

数式処理—2原子分子エネルギー準位—

Copyright ©2006-07 by Shigeto R. Nishitani

2原子分子の固有値

2原子分子の原子軌道の線形結合から求めた永年方程式は

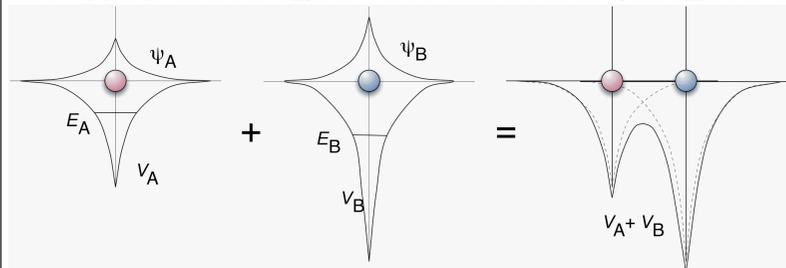
$$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2}\Delta E - (E - E_{ave}) & h - (E - E_{ave})S \\ h - (E - E_{ave})S & -\frac{1}{2}\Delta E - (E - E_{ave}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_A \\ c_B \end{bmatrix} = 0$$

である。ここで、 $\Delta E = E_A - E_B$ は原子エネルギー準位のずれ、 $E_{ave} = \frac{1}{2}(E_A + E_B)$ 、 h と S はそれぞれ軌道間のボンド積分と重なり積分を表す。この式を解き、 S の2次以上の項を無視することによって結合状態(bond)と反結合状態(antibond)の固有値

$$E^\pm = E_{ave} + hS \mp \sqrt{4h^2 + \Delta E^2}$$

を導け。

(参考 分子・固体の結合と構造, ディヴィット・ペティフォー著, 技報堂1997)



こまかい記号の意味は物理なので無視すればよい。要は、固有値を求めて、その主要項をテイラー展開で求める。