



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΥΜΑΤΟΣΥΝΑΡΤΗΣΕΩΝ ΜΕ ΣΥΓΚΕΚΡΙΜΕΝΟ ΣΠΙΝ S  
ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΜΗ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΕΝΗΣ HARTREE-FOCK  
(UHF), ΜΕ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΜΙΚΡΟΤΕΡΗ ΑΠΟ ΤΗΝ UHF

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΘΕΟΦΙΛΟΥ ΙΡΙΣ  
ΦΥΣΙΚΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:  
Κ. ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΪΔΗΣ  
ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ

ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2011

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΥΜΑΤΟΣΥΝΑΡΤΗΣΕΩΝ ΜΕ ΣΥΓΚΕΚΡΙΜΕΝΟ ΣΠΙΝ S  
ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΜΗ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΕΝΗΣ HARTREE-FOCK  
(UHF), ΜΕ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΜΙΚΡΟΤΕΡΗ ΑΠΟ ΤΗΝ UHF

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ  
ΘΕΟΦΙΛΟΥ ΙΡΙΣ

ΦΥΣΙΚΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΪΔΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ  
(ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.)

ΒΑΡΕΛΟΓΙΑΝΝΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ  
(ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.)

ΘΑΝΟΣ ΣΤΑΥΡΟΣ  
(ΕΡΕΥΝΗΤΗΣ Α΄ Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»)

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΪΔΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ  
(ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.)

ΒΑΡΕΛΟΓΙΑΝΝΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ  
(ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.)

ΘΑΝΟΣ ΣΤΑΥΡΟΣ  
(ΕΡΕΥΝΗΤΗΣ Α΄ Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»)

ΠΕΤΣΑΛΑΚΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ  
(ΕΡΕΥΝΗΤΗΣ Α΄ Ε.Ι.Ε.)

ΘΕΟΔΩΡΟΥ ΔΩΡΟΣ  
(ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.)

ΚΟΥΤΣΟΥΜΠΑΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ  
(ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.)

ΤΣΕΤΣΕΡΗΣ ΛΕΩΝΙΔΑΣ  
(ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.)

## Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της διατριβής μου, θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους στάθηκαν δίπλα μου σ' αυτή την επίπονη προσπάθεια και με βοήθησαν να τη φέρω σε πέρας.

Πρώτα από όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Σ. Θάνο, Ερευνητή Α' του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» για την καθοδήγηση και τη βοήθεια που μου προσέφερε σε όλα τα στάδια εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής και την ηθική υποστήριξη που μου παρείχε. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Αναπληρωτή καθηγητή του ΕΜΠ και επιβλέπων της διδακτορικής διατριβής Δρ. Κ. Παρασκευαΐδη για τις πολύτιμες συμβουλές και διορθώσεις του.

Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον καθηγητή του πανεπιστημίου του Dniepropetrovsk της Ουκρανίας, Dr V.N. Glushkov, για τη βοήθεια που μου προσέφερε παρέχοντας μου τον κώδικα που είχε αναπτύξει για Hartree-Fock υπολογισμούς. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά τον ερευνητή του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών Δρ. Ν. Λαθιωτάκη, για την πολύτιμη βοήθεια του σε θέματα που αφορούσαν το υπολογιστικό μέρος της διατριβής και για τις χρήσιμες παρατηρήσεις και σχόλια του.

*Στον πατέρα μου*

## Περίληψη

Η ακριβής επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger, που είναι η θεμελιώδης εξίσωση της κβαντικής μηχανικής, δεν είναι εφικτή για κανένα φυσικό σύστημα πολλών ηλεκτρονίων και για αυτό η ανάπτυξη προσεγγίσεών της, συνδυασμένη με τις δυνατότητες που δίνουν τα σημερινά υπολογιστικά συστήματα, έχει συνεισφέρει σε μεγάλο βαθμό στη μελέτη της δομής της ύλης. Έτσι, οσήμερα μπορεί κανείς να μελετήσει με κβαντομηχανικές προσεγγίσεις στερεά, μόρια, συσσωματώματα, νανοσωλήνες ή και βιολογικά συστήματα, προβλέποντας τις ιδιότητες τους χωρίς να καταφύγει στο πείραμα ενώ πολλές φορές η ακρίβεια των υπολογισμών είναι μεγαλύτερη των πειραματικών δεδομένων. Παράλληλα, αποτελεί σημαντικό βοήθημα στη σχεδίαση νέων υλικών με επιθυμητές ιδιότητες.

Οι μέθοδοι που βρίσκουν σήμερα ευρεία εφαρμογή στην εύρεση της βασικής κατάστασης των πολυηλεκτρονικών συστημάτων (αλλά και διεγερμένων σε κάποιες εκδοχές τους), όπως η Hartree-Fock (HF) και η θεωρία των συναρτησιακών της πυκνότητας (Density Functional Theory) στην Kohn και Sham (KS) εκδοχή της, προσεγγίζουν την κυματοσυνάρτηση με μια ορίζουσα Slater (SD). Όμως, τόσο η ορίζουσα HF όσο και η ορίζουσα KS δεν αποτελούν πάντα ιδιοκαταστάσεις όλων των τελεστών που αντιμετωπίζονται με την ακριβή Χαμιλτονιανή του υπό μελέτη φυσικού συστήματος, παρότι οι ακριβείς λύσεις της εξίσωσης Schrödinger έχουν την ιδιότητα αυτή. Μια τέτοια περίπτωση είναι η συμμετρία του ολικού σπιν  $S^2$  στην περίπτωση της μη περιορισμένης (Unrestricted) Hartree-Fock (UHF) ή της μη περιορισμένης Kohn και Sham (UKS). Μπορεί κανείς να επιβάλλει η SD να αποτελεί ιδιοκατάσταση του τελεστή  $S^2$  με το να περιορίσει τις μονοηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις με σπιν πάνω και κάτω να σχηματίζουν «ζεύγη» με ίδιο χωρικό μέρος (Restricted Hartree-Fock). Αυτή η πρόσθετη «τεχνητή» απαίτηση για τις μονοηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις οδηγεί σε χειρότερη προσέγγιση της βασικής κατάστασης αδυνατώντας συχνά να περιγράψει ακόμη και ποιοτικά διαδικασίες

όπως ο διαχωρισμός ενός πολύ απλού μορίου όπως αυτό του Υδρογόνου στα άτομα που το αποτελούν. Παρόλα αυτά, η εφαρμογή της σε συστήματα κλειστού φλοιού για ενδοατομικές αποστάσεις ισορροπίας δίνει συνήθως αρκετά καλά αποτελέσματα. Επιπλέον, η απαίτηση των διπλά κατειλημμένων μονοηλεκτρονικών κυματοσυναρτήσεων διαφορετικού σπιν περιορίζει το χώρο μέσα στον οποίο γίνεται η εύρεση του ελαχίστου της ενέργειας, οδηγώντας έτσι συχνά στην εύρεση πιο υψηλής ενέργειας σε σχέση με την αντίστοιχη που θα έπαιρνε κανείς από μια «μη περιορισμένη» (SD). Να σημειώσουμε εδώ ότι οι προσεγγίσεις αυτές βασίζονται στην «αρχή των μεταβολών» η ενέργεια που βρίσκει κανείς είναι ένα άνω όριο στην ενέργεια της ακριβούς βασικής κατάστασης του συστήματος. Έτσι, η προσεγγιστική κυματοσυνάρτηση ενός πολυηλεκτρονικού συστήματος, εκφρασμένη με μια μόνο ορίζουσα Slater, μπορεί να γίνει ποιοτικά καλύτερη όταν η ορίζουσα της ελαχιστοποίησης της ενέργειας είναι μη περιορισμένη. Όμως, όπως προαναφέρθηκε, η ορίζουσα αυτή δε μετασχηματίζεται σύμφωνα με τις μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις της συμμετρίας του σπιν.

Να σημειώσουμε εδώ ότι παρότι στα πλαίσια της κβαντικής χημείας έχουν αναπτυχθεί προσεγγίσεις που η δοκιμαστική κυματοσυνάρτηση είναι πολλών οριζουσών (multideterminantal) όπως οι (Configuration State Functions στην Configuration Interaction) όπου μάλιστα η αρχική κυματοσυνάρτηση μπορεί να φτιαχτεί ως ιδιοκατάσταση του  $S^2$ , οι μέθοδοι αυτές είναι υπολογιστικά πολυδάπανες σε σχέση με τις προσεγγίσεις μιας ορίζουσας Slater. Επιπλέον, στα πλαίσια της Θεωρίας των Συναρτησιακών της Πυκνότητας στην Kohn και Sham εκδοχή της η οποία εφαρμόζεται για υπολογισμό ιδιοτήτων σε πολύ μεγάλα συστήματα, όπως βιολογικά μόρια, δεν έχουμε κυματοσυναρτήσεις πολλών οριζουσών.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, έγινε ανάπτυξη μιας μεθοδολογίας με την οποία γίνεται ακριβής ανάλυση μιας μη περιορισμένης ορίζουσας Slater σε ιδιοκαταστάσεις του ολικού σπιν  $S^2$ . Η εφαρμογή της μεθοδολογίας αυτής έγινε σε

ορίζουσες που αποτελούν προσέγγιση βασικής καταστάσεις όπως προκύπτουν από τις Unrestricted Hartree-Fock και Kohn και Sham. Η ορίζουσα αυτή αναπτύσσεται σε ιδιοκαταστάσεις του  $S^2$ , κάνοντας αλλαγή των τροχιακών της αρχικής ορίζουσας. Έτσι αναπτύσσεται σε γραμμικό συνδυασμό ορίζουσών που κάθε μια έχει είτε ζεύγη μονοηλεκτρονικών κυματοσυναρτήσεων αντίθετου σπιν με επικάλυψη μονάδα ή μονοηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις κάθετες μεταξύ τους. Με μια διαδικασία που στηρίζεται στη δράση των τελεστών  $S^+$  και  $S^-$  και χρήση των συντελεστών Clebsh-Gordon κάθε μια από τις παραπάνω ορίζουσες αναλύεται σε ιδιοκαταστάσεις του  $S^2$ . Έτσι, βρίσκουμε την ακριβή έκφραση των αναλυόμενων ιδιοκαταστάσεων του  $S^2$  που προκύπτουν από μια μη περιορισμένη ορίζουσα Slater.

Η μεθοδολογία εφαρμόστηκε στην εύρεση ιδιοκαταστάσεων του  $S^2$  από ορίζουσες μη περιορισμένης UHF και UKS. Κάποια από τις συνιστώσες καταστάσεις δίνει πιο χαμηλή ή ίση ενέργεια από αυτή της ορίζουσας από την οποία προκύπτει πράγμα που την καθιστά καλύτερη ποιοτικά σαν λύση. Η εφαρμογή έγινε σε μικρά μόρια κλειστού και ανοιχτού φλοιού ώστε να είναι εύκολα ελέγξιμα τα αποτελέσματα. Η ανάπτυξη αυτή μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε σύστημα μπορεί να βρεθεί λύση UHF και UKS εφόσον δεν υπεισέρχεται κάποια επιπλέον διαδικασία «αυτο-συνεπούς» διαγωνιοποίησης ή κάποιος άλλος λόγος που θα έκανε το πρόβλημα μη επιλύσιμο και υπολογιστικά χρονοβόρο. Επιπλέον, είναι δυνατή η εφαρμογή της μεθοδολογίας όχι μόνο στη βασική αλλά και σε διεγερμένες καταστάσεις.

## Abstract

The exact solution of Schrödinger's equation, which is the fundamental equation of quantum mechanics is not possible for many particle systems and therefore the development of approximation methods combined with the present day capabilities of computers has contributed a lot to the study of the electronic structure of matter. Thus, today one can study the properties of atoms, molecules, solids, clusters, nanotubes and even biological systems without resorting to experiments, while many times the accuracy of these calculations is higher than those of the present day experimental data. Further, quantum mechanical calculations are a basic tool for the design of new materials with prescribed properties.

The methods which are nowadays widely applied for determining the ground state and in some of its versions to excited states are the Hartree-Fock (HF) and the density functional theory (DFT) in its Kohn and Sham (KS) version, which use a single determinant approximation (SD). However neither the HF determinant nor the DFT one are eigenstates of all operators which commute with the Hamiltonian of the physical system under consideration although the exact Hamiltonian does. Such e.g. is the spin symmetry where in the unrestricted Hartree Fock (UHF) or the unrestricted Kohn and Sham (KS), are not eigenstates of the spin operator  $\mathbf{S}^2$ . Of course one can impose the condition that the occupied single particle spin down orbitals have the same spatial parts as those of spin up and thus obtain eigenstate of  $\mathbf{S}^2$ . However, additional constraints always lead to worse energy approximations of the ground state, making it many times impossible to describe qualitative processes like the separation of a molecule like e.g. hydrogen to its constituent atoms. It must be noted that these approximations are based on variational principles and additional constraints leads to minimization in a subspace of the initial space and therefore one finds increased minimum



energy values. Nevertheless application of RHF or RDFT to closed shells for separation distances in the neighborhood of equilibrium gives in general good results. Thus, one is forced to apply unrestricted HF or DFT in order to get better ground energies, although the minimizing determinant do not have the transformation properties of the exact Hamiltonian of the system.

It is to be noted that multideterminantal approximations have also been developed like e.g. the Configuration interaction, where the initial state is built as an eigenstate of  $\mathbf{S}^2$ . However, these approximations are a lot more expensive than the single determinantal approximations and their applications to big molecules are beyond the present day computer capabilities. For large molecules like those of biological interest, only the KS approach is applied, which, as stated earlier, is a single determinant approximation.

In the present Ph. D. thesis, a methodology has been developed by which an explicit expansion can be obtained of a Slater determinant which is not an eigenstate of  $\mathbf{S}^2$  into its eigenstates. This methodology was applied to ground state approximations of determinants resulting from unrestricted HF or DFT. By using appropriate transformation properties of the initial Slater determinant orbitals, one can determine spin down orbitals which have overlap with only a single spin up orbital. Then, the initial determinant is expressed as a linear combination of determinants having either absolutely paired opposite spin orbitals (overlap of the spatial parts equal to unity) or orthogonal ones. Next, by a of repeated applications of the  $\mathbf{S}^+$  and  $\mathbf{S}^-$  operators and the use of the Clebsch Gordon coefficients each determinant is expanded in eigenstates of  $\mathbf{S}^2$ .

The present methodology was applied to the expansion of determinants resulting from unrestricted HF or KS to eigenstates of  $\mathbf{S}^2$ . At least one of these expansion states gives energy equal or smaller than that of the minimizing determinant. Thus, in these way we obtain both qualitatively and quantitatively

better solutions. Applications are made to small closed and open shell molecules, so that our results are controllable. This methodology can be applied efficiently to any UHF or UDFT solution, since no additional self consistency or other time consuming procedure is necessary, which would result to considerable extra time or impossibility of calculation. Moreover, it can be applied not only to ground states but also excited ones.

# Περιεχόμενα

<b>1</b>	<b>Εισαγωγή στο πρόβλημα</b>	<b>1</b>
1.1	Εισαγωγή . . . . .	1
1.2	Το πρόβλημα της δομής της ύλης . . . . .	2
1.3	Κβαντική περιγραφή πολυηλεκτρονικού συστήματος . . . . .	3
1.4	Χαμιλτονιανή του προς μελέτη συστήματος . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Προσέγγισεις</b>	<b>9</b>
2.1	Εισαγωγή . . . . .	9
2.2	Αρχή των μεταβολών . . . . .	11
2.2.1	Η προσέγγιση Born-Oppenheimer . . . . .	12
2.3	Hartree-Fock . . . . .	15
2.3.1	Η ορίζουσα Slater . . . . .	15
2.3.2	Η Hartree-Fock . . . . .	17
2.3.3	Λύση της Hartree-Fock . . . . .	21
2.3.4	Οι συναρτήσεις βάσης . . . . .	23
2.4	Η μέθοδος Configuration Interaction . . . . .	24
2.5	Η θεωρία των συναρτησιακών της πυκνότητας (DFT) . . . . .	27
2.5.1	Οι εξισώσεις Kohn και Sham . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Η Μεθοδολογία εξαγωγή ιδιοκαταστάσεων του <math>S^2</math> που ανα- πτύχθηκε</b>	<b>31</b>

3.1	Εισαγωγή . . . . .	31
3.2	Η μόλυνση του σπιν . . . . .	34
3.3	Απόδειξη ύπαρξης μόλυνσης του σπιν σε συστήματα ανοικτού φλοιού	35
3.4	Μεθοδολογίες ανάλυσης μιας ορίζουσας σε ιδιοκαταστάσεις του $S^2$ και εφαρμογές της . . . . .	38
3.5	Επισκόπηση της μεθοδολογίας που αναπτύχθηκε . . . . .	43
3.6	Τα «αντίστοιχα» τροχιακά . . . . .	49
3.6.1	Αναλυτική απόδειξη της εξίσωσης (3.21) . . . . .	51
3.6.2	Αλγεβρική απόδειξη της εξίσωσης (3.21) . . . . .	55
3.6.3	Κατασκευή της κατάλληλης βάσης που υπακούει στην ε- ξίσωση (3.21) . . . . .	57
3.7	Η αναλυτική μορφή των ιδιοκαταστάσεων του $S^2$ . . . . .	60
3.7.1	Διερεύνηση ύπαρξης ιδιοκατάστασης μικρότερης ενέργειας από την UHF . . . . .	68
4	<b>Εφαρμογή της μεθοδολογίας ανάλυσης σε ιδιοκαταστάσεις του <math>S^2</math></b>	<b>71</b>
4.1	Εισαγωγή . . . . .	71
4.2	Περιγραφή υπολογιστικής διαδικασίας . . . . .	73
4.3	Αποτελέσματα υπολογισμών . . . . .	77
4.3.1	Αποτελέσματα για το $H_2$ . . . . .	78
4.3.2	Αποτελέσματα για το $BeH$ . . . . .	89
4.3.3	Αποτελέσματα για το $LiH$ . . . . .	98
4.3.4	Αποτελέσματα για το $BH$ . . . . .	102
4.3.5	Αποτελέσματα για το $CH$ . . . . .	105
4.3.6	Αποτελέσματα για το $NH$ . . . . .	108
4.3.7	Αποτελέσματα για το $OH$ . . . . .	111
4.3.8	Αποτελέσματα για το $NH_2$ . . . . .	114

4.3.9	Αποτελέσματα για το LiO . . . . .	116
4.4	Συχνότητες ταλάντωσης . . . . .	119
4.5	Συμπεράσματα . . . . .	122
<b>A' Κανόνες Slater-Condon</b>		<b>125</b>



# Κατάλογος Σχημάτων

4.1	Απλοποιημένο διάγραμμα ροής Hartree-Fock . . . . .	75
4.2	Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μεθοδολογίας που αναπτύχθηκε .	76
4.3	Απόλυτη τιμή της επικάλυψης $ \langle \theta'_1   \theta_1 \rangle $ ανάμεσα στα αντίστοιχα τροχιακά του $H_2$ με την ενδοατομική απόσταση. . . . .	79
4.4	Καμπύλες ισοπυκνότητας των ηλεκτρονίων με σπιν πάνω (μοβ) και σπιν κάτω (πράσινο) για το $H_2$ για διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις (α) $R = 1.1$ , (β) $R = 1.387$ (γ) $R = 2.2$ . . . . .	79
4.5	Καμπύλες ισοπυκνότητας των ηλεκτρονίων με σπιν πάνω (μοβ) και σπιν κάτω (πράσινο) για το $H_2$ για διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις (α) $R = 3.2$ , (β) $R = 4.8$ (γ) $R = 5.6$ . . . . .	80
4.6	Μόλυνση του σπιν του $H_2$ συναρτήσει της ενδοατομικής απόστασης.	81
4.7	Βάρος των ιδιοκαταστάσεων του σπιν $H_2$ συναρτήσει της ενδοατομικής απόστασης. Η συνεχής γραμμή είναι το βάρος $C_0^0$ της $\Psi_0^0$ και η διακεκομμένη είναι το βάρος $C_0^1$ της $\Psi_0^1$ . . . . .	82
4.8	Η ηλεκτρονική ενέργεια $E_{e,0}^0$ , $E_{e,0}^1$ και $E_{e,UHF}$ του $H_2$ . . . . .	83
4.9	Ολική ενέργεια για διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις του $H_2$ (σε ατομικές μονάδες). Η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στην ενέργεια UHF, η μπλε στην $E_0^0$ κατάστασης, η μοβ στην RHF και η κόκκινη αντιστοιχεί στη CISD. . . . .	85
4.10	Η επί τοις εκατό διόρθωση στην ηλεκτρονική ενέργεια $((E_{e,0}^0 - E_{e,UHF})/(E_{e,UHF})) * 100$ του $H_2$ . . . . .	86

4.11	Απόλυτη τιμή της επικάλυψης $ \langle \theta'_2   \theta_2 \rangle $ ανάμεσα στα «αντίστοιχα» τροχιακά του BeH με την ενδοατομική απόσταση. . . . .	89
4.12	Καμπύλες ισοπυκνότητας των ηλεκτρονίων με σπιν πάνω (μοβ) και σπιν κάτω (πράσινο) για το BeH για διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις (α) $R = 1.8$ (β) $R = 2.532$ (γ) $R = 3.5$ . . . . .	90
4.13	Καμπύλες ισοπυκνότητας των ηλεκτρονίων με σπιν πάνω (μοβ) και σπιν κάτω (πράσινο) για το BeH για διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις (α) $R = 5.0$ , (β) $R = 7.2$ (γ) $R = 8.0$ . . . . .	90
4.14	Μόλυνση του σπιν του BeH συναρτήσει της ενδοατομικής απόστασης.	92
4.15	Βάρος των ιδιοκαταστάσεων του σπιν του BeH συναρτήσει της ενδοατομικής απόστασης. Η συνεχής γραμμή είναι το βάρος $C_{1/2}^{1/2}$ της $ \Psi_{1/2}^{1/2}\rangle$ και η διακεκομμένη είναι το βάρος $C_{3/2}^{1/2}$ της $ \Psi_{3/2}^{1/2}\rangle$ . . . . .	93
4.16	Η επί τοις εκατό διόρθωση στην ηλεκτρονική ενέργεια $((E_{1/2}^{1/2} - E_{UHF})/(E_{UHF})) * 100$ του BeH . . . . .	93
4.17	Η ηλεκτρονική ενέργεια $E_{e,1/2}^{1/2}$ , $E_{e,1/2}^{3/2}$ και $E_{e,UHF}$ του BeH . . . . .	94
4.18	Ολική ενέργεια για διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις του BeH (σε ατομικές μονάδες). Η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στην ενέργεια UHF, η μπλε στην $E_{0.5}^{0.5}$ κατάσταση, η μοβ στην ROHF και η κόκκινη αντιστοιχεί στη CISD. . . . .	95
4.19	Ολική ενέργεια για διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις του LiH (σε ατομικές μονάδες). Η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στην ενέργεια UHF, η μπλε στην $E_0^0$ κατάσταση, η μοβ στην ROHF και η κόκκινη αντιστοιχεί στη CISD. . . . .	99
4.20	Ολική ενέργεια για διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις του BH (σε ατομικές μονάδες). Η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στην ενέργεια UHF, η μπλε στην $E_0^0$ κατάσταση, η μοβ στην RHF και η κόκκινη αντιστοιχεί στη CISD. . . . .	103



4.21	Ολική ενέργεια για διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις του CH (σε ατομικές μονάδες). Η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στην ενέργεια UHF, η μπλε στην $E_{0.5}^{0.5}$ κατάστασης, η μοβ στην ROHF και η κόκκινη αντιστοιχεί στη CISD. . . . .	106
4.22	Ολική ενέργεια για διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις του NH (σε ατομικές μονάδες). Η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στην ενέργεια UHF, η μπλε στην $E_1^1$ κατάστασης, η μοβ στην ROHF και η κόκκινη αντιστοιχεί στη CISD . . . . .	109
4.23	Ολική ενέργεια για διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις του OH (σε ατομικές μονάδες). Η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στην ενέργεια UHF, η μπλε στην $E_{0.5}^{0.5}$ κατάστασης, η μοβ στην ROHF και η κόκκινη αντιστοιχεί στη CISD . . . . .	112
4.24	Ολική ενέργεια για διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις του NH <sub>2</sub> (σε ατομικές μονάδες). Η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στην ενέργεια UHF, η μπλε στην $E_{0.5}^{0.5}$ κατάστασης, η μοβ στην ROHF και η κόκκινη αντιστοιχεί στη CISD . . . . .	115
4.25	Ολική ενέργεια για διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις του LiO (σε ατομικές μονάδες). Η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στην ενέργεια UHF, η μπλε στην $E_{0.5}^{0.5}$ κατάστασης, η μοβ στην ROHF και η κόκκινη αντιστοιχεί στη CISD . . . . .	117



# Κεφάλαιο 1

## Εισαγωγή στο πρόβλημα

### 1.1 Εισαγωγή

Η ανάπτυξη της κβαντικής μηχανικής στο πρώτο μισό του προηγούμενου αιώνα έδωσε αδιαμφισβήτητα τεράστια ώθηση στη μελέτη της δομής της ύλης. Η σημασία της είναι καταλυτική λόγω της ακρίβειας με την οποία μπορεί τόσο να προβλεφθούν όσο και να κατανοηθούν φυσικές διεργασίες.

Η ακριβής επίλυση των εξισώσεων της κβαντικής μηχανικής δίνει τις πληροφορίες που χρειάζεται κανείς για να μελετήσει ένα φυσικό σύστημα. Δυστυχώς, η εξίσωση της κυματοσυνάρτησης ενός συστήματος (Schrödinger), που είναι η θεμελιώδης εξίσωση της κβαντικής μηχανικής, δε μπορεί να λυθεί αναλυτικά παρά σε ελάχιστα συστήματα. Χαρακτηριστικά, το μόνο μόριο για το οποίο μπορεί να εξαχθεί αναλυτική λύση είναι το  $H_2^+$ . Για αυτό το λόγο αναπτύχθηκαν μια σειρά από προσεγγίσεις.

Οι προσεγγίσεις που βασίζονται μόνο σε βασικές αρχές της κβαντικής μηχανικής και των μαθηματικών για τη μελέτη ενός συστήματος πολλών σωματιδίων κι όχι εμπειρικών παραμέτρων από πειράματα, συχνά αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως *ab-initio*. Η ανάπτυξη τέτοιων προσεγγίσεων βέβαια δε θα είχε νόημα, αν δε συμβάδιζε με την ανάπτυξη των υπολογιστών που κάνουν δυνατή την εφαρμογή τους σε μια

σειρά από συστήματα όπως μόρια και στερεά.

Στη συνέχεια του κεφαλαίου αυτού γίνεται μια εισαγωγή στις αρχές της κβαντικής μηχανικής που διέπουν τη μελέτη συστημάτων πολλών ηλεκτρονίων.

## 1.2 Το πρόβλημα της δομής της ύλης

Η κβαντική μηχανική πολυηλεκτρονικών συστημάτων στοχεύει στην κατανόηση των ιδιοτήτων της ύλης διαμέσου της μελέτης της συμπεριφοράς της σε υποατομική κλίμακα. Σε αυτή τη κλίμακα, η ύλη μπορεί να περιγραφεί σαν ένα σύνολο πυρήνων και ηλεκτρονίων που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Με αυτό τον τρόπο μπορεί κανείς να μελετήσει όχι μόνο μεμονομένα άτομα, αλλά και αλληλεπιδρώντα, τα οποία επίσης μπορεί να βρίσκονται υπό την επίδραση ενός εξωτερικού πεδίου. Αυτή η συλλογή σωματιδίων μπορεί να βρίσκεται σε αέρια φάση (μόρια, συσσωματώματα) ή σε στερεά (κρύσταλλοι, επιφάνειες), μπορεί να πρόκειται για στερεά, υγρά ή άμορφα ομογενή ή ετερογενή υλικά (μόρια σε διαλύματα). Βέβαια, αυτός ο τρόπος περιγραφής δε δίνει για όλα τα συστήματα το ίδιο καλά αποτελέσματα.[1]

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο υποατομικό επίπεδο, η συμπεριφορά των πυρήνων και των ηλεκτρονίων διέπεται από την εξίσωση Schrödinger, είτε στη χρονοεξαρτώμενη της μορφή:

$$i\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)\rangle = H|\Psi(t)\rangle \quad (1.1)$$

ή στη χρονοανεξάρτητη της μορφή

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (1.2)$$

Για να λυθούν οι εξισώσεις (1.1) και (1.2) χρειάζεται να εισαχθούν κάποιες προσεγγίσεις. Οι κύριες δύο στρατηγικές επίλυσης είναι οι Born-Oppenheimer-Hartree-Fock και Born-Oppenheimer-Kohn-Sham, που καταλήγουν σε μεγάλο

σύστημα συζευγμένων μη γραμμικών μερικών διαφορικών εξισώσεων. Ο χώρος των κυματοσυναρτήσεων μειώνεται στον  $L^2(\mathbb{R}^3)$ , εις βάρος όμως της μαθηματικής απλότητας του προβλήματος αφού εισάγεται η μη γραμμικότητα.

### 1.3 Κβαντική περιγραφή πολυηλεκτρονικού συστήματος

Στην παρούσα ερευνητική εργασία, θα ασχοληθούμε μόνο με μη σχετικιστικές προσεγγίσεις. Στην περίπτωση που το προς μελέτη μοριακό σύστημα περιέχει ένα ή περισσότερα βαριά άτομα (άτομα που ανήκουν στο κάτω μισό του περιοδικού πίνακα όπως το Ουράνιο), τα σχετικιστικά φαινόμενα έχουν σημασία.[2]

Ας αναλογιστούμε ένα απομονωμένο μοριακό σύστημα που αποτελείται από  $M$  πυρήνες και  $N$  ηλεκτρόνια. Κάθε πυρήνας θεωρείται σαν ενιαίο σώμα. Το μόνο στοιχείο της δομής του που θα μας απασχολήσει είναι ο αριθμός των πρωτονίων και των νετρονίων από τα οποία αποτελείται. Αυτά επηρεάζουν το ολικό του φορτίο, τις τιμές του πυρηνικού σπιν και τις ιδιότητες συμμετρίας της κυματοσυναρτήσης του συστήματος.

Η κατάσταση του μοριακού προς μελέτη συστήματος μπορεί να περιγραφεί από μια κυματοσυνάρτηση της μορφής:

$$\Psi(t; R_1, S_1; \dots; R_M, S_M; r_1, s_1; \dots; r_N, s_N) \quad (1.3)$$

που παίρνει μιγαδικές τιμές. Με  $t$  συμβολίζουμε τη μεταβλητή του χρόνου, με  $R_k$  και  $S_k$  αντίστοιχα τις μεταβλητές της θέσης και του σπιν του  $k$  πυρήνα και με  $r_i$  και  $s_i$  τις μεταβλητές της θέσης και του σπιν του  $i$  ηλεκτρονίου. Οι μεταβλητές  $R_k$  και  $r_i$  παίρνουν τιμές στον  $\mathbb{R}^3$ , ενώ οι μεταβλητές του σπιν ανήκουν σε ένα πεπερασμένο σύνολο. Για ένα ηλεκτρόνιο, το σπιν μπορεί να έχει μόνο δύο γραμμικά

ανεξάρτητες καταστάσεις,  $|\uparrow\rangle$  (σπιν πάνω) και  $|\downarrow\rangle$  (σπιν κάτω), οπότε για  $N$  ηλεκτρόνια έχουμε  $2^N$  γραμμικά ανεξάρτητες καταστάσεις. Ομοίως, για συστήματα  $K$  νουκλεονίων, έχουμε  $2^K$  γραμμικά ανεξάρτητες καταστάσεις του σπιν. Από φυσική σκοπιά,  $|\Psi(t; R_1, S_1; \dots; R_M, S_M; r_1, s_1; \dots; r_N, s_N)|^2$  είναι η πυκνότητα πιθανότητας να βρεθεί στον χρόνο  $t$  ένας πυρήνας στη θέση  $R_k$  με σπιν  $S_k$  και ένα ηλεκτρόνιο στη θέση  $r_i$  με σπιν  $s_i$ , για  $1 \leq k \leq M$  και  $1 \leq i \leq N$ .

Θα πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι μόνο μερικές συναρτήσεις της μορφής (1.3) αντιστοιχούν σε μια φυσική κατάσταση του προς μελέτη συστήματος. Είναι αυτές που έχουν σε κάθε χρονική στιγμή τις εξής δύο ιδιότητες:

1. Να είναι κανονικοποιημένες: η κυματοσυνάρτηση  $\Psi(\cdot, t)$  πρέπει να ανήκει στον  $L^2$  (τετραγωνικώς ολοκληρώσιμη) και να είναι κανονικοποιημένο στη μονάδα.

$$\|\Psi(\cdot, t)\|^2 = \int_{\mathbb{R}^{3M}} dR_1 \dots dR_M \sum_{S_1 \dots S_M} \int_{\mathbb{R}^{3N}} dr_1 \dots dr_N \sum_{s_1 \dots s_N} |\Psi(t; R_1, S_1; \dots; R_M, S_M; r_1, s_1; \dots; r_N, s_N)|^2 = 1 \quad (1.4)$$

Αυτή η ιδιότητα είναι απαραίτητη έτσι ώστε η  $|\Psi(\cdot, t)|^2$  να αντιπροσωπεύει πυκνότητα πιθανότητας.

2. Να είναι συμμετρικές για τα μποζόνια και αντισυμμετρικές για τα φερμιόνια. Όπως θα δούμε στο παρακάτω υποκεφάλαιο η Χαμιλτονιανή μας δεν αλλάζει αν εναλλάξουμε τους δείκτες  $i, j$  που χαρακτηρίζουν τις μεταβλητές  $\{r_i, s_i\}, \{r_j, s_j\}$  των ηλεκτρονίων ή τους αντίστοιχους των πυρήνων. Αυτό συνεπάγεται ότι η Χαμιλτονιανή παραμένει αναλλοίωτη ως προς την ομάδα των αναδιατάξεων (permutation group) που παράγεται από τους παραπάνω γεννήτορες. Συνέπεια της παραπάνω συμμετρίας είναι οι λύσεις της εξίσωσης Schrödinger να ανήκουν στις μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις (irreducible representations) της ομάδας αυτής. Στη φύση όμως συναντάμε δύο μόνο κατηγορίες μη αναγώγιμων αναπαραστάσεων τις συμμετρικές για τα μποζόνια

και τις αντισυμμετρικές για τα φερμιόνια. Δηλαδή, η συνάρτηση  $\Psi(\cdot, t)$  πρέπει να είναι:

- συμμετρική, ως προς την εναλλαγή των συντεταγμένων στο χώρο και του σπιν, δύο ταυτόσημων σωματιδίων όταν είναι μποζόνια. Εδώ, μποζόνια είναι οι πυρήνες που αποτελούνται από άρτιο αριθμό νουκλεονίων
- αντισυμμετρική, ως προς την εναλλαγή των συντεταγμένων στο χώρο και του σπιν, δύο ταυτόσημων σωματιδίων όταν είναι φερμιόνια. Εδώ, φερμιόνια είναι τα ηλεκτρόνια και οι πυρήνες που έχουν περιττό αριθμό νουκλεονίων.

Ειδικότερα, από την αντισυμμετρία ως προς την εναλλαγή δύο δεικτών ηλεκτρονίων  $i, j$ ,

$$\begin{aligned} & \Psi(t; \{R_k, S_k\}; r_1, s_1; \dots; r_i, s_i; \dots; r_j, s_j; \dots; r_N, s_N) \\ &= (-1)\Psi(t; \{R_k, S_k\}; r_1, s_1; \dots; r_j, s_j; \dots; r_i, s_i; \dots; r_N, s_N), \end{aligned} \quad (1.5)$$

μπορεί κανείς να εξάγει τη λεγόμενη απαγορευτική αρχή του Pauli, σύμφωνα με την οποία δύο ηλεκτρόνια δε μπορεί να έχουν την ίδια θέση και το ίδιο σπιν

$$\Psi(t; \{R_k, S_k\}; r_1, s_1; \dots; r_i, s_i; \dots; r_i, s_i; \dots; r_N, s_N) = 0. \quad (1.6)$$

Μια σημαντική συνέπεια των παραπάνω ιδιοτήτων είναι ότι ο χώρος των κυματοσυναρτήσεων  $\Psi(\cdot, t)$ , δε θα είναι ολόκληρος ο  $L^2$  χώρος των τετραγωνικά ολοκληρώσιμων συναρτήσεων με  $M + N$  χωρικές συντεταγμένες συν αυτές του σπιν, αλλά περιορίζεται δραματικά.

## 1.4 Χαμιλτονιανή του προς μελέτη συστήματος

Σε αυτό το σημείο θα εισαγάγουμε τη Χαμιλτονιανή του προς μελέτη συστήματος. Θεωρούμε το φυσικό μας σύστημα (άτομο, μόριο ή στερεό) απομονωμένο και ότι δεν υπόκειται σε κάποιο εξωτερικό ηλεκτρομαγνητικό πεδίο. Η Χαμιλτονιανή που θα περιγράψει ένα τέτοιου είδους σύστημα είναι η ακόλουθη:

$$H = - \sum_{k=1}^M \frac{1}{2M_k} \nabla_{R_k}^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|r_i - R_k|} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{1 \leq k < l \leq M} \frac{Z_k Z_l}{|R_k - R_l|} \quad (1.7)$$

όπου με  $M_k$  και  $Z_k$  συμβολίζουμε τη μάζα και το φορτίο του  $k$  πυρήνα. Αναλυτικότερα, ο πρώτος όρος της παραπάνω εξίσωσης αντιστοιχεί στην κινητική ενέργεια του πυρήνα

$$T_N = - \sum_{k=1}^M \frac{1}{2M_k} \nabla_{R_k}^2, \quad (1.8)$$

ο δεύτερος στην κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων

$$T = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \nabla_{r_i}^2, \quad (1.9)$$

ο τρίτος στο ελκτικό δυναμικό ανάμεσα στον πυρήνα και στα ηλεκτρόνια

$$V_{eN} = - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|r_i - R_k|}, \quad (1.10)$$

ο τέταρτος στο απωστικό δυναμικό μεταξύ των ηλεκτρονίων

$$V_{ee} = + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (1.11)$$



και ο τελευταίος στο δυναμικό που οφείλεται στην ηλεκτροστατική άπωση των πυρήνων.

$$V_{NN} = + \sum_{1 \leq k < l \leq M} \frac{Z_k Z_l}{|R_k - R_l|} \quad (1.12)$$

Να σημειώσουμε εδώ ότι αν το προς μελέτη σύστημα είναι άτομο ο τελευταίος όρος δεν υπεισέρχεται στη Χαμιλτονιανή του. Το σύστημα μονάδων που χρησιμοποιούμε λέγεται *ατομικό σύστημα μονάδων*, στο οποίο ισχύει ότι

$$m_e = 1, \quad e = 1, \quad \hbar = 1, \quad \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1,$$

όπου  $m_e$ ,  $e$ ,  $\hbar$ ,  $\epsilon_0$ , αντίστοιχα, συμβολίζουν τη μάζα του ηλεκτρονίου, το στοιχειώδες φορτίο, τη σταθερά του Planck και τη διηλεκτρική σταθερά του κενού. Ακολούθως, η μονάδα μάζας είναι  $9.11 \cdot 10^{-31} \text{kg}$ , η μονάδα μήκους (που συμβολίζεται με  $a_0$ ) ονομάζεται ακτίνα του Bohr  $5.29 \cdot 10^{-11} \text{m}$ , η μονάδα του χρόνου είναι  $2.42 \cdot 10^{-17} \text{s}$  και η μονάδα της ενέργειας που ονομάζεται Hartree  $4.36 \cdot 10^{-18} \text{J}$ , ή  $27.2 \text{eV}$  ή  $627 \text{kcal/mol}$ . Σε αυτό το σύστημα αναφοράς η μέση τιμή της απόστασης ηλεκτρονίου πυρήνα στο άτομο του Υδρογόνου είναι της τάξης του ένα, ενώ η ενέργεια της βασικής του κατάστασης είναι  $-0.5$ . Εδώ, θα πρέπει να σημειώσουμε ότι στην περίπτωση που μελετάμε, δηλαδή αυτή του απομονωμένου πολυηλεκτρονικού συστήματος, η Χαμιλτονιανή δεν εξαρτάται από το σπιν των πυρήνων και των ηλεκτρονίων. Επιπλέον, ο πυρήνας θεωρείται ότι συμπεριφέρεται σαν σημειακό σώμα.



# Κεφάλαιο 2

## Προσέγγισεις

### 2.1 Εισαγωγή

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μας ενδιαφέρει η λύση του προβλήματος ιδιοτιμών που προκύπτει από τη χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger (1.2)

$$H|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle,$$

όπου με  $H$  συμβολίζουμε τη Χαμιλτονιανή του συστήματος (1.7), η οποία δεν είναι συνάρτηση του χρόνου, με  $|\Psi_i\rangle$  την κυματοσυνάρτηση και με  $E_i$  την ενέργεια. Οι  $|\Psi_i\rangle$  αποτελούν ευσταθείς καταστάσεις του φυσικού συστήματος. Για τους παραπάνω λόγους είναι προσβάσιμες στα πειράματα. Έτσι για παράδειγμα, για να δούμε αν υπάρχει ένα μόριο θα πρέπει να εξετάσουμε τις ευσταθείς λύσεις (ιδιοκαταστάσεις) για το συγκεκριμένο αριθμό ηλεκτρονίων και πυρήνων. Εάν δεν υπάρχουν ευσταθείς ιδιοκαταστάσεις, η ύπαρξη τέτοιου μορίου αποκλείεται.

Στην πράξη, το πρόβλημα αυτό είναι αδύνατο να λυθεί αναλυτικά και για αυτό καταφεύγουμε σε προσεγγίσεις. Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που ευθύνονται για αυτή τη δυσκολία. Πρώτον, το σύστημά μας είναι πολλών σωματιδίων με διαφορετικά συστατικά (διάφορα είδη πυρήνων και ηλεκτρόνια). Τα ηλεκτρόνια είναι

φερμιόνια ενώ οι πυρήνες ανάλογα με τον αριθμό των νουκλεονίων τους μπορεί να είναι φερμιόνια ή μποζόνια. Δεύτερον, η πλήρης κυματοσυνάρτηση δε μπορεί να αναλυθεί σε γινόμενο όρων ενός σωματιδίου λόγω των αλληλεπιδράσεων Coulomb. Με άλλα λόγια, η πλήρης εξίσωση Schrödinger δε μπορεί να χωριστεί σε ένα σύνολο ανεξάρτητων εξισώσεων, οπότε γενικά έχουμε να αντιμετωπίσουμε μια εξίσωση με  $(3M + 3N)$  μεταβλητές. Η δυναμική των πυρήνων είναι ένα ακόμη δύσκολο πρόβλημα και πολύ λίγες μεθοδολογίες έχουν αναπτυχθεί για την επίλυσή του. Στους περισσότερους υπολογισμούς που βρίσκει κανείς στη βιβλιογραφία οι πυρήνες αντιμετωπίζονται είτε κλασικά είτε με την αδιαβατική προσέγγιση όπου η κυματοσυνάρτηση είναι γινόμενο ενός πυρηνικού κι ενός ηλεκτρονικού μέρους[1].

Στη συνέχεια αυτού του κεφαλαίου, θα παρουσιαστεί μια μαθηματική μεθοδολογία, η λεγόμενη αρχή μεταβολών, που χρησιμοποιείται για την προσεγγιστική επίλυση της εξίσωσης Schrödinger, χρησιμοποιώντας για την εύρεση της ενέργειας βασικής κατάστασης μια κυματοσυνάρτηση που ανήκει σε ένα υπόχωρο του χώρου Hilbert. Έτσι, οι ενέργειες βασικής κατάστασης που βρίσκει κανείς αποτελούν άνω φράγμα στην πραγματική ενέργεια. Παρατίθενται οι προσεγγίσεις για τους πυρήνες που αποτελούν το πρώτο βήμα σε όλες σχεδόν τις μεθόδους επίλυσης προβλήματος πολλών ηλεκτρονίων και στη συνέχεια η μέθοδος Hartree-Fock, της οποίας η προσεγγιστική βασική κατάσταση είναι μια ορίζουσα Slater και η ανάλυση της σε ιδιοκαταστάσεις του ολικού σπιν που αποτελεί και το θέμα της συγκεκριμένης διατριβής. Στη συνέχεια γίνεται σύντομη επισκόπηση της post-Hartree-Fock μεθοδολογίας, Configuration Interaction, δηλαδή μεθοδολογίας που έχει ως πρώτο βήμα τη λύση της Hartree-Fock και δίνει ιδιαίτερα βελτιωμένα αποτελέσματα σε σχέση με αυτή και την οποία χρησιμοποιούμε στη σύγκριση των αποτελεσμάτων. Στο τέλος του κεφαλαίου γίνεται μια σύντομη εισαγωγή στη θεωρία των συναρτησιακών της πυκνότητας, (density functional theory), DFT, αφενός λόγω του ότι έχει εδραιωθεί για τη μελέτη της ηλεκτρονικής δομής ατόμων, μορίων και στερεών,

αφετέρου λόγω του ότι η μεθοδολογία μας για ανάλυση σε ιδιοκαταστάσεις του ολικού σπιν εφαρμόζεται και σε μη περιορισμένες ορίζουσες που προέρχονται από την επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham που διέπουν τη DFT.

