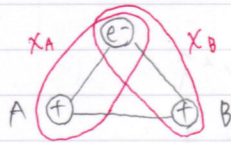


§4 分子

4.1 分子軌道法 (復習)



→ $\psi = C_A X_A + C_B X_B$ "カ" だす

4.2 変分原理

▷ 係数 C_A, C_B はどのように求めるのか?

<変分原理>

$\hat{H}\psi = E\psi$ の最小固有値 E_0 と任意の関数 ψ を用いて計算される

$$E[\psi] = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (*) \quad \text{多くの場合, } \psi \text{ は規格化されてあり, } \int \psi^* \psi d\tau = 1$$

▷ とを比べると、

$$E[\psi] \geq E_0 \quad (\text{証明略 ref. 大野公一 量子物理化学})$$

となる。

-----> (基底状態に関する限り)

近似計算で「得たエネルギー」はどんな近似法を

使っても真のエネルギーより低くなることはない。

4.3 変分法 (Ritzの変分法)

▷ はじめに

あらゆる関数 ψ_1, ψ_2, \dots について、 $E[\psi_i]$ を計算し、最小値を与える ψ_i を見つけ出すのは不可能。

↓
n個の関数 ϕ_1, \dots, ϕ_n の任意の線形結合

$$\psi = C_1 \phi_1 + C_2 \phi_2 + \dots + C_n \phi_n$$

の係数の集合 $\{C_i\}$ を $E[\psi]$ が最小になるように決める。

Ritzの変分法