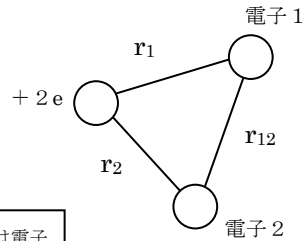


He 原子

N₂, O₂ 等核

HCl 異核

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$



近似を用いる

$$\Psi_0 = \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2)$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$\Rightarrow \Psi^* \hat{H} \Psi = \Psi^* E \Psi$$

$$\Rightarrow \int \Psi^* \hat{H} \Psi dv = E \int \Psi^* \Psi dv = 1$$

$$\Rightarrow E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dv$$

$$E = \iint \Psi \hat{H} \Psi dv = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad \langle \rangle \text{は平均エネルギーである}$$

それぞれ (1) (2) は電子
1、2の空間座標を表す

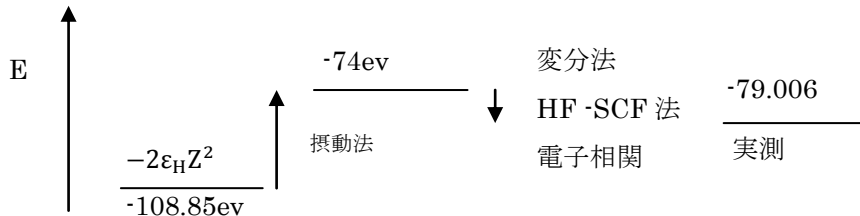
電子のハミルトンについて考えてみる (3つに分解する)

$$E = \iint \phi_{1s}^*(1)\phi_{1s}^*(2)(\hat{H}_{(1)} + \hat{H}_{(2)} + \hat{H}_{(12)})\phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2)dydz$$

$$= \int \phi_{1s}^*(1)H(1)\phi_{1s}(1)dv \int \phi_{1s}^*(2)\phi_{1s}(2)dv_2 \quad (= -\epsilon_H Z^2)$$

$$+ \int \phi_{1s}^*(1)\phi_{1s}(1)dv_1 \int \phi_{1s}^*(2)\hat{H}_{(2)}\phi_{1s}(2)dv_2 (= -\epsilon_H Z^2)$$

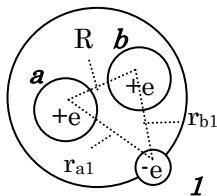
$$+ \iint \phi_{1s}^*(1)\phi_{1s}^*(2)\hat{H}_{(12)}\phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2)dv_1 dv_2 \quad \leftarrow \text{電子間クーロン反発}$$



電子間の力を無視した場合

水素分子イオン

分かりやすくするために、A原子とB原子の二つを合わせるという考え方をする



語句
AO(atomic orbital)
MO(molecular orbital)

原子軌道の足し合わせによって

$$C_a \phi_{1sa} + C_b \phi_{1sb} = \psi$$

AO 一次結合で MO を近似 (LCAD MO(Linear Combination of Atomic Orbital))

続いてハミルトニアンを考える

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a1}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

核間の相互作用

A の原子と B の原子が等価なので $C_a^2 = C_b^2$

$$\Psi_{(1)} = C_a \phi_{1sa}(1) + C_b \phi_{1sb}(1)$$

電子 1 に対する分子軌道

(1)は電子 1 の意。以下略する

またこのような式で書ける時、量子力学的に共鳴しているという。

ここで定義より

$$\int \psi^* \psi dv = 1 \quad (\text{規格化}) \quad \text{に代入して}$$

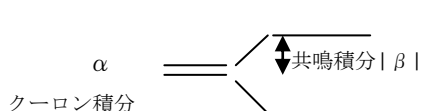
$$= C_a^2 \left\{ \underbrace{\int \phi_{1sa}^* \phi_{1sa} dv}_{=1} \pm \underbrace{\int \phi_{1sa}^* \phi_{1sb} dv}_{\text{重なり積分(=S)}} \pm \underbrace{\int \phi_{1sb}^* \phi_{1sa} dv}_{=S} + \underbrace{\int \phi_{1sb}^* \phi_{1sb} dv}_{=1} \right\}$$

