ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

I. Αρχή των παραλλαγών (ή συνεχών μεταβολών)

Τό θεμελιώδες πρόβλημα της κβαντικής φυσικοχημείας είναι η επίλυση της εξισώσεως Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \qquad (1)$$

Όπως ήδη έχουμε αναφέρει η εξ. (1) δέν λύεται ακριβώς παρά σέ ελάχιστες των περιπτώσεων. Τό πλέον "πολύπλοκο" πρόβλημα του οποίου μπορούμε νά πούμε ότι έχουμε ακριβείς λύσεις είναι τό μονοηλεκτρονικό σύστημα H_2^+ (μέ τήν επιβολή της συνθήκης Born-Oppenheimer). Άρα είναι προφανές ότι πρέπει νά καταφύγουμε σέ προσεγγιστικές τεχνικές γιά τήν επίλυση της (1). Μία από τις πλέον ισχυρές μεθόδους μέσω της οποίας επιτυγχάνεται προσεγγιστική αναπαράσταση είναι καί η μέθοδος των παραλλαγών. Τό θεώρημα των παραλλαγών μας λέει ότι

"Εάν Φ είναι συνάρτηση η οποία ικανοποιεί τις οριακές συνθήκες του προβλήματος καθώς καί συνθήκες συμμετρίας, τότε η ποσότητα

$$\mathcal{E} = \frac{\langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle}{\langle\Phi|\Phi\rangle} \qquad (2)$$

είναι μεγαλύτερη ή τό πολύ ίση μέ τήν E_0 τήν θεμελιώδη ιδιοτιμή ενεργείας του συστήματος"

Απόδειξη: Ο τελεστής $\hat{H}$ είναι Ερμιτιανός, άρα μπορούμε νά θεωρήσουμε τήν ύπαρξη πλήρους συνόλου συναρτήσεων

$\{\varphi_\mu\}_{\mu=0}^{\infty}$ όπου

$$\hat{\mathcal{H}}\varphi_\mu = E_\mu \varphi_\mu .$$

Λόγω πληρότητος τού συνόλου $\{\varphi_\mu\}_\mu$ ή Φ γράφεται

$$\Phi = \sum_{\mu=0}^{\infty} c_\mu \varphi_\mu \qquad (3)$$

Αντικαθιστώντας τήν (3) στήν (2) παίρνομε

$$\mathcal{E} = \frac{\left\langle \sum_{\mu=0}^{\infty} c_\mu \varphi_\mu \middle| \hat{\mathcal{H}} \middle| \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu \varphi_\nu \right\rangle}{\left\langle \sum_{\mu} c_\mu \varphi_\mu \middle| \sum_{\nu} c_\nu \varphi_\nu \right\rangle} = \frac{\sum_{\mu,\nu}^{\infty} c_\mu^* c_\nu \langle \varphi_\mu | \hat{\mathcal{H}} | \varphi_\nu \rangle}{\sum_{\mu,\nu} c_\mu^* c_\nu \langle \varphi_\mu | \varphi_\nu \rangle}$$

$$= \frac{\sum_{\mu,\nu}^{\infty} c_\mu^* c_\nu E_\nu \langle \varphi_\mu | \varphi_\nu \rangle}{\sum_{\mu,\nu} c_\mu^* c_\nu \langle \varphi_\mu | \varphi_\nu \rangle} = \frac{\sum_{\mu,\nu}^{\infty} c_\mu^* c_\nu E_\nu \delta_{\mu\nu}}{\sum_{\mu,\nu} c_\mu^* c_\nu \delta_{\mu\nu}} = \frac{\sum_{\mu=0}^{\infty} |c_\mu|^2 E_\mu}{\sum_{\mu=0} |c_\mu|^2}$$

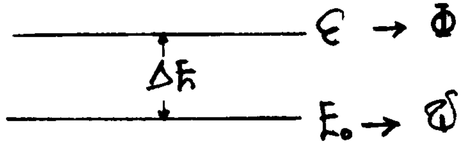
Εάν καί από τά δύο μέλη της εξισώσεως αυτής αφαιρέσουμε τήν ποσότητα E_0, τότε

$$\mathcal{E} - E_0 = \frac{\sum_{\mu=0}^{\infty} |c_\mu|^2 (E_\mu - E_0)}{\sum_{\mu=0} |c_\mu|^2}$$

Καί επειδή εξ' υποθέσεως ή E_0 είναι ή θεμελιώδης ενεργειακή κατάστασις ότι $E_\mu \geq E_0$ (ή ισότης ισχύει στήν περίπτωση όπου $\mu=0$) τό δεξί μέλος της προηγουμένης εξισώσεως είναι πάντοτε μή αρνητικό, άρα

$$\underline{\mathcal{E} \geq E_0} \qquad (4)$$

Διαγραμματικώς έχομε



Ἀπό τό διάγραμμα φαίνεται ὅτι ἡ ὑπολογιζομένη μέσω τῆς προσεγγιστικῆς συναρτήσεως Φ ἐνέργεια $\mathcal{E}$ προσεγγίζει τήν E_0 ἐκ τῶν ἄνω καί τείνει νά συμπέσει μέ αὐτήν, $\Delta E \to 0$, καθώς ἡ Φ τείνει πρός τήν Ψ. Ἡ διαφορετικά, $\Psi = \Phi + \chi$ καί $E_0 = \mathcal{E} - \Delta E$ · καθώς $\Phi \to \Psi$, $\chi \to 0$ καί $\Delta E \to 0$ ἄρα $\mathcal{E} \to E_0$.

