ΑΤΟΜΟ Li – ΑΡΧΗ PAULI – ΟΡΙΖΟΥΣΕΣ SLATER

Στά προηγούμενα κεφάλαια μιλήσαμε ἐκτενῶς περί στροφορμῆς καί στροφορμῆς spin. Ἐπίσης ἀναφερθήκαμε στήν ἀρχή τῆς ἀντισυμμετρίας ἡ ὁποία πρέπει νά διέπει τίς συναρτήσεις φερμιονίων, στήν δική μας περίπτωση τῶν ἠλεκτρονίων. Ὅμως τό μέν spin τό "ξεχάσαμε" στίς μετέπειτα ἐφαρμογές καί βεβαίως τό ἴδιο συνέβη καί μέ τήν ἀρχή τῆς ἀντισυμμετρίας, διότι spin καί ἀντισυμμετρία ὅπως εἴδαμε εἶναι στενά συνδεδεμένα. Αὐτό συνέβη διότι διά λόγους διδακτικούς ἀναφερθήκαμε σέ ἐφαρμογές ὑδρογονοειδῶν ἀτόμων καί ἡλιοειδῶν ἀτόμων. Τό spin γιά τίς δύο αὐτές περιπτώσεις παίζει ἐλάχιστο ρόλο, συστήματα ἑνός καί δύο ἠλεκτρονίων μποροῦν νά περιγραφοῦν καί δίχως spin καί τό spin νά ἐνσωματωθεῖ στίς προσεγγιστικές (ἤ μή) συναρτήσεις στό τέλος. Αὐτό βέβαια εἶναι προφανές στό ἄτομο τοῦ H δέν εἶναι ὅμως στό ἄτομο τοῦ He. Πρίν προχωρήσουμε λοιπόν στήν περίπτωση τοῦ Li (σύστημα τριῶν ἠλεκτρονίων ὅπου ὅλα γενικεύονται) θά συζητήσουμε τόν τρόπο ἐνσωματώσεως τοῦ spin στό He γιά νά δοῦμε τίς ἰδιαιτερότητες αὐτοῦ τοῦ συστήματος.

Τό He ἔχει δύο ἠλεκτρόνια μέ συναρτήσεις spin $\alpha(i)$, $\beta(j)$, $i,j=1,2$. Ὑπενθυμίζουμε ὅτι ὁ συμβολισμός $\alpha(1)$ σημαίνει $|1/2\ 1/2\rangle_1$ τοῦ ἠλεκτρονίου 1 καί ὁ $\beta(1)$ $|1/2\ {-1/2}\rangle_1$ πάλι τοῦ 1. Συνολικά μποροῦμε νά ἔχουμε τέσσερεις συναρτήσεις spin, τίς

$$2^2 \quad \begin{array}{ll} \alpha(1)\,\alpha(2) & \uparrow\uparrow \\ \beta(1)\,\beta(2) & \downarrow\downarrow \\ \alpha(1)\,\beta(2) & \uparrow\downarrow \\ \alpha(2)\,\beta(1) & \downarrow\uparrow \end{array}$$

Μέ γραμμικό συνδυασμό τῶν προηγουμένων συναρτήσεων spin

Προκύπτουν οἱ ἑξῆς (γνωστές) νέες συναρτήσεις spin (συντελεστές Clebsch-Gordan)

$$\begin{rarray}{l} \quad S \; M_S \\ |11\rangle \equiv \alpha(1)\alpha(2) \\ |10\rangle \equiv 1/\sqrt{2}\{\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)\} \\ |1\,{-1}\rangle \equiv \beta(1)\beta(2) \end{array}\right\} \text{τριπλή} \qquad (1)$$

καί

$$|00\rangle \equiv 1/\sqrt{2}\{\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)\} \quad \text{μονή} \qquad (2)$$

Οἱ τρεῖς πρῶτες συναρτήσεις (1) εἶναι συμμετρικές ὡς πρός τήν ἐναλλαγή $\hat{P}_{12}$, ἡ δέ συνάρτησις (2) εἶναι ἀντισυμμετρική, δηλ.

$$\hat{P}_{12}|11\rangle = +1\times|11\rangle, \text{ κ.τ.λ. καί}$$

$$\hat{P}_{12}|00\rangle = -1\times|10\rangle$$

Τίς συναρτήσεις spin τίς ὀνομάζουμε $\Theta \equiv \Theta(1,2)$ ἤ $\Theta(1,2 \ldots N)$ ἀνάλογα τό ἀριθμό τῶν ἠλεκτρονίων. Τώρα ἄς ἐξετάσουμε τήν προσεγγιστική συνάρτηση τοῦ He, π.χ. $\Phi_0^{(0)} = 1s(1)\times 1s(2)$. Μιλᾶμε δηλ. γιά τήν θεμελιώδη συνάρτηση τοῦ ἀδιατάρακτου συστήματος τοῦ He ἡ ὁποία ἀποτελεῖται ἀπό τό γινόμενο δύο ὑδρογονοειδῶν συναρτήσεων. Τό $1s(1)1s(2) = |100\rangle|100\rangle$ μέρος εἶναι τό μέρος δίχως συντεταγμένες spin. Ἐπίσης ὅμως γνωρίζουμε ὅτι ἡ συνάρτησις (προσεγγιστική ἤ μή, ἀδιάφορο) πρέπει νά εἶναι ἀντισυμμετρική ὡς πρός τήν ἐναλλαγή συντεταγμένων χώρου-spin. Ἡ $1s(1)1s(2)$ εἶναι προφανῶς συμμετρική. Ἄρα ὁ μόνος τρόπος αὐτή ἡ συνάρτησις $\Psi_0^{(0)}$ νά ἔχῃ τήν σωστή συμμετρία εἶναι νά γραφῆ ὡς γινόμενο

$$\Psi_0^{(0)} = \Phi_0^{(0)} \times \Theta(1,2) \qquad (3)$$

όπου $\Theta(1,2)$ η (2), δηλ.

$$\Phi_0^{(0)} = 1s(1)1s(2)/\sqrt{2}\{\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)\} \qquad (4)$$