$$C_a^2 (2 \pm 2S) = 1 \quad \text{となり}$$

$$C_a = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S}}$$

$$E = \langle \Psi_{\pm} | H | \Psi_{\pm} \rangle$$

$$= \frac{1}{2 \pm 2S} \left\{ \underbrace{\langle \phi_{1sa} | H | \phi_{1sa} \rangle}_{\alpha} \pm \underbrace{\langle \phi_{1sa} | H | \phi_{1sb} \rangle}_{\beta} \pm \underbrace{\langle \phi_{1sb} | H | \phi_{1sa} \rangle}_{\alpha} + \underbrace{\langle \phi_{1sb} | H | \phi_{1sb} \rangle}_{\alpha} \right\} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$



$$E = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

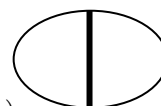
$$\Psi_u = \frac{\phi_{1sa} - \phi_{1sb}}{\sqrt{2 - 2S}}$$

$$E = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$$

$$\Psi_g = \frac{\phi_{1sa} + \phi_{1sb}}{\sqrt{2 + 2S}}$$



このようなプラスと
プラスの軌道を反結
合性軌道という



結合性軌道

クーロン積分(重要、覚えよ) (電子が A の原子軌道をしめた際のエネルギー)

$$\alpha = \int \phi_{1sa}(1)^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a1}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right] \phi_{1sa}(1) dv_1$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a1}} \right] \phi_{1sa}(1) = -\epsilon_H \phi_{1sa}(1)$$

$$\alpha = -\epsilon_H - \int \frac{e^2 \phi_{1sa}(1)^* \phi_{1sa}(1)}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}} dv_1 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

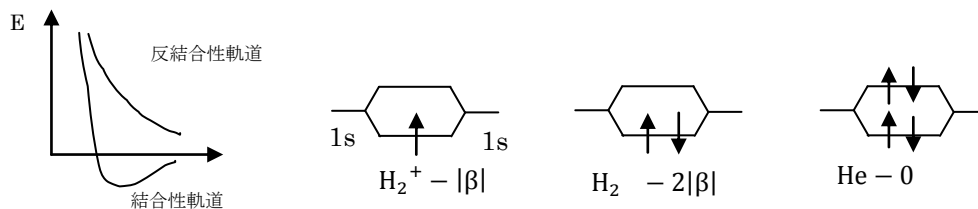
共鳴積分(重要、覚えよ) (原子 A と B の重なりがなければ消える。Sは重なり積分)

$$\beta = \int \phi_{1sa}(1)^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a1}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right] \phi_{1sb}(1) dv_1$$

$$\beta = -\epsilon_H S - \int \frac{e^2 \phi_{1sa}(1)^* \phi_{1sb}(1)}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}} dv_1 + \frac{e^2 S}{4\pi\epsilon_0 R}$$