Ἄς δοῦμε κατ' ἀρχάς ἕνα παράδειγμα. Θά θεωρήσουμε τό ἁπλό πρόβλημα τοῦ μονοδιάστατου φρέατος δυναμικοῦ τοῦ ὁποίου ξέρουμε τίς λύσεις. Γνωρίζουμε ὅτι ἡ ἀκριβής συνάρτησις $\Psi(x)$ μηδενίζεται στά δύο ἄκρα τοῦ φρέατος, δηλ. $\Psi(L)=\Psi(0)=0$ (σ. 9), δέν ὑπάρχει ἄλλος περιορισμός. Ἔστω λοιπόν ὅτι ἡ προσεγγιστική συνάρτηση Φ εἶναι

$$\Phi = x(L-x) \qquad (5)$$

Προφανῶς ἡ (5) τηρεῖ τίς ὁριακές συνθῆκες. Ὑπολογίζουμε τώρα τήν παράσταση (2)

$$\langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle = \int_0^L dx\, \Phi^* \mathcal{H} \Phi = \int_0^L dx\, x(L-x)\left(\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right)x(L-x)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\int_0^L dx\, x(L-x)\frac{d^2}{dx^2}x(L-x) = \frac{\hbar^2 L^3}{6m}$$

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = \int_0^L dx\, \Phi^* \Phi = \int_0^L dx\, x^2 (L-x)^2 = \frac{L^5}{30} \,.$$ Ἄρα

$$\mathcal{E} = \frac{\langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \frac{5h^2}{4\pi^2 L^2 m} = \frac{10}{\pi^2}\frac{h^2}{8mL^2} = 1.013\,\frac{h^2}{8mL^2} \qquad (6)$$

Ἡ θεμελιώδης ἐνέργεια τοῦ σωματιδίου στό φρέαρ δυναμικοῦ εἶναι (σ. 10, ἐξ. (15)) $E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} \equiv E_0$

Σύγκρισις τῆς τελευταίας μέ τήν (6) μᾶς λέει ὅτι $\mathcal{E} > E_0$ σύμφωνα μέ τό θεώρημα παραλλαγῶν καί ὅτι ἡ ἐνέργεια $\mathcal{E}$ εἶναι πολύ κοντά στήν θεμελιώδη: Τό ἐπί τοῖς ἑκατόν σφάλμα εἶναι

$$\frac{\mathcal{E}-E_0}{E_0}\times 100 = \frac{1.013-1}{1}\times 100 = 1.3\%$$

Παρατηροῦμε ἐντυπωσιακή προσέγγιση. Ἡ πραγματική συνάρτησις (8) εἶναι ἡμιτονοειδής καί δέν φαίνεται νά ἔχει καί μεγάλη σχέση μέ τήν ϕ, ἐξ. (5), γιατί αὐτή ἡ ἀριθμητική ἐπιτυχία ὡς πρός τήν ἐνέργεια; Οἱ λόγοι εἶναι δύο ἕνας τοῦ εἴδους τοῦ προβλήματος τό ὁποῖο διαλέξαμε καί ὁ ἄλλος γενικός. Ὁ γενικός λόγος εἶναι ὅτι ἡ ὑπολογιζομένη ἐνέργεια εἶναι 2ας προσεγγιστικῆς τάξεως ἐάν ἡ συνάρτησις εἶναι 1ης· αὐτό θά τό δείξουμε τώρα ἀμέσως. Ἡ μέ διαφορετικά λόγια ἡ ἐνέργεια δέν εἶναι εὐαίσθητο κριτήριο ὡς πρός τήν συνάρτηση, καί κακή συνάρτηση δίνει σχετικά καλές ἐνέργειες, ἀλλά φυσικά ἡ συνάρτησις αὐτή ὑπολογίζει λάθος ἄλλες ἰδιότητες τοῦ συστήματος, π.χ. ἠλεκτρική διπολική ροπή $\vec{\mu}$. Ὁ εἰδικός λόγος εἶναι ὅτι λίγο πολύ στό πρόβλημα αὐτό καί γιά τήν θεμελιώδη κατάσταση ἡ συνάρτησις καθορίζεται ἀπό τίς ὁριακές συνθῆκες· ἐπειδή οἱ ὁριακές μας συνθῆκες ἱκανοποιοῦνται ἀπό τήν ϕ ἡ ἐνέργεια ὑπολογίζεται πολύ καλά.

Ἡ μέθοδος τῶν παραλλαγῶν εἶναι γενικῶς πολύ ἰσχυρή καί συστηματική εἶναι ἡ τεχνική ἡ ὁποία χρησιμοποιεῖται σήμερα στούς μοριακούς ὑπολογισμούς. Ὅπως μέ τόν τρόπο πού παρουσιάσαμε ἐδῶ ἔχει τό μειονέκτημα ὅτι μᾶς πληροφορεῖ μόνον γιά τήν θεμελιώδη ἐνεργειακή κατάσταση καί θεμελιώδη κυματοσυνάρτηση.

