問題 6

2 原子分子の分子軌道の波動関数 φ を、二つの原子の固有関数 ϕ_1、ϕ_2 を基底関数として、$\varphi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$ と展開する。この電子に対するハミルトニアンを $\boldsymbol{H}$、結合性軌道のエネルギーを E_0 として以下の設問に答えよ。ただし、異なる基底関数間の重なり積分は無視してよい。

(a) 基底関数が規格化されているとして、E_0 を求めるための永年行列式を導出せよ。行列要素の表示には、積分記号を用いても、ブラ・ケットを用いてもよい。

(b) 永年方程式を解いて、結合性軌道のエネルギー E_0 を求めよ。ただし、永年行列式の行列要素を $\begin{pmatrix} a - E_0 & b \\ b & c - E_0 \end{pmatrix}$ として計算してよい。

(c) 水素分子イオン(H_2^+)の結合エネルギーは、主に行列要素の非対角項 b に起因する。この理由を、式を用いて簡潔に説明せよ。ただし、電子のハミルトニアンを

$\boldsymbol{H} = -\dfrac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{1}{r_1} - \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{1}{r_2}$ 、原子核間反発エネルギーを $\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{1}{R_{12}}$ とする（$\hbar$ はプランクの定数を 2π で割ったものであり、m_e は電子の質量、$-e$ は電子の電荷、ε_0 は真空の誘電率である）。