Η (4) είναι αντισυμμετρική ως προς τις συντεταγμένες χώρου–σπιν

$$\hat{P}_{12}\Phi_0^{(0)} = -1\,\Phi_0^{(0)}.$$

Ρωτάμε τώρα εάν η (4) εξακολουθεί να είναι ιδιοσυνάρτησις της $\mathcal{H}_0$ (η $\Phi_0^{(0)}$ είναι) η αν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υπολογισμό μέσω της θεωρίας διαταραχών. Είναι διότι η $\mathcal{H}_0$ (ή η $\mathcal{H}$) δεν περιέχει συντεταγμένες σπιν, πράγματι

$$\hat{\mathcal{H}}_0(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\Phi_0^{(0)} = \hat{\mathcal{H}}_0(\vec{r}_1,\vec{r}_2)1s(1)1s(2)\Theta(s_1,s_2) =$$

$$= \Theta(s_1,s_2)\hat{\mathcal{H}}_0(\vec{r}_1,\vec{r}_2)1s(1)1s(2) = \Theta(s_1,s_2)E_0^{(0)}1s(1)1s(2)$$

$$= E_0^{(0)}1s(1)1s(2)\Theta(s_1,s_2) = E_0^{(0)}\Phi_0^{(0)}. \qquad (5)$$

Άρα η (4) είναι ιδιοσυνάρτησις της $\mathcal{H}_0$ με την ίδια ιδιοτιμή $E_0^{(0)}$ ακριβώς όπως και η $1s(1)1s(2)$. (Αυτό δεν θα ίσχυε εάν η Χαμιλτονιανή περιείχε συντεταγμένες σπιν $\mathcal{H}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,s_1,s_2)$) Η κατάστασις $\Phi_0^{(0)}$ ονομάζεται και "μονή", ${}^1\Phi_0^{(0)}$.
Τώρα η πρώτη διηγερμένη κατάστασις στο He, προσεγγιστικώς, με μηδενικής τάξεως προσέγγιση περιγράφεται από την

$$\Phi_1^{(0)} = 1/\sqrt{2}\left[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)\right]^{\dagger} \qquad (6)$$

Η συνάρτησις (6) είναι αντισυμμετρική. Άρα για να παραμείνει αντισυμμετρική η συνάρτησις χώρου-σπιν πρέπει η (6) να πολλαπλασιασθεί με συμμετρική συνάρτηση σπιν, δηλ. με μία από τις $\Theta(1,2)$ των (1) ,

$$^{3}\Phi_1^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)\right]\begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)\right] \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases} \qquad (7)$$

πρώτη διηγερμένη μηδενικής τάξεως

Η (7) ὀνομάζεται "τριπλή" διότι εἶναι τριπλῶς ἐκφυλισμένη. Οἱ τρεῖς συναρτήσεις $\Phi_1^{(0)}|11\rangle$, $\Phi_1^{0}|10\rangle$, $\Phi_1^{0}|1-1\rangle$ ἔχουν τὴν αὐτὴν ἐνέργεια, ἀποτελοῦν τὶς τρεῖς ἰδιοκαταστάσεις συστήματος στροφορμῆς spin 1 καὶ οἱ $\Phi_1^{(0)}|10\rangle$, $\Phi_1^{(0)}|1-1\rangle$ μποροῦν νὰ προκύψουν ἀπὸ τὴν $\Phi_1^{(0)}|11\rangle$ ἐφαρμόζοντες διαδοχικὰ τὸν βαθμωτό τελεστή $\hat{S}^-$. Ὁ ἐκφυλισμός αἴρεται παρουσίᾳ μαγνητικοῦ πεδίου, σχετικιστικῶς δηλ. μὲ τὴν εἰσαγωγή συντεταγμένων spin στὴν $\mathcal{H}_0$ ἢ $\mathcal{H}$.

Ἴσως καὶ μέχρι τὸ σημεῖο αὐτό νὰ μὴν βλέπουμε "δραματικὲς" ἀλλαγὲς μὲ τὴν εἰσαγωγή τοῦ spin στὸ σύστημα δύο ἠλεκτρονίων. Καὶ πράγματι λίγο-πολὺ ἔτσι εἶναι: Ἐπιλέγουμε τὴν συνάρτηση ποὺ θέλουμε Φ βάσει τῶν προσεγγιστικῶν μας τεχνικῶν καὶ στὸ τέλος ἡ $\Phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ πολλαπλασιάζεται μὲ τὴν κατάλληλη συνάρτηση spin συμμετρική ἢ ἀντισυμμετρική ἀναλόγως ὥστε τὸ γινόμενο $\Phi(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = \Phi(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2)$ νὰ εἶναι πάντοτε ἀντισυμμετρικό. Ἡ "εὐτυχής" αὐτή κατάστασις, τοῦ διαχωρισμοῦ δηλ. τῆς ὁλικῆς συναρτήσεως σὲ γινόμενο δύο συναρτήσεων, μιᾶς χώρου ($\vec{r}$) καὶ μιᾶς spin (s) δὲν ἐφαρμόζεται ὅπως ἀμέσως θὰ δοῦμε σὲ συστήματα τριῶν καὶ ἄνω ἠλεκτρονίων. Ἡ ἀρχή τῆς ἀντισυμμετρίας εἰσάγει περιορισμοὺς τέτοιους ὥστε ἕνα μεγάλο μέρος τῶν λύσεων τῆς ἐξισώσεως Schrödinger ἀπορρίπτεται. Ἂς δοῦμε πῶς ἐξελίσσεται ἡ κατάστασις στὸ Li, δηλ. σὲ σύστημα τριῶν ἠλεκτρονίων. Γνωρίζουμε ὅτι λόγω τῶν ὅρων $1/r_{ij}$ ἡ ἐξίσωσις Schrödinger δὲν λύνεται ἀκριβῶς, ἂς δοῦμε κατ' ἀρχὰς κάποια προσεγγιστική περιγραφή τοῦ συστήματος. Ἐργαζόμενοι μέ τό ἴδιο πνεῦμα ὅπως καί στό He γράφουμε τήν μηδενικῆς τάξεως προσέγγιση ὡς γινόμενο τριῶν ὑδρογονοειδῶν συναρτήσεων (θεμελιώδης κατάστασις)

$$\Phi_0^{(0)} = 1s(1)\,1s(2)\,1s(3) \qquad (8)$$

Ἡ συνάρτησις (8) εἶναι συμμετρική. Ἡ $E_0^{(0)}$ εἶναι προφανῶς ἄθροισμα ἐνεργειῶν τριῶν ἀτόμων ὑδρογονοειδῶν μέ $Z=3$, ἄρα

$$E_0^{(0)} = -\frac{Z^2e^2}{2a_0}\left(1/1^2+1/1^2+1/1^2\right) = -27\frac{e^2}{2a_0} = -27\times 13.606\,\mathrm{eV}$$