Ἂς δοῦμε πῶς μποροῦμε νά προεκτείνουμε τήν τεχνική τῶν παραγράφων καί νά ὑπολογίσουμε προσεγγιστικῶς τήν πρώτη π.χ. διηγερμένη κατάσταση. Ἔστω ὅτι ἀριθμοῦμε τίς στάσιμες καταστάσεις τοῦ συστήματος ὡς 0, 1, 2, 3… μέ αὐξανόμενη ἐνέργεια, δηλ. $E_0 \leq E_1 \leq E_2, \ldots$ καί ἔστω Φ ἡ προσεγγιστική συνάρτηση. Ὁρίζουμε τό ὁλοκλήρωμα

$$I_1 = \int d\tau\, \Phi^* (\hat{H} - E_1)\Phi \qquad (7)$$

Ὑποθέτουμε ἐπίσης ὅτι ἡ Φ εἶναι κανονικοποιημένη, $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$ καί ὅτι τηρεῖ τίς ὁριακές συνθῆκες τοῦ προβλήματος. Ὅπως καί προηγουμένως γράφουμε

$$\Phi = \sum_{\mu} c_\mu \psi_\mu \quad \text{ὅπου} \quad \hat{H}\psi_\mu = E_\mu \psi_\mu \qquad (8)$$

Ἡ (7) λόγω τῆς (8) γίνεται

$$I_1 = \sum_{\mu}\sum_{\nu} c_\mu^* c_\nu \langle \psi_\mu | (\hat{H} - E_1) | \psi_\nu \rangle = \sum_{\mu}\sum_{\nu} c_\mu^* c_\nu \langle \psi_\mu | E_\mu - E_1 | \psi_\nu \rangle$$

$$= \sum_{\mu}\sum_{\nu} c_\mu^* c_\nu (E_\mu - E_1)\delta_{\mu\nu} = \sum_{\mu=0}^{\infty} |c_\mu|^2 (E_\mu - E_1), \quad \text{ἤ}$$

$$I_1 = |c_0|^2 (E_0 - E_1) + |c_1|^2 \underbrace{\cancel{(E_1 - E_1)}}_{0} + |c_2|^2 (E_2 - E_1) + \cdots \qquad (9)$$

Παρατηροῦμε ὅτι ὅλοι οἱ ὅροι τῆς προηγουμένης ἐκφράσεως εἶναι θετικοί ἐκτός τοῦ πρώτου ὁ ὁποῖος εἶναι ἀρνητικός διότι $E_0 \leq E_1$. Λόγω τοῦ πρώτου ὅρου δέν γνωρίζουμε τό πρόσημο τοῦ ὁλοκληρώματος I_1. Ἔχουμε ὅμως λόγω τῆς (8) ὅτι $c_j = \langle \psi_j | \Phi \rangle$, ἄρα $c_0 = \langle \psi_0 | \Phi \rangle$. Ἐάν τώρα $c_0 = 0$, δηλ. ἡ ἀπό δοκιμήν (προσεγγιστική) Φ εἶναι ὀρθογωνική ὡς πρός τήν θεμελιώδη ψ_0 τοῦ συστήματος, τότε ὁ πρῶτος ὅρος τῆς σχέσ

(9) εἶναι μηδέν καί $I_1 \geq 0$ ἤ

$$\langle\Phi|\hat{H}-E_1|\Phi\rangle \geq 0 \Rightarrow \langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle \geq E_1 \qquad (10)$$

Ἐπαναλαμβάνουμε ὅτι ἡ (10) ἰσχύει μέ τήν προϋπόθεση ὅτι ἡ σειρά (8) δέν περιέχει τήν Ψ_0 ἐπίσης ὅτι $\langle\Phi|\Phi\rangle=1$. Μέ τόν τρόπο αὐτό ἐπιτυγχάνουμε ἄνω ὅριο τῆς ἐνεργείας τῆς πρώτης διηγερμένης καταστάσεως E_1. Παραμένει ὅμως τό ἐρώτημα πῶς μποροῦμε νά ἐγγυηθοῦμε τήν συνθήκη ὀρθογωνιότητος $\langle\Psi_0|\Phi\rangle=0$; Τό κριτήριον αὐτό τῆς ὀρθογωνιότητος ἱκανοποιεῖται πολλές φορές λόγω συμμετρίας, ἀνεξαρτήτως ἄν γνωρίζουμε ἤ ὄχι τήν Ψ_0. Π.χ. στήν περίπτωση μονοδιαστάτου προβλήματος ὅπου τό δυναμικό εἶναι συνάρτησις ἀρτία (ἁρμονικός ταλαντωτής π.χ.). Στήν περίπτωση αὐτή ἡ θεμελιώδης κυματοσυνάρτησις εἶναι ἀρτία, ἐνῶ ἡ πρώτη διηγερμένη περιττή. Ἄρα γνωρίζουμε ὅτι ἐάν διαλέξουμε πρός δοκιμήν συνάρτηση Φ περιττή, τότε $\langle\Psi_0|\Phi\rangle=0$.

