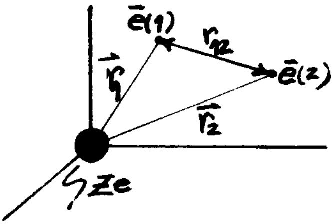
3) Θεμελιώδης κατάστασις τοῦ ἀτόμου τοῦ He

Θεωροῦμε τόν πυρῆνα ἀκίνητο ("ἄπειρον" μάζης) καί τήν ἀρχή τῶν συντεταγμένων ἐπί τοῦ πυρῆνος φορτίου Ze



$$\vec{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$$
$$\vec{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$$
$$r_{12} = \left\{ (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \right\}^{1/2}$$

Ἡ Χαμιλτωνιανή τοῦ συστήματος εἶναι

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{(1)} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{(2)} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \qquad (16)$$

Ἡ ἐξίσωσις Schrödinger εἶναι (θεμελιώδης καταστάσεως)

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi_0 = E_0\Psi_0 \qquad (17)$$

Ἄν ἀγνοήσουμε πρός στιγμή τό spin ἡ ἐξίσωσις Schrödinger ἔχει ἕξη ἀνεξάρτητες μεταβλητές, τρεῖς γιά κάθε ἠλεκτρόνιο:

$$\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) = \Psi_0(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2)$$

Λόγω τοῦ ὅρου ἀπώσεως e^2/r_{12} ἡ ἐξ. (17) δέν εἶναι δυνατόν νά διαχωρισθῆ σέ κανένα σύστημα συντεταγμένων, ἑπομένως δέν εἶναι δυνατόν νά λυθῆ ἀναλυτικῶς, ἑπομένως χρειαζόμαστε προσεγγιστικές τεχνικές. ~~Θά~~ Χρησιμοποιοῦμε κατ' ἀρχάς τήν θεωρία διαταράξεως· ἡ θεμελιώδης κατάστασις (τοῦ ἀδιατάρακτου προβλήματος) εἶναι μή ἐκφυλισμένη. Ἐπιλέγουμε

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{(1)} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{(2)} - \frac{Ze^2}{r_2} \qquad (18)$$

καί

$$\hat{\mathcal{H}}^{(1)} = \frac{e^2}{r_{12}} \qquad (19)$$

Ἀπό τήν (19) εἶναι φανερό ὅτι ἡ ἀδιατάρακτος Χαμιλτονιανή εἶναι τό ἄθροισμα δύο (ἀνεξαρτήτων) ὑδρογονοειδῶν Χαμιλτονιανῶν

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \hat{\mathcal{H}}(1) + \hat{\mathcal{H}}(2) \qquad (20)$$

μέ

$$\left.\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}(1) &= -\hbar^2/2m\,\nabla^2(1) - \frac{Ze^2}{r_1} \\ \hat{\mathcal{H}}(2) &= -\hbar^2/2m\,\nabla^2(2) - \frac{Ze^2}{r_2} \end{aligned}\right\} \qquad (21)$$

καί

Τό ἀδιατάρακτο σύστημα τό ὁποῖο περιγράφεται ἀπό τήν $\hat{\mathcal{H}}_0$, εἶναι ἄτομο Ἡλίου ὅπου τά δύο ἠλεκτρόνια δέν ἀσκοῦν δυνάμεις τό ἕνα ἐπί τοῦ ἄλλου, ἤ μποροῦμε νά ποῦμε ὅτι τό ἕνα ἠλεκτρόνιο δέν ἀντιλαμβάνεται τήν παρουσία τοῦ ἄλλου, ἤ ἀκόμη ὅτι οἱ κινήσεις τῶν δύο ἠλεκτρονίων δέν σχετίζονται μεταξύ τους. Ἐπειδή ἡ $\hat{\mathcal{H}}_0$ εἶναι ἄθροισμα Χαμιλτονιανῶν ἀνεξαρτήτων συντεταγμένων (ἐξ. (20)), συμπεραίνουμε ἀμέσως ὅτι ἡ ἀδιατάρακτος ἀνάπτυξις θά εἶναι γινόμενο ὑδρογονοειδῶν συναρτήσεων ϕ καί ἡ ἀντίστοιχος ἐνέργεια θά εἶναι ἄθροισμα ἐνεργειῶν. Ἐπειδή μᾶς ἐνδιαφέρει ἡ θεμελιώδης κατάστασις συμβολίζουμε μέ $\phi_0(1)$ καί μέ $\phi_0(2)$ τίς θεμελιώδεις καταστάσεις τοῦ ὑδρογονοειδοῦς 1 καί 2 ἀντιστοίχως. Δηλ.