ἤ

$$E_0^{(0)} = -367.4\,\mathrm{eV}.$$

Ἡ πρώτης τάξεως διόρθωσις $E_0^{(1)}$ εἶναι

$$E_0^{(1)} = \left\langle \Phi_0^{(0)} \left| \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{13}} + \frac{e^2}{r_{23}} \right| \Phi_0^{(0)} \right\rangle$$

$$= \int dv(1,2,3)\,|1s(1)|^2|1s(2)|^2|1s(3)|^2\frac{e^2}{r_{12}} +$$

$$\int dv(1,2,3)\,|1s(1)|^2|1s(2)|^2|1s(3)|^2\frac{e^2}{r_{13}} +$$

$$\int dv(1,2,3)\,|1s(1)|^2|1s(2)|^2|1s(3)|^2\frac{e^2}{r_{23}}$$

καί τά τρία ἀποτελέσματα εἶναι ἴδια, ἄρα

$$E_0^{(1)} = 3\int\!\!\int dv(1)\,dv(2)\,|1s(1)|^2|1s(2)|^2\frac{e^2}{r_{12}}\underbrace{\int dv(3)\,|1s(3)|^2}_{1}$$

$$= 3\left(\frac{5}{4}Z\right)\frac{e^2}{2a_0} = +153.1\,\mathrm{eV}$$

Ἄρα $\mathcal{E}_0 \simeq E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = (-367.4+153.1)\,\mathrm{eV} = -214.3\,\mathrm{eV}.$

Σύμφωνα ὅμως μέ τήν ἐξ. (28) τοῦ προηγουμένου κεφαλαίου (οὐσιαστικά ἡ ἀρχή τῶν παραλλαγῶν) ἡ $\mathcal{E}_0$ πρέπει νά εἶναι μεγαχύτερη ή τό πολύ ἴση μέ τήν πειραματική ἐνέργεια. Ἡ πειραματική ἐνέργεια εἶναι τό ἄθροισμα τῶν τριῶν ἐνεργειῶν ἰονισμοῦ. Ἔχουμε

$$E_0(\pi\epsilon\iota\rho) = I_1 + I_2 + I_3 = (-5.39 - 75.64 - 122.45) = -203.5 \text{ eV}$$

Δηλ. $\mathcal{E}_0 < E_0(\pi\epsilon\iota\rho)$. Αὐτό εἶναι λάθος! Τί μπορεῖ νά συμβαίνει; Ἡ ἠλεκτρονική ἀπεικόνισις $(1s)^3$ πού ὑποθέσαμε γιά τό Li ἦν καί διαισθητικῶς ὀρθή (τοποθετήσαμε τά τρία ἠλεκτρόνια κοντά στόν πυρῆνα μέ στροφορμή μηδέν) ἔρχεται δέ πλήρη ἀντίφαση μέ τά πειραματικά ἀποτελέσματα. Ἄν συνεχίσαμε μέ τήν ἴδια λογική στοιχεῖο ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ Z θά πρέπει νά ἔχει προσεγγιστική συνάρτηση $(1s)^Z$. Ἀπό τόν περιοδικό πίνακα καί μόνον ξέρουμε ὅτι αὐτό εἶναι λάθος. Εἴπαμε ὅμως ὅτι ἡ συνάρτησις (8) εἶναι συμμετρική. Μήπως θά μπορούσαμε νά θεραπεύσουμε τήν κατάσταση πολλαπλασιάζοντες τήν (8) μέ ἀντισυμμετρική συνάρτηση spin; Ἔχουμε τίς συναρτήσεις spin $\alpha(i), \beta(j)$ $i=1,2,3$ ἀφοῦ ὅλες οἱ συναρτήσεις spin κάθε ἠλεκτρονίου μπορεῖ νά εἶναι α ἤ β. Ἐάν γενικῶς θεωρήσαμε τρεῖς συναρτήσεις χ_1 χ_2 καί χ_3 ὁ μόνος δυνατός τρόπος νά φτιάξουμε ἀντισυμμετρική συνάρτηση εἶναι ὁ συνδυασμός ἕξι γινομένων τοῦ τύπου $\chi_1\chi_2\chi_3$ μέ ὅλες τίς δυνατές τοποθετήσεις τῶν τριῶν ἠλεκτρονίων. Π.χ. ἕνα τέτοιο γινόμενο εἶναι τό $\chi_1(1)\chi_2(2)\chi_3(3)$ τό ὁποῖο σημαίνει ὅτι τό σωματίδιο 1 εἶναι στήν συνάρτηση χ_1 τό 2 στήν χ_2 καί τό 3 στήν χ_3. Οἱ ἕξι γραμμικοί συνδυασμοί γράφονται μέ τήν μορφή ὁρίζουσας

$$\chi(1,2,3) = 1/\sqrt{6} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \chi_3(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \chi_3(2) \\ \chi_1(3) & \chi_2(3) & \chi_3(3) \end{vmatrix} \qquad (9)$$

ὁ παράγων $1/\sqrt{6}$ εἶναι παράγων κανονικοποιήσεως. Ἡ (9) εἶναι ἀντισυμμετρική, δηλ. κάθε ἐναλλαγή δύο συντεταγμένων παράγει τὴν ἴδια συνάρτηση μέ -1, δηλ.

$$\hat{P}_{12}\chi(1,2,3) = \chi(2,1,3) = -\chi(1,2,3) \quad \text{ἤ}$$
$$\hat{P}_{13}\chi(1,2,3) = \chi(3,2,1) = -\chi(1,2,3) \quad \text{κ.τ.λ.}$$

Ἐξ ἄλλου ἡ ἀντισυμμετρικότης τῆς (9) εἶναι προφανής ἀπό τίς ἰδιότητες τῶν ὁριζουσῶν: Ἐναλλαγή τῶν 1,2 σημαίνει ἐναλλαγή δύο γραμμῶν τῆς ὁριζούσης καί ἑπομένως πολλαπλασιασμός της μέ -1. Τώρα οἱ συναρτήσεις $\{\chi_j\}^3$ εἶναι συναρτήσεις σπίν, δηλ. α ἤ β. Ἔστω λοιπόν $\chi_1=\alpha$, $\chi_2=\beta$ καί $\chi_3=\alpha$ (ἤ β ἀναγκαστικῶς), διότι δέν ὑπάρχει ἄλλη ἐπιλογή. Ἄρα ἀντισυμμετρική συνάρτησις σπίν τριῶν ἠλεκτρονίων πρέπει νά εἶναι τῆς μορφῆς (9), δηλ.

$$\Theta(1,2,3) = 1/\sqrt{6}\begin{vmatrix} \alpha(1) & \beta(1) & \alpha(1) \\ \alpha(2) & \beta(2) & \alpha(2) \\ \alpha(3) & \beta(3) & \alpha(3) \end{vmatrix} = 0 \qquad (10)$$

Ἡ (10) ἄν καί ἀντισυμμετρική δέν μᾶς κάνει διότι εἶναι μηδέν! Καί αὐτό διότι δύο στῆλες τῆς ὁριζούσης εἶναι ἴδιες. Τό συμπέρασμα εἶναι ὅτι δέν μποροῦμε νά κατασκευάσουμε ἀντισυμμετρική συνάρτηση σπίν τριῶν ἤ περισσοτέρων ἠλεκτρονίων οὕτως ὥστε νά πάρουμε τό γινόμενο τῆς Θ μέ τήν ἀντίστοιχο συμμετρική, π.χ. τήν (8) καί νά ἔχουμε συνάρτηση σπίν-χώρου ἀντισυμμετρική ὅπως ἀπαιτεῖ ἡ ἀρχή ἀντισυμμετρίας τῶν φερμιονίων.