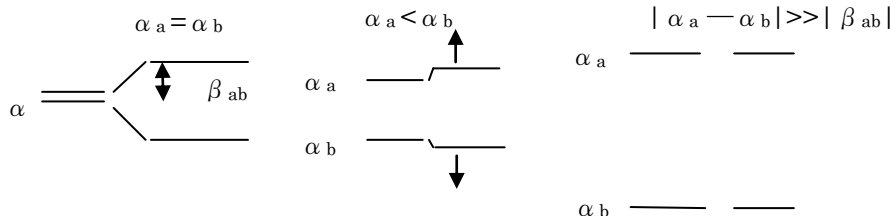
原子が結合して分子を生成する元となっている

単純に核と核を近づけると、反発して不安定化するだけ。教科書 p 37 参



$$\Psi = C_a \phi_a + C_b \phi_b$$

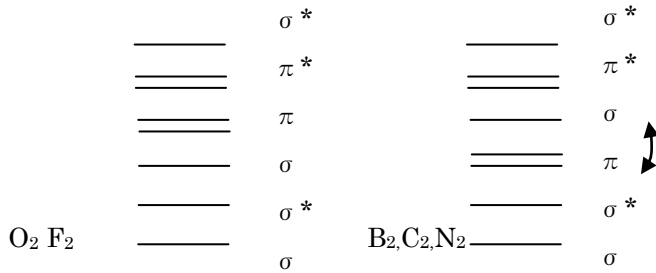
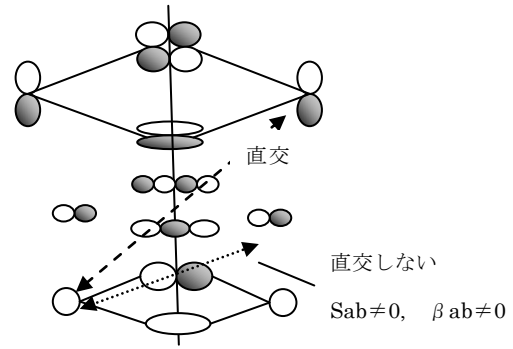
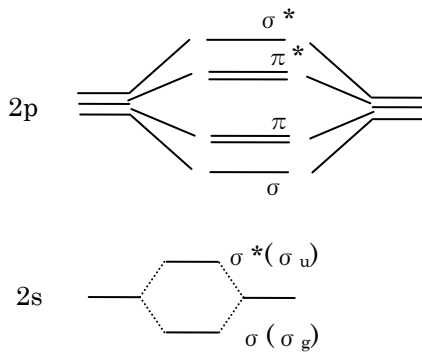
$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \epsilon \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (\text{プリント参考})$$



等核 2 原子分子

(教科書 40 ページ)

2s、2p 軌道



原子番号が小さくなると 2s 軌道と 2p 軌道のエネルギー差が小さくなる。その結果 σ 軌道と π 軌道が入れ替わる

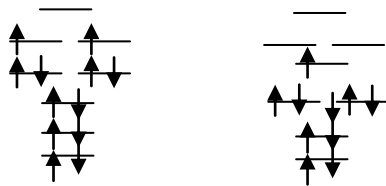


上のように並行スピンをもち強磁性となる。例 (O₂)



一方向きが異なると反磁性となる

常磁性分子



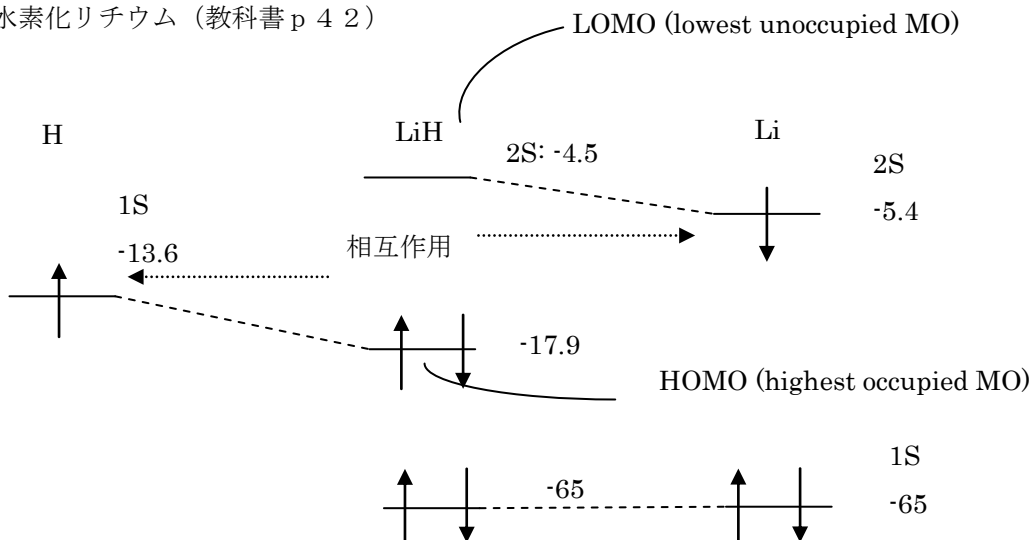
教科書 p 19

O₂

N₂

異核 2 原子分子

例：水素化リチウム (教科書 p 42)



相互作用する要因は「クーロン積分の差」、「共鳴積分する」である。

HOMO の性質について考えてみる

$$\Psi = C_{H1s}\phi_{H1s} + C_{Li2s}\phi_{Li2s}$$

HOMO $|C_{H1s}|^2 > |C_{Li2s}|^2$

水素の方が電子密度が高いと考えられる。(上の図より H の 1s 軌道の寄与が大きいと直感的にわかる)