## 2.2 Αρχή των μεταβολών

Για δεδομένο τελεστή  $H$  υπάρχει ένα σύνολο από ακριβείς ιδιοκαταστάσεις της Schrödinger

$$H|\Psi_\alpha\rangle = E_\alpha|\Psi_\alpha\rangle \quad \alpha = 0, 1, \dots \quad (2.1)$$

όπου

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_\alpha \leq \dots$$

Έχουμε υποθέσει για απλότητα ότι το σύνολο ιδιοτιμών  $\{E_\alpha\}$  είναι διακριτό. Πολλαπλασιάζοντας κανείς την εξίσωση (2.1) αριστερά με το  $\langle\Psi_\beta|$ , βρίσκουμε

$$\langle\Psi_\beta|H|\Psi_\alpha\rangle = E_\alpha\delta_{\alpha\beta} \quad (2.2)$$

Οι ιδιοκαταστάσεις του τελεστή  $H$  σχηματίζουν ένα πλήρες σύστημα γι' αυτό κάθε συνάρτηση  $|\tilde{\Psi}\rangle$  που ανήκει στο χώρο των  $\{|\Psi_\alpha\rangle\}$  μπορεί να γραφτεί σαν γραμμικός συνδυασμός των  $|\Psi_\alpha\rangle$

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_{\alpha} |\Psi_\alpha\rangle \langle\Psi_\alpha|\tilde{\Psi}\rangle. \quad (2.3)$$

*Αρχή μεταβολών:*

Δεδομένης μιας κανονικοποιημένης κυματοσυνάρτησης  $|\tilde{\Psi}\rangle$ , η αναμενόμενη τιμή της Χαμιλτονιανής  $E(\tilde{\Psi}) = \langle\tilde{\Psi}|H|\tilde{\Psi}\rangle$  (συναρτησιακό ενέργειας) είναι ένα πάνω

όριο στην ακριβή ενέργεια της βασικής κατάστασης  $E_0$ . Δηλαδή, αν

$$\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle = 1 \quad (2.4)$$

τότε

$$\langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle \geq E_0 \quad (2.5)$$

Την απόδειξη της παραπάνω σχέσης μπορεί να βρεί κανείς στο βιβλίο των Szabo A. and Ostlund N.S[3]. Οι παραπάνω σχέσεις μας δείχνουν ότι η ενέργεια της βασικής κατάστασης που παίρνουμε από μια προσεγγιστική κυματοσυνάρτηση είναι πάντα υψηλότερη από την πραγματική. Για αυτό, όσο χαμηλότερη είναι η ενέργεια της κυματοσυνάρτησης τόσο καλύτερη είναι η προσέγγιση. Η εφαρμογή της «αρχής των μεταβολών» συνίσταται στο να πάρει κανείς μια αρχικά νορμαλισμένη κυματοσυνάρτηση  $|\tilde{\Psi}\rangle$ , που εξαρτάται από κάποιες παραμέτρους τις οποίες να μεταβάλλει μέχρι η αναμενόμενη τιμή  $\langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle$  να γίνει ελάχιστη. Η ελάχιστη τιμή που βρίσκουμε για τη  $\langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle$  είναι η προσέγγισή μας στην ακριβή ενέργεια της βασικής κατάστασης.

### 2.2.1 Η προσέγγιση Born-Oppenheimer

Η προσέγγιση Born-Oppenheimer[4] είναι κεντρικής σημασίας στην κβαντομηχανική μελέτη των μορίων και των στερεών. Η ιδέα στην οποία στηρίζεται η προσέγγιση αυτή είναι ότι αφού οι πυρήνες είναι πολύ βαρύτεροι από τα ηλεκτρόνια και συνεπώς κινούνται πολύ πιο αργά, μπορεί κανείς να θεωρήσει ότι τα ηλεκτρόνια σε ένα μόριο ή στερεό κινούνται στο πεδίο που σχηματίζουν οι πυρήνες οι οποίοι βρίσκονται «κολλημένοι» σε κάποιες θέσεις. Έτσι στη Χαμιλτονιανή του συστήματός μας (1.7), θα έχουμε τις εξής αλλαγές: ο όρος της κινητικής ενέργειας του πυρήνα (1.8) μπορεί να αγνοηθεί και ο όρος της άπωσης μεταξύ των πυρήνων (1.12) μπορεί να θεωρηθεί σταθερός. Όμως, αν προσθέσουμε σε έναν τελεστή μια

σταθερά αυτή προστίθεται απλά στις ιδιοτιμές του κι αφήνει ανεπηρέαστες τις ιδιοκαταστάσεις του. Το υπόλοιπο της (1.7) ονομάζεται ηλεκτρονική Χαμιλτονιανή ή Χαμιλτονιανή που περιγράφει την κίνηση  $N$  ηλεκτρονίων στο πεδίο που δημιουργούν  $M$  σημειακά φορτία,

$$H_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|r_i - R_k|} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|r_i - r_j|}. \quad (2.6)$$

Η λύση της χρονοανεξάρτητης εξίσωσης Schrödinger για την ηλεκτρονική Χαμιλτονιανή:

$$H_e |\Psi_{e,m}\rangle = E_{e,m} |\Psi_{e,m}\rangle \quad (2.7)$$

είναι η ηλεκτρονική κυματοσυνάρτηση,

$$\Psi_{e,m} = \Psi_{e,m}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_k\}) \quad (2.8)$$

που εξαρτάται ρητά από την κίνηση των ηλεκτρονίων, αλλά παραμετρικά από τις συντεταγμένες των πυρήνων, όπως και η ηλεκτρονική ενέργεια

$$E_{e,m} = E_{e,m}(\{\mathbf{R}_k\}). \quad (2.9)$$

Με την παραμετρική εξάρτηση εννοούμε ότι για διαφορετικές διατάξεις των πυρήνων, η  $|\Psi_e\rangle$  είναι μια διαφορετική συνάρτηση των ηλεκτρονικών συντεταγμένων. Αυτό συμβαίνει επειδή η  $|\Psi_e\rangle$  αποτελεί λύση της εξίσωσης Schrödinger για την  $H_e$  η οποία περιέχει παραμετρικά τη θέση των πυρήνων στον όρο  $-\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|r_i - R_k|}$ . Η ολική ενέργεια για καθορισμένους πυρήνες όσον αφορά τη θέση τους το είδος

τους και τον αριθμό τους πρέπει να περιέχει τη σταθερά της άπωσης πυρήνα-πυρήνα.

$$E_{tot} = E_{e,m} + \sum_{1 \leq k < l \leq M} \frac{Z_k Z_l}{|R_k - R_l|} \quad (2.10)$$

Οι εξισώσεις (2.6)-(2.10) συνιστούν το λεγόμενο ηλεκτρονικό πρόβλημα. Αν κανείς έχει λύσει το παραπάνω πρόβλημα, μπορεί στη συνέχεια να λύσει το πρόβλημα της κίνησης των πυρήνων χρησιμοποιώντας τις ίδιες υποθέσεις με πριν. Αφού τα ηλεκτρόνια κινούνται πολύ πιο γρήγορα από τους πυρήνες, είναι λογικό να αντικαταστήσει κανείς στη Χαμιλτονιανή του συστήματος τις θέσεις των ηλεκτρονίων από τις αναμενόμενες τιμές τους.

$$H_n = - \sum_{k=1}^M \frac{1}{2M_k} \nabla_{R_k}^2 + E_e(\{\mathbf{R}_k\}) + \sum_{1 \leq k < l \leq M} \frac{Z_k Z_l}{|R_k - R_l|} = \\ - \sum_{k=1}^M \frac{1}{2M_k} \nabla_{R_k}^2 + E_{tot}(\{\mathbf{R}_k\}). \quad (2.11)$$

Στην πράξη όμως συνήθως χρησιμοποιείται η λεγόμενη «κλασική προσέγγιση για τους πυρήνες» γιατί η λύση του προβλήματος ιδιοτιμών για τον πυρήνα είναι πολύ δύσκολη υπόθεση για δύο λόγους. Πρώτον, είναι μια εξίσωση πολλών σωμάτων στο χώρο των  $3M$  πυρηνικών συντεταγμένων. Δεύτερον, ο προσδιορισμός της επιφάνειας  $E_{e,m}(\{\mathbf{R}_k\})$  προϋποθέτει για κάθε δυνατή διάταξη των πυρήνων  $\{\mathbf{R}_k\}$  τη λύση  $P^{3M}$  φορών της ηλεκτρονικής εξίσωσης (2.7), όπου  $P$  είναι ο αριθμός των σημείων του χώρου που κάνουμε υπολογισμούς (grid points)[1].

Για ένα μεγάλο αριθμό περιπτώσεων η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger (2.7) για τον πυρήνα δε μας ενδιαφέρει κι αυτό γιατί η πυρηνική κυματοσυνάρτηση είναι τόσο εντοπισμένη ώστε να μπορεί να υποκατασταθεί από  $\delta$  συναρτήσεις του Dirac. Τα κέντρα αυτών των  $\delta$  συναρτήσεων είναι εξ ορισμού οι κλασικές θέσεις των πυρήνων  $\{\mathbf{R}_k^{cl}\}$ .

Λαμβάνοντας υπόψη τις δύο παραπάνω προσεγγίσεις μένει κανείς να λύσει την



πολυηλεκτρονική εξίσωση Schrödinger (2.7) για ένα σύνολο πυρήνων σε καθορισμένες θέσεις. Αυτό είναι το λεγόμενο πρόβλημα πολλών ηλεκτρονίων ή ηλεκτρονικής δομής, το οποίο παραμένει αδύνατο να λυθεί χωρίς περαιτέρω προσεγγίσεις.

## 2.3 Hartree-Fock

### 2.3.1 Η ορίζουσα Slater

Παρά την απλοποιημένη εξίσωση Schrödinger (2.7) που προέκυψε από την προσέγγιση Born-Oppenheimer, το πρόβλημα πολλών ηλεκτρονίων παραμένει δύσκολο λόγω του όρου της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου

$$V_{ee} = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}.$$

Προκύπτει λοιπόν η ανάγκη για προσεγγιστικές λύσεις του προβλήματος ιδιοτιμών. Κεντρικό ρόλο στην επίλυση του προβλήματος παίζει η προσέγγιστη Hartree-Fock, τόσο λόγω της επιτυχίας της στην περιγραφή πολλών συστημάτων όσο κι επειδή αποτελεί πρώτο βήμα για άλλες ακριβέστερες μεθόδους[3]. Στην Hartree-Fock η ελαχιστοποίηση του συναρτησιακού της ενέργειας για τον προσδιορισμό της κατάστασης ελάχιστης ενέργειας γίνεται στο χώρο των ορίζουσών Slater.

Η απλούστερη αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση η οποία μπορεί να περιγράψει την κατάσταση ενός συστήματος N-ηλεκτρονίων είναι μια ορίζουσα Slater. Η αναλυτική μορφή μιας τέτοιας ορίζουσας είναι η ακόλουθη:

$$|\Phi\rangle = SD\{\phi_j(\mathbf{r}_i, \sigma_i)\} \quad (2.12)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \dots & \phi_1(\mathbf{r}_N, \sigma_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \dots & \phi_2(\mathbf{r}_N, \sigma_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N, \sigma_N) \end{vmatrix}.$$

Η  $\phi_j(\mathbf{r}_i, \sigma_i)$  είναι μονοηλεκτρονική κυματοσυνάρτηση, με  $\mathbf{r}_i$  τις συντεταγμένες στο χώρο και με  $\sigma_i$  το σπιν που μπορεί να είναι πάνω ή κάτω. Να σημειώσουμε εδώ ότι η παραπάνω κυματοσυνάρτηση  $|\Phi\rangle$  είναι κανονικοποιημένη στη μονάδα. Σε αυτό το σημείο θα εισάγουμε μια απλοποίηση στο συμβολισμό μιας ορίζουσας Slater  $|\Phi\rangle$ :

$$|\Phi\rangle = |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\rangle \quad (2.13)$$

Η  $|\Phi\rangle$  είναι αντισυμμετρική ως προς την εναλλαγή δύο συντεταγμένων της  $\mathbf{r}_i, \sigma_i, \mathbf{r}_j, \sigma_j$  που αντιστοιχεί στην εναλλαγή δύο στηλών της (2.13). Η  $|\Phi\rangle$  είναι επίσης αντισυμμετρική ως προς την εναλλαγή δύο μονοηλεκτρονικών κυματοσυναρτήσεων, που όπως φαίνεται από την αναλυτική της μορφή (2.13) αντιστοιχεί στην εναλλαγή δύο γραμμών της ορίζουσας. Δηλαδή ισχύει ότι:

$$|\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_i, \dots, \phi_j, \dots, \phi_N\rangle = -|\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_j, \dots, \phi_i, \dots, \phi_N\rangle \quad (2.14)$$

Αν μια κατάσταση πολλών ηλεκτρονίων μπορεί να εκφραστεί σαν ορίζουσα Slater τότε εξάγεται ως συμπέρασμα η απαγορευτική αρχή του Pauli, διότι όταν μια ορίζουσα έχει δύο ταυτόσημες μονοηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις τότε έχει δύο γραμμές ίδιες και άρα ισούται με μηδέν.

Από ένα πλήρες σύστημα αντισυμμετρικών κυματοσυναρτήσεων μπορούμε να κατασκευάσουμε ένα πλήρες σύστημα ορίζουσών Slater, συνδυάζοντας κάθε φορά  $N$  μονοηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις που διαφέρουν μεταξύ τους τουλάχιστον

κατά μία μονοηλεκτρονική κυματοσυνάρτηση. Έτσι τυχούσα αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση μπορεί να γραφτεί ως γραμμικός συνδυασμός απείρων οριζουσών Slater. Για παράδειγμα αν έχουμε μια κατάσταση τριών ηλεκτρονίων μπορούμε να τη γράψουμε ως εξής:

$$|\Psi\rangle = \sum_{i<j<k} c_{ijk} |\phi_i, \phi_j, \phi_k\rangle \quad (2.15)$$

### 2.3.2 Η Hartree-Fock

Στην προσέγγιση Hartree-Fock η ελαχιστοποίηση του συναρτησιακού της ενέργειας γίνεται στον υπόχωρο των οριζουσών Slater (SD) του χώρου  $L^2$  των τετραγωνικώς ολοκληρώσιμων αντισυμμετρικών κυματοσυναρτήσεων. Δηλαδή,

$$\begin{aligned} E_{0,HF} &= \min\{\langle\Phi|H|\Phi\rangle, \mu\epsilon \langle\Phi|\Phi\rangle = 1 \text{ και } |\Phi\rangle \in SD\} \\ &= \langle\Phi_0|H|\Phi_0\rangle. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Να σημειώσουμε εδώ ότι με  $H$  εννοούμε την ηλεκτρονική Χαμιλτονιανή (2.6) και με  $|\Phi_0\rangle$  τη  $|\Phi\rangle$  για το οποίο παίρνουμε το ελάχιστο και θα την ονομάζουμε βασική κατάσταση Hartree-Fock. Αφού η αναζήτηση του ελάχιστου της ενέργειας γίνεται σε έναν μικρότερο χώρο, το ελάχιστο που θα βρούμε, όπως είδαμε και στο υποκεφάλαιο που αναφέρεται στην «αρχή των μεταβολών», θα είναι μεγαλύτερο από το ελάχιστο του συναρτησιακού όταν η κυματοσυνάρτηση ανήκει στον  $L^2$ .

Πριν προχωρήσουμε στην εξαγωγή των εξισώσεων Hartree-Fock να τονίσουμε ότι μια μόνο ορίζουσα Slater δε μπορεί να είναι ιδιοκατάσταση της Χαμιλτονιανής συστήματος  $N$ -ηλεκτρονίων, λόγω του όρου της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ηλεκτρονίων  $V_{ee}$  (1.11), ο οποίος απεικονίζει μια ορίζουσα Slater σε γραμμικό συν-

δυνασμό άπειρων οριζουσων Slater, δηλαδή:

$$V_{ee}|\Phi_i\rangle = \sum_{i \neq j} c_{ij}|\Phi_j\rangle. \quad (2.17)$$

Αυτό που μπορούμε στην πραγματικότητα να μεταβάλουμε στην ορίζουσα  $|\Phi\rangle$  (2.13), προκειμένου να προσδιορίσουμε τη βασική κατάσταση HF  $|\Phi_0\rangle$ , είναι τις μονοηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις που περιέχει, για αυτό θα προσδιορίσουμε τους διάφορους όρους της  $\langle\Phi|H|\Phi\rangle$  συναρτήσεσ αυτών. Η κινητική ενέργεια που αντιστοιχεί στη  $\Phi$  είναι:

$$\langle\Phi|T|\Phi\rangle = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N \langle\phi_i| -\frac{1}{2}\nabla^2|\phi_i\rangle \quad (2.18)$$

και ισχύει ότι

$$\langle\phi_i| -\frac{1}{2}\nabla^2|\phi_i\rangle = \int d\mathbf{r} |\nabla\phi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2$$

Η ενέργεια που οφείλεται στο ηλεκτροστατικό δυναμικό των πυρήνων είναι:

$$\langle\Phi|V_{eN}|\Phi\rangle = \int d\mathbf{r} V(r)\rho_{\Phi}(r) \quad (2.19)$$

όπου

$$V(r) = \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|}$$

και  $\rho_{\Phi}(r)$  είναι η ηλεκτρονική πυκνότητα που για τυχούσα κυματοσυνάρτηση  $\Phi$  δίνεται από τη σχέση

$$\rho_{\Phi}(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N |\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2. \quad (2.20)$$

Αν η  $\Phi$  είναι μια ορίζουσα Slater η έκφραση της πυκνότητας είναι η ακόλουθη

$$\rho_{\Phi}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} |\phi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2. \quad (2.21)$$

Ο όρος της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ηλεκτρονίων, όταν η  $|\Phi\rangle$  είναι ορίζουσα Slater μπορεί να γραφτεί ως άθροισμα δύο όρων, της ενέργειας Hartree,  $E_H(\Phi)$ , που είναι ο καθαρά ηλεκτροστατικός όρος και της ενέργειας ανταλλαγής,  $E_{xc}(\Phi)$ . Δηλαδή, ισχύει:

$$\langle \Phi | V_{ee} | \Phi \rangle = E_H(\Phi) + E_{xc}(\Phi). \quad (2.22)$$

Οι αναλυτικές εκφράσεις των όρων Hartree και ανταλλαγής είναι οι ακόλουθες:

$$E_H(\Phi) = E_H(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho_{\Phi}(\mathbf{r}) \rho_{\Phi}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.23)$$

και

$$E_{xc}(\Phi) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} E_{xc}(\Phi^{\sigma}) = E_{xc}(\Phi^{\uparrow}) + E_{xc}(\Phi^{\downarrow}) \quad (2.24)$$

$$E_{xc}(\Phi^{\sigma}) = E_{xc}(\phi_1^{\sigma}, \dots, \phi_{N_s}^{\sigma}) = -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho_{\Phi^{\sigma}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_{\Phi^{\sigma}}(\mathbf{r}', \mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.25)$$

Όπου  $\{\phi_i^{\sigma}, i = 1, \dots, N_s\}$  μονοηλεκτρονικές συναρτήσεις ίδιου σπιν  $\sigma$  που μπορεί να είναι πάνω ( $\uparrow$ ) ή κάτω ( $\downarrow$ ) και

$$\rho_{\Phi^{\sigma}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^{N_s} \phi_i^*(\mathbf{r}, \sigma) \phi_i(\mathbf{r}', \sigma). \quad (2.26)$$

Η  $\rho_{\Phi}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho_{\Phi^{\uparrow}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \rho_{\Phi^{\downarrow}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  λέγεται *μήτρα πυκνότητας (density matrix)* και ισχύει ότι  $\rho_{\Phi}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \rho_{\Phi}(\mathbf{r})$ .

Από τις παραπάνω εκφράσεις μπορεί εύκολα ναδειχτεί ότι  $E_H(\Phi) > 0$  και  $E_{xc}(\Phi) < 0$ , όπως επίσης κι ότι  $E_H(\Phi) + E_{xc}(\Phi) > 0$ , που είναι αναμενόμενο μιας κι αυτοί οι όροι προκύπτουν από την άπωση μεταξύ των ηλεκτρονίων.

Τώρα έχοντας τις αναλυτικές εκφράσεις των διαφόρων όρων της  $\langle \Phi | H | \Phi \rangle$  ως προς τα τροχιακά και εφαρμόζοντας την αρχή μεταβολών οδηγούμαστε σε εξισώσεις ιδιοτιμών της μορφής :

$$f_i^\sigma |\phi_i\rangle = \varepsilon_i |\phi_i\rangle \quad (2.27)$$

που ονομάζονται εξισώσεις Hartree-Fock

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} + \int d\mathbf{r}' \frac{\sum_{\sigma', j=1}^N |\phi_j(\mathbf{r}', \sigma')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \phi_i(\mathbf{r}, \sigma) - \sum_{j=1}^N \left( \sum_{\sigma'} \int d\mathbf{r}' \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}', \sigma') \phi_i(\mathbf{r}', \sigma')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \phi_j(\mathbf{r}, \sigma) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}, \sigma) \quad (2.28)$$

ή πιο απλά:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_\Phi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \phi_i(\mathbf{r}, \sigma) - \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_{\Phi\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_i(\mathbf{r}', \sigma) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}, \sigma). \quad (2.29)$$

Οι ιδιοκαταστάσεις  $\phi_i(\mathbf{r}, \sigma)$  των παραπάνω εξισώσεων πολλές φορές αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως τροχιακά. Από τα τροχιακά που αντιστοιχούν στις  $N$  χαμηλότερες ιδιοτιμές της ενέργειας φτιάχνεται η ορίζουσα Slater  $|\Phi_0\rangle$  που αντιστοιχεί στη βασική κατάσταση HF του συστήματος. Παρατηρούμε ότι τροχιακά με διαφορετικό σπιν υπακούουν σε διαφορετικές εξισώσεις ιδιοτιμών. Η θεώρηση αυτή ονομάζεται μη περιορισμένη (*Unrestricted Hartree-Fock*) ή συντομογραφικά UHF. Άρα κατά κανόνα θα έχουμε διαφορετικά χωρικά μέρη μεταξύ όλων των  $\uparrow$  και των  $\downarrow$  τροχιακών. Στην προσέγγιση *Restricted Hartree-Fock* (RHF) που χρησιμοποιείται συνήθως σε άτομα ή μόρια με κλειστούς φλοιούς δηλαδή με ίδιο αριθμό πάνω και κάτω σπιν τροχιακών, θεωρείται ότι το χωρικό μέρος κάθε τροχιακού με σπιν πάνω

συμπίπτει με το χωρικό μέρος ενός τροχιακού με σπιν κάτω.

$$|\phi_1^\uparrow, \phi_1^\downarrow, \phi_2^\uparrow, \phi_2^\downarrow, \dots, \phi_{N/2}^\uparrow, \phi_{N/2}^\downarrow\rangle \quad (2.30)$$

Έτσι τα τροχιακά με σπιν πάνω και κάτω ακολουθούν ίδιας μορφής εξίσωση ιδιοτιμών:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_\Phi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \phi_i(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_i(\mathbf{r}') = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.31)$$

όπου

$$\rho_\Phi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N/2} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad \rho_\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^{N/2} \phi_i(\mathbf{r})^* \phi_i(\mathbf{r}') \quad (2.32)$$

Για την ενέργεια Hartree-Fock ισχύει ότι

$$\begin{aligned} E_{0,HF} &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - (E_H(\Phi) + E_{xc}(\Phi)) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + \frac{1}{2} \langle \Phi | T | \Phi \rangle + \langle \Phi | V_{eN} | \Phi \rangle \end{aligned} \quad (2.33)$$

### 2.3.3 Λύση της Hartree-Fock

Εκτός από τα  $N$  χαμηλότερα τροχιακά από τα οποία κατασκευάζει κανείς την ορίζουσα Slater που αντιστοιχεί στη βασική κατάσταση Hartree-Fock, έχουμε και τα υπόλοιπα τροχιακά του συνόλου τα οποία τα ονομάζουμε εικονικά η απλά μη κατειλημμένα. Γενικά, το σύνολο των λύσεων της εξίσωσης Hartree-Fock είναι άπειρο. Στην πράξη όμως, η εξίσωση Hartree-Fock λύνεται εισάγοντας ένα πεπερασμένο σύνολο χωρικών συναρτήσεων βάσης  $\{g_\mu | \mu = 1, 2, \dots, M_b\}$ , οι οποίες μάλιστα δεν είναι κατ' ανάγκη ορθογώνιες μεταξύ τους όπως θα δούμε παρακάτω. Τα χωρικά μέρη των τροχιακών με σπιν πάνω μπορούν να αναλυθούν ως προς το

συνόλο  $\{g_\mu\}$  και το ίδιο ισχύει και για αυτά με σπιν κάτω.

$$|\phi_i\rangle = \sum_{\mu=1}^{Mb} C_{i\mu} |g_\mu\rangle \quad (2.34)$$

Αντικαθιστώντας τώρα στην εξίσωση ιδιοτιμών (2.29) φτιάχνει κανείς ένα γενικευμένο πρόβλημα ιδιοτιμών με πίνακες για τους συντελεστές ανάλυσης ως προς τη δεδομένη βάση.

$$f_i^\sigma \sum_{\mu=1}^{Mb} C_{i\mu} |g_\mu\rangle = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^{Mb} C_{i\mu} |g_\mu\rangle \quad (2.35)$$

$$\sum_{\mu=1}^{Mb} \langle g_\nu | f_i^\sigma | g_\mu \rangle C_{i\mu} = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^{Mb} \langle g_\nu | g_\mu \rangle C_{i\mu} \quad (2.36)$$

Οι συζευγμένες εξισώσεις μητρών που προκύπτουν από την εξίσωση ιδιοτιμών (2.29) της UHF είναι οι εξισώσεις "Pople Nesbet" [6]:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^\alpha \mathbf{C}^\alpha &= \varepsilon^\alpha \mathbf{S} \mathbf{C}^\alpha \\ \mathbf{F}^\beta \mathbf{C}^\beta &= \varepsilon^\beta \mathbf{S} \mathbf{C}^\beta \end{aligned} \quad (2.37)$$

με  $\mathbf{F}^\alpha$  και  $\mathbf{F}^\beta$  συμβολίζουμε τους πίνακες Fock για τα  $\uparrow$  και  $\downarrow$  τροχιακά, ενώ με  $\mathbf{C}^\alpha$   $\mathbf{C}^\beta$  τους πίνακες των συντελεστών ανάπτυξης των  $\uparrow$  και  $\downarrow$  τροχιακών σε δεδομένη βάση. Οι  $\varepsilon^\alpha$  και  $\varepsilon^\beta$  είναι οι διαγώνιοι πίνακες των ενεργειών των τροχιακών, ενώ  $S$  είναι ο πίνακας επικάλυψης μεταξύ των στοιχείων της βάσης.

Για την προσέγγιση Restricted Hartree-Fock, η εξίσωση πινάκων που προκύπτει από την αναπαράσταση της αντίστοιχης Hartree-Fock εξίσωσης (2.31) σε μια μη ορθογώνια βάση είναι η εξίσωση "Roothan":

$$\mathbf{FC} = \varepsilon \mathbf{SC} \quad (2.38)$$

Οι όροι Hartree ( $E_H$ ) και ανταλλαγής ( $E_{xc}$ ) εξαρτώνται από τα σπιν τροχια-



κά, δηλαδή ο πίνακας Fock εξαρτάται από τις ιδιοκαταστάσεις  $\mathbf{C}$  του γενικευμένου προβλήματος ιδιοτιμών. Έτσι, οι εξισώσεις (2.37, 2.38) είναι μη γραμμικές και θα πρέπει να λυθούν με επαναληπτική διαδικασία. Η διαδικασία για τη λύση της εξίσωσης Hartree-Fock ονομάζεται μέθοδος αυτοσυνεπούς πεδίου (*Self Consistent Field*) ή συντομογραφικά SCF.

### 2.3.4 Οι συναρτήσεις βάσης

Οι συνήθεις κυματοσυναρτήσεις που χρησιμοποιούνται στα πολυηλεκτρονικά συστήματα είναι όπως είδαμε αντισυμμετρικά γινόμενα μονοηλεκτρονικών κυματοσυναρτήσεων. Αυτές οι μονοηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις ονομάζονται τροχιακά. Τα τροχιακά συνήθως εκφράζονται στη βάση ενός πεπερασμένου συνόλου αναλυτικών συναρτήσεων οι οποίες συχνά αναφέρονται ως ατομικά τροχιακά.

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{M_b} c_{\mu i} \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \quad (2.39)$$

Η ονομασία αυτή έχει προέλθει από το γεγονός ότι οι πρώτες βάσεις που χρησιμοποιήθηκαν για μόρια ήταν λύσεις των ατόμων που τα αποτελούσαν. Σήμερα, οι βάσεις που χρησιμοποιούνται δεν έχουν πάντα τέτοια ιδιότητα, η ονομασία όμως έχει παραμείνει. Παρόλα αυτά, οι βάσεις που χρησιμοποιούνται για μόρια έχουν συνήθως κέντρα τους πυρήνες των ατόμων που τα αποτελούν.

Ιδανικά, η βάση που θα επιλεγεί είναι επιθυμητό να έχει τα εξής χαρακτηριστικά[5]:

1. Η βάση πρέπει να είναι σχεδιασμένη έτσι ώστε να μπορεί να αναπαραστήσει όσο το δυνατόν ακριβέστερα τις μονοηλεκτρονικές τετραγωνικώς ολοκληρώσιμες συναρτήσεις.
2. Η βάση πρέπει να επιτρέπει γρήγορη σύγκλιση σε κάθε ατομική ή μοριακή ηλεκτρονική κατάσταση, απαιτώντας μόνο μερικούς όρους για μια όσο το δυνατόν ακριβέστερη και λογική προσέγγιση της κατανομής της ηλεκτρονικής

πυκνότητας.

3. Οι συναρτήσεις βάσης πρέπει να έχουν μια απλή αναλυτική μορφή. Συγκεκριμένα ο υπολογισμός των ολοκληρώματα αυτών των συναρτήσεων με τη Χαμιλτονιανή ή άλλους τελεστές θα πρέπει να είναι εύκολος. Είναι επίσης επιθυμητό η βάση να είναι ορθογώνια ή τουλάχιστον η μη ορθογωνιότητα να μην οδηγεί σε αριθμητικά προβλήματα.

Στην πράξη, είναι δύσκολη η κατασκευή ενός συνόλου βάσης που να ικανοποιεί όλες αυτές τις απαιτήσεις. Για αυτό μια χρήσιμη βάση θα πρέπει να συμβιβάζει τις παραπάνω απαιτήσεις.

Οι Γκαουσιανές κυματοσυναρτήσεις βάσης, παρότι από τη σκοπιά της περιγραφής του φυσικού συστήματος δεν είναι καλές, αφού με την απόσταση η μείωσή τους είναι πιο γρήγορη από ότι θα έπρεπε και έχουν μηδενική παράγωγο κοντά στον πυρήνα, έχουν επικρατήσει ως οι πλέον κατάλληλες υπολογιστικά. Αυτό συμβαίνει επειδή τα ολοκληρώματα που προκύπτουν υπολογίζονται εύκολα.

## 2.4 Η μέθοδος Configuration Interaction

Με τον όρο "post-Hartree-Fock" αναφέρονται στη βιβλιογραφία μια σειρά από μεθόδους για τη μελέτη πολυηλεκτρονικών συστημάτων, στα πλαίσια της προσέγγισης Born-Oppenheimer, όπου δίνουν βελτιωμένα αποτελέσματα σε σχέση με τη Hartree-Fock. Οι μέθοδοι αυτές χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, σε αυτές που στηρίζονται στην αρχή μεταβολών και σε αυτές που στηρίζονται στη θεωρία διαταραχών. Στη συνέχεια παραθέτουμε ίσως την πιο σημαντική "post-Hartree-Fock" προσέγγιση από αυτές που στηρίζονται στην αρχή μεταβολών, τη μέθοδο "Configuration Interaction" (CI), που είναι εξαιρετικά ακριβής και ταυτόχρονα κομψή στη θεωρητική της βάση, όμως είναι ιδιαίτερα απαιτητική υπολογιστικά[7]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εφαρμογή της μόνο σε σχετικά μικρά συστήματα.

Η CI βασίζεται στο ότι η ακριβής κυματοσυνάρτηση πολλών ηλεκτρονίων,  $\Psi$ , μπορεί να γραφτεί ως γραμμικός συνδυασμός οριζουσών Slater,  $|\Phi_k\rangle$ ,

$$|\Psi\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} c_k |\Phi_k\rangle, \quad (2.40)$$

όπου οι  $|\Phi_k\rangle$  αποτελούν πλήρη βάση για την αναπαράσταση του χώρου Hilbert της κυματοσυνάρτησης. Οι οριζουσες μπορεί να περιέχουν οποιοδήποτε πλήρες σύνολο μονοηλεκτρονικών συναρτήσεων αλλά στην πράξη συνήθως χρησιμοποιούνται τα τροχιακά που έχουν προκύψει σαν λύσεις των εξισώσεων Hartree-Fock. Έτσι η  $|\Phi_0\rangle$  είναι η οριζουσα της βασικής κατάστασης Hartree-Fock. Η οριζουσα αναφοράς Hartree-Fock αποτελεί εξ ορισμού την καλύτερη προσέγγιση για την ακριβή βασική κατάσταση  $|\Psi\rangle$  στο χώρο των οριζουσών Slater. Στα περισσότερα πολυηλεκτρονικά συστήματα η ενέργεια Hartree-Fock έχει τη μεγαλύτερη συνεισφορά στην ακριβή ολική ενέργεια, έτσι αν οι συντελεστές  $c_k$  είναι νορμαλισμένοι στη μονάδα τότε  $c_0 \approx 1$  και οι υπόλοιποι  $c_k$  είναι πολύ μικροί. Ένας πολύ μεγάλος αριθμός οριζουσών απαιτείται για να λάβει κανείς ενέργειες και κυματοσυναρτήσεις που να προσεγγίζουν την ακριβή λύση. Στην πράξη ο αριθμός των οριζουσών που χρησιμοποιείται δεν είναι άπειρος αλλά

$$k_{max} = \frac{M_b!}{N!(M_b - N)!} \quad (2.41)$$

όπου το  $k_{max}$  εξαρτάται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων,  $N$ , και τη διάσταση της βάσης,  $M_b$ , δηλαδή των αριθμό των κατειλημμένων και μη τροχιακών Hartree-Fock ( $M_b \gg N$ ).

Το πρόβλημα που αντιμετωπίζει κανείς όταν θέλει να εφαρμόσει τη Configuration Interaction είναι να πάρει τη καλύτερη δυνατόν κυματοσυνάρτηση και άρα και την κατάσταση με όσο το δυνατόν χαμηλότερη ενέργεια CI ελαχιστοποιώντας ταυτόχρονα τον αριθμό των οριζουσών  $k_{max}$ . Στην πράξη οι υπολογισμοί γίνονται

προσεγγίζοντας τη κυματοσυνάρτηση  $|\Psi\rangle$  έχοντας περιορίσει το σύνολο των οριζουσών Slater σε αυτές που περιέχουν το πολύ διπλές διεγέρσεις από την ορίζουσα αναφοράς. Όταν λαμβάνει κανείς υποψη μόνο τις διπλές διεγέρσεις η αντίστοιχη προσέγγιση ονομάζεται "Configuration Interaction Doubles" (CID) ενώ όταν επιτρέπει και τις μονές διεγέρσεις "Configuration Interaction Singles-Doubles" (CISD). Με τον όρο μονή ή διπλή διέγερση εδώ εννοούμε την αντικατάσταση στην ορίζουσα αναφοράς ενός ή δύο κατειλημμένων HF τροχιακών με ένα ή δύο μη κατειλημμένα αντίστοιχα. Ο αριθμός των οριζουσών Slater που προκύπτει είναι και πάλι πολύ μεγάλος, κάνοντας την εφαρμογή της μεθόδου υπολογιστικά δαπανηρή. Όμως, ο περιορισμός του αριθμού των οριζουσών Slater που χρησιμοποιούνται για να προσεγγίσουν την ακριβή κατάσταση  $\Psi$ , οδηγεί τελικά στη μη εκτατικότητα, δηλαδή δύο απείρως διαχωρισμένα υποσυστήματα δεν έχουν ως ενέργεια το άθροισμα των ενεργειών των επί μέρους συστημάτων. Παρά τα όποια προβλήματα η CI αποτελεί μια προσέγγιση βασισμένη στην αρχή μεταβολών ιδιαίτερα χρήσιμη για τη βελτίωση της της βασικής κατάστασης Hartree-Fock και χρησιμοποιείται ευρέως ως σημείο αναφοράς για αξιολόγηση των αποτελεσμάτων άλλων μεθοδολογιών, συχνά αναφερόμενη ως η «ακριβής».

## 2.5 Η θεωρία των συναρτησιακών της πυκνότητας (DFT)

Η θεωρία των «συναρτησιακών της πυκνότητας» (Density Functional Theory), DFT, αντίθετα, με τη Hartree-Fock και τις post-Hartree-Fock μεθόδους, δε βασίζεται σε μια πολυηλεκτρονική κυματοσυνάρτηση για την εύρεση των ιδιοτήτων (π.χ. ενέργειας) ενός πολυηλεκτρονικού συστήματος, αλλά σε συναρτησιακά της πυκνότητας. Με τον όρο συναρτησιακό εννοούμε μια απεικόνιση στην οποία σε κάθε συνάρτηση αντιστοιχούμε έναν αριθμό.[8] Η DFT έχει βρει πολύ ευρεία εφαρμογή στα στερεά, αλλά και στα άτομα και στα μόρια λόγω του ότι είναι υπολογιστικά φτηνή.

Οι πρώτοι που προσπάθησαν να περιγράψουν τις ιδιότητες των πολυηλεκτρονικών συστημάτων μέσω της πυκνότητας ήταν οι Thomas και Fermi χωρίς όμως μεγάλη επιτυχία. Το 1964 οι Hohenberg και Kohn[9] έδειξαν ότι αυτό ήταν καταρχήν δυνατό να γίνει και μάλιστα επακριβώς, μέσω ενός θεωρήματος που έλεγε ότι υπάρχει μία προς μία αντιστοιχία μεταξύ βασικής κατάστασης και πυκνότητας. Έτσι, μια κυματοσυνάρτηση ενός πολυηλεκτρονικού συστήματος η οποία εξαρτάται από  $3N$  μεταβλητές (όταν δε λάβουμε υπόψη το σπιν), με  $N$  τον αριθμό των ηλεκτρονίων, μπορεί να αντικατασταθεί με την πυκνότητα που εξαρτάται από 3 μεταβλητές. Για το λόγο αυτό, η ελαχιστοποίηση του συναρτησιακού της ενέργειας  $E(\Psi) = \langle \Psi[\rho] | H | \Psi[\rho] \rangle = E[\rho]$  μπορεί να γίνει συναρτήσεως της  $\rho$ . Το πρόβλημα είναι ότι δεν έγινε εφικτό να εκφραστούν όλοι οι όροι της ενέργειας συναρτήσεως της  $\rho$ , και πιο συγκεκριμένα η κινητική ενέργεια και η αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου. Έτσι, ο Kohn αποφάσισε να επαναφέρει την κυματοσυνάρτηση.

### 2.5.1 Οι εξισώσεις Kohn και Sham

Το 1965, οι Kohn και Sham[10] πρότειναν την αντικατάσταση της κινητικής ενέργειας του συστήματος των αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων με αυτή ενός ανάλογου μη αλληλεπιδρώντος συστήματος, με την ίδια πυκνότητα βασικής κατάστασης, επειδή μπορούσε να υπολογιστεί ευκολότερα. Η Χαμιλτονιανή του μη αλληλεπιδρώντος συστήματος θα είναι της μορφής:

$$H_R = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\nabla_i^2}{2} + v_R(\mathbf{r}_i) \right) \quad (2.42)$$

όπου το  $v_R(\mathbf{r}_i)$  είναι τέτοιο ώστε η πυκνότητα βασικής κατάστασης του  $H_R$  είναι ίση με  $\rho(\mathbf{r})$  και η ενέργεια βασικής καταστάσης του ισούται με αυτή του αλληλεπιδρώντος συστήματος. Τώρα η Χαμιλτονιανή δεν έχει πια όρο αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου, οπότε οι ιδιοκαταστάσεις της μπορούν να έχουν την μορφή ορίζουσας Slater. Οι μονοηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις που εμπεριέχει η ορίζουσα  $\varphi_{i,s}(\mathbf{r})$  είναι οι  $N_s$  ιδιοκαταστάσεις χαμηλότερης ενέργειας του προβλήματος ιδιοτιμών

$$\left( -\frac{\nabla^2}{2} + v_R(\mathbf{r}) \right) \varphi_{i,s}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i,s} \varphi_{i,s}(\mathbf{r}) \quad (2.43)$$

όπου  $N_s$  είναι ο αριθμός των κατειλημμένων τροχιακών με σπιν  $s$ . Έτσι, το συναρτησιακό της ενέργειας  $F$  συναρτήσεως της πυκνότητας έχει την ακόλουθη μορφή:

$$F[\rho] = T_R[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho] \quad (2.44)$$

όπου  $\rho$  η πυκνότητα (που είναι ίδια στο αλληλεπιδρών και στο μη αλληλεπιδρόν σύστημα) που συναρτήσεως των Kohn και Sham τροχιακών γράφεται:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\varphi_{i,\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.45)$$

και ο όρος της κινητικής ενέργειας είναι:

$$T_R[\rho] = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \langle \varphi_{i,\sigma} | -\frac{\nabla^2}{2} | \varphi_{i,\sigma} \rangle. \quad (2.46)$$

Η DFT δεν είναι ακριβής επειδή δεν υπάρχει μια ακριβής έκφραση για τον όρο  $E_{XC}[\rho]$ . Υπάρχουν μια σειρά από προσεγγίσεις για τον όρο αυτό από τις οποίες παίρνουν το όνομα τους οι διάφορες παραλλαγές της DFT.





## Κεφάλαιο 3

# Η Μεθοδολογία εξαγωγή ιδιοκαταστάσεων του $S^2$ που αναπτύχθηκε

### 3.1 Εισαγωγή

Οι προσεγγίσεις μιας ορίζουσας Slater στη βασική κατάσταση ενός πολυηλεκτρονικού συστήματος (Hartree-Fock, Kohn and Sham theory), δεν είναι ιδιοκαταστάσεις όλων των τελεστών που αντιμετωπίζονται με την ακριβή Χαμιλτονιανή του προς μελέτη φυσικού συστήματος, αν και οι ακριβείς λύσεις της εξίσωσης Schrödinger έχουν αυτή την ιδιότητα. Η συμμετρία του σπιν  $S^2$  είναι πάντοτε παρούσα στις πολυηλεκτρονικές Χαμιλτονιανές, εκτός κι αν έχουμε αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς ή ένα μη ομογενές μαγνητικό πεδίο που εφαρμόζεται στο προς μελέτη σύστημα. Αυτή η συμμετρία μπορεί να εισάγει πολλές απλοποιήσεις ενώ η απουσία της, όταν π.χ. έχουμε εφαρμογή ενός μη ομογενούς μαγνητικού πεδίου, κάνει το πρόβλημα της εύρεσης ιδιοκαταστάσεων της ενέργειας πολύ δύσκολο. Ένα ομογενές μαγνητικό πεδίο  $\mathbf{B}$ , αν και σπάει τη συμμετρία του σπιν, δεν αλλάζει τις ιδιοκαταστάσεις της αρχικής Χαμιλτονιανής ενώ οι ιδιοτιμές της ενέργειας  $E_i$  χωρίζονται σε  $2S + 1$

ενεργειακές στάθμες  $E_i - BM$ , όπου  $M$ , η ιδιοτιμή του  $\mathbf{S}_z$ , παίρνει τιμές από  $-S$  μέχρι  $+S$ . Δυστυχώς, οι προσεγγίσεις μιας ορίζουσας Slater, όπως η Hartree-Fock και η Kohn και Sham εκδοχή της θεωρίας των συναρτησιακών της πυκνότητας (DFT), οι οποίες εφαρμόζονται στις μέρες μας σε μεγάλα μόρια, δεν τηρούν εν γένει αυτή τη συμμετρία, εκτός κι αν θέσει κανείς αντίστοιχους περιορισμούς. Όμως, μια τέτοια «τεχνητή» απαίτηση για τη συμμετρία δίνει κυματοσυναρτήσεις που συχνά αποτυγχάνουν στην περιγραφή φυσικών διαδικασιών όπως σπάσιμο των δεσμών[11]. Χαρακτηριστικά, στο μόριο του Υδρογόνου είναι αδύνατο να περιγραφεί ο διαχωρισμός του στα δύο άτομα που το αποτελούν γιατί ακόμη και για μεγάλες αποστάσεις των δύο πυρήνων τα χωρικά μέρη των μονοηλεκτρονικών κυματοσυναρτήσεων που αποτελούν την Restricted ορίζουσα Slater έχουν επικάλυψη μονάδα αντί για μηδενική. Επιπλέον, λόγω του περιορισμού του χώρου στον οποίο γίνεται η αναζήτηση του ελάχιστου του συναρτησιακού της ενέργειας ανεβαίνει η τιμή της υπολογιζόμενης ενέργειας της βασικής κατάστασης στην περίπτωση της Restricted Hartree-Fock. Από την άλλη, οι προσεγγίσεις μιας ορίζουσας που σπάνε την ολική συμμετρία, αν και δίνουν χαμηλότερες ενέργειες, παρουσιάζουν κι αυτές προβλήματα. Για παράδειγμα, μπορεί να παρουσιάσουν σε κάποια περιοχή του χώρου, μεγαλύτερη πυκνότητα με σπιν κάτω ενώ οι μονοηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις με σπιν κάτω είναι λιγότερες από εκείνες με σπιν πάνω[12]. Έτσι, το όφελος στην ακρίβεια της ενέργειας συνοδεύεται με χειρότερης συμμετρίας κυματοσυναρτήση, αφού οι «μη περιορισμένες» προσεγγίσεις μιας ορίζουσας Slater  $|\Phi_M\rangle$  είναι ιδιοκαταστάσεις του  $\mathbf{S}_z$  αλλά όχι του  $\mathbf{S}^2$ . Αυτές οι καταστάσεις αναφέρονται συχνά στη βιβλιογραφία ως «καταστάσεις με μολυσμένο σπιν». Στην παρούσα διατριβή θα εκμεταλλευτούμε αυτό το φαινομενικό μειονέκτημα για να παράγουμε ιδιοκαταστάσεις της ενέργειας και ποσοτικά και ποιοτικά καλύτερες. Για το σκοπό αυτό είναι απαραίτητο να εκφραστεί μια ορίζουσα της UHF ως γραμμικός συνδυασμός όλων των διαφορετικών ιδιοκαταστάσεων του  $\mathbf{S}^2$ , δηλαδή  $|\Phi_M\rangle = \sum_S C_M^S |\Psi_M^S\rangle$ .

