

H<sub>2</sub> 分子

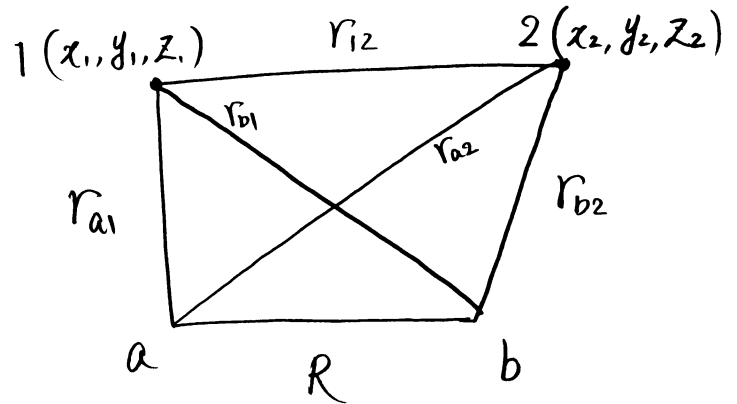
これはVB法(分離原子)

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

↑ 電子の質量

$$\nabla_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}$$

$$\nabla_2^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}$$



断熱近似を使っているので、核間距離  $R$  は固定されている。

$\phi_a(r)$ : a の 1s AO

$\phi_b(r)$ : b の 1s AO



$\phi_a(1) \phi_b(2)$

↓ 電子に identity はない。(電子 1 と 2 は区別できない)

$C_1 \phi_a(1) \phi_b(2) + C_2 \phi_b(1) \phi_a(2)$

↓ (変分法 または) 対称性から、

$$|C_1|^2 = |C_2|^2$$

ここで Rayleigh 比を最小に... とか始めてもいいけど、  
H<sub>2</sub> の場合は対称だから、

$$\Phi_+ = \phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2) \quad (C_1 = C_2 = 1)$$

$$\Phi_- = \phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2) \quad (C_1 = -C_2 = 1)$$

Pauliの原理は？ (電子交換に対する反対称性)

$$\Phi_+(1,2) = \left\{ \phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2) \right\} \times \left\{ \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \right\}$$

-重項

電子  
↑と2をひっくりかえしても波動関数の符号がひっくりかえらないから  
だめじゃんと思うかもしれないけど、空間部分だけじゃなく、スピン部分も考えれば、

$$\Phi_+(2,1) = -\Phi_+(1,2) \quad \text{が成り立つ。}$$

$\Phi_-$  は？ 空間部分もすでに反対称だから、  
スピン部分は対称じゃないといけない。

$$\Phi_-(1,2) = \left\{ \phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2) \right\} \times \begin{bmatrix} \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \\ \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \end{bmatrix}$$

$\Phi_+$  と  $\Phi_-$  どちらがエネルギー小さいのかな?



Rayleigh比  $\varepsilon[\psi]$  : 状態が  $\psi$  のときのエネルギーの期待値を計算すると次のようになる。

$$\varepsilon[\Phi_{\pm}] = 2E_H + \frac{J \pm K}{1 \pm S^2} \quad (\text{複号同順})$$

$E_H$ : H原子の  $1s$  のエネルギー

$$S \equiv \int \phi_a^*(1) \phi_b(1) dv_1$$

( $1s$  軌道は方向依存性がない  
(複号同順でない) ので  
\*がなくてもOK)

$$dv_1 = dx_1 dy_1 dz_1$$

重なり積分 (overlap integral)

$$J \equiv \int dv_1 dv_2 \phi_a^*(1) \phi_b^*(2) V \phi_a(1) \phi_b(2)$$

クーロン積分 (coulombic int.)

$$K \equiv \int dv_1 dv_2 \phi_b^*(1) \phi_a^*(2) V \phi_a(1) \phi_b(2)$$

交換積分 (exchange int.)

$$V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ -\frac{1}{r_{22}} - \frac{1}{r_{11}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right\}$$

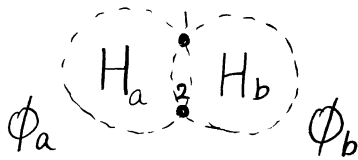
$$S > 0, \quad J, K < 0 \quad \Rightarrow \quad \varepsilon[\Phi_+] < \varepsilon[\Phi_-]$$

核間距離  $R$  の関数である ( $S$  も  $J$  も  $K$  も)。

$E_H$  は一定

$$\underbrace{H_a(1)} \phi_a(1) = E_H \phi_a(1)$$

H原子aのハミルトニアン



$$\phi_a(1) \phi_b(2) + \phi_b(1) \phi_a(2)$$

ルイス構造に  
グラフィカルに似ている  
感じがする。

H<sub>2</sub>のVB法を初めて解いた人が、Heitler, London なので、  
Heitler-London 理論という。

$$(ab | ab) = [ \dots ] \quad \leftarrow \text{sugiura}$$

	VB	実測
平衡核間距離 Re	87 pm	74 pm
解離エネルギー - De	303 kJ/mol	458 kJ/mol

← 教 p.27

水素分子のHは覚えて

○ VB法、波動関数の改良

$$\phi_a(r) \propto e^{-\frac{cr}{a_0}}$$

H原子のとき

$$c = 1$$

原子単位(系?)  
の長さの単位  
(1ボア)

$c$  を最適化する (変分法  $\frac{\partial E}{\partial c} = 0$ )

$$\downarrow c = 1.166$$

$$R_e \quad 74 \text{ pm}$$

$$D_e \quad 365 \text{ kJ/mol}$$