$$\left.\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}(1)\phi_0(1) &= E_0(1)\phi_0(1) \\ \hat{\mathcal{H}}(2)\phi_0(2) &= E_0(2)\phi_0(2) \end{aligned}\right\} \qquad (22)$$

καί

$$\left.\begin{aligned} E_0(1) &= -\frac{Z^2e^2}{2a_0} \\ E_0(2) &= -\frac{Z^2e^2}{2a_0} \end{aligned}\right\} \qquad (23)$$

ἄρα

$$E_0^{(0)} = -Z^2 \times 2 \times \left(\frac{e^2}{2a_0}\right) \qquad (24)$$

Ἡ ποσότης $-\frac{e^2}{2a_0}$ εἶναι ἡ θεμελιώδης ἐνέργεια τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου καί ἰσοῦται μέ −13.606 eV. Ἄρα ἡ θεμελιώδης ἐνέργεια τοῦ ἀδιαταράκτου "ἀτόμου ἡλίου" ($Z=2$) εἶναι

$$E_0^{(0)} = -2^2 \times 2 \times 13.606\,\mathrm{eV} = -\underline{108.85}\,\mathrm{eV}$$

Ἡ μηδενικῆς τάξεως συνάρτησις σύμφωνα μέ τά προηγούμενα θά εἶναι

$$\Psi_0^{(0)} \equiv \Psi_{1s^2}^{(0)} = \phi_0(1)\phi_0(2) \text{ ἤ}$$

$$\Psi_{1s^2}^{(0)} = \frac{1}{\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr_1/a_0}\,\frac{1}{\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr_2/a_0}\;^{+} \qquad (25)$$

Ὁ δείκτης $1s^2$ συμβολίζει τήν ὕπαρξη δύο ἠλεκτρονίων σέ συνάρτηση τύπου s ($l=0$) (ἐπενθυμίζουμε ὅτι δέν ἔχουμε θεωρήσει τό spin· ὅπως θά δοῦμε ἀργότερα ἔχουμε τήν δυνατότητα σέ συστήματα μέ 1 ἤ 2 ἠλεκτρόνια νά θεωρήσουμε ξεχωριστά τίς συναρτήσεις spin ἀπό τίς συναρτήσεις τοῦ κανονικοῦ χώρου). Γνωρίζουμε δηλ. τήν ἀδιατάρακτη ἐνέργεια καί τίς ἀδιατάρακτες συναρτήσεις, μποροῦμε νά ἐφαρμόσουμε στό σημεῖο αὐτό τήν θεωρία διαταράξεως. Πρίν προχωρήσουμε ὅμως ἄς δοῦμε πῶς ἡ $E_0^{(0)} = -108.8\,\mathrm{eV}$ συγκρίνεται μέ τήν πειραματική τιμή ἤ μέ αὐτή ἡ ὁποία θά προέκυπτε ἀπό τήν πρόβλεψη τῆς (17). Ἤ καί ἀντίστροφα πῶς θά μπορούσαμε δίχως ὑπολογισμούς, "ποιοτικά" νά βελτιώσουμε τήν $E_0^{(0)}$. Ἡ διατάραξις $H^{(1)}$ ὀφείλεται στήν ἄπωση τῶν ἠλεκτρονίων καί προφανῶς ἡ ἀντίστοιχη ἐνέργεια εἶναι θετική. Ἐάν θεωρήσουμε ὅτι ἡ μέση κίνηση τῶν ἠλεκτρονίων καλύπτει γραμμικές ἀποστάσεις τῆς τάξεως a_0 (ἀκτίνα Bohr) τότε $\frac{e^2}{r_{12}} \sim \frac{e^2}{a_0} = 2 \times 13.6 = +27.2\,\mathrm{eV}$. Ἄρα ἀναμέγουμε πειραματική ἐνέργεια πολύ πλησιέστερα στήν τιμή $E_0^{(0)} + 27 = -109 + 27 = -82\,eV$ παρά στήν τιμή $-109\,eV$. Πράγματι ἡ πειραματική ἐνέργεια E_0 ἡ ὁποία ἀντιστοιχεῖ στό πλήρως ἰονισμένο σύστημα (He^{2+}) καί ἰσοῦται μέ τό ἄθροισμα τῶν δύο ἐνεργειῶν ἰονισμοῦ εἶναι $I_1 + I_2 = -24.6 - 54.4 = -79.0\,eV$. Τό μεγάλο σφάλμα $\sim 40\%$ τοῦ $E_0^{(0)}$ ὡς πρός τήν E_0 τό ἀναμένουμε διότι ἡ διαταραχή $\hat{H}^{(1)}$ εἶναι πολύ σημαντική.

