

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΔΙΕΓΕΡΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ
ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ
ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΔΙΕΥΡΥΜΕΝΗΣ HARTREE-FOCK.
ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ

ΤΑΣΣΗ ΜΑΡΙΑ

ΑΜ: 2009512

ΑΘΗΝΑ 2014

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΔΙΕΓΕΡΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ
ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ
ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΔΙΕΥΡΥΜΕΝΗΣ HARTREE-FOCK.
ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΤΑΣΣΗ ΜΑΡΙΑ

ΑΜ: 2009512

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΘΑΝΟΣ ΣΤΑΥΡΟΣ (ΚΥΡΙΟΣ ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)
(ΕΡΕΥΝΗΤΗΣ Α' Ε.ΚΕ.Φ.Ε. «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»)

ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΪΔΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

(ΑΝ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ)

ΤΡΙΜΠΕΡΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

(ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΚΠΑ)

ΑΘΗΝΑ 2014

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΔΙΕΓΕΡΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ

ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΔΙΕΥΡΥΜΕΝΗΣ HARTREE-FOCK.

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΤΑΣΣΗ ΜΑΡΙΑ (ΑΜ: 2009512)

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΘΑΝΟΣ ΣΤΑΥΡΟΣ (ΚΥΡΙΟΣ ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

(*ΕΡΕΥΝΗΤΗΣ Α' Ε.ΚΕ.Φ.Ε. «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»*)

ΘΕΟΔΩΡΟΥ ΘΕΟΔΩΡΟΣ

(*ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.*)

ΛΑΘΙΩΤΑΚΗΣ ΝΕΚΤΑΡΙΟΣ

(*ΕΡΕΥΝΗΤΗΣ Β' ΕΙΕ*)

ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ ΜΑΝΘΟΣ

(*ΕΡΕΥΝΗΤΗΣ Α' ΕΙΕ*)

ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΪΔΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

(*ΑΝ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ*)

ΣΤΕΦΑΝΟΥ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

(*ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΚΠΑ*)

ΤΡΙΜΠΕΡΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

(*ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΚΠΑ*)

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών του Ε.ΚΕ.Φ.Ε «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ». Κύριος επιβλέπων της διατριβής είναι ο κ. Θάνος Σ. (Ερευνητής Α΄ στο Ε.ΚΕ.Φ.Ε «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»), στον οποίο θέλω να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες τόσο για την ανάθεση του θέματος όσο και για την πολύτιμη βοήθειά του σε όλη τη διάρκεια της διατριβής. Ευχαριστίες, επίσης θέλω να δώσω και στα άλλα δύο μέλη της τριμελούς επιτροπής κ. Τριμπέρη Γ. (Καθηγητή στο τμ. Φυσικής, ΕΚΠΑ) και κ. Παρασκευαΐδη Κ. (Αν. Καθ. στη ΣΕΜΦΕ, ΕΜΠ) για τη συνεισφορά τους.

Θα ήθελα, επίσης να ευχαριστήσω τον κ. Θεοφίλου Α. (Ερευνητή Α΄ στο Ε.ΚΕ.Φ.Ε «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ») για τις συζητήσεις οι οποίες βοήθησαν στην βελτίωση της παρούσας εργασίας. Επιπλέον θέλω να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον κ. Λαθιωτάκη Ν. (Ερευνητή Β΄ στο ΕΙΕ) για την βοήθειά του στον υπολογιστικό κομμάτι της διατριβής, τα σχόλιά του καθώς και τη συμμετοχή του στην επταμελή επιτροπή. Θέλω επίσης να ευχαριστήσω την κ. Θεοφίλου Ι. (Συνεργαζόμενη Ερευνήτρια Forschungszentrum Jülich, Germany) για τη συμπαράσταση και τη βοήθεια που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της διατριβής.

Τέλος ευχαριστώ τον κ. Θεοδώρου Θ. (Καθ. στο τμ. Χημ. Μηχ. ΕΜΠ), τον κ. Παπαδόπουλο Μ. (Ερευνητή Α΄, ΕΙΕ) και τον κ. Στεφάνου Ν. (Καθ. στον τμ. Φυσικής ΕΚΠΑ) για συμμετοχή τους στη επταμελή επιτροπή.

Περίληψη

Η ανάπτυξη της κβαντικής μηχανικής τον περασμένο αιώνα σε συνδυασμό με την ραγδαία εξέλιξη των υπολογιστών έδωσε ώθηση στην ανάπτυξη θεωρητικών μεθόδων οι οποίες συμβάλλουν σε συνδυασμό με τις πειραματικές διαδικασίες στην πληρέστερη κατανόηση των ιδιοτήτων της ύλης. Οι μέθοδοι οι οποίες δεν εμπεριέχουν πειραματικές παραμέτρους αλλά βασίζονται μόνο στις εξισώσεις που διέπουν την κβαντική μηχανική και στα αντίστοιχα μαθηματικά τους είναι πολύ σημαντικές για την μελέτη της ηλεκτρονικής δομής.

Όσον αφορά την κατάσταση ελαχίστης ενέργειας οι μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί είναι πολύ ικανοποιητικές τόσο ως προς την ακρίβεια των υπολογισμών όσο και ως προς την μικρή υπολογιστική ισχύ που απαιτούν. Αντίθετα, για τις διεγερμένες καταστάσεις οι προσεγγίσεις που υπάρχουν δεν είναι αντιστοίχως ικανοποιητικές, καθώς κάποιες μπορεί να έχουν πολύ μεγάλη ακρίβεια στους υπολογισμούς αλλά δεν είναι υπολογιστικά φθηνές ούτε σε χρόνο ούτε και σε μνήμη, ενώ άλλες αποτυγχάνουν στο να περιγράψουν κάποιες διεγέρσεις.

Στη παρούσα διδακτορική διατριβή προτείνεται μια μέθοδος υπολογισμού των απλά και διπλά διεγερμένων καταστάσεων ατόμων και μορίων, η οποία δίνει μια ικανοποιητική εκτίμηση των ενεργειών διέγερσης ενώ ταυτόχρονα είναι και υπολογιστικά φθηνή. Η προσέγγιση που προτείνεται είναι μιας οριζουσας και βασίζεται στις εξισώσεις της μη περιορισμένης Hartree-Fock. Πιο συγκεκριμένα, η διεγερμένη οριζουσα Slater, (SD) κατασκευάζεται δημιουργώντας ένα ή δύο σωματίδια (ανάλογα με το αν αναφερόμαστε σε απλή ή διπλή διέγερση) στον υπόχωρο που αποτελείται από μη κατειλημμένα τρο-

χιακά και μία ή δύο οπές αντίστοιχα στον υπόχωρο των κατειλημμένων. Στην συνέχεια αυτά τα τροχιακά προσδιορίζονται μέσω της θεωρίας των μεταβολών στον κάθε υπόχωρο, ελαχιστοποιούμε, δηλαδή, την ενέργεια της SD μεταβάλλοντας τα τροχιακά ξεχωριστά στους δύο υπόχωρους των κατειλημμένων και μη κατειλημμένων τροχιακών. Με τον ίδιο τρόπο μπορούμε να υπολογίσουμε και υψηλότερες απλά διεγερμένες καταστάσεις πραγματοποιώντας ελαχιστοποίηση στους υπόχωρους των κατειλημμένων και μη κατειλημμένων τροχιακών έτσι όπως προκύπτουν από την προηγούμενη χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση. Η ακρίβεια της μεθόδου διαπιστώνεται με την εφαρμογή της σε άτομα και μόρια, ενώ η σύγκριση των αποτελεσμάτων γίνεται στα μεν άτομα με πειραματικά δεδομένα, στα δε μόρια με πειραματικά δεδομένα, όπου υπάρχουν αλλά και με άλλες ακριβείς θεωρητικές μεθόδους.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή οργανώνεται ως εξής. Στον Κεφάλαιο 1 παρουσιάζεται το πρόβλημα των πολλών ηλεκτρονίων, μία από τις σημαντικότερες προσεγγίσεις για την βασική κατάσταση, η Hartree-Fock, και κάποιες από τις βασικότερες προσεγγίσεις για τον υπολογισμό των διεγερμένων καταστάσεων. Στα Κεφάλαια 2 και 3 γίνεται η μαθηματική θεμελίωση της προσέγγισης που προτείνουμε για τις απλά (2ο κεφάλαιο) και διπλά (3ο κεφάλαιο) διεγερμένες καταστάσεις, καθώς επίσης παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα. Στο τέλος δίνουμε τα συμπεράσματά μας.

Abstract

In the last century, the development of quantum mechanics combined with the rapid evolution of computers helped the development of theoretical methods that contribute, along with the experimental procedures, in better understanding of the material properties. Methods which do not involve experimental parameters but rely, only, on the equations governing quantum mechanics and its mathematics are very important for the study of electronic structure.

Concerning the minimum energy state, the developed methods are very satisfactory for their accurate calculations and their low computational cost. On the contrary, there are not any satisfactory approaches for the calculation of excited states. Some of these approaches may have very high accuracy in the calculations but they are computationally expensive either in time or in memory, and others fail to describe some kind of excitations.

In the present Ph. D thesis we propose a methodology for calculation of singly and doubly excited states, which gives satisfactory results for the excitation energies and, it, also, computationally inexpensive. The proposed approach is single determinantal method and is based on Unrestricted Hartree-Fock. Specifically, we choose a Slater determinant (SD), by creating one or two particles in the subspace spanned by the virtual ground state orbitals and one or two holes (depending on the kind of excitation single or double) in the subspace of occupied ground state orbitals. These orbitals were determined by applying the variational theory, e.g. we minimized the energy of this Slater determinant by varying these

orbitals within occupied and virtual subspaces. In the same way we calculated higher singly excited states. A higher excited state is calculated by minimization in the virtual and occupied subspaces spanned by the orbitals of the previous lower energy state. The efficiency of our method is demonstrated by calculation in atom and molecules, while we compare our results for atoms with experimental data and for molecules with those obtained by other efficient theoretical method and experimental ones.

This Ph. D thesis is organized as follows. In Chapter 1 we present the many electrons problem and Hartree-Fock method which is one of the most prominent approaches for ground state, while we present some of the most important approaches for the excited states. In Chapters 2 and 3 we do the mathematical foundations of our approach for singly (2nd chapter) and doubly (3rd chapter) excited state and we present our results. In the last chapter, we give some concluding remarks.

Περιεχόμενα

1 Το πρόβλημα των πολλών ηλεκτρονίων	1
1.1 Εισαγωγή	1
1.2 Αρχές της Κβαντικής Μηχανικής	3
1.3 Χαμιλτονιανή του συστήματος πολλών ηλεκτρονίων	7
1.4 Σύστημα μονάδων	9
1.5 Η Αρχή των μεταβολών	9
1.6 Η προσέγγιση Born-Oppenheimer προσέγγιση	13
1.7 Ορίζουσα Slater	16
1.8 Η προσέγγιση Hartree-Fock	18
1.8.1 Επίλυση της εξίσωσης Hartree-Fock	24
1.9 Συναρτήσεις βάσης	26
1.10 Προσεγγιστικές μέθοδοι υπολογισμού διεγερμένων καταστάσεων	30
1.10.1 Οι Multiple Determinantal μέθοδοι	30
1.10.2 Οι Single Determinantal μέθοδοι	36
2 Ανάπτυξη μεθοδολογίας υπολογισμού απλά διεγερμένων καταστάσεων	43
2.1 Εισαγωγή	43

2.2	Περιορισμοί στην διεγερμένη ορίζουσα	46
2.3	Εξισώσεις ελαχιστοποίησης	48
2.3.1	Περίπτωση όπου $i < N^\uparrow$	49
2.3.2	Περίπτωση όπου $i = N^\uparrow$	50
2.4	Διαχωρισμός των δύο υποχώρων	52
2.5	Υπολογισμός υψηλότερων απλά διεγερμένων καταστάσεων .	54
2.5.1	Υπολογισμός δεύτερης απλά διεγερμένης κατάστασης	55
2.5.2	Υπολογισμός της τρίτης απλά διεγερμένης κατάστασης	57
2.6	Υπολογιστική διαδικασία	59
2.7	Αποτελέσματα	63
3	Ανάπτυξη μεθοδολογίας υπολογισμού διπλά διεγερμένων	
	καταστάσεων	71
3.1	Εισαγωγή	71
3.2	Περιορισμοί στην διπλά διεγερμένη ορίζουσα από τη διέγερση δύο ηλεκτρονίων με διαφορετικά σπιν	73
3.3	Εξισώσεις ελαχιστοποίησης	76
3.3.1	Περίπτωση όπου $i < N^\uparrow, N^\downarrow$	76
3.3.2	Περίπτωση όπου $i = N^\uparrow, N^\downarrow$	77
3.4	Διαχωρισμός των υπόχωρων $S_{oc}^\uparrow - S_v^\uparrow$ και $S_{oc}^\downarrow - S_v^\downarrow$	78
3.5	Διέγερση δύο ηλεκτρονίων με το ίδιο σπιν	81
3.5.1	Απόδειξη καθυπόστασης μεταξύ απλά και διπλά διεγερ- μένων καταστάσεων	83
3.6	Υπολογιστική διαδικασία	84
3.7	Αποτελέσματα	87
	Συμπεράσματα	92

Κεφάλαιο 1

Το πρόβλημα των πολλών ηλεκτρονίων

1.1 Εισαγωγή

Η ανάπτυξη της κβαντικής μηχανικής τον προηγούμενο αιώνα έδωσε μεγάλη ώθηση στη μελέτη της δομής της ύλης, καθώς με τη βοήθειά της μπορούν να προβλεφθούν και να κατανοηθούν οι φυσικές διεργασίες με μεγάλη ακρίβεια. Η ακριβής, όμως, επίλυση της εξίσωσης της κυματοσυνάρτησης ενός συστήματος (Schrödinger), που είναι η θεμελιώδης εξίσωση της κβαντικής μηχανικής, δεν είναι δυνατή παρά μόνο για πολύ λίγα συστήματα. 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 αλληλεπιδράσε-

ων 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 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]. Συνεπώς, υπήρξε η ανάγκη ανάπτυξης διάφορων προσεγγιστικών μεθόδων οι οποίες στηριζόμενες σε βασικές αρχές της κβαντικής μηχανικής και σε συνδυασμό με την εξέλιξη των ηλεκτρονικών υπολογιστών μπορούν να μελετήσουν ικανοποιητικά τις ιδιότητες ατόμων, μορίων και στερεών. Όταν οι προσεγγίσεις δεν χρησιμοποιούν εμπειρικές παραμέτρους από πειράματα αλλά βασίζονται μόνο στις εξισώσεις που διέπουν την κβαντική μηχανική και στα αντίστοιχα μαθηματικά τους τότε χαρακτηρίζονται σαν *ab initio* προσεγγίσεις.

Όσον αφορά τη βασική κατάσταση (κατάσταση ελάχιστης ενέργειας) οι προσεγγίσεις που έχουν αναπτυχθεί είναι πολύ ικανοποιητικές και ως προς την ακρίβεια υπολογισμού των διαφόρων ιδιοτήτων αλλά και ως προς υπολογιστική οικονομία. Μια από τις πιο διαδεδομένες και αξιόπιστες μεθόδους είναι η Hartree-Fock. Αντίθετα, για τις διεγερμένες καταστάσεις οι προσεγγίσεις που υπάρχουν δεν είναι αντιστοίχως ικανοποιητικές, καθώς κάποιες μπορεί να έχουν πολύ μεγάλη ακρίβεια στους υπολογισμούς αλλά δεν είναι υπολογιστικά φθηνές ούτε σε χρόνο ούτε και σε μνήμη (πχ. Configuration Interaction (CI) [2], Coupled Cluster (CC) [3, 4], Complete Active Space Self Consistent Field Method (CASSCF) [5, 6], ενώ άλλες, όπως η χρονοεξαρτώμενη θεωρία συναρτησιακών πυκνότητας (Time

Dependent Density Functional Theory (TDDFT) [7, 8, 9, 10, 11] και η χρονοεξαρτώμενη θεωρία Hartree-Fock (TDHF) [12, 13, 14, 15] αποτυγχάνουν στο να περιγράψουν ικανοποιητικά διεγέρσεις περισσότερων του ενός ηλεκτρονίου [15, 16, 17, 18, 19]. Σκοπός, λοιπόν, της παρούσης διδακτορικής διατριβής είναι η ανάπτυξη μιας μεθόδου υπολογισμού των απλά και διπλά διεγερμένων καταστάσεων ατόμων και μορίων η οποία βασίζεται στην Hartree-Fock και είναι ακριβής και υπολογιστικά φθηνή.

Στη συνέχεια του κεφαλαίου θα γίνει μια εισαγωγή στις αρχές της κβαντικής μηχανικής και στην βασική προσέγγιση για τον υπολογισμό της βασικής κατάστασης την Hartree-Fock.

1.2 Αρχές της Κβαντικής Μηχανικής

Σύμφωνα με την κβαντομηχανική ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων της ύλης γίνεται διαμέσου της μελέτης της συμπεριφοράς της σε υποατομική κλίμακα, στην οποία περιγράφεται σαν ένα σύνολο πυρήνων και ηλεκτρονίων που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Έτσι μπορούμε να μελετήσουμε μεμονωμένα άτομα αλλά και άτομα τα οποία αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Αυτή η συλλογή σωματιδίων μπορεί να βρίσκεται σε αέρια φάση (μόρια, συσσωματώματα) ή σε στερεά (κρύσταλλοι, επιφάνειες), 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]

Η συμπεριφορά, λοιπόν, των πυρήνων και των ηλεκτρονίων σύμφωνα με την κβαντική μηχανική διέπεται από την εξίσωση Schrödinger, είτε στη

χρονοανεξάρτητη μορφή της

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (1.1)$$

είτε στην χρονοεξαρτώμενη μορφή της:

$$i\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)\rangle = \hat{H}|\Psi(t)\rangle \quad (1.2)$$

Για να λυθούν οι παραπάνω εξισώσεις χρειάζεται να εισαχθούν κάποιες προσεγγίσεις, από τις οποίες μια από τις πιο βασικές είναι η Born-Oppenheimer, η οποία καταλήγει σε ένα σύστημα μη γραμμικών μερικών διαφορικών εξισώσεων κι έτσι ο χώρος των κυματοσυναρτήσεων μειώνεται στον $L^2(\mathbb{R}^3)$, εις βάρος όμως της μαθηματικής απλότητας του προβλήματος αφού εισάγεται η μη γραμμικότητα.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι στην παρούσα διδακτορική διατριβή, θα ασχοληθούμε με μη σχετικιστικές προσεγγίσεις καθώς το προς μελέτη σύστημα δεν θα περιέχει ένα ή περισσότερα βαριά άτομα (άτομα που ανήκουν στο κάτω μισό του περιοδικού πίνακα όπως το Ουράνιο). Στην αντίθετη περίπτωση τα σχετικιστικά φαινόμενα έχουν σημασία.[20]

Έστω ένα απομονωμένο μοριακό σύστημα που αποτελείται από M πυρήνες και N ηλεκτρόνια. Από τη δομή των πυρήνων μας απασχολεί μόνο ο αριθμός των πρωτονίων και των νετρονίων από τα οποία αποτελείται καθώς αυτά επηρεάζουν το ολικό του φορτίο, τις τιμές του πυρηνικού σπιν και τις ιδιότητες συμμετρίας της κυματοσυναρτήσεως του συστήματος.

Η κατάσταση του μοριακού συστήματος μπορεί να περιγραφεί από μια

κυματοσυνάρτηση, η οποία παίρνει μιγαδικές τιμές και είναι της μορφής:

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

όπου t η μεταβλητή του χρόνου, R_j και S_j οι μεταβλητές της θέσης και του σπιν αντίστοιχα του j πυρήνα, r_i και s_i οι μεταβλητές της θέσης και του σπιν του i ηλεκτρονίου. Οι μεταβλητές R_j και r_i παίρνουν τιμές στον χώρο των πραγματικών \mathbb{R}^3 , ενώ οι μεταβλητές του σπιν ανήκουν σε ένα πεπερασμένο σύνολο. Για παράδειγμα το σπιν του ηλεκτρονίου, μπορεί να έχει μόνο δύο τιμές, $|\uparrow\rangle$ (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. Να σημειωθεί ότι η $|\Psi(t; R_1, S_1; \dots; R_M, S_M; r_1, s_1; \dots; r_N, s_N)|^2$ εκφράζει την πυκνότητα πιθανότητας να βρεθεί στον χρόνο t ένας πυρήνας στη θέση R_j με σπιν S_j και ένα ηλεκτρόνιο στη θέση r_i με σπιν s_i , για $1 \leq j \leq M$ και $1 \leq i \leq N$.

Για να αντιστοιχεί, όμως, μια κυματοσυνάρτηση $|\Psi\rangle$ (1.3) μια φυσική κατάσταση του προς μελέτη συστήματος θα πρέπει οποιαδήποτε χρονική στιγμή να ικανοποιεί δύο ιδιότητες, να είναι α) κανονικοποιημένες στη μονάδα και β) συμμετρικές για τα μποζόνια (εδώ μποζόνια είναι οι πυρήνες με άρτιο αριθμό νουκλεονίων) και αντισυμμετρικές για τα φερμιόνια (εδώ φερμιόνια είναι τα ηλεκτρόνια και οι πυρήνες με περιττό αριθμό νουκλεονίων). Πιο συγκεκριμένα:

1. Αφού η $|\Psi|^2$ αντιπροσωπεύει πιθανότητα θα πρέπει να ισχύει

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

ενώ ταυτόχρονα ανήκει στον χώρο των τετραγωνικά ολοκληρώσιμων συναρτήσεων L^2 .

2. Η Χαμιλτονιανή μας παραμένει αναλλοίωτη σε περίπτωση που εναλλάξουμε τους δείκτες i, j των μεταβλητών $\{r_i, s_i\}, \{r_j, s_j\}$ των ηλεκτρονίων ή τους αντίστοιχους των πυρήνων. Συνεπώς, λόγω της της παραπάνω συμμετρίας, οι λύσεις της εξίσωσης Schrödinger ανήκουν στις μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις (irreducible representations) της ομάδας των αναδιατάξεων (permutation group). Όμως, στη φύση έχουμε δύο κατηγορίες μη αναγώγιμων αναπαραστάσεων τις συμμετρικές για τα μποζόνια και τις αντισυμμετρικές για τα φερμιόνια. Δηλαδή, η συνάρτηση $|\Psi\rangle$ πρέπει να είναι:

α) συμμετρική, ως προς την εναλλαγή των συντεταγμένων των μεταβλητών του χώρου και του σπιν, δύο ίδιων σωματιδίων όταν είναι μποζόνια.

β) αντισυμμετρική, ως προς την εναλλαγή των συντεταγμένων στο χώρο και του σπιν, δύο ίδιων σωματιδίων όταν είναι φερμιόνια.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι από την αντισυμμετρία της κυματοσυνάρτησης που προκύπτει από την εναλλαγή δύο δεικτών

ηλεκτρονίων i και j ,

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

εξάγεται η απαγορευτική αρχή του Pauli, σύμφωνα με την οποία δύο ηλεκτρόνια δε μπορεί να έχουν ταυτόχρονα 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 συνέπεια των παραπάνω ιδιοτήτων είναι ότι ο χώρος των κυματοσυναρτήσεων $|\Psi\rangle$, δε θα είναι ολόκληρος ο L^2 χώρος των τετραγωνικά ολοκληρώσιμων συναρτήσεων με $M + N$ χωρικές συντεταγμένες συν τις συντεταγμένες του σπιν, αλλά περιορίζεται δραματικά.

1.3 Χαμιλτονιανή του συστήματος πολλών ηλεκτρονίων

Έστω ότι έχουμε ένα απομονωμένο σύστημα πολλών ηλεκτρονίων, χωρίς τη παρουσία κάποιου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Τότε η Χαμιλτονιανή του συστήματος είναι η εξής:

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

όπου M_k η μάζα του k πυρήνα και Z_k το φορτίο του. Πιο συγκεκριμένα, ο πρώτος όρος της παραπάνω εξίσωσης είναι η κινητική ενέργεια του πυρήνα

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

ενώ ο δεύτερος η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων

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

ο τρίτος είναι το δυναμικό της ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ πυρήνα-ηλεκτρονίου

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

ο τέταρτος το δυναμικό ηλεκτροστατικής άπωσης μεταξύ των ηλεκτρονίων

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

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

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

Είναι, βέβαια, φανερό ότι σε περίπτωση που μελετάμε άτομο ο όρος της ηλεκτροστατικής άπωσης των πυρήνων δεν υπεισέρχεται στην Χαμιλτονιανή. Επιπροσθέτως πρέπει να αναφερθεί ότι η Χαμιλτονιανή στην περίπτωση του απομονωμένου συστήματος δεν εξαρτάται από το σπιν των πυρήνων και των ηλεκτρονίων.

1.4 Σύστημα μονάδων

Το σύστημα μονάδων που χρησιμοποιούμε στην παρούσα εργασία είναι το ατομικό σύστημα μονάδων, στο οποίο θεωρούμε ότι οι τιμές της μάζας του ηλεκτρονίου m_e , του φορτίου του e , της σταθεράς του Planck \hbar και της $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ (όπου ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού) είναι ίσες με τη μονάδα:

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

Άρα:

- α) η μονάδα μάζας είναι $9.11 \cdot 10^{-31}\text{kg}$,
- β) η μονάδα μήκους ονομάζεται ακτίνα του Bohr $5.29 \cdot 10^{-11}\text{m}$ και συμβολίζεται με a_0 ,
- γ) η μονάδα φορτίου είναι $1.6 \cdot 10^{-19}\text{C}$,
- δ) η μονάδα του χρόνου είναι $2.42 \cdot 10^{-17}\text{s}$ και
- ε) η μονάδα της ενέργειας ονομάζεται Hartree και είναι $4.36 \cdot 10^{-18}\text{J}$, ή 27.2eV ή 627 kcal/mol . Σε αυτό το σύστημα αναφοράς η μέση τιμή της απόστασης ηλεκτρονίου πυρήνα στο άτομο του Υδρογόνου είναι της τάξης του $1(\text{Bohr})$, ενώ η ενέργεια της βασικής του κατάστασης είναι $-0.5(\text{hartree})$.

1.5 Η Αρχή των μεταβολών

Η αρχή των μεταβολών είναι μια μαθηματική μεθοδολογία που χρησιμοποιείται για την προσεγγιστική επίλυση της εξίσωσης Schrödinger, χρησιμοποιώντας για την εύρεση της ενέργειας μια κυματοσυνάρτηση που ανήκει σε ένα υπόχωρο του χώρου Hilbert. Στην περίπτωση λοιπόν της βασικής κατάστασης οι ενέργειες που βρίσκει κανείς αποτελούν ένα άνω φράγμα στην

πραγματική ενέργεια.

Για δεδομένο τελεστή \hat{H} υπάρχει ένα πεπερασμένο σύνολο από ακριβείς ιδιοκαταστάσεις της εξίσωσης Schrödinger

$$\hat{H}|\Psi_\alpha\rangle = E_\alpha|\Psi_\alpha\rangle \quad \alpha = 0, 1, \dots \quad (1.13)$$

όπου

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

Έχουμε υποθέσει χάριν απλότητας ότι το σύνολο των ιδιοτιμών $\{E_\alpha\}$ είναι διακριτό. Πολλαπλασιάζοντας την εξίσωση (1.13) από αριστερά με το $\langle\Psi_\beta|$, βρίσκουμε

$$\langle\Psi_\beta|H|\Psi_\alpha\rangle = E_\alpha\delta_{\alpha\beta} \quad (1.14)$$

Θεωρώντας ότι οι ιδιοκαταστάσεις του τελεστή \hat{H} σχηματίζουν ένα πλήρες σύστημα οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι κάθε συνάρτηση $|\tilde{\Psi}\rangle$ που ανήκει στο χώρο των $\{|\Psi_\alpha\rangle\}$ μπορεί να γραφτεί σαν γραμμικός συνδυασμός των $|\Psi_\alpha\rangle$

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_{\alpha} |\Psi_\alpha\rangle \langle\Psi_\alpha|\tilde{\Psi}\rangle. \quad (1.15)$$

Θεώρημα της Αρχής των μεταβολών:

Δεδομένης μιας κανονικοποιημένης κυματοσυνάρτησης $|\tilde{\Psi}\rangle$, η αναμενόμενη τιμή της Χαμιλτονιανής $E(\tilde{\Psi}) = \langle\tilde{\Psi}|\hat{H}|\tilde{\Psi}\rangle$ (συναρτησιακό ενέργειας) είναι ένα πάνω όριο στην ακριβή ενέργεια της βασικής κατάστασης E_0 . Δηλαδή,

αν

$$\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle = 1 \quad (1.16)$$

τότε

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle \geq E_0 \quad (1.17)$$

Την απόδειξη της παραπάνω σχέσης μπορεί να βρει κανείς στο βιβλίο των Szabo A. και Ostlund N.S[22]. Επομένως το θεώρημα της «αρχής των μεταβολών» για την βασική κατάσταση δείχνει ότι η ενέργεια που υπολογίζεται είναι μεγαλύτερη από την πραγματική.

