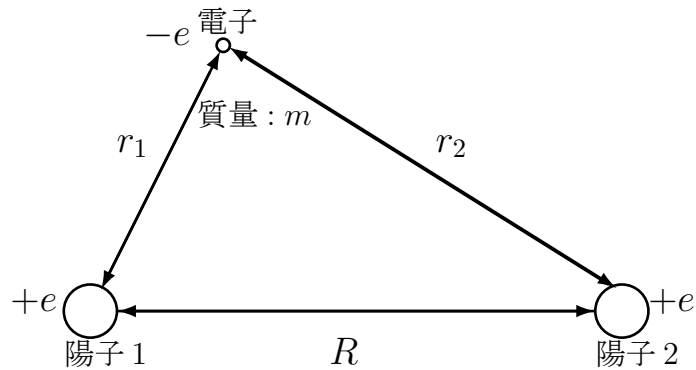


水素分子イオン

さて、数学的道具立てがそろったところで、このリッツの変分法を最も簡単な分子である、水素分子イオン H_2^+ の場合について見ていこう。



まず、上の図のように原子核同士の距離が一定値 R に保たれていると仮定しよう。するとこのときのハミルトニアンは、

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (1)$$

と表されます。

次に水素分子イオン H_2^+ の電子の状態を表す波動関数 ψ を何らかの基底関数 ϕ_1, ϕ_2 によって表さなくてはなりません。いま電子がそれぞれの原子核付近を回っているときは、水素原子の波動関数で近似出来そうですから、水素分子イオン H_2^+ はそれぞれを水素原子とみなした場合の波動関数の和で近似できそうです。そこで水素原子の基底状態の波動関数は、

$$\psi = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}, \quad (2)$$

と表せますから¹,

$$\phi_1 = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_1}{a_0}}, \quad (3)$$

$$\phi_2 = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_2}{a_0}}, \quad (4)$$

ととり、

$$\psi = c_1 \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_1}{a_0}} + c_2 \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_2}{a_0}}, \quad (5)$$

とすれば比較的良好な近似となりそうです。ここで、 a_0 はボーア半径、

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} \quad (6)$$

でした。

さて、リッツの変分法を用いると、

$$\epsilon(\psi) = \frac{\sum_{i,j=1}^2 c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i,j=1}^2 c_i^* c_j S_{ij}} \quad (7)$$

の基底エネルギー E_1 と第一励起状態のエネルギー E_2 は、 c_1, c_2 を動かしたときの永年方程式、

$$c_1(H_{11} - \epsilon S_{11}) + c_2(H_{12} - \epsilon S_{12}) = 0, \quad (8)$$

$$c_1(H_{21} - \epsilon S_{21}) + c_2(H_{22} - \epsilon S_{22}) = 0, \quad (9)$$

¹拙著「水素様原子」参照

の解でした。但し、

$$H_{ij} = \int_{\text{全空間}} \phi_i^* \hat{H} \phi_j dV, \quad (10)$$

$$S_{ij} = \int_{\text{全空間}} \phi_i^* \phi_j dV, \quad (11)$$

でした。ここで (3), (4) 式はどちらも変数が r_1 か r_2 かの違いだけで、ほかは全く同じ形をしていて、またハミルトニアンも r_1 と r_2 に関して対称な形をしているから、積分すると r_1 も r_2 も消えることより、

$$H_{ij} = H_{ji}, \quad (12)$$

$$S_{ij} = S_{ji}, \quad (13)$$

が成り立ちますので、水素原子の基底状態の波動関数を表す ϕ_i に対して、 $\phi_i^* \phi_i$ の全空間での存在確率が 1 であることより、

$$H_{ii} = \int_{\text{全空間}} \phi_i^* \hat{H} \phi_i dV \equiv \alpha, \quad (14)$$

$$H_{ij} = H_{ji} = \int_{\text{全空間}} \phi_i^* \hat{H} \phi_j dV \equiv \beta \quad (i \neq j), \quad (15)$$

$$S_{ii} = \int_{\text{全空間}} \phi_i^* \phi_i dV = 1, \quad (16)$$

$$S_{ij} = S_{ji} = \int_{\text{全空間}} \phi_i^* \phi_j dV \equiv S \quad (i \neq j), \quad (17)$$