Ἄς ὑπολογίσουμε τώρα τήν $E_0^{(1)}$. Ἔχουμε

$$E_0^{(1)} = \langle \psi_{1s^2}^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_{1s^2}^{(0)} \rangle \quad (\text{καί λόγω τῆς } (25))$$

$$= \frac{Z^6 e^2}{\pi^2 a_0^6} \int_{\varphi_1=0}^{2\pi} \int_{\varphi_2=0}^{2\pi} \int_{\theta_1=0}^{\pi} \int_{\theta_2=0}^{\pi} \int_{r_1=0}^{\infty} \int_{r_2=0}^{\infty} r_1^2 \sin\theta_1 d\theta_1 dr_1 d\varphi_1 \, r_2^2 \sin\theta_2 d\theta_2 dr_2 d\varphi_2 \, e^{-2Zr_1/a_0} \times 1/r_{12} \, e^{-2Zr_2/a_0} \qquad (26)$$

Ὁ ὑπολογισμός τοῦ ὁλοκληρώματος (26) εἶναι δύσκολος διότι δέν ἀρκεῖ ἁπλός μετασχηματισμός ἀπό καρτεσιανές σέ σφαιρικές συντεταγμένες τοῦ ὅρου $1/r_{12}$. Πρέπει ὁ ὅρος $1/r_{12}$ ν' γραφῇ μέ τήν μορφή σειρᾶς μέσω σφαιρικῶν ἁρμονικῶν:

$$\frac{1}{r_{12}} = \begin{cases} 1/r_1 \displaystyle\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m_l=-l}^{+l} \frac{4\pi}{2l+1} \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^l \left[Y_{lm_l}(\theta_1,\varphi_1)\right]^* Y_{lm_l}(\theta_2,\varphi_2), & \text{ἐάν } r_1 > r_2 \\ 1/r_2 \displaystyle\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m_l=-l}^{+l} \frac{4\pi}{2l+1} \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^l \left[Y_{lm_l}(\theta_1,\varphi_1)\right]^* Y_{lm_l}(\theta_2,\varphi_2), & \text{ἐάν } r_2 > r_1 \end{cases}$$

Δέν θά παρουσιάσουμε στόν λεπτομερῆ ὑπολογισμό τοῦ ὁλοκληρώματος (26), ὅπως θά παραθέσουμε τό τελικό ἀποτέλεσμα.

$$E_0^{(1)} = +\frac{5Z}{8}\left(\frac{e^2}{a_0}\right) \qquad (27)$$

Ἀντικαθιστώντας τίς τιμές $\frac{e^2}{a_0} = 2 \times 13.606$ καί $Z = 2$ (He) στήν σχέση (27) παίρνουμε

$$E_0^{(1)} = \frac{5\times 2}{8} \times (2\times 13.606)\,eV = 34.0\,eV$$

Ἄρα $E_0 \simeq E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = -108.8\,eV + 34.0\,eV = -74.8\,eV.$

Ἡ διορθωμένη ὡς πρός $E_0^{(1)}$ ἐνέργεια εἶναι ἀρκετά βελτιωμένη (σφάλμα ὡς πρός τήν ἀκριβῆ ~5.5%) ἀλλά ἐξακολουθεῖ νά μήν εἶναι ἀρκετά ἱκανοποιητική. Γιά νά ὑπολογίσουμε τήν $E_0^{(2)}$ χρειαζόμαστε τήν $\Phi_0^{(1)}$. Γιά νά ὑπολογισθεῖ ἡ τελευταία πρέπει νά ὑπολογίσουμε ὅλα τά ὁλοκληρώματα τοῦ τύπου $\left\langle \Phi_\nu^{(0)} \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \Phi_0^{(0)} \right\rangle$ ὅπου $\Phi_\nu^{(0)}$ ὅλες οἱ διεγερμένες καταστάσεις, τοῦ "συνεχοῦς" φάσματος συμπεριλαμβανομένου, ἐπί πλέον νά φέρουμε εἰς πέρας τήν ἄπειρο ἄθροιση (ἐξ. (59) τοῦ προηγουμένου κεφαλαίου). Ὁ ἀκριβής ὑπολογισμός τῆς $E^{(2)}$ μέ τόν τρόπο αὐτό δέν εἶναι ἐφικτός. Προσεγγιστικῶς ἔχουν ὑπολογισθεῖ διορθώσεις μέχρι καί 13ης τάξεως. Ἐνδεικτικῶς ἀναφέρουμε τίς τιμές στήν διόρθωση τῆς θεμελιώδους ἐνεργείας μέχρι καί διορθώσεις τρίτης τάξεως:

$$E_0 \simeq E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} + E_0^{(3)} =$$

$$= -108.8 + 34.0 - 4.3 + 0.1 = \underline{\underline{-79.0}}\ eV$$

Ἡ τελευταία τιμή συμφωνεῖ μέ τήν πειραματική μέ ἀκρίβεια 0.1 eV.