Γενικεύοντας την «αρχή των μεταβολών» και για τις διεγερμένες καταστάσεις μπορούμε να πούμε ότι 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 $\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle$ να γίνει ελάχιστη. Η ελάχιστη τιμή που βρίσκουμε για τη $\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle$ είναι η προσέγγιση για τη διεγερμένη κατάσταση την οποία θέλουμε να υπολογίσουμε. Πιο συγκεκριμένα αφού οι ιδιοκαταστάσεις της ενέργειας αποτελούν ευσταθείς καταστάσεις μπορούν να υπολογιστούν ελαχιστοποιώντας το συναρτησιακό της ενέργειας $E(\tilde{\Psi}) = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle$ κάτω από τη συνθήκη κανονικοποίησης $\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle = 1$ και κάτω από οποιαδήποτε άλλη συνθήκη απαιτεί η προσέγγισή μας, όπως θα δούμε παρακάτω. Επομένως αν η κατάσταση είναι ευσταθής θα πρέπει εξ ορισμού να πληρεί την σχέση:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{E(\tilde{\Psi} + \epsilon X) - E(\tilde{\Psi})}{\epsilon} = 0 \quad (1.18)$$

Η παραπάνω σχέση (1.18) μας οδηγεί τελικά στην εξίσωση ιδιοτιμών [23]

$$\hat{H}(\tilde{\Psi}) = E(\tilde{\Psi}). \quad (1.19)$$

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ένα πολύ κομψό θεώρημα το οποίο αναπτύχθηκε το 1979 από τον Θεοφίλου [24] και είναι γνωστό σαν «*Lovely Theorem*». Για να γίνουμε πιο συγκεκριμένοι, έστω ότι έχουμε δύο υπόχωρους S και S' οι οποίοι διαφέρουν κατά $\epsilon|X\rangle$. Ο S δηλαδή αποτελείται από τις $|\Phi_1\rangle, |\Phi_2\rangle, \dots, |\Phi_k\rangle, \dots, |\Phi_M\rangle$ και ο S' από τις $|\Phi_1\rangle, |\Phi_2\rangle, \dots, |\Phi_k + \epsilon X\rangle, \dots, |\Phi_M\rangle$. Στον υπόχωρο S μπορούμε να αντιστοιχίσουμε έναν αριθμό για τον οποίο θα ισχύει:

$$G_A(S) = Tr_S(A) = \sum_{m=1}^M \langle \Phi_m | A | \Phi_m \rangle \quad (1.20)$$

Το ίχνος $Tr_S(A)$ εξαρτάται μόνο από το χώρο κι όχι από την βάση, οπότε για τον S' μπορούμε να αντιστοιχίσουμε έναν άλλον αριθμό:

$$G_A(S') = Tr_{S'}(A) = \sum_{m=1}^M \langle \Phi_m | A | \Phi_m \rangle \quad (1.21)$$

$$+ \epsilon^2 \langle X | A | X \rangle + \epsilon \langle \Phi | A | X \rangle + \epsilon \langle X | A | \Phi \rangle$$

Επομένως για να έχουμε ευσταθή κατάσταση θα πρέπει να ισχύει:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{G_A(S) - G_A(S')}{\epsilon} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\langle \Phi_k + \epsilon X | \Phi_k + \epsilon X \rangle - \langle \Phi | A | X \rangle}{\epsilon} = 0 \quad (1.22)$$

Κατά αντιστοιχία, λοιπόν, με την 1.18 οδηγούμαστε και εδώ σε μια εξίσωση ιδιοτιμών:

$$A|\Phi_k\rangle = \alpha_k|\Phi_k\rangle \quad (1.23)$$

Είδαμε, λοιπόν, ότι σύμφωνα με το «*Lovely Theorem*» οποιοδήποτε πρόβλημα ιδιοκαταστάσεων μπορεί να αναχθεί σε πρόβλημα ελαχίστου.

1.6 Η προσέγγιση Born-Oppenheimer προσέγγιση

Η προσέγγιση Born-Oppenheimer[21] είναι πολύ σημαντική στην κβαντομηχανική μελέτη πολυηλεκτρονιακών συστημάτων. Βασίζεται στο γεγονός ότι οι πυρήνες είναι κατά πολύ βαρύτεροι από τα ηλεκτρόνια συνεπώς κινούνται πολύ πιο αργά από αυτά. Άρα, με μια καλή προσέγγιση κάποιος μπορεί να υποθέσει ότι τα ηλεκτρόνια κινούνται σε ένα πεδίο από σταθερούς πυρήνες. Επομένως στη προαναφερθείσα Χαμιλτονιανή (1.7) αγνοείται ο όρος της κινητικής ενέργειας των πυρήνων $\hat{T}_N = -\sum_{k=1}^M \frac{1}{2M_k} \nabla_{R_k}^2$ και ο όρος της ηλεκτροστατικής άπωσης των πυρήνων $\hat{V}_{NN} = +\sum_{1 \leq k < l \leq M} \frac{Z_k Z_l}{|R_k - R_l|}$ μπορεί να θεωρηθεί σταθερός. Όμως, αν σε έναν τελεστή προστεθεί μια σταθερά αυτή προστίθεται απλά στις ιδιοτιμές του κι αφήνει ανεπηρέαστες τις ιδιοκαταστάσεις του, πράγμα που σημαίνει ότι μπορεί να αγνοηθεί και αυτός από την Χαμιλτονιανή και τα προστεθεί στο τέλος στις ιδιοτιμές. Οι υπόλοιποι όροι της (1.7) αποτελούν την ηλεκτρονική Χαμιλτονιανή ή Χαμιλτονιανή που περιγράφει την κίνηση N ηλεκτρονίων στο πεδίο που δημιουργούν M σημειακά φορτία,

$$\hat{H}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|r_i - R_k|} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|r_i - r_j|}. \quad (1.24)$$

Η λύση της χρονοανεξάρτητης εξίσωσης Schrödinger για την ηλεκτρονική Χαμιλτονιανή:

$$\hat{H}_e |\Psi_e\rangle = E_e |\Psi_e\rangle \quad (1.25)$$

είναι η ηλεκτρονική κυματοσυνάρτηση,

$$\Psi_e = \Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_k\}) \quad (1.26)$$

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

$$E_e = E_e(\{\mathbf{R}_k\}). \quad (1.27)$$

Όταν λέμε παραμετρική εξάρτηση εννοούμε ότι για διαφορετική τακτοποίηση 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 \hat{H}_e η οποία περιέχει παραμετρικά τη θέση των πυρήνων στον όρο $-\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|r_i - R_k|}$. Τελικά, η ολική ενέργεια για συγκεκριμένους σταθερούς πυρήνες πρέπει να περιέχει τη σταθερά της άπωσης πυρήνα-πυρήνα. Έχουμε λοιπόν:

$$E_{tot} = E_e + \sum_{1 \leq k < l \leq M} \frac{Z_k Z_l}{|R_k - R_l|} \quad (1.28)$$

Οι εξισώσεις (1.24)-(1.28) αποτελούν το ηλεκτρονικό πρόβλημα. Αν κανείς λύσει το παραπάνω πρόβλημα, μπορεί στη συνέχεια να λύσει το πρόβλημα

της κίνησης των πυρήνων χρησιμοποιώντας τις ίδιες υποθέσεις που χρησιμοποιήθηκαν και στο ηλεκτρονικό πρόβλημα. Εφόσον 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. Αυτό παράγει τη λεγόμενη πυρηνική Χαμιλτονιανή:

$$H_n = - \sum_{k=1}^M \frac{1}{2M_k} \nabla_{R_k}^2 + E_e(\{\mathbf{R}_k\}) + \sum_{1 \leq k < l \leq M} \frac{Z_k Z_l}{|R_k - R_l|} = - \sum_{k=1}^M \frac{1}{2M_k} \nabla_{R_k}^2 + E_{tot}(\{\mathbf{R}_k\}). \quad (1.29)$$

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 και δεύτερον, ο προσδιορισμός της επιφάνειας $E_e(\{\mathbf{R}_k\})$ προϋποθέτει για κάθε δυνατή διάταξη των πυρήνων $\{\mathbf{R}_k\}$ τη λύση P^{3M} φορών της ηλεκτρονικής εξίσωσης (1.25), όπου P είναι ο αριθμός των σημείων του χώρου που κάνουμε υπολογισμούς (grid points)[1]. Επίσης, η πυρηνική κυματοσυνάρτηση είναι τόσο εντοπισμένη ώστε να μπορεί να υποκατασταθεί από δ συναρτήσεις του Dirac των οποίων τα κέντρα είναι εξ ορισμού οι κλασικές θέσεις των πυρήνων $\{\mathbf{R}_k^{cl}\}$ επομένως, για ένα μεγάλο αριθμό περιπτώσεων η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger (1.25) για τον πυρήνα δε μας ενδιαφέρει.

Λαμβάνοντας υπόψη την παραπάνω προσέγγιση μένει κανείς να λύσει την πολυηλεκτρονική εξίσωση Schrödinger (1.25) 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.

1.7 Ορίζουσα Slater

Σαν ορίζουσα Slater ορίζουμε ένα αντισυμμετρικό γινόμενο μονοηλεκτρονικών κυματοσυναρτήσεων, οι οποίες αποκαλούνται και τροχιακά, και αποτελεί την απλούστερη αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση η οποία μπορεί να περιγράψει την κατάσταση ενός συστήματος N -ηλεκτρονίων. Η μορφή μιας ορίζουσας Slater είναι η εξής:

$$\begin{aligned}
 |\Phi\rangle &= SD\{\phi_j(\mathbf{r}_i, \sigma_i)\} && (1.30) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \varphi_1(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \dots & \varphi_1(\mathbf{r}_N, \sigma_N) \\ \varphi_2(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \dots & \varphi_2(\mathbf{r}_N, \sigma_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_N(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \varphi_N(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \dots & \varphi_N(\mathbf{r}_N, \sigma_N) \end{vmatrix}
 \end{aligned}$$

όπου $|\Phi\rangle$ η ορίζουσα Slater η οποία αντιστοιχεί στην κυματοσυνάρτηση του συστήματος και είναι κανονικοποιημένη στη μονάδα με παράγοντα κανονικοποίησης $\sqrt{N!}$, $\varphi_j(\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ είναι μονοηλεκτρονική κυματοσυνάρτηση, \mathbf{r}_i οι συντεταγμένες της $\varphi_j(\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ στο χώρο και σ_i το σπιν της που μπορεί να πάρει δύο τιμές είτε πάνω είτε κάτω. Το γεγονός ότι είναι κανονικοποιημένη στη μονάδα μπορεί ναδειχτεί αφού ισχύει η ακόλουθη σχέση για το

εσωτερικό γινόμενο δύο ορίζουσών Slater:

$$\langle \Phi | \Phi' \rangle = \begin{vmatrix} \langle \varphi_1 | \varphi'_1 \rangle & \langle \varphi_1 | \varphi'_2 \rangle & \dots & \langle \varphi_1 | \varphi'_N \rangle \\ \langle \varphi_2 | \varphi'_1 \rangle & \langle \varphi_2 | \varphi'_2 \rangle & \dots & \langle \varphi_2 | \varphi'_N \rangle \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \langle \varphi_N | \varphi'_1 \rangle & \langle \varphi_N | \varphi'_2 \rangle & \dots & \langle \varphi_N | \varphi'_N \rangle \end{vmatrix} \quad (1.31)$$

Όμως, οι μονοηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις σχηματίζουν ένα ορθοκανονικό σύστημα $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ τα μη διαγώνια στοιχεία τις ορίζουσας Slater ισούται με μηδέν και τα μη διαγώνια με μονάδα. Συνεπώς, $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$ και $\langle \Phi | \Phi' \rangle = 0$.

Ένας πιο απλοποιημένος συμβολισμός της ορίζουσας Slater, $|\Phi\rangle$ είναι ο παρακάτω:

$$|\Phi\rangle = |\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N\rangle \quad (1.32)$$

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 (1.30) και ως προς την εναλλαγή δύο μονοηλεκτρονικών κυματοσυναρτήσεων, που όπως φαίνεται από την αναλυτική της μορφή (1.30) αντιστοιχεί στην εναλλαγή δύο γραμμών της ορίζουσας. Δηλαδή ισχύει ότι:

$$|\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_i, \dots, \varphi_j, \dots, \varphi_N\rangle = -|\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_j, \dots, \varphi_i, \dots, \varphi_N\rangle \quad (1.33)$$

Επομένως, 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.

Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι από ένα πλήρες σύστημα αντισυμμετρικών κυματοσυναρτήσεων μπορούμε να κατασκευάσουμε ένα πλήρες σύστημα οριζουσών Slater, συνδυάζοντας κάθε φορά N μονοηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις που διαφέρουν μεταξύ τους τουλάχιστον κατά μία μονοηλεκτρονική κυματοσυνάρτηση. Έτσι μια τυχαία αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση μπορεί να γραφτεί ως γραμμικός συνδυασμός απείρων οριζουσών Slater. Αν, για παράδειγμα έχουμε ένα σύστημα πέντε ηλεκτρονίων μπορούμε να γράψουμε την κυματοσυνάρτησή του ως εξής:

$$|\Psi\rangle = \sum_{i < j < k < l < m} c_{ijklm} |\varphi_i, \varphi_j, \varphi_k, \varphi_l, \varphi_m\rangle \quad (1.34)$$

1.8 Η προσέγγιση Hartree-Fock

Παρόλο που με την προσέγγιση Born-Oppenheimer απλοποιήθηκε αρκετά η εξίσωση Schrödinger (1.25), εξακολουθεί να υπάρχει η ανάγκη για περαιτέρω προσεγγίσεις καθώς λόγω του όρου αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου $V_{ee} = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ το ηλεκτρονικό πρόβλημα παραμένει δύσκολο. Εξέχουσα θέση ανάμεσα σε αυτές τις προσεγγίσεις κατέχει η προσέγγιση Hartree-Fock τόσο λόγω της επιτυχίας της στην περιγραφή πολλών συστημάτων όσο κι επειδή αποτελεί το πρώτο βήμα για άλλες ακριβέστερες μεθόδους.[22]

Στην προσέγγιση Hartree-Fock η ελαχιστοποίηση του συναρτησιακού της ενέργειας δεν γίνεται σε όλο τον χώρο L^2 των τετραγωνικώς ολοκληρώσιμων αντισυμμετρικών κυματοσυναρτήσεων αλλά σε ένα υπόχωρο αυτού,

τον υπόχωρο των οριζουσών Slater (SD). Δηλαδή,

$$\begin{aligned} E_{0,HF} &= \min\{\langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle, \mu\epsilon \langle\Phi|\Phi\rangle = 1 \text{ και } |\Phi\rangle \in SD\} \\ &= \langle\Phi_0|\hat{H}|\Phi_0\rangle. \end{aligned} \quad (1.35)$$

όπου \hat{H} η ηλεκτρονική Χαμιλτονιανή (1.24) και $|\Phi_0\rangle$ η οριζουσα Slater $|\Phi\rangle$ η οποία ελαχιστοποιεί το παραπάνω συναρτησιακό και ονομάζεται βασική κατάσταση Hartree-Fock. Εδώ βλέπουμε ότι αφού η αναζήτηση του ελάχιστου της ενέργειας γίνεται σε έναν μικρότερο χώρο από τον L^2 , το ελάχιστο που θα βρούμε, όπως είδαμε και στο υποκεφάλαιο για την «αρχή των μεταβολών», θα είναι μεγαλύτερο από το ελάχιστο του συναρτησιακού όταν η κυματοσυνάρτηση ανήκει στον L^2 .

Για την εξαγωγή των εξισώσεων Hartree-Fock παρατηρούμε ότι στην οριζουσα Slater $|\Phi\rangle$ (1.30) αυτό που μπορεί να μεταβληθεί ώστε να υπολογίσουμε τη βασική κατάσταση HF $|\Phi_0\rangle$ είναι οι μονοηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις $|\varphi_i\rangle$. Επομένως οι διάφοροι όροι της $\langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle$ θα υπολογιστούν συναρτήσει των συναρτήσεων των $|\varphi_i\rangle$. Έτσι, η κινητική ενέργεια συναρτήσει των τροχιακών που αντιστοιχεί στη Φ είναι:

$$\langle\Phi|\hat{T}|\Phi\rangle = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N \langle\varphi_i| -\frac{1}{2}\nabla^2|\varphi_i\rangle \quad (1.36)$$

όπου ισχύει

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

Η ενέργεια εξαιτίας του δυναμικού ηλεκτροστατικής άπωσης των πυρήνων

είναι:

$$\langle \Phi | \hat{V}_{eN} | \Phi \rangle = \int d\mathbf{r} V(r) \rho(\mathbf{r}; \Phi) \quad (1.37)$$

με

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

και $\rho(\mathbf{r}; \Phi)$ είναι η ηλεκτρονική πυκνότητα της κυματοσυνάρτησης $|\Phi\rangle$ για την οποία ισχύει:

$$\rho(\mathbf{r}; \Phi) = N \int d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N |\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2. \quad (1.38)$$

Πιο συγκεκριμένα σε περίπτωση που η $|\Phi\rangle$ είναι μια ορίζουσα Slater η έκφραση της ηλεκτρονικής πυκνότητας είναι η εξής:

$$\rho(\mathbf{r}; \Phi) = \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} |\varphi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2. \quad (1.39)$$

Όταν η $|\Phi\rangle$ είναι ορίζουσα Slater, ο όρος της ηλεκτροστατικής άπωσης είναι άθροισμα δύο όρων, της ενέργειας Hartree, $E_H(\Phi)$, που είναι ο καθαρά ηλεκτροστατικός όρος και της ενέργειας ανταλλαγής, $E_{xc}(\Phi)$. Έχουμε, λοιπόν:

$$\langle \Phi | \hat{V}_{ee} | \Phi \rangle = E_H(\Phi) + E_{xc}(\Phi). \quad (1.40)$$

Πιο συγκεκριμένα ο όρος Hartree ισούται με:

$$E_H(\Phi) = E_H(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}; \Phi)\rho(\mathbf{r}'; \Phi)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.41)$$

και ο όρος ανταλλαγής με:

$$E_{xc}(\Phi) = \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} E_{xc}(\Phi^\sigma) = E_{xc}(\Phi^\uparrow) + E_{xc}(\Phi^\downarrow) \quad (1.42)$$

όπου

$$E_{xc}(\Phi^\sigma) = E_{xc}(\varphi_1^\sigma, \dots, \varphi_{N_s}^\sigma) = -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \Phi^\sigma)\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \Phi^\sigma)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.43)$$

Στην παραπάνω σχέση για την ενέργεια ανταλλαγής τα $\{\varphi_i^\sigma, i = 1, \dots, N_s\}$ αποτελούν τις μονοηλεκτρονικές συναρτήσεις ίδιου σπιν σ που μπορεί να είναι είτε πάνω (\uparrow) είτε κάτω (\downarrow) και $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \Phi)$ είναι ο πίνακας πυκνότητας (density matrix) για τον οποίο ισχύει $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \Phi) = \rho(\mathbf{r}; \Phi)$ ενώ ισούται με

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \Phi^\sigma) = \sum_{i=1}^{N_s} \varphi_i^{*\sigma}(\mathbf{r})\varphi_i^\sigma(\mathbf{r}'). \quad (1.44)$$

Από τις παραπάνω σχέσεις μπορεί να αποδειχτεί ότι $E_H(\Phi) > 0$ και $E_{xc}(\Phi) < 0$, όπως επίσης κι ότι $E_H(\Phi) + E_{xc}(\Phi) > 0$, κάτι το οποίο βέβαια ήταν αναμενόμενο αφού αυτοί οι όροι εκφράζουν την άπωση μεταξύ των ηλεκτρονίων.

Αφού, λοιπόν βρήκαμε τις εκφράσεις των διαφόρων όρων της ενέργειας $\langle \Phi | H | \Phi \rangle$ ως προς τις μονοηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις και αφού εφαρμόσουμε την «αρχή των μεταβολών»

$$\frac{d}{d\varphi_i} [\langle \Phi | H | \Phi \rangle - \sum_j \epsilon_j \int d\mathbf{r} |\varphi_j|^2] = 0, \quad (1.45)$$

καταλήγουμε τελικά σε μια εξίσωση ιδιοτιμών της μορφής :

$$f_i^\sigma |\phi_i\rangle = \varepsilon_i |\phi_i\rangle \quad (1.46)$$

η οποία ονομάζεται εξίσωση Hartree-Fock και είναι η παρακάτω:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} + \int d\mathbf{r}' \frac{\sum_{\sigma', j=1}^N |\varphi_j^{\sigma'}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \varphi_i^\sigma(\mathbf{r}) - \sum_{j=1}^N \left(\sum_{\sigma'} \int d\mathbf{r}' \frac{\phi_j^{*\sigma'}(\mathbf{r}') \varphi_i^{\sigma'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \varphi_j^\sigma(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i^\sigma(\mathbf{r}). \quad (1.47)$$

και εισάγοντας την ηλεκτρονική πυκνότητα και τον πίνακα πυκνότητας στην παραπάνω εξίσωση παίρνουμε:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}'; \Phi)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \varphi_i^\sigma(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \Phi^\sigma)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_i^{\sigma'}(\mathbf{r}') = \varepsilon_i \varphi_i^\sigma(\mathbf{r}). \quad (1.48)$$

Λύνοντας την παραπάνω εξίσωση ιδιοτιμών υπολογίζουμε, εκτός από τις ιδιοτιμές τις ενέργειας ε_i και τις ιδιοκαταστάσεις φ_i^σ οι οποίες λέγονται και 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, ενώ από τα υπόλοιπα, προσδιορίζονται κάτω από διάφορες συνθήκες, όπως θα δούμε σε επόμενα κεφάλαια, οι ορίζουσες που αποτελούν τις διάφορες διεγερμένες καταστάσεις του υπό μελέτη συστήματος. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι στην προσέγγιση Hartree-Fock διακρίνουμε δύο περιπτώσεις. Στην πρώτη περίπτωση, η οποία ονομάζεται περιορισμένη Restricted Hartree-Fock (RHF), θεωρείται ότι το χωρικό μέρος κάθε τροχιακού με σπιν πάνω συμπίπτει με το χωρικό μέρος

ενός τροχιακού με σπιν κάτω. Δηλαδή:

$$|\varphi_1^\uparrow, \varphi_1^\downarrow, \varphi_2^\uparrow, \varphi_2^\downarrow, \dots, \varphi_{N/2}^\uparrow, \varphi_{N/2}^\downarrow\rangle \quad (1.49)$$

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

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}'; \Phi)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \varphi_i(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \Phi)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_i(\mathbf{r}') = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}). \quad (1.50)$$

με

$$\rho(\mathbf{r}; \Phi) = \sum_{i=1}^{N/2} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \rho_\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^{N/2} \varphi_i(\mathbf{r})^* \varphi_i(\mathbf{r}') \quad (1.51)$$

και

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \Phi) = \sum_{i=1}^{N/2} \varphi_i(\mathbf{r})^* \varphi_i(\mathbf{r}') \quad (1.52)$$

Η RHF χρησιμοποιείται συνήθως σε άτομα ή μόρια με κλειστούς φλοιούς, δηλαδή με ίδιο αριθμό πάνω και κάτω σπιν τροχιακών. Αντίθετα, όταν το χωρικό μέρος των τροχιακών με σπιν πάνω και κάτω είναι διαφορετικό τότε και οι εξισώσεις ιδιοτιμών στις οποίες υπακούουν είναι διαφορετικές όπως φαίνεται και στις σχέσεις 1.47 και 1.48. Σε αυτή την περίπτωση η προσέγγιση ονομάζεται μη περιορισμένη Unrestricted Hartree-Fock (UHF) και είναι αυτή από την οποία θα ξεκινήσουμε ώστε να προσδιορίσουμε τις διεγερμένες καταστάσεις.

Πριν περάσουμε στον τρόπο επίλυσης της εξίσωσης Hartree-Fock πρέπει να τονίσουμε ότι η ενέργεια Hartree-Fock δεν ισούται με το άθροισμα των N χαμηλότερων ιδιοτιμών των εξισώσεων Hartree-Fock. Αν πάρουμε το

εσωτερικό γινόμενο της 1.48 με φ_i^* βλέπουμε ότι τελικά ισχύει:

$$\langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{V}_{eN} | \Phi \rangle + 2E_H(\Phi) + 2E_{xc}(\Phi) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (1.53)$$

Και τελικά η ενέργεια γίνεται

$$\begin{aligned} E_{0,HF} &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - (E_H(\Phi) + E_{xc}(\Phi)) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + \frac{1}{2} \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{V}_{eN} | \Phi \rangle \end{aligned} \quad (1.54)$$

1.8.1 Επίλυση της εξίσωσης Hartree-Fock

Το σύνολο των λύσεων της εξίσωσης Hartree-Fock είναι άπειρο. Οι λύσεις με τα N χαμηλότερα ενεργειακά τροχιακά που απαρτίζουν την βασική κατάσταση ονομάζονται κατειλημμένα τροχιακά ενώ τα υπόλοιπα ονομάζονται μη κατειλημμένα. Στη πράξη για να μπορέσουμε να λύσουμε την εξίσωση, εκφράζουμε τα χωρικά μέρη των τροχιακών σαν ένα γραμμικό συνδυασμό συναρτήσεων μιας κατάλληλης πεπερασμένης βάσης $\{g_\mu | \mu = 1, 2, \dots, M\}$ οι οποίες δεν είναι κατ' ανάγκην ορθογώνιες μεταξύ τους. Έτσι έχουμε:

$$|\varphi_i\rangle = \sum_{\mu=1}^M c_{i\mu} |g_\mu\rangle \quad (1.55)$$

όπου $c_{i\mu}$ οι συντελεστές της βάσης. Αντικαθιστώντας τα τροχιακά φ_i τα οποία εκφράσαμε σαν γραμμικό συνδυασμό της βάσης $\{g_\mu\}$ τώρα στην εξίσωση ιδιοτιμών (1.47) φτιάχνουμε ένα γενικευμένο πρόβλημα ιδιοτιμών

όπου οι συντελεστές της βάσης εκφράζονται με πίνακες. Έχουμε, λοιπόν

$$f_i^\sigma \sum_{\mu=1}^M c_{i\mu} |g_\mu\rangle = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^M c_{i\mu} |g_\mu\rangle \quad (1.56)$$

άρα

$$\sum_{\mu=1}^M \langle g_\nu | f_i^\sigma | g_\mu \rangle c_{i\mu} = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^M \langle g_\nu | g_\mu \rangle c_{i\mu} \quad (1.57)$$

Οι συζευγμένες εξισώσεις πινάκων που προκύπτουν από την εξίσωση ιδιοτιμών (1.48) της UHF είναι οι εξισώσεις "Pople Nesbet" [25]:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^\uparrow \mathbf{C}^\uparrow &= \varepsilon^\uparrow \mathbf{S} \mathbf{C}^\uparrow \\ \mathbf{F}^\downarrow \mathbf{C}^\downarrow &= \varepsilon^\downarrow \mathbf{S} \mathbf{C}^\downarrow \end{aligned} \quad (1.58)$$

όπου οι πίνακες \mathbf{F}^\uparrow και \mathbf{F}^\downarrow ονομάζονται πίνακες Fock για τα τροχιακά με σπιν \uparrow και \downarrow , ενώ \mathbf{C}^\uparrow και \mathbf{C}^\downarrow είναι οι πίνακες των συντελεστών ανάπτυξης των \uparrow και \downarrow τροχιακών σε δεδομένη βάση. Οι ε^\uparrow και ε^\downarrow είναι οι διαγώνιοι πίνακες των ιδιοτιμών της ενέργειας του κάθε τροχιακού, ενώ S είναι ο πίνακας επικάλυψης μεταξύ των στοιχείων της βάσης.

Στην περίπτωση της προσέγγισης Restricted Hartree-Fock, η εξίσωση πινάκων που προκύπτει από την αναπαράσταση της αντίστοιχης εξίσωσης Hartree-Fock (1.50) σε μια μη ορθογώνια βάση είναι ίδια και για τα τροχιακά με σπιν πάνω και κάτω και ονομάζεται εξίσωση "Roothan":

$$\mathbf{FC} = \varepsilon \mathbf{SC} \quad (1.59)$$

Οι όροι Hartree (E_H) και ανταλλαγής (E_{xc}) εξαρτώνται από τα σπιν τροχιακά, δηλαδή ο πίνακας Fock εξαρτάται από τις ιδιοκαταστάσεις \mathbf{C} του

γενικευμένου προβλήματος ιδιοτιμών. Έτσι, οι εξισώσεις (1.58, 1.59) 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. Με τη μέθοδο αυτή ακολουθούμε μια κυκλική διαδικασία, η βασική ιδέα στην οποία στηρίζεται είναι απλή. Κάνοντας μια αρχική επιλογή κανείς για τα σπιν τροχιακά είτε για την ενέργεια, μπορεί να υπολογίσει τον πίνακα Fock, να λύσει το αντίστοιχο πρόβλημα ιδιοτιμών και να προσδιορίσει ένα νέο σύνολο σπιν τροχιακών. Από τα νέα τροχιακά φτιάχνεται ένας νέος πίνακας Fock μέχρι να επιτευχθεί αυτοσυνέπεια, δηλαδή μέχρι ο πίνακας Fock και το σύνολο των σπιν τροχιακών που δίνουμε στην αρχή να είναι ίδιος με αυτόν που παίρνουμε στο τέλος.