Τό προηγούμενο ἀποτέλεσμα προεκτείνεται καί σέ ὑψηλότερες ἐνεργειακές καταστάσεις ἐκτός ἀπό τήν 1η διηγερμένη:

$$\langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle \geq E_{k+1} \quad \text{ἐάν} \quad \langle\Psi_j|\Phi\rangle = 0, \; j=0,1,2,\dots k.$$

$$\langle\Phi|\Phi\rangle=1.$$

Ἡ ἀπόδειξις εἶναι προφανής.

Ἀναφέραμε ἤδη ὅτι ἡ ἐνέργεια ἡ ὁποία ὑπολογίζεται βάσει τῆς Φ δέν ἀντανακλᾶ στήν ποιότητα τῆς Φ. Θά δείξουμε τώρα ὅτι ἐάν προσεγγιστική συνάρτησις Φ διαφέρει ἀπό τήν ἀκριβῆ θεμελιώδη Ψ_0 κατά μικρή ποσότητα τῆς τάξεως ϵ τότε ἡ ἐνέργεια διαφέρει ἀπό τήν E_0 κατά ποσότητα τῆς τάξεως ϵ^2.

Ἔστω
$$\Phi = \Psi_0 + \epsilon\chi \qquad (11)$$

Ἀντικαθιστοῦμε τὴν (11) στὴν (2),

$$\mathcal{E} = \frac{\langle \psi_0 + \epsilon\chi | \hat{\mathcal{H}} | \psi_0 + \epsilon\chi \rangle}{\langle \psi_0 + \epsilon\chi | \psi_0 + \epsilon\chi \rangle} =$$

$$= \frac{\langle \psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \psi_0 \rangle + \epsilon \langle \chi | \hat{\mathcal{H}} | \psi_0 \rangle + \epsilon \langle \psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \chi \rangle + \epsilon^2 \langle \chi | \hat{\mathcal{H}} | \chi \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle + \epsilon \langle \chi | \psi_0 \rangle + \epsilon \langle \psi_0 | \chi \rangle + \epsilon^2 \langle \chi | \chi \rangle}, \text{ ἤ}$$

$$\left\{ \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle + \epsilon \langle \psi_0 | \chi \rangle + \epsilon \langle \chi | \psi_0 \rangle + \epsilon^2 \langle \chi | \chi \rangle \right\} \mathcal{E}$$

$$= \langle \psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \psi_0 \rangle + \epsilon \langle \psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \chi \rangle + \epsilon \langle \chi | \hat{\mathcal{H}} | \psi_0 \rangle + \epsilon^2 \langle \chi | \hat{\mathcal{H}} | \chi \rangle \tag{12}$$

Ὑποθέτουμε τώρα ὅτι ἡ $\mathcal{E}$ μπορεῖ νὰ ἀναπτυχθῆ σὲ σειρὰ ὡς πρὸς ϵ, δηλ.

$$\mathcal{E} = E_0 + \epsilon E^{(1)} + \epsilon^2 E^{(2)} \tag{13}$$

Οἱ ἐνέργειες $E^{(1)}$, $E^{(2)}$ ἀναφέρονται σὲ διορθώσεις 1ης καὶ 2ας τάξεως ἀντιστοίχως. Προφανῶς ἡ διόρθωση 2ας τάξεως $E^{(2)}$ εἶναι σημαντικὰ μικρότερη τῆς διορθώσεως $E^{(1)}$. Ἀντικαθιστοῦμε τώρα τὴν (13) στὴν (12) καὶ μετὰ τὶς πράξεις παίρνουμε

$$E_0 \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle + \epsilon \left\{ E_0 \langle \psi_0 | \chi \rangle + E_0 \langle \chi | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle E^{(1)} \right\}$$

$$+ \epsilon^2 \left\{ \langle \chi | \chi \rangle E_0 + \langle \psi_0 | \chi \rangle E^{(1)} + \langle \chi | \psi_0 \rangle E^{(1)} + \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle E^{(2)} \right\} + O(\epsilon^3)$$

$$= \langle \psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \psi_0 \rangle + \epsilon \left\{ \langle \psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \chi \rangle + \langle \chi | \hat{\mathcal{H}} | \psi_0 \rangle \right\} + \epsilon^2 \langle \chi | \hat{\mathcal{H}} | \chi \rangle \tag{14}$$

ὅπου $O(\epsilon^3)$ σημαίνει ὅρους τάξεως ϵ^3 καὶ πάνω. Ἐξισώνοντας τώρα ὅρους τῆς αὐτῆς ὡς πρὸς ϵ τάξεως στὴν (14) παίρνουμε :

$$\langle \Psi_0|\Psi_0\rangle E_0 = \langle \Psi_0|\hat{H}^0|\Psi_0\rangle$$

η οποία δεν μας παρέχει τίποτα καινούργιο. Τώρα

$$E_0\langle \Psi_0|\chi\rangle + E_0\langle \chi|\Psi_0\rangle + \langle \Psi_0|\Psi_0\rangle E^{(1)} = \langle \Psi_0|\hat{H}^0|\chi\rangle + \langle \chi|\hat{H}^0|\Psi_0\rangle \quad (15)$$

