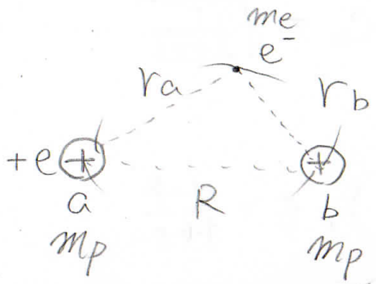
水素分子イオン　前編

$$H_2 \xrightarrow{-e^-} H_2^+$$

陽子2個,電子1個
厳密に解けない



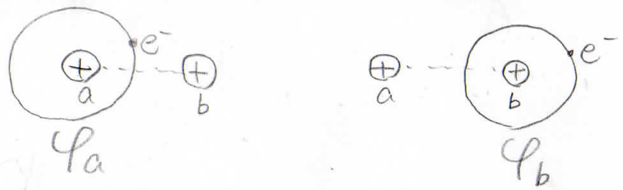
・ハミルトニアン

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_p}\left(\nabla_a^2+\nabla_b^2\right)-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{e^2}{R}-\frac{e^2}{r_a}-\frac{e^2}{r_b}\right)$$

・ボルン=オッペンハイマー近似
陽子の動きは止まっていると考える

☆ H_2^+ の波動関数 ψ

ψ はこれら2つの状態の中間



$$\psi = C_a\varphi_a + C_b\varphi_b$$

LCAO近似 (Linear Combination of Atomic Orbitals)

C_a, C_b：定数（複素数でも良いが,実数としておく）

φ_a, φ_b：水素原子の基底状態（1s軌道）の波動関数

$$\varphi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right),$$

a_0：ボーア半径

※実際には全ての波動関数の寄与を考えなければならないが,寄与の大きい1sだけを考えることにする

☆エネルギーE

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

$$= \frac{C_a^2\int\varphi_a^*\hat{H}\varphi_a dV + C_b^2\int\varphi_b^*\hat{H}\varphi_b dV + 2C_aC_b\int\varphi_a^*\hat{H}\varphi_b dV}{C_a^2\int\varphi_a^*\varphi_a dV + C_b^2\int\varphi_b^*\varphi_b dV + 2C_aC_b\int\varphi_a^*\varphi_b dV}$$

陽子aと陽子bを区別することはできない

$$\begin{cases} H_{aa} = \int\varphi_a^*\hat{H}\varphi_a dV = \int\varphi_b^*\hat{H}\varphi_b dV \\ H_{ab} = \int\varphi_a^*\hat{H}\varphi_b dV \\ S_{ab} = \int\varphi_a^*\varphi_b dV \end{cases}$$

とする

$\int\varphi_a^*\varphi_a dV = \int\varphi_b^*\varphi_b dV = 1$ より

$$E = \frac{(C_a^2+C_b^2)H_{aa}+2C_aC_bH_{ab}}{C_a^2+C_b^2+2C_aC_bS_{ab}}$$

☆エネルギーの極小

$$\frac{\partial E}{\partial C_a} = \frac{\partial E}{\partial C_b} = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial C_a}\left[E(C_a^2+C_b^2+2C_aC_bS_{ab})\right] = \frac{\partial}{\partial C}\left[(C_a^2+C_b^2)H_{aa}+2C_aC_bH_{ab}\right]$$

$$\underbrace{\frac{\partial E}{\partial C_a}}_{0}(C_a^2+C_b^2+2C_aC_bS_{ab}) + E(2C_a+2C_bS_{ab}) = 2C_aH_{aa}+2C_bH_{ab}$$

$$(E-H_{aa})C_a+(ES_{ab}-H_{ab})C_b=0$$

同様に C_b での微分を考えると

$$(ES_{ab}-H_{ab})C_a+(E-H_{aa})C_b=0$$

行列で書き換えると

$$\begin{pmatrix} E-H_{aa} & ES_{ab}-H_{ab} \\ ES_{ab}-H_{ab} & E-H_{aa} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} C_a \\ C_b \end{pmatrix}=0$$ 永年方程式

$\begin{pmatrix} C_a \\ C_b \end{pmatrix}=0$ のとき $\psi=0$ となり $\int\psi^*\psi\,dV=1$ を満たさない

→ $\begin{pmatrix} C_a \\ C_b \end{pmatrix}\neq 0$ となる解が存在

→ 係数行列は正則行列でない

→ 行列式は0

$$\det\begin{pmatrix} E-H_{aa} & ES_{ab}-H_{ab} \\ ES_{ab}-H_{ab} & E-H_{aa} \end{pmatrix}=0$$

$$(E-H_{aa})^2-(ES_{ab}-H_{ab})^2=0$$

$$(1-S_{ab}^2)E^2-2(H_{aa}+H_{ab}S_{ab})E+H_{aa}^2+H_{ab}^2=0$$

よって、

$$E=\frac{H_{aa}\pm H_{ab}}{1\pm S_{ab}}\xrightarrow{\text{かきかえ}}\frac{\alpha\pm\beta}{1\pm S}$$

(複号同順)

- $E=\dfrac{\alpha+\beta}{1+S}$ のとき $\dfrac{C_b}{C_a}=1$, $\psi=C_a(\varphi_a+\varphi_b)$
- $E=\dfrac{\alpha-\beta}{1-S}$ のとき $\dfrac{C_b}{C_a}=-1$, $\psi=C_a(\varphi_a-\varphi_b)$

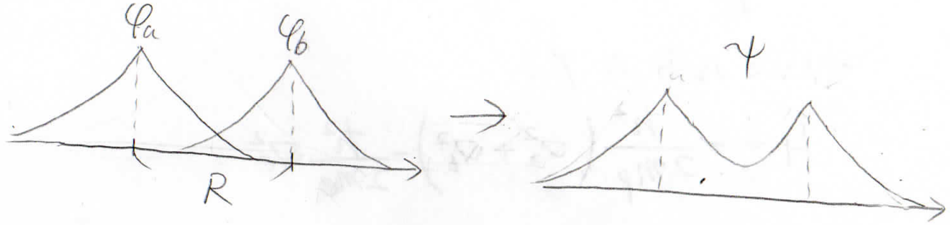
☆規格化

$$\int\psi^*\psi\,dV=(2\pm 2S)C_a^2=1$$

$$C_a=\sqrt{\frac{1}{2\pm 2S}}$$

☆最終的な答え

- $\psi=\sqrt{\dfrac{1}{2+2S}}(\varphi_a+\varphi_b)$, $E=\dfrac{\alpha+\beta}{1+S}$



- $\psi=\sqrt{\dfrac{1}{2-2S}}(\varphi_a-\varphi_b)$, $E=\dfrac{\alpha-\beta}{1-S}$