1.9 Συναρτήσεις βάσης

Οι κυματοσυναρτήσεις που χρησιμοποιούνται στη μελέτη των πολυηλεκτρονιακών συστημάτων είναι αντισυμμετρικά γινόμενα μονοηλεκτρονικών κυματοσυναρτήσεων τα οποία ονομάζονται, όπως είδαμε τροχιακά. Αυτά τα τροχιακά συνήθως εκφράζονται στη βάση ενός πεπερασμένου συνόλου αναλυτικών συναρτήσεων οι οποίες συχνά αναφέρονται ως ατομικά τροχιακά καθώς οι πρώτες βάσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τα μόρια ήταν λύσεις των ατόμων από τα οποία απαρτίζονταν. Βέβαια σήμερα οι βάσεις που χρησιμοποιούνται δεν έχουν αυτή την ιδιότητα, παρόλα αυτά η ονομασία έχει παραμείνει. Η έκφραση των τροχιακών στην βάση έχει ως εξής:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \varphi_{\mu}(\mathbf{r}) \quad (1.60)$$

Αναφέρθηκε στο προηγούμενο υποκεφάλαιο ότι η βάση πέρα από πεπερασμένη πρέπει να είναι και κατάλληλη. Το ερώτημα λοιπόν που αναφέρεται είναι τι ιδιότητες πρέπει να έχει μια βάση ώστε να είναι κατάλληλη. Ιδανικά, η βάση που θα επιλεγεί είναι επιθυμητό να έχει τα εξής χαρακτηριστικά [26]:

1. Πρέπει να είναι σχεδιασμένη έτσι ώστε να μπορεί να αναπαραστήσει όσο το δυνατόν ακριβέστερα τις μονοηλεκτρονικές τετραγωνικώς ολοκληρώσιμες συναρτήσεις.
2. 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 που την αποτελούν πρέπει να έχουν μια απλή αναλυτική μορφή. Συγκεκριμένα ο υπολογισμός των ολοκληρωμάτων 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 πρώτες βάσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα Τροχιακά Τύπου Slater, STO 's λόγω της ομοιότητας τους με το 1s τροχιακό του ατομικού

υδρογόνου. Η μορφή τους σε σφαιρικές συντεταγμένες είναι η ακόλουθη:

$$\varphi_i(r) = r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1.61)$$

όπου r η απόσταση από τον ατομικό πυρήνα, Y_{lm} οι σφαιρικές αρμονικές, n ο κύριος κβαντικός αριθμός, l και m οι κβαντικοί αριθμοί της τροχιακής στροφορμής και της μαγνήτισης αντίστοιχα. Η ασυμπτωτική τους συμπεριφορά ως προς τον πυρήνα τόσο για μικρές όσο και για μεγάλες αποστάσεις είναι σωστή, δηλαδή η παράγωγος τους κοντά στον πυρήνα ($r = 0$) είναι μη μηδενική ενώ για μεγάλα r μειώνονται εκθετικά. Αυτές οι βάσεις δυστυχώς δεν ήταν κατάλληλες για γρήγορο υπολογισμό των ολοκληρωμάτων δύο ηλεκτρονίων για μοριακά συστήματα για αυτό δεν έχουν τύχει ευρείας χρήσης. Έτσι εισήχθησαν τα Γκαουσιανίου Τύπου Τροχιακά, GTO 's τα οποία έχουν τη μορφή:

$$\varphi_i(r) = r^{2(n-1)} e^{-ar^2} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1.62)$$

Οι Γκαουσιανές κυματοσυναρτήσεις βάσης, παρόλο 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.

Στις μέρες μας υπάρχουν εκατοντάδες βάσεις οι οποίες κατασκευάζονται από Γκαουσιανίου Τύπου Τροχιακά. Οι μικρότερες από αυτές αποτελούν τις λεγόμενες minimal basis sets και τυπικά αποτελούνται από τον μικρότερο δυνατό αριθμό συναρτήσεων βάσης που χρειάζεται για να αναπαραστήσει

όλα τα ηλεκτρόνια κάθε ατόμου. Στην ελάχιστη λοιπόν βάση κάθε τροχιακό αναπαριστάται από μια συνάρτηση βάσης. Στην πράξη, όμως για να έχουμε πιο ακριβή αναπαράσταση των τροχιακών χρειάζεται καθένα να αναπαριστάται από ένα γραμμικό συνδυασμό γκαουσιανών συναρτήσεων [22] και σε αυτή την περίπτωση η βάση ονομάζεται contracted. Μια άλλη συνηθισμένη προσθήκη σε μια βάση είναι η προσθήκη μια συνάρτησης πόλωσης (polarization function). Με την έννοια της συνάρτησης πόλωσης εννοούμε ότι σε τροχιακά για παράδειγμα τύπου s , ενώ στην ελάχιστη βάση θα ήταν αρκετή μια γκαουσιανή που να προσεγγίζει ένα s ηλεκτρόνιο, προσθέτουμε στην αναπαράσταση κι ένα τροχιακό τύπου p . Αυτό στο να πλησιάσει η βάση πιο πολύ στα πραγματικά τροχιακά, καθώς προσθέτει μιας ασυμμετρία στο περιβάλλον των ηλεκτρονίων κάτι το οποίο προκαλούν και οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων. Μια άλλη προσθήκη που μπορεί να γίνει σε μια βάση είναι οι συναρτήσεις διάχυσης (diffuse functions), οι οποίες είναι «ρηχές» Γκαουσιανές συναρτήσεις και αναπαριστούν με μεγαλύτερη ακρίβεια τα εξωτερικά τροχιακά που βρίσκονται μακριά από τον πυρήνα. Επιπροσθέτως, καθώς τα εξωτερικά ηλεκτρόνια είναι αυτά που παίζουν το σημαντικότερο ρόλο στις ιδιότητες των ατόμων, μορίων τέθηκε η ανάγκη αυτή η ιδιότητα να αναπαριστάται και από τις βάσεις. Για να επιτευχθεί αυτό τα εξωτερικά τροχιακά αναπαριστώνται από περισσότερες από μία συναρτήσεις βάσης, που, όπως αναφέρθηκε η καθεμιά από αυτές μπορεί να είναι ένας γραμμικός συνδυασμός γκαουσιανών συναρτήσεων. Ανάλογα με τον αριθμό των συναρτήσεων βάσης που αποτελούνται ονομάζονται double, triple, quadruple-zeta κ.ο.κ. Τέλος από τις πιο διαδεδομένες βάσεις αναπτύχθηκαν από τον Dunning και τους συνεργάτες του [27], και είναι σχεδιασμένες ώστε να επιτυγχάνεται γρήγορη σύγκλιση. Περιέχουν μεγάλους «φλοιούς» από συναρτήσεις

πόλωσης (correlation-consistent polarized functions). Ο συμβολισμός μιας τέτοιας βάσης είναι cc-pVNZ, όπου το cc-p αντιστοιχεί στις correlation-consistent polarized functions, το $N = 2, 3, 4, \dots$ αντιστοιχεί στις double, triple, quadruple-zeta κ.ο.κ και το V σημαίνει ότι η βάση αναπαριστά τα ηλεκτρόνια σθένους.

1.10 Προσεγγιστικές μέθοδοι υπολογισμού διεγερμένων καταστάσεων

Αφού αναπτύξαμε το πρόβλημα των πολλών ηλεκτρονίων και τη λύση της βασικής του κατάστασης με μια από τις πιο αξιόπιστες και φθηνές υπολογιστικά μεθόδους, την Hartree-Fock, θα συνεχίσουμε με την σύντομη παρουσίαση των βασικότερων μεθόδων που χρησιμοποιούνται στις μέρες μας για τον προσδιορισμό των διεγερμένων καταστάσεων πολυηλεκτρονικών συστημάτων. Οι μέθοδοι αυτές χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τις μεθόδους πολλών οριζουσών, multiple-determinantal methods, στις οποίες για την περιγραφή μιας κυματοσυνάρτησης χρειάζονται παραπάνω από μία ορίζουσες και στις μεθόδους που η κυματοσυνάρτηση αναπαριστάται από μια ορίζουσα, single-determinantal methods.

1.10.1 Οι Multiple Determinantal μέθοδοι

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. Παρακάτω παρουσιάζονται κάποιες από

τις πιο βασικές "post-Hartree-Fock" μεθόδους.

Η μέθοδος Configuration Interaction

Η μέθοδος Configuration Interaction (CI) [2] είναι μια πολύ ακριβής και ταυτόχρονα κομψή στη θεωρητική της βάση μέθοδος όμως είναι ιδιαίτερα απαιτητική υπολογιστικά [28]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εφαρμογή της μόνο σε μικρά συστήματα. Η CI βασίζεται στο γεγονός ότι η ακριβής κυματοσυνάρτηση πολλών ηλεκτρονίων, Ψ , μπορεί να γραφτεί ως γραμμικός συνδυασμός οριζουσών Slater, $|\Phi_k\rangle$,

$$|\Psi\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} c_k |\Phi_k\rangle, \quad (1.63)$$

όπου οι $|\Phi_k\rangle$ αποτελούν πλήρη βάση για την αναπαράσταση της κυματοσυνάρτησης στον χώρο Hilbert. Οι ορίζουσες $|\Phi_k\rangle$ συνήθως περιέχουν τα τροχιακά που έχουν προκύψει σαν λύσεις των εξισώσεων Hartree-Fock αν και θα μπορούσαν να περιέχουν οποιοδήποτε πλήρες σύνολο μονοηλεκτρονικών συναρτήσεων. Άρα, η $|\Phi_0\rangle$ είναι η ορίζουσα της βασικής κατάστασης Hartree-Fock. Η ορίζουσα 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 κανονικοποιημένοι 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

$$k_{max} = \frac{M!}{N!(M-N)!} \quad (1.64)$$

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

Το πρόβλημα που έχουμε να αντιμετωπίσουμε όταν θέλουμε να εφαρμόσουμε τη Configuration Interaction είναι να πάρουμε τη καλύτερη δυνατή 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 $|\Psi\rangle$ αφού έχουμε περιορίσει το σύνολο των οριζουσών Slater σε αυτές που περιέχουν το πολύ διπλές διεγέρσεις, "Configuration Interaction Doubles" (CID από την ορίζουσα αναφοράς ή επιτρέποντας και μονές "Configuration Interaction Singles-Doubles" (CISD), αντί να επιτρέπονταν όλες οι διεγέρσεις, "Full-CI". Με τον όρο μονή ή διπλή διεγερση και γενικά διεγερση εδώ εννοούμε την αντικατάσταση στην ορίζουσα αναφοράς ενός ή δύο ή περισσότερων των κατειλημμένων HF τροχιακών από ένα ή δύο ή περισσότερα 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 Ψ , 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 βασιζόμενη στην αρχή μεταβολών ιδιαίτερα χρήσιμη όχι μόνο για τη βελτίωση της της βασικής κατάστασης Hartree-Fock αλλά για τον υπολογισμό διεγερμένων καταστάσεων.

Η μέθοδος Complete Active Space Self Consistent Field

Η μέθοδος Complete Active Space Self Consistent Field, (CASSCF) ανήκει σε μια κατηγορία προσεγγίσεων, στις οποίες χρησιμοποιούμε κι εδώ όπως και στη CI παραπάνω από μια ορίζουσα για να περιγράψουμε την ακριβή ιδιοκατάσταση του συστήματος, που ονομάζονται Multi-configurational self-consistent field (MCSCF).

Στις MCSCF η λύση της χρονοανεξάρτητης εξίσωσης Schrödinger 1.1 είναι:

$$|\Psi_{MC}\rangle = \exp(-\hat{K}) \sum_i c_i |\Phi_i\rangle \quad (1.65)$$

όπου c_i είναι οι συντελεστές της ανάλυσης σε Φ_i . Ο τελεστής $\exp(-\hat{K})$ περιλαμβάνει όλους τους μοναδιαίους μετασχηματισμούς των τροχιακών. Βλέπουμε λοιπόν ότι αν δεν υπήρχε ο όρος $\exp(-\hat{K})$ θα είχαμε να κάνουμε με την κλασική CI, όπου τα τροχιακά υπολογίζονται με την μέθοδο SCF. Αντίθετα στην περίπτωση των MCSCF τα τροχιακά υπολογίζονται με μια αρχή μεταβολών δίνοντας έτσι μεγαλύτερη ακρίβεια στους υπολογισμούς [26].

Στην CASSCF ο χώρος των τροχιακών χωρίζεται στον *core* ο οποίος περιέχει ηλεκτρόνια που σχηματίζουν πάντα ζευγάρια, τον *active* χώρο στον οποίο δεν υπάρχει κάποιος περιορισμός ως προς το αν θα σχηματίζουν ζευγάρια ή όχι και στον *virtual* ο οποίος είναι ο χώρος των μη κατειλημμένων. Σε αυτή την περίπτωση λοιπόν η ανάλυση σε ορίζουσες Slater περιλαμβάνει όλους τους συνδυασμούς-διεγέρσεις που περιλαμβάνονται στον *active* χώρο.

Όταν σαν *active* χώρο θεωρήσουμε όλα τα τροχιακά του συστήματος τότε είναι σαν έχουμε "Full-CI" που όμως τα τροχιακά προσδιορίζονται με την αρχή των μεταβολών κι όχι με τη μέθοδο SCF. Τέλος να σημειωθεί ότι όταν ο *active* χώρος είναι άδειος αυτό που τελικά προκύπτει είναι η ορίζουσα Hartree-Fock [26].

Η μέθοδος Coupled Cluster

Μια άλλη πολύ διαδεδομένη multiple-determinantal μέθοδος είναι Coupled Cluster [3, 4] η οποία αν και δε βασίζεται σε αρχή μεταβολών είναι σε γενικές γραμμές ιδιαίτερα ακριβής και λύνει το πρόβλημα της εκτατικότητας. Βέβαια σαν μια multiple determinantal μέθοδος κοστίζει και αυτή υπολογιστικά σε χρόνο και μνήμη. Στην CC η λύση της χρονοανεξάρτητης εξίσωσης Schrödinger 1.1 είναι:

$$|\Psi_{CC}\rangle = \exp(\hat{T})|\Phi_0\rangle \quad (1.66)$$

όπου η CC κυματοσυνάρτηση, $|\Psi_{CC}\rangle$, δίνεται από έναν τελεστή διεγερσης \hat{T} ο οποίος δρα σε μια ορίζουσα Slater αναφοράς, $|\Phi_0\rangle$, που αποτελείται συνήθως από τα HF τροχιακά. Ο τελεστής \hat{T} παράγει διεγέρσεις διαφορετικού βαθμού σε σχέση με την κατάσταση αναφοράς $|\Phi_0\rangle$:

$$\hat{T} = \sum_k \hat{T}_k = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots \quad (1.67)$$

Έτσι για παράδειγμα για τον τελεστή \hat{T}_2 έχουμε:

$$\hat{T}_2|\Phi_0\rangle = \sum t_{ij}^{ab}|\Phi_{ij}^{ab}\rangle \quad (1.68)$$

Ο παραπάνω, λοιπόν, τελεστής \hat{T}_2 παράγει διεγέρσεις από ζευγάρια κατειλημμένων τροχιακών, ij , σε ζευγάρια μη κατειλημμένων, ab , από ορίζουσα αναφοράς Hartree-Fock $|\Phi_0\rangle$. Οι συντελεστές ανάπτυξης t_{ij}^{ab} προσδιορίζονται με τη μέθοδο SCF. Τελικά η 'coupled-cluster doubles' (CCD), κυματοσυνάρτηση η οποία, όπως είπαμε περιέχει διπλές διεγέρσεις γράφεται ως εξής:

$$|\Psi_{CCD}\rangle = \exp(\hat{T}_2)|\Phi_0\rangle = (1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_2^2/2 + \hat{T}_2^3/3! + \dots)|\Phi_0\rangle \quad (1.69)$$

η οποία γίνεται:

$$|\Psi_{CCD}\rangle = |\Phi_0\rangle + \sum t_{ij}^{ab}|\Phi_{ij}^{ab}\rangle + \frac{1}{2} \sum \sum t_{ij}^{ab} t_{kl}^{cd} |\Phi_{ijkl}^{abcd}\rangle + \dots \quad (1.70)$$

Στην πράξη το άθροισμα 1.70 περιορίζεται στους όρους που περιέχουν όλες οι διεγέρσεις δεύτερης ή τέταρτης τάξης. Μπορεί ναδειχθεί ότι αυτή η ανάπτυξη διατηρεί την εκτατικότητα του συστήματος [4]. Η συμπερίληψη όρων διέγερσης κάνει τη CC υπολογιστικά πολύ ακριβότερη από την HF. Το υπολογιστικό κόστος των CCD στην οποία οι μοναδικές επιτρεπτές διεγέρσεις είναι δευτέρου βαθμού και στην CCSD στην οποία επιτρέπονται και διεγέρσεις πρώτου βαθμού μεγαλώνει με την έκτη δύναμη της διάστασης της βάσης (δηλαδή του αριθμού των κατειλημμένων και μη τροχιακών). Όταν συμπεριλαμβάνονται και διεγέρσεις τρίτης τάξης ο αριθμός αυτός είναι ανάλογος της όγδοης δύναμης. Η γρήγορη αύξηση σε υπολογιστικό κόστος με την αύξηση του μεγέθους του συστήματος κάνει τη CC εφαρμόσιμη σε μέτριου μεγέθους μόρια.

1.10.2 Οι Single Determinantal μέθοδοι

Στη συνέχεια του κεφαλαίου θα αναφερθούμε στις Single Determinantal μεθόδους που έχουν αναπτυχθεί για τον υπολογισμό των διεγερμένων καταστάσεων δίνοντας έμφαση στην χρονοεξαρτώμενη θεωρία συναρτησιακών πυκνότητας Time-Dependent Density Functional Theory (TDDFT), καθώς χρησιμοποιείται ευρέως τα τελευταία χρόνια.

Η μέθοδος TDDFT

Η θεωρία των «συναρτησιακών της πυκνότητας» (Density Functional Theory), DFT, [29, 30] 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 [31]. Η Χαμιλτονιανή της ενέργειας είναι [30] για ένα μη αλληλεπιδρών σύστημα

$$\hat{H}_R = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} + v_{KS}(\mathbf{r}_i) \right) \quad (1.71)$$

όπου $v_{KS}(\mathbf{r}_i)$ είναι τέτοιο ώστε η πυκνότητα βασικής κατάστασης του H_R είναι ίση με $\rho(\mathbf{r})$ και η ενέργεια βασικής κατάστασης του ισούται με αυτή του αλληλεπιδρώντος συστήματος.

Στην TDDFT λύνουμε την χρονοεξαρτώμενη εξίσωση Schrödinger 1.2

$$\hat{H}(t)|\Psi(t)\rangle = i\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)\rangle \quad (1.72)$$

όπου $\hat{H}(t)$ ισούται με

$$\hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}(t) \quad (1.73)$$

Βλέπουμε λοιπόν, ότι το εξωτερικό δυναμικό εξαρτάται από το χρόνο και μπορεί να θεωρηθεί σαν άθροισμα των δυναμικών ενός σωματιδίου:

$$\hat{V}_{ext}(t) = \sum_{i=1}^N v_{ext}(\mathbf{r}_i, t) \quad (1.74)$$

Το θεώρημα Runge και Gross [7] που έχει την κεντρική θέση στην TDDFT, αποδεικνύει ότι υπάρχει μία προς μία αντιστοιχία μεταξύ του εξωτερικού χρονοεξαρτώμενου δυναμικού και της χρονοεξαρτώμενης ηλεκτρονική πυκνότητας και της χρονοεξαρτώμενης κυματοσυνάρτησης.

Καθώς είναι δύσκολο να εκφραστεί ο όρος της κινητικής ενέργειας συναρτήσει της πυκνότητας, όπως και στην DFT [30], θεωρούμε ότι έχουμε ένα σύστημα από μη αλληλεπιδρώντα σωματίδια. Σε αυτή λοιπόν μπορεί να θεωρηθεί ότι $\hat{V}_{ee} = 0$. Τελικά η πυκνότητα είναι:

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N |\varphi_{\mathbf{r}}(t)|^2 \quad (1.75)$$

όπου τα φ ικανοποιούν την χρονοεξαρτώμενη εξίσωση Kohn και Sham, KS:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_j(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS}[n; \Phi_0](\mathbf{r}, t) \right] \varphi_j(\mathbf{r}, t) \quad (1.76)$$

όπου το KS δυναμικό κατ' αναλογία με την DFT ισούται με:

$$v_{KS}[n; \Phi_0](\mathbf{r}, t) = v_{ext}[n; \Phi_0](\mathbf{r}, t) + \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}[n; \Psi_0, \Phi_0](\mathbf{r}, t) \quad (1.77)$$

όπου $v_{ext}[n; \Phi_0](\mathbf{r}, t)$ το χρονοεξαρτώμενο εξωτερικό δυναμικό. Ο δεύτερος όρος στο δεξιό μέρος της εξίσωσης αποτελεί το δυναμικό Hartree, ενώ το $v_{xc}[n; \Psi_0, \Phi_0](\mathbf{r}, t)$ είναι το exchange-correlation δυναμικό το οποίο εκφράζει τη διαφορά μεταξύ του δυναμικού αλληλεπιδρώντος συστήματος που παράγει η $n(\mathbf{r}, t)$ ξεκινώντας από μια αρχική κατάσταση Ψ_0 σε σχέση με το δυναμικό που θα παράγει η ίδια πυκνότητα σε ένα μη αλληλεπιδρών σύστημα ξεκινώντας από μια κατάσταση Φ_0 [32].

Τέλος για τον υπολογισμό των διεγερμένων καταστάσεων χρησιμοποιείται η λεγόμενη θεωρία Γραμμικής Απόκρισης πυκνότητας Linear Density Response. Σε αυτή τη θεωρία το εξωτερικό δυναμικό δεν εξαρτάται από το χρόνο αποτελείται δηλαδή από το δυναμικό της βασικής κατάστασης το οποίο μεταβάλλεται κατά ένα μικρό $\delta v_{ext}(\mathbf{r}, t)$. Έχουμε δηλαδή

$$v_{ext}(\mathbf{r}, t) = v_{ext,0}(\mathbf{r}, t) + \delta v_{ext}(\mathbf{r}, t) \quad (1.78)$$

$$\delta v_{ext}(\mathbf{r}, t) = 0 \text{ για } t \leq 0 \quad (1.79)$$

Όποτε η πυκνότητα μπορεί να αναπτυχθεί σε σειρά Taylor:

$$n(\mathbf{r}, t) = n_0(\mathbf{r}) + n_1(\mathbf{r}, t) + n_2(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (1.80)$$

όπου γραμμική απόκριση έχουμε μόνο με τον πρώτης τάξης όρο $n_1(\mathbf{r}, t)$ ο οποίος υπολογίζεται από την συνάρτηση γραμμικής απόκρισης πυκνότητας,

$\chi(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t')$ χρησιμοποιώντας το δυναμικό KS:

$$n_1(\mathbf{r}, t) = \int_0^\infty dt' \int d^3\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') \delta v_{KS}(\mathbf{r}', t') \quad (1.81)$$

$$\chi(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = \left. \frac{\delta n(\mathbf{r}, t)}{\delta v_{KS}(\mathbf{r}', t')} \right|_{v_{KS,0}} \quad (1.82)$$

Ένα από τα βασικά μειονεκτήματα της TDDFT είναι ότι το v_{xc} θα πρέπει να βρεθεί με προσεγγιστικό τρόπο, όπως και στην DFT, πράγμα το οποίο σημαίνει ότι μπορεί για κάποια συστήματα να δίνει ακριβή αποτελέσματα ενώ για άλλα όχι. Ένα άλλο μειονέκτημα, επίσης, είναι ότι το v_{xc} εξαρτάται όχι μόνο από την πυκνότητα στον χρόνο t αλλά και από τους προηγούμενους χρόνους, πράγμα που καθιστά πολύ δύσκολους τους υπολογισμούς. Ένας τρόπος για να ξεπεραστεί αυτό είναι να θεωρούν το v_{xc} τοπικό ως προς τον χρόνο έχοντας τη λεγόμενη Αδιαβατική προσέγγιση, πράγμα, όμως το οποίο μπορεί να κοστίσει σε ακρίβεια. Τέλος, αποτυγχάνει στην περιγραφή των διπλών διεγέρσεων εξαιτίας του γεγονότος ότι η KS συνάρτηση απόκρισης δεν περιέχει τέτοιους όρους [32].

Η χρονοεξαρτώμενη Hartree-Fock

Στην χρονοεξαρτώμενη Hartree-Fock, TDHF [12], κάποιος πρέπει να λύσει την χρονοεξαρτώμενη εξίσωση Schrödinger 1.2, όπως και στην TDDFT. Και σε αυτή την περίπτωση η Χαμιλτονιανή του συστήματος διαταράσσεται από ένα εξωτερικό δυναμικό $\hat{V}(\mathbf{r}, t)$ που εξαρτάται από το χρόνο:

$$\hat{H}(\mathbf{r}, t) = \hat{H}(\mathbf{r}) + \hat{V}(\mathbf{r}, t) \quad (1.83)$$

όπου $\hat{H}(\mathbf{r})$ η ηλεκτρονική Χαμιλτονιανή 1.24. Εφόσον στην προσέγγιση HF η πραγματική κατάσταση του συστήματος μπορεί να αναπαρασταθεί από μια ορίζουσα Slater η 1.2 μπορεί να γίνει:

$$\hat{f}(\mathbf{r}, t)\Phi(\mathbf{r}, t) = i\frac{\partial}{\partial t}\Phi(\mathbf{r}, t) \quad (1.84)$$

όπου $\hat{f}(\mathbf{r}, t)$ χρονοεξαρτώμενος τελεστής Fock και $\Phi(\mathbf{r}, t)$ η χρονοεξαρτώμενη ορίζουσα Slater. Οι όροι Hartree και Ανταλλαγής είναι ίδιοι με τους όρους της εξίσωσης 1.47, με την διαφορά ότι οι μικροηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις $\varphi_{\mathbf{r}}(t)$ εξαρτώνται από το χρόνο.

Ας υποθέσουμε ότι για $t = 0$, το σύστημα βρίσκεται στη βασική κατάσταση $\Phi_0(\mathbf{r})$, η οποία είναι η λύση της χρονοανεξάρτητης HF. Αν προκαλέσουμε μια μικρή διαταραχή και αφού κρατήσουμε μόνο τους όρους πρώτης τάξης, όπως κάναμε και στην TDDFT θα έχουμε κι εδώ μια αντίστοιχη θεωρία γραμμικής απόκρισης για τα τροχιακά καθώς και του χρονοεξαρτώμενου τελεστή Fock. Εδώ, βέβαια στη θέση του δυναμικού exchange-correlation θα έχουμε τον όρο ανταλλαγής της 1.47.

Και σε αυτή την περίπτωση ο όρος ανταλλαγής εξαρτάται όχι μόνο από τα τροχιακά στον χρόνο t αλλά και από τους προηγούμενους χρόνους, πράγμα που καθιστά και εδώ δύσκολους τους υπολογισμούς. Υπάρχει και για την TDHF η προαναφερθείσα αδιαβατική προσέγγιση, πράγμα το οποίο μπορεί να επηρεάσει περισσότερο ή λιγότερο αποτελέσματα.

Η μέθοδος Subspace Theory-Άλλες μέθοδοι

Μια άλλη μέθοδος για τον υπολογισμό διεγερμένων καταστάσεων είναι η Θεωρία των Υπόχωρων (Subspace Theory) [24, 33, 34]. Στην συγκεκρι-

μένη, μέθοδο, υπολογίζουμε με τη μέθοδο των μεταβολών [24] το ελάχιστο του συναρτησιακού, $(E(\Phi_1, \Phi_2))$:

$$\min(E(\Phi_1, \Phi_2)) = \min(\langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_1 | H | \Phi_1 \rangle) = E_0 + E_1. \quad (1.85)$$

Η E_0 υπολογίζεται από την βασική κατάσταση, επομένως γνωρίζοντας το ελάχιστο της παραπάνω ποσότητας υπολογίζεται τελικά η ενέργεια, E_1 , της διεγερμένης κατάστασης. Το αρνητικό της μεθόδου είναι ότι οι καταστάσεις που υπολογίζονται δεν είναι ορθογώνιες μεταξύ τους.

Άλλη μέθοδος μιας ορίζουσας για τον υπολογισμό διεγερμένων καταστάσεων είναι η Constraint Optimized Effective Potential Method, (CO-EP) [35, 36, 37, 38, 39] στη οποία το δυναμικό εκφράζεται σαν «χαρτογράφηση», (mapping), ενός εξωτερικού δυναμικού. Τέλος, η Δ Self Consistent Field, Δ SCF [40, 41], είναι μια άλλη μέθοδος για τις διεγερμένες καταστάσεις, στην οποία πραγματοποιείται διέγερση από το τελευταίο κατελιημμένο στο πρώτο μη κατελιημμένο τροχιακό, ενώ η ελαχιστοποίηση της ενέργειας γίνεται σε όλο τον χώρο, πράγμα το οποίο μπορεί τελικά να οδηγήσει σε σύγκλιση στην βασική κατάσταση κι όχι στην διεγερμένη.

