

Večelektronski sistemi z enim jedrom

Imejmo jedro z nabojem $Z+$, okoli katerega se giblje n elektronov. Ta sistem je podobno kot helijev atom že dovolj kompliciran, da analitična rešitev ni več možna. Hamiltonov operator v težiščnem sistemu je sestavljen iz kinetičnih energij za vse elektrone, potencialnih energij vseh elektronov v polju jedra in medsebojnega odboja med elektroni

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) + \sum_{i=1}^n \left(-\frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{k,l=1, k \neq l}^n \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_k - \vec{r}_l|}$$

Zadnji člen vsebuje $\frac{1}{2}$, ker so vsi odboji šteti dvakrat. Zaradi člena, ki opisuje odboj med elektroni in vsebuje člene s koordinatami obeh elektronov, sistem ni analitično rešljiv. Ta sistem lahko opišemo le z uporabo približnih metod, kot sta variacijska metoda in metoda motnje. Del raziskav v računalniški fizikalni kemiji je posvečen iskanju novih in izboljševanju obstoječih metod za reševanje teh in podobnih sistemov.

Glede na naše prejšnje izkušnje predvidevamo, da bi rešitev večelektronske stacionarne Schrödingerjeve enačbe bil sistem večelektronskih valovnih funkcij, vsaka s svojo energijo. Valovna funkcija z najnižjo energijo bi opisovala osnovno stanje, ostale pa vzbujena stanja, podobno kot v vodikovem atomu. Ker imamo v Hamiltonovem operatorju coulombski odbojni potencial, bi bila večelektronska valovna funkcija odvisna od koordinat vseh elektronov $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$. Kvadrat absolutne vrednosti te valovne funkcije pa bi bila verjetnostna gostota, da najdemo elektron na določeni lokaciji, ne sicer določeni elektron, temveč katerikoli. Žal coulombski odbojni potencial onemogoča, da bi našli analitično rešitev Schrödingerjeve enačbe. Pri najpreprostejših približkih večelektronsko funkcijo zapišemo kot produkt enoelektronskih valovnih funkcij in energijo kot vsoto enoelektronskih prispevkov.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \cdots \varphi_n(\vec{r}_n)$$

S tem približkom večelektronske funkcije kot produktom enoelektronskih valovnih funkcij večelektronski sistem aproksimiramo kot skupek posameznih elektronov, ki zasedajo enoelektronske orbitale, katerim lahko določimo krajevno odvisnost in energijo. V primeru sistemov z enim jedrom tem enoelektronskim funkcijam navadno rečemo atomske orbitale.