



Αρχές Κβαντικής Χημείας και Φασματοσκοπίας

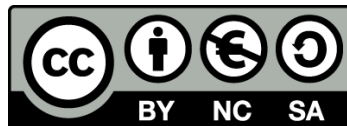
Ενότητα # (6): LCAO - Εξισώσεις Roothaan-Hartree-Fock
- Αυτοσυνεπές πεδίο

Καραφίλογλου Παντελεήμων
Τμήμα Χημείας



Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης





LCAO - Εξισώσεις Roothaan- Hartree-Fock - Αυτοσυνεπές πεδίο



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης

ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ
2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Περιεχόμενα ενότητας

1. Γραμμικοί συνδυασμοί ατομικών τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals-L.C.A.O.)
2. Μοριακά Τροχιακά σ , π , δ - Δεσμικότητα και αντιδεσμικότητα Μοριακών Τροχιακών
3. Εξισώσεις Roothaan-Hartree-Fock – Αυτοσυνεπές πεδίο



Σκοποί ενότητας

- Γραμμικοί συνδυασμοί ατομικών τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals-LCAO): Εξοικείωση με τους LCAO μέσω παραδειγμάτων. Μοριακά Τροχιακά σ, π, δ. Δεσμικότητα και αντιδεσμικότητα Μοριακών Τροχιακών.
- Εξισώσεις Roothaan-Hartree-Fock: Εξοικείωση και φυσική σημασία των μονο-ηλεκτρονιακών και δι-ηλεκτρονιακών ολοκληρωμάτων. Υπολογισμός ηλεκτρονιακής δομής με το αυτοσυνεπές πεδίο (Self Consistent Field-SCF).





1. Γραμμικοί συνδυασμοί ατομικών τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals-L.C.A.O.)

Γραμμικοί συνδυασμοί ατομικών τροχιακών (L.C.A.O.) (1/4)

- Ας θεωρήσουμε ένα απλό μοριακό σύστημα που αποτελείται από δύο πυρήνες A, B, δύο ατομικά τροχιακά (AO) ϕ_A, ϕ_B , και περιέχει ένα ηλεκτρόνιο (π.χ. το μοριακό ιόν του υδρογόνου H_2^+). Η εξίσωση του Schrödinger για το σύστημα αυτό είναι:

$$\hat{H} \psi_{AB} = E \psi_{AB}$$

Όπου ο τελεστής Hamilton, (δηλ. ο τελεστής ενέργειας), σε ατομικές μονάδες (a.u.) είναι:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{A,1}} - \frac{1}{r_{B,1}}$$

(κινητική ενεργ.) (δυναμική ενεργ.)

Η ακριβής επίλυση της παραπάνω εξίσωσης δίνει ότι η μοριακή κυματοσυνάρτηση Ψ_{AB} (που είναι μία συνάρτηση της θέσεως, r_1 , του ηλεκτρονίου) έχει τις εξής ιδιότητες:

- Όταν r_1 είναι κοντά στον πυρήνα A: $\Psi_{AB}(r_1) \approx \phi_A(r_1)$
- Όταν r_1 είναι κοντά στον πυρήνα B: $\Psi_{AB}(r_1) \approx \phi_B(r_1)$



Γραμμικοί συνδυασμοί ατομικών τροχιακών (L.C.A.O.) (2/4)

Τα παραπάνω μας οδηγούν στην εξής προσέγγιση. Μια μοριακή κυματοσυνάρτηση, δηλ. ένα Μοριακό Τροχιακό (Molecular Orbital (M.O.)) μπορεί να θεωρηθεί σαν ένας γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals (L.C.A.O.)):

$$\Psi_{AB} = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B \quad (\text{όπου } c_A, c_B \text{ είναι συντελεστές})$$

Ας θεωρήσουμε τώρα ένα πολυατομικό μόριο που αποτελείται από τα ΑΟ $\varphi_1, \varphi_2 \dots \varphi_M$. Ένα ΜΟ, ψ_i , αυτού του πολυατομικού συστήματος έχει τη μορφή:

$$\Psi_i = c_{1,i} \varphi_1 + c_{2,i} \varphi_2 + \dots + c_{M,i} \varphi_M \quad (\text{ή } \psi_i = c_{\mu,i} \varphi_{\mu})$$

Γενικά, ένα ΜΟ είναι ένας συνδυασμός των εξής γινομένων:

[αριθμητικός συντελεστής, c] x [ατομική κυμ/ση (δηλ. κβαντικό κύμα ατόμου), φ].

- Τα τετράγωνα των συντελεστών ($c_{\mu,i}^2$) καθορίζουν τη συμμετοχή (π.χ. την πιθανότητα) του κάθε ΑΟ (και κατά συνέπεια του κάθε ατόμου) σ' ένα δεδομένο ΜΟ ψ_i .
- Τα σχετικά πρόσημα των συντελεστών ανά δύο (π.χ. $c_{1,i}$ και $c_{2,i}$, $c_{2,i}$ και $c_{3,i}$, ...) καθορίζουν τις σχετικές φάσεις με τις οποίες τα ΑΟ (δηλ. τα κβαντικά κύματα των ατόμων) συμμετέχουν στα ΜΟ (δηλ. στα κβαντικά κύματα του μορίου).



Γραμμικοί συνδυασμοί ατομικών τροχιακών (L.C.A.O.) (3/4)

➤ Δεσμικά και αντιδεσμικά Μοριακά Τροχιακά.

Έστω ένα διατομικό μόριο, που περιγράφεται από το Μοριακό Τροχιακό (MO), $\Psi_{AB} = N [\varphi_A + \lambda \varphi_B]$, στο οποίο τα φ_A και φ_B δε συμμετέχουν με την ίδια πιθανότητα και έστω ότι N είναι ο συντελεστής κανονικοποίησης του MO Ψ_{AB} .

Η πυκνότητα πιθανότητας ενός ηλεκτρονίου στη θέση r δίνεται (σύμφωνα με την ερμηνεία του Born) από το $\Psi_{AB}^2(r)$:

$$\Psi_{AB}^2(r) = N^2 [\varphi_A(r) + \lambda \varphi_B(r)]^2 = N^2 [\varphi_A^2(r) + \lambda^2 \varphi_B^2(r) + 2 \lambda \varphi_A(r) \varphi_B(r)]$$

Το γινόμενο $\varphi_A(r) \varphi_B(r)$ ονομάζεται **πυκνότητα επικάλυψης**, και είναι ιδιαίτερης σημασίας όταν το r λαμβάνει τιμές στο ενδιάμεσο (π.χ. στο μέσο) της διατομικής απόστασης A-B.

Όταν η ποσότητα, $2 \lambda \varphi_A(r) \varphi_B(r)$ είναι:

- (i) Θετική \Rightarrow **δεσμικό MO** \Rightarrow συμβάλει στην ισχυροποίηση του δεσμού A-B.
- (ii) Αρνητική \Rightarrow **αντιδεσμικό MO** \Rightarrow συμβάλει στην εξασθένηση του δεσμού A-B.