と置くことができます。ここで勿論、 ϕ_1 も ϕ_2 も実関数ですから、複素共役を表す * はあってもなくても一緒です。そこでこれらの計算を実際に行って、水素分子イオンの挙動を分析してみましょう。

まず、 $S_{12} = S_{21}$ を求めてみましょう。

$$S_{12} = \int_{\text{全空間}} \phi_1 \phi_2 dV = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_{\text{全空間}} e^{-\frac{r_1+r_2}{a_0}} dV \quad (18)$$

ですから、回転楕円体座標²を用いれば、

いま、二つの原子核を焦点とし、それぞれから r_1 , r_2 離れた点に電子が存在するのであるから、焦点同士の距離 $= 2f = R$ を用いると、

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{R}, \quad \eta = \frac{r_1 - r_2}{R}, \quad (19)$$

となるので、体積素片が、

$$dV = \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi, \quad (20)$$

を用いると、

$$S_{12} = \int_{\text{全空間}} \phi_1 \phi_2 dV \quad (21)$$

$$= \frac{1}{\pi a_0^3} \int_{\text{全空間}} e^{-\frac{r_1+r_2}{a_0}} dV \quad (22)$$

$$= \frac{1}{\pi a_0^3} \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} e^{-\frac{R}{a_0}\xi} \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi \quad (23)$$

$$= \frac{1}{\pi} \left(\frac{R}{2a_0}\right)^3 \int_1^\infty \int_{-1}^1 e^{-\frac{R}{a_0}\xi} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta \int_0^{2\pi} d\varphi \quad (24)$$

$$= \frac{R^3}{4a_0^3} \int_1^\infty \int_{-1}^1 e^{-\frac{R}{a_0}\xi} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta \quad (25)$$

ここで、計算を簡単にするため、 $\rho \equiv \frac{R}{a_0}$ と置くと、

$$S_{12} = \frac{\rho^3}{4} \int_1^\infty \int_{-1}^1 e^{-\rho\xi} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta \quad (26)$$

$$= \frac{\rho^3}{4} \left(\int_1^\infty d\xi \int_{-1}^1 d\eta \xi^2 e^{-\rho\xi} - \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^1 d\eta \eta^2 e^{-\rho\xi} \right) \quad (27)$$

²拙著:「回転楕円体座標」参照

となりますが,

$$[-(x^2 + 2x + 2)e^{-x}]' = x^2 e^{-x} \quad (28)$$

より,

$$\int x^2 e^{-x} dx = -(x^2 + 2x + 2)e^{-x} + C \quad (29)$$

だから,

$$\int_1^\infty d\xi \int_{-1}^1 d\eta \xi^2 e^{-\rho\xi} \quad (30)$$

において, $\rho\xi \equiv X$ と変数変換すると,

$$\int_1^\infty d\xi \int_{-1}^1 d\eta \xi^2 e^{-\rho\xi} = \int_\rho^\infty d\xi \int_{-1}^1 d\eta \left(\frac{X}{\rho}\right)^2 e^{-X} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (31)$$

$$= \int_{-1}^1 d\eta \left[-\frac{1}{\rho^3} (X^2 + 2X + 2) e^{-X} \right]_\rho^\infty \quad (32)$$

$$= \int_{-1}^1 d\eta \left[\frac{1}{\rho^3} (\rho^2 + 2\rho + 2) e^{-\rho} \right] \quad (33)$$

$$= 2 \left(\frac{1}{\rho^3} + \frac{2}{\rho^2} + \frac{2}{\rho^3} \right) e^{-\rho} \quad (34)$$

を得る. 一方,

$$\int_1^\infty d\xi \int_{-1}^1 d\eta \eta^2 e^{-\rho\xi} = \int_{-1}^1 d\eta \left[-\frac{\eta^2}{\rho} e^{-\rho\xi} \right]_1^\infty = \int_{-1}^1 d\eta \frac{\eta^2}{\rho} e^{-\rho} = \left[\frac{1}{3} \frac{\eta^3}{\rho} e^{-\rho} \right]_{-1}^1 = \frac{2}{3\rho} e^{-\rho} \quad (35)$$

だから, これらを式 (27) に代入して,

$$S_{12} = \frac{\rho^3}{4} \left[2 \left(\frac{1}{\rho} + \frac{2}{\rho^2} + \frac{2}{\rho^3} \right) - \frac{2}{3\rho} \right] e^{-\rho} = \left(\frac{1}{3} \rho^2 + \rho + 1 \right) e^{-\rho} \quad (36)$$

を得る.