Στό ἄτομο τοῦ He θά ἐφαρμόσουμε τώρα τήν <u>θεωρία παραλλαγῶν</u>. Ἄς δοῦμε κατ' ἀρχάς ἄν ὑπάρχει κάποια προφανής διασύνδεση μεταξύ θεωρίας διαταράξεως καί θεωρίας παραλλαγῶν.

Ἀπό τό θεώρημα παραλλαγῶν γνωρίζουμε ὅτι $\mathcal{E} = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \geq E_0$ μέ $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$, ὅπου Φ προσεγγιστική συνάρτησις. Ἐάν τώρα ἐπιλέξουμε $\Phi = \Psi_0^{(0)}$ τότε

$$\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H} | \Psi_0^{(0)} \rangle = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} | \Psi_0^{(0)} \rangle$$

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

$= E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \mathcal{E}$ καί ἐπειδή $\mathcal{E} \geq E_0$ συμπεραίνουμε ὅτι

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} \geq E_0 \qquad (28)$$

Ἀπό τό παράδειγμα τοῦ He βλέπουμε ὅτι ἡ σχέσις (28) ἐπαληθεύεται. Πράγματι $E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = -74.8\,eV > -79.0\,eV \ (= E_0)$. Χρησιμοποιώντας τήν $\Psi_0^{(0)}$ τοῦ He ὡς Φ στήν θεωρία παραλλαγῶν ἡ μέν συνάρτησις εἶναι ἡ $\Psi_0^{(0)}$ δίχως δυνατότητα βελτιώσεως καί ἡ ἐνέργεια εἶναι ἡ $E_0^{(0)} + E_0^{(1)}$ ἡ ὁποία δέν εἶναι ἱκανοποιητική. Ἐάν ὡς Φ θεωρήσουμε καί πάλι γινόμενο ὑδρογονοειδῶν συναρτήσεων, ὁ ἁπλούστερος τρόπος βελτιώσεώς της εἶναι νά εἰσάγουμε κάποια παράμετρο ἡ ὁποία κατόπιν θά βελτιστοποιηθῆ. Ἀντί τῆς (25) λοιπόν γράφουμε

$$\Phi_0(1,2) = \frac{1}{\pi}\left(\frac{\zeta}{a_0}\right)^3 e^{-\zeta r_1/a_0} e^{-\zeta r_2/a_0} \qquad (29)$$

Ἡ διαφορά ἀπό τήν συνάρτηση (25) εἶναι ὅτι στήν θέση τοῦ ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ $Z(=2)$ βάλαμε ζ καί θεωροῦμε τήν ζ ὡς παράμετρο. Ἡ φυσική σημασία τοῦ ζ εἶναι ἡ ἑξῆς: Γύρω ἀπό τόν πυρῆνα τοῦ ἡλίου κινοῦνται δύο ἠλεκτρόνια. Ἐάν θεωρήσω τό ἕνα ἐξ αὐτῶν, ἔστω τό $\bar{e}(1)$ αὐτό κινεῖται στό ἠλεκτρικό πεδίο τοῦ θετικοῦ πυρῆνος $(Z=+2)$, ἐνῶ τό ἀρνη

– τό πεδίο τό ὁποῖο δημιουργεῖ ἡ κατανομή τοῦ $\bar{e}(2)$. Δηλ. τό δεύτερο ἠλεκτρόνιο "προασπίζει" τό πρῶτο καί ἀντιστρόφως. Ἡ παράμετρος $\mathcal{J}$ ἐνέχει θέση "δραστικοῦ" φορτίου καί εἶναι προφανές ὅτι περιμένουμε νά βρεθεῖ μεταξύ +1 καί +Z, δηλ. $Z-1 < \mathcal{J} < Z$