Κεφάλαιο 2

Ανάπτυξη μεθοδολογίας υπολογισμού απλά διεγερμένων καταστάσεων

2.1 Εισαγωγή

Σαν πρώτη προσέγγιση για τον υπολογισμό των ενεργειών διέγερσης, $\Delta\epsilon$, μπορούμε να θεωρήσουμε τη διαφορά των ενεργειών μεταξύ ενός μη κατειλημμένου και ενός κατειλημμένου τροχιακού. Σε αυτή την περίπτωση η ενέργεια διέγερσης είναι $\Delta\epsilon = \epsilon_{v,k} - \epsilon_{oc,i}$, όπου ένα μη κατειλημμένο τροχιακό $|\varphi_{v,k}^\sigma\rangle$ αντικατέστησε ένα κατειλημμένο $|\varphi_{oc,i}^\sigma\rangle$. Αυτή η προσέγγιση, όμως, απέχει πολύ από το να είναι ακριβής. Πιο συγκεκριμένα η παραπάνω διέγερση αντιστοιχεί σε μία ορίζουσα Slater $|\Phi_e\rangle$ N -σωματιδίων όπου ένα τροχιακό $|\varphi_{oc,i}^\sigma\rangle$ της UHF βασικής κατάστασης $|\Phi_0\rangle$ έχει αντικατασταθεί από το $|\varphi_{v,k}^\sigma\rangle$. Σε αυτή την περίπτωση η ενεργειακή διαφορά των δύο καταστάσεων είναι $\Delta E = \langle \Phi_e | \hat{H} | \Phi_e \rangle - \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$ και λαμβάνοντας υπόψη τις

UHF εξισώσεις ενός σωματιδίου η παραπάνω σχέση γίνεται:

$$\Delta E = \varepsilon_{v,k} - \varepsilon_{oc,i} - \frac{1}{2} \langle \varphi_{v,k}^\sigma | \hat{V}_h + \hat{V}_x | \varphi_{v,k}^\sigma \rangle + \frac{1}{2} \langle \varphi_{oc,i}^\sigma | \hat{V}_h + \hat{V}_x | \varphi_{oc,i}^\sigma \rangle \quad (2.1)$$

όπου \hat{V}_h είναι το δυναμικό Hartree, \hat{V}_x ο τελεστής ανταλλαγής, ενώ ο εκθέτης σ αντιστοιχεί στις \uparrow και \downarrow καταστάσεις σπιν. Με αυτό τον τρόπο παίρνουμε μια χονδρική εκτίμηση των ενεργειών διέγερσης. Αυτό συμβαίνει διότι στις UHF εξισώσεις ενός σωματιδίου τα κατειλημμένα τροχιακά απωθούνται από ένα δυναμικό $N - 1$ σωματιδίων, ενώ τα μη κατειλημμένα βλέπουν και το εαυτό τους με αποτέλεσμα να απωθούνται από ένα 'λάθος' δυναμικό N -σωματιδίων αντί για ένα δυναμικό $N - 1$ σωματιδίων, όπως σωστά κάνουν τα κατειλημμένα τροχιακά. Επομένως τα μη κατειλημμένα UHF τροχιακά είναι φαινομενικά διασκορπισμένα με αποτέλεσμα οι ιδιοτιμές της ενέργειάς τους να είναι αρκετά μεγάλες. Εφόσον, λοιπόν, αυτά τα τροχιακά μπαίνουν στην έκφραση για την ενέργεια διέγερσης ΔE (Σχ.2.1), δεν πρέπει να μας προκαλεί έκπληξη το γεγονός ότι τείνει να είναι αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με την πραγματική ενέργεια διέγερσης. Παρόλα αυτά, η ΔE δεν είναι απαραίτητα ένα άνω όριο της ενέργειας διέγερσης καθώς η αρχή των μεταβολών επιτρέπει στη UHF ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης να είναι χαμηλότερη από την αντίστοιχη πραγματική κάτι που έρχεται σε αντίθεση με το αυτό που συμβαίνει στην βασική κατάσταση όπου αναγκάζεται η UHF ενέργεια της βασική να είναι μεγαλύτερη από την πραγματική.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή αναπτύσσεται μια UHF προσέγγιση για των υπολογισμό των διεγερμένων καταστάσεων, στην οποία υπολογίζονται εφαρμόζοντας μια διαδικασία μεταβολών [*variational procedure*] τα κατειλημμένα και τα μη κατειλημμένα τροχιακά υπό την προϋπόθεση ότι οι

καταστάσεις που βρίσκουμε είναι ορθογώνιες στην βασική [42]. Αυτό σημαίνει ότι το τροχιακό $|\chi_{v,N+1}^\sigma\rangle$ που ανήκει στο χώρο των μη κατειλημμένων τροχιακών, S^v , και αντιστοιχεί σε ένα τελεστή δημιουργίας $\hat{a}_{v,N+1}^{\sigma\dagger}$, καθώς και το $|\chi_{oc,N}^\sigma\rangle$ που ανήκει στο χώρο των κατειλημμένων τροχιακών, S^{oc} , και αντιστοιχεί σε ένα τελεστή καταστροφής $\hat{a}_{v,N}^\sigma$, πρέπει να υπολογιστούν μέσω της αρχής μεταβολών ώστε η διεγερμένη ορίζουσα Slater

$$|\Phi_e\rangle = \hat{a}_{v,N+1}^{\sigma\dagger} \hat{a}_{oc,N}^\sigma |\Phi_0\rangle, \quad (2.2)$$

να ελαχιστοποιεί το συναρτησιακό της ενέργειας $\langle \Phi_e | \hat{H} | \Phi_e \rangle$. Εφόσον το $|\chi_{oc,N}^\sigma\rangle$ δεν συμπίπτει με τα τροχιακά της UHF βασικής κατάστασης $|\phi_i\rangle$, τότε ούτε η νέα βάση των $N - 1$ κατειλημμένων τροχιακών συμπίπτει με τη βάση που φτιάχνεται από τα $|\phi_i\rangle$ για $i = 1, 2, \dots, N - 1$. Επομένως όταν προσδιοριστεί το $|\chi_{oc,N}^\sigma\rangle$ προσδιορίζεται και μια νέα βάση ορθογώνια προς την βάση των κατειλημμένων τροχιακών της βασικής. Τα ίδια ισχύουν και για τα μη κατειλημμένα τροχιακά. Με τον τρόπο, λοιπόν, που περιγράψαμε, υπολογίζουμε την ενέργεια διέγερσης ΔE της οποίας η ενέργεια που δίνεται στην Σχ.2.1 είναι ένα πάνω όριο. Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι τα μη κατειλημμένα τροχιακά που προσδιορίζονται δεν αλληλεπιδρούν με τον εαυτό τους καθώς υπολογίζονται από τις εξισώσεις ενός ηλεκτρονίου οι οποίες υπεισέρχονται στους όρους Hartree και Exchange.

2.2 Περιορισμοί στην διεγερμένη ορίζουσα

Στην συνέχεια θα ασχοληθούμε με τις λεπτομέρειες υπολογισμού της πρώτης απλά διεγερμένης κατάστασης. Υποθέτουμε ότι διεγείρεται ένα η-λεκτρόνιο με σπιν πάνω ($\sigma = \frac{1}{2}$). Σε αυτή την περίπτωση και λόγω του γεγονότος ότι θέλουμε η νέα κατάσταση να είναι κάθετη στην βασική βάζουμε τους παρακάτω περιορισμούς

$$\alpha) \langle \chi_i^\uparrow | \varphi_j^\uparrow \rangle = 0 \text{ για } i \leq N^\uparrow - 1 \text{ και } j > N^\uparrow$$

$$\beta) \langle \chi_i^\uparrow | \varphi_j^\uparrow \rangle = 0 \text{ για } i = N^\uparrow \text{ και } j \leq N^\uparrow$$

όπου τα $|\chi_i^\uparrow\rangle$ αντιστοιχούν στα τροχιακά της διεγερμένης κατάστασης τα οποία θέλουμε να υπολογίσουμε, ενώ τα $|\varphi_j^\uparrow\rangle$ αντιστοιχούν στα τροχιακά της UHF βασικής κατάστασης. Από τους παραπάνω περιορισμούς μπορεί να καταλάβει κάποιος ότι τα $N^\uparrow - 1$ τροχιακά της νέας κατάστασης τα αναζητούμε στον χώρο των κατειλημμένων τροχιακών S_{oc}^\uparrow της βασικής, ενώ το N^\uparrow -οστό το αναζητούμε στο χώρο των μη κατειλημμένων τροχιακών S_v^\uparrow της βασικής. Με αυτό τον τρόπο εκμεταλλευόμαστε την καθετότητα των κατειλημμένων και μη κατειλημμένων τροχιακών με αποτέλεσμα η διεγερμένη ορίζουσα να είναι κάθετη στη βασική, καθώς ένα από τα τροχιακά της, το οποίο αναζητείται στον χώρο S_v^\uparrow είναι κάθετο σε όλα τα υπόλοιπα.

Οι παραπάνω, λοιπόν περιορισμοί οδηγούν στην ελαχιστοποίηση της παρακάτω ποσότητας:

$$\langle \Phi_e | \hat{H} | \Phi_e \rangle + \sum_{i < N^\uparrow} \sum_{j > N^\uparrow} \mu_{i,j}^\uparrow \langle \chi_i^\uparrow | \varphi_j^\uparrow \rangle + \sum_{j \leq N^\uparrow} \mu_j^\uparrow \langle \chi_{N^\uparrow}^\uparrow | \varphi_j^\uparrow \rangle + \sum_{i=1}^{N^\uparrow} \lambda_i^\uparrow \langle \chi_i^\uparrow | \chi_i^\uparrow \rangle \quad (2.3)$$

όπου $\mu_{i,j}^\uparrow$, $\mu_{i,j}^\uparrow$ και λ_i^\uparrow είναι οι πολλαπλασιαστές Lagrange. Στη παραπάνω

ποσότητα το πρώτο άθροισμα αντιστοιχεί στον πρώτο περιορισμό, το δεύτερο στον δεύτερο περιορισμό, ενώ το τρίτο εκφράζει της ορθοκανονικότητα των τροχιακών.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι για τα τροχιακά της νέας κατάστασης με σπιν κάτω ($\sigma = -\frac{1}{2}$), $|\chi_i^\downarrow\rangle$ η ποσότητα προς ελαχιστοποίηση είναι η

$$\langle \Phi_e | \hat{H} | \Phi_e \rangle + \sum_{i=1}^{N^\downarrow} \lambda_i^\downarrow \langle \chi_i^\downarrow | \chi_i^\downarrow \rangle. \quad (2.4)$$

Βλέπουμε, λοιπόν, ότι ο υπολογισμός τους δεν διαφέρει από τον υπολογισμό της UHF βασικής κατάστασης, επομένως δεν θα ασχοληθούμε περαιτέρω με αυτά τα τροχιακά.

Επιστρέφουμε, τώρα στην ανάλυση του τρόπου υπολογισμού των $|\chi_i^\uparrow\rangle$ της πρώτης διεγερμένης κατάστασης. Από την ελαχιστοποίηση της ποσότητας 2.3 προκύπτουν δύο μη ομογενείς εξισώσεις πινάκων:

α) Για $i < N^\uparrow$ το $|\chi_i^\uparrow\rangle$ ανήκει στον χώρο των κατειλημμένων τροχιακών με σπιν πάνω, S_{oc}^\uparrow , και η εξίσωση πίνακα είναι:

$$\hat{F}^\uparrow |\chi_i^\uparrow\rangle + \sum_{j>N^\uparrow} \mu_{i,j}^\uparrow |\varphi_j^\uparrow\rangle = \lambda_i^\uparrow |\chi_i^\uparrow\rangle \quad (2.5)$$

και

β) για $i = N^\uparrow$ το $|\chi_i^\uparrow\rangle$ ανήκει στον χώρο των μη κατειλημμένων τροχιακών με σπιν κάτω, S_v^\uparrow , και η αντίστοιχη εξίσωση πίνακα είναι:

$$\hat{F}^\uparrow |\chi_i^\uparrow\rangle + \sum_{j<N^\uparrow} \mu_j^\uparrow |\varphi_j^\uparrow\rangle = \lambda_i^\uparrow |\chi_i^\uparrow\rangle \quad (2.6)$$

Στις παραπάνω σχέσεις 2.5 και 2.6, \hat{F}^\uparrow είναι ο τελεστής Fock των τροχιακών

με σπιν πάνω για τον οποίο ισχύει η σχέση

$$\hat{F}^\dagger \chi_i^\uparrow(\mathbf{r}) = \hat{h} \chi_i^\uparrow(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}'; \Phi_e)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \chi_i^\uparrow(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_\uparrow(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \Phi_e)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \chi_i^\uparrow(\mathbf{r}') \quad (2.7)$$

όπου $\hat{h}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r})$ είναι ο όρος της κινητικής και δυναμικής ενέργειας, ο οποίος είναι ίδιος με τον αντίστοιχο όρο της UHF βασικής κατάστασης και $\rho_\uparrow(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \Phi_e)$ είναι ο πίνακας πυκνότητας της $|\Phi_e\rangle$ για τον οποίο ισχύει:

$$\rho_\uparrow(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \Phi_e) = \sum_{i=1}^{N^\uparrow} \chi_i^\uparrow(\mathbf{r}) \chi_i^\uparrow(\mathbf{r}'). \quad (2.8)$$

Μια αντίστοιχη σχέση ισχύει και για τον πίνακα πυκνότητας $\rho_\downarrow(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \Phi_e)$ για τροχιακά με σπιν κάτω. Τέλος $\rho(\mathbf{r}; \Phi_e)$ είναι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα της κατάστασης που δίνεται από την σχέση

$$\rho(\mathbf{r}; \Phi_e) = \rho_\uparrow(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \Phi_e) + \rho_\downarrow(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \Phi_e). \quad (2.9)$$

2.3 Εξισώσεις ελαχιστοποίησης

Στην συνέχεια θα δείξουμε πώς μπορούμε να λύσουμε τις δύο μη ομογενείς εξισώσεις πινάκων Σχ.(2.5 και 2.6) για τις περιπτώσεις όπου $i < N^\uparrow$ και $i = N^\uparrow$.

2.3.1 Περίπτωση όπου $i < N^\dagger$

Αρχικά θα πρέπει να υπολογίσουμε τον πολλαπλασιαστή Lagrange $\mu_{i,k}^\dagger$. Για το σκοπό αυτό πολλαπλασιάζουμε τη Σχ.2.5 με $\langle \varphi_k^\dagger |$ και βρίσκουμε

$$\begin{cases} \langle \varphi_k^\dagger | \hat{F}^\dagger | \chi_i^\dagger \rangle = \lambda_i^\dagger \tilde{c}_{k,i}^\dagger, & k \leq N^\dagger \\ \langle \varphi_k^\dagger | \hat{F}^\dagger | \chi_i^\dagger \rangle + \mu_{i,k}^\dagger = 0, & k > N^\dagger \end{cases} \quad (2.10)$$

όπου $\tilde{c}_{k,i}^\dagger = \langle \varphi_k^\dagger | \chi_i^\dagger \rangle$. Επομένως από της εξίσωση 2.10 βρίσκουμε:

$$\mu_{i,k}^\dagger = -\langle \varphi_k^\dagger | \hat{F}^\dagger | \chi_i^\dagger \rangle, \quad k > N^\dagger \quad (2.11)$$

Αφού, λοιπόν, υπολογίσαμε τον πολλαπλασιαστή Lagrange $\mu_{i,k}^\dagger$ τον εισάγουμε στην εξίσωση 2.5 και παίρνουμε:

$$\hat{F}^\dagger | \chi_i^\dagger \rangle - \sum_{j>N^\dagger} |\varphi_j^\dagger \rangle \langle \varphi_j^\dagger | \hat{F}^\dagger | \chi_i^\dagger \rangle = \lambda_i^\dagger | \chi_i^\dagger \rangle \quad (2.12)$$

Στην παραπάνω εξίσωση το άθροισμα $\sum_{j>N^\dagger} |\varphi_j^\dagger \rangle \langle \varphi_j^\dagger |$ αντιστοιχεί στον μοναδιαίο τελεστή του χώρου των μη κατειλημμένων τροχιακών με σπιν πάνω. Αν \hat{I}^\dagger είναι ο μοναδιαίος τελεστής ολόκληρου του χώρου των τροχιακών με σπιν πάνω τότε η εξίσωση 2.12 γίνεται

$$(\hat{I}^\dagger - \sum_{j>N^\dagger} |\varphi_j^\dagger \rangle \langle \varphi_j^\dagger |) \hat{F}^\dagger | \chi_i^\dagger \rangle = \lambda_i^\dagger | \chi_i^\dagger \rangle \quad (2.13)$$

Από την παραπάνω σχέση μπορούμε εύκολα να δούμε ότι

$$\hat{I}^\dagger - \sum_{j>N^\dagger} |\varphi_j^\dagger \rangle \langle \varphi_j^\dagger | = \sum_{j \leq N^\dagger} |\varphi_j^\dagger \rangle \langle \varphi_j^\dagger | \quad (2.14)$$

όπου το άθροισμα $\sum_{j \leq N^\dagger} |\varphi_j^\dagger\rangle\langle\varphi_j^\dagger|$ αντιστοιχεί στο μοναδιαίο τελεστή του χώρου των κατειλημμένων τροχιακών με σπιν πάνω. Επομένως, εισάγοντας την παραπάνω ισότητα στην Σχ.2.13 καταλήγουμε στην εξίσωση

$$\sum_{j \leq N^\dagger} |\varphi_j^\dagger\rangle\langle\varphi_j^\dagger|\hat{F}^\dagger|\chi_i^\dagger\rangle = \lambda_i^\dagger|\chi_i^\dagger\rangle \quad (2.15)$$

Συνεπώς, από την σχέση 2.15 βλέπουμε ότι εάν περιορίσουμε την ελαχιστοποίηση στο χώρο των κατειλημμένων τροχιακών παίρνουμε:

$$\hat{F}^\dagger|\chi_i^\dagger\rangle = \lambda_i^\dagger|\chi_i^\dagger\rangle \quad (2.16)$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι μια ομογενής εξίσωση πινάκων στον χώρο S_{oc}^\dagger και καταλαβαίνουμε ότι σε αυτό τον χώρο η $|\chi^\dagger\rangle$ είναι ιδιοκατάσταση του τελεστή \hat{F}^\dagger . Επομένως από τις $N^\dagger - 1$ λύσεις για την ενέργεια μπορούμε να βρούμε αντίστοιχα $N^\dagger - 1$ $|\chi_i^\dagger\rangle$, τα οποία θα αποτελούν τον χώρο S_{oc}^\dagger ιδιοκαταστάσεις της διεγερμένη ορίζουσας $|\Phi_e\rangle$.

2.3.2 Περίπτωση όπου $i = N^\dagger$

Στην περίπτωση που $i = N^\dagger$ βρίσκουμε με αντίστοιχο τρόπο τον πολλαπλασιαστή Lagrange, οποίος θα δίνεται από την σχέση

$$\mu_{i,k}^\dagger = -\langle\varphi_k^\dagger|\hat{F}^\dagger|\chi_i^\dagger\rangle, \quad k < N^\dagger \quad (2.17)$$

Αν, λοιπόν εισάγουμε την Σχ.2.17 στην εξίσωση 2.6 παίρνουμε

$$\hat{F}^\dagger|\chi_i^\dagger\rangle - \sum_{j < N^\dagger} |\varphi_j^\dagger\rangle\langle\varphi_j^\dagger|\hat{F}^\dagger|\chi_i^\dagger\rangle = \lambda_i^\dagger|\chi_i^\dagger\rangle \quad (2.18)$$

Σε αυτή την περίπτωση το άθροισμα $\sum_{j < N^\dagger} |\varphi_j^\dagger\rangle\langle\varphi_j^\dagger|$ αντιστοιχεί στο μοναδιαίο τελεστή στο χώρο των κατειλημμένων τροχιακών με σπιν πάνω. Συνεπώς, η 2.18 γίνεται

$$(\hat{I}^\dagger - \sum_{j < N^\dagger} |\varphi_j^\dagger\rangle\langle\varphi_j^\dagger|)\hat{F}^\dagger|\chi_i^\dagger\rangle = \lambda_i^\dagger|\chi_i^\dagger\rangle \quad (2.19)$$

όπου \hat{I}^\dagger είναι ο μοναδιαίος τελεστής ολόκληρου του χώρου, ενώ παράλληλα ισχύει

$$\hat{I}^\dagger - \sum_{j < N^\dagger} |\varphi_j^\dagger\rangle\langle\varphi_j^\dagger| = \sum_{j > N^\dagger} |\varphi_j^\dagger\rangle\langle\varphi_j^\dagger| \quad (2.20)$$

Επομένως, βάσει της παραπάνω ισότητας η 2.19 γίνεται

$$\sum_{j > N^\dagger} |\varphi_j^\dagger\rangle\langle\varphi_j^\dagger|\hat{F}^\dagger|\chi_i^\dagger\rangle = \lambda_i^\dagger|\chi_i^\dagger\rangle \quad (2.21)$$

όπου το άθροισμα $\sum_{j > N^\dagger} |\varphi_j^\dagger\rangle\langle\varphi_j^\dagger|$ αντιστοιχεί στον μοναδιαίο τελεστή του χώρου των μη κατειλημμένων τροχιακών. Βλέπουμε, λοιπόν, ότι και σε αυτή την περίπτωση αν περιορίσουμε την ελαχιστοποίηση στον χώρο S_v^\dagger καταλήγουμε σε μια ομογενή εξίσωση πίνακα

$$\hat{F}^\dagger|\chi_N^\dagger\rangle = \lambda_N^\dagger|\chi_N^\dagger\rangle \quad (2.22)$$

Βλέπουμε λοιπόν ότι στον χώρο των μη κατειλημμένων τροχιακών το $|\chi_N^\dagger\rangle$ είναι ιδιοκατάσταση του \hat{F}^\dagger .

2.4 Διαχωρισμός των δύο υποχώρων

Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι για να λυθούν οι εξισώσεις 2.5 και 2.6, αρκεί να διαγωνιοποιήσουμε τον πίνακα Fock ξεχωριστά στους δύο υπόχωρους S_{oc}^\dagger και S_v^\dagger . Όμως για να μπορέσουμε να διαχωρίσουμε τους υπόχωρους ώστε να βρούμε την διεγερμένη κατάσταση θα πρέπει τα στοιχεία του πίνακα Fock να μην εκφραστούν ως προς την βάση των Γκαουσιανών, x_k , η οποία είχε χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της UHF βασικής κατάστασης, αλλά να εκφραστούν ως προς τη βάση των τροχιακών. Πιο συγκεκριμένα τα στοιχεία του πίνακα Fock εκφρασμένα ως προς τη βάση των Γκαουσιανών είναι:

$$\langle x_k | \hat{F}^\dagger | x_l \rangle = \langle x_k | (\hat{h} + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}'; \Phi_e)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int d\mathbf{r}' \frac{\rho^\dagger(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \Phi_e)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}) | x_l \rangle \quad (2.23)$$

Συνεπώς, τα στοιχεία του νέου πίνακα Fock, F'^\dagger , εκφρασμένα ως προς τη βάση των τροχιακών δίνονται από την σχέση:

$$F'_{ji}{}^\dagger = \langle \varphi_j^\dagger | \hat{F}^\dagger | \varphi_i^\dagger \rangle = \langle \sum_{k=1}^L c_{jk} x_k | \hat{F}^\dagger | \sum_{l=1}^L c_{il} x_l \rangle = \sum_{k,l=1}^L c_{jk} c_{il} \langle x_k | \hat{F}^\dagger | x_l \rangle \quad (2.24)$$

όπου $c_{i,j}$ είναι οι συντελεστές της βάσης x_k και L η διάσταση της βάσης.

Από της εξισώσεις 2.13 και 2.19 βλέπουμε ότι μπορούμε να διαγωνιοποιήσουμε τους πίνακες $(\hat{I}^\dagger - \sum_{j>N^\dagger} |\varphi_j^\dagger\rangle\langle\varphi_j^\dagger|) \hat{F}^\dagger$ και $(\hat{I}^\dagger - \sum_{j<N^\dagger} |\varphi_j^\dagger\rangle\langle\varphi_j^\dagger|) \hat{F}^\dagger$ στους υπόχωρους S_{oc}^\dagger και S_v^\dagger αντίστοιχα. Όμως, τα στοιχεία αυτών των πινάκων είναι ίδια με τα στοιχεία του πίνακα F'^\dagger (Σχ.2.24) στους αντίστοιχους υπόχωρους. Επομένως, αντί να έχουμε να διαγωνιοποιήσουμε δύο διαφορετικούς πίνακες (Εξ. 2.13 και 2.19), διαγωνιοποιούμε τον F'^\dagger ξεχωριστά στους υπόχωρους των κατειλημμένων και μη κατειλημμένων τροχιακών, α-

γνοώντας τα στοιχεία που βρίσκονται μεταξύ των δύο υπόχωρων S_{oc}^\dagger και S_v^\dagger . Άρα, είναι σας να διαγωνιοποιούμε τον τμηματικά διαγώνιο (*block diagonal*) πίνακα:

$$F'_{i,j}^\dagger = \langle \varphi_i^w | \hat{F}^\dagger | \varphi_j^{w'} \rangle = \begin{cases} F'_{i,j}^\dagger, & \text{αν } \varphi_i^\dagger, \varphi_j^\dagger \in S_v^\dagger \text{ ή } \varphi_i^\dagger, \varphi_j^\dagger \in S_{oc}^\dagger \\ 0, & \text{αν } \varphi_i^\dagger \in S_v^\dagger \text{ και } \varphi_j^\dagger \in S_{oc}^\dagger \end{cases} \quad (2.25)$$

Στη συνέχεια υπολογίζουμε τα τροχιακά, $|\chi_i^\dagger\rangle$, της διεγερμένης ορίζουσας $|\Phi_e\rangle$ ως εξής:

$$|\chi_i^\dagger\rangle = \sum_j c'_{ij} |\varphi_j^\dagger\rangle = \sum_{jk} c'_{ij} c_{jk} |x_k\rangle = \sum_k c''_k |x_k\rangle \quad (2.26)$$

όπου c_{ij} είναι, όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι συντελεστές της βάσης των Γκαουσιανών, x_k και c'_{ij} είναι οι συντελεστές που προκύπτουν από τη διαγωνιοποίηση του πίνακα F'^\dagger .

Συνεπώς, υπολογίσαμε την ορίζουσα της πρώτης διεγερμένης κατάστασης η οποία έχει τη μορφή:

$$|\Phi_e\rangle = |\chi_1^\dagger, \chi_2^\dagger, \dots, \chi_{N^\dagger}^\dagger; \chi_1^\downarrow, \chi_2^\downarrow, \dots, \chi_{N^\downarrow}^\downarrow\rangle \quad (2.27)$$

όπου τα χ_i^\downarrow αντιστοιχούν στα τροχιακά με σπιν κάτω τα οποία υπολογίστηκαν σε όλο το χώρο των κατειλημμένων και μη κατειλημμένων τροχιακών όπως και στην UHF βασική κατάσταση. Τελικά, υπολογίζουμε την ενέργεια της

$|\Phi_e\rangle$ η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$\begin{aligned}
E(\Phi_e) &= \langle \Phi_e | \hat{h} | \Phi_e \rangle \\
&+ \frac{1}{2} \int \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}; \Phi_e) \rho(\mathbf{r}'; \Phi_e)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\
&- \frac{1}{2} \int \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\rho^\uparrow(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \Phi_e) \rho^\uparrow(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \Phi_e)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\
&- \frac{1}{2} \int \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\rho^\downarrow(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \Phi_e) \rho^\downarrow(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \Phi_e)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \tag{2.28}
\end{aligned}$$

όπου η πυκνότητα $\rho(\mathbf{r}; \Phi_e)$ δίνεται από τη σχέση 2.9 και ο πίνακας πυκνότητας $\rho^\uparrow(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \Phi_e)$ δίνεται από τη σχέση 2.8, η οποία, φυσικά, ισχύει και για τον πίνακα πυκνότητα των τροχιακών με σπιν κάτω, $\rho^\downarrow(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \Phi_e)$. Τέλος σε περίπτωση που το υπό μελέτη σύστημα αποτελείται από περισσότερους από έναν πυρήνες θα πρέπει στη ενέργεια που υπολογίσαμε (Εξ. 3.25) να προστεθεί και η ηλεκτροστατική άπωση των πυρήνων, E_{rep}

$$E_{tot} = E(\Phi_e) + \sum_{1 \leq k < l \leq M} \frac{Z_k Z_l}{|R_k - R_l|}. \tag{2.29}$$

2.5 Υπολογισμός υψηλότερων απλά διεγερμένων καταστάσεων

Για το υπολογισμό των υψηλότερα διεγερμένων καταστάσεων χρειάζεται να γίνει μια τροποποίηση στον 'ορισμό' των υπόχωρων των κατειλημμένων και μη κατειλημμένων τροχιακών.

