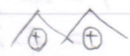
▷ Schrödingerの波動方程式

$$\hat{H}_e \Psi = E\Psi$$

ここで、

$$\hat{H}_{e} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_A} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_B} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{R}$$



電子の運動エネルギーのみ

▷ H_2^+の分子軌道

$\begin{cases} \text{核Aと電子からなる水素原子Aの1s軌道} : \chi_A \left(= \pi^{-\frac{1}{2}} a_B^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{r_A}{a_0}}\right) \\ \text{〃 B 〃 B 〃} ; \chi_B \left(= \text{〃} e^{-\frac{r_B}{a_0}}\right) \end{cases}$

の重ね合わせで近似

$$\Psi = C_A \chi_A + C_B \chi_B$$

Ritzの変分法より

規格化されているので $S_{ii} = \int \chi_i^* \chi_i \, dq = 1$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon S_{11} & H_{12} - \varepsilon S_{12} \\ H_{21} - \varepsilon S_{21} & H_{22} - \varepsilon S_{22} \end{vmatrix} = 0$$

$$\longrightarrow \begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta - \varepsilon S \\ \beta - \varepsilon S & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

ただし、

$\alpha \equiv \int \chi_A^* \hat{H}_e \chi_A \, d\tau = \int \chi_B^* \hat{H}_e \chi_B \, d\tau$ ：クーロン積分

$\beta \equiv \int \chi_A^* \hat{H}_e \chi_B \, d\tau = \int \chi_B^* \hat{H}_e \chi_A \, d\tau$ ：共鳴積分（交換積分）

$S \equiv \int \chi_A^* \chi_B \, dq = \int \chi_B^* \chi_A \, dq \quad (0 < S \leq 1)$

これを解くと

$$\begin{cases} E_a = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \\ E_b = \frac{\alpha + \beta}{1 - S} \end{cases}$$

注 $E_a > E_b$（一般に$\beta < 0$なので）

波動関数Ψ_A, Ψ_Bを求める

$$\begin{pmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta - \varepsilon S \\ \beta - \varepsilon S & \alpha - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = 0$$

εにE_aを代入

$$\frac{(C_A + C_B)(\beta - \alpha S)}{1 - S} = 0 \rightarrow C_A = -C_B$$