Γιά νά συνεχίσουμε τόν ὑπολογισμό τῶν ὁλοκληρωμάτων ξαναγράφουμε καί πάλι τήν Χαμιλτονιανή (10)

$$\hat{\mathcal{H}} = \left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2(1) - \frac{\mathcal{J}e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2(2) - \frac{\mathcal{J}e^2}{r_2}\right\} + (\mathcal{J}-Z)\frac{e^2}{r_1} + (\mathcal{J}-Z)\frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \tag{30}$$

Οἱ ἐντός τῆς ἀγκύλης ὅροι εἶναι ἄθροισμα Χαμιλτονιανῶν δύο ὑδρογονοειδῶν ἀτόμων ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ $\mathcal{J}$ καί ἐπειδή ἡ $\Phi_0(1,2)$ (ἐξ. 29) εἶναι γινόμενο δύο ὑδρογονοειδῶν συναρτήσεων τοῦ ἰδίου ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ προφανῶς θά ἔχουμε

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2(1) - \frac{\mathcal{J}e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2(2) - \frac{\mathcal{J}e^2}{r_2}\right\}\Phi_0(1,2) = -2\times\frac{\mathcal{J}^2e^2}{2a_0}\Phi_0(1,2) \tag{31}$$

Χρησιμοποιώντας τό ἀποτέλεσμα (31) καί λαμβάνοντας ὑπ' ὄψιν ὅτι ἡ (29) εἶναι κανονικοποιημένη, $\langle\Phi_0(1,2)|\Phi_0(1,2)\rangle = 1$, ὑπολογίζουμε τήν ποσότητα

$$\langle\Phi_0(1,2)|\hat{\mathcal{H}}|\Phi_0(1,2)\rangle = -2\times\frac{\mathcal{J}^2e^2}{2a_0}\underbrace{\langle\Phi_0(1,2)|\Phi_0(1,2)\rangle}_{1} +$$
$$+ (\mathcal{J}-Z)e^2\langle\Phi_0|1/r_1|\Phi_0\rangle + (\mathcal{J}-Z)e^2\langle\Phi_0|1/r_2|\Phi_0\rangle + e^2\langle\Phi_0|\frac{1}{r_{12}}|\Phi_0\rangle \tag{32}$$

Τά ὁλοκληρώματα $\langle\Phi_0|1/r_1|\Phi_0\rangle$ καί $\langle\Phi_0|1/r_2|\Phi_0\rangle$ εἶναι ἴσα καί εἶναι πολύ εὔκολο νά ὑπολογισθοῦν. Δύσκολο ὅπως ἤδη ἔχουμε ἀναφέρει εἶναι τό $\langle\Phi_0|1/r_{12}|\Phi_0\rangle$. Γράφουμε τα αποτελέσματα

$$\langle\Phi_0|1/r_1|\Phi_0\rangle=\langle\Phi_0|1/r_2|\Phi_0\rangle= J/a_0$$

καί

$$\left.\langle\Phi_0|1/r_{12}|\Phi_0\rangle=\frac{5J}{8\,a_0}\right\} \qquad (33)$$

Λόγω των (33) ή (32) γίνεται

$$\mathcal{E}(J)=\langle\Phi_0|\hat{\mathcal{H}}|\Phi_0\rangle=-J^2\frac{e^2}{a_0}+2(J-Z)J\frac{e^2}{a_0}+\frac{5}{8}J\frac{e^2}{a_0}\,,\ \text{ή}$$

$$\mathcal{E}(J)=\left(J^2-2ZJ+5/8\,J\right)\frac{e^2}{a_0} \qquad (34)$$

(Γιά $J=Z$ παίρνουμε $E_0^{(0)}+E_0^{(1)}$ όπως πρέπει). Σύμφωνα μέ τήν ἀρχή τῶν παραλλαγῶν ἡ καλύτερη ἀνάλυσις ἐπιτυγχάνεται ὅταν ἡ $\mathcal{E}$ ἡ ὁποία ἀποτελεῖ ἄνω ὅριο τῆς E_0 τείνει πρός αὐτήν. Ἄρα ἡ $\mathcal{E}(J)$ πρέπει νά ἐλαχιστοποιηθῆ:

$$\frac{\partial\mathcal{E}(J)}{\partial J}=0 \Rightarrow 2J-2Z+5/8=0 \Rightarrow$$

$$\underline{J=Z-5/16} \qquad (35)$$

Πράγματι ὅπως ἀνεμένετο $1<J<2$. Γιά τήν τιμή (35) ἡ ἔκφρασις (34) γίνεται

$$\mathcal{E}(Z-5/16)=-(Z-5/16)^2\frac{e^2}{a_0} \quad \text{καί γιά } Z=2\ (He)$$

$$\underline{\mathcal{E}(2-5/16)=-77.5\,eV}$$

Ἡ τιμή αὐτή πρέπει νά συγκριθῆ μέ τήν πραγματική -79.0 eV. Ἡ χρησιμοποίησις δηλ. τοῦ J ἀντί θέσει τοῦ Z μειώνει τό ὑπολογιστικό σφάλμα ἀπό 5.3% σέ 1.9% (-74.8 eV ἀπό τήν $E_0^{(0)}+E_0^{(1)}$ ἐν σχέσει μέ -77.5 eV)