2.5.1 Υπολογισμός δεύτερης απλά διεγερμένης κατάστασης

Έστω ότι θέλουμε να υπολογίσουμε την δεύτερη απλά διεγερμένη κατάσταση, $|\Phi_e'\rangle$. Τότε ενσωματώνουμε το τελευταίο κατειλημμένο τροχιακό με σπιν πάνω, $|\chi_N^\uparrow\rangle$, της πρώτης διεγερμένης κατάστασης $|\Phi_e\rangle$ στον χώρο των κατειλημμένων τροχιακών, S_{oc}^\uparrow , με σπιν πάνω. Με αυτό τον τρόπο δημιουργούμε ένα ‘ψεύδο-κατειλημμένο’ χώρο τροχιακών με σπιν πάνω, $S_{oc,N+1}^\uparrow$, ο οποίος έχει διάσταση $N+1$. Είναι δηλαδή ένα μεγαλύτερος από τον S_{oc}^\uparrow που είχαμε πριν. Με αυτό το τρόπο δημιουργείται και ένας ‘ψεύδο-μη κατειλημμένος’ χώρος τροχιακών με σπιν πάνω, $S_{v,L-(N+1)}^\uparrow$, ο οποίος έχει διάσταση $L - (N + 1)$, είναι, δηλαδή, κατά ένα μικρότερος από τον S_v^\uparrow . Προφανώς οι δύο νέοι χώροι είναι ορθογώνιοι μεταξύ τους, αλλά ο $S_{v,L-(N+1)}^\uparrow$ είναι ορθογώνιος και με τον S_{oc}^\uparrow .

Λόγω του γεγονότος ότι απαιτούμε καθετότητα βάζουμε και σε αυτή την περίπτωση τους παρακάτω περιορισμούς:

$$\alpha) \langle \chi_i^\uparrow | \varphi_j^\uparrow \rangle = 0 \text{ για } i \leq N^\uparrow - 1 \text{ και } j > N^\uparrow + 1$$

$$\beta) \langle \chi_i^\uparrow | \varphi_j^\uparrow \rangle = 0 \text{ για } i = N^\uparrow \text{ και } j \leq N^\uparrow + 1$$

όπου τα $|\chi_i^\uparrow\rangle$ αντιστοιχούν στα τροχιακά της δεύτερης διεγερμένης κατάστασης τα οποία θέλουμε να υπολογίσουμε, ενώ τα $|\varphi_j^\uparrow\rangle$ αντιστοιχούν στα τροχιακά της UHF βασικής κατάστασης. Από τους παραπάνω περιορισμούς μπορεί να καταλάβει κάποιος ότι τα $N^\uparrow - 1$ τροχιακά της νέας κατάστασης τα αναζητούμε στον χώρο των ‘ψεύδο-κατειλημμένων’ τροχιακών $S_{oc,N+1}^\uparrow$, ενώ των N^\uparrow -οστό το αναζητούμε στο χώρο των ‘ψεύδο-μη κατειλημμένων’ τροχιακών $S_{v,L-(N+1)}^\uparrow$. Με αυτό τον τρόπο το N^\uparrow -οστό τροχιακό, εφόσον ανήκει στο χώρο $S_{v,L-(N+1)}^\uparrow$, είναι κάθετο όχι μόνο στα κατειλημμένα τρο-

χιακά της UHF βασικής εφόσον αυτά ανήκουν στο χώρο S_{oc}^\dagger , αλλά και στα κατειλημμένα τροχιακά την πρώτης διεγερμένης εφόσον αυτά ανήκουν στο χώρο $S_{oc,N+1}^\dagger$. Επομένως, και σε αυτή την περίπτωση εκμεταλλευόμαστε την καθετότητα μεταξύ δύο υπόχωρων ώστε να παράγουμε κάθετες μεταξύ τους καταστάσεις. Τελικά, η ποσότητα προς ελαχιστοποίηση είναι η

$$\langle \Phi'_e | \hat{H} | \Phi'_e \rangle + \sum_{i < N^\dagger} \sum_{j > N^\dagger+1} \mu_{i,j}^\dagger \langle \chi_i^\dagger | \varphi_j^\dagger \rangle + \sum_{j \leq N^\dagger+1} \mu_j^\dagger \langle \chi_N^\dagger | \varphi_j^\dagger \rangle + \sum_{i=1}^{N^\dagger} \lambda_i^\dagger \langle \chi_i^\dagger | \chi_i^\dagger \rangle \quad (2.30)$$

όπου και σε αυτή την περίπτωση το πρώτο άθροισμα αντιστοιχεί στον πρώτο περιορισμό, το δεύτερο στον δεύτερο, ενώ το τρίτο αντιστοιχεί της ορθοκανονικότητας των τροχιακών της $|\Phi'_e\rangle$.

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία που ακολουθήσαμε για τον υπολογισμό της πρώτης διεγερμένης καταλήγουμε ότι θα πρέπει να διαγωνιοποιήσουμε τους πίνακες $(\hat{I}^\dagger - \sum_{j > N^\dagger+1} |\varphi_j^\dagger\rangle\langle\varphi_j^\dagger|)\hat{F}^\dagger$ και $(\hat{I}^\dagger - \sum_{j < N^\dagger+1} |\varphi_j^\dagger\rangle\langle\varphi_j^\dagger|)\hat{F}^\dagger$ στους υπόχωρους $S_{oc,N+1}^\dagger$ και $S_{v,L-(N+1)}^\dagger$ αντίστοιχα ή να γίνει όπως και πριν η διαγωνιοποίηση του τμηματικά διαγώνιου πίνακα:

$$F_{i,j}^{\prime\dagger} = \langle \varphi_i^w | \hat{F}^\dagger | \varphi_j^{w'} \rangle = \begin{cases} F_{i,j}^{\prime\dagger}, & \text{αν } \varphi_i^\dagger, \varphi_j^\dagger \in S_{v,L-(N+1)}^\dagger \text{ ή } \varphi_i^\dagger, \varphi_j^\dagger \in S_{oc,N+1}^\dagger \\ 0, & \text{αν } \varphi_i^\dagger \in S_{v,L-(N+1)}^\dagger \text{ και } \varphi_j^\dagger \in S_{oc,N+1}^\dagger \end{cases} \quad (2.31)$$

Αφού, λοιπόν, διαγωνιοποιήσουμε τον Fock ξεχωριστά στους δύο υπόχωρους των ‘ψεύδο-κατειλημμένων’ και ‘ψεύδο-μη κατειλημμένων’ τροχιακών, υπολογίζουμε τα $|\chi_i^{\prime\dagger}\rangle$ τροχιακά της δεύτερης διεγερμένης κατάστασης καθώς και την ενέργειά της $E(\Phi'_e)$, με τον ίδιο τρόπο που υπολογίστηκαν για την πρώτη διεγερμένη.

2.5.2 Υπολογισμός της τρίτης απλά διεγερμένης κατάστασης

Για τον υπολογισμό της τρίτης απλά διεγερμένης κατάστασης $|\Phi_e''\rangle$, ενσωματώνουμε και πάλι το τελευταίο κατειλημμένο τροχιακό με σπιν πάνω, $|\chi_{N+1}^\uparrow\rangle$, της δεύτερης διεγερμένης κατάστασης $|\Phi_e'\rangle$ στον χώρο των ‘ψεύδο-κατειλημμένων τροχιακών’, $S_{oc,N+1}^\uparrow$, με σπιν πάνω και δημιουργούμε ένα νέο ‘ψεύδο-κατειλημμένο’ χώρο τροχιακών με σπιν πάνω, $S_{oc,N+2}^\uparrow$, ο οποίος έχει διάσταση $N + 2$. Είναι, δηλαδή, κατά δύο μεγαλύτερος από τον S_{oc}^\uparrow που είχαμε στην πρώτη βασική και πρώτη διεγερμένη κατάσταση κατά δύο, ενώ από τον $S_{oc,N+1}^\uparrow$ είναι μεγαλύτερος κατά ένα. Έτσι έχουμε και τον ‘ψεύδο-μη κατειλημμένο’ χώρο τροχιακών με σπιν πάνω, $S_{v,L-(N+2)}^\uparrow$, ο οποίος είναι μικρότερος κατά δύο από τον S_v^\uparrow και κατά ένα από τον $S_{v,L-(N+1)}^\uparrow$. Προφανώς, οι $S_{oc,N+2}^\uparrow$ και $S_{v,L-(N+2)}^\uparrow$ είναι ορθογώνιοι μεταξύ τους, καθώς επίσης ο $S_{v,L-(N+2)}^\uparrow$ είναι ορθογώνιος και με τους S_{oc}^\uparrow και $S_{oc,N+1}^\uparrow$.

Λόγω του γεγονότος ότι απαιτούμε καθετότητα μεταξύ της διεγερμένης και της βασικής κατάστασης έχουμε και εδώ τους παρακάτω περιορισμούς:

$$\alpha) \langle \chi_i''^\uparrow | \varphi_j^\uparrow \rangle = 0 \text{ για } i \leq N^\uparrow - 1 \text{ και } j > N^\uparrow + 2$$

$$\beta) \langle \chi_i''^\uparrow | \varphi_j^\uparrow \rangle = 0 \text{ για } i = N^\uparrow \text{ και } j \leq N^\uparrow + 2$$

όπου τα $|\chi_i''^\uparrow\rangle$ είναι τα τροχιακά της τρίτης διεγερμένης κατάστασης τα οποία θέλουμε να υπολογίσουμε, ενώ τα $|\varphi_j^\uparrow\rangle$ είναι τα τροχιακά της UHF βασικής κατάστασης. Από τους παραπάνω περιορισμούς φαίνεται ότι τα $N^\uparrow - 1$ τροχιακά της Φ_e'' τα ψάχνουμε στον χώρο των ‘ψεύδο-κατειλημμένων’ τροχιακών $S_{oc,N+2}^\uparrow$, ενώ των N^\uparrow -οστό το αναζητούμε στο χώρο των ‘ψεύδο-μη κατειλημμένων’ τροχιακών $S_{v,L-(N+2)}^\uparrow$. Βλέπουμε, λοιπόν, και σε αυτή την περίπτωση ότι το N^\uparrow -οστό τροχιακό, εφόσον ανήκει στο χώρο $S_{v,L-(N+2)}^\uparrow$, είναι κάθετο

όχι μόνο στα κατειλημμένα τροχιακά της UHF βασικής εφόσον αυτά ανήκουν στο χώρο S_{oc}^\dagger , αλλά και στα κατειλημμένα τροχιακά την πρώτης διεγερμένης που ανήκουν στο χώρο $S_{oc,N+1}^\dagger$, καθώς και στα κατειλημμένα της δεύτερης διεγερμένης τα οποία ανήκουν στο χώρο $S_{oc,N+2}^\dagger$. Για άλλη μια φορά εκμεταλλευόμαστε την καθετότητα μεταξύ υπόχωρων και παράγουμε κάθετες μεταξύ τους καταστάσεις. Τελικά, η ποσότητα προς ελαχιστοποίηση είναι η

$$\langle \Phi_e'' | \hat{H} | \Phi_e'' \rangle + \sum_{i < N^\dagger} \sum_{j > N^\dagger + 2} \mu_{i,j}^\dagger \langle \chi_i^\dagger | \varphi_j^\dagger \rangle + \sum_{j \leq N^\dagger + 2} \mu_j^\dagger \langle \chi_N^\dagger | \varphi_j^\dagger \rangle + \sum_{i=1}^{N^\dagger} \lambda_i^\dagger \langle \chi_i^\dagger | \chi_i^\dagger \rangle \quad (2.32)$$

όπου και σε αυτή την περίπτωση το πρώτο άθροισμα αντιστοιχεί στον πρώτο περιορισμό, το δεύτερο στον δεύτερο, ενώ το τρίτο αντιστοιχεί της ορθοκανονικότητα των τροχιακών της $|\Phi_e''\rangle$.

Στη συνέχεια, ακολουθώντας την ίδια διαδικασία που ακολουθήσαμε για τον υπολογισμό της πρώτης και δεύτερης διεγερμένης καταλήγουμε ότι θα πρέπει να διαγωνιοποιηθούν οι πίνακες:

$$\alpha) (\hat{I}^\dagger - \sum_{j > N^\dagger + 2} |\varphi_j^\dagger\rangle \langle \varphi_j^\dagger|) \hat{F}^\dagger$$

και

$$\beta) (\hat{I}^\dagger - \sum_{j < N^\dagger + 2} |\varphi_j^\dagger\rangle \langle \varphi_j^\dagger|) \hat{F}^\dagger$$

στους υπόχωρους $S_{oc,N+2}^\dagger$ και $S_{v,L-(N+2)}^\dagger$ αντίστοιχα ή να γίνει όπως και πριν η διαγωνιοποίηση του τμηματικά διαγώνιου πίνακα:

$$F_{i,j}^\dagger = \langle \varphi_i^w | \hat{F}^\dagger | \varphi_j^{w'} \rangle = \begin{cases} F_{i,j}^\dagger, & \text{αν } \varphi_i^\dagger, \varphi_j^\dagger \in S_{v,L-(N+2)}^\dagger \text{ ή } \varphi_i^\dagger, \varphi_j^\dagger \in S_{oc,N+2}^\dagger \\ 0, & \text{αν } \varphi_i^\dagger \in S_{v,L-(N+2)}^\dagger \text{ και } \varphi_j^\dagger \in S_{oc,N+2}^\dagger \end{cases} \quad (2.33)$$

Αφού, λοιπόν, γίνει η διαγωνιοποίηση του Fock ξεχωριστά στους υπόχωρους των 'ψεύδο-κατειλημμένων' και 'ψεύδο-μη κατειλημμένων' τροχιακών,

υπολογίζουμε τα τροχιακά $|\chi_i''^\uparrow\rangle$ της τρίτης απλά διεγερμένης κατάστασης καθώς και την ενέργειά της $E(\Phi_e'')$, με τον ίδιο τρόπο που υπολογίστηκαν για τις προηγούμενες διεγερμένες καταστάσεις.

Συμπερασματικά, μπορούμε να πούμε ότι με αντίστοιχο τρόπο μπορούμε να υπολογίζουμε υψηλότερα διεγερμένες καταστάσεις, ενσωματώνοντας κάθε φορά το N -οστό τροχιακό της προηγούμενης διεγερμένης κατάστασης στον χώρο των ‘ψεύδο-κατειλημμένων’ τροχιακών. Επομένως για την n -οστή διεγερμένη κατάσταση $|\Phi_e^n\rangle$, θα έχουμε έναν ‘ψεύδο-κατειλημμένο’ υπόχωρο, $S_{oc, N+n-1}^\uparrow$, διάστασης $N+n-1$ και έναν ‘ψεύδο-μη κατειλημμένο’ υπόχωρο, $S_{v, L-(N+n-1)}^\uparrow$, διάστασης $L-(N+n-1)$. Κατά αντιστοιχεία οι δύο χώροι είναι ορθογώνιοι μεταξύ τους, καθώς επίσης ο υπόχωρος των ‘ψεύδο-μη κατειλημμένων’ που δημιουργείται κάθε φορά είναι ορθογώνιος με τους υπόχωρους των ‘ψεύδο-κατειλημμένων’ τροχιακών των προηγούμενων υπολογισθέντων καταστάσεων. Επομένως, υπολογίζονται διαδοχικά διεγερμένες καταστάσεις οι οποίες είναι κάθετες ως προς τη βασική, καθώς αμοιβαίως ορθογώνιες.

2.6 Υπολογιστική διαδικασία

Για την εφαρμογή της μεθόδου αναπτύχθηκε υπολογιστικός κώδικας σε γλώσσα Fortran 90, ενώ για τον υπολογισμό της βασικής UHF κατάστασης χρησιμοποιήθηκε το έτοιμο υπολογιστικό πακέτο μοριακής φυσικής/χημείας Gamess US [43].

Για τον υπολογισμό της UHF μέσω του Gamess US δίνουμε σαν δεδομένα στοιχεία που περιγράφουν το φυσικό σύστημα, δηλαδή τον αριθμό των ηλεκτρονίων του, το φορτίο του, τον αριθμός των πυρήνων, τις συντε-

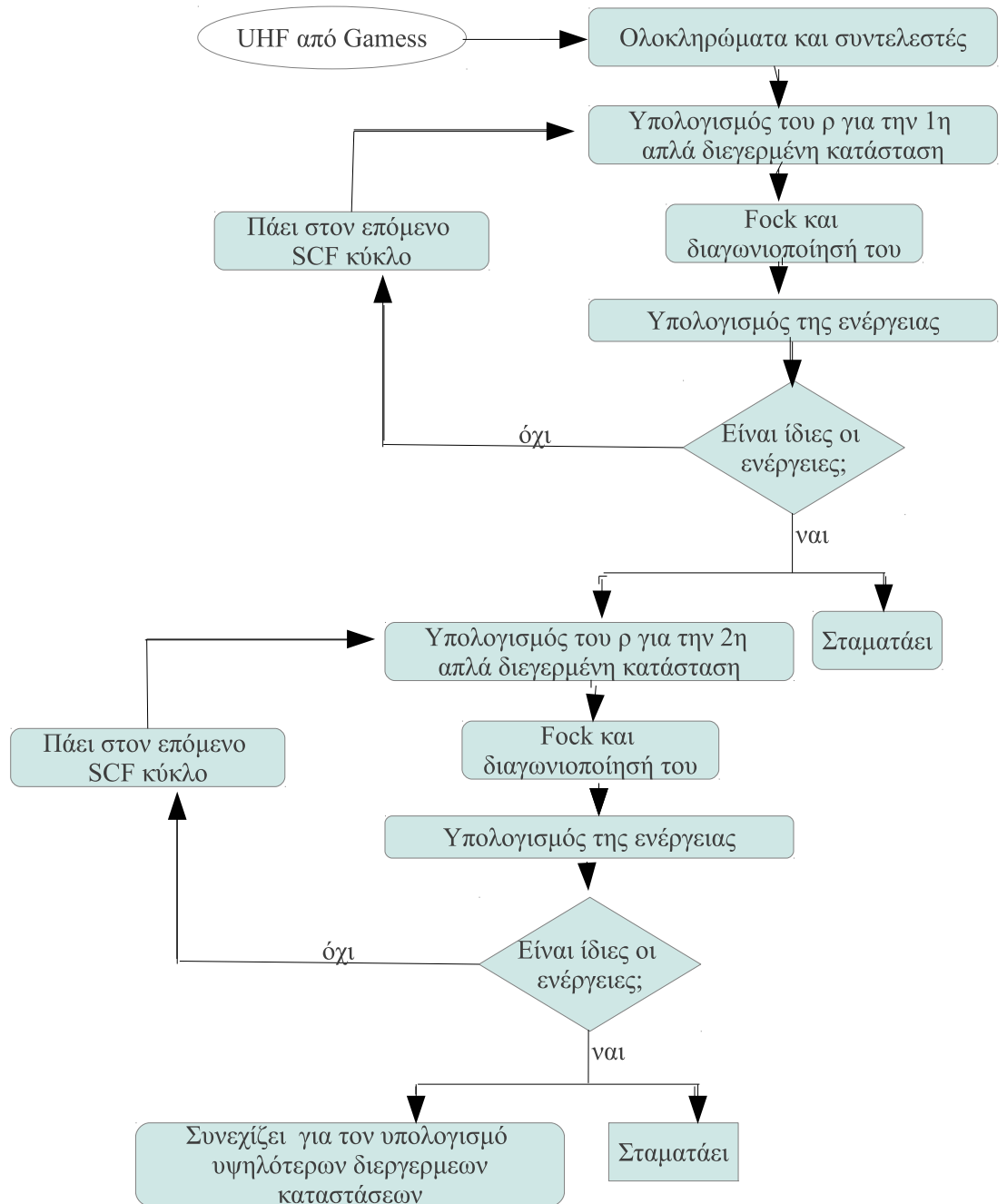
ταγμένες της θέσης των διαφόρων ατόμων που αποτελούν το σύστημα και συνεπώς την μεταξύ τους απόσταση. Μια άλλη κατηγορία δεδομένων που δίνουμε είναι παράμετροι σχετίζονται με την αριθμητική προσέγγιση, όπως η διάσταση και το είδος της βάσης στην οποία αναπτύσσονται τα τροχιακά. Τέτοιες παράμετροι είναι ο αριθμός των Γκαουσιανών, τα κέντρα και οι εκθέτες τους. Η αυτοσυνεπής διαδικασία σταματάει όταν οι ενέργειες UHF 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 UHF, 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 τον υπολογισμό, στην συνέχεια, των απλά διεγερμένων καταστάσεων, χρησιμοποιούμε τα αποτελέσματα που μας έδωσε το Gamess US για την βασική UHF. Πιο συγκεκριμένα, χρειαζόμαστε τους συντελεστές της βάσης όπως αυτοί διαμορφώθηκαν αφού επιτεύχθηκε η σύγκλιση καθώς και τα ολοκληρώματα μεταξύ των Γκαουσιανών αφού αυτά χρειάζονται για τον προσδιορισμό του πίνακα Fock και τελικά της ενέργειας. Έχοντας σαν δεδομένο, λοιπόν, τους συντελεστές κατασκευάζουμε τον πίνακα πυκνότητας που αντιστοιχεί στην πρώτη απλά διεγερμένη κατάσταση, όπως είδαμε στην αρχή του κεφαλαίου, στην συνέχεια τον πίνακα Fock ο οποίος διαγωνοποιείται ξεχωριστά στους δύο υπόχωρους και υπολογίζουμε την ενέργεια της πρώτης απλά διεγερμένης κατάστασης. Από την διαγωνιοποίηση του πίνακα Fock προκύπτουν νέοι συντελεστές για τις γκαουσιανές και συνεπώς νέα πυκνότητα, νέος πίνακας Fock και νέα ενέργεια. Η επαναληπτική SCF

διαδικασία συνεχίζεται μέχρι η ενέργεια που παίρνουμε στον ένα κύκλο να είναι τόσο κοντά στην ενέργεια του προηγούμενου κύκλου όση είναι και η ακρίβεια που έχουμε επιλέξει. Αφού λοιπόν υπολογιστεί η ενέργεια της πρώτης διεγερμένης κατάστασης συνεχίζουμε με τον υπολογισμό της δεύτερης. Και σε αυτή την περίπτωση σαν δεδομένα εισόδου χρειαζόμαστε τα ολοκληρώματα των γκαουσιανών τα οποία είναι ίδια με αυτά που πήραμε από το Gamess US, καθώς αυτά εξαρτώνται από τις γκαουσιανές κι όχι από του συντελεστές τους και τους συντελεστές τους όπως αυτοί διαμορφώθηκαν μετά από την σύγκλιση της πρώτης διεγερμένης κατάστασης. Κατασκευάζουμε και σε αυτή την περίπτωση τον πίνακα πυκνότητας που αντιστοιχεί στην δεύτερη απλά διεγερμένη κατάσταση και τον αντίστοιχο πίνακα Fock. Η διαδικασία που ακολουθείται για τον υπολογισμό των συντελεστών και της ενέργειας της δεύτερης διεγερμένης κατάστασης είναι η ίδια με αυτή που ακολουθήσαμε στην πρώτη απλά διεγερμένη. Αφού, λοιπόν επιτευχθεί σύγκλιση και για την δεύτερη διεγερμένη κατάσταση μπορεί να συνεχιστεί η ίδια διαδικασία για τον υπολογισμό υψηλότερων διεγερμένων καταστάσεων χρησιμοποιώντας σαν αρχικά δεδομένα εισόδου τους συντελεστές των γκαουσιανών με τους οποίους επιτεύχθηκε η σύγκλιση της αμέσως προηγούμενης κατάστασης.

Στην συνέχεια παραθέτουμε ένα διάγραμμα ροής της μεθόδου.

Σχήμα 2.1: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής για των εύρεση των απλά διεγερμένων καταστάσεων



2.7 Αποτελέσματα

Στην συνέχεια του κεφαλαίου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τις ενέργειες διέγερσης των απλά διεγερμένων καταστάσεων των συστημάτων που μελετήθηκαν.

Πιο συγκεκριμένα, υπολογίστηκαν οι τρεις πρώτες απλά διεγερμένες καταστάσεις για τα άτομα Li, N, F, Ne και Na. Για το F χρησιμοποιήθηκε η aug-cc-pVQZ βάση [27] και για τα Li, N, Ne και Na η aug-cc-pVTZ [27]. Στους πίνακες που ακολουθούν φαίνονται οι ενέργειες διέγερσης από την UHF βασική κατάσταση. Στη δεύτερη στήλη των πινάκων 2.1, 2.2 και 2.3 βλέπουμε πώς διαμορφώνονται τα ηλεκτρόνια στην βασική κατάσταση και στην τρίτη στήλη πως διαμορφώνονται στην πρώτη, δεύτερη και τρίτη διεγερμένη κατάσταση (πίνακες 2.1, 2.2 και 2.3 αντίστοιχα). Στις επόμενες στήλες έχουμε τις ενέργειες διέγερσης που προκύπτουν με τη μέθοδό μας οι οποίες συγκρίνονται με τα πειραματικά δεδομένα που υπάρχουν στην βάση δεδομένων NIST [44], καθώς και με τις ενέργειες διέγερσης που προκύπτουν χωρίς να γίνει βελτιστοποίηση των τροχιακών (optimization). Με τον όρο χωρίς βελτιστοποίηση των τροχιακών εννοούμε την ενέργεια που θα προέκυπτε αν χρησιμοποιούσαμε απευθείας την Σχ.2.1, δηλαδή αν απλά δημιουργήσουμε μια οπή στον υπόχωρο των κατειλημμένων τροχιακών με σπιν πάνω και ένα σωματίδιο στον υπόχωρο των μη κατειλημμένων, χωρίς να προχωρήσουμε σε διαγωνιοποίηση του πίνακα Fock και άρα προσδιορισμό των τροχιακών των απλά διεγερμένων καταστάσεων με κάποια διαδικασία μεταβολών. Επομένως, από τους πίνακες 2.1, 2.2 και 2.3 συνειδητοποιεί κάποιος ότι τα αποτελέσματα που παίρνουμε με τη μέθοδό μας είναι πολύ κοντά στα πειραματικά, ενώ είναι καλύτερα από αυτά που προκύπτουν χωρίς

τη βελτιστοποίηση των τροχιακών.

Πίνακας 2.1: Ενέργειες διέγερσης σε *hartree* για την 1η απλά διεγερμένη κατάσταση.

Άτομο	ΒΚ διαμόρφωση ^α	ΑΔΚ διαμόρφωση ^β	Η μέθοδός μας ^γ	NIST ^δ	Χωρίς Διαγ. ^ε
Li	1s ² 2s ¹	1s ² 2p ¹	0,067	0,068	0,114
N	1s ² 2s ² 2p ³	1s ² 2s ² 2p ² 3s ¹	0,399	0,380	0,464
F	1s ² 2s ² 2p ⁵	1s ² 2s ² 2p ⁴ 3s ¹	0,477	0,478	0,595
Ne	1s ² 2s ² 2p ⁶	1s ² 2s ² 2p ⁵ 3s ¹	0,603	0,611	0,731
Na	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ¹	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3p ¹	0,076	0,077	0,109

^α Διαμόρφωση ηλεκτρονίων της βασικής κατάστασης

^β Διαμόρφωση ηλεκτρονίων της απλά διεγερμένης κατάστασης

^γ Ενέργειες διέγερσης όπως υπολογίστηκαν με τη μέθοδό μας

^δ Ενέργειες διέγερσης από αναφορά [44]

^ε Ενέργειες διέγερσης πριν την βελτιστοποίηση των τροχιακών

Πίνακας 2.2: Ενέργειες διέγερσης σε *hartree* για την 2η απλά διεγερμένη κατάσταση.

Άτομο	ΒΚ διαμόρφωση ^α	ΑΔΚ διαμόρφωση ^β	Η μέθοδός μας ^γ	NIST ^δ	Χωρίς Διαγ. ^ε
Li	1s ² 2s ¹	1s ² 3s ¹	0,123	0,124	0,132
N	1s ² 2s ² 2p ³	1s ² 2s ² 2p ² 3p ¹	0,447	0,441	0,485
F	1s ² 2s ² 2p ⁵	1s ² 2s ² 2p ⁴ 3p ¹	0,561	0,543	0,599
Ne	1s ² 2s ² 2p ⁶	1s ² 2s ² 2p ⁵ 3p ¹	0,696	0,688	0,754
Na	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ¹	1s ² 2s ² 2p ⁶ 4s ¹	0,112	0,117	0,131

^α Διαμόρφωση ηλεκτρονίων της βασικής κατάστασης

^β Διαμόρφωση ηλεκτρονίων της απλά διεγερμένης κατάστασης

^γ Ενέργειες διέγερσης όπως υπολογίστηκαν με τη μέθοδό μας

^δ Ενέργειες διέγερσης από αναφορά [44]

^ε Ενέργειες διέγερσης πριν την βελτιστοποίηση των τροχιακών

Πίνακας 2.3: Ενέργειες διέγερσης σε hartree για την 3η απλά διεγερμένη κατάσταση.