[Ὁ περιορισμός τῆς ἀντισυμμετρίας, ὅπως ἤδη ἀναφέραμε, δέν μᾶς ἐπιτρέπει νά δεχθοῦμε ὅλες τίς μαθηματικές λύσεις τῆς ἐξισώσεως Schrödinger σέ συστήματα μέ περισσότερα τῶν δύο ἠλεκτρονίων. Αὐτό εἶναι φανερό ἐάν θεωρήσουμε σύστημα τριῶν ἠλεκτρονίων καί συγχρόνως <u>συμμετρική</u> ἰδιοσυνάρτηση ὡς πρός τίς χωρικές συντεταγμένες $\Phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3)=\Phi(\vec{r}_2,\vec{r}_1,\vec{r}_3)=\Phi(\vec{r}_3,\vec{r}_2,\vec{r}_1)=\ldots$

$$\hat{\mathcal{H}}\Phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3) = E\,\Phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3)$$

[Γιά νά ἔχουμε ἀντισυμμετρική ὁλική συνάρτηση $\Phi(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\vec{x}_3)$ ὅπου $\vec{x}_j = (\vec{r}_j, s_j)$, $j=1,2,3$, $\Phi(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\vec{x}_3) = \Phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3)\,\Theta(s_1,s_2,s_3)$ ἀπαιτοῦμε ἀντισυμμετρική συνάρτηση spin. Αὐτό ὅμως δείξαμε ὅτι δέν εἶναι δυνατόν μέ μόνον τίς δύο συναρτήσεις α καί β στήν περίπτωση τριῶν ἤ περισσοτέρων ἠλεκτρονίων. Ἄρα οἱ συμμετρικές λύσεις ἄν καί ἱκανοποιοῦν τήν ἐξίσωση Schrödinger ἀπορρίπτονται διότι στεροῦνται φυσικῆς σημασίας. Ὁ περιορισμός αὐτός μειώνει δραστικά τόν ἀριθμό λύσεων τῆς ἐξισώσεως Schrödinger.]

Πῶς τελικῶς θά κατασκευάσουμε ἀντισυμμετρική (προσεγγιστική) συνάρτηση, π.χ. τοῦ Li ἡ ὁποία βέβαια θά περιέχῃ καί τόν κβαντικό ἀριθμό τοῦ spin; Ἕνας τρόπος εἶναι ὁ ἑξῆς. Παίρνουμε γινόμενα μονοηλεκτρονιακῶν συναρτήσεων καί συναρτήσεων spin, δηλ. στήν προκειμένη περίπτωση

$$\chi_i = \varphi_i\alpha \;\text{ ἤ }\; \varphi_i\beta \qquad (11)$$

ὅπου $\varphi_i = \varphi_i(\vec{r}_j)$. Αὐτό σημαίνει ὅτι ἡ συνάρτησις φ_i "φιλοξενεῖ" ἕνα ἠλεκτρόνιο τοῦ ὁποίου οἱ καρτεσιανές συντεταγμένες (ἤ σφαιρικές πολικές ἤ ...) εἶναι $\vec{r}_j = (x_j, y_j, z_j)$ καί τοῦ ὁποίου τό spin εἶναι α ἤ β. Βάσει λοιπόν τῆς (11) στήν περίπτωση τοῦ Li (καί βέβαια αὐτό ἐπεκτείνεται σέ ὁποιοδήποτε πολυηλεκτρονιακό σύστημα) μποροῦμε νά γράψουμε

$$\chi_1 = \varphi_1\alpha \;\text{ ἤ }\; \varphi_1\beta, \quad \chi_2 = \varphi_2\alpha \;\text{ ἤ }\; \varphi_2\beta, \quad \chi_3 = \varphi_3\alpha \;\text{ ἤ }\; \varphi_3\beta \qquad (12)$$

Ἐάν τώρα μᾶς ἐνδιαφέρῃ ἡ θεμελιώδης κατάστασις τοῦ Li καί ἐπιλέξουμε τίς συναρτήσεις τοῦ καρτεσιανοῦ χώρου, φ νά εἶναι συναρτήσεις τύπου ὑδρογονοειδοῦς ἀτόμου (σέ πρώτη προσέγγιση) τότε γράφουμε:

$$\chi_1 = 1s(1)\alpha(1),\quad \chi_2 = 1s(2)\beta(2),\quad \chi_3 = 2s(3)\alpha(3) \text{ ή } \beta(3) \qquad (13)$$

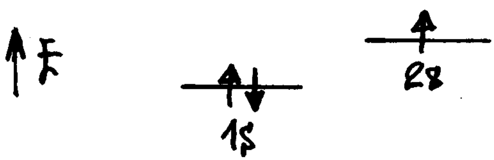
Οἱ <u>μονοηλεκτρονιακές</u> συναρτήσεις φ, ἐδῶ 1s καί 2s ὀνομάζονται <u>τροχιακά</u>, οἱ δέ συναρτήσεις $\varphi\alpha$ ἤ $\varphi\beta$ ὀνομάζονται <u>τροχιακά-σπίν</u>. Οἱ συναρτήσεις τροχιακῶν-σπίν (13) μᾶς λένε ὅτι τό ἠλεκτρόνιο 1 φιλοξενεῖται ἀπό κατανομή τύπου s καί μάλιστα 1s δηλ. $1s \equiv |100\rangle$ μέ σπίν α, τό ἠλεκτρόνιο 2 φιλοξενεῖται ἀπό κατανομή καί πάλι 1s ἀλλά μέ σπίν β καί τό ἠλεκτρόνιο 3 ἀπό κατανομή $2s \equiv |200\rangle$ καί μέ σπίν α ἤ β δέν ἔχει σημασία. Ἀντικαθιστῶντας τίς καινούργιες συναρτήσεις στήν (9) παίρνουμε τήν συνάρτηση

$$\Psi_0^{(0)} = 1/\sqrt{6}\begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\alpha(3) \end{vmatrix} \qquad (14)$$

(α) Ἡ (14) εἶναι ἀντισυμμετρική ὡς πρός τίς συντεταγμένες $\vec{x}_j = (\vec{r}_j, s_j)$

(β) Παρατηροῦμε ὅτι μέ τόν τρόπο μέ τον ὁποῖο εἶναι γραμμένη (ἰδιότητα οὐσιαστικῶς τῆς ὁρίζουσας) τά ἠλεκτρόνια κατανέμονται ἐξ ἴσου σέ ὅλες τίς μονοηλεκτρονιακές συναρτήσεις τροχιακῶν-σπίν. Π.χ. ἡ πρώτη στήλη τῆς (14) μᾶς λέει ὅτι τά ἠλεκτρόνια 1, 2 καί 3 βρίσκονται κάποια "δεδομένη στιγμή" στό 1s μέ σπίν α, ἡ δεύτερη στήλη ὅτι τά 1, 2, 3 στό 1s ἀλλά μέ σπίν β καί ἡ τρίτη στήλη ὅτι βρίσκονται στό 2s μέ σπίν α.