Ας σημειωθεί εδώ ότι στη μέχρι τώρα βιβλιογραφία δεν δίνεται η αναλυτική έκφραση των  $|\Psi_M^S\rangle$ , αλλά η διόρθωση στην ενέργεια όπως προκύπτει μετά από την εφαρμογή του τελεστή του Löwdin σε μια μη περιορισμένη ορίζουσα Slater.

Στο κεφαλαίο αυτό, ορίζεται η μόλυνση του σπιν και αποδεικνύεται ότι είναι παρούσα σε όλα τα συστήματα ανοικτού φλοιού (που έχουν δηλαδή  $M \neq 0$ ). Γίνεται μια διεξοδική αναδρομή στη βιβλιογραφία σχετικά με τις μεθόδους εύρεσης ιδιοκαταστάσεων του  $\mathbf{S}^2$ . Στη συνέχεια, αναπτύσσεται η δική μας μεθοδολογία, όπου βρίσκονται οι αναλυτικές μορφές των  $|\Psi_M^S\rangle$  και οι αντίστοιχοι συντελεστές  $C_M^S$  για οποιαδήποτε ορίζουσα έχει μόλυνση του σπιν. Δίνονται δύο εναλλακτικές αποδείξεις ύπαρξης των «αντίστοιχων» τροχιακών στη μορφή που χρησιμοποιήσαμε. Έπειτα, δίνεται η μέθοδος κατασκευής των τροχιακών αυτών. Ακολούθως, παρατίθεται η μεθοδολογία εξαγωγής ιδιοκαταστάσεων του  $\mathbf{S}^2$  από ορίζουσες που έχουν όλα τα χωρικά μέρη των τροχιακών κάθετα μεταξύ τους. Η απόδειξή μας στηρίζεται στην παρατήρηση ότι μια ορίζουσα Slater εκφρασμένη στη δεύτερη κβάντωση γράφεται ως γινόμενο δύο τελεστών που ενεργούν πάνω στην κατάσταση του κενού, ο καθένας από τους οποίους μετασχηματίζεται με μια καθορισμένη μη αναγώγιμη αναπαράσταση της ομάδας των στροφών του σπιν. Τέλος, σχολιάζεται η εύρεση ύπαρξης ιδιοκαταστάσεων χαμηλότερης ενέργειας.

## 3.2 Η μόλυνση του σπιν

Όταν μια προσεγγιστική κυματοσυνάρτηση περιγραφής ενός συστήματος δεν αποτελεί ιδιοκατάσταση του  $\mathbf{S}^2$  αναφέρεται συχνά στη βιβλιογραφία ότι έχει «μόλυνση του σπιν». Όπως έχει ήδη αναφερθεί μια ορίζουσα Slater δεν αποτελεί πάντα ιδιοκατάσταση του  $\mathbf{S}^2$ . Αυτό το χαρακτηριστικό των Unrestricted οριζουσών ονομάζεται «μόλυνση του σπιν». Ο όρος λοιπόν δεν περιγράφει κάποια φυσική ιδιότητα αλλά ένα χαρακτηριστικό που παίρνει κανείς στην προσεγγιστική κυματοσυνάρτηση που περιγράφει ένα σύστημα πολλών ηλεκτρονίων με μεθόδους που δεν επιβάλλουν τη συμμετρία του  $\mathbf{S}^2$ .

Ένα μέτρο της μόλυνσης του σπιν είναι η διαφορά

$$C = \langle \mathbf{S}^2 \rangle - M(M + 1) \quad (3.1)$$

όπου το  $\langle \mathbf{S}^2 \rangle$  υπολογίστηκε από μια Unrestricted ορίζουσα  $|\Phi_M\rangle$  και  $M$  η ιδιοτιμή του  $S_z$ . Μπορεί ναδειχτεί ότι ισχύει

$$\langle \mathbf{S}^2 \rangle_{UHF} = M(M + 1) + N_\beta - \sum_{ij}^{MO} \langle \phi_i^\alpha | \phi_j^\beta \rangle^2 \quad (3.2)$$

όπου με  $N_\beta$  συμβολίζουμε εδώ τον αριθμό των ηλεκτρονίων με σπιν κάτω. Η άθροιση γίνεται πάνω σε όλες τις επικαλύψεις  $\langle \phi_i^\alpha | \phi_j^\beta \rangle$  μεταξύ των χωρικών μερών των κατειλημμένων τροχιακών με σπιν πάνω και κάτω και έχειδειχτεί ότι η  $C$  είναι πάντα θετική [13]. Να σημειώσουμε εδώ ότι η «μόλυνσης του σπιν» έχει συγκεντρώσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών [13, 14, 15, 16, 17] και οφείλεται στη μη γραμμικότητα των προσεγγιστικών εξισώσεων σε αντίθεση με την ακριβή Χαμιλτονιανή που είναι γραμμική.

Πιο κάτω θα δείξουμε αυστηρά ότι η μόλυνση του σπιν είναι υπαρκτή σε όλα τα συστήματα όπου  $M \neq 0$ . Όμως δεν υπάρχει απόδειξη μη μόλυνσης του σπιν για

$M = 0$ . Αντίθετα, σε πολλούς υπολογισμούς έχουμε και σε αυτή την περίπτωση.

### 3.3 Απόδειξη ύπαρξης μόλυνσης του σπιν σε συστήματα ανοικτού φλοιού

Θα δειχτεί ότι η μόλυνση του σπιν είναι πάντα υπαρκτή στις UHF και UKS όταν ο αριθμός των ηλεκτρονίων με σπιν πάνω διαφέρει από αυτόν με σπιν κάτω. Οι εξισώσεις που ακολουθούν τα σπιν τροχιακά στην UHF είναι της μορφής

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\phi_i(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) + V_H\phi_i(\mathbf{r}) - \sum_{j=1}^k \phi_j(\mathbf{r}) \int \frac{\phi_j(\mathbf{r}')\phi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

ή σε πιο συμπαγή μορφή

$$t|\phi_i\rangle + V|\phi_i\rangle + V_H|\phi_i\rangle - \sum_{j=1}^k |\phi_j\rangle\langle\phi_j|V_r|\phi_i\rangle = \epsilon_i|\phi_i\rangle \quad (3.4)$$

για τα τροχιακά με σπιν πάνω και

$$t|\phi'_i\rangle + V|\phi'_i\rangle + V_H|\phi'_i\rangle - \sum_{j=1}^l |\phi'_j\rangle\langle\phi'_j|V_r|\phi'_i\rangle = \epsilon'_i|\phi'_i\rangle \quad (3.5)$$

για αυτά με σπιν κάτω. Με  $t$  συμβολίζουμε το τελεστή της κινητικής ενέργειας, με  $V$  αυτόν του εξωτερικού δυναμικού, με  $V_H$  το δυναμικό Hartree και με  $V_r$  το δυναμικό ανταλλαγής το οποίο προσδιορίζεται από την απεικόνιση

$$V_r\phi(\mathbf{r}') = \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}\phi(\mathbf{r}'). \quad (3.6)$$

Σε αυτόν τον ορισμό το  $\mathbf{r}$  είναι παράμετρος. Έτσι,

$$\langle\phi_j|V_r|\phi\rangle = \int d^3r'\phi_j(\mathbf{r}')\frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}\phi(\mathbf{r}') = g_j(\mathbf{r};\phi) \quad (3.7)$$

Η απόδειξή μας είναι δια της εις άτοπον απαγωγής.

Ας κάνουμε την υπόθεση ότι δεν έχουμε μόλυνση του σπιν, δηλαδή τα τροχιακά με σπιν πάνω κι αυτά με σπιν κάτω είναι ίδια για  $i = 1, 2, \dots, l < k$ . Θα δείχτεί ότι αυτή η υπόθεση δε μπορεί να ισχύει. Αντικαθιστώντας το  $|\phi'_i\rangle$  με  $|\phi_i\rangle$  για  $i = 1, 2, \dots, l$  στην εξίσωση 3.5 και αφαιρώντας κατά μέλη από την 3.4 παίρνουμε την παρακάτω ισότητα

$$\sum_{j=l+1}^k |\phi_j\rangle\langle\phi_j|V_{\mathbf{r}}|\phi_i\rangle = (\epsilon'_i - \epsilon_i)|\phi_i\rangle, \quad i = 1, \dots, l \quad (3.8)$$

Αυτό συνεπάγεται ότι όλα τα  $|\phi_i\rangle$  με  $i = 1, \dots, l$  πρέπει να είναι ιδιοκαταστάσεις του τελεστή

$$\sum_{j=l+1}^k |\phi_j\rangle\langle\phi_j|V_{\mathbf{r}}.$$

Θα δείξουμε ότι αυτό δε μπορεί να ισχύει.

Πράγματι τελεστής  $\sum_{j=l+1}^k |\phi_j\rangle\langle\phi_j|$  είναι προβολικός τελεστής στον υπόχωρο  $M^c$  που ορίζεται από τα στοιχεία βάσης  $|\phi_j\rangle$ ,  $j = l + 1, \dots, k$ . Όμως αυτός ο υπόχωρος είναι ορθογώνιος σε όλα τα  $|\phi_i\rangle$ ,  $i = 1, \dots, l$  που ορίζουν ένα υπόχωρο  $M$ . Έτσι, δεν υπάρχει υπόχωρος του  $M$  που να απεικονίζεται στον εαυτό του και άρα τα  $|\phi_i\rangle$ ,  $i = 1, \dots, l$  δεν αποτελούν ιδιοκαταστάσεις του  $\sum_{j=l+1}^k |\phi_j\rangle\langle\phi_j|V_{\mathbf{r}}$  που να ανήκουν στον  $M^c$ . Αυτό όμως έρχεται σε αντίθεση με την αρχική μας υπόθεση, ο.ε.δ.

Για την περίπτωση της Unrestricted Kohn-Sham οι εξισώσεις από τις οποίες παίρνουμε τις μονοηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις είναι οι ακόλουθες:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\phi_i(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) + V_H\phi_i(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}, \rho^\uparrow)\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.9)$$

για σπιν πάνω και

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\phi'_i(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\phi'_i(\mathbf{r}) + V_H\phi'_i(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}, \rho^\uparrow)\phi'_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi'_i(\mathbf{r}) \quad (3.10)$$

για σπιν κάτω. Η απόδειξη μας είναι δια της εις άτοπον απαγωγής.

Ας κάνουμε την υπόθεση ότι δεν έχουμε μόλυνση του σπιν, δηλαδή τα τροχιακά με σπιν πάνω κι αυτά με σπιν κάτω είναι ίδια για  $i = 1, 2, \dots, l < k$ . Θα δείχτεί ότι αυτή η υπόθεση δε μπορεί να ισχύει και σε αυτή την περίπτωση. Αντικαθιστώντας το  $|\phi'_i\rangle$  με  $|\phi_i\rangle$  για  $i = 1, 2, \dots, l$  στην εξίσωση 3.10 και αφαιρώντας κατά μέλη από την 3.9 παίρνουμε την παρακάτω ισότητα

$$(V_{xc}(\mathbf{r}, \rho^\uparrow) - V_{xc}(\mathbf{r}, \rho^\downarrow))\phi_i(\mathbf{r}) = (\epsilon_i - \epsilon'_i)\phi_i(\mathbf{r}). \quad (3.11)$$

Ο τελεστής  $v(\mathbf{r}) = V_{xc}(\mathbf{r}, \rho^\uparrow) - V_{xc}(\mathbf{r}, \rho^\downarrow)$  είναι διάφορος του μηδενός αφού οι πυκνότητες  $\rho^\uparrow$  και  $\rho^\downarrow$  είναι επίσης διαφορετικές (η μία αντιστοιχεί σε  $k$  και η άλλη σε  $l$  ηλεκτρόνια). Αφού ο  $v$  είναι πολλαπλασιαστικός τελεστής η εξίσωση 3.11 δε μπορεί να ισχύει. Άρα, καταλήξαμε και πάλι σε άτοπο. Οπότε και για την περίπτωση της KS όταν έχουμε διαφορετικό αριθμό ηλεκτρονίων με σπιν πάνω και κάτω έχουμε υποχρεωτικά μόλυνση του σπιν.

### 3.4 Μέθοδοι ανάλυσης μιας ορίζουσας σε ιδιοκαταστάσεις του $S^2$ και εφαρμογές της

Ο Löwdin[18] προκειμένου να λύσει το πρόβλημα της εύρεσης ιδιοκαταστάσεων του  $S^2$ , πρότεινε τον προβολικό τελεστή

$$O^S = \prod_{l_s \neq S} \frac{S^2 - l_s(l_s + 1)}{S(S + 1) - l_s(l_s + 1)} \quad (3.12)$$

ο οποίος εφαρμοζόμενος σε μια ορίζουσα Slater εξαλείφει τους όρους της κυματοσυνάρτησης που αντιστοιχούν σε μη επιθυμητή πολλαπλότητα  $S$ , δηλαδή πραγματοποιεί προβολή μη περιορισμένων ως προς το σπιν κυματοσυναρτήσεων στον υπόχωρο των κατάλληλων ιδιοκαταστάσεων του σπιν[18]. Για να γίνει όμως αυτό η ορίζουσα θα πρέπει να αναλυθεί στα γινόμενα των τροχιακών της  $(\phi_1^\uparrow \dots \phi_i^\uparrow \dots \phi_j^\downarrow \dots)$ . Για να δούμε τις δυσκολίες γράφουμε το

$$S^2 = \sum_i S_i \cdot \sum_j S_j = \sum_i S_i^2 + 2 \sum_{i \neq j} S_i S_j. \quad (3.13)$$

Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας τους  $S_i^+$  και  $S_i^-$  βρίσκουμε ότι για  $i$  διάφορο του  $j$

$$S_i S_j = S_i^z S_j^z + 2S_i^+ S_j^- \quad (3.14)$$

Ενώ η δράση του  $S_i^z S_j^z$  σε ένα γινόμενο δίνει το ίδιο γινόμενο επί τις αντίστοιχες ιδιοτιμές ο τελεστής  $S_i^+ S_j^-$  δίνει διάφορο του μηδενός μόνο στην περίπτωση του γινομένου  $(\phi_1^\uparrow \dots \phi_j^\uparrow \dots \phi_i^\downarrow \dots)$ . Όταν τα χωρικά μέρη έχουν επικάλυψη παίρνουμε γινόμενα τα οποία δεν υπάρχουν στην ορίζουσα. Για την παραγωγή αντισυμμετρικών συναρτήσεων έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι. Για παράδειγμα, γίνεται χρήση των γενεαλογικών συναρτήσεων σπιν των Kotani-Yamanuchi[19] στις οποίες επίσης



κατέληξε ο Goddard[20] χρησιμοποιώντας τις μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις της ομάδας αναδιατάξεων  $S_N$  των δεικτών των τροχιακών. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποίησε τις αναπαραστάσεις της ομάδας  $S_N$  όπως προκύπτουν από τους πίνακες Young. Όπως προκύπτει από τα παραπάνω ο προβολικός τελεστής του Löwdin είναι δυσεφάρμοστος και οι συναρτήσεις που προκύπτουν δεν αποτελούν ορίζουσες Slater.

Λόγω της πολυπλοκότητας του προβλήματος ο Löwdin ανέπτυξε μια μεθοδολογία για την περίπτωση όπου  $S_z = 0$  και τα τροχιακά είναι κάθετα μεταξύ τους. Η δράση του προβολικού τελεστή  $O^S$  σε μια SD δίνει ένα άθροισμα από SDs.

$$O^S|\Phi\rangle = O^S|T_0\rangle = \sum_{k=0}^N c_k T_k \quad (3.15)$$

όπου ο αριθμός των ηλεκτρονίων  $N$  είναι άρτιος,  $T_0$  είναι η αρχική ορίζουσα με όλα τα χωρικά μέρη των τροχιακών της κάθετα μεταξύ τους, ενώ  $T_k$  είναι το άθροισμα όλων των οριζουσών που προκύπτουν από ταυτόχρονη αντικατάσταση  $k$  τροχιακών με σπιν κάτω με σπιν πάνω και  $k$  τροχιακών με σπιν πάνω με σπιν κάτω.[18]. Για τους συντελεστές  $c_k$  που αναφέρονται συχνά στη βιβλιογραφία ως συντελεστές του Sanibel κατέληξε σε έναν αναδρομικό τύπο

$$(n - k)^2 c_{k+1} + [n(2k + 1) - 2k^2 - S(S + 1)]c_k + k^2 c_{k-1} = 0 \quad (3.16)$$

Ο Löwdin βρήκε τις τιμές των συντελεστών αυτών για την περίπτωση που έχουμε  $S = 0$  και  $S_z = 0$ . Οι συντελεστές Sanibel έγιναν αντικείμενο ευρείας μελέτης[21, 22, 23]. Παρόλα αυτά οι σχέσεις που βρεθήκανε για την εξαγωγή των συντελεστών αυτών είναι κατά περίπτωση δηλαδή για συγκεκριμένο  $S_z$  και συγκεκριμένο  $S$  και συχνά υπάρχουν μέσα σε αυτές τις σχέσεις σταθερές που δίνονται κατά προσέγγιση.

Μια από τις εφαρμογές των παραπάνω είναι η εύρεση του ελαχίστου του συναρτησιακού  $E^S(\Phi_M) = \langle O^S \Phi_M | H | O^S \Phi_M \rangle$  όπου η ελαχιστοποίηση γίνεται ως

προς τα τροχιακά. Οι συντελεστές ανάπτυξης που προέρχονται από την προβολή στο χώρο των σπιν εξαρτώνται και αυτοί από τα τροχιακά. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται συνήθως η μέθοδος αυτή ως Extended Hartree-Fock ή Spin-projected Hartree-Fock[18, 24, 25].

Μια απλοποιημένη εκδοχή της Extended Hartree-Fock είναι η μεθοδολογία που αναφέρεται ως «Εναλλακτική Μέθοδος Μοριακών Τροχιακών»[18, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32], όπου πια οι συντελεστές των τροχιακών πάνω σε κάποια βάση δεν είναι ελεύθεροι να πάρουν οποιαδήποτε τιμή αλλά πρέπει να υπακούουν σε κάποιες σχέσεις που να συνδυάζουν τα κατειλημμένα με τα μη κατειλημμένα τροχιακά. Αυτή η προσέγγιση μειώνει τον αριθμό των variational παραμέτρων που πρέπει να βελτιστοποιηθούν. Σημαντική σε αυτή την κατεύθυνση είναι η συνεισφορά του λεγόμενου θεωρήματος «σύζευξης»pairing των Amos και Hall[26], επιβάλλοντας στα τροχιακά με σπιν πάνω  $\phi_i$  και κάτω  $\phi'_i$  εκτός του να είναι αντιστοιχώς ορθονορημαλισμένα να υπακούουν στη σχέση:

$$\langle \phi_i | \phi'_j \rangle = \lambda_i \delta_{ij} \quad (3.17)$$

Παρά τις όποιες απλοποιήσεις η επιλογή της χρησιμοποίησης ιδιοκαταστάσεων του ολικού σπιν σαν δοκιμαστικές κυματοσυναρτήσεις για την ελαχιστοποίηση του συναρτησιακού της ενέργειας οδηγεί σε πολύ πιο σύνθετες εξισώσεις από τις αντίστοιχες UHF που η λύση τους είναι πολύ δύσκολη υπολογιστικά. Για το λόγο αυτό οι εφαρμογές περιορίστηκαν σε μικρά συστήματα[33, 34, 35]. Ακόμη και σε περιπτώσεις όπου η κυματοσυνάρτηση του συστήματος δεν είναι μια ορίζουσα Slater αλλά γραμμικός συνδυασμός πολλών, όπως είναι η περίπτωση της Configuration Interaction, η εύρεση των τροχιακών και των συντελεστών των ορίζουσών δε γίνεται ταυτόχρονα αλλά διαδοχικά.

Οι A. W. Salotto και L. Burnelle[36] χρησιμοποίησαν τον τελεστή προβολής του Löwdin  $O^S$  σε UHF ορίζουσες για να βρουν την ενέργεια της  $S$  κατάστασης

χρησιμοποιώντας τη σχέση

$$E_S = \frac{\langle \Phi | HO^s | \Phi \rangle}{\langle \Phi | O^s | \Phi \rangle} \quad (3.18)$$

Στις εφαρμογές τους περιορίστηκαν στα συστήματα κλειστού φλοιού LiH, H<sub>2</sub> και HNO.

Το γεγονός ότι εφαρμογές προβολής στο χώρο των σπιν UHF οριζουσών είχαν χρησιμοποιηθεί αρχικά σε συστήματα κλειστού φλοιού μόνο, όπου η καμπύλη ολικής ενέργειας μπορεί να δώσει ανεπιθύμητη συμπεριφορά (τεχνητό ελάχιστο), απέτρεψε τους ερευνητές να ασχοληθούν διεξοδικά με εφαρμογές σε ανοιχτά συστήματα όπου το θέμα της προβολής παρουσίαζε πολύ μεγάλες τεχνικές δυσκολίες. Σε συστήματα ανοιχτού φλοιού (όπου η μόλυνση του σπιν εμφανίζεται πάντα όπως δείξαμε) δε παρατηρείται ανάλογο ελάχιστο.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η εφαρμογή του τελεστή του Löwdin σε οριζουσες Unrestricted Möller-Plesset[37] από τον Bernhard Shlegel[38], όπου εξάλειψε τον όρο με  $S = M + 1$  στα συστήματα κλειστού φλοιού LiH και CH<sub>4</sub> παίρνοντας αρκετά καλά αποτελέσματα, βελτιώνοντας δηλαδή την ενέργεια χωρίς να παίρνει μια ανεπιθύμητη συμπεριφορά (τεχνητό ελάχιστο) στην καμπύλη της. Δηλαδή, για το ίδιο σύστημα η δράση του προβολικού τελεστή σε μια UHF ορίζουσα δίνει καμπύλη ολικής ενέργειας με τεχνητό ελάχιστο ενώ στην περίπτωση του γραμμικού συνδυασμού οριζουσών της Unrestricted Möller-Plesset δεν παρουσιάζεται αυτό το πρόβλημα.

Σε όλες τις περιπτώσεις που προαναφέρθηκαν οι όποιες διορθώσεις στην ενέργεια HF από προβολή στο χώρο των σπιν γίνεται προσδιορίζοντας τα στοιχεία μήτρας όπως βλέπουμε από τον παραπάνω τύπο 3.18, χωρίς να προσδιορίζουν την αναλυτική μορφή των συνιστωσών  $|\Psi^S\rangle$  της ανάπτυξης της ορίζουσας. Αυτό γίνεται, γιατί όπως είχαμε επισημάνει προηγούμενα, η ανάλυση μιας ορίζουσας στα γινόμενα της και η κατασκευή από αυτές καινούριων συναρτήσεων καθορισμένου  $S$  είναι επίπονη διαδικασία. Αντίθετα, εμείς χρησιμοποιούμε παντού τη δεύτερη κβάντωση

όπου χρησιμοποιούμε ένα μόνο γινόμενο για κάθε ορίζουσα αντι για  $N!$  (όπου  $N$  ο αριθμός των ηλεκτρονίων της).

Οι Zilberberg και Ruzankin[39] ανέπτυξαν μια ορίζουσα που δεν αποτελεί ιδιοκατάσταση του  $\mathbf{S}^2$  σε γραμμικό συνδυασμό οριζουσών χρησιμοποιώντας «αντίστοιχα» τροχιακά τα οποία κατασκεύασαν από φυσικά τροχιακά. Η ανάπτυξη των Zilberberg και Ruzankin δεν οδηγεί στην πλήρη ανάλυση μιας ορίζουσας Slater σε ιδιοκαταστάσεις του  $\mathbf{S}^2$ . Εξάλλου όπως αναφέρουν και οι ίδιοι με τη μεθοδολογία αυτή δεν εξαλείφουν εντελώς τη μόλυνση του σπιν (Πίνακας (1) στην αναφορά [40]) Με αυτήν όμως την ανάπτυξη διερευνά τα τροχιακά που συμβάλλουν περισσότερο στη μόλυνση του σπιν.

### 3.5 Επισκόπηση της μεθοδολογίας που αναπτύχθηκε

Η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε στα πλαίσια του παρόντος διδακτορικού αναλύει πλήρως μια ορίζουσα Slater σε ιδιοκαταστάσεις του ολικού σπιν  $S^2$ . Με το αναλύει πλήρως εννοούμε ότι δεν απαλείφει απλά κάποιους όρους που αντιστοιχούν σε άλλο  $S$  από κάποιο επιθυμητό, αλλά βρίσκει την ακριβή έκφραση όλων των ιδιοκαταστάσεων  $|\Psi_M^S\rangle$  και τα αντίστοιχα βάρη τους  $C_M^S$  όπου  $|\Phi_M\rangle$  ισούται με  $C_M^S|\Psi_M^S\rangle$ , χωρίς να υπάρχει κάποιος περιορισμός όσον αφορά τη τιμή του  $M$  και τον αριθμό των μονοηλεκτρονικών κυματοσυναρτήσεων της ορίζουσας. Παρότι εφαρμόστηκε σε ορίζουσες Slater που προέκυψαν από τις προσεγγίσεις Unrestricted Hartree-Fock (UHF) και Unrestricted Kohn-Sham UKS που αντιστοιχούν στην κατάσταση ελάχιστης ενέργειας ενός συστήματος δεν υπάρχει κανένας περιορισμός στην εφαρμογή της σε ορίζουσες που αντιστοιχούν σε διεγερμένες καταστάσεις. Επιπλέον, επειδή δεν εμπεριέχει περαιτέρω διαδικασία αυτοσυνεπούς διαγωνιοποίησης για την εύρεση των συντελεστών της κάθε ορίζουσας από τις οποίες αποτελείται η ιδιοκατάσταση του  $S^2$  δεν υπάρχει κανένας περιορισμός για την εφαρμογή της σε μεγάλα συστήματα, δηλαδή μπορεί εύκολα να υιοθετηθεί σε οποιοδήποτε σύστημα μπορεί να εφαρμοστεί UHF και UKS.

Η εφαρμογή δε βασίζεται στη δράση κάποιου προβολικού τελεστή ούτε γίνεται χρήση των συντελεστών του Sanibel. Επιπλέον, η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε εφαρμόζεται εύκολα για κατάσταση οποιουδήποτε σπιν  $S$  ανεξαρτήτως του αν το σύστημα είναι κλειστού ή ανοικτού φλοιού, ακριβώς και χωρίς κάποια προσέγγιση (λόγω των δυσκολιών που προαναφέραμε με τη χρήση του προβολικού τελεστή απαλείφεται συνήθως μόνο ο όρος  $M + 1$ ).

Αρχίζοντας από την ορίζουσα Slater που προέκυψε από τη UHF κάνουμε μια αλλαγή βάσης στα τροχιακά της, έτσι ώστε τα τροχιακά με σπιν κάτω να έχουν

μέγιστη επικάλυψη με τα σπιν πάνω. Έτσι, κάθε χωρικό μέρος ενός τροχιακού με σπιν κάτω μπορεί να εκφραστεί ως γραμμικός συνδυασμός ενός τροχιακού με σπιν πάνω κι ενός που ανήκει σε έναν κάθετο υπόχωρο από αυτόν που ορίζουν τα τροχιακά με σπιν πάνω[43]. Με αυτό τον τρόπο η αρχική ορίζουσα  $|\Phi_M\rangle$  εκφράζεται ως γραμμικός συνδυασμός οριζουσών Slater που όλα τα χωρικά μέρη των τροχιακών με σπιν πάνω και σπιν κάτω είτε συμπίπτουν είτε είναι αμοιβαίως ορθογώνια. Η διαδικασία αυτή ελαχιστοποιεί τον αριθμό των οριζουσών Slater που προκύπτουν από την αρχική και έχουν είτε ζευγάρια διπλά κατειλημμένων τροχιακών αντίθετου σπιν είτε τροχιακά κάθετα μεταξύ τους. Στη συνέχεια, αναλύουμε με μια διαδικασία που θα περιγραφεί πιο κάτω κάθε μια από τις ορίζουσες αυτές σε ιδιοκαταστάσεις του  $\mathbf{S}^2$  που με τη σειρά τους θα είναι γραμμικός συνδυασμός οριζουσών Slater με τροχιακά με ίδια χωρικά μέρη αλλά διαφορετικό σπιν. Έτσι, αναλύουμε πλήρως την αρχική ορίζουσα σε ιδιοκαταστάσεις του  $\mathbf{S}^2$ .

Στη συνέχεια μπορεί κανείς να υπολογίσει τις ενέργειες  $E_M^S = \langle \Psi_M^S | H | \Psi_M^S \rangle$  που αντιστοιχούν σε αυτές τις κυματοσυναρτήσεις. Επειδή η ενέργεια UHF είναι ένας μέσος όρος με διαφορετικά βάρη καταστάσεων με ενέργειες  $E_M^S$  που είναι συνήθως διαφορετικές μεταξύ τους, μπορεί κανείς να βρει χαμηλότερη ενέργεια από αυτή που προκύπτει από την αρχική κυματοσυνάρτηση. Χαμηλότερη ενέργεια όμως σημαίνει και καλύτερη αφού η UHF βασίζεται στην αρχή μεταβολών και η ενέργεια που παίρνει κανείς είναι ένα πάνω όριο στην ενέργεια που θα προέκυπτε από την ακριβή κυματοσυνάρτηση. Επιπλέον, η νέα κυματοσυνάρτηση πέρα από το ότι δίνει μια περαιτέρω διόρθωση στην ενέργεια UHF, έχει και τη σωστή συμμετρία. Η μεθοδολογία μας δεν περιέχει κάποια διαδικασία ελαχιστοποίησης της ενέργειας πέρα από αυτήν που γίνεται για να εξαχθεί η αρχική ορίζουσα Slater UHF ή UKS. Μια παρόμοια μεθοδολογία με αυτή που αναπτύξαμε για την αντιμετώπιση του σπασίματος της συμμετρίας του ολικού σπιν  $\mathbf{S}^2$ , αναπτύξαμε για τη συμμετρία της στροφορμής  $\mathbf{L}^2$ [41].

Το φυσικό σύστημα που μας απασχολεί έχει  $N$  ηλεκτρόνια με  $k$  από αυτά να έχουν σπιν πάνω και  $l$  σπιν κάτω, όπου ( $k \geq l$ ) και  $N_u$  πυρήνες τους οποίους θεωρούμε σημειακούς και ακίνητους (κλασική θεώρηση). Η Χαμιλτονιανή που περιγράφει το σύστημα αυτό είναι η ακόλουθη:

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^{N_u} \frac{Z_k}{|r_i - R_k|} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|r_i - r_j|}.$$

Επιπλέον η Χαμιλτονιανή θα μπορούσε να περιέχει όρους που να σχετίζονται με την ύπαρξη ομογενούς πεδίου όπως είχαμε αναφέρει παραπάνω. Το πρώτο βήμα της παρούσας προσέγγισης είναι να προσδιοριστεί η ελαχιστοποιούσα ορίζουσα Slater  $|\Phi_M\rangle$ , με  $S_Z = M = (k - l)/2$  από τις εξισώσεις HF ή KS .

$$|\Phi_M\rangle = \left| \phi_1^\uparrow, \phi_2^\uparrow, \dots, \phi_k^\uparrow; \phi_1^\downarrow, \phi_2^\downarrow, \dots, \phi_l^\downarrow \right\rangle. \quad (3.19)$$

Σημειώνουμε εδώ ότι τα τροχιακά με σπιν πάνω και κάτω συνδέονται μόνο μέσω του δυναμικού Hartree, δηλαδή του ηλεκτροστατικού δυναμικού που οφείλεται στην ηλεκτρονική πυκνότητα  $\rho_{\Phi}(\mathbf{r})$ , ενώ ο τελεστής ανταλλαγής (Exchange) περιέχει μόνο τροχιακά ίδιου σπιν. Το επόμενο βήμα είναι να αναλύσει κανείς την ελαχιστοποιούσα ορίζουσα  $|\Phi_M\rangle$ , στις ιδιοκαταστάσεις  $|\Psi_M^S\rangle$  του  $\mathbf{S}^2$ . Ο πρώτος μας στόχος είναι να χρησιμοποιήσουμε το μικρότερο αριθμό αμοιβαίως ορθογώνιων τροχιακών συναρτήσεων των οποίων ο αριθμός των SDs που εμπεριέχονται στην  $|\Psi_M^S\rangle$  θα μειωθεί δραματικά. Αυτό επιτυγχάνεται εκφράζοντας τη  $|\Phi_M\rangle$  σαν γραμμικό συνδυασμό SDs όπου τα χωρικά μέρη των τροχιακών με σπιν κάτω μαζί με αυτόν με σπιν πάνω σχηματίζουν ένα ελάχιστο ορθοκανονικό σύνολο. Κατ' αυτόν τον τρόπο, μπορεί κανείς να προχωρήσει εύκολα στην ανάλυση κάθε τέτοιας SD σε ιδιοκαταστάσεις του  $\mathbf{S}^2$ . Δυστυχώς, τα τροχιακά που παίρνει κανείς από τις UHF εξισώσεις δεν είναι βολικά, αφού για την ανάλυση του χωρικού μέρους κάθε σπιν κάτω τροχιακού,  $|\phi_i'\rangle$ , χρειάζονται όλα τα  $|\phi_i\rangle$ , κατειλημμένα και μη κατειλημμένα, ο αριθμός των

οποίων ισούται με τη διάσταση  $M_b$  της βάσης που χρησιμοποιήθηκε,

$$|\phi'_i\rangle = \sum_{j=1}^{M_b} a_{ij} |\phi_j\rangle, \quad \langle \phi_i | \phi_j \rangle = 0. \quad (3.20)$$

Ο αριθμός των SDs που παίρνει κανείς από την παραπάνω ανάλυση είναι πάρα πολύ μεγάλος,  $\frac{M_b!}{l!(M_b-l)!}$ , (με  $l'$  συμβολίζουμε τον αριθμό των τροχιακών με σπιν κάτω που δεν έχουνε ίδιο χωρικό μέρος με κάποιο από τα τροχιακά με σπιν πάνω). Η ανάλυση γίνεται πολύ ευκολότερη όταν χρησιμοποιηθούν τα τροχιακά  $|\theta_i^\uparrow\rangle$  και  $|\theta_i^\downarrow\rangle$ . Αυτά τα τροχιακά υπακούουν στη σχέση

$$|\theta'_i\rangle = c_i |\theta_i\rangle + c_{i+k'} |\theta_{i+k'}\rangle \quad (3.21)$$

με  $\langle \theta_i | \theta_j \rangle = \delta_{ij}$  για  $i, j = 1, \dots, k'$ ,  $\langle \theta_{i+k'} | \theta_{j+k'} \rangle = \delta_{ij}$  για  $i, j = 1, \dots, l'$  και  $\langle \theta_i | \theta_{j+k'} \rangle = 0$  για  $i = 1, \dots, k'$  και  $j = 1, \dots, l'$ . Έτσι, μόνο ένα επιπλέον τροχιακό εμπλέκεται στην ανάλυση κάθε σπιν κάτω τροχιακού. Πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι μια SD δεν εξαρτάται από την επιλογή των τροχιακών, αλλά από τους υπόχωρους  $S^\uparrow, S^\downarrow$  των πάνω και των κάτω τροχιακών αντίστοιχα. Να τονιστεί εδώ ότι τα τροχιακά αυτά δε ταυτίζονται με τα «αντίστοιχα» τροχιακά των Amos και Hall[26] ούτε με αυτά του Karadakov[42] όπως επεξηγείται στο αντίστοιχο υποκεφάλαιο. Μάλιστα η εργασία του Karadakov αναφέρεται στην επέκταση των αντίστοιχων τροχιακών στο χώρο των μη κατειλημμένων. Τα τροχιακά που κατασκευάζουμε αποτελούν ακρότατα της επικάλυψης (overlap) ανάμεσα σε ένα διάνυσμα που ανήκει στον  $S^\uparrow$  και ένα που ανήκει στον  $S^\downarrow$  (Iris Theophilou, S. Thanos and A.K. Theophilou (2007))[43]. Η ιδιότητά τους αυτή χρησιμοποιείται για την κατασκευή τους (Iris Theophilou, S.Thanos and V.N. Glushkov (2010))[44], όπως θα δούμε στη συνέχεια, ενώ οι κατασκευές των Amos και Hall ή του Karadakov βασίζονται στη χρήση πινάκων και αφορά χώρους περιορισμένων διαστάσεων.

Χρησιμοποιώντας αυτά τα τροχιακά και λαμβάνοντας υπόψη ότι μια ορίζουσα



Slater είναι γραμμική για κάθε όρισμά της, αναλύουμε τη  $|\Phi_M\rangle$  σαν γραμμικό συνδυασμό των SDs  $|\Theta_{M,i}\rangle$ :

$$|\Phi_M\rangle = A^{\uparrow\downarrow}(c_{l_1}\dots c_l \left| \theta_{l_1}^{\uparrow}, \dots, \theta_k^{\uparrow}; \theta_{l_1}^{\downarrow}, \dots, \theta_l^{\downarrow} \right\rangle + c_{l_1+k'}\dots c_l \left| \theta_{l_1}^{\uparrow}, \dots, \theta_k^{\uparrow}; \theta_{l_1+k'}^{\downarrow}, \dots, \theta_l^{\downarrow} \right\rangle + c_{l_1+k'}c_{l_1+1+k'}\dots c_l \left| \theta_{l_1}^{\uparrow}, \dots, \theta_k^{\uparrow}; \theta_{l_1+k'}^{\downarrow}, \theta_{l_1+1+k'}^{\downarrow}, \dots, \theta_l^{\downarrow} \right\rangle + \dots + c_{l_1+k'}c_{l_1+1+k'}\dots c_{l+k} \left| \theta_{l_1}^{\uparrow}, \dots, \theta_k^{\uparrow}\theta_{k'}^{\uparrow}; \theta_{l_1+k'}^{\downarrow}, \theta_{l_1+1+k'}^{\downarrow}, \dots, \theta_{l+k}^{\downarrow} \right\rangle),$$

όπου με  $A^{\uparrow\downarrow}$  αναπαριστούμε το γινόμενο των  $a_i^{\uparrow+}a_i^{\downarrow+}$  από τα διπλά κατειλημμένα τροχιακά,  $k'$  ο αριθμός των αζευγάρωτων σπιν πάνω τροχιακών ενώ  $l'$  είναι ο αριθμός των αντίστοιχων με σπιν κάτω και  $l_1 = l - l' + 1$ . Σε πιο συμπαγή μορφή η παραπάνω εξίσωση μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$|\Phi_M\rangle = \sum_{i=1}^{2^{l'}} \Lambda_i A^{\uparrow\downarrow} |\Theta_{M,i}\rangle \quad (3.22)$$

όπου  $\Lambda_i$  είναι γινόμενα συντελεστών των κάτω τροχιακών που εμφανίζονται σε κάθε  $|\Theta_{M,i}\rangle$ . Ο μέγιστος αριθμός των SDs που παίρνουμε από την ανάλυση αυτή της  $|\Phi_M\rangle$  χρησιμοποιώντας τα νέα «αντίστοιχα» τροχιακά είναι  $2^{l'}$ , που είναι αξιωματικά μικρότερος από τον αριθμό  $\frac{M_b!}{l!(M_b-l)!}$  που παίρνει κανείς χρησιμοποιώντας μοριακά τροχιακά. Στις  $|\Theta_{M,i}\rangle$ , το χωρικό μέρος κάθε τροχιακού με σπιν κάτω είτε συμπίπτει με το χωρικό μέρος κάποιου τροχιακού με σπιν πάνω ή είναι ορθογώνιο σε αυτά. Έτσι κάθε  $|\Theta_{M,i}\rangle$ , έχει είτε διπλά κατειλημμένα τροχιακά (ζευγάρια πάνω και κάτω τροχιακών ίδιου χωρικού σπιν) ή τροχιακά που είναι ορθογώνια το ένα με το άλλο ανεξαρτήτως σπιν. Τα διπλά κατειλημμένα τροχιακά δεν παίζουν ρόλο στην ανάλυση μιας SD σε γραμμικό συνδυασμό των  $\mathbf{S}^2$ . Αυτό αποδεικνύεται εύκολα αν κανείς εκφράσει την SD σαν γινόμενο φερμιονικών μονοσωματιδιακών τελεστών δημιουργίας, δρώντων στην κατάσταση κενού. Τότε, κάθε ζευγάρι των  $a_i^{\uparrow+}a_i^{\downarrow+}$  κα-

θώς και το γινόμενό τους αποτελεί ένα μη αναγώγιμο τελεστή που μετασχηματίζεται σύμφωνα με τη ταυτοτική μη αναγώγιμη αναπαράσταση της ομάδας των στροφών του σπιν. Έτσι, έχουμε να ασχοληθούμε μόνο με τα ορθογώνια τροχιακά. Όταν τα τροχιακά μιας ορίζουσας Slater είναι αμοιβαίως ορθογώνια ανεξαρτήτως σπιν  $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ , τότε η:

$$|X_M\rangle = \left| \varphi_1^\uparrow, \dots, \varphi_{k_1}^\uparrow; \varphi_{k_1+1}^\downarrow, \dots, \varphi_{k_1+l_1}^\downarrow \right\rangle$$

Με τη χρήση της δεύτερης κβάντωσης η  $|X_M\rangle$  μπορεί να εκφραστεί στην πιο κάτω απλή μορφή

$$|X_M\rangle = A_{k_1/2}^{k_1/2} A_{-l_1/2}^{l_1/2} |0\rangle$$

Με  $A_{k_1/2}^{k_1/2}$  συμβολίζουμε το γινόμενο των τελεστών δημιουργίας  $a_1^{\uparrow+} \dots a_{k_1}^{\uparrow+}$  και με  $A_{-l_1/2}^{l_1/2}$  συμβολίζουμε το  $a_1^{\downarrow+} \dots a_{k_1}^{\downarrow+}$ .

Όπως έχει αποδειχτεί στην [45], ο  $A_{k_1/2}^{k_1/2}$  μετασχηματίζεται σαν μη αναγώγιμος τανυστικός τελεστής με  $S = k_1/2$  και  $S_z = k_1/2$  ενώ ο  $A_{-l_1/2}^{l_1/2}$  έχει αντίστοιχους δείκτες  $l_1/2$  και  $-l_1/2$ . Χρησιμοποιώντας τη θεωρία των Clebsh-Gordan καταλήγει κανείς στην εξής ανάπτυξη

$$|X_M\rangle = \sum_{S=\frac{k_1-l_1}{2}}^{\frac{k_1+l_1}{2}} \left[ \frac{(2S+1)k_1!l_1!}{(S+1+\frac{(k_1+l_1)}{2})!(\frac{(k_1+l_1)}{2}-S)!} \right]^{\frac{1}{2}} |\Theta_M^S\rangle. \quad (3.23)$$

Στο παραπάνω ανάπτυγμα οι συντελεστές είναι η αναλυτική μορφή των συντελεστών Clebsh-Gordan. Κάθε  $|\Theta_M^S\rangle$  είναι ιδιοκατάσταση του  $\mathbf{S}^2$  με ιδιοτιμή  $S(S+1)$  και του  $\mathbf{S}_z$  με ιδιοτιμή  $M$ .