Άτομο	BK διαμόρφωση ^a	ΑΔΚ διαμόρφωση ^b	Η μέθοδός μας ^γ	NIST ^δ	Χωρίς Διαγ. ^ε
Li	1s ² 2s ¹	1s ² 3p ¹	0,148	0,141	0,150
N	1s ² 2s ² 2p ³	1s ² 2s ² 2p ² 4s ¹	0,456	0,472	0,489
F	1s ² 2s ² 2p ⁵	1s ² 2s ² 2p ⁴ 4s ¹	0,587	0,577	0,602
Ne	1s ² 2s ² 2p ⁶	1s ² 2s ² 2p ⁵ 4s ¹	0,714	0,723	0,760
Na	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ¹	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3d ¹	0,132	0,133	0,137

^a Διαμόρφωση ηλεκτρονίων της βασικής κατάστασης

^b Διαμόρφωση ηλεκτρονίων της απλά διεγερμένης κατάστασης

^γ Ενέργειες διέγερσης όπως υπολογίστηκαν με τη μέθοδό μας

^δ Ενέργειες διέγερσης από αναφορά [44]

^ε Ενέργειες διέγερσης πριν την βελτιστοποίηση των τροχιακών

Πίνακας 2.4: Ενδοατομικές αποστάσεις R σε bohr.

Μόριο R	BeH	CH	BeF	N ₂	CF	NaLi
	2,50	2,12	2,56	2,07	2,40	5,50

Στην συνέχεια υπολογίστηκε πρώτη και η δεύτερη διεγερμένη κατάσταση μερικών μορίων. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν τα μόρια BeH, CH, BeF, N₂, CF και NaLi, καθώς και τα οργανικά C₂H₄, C₄H₆ και C₆H₈. Στον πίνακα 2.4 φαίνονται οι ενδοατομικές αποστάσεις ισορροπίας στις οποίες έγιναν οι διάφοροι υπολογισμοί των ενεργειών για τα διατομικά γραμμικά μόρια, ενώ στον πίνακα 2.5 βλέπουμε την πειραματική δομή του C₂H₄[45, 46] και των C₄H₆ και C₆H₈ [47].

Πίνακας 2.5: Γεωμετρία των μορίων αιθένιο, βουταδιένιο και εξατριένιο.

Γεωμετρία(Angstrom, degrees) ^a	
A) Αιθένιο-Ethene (H ₂ C _a C _b H ₂)	
$r(C_aC_b) = 1.339,$	
$r(HC_a) = 1.086,$	
$angle(HC_aC_b) = 117.6$	
B) Βουταδιένιο-1,3-Butadiene (H ₂ C _a C _b HC _c HC _a H ₂)	
$r(C_aC_b) = 1.343, r(C_bC_c) = 1.467,$	
$r(CH) = 1.094,$	
$angle(HC_aC_b) = 119.5, angle(C_aC_bC_c) = 122.8$	
Γ) Εξατριένιο-Trans-1,3,5-Hexatriene (H ₂ C _a C _b HC _c HC _c HC _b HC _a H ₂)	
$r(C_aC_b) = 1.337, r(C_bC_c) = 1.457,$	
$r(C_cC_c) = 1.343, r(HC) = 1.103,$	
$angle(HC_aC_b) = 120.5, angle(C_aC_bH) = 117.0,$	
$angle(HC_cC_c) = 115.0, angle(C_aC_bC_c) = 122.4$	

^aΓια το αιθένιο δείτε αναφορά [45, 46] και για τα βουταδιένιο και εξατριένιο δείτε αναφορά [47]

Στους πίνακες που ακολουθούν φαίνονται τα αποτελέσματα για τις δύο πρώτες διεγερμένες καταστάσεις των παραπάνω μορίων.

Πίνακας 2.6: Ενέργειες διέγερσης σε hartree από την βασική κατάσταση στην πρώτη απλά διεγερμένη κατάσταση.

Σύστημα	Κατάσταση	Η μέθοδός μας	Άλλες μέθοδοι	Πειρ.	Χωρίς Διαγ. ^α
BeH	A ² Π	0,099	0,092 ^β	-	0,101
CH	A ² Δ	0.097	0.103 ^γ	0.105 ^δ	0.113
BeF	² Π	0.158	0.157 ^ε	0.152 ^ε	0.180
N ₂	1 ¹ Π	0.303	0.370 ^ζ	0.342 ^η	0.305
CF	A ² Σ	0.200	0.212 ^θ	-	0.278
NaLi	A ¹ Σ	0.062	0.067 ^ι	-	0.077
C ₂ H ₄	1 ¹ B _g	0.240	0.273 ^{ια}	0.287 ^{ιβ}	0.250
C ₄ H ₆	1 ¹ B _g	0.197	0.231 ^{ιγ}	0.230 ^{ιδ}	0.247
C ₆ H ₈	1 ¹ B _u	0.180	0.270 ^{ιε}	0.182 ^{ις}	0.231

^αΟλικές ενέργειες και ενέργειες διέγερσης πριν την βελτιστοποίηση των τροχιακών

^βΔείτε αναφορά [48]

^γCASSCF, δείτε αναφορά [49]

^δΔείτε αναφορά [50]

^εUCIS, δείτε αναφορά [51]

^εΔείτε αναφορά [52]

^ζCCSD, δείτε αναφορά [53]

^ηΔείτε αναφορά [54]

^θMRDCI, δείτε αναφορά [55]

^ιMRDCI, δείτε αναφορά [56]

^{ια}CASSCF, δείτε αναφορά [5]

^{ιβ}Δείτε αναφορές [57] και [58]

^{ιγ}CASSCF, δείτε αναφορά [5]

^{ιδ}Δείτε αναφορές [59] και [60]

^{ιε}CASSCF, δείτε αναφορά [5]

^{ις}Δείτε αναφορά [61]

Πίνακας 2.7: Ενέργειες διέγερσης σε hartree από την βασική κατάσταση στη δεύτερη απλά διεγερμένη κατάσταση.

Σύστημα	Κατάσταση	Η μέθοδός μας	Άλλες μέθοδοι	Πειρ.	Χωρίς Διαγ. ^α
BeH	C ² Σ	0,226	0,203 ^β	-	0,245
CH	D ² Π	0.243	0.268 ^γ	0.275 ^δ	0.293
BeF	2 ² Σ	0.245	0.233 ^ε	0.226 ^ε	0.260
N ₂	1 ¹ Σ	0.401	0.371 ^ζ	0.365 ^η	0.424
CF	B ² Δ	0.268	0.231 ^θ	-	0.291
NaLi	B ¹ Π	0.082	0.093 ^ι	-	0.103
C ₂ H ₄	2 ¹ A _g	0.310	0.291 ^{ια}	0.304 ^{ιβ}	0.290
C ₄ H ₆	2 ¹ B _g	0.287	0.264 ^{ιγ}	0.267 ^{ιδ}	0.369
C ₆ H ₈	3 ¹ A _g	0.289	0.230 ^{ιε}	0.229 ^{ις}	0.315

^αΟλικές ενέργειες και ενέργειες διέγερσης πριν την βελτιστοποίηση των τροχιακών

^βΔείτε αναφορά [48]

^γCASSCF, δείτε αναφορά [49]

^δΔείτε αναφορά [50]

^εUCIS, δείτε αναφορά [51]

^εΔείτε αναφορά [52]

^ζCCSD, δείτε αναφορά [53]

^ηΔείτε αναφορά [54]

^θMRDCI, δείτε αναφορά [55]

^ιMRDCI, δείτε αναφορά [56]

^{ια}CASSCF, δείτε αναφορά [5]

^{ιβ}Δείτε αναφορά [62]

^{ιγ}CASSCF, δείτε αναφορά [5]

^{ιδ}Δείτε αναφορές [63, 64] και [65]

^{ιε}CASSCF, δείτε αναφορά [5]

^{ις}Δείτε αναφορές [66, 67] και [68]

Βλέπουμε, λοιπόν στον πίνακα 2.6 τις ενέργειες διέγερσης από την βασική UHF κατάσταση στην αντίστοιχη πρώτη απλά διεγερμένη και στον πίνακα 2.7 τις ενέργειες διέγερσης από την βασική UHF κατάσταση στην αντίστοιχη δεύτερη απλά διεγερμένη. Για τα μόρια BeH, CH, BeF και CF χρησιμοποιήθηκε η aug-cc-pVTZ βάση [27], για τα N₂, NaLi και C₂H₄ η cc-pVTZ [27] και για τα C₄H₆ και C₆H₈ η cc-pVDZ [27]. Στη τρίτη στήλη των πινάκων 2.6 και 2.7 βλέπουμε τα αποτελέσματα που έδωσε η μέθοδος που αναπτύξαμε οι οποίες συγκρίνονται με θεωρητικές τιμές από άλλες μεθόδους καθώς και με πειραματικά δεδομένα, όταν υπάρχουν. Επίσης, στην τελευταία στήλη δίνονται οι ενέργειες διέγερσης χωρίς την βελτιστοποίηση των τροχιακών.

Παρατηρούμε ότι τιμές που υπολογίζουμε με τη μέθοδό μας είναι σε καλή συμφωνία με τόσο με τις θεωρητικές τιμές, οι οποίες υπολογίζονται με πολύ ακριβείς μεθόδους, όπως αναφέρεται στο Κεφάλαιο 2 της παρούσης διατριβής, όσο και με τα πειραματικά δεδομένα. Επιπλέον, από τον πίνακα 2.6 συνειδητοποιούμε, ότι για το C₆H₈ η ενέργεια διέγερσης της πρώτης διεγερμένης κατάστασης είναι πιο κοντά στην πειραματική από ότι είναι η τιμή που υπολογίζεται με την CASSCF. Επιπροσθέτως, βλέπουμε ότι οι ενέργειες διέγερσης που παίρνουμε χωρίς την βελτιστοποίηση απέχουν περισσότερο από τις τιμές βιβλιογραφίας σε σχέση με αυτές που υπολογίζουμε με τη μέθοδό μας στην οποία γίνεται βελτιστοποίηση. Στην περίπτωση μόνο της πρώτης διεγερμένης κατάστασης (πίνακας 2.6) των μορίων N₂, C₂H₄ και C₄H₆ οι ενέργειες διέγερσης χωρίς βελτιστοποίηση είναι καλύτερες από αυτές με βελτιστοποίηση, κάτι το οποίο, όμως διορθώνεται στην περίπτωση της δεύτερης διεγερμένης κατάστασης (πίνακας 2.7). Συνεπώς, μπορούμε να πούμε ότι η βελτιστοποίηση, στις περισσότερες περιπτώσεις χρειάζεται

ώστε να έχουμε καλύτερη εκτίμηση των ενεργειών διέγερσης.

Το ότι οι ενέργειες διέγερσης που παίρνουμε χωρίς την βελτιστοποίηση των τροχιακών, είτε μιλάμε για την πρώτη, είτε για την δεύτερη ή και για παραπάνω διεγερμένες καταστάσεις, δεν είναι ιδιαίτερα καλές, δεν είναι κάτι που προκαλεί έκπληξη. Όπως, έχει ήδη αναφερθεί, τα κατειλημμένα τροχιακά στις UHF εξισώσεις ενός σωματιδίου δεν αλληλεπιδρούν με τον εαυτό τους αλλά απωθούνται από ένα δυναμικό $N - 1$ σωματιδίων. Αντίθετα τα μη κατειλημμένα τροχιακά αλληλεπιδρούν και με τον εαυτό του με αποτέλεσμα να απωθούνται από ένα δυναμικό N -σωματιδίων κάτι το οποίο οδηγεί στο να έχουν αρκετά μεγάλες ιδιοτιμές ενέργειας και συνεπώς και μεγαλύτερη ενέργεια διέγερσης αφού αυτά τα τροχιακά υπεισέρχονται στη σχέση για την ενέργεια διέγερσης ΔE (Σχ.2.1). Με τη μέθοδο που αναπτύξαμε το πρόβλημα της αλληλεπίδρασης των μη κατειλημμένων τροχιακών με τον εαυτό τους ξεπερνιέται καθώς και αυτά όπως και τα κατειλημμένα υπολογίζονται από τις εξισώσεις ενός ηλεκτρονίου οι οποίες υπεισέρχονται στους όρους Hartree και Exchange.

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι μέθοδος είναι υπολογιστικά φτηνή, καθώς για τον υπολογισμό των διεγερμένων καταστάσεων που μελετήθηκαν χρειάστηκαν μερικά δευτερόλεπτα, με περισσότερο χρόνο να χρειάζεται το C_6H_8 το οποίο έχει 44 ηλεκτρόνια χωρίς, όμως να ξεπερνάει το ένα λεπτό. Επίσης, να τονιστεί ότι δεν χρησιμοποιήσαμε κάποια mixing μέθοδο, ώστε να πετύχουμε γρηγορότερη σύγκλιση, για την οποία τον κριτήριο της ενέργειας ήταν της τάξης του 10^{-8} .

Κεφάλαιο 3

Ανάπτυξη μεθοδολογίας υπολογισμού διπλά διεγερμένων καταστάσεων

3.1 Εισαγωγή

Η περιγραφή των διεγέρσεων δύο ή περισσότερων ηλεκτρονίων αποτελεί μια μεγάλη θεωρητική πρόκληση, καθώς τέτοιου είδους διεγέρσεις παίζουν σημαντικό ρόλο σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές όπως για παράδειγμα η αύξηση της απόδοσης των φωτοβολταϊκών κυψελών [69, 70, 71] και η φωτοχημεία των πολυένιων (polyenes). Πιο συγκεκριμένα, στις αρχές της δεκαετίας του '70 αποδείχτηκε πειραματικά [72] ότι υπάρχει η κατάσταση 2^1A_g στις μεγάλες πολυένιες (polyenes) η οποία έχει χαρακτήρα διπλά διεγερμένης κατάστασης. Από τότε, η περιγραφή αυτής της κατάστασης έχει γίνει αντικείμενο μελέτης τόσο σε θεωρητικό [73, 74, 75] όσο και σε πειραματικό [76, 77] επίπεδο. Ο λόγος είναι ότι αυτές οι διεγέρσεις είναι σημαντικές

σε τεχνολογικές εφαρμογές όπως τα οργανικά ηλεκτρονικά (organic electronics) [78] καθώς επίσης παίζουν ρόλο σε βιολογικές διαδικασίες όπως είναι η όραση και η φωτοσύνθεση [79].

Συνεπώς, λαμβάνοντας υπόψη το σημαντικό ρόλο των διπλά διεγερμένων καταστάσεων, στην συνέχεια της παρούσης διδακτορικής διατριβής θα ασχοληθούμε με την επέκταση της μεθόδου που αναπτύχθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο με τέτοιο τρόπο ώστε να γίνει δυνατός ο υπολογισμός των διπλών διεγέρσεων [80]. Και σε αυτή την περίπτωση οι καταστάσεις θα υπολογιστούν εφαρμόζοντας την αρχή των μεταβολών στην οποία υπολογίζονται τα κατειλημμένα και τα μη κατειλημμένα τροχιακά υπό την προϋπόθεση ότι οι διπλά διεγερμένες καταστάσεις που βρίσκουμε είναι όχι μόνο ορθογώνιες στην βασική, αλλά όπως θα δούμε στην συνέχεια του κεφαλαίου είναι ορθογώνιες και στις απλά διεγερμένες καταστάσεις.

Πιο συγκεκριμένα, τα τροχιακά $|\chi_{v,N+1}^{\sigma_1}\rangle$, $|\chi_{v,N+2}^{\sigma_2}\rangle$ που ανήκουν στον υπόχωρο S^v των μη κατειλημμένων τροχιακών και αντιστοιχούν στους τελεστές δημιουργίας $\hat{a}_{v,N+1}^{\sigma_1\dagger}$ και $\hat{a}_{v,N+2}^{\sigma_2\dagger}$, καθώς και τα $|\chi_{oc,N}^{\sigma_1}\rangle$, $|\chi_{oc,N-1}^{\sigma_2}\rangle$ που ανήκουν στο χώρο S^{oc} των κατειλημμένων τροχιακών, και αντιστοιχούν στους τελεστές καταστροφής $\hat{a}_{oc,N}^{\sigma_1}$ και $\hat{a}_{oc,N-1}^{\sigma_2}$ πρέπει να υπολογιστούν μέσω της αρχής μεταβολών ώστε η διεγερμένη ορίζουσα Slater

$$|\Phi_{ed}\rangle = \hat{a}_{v,N+1}^{\sigma_1\dagger} \hat{a}_{v,N+2}^{\sigma_2\dagger} \hat{a}_{oc,N}^{\sigma_1} \hat{a}_{oc,N-1}^{\sigma_2} |\Phi_0\rangle, \quad (3.1)$$

να ελαχιστοποιεί το συναρτησιακό της ενέργειας $\langle \Phi_{ed} | \hat{H} | \Phi_{ed} \rangle$. Τα $|\chi_{oc,N}^{\sigma_1}\rangle$, $|\chi_{oc,N-1}^{\sigma_2}\rangle$ δεν συμπίπτουν με τα τροχιακά της UHF βασικής κατάστασης $|\phi_i\rangle$, συνεπώς και στην περίπτωση των διπλά διεγερμένων καταστάσεων μπορεί να προσδιοριστεί μια νέα βάση ορθογώνια προς την βάση των κατειλημμένων

τροχιακών της βασικής εφόσον έχουν προσδιοριστεί τα $|\chi_{oc,N}^{\sigma_1}\rangle$, $|\chi_{oc,N-1}^{\sigma_2}\rangle$. Το ίδιο ισχύει και για τα μη κατειλημμένα τροχιακά. Επομένως, εφόσον τα μη κατειλημμένα τροχιακά, υπολογίζονται από τις εξισώσεις του ενός ηλεκτρονίου που υπεισέρχονται στους όρους Hartree και Exchange της Χαμιλτονιανής, τότε και σε αυτή την περίπτωση δεν αλληλεπιδρούν με τον εαυτό τους.

Τέλος, πριν προχωρήσουμε στον τρόπο υπολογισμού τους, πρέπει να τονιστεί ότι οι διπλά διεγερμένες καταστάσεις μπορούν να προκύψουν είτε από την διέγερση δύο ηλεκτρονίων με διαφορετικό σπιν είτε από τη διέγερση δύο ηλεκτρονίων με το ίδιο σπιν.

3.2 Περιορισμοί στην διπλά διεγερμένη οριζουσα από τη διέγερση δύο ηλεκτρονίων με διαφορετικά σπιν

Στη συνέχεια θα ασχοληθούμε με τις λεπτομέρειες υπολογισμού της διπλά διεγερμένης κατάστασης που προκύπτει από τη διέγερση δύο ηλεκτρονίων με διαφορετικά σπιν. Θεωρούμε ότι τα $\chi_{N+1}^\uparrow, \chi_{N+1}^\downarrow$ αντιστοιχούν στα μη κατειλημμένα τροχιακά της νέας κατάστασης και τα $\chi_i^\uparrow, i = 1 \dots N^\uparrow$ και $\chi_i^\downarrow, i = 1 \dots N^\downarrow$ στα κατειλημμένα της τροχιακά, ενώ τα $|\varphi_j^\uparrow\rangle$ αντιστοιχούν στα τροχιακά της UHF βασικής κατάστασης. Εφόσον, λοιπόν, απαιτούμε καθετότητα ως προς την UHF βασική κατάσταση, εισάγουμε και στην περίπτωση των διπλά διεγερμένων καταστάσεων κάποιους περιορισμούς, όπως και στις απλά διεγερμένες. Έχουμε, λοιπόν:

$$\alpha) \langle \chi_i^\uparrow | \varphi_j^\uparrow \rangle = 0, \text{ για } i \leq N^\uparrow - 1 \text{ και } j > N^\uparrow$$

$$\beta) \langle \chi_i^\downarrow | \varphi_j^\downarrow \rangle = 0, \text{ για } i \leq N^\downarrow - 1 \text{ και } j > N^\downarrow$$

$$\gamma) \langle \chi_i^\uparrow | \varphi_j^\uparrow \rangle = 0, \text{ για } i = N^\uparrow \text{ και } j \leq N^\uparrow$$

$$\delta) \langle \chi_i^\downarrow | \varphi_j^\downarrow \rangle = 0, \text{ για } i = N^\downarrow \text{ και } j \leq N^\downarrow$$

Από τους παραπάνω περιορισμούς βλέπουμε ότι τα $N^\uparrow - 1$ και $N^\downarrow - 1$ τροχιακά της νέας κατάστασης τα ψάχνουμε στους χώρους των κατειλημμένων τροχιακών S_{oc}^\uparrow και S_{oc}^\downarrow της βασικής, αντίστοιχα, ενώ τα N^\uparrow -οστό και N^\downarrow -οστό απαιτούμε να βρίσκονται στους χώρους των μη κατειλημμένων τροχιακών της βασικής S_v^\uparrow και S_v^\downarrow αντίστοιχα. Επομένως και σε αυτή της περίπτωση εκμεταλλευόμαστε το γεγονός ότι τα κατειλημμένα και μη κατειλημμένα τροχιακά είναι κάθετα μεταξύ τους με αποτέλεσμα η διεγερμένη ορίζουσα να είναι και αυτή κάθετη στη βασική, καθώς ένα από τα τροχιακά της με σπιν πάνω το οποίο αναζητείται στον υπόχωρο S_v^\uparrow είναι κάθετο σε όλα τα υπόλοιπα τροχιακά με σπιν πάνω, καθώς επίσης και ένα από τα τροχιακά της με σπιν κάτω το οποίο αναζητείται στον υπόχωρο S_v^\downarrow είναι κάθετο σε όλα τα υπόλοιπα τροχιακά με σπιν κάτω.

Οι παραπάνω περιορισμοί οδηγούν στην ελαχιστοποίηση των παρακάτω ποσοτήτων:

$$\langle \Phi_{ed} | \hat{H} | \Phi_{ed} \rangle + \sum_{i < N^\uparrow} \sum_{j > N^\uparrow} \mu_{i,j}^\uparrow \langle \chi_i^\uparrow | \varphi_j^\uparrow \rangle + \sum_{j \leq N^\uparrow} \mu_j^\uparrow \langle \chi_{N^\uparrow}^\uparrow | \varphi_j^\uparrow \rangle + \sum_{i=1}^{N^\uparrow} \lambda_i^\uparrow \langle \chi_i^\uparrow | \chi_i^\uparrow \rangle \quad (3.2)$$

$$\langle \Phi_{ed} | \hat{H} | \Phi_{ed} \rangle + \sum_{i < N^\downarrow} \sum_{j > N^\downarrow} \mu_{i,j}^\downarrow \langle \chi_i^\downarrow | \varphi_j^\downarrow \rangle + \sum_{j \leq N^\downarrow} \mu_j^\downarrow \langle \chi_{N^\downarrow}^\downarrow | \varphi_j^\downarrow \rangle + \sum_{i=1}^{N^\downarrow} \lambda_i^\downarrow \langle \chi_i^\downarrow | \chi_i^\downarrow \rangle \quad (3.3)$$

όπου $\mu_{i,j}^\uparrow, \mu_j^\uparrow, \lambda_i^\uparrow, \mu_{i,j}^\downarrow, \mu_j^\downarrow, \lambda_i^\downarrow$ είναι οι πολλαπλασιαστές Lagrange. Στις παραπάνω ποσότητες το πρώτο άθροισμα αντιστοιχεί στον περιορισμούς α και β , το δεύτερο άθροισμα στους περιορισμούς γ και δ , ενώ το τελευταίο, και σε αυτή την περίπτωση, δηλώνει την ορθοκανονικότητα μεταξύ των

τροχιακών με το ίδιο σπιν. Κατ' αντιστοιχία με ότι συμβαίνει και στις απλά διεγερμένες καταστάσεις, από την ελαχιστοποίηση των ποσοτήτων 3.2 και 3.3 προκύπτουν τέσσερις μη ομογενείς εξισώσεις πινάκων, δύο για τα τροχιακά με σπιν πάνω και δύο για τα τροχιακά με σπιν κάτω. Επομένως έχουμε:

α) Για $i < N^\uparrow, N^\downarrow$, τότε τα $|\chi_i^\uparrow\rangle$ και $|\chi_i^\downarrow\rangle$ ανήκουν στους υπόχωρους των κατειλημμένων τροχιακών S_{oc}^\uparrow και S_{oc}^\downarrow αντίστοιχα και οι εξισώσεις πινάκων είναι:

$$\hat{F}^\uparrow |\chi_i^\uparrow\rangle + \sum_{j>N^\uparrow} \mu_{i,j}^\uparrow |\varphi_j^\uparrow\rangle = \lambda_i^\uparrow |\chi_i^\uparrow\rangle \quad (3.4)$$

$$\hat{F}^\downarrow |\chi_i^\downarrow\rangle + \sum_{j>N^\downarrow} \mu_{i,j}^\downarrow |\varphi_j^\downarrow\rangle = \lambda_i^\downarrow |\chi_i^\downarrow\rangle \quad (3.5)$$

και

β) Για $i = N^\uparrow, N^\downarrow$, τα $|\chi_i^\uparrow\rangle$ και $|\chi_i^\downarrow\rangle$ ανήκουν στου υπόχωρους των μη κατειλημμένων τροχιακών S_v^\uparrow και S_v^\downarrow αντίστοιχα και οι εξισώσεις πινάκων είναι:

$$\hat{F}^\uparrow |\chi_i^\uparrow\rangle + \sum_{j<N^\uparrow} \mu_j^\uparrow |\varphi_j^\uparrow\rangle = \lambda_i^\uparrow |\chi_i^\uparrow\rangle \quad (3.6)$$

$$\hat{F}^\downarrow |\chi_i^\downarrow\rangle + \sum_{j<N^\downarrow} \mu_j^\downarrow |\varphi_j^\downarrow\rangle = \lambda_i^\downarrow |\chi_i^\downarrow\rangle \quad (3.7)$$

όπου \hat{F}^\uparrow και \hat{F}^\downarrow είναι οι τελεστές Fock για τα ηλεκτρόνια με σπιν πάνω και σπιν κάτω αντίστοιχα. Ο \hat{F}^\uparrow δίνεται από τη Σχ.2.7, ενώ ο \hat{F}^\downarrow από την σχέση:

$$\hat{F}^\downarrow \chi_i^\downarrow(\mathbf{r}) = \hat{h} \chi_i^\downarrow(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}'; \Phi_{ed})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \chi_i^\downarrow(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_\downarrow(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \Phi_{ed})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \chi_i^\downarrow(\mathbf{r}') \quad (3.8)$$

όπου η ηλεκτρονιακή πυκνότητα $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \Phi_{ed})$ δίνεται από τη σχέση:

$$\rho_{\downarrow}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \Phi_{ed}) = \sum_{i=1}^{N^{\downarrow}} \chi_i^{\downarrow}(\mathbf{r}) \chi_i^{\downarrow}(\mathbf{r}'). \quad (3.9)$$

3.3 Εξισώσεις ελαχιστοποίησης

Στη συνέχεια θα δείξουμε πώς μπορούμε να λύσουμε τις Εξ. (3.4, 3.5, 3.6 και 3.7), ξεκινώντας από την περίπτωση όπου $i < N^{\uparrow}, N^{\downarrow}$ και συνεχίζοντας με την περίπτωση $i = N^{\uparrow}, N^{\downarrow}$.

