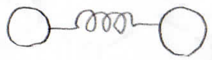
シュレディンガー方程式が厳密に解けないとき

多体問題を解くことができない

水素様原子 → ボルン＝オッペンハイマー近似で解けるようになる

原子核1個、電子1個

ほぼ止まっている



H_2, H_2^+ 厳密に解けない

☆ 摂動法

ハミルトニアンに補正項を入れる

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2}_{\text{運動エネルギー}} + \underbrace{V}_{\text{ポテンシャル}}$$

$$\hat{H} \to \hat{H} + g\hat{H}' \quad (g:\text{定数})$$

$$\psi_n \to \psi_n^{(0)} + g\psi_n^{(1)} + g^2\psi_n^{(2)} + \cdots$$

$$E_n \to E_n^{(0)} + gE_n^{(1)} + g^2E_n^{(2)} + \cdots$$

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$

g^k の定数が全て等しくなるように補正する

$\psi_n^{(0)}$, $E_n^{(0)}$ は無補正のときの値

☆ 変分法

未知の定数を含む試行関数をシュレディンガー方程式に入れてみる

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

両辺に左から ψ^* をかけると、

$$\psi^*\hat{H}\psi = E\psi^*\psi$$

$$E = \frac{\int \psi^*\hat{H}\psi\, dV}{\int \psi^*\psi\, dV}$$

E は未知定数 c の関数

実際の系でのエネルギーは小さくなるはず

$$\frac{dE}{dc} = 0$$

$$\frac{d^2E}{dc^2} > 0$$

極小値をとる c の値を求め、試行関数に入れる