

量子力学のまとめ

原子と原子の結合

水素分子・化学結合

- 時間に依存しないシュレディンガー方程式

$$\mathcal{H}\varphi_n = \varepsilon_n\varphi_n \quad \mathcal{H}\psi_{n,\ell,m} = E_{n,\ell}\psi_{n,\ell,m}$$

- 定常状態の波動関数 $\varphi_n, \psi_{n,\ell,m}$

- エネルギー固有値 $\varepsilon_n, E_{n,\ell}$

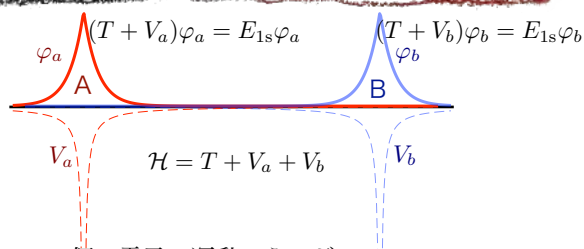
- 量子数 $\{n\}, \{n,\ell,m\}$

- 電子はエネルギーの低い状態から順番に入る

パウリの原理 (排他律)

- シュレディンガー方程式の一つの電子状態にはアップスピンとダウンスピンの2つの電子が入る

化学結合の基本的な考え方



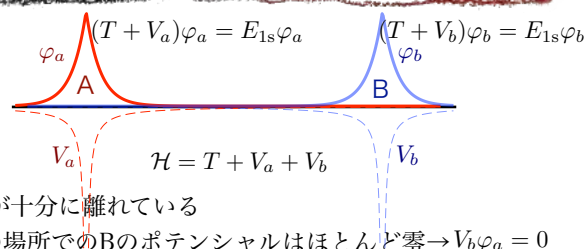
T : 一つの電子の運動エネルギー

V_a, V_b : 水素原子A, Bの原子核の周りのポテンシャル

φ_a, φ_b : 水素原子A, Bの原子核の周りでの1s状態

注意: $\langle \varphi_a | \varphi_a \rangle = \langle \varphi_b | \varphi_b \rangle = 1$ $\langle \varphi_a | \varphi_b \rangle \neq 0$

化学結合の基本的な考え方



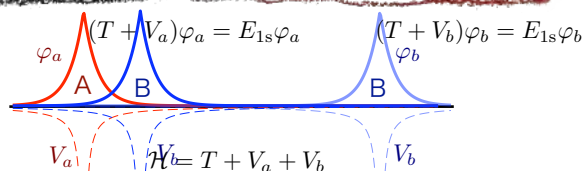
A, Bが十分に離れている

→Aの場所でのBのポテンシャルはほとんど零 → $V_b\varphi_a = 0$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}\varphi_a &= (T + V_a + V_b)\varphi_a = (T + V_a)\varphi_a + V_b\varphi_a \\ &= (T + V_a)\varphi_a = E_{1s}\varphi_a \end{aligned}$$

同様に $\mathcal{H}\varphi_b = E_{1s}\varphi_b$

化学結合の基本的な考え方



A, Bが接近する

→Aの場所にBのポテンシャルが影響を与える

$$\begin{aligned} \mathcal{H}\varphi_a &= (T + V_a + V_b)\varphi_a = (T + V_a)\varphi_a + V_b\varphi_a \\ &= E_{1s}\varphi_a + V_b\varphi_a \end{aligned}$$

同様に $\mathcal{H}\varphi_b = E_{1s}\varphi_b + V_a\varphi_b$

化学結合の基本的な考え方

- A, Bが接近しているとき解を個々の原子軌道の線形結合で近似的に表わす

$$\varphi = c_a\varphi_a + c_b\varphi_b$$

$$\mathcal{H}\varphi = E\varphi$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(c_a\varphi_a + c_b\varphi_b) &= (T + V_a + V_b)(c_a\varphi_a + c_b\varphi_b) \\ &= c_a(T + V_a + V_b)\varphi_a + c_b(T + V_a + V_b)\varphi_b \\ &= c_a(E_{1s} + V_b)\varphi_a + c_b(E_{1s} + V_a)\varphi_b \end{aligned}$$

$$c_a(E_{1s} + V_b)\varphi_a + c_b(E_{1s} + V_a)\varphi_b = E(c_a\varphi_a + c_b\varphi_b)$$

$$\begin{aligned} c_a(E_{1s}\langle \varphi_a | \varphi_a \rangle + \langle \varphi_a | V_b | \varphi_a \rangle) + c_b(E_{1s}\langle \varphi_b | \varphi_b \rangle + \langle \varphi_b | V_a | \varphi_b \rangle) \\ = E(c_a\langle \varphi_a | \varphi_a \rangle + c_b\langle \varphi_b | \varphi_b \rangle) \end{aligned}$$