Αλλά $\langle \Psi_0|\hat{H}^0|\chi\rangle = E_0\langle \Psi_0|\chi\rangle$ και $\langle \chi|\hat{H}^0|\Psi_0\rangle = E_0\langle \chi|\Psi_0\rangle$, άρα η (15) γίνεται

$$\langle \Psi_0|\Psi_0\rangle E^{(1)} = 0 \Rightarrow \underline{E^{(1)} = 0} \quad (16)$$

Λόγω της (16) η (13) γράφεται

$$\underline{\mathcal{E} = E_0 + \epsilon^2 E^{(2)}} \quad (17)$$

Η (17) μας λέει ότι η $\mathcal{E}$ δεν περιέχει όρους ανάλογους της ϵ όπως η Φ (εξ. (11)) και έτσι επιβεβαιώνεται η προηγούμενη πρότασίς μας ως προς τις τάξεις μεγέθους. Τώρα από την (14) εξισώνοντας όρους ως προς ϵ^2 και λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι $E^{(1)}=0$ παίρνουμε

$$E_0\langle \chi|\chi\rangle + E^{(2)}\langle \Psi_0|\Psi_0\rangle = \langle \chi|\hat{H}^0|\chi\rangle$$

ή

$$E^{(2)}\langle \Psi_0|\Psi_0\rangle = \langle \chi|\hat{H}^0 - E_0|\chi\rangle$$

Χρησιμοποιώντας την τελευταία και με την προϋπόθεση ότι η Ψ_0 είναι κανονικοποιημένη η (17) γράφεται

$$\underline{\mathcal{E} = E_0 + \epsilon^2\langle \chi|(\hat{H}^0 - E_0)|\chi\rangle} \quad (18)$$

Η χ βρίσκεται χρησιμοποιώντας το πλήρες σύνολο $\{\Psi_n\}$, όπου $\hat{H}^0\Psi_n = E_n\Psi_n$

$$\chi = \sum_m a_m \Phi_m \text{ , ἄρα}$$

$$E^{(2)} = \langle \chi | (\hat{H} - E_0) | \chi \rangle = \sum_m |a_m|^2 (E_m - E_0)$$

καί ἐπειδή $E_m \geq E_0$, $E^{(2)} \geq 0$, ἄρα

ἀπό τήν (47) ἔχουμε ὅτι $\mathcal{E} \geq E_0$, δηλ. ἐπιβεβαιώσαμε καί πάλι τό θεώρημα παραλλαγῶν.
Γιά τήν ποσότητα t ἀπό τόν Eckart (C. Eckart, Phys. Rev. 36, 878 (1930)) ἔχει παραχθεῖ περιορισμός γιά τήν χαμηλότερη ἰδιοτιμή

$$t^2 \leq \frac{\mathcal{E} - E_0}{E_2 - E_1} .$$

Γραμμική μέθοδος παραλλαγῶν

Εἴδαμε ὅτι μποροῦμε νά βελτιστοποιήσουμε κάποια συνάρτηση Φ ὡς προσέγγιση τῆς ἀκριβοῦς Ψ καί ἀπό ὁρισμένους περιορισμούς. Τό ἐρώτημα ὅμως παραμένει, πῶς διαλέγουμε τήν Φ καί πῶς τήν βελτιώνουμε· τό ἐρώτημα ἀρχικῆς ἐπιλογῆς τῆς Φ καί βελτιώσεώς της εἶναι ἰδιαίτερα ἐπιτακτικό στά πολυηλεκτρονικά συστήματα. Ἡ μέθοδος τήν ὁποία θά ἐξετάσουμε ἔχει τελείως γενικό χαρακτῆρα.
Ἔστω σύνολο συναρτήσεων $\{\varphi_\mu\}_{\mu=1}^{N}$, μέ τήν δυνατότητα τό N ν' αὐξάνει ἀπεριορίστως ἐάν θέλουμε. Οἱ συναρτήσεις $\{\varphi_\mu\}$ θεωροῦνται γνωστές (ἀνήκουν σέ γνωστό σύνολο συναρτήσεων, π.χ. συναρτήσεις Fourier, Gauss, Slater, κ.τ.λ.) καί ἔχουν ὁρισμένες μαθηματικές ἰδιότητες καί περιορισμούς οἱ ὁποῖοι ἐξαρτῶνται ἀπό τήν φυσική τοῦ προβλήματος. Στό σημεῖο αὐτό

θά ζητήσουμε οἱ $\{\varphi_\mu\}$ νά προέρχονται ἀπό πλῆρες σύνολο συναρτήσεων καί ἐπί πλέον

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \qquad (19)$$

Ἡ (19) οὐσιαστικά μᾶς λέει ὅτι οἱ συναρτήσεις $\{\varphi_\mu\}$ εἶναι γραμμικῶς ἀνεξάρτητες. Ὑποθέτουμε τώρα ὅτι

$$\Phi = \sum_{\mu=1}^{N} c_\mu \varphi_\mu \qquad (20)$$

ὅπου $\{c_\mu\}$ πραγματικοί, πρός <u>προσδιορισμόν</u> παράμετροι. Ἄρα

$$\mathcal{E}(c_1, c_2, \dots c_N) = \frac{\langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \frac{\sum_{\mu,\nu}^{N} c_\mu c_\nu \langle \varphi_\mu | \hat{\mathcal{H}} | \varphi_\nu \rangle}{\sum_{\mu,\nu} c_\mu c_\nu \underbrace{\langle \varphi_\mu | \varphi_\nu \rangle}_{\delta_{\mu\nu},\ \text{ἐξ. } (19)}}$$

$$= \frac{\sum_{\mu,\nu} c_\mu c_\nu H_{\mu\nu}}{\sum_{\mu=1}^{N} c_\mu^2} \qquad (21) \qquad \text{ὅπου} \quad H_{\mu\nu} = \langle \varphi_\mu | \hat{\mathcal{H}} | \varphi_\nu \rangle$$

