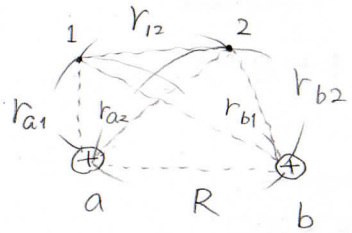


水素分子 原子価結合法 (VB法) 前編

★ 水素分子の系

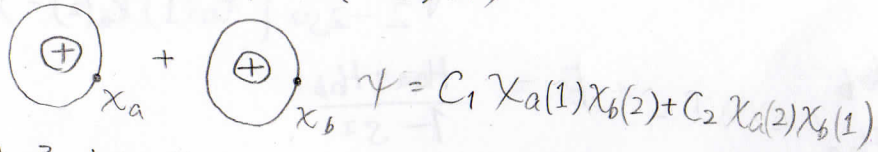


ハミルトニアン

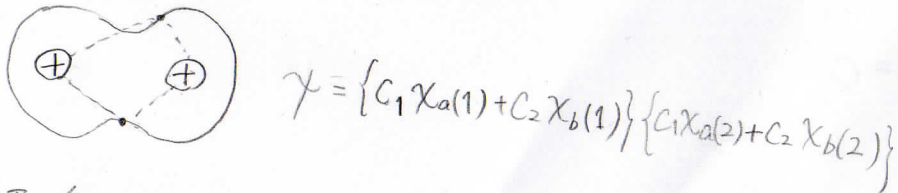
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right)$$

★ 波動関数のつくり方

- 原子価結合法 (VB法)



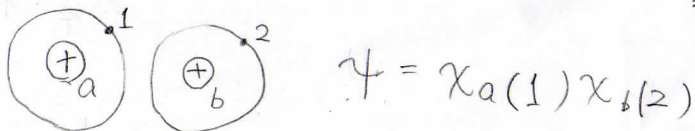
- 分子軌道法 (MO法)



★ 原子価結合法

χ_a, χ_b を水素原子の波動関数とする

$\chi_a(1)$: aの核と1の電子に関する波動関数



水素分子内では逆の状態もとり得る



実際の水素分子の波動関数

$$\psi = C_1 \chi_a(1) \chi_b(2) + C_2 \chi_a(2) \chi_b(1)$$

★ エネルギー

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi dV_1 dV_2}{\int \psi^* \psi dV_1 dV_2}$$

$$\begin{aligned} & \int \psi^* \psi dV_1 dV_2 \\ &= C_1^2 \int \underbrace{\chi_a^*(1) \chi_b^*(2)}_1 \underbrace{\chi_a(1) \chi_b(2)}_1 dV_1 dV_2 \\ & \quad + C_2^2 \int \underbrace{\chi_a^*(2) \chi_b^*(1)}_1 \underbrace{\chi_a(2) \chi_b(1)}_1 dV_1 dV_2 \\ & \quad + 2C_1 C_2 \int \underbrace{\chi_a^*(1) \chi_b^*(2)}_1 \underbrace{\chi_a(2) \chi_b(1)}_1 dV_1 dV_2 \end{aligned}$$

$$= C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 S^2$$

$$\int \psi^* \hat{H} \psi dV_1 dV_2$$

$$= C_1^2 \int \frac{\chi_a^*(1) \chi_b^*(2) \hat{H} \chi_a(1) \chi_b(2) dV_1 dV_2}{H_{aa}}$$

$$+ C_2^2 \int \frac{\chi_a^*(2) \chi_b^*(1) \hat{H} \chi_a(2) \chi_b(1) dV_1 dV_2}{H_{aa}}$$

$$+ 2C_1 C_2 \int \frac{\chi_a^*(1) \chi_b^*(2) \hat{H} \chi_a(2) \chi_b(1) dV_1 dV_2}{H_{ab}}$$

$$= (C_1^2 + C_2^2) H_{aa} + 2C_1 C_2 H_{ab}$$

★ 永年方程式

$$\frac{\partial E}{\partial C_1} = \frac{\partial E}{\partial C_2} = 0 \Rightarrow \begin{cases} (2C_1 + 2C_2 s^2)E = 2C_1 H_{aa} + 2C_2 H_{ab} \\ (2C_2 + 2C_1 s^2)E = 2C_1 H_{ab} + 2C_2 H_{aa} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \det \begin{pmatrix} E - H_{aa} & Es^2 - H_{ab} \\ Es^2 - H_{ab} & E - H_{aa} \end{pmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow (1 - s^4)E^2 - 2(H_{aa} - H_{ab}s^2)E + H_{aa}^2 - H_{ab}^2 = 0$$

$$\Rightarrow E = \frac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm s^2} \quad (\text{複号同順})$$

★ 規格化

$$\begin{aligned} \int \psi^* \psi dV_1 dV_2 &= C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 s^2 \\ &= 2C_1^2 (1 \pm s^2) \\ &= 1 \end{aligned}$$

$$C_1 = \sqrt{\frac{1}{2 \pm 2s^2}}$$

★ 最終的答案

$$\psi = \sqrt{\frac{1}{2+2s^2}} \{ \chi_a(1) \chi_b(2) + \chi_a(2) \chi_b(1) \}$$

$$E = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + s^2}$$

$$\psi = \sqrt{\frac{1}{2-2s^2}} \{ \chi_a(1) \chi_b(2) - \chi_a(2) \chi_b(1) \}$$

$$E = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - s^2}$$