Στό σημεῖο αὐτό ρωτᾶμε ἐάν μποροῦμε νά βελτιώσουμε περισσότερο τήν συνάρτηση (29) καί πῶς. Κατ' ἀρχάς ἡ (29) εἶναι γινόμενο δύο συναρτήσεων ὑδρογονοειδῶν, ἡ κάθε μία ἐξ αὐτῶν περιγράφει τήν κατανομή τοῦ ἀντιστοίχου ἠλεκτρονίου. Γνωρίζουμε ὅμως ὅτι ἡ ἀκριβής συνάρτησις Φ_0 *ἀποκλείεται* νά εἶναι *γινόμενο* δύο συναρτήσεων λόγω τοῦ ὅρου $1/r_{12}$ στήν Χαμιλτωνιανή. Ὁ ὅρος $1/r_{12}$ μᾶς λέει ὅτι ἡ κίνησις τοῦ ἑνός ἠλεκτρονίου ἐπηρεάζει τήν κίνηση τοῦ ἄλλου, δηλ. οἱ κινήσεις τῶν ἠλεκτρονίων συσχετίζονται ἐνῶ τό γινόμενο τῶν συναρτήσεων ἀποκλείει τήν *ἄμεση* συσχέτιση τῆς κινήσεως τῶν ἠλεκτρονίων. Ἄρα, ἐάν ἐξακολουθᾶμε καί γράφουμε τήν συνάρτηση μέ τήν μορφή

$$\Phi(1,2)=\varphi(1)\varphi(2) \qquad (36)$$

τό μόνο πού μποροῦμε νά κάνουμε εἶναι νά βελτιώσουμε τήν *μορφή* τῆς συναρτήσεως φ καί ὄχι ἁπλῶς ὑποθέτοντας ὑδρογονοειδή συνάρτηση. Αὐτό μπορεῖ νά γίνη μέ τήν συστηματική τεχνική Hartree-Fock. Μέ τήν *βέλτιστη* φ τό ὁλοκλήρωμα παραλλαγῆς μᾶς δίνει

$$\langle\Phi_{HF}(1,2)|\hat{H}|\Phi_{HF}(1,2)\rangle = -77.9\,eV$$

, σημαντική βελτίωση ὡς πρός τό −77.5 (−0.4eV) ἀλλά ὄχι ἐντυπωσιακή. Τό σφάλμα μειώνεται στό 1.4%. Ἡ συνάρτησις $\Phi_{HF}\equiv\varphi_{HF}(1)\cdot\varphi_{HF}(2)$ δέν εἶναι δυνατόν νά βελτιωθῆ περισσότερο *ἐάν* ἐξακολουθοῦμε νά γράφουμε τήν Φ ὡς γινόμενο δύο συναρτήσεων. Αὐτό στήν οὐσία σημαίνει καί συνάρτησις Hartree-Fock Φ_{HF}: Βέλτιστη ἀπό μορφή γινομένων μονοηλεκτρονικῶν συναρτήσεων. Τώρα τίθεται τό ἐρώτημα, χρειάζεται κάποια κυματομηχανική συνάρτησις νά βελτιωθῆ ἀκόμη περισσότερο ὅταν αὐτή ἡ (προσεγγιστική) συνάρτησις ὑπολογίζει τήν ἐνέργεια μέ σφάλμα ~1%; Ἡ ἀπάντησις εἶναι ναί στίς περισσότερες τῶν περιπτώσεων, διότι

(α) Ἡ ἐνέργεια ὅπως ἤδη δείξαμε ὑπολογίζεται πάντοτε καλύτερα μέ δεδομένη προσεγγιστική συνάρτηση ἀπ' ὅτι οἱ ἄλλες ἰδιότητες τοῦ συστήματος, ἤ ὅτι ἡ ποιότης τῶν ὑπολογιζομένων ἐνεργειῶν δέν ἀντανακλᾶ τήν ποιότητα τῆς συναρτήσεως μέ τήν ὁποία ἡ ἐνέργεια ὑπολογίσθηκε, ἡ συνάρτησις εἶναι κατωτέρας ποιότητος.

