

分子軌道法 (MO法)

水素分子の場合 Linus Pauling の解析

分子軌道 ψ は原子軌道の線形結合と見る。"LCAO"

$$\psi = C_A \phi_A + C_B \phi_B$$

(水素分子の場合 ϕ_A, ϕ_B は $1s$ 軌道)

波動方程式を変形する,

$$H\psi = E\psi$$

$$\int \psi^* H \psi d\tau = \int \psi^* E \psi d\tau = E \int \psi^* \psi d\tau$$

$$\therefore E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad \dots \text{実験 } E \text{ の期待値を求める式}$$

自然にエネルギーの最小を好む。

E が最小を与える条件から係数 C_A, C_B を決めよう。"変分原理"

$$\left(\frac{\partial E}{\partial C_A}\right)_{C_B} = 0 \quad \text{かつ} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial C_B}\right)_{C_A} = 0$$

以下計算する。

$$\begin{aligned} \text{分母: } \int \psi^* \psi d\tau &= \int (C_A \phi_A + C_B \phi_B)^2 d\tau \quad (\text{正確には左の } \psi \text{ は } \psi^*) \\ &= C_A^2 \int \phi_A^2 d\tau + 2C_A C_B \int \phi_A \phi_B d\tau + C_B^2 \int \phi_B^2 d\tau \end{aligned}$$

(\therefore "重なり積分" $S = \int \phi_A \phi_B d\tau$ と置く。)

$$= C_A^2 + C_B^2 + 2C_A C_B S$$

$$\begin{aligned} \text{分子: } \int \psi^* H \psi d\tau &= \int (C_A \phi_A + C_B \phi_B) H (C_A \phi_A + C_B \phi_B) d\tau \\ &= C_A^2 \int \phi_A H \phi_A d\tau + 2C_A C_B \int \phi_A H \phi_B d\tau + C_B^2 \int \phi_B H \phi_B d\tau \end{aligned}$$

(\therefore "重なり積分" $\alpha = \int \phi_A H \phi_A d\tau = \int \phi_B H \phi_B d\tau$
共鳴積分 $\beta = \int \phi_A H \phi_B d\tau = \int \phi_B H \phi_A d\tau$ と置く。)

$$= (C_A^2 + C_B^2) \alpha + 2C_A C_B \beta$$

$$\text{ゆえに, } E = \frac{(C_A^2 + C_B^2) \alpha + 2C_A C_B \beta}{C_A^2 + C_B^2 + 2C_A C_B S} \quad \left[\begin{array}{l} E = f(C_A, C_B) \\ S, \alpha, \beta \text{ は定数} \end{array} \right]$$

分母を定めて,

$$C_A^2 E + C_B^2 E + 2C_A C_B S E = (C_A^2 + C_B^2) \alpha + 2C_A C_B \beta$$

C_A で偏微分し、 S は定数と見做す。

$$2C_A E + C_A^2 \frac{\partial E}{\partial C_A} + C_B^2 \frac{\partial E}{\partial C_A} + 2C_B S E + 2(C_A C_B S) \frac{\partial E}{\partial C_A} = 2C_A \alpha + 2C_B \beta$$

$$(C_A^2 + C_B^2 + 2C_A C_B S) \frac{\partial E}{\partial C_A} = 2C_A \alpha + 2C_B \beta - 2C_A E - 2C_B S E$$

$$\therefore 0 = (\alpha - E) C_A + (\beta - S E) C_B$$

C_B についても同様にして

$$0 = (\alpha - E) C_B + (\beta - S E) C_A$$

次の連立方程式:

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta - S E \\ \beta - S E & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$\begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} \neq \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ の解があるためには,

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - S E \\ \beta - S E & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\therefore (\alpha - E)^2 - (\beta - S E)^2 = 0$$

$$\{\alpha + \beta - (1+S)E\} \{\alpha - \beta - (1-S)E\} = 0$$

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

\downarrow E_+ \downarrow E_-

この2つのエネルギーにそれぞれ C_A, C_B を代入する。

$E = E_+$ ときは, $C_B = C_A$ かつ, 規格化して

$$\psi_+ = C_A (\phi_A + \phi_B)$$

$$\int \psi_+^* \psi_+ d\tau = C_A^2 (1 + 2S + 1) = 1$$

$$\therefore C_A = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}$$

$$\therefore \psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} (\phi_A + \phi_B)$$

$E = E_-$ ときは, $C_B = -C_A$ かつ

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2-2S}} (\phi_A - \phi_B)$$