○ 分子軌道法（MO法）

水素分子の場合　Linus Pauling の解析

分子軌道 ψ は 原子軌道の 線形結合とする."LCAO"

$$\psi = C_A\phi_A + C_B\phi_B$$

（水素分子の場合 ϕ_A, ϕ_B どちらも 1s 軌道）

波動方程式を変形する.

$$H\psi = E\psi$$

$$\int\psi^* H\psi\, d\tau = \int\psi^* E\psi\, d\tau = E\int\psi^*\psi\, d\tau$$

$$\therefore E = \frac{\int\psi^* H\psi\, d\tau}{\int\psi^*\psi\, d\tau}$$ …実測Eの期待値を求める式

自然はエネルギーの最小を好む.

Eが極小を与える条件から係数 C_A, C_B を決めよう."変分原理"

$$\left(\frac{\partial E}{\partial C_A}\right)_{C_B} = 0 \quad かつ \quad \left(\frac{\partial E}{\partial C_B}\right)_{C_A} = 0$$

以下計算する.

分母：$\int\psi^*\psi\, d\tau = \int(C_A\phi_A + C_B\phi_B)^2 d\tau$　（正確には左の ψ は ψ^*）

$$= C_A^2\int\phi_A^2 d\tau + 2C_AC_B\int\phi_A\phi_B\, d\tau + C_B^2\int\phi_B^2 d\tau$$

（ここで 重なり積分 $S = \int\phi_A\phi_B\, d\tau$ とおく.）

$$= C_A^2 + C_B^2 + 2C_AC_BS$$

分子：$\int\psi^* H\psi\, d\tau = \int(C_A\phi_A + C_B\phi_B)H(C_A\phi_A + C_B\phi_B)d\tau$

$$= C_A^2\int\phi_A H\phi_A d\tau + 2C_AC_B\int\phi_A H\phi_B\, d\tau + C_B^2\int\phi_B H\phi_B d\tau$$

（ここで, クーロン積分 $\alpha = \int\phi_A H\phi_A d\tau = \int\phi_B H\phi_B d\tau$
　共鳴積分 $\beta = \int\phi_A H\phi_B d\tau = \int\phi_B H\phi_A d\tau$ とおく.）

$$= (C_A^2 + C_B^2)\alpha + 2C_AC_B\beta$$

ゆえに, $$E = \frac{(C_A^2 + C_B^2)\alpha + 2C_AC_B\beta}{C_A^2 + C_B^2 + 2C_AC_BS}$$ 〔$E = f(C_A, C_B)$　S, α, β は定数〕

分母を払って,

$$C_A^2E + C_B^2E + 2C_AC_BSE = (C_A^2 + C_B^2)\alpha + 2C_AC_B\beta$$

C_Aで偏微分し, それをゼロ.

$$2C_AE + C_A^2\frac{\partial E}{\partial C_A} + C_B^2\frac{\partial E}{\partial C_A} + 2C_BSE + 2C_AC_BS\frac{\partial E}{\partial C_A} = 2C_A\alpha + 2C_B\beta$$

$$(C_A^2 + C_B^2 + 2C_AC_BS)\frac{\partial E}{\partial C_A} = 2C_A\alpha + 2C_B\beta - 2C_AE - 2C_BSE$$

$$\therefore 0 = (\alpha - E)C_A + (\beta - SE)C_B$$

C_Bについても同様にして

$$0 = (\alpha - E)C_B + (\beta - SE)C_A$$

次の連立方程式：

$$\begin{pmatrix}\alpha - E & \beta - SE \\ \beta - SE & \alpha - E\end{pmatrix}\begin{pmatrix}C_A \\ C_B\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0 \\ 0\end{pmatrix}$$

に $\begin{pmatrix}C_A \\ C_B\end{pmatrix} \neq \begin{pmatrix}0 \\ 0\end{pmatrix}$ の解があるために,

$$\begin{vmatrix}\alpha - E & \beta - SE \\ \beta - SE & \alpha - E\end{vmatrix} = 0$$

$$\therefore (\alpha - E)^2 - (\beta - SE)^2 = 0$$

$$\{\alpha + \beta - (1+S)E\}\{\alpha - \beta - (1-S)E\} = 0$$

$$E = \underbrace{\frac{\alpha+\beta}{1+S}}_{E_+},\quad \underbrace{\frac{\alpha-\beta}{1-S}}_{E_-}$$

この2つのエネルギーに対する C_A, C_B を求める.

$E = E_+$ では, $C_B = C_A$ ゆえ, 規格化して

$$\psi_+ = C_A(\phi_A + \phi_B)$$

$$\int\psi_+^*\psi_+ d\tau = C_A^2(1 + 2S + 1) = 1$$

$$\therefore C_A = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}$$

$$\therefore \psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}(\phi_A + \phi_B)$$

$E = E_-$ では, $C_B = -C_A$ ゆえ

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}(\phi_A - \phi_B)$$