

固有値問題、固有(値)方程式

$$H\psi = E\psi \quad (1)$$

演算子 固有関数 固有値

(ハミルトニアン:エルミート) (プサイ)  
作用させる

$H$ を求める

**Schrodinger** の波動方程式

時間に依存した Schrodinger の波動方程式

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi \quad (2)$$

$$\psi(r,t) = \phi(x) \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right)$$

空間部分と時間部分に分離

式(2)に代入→式(1)を得る (E → ~~XX~~ と表される)

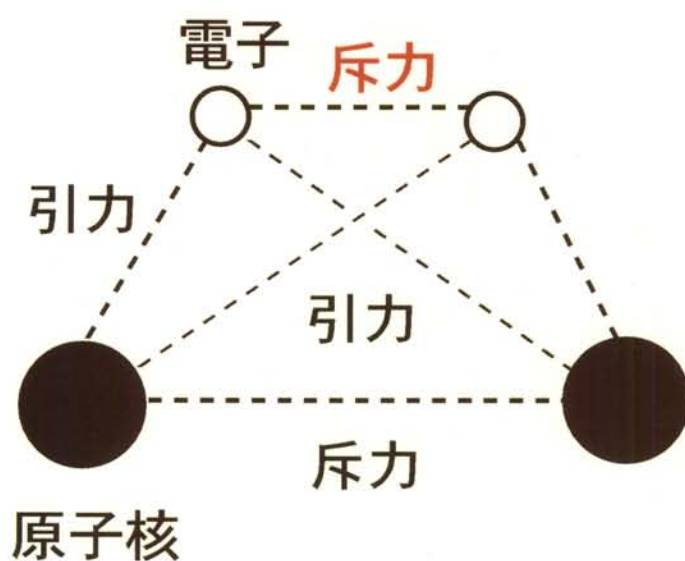
$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$

◎多電子系をどう解いたらよいか

$$f\psi = \varepsilon\psi$$

Fock 演算子(行列と区別して小文字)

$f \rightarrow$  平均場近似 (1電子近似)



Born-Oppenheimer 近似

原子核---斥力は定数

電子---運動エネルギー、引力、斥力

$\psi$  (をどうするか)

電子の**状態** → **ヒルベルト空間**を考える、  
**ベクトルの軸方向**で表す

電子 量子力学の世界

◎ 2重スリットの問題

◎ 不確定性の原理

(運動量、位置、時間、エネルギー、物理学の4次元)

共存、重ね合わせの原理

$$\psi_A + \psi_B = \psi_{AB} \neq \psi_C$$

$$\Delta p \Delta x \geq \hbar$$

$\Delta p \rightarrow 0$  にすると  $\Delta x$  は無限大に発散

$$[p, q] = i\hbar \neq 0$$

(時間、エネルギーについても同様なことが起こる)

可換でない  $\rightarrow$  量子力学の原点

- ◎ 多電子  $\rightarrow$  独立電子近似  
ハートリー積

$$\psi^{HF}(x_1, x_2, x_3, \dots) = \chi_1(x_1)\chi_2(x_2)\chi_3(x_3)\dots$$

- ◎ 行列式

電子---フェルミ粒子  $\rightarrow$

反対称化原理、パウリの排他律

電子の入れ替え対して 同じスピン軌道には電子1つ  
波動関数の符号が変わる。

スピン軌道 空間軌道 スピン関数

$$\begin{aligned}\chi(x) &= \psi(r)\alpha(\omega) \\ &= \psi(r)\beta(\omega)\end{aligned}$$

行列式のブラ・ケット表示

$$\langle \parallel \rangle$$

◎ 変分原理にしたがって解く.

$$\langle \psi | H | \psi \rangle \geq \epsilon_0$$

最良の波動関数を用いる

$$\psi = c_0 \psi_0 + \sum_{s>0} c_s \psi_s$$

基底状態          励起状態

複数の行列式で表す

電子相関 (動的) --- 2 電子励起重要  
dynamic correlation

**Post-HF 法**

- (1) 配置間相互作用の方法      変分法○
- (2) クラスタ展開法              変分法△
- (3) 摂動法                          変分法×

密度汎関数法      E を直接改善する方法

## SCF の方法 (Self Consistent Field)

Fock 演算子 非線形

電荷密度 (スピン軌道、波動関数)

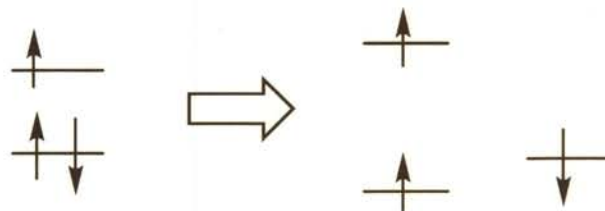
→ 平均場 → 電荷密度 → → →

電荷密度が一致するまで繰り返す

## Unrestricted HF(開殻系)

Li 平行スピン同士の交換相関

(行列式を展開すると、2 電子積分の部分は、  
ク-ロン項、交換項)



## 基底関数

ガウス型、スレータ型  
(経済的)

$$\psi_i(r) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_{\mu}(r)$$

原子の s,p,d

完全系 → 正確な展開 (実際は無理)

## 軌道相互作用

フロンティア軌道 → 構造, 反応性の予測

## 構造最適化

反応のエネルギー面、反応経路