(γ) <u>Κάθε</u> ἠλεκτρόνιο ἔχει <u>τουλάχιστον</u> ἕνα κβαντικό ἀριθμό διαφορετικόν ἀπό τά ὑπόλοιπα ἠλεκτρόνια. Ὑποθέσαμε ὅπου τό ἠλεκτρόνιο "1" στό 1s. Τό 1s ἔχει τούς κβαντικούς ἀριθμούς $n=1$, $l=0$, $m=0$ καί δεχτήκαμε ὅτι τό σπίν τοῦ 1 εἶναι $\alpha = |1/2\ 1/2\rangle_1$. Ἡ κατάσταση τοῦ ἠλεκτρονίου 1 περιγράφεται ἀπό τό ket $|100\ 1/2\rangle$. Ὁμοίως τοῦ 2 ἀπό τό ket $|100\ -1/2\rangle$ καί τοῦ 3 ἀπό $|200\ 1/2\rangle$ (καί βεβαίως θά μποροῦσε νά εἶναι $|200\ -1/2\rangle$). Ὅτι ὅλα τά ἠλεκτρόνια διαφέρουν τουλάχιστον κατά ἕνα κβαντικό ἀριθμό ὀνομάζεται καί ἀπαγορευτική ἀρχή Pauli. Προφανῶς ἡ ἀρχή Pauli πηγάζει ἀπ' εὐθείας ἀπό τήν ἀρχή τῆς ἀντισυμμετρίας καί ὁ τρόπος μέ τόν ὁποῖο διατυπώνεται ἐδῶ ἀπορρέει ἀπό τόν προσεγγιστικό τρόπο μέ τόν ὁποῖο πλησιάζουμε τήν ἐξίσωση Schrödinger. Σχηματικῶς ἔχουμε στήν περίπτωση τῶν τριῶν ἠλεκτρονίων



Θεωρώντας ὅτι ἡ περιγραφή κάθε ἠλεκτρονίου ἀπό τό ket $|n l m_l m_s\rangle$ ἀποτελεῖ "κατάσταση" (προσεγγιστικῶς πάντα) ἡ ἀπαγορευτική ἀρχή Pauli διατυπώνεται καί ὡς ἑξῆς: "Δύο ἠλεκτρόνια δέν εἶναι δυνατόν νά ἀνήκουν στήν ἴδια κατάσταση". Ὁ συνδυασμός τῆς ἀρχῆς Pauli καί τοῦ μή διακρισίμου τῶν σωματιδίων ἐκφράζεται πολύ εὔκολα μέ συναρτήσεις τῆς μορφῆς (14)

(δ) Ἡ (14) δέν εἶναι ἁπλῶς γινόμενο δύο συναρτήσεων μιᾶς χωρικῶν συντεταγμένων καί μιᾶς συντεταγμένων σπίν, εἶναι ἄθροισμα τέτοιων γινομένων· ἡ διαφορά εἶναι πολύ μεγάλη. Ἄς δοῦμε τό ἀνάπτυγμα τοῦ $\Psi_0^{(0)}(1,2,3)$ λεπτομερῶς:

$$\sqrt{6}\,\Phi_0^{(0)} = 1s(1)\alpha(1)\,1s(2)\beta(2)\,2s(3)\alpha(3)$$
$$- 1s(1)\alpha(1)\,1s(3)\beta(3)\,2s(2)\alpha(2)$$
$$+ 1s(1)\beta(1)\,2s(2)\alpha(2)\,1s(3)\alpha(3) \qquad (14\alpha)$$
$$- 1s(1)\beta(1)\,1s(2)\alpha(2)\,2s(3)\alpha(3)$$
$$+ 2s(1)\alpha(1)\,1s(2)\alpha(2)\,1s(3)\beta(3)$$
$$- 2s(1)\alpha(1)\,1s(2)\beta(2)\,1s(3)\alpha(3)$$

(ε) Ἡ συνάρτησις 14 (ἢ 14α) λέγεται καί ὁρίζουσα κατά <u>Slater</u> ἀπό τόν πρῶτο ἐρευνητή ὁ ὁποῖος χρησιμοποίησε τέτοιου εἴδους συναρτήσεις σέ προσεγγιστικούς ὑπολογισμούς.

(ϛτ) Εἶναι προφανές ὅτι ἡ τελευταία στήλη τῆς (14) μπορεῖ νά ἀντικατασταθῆ μέ τό τροχιακό spin $2s\beta$, δηλ.

$$\Phi_0^{(0)\prime} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\beta(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\beta(3) \end{vmatrix} \qquad (14\beta)$$

Οἱ $\Phi_0^{(0)}$ καί $\Phi_0^{(0)\prime}$ εἶναι ἐκφυλισμένες· ὁ ἐκφυλισμός αἴρεται μόνον παρουσίᾳ μαγνητικοῦ πεδίου.

Ἐπειδή οἱ ὁρίζουσες κατά Slater χρησιμοποιοῦνται σχεδόν ἀποκλειστικῶς στήν σύγχρονη κβαντική χημεία καί στούς μοριακούς ὑπολογισμούς θεωροῦμε σκόπιμο ν' ἀσχοληθοῦμε κάπως περισσότερο λεπτομερειακά στό εἶδος αὐτό τῶν συναρτήσεων.