Οἱ συναρτήσεις $\{\varphi_\mu\}$ εἶναι γνωστές, ἄρα οἱ ποσότητες $H_{\mu\nu}$ μποροῦν νά ὑπολογισθοῦν· οἱ ἄγνωστοι στό πρόβλημά μας εἶναι οἱ παράμετροι $\{c_\mu\}_\mu^N$. Ἐάν αὐτοί προσδιορισθοῦν αὐτομάτως ἡ συνάρτησις Φ εἶναι γνωστή. Σκοπός μας λοιπόν εἶναι ὁ προσδιορισμός τῶν $\{c_\mu\}$ μέ τέτοιο τρόπο ὥστε ἡ $\mathcal{E}$ νά εἶναι βέλτιστη καί ἑπομένως, σύμφωνα μέ τό θεώρημα παραλλαγῶν ἡ Φ θά εἶναι βέλτιστη. Καλοῦμε

$$\sum_{\mu,\nu}^{N} c_\mu c_\nu H_{\mu\nu} = A \quad (\text{ἀριθμητής})$$

$$\sum_{\mu}^{N} c_\mu^2 = \Pi \quad (\text{παρονομαστής})$$

Ἡ (21) γράφεται

$$\mathcal{E}(c_1, c_2, \dots c_N) = \frac{A}{\Pi} \qquad (21\alpha)$$

Ἡ ἐλαχιστοποίηση (ἢ μεγιστοποίηση) τῆς $\mathcal{E}$ ἐπιτυγχάνεται ἐάν

$$d\mathcal{E}=0 \quad \rightarrow \quad d\mathcal{E} = \sum_{\mu=1}^{N} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c_\mu} dc_\mu = 0 \qquad (22)$$

Γιά νά ἰσχύη πάντοτε ἡ (22) ἀρκεῖ $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c_\kappa} = 0, \forall\, \kappa = 1,2,\dots N$.

Ἄρα

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c_\kappa} = 0 = \frac{\partial}{\partial c_\kappa}\left(A/\Pi\right) = \frac{\Pi \frac{\partial A}{\partial c_\kappa} - A \frac{\partial \Pi}{\partial c_\kappa}}{\Pi^2}, \quad \kappa = 1,2\dots N$$

καί ἐπειδή $\Pi^2 \neq 0$

$$\frac{\partial A}{\partial c_\kappa} - \frac{A}{\Pi}\frac{\partial \Pi}{\partial c_\kappa} = 0, \text{ ἢ λόγω τῆς (21α)}$$

$$\frac{\partial A}{\partial c_\kappa} - \mathcal{E}\frac{\partial \Pi}{\partial c_\kappa} = 0, \quad \kappa = 1,2\dots N \qquad (23)$$

Ὑπολογίζουμε τώρα τίς ποσότητες $\frac{\partial A}{\partial c_\kappa}, \frac{\partial \Pi}{\partial c_\kappa}$:

$$\frac{\partial A}{\partial c_\kappa} = \frac{\partial}{\partial c_\kappa} \sum_{\mu,\nu}^{N} c_\mu c_\nu H_{\mu\nu} = \sum_{\mu,\nu} \left(c_\mu \delta_{\nu\kappa} + c_\nu \delta_{\mu\kappa}\right) H_{\mu\nu}$$

$$= \sum_{\mu=1}^{N} c_\mu H_{\mu\kappa} + \sum_{\nu=1}^{N} c_\nu H_{\nu\kappa} = 2\sum_{\mu=1}^{N} c_\mu H_{\mu\kappa} \qquad (24)$$

$$\frac{\partial \Pi}{\partial c_\kappa} = \frac{\partial}{\partial c_\kappa}\sum_{\mu=1}^{N} c_\mu c_\mu = \sum_{\mu=1}^{N}\left(c_\mu \delta_{\mu\kappa} + c_\mu \delta_{\mu\kappa}\right) = 2c_\kappa \qquad (25)$$

Συνδυασμός τῶν (23), (24) καί (25) μᾶς δίνει

$$\cancel{2}\sum_{\mu=1}^{N} c_\mu H_{\mu\kappa} - \mathcal{E}\,\cancel{2}c_\kappa = 0, \quad \kappa = 1,2\dots N$$

ἢ

$$\sum_{\mu=1}^{N}\left(H_{\mu\kappa} - \delta_{\mu\kappa}\mathcal{E}\right)c_\mu = 0, \quad \kappa = 1,2\dots N \qquad (26)$$