3.3.1 Περίπτωση όπου $i < N^{\uparrow}, N^{\downarrow}$

Αρχικά υπολογίζονται οι πολλαπλασιαστές Lagrange $\mu_{i,k}^{\uparrow}$ και $\mu_{i,k}^{\downarrow}$ με το ίδιο τρόπο που υπολογίστηκαν για απλά διεγερμένες καταστάσεις, εισάγονται αντίστοιχα στις Εξ. (3.4 και 3.5) και έτσι έχουμε:

$$\hat{F}^{\uparrow} |\chi_i^{\uparrow}\rangle - \sum_{j>N^{\uparrow}} |\varphi_j^{\uparrow}\rangle \langle \varphi_j^{\uparrow}| \hat{F}^{\uparrow} |\chi_i^{\uparrow}\rangle = \lambda_i^{\uparrow} |\chi_i^{\uparrow}\rangle \quad (3.10)$$

$$\hat{F}^{\downarrow} |\chi_i^{\downarrow}\rangle - \sum_{j>N^{\downarrow}} |\varphi_j^{\downarrow}\rangle \langle \varphi_j^{\downarrow}| \hat{F}^{\downarrow} |\chi_i^{\downarrow}\rangle = \lambda_i^{\downarrow} |\chi_i^{\downarrow}\rangle \quad (3.11)$$

Στις παραπάνω εξισώσεις τα αθροίσματα $\sum_{j>N^{\uparrow}} |\varphi_j^{\uparrow}\rangle \langle \varphi_j^{\uparrow}|$ και $\sum_{j>N^{\downarrow}} |\varphi_j^{\downarrow}\rangle \langle \varphi_j^{\downarrow}|$ αντιστοιχούν, όπως έχει ήδη αναφερθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο, στους μοναδιαίους τελεστές του υπόχωρου των μη κατειλημμένων τροχιακών S_v^{\uparrow} και S_v^{\downarrow} αντίστοιχα. Επομένως, αν περιορίσουμε την ελαχιστοποίηση στους υπόχωρους των κατειλημμένων S_{oc}^{\uparrow} και S_{oc}^{\downarrow} , όπως κάναμε και στην περίπτωση των απλά διεγερμένων καταστάσεων, καταλήγουμε σε δύο ομογενείς εξισώσεις πινάκων οι οποίες είναι περιορισμένες στο χώρο των κατειλημμένων

τροχιακών με σπιν πάνω και κάτω:

$$\hat{F}^\uparrow |\chi_i^\uparrow\rangle = \lambda_i^\uparrow |\chi_i^\uparrow\rangle \quad (3.12)$$

$$\hat{F}^\downarrow |\chi_i^\downarrow\rangle = \lambda_i^\downarrow |\chi_i^\downarrow\rangle \quad (3.13)$$

Από τις Εξ.3.12 και Εξ.3.13, λοιπόν, συμπεραίνουμε ότι η $|\chi^\uparrow\rangle$, είναι ιδιοκατάσταση του τελεστή \hat{F}^\uparrow και η $|\chi^\downarrow\rangle$, είναι ιδιοκατάσταση του τελεστή \hat{F}^\downarrow στους υπόχωρους S_{oc}^\uparrow και S_{oc}^\downarrow αντίστοιχα. Συνεπώς, από τις $N^\uparrow - 1$, $N^\downarrow - 1$ ιδιοτιμές της ενέργειας μπορούμε να βρούμε αντίστοιχα $N^\uparrow - 1$ $|\chi_i^\uparrow\rangle$ και $N^\downarrow - 1$ $|\chi_i^\downarrow\rangle$ τα οποία θα αποτελούν στους υπόχωρους S_{oc}^\uparrow και S_{oc}^\downarrow ιδιοκαταστάσεις της διπλά διεγερμένης οριζουσας $|\Phi_{ed}\rangle$.

3.3.2 Περίπτωση όπου $i = N^\uparrow, N^\downarrow$

Όταν $i = N^\uparrow, N^\downarrow$ βρίσκουμε τον πολλαπλασιαστή Lagrange με τον ίδιο τρόπο που ακολουθήσαμε στις απλά διεγερμένες καταστάσεις και τον εισάγουμε στις Εξ.(3.6 και 3.7). Άρα παίρνουμε

$$\hat{F}^\uparrow |\chi_i^\uparrow\rangle - \sum_{j < N^\uparrow} |\varphi_j^\uparrow\rangle \langle \varphi_j^\uparrow | \hat{F}^\uparrow |\chi_i^\uparrow\rangle = \lambda_i^\uparrow |\chi_i^\uparrow\rangle \quad (3.14)$$

$$\hat{F}^\downarrow |\chi_i^\downarrow\rangle - \sum_{j < N^\downarrow} |\varphi_j^\downarrow\rangle \langle \varphi_j^\downarrow | \hat{F}^\downarrow |\chi_i^\downarrow\rangle = \lambda_i^\downarrow |\chi_i^\downarrow\rangle \quad (3.15)$$

Τώρα τα αθροίσματα $\sum_{j < N^\uparrow} |\varphi_j^\uparrow\rangle \langle \varphi_j^\uparrow |$ και $\sum_{j < N^\downarrow} |\varphi_j^\downarrow\rangle \langle \varphi_j^\downarrow |$ αντιστοιχούν στους μοναδιαίους τελεστές στους υπόχωρους των κατειλημμένων τροχιακών S_{oc}^\uparrow και S_{oc}^\downarrow αντίστοιχα. Συνεπώς, και σε αυτή την περίπτωση, αν περιορίσουμε την ελαχιστοποίηση στους υπόχωρους S_v^\uparrow και S_v^\downarrow , με το ίδιο τρόπο που δείξαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, καταλήγουμε σε δύο ομογενείς εξισώσεις

πινάκων

$$\hat{F}^\dagger |\chi_N^\dagger\rangle = \lambda_N^\dagger |\chi_N^\dagger\rangle \quad (3.16)$$

$$\hat{F}^\downarrow |\chi_N^\downarrow\rangle = \lambda_N^\downarrow |\chi_N^\downarrow\rangle \quad (3.17)$$

Βλέπουμε λοιπόν ότι στον χώρο των μη κατειλημμένων τροχιακών τα $|\chi_N^\dagger\rangle$ και $|\chi_N^\downarrow\rangle$ αποτελούν ιδιοκαταστάσεις με τη χαμηλότερη ιδιοτιμή των τελεστών \hat{F}^\dagger και \hat{F}^\downarrow αντίστοιχα.

3.4 Διαχωρισμός των υπόχωρων $S_{oc}^\dagger - S_v^\dagger$ και

$$S_{oc}^\downarrow - S_v^\downarrow$$

Βλέπουμε, λοιπόν, ότι και στη περίπτωση των διπλά διεγερμένων καταστάσεων, για να καταφέρουμε να λύσουμε τις εξισώσεις (3.4, 3.5, 3.6 και 3.7) χρειάζεται να διαγωνιοποιήσουμε τους πίνακες \hat{F}^\dagger και \hat{F}^\downarrow ξεχωριστά στους δύο υπόχωρους $S_{oc}^\dagger, S_v^\dagger$ και $S_{oc}^\downarrow, S_v^\downarrow$ αντίστοιχα. Επομένως, όπως, λοιπόν, πράξαμε και στην περίπτωση των απλά διεγερμένων καταστάσεων, έτσι και στην περίπτωση των διπλά θα πρέπει να εκφράσουμε τους πίνακες Fock ως προς τη βάση των τροχιακών, ώστε να είναι δυνατός ο διαχωρισμός των υπόχωρων των κατειλημμένων και μη κατειλημμένων τροχιακών. Άρα, για τους νέους πίνακες Fock, F'^\dagger και F'^\downarrow , έχουμε:

$$F'_{ji}{}^\dagger = \langle \varphi_j^\dagger | \hat{F}^\dagger | \varphi_i^\dagger \rangle = \langle \sum_{k=1}^L c_{jk} x_k | \hat{F}^\dagger | \sum_{l=1}^L c_{il} x_l \rangle = \sum_{k,l=1}^L c_{jk} c_{il} \langle x_k | \hat{F}^\dagger | x_l \rangle \quad (3.18)$$

$$F'_{ji}{}^\downarrow = \langle \varphi_j^\downarrow | \hat{F}^\downarrow | \varphi_i^\downarrow \rangle = \langle \sum_{k=1}^L c_{jk} x_k | \hat{F}^\downarrow | \sum_{l=1}^L c_{il} x_l \rangle = \sum_{k,l=1}^L c_{jk} c_{il} \langle x_k | \hat{F}^\downarrow | x_l \rangle \quad (3.19)$$

όπου $c_{i,j}$ είναι οι συντελεστές της βάσης x_k και L η διάσταση της βάσης.

Έχοντας, λοιπόν, εκφράσει τα στοιχεία των πινάκων Fock ως προς τα τροχιακά, έχουμε καταφέρει να διαχωρίσουμε τους υπόχωρους των κατειλημμένων και μη κατειλημμένων τροχιακών. Συνεπώς, μπορούμε να διαγωνιοποιήσουμε τους F'^{\uparrow} και F'^{\downarrow} ξεχωριστά στους δύο υπόχωρους. Και σε αυτή την περίπτωση αγνοούμε τα στοιχεία που βρίσκονται μεταξύ των S_{oc}^{\uparrow} , S_v^{\uparrow} και S_{oc}^{\downarrow} , S_v^{\downarrow} , με αποτέλεσμα να κάνουμε τη διαγωνιοποίηση των τμηματικά διαγώνιων πινάκων, όπως και στις απλά διεγερμένες καταστάσεις:

$$F'_{i,j}{}^{\uparrow} = \langle \varphi_i^w | \hat{F}^{\uparrow} | \varphi_j^{w'} \rangle = \begin{cases} F'_{i,j}{}^{\uparrow}, & \text{αν } \varphi_i^{\uparrow}, \varphi_j^{\uparrow} \in S_v^{\uparrow} \text{ ή } \varphi_i^{\uparrow}, \varphi_j^{\uparrow} \in S_{oc}^{\uparrow} \\ 0, & \text{αν } \varphi_i^{\uparrow} \in S_v^{\uparrow} \text{ και } \varphi_j^{\uparrow} \in S_{oc}^{\uparrow} \end{cases} \quad (3.20)$$

$$F'_{i,j}{}^{\downarrow} = \langle \varphi_i^w | \hat{F}^{\downarrow} | \varphi_j^{w'} \rangle = \begin{cases} F'_{i,j}{}^{\downarrow}, & \text{αν } \varphi_i^{\downarrow}, \varphi_j^{\downarrow} \in S_v^{\downarrow} \text{ ή } \varphi_i^{\downarrow}, \varphi_j^{\downarrow} \in S_{oc}^{\downarrow} \\ 0, & \text{αν } \varphi_i^{\downarrow} \in S_v^{\downarrow} \text{ και } \varphi_j^{\downarrow} \in S_{oc}^{\downarrow} \end{cases} \quad (3.21)$$

Στη συνέχεια τα τροχιακά, $|\chi_i^{\uparrow}\rangle$ και $|\chi_i^{\downarrow}\rangle$ της διεγερμένης ορίζουσας $|\Phi_{ed}\rangle$ υπολογίζονται ως εξής:

$$|\chi_i^{\uparrow}\rangle = \sum_j c'_{ij} |\varphi_j^{\uparrow}\rangle = \sum_{jk} c'_{ij} c_{jk} |x_k\rangle = \sum_k c''_k |x_k\rangle \quad (3.22)$$

$$|\chi_i^{\downarrow}\rangle = \sum_j d'_{ij} |\varphi_j^{\downarrow}\rangle = \sum_{jk} d'_{ij} d_{jk} |x_k\rangle = \sum_k d''_k |x_k\rangle \quad (3.23)$$

όπου c_{ij} και d_{ij} είναι, όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι συντελεστές της βάσης των Γκαουσιανών, x_k και c'_{ij} και d'_{ij} είναι οι συντελεστές που προκύπτουν από τη διαγωνιοποίηση των πινάκων F'^{\uparrow} και F'^{\downarrow} .

Τελικά, υπολογίσαμε την ορίζουσα της διπλά διεγερμένης κατάστασης η

οποία έχει τη μορφή:

$$|\Phi_{ed}\rangle = |\chi_1^\uparrow, \chi_2^\uparrow, \dots, \chi_{N^\uparrow}^\uparrow; \chi_1^\downarrow, \chi_2^\downarrow, \dots, \chi_{N^\downarrow}^\downarrow\rangle \quad (3.24)$$

Επομένως, μπορούμε να υπολογίσουμε την ενέργεια της $|\Phi_{ed}\rangle$ η οποία δίνεται από τη Εξ.3.25:

$$\begin{aligned} E(\Phi_{ed}) &= \langle \Phi_{ed} | \hat{h} | \Phi_{ed} \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \int \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}; \Phi_{ed}) \rho(\mathbf{r}'; \Phi_{ed})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &- \frac{1}{2} \int \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\rho^\uparrow(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \Phi_{ed}) \rho^\uparrow(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \Phi_{ed})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &- \frac{1}{2} \int \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\rho^\downarrow(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \Phi_{ed}) \rho^\downarrow(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \Phi_{ed})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \end{aligned} \quad (3.25)$$

Τέλος, όταν το σύστημα που μελετάμε αποτελείται από περισσότερους από έναν πυρήνες θα πρέπει στην ενέργεια που υπολογίσαμε με την Εξ.3.25 να προσθέσουμε και την ηλεκτροστατική άπωση των πυρήνων, E_{rep} . Σε αυτό το σημείο, πρέπει να αναφερθεί ότι η διπλά διεγερμένη κατάσταση που υπολογίσαμε είναι κάθετη όχι μόνο στην UHF βασική, όπως προκύπτει εξαιτίας του τρόπου που την κατασκευάσαμε αλλά και στις απλά διεγερμένες καταστάσεις, το οποίο αποδεικνύεται με τον ίδιο τρόπο όπως και το ότι οι απλά διεγερμένες είναι κάθετες στην βασική.

3.5 Διέγερση δύο ηλεκτρονίων με το ίδιο σπιν

σπιν

Μέχρι τώρα ασχοληθήκαμε με την περίπτωση διέγερσης δύο ηλεκτρονίων με διαφορετικό σπιν. Όμως, έχουμε ήδη αναφέρει ότι διπλά διεγερμένη κατάσταση μπορεί να προκύψει και από διέγερση δύο ηλεκτρονίων με ίδιο σπιν. Ας υποθέσουμε, λοιπόν, ότι διεγείρονται δύο ηλεκτρόνια με σπιν πάνω. Τότε εξαιτίας του γεγονότος ότι απαιτούμε να είναι η νέα κατάσταση κάθετη στην UHF βασική βάζουμε τους παρακάτω περιορισμούς:

$$\alpha) \langle \chi_i^\uparrow | \varphi_j^\uparrow \rangle = 0, \text{ για } i \leq N^\uparrow - 2 \text{ και } j > N^\uparrow$$

$$\beta) \langle \chi_i^\uparrow | \varphi_j^\uparrow \rangle = 0, \text{ για } i = N^\uparrow - 1, N^\uparrow \text{ και } j \leq N^\uparrow$$

Συνεπώς, η διαδικασία που θα ακολουθήσουμε είναι η ίδια με αυτή που ακολουθήσαμε προηγουμένως. Πιο συγκεκριμένα, από τους παραπάνω περιορισμούς μπορεί να καταλάβει κάποιος ότι τα $N^\uparrow - 2$ τροχιακά της νέας κατάστασης τα αναζητούμε στον χώρο των κατειλημμένων τροχιακών S_{oc}^\uparrow της UHF βασικής, ενώ τα N^\uparrow και $N^\uparrow + 1$ τροχιακά τα ψάχνουμε στο χώρο των μη κατειλημμένων τροχιακών S_v^\uparrow της UHF βασικής. Επομένως, και εδώ εκμεταλλευόμαστε την κάθετοτητα των κατειλημμένων και μη κατειλημμένων τροχιακών ώστε να παράγουμε μια διπλά διεγερμένη ορίζουσα η οποία θα είναι κάθετη στη βασική. Σε αυτή την περίπτωση τα τροχιακά με σπιν κάτω τα διαχειριζόμαστε όπως και στην περίπτωση της βασικής κατάστασης καθώς και των απλά διεγερμένων καταστάσεων. Άρα, οι ποσότητες προς ελαχιστοποίηση είναι οι εξής:

$$\langle \Phi_{ed} | \hat{H} | \Phi_{ed} \rangle + \sum_{i < N^\uparrow - 2} \sum_{j > N^\uparrow} \mu_{i,j}^\uparrow \langle \chi_i^\uparrow | \varphi_j^\uparrow \rangle + \sum_{i = N^\uparrow - 1} \sum_{j \leq N^\uparrow} \mu_{i,j}^\uparrow \langle \chi_i^\uparrow | \varphi_j^\uparrow \rangle + \sum_{i=1}^{N^\uparrow} \lambda_i^\uparrow \langle \chi_i^\uparrow | \chi_i^\uparrow \rangle \quad (3.26)$$

$$\langle \Phi_{ed} | \hat{H} | \Phi_{ed} \rangle + \sum_{i=1}^{N^\downarrow} \lambda_i^\downarrow \langle \chi_i^\downarrow | \chi_i^\downarrow \rangle \quad (3.27)$$

όπου $\mu_{i,j}^\uparrow$, $\mu_{i,j}^{\prime\uparrow}$, λ_i^\uparrow και λ_i^\downarrow είναι οι συντελεστές Lagrange. Βλέπουμε, λοιπόν, ότι στην ποσότητα 3.26 η οποία αναφέρεται στα τροχιακά με σπιν πάνω, εισάγονται οι παραπάνω περιορισμοί, ενώ στην ποσότητα 3.27, για τα τροχιακά με σπιν κάτω, ο μόνος περιορισμός που υπεισέρχεται είναι η μεταξύ τους ορθοκανονικότητα.

Ακολουθώντας, επομένως, την ίδια διαδικασία που ακολουθήσαμε και στις προηγούμενες περιπτώσεις καταλήγουμε ότι για να μπορέσουμε να λύσουμε το πρόβλημα πρέπει να διαγωνιοποιήσουμε τον πίνακά F^\uparrow ξεχωριστά στους υπόχωρους S_{oc}^\uparrow και S_v^\uparrow , ενώ τον πίνακα F^\downarrow σε ολόκληρο τον χώρο των τροχιακών με σπιν κάτω S^\downarrow . Πιο συγκεκριμένα, για την διαγωνιοποίηση του F^\uparrow ξεχωριστά στους S_{oc}^\uparrow και S_v^\uparrow εκφράζουμε πρώτα τα στοιχεία του ως προς τα τροχιακά και προκύπτει ένας νέος Fock, $F^{\prime\uparrow}$. Στην συνέχεια, αγνοούμε και σε αυτή την περίπτωση τα στοιχεία του $F^{\prime\uparrow}$ που βρίσκονται μεταξύ των υπόχωρων των κατειλημμένων και μη κατειλημμένων τροχιακών, με αποτέλεσμα να έχουμε να διαγωνιοποιήσουμε τον τμηματικά διαγώνιο πίνακα:

$$F_{i,j}^{\prime\uparrow} = \langle \varphi_i^w | \hat{F}^\uparrow | \varphi_j^{w'} \rangle = \begin{cases} F_{i,j}^{\prime\uparrow}, & \text{αν } \varphi_i^\uparrow, \varphi_j^\uparrow \in S_v^\uparrow \text{ ή } \varphi_i^\uparrow, \varphi_j^\uparrow \in S_{oc}^\uparrow \\ 0, & \text{αν } \varphi_i^\uparrow \in S_v^\uparrow \text{ και } \varphi_j^\uparrow \in S_{oc}^\uparrow \end{cases} \quad (3.28)$$

Αφού, λοιπόν, διαγωνιοποιήσουμε τον F^\uparrow ξεχωριστά στους δύο υπόχωρους S_{oc}^\uparrow και S_v^\uparrow , υπολογίζουμε τα $|\chi_i^{\prime\uparrow}\rangle$ τροχιακά της διπλά διεγερμένης κατάστασης καθώς και την ενέργειά της $E(\Phi_{ed})$, με τον ίδιο τρόπο που υπολογίστηκαν προηγουμένως. Τα $|\chi_i^{\prime\downarrow}\rangle$, όπως ήδη αναφέρθηκε υπολογίζονται από την

διαγωνιοποίηση του F^\downarrow σε ολόκληρο το χώρο. Τέλος, πρέπει να αναφερθεί, ότι οι διπλά διεγερμένη κατάσταση που προκύπτει από τη διεγερση δύο ηλεκτρονίων με το ίδιο σπιν είναι λόγω των περιορισμών κάθετη στην UHF βασική κατάσταση. Όμως δεν αρκεί μόνο η καθετότητα μεταξύ βασικής και διπλά διεγερμένης, χρειάζεται και η καθετότητα της διπλά διεγερμένης με τις απλά. Παρακάτω θα αποδείξουμε ότι στις καταστάσεις που κατασκευάζουμε η μεταξύ τους καθετότητα υπάρχει.

3.5.1 Απόδειξη καθετότητας μεταξύ απλά και διπλά διεγερμένων καταστάσεων

Υποθέτουμε ότι οι:

$$\alpha) |\Phi_e\rangle = |\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{N^\uparrow}; \xi'_1, \xi'_2, \dots, \xi'_{N^\downarrow}\rangle$$

και

$$\beta) |\Phi_{ed}\rangle = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_{N^\uparrow-1}, \chi_{N^\uparrow}; \chi'_1, \chi'_2, \dots, \chi'_{N^\downarrow-1}, \chi'_{N^\downarrow}\rangle$$

είναι οι ορίζουσες Slater της απλά και διπλά διεγερμένης κατάστασης της μεθόδου μας αντίστοιχα. Παρακάτω παραλείπουμε το μέρος της ορίζουσας Slater με τα σπιν κάτω, καθώς αυτά δεν αλλάζουν. Τότε, το ξ_{N^\uparrow} τροχιακό της απλά διεγερμένης κατάστασης μπορεί να εκφραστεί ως:

$$|\xi_{N^\uparrow}\rangle = k_{N^\uparrow-1}|\chi_{N^\uparrow-1}\rangle + k_{N^\uparrow}|\chi_{N^\uparrow}\rangle + k''|\chi''\rangle \quad (3.29)$$

Η παραπάνω ισότητα ισχύει καθώς το $|\xi_{N^\uparrow}\rangle$ ανήκει στον υπόχωρο των μη κατειλημμένων τροχιακών, S_v και τα $|\chi_{N^\uparrow-1}\rangle$, $|\chi_{N^\uparrow}\rangle$ είναι στοιχεία της νέας ορθογώνιας βάσης του S_v , ενώ το $|\chi''\rangle$ ανήκει στον υπόλοιπο μέρος της νέας βάσης του S_v . Συνεπώς, αν αντικαταστήσουμε το ξ_{N^\uparrow} με το ίσο του από

την Εξ. 3.29 η $|\Phi_e\rangle$ γίνεται:

$$|\Phi_e\rangle = k_{N^\uparrow-1}|\xi_1, \xi_2, \dots, \chi_{N^\uparrow-1}\rangle + k_{N^\uparrow}|\xi_1, \xi_2, \dots, \chi_{N^\uparrow}\rangle + k''|\xi_1, \xi_2, \dots, \chi''\rangle \quad (3.30)$$

Βλέπουμε, λοιπόν, ότι το $|\chi_{N^\uparrow}\rangle$ τροχιακό της $|\Phi_{ed}\rangle$ είναι κάθετο σε όλα τα τροχιακά της πρώτης ορίζουσας $|\xi_1, \xi_2, \dots, \chi_{N^\uparrow-1}\rangle$ της Εξ.3.30, το $|\chi_{N^\uparrow-1}\rangle$ είναι κάθετο σε όλα τα τροχιακά της δεύτερης ορίζουσας $|\xi_1, \xi_2, \dots, \chi_{N^\uparrow}\rangle$ της Εξ.3.30, καθώς και τα δύο είναι κάθετα σε όλα τα τροχιακά της τρίτης ορίζουσας $|\xi_1, \xi_2, \dots, \chi''\rangle$ της Εξ.3.30. Άρα ισχύει:

$$\langle \Phi_e | \Phi_{ed} \rangle = \langle \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{N^\uparrow} | \chi_1, \chi_2, \dots, \chi_{N^\uparrow-1}, \chi_{N^\uparrow} \rangle = 0 \quad (3.31)$$

Συνεπώς, αποδείξαμε ότι οι διπλά διεγερμένες καταστάσεις που προκύπτουν από τη διέγερση δύο ηλεκτρονίων με ίδιο σπιν είναι κάθετες στις αντίστοιχες απλά διεγερμένες.

3.6 Υπολογιστική διαδικασία

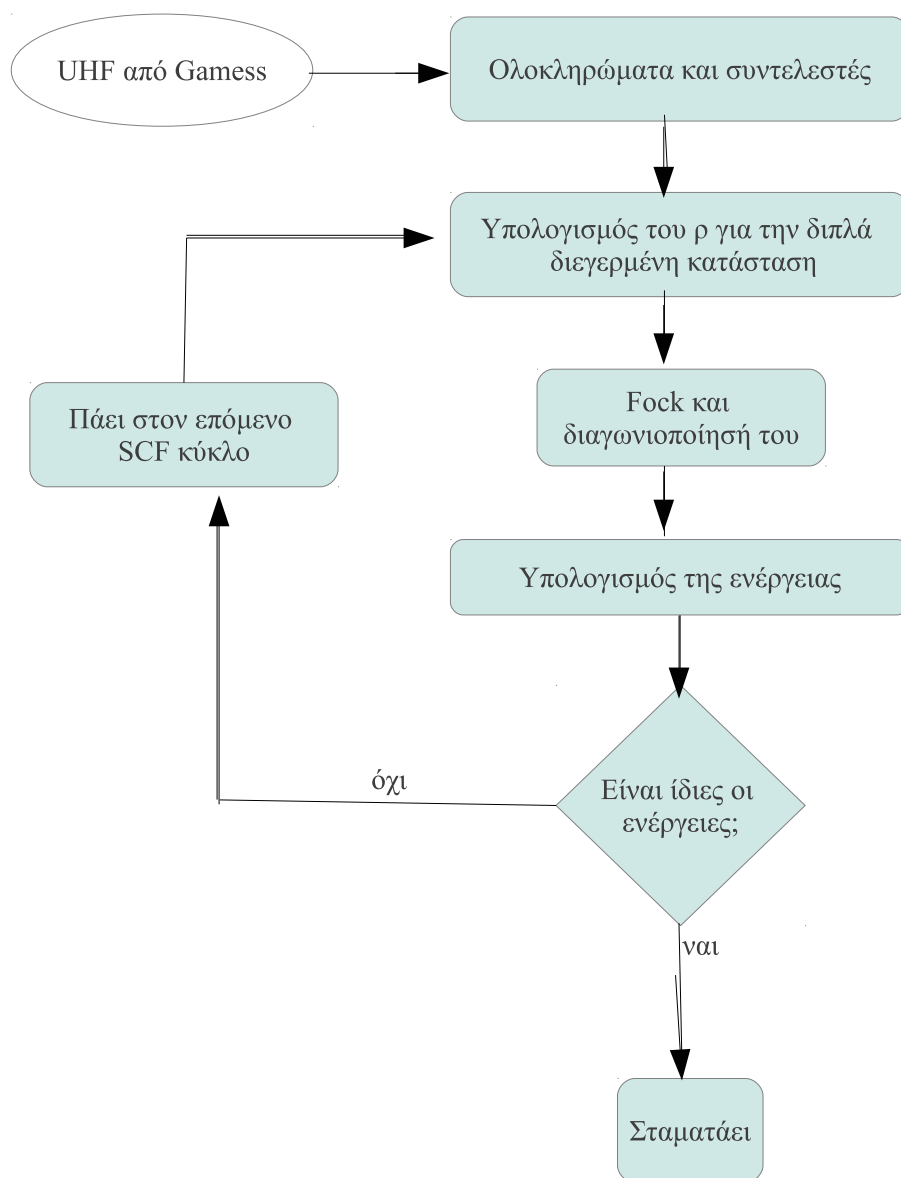
Για την εφαρμογή της μεθόδου των διπλά διεγερμένων καταστάσεων αναπτύχθηκε και πάλι υπολογιστικός κώδικας σε γλώσσα Fortran 90, ενώ για τον υπολογισμό της βασικής UHF κατάστασης χρησιμοποιήθηκε όπως και στις απλά διεγερμένες καταστάσεις το έτοιμο υπολογιστικό πακέτο μοριακής φυσικής/χημείας Gamess US [43].

Ουσιαστικά, η διαδικασία υπολογισμού των διπλά διεγερμένων καταστάσεων είναι ίδια με αυτή που περιγράψαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Πιο συγκεκριμένα, υπολογίζουμε και εδώ την βασική UHF κατάσταση μέσω του Gamess US και κρατάμε τα ολοκληρώματα των γκαουσιανών μαζί με τους

συντελεστές τους. Υπολογίζουμε τον πίνακα πυκνότητας που αντιστοιχεί στην διπλά διεγερμένη κατάσταση, είτε αυτή προκύπτει από την διέγερση δύο ηλεκτρονίων με το ίδιο σπιν είτε με διαφορετικό. Από την πυκνότητα και τα ολοκληρώματα των γκαουσιανών που προέκυψαν από τον υπολογισμό της UHF υπολογίζουμε τον προς διαγωνιοποίηση πίνακα Fock και εν συνεχεία την ενέργεια. Φυσικά, και σε αυτή την περίπτωση έχουμε την επαναληπτική διαδικασία SCF, η οποία σταματάει όταν η ενέργεια του ενός κύκλου είναι τόσο κοντά στην ενέργεια του προηγούμενου κύκλου όσο και η ακρίβεια που ορίσαμε.

Παραθέτουμε και εδώ το αντίστοιχο διάγραμμα ροής ώστε να γίνει πιο κατανοητή η διαδικασία.

Σχήμα 3.1: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής για την εύρεση των διπλά διεγερμένων καταστάσεων



3.7 Αποτελέσματα

Στην συνέχεια του κεφαλαίου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τις ενέργειες διέγερσης των διπλά διεγερμένων καταστάσεων των συστημάτων που μελετήθηκαν.

Πιο συγκεκριμένα, αρχικά μελετήθηκαν τα άτομα Be, Na, Mg και K στα οποία η διπλά διεγερμένη κατάσταση προέκυψε από την διέγερση δύο ηλεκτρονίων με το ίδιο σπιν (σπιν πάνω). Για τα Be και Mg χρησιμοποιήθηκε η βάση cc-pVQZ [27], για το Na η aug-cc-pVTZ [27] και για το K χρησιμοποιήθηκε η Sadlej-pVTZ [81, 82, 83, 84, 85]. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι ενέργειες διέγερσης, οι ενέργειες, δηλαδή που χρειάζονται ώστε να διεγερθούν από την βασική UHF κατάσταση στην διπλά διεγερμένη.