Ὁρίζουσες Slater

Ὁ J. C. Slater ἐπισήμανε τό 1929 (J. C. Slater, Phys. Rev. <u>34</u>, 1293 (1929)) ὅτι ἡ ἀντισυμμετρία πολυηλεκτρονικῶν συναρτήσεων εἶναι δυνατόν νά ἐπιτευχθῆ μέσω τῆς ὁριζούσης

$$\Phi(1,2,\cdots N) = 1/\sqrt{N!}\begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & & \chi_N(N) \end{vmatrix} \qquad (15)$$

όπου $\chi_i(j) = \varphi_i(j)\alpha(j)$ ή $\varphi_i(j)\beta(j)$ τροχιακά–σπίν. Παρατηρούμε ότι όλα τά στοιχεία σέ δεδομένη στήλη τής ορίζουσας Slater έχουν τό ίδιο τροχιακό–σπίν, όπως δηλώνει τό όνομα του ηλεκτρονίου. Αντιθέτως σέ κάθε σειρά όλα τά τροχιακά–σπίν είναι διαφορετικά, οι συντεταγμένες όμως των ηλεκτρονίων είναι ίδιες. Εναλλαγή σειρών μέ στήλες "ανάκλαση" δηλ. επί τής διαγωνίου αφήνει τήν ορίζουσα αμετάβλητη, αλλά εμείς για λόγους συνέπειας θά τήν γράφουμε πάντοτε μέ τήν μορφή (15). Η αντισυμμετρία τής (15) είναι προφανής λόγω των μαθηματικών ιδιοτήτων τής ορίζουσας, π.χ.

$$\Phi(1,2,3,\cdots N) = -\Phi(2,1,3\cdots N)$$
$$\Phi(1,2,3,\cdots N) = -\Phi(3,2,1,\cdots N)$$
$$\Phi(1,2,\cdots i,\cdots j,\cdots N) = -\Phi(1,2,\cdots j,\cdots i,\cdots N)$$

Ο παράγων $1/\sqrt{N!}$ όπου N ο αριθμός των ηλεκτρονίων είναι παράγων κανονικοποιήσεως, δηλ.

$$\langle\Phi(1,2,\cdots N)|\Phi(1,2,\cdots N)\rangle = 1 \qquad (16)$$

μέ τήν προϋπόθεση ότι τό "κορδόνι" των συναρτήσεων $\{\chi_i(j)\}_i$ είναι ορθοκανονικό, δηλ.

$$\langle\chi_i(j)|\chi_k(j)\rangle = \delta_{ik} \qquad (17)$$

Επειδή ο τρόπος γραφής (15) είναι δύσχρηστος ο συμβολισμός ο οποίος πολλές φορές χρησιμοποιείται αντί του (15) είναι

$$\Phi(1,2,\dots N) = \|\chi_1(1)\chi_2(2)\cdots\chi_N(N)\| , \qquad (15a)$$

δηλ. απλώς αγνοούμε την διαγώνιο της (15) εντός δύο διπλών γραμμών. Με την (15a) εννοούμε την (15). Ο πλέον όμως διαδεδομένος και χρήσιμος τρόπος γραφής της (15) είναι

$$\Phi(1,2,\dots N) = \mathcal{A}\chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_N(N) \qquad (16)$$

όπου $\mathcal{A}$ τελεστής "αντισυμμετροποιήσεως".

$$\mathcal{A} \equiv (N!)^{-1/2}\sum_{P}(-1)^{P}\hat{P} \qquad (17)$$

Ο τελεστής $\mathcal{A}$ μετατρέπει ένα γινόμενο το οποίο αποτελείται από N στοιχεία με δύο "δείκτες" ($\chi_i(j)$) σε ορίζουσα. Με τον τρόπο με τον οποίο είναι γραμμένος ο $\mathcal{A}$ στην (17) από το γινόμενο $\prod_{i=1}\chi_i(i)$ δημιουργεί N! αθροίσματα που το καθένα φέρει διαφορετική κατανομή ηλεκτρονίων. Ο τελεστής $\hat{P}$ είναι μεταθέτης ανά δύο, ανά τρία, ... κ.τ.λ. ηλεκτρονίων ενώ ο όρος $(-1)^P$ είναι η parity του <u>αντιστοίχου</u> $\hat{P}$. Το Σ μέρος του (17) γράφεται λεπτομερέστερα

$$\sum_{P}(-1)^{P}\hat{P} = 1 - \sum_{i,j}\hat{P}_{ij} + \sum_{i,j,k}\hat{P}_{ijk} - \cdots \qquad (18)$$

Ο καλύτερος τρόπος να κατανοήσουμε πώς εργάζεται ο τελεστής $\mathcal{A}$ είναι να θεωρήσουμε ένα παράδειγμα τριών ηλεκτρονίων.

Έχουμε

$$\Phi(1,2,3) = \mathcal{A}\chi_1(1)\chi_2(2)\chi_3(3) =$$

$$1/\sqrt{3!}\{1-\hat P_{12}-\hat P_{13}-\hat P_{23}+\hat P_{123}+\hat P_{132}\}\chi_1(1)\chi_2(2)\chi_3(3). \quad (19)$$

Τό ἀποτέλεσμα αὐτῆς τῆς διεργασίας δηλ. τῆς δράσεως κάθε τελεστοῦ $\hat P$ ἐπί τοῦ "μητρικοῦ" στοιχείου $\chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_N(N)$ εἶναι ἡ ὁρίζουσα (15). Πῶς ἀποφασίζουμε τήν parity $(-1)^P$ ἡ ὁποία εἶναι συνδεδεμένη μέ τόν ἀντίστοιχο τελεστή μετανομῆς $\hat P$; Κάθε κατανομή μπορεῖ νά γραφεῖ σά γινόμενο "μεταθέσεων" τῆς μορφῆς $\hat P_{ij}$, ἀπό τόν ἀριθμό τῶν γινομένων αὐτῶν ἀποφασίζεται ἀπ' εὐθείας ὁ παράγων $(-1)^P$:

$\hat P_{12} = \hat P_{12}$, μία μετάθεσις, $(-1)^P=(-1)^1=-1$
(τό ἴδιο βέβαια ἰσχύει γιά κάθε $\hat P$ τῆς μορφῆς $\hat P_{ij}$, γι' αὐτό στήν (19) ὅροι οἱ τελεσταί μεταθέσεως ἔχουν συντελεστή -1)

$\hat P_{123} = \hat P_{13}\hat P_{12}$, ὁμοίως $\hat P_{132} = \hat P_{12}\hat P_{13}$. Ἐδῶ ἔχουμε δύο μεταθέσεις ἄρα $(-1)^P=(-1)^2=+1$ (βλ. ἐξ. (19))

Γενικῶς $\hat P_{12\dots N} = \hat P_{1N}\hat P_{1(N-1)}\hat P_{1(N-2)}\cdots\hat P_{13}\hat P_{12}$. Ἐάν

N ἄρτιος $(-1)^P=(-1)^{N-1}=-1$. Ἐάν N περιττός $(-1)^P=(-1)^{N-1}=+1$.