Γραμμικοί συνδυασμοί ατομικών τροχιακών (L.C.A.O.) (4/4)

➤ Δεσμικά και αντιδεσμικά Μοριακά Τροχιακά.

- Η επικάλυψη των τροχιακών φ_A και φ_B περιγράφεται από το ολοκλήρωμα επικάλυψης, S, που λαμβάνει τιμές από το 0 έως 1: $S = \int \varphi_A(r) \varphi_B(r) dr$

Όταν φ_A και φ_B συμπίπτουν ($\varphi_A = \varphi_B$) τότε $S = 1$, ενώ όταν $S=0$ σημαίνει ότι τα δύο αυτά τροχιακά δεν επικαλύπτονται και κατά συνέπεια δεν σχηματίζουν χημικό δεσμό μεταξύ A και B, (επίσης, δεν σχηματίζουν δεσμικό και αντιδεσμικό MO).

- Υπολογισμός του συντελεστή κανονικοποίησης, N.

Το άθροισμα των πιθανοτήτων (σύμφωνα με την ερμηνεία του Born) $\Psi_{AB}^2(r)$, για όλα τα σημεία του χώρου είναι 1:

$$\int \Psi_{AB}^2(r) dr = N^2 \left[\int \varphi_A^2(r) dr + \lambda^2 \int \varphi_B^2(r) dr + 2\lambda S \right] = 1$$

ή (λόγω της κανονικοποίησης των ΑΟ φ_A και φ_B):

$$N^2 [1 + \lambda^2 + 2\lambda S] = 1 \quad N = \left[\frac{1}{1 + 2\lambda S + \lambda^2} \right]^{1/2}$$

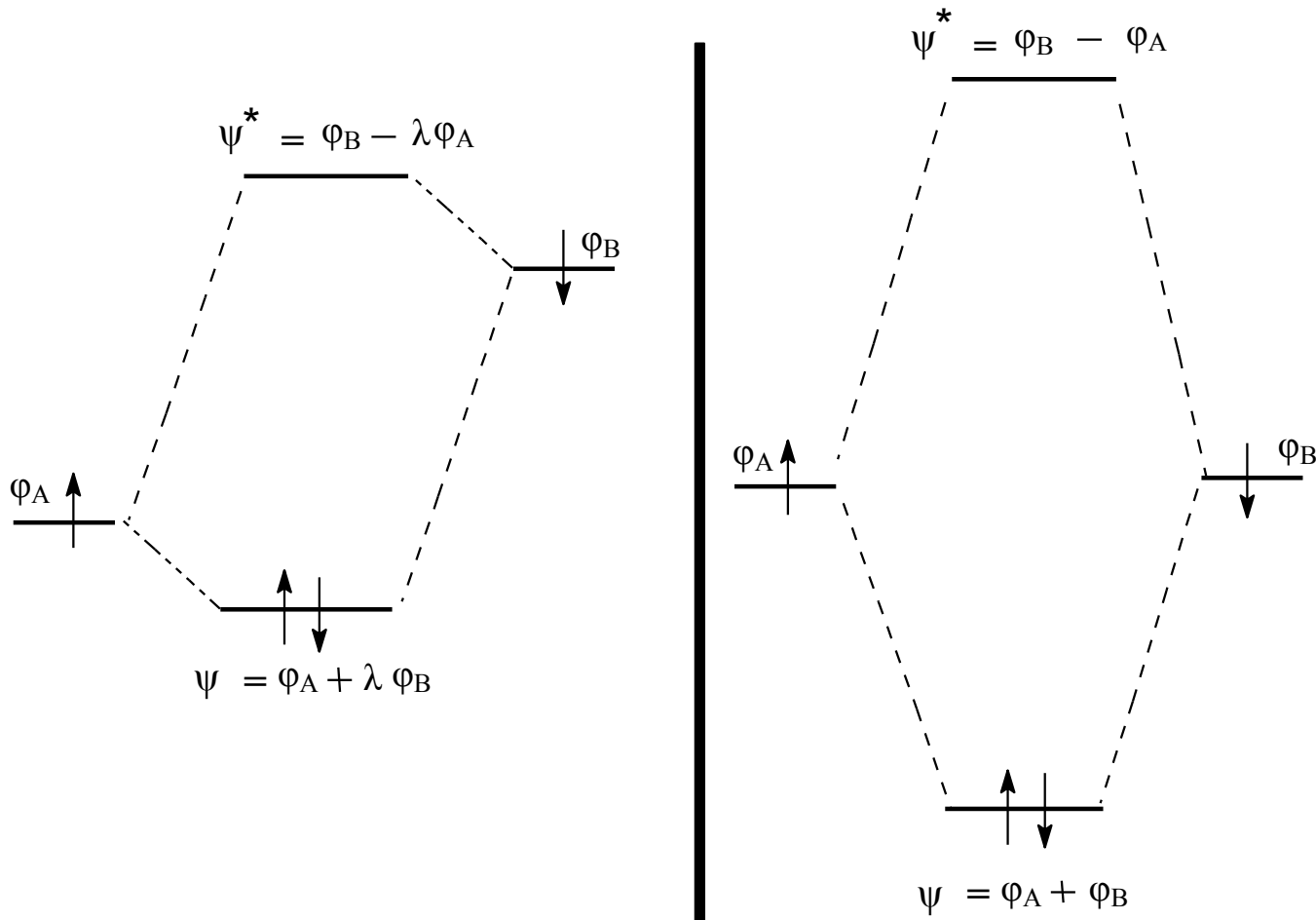




2. Μοριακά Τροχιακά σ, π, δ - Δεσμικότητα και αντιδεσμικότητα Μοριακών Τροχιακών.

Μοριακά Τροχιακά σ , π , δ - Δεσμικότητα και αντιδεσμικότητα Μοριακών Τροχιακών (1/9)

➤ Διάγραμμα σχηματισμού δεσμικών, ψ , και αντιδεσμικών, ψ^* , ΜΟ.



Μοριακά Τροχιακά σ , π , δ - Δεσμικότητα και αντιδεσμικότητα Μοριακών Τροχιακών (2/9)

➤ Διάγραμμα σχηματισμού δεσμικών, ψ , και αντιδεσμικών, ψ^* , ΜΟ.

- Παραδείγματα – Ασκήσεις:

Μοριακά τροχιακά $\sigma, \sigma^*, \pi, \pi^*, \delta, \delta^*$.

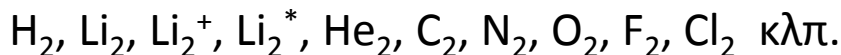
- Τάξη δεσμού (ΤΔ):

$ΤΔ = \frac{1}{2} [\text{Αριθμός ηλεκτρ. σε δεσμικά ΜΟ} - \text{Αριθμός ηλεκτρ. σε αντιδεσμικά ΜΟ}]$.