Κάθε  $|\Theta_M^S\rangle$  αποτελεί γραμμικό συνδυασμό SDs με τροχιακά που τα χωρικά μέρη τους είναι όπως της  $|X_M\rangle$  διαφέρουν όμως ως προς το σπιν. Για τον προσδιορισμό

των  $|\Theta_M^S\rangle$  έχουμε αναπτύξει μια μεθοδολογία (Iris Theophilou, S. Thanos and A.K. Theophilou (2007))[43] που θα περιγράψουμε στη συνέχεια, που βασίζεται στη δράση των τελεστών  $S^+$  και  $S^-$ .

Η μεθοδολογία εξαγωγής ιδιοκαταστάσεων του  $\mathbf{S}^2$  εφαρμόστηκε σε ελαχιστοποιούσες SD,  $|\Phi_M\rangle$ , που αντιστοιχούν στη βασική κατάσταση UHF (Iris Theophilou and S. Thanos (2011))[46] και UKS από τις οποίες πάρθηκε ένα άθροισμα ιδιοκαταστάσεων του  $\mathbf{S}^2$ . Για την περίπτωση της UHF υπολογίστηκαν οι ενέργειες,  $E_M^S = \langle \Psi_M^S | H | \Psi_M^S \rangle$  προκειμένου να βρεθούν αυτές που είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες UHF  $\langle \Phi_M | H | \Phi_M \rangle$ . Εδώ με  $H$ , συμβολίζουμε την ακριβή Χαμιλτονιανή του φυσικού μας συστήματος. Το γεγονός ότι παίρνουμε κάποια βελτίωση στην ενέργεια για κάποιες  $E_M^S$  οφείλεται στο ότι η  $\langle \Psi_M^S | H | \Psi_M^S \rangle$  περιέχει μη διαγώνια στοιχεία πίνακα μεταξύ διαφορετικών SDs της  $|\Psi_M^S\rangle$ .

Εφόσον οι  $|\Psi_M^S\rangle$  είναι ένα άθροισμα οριζουσών Slater

$$|\Psi_M^S\rangle = \sum_i C_{s_i} |\Phi_i\rangle \quad (3.24)$$

ο υπολογισμός των ενεργειών  $\langle \Psi_M^S | H | \Psi_M^S \rangle$  περιέχει μη διαγώνια στοιχεία πίνακα της μορφής  $\langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle$ . Ευτυχώς, πολλά από αυτά θα είναι μηδέν, πράγμα που διευκολύνει του υπολογισμούς, επειδή όταν οι ορίζουσες διαφέρουν κατά τρία ή περισσότερα τροχιακά τα αντίστοιχα στοιχεία πίνακα μηδενίζονται, αφού η Χαμιλτονιανή μας περιέχει τελεστές ενός και δύο ηλεκτρονίων. Αναλυτικά, ό τρόπος υπολογισμού των  $\langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle$  δίνεται στο Παράρτημα Α'.

### 3.6 Τα «αντίστοιχα» τροχιακά

Οι Amos και Hall[26] απέδειξαν ότι για κάθε μη περιορισμένη ορίζουσα Slater που κατασκευάζεται από  $\{\phi_i^\uparrow\}$  και  $\{\phi_i^{\downarrow}\}$  σπιν τροχιακά μπορεί να βρεθεί πάντα μετασχηματισμός τέτοιος ώστε τα τροχιακά της ορίζουσας αυτής να είναι αμοιβαίως

ορθογώνια και «ζευγαρωμένα», δηλαδή να ισχύει:

$$\langle \phi_i | \phi'_j \rangle = \lambda_i \delta_{ij}. \quad (3.25)$$

Το παραπάνω θεώρημα αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως «θεώρημα ζευγαρώματος» (pairing theorem) και τα τροχιακά που υπακούουν στην παραπάνω εξίσωση αναφέρονται συχνά ως «αντίστοιχα» (corresponding) τροχιακά. Η απόδειξη των Amos και Hall βασίζεται στη χρήση κατάλληλων μοναδιαίων μετασχηματισμών στον υπόχωρο των  $\{\phi_i\}$  και  $\{\phi'_i\}$  αντίστοιχα και στηρίζεται στη δυνατότητα διαγωνιοποίησης μη ορθογωνίων πινάκων.

Ο Karadakov[42] έκανε μια επέκταση του θεωρήματος των Amos και Hall στο χώρο των μη κατειλημμένων τροχιακών κάνοντας μια αρκετά πολύπλοκη απόδειξη. Ο Mayer[47] έδωσε μια απλή απόδειξη στο θεώρημα αυτό. Σύμφωνα με την επέκταση αυτή κάθε μη κατειλημμένο τροχιακό με σπιν κάτω  $|\theta_j^v\rangle$  έχει προβολή μόνο σε ένα διάνυσμα του χώρου των μη κατειλημμένων με σπιν πάνω  $|\theta_j^v\rangle$

$$\langle \theta_j^v | \theta_i^v \rangle = -\lambda_i \delta_{ij} \quad (3.26)$$

Επιπλέον, κάθε μη κατειλημμένο τροχιακό με σπιν κάτω μπορεί να έχει μη μηδενική προβολή το πολύ με ένα μόνο κατειλημμένο τροχιακό με σπιν πάνω  $\theta_i^o$ , ενώ κάθε μη κατειλημμένο τροχιακό με σπιν πάνω μπορεί να έχει μη μηδενική προβολή το πολύ με ένα κατειλημμένο τροχιακό με σπιν κάτω  $\theta_i^o$ . Δηλαδή,

$$\langle \theta_i^o | \theta_j^o \rangle = \langle \theta_i^v | \theta_j^v \rangle = \delta_{ij} \sqrt{1 - |\lambda_i|^2} \quad (3.27)$$

Τα αντίστοιχα τροχιακά που κατασκευάσαμε δεν ακολουθούν κάποια σχέση για τα μη κατειλημμένα όπως η 3.26. Στην εργασία μας [43] δε γίνεται χρήση πινάκων για την απόδειξη και δε περιοριζόμαστε στο χώρο των μη κατειλημμένων τροχιακών με

σπιν πάνω όσον αφορά την εκτός του υπόχωρου  $S^\dagger$  προβολή του ενός τροχιακού με σπιν κάτω. Έτσι ένα τροχιακό με σπιν κάτω αποδεικνύουμε ότι μπορεί να εκφραστεί ως

$$|\theta'_i\rangle = a_i|\theta_i\rangle + b_i|\chi_i\rangle \quad (3.28)$$

όπου το  $|\theta_i\rangle$  ανήκει στο χώρο των  $S^\dagger$  κατειλημμένων τροχιακών με σπιν πάνω και το  $|\chi_i\rangle$  σε ένα χώρο  $S^{\text{ct}}$  που είναι κάθετος στον  $S^\dagger$ . Ο χώρος των  $|\chi_i\rangle$  προσδιορίζεται από την εξίσωση (3.28) και τις συνθήκες ορθογωνιότητας που αποδεικνύουμε. Έτσι, ισχύει ότι

$$|\chi_i\rangle = b_i^{-1}(|\theta'_i\rangle - a_i|\theta_i\rangle) \quad (3.29)$$

Τα  $|\chi_i\rangle$  αποτελούν ορθοκανονική βάση σε ένα χώρο ορθογώνιο προς τον  $S^\dagger$  και δε γίνεται περιορισμός τους στο χώρο των μη κατειλημμένων τροχιακών. Αντίθετα, οι άλλοι συγγραφείς περιορίζουν το χώρο των  $|\chi_i\rangle$  στα μη κατειλημμένα τροχιακά και κάνουνε μοναδιαίους μετασχηματισμούς στο χώρο των κατειλημμένων και των μη κατειλημμένων ώστε να προσδιορίσουν την κατάλληλη «αντίστοιχη» βάση. Με τον περιορισμό του χώρου αναζήτησης του  $|\chi_i\rangle$  η έκφραση που παίρνει κανείς για τα τροχιακά με σπιν κάτω μπορεί να είναι ανακριβής.

### 3.6.1 Αναλυτική απόδειξη της εξίσωσης (3.21)

Έστω  $\mathcal{M}$  και  $\mathcal{M}'$  δύο χώροι εσωτερικού γινομένου διάστασης  $\mathcal{N}$  και  $\mathcal{N}'$  αντίστοιχα όπου  $\mathcal{N}' \leq \mathcal{N}$ . Τότε μπορούμε να διαλέξουμε μια ορθοκανονική βάση  $|\theta_1\rangle, |\theta_2\rangle, \dots, |\theta_N\rangle$  για τον  $\mathcal{M}$  και  $|\theta'_1\rangle, |\theta'_2\rangle, \dots, |\theta'_N\rangle$  για τον  $\mathcal{M}'$ , έτσι ώστε κάθε διάνυσμα  $|\theta'_i\rangle$  μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$|\theta'_i\rangle = a_i|\theta_i\rangle + b_i|x_i\rangle, \quad \mu \in \langle \theta_i | x_j \rangle = 0 \quad \text{και} \quad \langle x_i | x_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.30)$$

Απόδειξη (Iris Theophilou, S. Thanos and A.K. Theophilou)[43]: Ορίζουμε αρχικά τα ακόλουθα συναρτησιακά

$$E(\theta, \theta') = \{|\langle \theta | \theta' \rangle|, \mu \in \langle \theta | \theta \rangle = \langle \theta' | \theta' \rangle = 1, |\theta\rangle \in M, |\theta'\rangle \in M'\}. \quad (3.31)$$

Έστω  $|\theta_1\rangle$  και  $|\theta'_1\rangle$  τα μοναδιαία διάνυσματα στον  $\mathcal{M}$  και στον  $\mathcal{M}'$  αντίστοιχα που μεγιστοποιούν το παραπάνω συναρτησιακό, δηλαδή:

$$E(\theta_1, \theta'_1) = |\langle \theta_1 | \theta'_1 \rangle| = \max E(\theta, \theta') \quad (3.32)$$

Επειδή πάντα μπορούμε να διαλέξουμε τον παράγοντα φάσης έτσι ώστε  $|\langle \theta_1 | \theta'_1 \rangle| = \langle \theta_1 | \theta'_1 \rangle$ , θα παραλείψουμε στη συνέχεια τις απόλυτες τιμές.

Θεωρούμε μιας πρώτης τάξης μεταβολή του  $|\theta_1\rangle$  κατά μήκος του  $|u\rangle \in \mathcal{M}_1$ , τον υπόχωρο που είναι ορθογώνιος στο  $|\theta_1\rangle$ , δηλαδή ο  $|u\rangle$  ικανοποιεί την εξίσωση:

$$\langle u | \theta_1 \rangle = 0. \quad (3.33)$$

Λόγω του ότι το  $E(\theta_1, \theta'_1)$  είναι μέγιστο του συναρτησιακού, η πρώτης τάξης μεταβολή του  $|\langle \theta_1 | \theta'_1 \rangle|$  πρέπει να μηδενίζεται οπότε:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\langle \theta_1 + \epsilon u | \theta'_1 \rangle - \langle \theta_1 | \theta'_1 \rangle}{\epsilon} = 0 \quad (3.34)$$

ή

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\langle \theta_1 | \theta'_1 \rangle + \epsilon \langle u | \theta'_1 \rangle - \langle \theta_1 | \theta'_1 \rangle}{\epsilon} = 0 \quad (3.35)$$

Παίρνοντας το όριο του  $\epsilon$  να τείνει στο 0 βρίσκουμε

$$\langle u | \theta'_1 \rangle = 0. \quad (3.36)$$

Αφού η παραπάνω εξίσωση ισχύει για όλα τα  $|u\rangle \in \mathcal{M}_1$ , συμπεραίνουμε ότι ο χώρος

$\mathcal{M}_1$ , που είναι υπόχωρος του  $\mathcal{M}$  κάθετος στο διάνυσμα  $|\theta_1\rangle$ , είναι επίσης κάθετος στο διάνυσμα  $|\theta'_1\rangle$  του χώρου  $\mathcal{M}'$ . Από τα παραπάνω συνάγεται ότι το  $|\theta'_1\rangle$  μπορεί να εκφραστεί σαν γραμμικός συνδυασμός του  $|\theta_1\rangle$  και της ορθογώνιας προβολής του  $|x_1\rangle$  που είναι κάθετη στο  $|\theta_1\rangle$  και  $\mathcal{M}_1$ , αφού  $\langle u|\theta'_1\rangle = 0$ . Έτσι, γράφοντας

$$|\theta'_1\rangle = a_1|\theta_1\rangle + b_1|x_1\rangle. \quad (3.37)$$

και λαμβάνοντας το εσωτερικό γινόμενο και των 2 όρων της παραπάνω εξίσωσης με το  $|u\rangle$ , παίρνουμε:

$$\langle u|\theta'_1\rangle = a_1\langle u|\theta_1\rangle + b_1\langle u|x_1\rangle \quad (3.38)$$

και επειδή  $\langle u|\theta_1\rangle = 0$  συμπεραίνουμε ότι

$$\langle u|x_1\rangle = 0. \quad (3.39)$$

Έτσι, η υπόθεση ότι ο υπόχωρος  $\mathcal{M}_1$  είναι κάθετο στο  $|x_1\rangle$  είναι αληθής.

Με τον ίδιο τρόπο, θεωρώντας μεταβολή του  $|\theta'_1\rangle$  κατά μήκος του  $|u'\rangle \in \mathcal{M}'_1$ , ο υπόχωρος που είναι κάθετος στον  $|\theta'_1\rangle$ , δηλαδή τα διανύσματα του  $\mathcal{M}'_1$  υπακούουν στη σχέση ορθογωνιότητας:

$$\langle u'|\theta'_1\rangle = 0 \quad (3.40)$$

και εφαρμόζοντας πάλι τη συνθήκη μεγιστοποίησης παίρνουμε μια σχέση παρόμοια με την (3.36). Έτσι έχουμε:

$$\langle u'|\theta_1\rangle = 0. \quad (3.41)$$

Αυτή η σχέση δείχνει ότι ο χώρος  $\mathcal{M}'_1$ , που αποτελεί υπόχωρο του  $\mathcal{M}'$  είναι κάθετος και στο  $|\theta'_1\rangle$  του  $\mathcal{M}'$  και στο  $|\theta_1\rangle$  του  $\mathcal{M}$ . Έτσι αποδείξαμε ότι και οι δυο υπόχωροι  $\mathcal{M}_1$  και  $\mathcal{M}'_1$ , είναι κάθετοι στο  $|\theta_1\rangle$  του  $\mathcal{M}$  και στο  $|\theta'_1\rangle$  του  $\mathcal{M}'$ . Έτσι μπορούμε να ορίσουμε ένα νέο συναρτησιακό  $E_1(\theta, \theta')$  με  $\theta$  και  $\theta'$  περιορισμένο στους υπόχωρους

$\mathcal{M}_1$  και  $\mathcal{M}'_1$ , δηλαδή

$$E_1(\theta, \theta') = \{|\langle \theta | \theta' \rangle|, \mu \in \langle \theta | \theta \rangle = \langle \theta' | \theta' \rangle = 1, |\theta\rangle \in \mathcal{M}_1, |\theta'\rangle \in \mathcal{M}'_1.\} \quad (3.42)$$

Επαναλαμβάνοντας την παραπάνω διαδικασία για τα διανύσματα  $|\theta_2\rangle$  στον  $\mathcal{M}_1$  και  $|\theta'_2\rangle$  στον  $\mathcal{M}'_1$  που μεγιστοποιούν το παραπάνω συναρτησιακό, παίρνουμε παρόμοιες σχέσεις με προηγουμένως κι έτσι μπορούμε να γράψουμε

$$|\theta'_2\rangle = a_2|\theta_2\rangle + b_2|x_2\rangle. \quad (3.43)$$

Με την ίδια διαδικασία μπορεί κανείς να ορίσει δύο νέους υποχώρους  $\mathcal{M}_2$  και  $\mathcal{M}'_2$  που είναι κάθετοι στο  $|\theta_2\rangle$  του  $\mathcal{M}_1$  και στο  $|\theta'_2\rangle$  του  $\mathcal{M}'_1$ . Αφού οι  $\mathcal{M}_2$  και  $\mathcal{M}'_2$  είναι υποχώροι του  $\mathcal{M}_1$  και  $\mathcal{M}'_1$  που είναι κάθετοι στο  $|\theta_1\rangle$  και στο  $|\theta'_1\rangle$ , συνεπάγεται ότι είναι επίσης κάθετοι στο  $|\theta_1\rangle$  και  $|\theta'_1\rangle$ . Έτσι μπορεί κανείς να επαναλάβει τη διαδικασία μεγιστοποίησης και να λάβει τις κατάλληλες σχέσεις. Συνεχίζοντας έτσι μπορεί κανείς να ορίσει τους υποχώρους  $\mathcal{M}_i$  και  $\mathcal{M}'_i$  που είναι κάθετοι στα  $|\theta_1\rangle \dots |\theta_{i+1}\rangle$  του  $\mathcal{M}$  και στα  $|\theta'_1\rangle \dots |\theta'_{i+1}\rangle$  του  $\mathcal{M}'$ . Στη συνέχεια, ορίζει κανείς το συναρτησιακό  $E_i(\theta, \theta')$  που έχει την ίδια μορφή με τη (3.42) με υποχώρους  $\mathcal{M}_i$  και  $\mathcal{M}'_i$  αντικαθιστώντας τους  $\mathcal{M}_1$  και  $\mathcal{M}'_1$ . Εφαρμόζοντας τη διαδικασία μεγιστοποίησης για αυτούς τους υποχώρους παίρνει κανείς τις γενικές σχέσεις

$$\langle u | \theta'_{i+1} \rangle, \langle u | x'_{i+1} \rangle = 0 \quad (3.44)$$

και έτσι

$$|\theta'_{i+1}\rangle = a_{i+1}|\theta_{i+1}\rangle + b_{i+1}|x_{i+1}\rangle, \mu \in \langle \theta_{i+1} | x_j \rangle = 0 \text{ και } \langle x_i | x_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.45)$$

δηλαδή η έκφραση (3.21) ισχύει για όλα τα  $i$ . Συνεπάγεται απευθείας από την απόδειξη ότι

$$|\langle \theta'_i | \theta_i \rangle| \geq |\langle \theta'_{i+1} | \theta_{i+1} \rangle|.$$



### 3.6.2 Αλγεβρική απόδειξη της εξίσωσης (3.21)

Έστω  $M_k, M_l$  υπόχωροι χώρου εσωτερικού γινομένου, με διαστάσεις  $k$  και  $l$ , με  $k \leq l$  και  $\{|\phi_i\rangle\}, \{|\phi'_i\rangle\}$  ορθοκανονικές βάσεις τους αντίστοιχα. Θα αποδείξουμε ότι υπάρχει μια ορθοκανονική βάση για τους  $M_k, M_l$  τέτοια ώστε:

$$|\theta'_i\rangle = c_i |\theta_i\rangle + \lambda'_i |u_i\rangle \quad (3.46)$$

όπου  $|\theta'_i\rangle$  ανήκει στο  $M_l$  και  $|\theta_i\rangle$  ανήκει στο  $M_k$  και ισχύει ότι  $\langle\theta_i|\theta_j\rangle = \delta_{ij}$  για  $i, j = 1, \dots, k$ ,  $\langle u_i|u_j\rangle = \delta_{ij}$  για  $i, j = 1, \dots, l$  και  $\langle\theta_i|u_j\rangle = 0$  για  $i = 1, \dots, k$  και  $j = 1, \dots, l$ .

Απόδειξη (Iris Theophilou, S. Thanos and V.N. Glushkov)[44]: Ας κατασκευάσουμε μια βάση στον  $M_k$  και μια στον  $M_l$  τέτοια ώστε η επικάλυψη δύο μοναδιαίων διανυσμάτων που το ένα ανήκει στον  $M_k$  και το άλλο στον  $M_l$  να είναι μέγιστη, δηλαδή

$$\max\{|\langle\phi_i|\phi'_i\rangle|, |\phi_i\rangle \in M_k, |\phi'_i\rangle \in M_l\} = |\langle\theta_i|\theta'_i\rangle| = \lambda_i \quad (3.47)$$

και ας πάρουμε ότι το  $\lambda_i$  είναι πραγματικό. Αναλύοντας τα στοιχεία της «νέας» βάσης  $\{|\theta_i\rangle\}, \{|\theta'_i\rangle\}$  σε αυτά της «παλιάς»  $\{|\phi_i\rangle\}, \{|\phi'_i\rangle\}$  παίρνουμε ότι:

$$|\theta_i\rangle = \sum_{j=1}^k c_{ij} |\phi_j\rangle \quad \text{και} \quad |\theta'_i\rangle = \sum_{j=1}^l c'_{ij} |\phi'_j\rangle. \quad (3.48)$$

Έτσι, τα  $|\theta_i\rangle$  και  $|\theta'_i\rangle$  ικανοποιούν τις εξισώσεις:

$$\langle\theta_i|\theta'_i\rangle = \langle C_i|A|C'_i\rangle = \lambda_i \quad (3.49)$$

με  $\langle C_i|C_i\rangle = \langle C'_i|C'_i\rangle = 1$ , όπου  $\langle C_i| = [\langle\theta_i|\phi_1\rangle \dots \langle\theta_i|\phi_k\rangle]$ ,  $\langle C'_i| = [\langle\theta'_i|\phi'_1\rangle \dots \langle\theta'_i|\phi'_l\rangle]$  και  $A_{mn} = [\langle\phi_m|\phi'_n\rangle]$ . Αφού όμως  $\langle\theta_i|\theta'_i\rangle$  είναι μέγιστο ως

προς το κανονικοποιημένο  $\langle C_i |$  έχουμε ότι:

$$A |C'_i\rangle = \lambda_i |C_i\rangle. \quad (3.50)$$

Έτσι παίρνουμε τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\langle \theta_i | \theta'_j \rangle = \langle C_i | A | C'_j \rangle = \lambda_j \langle C_i | C_j \rangle = \lambda_j \delta_{ij}. \quad (3.51)$$

Όπως είναι τώρα εμφανές κάθε μοναδιαίο διάνυσμα στον  $M_k$  θα έχει μη μηδενική επικάλυψη με ένα μόνο μοναδιαίο διάνυσμα στον  $M_l$  οπότε μπορούμε να γράψουμε:

$$|\theta'_i\rangle = \lambda_i |\theta_i\rangle + \lambda'_i |u_i\rangle. \quad (3.52)$$

Για ένα άλλο μοναδιαίο διάνυσμα  $|\theta_j\rangle$  στον  $M_k$  που έχει μέγιστη επικάλυψη με ένα  $|\theta'_j\rangle$  στον  $M_l$  μπορούμε να γράψουμε ότι:

$$|\theta'_j\rangle = \lambda_j |\theta_j\rangle + \lambda'_j |u_j\rangle. \quad (3.53)$$

Έχουμε λοιπόν:

$$\langle \theta'_i | \theta'_j \rangle = \lambda_i \lambda_j \langle \theta_i | \theta_j \rangle + \lambda_i \lambda'_j \langle \theta_i | u_j \rangle + \lambda_j \lambda'_i \langle u_i | \theta_j \rangle + \lambda'_j \lambda'_i \langle u_i | u_j \rangle. \quad (3.54)$$

Όμως για  $i \neq j$ , έχουμε  $\langle \theta'_i | \theta'_j \rangle = 0$  και  $\langle \theta_i | \theta_j \rangle = 0$ . Ισχύει επίσης ότι  $\langle \theta_i | u_j \rangle = \frac{1}{\lambda'_j} \{ \langle \theta_i | \theta'_j \rangle - \lambda_j \langle \theta_i | \theta_j \rangle \}$ , που είναι ίσο με το μηδέν αφού  $\langle \theta_i | \theta'_j \rangle = 0$  και  $\langle \theta_i | \theta_j \rangle = 0$ . Με τον ίδιο τρόπο μπορούμε να δείξουμε ότι  $\langle u_i | \theta_j \rangle = 0$ . Έτσι μπορούμε να πάρουμε τώρα από την εξίσωση (3.54) ότι  $\langle u_i | u_j \rangle = 0$ . Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία για κάθε διάνυσμα  $|\theta'_i\rangle$  του υπόχωρου  $M_l$  μπορούμε να επιβεβαιώσουμε την ισχύ της εξίσωσης (3.21).

### 3.6.3 Κατασκευή της κατάλληλης βάσης που υπακούει στην εξίσωση (3.21)

Έστω  $M_k, M_l$  υπόχωροι διάστασης  $k$  και  $l$  ενός χώρου εσωτερικού γινομένου και  $\{|\phi_i\rangle\}, \{|\phi'_i\rangle\}$  μια ορθοκανονική βάση για τον καθένα από αυτούς. Θέλουμε να βρούμε μια νέα βάση  $\{|\theta_i\rangle\}$  για τον  $M_k$  και μια  $\{|\theta'_i\rangle\}$  για τον  $M_l$  τέτοια ώστε:

$$|\theta'_i\rangle = c_i |\theta_i\rangle + c_{i+k} |\theta_{i+k}\rangle \quad (3.55)$$

όπου  $|\theta'_i\rangle$  ανήκει στον  $M_l$  και  $|\theta_i\rangle$  ανήκει στον  $M_k$  και ισχύει ότι  $\langle\theta_i|\theta_j\rangle = \delta_{ij}$  για  $i, j = 1, \dots, k$ ,  $\langle\theta_{i+k}|\theta_{j+k}\rangle = \delta_{ij}$  για  $i, j = 1, \dots, l$  και  $\langle\theta_i|\theta_{j+k}\rangle = 0$  για  $i = 1, \dots, k$  και  $j = 1, \dots, l$ .

Έχειδειχτεί [43], ότι η παραπάνω σχέση ικανοποιείται όταν η επικάλυψη μεταξύ ενός μοναδιαίου διανύσματος στον  $M_k$  και ενός στον  $M_l$  είναι μέγιστη, δηλαδή όταν  $\max\{|\langle\phi|\phi'\rangle|, |\phi\rangle \in M_k, |\phi'\rangle \in M_l\} = |\langle\theta|\theta'\rangle|$ . Σε αυτή την παρατήρηση βασίζεται η κατασκευή της βάσης των  $\theta$  (Iris Theophilou, S. Thanos and V.N. Glushkov)[44]. Μπορούμε πάντα να διαλέξουμε έναν παράγοντα φάσης τέτοιον ώστε  $|\langle\theta|\theta'\rangle| = \langle\theta|\theta'\rangle$ , οπότε θα παραλείψουμε την απόλυτη τιμή στη συνέχεια. Ισχύει ότι:

$$|\theta\rangle = \sum_{i=1}^k c_i |\phi_i\rangle \quad (3.56)$$

και

$$|\theta'\rangle = \sum_{i=1}^l c'_i |\phi'_i\rangle. \quad (3.57)$$

Έτσι, τα  $|\theta\rangle$  και  $|\theta'\rangle$  ικανοποιούν τις εξισώσεις:

$$\langle\theta|\theta'\rangle = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l \langle\theta|\phi_i\rangle \langle\phi_i|\phi'_j\rangle \langle\phi'_j|\theta'\rangle \quad (3.58)$$

με  $\langle\theta|\theta\rangle = \langle\theta'|\theta'\rangle = 1$  που μπορούν να γραφτούν χρησιμοποιώντας λίγο διαφορετικό

συμβολισμό:

$$\langle \theta | \theta' \rangle = \langle C | A | C' \rangle \quad (3.59)$$

με  $\langle C | C \rangle = \langle C' | C' \rangle = 1$ , όπου  $\langle C | = [\langle \theta | \phi_1 \rangle \dots \langle \theta | \phi_k \rangle]$ ,  $\langle C' | = [\langle \theta' | \phi'_1 \rangle \dots \langle \theta' | \phi'_l \rangle]$  και  $A_{ij} = [\langle \phi_i | \phi'_j \rangle]$ . Αν λάβουμε υπόψη μας ότι η επικάλυψη είναι μέγιστη ως προς τα ορίσματα  $|C\rangle$  και  $|C'\rangle$  και επιπλέον ότι είναι νορμαλισμένα έχουμε:

$$A | C' \rangle = \lambda | C \rangle \quad (3.60)$$

και

$$\langle C | A = \lambda' \langle C' | \quad (3.61)$$

ή

$$A^\dagger | C \rangle = \lambda'^* | C' \rangle. \quad (3.62)$$

Αλλά αφού έχουμε διαλέξει  $\langle \theta | \theta' \rangle$  να είναι πραγματικά και ισχύει ότι:

$$\langle \theta | \theta' \rangle = \langle C | A | C' \rangle = \lambda' \quad (3.63)$$

και

$$\langle \theta | \theta' \rangle = \langle \theta' | \theta \rangle = \langle C' | A | C \rangle = \lambda \quad (3.64)$$

έχουμε ότι

$$\lambda' = \lambda'^* = \lambda \quad (3.65)$$

και η εξίσωση (3.62) μπορεί τώρα να γραφτεί:

$$A^\dagger | C \rangle = \lambda | C' \rangle. \quad (3.66)$$

Από τις εξισώσεις (3.62), (3.60) μπορούμε να πάρουμε εύκολα ότι:

$$AA^\dagger |C\rangle = \lambda^2 |C\rangle \quad (3.67)$$

και

$$A^\dagger A |C'\rangle = \lambda^2 |C'\rangle. \quad (3.68)$$

Θέτοντας  $B = AA^\dagger$  και  $B' = A^\dagger A$  μπορούμε να ξαναγράψουμε τις παραπάνω εξισώσεις ως εξής:

$$B |C\rangle = \lambda^2 |C\rangle \quad (3.69)$$

και

$$B' |C'\rangle = \lambda^2 |C'\rangle. \quad (3.70)$$

Λύνοντας τις παραπάνω εξισώσεις ιδιοτιμών παίρνουμε τους συντελεστές ανάπτυξης των  $|\theta\rangle$  και  $|\theta'\rangle$  συναρτήσει της «παλιάς βάσης»  $\{|\phi_i\rangle\}$  και  $\{|\phi'_i\rangle\}$ . Η θετική ρίζα της ιδιοτιμής  $\lambda^2$  αντιστοιχεί στην  $c_i$  της (3.55). Κρατάμε μόνο τη θετική ρίζα, αφού απαιτούμε το  $\langle\theta|\theta'\rangle = \lambda$  να είναι μέγιστο. Από την εξίσωση (3.55) παίρνουμε επίσης ότι

$$c_{i+k}^2 = 1 - c_i^2 = 1 - \lambda^2. \quad (3.71)$$

### 3.7 Η αναλυτική μορφή των ιδιοκαταστάσεων του $S^2$

Όπως δείξαμε και πριν μια unrestricted ορίζουσα Slater  $|\Phi_M\rangle$  με  $M = \frac{k-l}{2}$ , όπου  $k$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων με σπιν πάνω και  $l$  ο αριθμός των ηλεκτρονίων με σπιν κάτω, μπορεί να αναλυθεί ως εξής συναρτήσει των «αντίστοιχων» τροχιακών:

$$\begin{aligned}
 |\Phi_M\rangle = & A^{\uparrow\downarrow}(c_{l_1} \dots c_l \left| \theta_{l_1}^{\uparrow}, \dots, \theta_k^{\uparrow}; \theta_{l_1}^{\downarrow}, \dots, \theta_l^{\downarrow} \right\rangle + \\
 & c_{l_1+k'} \dots c_l \left| \theta_{l_1}^{\uparrow}, \dots, \theta_k^{\uparrow}; \theta_{l_1+k'}^{\downarrow}, \dots, \theta_l^{\downarrow} \right\rangle + \\
 & c_{l_1+k'} c_{l_1+1+k'} \dots c_l \left| \theta_{l_1}^{\uparrow}, \dots, \theta_k^{\uparrow}; \theta_{l_1+k'}^{\downarrow}, \theta_{l_1+1+k'}^{\downarrow}, \dots, \theta_l^{\downarrow} \right\rangle + \dots + \\
 & c_{l_1+k'} c_{l_1+1+k'} \dots c_{l+k} \left| \theta_{l_1}^{\uparrow}, \dots, \theta_k^{\uparrow}; \theta_{l_1+k'}^{\downarrow}, \theta_{l_1+1+k'}^{\downarrow}, \dots, \theta_{l+k'}^{\downarrow} \right\rangle), \quad (3.72)
 \end{aligned}$$

όπου με  $k'$  συμβολίζεται ο αριθμός των «αζευγάρωτων» σπιν πάνω τροχιακών ενώ  $l'$  είναι ο αριθμός των αντίστοιχων με σπιν κάτω και  $l_1 = l - l' + 1$ . Με  $A^{\uparrow\downarrow}$  συμβολίζουμε το ακόλουθο γινόμενο  $A^{\uparrow\downarrow} = \alpha_1^{+\uparrow} \alpha_1^{+\downarrow} \alpha_2^{+\uparrow} \alpha_2^{+\downarrow} \dots \alpha_{l-l'}^{+\uparrow} \alpha_{l-l'}^{+\downarrow}$ . Η πρώτη αναλυόμενη ορίζουσα στην (3.72)  $\left| \theta_{l_1}^{\uparrow}, \dots, \theta_k^{\uparrow}; \theta_{l_1}^{\downarrow}, \dots, \theta_l^{\downarrow} \right\rangle$  αποτελεί ήδη ιδιοκατάσταση του  $S^2$  με  $S = M$ . Αυτό γίνεται προφανές αν εκφραστεί ως γινόμενο μη αναγώγιμων τανυστικών τελεστών (Irreducible Tensor Operators, IrTen)

$$\left| \theta_{l_1}^{\uparrow}, \theta_{l_1}^{\downarrow}, \dots, \theta_l^{\uparrow}, \theta_l^{\downarrow}, \theta_{l+1}^{\uparrow}, \dots, \theta_k^{\uparrow} \right\rangle = A_0^0 A_{(k-l)/2}^{(k-l)/2} |0\rangle = A_0^0 A_M^M |0\rangle \quad (3.73)$$

όπου

$$A_0^0 = \alpha_{l_1}^{+\uparrow}, \alpha_{l_1}^{+\downarrow}, \dots, \alpha_l^{+\uparrow}, \alpha_l^{+\downarrow} \quad (3.74)$$

και

$$A_{(k-l)/2}^{(k-l)/2} = \alpha_{l+1}^{+\uparrow} \dots \alpha_k^{+\uparrow}. \quad (3.75)$$

Στην εξίσωση (3.72) περιέχονται  $l-l_1$  ορίζουσες της μορφής  $|\theta_{l_1}^\dagger, \dots, \theta_k^\dagger; \theta_{l_1+k'}^\dagger, \dots, \theta_l^\dagger\rangle$  που έχουν προκύψει από αντικατάσταση ενός τροχιακού με σπιν κάτω με ένα που να ανήκει στον κάθετο υπόχωρο των κατειλημμένων τροχιακών με σπιν πάνω. Κάθε ένα από αυτά τα γινόμενα των τελεστών μπορεί να εκφραστεί ως εξής

$$\alpha_{l_1+1}^{+\dagger} \alpha_{l_1+1}^{+\downarrow}, \dots, \alpha_l^{+\dagger}, \alpha_l^{+\downarrow} \alpha_{l_1}^{+\dagger} \alpha_{l_1+1}^{+\dagger} \alpha_k^{+\dagger} \dots \alpha_{l_1+k'}^{+\downarrow} = A_0^0 A_{(k-l+1)/2}^{(k-l+1)/2} A_{-1/2}^{1/2} \quad (3.76)$$

Έτσι αναλύοντας ένα γινόμενο IrTen τελεστών σε γραμμικό συνδυασμό IrTen έχουμε τη σχέση

$$\begin{aligned} & A_0^0 A_{(k-l+1)/2}^{(k-l+1)/2} A_{-1/2}^{1/2} |0\rangle = \\ & \langle M, M | (k-l+1)/2, (k-l+1)/2, 1/2, -1/2 \rangle B_M^M |0\rangle + \\ & \langle M+1, M | (k-l+1)/2, (k-l+1)/2, 1/2, -1/2 \rangle B_M^{M+1} |0\rangle \end{aligned} \quad (3.77)$$

ή πιο απλά έχουμε ότι:

$$\begin{aligned} & |\theta_{l_1}^\dagger, \dots, \theta_k^\dagger; \theta_{l_1+k'}^\dagger, \dots, \theta_l^\dagger\rangle = \\ & C_M^M |\Psi_M^M\rangle + C_M^{M+1} |\Psi_M^{M+1}\rangle \end{aligned} \quad (3.78)$$

όπου οι  $C_M^M = \langle M, M | (k-l+1)/2, (k-l+1)/2, 1/2, -1/2 \rangle$  και  $C_M^{M+1} = \langle M+1, M | (k-l+1)/2, (k-l+1)/2, 1/2, -1/2 \rangle$  είναι συντελεστές Clebsh-Gordan. Με αντίστοιχη διαδικασία μπορεί κανείς να δει ότι είναι δυνατή η ανάλυση οποιασδήποτε από τις ορίζουσες της (3.72) σε γραμμικό συνδυασμό ιδιοκαταστάσεων του  $\mathbf{S}^2$ . Έτσι, μπορεί η αρχική ορίζουσα  $|\Phi_M\rangle$  να αναλυθεί σε ιδιοκαταστάσεις του  $\mathbf{S}^2$ , μόνο που οι συντελεστές μπροστά από κάθε ιδιοκατάσταση δεν είναι πια οι συντελεστές Clebsh-Gordan, αφού κάθε ιδιοκατάσταση μπορεί να προέρχεται από διαφορετική αναλυόμενη ορίζουσα. Για παράδειγμα, όπως είδαμε η κατάσταση με  $S = M$  έχει συνεισφορά και από την πρώτη και από τη δεύτερη αναλυόμενη

ορίζουσα και αν αναλύαμε και τις υπόλοιπες ορίζουσες θα βλέπαμε ότι έχει συνεισφορά από όλες τις ορίζουσες. Η κατάσταση με  $S = M + 1$  μπορεί να προέλθει από οποιαδήποτε ορίζουσα εκτός από την πρώτη της (3.72). Επίσης, οι συντελεστές (βάρη) κάθε κατάστασης στην οποία αναλύεται η αρχική ορίζουσα  $|\Phi_M\rangle$  είναι πλήρως προσδιορισμένοι, αφού ξέρουμε τους συντελεστές Clebsh-Gordan και τους συντελεστές  $c_i$  που προέρχονται από την ανάλυση σε αντίστοιχα τροχιακά. Ο αριθμός των ιδιοκαταστάσεων στις οποίες μπορεί να αναλυθεί μια ορίζουσα ισούται με το μισό του αριθμού των ηλεκτρονίων που δε σχηματίζουν οι μονοηλεκτρονικές τους κυματοσυναρτήσεις ζευγάρια (κάποιο με σπιν πάνω με κάποιο με σπιν κάτω) μείον το  $M$ . Επειδή, το  $M = (k - l)/2$ , όπου  $k$  ο αριθμός των ηλεκτρονίων με σπιν πάνω και  $l$  ο αριθμός των ηλεκτρονίων με σπιν κάτω όταν όλα τα ηλεκτρόνια σχηματίζουν ζευγάρια τότε δε μπορούμε να προχωρήσουμε σε ανάλυση της ορίζουσας και δε χρειάζεται κιόλας αφού θα αποτελεί ήδη ιδιοκατάσταση του  $\mathbf{S}^2$  με  $S = M$ . Ο μέγιστος αριθμός ιδιοκαταστάσεων του  $\mathbf{S}^2$  που μπορεί να αναλυθεί μια ορίζουσα είναι  $N'_{max} = \frac{N}{2} - M$ , στην περίπτωση που κανένα ηλεκτρόνιο με σπιν πάνω δε κάνει ζευγάρι με κάποιο ηλεκτρόνιο με σπιν κάτω.

Όπως είδαμε προηγούμενα μια ορίζουσα  $|\tilde{\Phi}_M\rangle$  που μπορεί να είναι οποιαδήποτε από τις ορίζουσες του αναπτύγματος (3.72) μπορεί να αναλυθεί σε ιδιοκαταστάσεις του  $\mathbf{S}^2$  και μπορούμε να βρούμε την ακριβή έκφραση των ιδιοκαταστάσεων αυτών, οι οποίες δεν αποτελούνται από μια μόνο SD αλλά από γραμμικό συνδυασμό τους. Οι ορίζουσες αυτές έχουν είτε όλα τα τροχιακά κάθετα μεταξύ τους είτε ένα μέρος με διπλά κατειλημμένα που δίνουν  $S = 0$  συνεισφορά στο ολικό σπιν και μπορούν να αναλυθούν με τη σειρά τους σε ιδιοκαταστάσεις του  $\mathbf{S}^2$ . Στη συνέχεια θα παραλείψουμε το μέρος της ορίζουσας με διπλά κατειλημμένα μιας και δεν παίζει κανένα ρόλο στην ανάλυση. Έτσι καταλήγουμε να αναλύουμε ορίζουσες που έχουν τα χωρικά μέρη των τροχιακών τους κάθετα μεταξύ τους. Εκφράζοντας την ορίζουσα αυτή ως γινόμενο φερμιονικών τελεστών  $\alpha_1^{+\uparrow} \dots \alpha_{k_1}^{+\uparrow} \alpha_{k_1+1}^{+\downarrow} \dots \alpha_{k_1+l_1}^{+\downarrow}$  που δρουν στην



κατάσταση του κενού  $|0\rangle$  είδαμε ότι μπορεί να γίνει η ανάλυση σε ιδιοκαταστάσεις του  $\mathbf{S}^2$ . Δηλαδή

$$\alpha_1^{+\uparrow} \dots \alpha_{k_1}^{+\uparrow} \alpha_{k_1+1}^{+\downarrow} \dots \alpha_{k_1+l_1}^{+\downarrow} |0\rangle = \sum_{S=M}^{N'/2} C_M^S |\Theta_M^S\rangle \quad (3.79)$$

Παρατηρούμε ότι με την εφαρμογή του  $S^+$  πάνω και στα δύο μέλη της 3.79 η  $|\Theta_M^M\rangle$  στο δεξιό μέλος εξαφανίζεται ενώ οι υπόλοιπες θα έχουν  $S_z = M + 1$  αφού έχουμε

$$\begin{aligned} S^+ \alpha_1^{+\uparrow} \dots \alpha_{k_1}^{+\uparrow} \alpha_{k_1+1}^{+\downarrow} \dots \alpha_{k_1+l_1}^{+\downarrow} |0\rangle = \\ (\alpha_1^{+\uparrow} \dots \alpha_{k_1}^{+\uparrow} \alpha_{k_1+1}^{+\uparrow} \dots \alpha_{k_1+l_1}^{+\downarrow} + \dots + \\ \alpha_1^{+\uparrow} \dots \alpha_{k_1}^{+\uparrow} \alpha_{k_1+1}^{+\downarrow} \dots \alpha_{k_1+l_1}^{+\uparrow}) |0\rangle \end{aligned} \quad (3.80)$$

και

$$S^+ \sum_{S=M}^{N'/2} C_M^S |\Theta_M^S\rangle = \sum_{S=M+1}^{N'/2} \sqrt{S(S+1) - M(M-1)} C_{M+1}^S |\Theta_{M+1}^S\rangle \quad (3.81)$$

Έτσι από επανειλημμένες εφαρμογές του  $S^+$  καταλήγουμε στην  $|\Theta_{N'/2}^{N'/2}\rangle$  που έχει τη μορφή  $\alpha_1^{+\uparrow} \dots \alpha_{k_1}^{+\uparrow} \alpha_{k_1+1}^{+\uparrow} \dots \alpha_{k_1+l_1}^{+\uparrow} |0\rangle$ . Αντίστροφα, εφαρμόζουμε τον τελεστή  $S^-$  και παίρνουμε την

$$\begin{aligned} S^- |\Theta_{N'/2}^{N'/2}\rangle = (\alpha_1^{+\downarrow} \dots \alpha_{k_1}^{+\uparrow} \alpha_{k_1+1}^{+\uparrow} \dots \alpha_{k_1+l_1}^{+\uparrow} + \\ + \dots \alpha_1^{+\uparrow} \dots \alpha_{k_1}^{+\downarrow} \alpha_{k_1+1}^{+\uparrow} \dots \alpha_{k_1+l_1}^{+\uparrow} + \\ + \alpha_1^{+\uparrow} \dots \alpha_{k_1}^{+\uparrow} \alpha_{k_1+1}^{+\downarrow} \dots \alpha_{k_1+l_1}^{+\uparrow} + \\ + \alpha_1^{+\uparrow} \dots \alpha_{k_1}^{+\uparrow} \alpha_{k_1+1}^{+\uparrow} \dots \alpha_{k_1+l_1}^{+\downarrow}) |0\rangle \end{aligned} \quad (3.82)$$

Η διαδικασία που μπορεί κανείς να ακολουθήσει είναι η εξής[43]:

1. Αρχικά φτιάχνουμε στο γινόμενο  $\alpha_1^{+\uparrow} \dots \alpha_{k_1}^{+\uparrow} \alpha_{k_1+1}^{+\downarrow} \dots \alpha_{k_1+l_1}^{+\downarrow}$  που θέλουμε να α-

ναλύσουμε και αντίστοιχο γινόμενο  $\alpha_1^{+\uparrow} \dots \alpha_{k_1}^{+\uparrow} \alpha_{k_1+1}^{+\uparrow} \dots \alpha_{k_1+l_1}^{+\uparrow} = A_{N'/2}^{N'/2}$

2. Εφαρμόζουμε τον τελεστή  $\mathbf{S}^+$  στο γινόμενο  $\alpha_1^{+\uparrow} \dots \alpha_{k_1}^{+\uparrow} \alpha_{k_1+1}^{+\downarrow} \dots \alpha_{k_1+l_1}^{+\downarrow}$  παίρνοντας έτσι όλα τα δυνατά γινόμενα που έχουν ένα σπιν ανεβασμένο σε σχέση με το αρχικό δηλαδή

$$S^+ \alpha_1^{+\uparrow} \dots \alpha_{k_1}^{+\uparrow} \alpha_{k_1+1}^{+\downarrow} \dots \alpha_{k_1+l_1}^{+\downarrow} = \alpha_1^{+\uparrow} \dots \alpha_{k_1}^{+\uparrow} \alpha_{k_1+1}^{+\uparrow} \dots \alpha_{k_1+l_1}^{+\downarrow} + \dots + \alpha_1^{+\uparrow} \dots \alpha_{k_1}^{+\uparrow} \alpha_{k_1+1}^{+\downarrow} \dots \alpha_{k_1+l_1}^{+\uparrow} \quad (3.83)$$

Η δράση αυτή στο δεύτερο μέλος της 3.79 θα απαλείψει την  $|\Theta_M^M\rangle$  όπως φαίνεται στην 3.81  $\sum_{S=M+1}^{N'/2} C_{M+1}^S j(S, M+1) |\Theta_{M+1}^S\rangle$  όπου  $j(S, M') = \sqrt{(S(S+1) - M'(M'-1))}$ . Συνεχίζουμε να δρούμε με τον  $\mathbf{S}^+$  στα διαδοχικά γινόμενα που προκύπτουν μέχρι να κατασκευαστούν κι αυτά που θα έχουν ένα σπιν κάτω και θα είναι γραμμικός συνδυασμός των καταστάσεων  $|\Theta_{N'/2-1}^{N'/2}\rangle$  και  $|\Theta_{N'/2-1}^{N'/2-1}\rangle$  (την έκφραση των οποίων συνεχίζουμε να μην έχουμε προς το παρόν).