次に $H_{11} = H_{22}$ の計算ですが, ハミルトニアンが,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (37)$$

なのでこれを, H_{11} の定義式, (14) に代入すると,

$$\int_{\text{全空間}} \phi_1 \hat{H} \phi_1 dV = \int_{\text{全空間}} \phi_1 \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right) \phi_1 dV - \int_{\text{全空間}} \phi_1 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right) \phi_1 dV + \int_{\text{全空間}} \phi_1 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \phi_1 dV \quad (38)$$

となりますが, 右辺第1項目は, 水素原子のハミルトニアンと全く一緒の項を両側から水素原子の基底状態の波動関数を表す ϕ_1 ではさんでいるのであるから, 当然水素原子の基底状態 $1s$ のエネルギー E_H に等しい. また右辺第3項は定数, $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$ をはさんだだけの積分だから, この定数がそのまま外に出てきて,

$$\int_{\text{全空間}} \phi_1 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \phi_1 dV = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \int_{\text{全空間}} \phi_1 \phi_1 dV = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (39)$$

となる. なお, 波動関数が実関数なので $\phi_1^* = \phi_1$ であることに注意しよう. 結局,

$$J \equiv - \int_{\text{全空間}} \phi_1 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right) \phi_1 dV \quad (40)$$

と置けば,

$$H_{11} = E_H + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + J \quad (41)$$

と表せることが分かった. この積分 J をクーロン積分と呼ぶ.

この積分もまた回転楕円体座標を用いれば計算できる:いま, 回転楕円体座標を用いると,

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{R}, \quad \eta = \frac{r_1 - r_2}{R} \quad (42)$$

と表せるので,

$$2r_1 = R(\xi + \eta), \quad (43)$$

$$2r_2 = R(\xi - \eta), \quad (44)$$

が成り立つ. また, (20) 式の通り, 体積素片が,

$$dV = \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi, \quad (45)$$

となることを用いると,

$$J = - \int_{\text{全空間}} \phi_1 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right) \phi_1 dV \quad (46)$$

$$= - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{\pi a_0^3} \int_{\text{全空間}} \frac{1}{r_2} e^{-\frac{2r_1}{a_0}} dV \quad (47)$$

$$= - \frac{e^2}{4\pi^2 \epsilon_0 a_0^3} \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^1 d\eta \int_0^{2\pi} d\varphi \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\xi^2 - \eta^2) \frac{2}{R(\xi - \eta)} e^{-\frac{R(\xi+\eta)}{a_0}} \quad (48)$$

$$= - \frac{e^2}{4\pi^2 \epsilon_0 a_0^3} \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^1 d\eta 2\pi \times \frac{R^2}{4} (\xi + \eta) e^{-\frac{R(\xi+\eta)}{a_0}} \quad (49)$$

$$= - \frac{e^2 R^2}{8\pi \epsilon_0 a_0^3} \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^1 d\eta (\xi + \eta) e^{-\frac{R(\xi+\eta)}{a_0}} \quad (50)$$

ここで再び $\rho \equiv \frac{R}{a_0}$ を導入すると,

$$J = - \frac{e^2 R^2}{8\pi \epsilon_0 a_0^3} \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^1 d\eta (\xi + \eta) e^{-\frac{R(\xi+\eta)}{a_0}} \quad (51)$$

$$= - \frac{e^2 \rho^3}{8\pi \epsilon_0 R} \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^1 d\eta (\xi + \eta) e^{-\rho(\xi+\eta)} \quad (52)$$

ここで,

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[- \left(\frac{1}{\rho} \xi + \frac{\eta}{\rho} + \frac{1}{\rho^2} \right) e^{-\rho(\xi+\eta)} \right] = (\xi + \eta) e^{-\rho(\xi+\eta)} \quad (53)$$

だから,

$$\int (\xi + \eta) e^{-\rho(\xi+\eta)} d\xi = - \left(\frac{1}{\rho} \xi + \frac{\eta}{\rho} + \frac{1}{\rho^2} \right) e^{-\rho(\xi+\eta)} + C \quad (54)$$