- Παραδείγματα – Ασκήσεις:

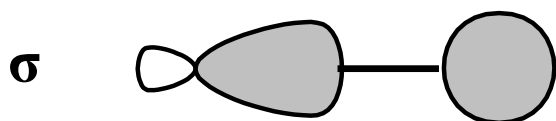
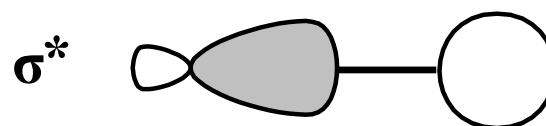
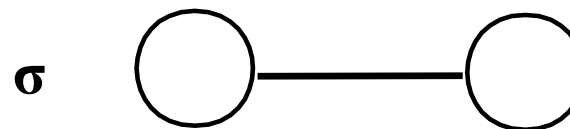
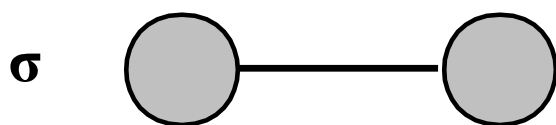
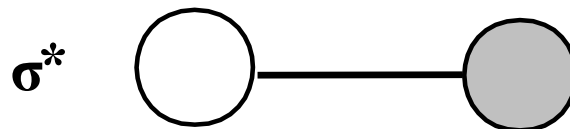
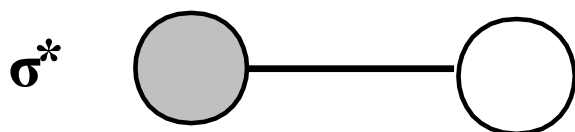
Να δοθούν τα διαγράμματα σχηματισμού ΜΟ (σ, π, δ) και να υπολογισθεί η τάξη δεσμού (ΤΔ) στα παρακάτω μοριακά συστήματα.

Τι συμπεράσματα εξηγούνται για την ισχύ των δεσμών;



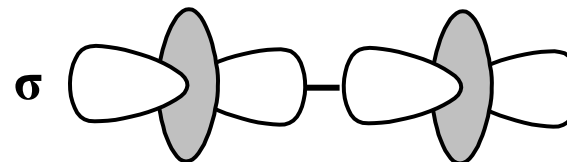
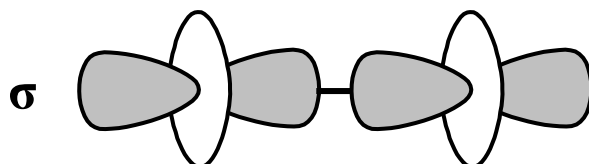
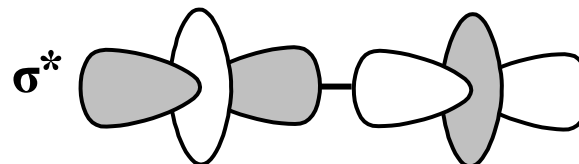
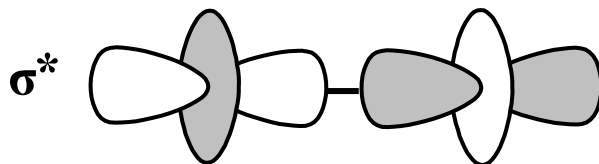
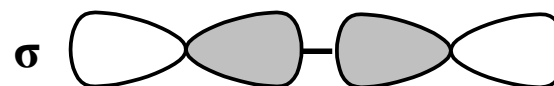
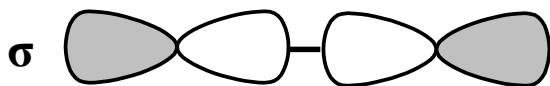
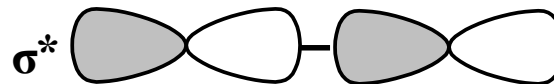
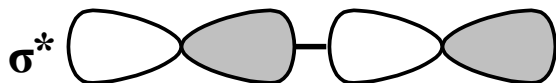
Μοριακά Τροχιακά σ , π , δ - Δεσμικότητα και αντιδεσμικότητα Μοριακών Τροχιακών (3/9)

➤ Μ.Ο. ΣΙΓΜΑ (σ) ΔΕΣΜΩΝ.



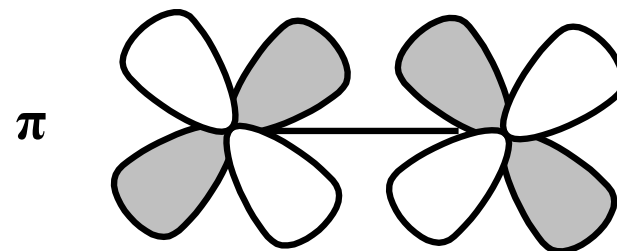
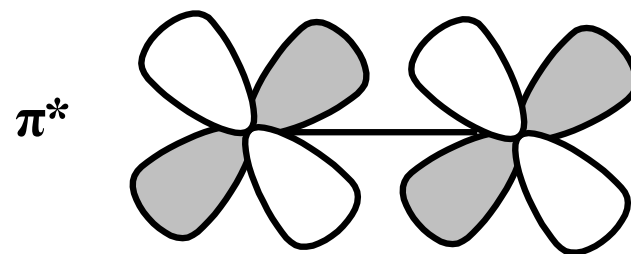
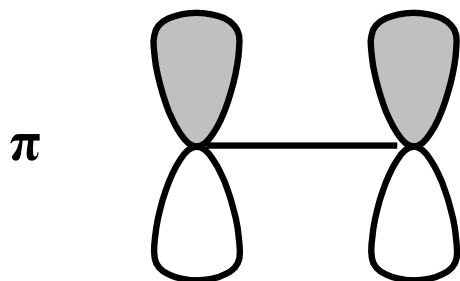
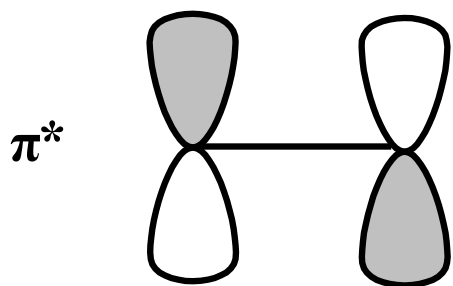
Μοριακά Τροχιακά σ, π, δ - Δεσμικότητα και αντιδεσμικότητα Μοριακών Τροχιακών (4/9)

➤ Μ.Ο. ΣΙΓΜΑ (σ) ΔΕΣΜΩΝ.



