



**Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας
Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών**

Βασ. Κωνσταντίνου 48, Αθήνα

ΔΙΑΛΕΞΗ

**“Αρχή της ελαχιστοποίησης για περικομμένες διεγερμένες
κυματοσυναρτήσεις:
Η ανάγκη, τα οφέλη, και μια επίδειξη”**

Δρ. Ναούμ Χ. Μπακάλης

Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας

Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών

Πέμπτη 18 Ιουνίου 2015, ώρα 12:00

Αίθουσα σεμιναρίων στο ισόγειο του ΕΙΕ

**Αρχή της ελαχιστοποίησης για περικομμένες διεγερμένες κύματοσυναρτήσεις:
Η ανάγκη, τα οφέλη, και μια επίδειξη**

Ναούμ Χ. Μπακάλης
Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας
Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών
Αθήνα

Σύνοψη

Η μελέτη των διεγερμένων καταστάσεων είναι επί του παρόντος ιδιαίτερα επιτακτική, κυρίως όσον αφορά αντιδράσεις, μετά από ενεργοποίηση, σταθερών ειδών, όπως το CO₂ ή τα αλκάνια. Μελέτες από πρώτες αρχές μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο σε περικομμένους χώρους Hilbert. Δυστυχώς, οι τυποποιημένες μέθοδοι υπολογισμού διεγερμένων καταστάσεων σε περικομμένους χώρους, αν και ίσως επαρκούν για την τιμή της ενέργειας και για φασματοσκοπία, μπορεί να δώσουν λανθασμένες κυματοσυναρτήσεις (ίσως με τη σωστή ενέργεια), παραπλανητικές για τη σωστή περιγραφή επιθυμητών διεγέρσεων. Έτσι, απαιτείται μία μέθοδος (όπως η παρούσα επιδεικνυόμενη) που να δίδει κυματοσυναρτήσεις διεγερμένων καταστάσεων που να μην αποκλίνουν από την ακριβή. Η δυνατότητα να επεκταθεί η αρχή ελαχιστοποίησης σε κάθε διεγερμένη κατάσταση (χωρίς γνώση των χαμηλοτέρων ιδιοσυναρτήσεων) έχει προ πολλού αποδειχθεί ότι είναι μια εγγενής ιδιότητα της Χαμιλτονιανής. Η περικομμένη διεγερμένη κυματοσυνάρτηση εκ τυποποιημένων μεθόδων βάσει του θεωρήματος Hylleraas και Undheim / MacDonald (HUM), είναι κατ' αρχήν λανθασμένη σε πιο θεμελιώδες επίπεδο από ότι λόγω περικοπής: Η ακρίβειά της είναι κατ' ανάγκην αυστηρώς μικρότερη από την ακρίβεια της περικομμένης προσέγγισης της βασικής καταστάσεως. Εδώ παρουσιάζεται μια αρχή ελαχιστοποίησης για μη-εκφυλισμένες περικομμένες διεγερμένες κυματοσυναρτήσεις Χαμιλτονιανής σε οποιονδήποτε τύπο συμμετρίας, που επιτρέπει τον υπολογισμό τους σε οποιαδήποτε επιθυμητή ακρίβεια, ανεξάρτητα από την ακρίβεια των χαμηλοτέρων κυματοσυναρτήσεων του ίδιου τύπου συμμετρίας, ως εκ τούτου, χωρίς να απαιτεί ορθογωνιότητα προς χαμηλότερες προσεγγίσεις, και, μέσα σε ένα δεδομένο παραμετρικό χώρο περικομμένων κυματοσυναρτήσεων, μπορεί να οδηγήσει σε μια καλύτερη προσέγγιση της διεγερμένης καταστάσεως από ό, τι το θεώρημα HUM. Η μέθοδος επιδεικνύεται για την πρώτη διεγερμένη κατάσταση του He ¹S (1s2s) χρησιμοποιώντας μεταβολικώς βελτιστοποιημένα, και, προαιρετικώς, καθοριστικά για την κατάσταση, τροχιακά, σε συντεταγμένες Hylleraas, όπου, αντιθέτως, η τυποποιημένη περικομμένη απάντηση HUM, παρά τη σωστή ενέργεια, είναι κυρίως 1s1s'. Επιδεικνύεται, επίσης, ότι η αρχή αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αναγνώριση «ανεστραμμένων ριζών» κοντά σε μή επιτρεπτές διασταυρώσεις (χρήσιμη για να καθοδηγήσει υπολογισμούς MCSCF).

Χορηγία: ΠΟΛΥΝΑΝΟ-ΚΡΗΠΙΣ 447963 / ΓΓΕΤ