3. Στο επόμενο βήμα δρούμε με τον  $\mathbf{S}^-$  στο γινόμενο που έχει όλα τα σπιν πάνω δηλαδή στο  $|\Theta_{N'/2}^{N'/2}\rangle$  κι έτσι βρίσκουμε τη  $|\Theta_{N'/2-1}^{N'/2}\rangle$ . Από το προηγούμενο βήμα μπορούμε να βρούμε τη  $|\Theta_{N'/2-1}^{N'/2-1}\rangle$ . Δρώντας και πάλι με τον  $S^-$  στην τελευταία βρίσκουμε τη  $|\Theta_{N'/2-2}^{N'/2-1}\rangle$ . Από το προηγούμενο βήμα έχουμε βρεί το άθροισμα  $\sum_{S=N'/2-2}^{N'/2} C_{N'/2-2}^S j(S, N'/2-2) |\Theta_{N'/2-2}^S\rangle$  με τι ισούται κι έτσι γνωρίζοντας το  $|\Theta_{N'/2-1}^{N'/2-1}\rangle$  και το  $|\Theta_{N'/2-2}^{N'/2}\rangle$  που βρίσκεται δρώντας δύο φορές με τον  $S^-$  στην  $|\Theta_{N'/2}^{N'/2}\rangle$  μπορούμε να προσδιορίσουμε την  $|\Theta_{N'/2-2}^{N'/2-2}\rangle$ . Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία βρίσκουμε όλες τις καταστάσεις  $|\Theta_S^S\rangle$  και με τη δράση του  $S^-$  τις αντίστοιχες  $|\Theta_M^S\rangle$ .

Για να γίνει κατανοητή η διαδικασία θα δείξουμε πως κατασκευάζονται οι ιδιοκαταστάσεις του  $\mathbf{S}^2$  στην περίπτωση μιας απλής SD που έχει  $k = 3$  τροχιακά με σπιν

πάνω και  $l = 2$  τροχιακά με σπιν κάτω, τότε

$$|X_{1/2}\rangle = \alpha_1^{\dagger\dagger}\alpha_2^{\dagger\dagger}\alpha_3^{\dagger\dagger}\alpha_4^{\dagger\downarrow}\alpha_5^{\dagger\downarrow}|0\rangle = |\varphi_1^{\uparrow}\varphi_2^{\uparrow}\varphi_3^{\uparrow}\varphi_4^{\downarrow}\varphi_5^{\downarrow}\rangle \quad (3.84)$$

Αναλύοντας τη  $|X_{1/2}\rangle$  σύμφωνα με την εξίσωση (3.23), όπου οι σταθερές μπροστά από τις  $|X_M^S\rangle$  είναι συντελεστές Clebsch-Gordon:

$$|X_{1/2}\rangle = 0.5\sqrt{\frac{2}{5}}|\Theta_{1/2}^{5/2}\rangle + \sqrt{\frac{2}{5}}|\Theta_{1/2}^{3/2}\rangle + \frac{\sqrt{2}}{2}|\Theta_{1/2}^{1/2}\rangle \quad (3.85)$$

Δρώντας και στα 2 μέλη της παραπάνω εξίσωσης με τον  $\mathbf{S}^+$  και χρησιμοποιώντας τις γενικές σχέσεις για τη στροφορμή

$$\mathbf{S}^+|\Theta_M^S\rangle = (S(S+1) - M(M+1))^{1/2}|\Theta_{M+1}^S\rangle, \quad (3.86)$$

έχουμε

$$\mathbf{S}^+|\Theta_{1/2}^{1/2}\rangle = 0, \quad (3.87)$$

$$\mathbf{S}^+|\Theta_{1/2}^{3/2}\rangle = \sqrt{3}|\Theta_{3/2}^{3/2}\rangle, \quad (3.88)$$

$$\mathbf{S}^+|\Theta_{1/2}^{5/2}\rangle = 2\sqrt{2}|\Theta_{3/2}^{5/2}\rangle \quad (3.89)$$

ενώ

$$\mathbf{S}^+\alpha_1^{\dagger\dagger}\alpha_2^{\dagger\dagger}\alpha_3^{\dagger\dagger}\alpha_4^{\dagger\downarrow}\alpha_5^{\dagger\downarrow}|0\rangle = \alpha_1^{\dagger\dagger}\alpha_2^{\dagger\dagger}\alpha_3^{\dagger\dagger}\alpha_4^{\dagger\downarrow}\alpha_5^{\dagger\downarrow}|0\rangle + \alpha_1^{\dagger\dagger}\alpha_2^{\dagger\dagger}\alpha_3^{\dagger\dagger}\alpha_4^{\dagger\downarrow}\alpha_5^{\dagger\downarrow}|0\rangle. \quad (3.90)$$

Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (3.85) και (3.87)-(3.90) και εξισώνοντας το δεξί και το αριστερό μέρος στην  $\mathbf{S}^+|X_{1/2}\rangle$  παίρνουμε

$$\alpha_1^{\dagger\dagger}\alpha_2^{\dagger\dagger}\alpha_3^{\dagger\dagger}\alpha_4^{\dagger\downarrow}\alpha_5^{\dagger\downarrow}|0\rangle + \alpha_1^{\dagger\dagger}\alpha_2^{\dagger\dagger}\alpha_3^{\dagger\dagger}\alpha_4^{\dagger\downarrow}\alpha_5^{\dagger\downarrow}|0\rangle = 2\sqrt{\frac{1}{5}}|\Theta_{3/2}^{5/2}\rangle + \sqrt{\frac{6}{5}}|\Theta_{3/2}^{3/2}\rangle \quad (3.91)$$

Δρώντας και πάλι με τον  $S^+$  στα 2 μέλη της παραπάνω εξίσωσης έχουμε:

$$\alpha_1^{\uparrow\uparrow} \alpha_2^{\uparrow\uparrow} \alpha_3^{\uparrow\uparrow} \alpha_4^{\uparrow\uparrow} \alpha_5^{\uparrow\uparrow} |0\rangle = |\Theta_{5/2}^{5/2}\rangle \quad (3.92)$$

Το επόμενο βήμα είναι η εφαρμογή του  $S^-$  στην παραπάνω εξίσωση. Χρησιμοποιούμε τη σχέση

$$\mathbf{S}^- |\Theta_M^S\rangle = (S(S+1) - M(M-1))^{1/2} |\Theta_{M-1}^S\rangle \quad (3.93)$$

ενώ  $\mathbf{S}^- \alpha_1^{\uparrow\uparrow} \alpha_2^{\uparrow\uparrow} \alpha_3^{\uparrow\uparrow} \alpha_4^{\uparrow\uparrow} \alpha_5^{\uparrow\uparrow} |0\rangle$  δίνει το άθροισμα

$$\begin{aligned} \sqrt{5} |\Theta_{3/2}^{5/2}\rangle &= \alpha_1^{\downarrow\downarrow} \alpha_2^{\uparrow\uparrow} \alpha_3^{\uparrow\uparrow} \alpha_4^{\uparrow\uparrow} \alpha_5^{\uparrow\uparrow} |0\rangle + \alpha_1^{\uparrow\uparrow} \alpha_2^{\downarrow\downarrow} \alpha_3^{\uparrow\uparrow} \alpha_4^{\uparrow\uparrow} \alpha_5^{\uparrow\uparrow} |0\rangle + \alpha_1^{\uparrow\uparrow} \alpha_2^{\uparrow\uparrow} \alpha_3^{\downarrow\downarrow} \alpha_4^{\uparrow\uparrow} \alpha_5^{\uparrow\uparrow} |0\rangle + \\ &\alpha_1^{\uparrow\uparrow} \alpha_2^{\uparrow\uparrow} \alpha_3^{\uparrow\uparrow} \alpha_4^{\downarrow\downarrow} \alpha_5^{\uparrow\uparrow} |0\rangle + \alpha_1^{\uparrow\uparrow} \alpha_2^{\uparrow\uparrow} \alpha_3^{\uparrow\uparrow} \alpha_4^{\uparrow\uparrow} \alpha_5^{\downarrow\downarrow} |0\rangle \end{aligned} \quad (3.94)$$

Όμως

$$\mathbf{S}^- |\Theta_{3/2}^{5/2}\rangle = 2\sqrt{2} |\Theta_{1/2}^{5/2}\rangle \quad (3.95)$$

και δρώντας με τον  $\mathbf{S}^-$  στην εξίσωση (3.94) έχουμε ότι

$$\begin{aligned} |\Theta_{1/2}^{5/2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{10}} \{ \alpha_1^{\downarrow\downarrow} \alpha_2^{\downarrow\downarrow} \alpha_3^{\uparrow\uparrow} \alpha_4^{\uparrow\uparrow} \alpha_5^{\uparrow\uparrow} |0\rangle + |\alpha_1^{\downarrow\downarrow} \alpha_2^{\uparrow\uparrow} \alpha_3^{\downarrow\downarrow} \alpha_4^{\uparrow\uparrow} \alpha_5^{\uparrow\uparrow} |0\rangle + |\alpha_1^{\downarrow\downarrow} \alpha_2^{\uparrow\uparrow} \alpha_3^{\uparrow\uparrow} \alpha_4^{\downarrow\downarrow} \alpha_5^{\uparrow\uparrow} |0\rangle + \\ &|\alpha_1^{\downarrow\downarrow} \alpha_2^{\uparrow\uparrow} \alpha_3^{\uparrow\uparrow} \alpha_4^{\uparrow\uparrow} \alpha_5^{\downarrow\downarrow} |0\rangle + |\alpha_1^{\uparrow\uparrow} \alpha_2^{\downarrow\downarrow} \alpha_3^{\downarrow\downarrow} \alpha_4^{\uparrow\uparrow} \alpha_5^{\uparrow\uparrow} |0\rangle + |\alpha_1^{\uparrow\uparrow} \alpha_2^{\downarrow\downarrow} \alpha_3^{\uparrow\uparrow} \alpha_4^{\downarrow\downarrow} \alpha_5^{\uparrow\uparrow} |0\rangle + |\alpha_1^{\uparrow\uparrow} \alpha_2^{\downarrow\downarrow} \alpha_3^{\uparrow\uparrow} \alpha_4^{\uparrow\uparrow} \alpha_5^{\downarrow\downarrow} |0\rangle + \\ &|\alpha_1^{\uparrow\uparrow} \alpha_2^{\uparrow\uparrow} \alpha_3^{\downarrow\downarrow} \alpha_4^{\downarrow\downarrow} \alpha_5^{\uparrow\uparrow} |0\rangle + |\alpha_1^{\uparrow\uparrow} \alpha_2^{\uparrow\uparrow} \alpha_3^{\downarrow\downarrow} \alpha_4^{\uparrow\uparrow} \alpha_5^{\downarrow\downarrow} |0\rangle + |\alpha_1^{\uparrow\uparrow} \alpha_2^{\uparrow\uparrow} \alpha_3^{\uparrow\uparrow} \alpha_4^{\downarrow\downarrow} \alpha_5^{\downarrow\downarrow} |0\rangle \} \end{aligned} \quad (3.96)$$

Αφού γνωρίζουμε την ακριβή έκφραση της  $|\Theta_{3/2}^{5/2}\rangle$  μπορούμε να την αντικαταστήσουμε στην (3.91) και να τη λύσουμε ως προς  $|\Theta_{3/2}^{3/2}\rangle$ .

$$\begin{aligned} |\Theta_{3/2}^{3/2}\rangle &= \sqrt{\frac{1}{10}} \{ \alpha_1^{\uparrow\uparrow} \alpha_2^{\uparrow\uparrow} \alpha_3^{\uparrow\uparrow} \alpha_4^{\uparrow\uparrow} \alpha_5^{\downarrow\downarrow} + \alpha_1^{\uparrow\uparrow} \alpha_2^{\uparrow\uparrow} \alpha_3^{\uparrow\uparrow} \alpha_4^{\downarrow\downarrow} \alpha_5^{\uparrow\uparrow} \} |0\rangle + \frac{-2}{\sqrt{30}} \{ \alpha_1^{\uparrow\uparrow} \alpha_2^{\uparrow\uparrow} \alpha_3^{\downarrow\downarrow} \alpha_4^{\uparrow\uparrow} \alpha_5^{\uparrow\uparrow} |0\rangle + \\ &\alpha_1^{\uparrow\uparrow} \alpha_2^{\downarrow\downarrow} \alpha_3^{\uparrow\uparrow} \alpha_4^{\uparrow\uparrow} \alpha_5^{\uparrow\uparrow} |0\rangle + \alpha_1^{\downarrow\downarrow} \alpha_2^{\uparrow\uparrow} \alpha_3^{\uparrow\uparrow} \alpha_4^{\uparrow\uparrow} \alpha_5^{\uparrow\uparrow} |0\rangle \} \end{aligned} \quad (3.97)$$

Στη συνέχεια, δρώντας με τον  $S^-$  στα 2 μέλη της παραπάνω εξίσωσης μπορούμε να προσδιορίσουμε την κατάσταση  $|\Theta_{1/2}^{3/2}\rangle$ :

$$\begin{aligned}
|\Theta_{1/2}^{3/2}\rangle &= 0.63246\{\alpha_1^\uparrow\alpha_2^\uparrow\alpha_3^\uparrow\alpha_4^\downarrow\alpha_5^\downarrow\}|0\rangle \\
&\quad -0.42164\{\alpha_1^\downarrow\alpha_2^\downarrow\alpha_3^\uparrow\alpha_4^\uparrow\alpha_5^\downarrow + \alpha_1^\downarrow\alpha_2^\downarrow\alpha_3^\uparrow\alpha_4^\uparrow\alpha_5^\uparrow\}|0\rangle \\
&\quad +0.10541\{\alpha_1^\downarrow\alpha_2^\uparrow\alpha_3^\uparrow\alpha_4^\downarrow\alpha_5^\uparrow + \alpha_1^\downarrow\alpha_2^\uparrow\alpha_3^\uparrow\alpha_4^\uparrow\alpha_5^\downarrow + \alpha_1^\uparrow\alpha_2^\downarrow\alpha_3^\uparrow\alpha_4^\downarrow\alpha_5^\uparrow + \\
&\quad \alpha_1^\uparrow\alpha_2^\downarrow\alpha_3^\uparrow\alpha_4^\uparrow\alpha_5^\downarrow + \alpha_1^\uparrow\alpha_2^\uparrow\alpha_3^\downarrow\alpha_4^\downarrow\alpha_5^\uparrow + \alpha_1^\uparrow\alpha_2^\uparrow\alpha_3^\downarrow\alpha_4^\uparrow\alpha_5^\downarrow\}|0\rangle \quad (3.98)
\end{aligned}$$

Έτσι από την αρχική εξίσωση (3.85) μπορούμε πια να προσδιορίσουμε τη  $|\Theta_{1/2}^{1/2}\rangle$ :

$$\begin{aligned}
|\Theta_{1/2}^{1/2}\rangle &= 0.7071\{\alpha_1^\uparrow\alpha_2^\uparrow\alpha_3^\uparrow\alpha_4^\downarrow\alpha_5^\downarrow\}|0\rangle + \\
&\quad 0.2357\{\alpha_1^\downarrow\alpha_2^\downarrow\alpha_3^\uparrow\alpha_4^\uparrow\alpha_5^\uparrow + \alpha_1^\downarrow\alpha_2^\uparrow\alpha_3^\downarrow\alpha_4^\uparrow\alpha_5^\uparrow + \alpha_1^\uparrow\alpha_2^\downarrow\alpha_3^\downarrow\alpha_4^\uparrow\alpha_5^\uparrow \\
&\quad -\alpha_1^\downarrow\alpha_2^\uparrow\alpha_3^\uparrow\alpha_4^\downarrow\alpha_5^\uparrow - \alpha_1^\downarrow\alpha_2^\uparrow\alpha_3^\uparrow\alpha_4^\uparrow\alpha_5^\downarrow - \alpha_1^\uparrow\alpha_2^\downarrow\alpha_3^\uparrow\alpha_4^\downarrow\alpha_5^\uparrow \\
&\quad -\alpha_1^\uparrow\alpha_2^\downarrow\alpha_3^\uparrow\alpha_4^\uparrow\alpha_5^\downarrow - \alpha_1^\uparrow\alpha_2^\uparrow\alpha_3^\downarrow\alpha_4^\downarrow\alpha_5^\uparrow - \alpha_1^\uparrow\alpha_2^\uparrow\alpha_3^\downarrow\alpha_4^\uparrow\alpha_5^\downarrow\}|0\rangle
\end{aligned}$$

Να σημειώσουμε εδώ ότι ο μεγαλύτερος συντελεστής σε όλες τις  $|\Theta_{M'}^S\rangle$  εμφανίζεται να είναι αυτός της αρχικής προς ανάλυση SD, δηλαδή της  $|X_{1/2}\rangle = \alpha_1^\uparrow\alpha_2^\uparrow\alpha_3^\uparrow\alpha_4^\downarrow\alpha_5^\downarrow|0\rangle$  εκτός από την περίπτωση που οι συντελεστές όλων των οριζουσών είναι ίδιοι (όπως στην περίπτωση της  $|\Theta_{1/2}^{5/2}\rangle$ ).

Όπως διαπιστώνεται από τα παραπάνω η χρήση της δεύτερης κβάντωσης διευκολύνει όλη την διαδικασία ανάπτυξης μιας ορίζουσας Slater σε ιδιοκαταστάσεις του  $S^2$  γιατί η SD αναπαρίσταται ως απλό γινόμενο κι όχι ως άθροισμα γινομένων. Έτσι η ανάλυση σε ιδιοκαταστάσεις μπορεί να εφαρμοστεί με ευκολία σε οποιαδήποτε ορίζουσα ανεξαρτήτως της τιμής του  $S_z$  της και από τον αριθμό των ηλεκτρονίων. Ενώ η διαδικασία του παραδείγματος φαίνεται πολύπλοκη με τον κώδικα που αναπτύξαμε γίνεται πολύ γρήγορα και εύκολα.

### 3.7.1 Διερεύνηση ύπαρξης ιδιοκατάστασης μικρότερης ενέργειας από την UHF

Στην παρούσα προσέγγιση, αναλύεται η ελαχιστοποιούσα  $|\Phi_M\rangle$  σε γραμμικό συνδυασμό ιδιοκαταστάσεων του  $\mathbf{S}^2$ :

$$|\Phi_M\rangle = \sum_{S=M}^{N'/2} C_M^S |\Psi_M^S\rangle. \quad (3.99)$$

όπου  $M \leq N' \leq N$  και  $N'/2$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που οι μονοηλεκτρονικές τους κυματοσυναρτήσεις δεν έχουν επικάλυψη μονάδα με κάποιο αντίθετου σπιν, δηλαδή ο αριθμός των μη διπλά κατειλημμένων τροχιακών. Θα δείξουμε ότι υπάρχει τουλάχιστον μία ιδιοκατάσταση  $|\Psi_M^S\rangle$  με ενέργεια μικρότερη ή ίση με αυτή της UHF[44]. Έχουμε,

$$\begin{aligned} E(\Phi_M) = \langle \Phi_M | H | \Phi_M \rangle &= \sum_{S=M}^{N'/2} |C_M^S|^2 \langle \Psi_M^S | H | \Psi_M^S \rangle \\ &\geq \sum_{S=M}^{N'/2} |C_M^S|^2 \langle \Psi_M^{S'} | H | \Psi_M^{S'} \rangle, \end{aligned} \quad (3.100)$$

όπου

$$\langle \Psi_M^{S'} | H | \Psi_M^{S'} \rangle = \min \langle \Psi_M^S | H | \Psi_M^S \rangle. \quad (3.101)$$

Όμως, η κυματοσυνάρτηση  $|\Phi_M\rangle$  είναι κανονικοποιημένη

$$\sum_{S=M}^{N'/2} |C_M^S|^2 = 1 \quad (3.102)$$

οπότε έχουμε ότι

$$E(\Phi_M) \geq \langle \Psi_M^{S'} | H | \Psi_M^{S'} \rangle. \quad (3.103)$$

Έτσι αν αναλύσουμε την  $|\Phi_M\rangle$  σύμφωνα με την (3.99) μπορούμε να βρούμε μια καλύτερη ελαχιστοποιούσα κατάσταση για τη Χαμιλτονιανή. Να υπενθυμίσουμε εδώ

ότι η ενέργεια UHF αποτελεί άνω φράγμα της πραγματικής ενέργεια του υπό μελέτη συστήματος, άρα όταν κάποια από τις αναλυόμενες ιδιοκαταστάσεις δίνει χαμηλότερη ενέργεια η κατάσταση αυτή μπορεί να χαρακτηριστεί ως καλύτερη προσέγγιση για τη βασική κατάσταση του συστήματος. Επιπλέον, αυτή η κατάσταση έχει τις σωστές ιδιότητες μετασχηματισμού, δηλαδή μετασχηματίζεται σύμφωνα με τη μη αναγώγιμη αναπαράσταση της ομάδας συμμετρίας των στροφών στο χώρο των σπιν της Χαμιλτονιανής.

Στην πράξη δε μπορεί κανείς να πάρει μικρότερη ενέργεια από την UHF στις εξής περιπτώσεις:

1. Όταν η ορίζουσα  $|\Phi_M\rangle$  που προκύπτει από την UHF είναι ήδη ιδιοκατάσταση του  $\mathbf{S}^2$ , δηλαδή όταν δεν έχουμε μόλυνση του σπιν. Στην περίπτωση αυτή η ορίζουσα που προκύπτει από την UHF ταυτίζεται με αυτή που προκύπτει από τη RHF. Στην πράξη, κάτι τέτοιο μπορεί να συμβεί σε συστήματα κλειστού φλοιού και για ενδοατομικές αποστάσεις ισορροπίας. Στα συστήματα ανοικτού φλοιού έχουμε πάντα μόλυνση του σπιν ακόμη και στην ισορροπία όπως δείξαμε προηγούμενα.
2. Όταν παρότι έχουμε μόλυνση του σπιν οι ιδιοκαταστάσεις  $|\Psi_M^S\rangle$  στις οποίες αναλύεται η  $|\Phi_M\rangle$  UHF παρουσιάζουν εκφυλισμό. Στην πράξη κάτι τέτοιο μπορεί να συμβεί στις περιοχές που έχει διαχωριστεί το μόριο στα άτομα από τα οποία αποτελείται.

Να σημειώσουμε εδώ ότι όσο περισσότερο διαφέρει μια μη περιορισμένη  $|\Phi_M\rangle$  από την αντίστοιχη περιορισμένη τόσο ο συντελεστής  $C_M^M$  που προκύπτει από την ανάλυση  $|\Phi_M\rangle = \sum_{S=M}^{N'/2} C_M^S |\Psi_M^S\rangle$  έχει μικρότερο βάρος. Η  $|\Psi_M^M\rangle$  περιέχει με μικρότερο βάρος μια ορίζουσα με  $S = M$ . Τότε παρατηρούμε ότι η διόρθωση στην ενέργεια που μπορεί να προκύψει είναι μεγαλύτερη (εκτός κι αν έχουμε εκφυλισμό όπως αναφέραμε παραπάνω).





## Κεφάλαιο 4

# Εφαρμογή της μεθοδολογίας ανάλυσης σε ιδιοκαταστάσεις του $S^2$

### 4.1 Εισαγωγή

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, απαραίτητο βήμα για την εφαρμογή της μεθοδολογίας μας είναι η εύρεση της βασικής κατάστασης Hartree-Fock. Η βασική κατάσταση Hartree-Fock είναι η ορίζουσα Slater που ελαχιστοποιεί το συναρτησιακό της ενέργειας. Από την ελαχιστοποίηση αυτή προκύπτουν οι εξισώσεις Hartree-Fock για τις μονοηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις, οι οποίες είναι μη γραμμικές. Η μη γραμμικότητα οφείλεται στο ότι οι εξισώσεις περιέχουν τη μήτρα πυκνότητας, η οποία εξαρτάται με τη σειρά της από τις μονοηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις, δηλαδή από τη λύση των εξισώσεων. Έτσι, το πρόβλημα λύνεται με τη λεγόμενη αυτοσυνεπή διαδικασία, δηλαδή, κάνοντας μια αρχική υπόθεση για τις μονοηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις, λύνει κανείς τις εξισώσεις και με τις νέες κυματοσυναρτήσεις φτιάχνει εκ νέου τις εξισώσεις και βρίσκει νέες λύσεις. Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται μέχρι οι κυματοσυναρτήσεις εισόδου να γίνουν ίδιες με αυτές της εξόδου

(στην πράξη υπάρχουν διάφορα κριτήρια για αυτό). Την ίδια διαδικασία ακολουθεί κανείς για τις εξισώσεις Kohn-Sham.

Στη μεθοδολογία που αναπτύξαμε, όπως φαίνεται στο προηγούμενο κεφάλαιο, όλα τα βήματα είναι κλειστού τύπου. Έτσι, από την ορίζουσα Slater που βρέθηκε ως βασική κατάσταση Hartree-Fock ή Kohn-Sham παράγουμε αναλυτικά τις ιδιοκαταστάσεις του  $\mathbf{S}^2$ . Τα χρησιμοποιηθέντα συναρτησιακά ανταλλαγής και συσχέτισης είναι το PBE[49], BLYP[50], B3LYP[51] και VWN[52] συσχέτισης με Hartree-Fock όρο ανταλλαγής. Ακολούθως υπολογίζουμε τις αντίστοιχες ενέργειες  $\langle \Psi_M^S | H | \Psi_M^S \rangle$  για την περίπτωση των λύσεων της Hartree-Fock.

Για όλα τα φυσικά συστήματα που έγινε εφαρμογή της μεθοδολογίας βρέθηκε το βάρος της συνιστώσας  $|\Psi_M^M\rangle$  κατάστασης καθώς και τα βάρη των οριζουσών που την απαρτίζουν για τα διάφορα DFT συναρτησιακά ώστε να γίνει σύγκριση με τα αντίστοιχα Hartree-Fock αποτελέσματα. Έτσι, η εγγύτητα των βαρών αυτών με τα αντίστοιχα Hartree-Fock μας δίνει ένα επιπλέον κριτήριο για την ποιότητα της αντίστοιχης Kohn-Sham κυματοσυνάρτησης. Να τονίσουμε εδώ ότι μια Kohn-Sham ορίζουσα δεν αντιστοιχεί σε κυματοσυνάρτηση του πραγματικού συστήματος, όπως η Hartree-Fock αλλά σε ένα σύστημα μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων με την ίδια πυκνότητα με το πραγματικό. Εφαρμογή της μεθοδολογίας έγινε σε μικρά μόρια με σκοπό να επαληθευτεί και υπολογιστικά, αλλά και να μελετηθεί η χρησιμότητά της κι όχι η μελέτη των συστημάτων αυτών αφού υπάρχει ήδη εκτενώς στη βιβλιογραφία.

Στη συνέχεια του κεφαλαίου αυτού εκθέτουμε συνοπτικά κάποια στοιχεία του υπολογιστικού κώδικα Hartree-Fock και του δικού μας και δίνονται αποτελέσματα για τα συστήματα στα οποία έγινε εφαρμογή. Στο τέλος του κεφαλαίου παρατίθενται συμπεράσματα.

## 4.2 Περιγραφή υπολογιστικής διαδικασίας

Για την εφαρμογή της μεθοδολογίας που παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο αναπτύχθηκαν υπολογιστικοί κώδικες στις γλώσσες προγραμματισμού Fortran 90 και Pascal. Ο κώδικας που χρησιμοποιήθηκε για την επίλυση των Hartree-Fock και Kohn-Sham εξισώσεων είναι ο κώδικας ανοικτού λογισμικού GamessUS[53].

Στον κώδικα Hartree-Fock έχουμε διαφορετικές κατηγορίες δεδομένων εισόδου. Μία από αυτές, είναι οι μεταβλητές που σχετίζονται με τη φύση του υπό μελέτη φυσικού συστήματος και πιο συγκεκριμένα ο αριθμός των ηλεκτρονίων και το σπιν ( $M$ ), ο αριθμός των πυρήνων, το φορτίο τους και η μεταξύ τους απόσταση. Μια άλλη κατηγορία είναι παράμετροι που έχουν να κάνουν με την αριθμητική προσέγγιση, όπως η διάσταση και το είδος της βάσης στην οποία αναπτύσσονται τα τροχιακά, δηλαδή ο αριθμός των Γκαουσιανών τα κέντρα και οι εκθέτες της βάσης αυτής καθώς και σταθερές που σχετίζονται με κριτήρια σύγκλισης της αυτοσυνεπούς διαδικασίας SCF. Η αυτοσυνεπής διαδικασία σταματάει όταν οι ενέργειες Hartree-Fock που προκύπτουν από δύο διαδοχικές διαγωνοποιήσεις του πίνακα Fock δε διαφέρουν μεταξύ τους στα όρια της επιθυμητής ακρίβειας. Ο πίνακας Fock είναι αυτός που προκύπτει από τις εξισώσεις Hartree-Fock, όπως έχουμε αναφέρει, όταν εκφράσουμε τις μονοηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις σε κάποια βάση. Ουσιαστικά, όταν αναφερόμαστε στον προσδιορισμό της ορίζουσας Slater συγκεκριμένου συστήματος, εννοούμε τον προσδιορισμό των μονοηλεκτρονικών κυματοσυναρτήσεων που την αποτελούν. Για δεδομένη βάση  $\{\chi_p\}$ , έχουμε να προσδιορίσουμε τους συντελεστές ανάπτυξης πάνω σε αυτή τη βάση. Για την περίπτωση KS ισχύουν τα αντίστοιχα εφόσον προσδιοριστεί το είδος του συναρτησιακού συσχετισμού και ανταλλαγής.

Στη μεθοδολογία που αναπτύχθηκε για την ανάλυση σε ιδιοκαταστάσεις του  $S^2$  των ελαχιστοποιουσών οριζουσών, τα δεδομένα εισόδου είναι οι παράμετροι που σχετίζονται με τη φύση του υπό μελέτη συστήματος που αναφέραμε προηγούμενα

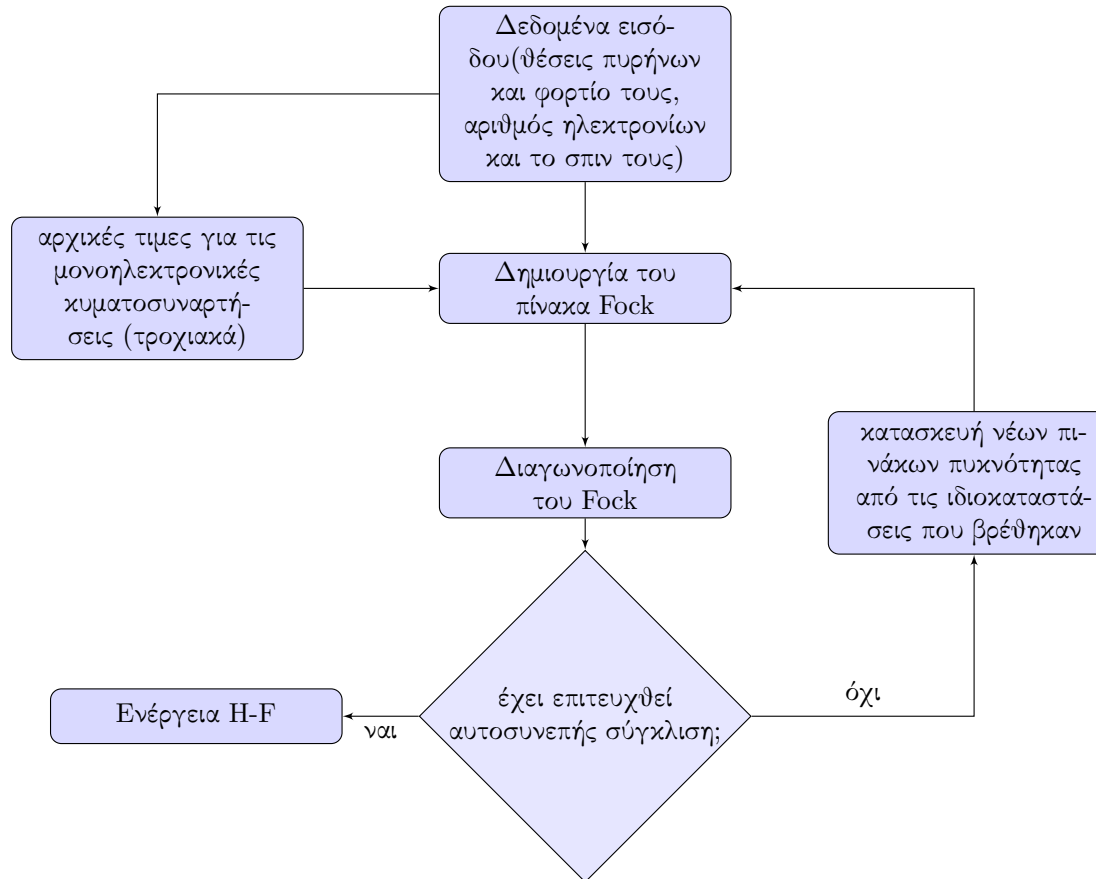
και η ελαχιστοποιούσα ορίζουσα Slater που προέκυψε από τη HF ή KS. Προκειμένου να βρεθούν οι ενέργειες  $\langle \Psi_M^S | H | \Psi_M^S \rangle$  απαιτούνται και τα ολοκληρώματα των διαφόρων όρων της Χαμιλτονιανής με τα στοιχεία της βάσης. Η ελαχιστοποιούσα ορίζουσα ουσιαστικά προσδιορίζεται από τους συντελεστές ανάπτυξης σε μια δεδομένη βάση. Να σημειώσουμε ότι με τον όρο Hartree-Fock αναφερόμαστε στην Unrestricted Hartree-Fock και όχι στη Restricted, αφού στην τελευταία η ορίζουσα που προκύπτει είναι ήδη ιδιοκατάσταση του  $\mathbf{S}^2$ .

Οι εκφράσεις που χρησιμοποιούνται είναι μόνο αναλυτικές, οπότε δεν υπεισέρχονται προβλήματα αριθμητικής ανάλυσης όπως προβλήματα αυτοσυνέπειας. Έτσι, η απουσία επαναληπτικών διαδικασιών αριθμητικής επίλυσης κάνει τη μεθοδολογία υπολογιστικά φτηνή. Αυτό που παίρνουμε σαν δεδομένο εξόδου είναι οι ενέργειες που προκύπτουν από τις ιδιοκαταστάσεις του  $\mathbf{S}^2$ , καθώς και οι ορίζουσες στις οποίες αναπτύσσεται αυτή η ιδιοκατάσταση και οι συντελεστές τους.

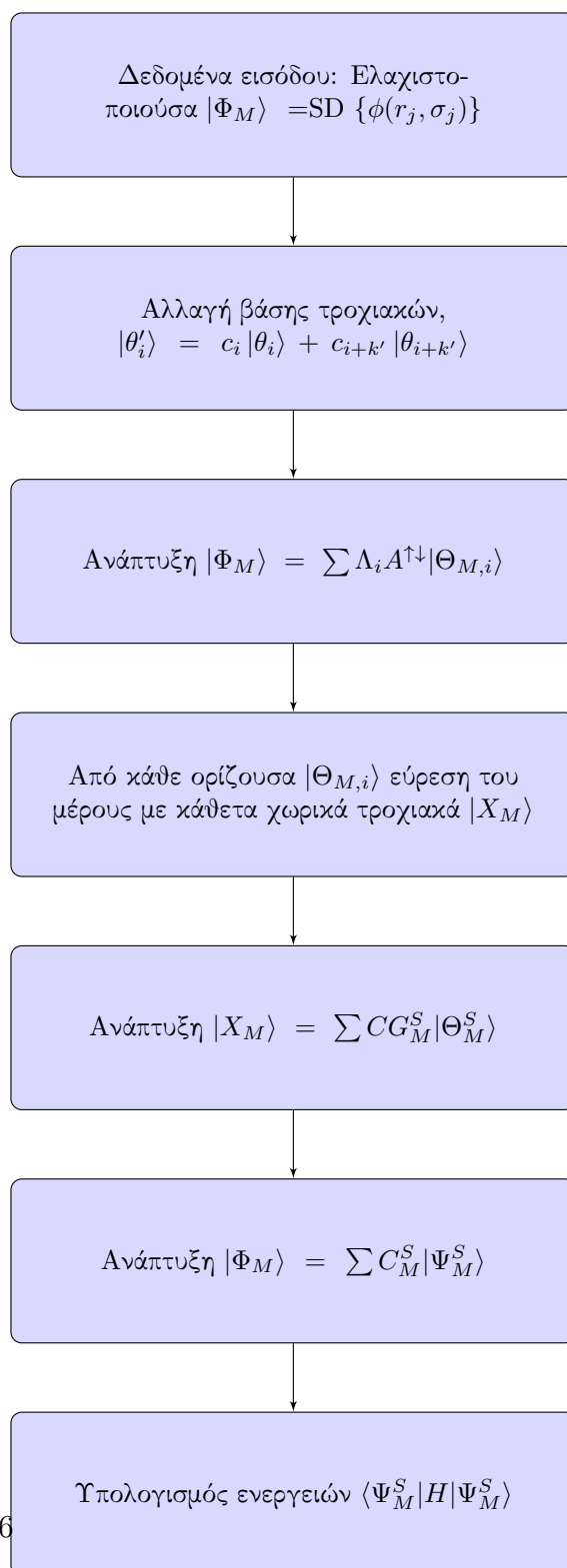
Τέλος, να σημειώσουμε ότι η μεθοδολογία ανάλυσης μιας ορίζουσας σε ιδιοκαταστάσεις του  $\mathbf{S}^2$  που αναπτύχθηκε, είναι εφαρμόσιμη όχι μόνο σε ορίζουσες που έχουν προκύψει από τη βασική κατάσταση Hartree-Fock ή Kohn-Sham, αλλά σε οποιαδήποτε ορίζουσα Slater που μπορεί να αντιστοιχεί σε μια προσέγγιση διεγερμένης κατάστασης.

Παραθέτουμε στη συνέχεια απλοποιημένα διαγράμματα ροής που διαφωτίζουν τη μεθοδολογία Hartree-Fock καθώς και τη δική μας.

Σχήμα 4.1: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής Hartree-Fock



Σχήμα 4.2: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μεθοδολογίας που αναπτύχθηκε



### 4.3 Αποτελέσματα υπολογισμών

Η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε για την ανάλυση σε ιδιοκαταστάσεις του  $S^2$ , η οποία παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, εφαρμόστηκε σε μόρια με ανοιχτό φλοιό (BeH, CH, NH, NH<sub>2</sub>, OH και LiO) και στα μόρια με κλειστό φλοιό (H<sub>2</sub>, LiH, BH) [46], τα οποία επιλέχθηκαν για τον μικρό αριθμό ηλεκτρονίων που έχουν έτσι ώστε οι υπολογισμοί και τα αριθμητικά λάθη να μπορούν να ελεγχθούν εύκολα. Με τον όρο μόρια ανοικτού φλοιού εννοούμε αυτά που ο αριθμός των ηλεκτρονίων τους με σπιν κάτω διαφέρει από αυτόν με σπιν πάνω, ενώ κλειστού αυτά που ο αντίστοιχος αριθμός είναι ίδιος οπότε έχουν  $M = 0$ . Οι βάσεις πάνω στην οποία αναπτύχθηκαν τα μοριακά τροχιακά είναι τα γκαουσιανού τύπου σύνολα βάσεων του που αναπτύχθηκαν από τον Dunning και τους συνεργάτες του [55] cc-pVDZ, cc-pVQZ και aug-cc-pVDZ. Υπολογισμοί ενεργειών πραγματοποιήθηκαν για διάφορες ενδοατομικές αποστάσεις.

Να σημειωθεί εδώ ότι με τη χρήση των «αντίστοιχων» τροχιακών ελαχιστοποιείται ο αριθμός των SDs στις οποίες μπορεί να αναλυθεί η αρχική. Έτσι, για το H<sub>2</sub> μπορεί να αναπτυχθεί σε άθροισμα μόλις 2 SDs ενώ αν γινόταν χρήση μοριακών τροχιακών ο αντίστοιχος αριθμός θα ήταν όσο η διάσταση της βάσης, π.χ. στην περίπτωση της cc-pVQZ βάσης θα ήταν 60.

Οι υπολογισμοί των ενεργειών UHF, RHF, CISD και DFT έχουν γίνει με το υπολογιστικό πακέτο Gamess US [53]. Τα διαγράμματα ισοπυκνότητας (contours) έγιναν με το εμπορικό πρόγραμμα Gaussian [54]. Οι μονάδες μέτρησης που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι οι ατομικές μονάδες (atomic units ή συντομογραφικά a.u.)

Η RHF δίνει μεγαλύτερη ή ίση ενέργεια με την UHF γιατί στην πρώτη η ελαχιστοποίηση του συναρτησιακού  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$  γίνεται σε μικρότερο υπόχωρο από ότι στη δεύτερη αφού περιοριζόμαστε σε ορίζουσες με υποχρεωτικά ίδια χωρικά μέρη για τα τροχιακά με σπιν πάνω και κάτω. Η ενέργεια που υπολογίσαμε από μια κατάσταση ολικού σπιν, είτε θα δίνει ενέργεια μικρότερη από την UHF είτε ίση όπως

δείξαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Αναγκαία συνθήκη για να πάρουμε μικρότερη ενέργεια από την UHF (αλλά όχι και ικανή) είναι η UHF να μη συμπίπτει με την RHF. Η CISD όπως είναι αναμενόμενο δίνει χαμηλότερη ενέργεια και από τη HF και από την ενέργεια που έχει προκύψει από την ιδιοκατάσταση του ολικού σπιν αφού πέρα από την αρχική διαγωνιοποίηση για να εξαχθούν τα βέλτιστα τροχιακά γίνεται βελτιστοποίηση ως προς τους συντελεστές κάθε ορίζουσας Slater. Όλες οι προσεγγίσεις που αναφέρθηκαν βασίζονται στην αρχή μεταβολών συνεπώς όσο χαμηλότερη ενέργεια παίρνει κανείς τόσο καλύτερη είναι η προσέγγιση.

