▷ Ritz の変分法

㊟ に $\varphi = \sum_i c_i \phi_i$ を代入

$$(\text{分子}) = \sum_i \sum_j \int c_i^* \phi_i^* \hat{A}\, c_j \phi_j \, dq$$

$$= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \underbrace{\int \phi_i^* \hat{A}\, \phi_j \, dq}_{\equiv H_{ij}}$$

$$= \sum_i \sum_j c_i^* H_{ij} c_j$$

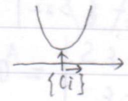
$$(\text{分母}) = \sum_i \sum_j \int c_i^* \phi_i^* c_j \phi_j \, dq$$

$$= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \underbrace{\int \phi_i^* \phi_j \, dq}_{\equiv S_{ij}}$$ 重なり積分

$$= \sum_i \sum_j c_i^* S_{ij} c_j$$

$\{c_i\}$ の変化に対し、$\varepsilon[\varphi]$ が極値をとる

$\delta \varepsilon[\varphi] = 0 \longleftrightarrow \varepsilon[\varphi] \geq E_0$



1次微分 = 0 すなわち ちょっと c_i を変えても 値が変化しない (極値)

$$\dashrightarrow \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_i^*} = 0 \quad \cdots ☆$$

☆より、

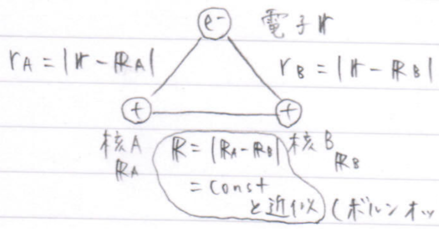
$$\sum_j (H_{ij} - \varepsilon S_{ij}) c_j = 0 \quad (i = 1, 2, 3, \cdots, n)$$

$$\rightleftarrows \begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon S_{11} & H_{12} - \varepsilon S_{12} & \cdots & H_{1n} - \varepsilon S_{1n} \\ \vdots & & \ddots & \\ H_{n1} - \varepsilon S_{n1} & \cdots & & H_{nn} - \varepsilon S_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad ＊$$

永年方程式

問4-1 $n=2$ について ☆ から ＊ を示せ。

4.4 水素分子イオン H_2^+



(ボルンオッペンハイマー近似のように)