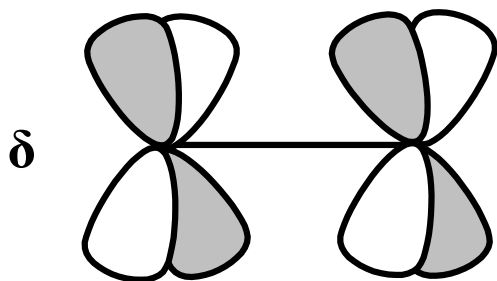
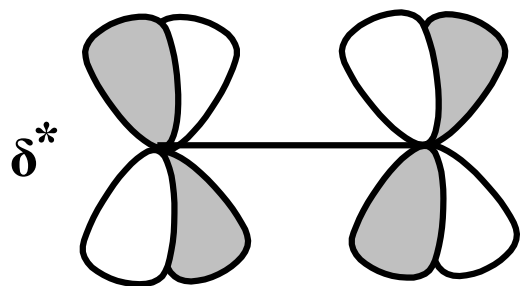
Μοριακά Τροχιακά σ , π , δ - Δεσμικότητα και αντιδεσμικότητα Μοριακών Τροχιακών (5/9)

➤ Μ.Ο. ΠΙ (π) ΔΕΣΜΩΝ.

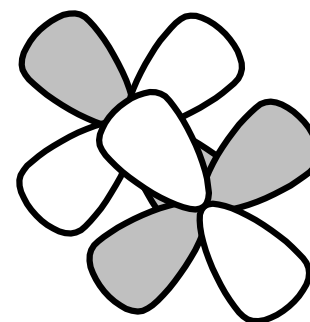


Μοριακά Τροχιακά σ, π, δ - Δεσμικότητα και αντιδεσμικότητα Μοριακών Τροχιακών (6/9)

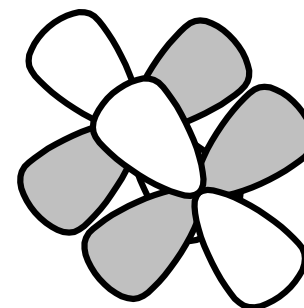
➤ Μ.Ο. ΔΕΛΤΑ (δ) ΔΕΣΜΩΝ.



είτε: δ^*



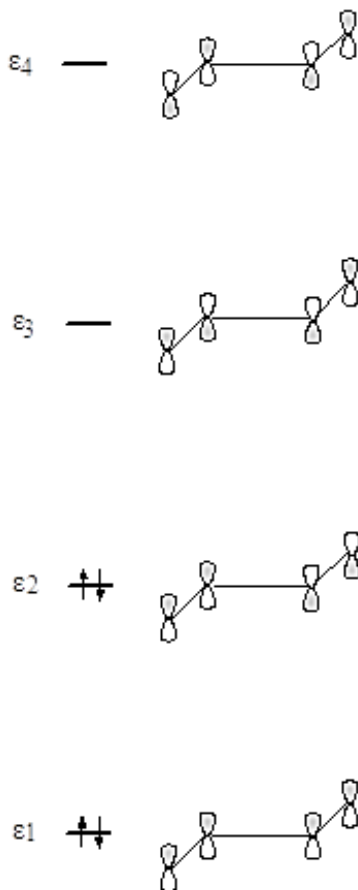
είτε: δ



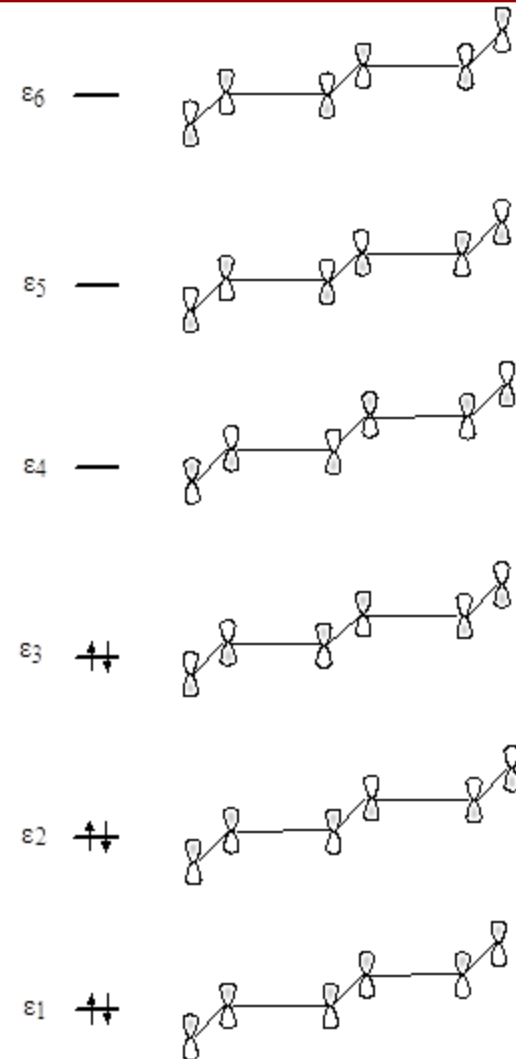
Μοριακά Τροχιακά σ, π, δ - Δεσμικότητα και αντιδεσμικότητα Μοριακών Τροχιακών (7/9)

➤ Δεσμικά και Αντιδεσμικά Μοριακά Τροχιακά.

Βουταδιένιο:



Εξατριένιο:

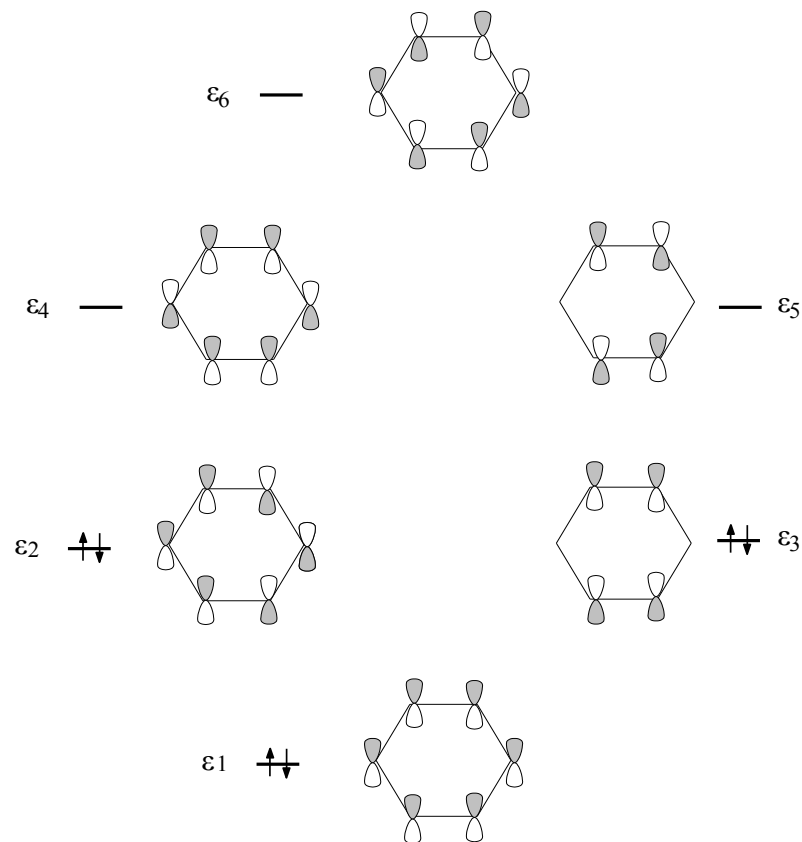
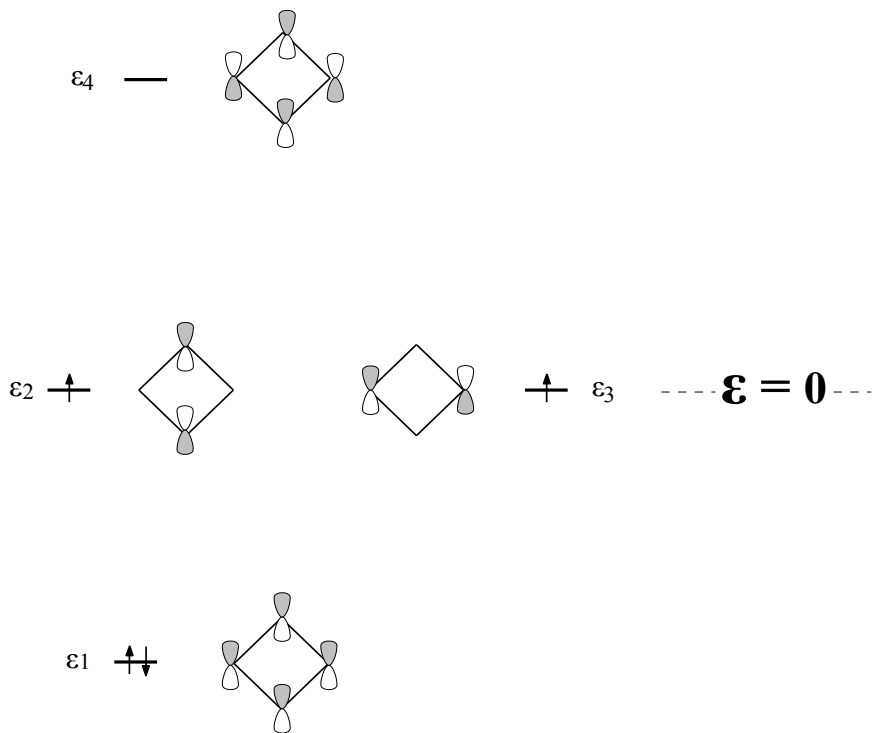


Μοριακά Τροχιακά σ , π , δ - Δεσμικότητα και αντιδεσμικότητα Μοριακών Τροχιακών (8/9)

➤ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ.

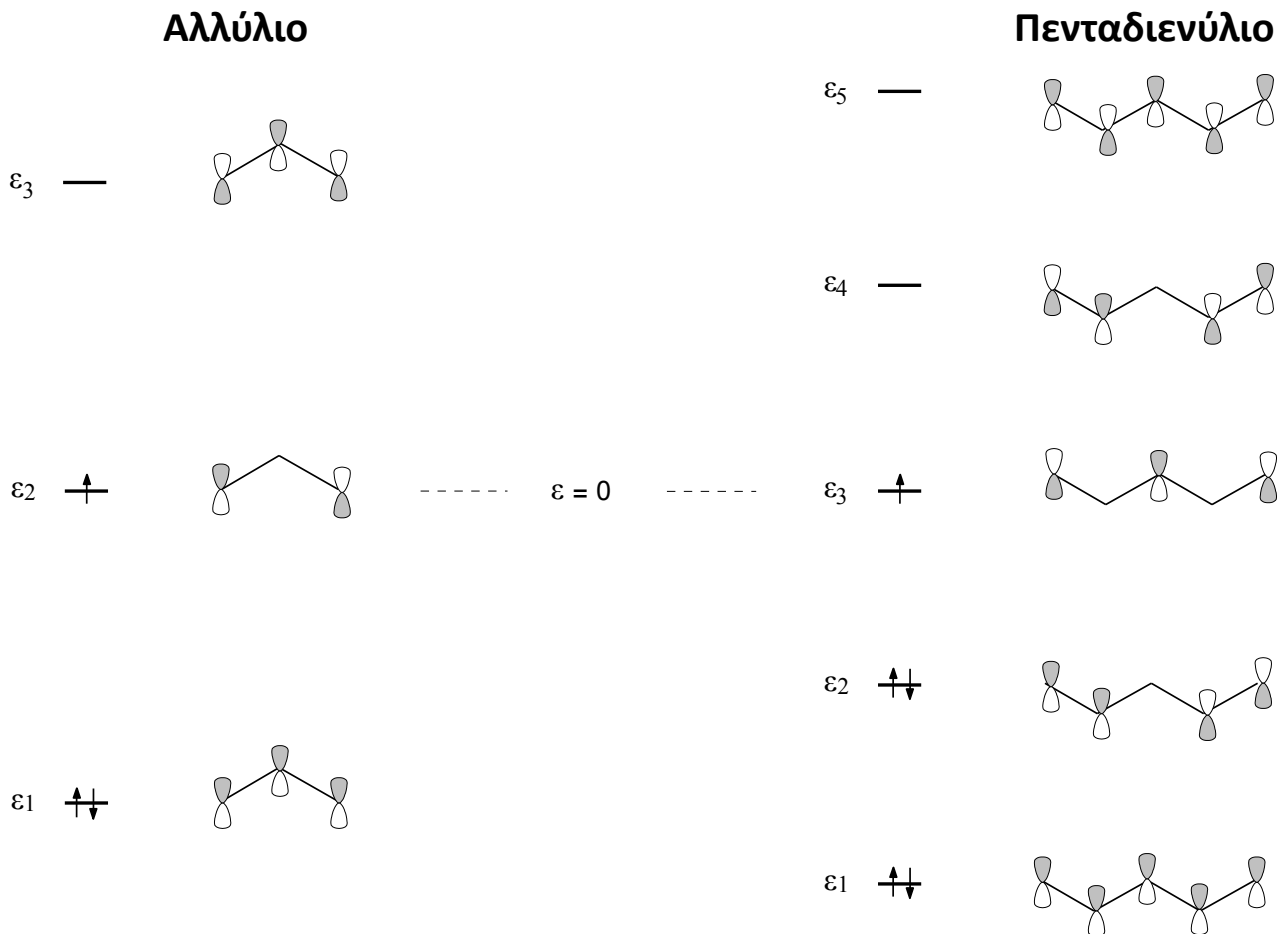
(Συστήματα με $4n$ ηλεκτρόνια)
Κυκλοβουταδιένιο (αντιαρωματικό)

(Συστήματα με $4n+2$ ηλεκτρόνια)
Βενζόλιο (αρωματικό)



Μοριακά Τροχιακά σ , π , δ - Δεσμικότητα και αντιδεσμικότητα Μοριακών Τροχιακών (9/9)

- ΕΛΕΥΘΕΡΕΣ ΡΙΖΕΣ. (Περιττός αριθμός ηλεκτρονίων, $2n+1$ ηλεκτρόνια).