化学結合の基本的な考え方

$$c_a(E_{1s}\langle\varphi_a|\varphi_a\rangle + \langle\varphi_a|V_b|\varphi_a\rangle) + c_b(E_{1s}\langle\varphi_a|\varphi_b\rangle + \langle\varphi_a|V_a|\varphi_b\rangle)$$

$$= E(c_a\langle\varphi_a|\varphi_a\rangle + c_b\langle\varphi_a|\varphi_b\rangle)$$

$$c_a(E_{1s} + \langle\varphi_a|V_b|\varphi_a\rangle) + c_b(E_{1s}\langle\varphi_a|\varphi_b\rangle + \langle\varphi_a|V_a|\varphi_b\rangle)$$

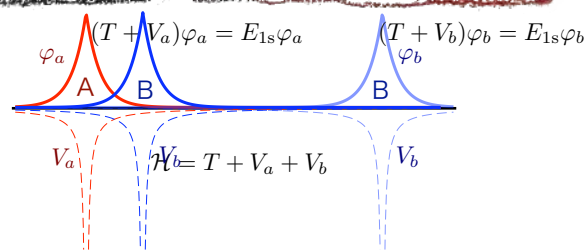
$$= E(c_a + c_b\langle\varphi_a|\varphi_b\rangle)$$

同様にして

$$c_a(E_{1s}\langle\varphi_b|\varphi_a\rangle + \langle\varphi_b|V_b|\varphi_a\rangle) + c_b(E_{1s} + \langle\varphi_b|V_a|\varphi_b\rangle)$$

$$= E(c_a\langle\varphi_b|\varphi_a\rangle + c_b)$$

遷移積分と重り積分



$$\langle\varphi_a|V_b|\varphi_a\rangle = \langle\varphi_b|V_a|\varphi_b\rangle \equiv -\epsilon \quad (\epsilon \geq 0)$$

$$\langle\varphi_b|V_b|\varphi_a\rangle = \langle\varphi_a|V_a|\varphi_b\rangle \equiv -t \quad (t \geq 0) \quad \text{遷移積分}$$

$$\langle\varphi_b|\varphi_a\rangle = \langle\varphi_a|\varphi_b\rangle \equiv S \quad (S \geq 0) \quad \text{重り積分}$$

化学結合の基本的な考え方

$$c_a(E_{1s} + \langle\varphi_a|V_b|\varphi_a\rangle) + c_b(E_{1s}\langle\varphi_a|\varphi_b\rangle + \langle\varphi_a|V_a|\varphi_b\rangle)$$

$$= E(c_a + c_b\langle\varphi_a|\varphi_b\rangle)$$

$$c_a(E_{1s}\langle\varphi_b|\varphi_a\rangle + \langle\varphi_b|V_b|\varphi_a\rangle) + c_b(E_{1s} + \langle\varphi_b|V_a|\varphi_b\rangle)$$

$$= E(c_a\langle\varphi_b|\varphi_a\rangle + c_b)$$

$$\langle\varphi_a|V_b|\varphi_a\rangle = \langle\varphi_b|V_a|\varphi_b\rangle \equiv -\epsilon \quad (\epsilon \geq 0)$$

$$\langle\varphi_b|V_b|\varphi_a\rangle = \langle\varphi_a|V_a|\varphi_b\rangle \equiv -t \quad (t \geq 0)$$

$$\langle\varphi_b|\varphi_a\rangle = \langle\varphi_a|\varphi_b\rangle \equiv S \quad (S \geq 0)$$

$$(E_{1s} - \epsilon)c_a + (E_{1s}S - t)c_b = Ec_a + ESC_b$$

$$(E_{1s}S - t)c_a + (E_{1s} - \epsilon)c_b = ESC_a + Ec_b$$

化学結合の基本的な考え方

$$(E_{1s} - \epsilon)c_a + (E_{1s}S - t)c_b = Ec_a + ESC_b$$

$$(E_{1s}S - t)c_a + (E_{1s} - \epsilon)c_b = ESC_a + Ec_b$$

$$\begin{pmatrix} E_{1s} - \epsilon & E_{1s}S - t \\ E_{1s}S - t & E_{1s} - \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} E_{1s} - \epsilon - E & E_{1s}S - t - ES \\ E_{1s}S - t - ES & E_{1s} - \epsilon - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} E_{1s} - \epsilon - E & E_{1s}S - t - ES \\ E_{1s}S - t - ES & E_{1s} - \epsilon - E \end{vmatrix} = 0$$

永年方程式

化学結合の基本的な考え方

$$\begin{pmatrix} E_{1s} - \epsilon - E & E_{1s}S - t - ES \\ E_{1s}S - t - ES & E_{1s} - \epsilon - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = 0$$

