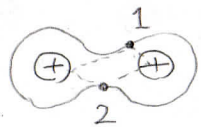


水素分子 分子軌道法(MO法)

★ 波動関数



2個の核と1個の電子に注目

$$\phi(1) = C_1 \chi_a(1) + C_2 \chi_b(1)$$

$$\phi(2) = C_1 \chi_a(2) + C_2 \chi_b(2)$$

全体の波動関数 $\Psi = \phi(1)\phi(2)$

水素分子イオンの結果より

- $C_1 = C_2 \rightarrow \phi(1) = \sqrt{\frac{1}{2+2s}} \{ \chi_a(1) + \chi_b(1) \}$

- $C_1 = -C_2 \rightarrow \phi(1) = \sqrt{\frac{1}{2-2s}} \{ \chi_a(1) - \chi_b(1) \}$

★ 水素分子の基底状態

$$\Psi_g = \frac{1}{2+2s} \{ \chi_a(1) + \chi_b(1) \} \{ \chi_a(2) + \chi_b(2) \}$$

○ ○ 対称 gerade
1s 1s

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{b1}} \right)}_{H_1} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b2}} \right)}_{H_2}$$

$$+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right)$$

$$E_g = \frac{\int \Psi_g^* \hat{H} \Psi_g dV_1 dV_2}{\int \Psi_g^* \Psi_g dV_1 dV_2}$$

$$= \int \Psi_g^* \hat{H} \Psi_g dV_1 dV_2$$

$$E_g = \frac{1}{(2+2s)^2} \int \{ \chi_a(1) + \chi_b(1) \} \{ \chi_a(2) + \chi_b(2) \}^* \left\{ H_1 + H_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right) \right\}$$

$$\{ \chi_a(1) + \chi_b(1) \} \{ \chi_a(2) + \chi_b(2) \} dV_1 dV_2$$

$$= \frac{2}{(2+2s)^2} \left[\int \{ \chi_a(1) + \chi_b(1) \}^* H_1 \{ \chi_a(1) + \chi_b(1) \} dV_1 \right] \times$$

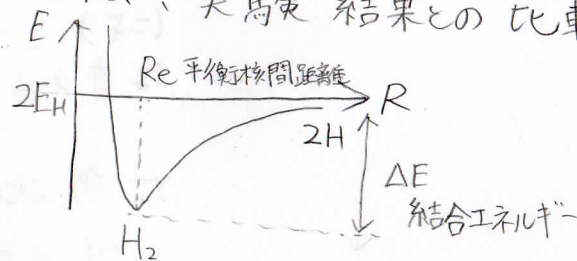
$$\left[\int \{ \chi_a(2) + \chi_b(2) \} \{ \chi_a(2) + \chi_b(2) \}^* dV_2 \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}$$

$$+ \int \Psi_g^* \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} \right) \Psi_g dV_1 dV_2 \rightarrow 2+2s$$

$$= \frac{1}{1+s} \int \{ \chi_a(1) + \chi_b(1) \}^* H_1 \{ \chi_a(1) + \chi_b(1) \} dV_1$$

$$+ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} + \int \Psi_g^* \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} \right) \Psi_g dV_1 dV_2$$

★ VB法、実験結果との比較



Method	$R_e / \text{\AA}$	$\Delta E / \text{eV}$
VB法	0.86	3.14
MO法	0.85	2.68
実験値	0.74	4.74

(<https://www1.doshisha.ac.jp/>)
F)

どちらも実験値とある程度の差がある

VB法 $\psi_g = \frac{1}{\sqrt{2+2s^2}} \{ \chi_{a(1)}\chi_{b(2)} + \chi_{a(2)}\chi_{b(1)} \}$

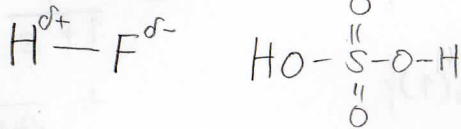
電子の共有

MO法 $\psi_g = \frac{1}{2+2s} \{ \chi_{a(1)}\chi_{b(1)} + \chi_{a(1)}\chi_{b(2)} + \chi_{b(1)}\chi_{a(2)} + \chi_{b(1)}\chi_{b(2)} \}$

一方に局在化 (イオン性)

共有 H:H
イオン H⁻ H⁺

VB法 1 : 0



MO法 1 : 1

実際には電気陰性度、共鳴効果により、どれほどイオン結合性なのかは変わる



一般化

$\psi = \psi_{cov} + \lambda \psi_{ion}$

λ: 定数

変分原理により決める

共有結合: covalent bond

イオン結合: ionic bond