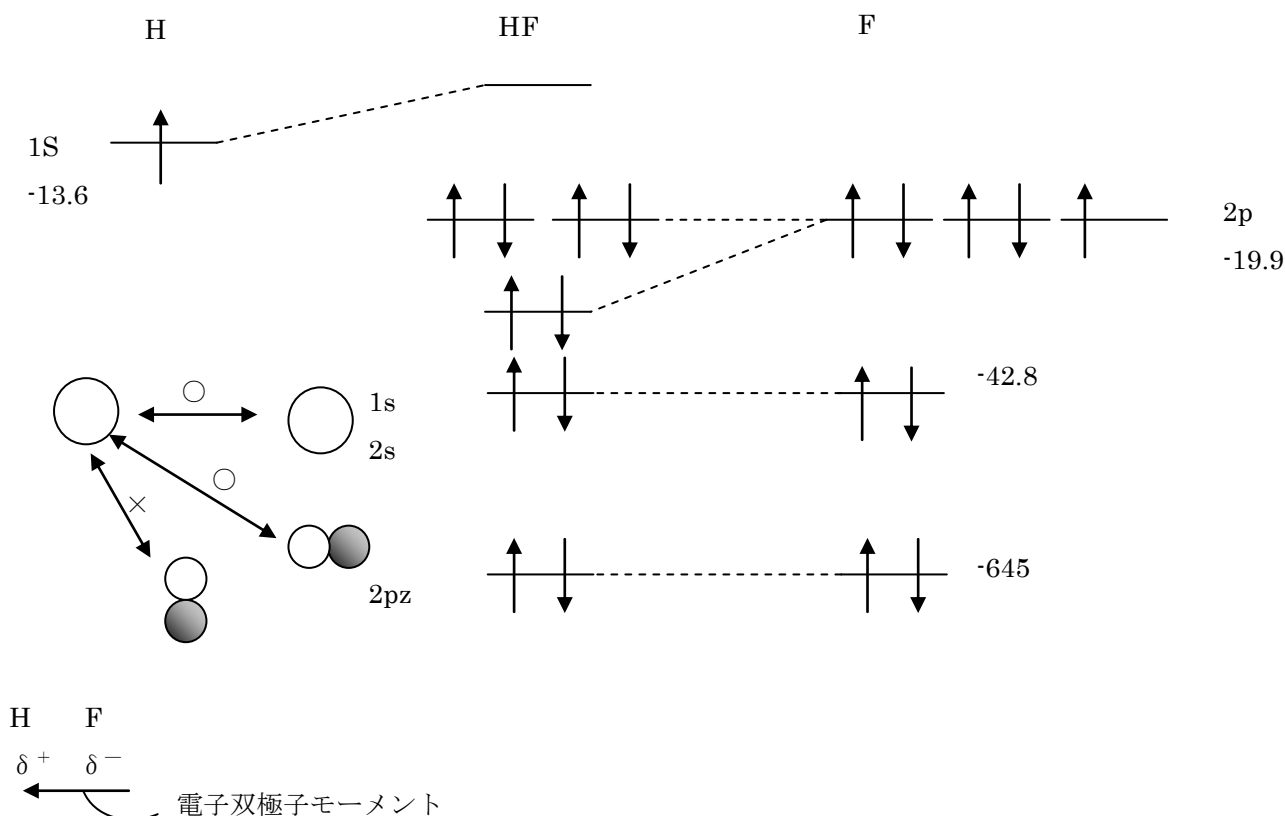
Li	H
δ^+	δ^-

実際,電気陰性度も

0.98	2.20
------	------

と確かにそうになっている。

続いて HF について考える。



電気陰性度 (教科書 p 28)

ポーリングの電気陰性度

$$96.5\text{kJ/mol}(\chi_A - \chi_B)^2 = \begin{cases} D_{AB} - (D_{AA} + D_{BB})/2 \\ D_{AB} - \sqrt{D_{AA} \times D_{BB}} \end{cases}$$

マリケンの電気陰性度

$$\chi_M = \frac{1}{2}(I + A) \quad (I=\text{イオン化エネルギー}, A=\text{電子親和力})$$

後書き

Word の本気ってやつですかね。説明はほぼないのは許してください。とりあえずノートを PDF 化した程度です。詳しい解説はほかの優秀なシケプリに譲ります。情報提供者のコバ・やしに拍手を。