Οἱ ἐξισώσεις (26) ἀποτελοῦν ὁμογενές σύστημα N ἐξισώσεων μέ N ἀγνώστους, τούς $\{c_\mu\}_\mu^N$ ἢ μᾶλλον μέ N [illegible] ἀγνώστων. C (vide infra). Γιά λόγους σαφήνειας ἀντιπροσσουμε λεπτομερῶς τίς (26):

$$
\begin{aligned}
(H_{11}-\mathcal{E})c_1 + H_{12}c_2 + H_{13}c_3 + \cdots + H_{1N}c_N &= 0\\
H_{21}c_1 + (H_{22}-\mathcal{E})c_2 + H_{23}c_3 + \cdots + H_{2N}c_N &= 0\\
H_{31}c_1 + H_{32}c_2 + (H_{33}-\mathcal{E})c_3 + \cdots + H_{3N}c_N &= 0\\
&\ \vdots\\
H_{N1}c_1 + H_{N2}c_2 + H_{N3}c_3 + \cdots + (H_{NN}-\mathcal{E})c_N &= 0
\end{aligned}
\qquad (26\alpha)
$$

Ἐπαναλαμβάνουμε: οἱ (26α) ἀποτελοῦν ὁμογενές σύστημα N+1 ἐξισώσεων μέ N+1 "ἄγνωστα" ἀγνώστων· οἱ ποσότητες $\{H_{\mu\nu}\}_{\mu\nu}^{N}$ εἶναι ὅπως ἤδη ἔχουμε πῆ γνωστές διότι οἱ $\{\varphi_\mu\}_\mu^N$ εἶναι γνωστές. Ἡ ἀναγκαία καί ἱκανή συνθήκη ἐπιλύσεως τοῦ συστήματος (26α) (ἤ (26)) εἶναι ἡ "ὁρίζουσα τῶν συντελεστῶν τῶν ἀγνώστων νά εἶναι μηδέν", δηλ.

$$
\begin{vmatrix}
(H_{11}-\mathcal{E}) & H_{12} & H_{13} \cdots & H_{1N}\\
H_{21} & (H_{22}-\mathcal{E}) & H_{23} \cdots & H_{2N}\\
H_{31} & H_{32} & (H_{33}-\mathcal{E}) \cdots & H_{3N}\\
\vdots & & & \\
H_{N1} & H_{N2} & H_{N3} \cdots & (H_{NN}-\mathcal{E})
\end{vmatrix} = 0 \qquad (27)
$$

Ἡ ὁρίζουσα (27) ὀνομάζεται καί "σεκουλαρική" ὁρίζουσα (ὁ ὅρος προέρχεται ἀπό τήν Οὐράνιο μηχανική). Τώρα, ἀνάπτυξις τῆς (27) μᾶς δίνει ἐξίσωση βαθμοῦ N ὡς πρός $\mathcal{E}$ τῆς μορφῆς

$$
\mathcal{E}^N + f_1(H_{\mu\nu})\mathcal{E}^{N-1} + f_2(H_{\mu\nu})\mathcal{E}^{N-2} + \cdots + f_{N-1}(H_{\mu\nu})\mathcal{E} + f_N(H_{\mu\nu}) = 0 \qquad (28)
$$

ὅπου $f_j(H_{\mu\nu}),\ j=1,\dots N$ γνωστές συναρτήσεις τῶν ποσοτήτων $H_{\mu\nu}$, δηλ. ἀριθμοί. Ἐπίλυσις τῆς (28) μᾶς παρέχει N <u>πραγματικές</u> ρίζες (πραγματικές διότι ὁ τελεστής

$\hat{H}$ εἶναι Ἑρμιτιανός) τίς ὁποῖες κατατάσσουμε κατ' αὔξουσα σειρά:

$$\mathcal{E}_0 \leq \mathcal{E}_1 \leq \mathcal{E}_2 \leq \cdots \leq \mathcal{E}_{N-1} \leq \mathcal{E}_N \qquad (29)$$

Ἡ $\mathcal{E}_0$ εἶναι ἡ κατά προσέγγισιν θεμελιώδης καί βέβαια $\mathcal{E}_0 \geq E_0$ σύμφωνα μέ τό θεώρημα παρεμβολῶν. Τώρα γιά κάθε $\mathcal{E}$ ἀπό τό σύστημα (26a) προκύπτει ἕνα "σύνολο" συντελεστῶν C. Δηλ. ἄς ὑποθέσουμε ὅτι χρησιμοποιοῦμε τήν σειρά $\mathcal{E}_j$ $(j=0,\dots N)$ στίς ἐξ. (26α)· τότε ὅλα εἶναι γνωστά στό σύστημα αὐτό ἐκτός ἀπό τούς συντελεστές C, τούς ὁποίους τώρα ὀνομάζουμε $c_{1j}, c_{2j}, c_{3j}, \dots c_{Nj}$. Ὁ δεύτερος δείκτης καθορίζει τήν πηγή προελεύσεως τῶν συντελεστῶν, τήν ἐνέργεια $\mathcal{E}_j$: Ἐπίλυσις τοῦ συστήματος μᾶς δίνει τούς ἄγνωστους συντελεστές. Μέ σύμβολα:

$$\left.\begin{array}{lcl}
\mathcal{E}_0 & \rightarrow & c_{10}, c_{20}, c_{30}, \dots c_{N0} \\
\mathcal{E}_1 & \rightarrow & c_{11}, c_{21}, c_{31}, \dots c_{N1} \\
\mathcal{E}_2 & \rightarrow & c_{12}, c_{22}, c_{32}, \dots c_{N2} \\
\vdots & & \\
\mathcal{E}_N & \rightarrow & c_{1N}, c_{2N}, c_{3N}, \dots c_{NN}
\end{array}\right\} \qquad (30)$$

