水素分子　原子価結合法(VB法)　後編

☆ 前編の解

- $\psi = \sqrt{\dfrac{1}{2+2S^2}}\left\{\chi_a(1)\chi_b(2) + \chi_a(2)\chi_b(1)\right\}$

  $E = \dfrac{H_{aa}+H_{ab}}{1+S^2}$

- $\psi = \sqrt{\dfrac{1}{2-2S^2}}\left\{\chi_a(1)\chi_b(2) - \chi_a(2)\chi_a(1)\right\}$

  $E = \dfrac{H_{aa}-H_{ab}}{1-S^2}$

☆ H_{aa}, H_{ab} の展開

$$H_{aa} = \int \chi_a^*(1)\chi_b^*(2)\hat{H}\chi_a(1)\chi_b(2)dV_1dV_2$$

$$= \int \chi_a^*(1)\chi_b^*(2)\left\{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2+\nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R}\right)\right)\right\}\chi_a(1)\chi_b(2)dV_1dV_2$$

$$= 2E_H + J_1 + 2J_2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{R}$$

(J_1, J_2: クーロン積分)

ただし、

$$J_1 = \int \chi_a^*(1)\chi_b^*(2)\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_{12}}\right)\chi_a(1)\chi_b(2)dV_1dV_2$$

$$J_2 = \int \chi_a^*(1)\chi_b^*(2)\left(-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_{a2}}\right)\chi_a(1)\chi_b(2)dV_1dV_2$$

$$= \int \chi_a^*(1)\chi_b^*(2)\left(-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_{b1}}\right)\chi_a(1)\chi_b(2)dV_1dV_2$$

$$H_{ab} = \int \chi_a^*(1)\chi_b^*(2)\hat{H}\chi_a(2)\chi_b(1)dV_1dV_2$$

$$= \int \chi_a^*(1)\chi_b^*(2)\left\{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2+\nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{b2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R}\right)\right)\right\}\chi_a(2)\chi_b(1)dV_1dV_2$$

$$= 2E_H S^2 + K_1 + 2K_2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{R}S^2$$

(K_1, K_2: 共鳴積分)

ただし、

$$K_1 = \int \chi_a^*(1)\chi_b^*(2)\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_{12}}\right)\chi_a(2)\chi_b(1)dV_1dV_2$$

$$K_2 = \int \chi_a^*(1)\chi_b^*(2)\left(-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_{a1}}\right)\chi_a(2)\chi_b(1)dV_1dV_2$$

$$= \int \chi_a^*(1)\chi_b^*(2)\left(-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_{b2}}\right)\chi_a(2)\chi_b(1)dV_1dV_2$$

電子はfermi粒子 → パウリの排他原理

→ 電子を入れ替えてできた波動関数は反対称

$$\psi(1,2) = -\psi(2,1)$$

☆ 考え得るスピンの組み合わせ　$\uparrow \alpha$, $\downarrow \beta$

① $\alpha(1)\alpha(2)$

② $\beta(1)\beta(2)$

③ $\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)\}$

④ $\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)\}$

- ①, ②, ③ $\times \sqrt{\frac{1}{2-2S^2}}\{\chi_a(1)\chi_b(2)-\chi_a(2)\chi_b(1)\}$

  三重項　triplet

- ④ $\times \sqrt{\frac{1}{2+2S^2}}\{\chi_a(1)\chi_b(2)+\chi_a(2)\chi_b(1)\}$

  一重項　singlet

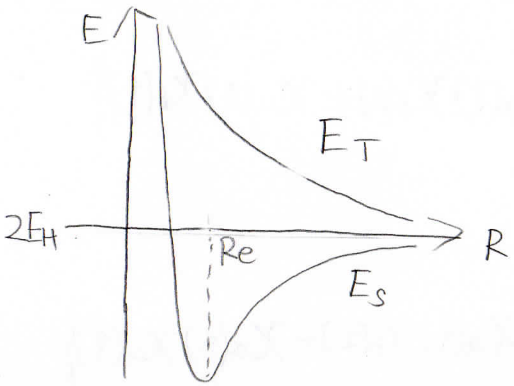
- $\psi_S = \sqrt{\frac{1}{2+2S^2}}\{\chi_a(1)\chi_b(2)+\chi_a(2)\chi_b(1)\}$

  $E_S = 2E_H + \frac{J_1+k_1}{1+S^2} + 2\frac{J_2+k_2}{1+S^2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{R}$

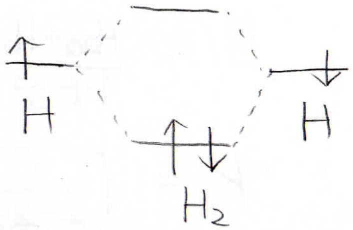
- $\psi_T = \sqrt{\frac{1}{2-2S^2}}\{\chi_a(1)\chi_b(2)-\chi_a(2)\chi_b(1)\}$

  $E_T = 2E_H + \frac{J_1-k_1}{1-S^2} + 2\frac{J_1-k_1}{1-S^2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{R}$

☆ エネルギーのR依存性



$R = Re$



電子の共有 → 安定な軌道

共有結合