3. Εξισώσεις Roothaan-Hartree-Fock – Αυτοσυνεπές πεδίο.

Εξισώσεις Roothaan-Hartree-Fock – Αυτοσυνεπές πεδίο (1/9)

➤ ΟΙ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ROOTHAAN-HARTREE-FOCK.

Οι εξισώσεις Roothaan-Hartree-Fock (ή απλά Hartree-Fock) μας επιτρέπουν να υπολογίσουμε τα μοριακά τροχιακά λαμβάνοντας υπ' όψιν τις (μέσες) απώσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων (δηλαδή, τις αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίων- ηλεκτρονίων). Οι εξισώσεις αυτές έχουν τη μορφή του παρακάτω 'προβλήματος των ιδιοτιμών' (βλ. μέθοδος μεταβολών):

$$\mathbf{F} \mathbf{C} = \mathbf{C} \mathbf{E} \quad (1)$$

$$\mathbf{C}^+ \mathbf{C} = \mathbf{1} \quad (2)$$

• Φυσική σημασία του πίνακα του Fock, F

Στις παραπάνω εξισώσεις, ο \mathbf{F} , ονομάζεται πίνακας του Fock, και κάθε στοιχείο του, $(\mathbf{F})_{\mu,\nu} \equiv F_{\mu,\nu}$, περιέχει τις αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων στα ατομικά τροχιακά, ϕ_{μ} και ϕ_{ν} , και δίνεται από τον εξής τύπο :

$$F_{\mu,\nu} = h_{\mu,\nu} + \sum_{\lambda}^M \sum_{\sigma}^M P_{\lambda,\sigma} [(\mu,\nu | \lambda,\sigma) - 1/2(\mu,\lambda | \nu,\sigma)] \quad (3)$$



Εξισώσεις Roothaan-Hartree-Fock – Αυτοσυνεπές πεδίο (2/9)

➤ ΟΙ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ROOTHAAN-HARTREE-FOCK.

Ο όρος $P_{\lambda,\sigma}$ είναι η γνωστή μας τάξη δεσμού, δηλαδή ένα στοιχείο του πίνακα της τάξης δεσμού, $(\mathbf{P})_{\lambda,\sigma} \equiv P_{\lambda,\sigma}$, που δίνεται από τον τύπο:

$$P_{\lambda,\sigma} = \sum_i^{\text{κατειλ. MO}} 2 c_{\lambda,i} c_{\sigma,i} \quad (4)$$

Ο όρος $h_{\mu,\nu}$ στον πίνακα του Fock (5) είναι ένα μονο-ηλεκτρονιακό ολοκλήρωμα (δηλ. ένα ολοκλήρωμα που εξαρτάται από τη θέση ενός μόνον ηλεκτρονίου) που παριστάνει τη κινητική+δυναμική ενέργεια ενός ηλεκτρονίου υπό την επίδραση των πυρήνων.

$$h_{\mu,\nu} = \langle \varphi_\mu | \hat{h}(1) | \varphi_\nu \rangle = \langle \varphi_\mu | \hat{h}(1) | \varphi_\nu \rangle \quad (5)$$

Όπου $\hat{h}(1)$ είναι το μονο-ηλεκτρονιακό μέρος του τελεστή ενέργειας (χαμιλτόνιου).

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A^W \frac{Z_A}{r_{A,1}} \quad (6)$$



Εξισώσεις Roothaan-Hartree-Fock

– Αυτοσυνεπές πεδίο (3/9)

➤ ΟΙ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ROOTHAAN-HARTREE-FOCK.

Όταν $\mu=\nu$, το $h_{\mu,\mu}$ παριστάνει τη κινητική+δυναμική ενέργεια ενός ηλεκτρονίου που βρίσκεται στο τροχιακό φ_{μ} . Όταν $\mu\neq\nu$, το $h_{\mu,\nu}$ παριστάνει τη κινητική+δυναμική ενέργεια ενός ηλεκτρονίου που βρίσκεται στην επικάλυψη των τροχιακών φ_{μ} και φ_{ν} .

Ο όροι $(\mu,\nu | \lambda,\sigma)$ στον πίνακα του Fock (5) είναι μία συμβολική γραφή δι-ηλεκτρονιακών ολοκληρωμάτων (δηλ. ολοκληρωμάτων που εξαρτώνται από τις θέσεις δύο ηλεκτρονίων), που παριστάνουν απωστικές ενέργειες. Έστω ότι $r_{1,2}$ είναι η στιγμιαία απόσταση δυο ηλεκτρονίων 1 και 2. Η στιγμιαία (απωστική) ενέργεια αλληλεπίδρασης αυτών των ηλεκτρονίων είναι $1/r_{1,2}$. Όταν ένα ηλεκτρόνιο κινείται στο τροχιακό φ_{μ} και το άλλο στο φ_{λ} τότε το ολοκλήρωμα:

$$(\mu,\mu | \lambda,\lambda) = \iint \varphi_{\mu}(r_1) \varphi_{\mu}(r_1) \frac{1}{r_{1,2}} \varphi_{\lambda}(r_2) \varphi_{\lambda}(r_2) dr_1 dr_2$$

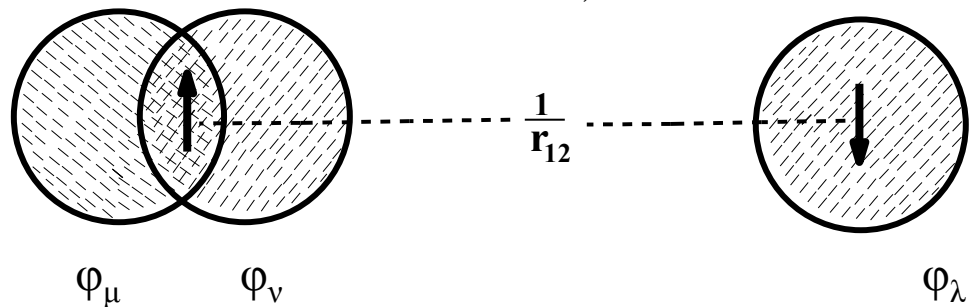
παριστάνει τη συνολική άπωση των δύο ηλεκτρονίων που κινούνται σ' αυτά τα τροχιακά.



