

水素分子のエネルギー計算

VB法 (原子価結合法)

W. Heitler(23歳), F. London(27歳), Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 44,455(1927), Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik

1 波動関数

摂動項を無視：
$$\underbrace{[\hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2)]}_{\text{摂動項を無視}} \psi_0 = E^{(0)} \psi_0 \quad (1)$$

固有関数 $\psi_0(1,2)$ ：
$$\psi_0(1,2) = \underbrace{\phi_a(1)\phi_b(2)}_{\text{固有関数}} \quad (2)$$

と表すと都合がよい。ただし，

$$\hat{H}_a(1)\phi_a(1) = E_H\phi_a(1) \quad \xrightarrow{\text{この解(基底状態)は}} \quad \phi_a(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r_{a1}}, \quad E_H = E_{1s} \quad (3)$$

$$\hat{H}_b(2)\phi_b(2) = E_H\phi_b(2) \quad \xrightarrow{\text{この解(基底状態)は}} \quad \phi_b(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r_{b2}}, \quad E_H = E_{1s} \quad (4)$$

すると，

$$E^{(0)} = \underbrace{E_H + E_H}_{\text{基底状態}} = 2E_H \quad (5)$$

粒子の同等性を考慮：

$$\psi_0(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S^2}} \left(\quad \right) \quad (6)$$

2 エネルギー期待値

$$\begin{aligned} {}^{1,3}E &= \int {}^{1,3}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \hat{H} {}^{1,3}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) dv_1 dv_2 && + \text{が一重項}^1 E, - \text{が三重項}^3 E \\ &= \frac{1}{2 \pm 2S^2} \int (\phi_a(1)\phi_b(2) \pm \phi_a(2)\phi_b(1)) \hat{H} (\phi_a(1)\phi_b(2) \pm \phi_a(2)\phi_b(1)) dv_1 dv_2 \\ &= \frac{1}{2 \pm 2S^2} \left[\right. \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{1 \pm S^2} \left[\underbrace{\int \phi_a(1)\phi_b(2) \hat{H} \phi_a(1)\phi_b(2) dv_1 dv_2}_{=A} \pm \underbrace{\int \phi_a(2)\phi_b(1) \hat{H} \phi_a(1)\phi_b(2) dv_1 dv_2}_{=B} \right] \quad (7)$$

$$\begin{aligned}
A &= \int \phi_a(1)\phi_b(2) \left[\hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) + \hat{H}'(1,2) \right] \phi_a(1)\phi_b(2) dv_1 dv_2 \\
&= \int \phi_a(1)\phi_b(2) \left[\right. \\
&= \int \phi_a(1)\phi_b(2) \left[\underbrace{E_H \phi_a(1)\phi_b(2)}_{=1} + \underbrace{E_H \phi_a(1)\phi_b(2)}_{=1} + \hat{H}'(1,2)\phi_a(1)\phi_b(2) \right] dv_1 dv_2 \\
&= 2E_H \underbrace{\int \phi_a(1)\phi_a(1)dv_1}_{=1} \underbrace{\int \phi_b(2)\phi_b(2)dv_2}_{=1} + \underbrace{\int \phi_a(1)\phi_b(2)\hat{H}'(1,2)\phi_a(1)\phi_b(2)dv_1 dv_2}_{=J} \\
&= 2E_H + J \tag{8}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B &= \int \phi_a(2)\phi_b(1) \left[\hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) + \hat{H}'(1,2) \right] \phi_a(1)\phi_b(2) dv_1 dv_2 \\
&= \int \phi_a(2)\phi_b(1) \left[\underbrace{\hat{H}_a(1)\phi_a(1)}_{=1} \phi_b(2) + \phi_a(1) \underbrace{\hat{H}_b(2)\phi_b(2)}_{=1} + \hat{H}'(1,2)\phi_a(1)\phi_b(2) \right] dv_1 dv_2 \\
&= \int \phi_a(2)\phi_b(1) \left[\underbrace{E_H \phi_a(1)\phi_b(2)}_{=1} + \underbrace{E_H \phi_a(1)\phi_b(2)}_{=1} + \hat{H}'(1,2)\phi_a(1)\phi_b(2) \right] dv_1 dv_2 \\
&= 2E_H \underbrace{\int \phi_a(1)\phi_b(1)dv_1}_{=1} \underbrace{\int \phi_b(2)\phi_a(2)dv_2}_{=1} + \underbrace{\int \phi_a(2)\phi_b(1)\hat{H}'(1,2)\phi_a(1)\phi_b(2)dv_1 dv_2}_{=K} \\
&= 2E_H S^2 + K \tag{9}
\end{aligned}$$