(β) Παρ' ὅλο ὅτι τό ἀπόλυτο σφάλμα (τό ἐνεργειακό) εἶναι μικρό ~1% μέ τίς συναρτήσεις Hartree-Fock τό σχετικό σφάλμα εἶναι πολύ μεγάλο. Καί αὐτό διότι ἐνδιαφερόμεθα γιά διαφορές ἐνεργειῶν (π.χ. φασματοσκοπία) καί ὄχι ἀπόλυτες ἐνέργειες. Αὐτό τό 1% εἶναι ἀκριβῶς ἡ ἐνέργεια ἡ ὁποία ἀντιστοιχεῖ στούς χημικούς δεσμούς καί αὐτή ἡ ἐνέργεια (μέ τήν πληροφορία πού συνεπάγεται) χάνεται ἀπό τίς συναρτήσεις HF. Γιά νά γίνουμε σαφέστεροι: Ἔστω ἡ ἀντίδρασις $A+B \rightarrow AB$ · μέ τήν προϋπόθεση ὅτι τό σύνθετο χημικό σύστημα AB εἶναι σταθερό εἶναι δηλ. χαμηλότερο ἐνεργειακῶς τῶν A καί B ἤ $E_{AB} < E_A + E_B$ σέ κάποια ἠλεκτρονική κατάσταση, ἡ διαφορά ἐνεργείας $\Delta E = E_{AB} - (E_A + E_B)$ εἶναι τῆς τάξεως τοῦ 1%. Ἄρα ὅλες οἱ ἀνακατατάξεις τῶν ἠλεκτρονίων "δεσμοῦ" περιέχονται στήν συναρτησιακή διαφορά μεταξύ δύο συναρτήσεων πού ἡ μία ὑπολογίζει τήν ἐνέργεια ἀρκετά καλύτερα ἀπό 1%. Ἄρα ἡ ἀνάγκη βελτιώσεως (ἐν γένει) πέραν τοῦ 1% εἶναι φανερή. Θά ἀναφέρουμε, ἐνδεικτικά, ἕναν τρόπο βελτιώσεως ὁ ὁποῖος ὅμως δέν ἔχει εὐρύτερη ἐφαρμογή. Ἔχει χρησιμοποιηθεῖ μόνον στά ἄτομα καί κατ' ἐξοχήν στό He τελευταίως ἔχει προεκταθεῖ στό Li καί Be. Ὁ λόγος πού ἀναφέρεται εἶναι διότι ἐπικεντρώνεται μέ σαφήνεια τό πρόβλημα τό ὁποῖο ὅπως ἤδη εἴπαμε ἐστιάζεται στόν παράγοντα $1/r_{12}$ τῆς H.

Ὁ Hylleraas μεταξὺ τῶν ἐτῶν 1928–1930 βελτιώνει τὴν κυματοσυνάρτηση τοῦ He προσθέτοντας <u>κατ' εὐθεῖαν</u> τὸν ὅρο $1/r_{12}$ στὴν προσεγγιστικὴ συνάρτηση:

$$\Phi_0 = N\left\{e^{-J r_1/a_0}\, e^{-J r_2/a_0}\,(1+ b r_{12})\right\} \qquad (37)$$

ὅπου N συντελεστὴς κανονικοποιήσεως, J ἐνεργὸ φορτίου, b παράμετρος. Παρατηροῦμε ὅτι ἡ (37) εἶναι γινόμενο ὑδρογονοειδῶν συναρτήσεων καὶ τοῦ ὅρου $(1+br_{12})$ ὁ ὁποῖος ἀπ' <u>εὐθείας</u> συνδέει, συσχετίζει τὴν κίνηση τῶν ἠλεκτρονίων. Χρησιμοποιοῦμε τώρα τὴν Φ_0 στὸ ὁλοκλήρωμα παραλλαγῆς καὶ ἐν συνεχείᾳ ἐλαχιστοποιοῦμε τὴν $\mathcal{E}$ ὡς πρὸς τὶς παραμέτρους b καὶ J:

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Phi_0 \rangle = \mathcal{E}(J, b), \text{ καὶ}$$

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial J} = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial b} = 0$$