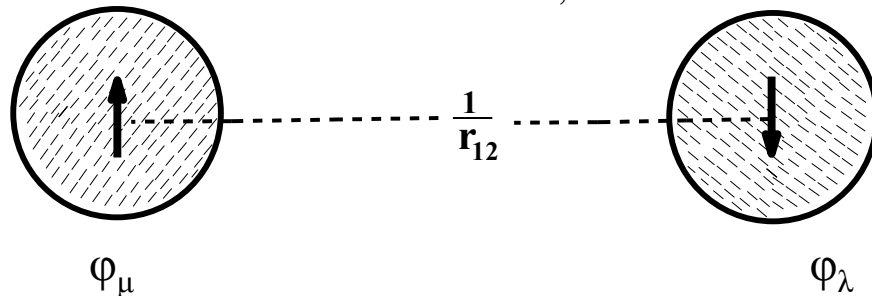
Εξισώσεις Roothaan-Hartree-Fock – Αυτοσυνεπές πεδίο (5/9)

➤ ΟΙ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ROOTHAAN-HARTREE-FOCK.

$$(\mu, \nu | \lambda, \lambda) = \iint \varphi_\mu(\mathbf{r}_1) \varphi_\nu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{1,2}} \varphi_\lambda(\mathbf{r}_2) \varphi_\lambda(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$



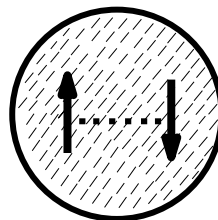
$$(\mu, \mu | \lambda, \lambda) = \iint \varphi_\mu(\mathbf{r}_1) \varphi_\mu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{1,2}} \varphi_\lambda(\mathbf{r}_2) \varphi_\lambda(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$



Εξισώσεις Roothaan-Hartree-Fock – Αυτοσυνεπές πεδίο (6/9)

➤ ΟΙ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ROOTHAAN-HARTREE-FOCK.

$$(\mu, \mu | \mu, \mu) = \iint \varphi_{\mu}(r_1) \varphi_{\mu}(r_1) \frac{1}{r_{1,2}} \varphi_{\mu}(r_2) \varphi_{\mu}(r_2) dr_1 dr_2$$



φ_{μ}

Σύμφωνα με τα παραπάνω, στο πίνακα του Fock (5) μπορούμε να διακρίνουμε δύο μέρη. Το μονο-ηλεκτρονικό, $h_{\mu,\nu}$, και το δι-ηλεκτρονικό, $G_{\mu,\nu}$:

$$F_{\mu,\nu} = h_{\mu,\nu} + G_{\mu,\nu} \quad (7)$$

όπου

$$G_{\mu,\nu} = \sum_{\lambda}^M \sum_{\sigma}^M P_{\lambda,\sigma} [(\mu,\nu | \lambda,\sigma) - 1/2(\mu,\lambda | \nu,\sigma)] \quad (8)$$



Εξισώσεις Roothaan-Hartree-Fock

– Αυτοσυνεπές πεδίο (7/9)

➤ Επίλυση των εξισώσεων Roothaan-Hartree-Fock.

Τα ζητούμενα στις εξισώσεις Roothaan-Hartree-Fock (ή απλά Hartree-Fock) είναι ο πίνακας των ιδιοδιανυσμάτων \mathbf{C} , και ο πίνακας των ιδιοτιμών \mathbf{E} .

Ο πίνακας \mathbf{C} περιέχει τους συντελεστές LCAO, $c_{\lambda,i}$, δηλαδή τις συμμετοχές των ατομικών τροχιακών ϕ_{μ} σε κάθε μοριακό τροχιακό ψ_i :

$$\psi_i = \sum_{\lambda}^M c_{\lambda,i} \phi_{\lambda} \quad (9)$$

Κάθε στήλη του \mathbf{C} αντιστοιχεί σ' ένα μοριακό τροχιακό ψ_i :

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} c_{1,1} & c_{1,2} & \cdots & c_{1,i} & \cdots & c_{1,M} \\ c_{2,1} & c_{2,2} & \cdots & c_{2,i} & \cdots & c_{2,M} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ c_{M,1} & c_{M,2} & \cdots & c_{M,i} & \cdots & c_{M,M} \end{pmatrix} \quad \text{ή} \quad \mathbf{C} = (\mathbf{c}^{(1)} \quad \mathbf{c}^{(2)} \quad \cdots \quad \mathbf{c}^{(i)} \quad \cdots \quad \mathbf{c}^{(M)})$$

Ο πίνακας \mathbf{E} , που είναι διαγώνιος, περιέχει στα διαγώνια στοιχεία του τις ενέργειες των μοριακών τροχιακών ψ_i : $(\mathbf{E})_{i,i} \equiv \epsilon_{i,i}$ και $(\mathbf{E})_{i,j} = 0$ (11)



Εξισώσεις Roothaan-Hartree-Fock – Αυτοσυνεπές πεδίο (8/9)

➤ Επίλυση των εξισώσεων Roothaan-Hartree-Fock.

Για να επιλυθεί το ‘πρόβλημα των ιδιοτιμών’ (βλ. μέθοδο μεταβολών) που παρουσιάζεται στις σχέσεις (1) και (2), δηλαδή για να προσδιοριστούν οι πίνακες \mathbf{C} και \mathbf{E} , θα πρέπει να γνωρίζουμε τον πίνακα \mathbf{F} τον οποίον θα πρέπει να διαγωνοποιήσουμε.

Αλλά όμως, τα στοιχεία ($F_{\mu,\nu}$) του πίνακα τούτου περιέχουν τους δι-ηλεκτρονιακούς όρους, $G_{\mu,\nu}$ (βλ. σχέσεις (7) και (8)), οι οποίοι εξαρτώνται από τους αγνώστους $c_{\lambda,i}$ (επειδή τα $G_{\mu,\nu}$ εξαρτώνται από τη τάξη δεσμού $P_{\lambda,\sigma}$ που περιέχουν τους αγνώστους $c_{\lambda,i}$, όπως φαίνεται στη σχέση (4)).

Κατά συνέπεια έχουμε ένα ιδιόρρυθμο ‘πρόβλημα των ιδιοτιμών’, στο οποίο ο πίνακας \mathbf{F} που πρέπει να διαγωνοποιηθεί περιέχει τους αγνώστους. Αυτό το ‘πρόβλημα των ιδιοτιμών’ επιλύεται με τη τεχνική που ονομάζεται:

<<Αυτο-συνεχές ή Αυτο-συνεπές πεδίο (Self-Consistent Field – SCF)>>.