なので,

$$J = - \frac{e^2 \rho^3}{8\pi \epsilon_0 R} \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^1 d\eta (\xi + \eta) e^{-\frac{R(\xi+\eta)}{a_0}} \quad (55)$$

$$= - \frac{e^2 \rho^3}{8\pi \epsilon_0 R} \int_{-1}^1 d\eta \left[- \left(\frac{1}{\rho} \xi + \frac{\eta}{\rho} + \frac{1}{\rho^2} \right) e^{-\rho(\xi+\eta)} \right]_1^\infty \quad (56)$$

$$= - \frac{e^2 \rho^3}{8\pi \epsilon_0 R} \int_{-1}^1 d\eta \left(\frac{1}{\rho} + \frac{\eta}{\rho} + \frac{1}{\rho^2} \right) e^{-\rho(1+\eta)} \quad (57)$$

$$= - \frac{e^2 \rho^3}{8\pi \epsilon_0 R} \left[- \left(\frac{1}{\rho^2} \eta + \frac{1}{\rho^2} + \frac{2}{\rho^3} \right) e^{-\rho(1+\eta)} \right]_{-1}^1 \quad (58)$$

$$= - \frac{e^2 \rho^3}{8\pi \epsilon_0 R} \left[- \left(\frac{2}{\rho^2} + \frac{2}{\rho^3} \right) e^{-2\rho} + \frac{2}{\rho^3} \right] \quad (59)$$

$$= \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 R} [(\rho + 1)e^{-2\rho} - 1] \quad (60)$$

となる。結局 (41) 式と合わせると、

$$H_{11} = E_H + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + J \quad (61)$$

$$= -\frac{1}{2a_0} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} (\rho + 1) e^{-2\rho} \quad (62)$$

$$= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{2a_0} - \frac{1}{R} (\rho + 1) e^{-2\rho} \right] \quad (63)$$

となる。

最後に、 $H_{12} = H_{21}$ も同じようにして考えれば、

$$\int_{\text{全空間}} \phi_1 \hat{H} \phi_2 dV = \int_{\text{全空間}} \phi_1 \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right) \phi_2 dV - \int_{\text{全空間}} \phi_1 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right) \phi_2 dV + \int_{\text{全空間}} \phi_1 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \phi_2 dV \quad (64)$$

となるが、ここで右辺第一項の括弧の中身は、 r_2 に対する水素原子のハミルトニアンに等しく、その右側に掛かっているのは正に r_2 を変数とする水素原子の基底状態の波動関数である。従って、

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right) \phi_2 = E_H \phi_2 \quad (65)$$

が成り立つから、

$$\int_{\text{全空間}} \phi_1 \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right) \phi_2 dV = \int_{\text{全空間}} \phi_1 E_H \phi_2 dV = E_H \int_{\text{全空間}} \phi_1 \phi_2 dV = E_H S_{12} \quad (66)$$

右辺第 3 項目は、 H_{00} の計算でやったとおり括弧の中身が定数だから外に出すと、

$$\int_{\text{全空間}} \phi_1 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \phi_2 dV = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \int_{\text{全空間}} \phi_1 \phi_2 dV = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} S_{12} \quad (67)$$

となる。従って、右辺第 2 項目を、

$$K \equiv - \int_{\text{全空間}} \phi_1 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right) \phi_2 dV \quad (68)$$

と置けば、(64) 式は、

$$\int_{\text{全空間}} \phi_1 \hat{H} \phi_2 dV = \left(E_H + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) S_{12} + K \quad (69)$$

と表されることになる。この K を交換積分と呼ぶ。

この交換積分も次のようにして回転楕円体座標を用いて解くことが出来る。いま

$$K \equiv - \int_{\text{全空間}} \phi_1 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right) \phi_2 dV \quad (70)$$

$$= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\pi a_0^3} \int_{\text{全空間}} \frac{1}{r_1} e^{-\frac{r_1+r_2}{a_0}} dV \quad (71)$$

となるので、

$$\int_{\text{全空間}} \frac{1}{r_1} e^{-\frac{r_1+r_2}{a_0}} dV \quad (72)$$

が求められればよい。

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{R}, \quad \eta = \frac{r_1 - r_2}{R}, \quad (73)$$