(8) 式と (9) 式を (7) 式に代入する。

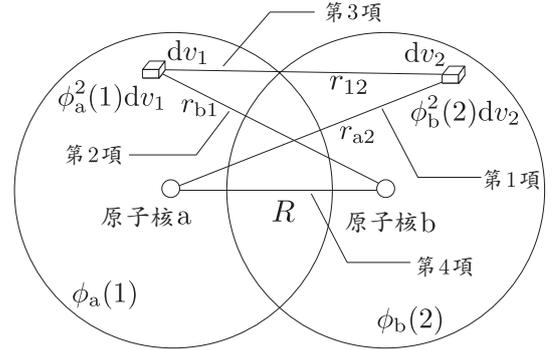
$$\begin{aligned}
{}^{1,3}E &= \frac{1}{1 \pm S^2} [2E_H + J \pm (2E_H S^2 + K)] \\
&= 2E_H + \frac{J \pm K}{1 \pm S^2} \quad \text{ただし } + : {}^1E, - : {}^3E \tag{10}
\end{aligned}$$

3 Coulomb 積分と交換積分の物理的な意味

3.1 Coulomb 積分

$$\begin{aligned}
 J &= \int \phi_a(1)\phi_b(2)\hat{H}'(1,2)\phi_a(1)\phi_b(2)dv_1dv_2 \\
 &= \int \phi_a(1)\phi_b(2) \left[-\frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right] \phi_a(1)\phi_b(2)dv_1dv_2 \quad \hat{H}' \text{をあらわに書いた} \\
 &= - \int \frac{\phi_a^2(1)\phi_b^2(2)}{r_{a2}}dv_1dv_2 - \int \frac{\phi_a^2(1)\phi_b^2(2)}{r_{b1}}dv_1dv_2 + \int \frac{\phi_a^2(1)\phi_b^2(2)}{r_{12}}dv_1dv_2 + \int \frac{\phi_a^2(1)\phi_b^2(2)}{R}dv_1dv_2 \\
 &= - \underbrace{\int \phi_a^2(1)dv_1}_{=1} \int \frac{\phi_b^2(2)}{r_{a2}}dv_2 - \underbrace{\int \phi_b^2(2)dv_2}_{=1} \int \frac{\phi_a^2(1)}{r_{b1}}dv_1 \\
 &\quad + \int \frac{\phi_a^2(1)\phi_b^2(2)}{r_{12}}dv_1dv_2 + \frac{1}{R} \underbrace{\int \phi_a^2(1)dv_1}_{=1} \underbrace{\int \phi_b^2(2)dv_2}_{=1} \\
 &= - \int \frac{\phi_b^2(2)}{r_{a2}}dv_2 - \int \frac{\phi_a^2(1)}{r_{b1}}dv_1 + \int \frac{\phi_a^2(1)\phi_b^2(2)}{r_{12}}dv_1dv_2 + \frac{1}{R} \tag{11}
 \end{aligned}$$

(11) 式の第 1 項目は核 a と電子雲 $\phi_b^2(2)$ とのあいだの Coulomb エネルギーを表し、第 2 項目は核 b と電子雲 $\phi_a^2(1)$ とのあいだの Coulomb エネルギーを表している。第 3 項は電子雲 $\phi_a^2(1)$ と $\phi_b^2(2)$ のあいだの Coulomb (反発) エネルギーを表し、第 4 項は核間の Coulomb (反発) エネルギーを表している (図 1 を参照せよ)。