Ἀπὸ τὶς δύο τελευταῖες ἐξισώσεις προκύπτει ὅτι $J = 1.849$ καὶ $b = 0.364$. Ἄρα

$$\mathcal{E}(1.849,\ 0.364) = -78.7\ \text{eV}$$

Βλέπουμε τὴν πολὺ μεγάλη σχετικὴ βελτίωση ἀπὸ τὴν Φ_{HF}· ἡ ἐνέργεια -78.7 eV διαφέρει μόνο κατὰ 0.3 eV ἀπὸ τὴν ἀκριβῆ. Ἀκολούθως ὁ Hylleraas χρησιμοποίησε πολὺ περίπλοκη συνάρτηση (καὶ πάλι στὴν περίπτωση τοῦ He) τῆς μορφῆς

$$\phi_0 = N e^{-J r_1/a_0}\, e^{-J r_2/a_0} \sum_{i,j,k} C_{ijk}\,(r_1+r_2)^i\,(r_1-r_2)^j\, r_{12}^k \qquad (38)$$

$i, j, k = 0, 1, 2, \ldots$ Μία τέτοια συνάρτηση 6 ὅρων ἔδωσε ἐνέργεια μόλις 0.01 eV ὑψηλότερη ἀπὸ τὴν ἀκριβῆ

Ὁ Pekeris (C. L. Pekeris, Phys. Rev. 115, 1216 (1959)) ἐπεκτείνοντας τὴν ἐργασία τοῦ Hylleraas χρησιμοποίησε ἴδιου τύπου συνάρτηση μὲ τὴν (38) ἀλλὰ μὲ 1024 ὅρους. Ἡ ἐνέργεια ἡ ὁποία ὑπολογίσθηκε σὲ μονάδες e^2/a_0 (ἀτομικές) εἶναι

$$-2.903724375\left(\frac{e^2}{a_0}\right)$$

Ἀφοῦ ἔγιναν καὶ ὁρισμένες διορθώσεις σχετικιστικοῦ τύπου ἡ ὑπολογισθεῖσα πρώτη ἐνέργεια ἰονισμοῦ (σὲ μονάδες cm^{-1}, $1\,kcal\,mol^{-1} = 349.5\,cm^{-1}$) εἶναι $198310.69\,cm^{-1}$ μὲ πειραματικὴ $198310.82\,cm^{-1}$

Ὁ Schwartz (C. Schwartz, Phys. Rev. 128, 1146 (1962)) χρησιμοποιώντας 189 ὅρους μὲ συνάρτηση τύπου (38) ἀλλὰ ἐπεκτείνοντας τὰ i, j, k καὶ σὲ μὴ ἀκέραιες τιμὲς ὑπολόγισε τὴν (θεμελιώδη) ἐνέργεια ὡς

$$-2.903724376\left(\frac{e^2}{a_0}\right)$$

(οὐσιαστικῶς τὸ ἴδιο ἀποτέλεσμα μὲ τοῦ Pekeris ἀλλὰ μὲ πολὺ μικρότερη συνάρτηση) Τὸ ἀποτέλεσμα αὐτὸ διαφέρει (σύμφωνα μὲ τὶς ἐκτιμήσεις τοῦ Schwartz κατὰ $0.000000001\left(\frac{e^2}{a_0}\right)$ ἀπὸ τὴν πειραματικὴ μὴ σχετικιστικὴ θεμελιώδη ἐνέργεια τοῦ He.

Τοῦ ἰδίου τύπου ὑπολογισμοὶ ἔχουν γίνει ἀπὸ τὸν S. Larsson τὸ 1968 στὸ Li καὶ πρόσφατα ἀπὸ τὸν Bunge στὸ Be. Ὁ Larsson χρησιμοποίησε συνάρτηση στὴν ὁποία ὑπῆρχαν οἱ ὅροι $1/r_{12}$, $1/r_{13}$ καὶ $1/r_{23}$. Ὑπολόγισε τὴν θεμελιώδη ἐνέργεια τοῦ Li $-7.47802\left(\frac{e^2}{a_0}\right)$ ἐνῶ ἡ πειραματικὴ εἶναι $-7.47807\,\frac{e^2}{a_0}$.

Οἱ ὑπολογισμοὶ αὐτοὶ οἱ ὁποῖοι εἶναι ἀδύνατον νὰ χρησιμοποιηθοῦν σὲ μοριακὰ συστήματα ἀποδεικνύουν (α) τὴν ὀρθότητα τοῦ μοντέλου τῆς ἐξισώσεως Schrödinger καὶ (β) ὅτι τὸ πρόβλημα ὅλο ἔγκειται στὸν ὅρο συσχετίσεως $1/r_{ij}$