を用いると、

$$2r_1 = R(\xi + \eta), \quad 2r_2 = R(\xi - \eta), \quad (74)$$

となり、体積素片は、

$$dV = \left(\frac{R}{2} \right)^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi \quad (75)$$

だから、(72) 式の積分は、

$$\int_{\text{全空間}} \frac{1}{r_1} e^{-\frac{r_1+r_2}{a_0}} dV = \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^1 d\eta \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{2}{R(\xi+\eta)} e^{-\frac{R}{a_0}\xi} \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\xi^2 - \eta^2) \quad (76)$$

$$= \frac{R^2}{4} \times 2\pi \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^1 d\eta (\xi - \eta) e^{-\frac{R}{a_0}\xi} \quad (77)$$

となるので今度は、

$$\int_1^\infty d\xi \int_{-1}^1 d\eta (\xi - \eta) e^{-\frac{R}{a_0}\xi} \quad (78)$$

を求めればよいことになる。これは、 $\rho \equiv \frac{R}{a_0}$ と置くと、

$$\int_1^\infty d\xi \int_{-1}^1 d\eta (\xi - \eta) e^{-\frac{R}{a_0}\xi} = \int_{-1}^1 d\eta \left[\left(-\frac{\xi}{\rho} + \frac{\eta}{\rho} - \frac{1}{\rho^2} \right) e^{-\rho\xi} \right]_1^\infty \quad (79)$$

$$= \int_{-1}^1 d\eta \left(-\frac{\eta}{\rho} + \frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho^2} \right) e^{-\rho\xi} \quad (80)$$

$$= \left[\left[-\frac{\eta^2}{2\rho} + \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho^2} \right) \eta \right] e^{-\rho} \right]_{-1}^1 \quad (81)$$

$$= 2 \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho^2} \right) e^{-\rho} \quad (82)$$

が得られるので、(71) 式、(77) 式より、

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\pi a_0^3} \times \frac{R^2}{4} \times 2\pi \times 2 \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho^2} \right) e^{-\rho} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho^3}{R} \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho^2} \right) e^{-\rho} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} (\rho^2 + \rho) e^{-\rho} \quad (83)$$

が得られる。結局、 $H_{12} = H_{21}$ は、

$$H_{12} = \left(E_H + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) S_{12} + K \quad (84)$$

$$= \left(-\frac{1}{2a_0} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \left(\frac{1}{3}\rho^2 + \rho + 1 \right) e^{-\rho} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} (\rho^2 + \rho) e^{-\rho} \quad (85)$$

$$= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left[\frac{1}{2a_0} \left(\frac{1}{3}\rho^2 + \rho + 1 \right) + \left(\frac{2}{3}\rho^2 - 1 \right) \right] e^{-\rho} \quad (86)$$

となる。

さて、以上で永年方程式を解くために必要な全ての成分が出揃ったのでこれを用いて、エネルギーを求めてみよう。

まず、復習として、リッツの変分原理より、

$$(\mathbf{H} - \epsilon \mathbf{S}) \mathbf{c} = \mathbf{0}, \quad (c \neq 0) \quad (87)$$

が得られるので、

$$\det[\mathbf{H} - \epsilon \mathbf{S}] = 0, \quad (88)$$

つまり、

$$\det \begin{bmatrix} H_{11} - \epsilon S_{11} & H_{12} - \epsilon S_{12} \\ H_{21} - \epsilon S_{21} & H_{22} - \epsilon S_{22} \end{bmatrix} = 0 \quad (89)$$

であるが、いま、 $H_{22} = H_{11}$, $H_{21} = H_{12}$, $S_{11} = S_{22} = 1$, $S_{21} = S_{12}$, が成り立つから、

$$\det \begin{bmatrix} H_{11} - \epsilon & H_{12} - \epsilon S_{12} \\ H_{12} - \epsilon S_{12} & H_{22} - \epsilon \end{bmatrix} = (H_{11} - \epsilon)^2 - (H_{12} - \epsilon S_{12})^2 \quad (90)$$

$$= (H_{11} - \epsilon + H_{12} - \epsilon S_{12})(H_{11} - \epsilon - H_{12} + \epsilon S_{12}) \quad (91)$$