3.2 交換積分

図 1: Coulomb 積分で評価される相互作用: 図中の第 1 項 ~ 第 4 項は (11) 式の各項に対応する。

$$\begin{aligned}
 K &= \int \phi_a(1)\phi_b(2)\hat{H}'(1,2)\phi_a(2)\phi_b(1)dv_1dv_2 \\
 &= \int \phi_a(1)\phi_b(2) \left[-\frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right] \phi_a(2)\phi_b(1)dv_1dv_2 \\
 &= - \underbrace{\int \phi_a(1)\phi_b(1)dv_1}_{=S} \int \frac{\phi_b(2)\phi_a(2)}{r_{a2}}dv_2 - \underbrace{\int \phi_b(2)\phi_a(2)dv_2}_{=S} \int \frac{\phi_a(1)\phi_b(1)}{r_{b1}}dv_1 \\
 &\quad + \int \frac{\phi_a(1)\phi_b(2)\phi_a(2)\phi_b(1)}{r_{12}}dv_1dv_2 + \frac{1}{R} \underbrace{\int \phi_a(1)\phi_b(1)dv_1}_{=S} \underbrace{\int \phi_b(2)\phi_a(2)dv_2}_{=S} \\
 &= -S \int \frac{\phi_b(2)\phi_a(2)}{r_{a2}}dv_2 - S \int \frac{\phi_a(1)\phi_b(1)}{r_{b1}}dv_1 + \int \frac{\phi_a(1)\phi_b(1)\phi_b(2)\phi_a(2)}{r_{12}}dv_1dv_2 + \frac{S^2}{R} \tag{12}
 \end{aligned}$$

交換積分は、 $\phi_a(1)\phi_b(1)$ や $\phi_a(2)\phi_b(2)$ で表される重なり電荷分布に依存することがわかる。

4 $1,3E$ の原子間距離依存性

4.1 重なり積分

ϕ は水素原子の $1s$ 軌道であるから，重なり積分 S は水素分子イオンの場合と同じ結果を得る。

$$S = e^{-R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right) \quad (13)$$

4.2 Coulomb 積分 J

(11) 式：Coulomb 積分 J について考える。

- 第 1 項と第 2 項は，水素分子イオンの E_{aa} と同じ要領で計算でき，ともに $(1 + 1/R)e^{-2R} - 1/R$ を与える。
- 第 4 項は計算する必要がない。
- 第 3 項の計算は以下のとおり。

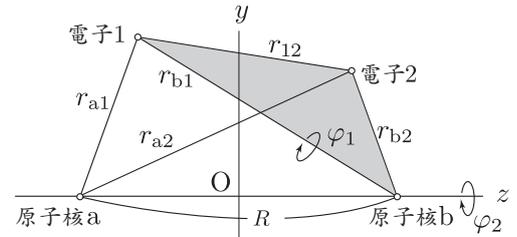


図 2: Coulomb 積分を計算するときの楕円体座標のとり方

$$\begin{aligned} \int \frac{\phi_a^2(1)\phi_b^2(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 &= \int \frac{1}{r_{12}} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{a1}} \right)^2 \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{b2}} \right)^2 dv_1 dv_2 \\ &= \frac{1}{\pi^2} \int \frac{1}{r_{12}} e^{-2r_{a1}} e^{-2r_{b2}} dv_1 dv_2 \\ &= \frac{1}{\pi^2} \int \underbrace{\left(\int \frac{1}{r_{12}} e^{-2r_{b2}} dv_2 \right)}_{\text{最初に計算}} e^{-2r_{a1}} dv_1 \quad (14) \\ &\quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{後で計算}} \end{aligned}$$

最初の積分計算（電子 1，電子 2，核 b についての積分）

図 2 で灰色で示した部分で楕円体座標を考える。

$$\xi_1 = \frac{r_{12} + r_{b2}}{r_{b1}}, \quad \eta_1 = \frac{r_{12} - r_{b2}}{r_{b1}}, \quad \varphi_1: r_{b1} \text{ に関する回転} \quad (15)$$

r_{b1} は変数だが，この積分を計算するあいだは定数として扱う。

$$\begin{aligned} \int \frac{1}{r_{12}} e^{-2r_{b2}} dv_2 &= \iiint \frac{2}{r_{b1}(\xi_1 + \eta_1)} e^{-r_{b1}(\xi_1 - \eta_1)} \frac{r_{b1}^3}{8} (\xi_1^2 - \eta_1^2) d\xi_1 d\eta_1 d\varphi_1 \\ &= \frac{\pi r_{b1}^2}{2} \iint (\xi_1 - \eta_1) e^{-r_{b1}(\xi_1 - \eta_1)} d\xi_1 d\eta_1 \\ &\quad \vdots \quad \text{これまでと同じ要領だから省略する} \\ &= \frac{\pi}{r_{b1}} \left(1 - (r_{b1} + 1) e^{-2r_{b1}} \right) \quad (16) \end{aligned}$$