Ἄς συμφωνήσουμε ἐπίσης ὅτι οἱ μεταθέσεις γίνονται ἐπί τῶν δεικτῶν τῶν τροχιακῶν, οἱ "δείκτες" τῶν συντεταγμένων παραμένουν ἀκίνητοι (καί τό ἀντίθετο εἶναι σωστό ἀλλά ἔτσι "συμφωνήσαμε"), π.χ. $\hat P_{123}\chi_1(1)\chi_2(2)\chi_3(3) =$

$$=\hat P_{13}\hat P_{12}\chi_1(1)\chi_2(2)\chi_3(3)=\hat P_{13}\chi_2(1)\chi_1(2)\chi_3(3)$$

$$=\chi_2(\underset{\uparrow}{1})\chi_3(\underset{\uparrow}{2})\chi_1(\underset{\uparrow}{3})$$ "ἀκίνητοι"

Μία ἀπό τίς πλέον χρήσιμες ἰδιότητες τοῦ τελεστοῦ $\mathcal{A}$ εἶναι ὅτι ἐάν ὁρίσουμε τόν τελεστή

$$\hat{\mathcal{O}} = (N!)^{-1/2}\mathcal{A} \tag{20}$$

τότε ἀποδεικνύεται ὅτι $\hat{\mathcal{O}}^2 = \hat{\mathcal{O}}$ δηλ. ὁ $\hat{\mathcal{O}}$ εἶναι "προβολικός" τελεστής. Ὁ τελεστής $\mathcal{A}$ μπορεῖ νά θεωρηθεῖ ὅτι δρώντας ἐπί τοῦ γινομένου $\chi_1(1)\chi_2(2)\cdots\chi_N(N)$ τό ὁποῖο δέν εἶναι <u>οὔτε</u> συμμετρικό, <u>οὔτε</u> ἀντισυμμετρικό "ἐξάγει" ἀπό τό γινόμενο αὐτό, "προβάλλει" τό ἀντισυμμετρικό του μέρος. Ὁ τελεστής $\mathcal{A}$ καί οἱ ἰδιότητές του θά μᾶς φανοῦν χρήσιμες πιό ἀργότερα, στήν θεώρηση τῶν συναρτήσεων Hartree-Fock.

Ἄς γυρίσουμε πρός στιγμή στό σύστημα τοῦ He σά σύστημα δηλ. δύο ἠλεκτρονίων ἀποτελεῖ τό μοναδικό "πολυηλεκτρονιακό" σύστημα ὅπου ἡ προσεγγιστική συνάρτησις (ἀντισυμμετρική πάντα) εἶναι <u>ἕνα</u> γινόμενο χώρου × spin. Ἄς δοῦμε τό σύστημα τοῦ He ἀπό τήν πλευρά τῶν ὁριζουσῶν Slater. Γενικῶς τό σύστημα δύο ἠλεκτρονίων περιγράφεται ἀπό συνάρτηση τοῦ τύπου

$$\Psi(1,2) = 1/\sqrt{2}\begin{vmatrix}\chi_1(1) & \chi_2(1)\\ \chi_1(2) & \chi_2(2)\end{vmatrix} = \mathcal{A}\chi_1(1)\chi_2(2)$$
$$= (1-\hat{P}_{12})\chi_1(1)\chi_2(2)$$

Γιά τήν θεμελιώδη κατάσταση τοῦ He ἐπιλέγουμε ὡς συνάρτηση χώρου καί τῶν δύο ἠλεκτρονίων (σέ πρώτη προσέγγιση) τήν $1s = |100\rangle$, ἄρα

$$\Psi_0^{(0)}(1,2) = 1/\sqrt{2!}\begin{vmatrix}1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1)\\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2)\end{vmatrix}$$

$$= 1s(1)\,1s(2)\,1/\sqrt{2}\left[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right] \tag{21}$$

Ἡ (21) ἀποτελεῖται ἀπό τό συμμετρικό μέρος τῆς κατανομῆς χώρου

καί τό ἀντισυμμετρικό τοῦ spin ὅπως ἤδη γνωρίζουμε.
Ἡ 1^{η} διηγερμένη κατάσταση τοῦ He στήν μηδενική προσέγγιση χρησιμοποιεῖ τήν κατάσταση 2s. Ἔχουμε λοιπόν τά ἑξῆς τέσσερα δυνατά τροχιακά-spin 1sα, 1sβ, 2sα καί 2sβ. Κατανέμοντας τά δύο ἠλεκτρόνια στά τροχιακά-spin μέ ὅλους τούς δυνατούς τρόπους παίρνουμε τίς ἑξῆς ὁρίζουσες Slater

$$\Delta_1 = 1/\sqrt{2}\begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

$$\Delta_2 = 1/\sqrt{2}\begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 2s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 2s(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$\Delta_3 = 1/\sqrt{2}\begin{vmatrix} 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

$$\Delta_4 = 1/\sqrt{2}\begin{vmatrix} 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

Ἀναπτύσσοντας τίς ὁρίζουσες προκύπτει ὅτι οἱ πρῶτες δύο διηγερμένες καταστάσεις τοῦ He ἡ τριπλή $^3\Phi_1^{(0)}$ καί ἡ μονή $^1\Phi_2^{(0)}$ γράφονται:

$$\left.\begin{aligned} &1/\sqrt{2}\,[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]\,\alpha(1)\alpha(2) = \Delta_1 \\ &1/\sqrt{2}\,[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]\,\beta(1)\beta(2) = \Delta_4 \\ &1/2\,\underbrace{[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]}_{\text{ἀντισυμμετρικό μέρος}}\underbrace{[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]}_{\text{συμμετρικό μέρος}} = 1/\sqrt{2}(\Delta_2 + \Delta_3) \end{aligned}\right\} {}^3\Phi_1^{(0)} \quad (22)$$

$$1/2\,\underbrace{[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)]}_{\text{συμμετρικό μέρος}}\underbrace{[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]}_{\text{ἀντισυμμετρικό μέρος}} = 1/\sqrt{2}(\Delta_2 - \Delta_3) \rightarrow {}^1\Phi_2^{(0)} \quad (23)$$

Ἡ τριπλή κατάστασις $^3\Psi_1^{(0)}$ εἶναι χαμηλότερα ἐνεργειακῶς ἀπό τήν μονή $^1\Psi_2^{(0)}$ ("κανόνας" Hund). Ἡ $^3\Psi_1^{(0)}$ δίνεται καί ἀπό τήν σχέση (7) δίχως νά χρησιμοποιηθοῦν οἱ ὁρίζουσες Slater.