より、上式が 0 であるためには、

$$H_{11} - \epsilon + H_{12} - \epsilon S_{12} = 0, \text{ または,} \quad (92)$$

$$H_{11} - \epsilon - H_{12} + \epsilon S_{12} = 0 \quad (93)$$

を得る。これより、

$$\varepsilon_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}, \quad (94)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}, \quad (95)$$

が得られる。この二つはそれぞれが基底状態か第1励起状態のエネルギーになるが、今の段階ではどちらがどちらになるのかまだ分からない。そこでこの二つの大小を調べてみよう。

いま、

$$H_{11} = E_H + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} + J, \quad (96)$$

$$H_{12} = \left(E_H + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} \right) S_{12} + K, \quad (97)$$

ですから、

$$\varepsilon_1 = \frac{\left(E_H + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} \right) (1 + S_{12}) + J + K}{1 + S_{12}} = E_H + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} + \frac{J + K}{1 + S_{12}}, \quad (98)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\left(E_H + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} \right) (1 - S_{12}) + J - K}{1 - S_{12}} = E_H + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} + \frac{J - K}{1 - S_{12}}, \quad (99)$$

が得られるが、いま、

$$J = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} [-1 + (\rho + 1)e^{-2\rho}], \quad (100)$$

$$K = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} (\rho^2 + \rho)e^{-\rho}, \quad (101)$$

より、

$$J \pm K = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} [-1 \mp (\rho^2 + \rho)e^{-\rho} + (\rho + 1)e^{-2\rho}], \quad (102)$$

だから、

$$J + K < J - K, \quad (103)$$

が成り立つが、分母については、

$$1 + S_{12} > 1 - S_{12}, \quad (\because S_{12} = \left(\frac{\rho^2}{3} + \rho + 1 \right) e^{-\rho}) \quad (104)$$

だから結局、

$$\frac{J + K}{1 + S_{12}} < \frac{J - K}{1 - S_{12}}, \quad (105)$$

より、

$$\varepsilon_1 < \varepsilon_2, \quad (106)$$

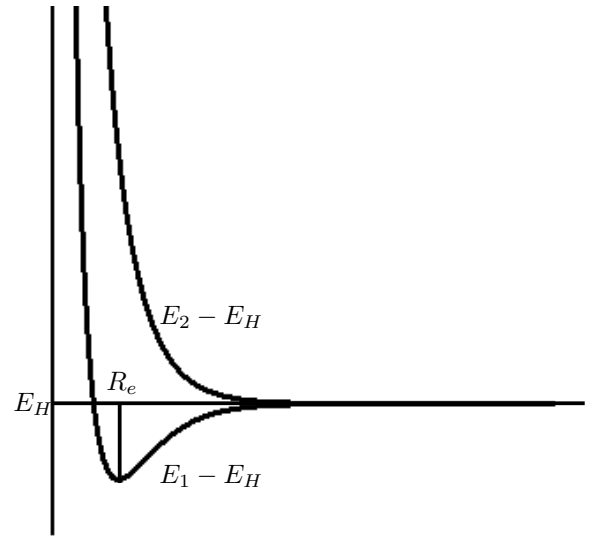
を得る。従って、

$$E_1 \simeq \varepsilon_1, \quad E_2 \simeq \varepsilon_2 \quad (107)$$

となることが分かった。

これを横軸に分子間距離、縦軸にエネルギーをとると、図のようになる。

図から明らかなように、 E_1 の曲線はある距離 R_e で最小となる。また谷は一つしかないため、任意の核間距離をとってもこの核間距離 R_e に転がり落ちようとするのが分かる。一方 E_2 の曲線は任意の核間距離に対して、この核間距離をいくらでも遠ざけるように働く。従って、実際の水素分子イオンはこの二つに分かれたエネルギーレベルの混ざった状態なので、核間距離とエネルギーによって時間発展が異なり、安定な分子になる軌道 R_e をとったり、或いは核同士が反発しあったりすることになる。



結合性軌道と反結合性軌道

水素分子イオンの全エネルギー

さて、基底状態と第一励起状態の近似エネルギーレベルが求まったところで、これを用いて、対応する近似の波動関数を求めよう。いま、

$$[\mathbf{H} - \varepsilon \mathbf{S}] \mathbf{c} = 0, \quad (\mathbf{c} \neq 0) \quad (108)$$