Πίνακας 3.1: Ενέργειες διέγερσης σε *hartree* της διπλά διεγερμένης κατάστασης.

Άτομο	BK διαμόρφωση ^α	ΔΔΚ διαμόρφωση ^β	Μέθοδος ^γ	NIST ^δ	Χωρίς Διαγ. ^ε
Be	1s ² 2s ²	1s ¹ 2s ¹ 2p ²	4.386	4.343	4.810
Na	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ¹	1s ² 2s ² 2p ⁵ 3p ²	1.371	1.417	1.604
Mg	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ²	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3p ²	2.093	2.046	2.434
K	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ¹	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵ 3d ¹ 5s ¹	0.965	0.975	1.053

^α Διαμόρφωση ηλεκτρονίων της βασικής κατάστασης

^β Διαμόρφωση ηλεκτρονίων της διπλά διεγερμένης κατάστασης

^γ Ενέργειες διέγερσης όπως υπολογίστηκαν με τη μέθοδό μας

^δ Ενέργειες διέγερσης από αναφορά [44]

^ε Ενέργειες διέγερσης πριν την βελτιστοποίηση των τροχιακών

Στη δεύτερη και τρίτη στήλη του πίνακα 3.1 βλέπουμε πώς διαμορφώνονται τα ηλεκτρόνια στην βασική και στην διπλά διεγερμένη κατάσταση αντίστοιχα, ενώ στις επόμενες στήλες έχουμε τις ενέργειες διέγερσης που προκύπτουν με τη μέθοδό μας οι οποίες συγκρίνονται με τα πειραματικά δεδομένα που υπάρχουν στην βάση δεδομένων NIST [44], καθώς και με

τις ενέργειες διέγερσης που προκύπτουν χωρίς να γίνει βελτιστοποίηση των τροχιακών (optimization). Με το τελευταίο εννοούμε την ενέργεια που προκύπτει αν απλά δημιουργήσουμε δύο οπές στον υπόχωρο των κατειλημμένων τροχιακών με σπιν πάνω και δύο σωματίδια στον υπόχωρο των μη κατειλημμένων, χωρίς να προχωρήσουμε σε διαγωνιοποίηση του πίνακα Fock και άρα προσδιορισμό των τροχιακών της διπλά διεγερμένης κατάστασης με την μέθοδο των μεταβολών. Συνεπώς από τον πίνακα 3.1 εύκολα συνειδητοποιεί κάποιος ότι τα αποτελέσματα που παίρνουμε με τη μέθοδό μας είναι πολύ κοντά στα πειραματικά, ενώ είναι καλύτερα από αυτά που προκύπτουν χωρίς τη βελτιστοποίηση των τροχιακών.

Το επόμενο σύστημα που μελετήθηκε ήταν το μόριο του υδρογόνου, H_2 για το οποίο χρησιμοποιήθηκε η βάση cc-pVTZ [27]. Στον παρακάτω πίνακα βλέπουμε τις ολικές ενέργειες για την διπλά διεγερμένη κατάσταση $^1\Sigma_g^+$ του H_2 με τις αντίστοιχες ενέργειες διέγερσης από την βασική κατάσταση για μερικές ενδοατομικές αποστάσεις.

Πίνακας 3.2: Ολικές ενέργειες σε *hartree* της διπλά διεγερμένης κατάστασης, $^1\Sigma_g^+$, του H_2 και οι αντίστοιχες ενέργειες διέγερσης από την βασική κατάσταση.

R(bohr)	Η μέθοδός μας ^{α'}	CI ^{β'}	Χωρίς Διαγ. ^{γ'}
1.4	-0.073	-0.105	-0.066
	1.060	1.069	1.067
2.0	-0.374	-0.397	-0.282
	0.717	0.741	0.809
2.5	-0.523	-0.540	-0.425
	0.519	0.594	0.617
3.0	-0.614	-0.631	-0.503
	0.403	0.426	0.514

^{α'}Ολικές ενέργειες και ενέργειες διέγερσης με τη μέθοδό μας

^{β'}Ολικές ενέργειες και ενέργειες διέγερσης από αναφορά [86]

^{γ'}Ολικές ενέργειες και ενέργειες διέγερσης πριν την βελτιστοποίηση των τροχιακών

Στην δεύτερη στήλη του πίνακα 3.2 έχουμε τα αποτελέσματα για τις ολικές ενέργειες καθώς και τις αντίστοιχες ενέργειες διέγερσης από τη βασική κατάσταση της διπλά διεγερμένης κατάσταση $^1\Sigma_g^+$ του H_2 τα οποία τα συγκρίνουμε με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που προκύπτουν από την μέθοδο CI. Βλέπουμε ότι τα αποτελέσματά μας πλησιάζουν πολύ τα αντίστοιχα της CI, ενώ διαφέρουν αρκετά από αυτά που προκύπτουν χωρίς την βελτιστοποίηση των τροχιακών όπως φαίνεται στην τελευταία στήλη. Παρατηρούμε οι ολικές διπλά διεγερμένες ενέργειες που παίρνουμε, είναι, όπως περιμέναμε υψηλότερες από τις αντίστοιχες CI, ενώ είναι αρκετά χαμηλότερες από τις ολικές ενέργειες πριν την βελτιστοποίηση. Συνεπώς, όλες οι ολικές ενέργειες που υπολογίζονται με τη μέθοδό μας είναι πολύ κοντά στις αντίστοιχες της CI με αυτές που υπολογίζονται πριν τη διαγωνιοποίηση. Επιπροσθέτως, φαίνεται από τα αποτελέσματα ότι όλες οι ενέργειες διέγερσης της μεθόδου μας είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες της CI. Αυτό είναι λογικό, αν σκεφτεί κανείς ότι οι ενέργειες της CI βασικής κατάσταση είναι αρκετά χαμηλότερες από τις αντίστοιχες UHF ενέργειες της βασικής κατάσταση χωρίς όμως να έχουν την ίδια διαφορά οι διεγερμένες CI ενέργειες με τις διεγερμένες ενέργειες που υπολογίζονται με τη μέθοδό μας. Για παράδειγμα, στην απόσταση των $R = 1,4$ bohr η ενεργειακή διαφορά της βασικής κατάσταση μεταξύ της CI και της UHF [86] είναι 0,041 hartree ενώ στην ίδια απόσταση η διαφορά μεταξύ της διπλά διεγερμένης κατάσταση της μεθόδου μας και της CI είναι 0,032 hartree, με αποτέλεσμα να παίρνουμε με τη μέθοδό μας μικρότερη ενέργεια διέγερσης.

Επιπλέον, παρατηρούμε ότι σε δύο ενδοατομικές αποστάσεις, $R = 1,4$ και $R = 2,5$ bohr οι ενέργειες διέγερσης που παίρνουμε χωρίς τη βελτιστοποίηση των τροχιακών είναι πιο κοντά στις αντίστοιχες της CI σε σχέση

με τις ενέργειες διέγερσης της μεθόδου μας. Σε αυτές τις αποστάσεις η διαφορά μεταξύ των διεγερμένων ενεργειών χωρίς την βελτιστοποίηση των τροχιακών και της διεγερμένης CI ενέργειας είναι πολύ κοντά στην διαφορά μεταξύ των ενεργειών της βασικής κατάσταση CI και UHF. Για παράδειγμα στην απόσταση $R = 1,4$ η διαφορά μεταξύ της διεγερμένης ενέργειας χωρίς την βελτιστοποίηση και της CI είναι 0,039 hartree, αντί για 0,032 hartree που είναι η αντίστοιχη που προκύπτει από με τη μέθοδό μας, ενώ, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η ενεργειακή διαφορά της βασικής κατάστασης μεταξύ της CI και της UHF [86] είναι 0,041 hartree. Αυτό, επομένως έχει σαν αποτέλεσμα σε κάποιες αποστάσεις οι ενέργειες διέγερσης που υπολογίζονται χωρίς τη βελτιστοποίηση των τροχιακών με τα παραπάνω, είναι ήδη πολύ κοντά. Σε γενικές γραμμές πάντως, η βελτιστοποίηση των τροχιακών δείχνει να δίνει καλύτερα αποτελέσματα, όσον αφορά τις ενέργειες διέγερση σε σχέση με το αν δεν κάναμε ήταν βελτιστοποιημένα, αλλά και στην αντίθετη περίπτωση δεν επηρεάζεται αρνητικά το τελικό αποτέλεσμα.

Τα τελευταία συστήματα που μελετήθηκαν στα πλαίσια των διπλά διεγερμένων καταστάσεων είναι τα μόρια C_4H_6 και C_6H_8 για τα οποία η βάση που χρησιμοποιήθηκε είναι η cc-pVDZ [27]. Η δομή τους είναι η πειραματική [47] και δίνεται στον πίνακα 2.5.

Πίνακας 3.3: Ενέργειες διέγερσης σε hartree από την βασική κατάσταση στην διπλά διεγερμένη κατάσταση 2^1A_g , του 1,3-Βουταδιένιου και Τρανς-1,3,5-Εξατριένιου.

Σύστημα	Η μέθοδός μας	CASSCF ^α	Πειρ. ^β	Χωρίς Διαγ. ^γ
C_4H_6	0.256	0.244	0.208	0.432
C_6H_8	0.204	0.208	0.191	0.393

^α Δείτε αναφορά [5]

^β Πειραματικά δεδομένα, δείτε αναφορά [77] για C_4H_6 και αναφορά [76] για C_6H_8

^γ Ολικές ενέργειες και ενέργειες διέγερσης πριν την βελτιστοποίηση των τροχιακών

Στον πίνακα 3.3 παρατίθενται τα αποτελέσματά μας για την 2^1A_g κατάσταση των C_4H_6 και C_6H_8 η οποία έχει χαρακτήρα διπλά διεγερμένης κατάστασης. Στην δεύτερη στήλη βλέπουμε τις ενέργειες διέγερσης από την βασική UHF κατάσταση στην 2^1A_g διπλά διεγερμένη. Τα αποτελέσματά μας τα συγκρίνουμε με τα αντίστοιχα της CASSCF [5] (τρίτη στήλη) και με τα πειραματικά [76, 77] (τέταρτη στήλη). Βλέπουμε ότι και σε αυτή περίπτωση οι ενέργειες διέγερσης που βρίσκουμε είναι σε καλή συμφωνία με αυτά που δίνονται στις αναφορές, ενώ χρειάζεται η βελτιστοποίηση των τροχιακών ώστε να πάρουμε καλές τιμές στην ενέργεια. Ειδικά στην περίπτωση του C_4H_6 βλέπουμε ότι η ενέργεια διέγερσης χωρίς τη βελτιστοποίηση είναι σχεδόν διπλάσια από την πειραματική.

Το γεγονός ότι οι ενέργειες διέγερσης που παίρνουμε χωρίς την βελτιστοποίηση τείνουν στο να είναι αρκετά μεγαλύτερες από την πραγματική ενέργεια διέγερσης δεν πρέπει να μας προκαλεί έκπληξη, όπως συζητήθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο. Τα μη κατειλημμένα τροχιακά που προκύπτουν από τον υπολογισμό της βασικής UHF κατάστασης αποτελούν μια φτωχή προσέγγιση των διεγερμένων ηλεκτρονίων καθώς υπάρχει αλληλεπίδραση και με τον εαυτό τους, self interaction, με αποτέλεσμα οι ιδιοτιμές της ενέργειας να είναι αρκετά μεγαλύτερες. Συνεπώς, δίνουν και μεγαλύτερη ενέργεια διέγερσης. Με τη μέθοδό μας, όμως, όλα τα τροχιακά δεν αλληλεπιδρούν με τον εαυτό τους (self interaction free) με αποτέλεσμα να παίρνουμε μια καλύτερη εκτίμηση για τις ενέργειες διέγερσης.

Τέλος πρέπει να αναφερθεί ότι η μέθοδος εκτός από αρκετά ακριβής είναι και υπολογιστικά φθηνή, καθώς χωρίς να χρειάζεται η χρήση κάποιας μεθόδου mixing και με κριτήριο σύγκλισης για την ενέργεια της τάξεως του 10^{-8} χρειάστηκαν μόνο μερικά δευτερόλεπτα για να επιτευχθεί η σύγκλιση.

Συμπεράσματα

Στη παρούσα διδακτορική διατριβή παρουσιάσαμε μία προσέγγιση μιας ορίζουσας για τον υπολογισμό των απλά και διπλά διεγερμένων καταστάσεων ατόμων και μορίων η οποία βασίζεται στις UHF εξισώσεις. Η μέθοδος στηρίζεται σε μια διαδικασία μεταβολών, σύμφωνα με την οποία πραγματοποιούμε ελαχιστοποιήσεις του συναρτησιακού της ενέργειας $\langle \Phi' | \hat{H} | \Phi' \rangle$ ξεχωριστά στους υπόχωρους των κατειλημμένων, S_{oc} και μη κατειλημμένων τροχιακών, S_v . Εδώ σαν $|\Phi'\rangle$ αναφέρουμε είτε την ορίζουσα της απλά διεγερμένης κατάστασης, $|\Phi'\rangle = |\Phi_e\rangle = \hat{a}_{v,N+1}^{\sigma\dagger} \hat{a}_{oc,N}^\sigma |\Phi_0\rangle$, είτε την ορίζουσα της διπλά διεγερμένης κατάστασης, $|\Phi'\rangle = |\Phi_{ed}\rangle = \hat{a}_{v,N+1}^{\sigma_1\dagger} \hat{a}_{v,N+2}^{\sigma_2\dagger} \hat{a}_{oc,N}^{\sigma_1} \hat{a}_{oc,N-1}^{\sigma_2} |\Phi_0\rangle$, όπου οι $\hat{a}_i^{\sigma\dagger}$ αντιστοιχούν στους τελεστές δημιουργίας στον υπόχωρο S_v και \hat{a}_i^σ αντιστοιχούν στον τελεστές καταστροφής στον υπόχωρο S_{oc} . Εφόσον, οι διεγερμένες καταστάσεις πρέπει να είναι ορθογώνιες ως προς τη βασική και εκμεταλλευόμενοι το γεγονός ότι S_{oc} και S_v είναι αμοιβαίως ορθογώνιοι, θέσαμε τους απαραίτητους περιορισμούς στο προς ελαχιστοποίηση UHF συναρτησιακό ώστε να επιτευχθεί η καθετότητα.

Όσον αφορά τον υπολογισμό των απλά διεγερμένων καταστάσεων, ξεκινάμε τον υπολογισμό από την πρώτη απλά διεγερμένη κατάσταση και αφού συγκλίνει συνεχίζουμε στην δεύτερη, τρίτη κ.ο.κ. Κάθε φορά μεταβάλλουμε την διάσταση των υπόχωρων S_{oc} και S_v , ενσωματώνοντας το N -οστό τρο-

χιακό της προηγούμενης διεγερμένης κατάστασης στον υπόχωρο S_{oc} , της νέας διεγερμένης αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο, την διάσταση του υπόχωρου S_{oc} κατά ένα και συνεπώς μειώνοντας τη διάσταση του S_v κατά ένα. Η ελαχιστοποίηση στη περίπτωση των απλά διεγερμένων γίνεται ξεχωριστά στους S_{oc} και S_v των ηλεκτρονίων με σπιν πάνω (ή και κάτω ανάλογα το σπιν του ηλεκτρονίου του οποίου διεγείρεται), ενώ γίνεται σε ολόκληρο τον χώρο των ηλεκτρονίων με σπιν κάτω (ή πάνω σε περίπτωση που διεγείρεται ηλεκτρόνια με σπιν κάτω). Σχετικά με τον υπολογισμό των διπλά διεγερμένων καταστάσεων έχουμε δύο περιπτώσεις. Στην πρώτη γίνεται διέγερση δύο ηλεκτρονίων με το ίδιο σπιν, ενώ στη δεύτερη διέγερση δύο ηλεκτρονίων με διαφορετικό σπιν. Στην περίπτωση της διέγερσης των ηλεκτρονίων με ίδιο σπιν η ελαχιστοποίηση γίνεται όπως και στις απλά διεγερμένες καταστάσεις ανάλογα, δηλαδή με τον χώρο στον οποίο ανήκει το διεγερμένο ηλεκτρόνιο, ενώ στην άλλη περίπτωση όπου έχουμε διέγερση δύο ηλεκτρονίων με διαφορετικό σπιν, η ελαχιστοποίηση πραγματοποιείται ξεχωριστά στους S_{oc} και S_v των ηλεκτρονίων όχι μόνο με σπιν πάνω αλλά και με σπιν κάτω. Επιπλέον, αποδείχτηκε ότι όλες οι διεγερμένες καταστάσεις είναι όχι μόνο κάθετες στη βασική αλλά και αμοιβαίως ορθογώνιες.

Η ακρίβεια της μεθόδου ελέγχθηκε με υπολογισμούς που έγιναν σε άτομα και μόρια. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων έγινε στα άτομα με τα πειραματικά αποτελέσματα, όπως αυτά παρουσιάζονται στην βάση δεδομένων NIST [44], ενώ στα μόρια με τα αποτελέσματα άλλων θεωρητικών μεθόδων οι οποίες είναι πολύ ακριβείς καθώς και με πειραματικά δεδομένα. Σε όλες τις περιπτώσεις είδαμε ότι έχουμε μια πολύ ικανοποιητική συμφωνία των ενεργειών διέγερσης που υπολογίζουμε σε σχέση με τις αντίστοιχες της βιβλιογραφίας. Επιπροσθέτως, συγκρίναμε τα αποτελέσματά μας με τις αν-

τίστοιχες ενέργειες διέγερσης που παίρνουμε χωρίς να γίνει βελτιστοποίηση των τροχιακών και είδαμε ότι οι τελευταίες στις περισσότερες περιπτώσεις διαφέρουν αρκετά από τις δικές μας και τις αντίστοιχες της βιβλιογραφίας. Αυτό είναι λογικό καθώς οι ενέργειες διέγερσης που προκύπτουν χωρίς την βελτιστοποίηση περιέχουν συνεισφορά από τα μη κατειλημμένα τροχιακά τα οποία αλληλεπιδρούν με τον εαυτό τους, ενώ όταν έχει γίνει η βελτιστοποίηση, όπως γίνεται στην μέθοδό μας, αυτή η αλληλεπίδραση των μη κατειλημμένων τροχιακών με τον εαυτό τους αίρεται. Συνεπώς, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι για να έχουμε καλύτερη εκτίμηση των ενεργειών διέγερσης η βελτιστοποίηση είναι σημαντική. Επιπροσθέτως, να τονίσουμε ότι η μέθοδός, πέρα από αρκετά ακριβής είναι και υπολογιστικά φθηνή.

Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι η μεθοδολογία μπορεί να εφαρμοστεί και για τον προσδιορισμό διεγέρσεων μεταφοράς φορτίου οι οποίες έχουν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των εφαρμογών τους σε διάφορα πεδία τεχνολογικού ενδιαφέροντος, όπως είναι φαινόμενα, τα οποία σχετίζονται με την ανάπτυξη των φωτοβολταϊκών, τα οργανικά ηλεκτρονικά (organic electronics), οι μεταλλοργανικοί (metal-organic) και μοριακοί (molecular) μαγνήτες, αλλά και η μη γραμμική φασματοσκοπία [87].

Βιβλιογραφία

- [1] J. Kohanoff and N.I. Gidopoulos *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry* VOL. 2, part 5, Chapter 26, pp.532(2003)
- [2] R. J. Cave, and E. R. Davidson, *J. Phys. Chem.* **91**, 4481 (1987)
- [3] J. Cnzek, *Adv. Chem. Phys.* **14**, **35** (1969)
- [4] P. Fulde *Electron Correlations in Molecules and Solids* (Springer, 1995)
- [5] L. Serrano-Andres, M. Merchan, I. Nebot-Gil, R. Lindh and Bj. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **98**, 3151 (1993)
- [6] J. Lappe and R. J. Cave, *J. Phys. Chem. A* **104**, 2294 (2000)
- [7] E. Runge and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984)
- [8] M. Petersilka, U. J. Gossmann and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1212 (1996)
- [9] D. J. Tozer and N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **109**, 10180 (1998)
- [10] C. Jamorski, M. E. Casida and D. R. Salahub, *J.Chem. Phys.* **104**, 5134 (1996)

- [11] C. P. Hsu, S. Hirata and M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem. A* **105**, 451 (2001)
- [12] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **26**, 376 (1930)
- [13] J. Heinrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2**, 315 (1968)
- [14] K. C. Kulander, *Phys. Rev. A* **36**, 2726 (1987)
- [15] A. Dreuw and M. Head-Gordon, *Chem. Rev.* **105**, 4009 (2005)
- [16] J. Neugebauer, E. J. Baerends and M. Nooijen, *J. Chem. Phys.* **121**, 6155 (2004)
- [17] N. T. Maitra, F. Zhang, R. J. Cave and K. Burke, *J. Chem. Phys.* **120**, 5932 (2004)
- [18] V. Vitale, F. D. Sala and A. Gorling, *J. Chem. Phys.* **122**, 244102 (2005)
- [19] B. G. Levine, C. Ko, Quenneville, J. and Martinez, T. J., *Mol. Phys.* **104**, 1039 (2006)
- [20] E. Cancks, M. Defranceschi, W. Kutzelnigg, C. Le Bris, Y. Maday, *Computational Quantum Chemistry: A Primer* Special Volume (C. Le Bris, Guest Editor) of HANDBOOK OF NUMERICAL ANALYSIS, VOL. X (Elsevier, 2003)
- [21] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. der Phys.* **84**, 457 (1927)
- [22] A. Szabo and N. S. Ostlund *Modern Quantum Chemistry* (Dover, 1989)

- [23] Κ. Ταμβάκης *Εισαγωγή στη Κβαντομηχανική*(Leader Book, 2003)
- [24] A. K. Theophilou, J. Phys. C : Solid State Phys., **12**, 5419, (1979)
- [25] J.A.Pople and R.K. Nesbet , J. Chem. Phys. **22**, 571 (1954)
- [26] T. Helgaker, P. Jorgensen, J. Olsen *Molecular Electronic-Structure Theory* (Wiley, 2004)
- [27] T.H. Dunning, J. Chem. Phys. **90**,1007 (1989)
- [28] Cristopher J. Cramer *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*(Wiley, 2004)
- [29] Hohenberg, P. and Kohn, W. Phys. Rev., **136**, B864 (1964)
- [30] Kohn, W. and Sham, L.J. Phys. Rev., **140**, A1133 (1965)
- [31] N.I. Gidopoulos *Foundations of Density Functional Theory* VOL. 2, part 1, Chapter 6, pp. 52-69 (2003)
- [32] E. K. U. Gross and N. T. Maitra, *Fundamentals of Time Dependent Density Functional Theory*, edited by M. A. L Marques, N. T. Maitra, F. M. S. Noguiera, E. K. U Gross, (Springer, Berlin Heidelberg, 2012)
- [33] N. Gidopoulos and A. Theophilou, Philosophical Mag. B, **69**, 1067 (1994)
- [34] A.K. Theophilou and P.G. Papaconstantinou, Phys. Rev. A, **61**, 022502 (2000)
- [35] V. N. Glushkov, Opt. Spectroscop. **99**, 684 (2005)
- [36] V.N. Glushkov and M. Levy J. Chem. Phys. **126**, 174106 (2007)

- [37] V. N. Glushkov and N. I. Gidopoulos, *Int. J. Quantum Chem.* **126**, 174106 (2007)
- [38] V. N. Glushkov and X. Assfeld, *J. Chem. Phys.* **132**, 204106 (2010)
- [39] V. N. Glushkov and X. Assfeld, *J. Comp. Chem.* **33**, 2058 (2012)
- [40] T. Ziegler, A. Rauk and E. J. Baerends, *Theor. Chim. Acta* **43** (3), 261-271 (1977)
- [41] D. Tozer and N. Handy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (10), 2117 (2000)
- [42] M. Tassi, Iris Theophilou and S. Thanos, *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 690 (2013)
- [43] 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, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993)
- [44] Yu. Ralchenko, A. Kramida and J. Reader, Nist Atomic Spectra Database, NIST Reference Database 78, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm> (1995)
- [45] H. C. Allen and E. K. Plyler, *J. Am. Chern. Soc.* textbf80, 2673 (1958)
- [46] G. Herzberg, *Electronic Spectra of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand, Princeton, 1966)

- [47] W. Haugen and M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1726 (1966)
- [48] C. Henriet and G. Verhaegen, *Physica Scripta* **33**, 299 (1986)
- [49] K. L. Baluja and A. Z. Msezane, *J. Physics B* **34**, 3157 (2001)
- [50] G. Herzberg and J. W. C. Johns, *Astrophys. J.* **158** 399 (1969)
- [51] D. Maurice and M. Head-Gordon, *Int. J Quantum. Chem.* **29**, 361 (1995)
- [52] Diatomic molecules: K. P. Huber and G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Rheinhold, New York, 1979)
- [53] D. J. Tozer and N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **109**, 10180 (1998)
- [54] S. B. Ben-Shlomo and U. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **92**, 3680 (1990)
- [55] I. D. Petsalakis and G. Theodorakopoulos, *Chemical Physics Letters* **508**, 17 (2011)
- [56] I. D. Petsalakis, D. Tzeli and G. Theodorakopoulos, *J. Chem. Phys.* **129**, 054306 (2008)
- [57] A. J. Merer and R. S. Mulliken, *Chern. Rev.* **69**, 639 (1969)
- [58] A. Gedanken, N. A. Kuebler, and M. B. Robin, *J. Chern. Phys.* **76**, 46(1982)
- [59] R. McDiarmid, *Chern. Phys. Lett.* **4**, 130 (1975)
- [60] R. McDiarmid, *J. Chern. Phys.* **64**, 514 (1976)
- [61] W. M.-Plicker, O. A. Mosher, and A. Kupperrmann, *Chern. Phys. Lett.* **45**,492 (1977)

- [62] B. A. Williams and T. A. Cool, *J. Chem. Phys.* **94**, 6358 (1991)
- [63] O. A. Mosher, W. M. Flicker, and A. Kupperrmann, *Chem. Phys. Lett.* **19**,332 (1973)
- [64] O. A. Mosher, W. M. Flicker, and A. Kupperrmann, *J. Chem. Phys.* **59**, 6502 (1973)
- [65] W. Flicker, O. A. Mosher, and A. Kupperrmann, *Chem. Phys.* **30**, 307 (1978)
- [66] R. M. Gavin and !CA. Rice, *J. Chem.. Phys.* **60**, 3231 (1974)
- [67] D. G. Leopold, R. D. Pendley, J. L. Roebber, R. J. Hernley, and V. J. Vaida, *J. Chem. Phys.* **81**, 4218 (1984)
- [68] T. Fujii, A. Karnata, M. Shimizu, Y. Adachi, and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **115**, 369 (1985)
- [69] A. Nozik, *Inorg. Chem.* **44**, 6893 (2005)
- [70] V. I. Klimov, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58**, 635 (2007)
- [71] C. M. Isborn, S. V. Kilina, X. Li and O. V. Prezhdo, *J. Phys. Chem. C* **112**, 18291 (2008)
- [72] B. S. Hudson and B. E. Kohler, *Chem. Phys. Lett.* **14**, 299 (1972)
- [73] R. J. Cave, and E. R. Davidson, *J. Phys. Chem.* **91**, 4481 (1987)
- [74] J. H. Starcke, M. Wormit, J. Schirmer and A. Dreuw, *Chem. Phys.* **329**, 329, 39 (2006)

- [75] I. A. Mikhailov, S. Tafur and A. E. Masunov, *Phys. Rev. A* **77**, 012510 (2008)
- [76] T. Fujii, A. Kamata, M. Shimizu, Y. Adachi and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **115**, 369 (1985)
- [77] R. R. Chadwick, M. Z. Zgierski and B. S. Hudson, *J. Chem. Phys.* **95**, 7204 (1991)
- [78] H. E. Katz, *Chem. Mater.* **16**, 4748 (2004)
- [79] T. Polivka and V. Sundstrom, *Chem. Rev.* **104**, 2021 (2004)
- [80] M. Tassi, Iris Theophilou and S. Thanos, *J. Chem. Phys.* **138**, 124107 (2013)
- [81] A. J. Sadlej, *Collec. Czech. Chem. Commun.* **53**, 1995 (1988)
- [82] A. J. Sadlej and M. Urban, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **234**, 147 (1991)
- [83] A. J. Sadlej, *Theor. Chim. Acta* **79**, 123 (1992)
- [84] A. J. Sadlej, *Theor. Chim. Acta* **81**, 45 (1992)
- [85] A. J. Sadlej, *Theor. Chim. Acta* **81**, 339 (1992)
- [86] A. U. Hazi, C. Derkits and J. N. Bardsley, *Phys. Rev. A* **27**, 1751 (1983)
- [87] T. Stein, L. Kronik and R. Baer, *J. Am. Chem. Soc.*]**31**, 2818 (2009)