Για κάθε μόριο, δίνεται ένας πίνακας που έχει για διάφορες τιμές ενδοατομικών αποστάσεων, τις ενέργειες που προκύπτουν από την πλήρη ανάλυση σε ιδιοκαταστάσεις της αντίστοιχης ορίζουσας, καθώς και τους συντελεστές βάρους της κάθε κατάστασης. Όπως μπορεί να διαπιστώσει κανείς ο γραμμικός συνδυασμός όλων των ενεργειών με το αντίστοιχο βάρος της κάθε ιδιοκατάστασης δίνει την ενέργεια UHF. Επιπλέον, δίνεται κι ένας δεύτερος πίνακας με το βάρος της κατάστασης  $|\Psi_M^M\rangle$  και των συνιστωσών ορίζουσών της. Για λόγους οικονομίας χώρου και καλύτερης παρουσίασης έχουν παραλειφθεί ορίζουσες με αμελητέα βάρη.

Επιλέχθηκε να γίνει πιο παραστατική παρουσίαση των αποτελεσμάτων για ένα μόριο κλειστού φλοιού,  $H_2$ , και ένα ανοικτού φλοιού,  $BeH$ .

### 4.3.1 Αποτελέσματα για το $H_2$

Για το  $H_2$ , (που έχει ένα ηλεκτρόνιο με σπιν πάνω κι ένα με σπιν κάτω) βρέθηκε η SD  $|\Phi_0\rangle$  που προκύπτει από την UHF και εκφράστηκε συναρτήσει των αντίστοιχων τροχιακών,

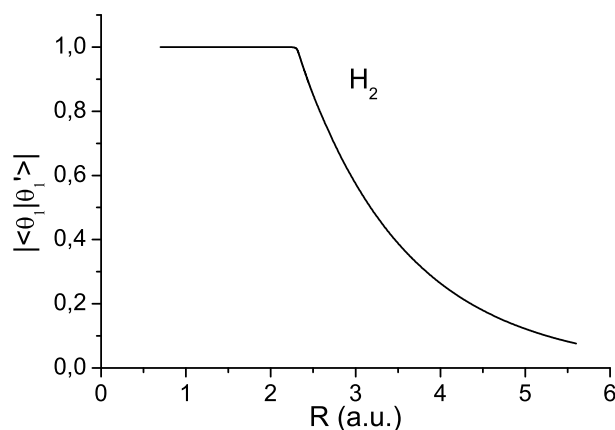
$$|\theta_1^\uparrow; \theta_1^\downarrow\rangle = c_1 |\theta_1^\uparrow; \theta_1^\downarrow\rangle + c_2 |\theta_1^\uparrow; \theta_2^\downarrow\rangle \quad (4.1)$$

όπου  $c_1 = |\langle \theta_1' | \theta_1 \rangle|$  και  $c_2 = |\langle \theta_1' | \theta_2 \rangle|$ . Υπολογίστηκε η απόλυτη τιμή της επικάλυψης των αντίστοιχων τροχιακών συναρτήσεων της ενδοατομικής απόστασης. Όταν οι

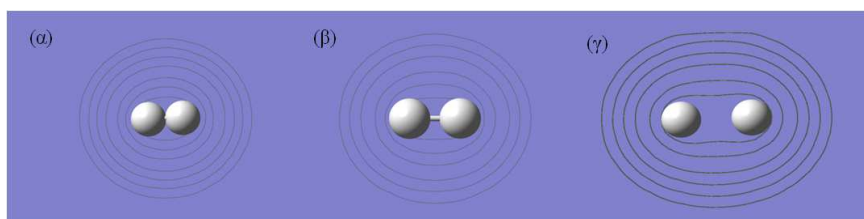


δύο πυρήνες βρίσκονται σε αποστάσεις μικρότερες από την ισορροπία του μορίου ( $R < 1.4$  a.u.) αλλά και για αποστάσεις μεγαλύτερες από αυτήν μέχρι και 2.3 a.u. η επικάλυψη  $|\langle \theta'_1 | \theta_1 \rangle|$  είναι ίση με τη μονάδα (βλέπε Σχήμα 4.3). Αυτό είναι εμφανές και από τις καμπύλες ισοπυκνότητας του ηλεκτρονίου με σπιν πάνω και σπιν κάτω για τρεις διαφορετικές αποστάσεις των πυρήνων (μία μικρότερη της ισορροπίας, μια στην ισορροπία και μια μεγαλύτερη αυτής αλλά μικρότερη των 2.3a.u.) όπου συμπίπτουν (βλέπε Σχήμα 4.4).

**Σχήμα 4.3:** Απόλυτη τιμή της επικάλυψης  $|\langle \theta'_1 | \theta_1 \rangle|$  ανάμεσα στα αντίστοιχα τροχιακά του  $H_2$  με την ενδοατομική απόσταση.



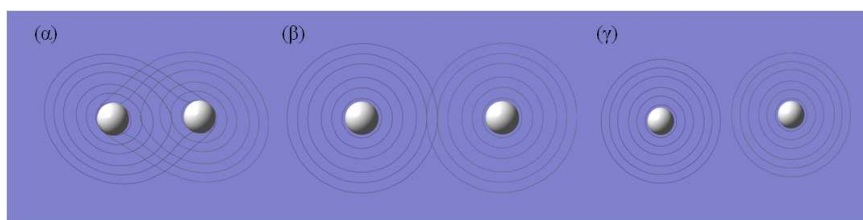
**Σχήμα 4.4:** Καμπύλες ισοπυκνότητας των ηλεκτρονίων με σπιν πάνω (μοβ) και σπιν κάτω (πράσινο) για το  $H_2$  για διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις (α)  $R = 1.1$ , (β)  $R = 1.387$  (γ)  $R = 2.2$



Για ενδοατομικές αποστάσεις μεγαλύτερες των 2.3 a.u. η επικάλυψη  $|\langle \theta'_1 | \theta_1 \rangle|$

των τροχιακών με σπιν πάνω και κάτω αρχίζει να μειώνεται. Αυτό οφείλεται στο ότι το ηλεκτρόνιο με σπιν πάνω αρχίζει να εντοπίζεται στην περιοχή του ενός πυρήνα Υδρογόνου ενώ το ηλεκτρόνιο με σπιν κάτω στην περιοχή του άλλου πυρήνα. Η συμπεριφορά των ηλεκτρονίων αυτή φαίνεται και στα σχήματα 4.5 (α) και (β).

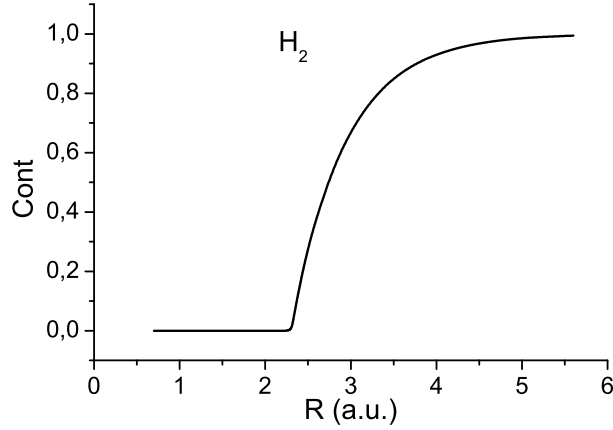
**Σχήμα 4.5:** Καμπύλες ισοπυκνότητας των ηλεκτρονίων με σπιν πάνω (μοβ) και σπιν κάτω (πράσινο) για το  $H_2$  για διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις (α)  $R = 3.2$ , (β)  $R = 4.8$  (γ)  $R = 5.6$



Για πολύ μεγάλες αποστάσεις όπου το μόριο είναι πια διαχωρισμένο ουσιαστικά στα δύο άτομα από τα οποία αποτελείται, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.5 (γ), η επικάλυψη  $|\langle \theta'_1 | \theta_1 \rangle|$  είναι μηδενική. Στην περιοχή ενδοατομικών αποστάσεων όπου η επικάλυψη  $|\langle \theta'_1 | \theta_1 \rangle|$  είναι ίση με τη μονάδα, δηλαδή το χωρικό μέρος της μονοηλεκτρονικής κυματοσυνάρτησης με σπιν πάνω ταυτίζεται (εκτός από πιθανό παράγοντα φάσης που δεν παίζει κάποιο ρόλο) με το αντίστοιχο αυτού με σπιν κάτω, η ορίζουσα Slater που παίρνουμε από την UHF είναι ήδη ιδιοκατάσταση του  $S^2$  με  $S = M = 0$  (βλέπε Σχήμα 4.9). Συνεπώς, η μόλυνση του σπιν στην περιοχή αυτή είναι μηδενική όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.6. Στην περιοχή ενδοατομικών αποστάσεων όπου η επικάλυψη  $|\langle \theta'_1 | \theta_1 \rangle|$  είναι μη μηδενική, η ορίζουσα Slater που παίρνουμε από την UHF αποτελεί γραμμικό συνδυασμό μιας singlet ( $S = M = 0$ ) ιδιοκατάστασης,  $|\Psi_0^0\rangle$ , και μιας triplet  $S = 1$ ,  $|\Psi_0^1\rangle$ , δηλαδή ισχύει ότι  $|\Phi_0\rangle = C_0^0 |\Psi_0^0\rangle + C_0^1 |\Psi_0^1\rangle$  και η μόλυνση του σπιν συνεπώς παύει να είναι μηδενική. Η ακριβής έκφραση των ιδιοκαταστάσεων αυτών συναρτήσει των αντίστοιχων τροχιακών είναι η εξής:

$$|\Psi_0^0\rangle = \frac{c_2}{\sqrt{2}} \{ |\theta_1^\uparrow; \theta_2^\uparrow\rangle - |\theta_1^\downarrow; \theta_2^\downarrow\rangle \} + c_1 |\theta_1^\uparrow; \theta_1^\downarrow\rangle \quad (4.2)$$

**Σχήμα 4.6:** Μόλυνση του σπιν του  $H_2$  συναρτήσει της ενδοατομικής απόστασης.



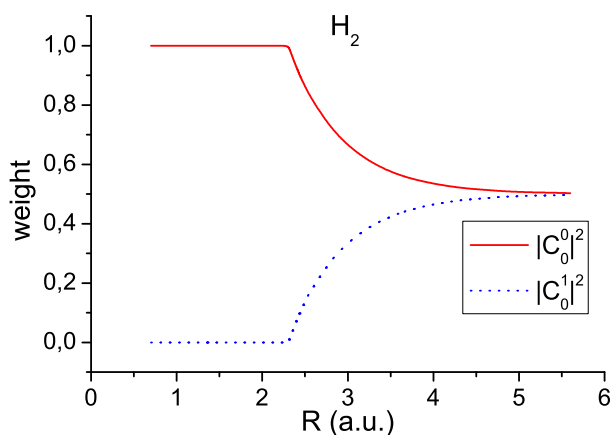
και

$$|\Psi_0^1\rangle = c_2 \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\theta_1^\uparrow; \theta_2^\downarrow\rangle + |\theta_1^\downarrow; \theta_2^\uparrow\rangle \}. \quad (4.3)$$

Το βάρος  $C_0^0$  της ιδιοκατάστασης  $|\Psi_0^0\rangle$  μειώνεται ώσπου για μεγάλες ενδοατομικές αποστάσεις όπου το μόριο διαχωρίζεται ουσιαστικά ισούται με το βάρος  $C_0^1$  της  $|\Psi_0^1\rangle$ .

Υπολογίστηκε για διάφορες ενδοατομικές αποστάσεις η ηλεκτρονική ενέργεια UHF  $E_{e,UHF,R} = \langle \Phi_{0,R} | H | \Phi_{0,R} \rangle$ , των ελαχιστοποιουσών οριζουσών Slater και στη συνέχεια η  $E_{e,0,R}^0 = \langle \Psi_{0,R}^0 | H | \Psi_{0,R}^0 \rangle$  (Σχήμα 4.8), δηλαδή η ενέργεια που αντιστοιχεί στην ιδιοκατάσταση  $|\Psi_{0,R}^0\rangle$  και  $E_{e,0,R}^1 = \langle \Psi_{0,R}^1 | H | \Psi_{0,R}^1 \rangle$  που αντιστοιχεί στην  $|\Psi_{0,R}^1\rangle$ . Με  $H$  συμβολίζουμε την ακριβή Χαμιλτονιανή του συστήματος εκτός από τον όρο που αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση πυρήνα-πυρήνα (τον οποίο όπως έχει αναφερθεί τον υπολογίζουμε κλασικά). Για ενδοατομικές αποστάσεις μικρότερες των 2.3 a.u. που η ορίζουσα Slater UHF αποτελεί ήδη ιδιοκατάσταση του ολικού σπιν με  $S = 0$ , και συνεπώς δε μπορούμε να την αναπτύξουμε περαιτέρω, ισχύει ότι η  $E_{e,UHF}$  είναι

**Σχήμα 4.7:** Βάρος των ιδιοκαταστάσεων του σπιν  $H_2$  συναρτήσει της ενδοατομικής απόστασης. Η συνεχής γραμμή είναι το βάρος  $C_0^0$  της  $\Psi_0^0$  και η διακεκομμένη είναι το βάρος  $C_0^1$  της  $\Psi_0^1$ .

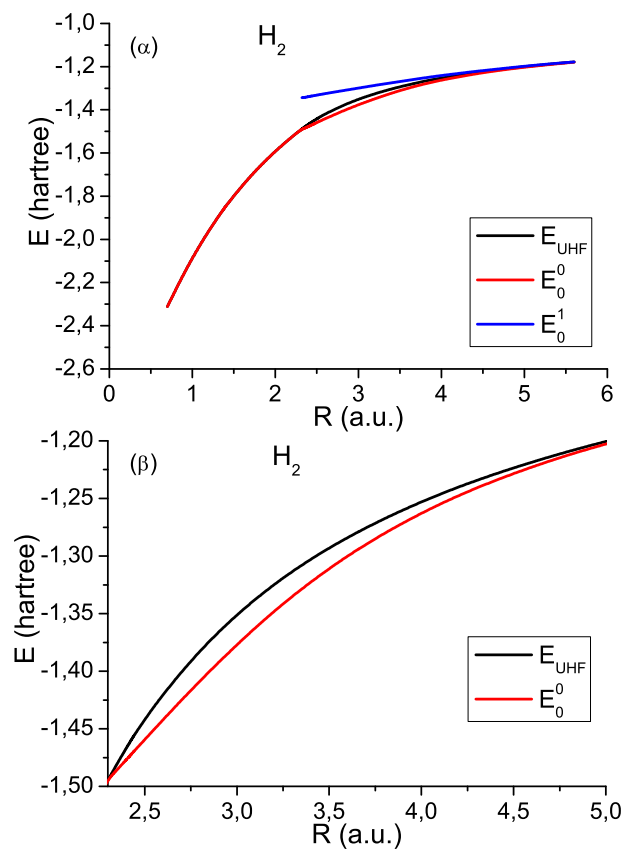


μια  $E_{e,0}^0$ . Για μεγαλύτερες ενδοατομικές αποστάσεις, όπου η μόλυνση του σπιν παύει να είναι μηδενική κι έχουμε διαχωρισμό της  $|\Phi_0\rangle$  σε μια  $|\Psi_{0,R}^0\rangle$  και μια  $|\Psi_{0,R}^1\rangle$ , ισχύει ότι  $E_{e,UHF} = |C_0^0|^2 E_{e,0}^0 + |C_0^1|^2 E_{e,0}^1$ . Στις αποστάσεις αυτές, το βάρος  $|C_0^0|^2$  της  $|\Psi_0^0\rangle$  είναι μεγαλύτερο (βλέπε Σχήμα 4.7). Σε ενδοατομικές αποστάσεις που το μόριο έχει πια διαχωριστεί στα δύο άτομα που το αποτελούν, το βάρος της  $|\Psi_{0,R}^0\rangle$  ισούται με αυτό της  $|\Psi_{0,R}^1\rangle$  και οι ενέργειες  $E_{e,0}^0$  και  $E_{e,0}^1$  συμπίπτουν μεταξύ τους και με την  $E_{UHF}$ .

Στο Σχήμα 4.9 παρουσιάζεται η ολική ενέργεια, ηλεκτρονική συν την ενέργεια της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης των πυρήνων  $E_{nn}$ , όπως προέκυψε από την UHF, την  $E_0^0$ , τη RHF και την ακριβέστερη μέθοδο CISD.

Σε ενδοατομικές αποστάσεις που αντιστοιχούν στην περιοχή ελάχιστης ενέργειας του μορίου όπως μπορεί να δει κανείς η RHF συμπίπτει ακριβώς με την UHF αφού το τροχιακό με σπιν πάνω έχει 100 τις εκατό επικάλυψη με το τροχιακό με σπιν κάτω, όπως έχουμε ήδη αναφέρει. Η ορίζουσα Slater που προκύπτει από τις

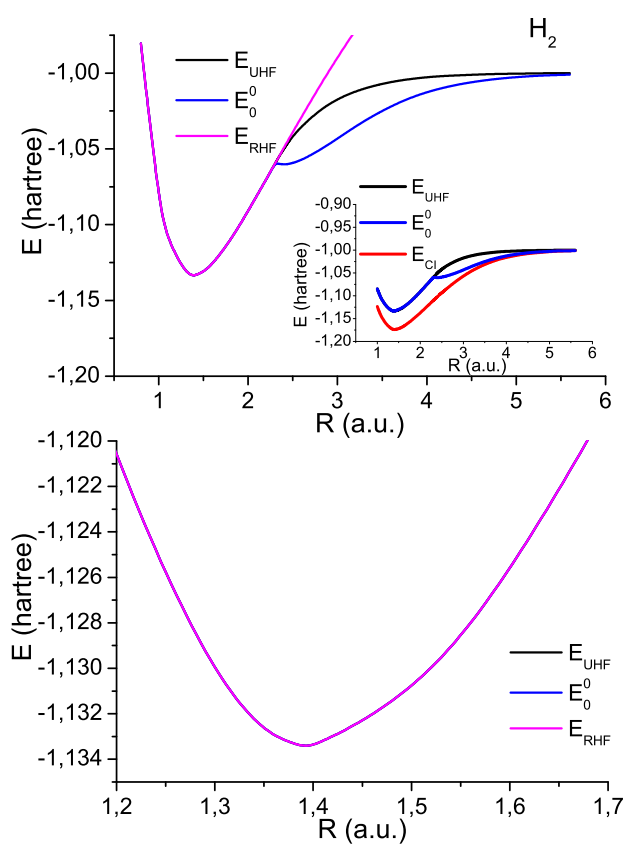
Σχήμα 4.8: Η ηλεκτρονική ενέργεια  $E_{e,0}^0$ ,  $E_{e,0}^1$  και  $E_{e,UHF}$  του  $H_2$



μονοηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις που είναι λύσεις των UHF εξισώσεων για σπιν πάνω και κάτω έχουν ίδια χωρικά μέρη. Συνεπώς η UHF ορίζουσα ταυτίζεται στην ουσία με την RHF ορίζουσα. Από κάποιες ενδοατομικές αποστάσεις και πάνω το κάθε ηλεκτρόνιο αρχίζει να εντοπίζεται σε άλλη περιοχή στο χώρο (το καθένα γύρω από κάθε πυρήνα Υδρογόνου), έτσι τώρα τα τροχιακά που προκύπτουν από την UHF δεν έχουν ίδιο χωρικό μέρος. Έτσι η ορίζουσα RHF αρχίζει να διαφέρει από την UHF και η τελευταία δεν αποτελεί πια ιδιοκατάσταση του  $\mathbf{S}^2$ . Έτσι σε αυτή την περιοχή ενδοατομικών αποστάσεων η ορίζουσα UHF αναλύεται σε δύο ιδιοκαταστάσεις του  $\mathbf{S}^2$ , μια που αντιστοιχεί σε  $S = 0$  και μια που αντιστοιχεί σε  $S = 1$ . Η κατάσταση ελάχιστης ενέργειας είναι αυτή που αντιστοιχεί στο  $S = 0$ . Παρατηρούμε στο Σχήμα 4.9 ότι σε αυτές τις ενδοατομικές αποστάσεις η ενέργεια που παίρνουμε από την  $S = 0$  κατάσταση πλησιάζει αρκετά την ενέργεια CISD. Για μεγάλες ενδοατομικές αποστάσεις, που αντιστοιχούν ουσιαστικά στην κατάσταση διαχωρισμού του μορίου στα δύο άτομα που το αποτελούν, η κατάσταση με  $S = 0$  δίνει την ίδια ενέργεια με την  $S = 1$  και με την UHF. Το δεύτερο ελάχιστο που προκύπτει στην  $E_0^0$  οφείλεται στο ότι η ανάλυση που κάνουμε γίνεται όπως είδαμε στο ηλεκτρονικό μέρος της ενέργειας από μια ενδοατομική απόσταση και μετά και στη συνέχεια μηδενίζεται και πάλι, μεταξύ των δύο μηδενισμών η διόρθωση παρουσιάζει τουλάχιστον ένα μέγιστο (Βλέπε Σχήμα 4.10). Επειδή το μέγιστο αυτό της διόρθωσης παρουσιάζεται για τιμές της ενδοατομικής απόστασης λίγο μεγαλύτερες από αυτές που αρχίζουν οι δύο καμπύλες  $Ee_0^0$  και  $Ee_{UHF}$  να ξεχωρίζουν όταν προσθέσει κανείς και την  $E_{nn}$  παρουσιάζεται ένα τεχνητό ελάχιστο. Έτσι, ενώ έχουμε μια καλύτερη προσέγγιση στην ηλεκτρονική ενέργεια και μια πιο σωστή από άποψη συμμετρίας ηλεκτρονική κυματοσυνάρτηση σε σχέση με τη UHF, έχουμε την παρουσία αυτού του τεχνητού ελάχιστου όταν προσθέσουμε την ενέργεια αλληλεπίδρασης των πυρήνων. Να σημειώσουμε εδώ ότι τους πυρήνες τους αντιμετωπίζουμε κλασικά κι όχι κβαντομηχανικά, οπότε η βελτίωση στο ηλεκτρονι-

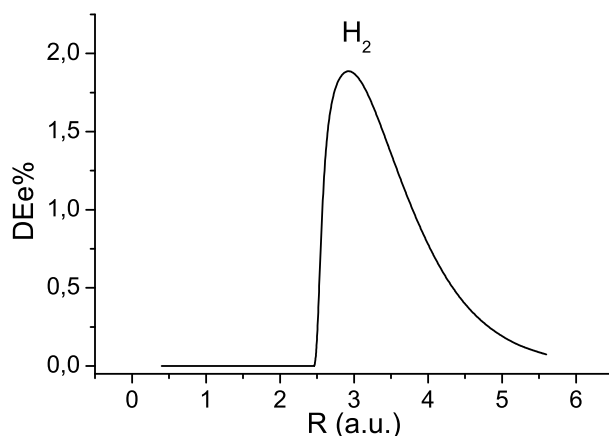
κό κομμάτι της κυματοσυνάρτησης δεν οδηγεί σε βελτίωση και στο πυρηνικό. Το τεχνητό ελάχιστο έχει μόνο την έννοια ότι αλλού η διόρθωση είναι μεγαλύτερη και αλλού μικρότερη κι όχι την έννοια ενός φυσικού φαινομένου.

**Σχήμα 4.9:** Ολική ενέργεια για διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις του  $H_2$  (σε ατομικές μονάδες). Η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στην ενέργεια UHF, η μπλε στην  $E_0^0$  κατάσταση, η μοβ στην RHF και η κόκκινη αντιστοιχεί στη CISD.



Στον Πίνακα 4.1 φαίνονται οι ενέργειες και τα βάρη των συνιστωσών ιδιοκαταστάσεων μιας UHF ορίζουσας  $|\Phi_0\rangle$  που αντιστοιχεί στην κατάσταση ελάχιστης ενέργειας του  $H_2$  για μια ενδοατομική κατάσταση μικρότερη της ισορροπίας, για την ενδοατομική απόσταση ισορροπίας, για μια μεγαλύτερη της ισορροπίας και για

**Σχήμα 4.10:** Η επί τοις εκατό διόρθωση στην ηλεκτρονική ενέργεια  $((E_{e,0}^0 - E_{e,UHF})/(E_{e,UHF})) * 100$  του  $H_2$



μία απόσταση όπου το μόριο έχει ουσιαστικά διαχωριστεί στα δύο άτομα που το αποτελούν. Το άθροισμα  $|C_0^1|^2 + |C_0^0|^2 = 1$  σε κάθε απόσταση αφού η  $|\Phi_0\rangle$  είναι κανονικοποιημένη στη μονάδα, επίσης όπως μπορεί εύκολα να διαπιστώσει κανείς ισχύει πράγματι ότι  $E_{UHF} = |C_0^0|^2 E_0^0 + |C_0^1|^2 E_0^1$ .

**Πίνακας 4.1:** Ενέργειες και βάρη συνιστωσών ιδιοκαταστάσεων του  $H_2$

$R$	$E_{UHF}$	$E_0^0$	$E_0^1$	$ C_0^0 ^2$	$ C_0^1 ^2$
0.9	-1.04429	-1.04429	—	1.0	0
1.4	-1.133607	-1.133607	—	1.0	0
3.4	-1.008310	-1.02805	-0.98022	0.58733	0.41267
5.6	-1.00009	-1.00097	-0.99921	0.50289	0.49711

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζεται το βάρος της  $|\Psi_0^0\rangle$  κατάστασης μιας SD που αντιστοιχεί στην κατάσταση ελάχιστης ενέργειας του  $H_2$  και οι συντελεστές των οριζουσών που αναλύεται η  $|\Psi_0^0\rangle$  όπως υπολογίστηκαν από την UHF και τις UKS: UPBE, UVWN, UBLYP και UB3LYP. Όπως δείξαμε πιο πάνω η  $|\Psi_0^0\rangle$  αναλύεται στις ορίζουσες  $|\theta_1^\uparrow; \theta_1^\downarrow\rangle$ ,  $|\theta_2^\uparrow; \theta_1^\downarrow\rangle$  και  $|\theta_1^\uparrow; \theta_2^\downarrow\rangle$ . Με  $cc^{ii}$  συμβολίζουμε τους συντελεστές



**Πίνακας 4.2:** Το βάρος της  $|\Psi_0^0\rangle$  κατάστασης μιας  $SD$  που αντιστοιχεί στην κατάσταση ελάχιστης του  $H_2$  και οι συντελεστές των οριζουσών που αναλύεται η  $|\Psi_0^0\rangle$  όπως υπολογίστηκαν από την  $UHF$  και τις  $UKS$ :  $UPBE$ ,  $UVWN$ ,  $UBLYP$  και  $UB3LYP$ .

μέθοδος	$R$	$ C_0^0 ^2$	$cc^{11}$	$cc^{21}$	$cc^{12}$
UHF	1.4	1.00000	1.00000	0.00000	0.00000
UHF	4.0	0.53408	0.35722	0.66045	0.66045
UHF	6.0	0.50152	0.07779	0.70496	0.70496
UPBE	1.4	1.00000	1.00000	0.00000	0.00000
UPBE	4.0	0.59509	0.56532	0.58327	0.58327
UPBE	6.0	0.50283	0.10605	0.70312	0.70312
UVWN	1.4	1.00000	1.00000	0.00000	0.00000
UVWN	4.0	0.55803	0.45605	0.62929	0.62929
UVWN	6.0	0.49760	0.09825	0.70711	0.70711
UBLYP	1.4	1.00000	1.00000	0.00000	0.00000
UBLYP	4.0	0.64154	0.66426	0.52856	0.52856
UBLYP	6.0	0.50557	0.14839	0.69928	0.69928
UB3LYP	1.4	1.00000	1.00000	0.00000	0.00000
UB3LYP	4.0	0.60794	0.59590	0.56785	0.56785
UB3LYP	6.0	0.50458	0.13476	0.70066	0.70066

μπροστά από κάθε ορίζουσα, δηλαδή ισχύει ότι

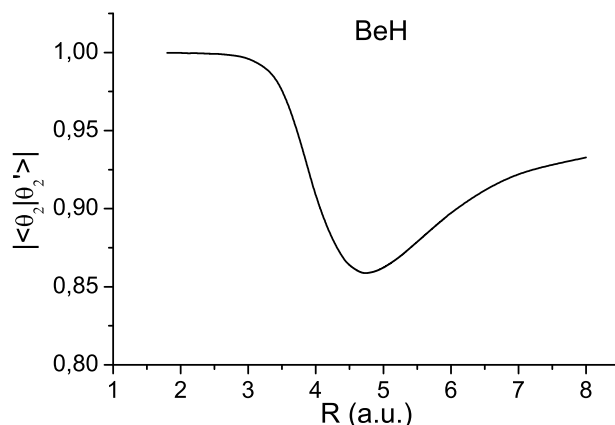
$$|\Psi_0^0\rangle = cc^{11}|\theta_1^\uparrow; \theta_1^\downarrow\rangle + cc^{21}|\theta_2^\uparrow; \theta_1^\downarrow\rangle + cc^{12}|\theta_1^\uparrow; \theta_2^\downarrow\rangle. \quad (4.4)$$

Το άθροισμα των τετραγώνων των συντελεστών  $cc^{ii}$  ισούται με μονάδα ώστε η κυματοσυνάρτηση να είναι κανονικοποιημένη, κάτι που μπορεί εύκολα να επαληθεύσει κανείς εξετάζοντας κάθε γραμμή του Πίνακα 4.2. Όπως παρατηρεί κανείς στην ενδοατομική απόσταση ισορροπίας όλες οι προσεγγίσεις δίνουν μια ορίζουσα  $|\Phi_0\rangle = |\Psi_0^0\rangle = |\theta_1^\uparrow; \theta_1^\downarrow\rangle$ . Σε απόσταση όμως 4 a.u, που έχουν απομακρυνθεί οι δύο πυρήνες Ψδρογόνου, οι Kohn-Sham προσεγγίσεις δίνουν μεγαλύτερο βάρος στην κατάσταση  $|\Psi_0^0\rangle$  λόγω του ότι υπερεκτιμούν το συντελεστή της  $|\theta_1^\uparrow; \theta_1^\downarrow\rangle$  σε σχέση με την  $UHF$ , τείνουν δηλαδή να υπερεκτιμούν την επικάλυψη  $|\langle \theta_1^\uparrow | \theta_1^\downarrow \rangle|$  μεταξύ των τροχιακών με σπιν πάνω και σπιν κάτω. Αυτό σημαίνει ότι οι Kohn-Sham προσεγγίσεις δε «βλέπουν» ότι σε αυτή την ενδοατομική απόσταση το κάθε ηλεκτρόνιο τείνει να

εντοπιστεί στην περιοχή του ενός πυρήνα κι όχι να καταλαμβάνει μια ενιαία περιοχή με το άλλο γύρω κι από τους δύο πυρήνες. Αυτό το πρόβλημα, σε μικρότερο βαθμό, εξακολουθούν να το έχουν οι Kohn-Sham προσεγγίσεις και για την απόσταση 6 a.u, όπου το μόριο έχει ουσιαστικά διαχωριστεί στα δύο άτομα από τα οποία αποτελείται. Μεταξύ όμως των Kohn-Sham προσεγγίσεων το φαινόμενο αυτό δεν είναι το ίδιο έντονο. Το συναρτησιακό VWN δίνει πιο κοντινά αποτελέσματα σε αυτά της UHF, πράγμα αναμενόμενο γιατί χρησιμοποιείται η έκφραση του Hartree-Fock exchange. Αμέσως πιο κοντινά στα αποτελέσματα της UHF είναι αυτά που παίρνει με το UPBE (UPBE exchange+UPBE correlation), ενώ τα αποτελέσματα που δίνει η B3LYP (που έχει συνδυασμό του Becke Slater και Hartree-Fock exchange και του LYP correlation) ακολουθούν σε ποιότητα. Η BLYP (Becke exchange + LYP correlation) είναι αυτό που δίνει τα χειρότερα αποτελέσματα από τις εξεταζόμενες Kohn-Sham προσεγγίσεις όσον αφορά τη συμπεριφορά της αντίστοιχης κυματοσυνάρτησης σε διάφορες ενδοατομικές αποστάσεις.

Η βάση που χρησιμοποιήθηκε σε όλους τους υπολογισμούς για το  $H_2$  είναι η cc-pVQZ.

**Σχήμα 4.11:** Απόλυτη τιμή της επικάλυψης  $|\langle \theta'_2 | \theta_2 \rangle|$  ανάμεσα στα «αντίστοιχα» τροχιακά του BeH με την ενδοατομική απόσταση.



### 4.3.2 Αποτελέσματα για το BeH

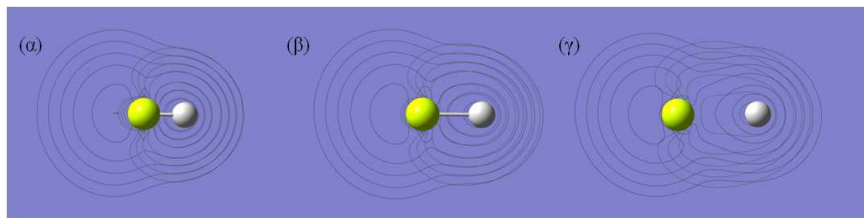
Το BeH έχει τρία ηλεκτρόνια με σπιν πάνω και 2 με σπιν κάτω, έχει δηλαδή ανοιχτό φλοιό και  $S_Z = \frac{1}{2}$ . Η ορίζουσα Slater UHF ως προς τα «αντίστοιχα» τροχιακά έχει την ακόλουθη μορφή, αν λάβει κανείς υπόψιν ότι για όλες τις ενδοατομικές αποστάσεις ισχύει ότι:  $|\langle \theta_1 | \theta'_1 \rangle| \simeq 1$

$$\left| \theta_1^\uparrow, \theta_2^\uparrow, \theta_3^\uparrow; \theta_1^\downarrow, \theta_2^\downarrow \right\rangle = c_2 \left| \theta_1^\uparrow, \theta_2^\uparrow, \theta_3^\uparrow; \theta_1^\downarrow, \theta_2^\downarrow \right\rangle + c_5 \left| \theta_1^\uparrow, \theta_2^\uparrow, \theta_3^\uparrow; \theta_1^\downarrow, \theta_5^\downarrow \right\rangle \quad (4.5)$$

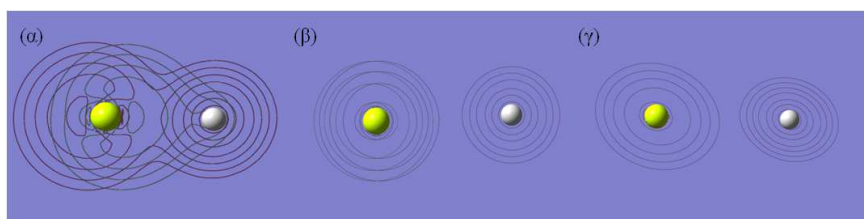
όπου  $c_2 = |\langle \theta'_2 | \theta_2 \rangle|$  και  $c_5 = |\langle \theta'_2 | \theta_5 \rangle|$ .

Τα εσωτερικά ηλεκτρόνια ( $1s^2$ ) σχηματίζουν «ζευγάρι» (ίδιο χωρικό μέρος για αντίθετο σπιν) για όλες τις ενδοατομικές αποστάσεις  $R$  και στην ουσία είναι τα  $1s^2$  τροχιακά του ατόμου του Be που έλκονται δυνατά από τον πυρήνα του. Η επικάλυψη,  $|c_2(\mathbf{R})| = |\langle \theta_2 | \theta'_2 \rangle|$ , που παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.11, του επόμενου ζευγαριού τροχιακών ( $2s^2$ ), όταν ο πυρήνας του Υδρογόνου είναι στην άμεση γει-

**Σχήμα 4.12:** Καμπύλες ισοπυκνότητας των ηλεκτρονίων με σπιν πάνω (μοβ) και σπιν κάτω (πράσινο) για το BeH για διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις (α)  $R = 1.8$  (β)  $R = 2.532$  (γ)  $R = 3.5$



**Σχήμα 4.13:** Καμπύλες ισοπυκνότητας των ηλεκτρονίων με σπιν πάνω (μοβ) και σπιν κάτω (πράσινο) για το BeH για διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις (α)  $R = 5.0$ , (β)  $R = 7.2$  (γ)  $R = 8.0$



νίαση του πυρήνα του Βηρυλλίου, είναι μεγαλύτερη από 0.9999. Αυτό οφείλεται στο ότι για μικρές αποστάσεις  $R$  το εξωτερικό δυναμικό το οποίο βλέπουν τα ηλεκτρόνια είναι σαν αυτό του πυρήνα του Βορίου, δηλαδή ένα σφαιρικά συμμετρικό. Για  $R$  μέχρι 3 bohrs, δηλαδή μέχρι λίγο μετά την ισορροπία του μορίου που είναι στα 2.53 bohrs, η  $|c_2(\mathbf{R})|$  είναι πάνω από 0.99, γιατί το 5<sup>ο</sup> ηλεκτρόνιο βρίσκεται ουσιαστικά στην περιοχή του πυρήνα του H, ενώ το 4<sup>ο</sup> μπορεί να περάσει μόνο για μικρό χρονικό διάστημα εκεί γιατί το φράγμα δυναμικού μεταξύ του Be και του H είναι χαμηλό. Για  $R$  μεταξύ 3 και 4.7 bohrs η  $|c_2(\mathbf{R})|$  μειώνεται σταδιακά, επειδή το 4<sup>ο</sup> ηλεκτρόνιο μπορεί να παραμένει περισσότερο χρόνο στην περιοχή του πυρήνα του Υδρογόνου, γιατί το διαχωριστικό δυναμικό μεταξύ των δύο πυρήνων είναι μεγάλο. Για μεγαλύτερες αποστάσεις έχουμε στην ουσία δύο δυναμικά χωρίς μεταξύ τους επικάλυψη, το ένα του Be και το άλλο του H κι έτσι το φυσικό μας σύστημα διαχωρίζεται σταδιακά σε δύο διαφορετικά υποσυστήματα, το ένα του Βηρυλλίου και το άλλο του Υδρογόνου και οι τιμές της επικάλυψης μεταξύ των  $2\sigma^2$  τροχιακών,  $|c_2|$  μειώνεται. Η συμπεριφορά αυτή φαίνεται και στα διαγράμματα ισοπυκνότητας.

Παρατηρούμε ότι για  $R = 1.8$  a.u., όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.12 (α), δηλαδή σε απόσταση μικρότερη της ισορροπίας η πυκνότητα των πάνω και κάτω ηλεκτρονίων συμπίπτει, ακόμη και στην ισορροπία υπάρχει μια ελάχιστη μη επικάλυψη της πυκνότητας των πάνω και των κάτω ηλεκτρονίων, Σχήμα 4.12 (β), (που συνεπάγεται μόλυνση του σπιν) και αμέσως μετά την ισορροπία το φαινόμενο γίνεται πιο έντονο, Σχήματα 4.12 (γ), Σχήμα 4.13 (α) και Σχήμα 4.13 (β). Για μεγάλες ενδοατομικές αποστάσεις, Σχήμα 4.13 (γ), όπου το μόριο έχει πια ουσιαστικά διαχωριστεί στα δύο άτομα που το αποτελούν η μόλυνση του σπιν είναι και πάλι σχεδόν μηδενική γιατί τα δύο ηλεκτρόνια με σπιν κάτω βρίσκονται πια αποκλειστικά γύρω από το Βηρύλλιο (Σχήμα 4.14) και κάνουνε σχεδόν ζευγάρια με δύο ηλεκτρόνια με σπιν πάνω. Οι ιδιοκαταστάσεις στις οποίες αναλύεται η οριζουσα UHF, όταν υπάρχει μόλυνση του σπιν είναι μια με  $S = 1/2$  και μια με  $S = 3/2$ .

$$|\Phi_{1/2}\rangle = C_{1/2}^{1/2} |\Psi_{1/2}^{1/2}\rangle + C_{1/2}^{3/2} |\Psi_{1/2}^{3/2}\rangle$$

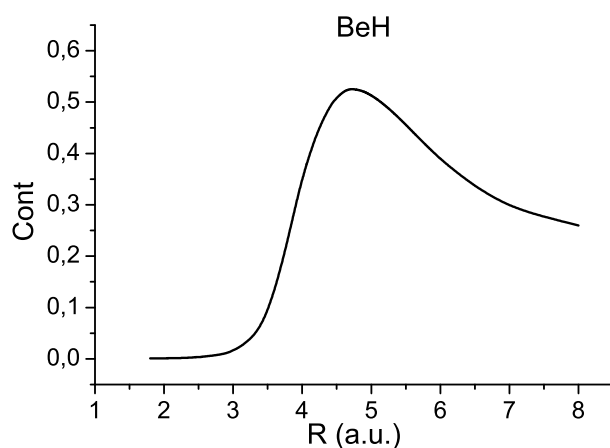
$$\begin{aligned} |\Psi_{1/2}^{1/2}\rangle = c_2 & |\theta_1^\uparrow, \theta_2^\uparrow, \theta_3^\uparrow; \theta_1^\downarrow, \theta_2^\downarrow\rangle + c_5 \left\{ \frac{2}{3} |\theta_1^\uparrow, \theta_2^\uparrow, \theta_3^\uparrow; \theta_1^\downarrow, \theta_5^\downarrow\rangle - \right. \\ & \left. \frac{1}{3} (|\theta_1^\uparrow, \theta_2^\uparrow, \theta_3^\downarrow; \theta_1^\downarrow, \theta_5^\uparrow\rangle + |\theta_1^\uparrow, \theta_2^\downarrow, \theta_3^\uparrow; \theta_1^\downarrow, \theta_5^\uparrow\rangle) \right\} \end{aligned} \quad (4.6)$$

και

$$|\Psi_{1/2}^{3/2}\rangle = \frac{c_5}{3} \left\{ |\theta_1^\uparrow, \theta_2^\uparrow, \theta_3^\uparrow; \theta_1^\downarrow, \theta_5^\downarrow\rangle + |\theta_1^\uparrow, \theta_2^\uparrow, \theta_3^\downarrow; \theta_1^\downarrow, \theta_5^\uparrow\rangle + |\theta_1^\uparrow, \theta_2^\downarrow, \theta_3^\uparrow; \theta_1^\downarrow, \theta_5^\uparrow\rangle \right\}. \quad (4.7)$$

Η μόλυνση του σπιν όμως παρότι υπάρχει και στην περιοχή κοντά στην ισορροπία σε αντίθεση με το συστήματα κλειστού φλοιού που παρατέθηκε πριν είναι μικρή για όλες τις ενδοατομικές αποστάσεις. Έτσι το βάρος της κατάστασης με  $S = 1/2$  είναι πάντα πολύ μεγαλύτερο από αυτό της κατάστασης με  $S = 3/2$ , όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.15. Συγκρίνοντας κανείς τις γραφικές παραστάσεις

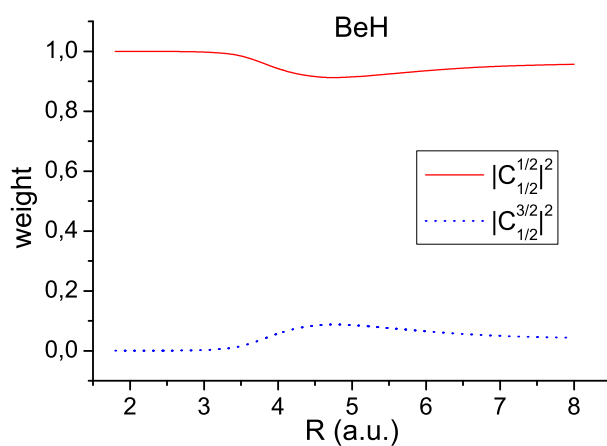
**Σχήμα 4.14:** Μόλυνση του σπιν του BeH συναρτήσει της ενδοατομικής απόστασης.



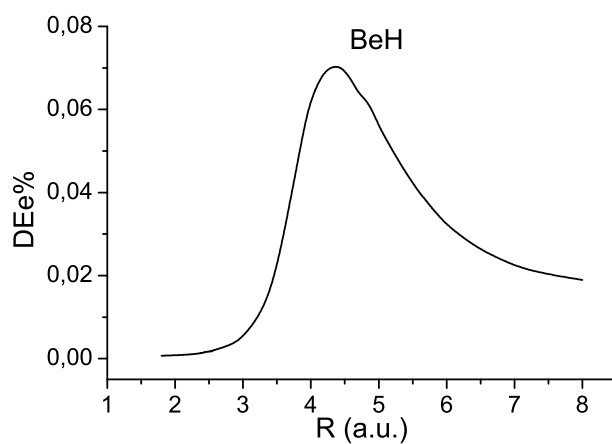
(4.11) και (4.16) μπορεί να δει ότι για τις ενδοατομικές αποστάσεις που η επικάλυψη  $|\langle \theta_2 | \theta'_2 \rangle|$ , παίρνει τις χαμηλότερες τιμές, όταν δηλαδή έχουμε τη μεγαλύτερη «μόλυνση του σπιν», η  $E_{1/2}^{1/2}$  διαφέρει περισσότερο από την  $E_{UHF}$ . Οι ενέργειες  $E_{e,1/2}^{1/2} = \langle \Phi_{1/2,R}^{1/2} | H | \Phi_{1/2,R}^{1/2} \rangle$  που υπολογίστηκαν είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες  $E_{e,UHF} = \langle \Phi_{1/2,R} | H | \Phi_{1/2,R} \rangle$  σε όλο το εύρος των ενδοατομικών αποστάσεων που ήταν μεγαλύτερες της ισορροπίας και μικρότερες από το διαχωρισμό του μορίου. Το γεγονός ότι υπήρχε συνεισφορά της  $E_{e,1/2}^{3/2}$  στην ενέργεια  $E_{e,UHF}$  κοντά στην ισορροπία οδήγησε και στο η καμπύλη ολικής ενέργειας  $E_{e,1/2}^{1/2}$  (σχήμα 4.18) να είναι ομαλή, δηλαδή να μην παρουσιάζει το τεχνητό ελάχιστο που παρουσιαζόταν στο  $H_2$  λόγω της απότομης διόρθωσης στην ηλεκτρονική ενέργεια για αποστάσεις αρκετά μεγαλύτερες της ισορροπίας.