において、

$$\det[\mathbf{H} - \varepsilon \mathbf{S}] = 0 \quad (109)$$

だから、(109) を計算して出来る 1 行目の式とえ 2 行目の式は線形従属である。従って例えば 1 行目の式は、

$$c_1(H_{11} - \varepsilon S_{11}) + c_2(H_{12} - \varepsilon S_{12}) = 0, \quad (110)$$

のみ計算すれば充分である。いま、

$$E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}, \quad (111)$$

$$E_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}} \quad (112)$$

だから、 $S_{11} = 1$ に注意して (111) 式の ε に E_1, E_2 をそれぞれ代入すると、

$$c_1 \left(H_{11} - \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S_{12}} \right) + c_2 \left(H_{12} - \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S_{12}} \right) \quad (113)$$

$$= c_1 \left(\frac{H_{11} \pm H_{11}S_{12} - H_{11} \mp H_{12}}{1 \pm S_{12}} \right) + c_2 \left(\frac{H_{12} \pm H_{12}S_{12} - H_{11}S_{12} \mp H_{12}S_{12}}{1 \pm S_{12}} \right) \quad (114)$$

$$= \mp c_1 \left(\frac{H_{12} - H_{11}S_{12}}{1 \pm S_{12}} \right) + c_2 \left(\frac{H_{12} - H_{11}S_{12}}{1 \pm S_{12}} \right) \quad (115)$$

$$= (c_2 \mp c_1) \left(\frac{H_{12} - H_{11}S_{12}}{1 \pm S_{12}} \right) \quad (116)$$

$$= 0 \quad (117)$$

より、

$$c_2 \mp c_1 = 0 \quad (118)$$

つまり、

$$c_2 = \pm c_1 \quad (119)$$

がそれぞれ E_1 と E_2 に対応する。従って、エネルギー固有関数はそれぞれ、

$$\psi = c_1 \phi_1 \pm c_1 \phi_2, \quad (120)$$

と表される。いま,

$$\int_{\text{全空間}} \psi^* \psi dV = \int_{\text{全空間}} (c_1 \phi_1 \pm c_2 \phi_2)(c_1 \phi_1 \pm c_2 \phi_2) dV \quad (121)$$

$$= c_1^2 \int_{\text{全空間}} \phi_1^2 dV \pm 2c_1 c_2 \int_{\text{全空間}} \phi_1 \phi_2 dV + c_2^2 \int_{\text{全空間}} \phi_2^2 dV \quad (122)$$

$$= c_1^2 \pm 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 \quad (123)$$

となるので規格化条件よりこれが1となるべきだから,

$$2c_1^2(1 \pm S_{12}) = 1 \quad (124)$$

だから,

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S_{12})}} \quad (125)$$

を得る。従って、以上より,

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{12})}}(\phi_1 + \phi_2), \quad \hat{H}\psi_1 = E_1\psi_1, \quad (126)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{12})}}(\phi_1 - \phi_2), \quad \hat{H}\psi_2 = E_2\psi_2, \quad (127)$$

但し,

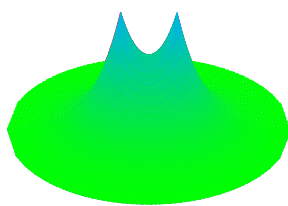
$$\phi_1 = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_1}{a_0}}, \quad (128)$$

$$\phi_2 = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_2}{a_0}}, \quad (129)$$

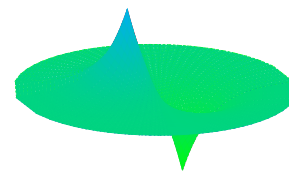
$$S_{12} = \left(\frac{1}{3}\rho^2 + \rho + 1\right) e^{-\rho}, \quad \left(\rho \equiv \frac{R}{a_0}\right) \quad (130)$$

であった。

この二つの波動関数を2次元に落として、 ψ の値を縦軸にとると概形は図のようになる:



ψ_1



ψ_2

この図はそれぞれ縦軸に ψ_1, ψ_2 の値をとったものだから、実際の電子の存在確率密度はこのグラフを2乗したものになることに注意が必要である。この図から明らかのように、結合性軌道に対応する波動関数 ψ_1 は2つの原子核の間の存在確率が高い。これはいわば電子が糊のように2つのプラスに帯電した原子核を引きつけていることになり、結合性軌道になることが分かる。

