 59 (1964).
- R.P. Feynman, R.B. Leighton, and M. Sands, "Lectures on Physics"; vol III, section 4-1. Addison Wesley Publishing Company, New York-London (1965).
- D.H. Turner, *Chemistry in Britain* 4, 435 (1968).
- D.A. Shirley, *Adv. Chem. Phys.* 23, 85 (1973).
- H.J. Kehre, et al., Program 236, Quantum Chemistry Program Exchange 1973 (Gaussian 70 Program).
- D.B. Neumann, et. al., Program 199, Quantum Chemistry Program Exchange 1972 (Polvatom II Program).
- H. Popkie, and E. Clementi, Report, IBM San Jose Research Laboratory, 1973 (IBMOL Program).
- P.-O. Löwdin, *Advan. Chem. Phys.* 2, 207 (1959).
46. A. Veillard and E. Clementi, *J. Chem. Phys.* 49, 2415 (1968).
47. W.G. Richards, T.E.H. Walker, and R.K. Hinkley, "Bibliography of ab initio Molecular wave Functions". Oxford University Press, London (1971).
48. W.G. Richards, T.E.H. Walker, L. Farnell, and P.R. Scott, "Bibliography of ab initio Molecular wave Functions. Supplement for 1970-1973. Oxford University Press, London (1974).
49. T. E. Dunning, R.M. Pitzer, and S. Aung, *J. Chem. Phys.* 57, 5044 (1972).
50. W. Meyer, *J. Chem. Phys.* 58, 1017 (1973).
51. J. E. Williams, and A. Streitwieser, *Chem. Phys. Letters* 25, 507 (1974).
52. A. Rauk, L.C. Allen, and E. Clementi, *J. Chem. Phys.* 52, 4133 (1970).
53. P.A.M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. A* 23, 714 (1929)

Περὶληφτικ

Ἡ λύσις τῆς ἐξισώσεως Schrödinger, $\hat{H}\psi = E\psi$ ἀποτελεῖ θεμελιώδες πρόβλημα γιὰ κάθε μοριακὸ σύστημα. Οἱ μαθηματικὲς δυσκολίες ποὺ ἀπαντῶνται γιὰ τὴ λύση τῆς ἐξισώσεως Schrödinger ἔχουν ὀδηγήσει σὲ μιὰ σειρά προσεγγιστικῶν μεθόδων. Ἡ μέθοδος Hartree - Fock εἶναι ἀπὸ τίς πιὸ γνωστὲς καὶ ἰδιαίτερα χρησιμὴ στὴν κβαντικὴ χημεία λόγω ἀπλότητος καὶ ἑναρμονίσεως τῆς μὲ γνωστὲς "χημικὲς ἰδέες". Στὸ σύντομο αὐτὸ ἄρθρο ἐκτίθεται ἡ μεθοδολογία Hartree - Fock γιὰ μοριακὰ συστήματα κλειστῆς στιβάδος.

Abstract

The solution of Schrödinger equation is of fundamental importance for all molecular systems. The mathematical difficulties encountered for its solution has advanced a series of approximate methods. The Hartree-Fock technique is one of the most useful and common in quantum chemistry, due to its simplicity and enarmonization with "Chemist's ideas". This short review article concerns the Hartree-Fock method particularly for closed shell systems.