Ἀπό τήν στιγμή πού ἕνα σύνολο συντελεστῶν c, π.χ. $\{c_{j0}\}_{j1}^{N}$ εἶναι γνωστό μέσω τῆς (20) εἶναι γνωστή ἡ ἀντίστοιχη προσεγγιστική συνάρτησις. Μᾶς ἐνδιαφέρει π.χ. ἡ θεμελιώδης κατάστασις τοῦ συστήματος, μᾶς ἐνδιαφέρει δηλ. κατ' ἀρχάς τό ζεῦγος $\Phi_0, \mathcal{E}_0$. Τό $\mathcal{E}_0$ προσδιορίζεται ἀμέσως καί ἐν συνεχείᾳ ἀντικατάστασις στήν (20) τῶν c_{j0} μᾶς δίνει τήν Φ_0:

$$\Phi_0 = \sum_{j=1}^{N} c_{j0}\varphi_j \qquad \left(= \vec{c}_0 \vec{\varphi}\right) \qquad (31)$$

Μέ γνωστή πλέον τήν Φ_0 (τήν προσεγγιστική συνάρτηση τῆς θεμεμιώδους κατασκευάσεως) προσδιορίζομε σύμφωνα μέ τούς κανόνες τῆς κβαντικῆς θεωρίας τά διάφορα συστήματα πού μᾶς ενδιαφέρουν.

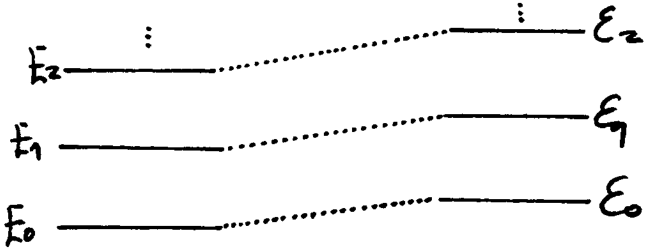
<u>Παρατηρήσεις</u> (α) Ἡ ἁπλή μορφή τῆς εκκοσμικῆς ορίζουσας (27) ὀφείλεται στήν παραδοχή (19), τῆς ὀρθοκανονικότητος δηλ. τῶν συναρτήσεων $\{\varphi_\mu\}_\mu$. Ἡ παραδοχή αὐτή (ἡ ὁποία στήν πραγματικότητα δέν εἶναι παραδοχή) <u>δέν</u> περιορίζει καθόλου τήν μέθοδο

(β) Εἶναι φανερό ὅτι ὅσο αὐξάνει ὁ ἀριθμός N τῶν συναρτήσεων $\{\varphi_\mu\}_\mu^N$ τόσο αὐξάνει ἡ ἀκρίβεια μέ τήν ὁποία προσεγγίζουμε τις ἀκριβεῖς λύσεις τοῦ προβλήματος. Θεωρητικῶς ἐάν $N \to \infty$, οἱ λύσεις μας συμπίπτουν μέ τις ἀκριβεῖς. Αὐτό ἀποδεικνύει τήν τεράστια ἰσχύ τῆς μεθόδου

(γ) Ἡ μέθοδος ἐφαρμόζεται σέ ὁποιοδήποτε σύστημα, ἄτομο, μόριο ἤ καί πυρήνα.

(δ) Ἡ μέθοδος ἐφαρμόζεται καί στις διηγερμένες καταστάσεις. Ἀποδεικνύεται ὅτι (J.K.L. MacDonald, Phys. Rev., <u>43</u>, 830 (1933); R.H. Young, Int. J. Quantum Chem., <u>6</u>, 596 (1972)) ὅτι οἱ προσεγγιστικές ἐνέργειες $\mathcal{E}_0, \mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \ldots$ οἱ ὁποῖες προκύπτουν ἀπό τήν ἐπίλυση τῆς (27) ἀποτελοῦν ἄνω ὅρια τῶν ἀντιστοίχων $E_0, E_1, E_2, \ldots$ οἱ ὁποῖες εἶναι καί οἱ ἀκριβεῖς. Δηλ. ἀποδεικνύεται ὅτι

$$\mathcal{E}_0 \geq E_0, \quad \mathcal{E}_1 \geq E_1, \ldots \quad \mathcal{E}_N \geq E_N, \text{ ἤ διαγραμματικῶς}$$



Μέ τόν τρόπο αὐτό οἱ ρίζες $E_1, E_2, \ldots$ μποροῦν νά θεωρηθοῦν ὡς προσεγγίσεις τῶν ἀντιστοίχων διηγερμένων καταστάσεων τῆς ἀντιστοίχου συμμετρίας.

> Ἐφαρμογές τῆς θεωρίας τῶν παραλλαγῶν θά δοῦμε λίγο ἀργότερα σέ ἀτομικά συστήματα