この結果を (14) 式に代入する。

$$\begin{aligned} \int \frac{\phi_a^2(1)\phi_b^2(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 &= \frac{1}{\pi^2} \int \frac{\pi}{r_{b1}} \left(1 - (r_{b1} + 1) e^{-2r_{b1}} \right) e^{-2r_{a1}} dv_1 \\ &= \frac{1}{\pi} \int \frac{1}{r_{b1}} e^{-2r_{a1}} dv_1 - \frac{1}{\pi} \int \left(1 + \frac{1}{r_{b1}} \right) e^{-2(r_{a1} + r_{b1})} dv_1 \quad (17) \end{aligned}$$

後の積分計算 (電子 1, 核 a, 核 b)

$$\xi_2 = \frac{r_{a1} + r_{b1}}{R}, \quad \eta_2 = \frac{r_{a1} - r_{b1}}{R}, \quad \varphi_2: R \text{ に関する回転} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \int \frac{\phi_a^2(1)\phi_b^2(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 &= \frac{1}{\pi} \iiint \frac{2}{R(\xi_2 - \eta_2)} e^{-R(\xi_2 + \eta_2)} \frac{R^3}{8} (\xi_2^2 - \eta_2^2) d\xi_2 d\eta_2 d\varphi_2 \\ &\quad - \frac{1}{\pi} \iiint e^{-2R\xi_2} \frac{R^3}{8} (\xi_2^2 - \eta_2^2) d\xi_2 d\eta_2 d\varphi_2 \\ &\quad - \frac{1}{\pi} \iiint \frac{2}{R(\xi_2 - \eta_2)} e^{-2R\xi_2} \frac{R^3}{8} (\xi_2^2 - \eta_2^2) d\xi_2 d\eta_2 d\varphi_2 \\ &\quad \vdots \quad \text{これまでと同じ要領だから省略する} \\ &= \frac{1}{R} \left[1 - \left(1 + \frac{11}{8}R + \frac{3}{4}R^2 + \frac{R^3}{6} \right) e^{-2R} \right] \end{aligned} \quad (19)$$

まとめ

$$\begin{aligned} J &= 2 \times \left[\left(1 + \frac{1}{R} \right) e^{-2R} - \frac{1}{R} \right] + \frac{1}{R} \left[1 - \left(1 + \frac{11}{8}R + \frac{3}{4}R^2 + \frac{R^3}{6} \right) e^{-2R} \right] + \frac{1}{R} \\ &= e^{-2R} \left(\frac{1}{R} + \frac{5}{8} - \frac{3}{4}R - \frac{R^2}{6} \right) \quad \text{整理した} \end{aligned} \quad (20)$$

4.3 交換積分 K

(12) 式 : 交換積分

- 第 1 項と第 2 項の計算はこれまでどおり : これらの和として $-2Se^{-R}(R+1)$
- 第 4 項は計算の必要がない
- 第 3 項は非常に難しい。結果は以下のとおり。

$$\begin{aligned} \text{第 3 項} &= \frac{1}{5} \left[\left(\frac{25}{8} - \frac{23}{4}R - 3R^2 - \frac{1}{3}R^3 \right) e^{-2R} + \frac{6}{R} (S^2(\gamma + \ln R) + S_1^2 E_i(-4R) - 2S \cdot S_1 E_i(-2R)) \right] \\ \text{ただし, } S &= \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right) e^{-R}, \quad S_1 = \left(1 - R + \frac{R^2}{3} \right) e^R \\ E_i(-x) &= \int_{\infty}^x \frac{1}{u} e^{-u} du = \gamma + \ln x - x + \frac{x^2}{2 \cdot 2!} - \frac{x^3}{3 \cdot 3!} + \dots \\ \gamma &= 0.577\ 221\ 566\ 490\ 153\ 3\dots \end{aligned} \quad (21)$$

