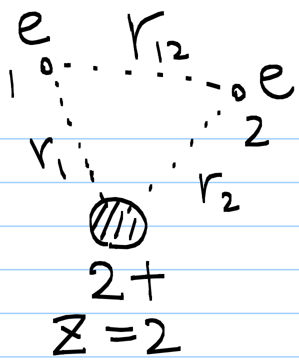

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

$$= \underbrace{h(\mathbf{r}_1) + h(\mathbf{r}_2)}_{H_0} + \underbrace{\frac{e^2}{r_{12}}}_{=V}$$

$$h(\mathbf{r})\,\phi_{1s}(\mathbf{r}) = E_{1s}\,\phi_{1s}(\mathbf{r})$$

$$\phi_{1s} \propto e^{-Zr/a_0}$$

Vを無視すると

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\,\phi_{1s}(\mathbf{r}_2) \quad \cdots (*) \qquad \overset{1s}{\boxed{\uparrow\downarrow}}$$

は $H_0\Psi_0 = E_0\Psi_0$ をみたす。

ただし、$E_0 = 2E_{1s}$

$$(h(\mathbf{r}_1) + h(\mathbf{r}_2))\,\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\,\phi_{1s}(\mathbf{r}_2) = \cdots$$

(注) スピンについて

スピン関数 $\underset{\uparrow}{\alpha}$, $\underset{\downarrow}{\beta}$ により

$$\Psi_0(1,2) = \phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\,\phi_{1s}(\mathbf{r}_2) \times \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right)$$

としたものが、パウリの原理をみたす。

$$\Psi(2,1) = -\Psi(1,2)$$

交換について反対称(フェルミ粒子)

Vの効果は、摂動法より

$$E^{(1)} = \iint \Psi_0^* V \Psi_0 \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2$$

$$= \langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle$$

変分法

(※)を参考にして、試行関数を

$$\Psi_\alpha(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\pi}\left(\frac{\alpha}{a_0}\right)^3 e^{-\alpha(r_1+r_2)/a_0}$$

とする。変分原理により

$$E(\alpha) = \langle \Psi_\alpha | H | \Psi_\alpha \rangle$$

を最小にするαを探す。

摂動(1次)	変分	正解(実験)	
−74.8	−77.5	−79.9	eV

$\alpha < 2$ ← screening effect

(核電荷 $Z=2$ が しゃへいされる)

分子軌道法