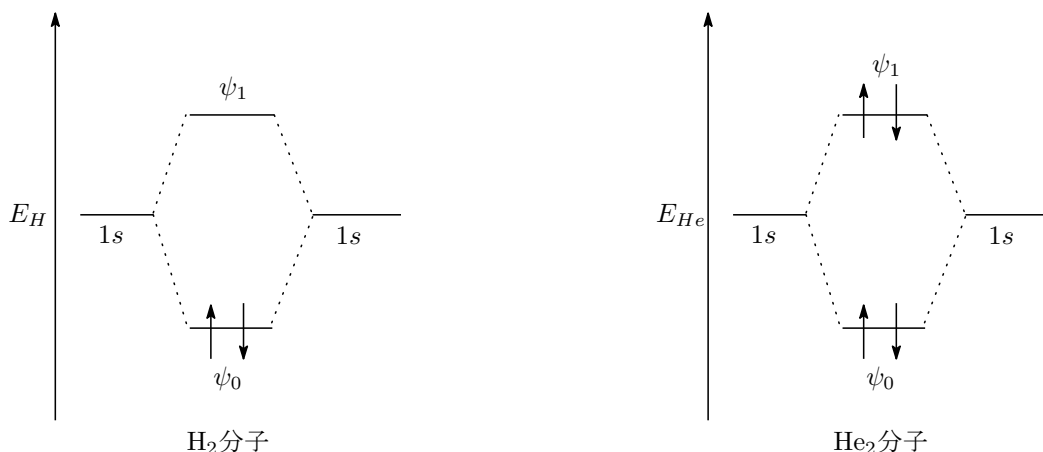
一方、反結合性軌道に対応する波動関数 ψ_2 は、2つの原子核の間より外側の存在確率が高い。これはより離れているほうの原子核を引き寄せる力が近いほうの原子核より弱いことを意味し、相対的に2つの原子核を引き離すように働く。従ってこれは反結合性軌道になる。

さてここまで見てきたことで一つ注意が必要である。ここまで行ってきたのは、あくまでも基底関数を (130) 及び (131) に選んだ場合での近似解であり、必ずしも正確な解にはなっていない。(130) 及び (131) を基底関数と

したということは求める波動関数が水素原子の波動関数の重ねあわせで近似できると仮定した場合であるが、実際には電子の存在確率は、両側にプラスの電荷を持った原子核が存在する場合のほうが、片側の原子核の外側に存在する場合より、クーロン力の合力を考えると、高いはずである。従って、そのようなことを考慮していないここまでの計算は、厳密な解を求めるものではなく、波動関数やエネルギーの定性的な性質を導くためのものと割り切って考えるべきものであると考える。

なぜ He_2 分子は存在しないか？

前節までの結果により、原子核間の距離が R_e 付近の場合、 E_1 は顕著に E_H より低く、 E_2 は E_H より高いことが分かった。さて、ここでパウリの排他原理が2原子分子にも成り立つことより、 ψ_0 及び ψ_1 はそれぞれ UP スピンと DOWN スピンの2つしか入ることが出来ないで、エネルギーレベルが低いほうから電子を格納していくと、次のような図で表せる：



上の図から明らかなように、 H_2 分子は2つの電子が両方とも結合性軌道に入っている。従ってこのときの核間距離 R_e を維持しようとするだろうから、2原子分子として存在できる。

一方、 He_2 分子のほうは結合性軌道が2つの電子で埋まってしまうので、残りの2つの電子はどうしても反結合性軌道に入らざるを得ない。これより、エネルギーレベルが一番低い核間距離が R_e の場合でも、結合性軌道と反結合性軌道に同じ数の電子が入るため両者が打ち消しあって安定な結合が作れないことになる。従って He_2 分子は存在できないことが分かる。ここで一つ疑問が出てくる。確かに He_2 分子は結合性軌道と反結合性軌道が打ち消しあって、安定な分子にはなれないが、それでは He_2^+ イオン分子ならどうなるのか？ 結合性軌道に2つの電子が入り、反結合性軌道には1つの電子しか入らないのだから、安定な分子として存在できるのではないか？ 実はこの推論は正しく、 He_2^+ イオン分子は確かに存在するのである。なお、それ以外の希ガスについては1s軌道より上の軌道に対応する結合性軌道、反結合性軌道によって同様に安定な2原子分子が出来ないことが示される。