ここで, $E_i(-x)$ を オイラー しすうせきぶん Euler の指数積分, γ を オイラー ていすう Euler の定数という。

まとめ :

$$\begin{aligned} K &= -2Se^{-R}(R+1) + \text{第 3 項} + \frac{S^2}{R} \\ &= -2e^{-R} \underbrace{\left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right)}_{=S} e^{-R}(R+1) + \text{第 3 項} + \frac{1}{R} e^{-2R} \underbrace{\left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right)^2}_{=S^2} \\ &= -e^{-2R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right) \left(\frac{5}{3}R + 1 - \frac{1}{R} \right) + \text{第 3 項} \end{aligned} \quad (22)$$

4.4 まとめ $^{1,3}E$

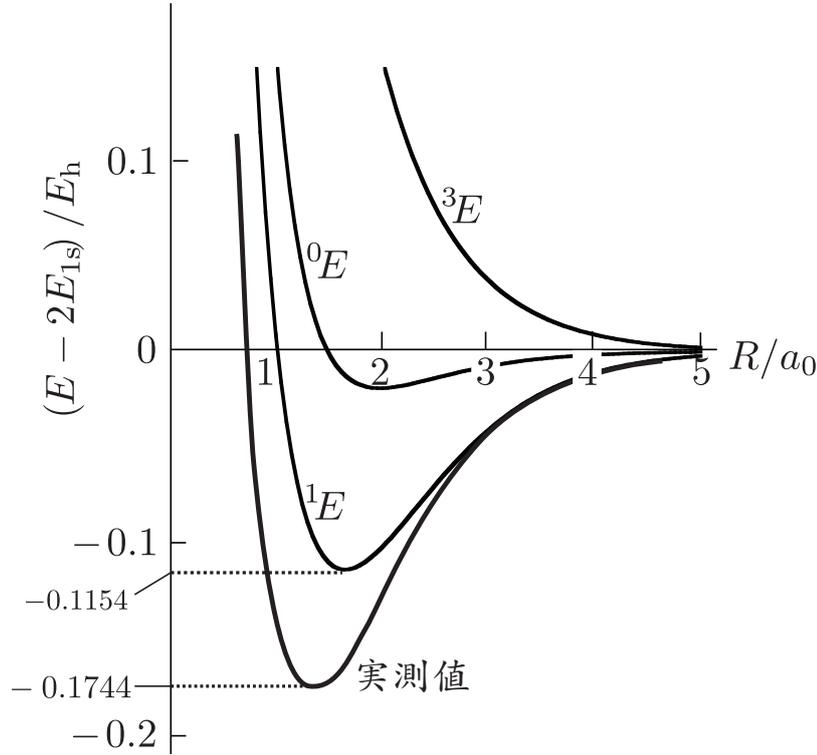


図 3: 水素分子のエネルギー 3E , 1E , 0E , 実測値の核間距離依存性: 1E には極小が現れるが, 3E には極小が現れない。さらに, 3E は $2E_{1s}$ より大きいことを考えると, 三重項状態は反結合性を持つと理解できる。 0E は粒子の同等性を考慮しない波動関数によるエネルギー期待値である。

- $R \rightarrow \infty$ で $^{1,3}E \rightarrow 2E_{1s}$ となる。
- $R \rightarrow 0$ で $^{1,3}E \rightarrow \infty$ となる。
- 1E は極小を持つが, 3E は極小を持たない。

図中の 0E は, 粒子の同等性を考慮しない波動関数である $\psi_0(1, 2) = \phi_a(1)\phi_b(2)$ でエネルギー期待値を計算した結果である。この計算は, 次のように $^0E = 2E_H + J$ という結果を与える。

$$\begin{aligned}
 ^0E &= \int \psi_0^*(1, 2) \hat{H} \psi_0(1, 2) dv_1 dv_2 = \int \phi_a(1)\phi_b(2) \hat{H} \phi_a(1)\phi_b(2) dv_1 dv_2 \\
 &= \int \phi_a(1)\phi_b(2) \left[\hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) + \hat{H}'(1, 2) \right] \phi_a(1)\phi_b(2) dv_1 dv_2 \\
 &= \underbrace{\int \phi_a(1)\phi_b(2) \hat{H}_a(1) \phi_a(1)\phi_b(2) dv_1 dv_2}_{=E_H} + \underbrace{\int \phi_a(1)\phi_b(2) \hat{H}_b(2) \phi_a(1)\phi_b(2) dv_1 dv_2}_{=E_H} \\
 &\quad + \underbrace{\int \phi_a(1)\phi_b(2) \hat{H}'(1, 2) \phi_a(1)\phi_b(2) dv_1 dv_2}_{=J} \\
 &= 2E_H + J
 \end{aligned} \tag{23}$$