Εξισώσεις Roothaan-Hartree-Fock

– Αυτοσυνεπές πεδίο (9/9)

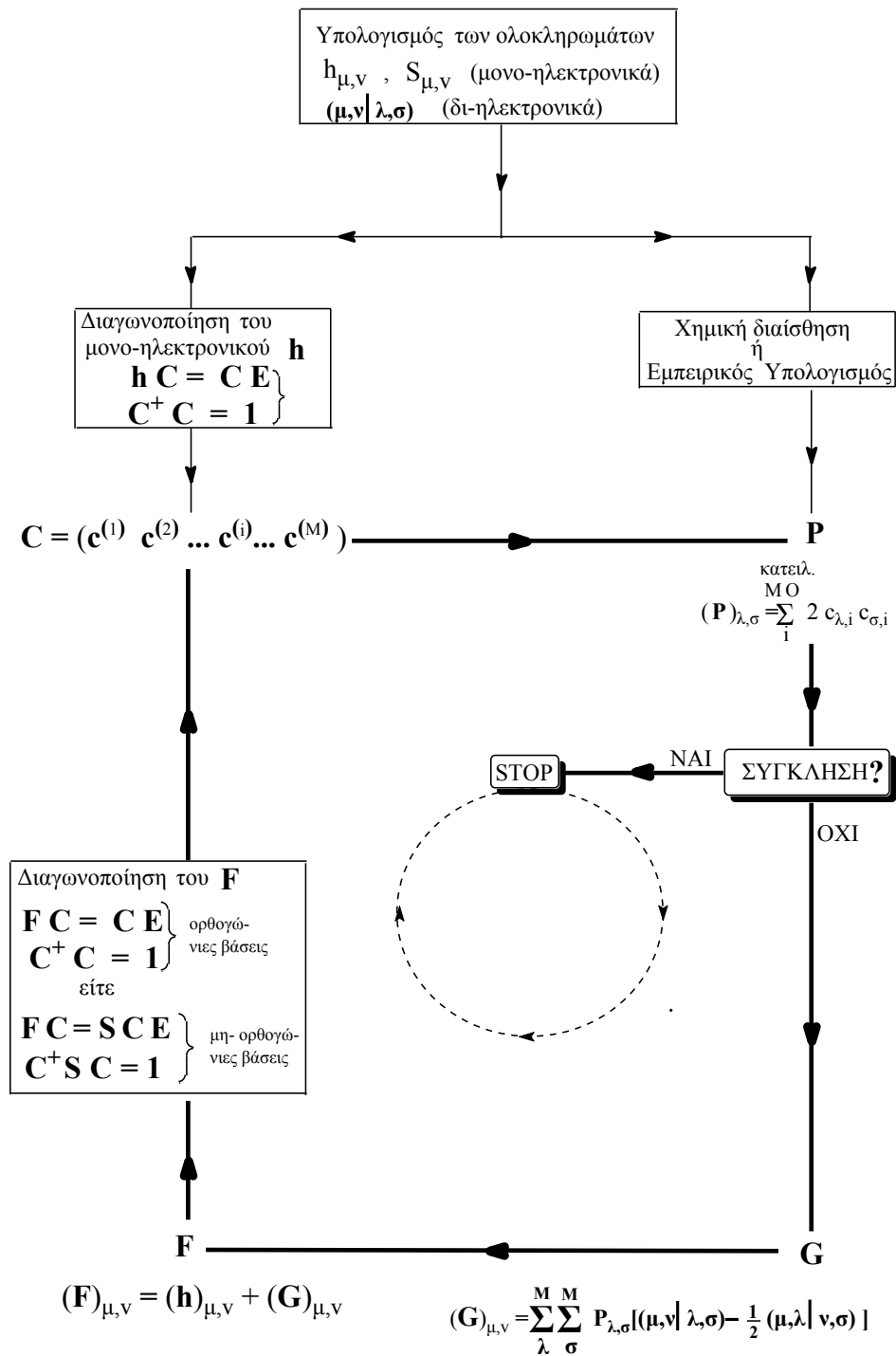
➤ Αυτο-συνεπές η αυτο-συνεπές πεδίο (Self-Consistent Field – SCF).

Με τη τεχνική αυτή, που παρουσιάζεται σχηματικά στο διάγραμμα της επόμενης διαφάνειας, πρώτα προσδιορίζεται κατά τρόπο προσεγγιστικό, ή γενικότερα εμπειρικό, ο πίνακας της τάξεως δεσμού, \mathbf{P} . Αυτός ο προσδιορισμός μπορεί να γίνει είτε χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα προηγούμενων υπολογισμών και την εμπειρία μας που βασίζεται στη χημική διαίσθηση, είτε από τη διαγωνοποίηση του μονο-ηλεκτρονιακού \mathbf{h} (δηλ. του πίνακα που περιέχει τα μονο-ηλεκτρονιακά ολοκληρώματα), η οποία θα δώσει το πίνακα \mathbf{C} (που περιέχει τους συντελεστές LCAO, $c_{\lambda,i}$) και κατά συνέπεια το πίνακα της τάξεως δεσμού \mathbf{P} .

Γνωρίζοντας τα στοιχεία $P_{\lambda,\sigma}$ του πίνακα της τάξεως δεσμού, μπορούμε να προσδιορίσουμε τα $G_{\mu,\nu}$ και κατόπιν τα $F_{\mu,\nu}$. Η διαγωνοποίηση του \mathbf{F} δίνει ένα νέο πίνακα \mathbf{C} (δηλ. νέες τιμές για τους συντελεστές LCAO, $c_{\lambda,i}$) και κατά συνέπεια ένα νέο πίνακα \mathbf{P} . Αυτός θα χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό νέων τιμών για τα $G_{\mu,\nu}$ που θα δώσουν νέες τιμές στα $F_{\mu,\nu}$ ενώ μία νέα διαγωνοποίηση του \mathbf{F} θα δώσει άλλο πίνακα \mathbf{C} , κ.ο.κ..

Η παραπάνω κυκλική διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου φθάσουμε σε αυτο-συνέπεια, δηλαδή έως ότου δύο διαδοχικοί κύκλοι υπολογισμών (που ονομάζονται κύκλοι SCF) να δώσουν τα ίδια αποτελέσματα. Στη περίπτωση αυτή, λέγομεν ότι το αυτό-συνεπές πεδίο έχει συγκλίνει, και έχει δώσει μια λύση για τη μοριακή κυματοσυνάρτηση, μέσα στα πλαίσια της θεωρίας των Μοριακών Τροχιακών.





Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (1/1)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

1. Attila Szabo, Neil S.Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, 1996.
2. Frank Weinhold, Clark Landis, *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor - Acceptor Perspective*, Cambridge Univeristy Press, 2005.
3. Peter Atkins - Julio De Paula, *Φυσικοχημεία*, Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας-Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης (2014).
4. Π. Καραφίλογλου, *Παραδόσεις και ασκήσεις του μαθήματος «Κβαντοχημικοί Υπολογισμοί»*, Εκδόσεις Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη 2010.



Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. Καραφίλογλου Παντελεήμων. «Αρχές Κβαντικής Χημείας και Φασματοσκοπίας. LCAO - Εξισώσεις Roothaan-Hartree-Fock-Αυτοσυνεπές πεδίο». Έκδοση: 1.0. Θεσσαλονίκη 2015. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:
<http://eclass.auth.gr/courses/OCRS424/>



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά - Μη Εμπορική Χρήση - Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

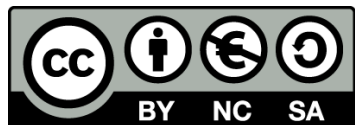
[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>





Τέλος ενότητας

Επεξεργασία: Ιππολύτη Γκουντενούδη - Εσκιτζή
Θεσσαλονίκη, Ιούλιος 2015



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