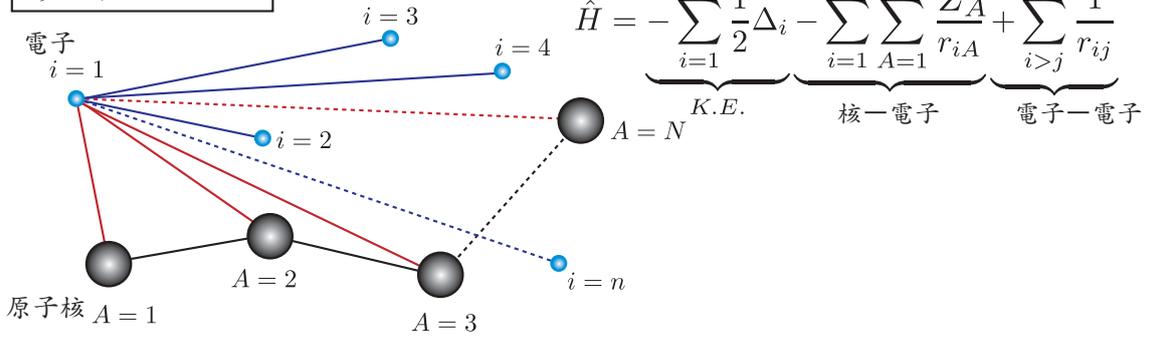


多原子分子



$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

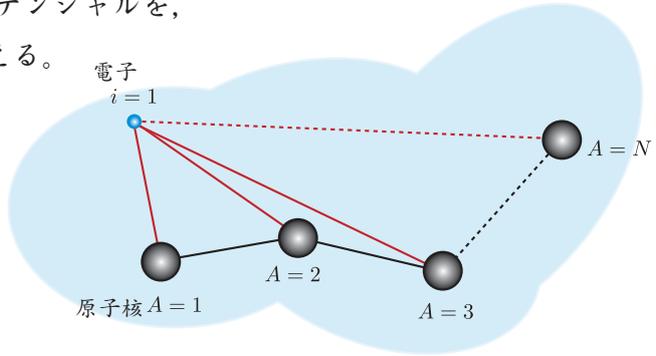
厄介なのはこれ。

電子 i の位置だけでなく、電子 j の位置も知らなくては計算できないから。

電子 i が感じる他の電子との相互作用ポテンシャルを、電子雲による平均的な場 $V(i)$ で置き換える。

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left(\underbrace{-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{h}(i)} + V(i) \right)$$

$$= \sum_{i=1}^n \hat{h}(i) \quad (\text{和})$$



Schrödinger eq. $\hat{H}\Psi = E\Psi$

$$\Psi = \varphi_1(1)\varphi_2(2)\cdots\varphi_n(n) \quad (\text{積})$$

$$E = E_1 + E_2 + \cdots + E_n \quad (\text{和})$$

$$\text{ただし, } \hat{h}(i)\varphi_i = E_i\varphi_i$$

$\varphi_i(i)$: 分子全体に広がった 1 電子関数

$$\varphi_i(i) = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \cdots + c_m\phi_m$$

分子を構成する原子の原子軌道

変分法で定める $\frac{\partial E}{\partial c_j} = 0$

エネルギー期待値：永年方程式

$$|h_{ij} - ES_{ij}| = 0$$

波動関数：永年方程式を導く連立方程式

$$\sum_{j=1}^m (h_{ij} - ES_{ij}) c_j = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$