5 試行波動関数の再検討

共有結合構造：

$$\Psi_{\text{cov}} = \frac{1}{\sqrt{2+2S^2}} \left(\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1) \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \right) \quad (24)$$

イオン結合構造：

$$\Psi_{\text{ion}} = \frac{1}{\sqrt{2+2S^2}} (\Psi_{\text{ion a}} + \Psi_{\text{ion b}}) \quad (25)$$

$$\begin{cases} \Psi_{\text{ion a}} = \phi_a(1)\phi_a(2) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \right) \\ \Psi_{\text{ion b}} = \phi_b(1)\phi_b(2) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \right) \end{cases} \quad (26)$$

改良した波動関数：

$$\Psi = N (\Psi_{\text{cov}} + 0.16\Psi_{\text{ion}}) \quad (27)$$

C は $\partial E / \partial C = 0$ より定めた

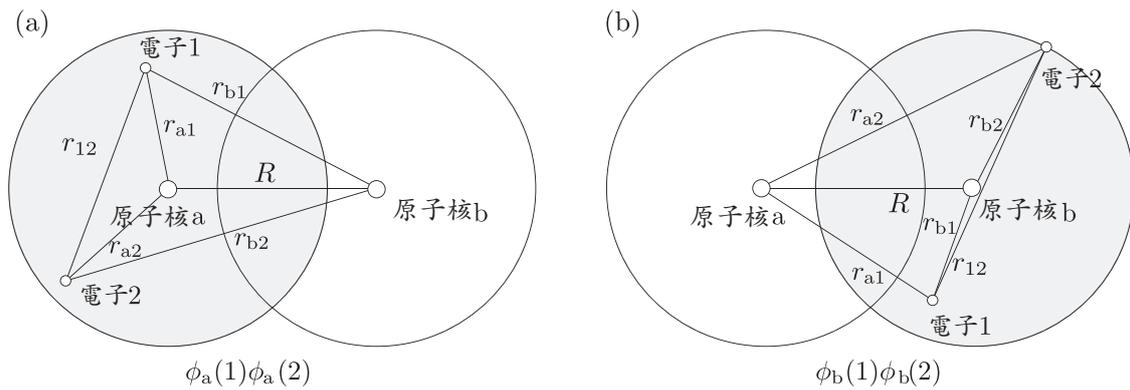


図 5: 原子価結合法で精度を上げるために試行関数に加えられるイオン結合構造：(a) $\text{H}_a^- - \text{H}_b^+$, (b) $\text{H}_a^+ - \text{H}_b^-$

重要な注意

- 共有結合性：イオン結合性=1 : 0.16²であることを意味しているように思えるが，そうではない。イオン結合構造に対応する状態は，変分計算によって近似を高めるために導入したものであって，実在するものではない。

6 別法 (分子軌道法) による取り扱い

6.1 波動関数

MO :

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \underbrace{\varphi_0(\mathbf{r}_1)} \underbrace{\varphi_0(\mathbf{r}_2)} \quad (28)$$

Slater 行列式で置き換える (φ_0 の近似解として φ_g を用いる):

$$\Psi_{\text{MO}}(\tau_1, \tau_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_g(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) & \varphi_g(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_2) \\ \varphi_g(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_1) & \varphi_g(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2) \end{vmatrix} \quad (29)$$

$\varphi_g = (2 + 2S)^{-1/2} (\phi_a + \phi_b)$ を代入して整理:

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{MO}}(\tau_1, \tau_2) &= \frac{1}{\sqrt{2} (\sqrt{2} + 2S)^2} \begin{vmatrix} (\phi_a(1) + \phi_b(1))\alpha(1) & (\phi_a(2) + \phi_b(2))\alpha(2) \\ (\phi_a(1) + \phi_b(1))\beta(1) & (\phi_a(2) + \phi_b(2))\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2} (2 + 2S)} \left[\begin{vmatrix} \phi_a(1)\alpha(1) & \phi_a(2)\alpha(2) \\ \phi_a(1)\beta(1) & \phi_a(2)\beta(2) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \phi_a(1)\alpha(1) & \phi_a(2)\alpha(2) \\ \phi_b(1)\beta(1) & \phi_b(2)\beta(2) \end{vmatrix} \right. \\ &\quad \left. + \begin{vmatrix} \phi_b(1)\alpha(1) & \phi_b(2)\alpha(2) \\ \phi_a(1)\beta(1) & \phi_a(2)\beta(2) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \phi_b(1)\alpha(1) & \phi_b(2)\alpha(2) \\ \phi_b(1)\beta(1) & \phi_b(2)\beta(2) \end{vmatrix} \right] \quad (30) \end{aligned}$$

第 1 項と第 4 項を展開:

$$\begin{aligned} \begin{vmatrix} \phi_a(1)\alpha(1) & \phi_a(2)\alpha(2) \\ \phi_a(1)\beta(1) & \phi_a(2)\beta(2) \end{vmatrix} &= \phi_a(1)\alpha(1)\phi_a(2)\beta(2) - \phi_a(2)\alpha(2)\phi_a(1)\beta(1) \quad \text{展開した} \\ &= \phi_a(1)\phi_a(2) (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) \quad \text{くくった} \\ &= \sqrt{2}\Psi_{\text{ion a}} \quad (26) \text{ 式より} \quad (31) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \begin{vmatrix} \phi_b(1)\alpha(1) & \phi_b(2)\alpha(2) \\ \phi_b(1)\beta(1) & \phi_b(2)\beta(2) \end{vmatrix} &= \phi_b(1)\alpha(1)\phi_b(2)\beta(2) - \phi_b(2)\alpha(2)\phi_b(1)\beta(1) \quad \text{展開した} \\ &= \phi_b(1)\phi_b(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad \text{くくった} \\ &= \sqrt{2}\Psi_{\text{ion b}} \quad (26) \text{ 式より} \quad (32) \end{aligned}$$

第2項と第3項を展開：

$$\begin{aligned}
& \left| \begin{array}{cc} \phi_a(1)\alpha(1) & \phi_a(2)\alpha(2) \\ \phi_b(1)\beta(1) & \phi_b(2)\beta(2) \end{array} \right| + \left| \begin{array}{cc} \phi_b(1)\alpha(1) & \phi_b(2)\alpha(2) \\ \phi_a(1)\beta(1) & \phi_a(2)\beta(2) \end{array} \right| \\
&= \phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\beta(2) - \phi_a(2)\alpha(2)\phi_b(1)\beta(1) + \phi_b(1)\alpha(1)\phi_a(2)\beta(2) - \phi_b(2)\alpha(2)\phi_a(1)\beta(1) \\
&= \phi_a(1)\phi_b(2)\left(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\right) + \phi_b(1)\phi_a(2)\left(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\right) \\
&= \left(\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)\right)\left(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\right) \\
&= \sqrt{2}\sqrt{2+2S^2}\Psi_{\text{cov}} \tag{24} \text{式より} \tag{33}
\end{aligned}$$

まとめる：

$$\begin{aligned}
\Psi_{\text{MO}}(\tau_1, \tau_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}(2+2S)} \left(\sqrt{2}\Psi_{\text{ion a}} + \sqrt{2}\Psi_{\text{ion b}} + \sqrt{2}\sqrt{2+2S^2}\Psi_{\text{cov}} \right) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}(2+2S)} \left(\sqrt{2}\sqrt{2+2S^2}\Psi_{\text{ion}} + \sqrt{2}\sqrt{2+2S^2}\Psi_{\text{cov}} \right) \tag{25} \text{式より} \\
&= \frac{\sqrt{2+2S^2}}{(2+2S)} (\Psi_{\text{ion}} + \Psi_{\text{cov}}) \tag{34}
\end{aligned}$$

6.2 配置間相互作用

現状の試行関数： φ_g に励起状態： φ_u を線形結合でとりこみ，エネルギー期待値を実測値に近づける。

これは基底状態の関数に励起状態の性質を加味して近似を高めると考えられる。このように，異なる電子配置の線形結合を用いて近似の精度を高めることを「はいちかんそうごきよう配置間相互作用を考慮する」と言う。