Στον Πίνακα 4.3 παρατίθενται οι ενέργειες και τα βάρη των συνιστωσών ιδιοκαταστάσεων του BeH για ενδοατομικές αποστάσεις μία λίγο μικρότερη της ισορροπίας, στην ισορροπία, σε απόσταση μεγαλύτερη της ισορροπίας και σε μια απόσταση

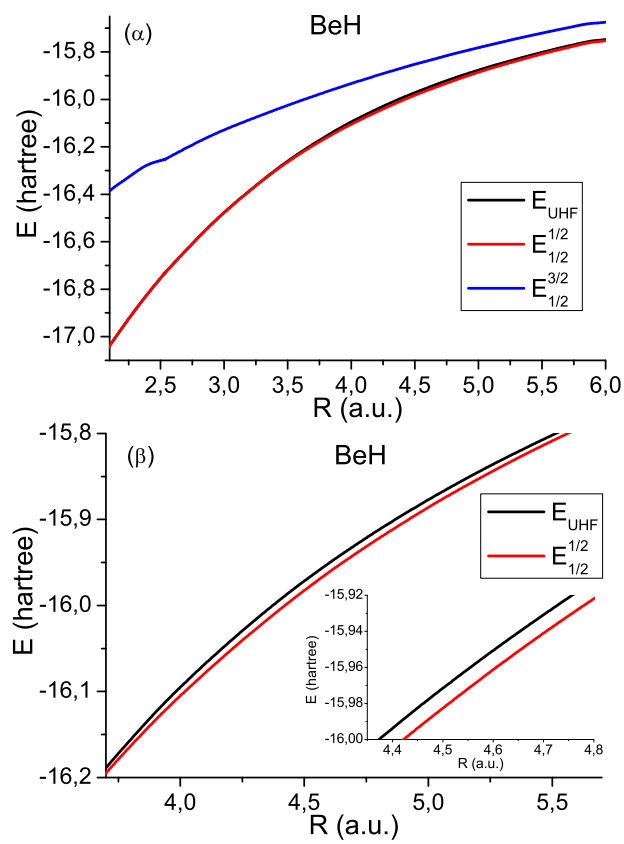
**Σχήμα 4.15:** Βάρος των ιδιοκαταστάσεων του σπιν του BeH συναρτήσει της ενδοατομικής απόστασης. Η συνεχής γραμμή είναι το βάρος  $C_{1/2}^{1/2}$  της  $|\Psi_{1/2}^{1/2}\rangle$  και η διακεκομμένη είναι το βάρος  $C_{3/2}^{1/2}$  της  $|\Psi_{3/2}^{1/2}\rangle$ .



**Σχήμα 4.16:** Η επί τοις εκατό διόρθωση στην ηλεκτρονική ενέργεια  $((E_{1/2}^{1/2} - E_{UHF})/(E_{UHF})) * 100$  του BeH

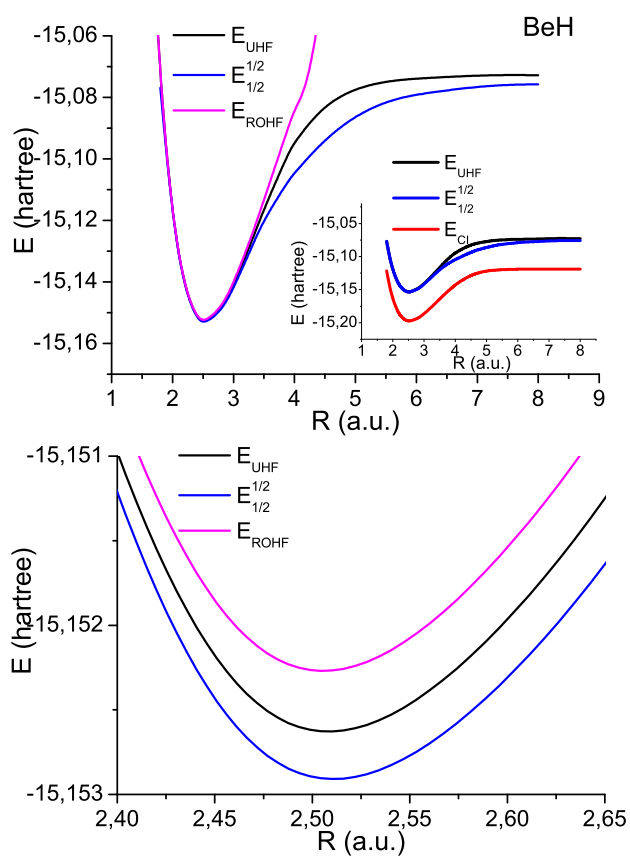


Σχήμα 4.17: Η ηλεκτρονική ενέργεια  $E_{e,1/2}^{1/2}$ ,  $E_{e,1/2}^{3/2}$  και  $E_{e,UHF}$  του BeH





**Σχήμα 4.18:** Ολική ενέργεια για διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις του BeH (σε ατομικές μονάδες). Η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στην ενέργεια UHF, η μπλε στην  $E_{0.5}^{0.5}$  κατάσταση, η μοβ στην ROHF και η κόκκινη αντιστοιχεί στη CISD.



που έχει σχεδόν διαχωριστεί το μόριο στα δύο άτομα που το αποτελούν. Όπως φαίνεται κι από τα δεδομένα αυτά μπορούμε να πάρουμε μια  $E_{1/2}^{1/2}$  διαφορετική από την  $E_{UHF}$  και για τις 4 αυτές αποστάσεις αν και μόνο για την απόσταση 4.4 a.u., όπου έχει και τη πιο σημαντική μόλυνση του σπιν σε σχέση με τις άλλες, έχουμε σημαντική διόρθωση στην ενέργεια.

**Πίνακας 4.3:** Ενέργειες και βάρη συνιστωσών ιδιοκαταστάσεων του BeH

$R$	$E_{UHF}$	$E_{1/2}^{1/2}$	$E_{1/2}^{3/2}$	$ C_{1/2}^{1/2} ^2$	$ C_{1/2}^{3/2} ^2$
1.9	-15.10119	-15.10132	-14.41729	0.99983	0.00017
2.532	-15.15337	-15.15368	-14.67354	0.99938	0.00062
4.4	-15.08422	-15.09551	-14.95806	0.91792	0.08207
8.0	-15.07311	-15.07644	-15.00802	0.95669	0.04331

Στον Πίνακα 4.4 παρατίθεται το βάρος της  $|\Psi_{1/2}^{1/2}\rangle$  κατάστασης μιας SD που αντιστοιχεί στην κατάσταση ελάχιστης ενέργειας του BeH και οι συντελεστές των οριζουσών που αναλύεται η  $|\Psi_{1/2}^{1/2}\rangle$  όπως υπολογίστηκαν από την UHF και τις UKS: UPBE, UVWN, UBLYP και UB3LYP για την ενδοατομική απόσταση ισορροπίας και δυο αποστάσεις μεγαλύτερες της ισορροπίας. Στην ισορροπία τόσο το βάρος της συνιστώσας  $|\Psi_{1/2}^{1/2}\rangle$  κατάστασης όσο και το βάρος της οριζουσας  $|\theta_1^\uparrow, \theta_2^\uparrow, \theta_3^\uparrow; \theta_1^\downarrow, \theta_2^\downarrow\rangle$  στις οποίες αναλύεται είναι παρόμοιο στις UKS προσεγγίσεις και στις UHF. Σε ενδοατομική απόσταση 4 a.u. τα αποτελέσματα που παίρνει κανείς από τις UKS διαφέρουν σημαντικά από τα αντίστοιχα UHF. Καλύτερα αποτελέσματα δίνει και πάλι η UVWN, αμέσως χειρότερα είναι αυτά που παίρνει κανείς με την UB3LYP και στη συνέχεια με τη UPBE. Και στην περίπτωση αυτού του συστήματος την πιο μακρινή συμπεριφορά σε σχέση με την συνιστώσα  $|\Psi_0^0\rangle$  που προκύπτει από την UHF την παίρνουμε από τη UBLYP. Στην απόσταση των 7.6 a.u. που το μόριο έχει ουσιαστικά διαχωριστεί στα άτομα που το αποτελούν όπως είδαμε η μόλυνση του σπιν που δίνει η UHF είναι μικρή για αυτό τα βάρη των συνιστωσών οριζουσών που προκύπτουν από τις UKS δε διαφέρουν σημαντικά από τα αντίστοιχα UHF.

$$|\Psi_{1/2}^{1/2}\rangle = cc^{12312}|\theta_1^\uparrow, \theta_2^\uparrow, \theta_3^\uparrow; \theta_1^\downarrow, \theta_2^\downarrow\rangle + cc^{13512}|\theta_1^\uparrow, \theta_3^\uparrow, \theta_5^\uparrow; \theta_1^\downarrow, \theta_2^\downarrow\rangle + \\ cc^{12513}|\theta_1^\uparrow, \theta_2^\uparrow, \theta_5^\uparrow; \theta_1^\downarrow, \theta_2^\downarrow\rangle + cc^{12315}|\theta_1^\uparrow, \theta_2^\uparrow, \theta_3^\uparrow; \theta_1^\downarrow, \theta_5^\downarrow\rangle$$

**Πίνακας 4.4:** Το βάρος της  $|\Psi_{1/2}^{1/2}\rangle$  κατάστασης μιας  $SD$  που αντιστοιχεί στην κατάσταση ελάχιστης ενέργειας του  $BeH$  και οι συντελεστές των οριζουσών που αναλύεται η  $|\Psi_{1/2}^{1/2}\rangle$  όπως υπολογίστηκαν από την  $UHF$  και τις  $UKS$ :  $UPBE$ ,  $UVWN$ ,  $UBLYP$  και  $UB3LYP$

μέθοδος	$R$	$ C_{1/2}^{1/2} ^2$	$cc^{12312}$	$cc^{13512}$	$cc^{12513}$	$cc^{12315}$
UHF	2.53	0.99933	0.99900	-0.01489	0.01489	0.02979
UHF	4.0	0.91447	0.90163	-0.17657	0.17657	0.35314
UHF	7.6	0.95236	0.94886	-0.12913	0.12913	0.25825
UPBE	2.53	0.99847	0.99724	-0.02261	0.02261	0.04523
UPBE	4.0	0.99143	0.99132	-0.05368	0.05368	0.10736
UPBE	7.6	0.99991	0.99987	-0.00540	0.00540	0.01081
UVWN	2.53	0.99861	0.99861	-0.02152	0.02152	0.04304
UVWN	4.0	0.95104	0.94712	-0.13099	0.13099	0.26198
UVWN	7.6	0.99970	0.99954	-0.01008	0.01008	0.02015
UBLYP	2.53	0.99861	0.99765	-0.02799	0.02799	0.05597
UBLYP	4.0	0.999160	0.99150	-0.05313	0.05313	0.10625
UBLYP	7.6	0.99968	0.99968	-0.01028	0.01028	0.02056
UB3LYP	2.53	0.99856	0.99855	-0.02195	0.02195	0.04389
UB3LYP	4.0	0.98622	0.98592	-0.06826	0.06826	0.13651
UB3LYP	7.6	0.95326	0.94866	-0.12913	0.12913	0.25825

Όλοι οι υπολογισμοί για το  $BeH$  έγιναν με τη βάση  $cc-pVQZ$ .

### 4.3.3 Αποτελέσματα για το LiH

Το μόριο του LiH έχει 4 ηλεκτρόνια, 2 με σπιν πάνω και 2 με σπιν κάτω με διάταξη ( $1\sigma^2 2\sigma^2$ ). Επειδή τα δύο εσωτερικά ηλεκτρόνια του μορίου έχουν ίδιο χωρικό μέρος (διαφέρουν ως προς το σπιν) για όλες τις ενδοατομικές αποστάσεις, αφού βρίσκονται πάντα στην περιοχή του πυρήνα του Li δίνουν μια συνεισφορά  $S = 0$  στην στροφορμή της ορίζουσας Slater UHF. Υπεύθυνα για τη μόλυνση του σπιν είναι μόνο τα δύο εξωτερικά ηλεκτρόνια, για αυτό τα αποτελέσματα που παίρνουμε είναι παρόμοια με αυτά του  $H_2$ . Η ορίζουσα Slater UHF εκπεφρασμένη στη βάση των αντίστοιχα τροχιακών έχει την ακόλουθη μορφή.

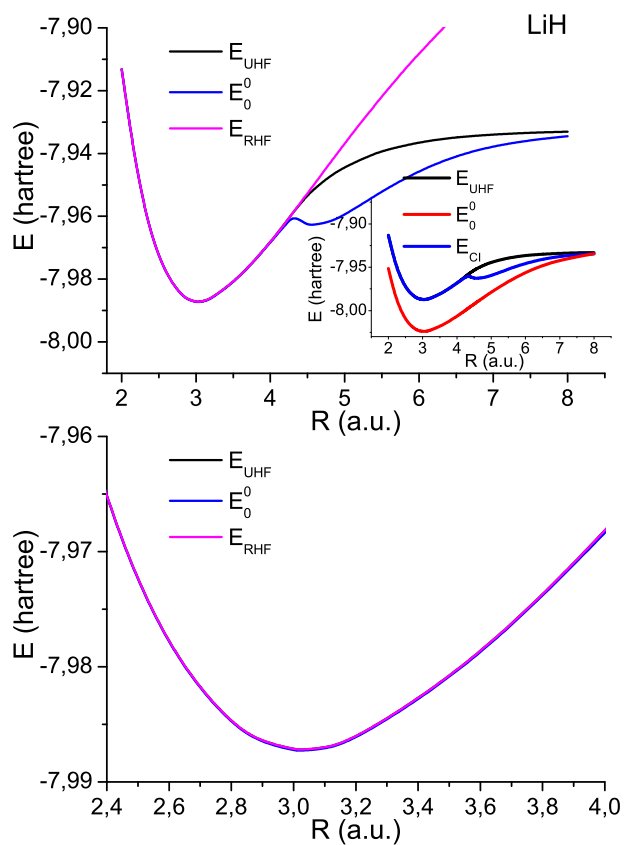
$$|\Phi_0\rangle = |\theta_1^\uparrow, \theta_2^\uparrow; \theta_1^\downarrow, \theta_2^\downarrow\rangle \quad (4.8)$$

Για ενδοατομικές αποστάσεις μέχρι 4.2 bohrs (η ισορροπία του μορίου είναι στα 3.015 a.u. όπως προκύπτει από τη UHF και 3.034 a.u. η πειραματική τιμή), η επικάλυψη των εξωτερικών τροχιακών είναι μονάδα, έτσι η SD UHF έχει  $S = M = 0$ . Στις αποστάσεις όπου έχουμε μόλυνση του σπιν η ορίζουσα Slater UHF αναλύεται σε δύο ιδιοκαταστάσεις μια με  $S = 0$  και μια με  $S = 1$  (αν το χωρικό μέρος των τροχιακών των εσωτερικών ηλεκτρονίων δεν συνέπιπτε πάντα θα είχαμε και μια συνιστώσα με  $S = 2$ ).

$$|\theta_1^\uparrow, \theta_2^\uparrow; \theta_1^\downarrow, \theta_2^\downarrow\rangle = C_0^0 |\Psi_0^0\rangle + C_0^1 |\Psi_0^1\rangle$$

Όταν κανείς προσθέσει την ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των πυρήνων παίρνει και πάλι ένα τεχνητό ελάχιστο στην καμπύλη ολικής ενέργειας (βλέπε Σχήμα 4.19), που οφείλεται (όπως και στην περίπτωση του  $H_2$ ) στο ότι η διόρθωση γίνεται μόνο στην ηλεκτρονική ενέργεια από μια ενδοατομική απόσταση και έπειτα που είναι μεγαλύτερη της ισορροπίας. Η μορφή της καμπύλης  $E_0^0$  μπορεί να εξηγηθεί αν μελετήσει κανείς τον Πίνακα 4.5, όπου φαίνεται ότι για την ενδοατομική απόσταση

**Σχήμα 4.19:** Ολική ενέργεια για διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις του  $LiH$  (σε ατομικές μονάδες). Η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στην ενέργεια  $UHF$ , η μπλε στην  $E_0^0$  κατάστασης, η μοβ στην  $ROHF$  και η κόκκινη αντιστοιχεί στη  $CISD$ .



$R = 3.015$ , δηλαδή πριν την ισορροπία και στην ισορροπία η  $E_{UHF}$  ταυτίζεται με την  $E_0^0$  για μεγαλύτερες αποστάσεις η  $E_{UHF}$  αναλύεται σε μια  $E_0^0$  και μια  $E_0^1$  με διαφορετικά βάρη, σε πολύ μεγάλες αποστάσεις όμως που το μόριο πρακτικά διαχωρίζεται στα δύο άτομα που το αποτελούν τα βάρη τους συμπίπτουν πρακτικά και οι ενέργειες πλησιάζουν μεταξύ τους πολύ.

**Πίνακας 4.5:** Ενέργειες και βάρη συνιστωσών ιδιοκαταστάσεων του  $LiH$

$R$	$E_{UHF}$	$E_0^0$	$E_0^1$	$ C_0^0 ^2$	$ C_0^1 ^2$
2	-7.913168	-7.913168	-	1	0
3.015	-7.98728	-7.98728	-	1	0
4.8	-7.94729	-7.96184	-7.90395	0.74871	0.25129
7.6	-7.93336	-7.9354545	-7.93121	0.51063	0.48937

**Πίνακας 4.6:** Το βάρος της συνιστώσας  $|\Psi_0^0\rangle$  κατάστασης μιας  $SD$  που αντιστοιχεί στη βασική κατάσταση του  $LiH$ , και οι συντελεστές των οριζουσών στις οποίες αναλύεται η  $\Psi_0^0$

μέθοδος	$R$	$ C_0^0 ^2$	$cc^{1212}$	$cc^{1412}$	$cc^{1214}$
UHF	3.015	1.00000	1.00000	0.00000	0.00000
UHF	5.2	0.64302	0.66697	0.52685	0.52685
UHF	7.6	0.51034	0.20135	0.69262	0.69262
UVWN	3.015	1.00000	1.00000	0.00000	0.00000
UVWN	5.2	0.96962	0.98421	0.12517	0.12517
UVWN	7.6	0.54121	0.39024	0.65104	0.65104
UPBE	3.015	1.00000	1.00000	0.00000	0.00000
UPBE	5.2	1.00000	1.00000	0.00000	0.00000
UPBE	7.6	0.60622	0.59289	0.56942	0.56942
UBLYP	3.015	1.00000	1.00000	0.00000	0.00000
UBLYP	5.2	1.00000	1.00000	0.00000	0.00000
UBLYP	7.6	1.00000	1.00000	0.00000	0.00000
UB3LYP	3.015	1.00000	1.00000	0.00000	0.00000
UB3LYP	5.2	0.96569	0.98208	0.13328	0.13328
UB3LYP	7.6	0.61769	0.61730	0.55630	0.55630

Στο  $LiH$  όπως και στην περίπτωση του  $H_2$  στην ισορροπία τόσο η UHF όσο και οι UKS δίνουν ορίζουσες με  $S = 0$  που δεν έχουν μόλυνση του σπιν. Σε μεγαλύτερη ενδοατομική απόσταση και πιο συγκεκριμένα στα 5.2 a.u. οι μεν U-

BLYP και UPBE δίνουν και πάλι οριζουσες που δεν έχουν μόλυνση του σπιν, η UVWN και η UB3LYP δίνουνε πολύ μεγαλύτερο βάρος στην κατάσταση  $|\Psi_0^0\rangle$  και στην  $|\theta_1^\uparrow\theta_2^\uparrow\theta_1^\downarrow\theta_2^\downarrow\rangle$  από ότι η UHF. Στην απόσταση των 7.6a.u. όπου το μόριο έχει σχεδόν διαχωριστεί στα άτομα που το αποτελούν ουσιαστικά, η UBLYP συνεχίζει να δίνει οριζουσα χωρίς μόλυνση του σπιν και όπως μπορεί να δει κανείς από την ανάλυση πληθυσμού του Mulliken[3] σχετίζεται με μεταφορά φορτίου από το Li στο H. Δηλαδή, το γεγονός ότι δεν παίρνουμε μόλυνση του σπιν δε σχετίζεται με καλύτερη συμπεριφοράς κυματοσυνάρτηση αλλά με μια κυματοσυνάρτηση που αποτυγχάνει να περιγράψει το διαχωρισμό του μορίου σε ουδέτερα άτομα. Η UB3LYP, UPBE και UVWN συνιστώσες  $|\Psi_0^0\rangle$  καταστάσεις προσεγγίζουν την αντίστοιχη που παίρνει κανείς από την UHF παρότι και αυτές υπερεκτιμούν το συντελεστή της  $|\theta_1^\uparrow\theta_2^\uparrow\theta_1^\downarrow\theta_2^\downarrow\rangle$ , δηλαδή ουσιαστικά την επικάλυψη  $\langle\theta_2|\theta_2'\rangle$  μεταξύ των μοριακών τροχιακών. Να σημειώσουμε εδώ ότι όλοι οι υπολογισμοί έγιναν χρησιμοποιώντας τη βάση cc-pVQZ.

### 4.3.4 Αποτελέσματα για το BH

Το BH είναι μόριο κλειστού φλοιού με 3 ηλεκτρόνια με σπιν πάνω και 3 με σπιν κάτω ( $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2$ ). Παρότι, συνήθως σε συστήματα κλειστού φλοιού στην ισορροπία τα χωρικά μέρη των τροχιακών με σπιν πάνω με αυτά με σπιν κάτω σχηματίζουν ζευγάρια πλήρους επικάλυψης, με αποτέλεσμα η RHF SD να συμπίπτει με την UHF SD στην περιοχή αυτή, το BH αποτελεί εξαίρεση, όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς στο Σχήμα 4.20. Η οριζουσα  $|\Phi_0\rangle$  που προκύπτει από την UHF αναλύεται σε τρεις ιδιοκαταστάσεις με σπιν  $S = 0$ ,  $S = 1$  και  $S = 2$  (Πίνακας 4.7). Έτσι παίρνουμε μια καλύτερη τιμή της ενέργειας και στην ισορροπία.

Ο Mayer[56] για το μόριο του BH εφαρμόζοντας τον τελεστή του Löwdin για να αποβάλει τη μόλυνση του σπιν από την ενέργεια που προέκυπτε από τη UHF πήρε παρόμοιας συμπεριφοράς καμπύλη με αυτή που πήραμε για τα μόρια κλειστού φλοιού LiH και H<sub>2</sub> δηλαδή καμπύλη που εμφάνιζε τεχνητό ελάχιστο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η λύση UHF και RHF που πήρε στις ενδοατομικές αποστάσεις ισορροπίας συνέπιπταν. Δηλαδή, η λύση UHF που πήρε αντιστοιχούσε σε κάποιο τοπικό ελάχιστο. Όμως, όπως δείχνουμε παρακάτω υπάρχει κατάσταση UHF για την ισορροπία του BH που διαφέρει από την αντίστοιχη RHF κι έτσι βρήκαμε συνιστώσα κατάσταση με  $S = 0$  που δεν παρουσιάζει αυτή τη συμπεριφορά.

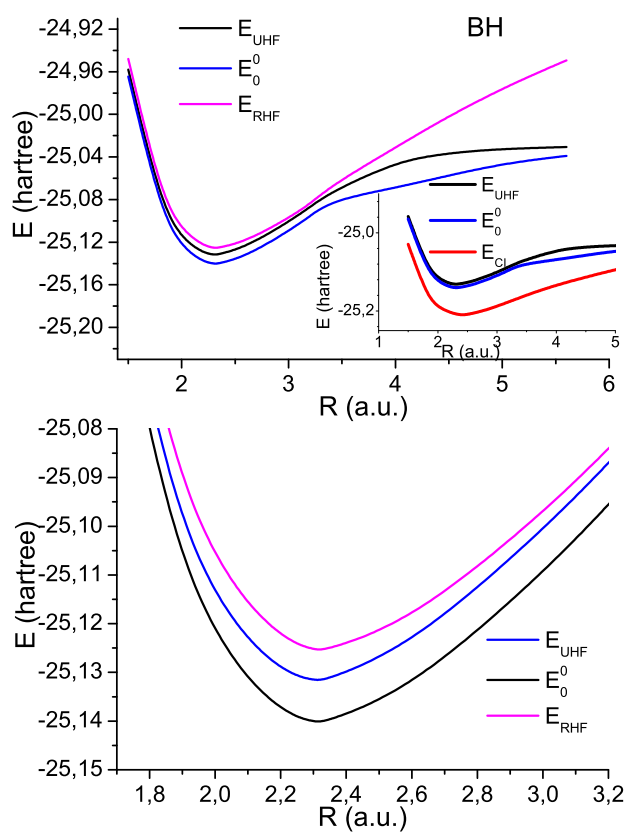
**Πίνακας 4.7:** Ενέργειες και βάρη συνιστωσών ιδιοκαταστάσεων του BH

$R$	$E_{UHF}$	$E_0^0$	$E_0^1$	$E_0^2$	$ C_0^0 ^2$	$ C_0^1 ^2$	$ C_0^2 ^2$
1.8	-25.08209	-25.08945	-25.06325	-24.01689	0.73221	0.26770	0.00010
2.336	-25.13164	-25.14023	-25.10362	-24.24003	0.76782	0.23208	0.00010
4.0	-25.04482	-25.06888	-24.98643	-24.09936	0.71326	0.28625	0.00049
5.2	-25.03173	-25.04377	-25.01958	-24.16932	0.54115	0.45773	0.00112

Παρατηρούμε στον Πίνακα 4.8, ότι παρότι όλες οι UKS βρίσκουν κάποια μόλυνση του σπιν για την ενδοατομική απόσταση ισορροπίας 2.3 bohr, δίνοντας όμως μεγαλύτερο βάρος στο συντελεστή της οριζουσας  $|\theta_1^\uparrow \theta_2^\uparrow \theta_3^\uparrow \theta_1^\downarrow \theta_2^\downarrow \theta_3^\downarrow\rangle$  σε σχέση με αυτόν που δίνει η UHF, κάτι που παρατηρείται γενικά όπως έχουμε δει και σε άλλα



**Σχήμα 4.20:** Ολική ενέργεια για διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις του BH (σε ατομικές μονάδες). Η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στην ενέργεια UHF, η μπλε στην  $E_0^0$  κατάσταση, η μοβ στην RHF και η κόκκινη αντιστοιχεί στη CISD.



**Πίνακας 4.8:** Το βάρος της συνιστώσας  $|\Psi_0^0\rangle$  κατάστασης μιας  $SD$  που αντιστοιχεί στη βασική κατάσταση του  $BH$ , και οι συντελεστές των οριζουσών στις οποίες αναλύεται η  $\Psi_0^0$

μέθοδος	$R$	$ C_0^0 ^2$	$cc^{123123}$	$cc^{126123}$	$cc^{123126}$
UHF	2.3	0.76558	0.83311	0.39064	0.39064
UHF	4.0	0.71326	0.77419	0.44592	0.44592
UHF	5.6	0.52364	0.30786	0.67096	0.67096
UVWN	2.3	0.91821	0.95444	0.21077	0.21077
UVWN	4.0	0.79880	0.86519	0.35356	0.35356
UVWN	5.6	0.53993	0.38822	0.65043	0.65043
UPBE	2.3	0.90867	0.94842	0.22403	0.22403
UPBE	4.0	1.0000	1.00000	0.00000	0.00000
UPBE	5.6	0.49951	0.00619	0.70641	0.70641
UBLYP	2.3	0.96879	0.98376	0.12684	0.12684
UBLYP	4.0	1.00000	1.00000	0.00000	0.00000
UBLYP	5.6	0.49953	0.00000	0.70644	0.70644
UB3LYP	2.3	0.95871	0.97823	0.22403	0.22403
UB3LYP	4.0	1.00000	1.00000	0.00000	0.00000
UB3LYP	5.6	0.61186	0.60647	0.56215	0.56215

συστήματα. Για την ενδοατομική απόσταση 4 bohr όπου οι δύο πυρήνες αρχίζουν να απομακρύνονται ενώ θα περίμενε κανείς το βάρος της οριζουσας  $|\theta_1^\dagger\theta_2^\dagger\theta_3^\dagger\theta_1^\dagger\theta_2^\dagger\theta_3^\dagger\rangle$  να που αποτελείται από «ζευγαρωμένα» τροχιακά με σπιν πάνω και κάτω να μειώνεται παρατηρούμε στην περίπτωση των UPBE, UB3LYP και UBLYP να αυξάνεται. Αυτό σχετίζεται με το γεγονός ότι η λύση που έχει βρεθεί δεν αντιστοιχεί στο ουδέτερο μόριο αλλά έχει γίνει μεταφορά φορτίου από το Βόριο στο Υδρογόνο, όπως μπορεί να διαπιστωθεί από την ανάλυση πληθυσμών του Mulliken. Σε ακόμη μεγαλύτερες αποστάσεις οι παραπάνω Kohn-Sham προσεγγίσεις παύουν να εμφανίζουν αυτή τη συμπεριφορά και ιδιαίτερα η UPBE και η UBLYP κυματοσυναρτήσεις περιέχουν την οριζουσα  $|\theta_1^\dagger\theta_2^\dagger\theta_3^\dagger\theta_1^\dagger\theta_2^\dagger\rangle$  με μηδενικό συντελεστή, δηλαδή δε σχηματίζουν καθόλου ζευγάρια τροχιακών με σπιν πάνω και κάτω το οποίο σαν συμπεριφορά είναι σωστή αφού ουσιαστικά το μόριο έχει διαχωριστεί στα άτομα που το αποτελούν σε αυτή την απόσταση άρα το εξωτερικό ηλεκτρόνιο του βορίου δεν πρέπει να βλέπει το εξωτερικό ηλεκτρόνιο του Υδρογόνου. Όλοι οι υπολογισμοί γίνανε σε αυτό το σύστημα χρησιμοποιώντας τη βάση cc-pVDZ.

### 4.3.5 Αποτελέσματα για το CH

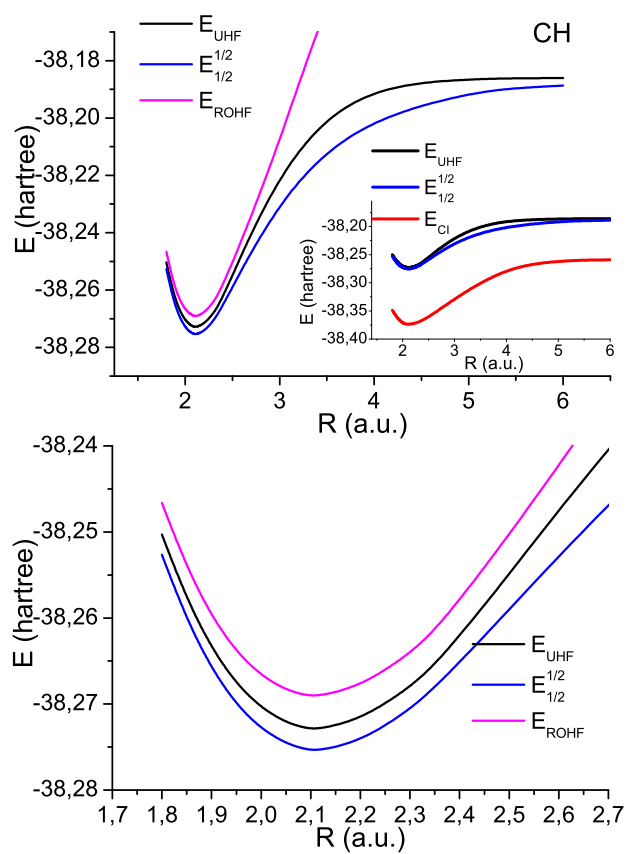
Το μόριο CH, είναι ανοικτού φλοιού με 4 σπιν πάνω και 3 σπιν κάτω ( $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi$ ). Η ανάλυση της UHF ορίζουσας σε ιδιοκαταστάσεις του  $\mathbf{S}^2$  οδηγεί σε τρεις ιδιοκαταστάσεις με  $S = 1/2$ ,  $S = 3/2$  και  $S = 5/2$ . Κι αυτό γιατί εκτός από τα 2 εσωτερικά ηλεκτρόνια με σπιν πάνω και κάτω που έχουν πάντα επικάλυψη μονάδα, έχουμε δύο «ζευγάρια» ηλεκτρονίων που έχουν επικάλυψη παντού μικρότερη της μονάδας. Η ανάλυση σε ιδιοκαταστάσεις του  $\mathbf{S}^2$  δίνει παρόμοια αποτελέσματα με αυτά του BeH, για αυτό είναι περιττό να είμαστε αναλυτικοί στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων του CH. Ο λόγος που δίνουν παρόμοια αποτελέσματα είναι ότι πρόκειται για συστήματα ανοικτού φλοιού που διαχωρίζονται σε ένα άτομα κλειστού κι ένα ανοικτού, οπότε και οι επικαλύψεις ανάμεσα στα ζευγάρια πάνω και κάτω τροχιακών ακολουθούν παρόμοια συμπεριφορά με τη διαφορά ότι τώρα έχουμε δύο ζευγάρια με επικάλυψη μικρότερη της μονάδας αντί για ένα. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς από τον Πίνακα 4.9 ακόμη και σε ενδοατομικές αποστάσεις μικρότερες της ισορροπίας παρουσιάζεται μόλυνση του σπιν με αποτέλεσμα να παίρνει κανείς κάποια διόρθωση στην ενέργεια. Σε μεγάλες ενδοατομικές αποστάσεις η αναλυόμενη SD ουσιαστικά αναλύεται σε δύο εκφυλισμένες καταστάσεις με  $S = 1/2$  και  $S = 3/2$ , με ενέργειες σχεδόν ίδιες με την αντίστοιχη UHF.

**Πίνακας 4.9:** Ενέργειες και βάρη συνιστωσών ιδιοκαταστάσεων του CH

$R$	$E_{UHF}$	$E_{0.5}^{0.5}$	$E_{0.5}^{1.5}$	$E_{0.5}^{2.5}$	$ C_{0.5}^{0.5} ^2$	$ C_{0.5}^{1.5} ^2$	$ C_{0.5}^{2.5} ^2$
1.8	-38.25029	-38.25264	-37.10901	-36.20313	0.99793	0.00207	$2 * 10^{-7}$
2.124	-38.27285	-38.27534	-37.17520	-36.38334	0.99765	0.00235	$1 * 10^{-6}$
3.8	-38.18916	-38.20161	-38.15862	-36.93027	0.72404	0.27549	$4.7 * 10^{-4}$
6	-38.18609	-38.18869	-38.18317	-36.98813	0.66852	0.33084	$6.5 * 10^{-4}$

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.10 η  $|\Psi_{0.5}^{0.5}\rangle$  που προκύπτει από την ορίζουσα UVWN είναι πιο κοντινή στην  $|\Psi_{0.5}^{0.5}\rangle$  κατάσταση που προκύπτει από την UHF για όλες τις ενδοατομικές αποστάσεις. Η UPBE και η UBLYP σε απόσταση 4bohr έχουν μεγαλύτερο συντελεστή στην αναλυόμενη ορίζουσα  $|\theta_1^\uparrow \theta_2^\uparrow \theta_3^\uparrow \theta_4^\uparrow \theta_1^\downarrow \theta_2^\downarrow \theta_3^\downarrow\rangle$  από

**Σχήμα 4.21:** Ολική ενέργεια για διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις του CH (σε ατομικές μονάδες). Η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στην ενέργεια UHF, η μπλε στην  $E_{0.5}^{0.5}$  κατάσταση, η μοβ στην ROHF και η κόκκινη αντιστοιχεί στη CISD.



ότι η UHF, UVWN και UB3LYP και αυτό συμβαίνει γιατί έχει μεταφερθεί φορτίο από τον Άνθρακα προς το Υδρογόνο και πάλι δηλαδή η λύση μειωμένης μόλυνσης του σπιν δεν αντιστοιχεί στο ουδέτερο μόριο.

**Πίνακας 4.10:** Βάρος της  $|\Psi_{0.5}^{0.5}\rangle$  κατάστασης μιας οριζουσας Slater που αντιστοιχεί στην κατάσταση ελάχιστης ενέργειας του CH και οι συντελεστές των οριζουσών στις οποίες αναλύεται η  $|\Psi_{0.5}^{0.5}\rangle$

μέθοδος	$R$	$ C_{0.5}^{0.5} ^2$	$cc^{1234123}$	$cc^{1247123}$	$cc^{1237123}$	$cc^{1234127}$
UHF	2.124	0.997658	0.99764	-0.02667	0.02667	0.05334
UHF	3.0	0.93828	0.93211	-0.14632	0.14632	0.29263
UHF	4.0	0.72404	0.49093	-0.35467	0.35467	0.70934
UVWN	2.124	0.99835	0.99834	-0.02272	0.02272	
UVWN	3.0	0.98782	0.98762	-0.06132	0.06132	0.12263
UVWN	4.0	0.74779	0.57236	-0.33400	0.33400	0.66801
UPBE	2.124	0.99923	0.99884	-0.015473	0.01547	0.03093
UPBE	3.0	0.99845	0.99769	-0.01924	0.01924	0.03847
UPBE	4.0	0.91725	0.90541	-0.17285	0.17285	0.34571
UBLYP	2.124	0.99930	0.99930	-0.01456	0.01456	0.02912
UBLYP	3.0	0.99846	0.99770	-0.01928	0.01928	0.03856
UBLYP	4.0	0.92333	0.91330	-0.16579	0.16579	0.33158
UB3LYP	2.124	0.99916	0.99916	-0.01589	0.01589	0.03177
UB3LYP	3.0	0.99774	0.99774	-0.02407	0.02407	0.04814
UB3LYP	4.0	0.72404	0.49092	-0.35467	0.35467	0.70934

Η βάση που χρησιμοποιήθηκε σε όλους τους υπολογισμούς για το CH είναι η cc-pVDZ.

### 4.3.6 Αποτελέσματα για το NH

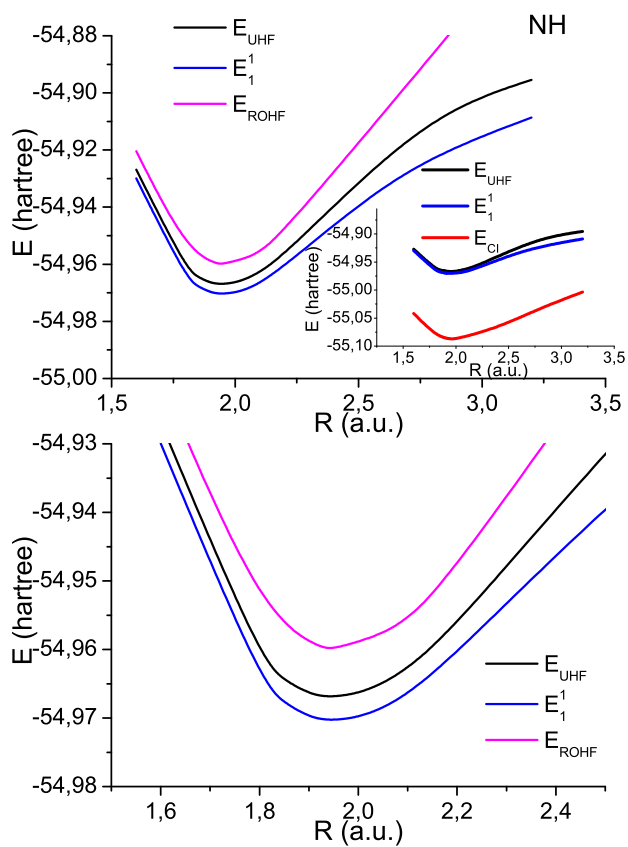
Το μόριο του NH έχει 5 ηλεκτρόνια με σπιν πάνω και 3 ηλεκτρόνια με σπιν κάτω ( $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^2$ ). Πρόκειται λοιπόν για μόριο ανοικτού φλοιού το οποίο παραμένει έτσι καθώς διαχωρίζεται στα άτομα από τα οποία αποτελείται όταν αυξάνουμε τις ενδοατομικές αποστάσεις. Αυτός είναι ο λόγος που η ορίζουσα που παίρνει κανείς από τις μη περιορισμένες (Unrestricted) παραμένει πάντα διαφορετική από την ορίζουσα που προκύπτει από τις αντίστοιχες περιορισμένες (Restricted), δηλαδή τα τροχιακά με σπιν πάνω και κάτω δε δημιουργούν ζευγάρια 100 τοις εκατό επικάλυψης. Έτσι όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.22 η  $E_1^1$  διαφέρει αρκετά από την  $E_{UHF}$ . Όταν φτάσουμε ουσιαστικά στο διαχωρισμό του μορίου στα άτομα που το αποτελούν όπου έχουμε μια συνιστώσα  $|\Psi_1^1\rangle$  κατάσταση και μια  $|\Psi_1^2\rangle$  που παρουσιάζουν εκφυλισμό (βλέπε Πίνακα 4.11).

**Πίνακας 4.11:** Ενέργειες και βάρη συνιστωσών ιδιοκαταστάσεων του NH

$R$	$E_{UHF}$	$E_1^1$	$E_1^2$	$E_1^3$	$ C_1^1 ^2$	$ C_1^2 ^2$	$ C_1^3 ^2$
1.8	-54.96124	-54.96448	-53.84291	-52.80034	0.99711	0.00288	$1 * 10^{-6}$
1.923	-54.96677	-54.97016	-53.94712	-52.89657	0.99670	0.003302	$2 * 10^{-6}$
2.9	-54.90404	-54.91844	-54.79390	-53.52790	0.88540	0.11450	$9.8 * 10^{-5}$
5	-54.89062	-54.89262	-54.88584	-53.74730	0.75368	0.24603	$2.89 * 10^{-4}$

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4.12 για όλες τις ενδοατομικές αποστάσεις πιο κοντά στη συνιστώσα  $|\Psi_1^1\rangle$  κατάσταση που προκύπτει στην UHF είναι η αντίστοιχη κατάσταση που προκύπτει από την UVWN, ενώ αμέσως μετά έρχεται η UB3LYP. Η UPBE και η UBLYP δίνουν αποτελέσματα αρκετά διαφορετικά από τη UHF για ενδοατομική απόσταση 3.3bohr υπερεκτιμώντας το βάρος της ορίζουσας  $|\theta_1^\uparrow \theta_2^\uparrow \theta_3^\uparrow \theta_4^\uparrow \theta_5^\uparrow \theta_1^\downarrow \theta_2^\downarrow \theta_3^\downarrow \theta_4^\downarrow\rangle$  το αποτέλεσμα αυτό το παίρνει κανείς γιατί η λύση που έχει βρεθεί και πάλι δεν αντιστοιχεί σε ουδέτερο άτομο αλλά σε μεταφορά φορτίου

**Σχήμα 4.22:** Ολική ενέργεια για διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις του NH (σε ατομικές μονάδες). Η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στην ενέργεια UHF, η μπλε στην  $E_1^1$  κατάσταση, η μοβ στην ROHF και η κόκκινη αντιστοιχεί στη CISD



**Πίνακας 4.12:** Βάρος της  $|\Psi_1^1\rangle$  κατάστασης μιας οριζουσας Slater που αντιστοιχεί στην κατάσταση ελάχιστης ενέργειας του NH και οι συντελεστές των οριζουσών στις οποίες αναλύεται η  $|\Psi_1^1\rangle$

μέθοδος	$R$	$ C_1^1 ^2$	$cc^{12345123}$	$cc^{12458123}$	$cc^{12358124}$	$cc^{12348125}$	$cc^{12345128}$
UHF	1.85	0.99697	0.99543	0.02530	-0.02530	0.02530	0.07591
UHF	2.2	0.99424	0.99129	0.03498	-0.03498	0.03498	0.10494
UHF	3.3	0.84249	0.66361	0.21544	-0.21544	0.21544	0.64611
UVWN	1.85	0.99785	0.99676	0.02161	-0.02161	0.02161	0.06482
UVWN	2.2	0.99677	0.99513	0.02584	-0.02584	0.02584	0.07751
UVWN	3.3	0.84249	0.66361	0.21554	-0.21554	0.21544	0.64661
UPBE	1.85	0.99902	0.99853	0.01450	-0.01450	0.01450	0.04351
UPBE	2.2	0.99859	0.99788	0.01696	-0.01696	0.01696	0.05087
UPBE	3.3	0.96417	0.92564	0.09590	-0.09590	0.09590	0.28769
UBLYP	1.85	0.99909	0.99864	0.01368	-0.01368	0.013688	0.04103
UBLYP	2.2	0.99866	0.99798	0.01635	-0.01635	0.01635	0.04904
UBLYP	3.3	0.96666	0.94691	0.09233	-0.09233	0.09233	0.27700
UB3LYP	1.85	0.99889	0.99834	0.01510	-0.01510	0.01510	0.04530
UB3LYP	2.2	0.99833	0.99749	0.01829	-0.01829	0.01829	0.05487
UB3LYP	3.3	0.93517	0.89010	0.13118	-0.13118	0.13118	0.39353

από το Υδρογόνο προς το Άζωτο. Η βάση που χρησιμοποιήθηκε σε όλους τους υπολογισμούς για το NH είναι η cc-pVDZ.