Ἐπανερχόμαστε στό ἄτομο τοῦ Li. Ἡ Χαμιλτονιανή τοῦ συστήματος εἶναι

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2(1) - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2(2) - \frac{Ze^2}{r_2} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2(3) - \frac{Ze^2}{r_3}}_{\hat{H}_0}$$

$$+ \underbrace{\frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{13}} + \frac{e^2}{r_{23}}}_{\hat{H}^{(1)}} \qquad (24)$$

Ὑπολογίζουμε κατ' ἀρχάς τήν $E_0^{(0)}$ ὄχι πλέον μέ τήν συνάρτηση (8), $(1s)^3$, ἀλλά μέ τήν ὁρίζουσα Slater (14) ἡ ὁποία ἀντιστοιχεῖ στήν ἠλεκτρονική δομή $(1s)^2(2s)^1$. Ἡ $E_0^{(0)}$ εἶναι

$$E_0^{(0)} = E_{1s} + E_{1s} + E_{2s} = 2E_{1s} + E_{2s}$$

$$= -\left(1/1^2 + 1/1^2 + 1/2^2\right)\left(\frac{Z^2e^2}{2a_0}\right) = -\frac{81}{4}(13.606)\,\text{eV}, \text{ ἤ}$$

$$E_0^{(0)} = -275.5\ \text{eV}$$

(ὑπενθυμίζουμε ὅτι ἡ $(1s)^3$ ἔδωσε $E_0^{(0)} = -367.4$ eV)
Μποροῦμε τώρα νά ὑπολογίσουμε τήν $E_0^{(1)}$. Σύμφωνα μέ τά προηγούμενα ἔχουμε

$$E_0^{(1)} = \left\langle \mathcal{A}\,1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2)2s(3)\alpha(3) \middle| \hat{H}^{(1)} \middle| \mathcal{A}\,1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2)2s(3)\alpha(3) \right\rangle$$

Ὅπως ἤδη ἔχει ἀναφερθεῖ ὁ ὑπολογισμός αὐτοῦ τοῦ εἴδους τῶν ὁλοκληρωμάτων δέν εἶναι τόσο εὔκολος λόγω τῶν ὅρων r_{ij}^{-1}. Ἐπί πλέον εἰσάγονται ὁρισμένες "[illegible] ἐνώσεις" λόγω τῆς μορφῆς τῆς συναρτήσεως $\Phi_0^{(0)}$ ὡς ὁρίζουσας. Ἐκεῖνο ὅμως τό ὁποῖο ἐνδιαφέρει στό σημεῖο αὐτό εἶναι ἡ ἀριθμητική τιμή τοῦ ὁλοκληρώματος, $E_0^{(1)} = +83.5\,eV$, ἄρα

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = (-275.5+83.5)\,eV = \underline{-192.0}\ eV$$

Ἡ τιμή αὐτή συγκρίνεται ἐνδεικτικῶς μέ τήν πειραματική ἡ ὁποία εἶναι -203.5 eV, σφάλμα $\sim 5.7\%$. Ὅμως αὐτό εἶναι δευτερεῦον, ἐκεῖνο τό ὁποῖο ἔχει σημασία εἶναι ὅτι ἡ ὑπολογισθεῖσα τιμή εἶναι μεγαλύτερη ἀπό τήν ἀκριβῆ, ὅπως πρέπει σύμφωνα μέ (ἀναλυτικῶς) τό θεώρημα παραλλαγῶν. Ὑπενθυμίζεται ὅτι ἡ δομή $(1s)^3$ ἔδωσε ἐνέργεια -214.3eV δηλ. χαμηλότερη τῆς ἀκριβοῦς πρᾶγμα τό ὁποῖο ὅπως ἤδη ἀναφέραμε εἶναι λάθος.

Θά κλείσουμε τό κεφάλαιο αὐτό κάνοντας ἕνα ὑπολογισμό ἀπό τοῦ Li χρησιμοποιώντας ὅμως τήν θεωρία τῶν παραλλαγῶν ἀντί τῆς διαταραχῆς. Θά χρησιμοποιήσουμε καί πάλι ὑδρογονοειδεῖς συναρτήσεις, ἀλλά ὅπως καί στήν περίπτωση τοῦ He θά χρησιμοποιήσουμε ὡς παραμέτρους πρός μεταβολήν τό "δραστικό" φορτίο τό ὁποῖο "βλέπουν" τά τρία ἠλεκτρόνια ἀντί τοῦ πραγματικοῦ $Z=3$. Ἔχουμε λοιπόν

$$1s \rightarrow \varphi_1 = 1/\sqrt{\pi}\left(\frac{\zeta_1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\zeta_1 r/a_0}$$

$$2s \rightarrow \varphi_2 = 1/4(2\pi)^{1/2}\left(\frac{\zeta_2}{a_0}\right)^{3/2}\left(2 - \frac{\zeta_2 r}{a_0}\right) e^{-\zeta_2 r/2a_0}$$

Οἱ συναρτήσεις φ_1, φ_2 δέν εἶναι παρά ὑδρογονοειδεῖς συναρτήσεις φορτίων ζ_1 καί ζ_2 τά ὁποῖα θά θεωρηθοῦν ὡς παράμετροι

Ἡ προσεγγιστική μας συνάρτηση θά εἶναι

$$\Phi(1,2,3)=1/\sqrt{3!}\begin{vmatrix}\varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_2(1)\alpha(1)\\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_1(2)\beta(2) & \varphi_2(2)\alpha(2)\\ \varphi_1(3)\alpha(3) & \varphi_1(3)\beta(3) & \varphi_3(3)\alpha(3)\end{vmatrix} \qquad (25)$$

Ἔχουμε $\langle\Phi(1,2,3)|\Phi(1,2,3)\rangle=1$ καί

$$\mathcal{E}_0(\zeta_1,\zeta_2)=\langle\Phi(1,2,3)|\hat{\mathcal{H}}|\Phi(1,2,3)\rangle \qquad (26)$$

Ἀφοῦ βρεθεῖ ἡ συνάρτησις $\mathcal{E}(\zeta_1,\zeta_2)$ οἱ παράμετροι ζ_1 καί ζ_2 ὑπολογίζονται ἀπό τό σύστημα

$$\frac{\partial\mathcal{E}_0}{\partial\zeta_1}=0 \quad \text{καί} \quad \frac{\partial\mathcal{E}_0}{\partial\zeta_2}=0$$

Τό ἀποτέλεσμα εἶναι (I. B. Wilson, J. Chem. Phys. **1**, 211 (1933))

$$\zeta_1=2.686 \quad \text{καί} \quad \zeta_2=1.776$$

Ἀπό τήν τιμή τοῦ ζ_2 παρατηροῦμε ὅτι τό "ἐξωτερικό" ἠλεκτρόνιο τοῦ ἀτόμου τοῦ Li "προστατεύεται" σημαντικά ἀπό τά δύο "ἐσωτερικά" ἠλεκτρόνια. Γιά τίς τιμές αὐτές τῶν ζ_1, ζ_2 προκύπτει ὅτι

$$\mathcal{E}_0(2.686,\ 1.776)=-7.3922\left(\frac{e^2}{a_0}\right)=-201.2\,\text{eV}$$

Τιμή πολύ καλύτερη ἀπό αὐτήν τῆς πρώτης τάξεως τῆς ἐνεργείας διαταράξεως. Τό σφάλμα ὡς πρός τήν ἀκριβή τιμή τῆς ἐνεργείας εἶναι $\left|\frac{-203.5-(-201.2)}{203.5}\right|\times 100=1.1\%$.