### 4.3.7 Αποτελέσματα για το OH

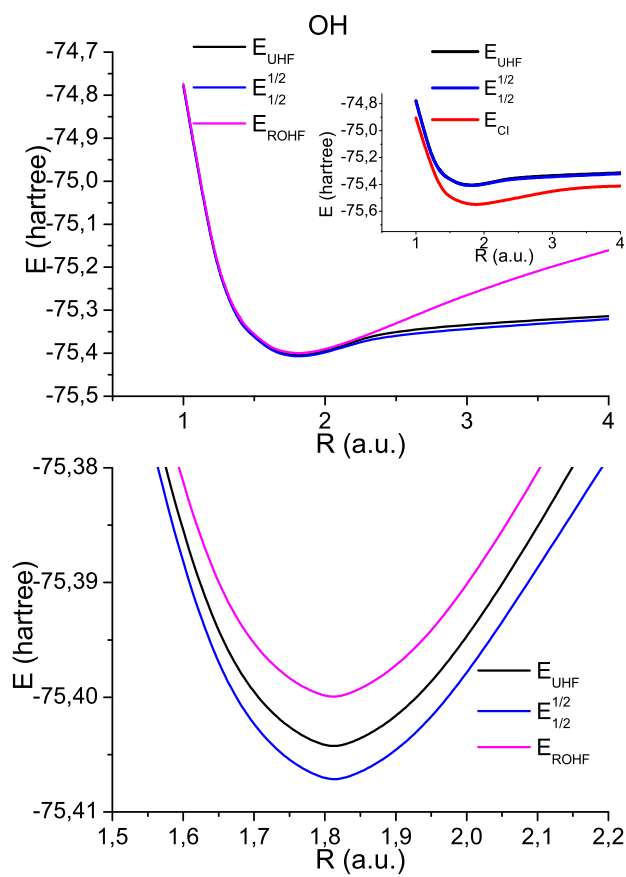
Το μόριο OH είναι ανοικτού φλοιού με 5 σπιν πάνω και 4 κάτω ( $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^3$ ). Η συμπεριφορά του ως προς τη μόλυνση του σπιν είναι παρόμοια με αυτή του BeH και του CH με τη διαφορά ότι έχει ένα επιπλέον ζευγάρι πάνω και κάτω διπλά κατειλημμένων τροχιακών από το τελευταίο. Έτσι, η συνιστώσα κατάσταση  $|\Psi_{0.5}^{0.5}\rangle$  δίνει παρόμοιας συμπεριφοράς καμπύλη ολικής ενέργειας με τα άλλα δύο μόρια. Καθώς όμως έχει ουσιαστικά δύο ζευγάρια τροχιακών πλήρους επικάλυψης που προέρχονται από τα εσωτερικά ηλεκτρόνια έχει τελείως παρόμοια συμπεριφορά με το CH, αφού αναλύονται και οι ορίζουσες τους στον ίδιο αριθμό ιδιοκαταστάσεων του ολικού σπιν, (βλέπε Πίνακα 4.13).

**Πίνακας 4.13:** Ενέργειες και βάρη συνιστωσών ιδιοκαταστάσεων του OH

$R$	$E_{UHF}$	$E_{0.5}^{0.5}$	$E_{0.5}^{1.5}$	$E_{0.5}^{2.5}$	$ C_{0.5}^{0.5} ^2$	$ C_{0.5}^{1.5} ^2$	$ C_{0.5}^{2.5} ^2$
1.4	-75.32276	-75.32542	-73.72257	-72.76363	0.99832	0.00168	$5 * 10^{-7}$
1.795	-75.40446	-75.40733	-74.03367	-73.13271	0.99789	0.00211	$1 * 10^{-6}$
2.5	-75.33899	-75.35083	-75.11860	-73.85000	0.94951	0.05041	$8 * 10^{-5}$
3.5	-75.29658	-75.29976	-75.293512	-74.02345	0.66770	0.33144	0.00086

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.14, η πιο κοντινή συνιστώσα κατάσταση  $|\Psi_{0.5}^{0.5}\rangle$  σε αυτή που προκύπτει από την UHF είναι και πάλι η αντίστοιχη UVWN. Στην απόσταση 3.2 bohr, οι UB3LYP, UPBE και UBLYP υπερεκτιμούν το βάρος της ορίζουσας  $|\theta_1^\uparrow \theta_2^\uparrow \theta_3^\uparrow \theta_4^\uparrow \theta_5^\uparrow \theta_1^\downarrow \theta_2^\downarrow \theta_3^\downarrow \theta_4^\downarrow\rangle$ . Ειδικά στην περίπτωση της UPBE η αντίστοιχη λύση προκύπτει από μεταφορά τεσσάρων ηλεκτρονίων στο Υδρογόνο από το Οξυγόνο όπως προκύπτει την ανάλυση πληθυσμού του Mulliken, μια λύση που προφανώς είναι χωρίς φυσικό νόημα. Η βάση που χρησιμοποιήθηκε σε όλους τους υπολογισμούς για το OH είναι η aug-cc-pVDZ του Dunning.

**Σχήμα 4.23:** Ολική ενέργεια για διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις του OH (σε ατομικές μονάδες). Η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στην ενέργεια UHF, η μπλε στην  $E_{0.5}^{0.5}$  κατάσταση, η μοβ στην ROHF και η κόκκινη αντιστοιχεί στη CISD



**Πίνακας 4.14:** Βάρος της  $|\Psi_{0.5}^{0.5}\rangle$  κατάστασης μιας οριζουσας Slater που αντιστοιχεί στην κατάσταση ελάχιστης ενέργειας του  $OH$  και οι συντελεστές των οριζουσών στις οποίες αναλύεται η  $|\Psi_{0.5}^{0.5}\rangle$

μέθοδος	$R$	$ C_{0.5}^{0.5} ^2$	$cc^{123451234}$	$cc^{123591234}$	$cc^{123491235}$	$cc^{123451239}$
UHF	1.795	0.99933	0.99933	-0.01086	0.01086	0.02171
UHF	2.5	0.94951	0.94556	-0.13047	0.13047	0.26095
UHF	3.2	0.76620	0.62664	-0.31692	0.31692	0.63383
UVWN	1.795	0.99852	0.99852	-0.01843	0.01843	0.03686
UVWN	2.5	0.98631	0.98606	-0.06511	-0.06511	0.13022
UVWN	3.2	0.79924	0.70674	-0.28781	0.28781	0.57562
UPBE	1.795	0.99933	0.99933	-0.01145	0.01145	0.02290
UPBE	2.5	0.99798	0.99798	-0.02257	0.02257	0.04513
UPBE	3.2	0.95943	0.95684	-0.11774	0.11774	0.23549
UBLYP	1.795	0.99933	0.99933	-0.01086	0.01086	0.02171
UBLYP	2.5	0.99787	0.99787	-0.02335	0.02335	0.04670
UBLYP	3.2	0.95952	0.95695	-0.11761	0.11761	0.23521
UB3LYP	1.795	0.99919	0.99919	-0.01224	0.01224	0.02448
UB3LYP	2.5	0.99697	0.99696	-0.02848	0.02848	0.05696
UB3LYP	3.2	0.91300	0.89989	-0.17722	0.17722	0.35444

### 4.3.8 Αποτελέσματα για το NH<sub>2</sub>

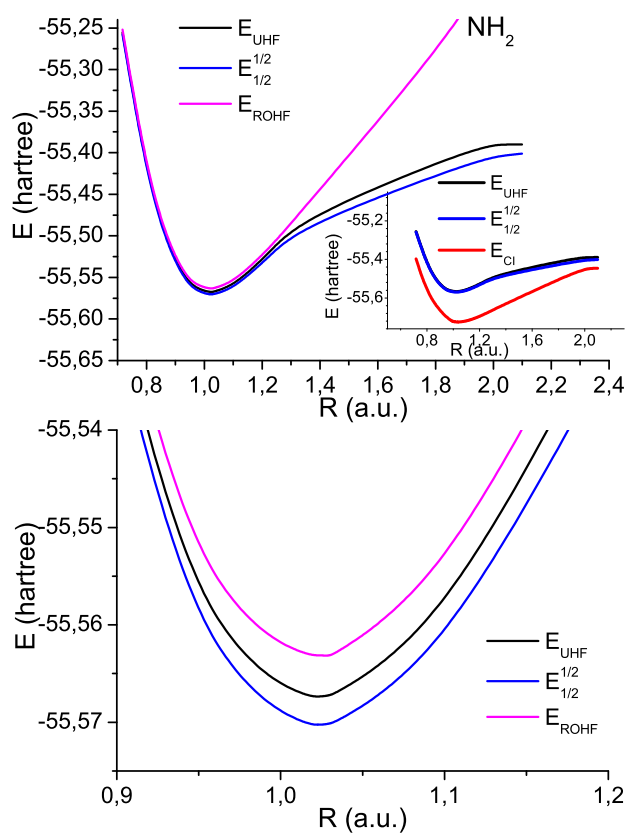
Το μόριο NH<sub>2</sub> έχει 5 ηλεκτρόνια με σπιν πάνω και 4 με σπιν κάτω ( $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^3$ ). Πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί της ενέργειας βασικής κατάστασης του μορίου χωρίς να χαλάμε καμία από τις συμμετρίες του αυξάνοντας απλά τις αποστάσεις μεταξύ των πυρήνων των ατόμων που το συνθέτουν. Οι αποστάσεις που φαίνεται στο Σχήμα 4.24 είναι μεταξύ του πυρήνα του N και του ενός από τους δύο πυρήνες H. Όπως μπορεί να διαπιστώσει κανείς από τη σύγκριση των Σχημάτων 4.24 και 4.23, η καμπύλη της ενέργειας που παίρνουμε για το NH<sub>2</sub> από την  $|\Psi_{0.5}^{0.5}\rangle$  κατάσταση, ακολουθεί παρόμοια συμπεριφορά με την αντίστοιχη του OH, καθώς έχει 2 ηλεκτρόνια που σχηματίζουν συνέχεια ζευγάρια σπιν πάνω και κάτω κοντά στον πυρήνα του N ενώ τα άλλα δύο ζευγάρια ηλεκτρονίων που τα χωρικά τους μέρη δε δίνουν 100 τοις εκατό επικάλυψη είναι υπεύθυνα για τη μόλυνση του σπιν. Έτσι, η UHF ορίζουσα αναλύεται σε 3 καταστάσεις μια με σπιν  $S = 1/2$ , μια με σπιν  $S = 3/2$  και μια με  $S = 5/2$  (βλέπε Πίνακα 4.11). Η πιο κοντινή στην συνιστώσα

**Πίνακας 4.15:** Ενέργειες και βάρη συνιστωσών ιδιοκαταστάσεων του NH<sub>2</sub>

$R$	$E_{UHF}$	$E_{0.5}^{0.5}$	$E_{0.5}^{1.5}$	$E_{0.5}^{2.5}$	$ C_{0.5}^{0.5} ^2$	$ C_{0.5}^{1.5} ^2$	$ C_{0.5}^{2.5} ^2$
1.548	-55.46271	-55.46517	-53.95802	-53.01914	0.99835	0.001645	$4 * 10^{-7}$
1.916	-55.56737	-55.57025	-54.42573	-53.63258	0.99747	0.00253	$1 * 10^{-6}$
2.515	-55.479647	-55.48901	-55.22080	-54.89652	0.96495	0.03476	0.00029
3.873	-55.38995	-55.40117	-55.38277	-55.35259	0.53146	0.38571	0.08258

κατάσταση  $|\Psi_{0.5}^{0.5}\rangle$  που προκύπτει από την UHF SD για διάφορες αποστάσεις είναι η αντίστοιχη κατάσταση  $|\Psi_{0.5}^{0.5}\rangle$  που παίρνουμε από τη UVWN και η αμέσως μετά πιο κοντινή η αντίστοιχη UB3LYP. Όλοι οι υπολογισμοί για το μόριο NH<sub>2</sub> έχουν γίνει χρησιμοποιώντας τη βάση cc-pVDZ του Dunning.

**Σχήμα 4.24:** Ολική ενέργεια για διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις του  $\text{NH}_2$  (σε ατομικές μονάδες). Η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στην ενέργεια UHF, η μπλε στην  $E_{0.5}^{0.5}$  κατάσταση, η μοβ στην ROHF και η κόκκινη αντιστοιχεί στη CISD



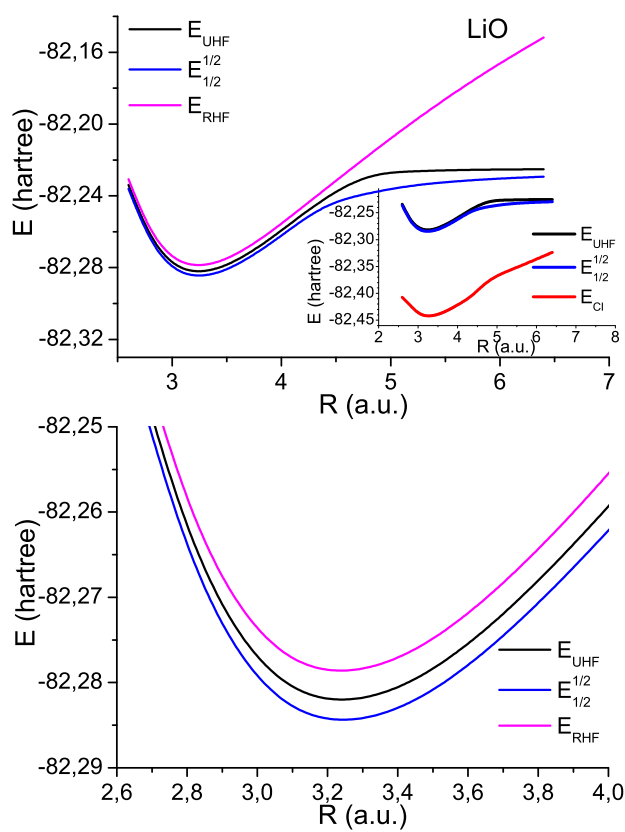
**Πίνακας 4.16:** Βάρος της  $|\Psi_{0.5}^{0.5}\rangle$  συνιστώσας κατάστασης μιας οριζουσας Slater που αντιστοιχεί στην κατάσταση ελάχιστης ενέργειας του  $NH_2$  και οι συντελεστές των οριζουσών στις οποίες αναλύεται η  $|\Psi_{0.5}^{0.5}\rangle$

μέθοδος	$R$	$ C_{0.5}^{0.5} ^2$	$cc^{123451234}$	$cc^{123591234}$	$cc^{123491235}$	$cc^{123451239}$
UHF	1.916	0.99747	0.99747	-0.02355	0.02355	0.04709
UHF	2.515	0.96495	0.96378	-0.07904	0.07904	0.15808
UHF	3.873	0.53146	0.12239	-0.14691	0.14691	0.29382
UVWN	1.916	0.99829	0.99828	-0.02051	0.02051	0.04102
UVWN	2.515	0.99120	0.99113	-0.03786	0.03786	0.07572
UVWN	3.873	0.54331	0.16361	-0.16615	0.16615	0.33231
UPBE	1.916	0.99921	0.99921	-0.01348	0.01348	0.02695
UPBE	2.515	0.99785	0.99785	-0.01854	0.01854	0.03708
UPBE	3.873	0.65765	0.48214	-0.22923	0.22923	0.45847
UBLYP	1.916	0.99926	0.99926	-0.01269	0.01269	0.02539
UBLYP	2.515	0.99785	0.99784	-0.01856	0.01856	0.03713
UBLYP	3.873	0.69191	0.55689	-0.18563	0.18563	0.37126
UB3LYP	1.916	0.99911	0.99911	-0.01410	0.01410	0.02820
UB3LYP	2.515	0.99707	0.99706	-0.02170	0.02170	0.04340
UB3LYP	3.878	0.62114	0.39362	-0.13121	0.13121	0.26241

#### 4.3.9 Αποτελέσματα για το LiO

Το LiO έχει 6 ηλεκτρόνια με σπιν πάνω και 5 με σπιν κάτω δηλαδή έχει  $M = 0.5$ . Η συμπεριφορά της ενέργειας που προκύπτει από τη συνιστώσα κατάσταση  $|\Psi_{0.5}^{0.5}\rangle$  είναι παρόμοια με αυτή που προέκυψε με τα άλλα συστήματα ανοικτού φλοιού με  $M = 0.5$  για τα οποία παρατέθηκαν υπολογισμοί. Όσον αφορά τα βάρη των οριζουσών Slater στις οποίες αναλύεται η  $|\Psi_{0.5}^{0.5}\rangle$  όπως προκύπτουν από τις UKS φαίνεται ότι ειδικά σε μεγάλες αποστάσεις έχουν αρκετά διαφορετικά βάρη από αυτά που προκύπτουν από τη UHF. Ακόμη και η UVWN που σε άλλες περιπτώσεις όπως είδαμε δίνει αρκετά κοντινή κυματοσυνάρτηση με τη UHF στη συγκεκριμένη περίπτωση διαφέρει σημαντικά.

**Σχήμα 4.25:** Ολική ενέργεια για διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις του  $\text{LiO}$  (σε ατομικές μονάδες). Η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στην ενέργεια UHF, η μπλε στην  $E_{0.5}^{0.5}$  κατάσταση, η μοβ στην ROHF και η κόκκινη αντιστοιχεί στη CISD



**Πίνακας 4.17:** Ενέργειες και βάρη συνιστωσών ιδιοκαταστάσεων του  $LiO$

$R$	$E_{UHF}$	$E_{0.5}^{0.5}$	$E_{0.5}^{1.5}$	$E_{0.5}^{2.5}$	$ C_{0.5}^{0.5} ^2$	$ C_{0.5}^{1.5} ^2$	$ C_{0.5}^{2.5} ^2$
2.8	-82.26415	-82.26636	-81.18895	-79.86278	0.99793	0.00207	$1 * 10^{-6}$
3.19	-82.28283	-82.28518	-82.28518	-81.33410	0.99752	0.00248	$2 * 10^{-6}$
4.8	-82.22759	-82.23825	-82.19941	-80.73111	0.74300	0.25653	0.00047
6.4	-82.22524	-82.22933	-82.21949	-80.34443	0.67581	0.32371	0.00048

**Πίνακας 4.18:** Βάρος της  $|\Psi_{0.5}^{0.5}\rangle$  κατάστασης μιας οριζουσας Slater που αντιστοιχεί στην κατάσταση ελάχιστης ενέργειας του  $LiO$  και οι συντελεστές των οριζουσών στις οποίες αναλύεται η  $|\Psi_{0.5}^{0.5}\rangle$

μέθοδος	$R$	$ C_{0.5}^{0.5} ^2$	$cc^{123456,12345}$	$cc^{1234611,12345}$	$cc^{1234511,12346}$	$cc^{123456,123411}$
UHF	3.19	0.99752	0.99751	-0.02110	0.02110	0.04219
UHF	4.0	0.99520	0.99518	-0.02977	0.02977	0.05954
UHF	5.0	0.71864	0.46937	-0.35951	0.35951	0.71902
UVWN	3.19	0.99861	0.99861	-0.01434	0.01434	0.02867
UVWN	4.0	0.99793	0.99793	-0.01886	0.01886	0.03771
UVWN	5.0	0.99226	0.99219	-0.04756	0.04756	0.09512
UPBE	3.19	0.99869	0.99869	-0.01596	0.01596	0.03193
UPBE	4.0	δε συγχλίνει				
UPBE	5.0	0.96376	0.96199	-0.10500	0.10500	0.21001
UBLYP	3.19	0.99858	0.99858	-0.01669	0.01669	0.03338
UBLYP	4.0	δε συγχλίνει				
UBLYP	5.0	0.96817	0.96678	-0.09933	0.09933	0.19867
UB3LYP	3.19	0.99860	0.99860	-0.01659	0.011659	0.03318
UB3LYP	4.0	0.99672	0.99671	-0.02323	0.022323	0.04646
UB3LYP	5.0	0.9934	0.9930	-0.03266	0.03266	0.06531



## 4.4 Συχνότητες ταλάντωσης

Γίνεται σύγκριση των πειραματικών συχνοτήτων δονητικής ταλάντωσης των διατομικών μορίων με τις αρμονικές συχνότητες που προκύπτουν αν προσομειώσουμε την καμπύλη ολικής ενέργειας στην περιοχή της ισορροπίας του μορίου με αυτή του αρμονικού ταλαντωτή. Η καμπύλη ενέργειας του μορίου  $V$  θεωρούμε ότι ακολουθεί τη σχέση

$$V = \frac{1}{2}k \cdot x^2, \text{ με } x = R - R_e \text{ και } V = E - E_o \quad (4.9)$$

όπου  $R$  η απόσταση μεταξύ των δύο πυρήνων,  $R_e$  η απόσταση για την οποία έχουμε το ελάχιστο της καμπύλης της ενέργειας,  $E$  η ολική ενέργεια του μορίου και  $E_o$  το ελάχιστο της ενέργειας. Προσδιορίζοντας τη σταθερά  $k$ , βρίσκουμε τη συχνότητα  $\omega = (\frac{k}{m_{eff}})^{1/2}$ , όπου  $m_{eff}$  είναι η ανηγμένη μάζα του διατομικού μορίου. Έτσι μπορεί κανείς να υπολογίσει τις ενεργειακές στάθμες που προκύπτουν από την δονητική ταλάντωση του μορίου,  $E = (n + 1/2)\hbar\omega$  [57]. Όλες τις πειραματικές συχνότητες που χρησιμοποιούνται για σύγκριση τις έχουμε πάρει από τη βάση δεδομένων NIST (National Institute of Standards and Technology). Υπολογισμοί των αρμονικών συχνοτήτων έγιναν μόνο για τα διατομικά μόρια που οι καμπύλες ολικής ενέργειας  $E_M^S$  παρουσίαζαν διαφορά στο ελάχιστο από ότι η αντίστοιχη  $UHF$ . Σκοπός ήταν να διαπιστωθεί αν η προβολή στο χώρο του ολικού σπιν δίνει πιο κοντινή στην πειραματική συχνότητα ταλάντωσης σε σχέση με αυτή που παίρνει κανείς από την  $UHF$ . Δυστυχώς όμως, όπως μπορεί να διαπιστώσει κανείς από τη μελέτη του Πίνακα 4.19, δε μπορεί να βγει ασφαλές συμπέρασμα σχετικά με τη συχνότητα ταλάντωσης, καθώς οι τιμές που παίρνει κανείς από την  $UHF$  καμπύλη και την  $E_M^M$  είναι αρκετά κοντινές αν λάβει ιδιαίτερα κανείς υπόψιν το αντίστοιχο σφάλμα. Παρόλα αυτά, και στις δύο περιπτώσεις η πειραματική τιμή συμπεριλαμβάνεται στα όρια του σφάλματος των τιμών που παίρνουμε και από τις

**Πίνακας 4.19:** Συχνότητες ταλαντώσεων σε  $cm^{-1}$

μόριο	πειραματική συχνότητα ταλάντωσης $\omega_e$	$\omega_{e,UHF}$	$\delta\omega_{e,UHF}$	$\omega_{M,e}^M$	$\delta\omega_{M,e}^M$
<i>BH</i>	2366.729	2490	746	2385	490
<i>CH</i>	2860.751	3016	504	3017	541
<i>NH</i>	3282.721	3485	635	3467	938
<i>OH</i>	3737.761	4005	518	3919	754
<i>LiO</i>	814.62	749	367	736	371

καμπύλες.

Η περιγραφή της καμπύλης ολικής ενέργειας μπορεί να γίνει από μια συνάρτηση που ονομάζεται δυναμικό Morse,

$$V = hcD_e(1 - e^{-\alpha(R-R_e)})^2, \text{ όπου } \alpha = \left(\frac{m_{eff}\omega^2}{2hcD_e}\right)^{1/2} \quad (4.10)$$

όπου  $D_e$  είναι το βάθος του πηγαδιού δυναμικού. Λύνοντας την εξίσωση Schrödinger για αυτά τα συστήματα βρίσκει ότι τα επιτρεπτές ενεργειακές στάθμες δίνονται από τη σχέση

$$G(v) = (v + 1/2)\bar{\nu} - (v + 1/2)^2 x_e \bar{\nu}, \quad x_e = \frac{\alpha^2 \hbar}{2m_{eff}\omega} \quad (4.11)$$

όπου  $x_e$  ονομάζεται αναρμονική σταθερά. Οι τιμές της αναρμονικής σταθεράς φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα 4.20, όπως υπολογίστηκαν τόσο από την UHF όσο κι από την  $E_M^M$  διαφέρουν σημαντικά από τις πειραματικές τιμές.

**Πίνακας 4.20:** Αναρμονικές σταθερές ταλάντωσης σε  $cm^{-1}$

μόριο	πειραματική αναρμονική $\omega_e x_e$	$\bar{\omega}_{e,UHF} x_{e,UHF}$	$\delta\bar{\omega}_{e,UHF} x_{e,UHF}$	$\omega_{M,e}^M \chi_{0,e}^0$	$\delta\omega_{M,e}^M \chi_{0,e}^0$
<i>BH</i>	49.3398	42.30	0.02	42,54	0.01
<i>CH</i>	64.4387	926	117	758	99
<i>NH</i>	790.415	505	9	377	1
<i>OH</i>	84.8813	288.8	0.1	289.14	0.04
<i>LiO</i>	7.78	14.15	0.02	14.85	0.02

Να σημειώσουμε εδώ ότι όλοι οι υπολογισμοί έχουν γίνει με τις βάσεις cc-pVDZ

και οι προσομειώσεις με την καμπύλη αρμονικού ταλαντωτή και με το δυναμικό Morse έγινε με το πρόγραμμα Origin.

## 4.5 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε μαθηματική θεμελίωση και υπολογιστική ανάπτυξη και εφαρμογή μιας μεθοδολογίας όπου το μειονέκτημα της μόλυνση του σπιν της μη περιορισμένης Hartree-Fock(UHF) αξιοποιείται για να παρθούν ποιοτικά καλύτερες ιδιοκαταστάσεις. Βάση αυτή της μεθοδολογίας είναι η ανάπτυξη μια ορίζουσας Slater,  $|\Phi_M\rangle$  (όπου  $M$  η ιδιοτιμή του  $S_z$ ), που δεν είναι ιδιοκατάσταση του ολικού σπιν  $\mathbf{S}^2$ , σε γραμμικό συνδυασμό ιδιοκαταστάσεων  $|\Psi_M^S\rangle$  του τελεστή αυτού.

Έγιναν εφαρμογές σε ελαχιστοποιούσες ορίζουσες Slater μορίων που προέκυψαν από τη μη περιορισμένης Hartree-Fock(UHF) ή τη μη περιορισμένη Kohn-Sham(UKS) προσέγγιση. Η νέα κυματοσυνάρτηση έχει σωστή ολική συμμετρία δηλαδή είναι ιδιοκατάσταση του  $\mathbf{S}^2$  όπως είναι και η ακριβής λύση. Όπως δείχτηκε θεωρητικά αλλά και από τις εφαρμογές μια από τις αναλυόμενες ιδιοκαταστάσεις, μπορεί να δώσει χαμηλότερη ενέργεια δηλαδή βελτιωμένη σε σχέση με την UHF, αφού αναφερόμαστε σε μεθόδους που βασίζονται στην ελαχιστοποίηση του συναρτησιακού της ενέργειας  $\langle\Phi|H|\Phi\rangle$ , όπου  $H$  η ακριβής Χαμιλτονιανή του φυσικού συστήματος. Να σημειώσουμε ότι αυτή η διόρθωση είναι εφαρμόσιμη σε όλα τα φυσικά συστήματα με  $M \neq 0$ , καθότι όπως δείξαμε αυτά παρουσιάζουν πάντοτε λύσεις με μόλυνση του σπιν.

Η επιτυχία της μεθοδολογίας οφείλεται στο ότι χρησιμοποιήθηκε η δεύτερη κβάντωση όπου μια ορίζουσα Slater εκφράζεται από ένα μόνο γινόμενο τελεστών δημιουργίας που ενεργούν πάνω στην κατάσταση του κενού. Αντίθετα σε προηγούμενες εργασίες αναπτύσσεται η ορίζουσα σε άθροισμα γινομένων της και κάθε γινόμενο αναλύεται σε ιδιοκαταστάσεις του  $\mathbf{S}^2$ . Από την κατάλληλη άθροιση αυτών των γινομένων κατασκευάζονται αντισυμμετρικές κυματοσυναρτήσεις. Για να δείξουμε τις δυσκολίες αρκεί να σημειώσουμε ότι κάθε ορίζουσα έχει  $N!$  γίνομενα, όπου  $N$  ο αριθμός των ηλεκτρονίων. Οι δυσκολίες αναλυτικής έκφρασης των ιδιο-

καταστάσεων οδήγησαν στην κατευθείαν διόρθωση τη ενέργειας βάσει του τύπου  $\frac{\langle \Phi | H | O^S \Phi \rangle}{\langle \Phi | O^S \Phi \rangle}$ , όπου  $O^S$  ο τελεστής που προβάλλει σε ιδιοκατάσταση του  $\mathbf{S}^2$ , στον οποίο απαιτείται μόνο ο υπολογισμός των στοιχείων μήτρας.

Το υπολογιστικό κόστος της εφαρμογής της διαδικασίας που παρουσιάζεται στην παρούσα διατριβή είναι χαμηλό, αφού δεν απαιτείται περαιτέρω επαναληπτική διαδικασία βελτιστοποίησης πέραν αυτών της UHF ή UKS. Συνεπώς, η μεθοδολογία μπορεί να εφαρμοστεί χωρίς πρόβλημα σε μεγάλα συστήματα και για την ακρίβεια σε όσα συστήματα μπορεί να εφαρμοστεί και η UHF ή οι UKS.

Υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν σε μικρά μόρια για διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις προκειμένου να ελεγχθούν τα αποτελέσματα που μπορεί να δώσει. Η διόρθωση που μπορεί να πάρει κανείς εξαρτάται από το κατά πόσο στην ορίζουσα Slater η επικάλυψη μεταξύ τροχιακών με σπιν πάνω και σπιν κάτω είναι μικρότερη της μονάδας, δηλαδή η ορίζουσα μας δεν είναι ήδη ιδιοκατάσταση του  $\mathbf{S}^2$ . Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, στα μόρια ανοικτού φλοιού η μόλυνση του σπιν είναι εμφανής σε όλες τις ενδοατομικές αποστάσεις. Αντίθετα, στα μόρια κλειστού φλοιού, στη θέση ισορροπίας, η λύση που προκύπτει από την Unrestricted μέθοδο ταυτίζεται πολλές φορές με αυτή που προκύπτει από την αντίστοιχη Restricted κι έτσι η ορίζουσα που προκύπτει είναι ήδη ιδιοκατάσταση του  $\mathbf{S}^2$ . Συνεπώς η Unrestricted ορίζουσα δε μπορεί να αναλυθεί περαιτέρω και ούτε να δώσει διαφορετική ενέργεια από την αντίστοιχη HF.

Παρότι η μεθοδολογία πλήρους ανάλυσης σε ιδιοκαταστάσεις του ολικού σπιν  $\mathbf{S}^2$  εφαρμόστηκε στη βασική κατάσταση UHF ή UKS, είναι δυνατό να εφαρμοστεί και σε ορίζουσες Slater που αποτελούν προσέγγιση βασικής κατάστασης, αλλά κάποιως διεγερμένης. Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε άλλες θεωρίες όπως η θεωρία διαταραχών Möller-Plesset στην Unrestricted εκδοχή της όπου, η βασική κατάσταση ενός συστήματος δεν περιγράφεται πια από μία ορίζουσα Slater αλλά από γραμμικό συνδυασμό πολλών ορίζουσών Slater.



# Παράρτημα Α΄

## Κανόνες Slater-Condon

Θέλουμε να υπολογίσουμε τα στοιχεία πίνακα μεταξύ δύο οριζουσών Slater για την ηλεκτρονική Χαμιλτονιανή μας,

$$H_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|r_i - R_k|} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|r_i - r_j|}.$$

που περιέχει άθροισμα τελεστών ενός  $O_1$  και δύο  $O_2$  ηλεκτρονίων. Τελεστής ενός ηλεκτρονίου είναι αυτός που εξαρτάται από τη θέση ή την ορμή ή το σπιν ενός μόνο ηλεκτρονίου όπως ο τελεστής της κινητικής ενέργειας ή η διπολική ροπή, ενώ τελεστής δύο ηλεκτρονίων είναι αυτός που εξαρτάται από τις αντίστοιχες μεταβλητές δύο ηλεκτρονίων όπως η ηλεκτρονική άπωση. Έτσι η παραπάνω Χαμιλτονιανή μπορεί να γραφτεί στη μορφή:

$$H_e = O_1 + O_2 \quad (\text{A'.1})$$

όπου

$$O_1 = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2m_i} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|r_i - R_k|} \right) = \sum_{i=1}^N h(r_i) \quad (\text{A'.2})$$

και

$$O_2 = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|r_i - r_j|}. \quad (\text{A'.3})$$

Έστω  $|\Phi\rangle$  μια ορίζουσα που συμβολίζουμε ως εξής συναρτήσεϊ των σπιν τροχιακών:

$$|\Phi\rangle = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_m, \dots, \chi_n, \dots, \chi_N\rangle. \quad (\text{A'.4})$$

Τα στοιχεία πίνακα μεταξύ ορίζουσών και του όρου  $O_1 = \sum_{i=1}^N h(r_i)$  των τελεστών ενός ηλεκτρονίου είναι:

*Περίπτωση 1:* Αν οι ορίζουσες είναι ίδιες

$$\begin{aligned} \langle \Phi | O_1 | \Phi \rangle &= \sum_{m=1}^N \langle \chi_m | h | \chi_m \rangle \\ &= \sum_{m=1}^N \int d\mathbf{x} \chi_m^*(\mathbf{x}) h(\mathbf{r}) \chi_m(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (\text{A'.5})$$

*Περίπτωση 2:* Αν οι ορίζουσες διαφέρουν κατά ένα σπιν τροχιακό, για παράδειγμα το  $\chi_m$  τροχιακό της  $|\Phi\rangle$  έχει αντικατασταθεί από το  $\chi_p$  στη  $|\Phi'\rangle$ , δηλαδή  $|\Phi'\rangle = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_p, \dots, \chi_n, \dots, \chi_N\rangle$

$$\begin{aligned} \langle \Phi | O_1 | \Phi' \rangle &= \langle \chi_m | h | \chi_p \rangle \\ &= \int d\mathbf{x} \chi_m^*(\mathbf{x}) h(\mathbf{r}) \chi_p(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (\text{A'.6})$$

*Περίπτωση 3:* Αν οι ορίζουσες διαφέρουν κατά δύο τροχιακά σπιν, για παράδειγμα το  $\chi_m$  και το  $\chi_n$  τροχιακό της  $|\Phi\rangle$  αντικαθιστώνται από τα από τα  $\chi_p$  και  $\chi_q$  στη  $|\Phi''\rangle$ , δηλαδή  $|\Phi''\rangle = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_p, \dots, \chi_q, \dots, \chi_N\rangle$

$$\langle \Phi | O_1 | \Phi'' \rangle = 0 \quad (\text{A'.7})$$



Το αντίστοιχο ολοκλήρωμα για ορίζουσες που διαφέρουν για τρία ή και παραπάνω τροχιακά σπιν είναι επίσης μηδενικό κι αυτό οφείλεται στην ορθογωνιότητα μεταξύ των σπιν τροχιακών.

Τα ολοκληρώματα μεταξύ οριζουσών και του όρου  $O_2 = \sum_{i < j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|}$  των τελεστών δύο ηλεκτρονίου είναι:

*Περίπτωση 1:* Αν οι ορίζουσες είναι ίδιες:

$$\langle \Phi | O_2 | \Phi \rangle = \sum_{m \neq n}^N \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \left[ \chi_m^*(\mathbf{x}) \chi_n^*(\mathbf{x}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} (\chi_m(\mathbf{x}) \chi_n(\mathbf{x}') - \chi_m(\mathbf{x}') \chi_n(\mathbf{x})) \right] \quad (\text{A'.8})$$

*Περίπτωση 2:* Αν οι ορίζουσες διαφέρουν κατά ένα σπιν τροχιακό, για παράδειγμα το  $\chi_m$  τροχιακό της  $|\Phi\rangle$  έχει αντικατασταθεί από το  $\chi_p$  στη  $|\Phi'\rangle$

$$\langle \Phi | O_2 | \Phi' \rangle = \sum_{n=1}^N \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \left[ \chi_m^*(\mathbf{x}) \chi_n^*(\mathbf{x}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} (\chi_p(\mathbf{x}) \chi_n(\mathbf{x}') - \chi_p(\mathbf{x}') \chi_n(\mathbf{x})) \right] \quad (\text{A'.9})$$

*Περίπτωση 3:* Αν οι ορίζουσες διαφέρουν κατά δύο τροχιακά σπιν, για παράδειγμα το  $\chi_m$  και το  $\chi_n$  τροχιακό της  $|\Phi\rangle$  αντικαθιστώνται από τα από τα  $\chi_p$  και  $\chi_q$  στη  $|\Phi''\rangle$

$$\langle \Phi | O_2 | \Phi'' \rangle = \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \left[ \chi_m^*(\mathbf{x}) \chi_n^*(\mathbf{x}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} (\chi_p(\mathbf{x}) \chi_q(\mathbf{x}') - \chi_p(\mathbf{x}') \chi_q(\mathbf{x})) \right] \quad (\text{A'.10})$$

Όταν οι ορίζουσες διαφέρουν μεταξύ τους κατά τρία ή περισσότερα σπιν τροχιακά τότε το αντίστοιχο ολοκλήρωμα είναι μηδέν. Έτσι λοιπόν μη μηδενικά ολοκληρώματα της ενέργειας  $\langle \Phi | H | \Phi'' \rangle$  υπάρχουν μόνο μεταξύ οριζουσών που διαφέρουν το πολύ κατά δύο σπιν τροχιακά.



# Βιβλιογραφία

- [1] J.Kohanoff and N.I.Gidopoulos *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry* VOL. 2, part 5, Chapter 26, pp.532-568 (2003)
- [2] Eric Cancks, Mireille Defranceschi, Werner Kutzelnigg, Claude Le Bris, Yvon Maday *Computational Quantum Chemistry: A Primer* Special Volume (C. Le Bris, Guest Editor) of HANDBOOK OF NUMERICAL ANALYSIS, VOL. X (Elsevier, 2003)
- [3] Szabo A. and Ostlund N.S *Modern Quantum Chemistry* (Dover, 1989)
- [4] Born M. and Oppenheimer J.R., *Ann. der Phys.* **84**, 457 (1927)
- [5] Trygve Helgaker, Poul Jorgensen, Jeppe Olsen *Molecular Electronic-Structure Theory* (Wiley, 2004)
- [6] Pople J.A. and Nebset R.K., *J. Chem. Phys.* **22**, 571 (1954)
- [7] Cristopher J. Cramer *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*(Wiley, 2004)
- [8] N.I. Gidopoulos *Foundations of Density Functional Theory* VOL. 2, part 1, Chapter 6, pp. 52-69 (2003)
- [9] Hohenberg, P. and Kohn, W. *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964)
- [10] Kohn, W. and Sham, L.J. *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965)

- [11] I. Mayer, *Adv. Quantum Chem.* **12**, (1980) pp. 189-262
- [12] J. A. Pople, P. M. W. Gill, N. C. Handy, *Int. J. Quantum Chem.* **56**, 303 (1995)
- [13] Aron J. Cohen, David A. Tozer, Nicolas C. Handy, *J. Chem. Phys.* **126**, 214104 (2007)
- [14] Staroverov V.N., Davidson E.R., *Chem. Phys. Lett.* **340**, 142 (2001)
- [15] Davidson E.R., Clark A.E., *Int. J. Quantum Chem* **103**, 1 (2005)
- [16] X. Li and J. Paldus, *Int. J. Quantum Chem.* **109**, 1756 (2009)
- [17] A K Theophilou, S Thanos, Iris Theophilou and V N Glushkov, *Journal of Physics: Conference Series* **104**, 012020 (2008)
- [18] Löwdin P.O. *Phys. Rev.* **97**, 1509 (1955)
- [19] M. Kotani, A. Amemiya, E. Ishiguro and T. Kimura, *Table of Molecular Integrals*, Tokyo, Maruzen (1955)
- [20] Goddard, W. A. III, *J. Chem. Phys.* **48**, 450 (1968)
- [21] R. Manne, *Theor. Chim. Acta*, **116**, 6 (1966)
- [22] V.H. Smith and F.E. Harris, *J. Math. Phys.*, 10 **771** (1969)
- [23] R. Pauncz, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **199**, 257-263, (1989)
- [24] Löwdin P.O., *Adv. Phys.* **5**, 1 (1956)
- [25] Löwdin P.O., *J. Appl. Phys.* **33**, Suppl. 251 (1962)
- [26] A.T. Amos and G.G. Hall, *Proc. Roy. Soc.* **A263**, 483 (1961)

- [27] J. Baker, Chem. Phys. Lett. **152**, 297 (1988)
- [28] Y.G. Smeyers and L.Doreste-Suarez, Int. J. Quantum Chem. **7**, 687 (1973)
- [29] Pauncz, R. J. Chem. Phys. **37**, 2739 (1962)
- [30] Pauncz R., de Heer J. and Löwdin P.O, J. Chem.Phys. **36**, 2247 (1962)
- [31] Lindner P. and Lunell S., Int. J. Quantum Chem. **1**, 841 (1967)
- [32] Carsten P. Byrman, Joop H. van Lenthe and Jacob Verbeek, Theor. Chem. Acc. **86**, 129 (1992)
- [33] F.R. Burden, Int. J. Quantum Chem. **6**, 647 (1972)
- [34] Jamie S. Andrews, Dylan Jayatilaka, Richard G. A. Borne, Nicholas C. Handy and Roger D. Amos, Chem. Phys. Lett. **183**, 5 (1991)
- [35] V. Botella, O. Castaiio, P. Fernbdez-Serra, Y.G. Smeyers, Chem. Phys. Lett. **219**, 497 (1994)
- [36] A. W. Salotto and L. Burnelle. J. Chem. Phys. **52**, 2936 (1970)
- [37] Møller, Christian; Plesset, Milton S. Phys. Rev., **46**, (7): 618?622 (1934)
- [38] H. Bernhard Shlegel, J. Chem. Phys. **84**, 4530 (1986)
- [39] Igor Zilberberg , Sergey Ph. Ruzankin, Chem. Phys. Lett. **394**, 165 (2004)
- [40] Igor Zilberberg , Sergey Ph. Ruzankin, Sergey Malykhin, G.M. Zhidomirov, Chem. Phys. Lett. **394**, 392 (2004)
- [41] A K Theophilou, Iris Theophilou and S Thanos, Journal of Physics: Conference Series **213**, 012024 (2010)
- [42] Peter Karadakov, Int. J. Quantum Chem. **27**, 699 (1985)

- [43] Iris Theophilou, S. Thanos and A.K. Theophilou, *J. Chem. Phys.* **127**, 234103 (2007)
- [44] Iris Theophilou, S Thanos and V N Glushkov, *Journal of Physics: Conference Series* **213**, 012030 (2010)
- [45] S. Thanos and A.K. Theophilou, *J. Chem. Phys.* **124**, 204109 (2006)
- [46] Iris Theophilou and S. Thanos, *Molecular Physics*, **109**, 11, 1495 (2011)
- [47] I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.* **29**,31 (1986)
- [48] Frank Jensen, *Introduction to Computational Chemistry* (Wiley, 1999)
- [49] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77** 3865-68 (1996), J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **78** 1396 (1997)
- [50] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38** 3098-100 (1988), C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37** 785-89 (1988)
- [51] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98** 5648-52 (1993)
- [52] S. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *J. Phys.*, **58** (8), 1200-1211, (1980)
- [53] GAMESS US VERSION 24 MAR 2007, M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.J.Su, T.L.Windus, together with M.Dupuis, J.A.Montgomery, *J.Comput.Chem.* **14**, 1347-1363(1993)
- [54] Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara,

K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, F. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

[55] D.E. Woon and T.H. Dunning, Jr, J. Chem. Phys. **98**, 1358 (1993)

[56] I. Mayer, Int. J. Quantum Chem. **14**, 29 (1978)

[57] Atkins Peter, Julio de Paula, *Physical Chemistry*, (Oxford University Press, 2006)