単純化のために $S = 0$, $\epsilon = 0$ とすると

$$\begin{pmatrix} E_{1s} - E & -t \\ -t & E_{1s} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} E_{1s} - E & -t \\ -t & E_{1s} - E \end{vmatrix} = (E - E_{1s})^2 - t^2 = 0$$

$$\Rightarrow E = E_{1s} - t, \quad E_{1s} + t$$

化学結合の基本的な考え方

$$\begin{pmatrix} E_{1s} - E & -t \\ -t & E_{1s} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = 0$$

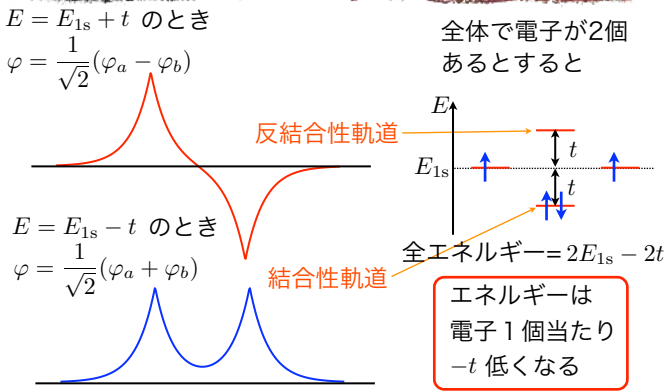
$E = E_{1s} - t$ のとき $E = E_{1s} + t$ のとき

$$\begin{pmatrix} t & -t \\ -t & t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = 0 \quad \begin{pmatrix} -t & -t \\ -t & -t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = 0$$

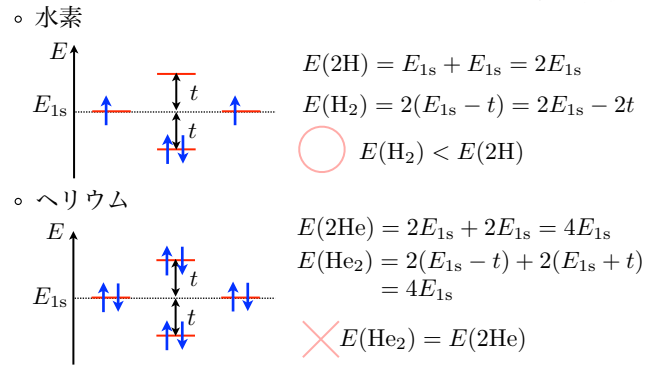
$$\begin{cases} c_a - c_b = 0 \\ c_a^2 + c_b^2 = 1 \end{cases} \quad \begin{cases} c_a + c_b = 0 \\ c_a^2 + c_b^2 = 1 \end{cases}$$

$$\begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

化学結合の基本的な考え方

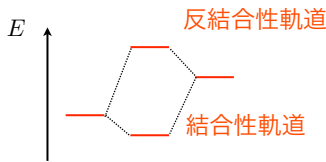


化学結合(共有結合)

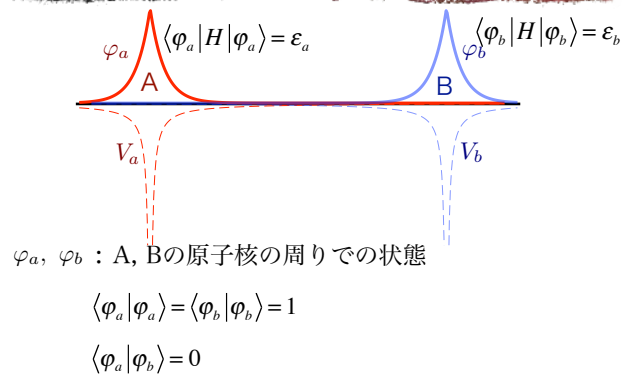


化学結合(共有結合)

○ 一般にA, B二つの原子の固有状態から、よりエネルギーの低い結合性軌道とよりエネルギーの高い反結合性軌道が生まれ、電子をつめ直した結果全エネルギーが下がる時には二つの原子は結合する



化学結合の基本的な考え方



化学結合の基本的な考え方

○ A, Bが接近しているとき解を個々の原子軌道の線形結合で近似的に表わす

$$H\psi = E\psi$$

$$\psi = c_a\varphi_a + c_b\varphi_b$$

$$H\psi = c_a H\varphi_a + c_b H\varphi_b$$

$$c_a H\varphi_a + c_b H\varphi_b = E(c_a\varphi_a + c_b\varphi_b)$$

$$c_a \langle \varphi_a | H | \varphi_a \rangle + c_b \langle \varphi_a | H | \varphi_b \rangle = E c_a \langle \varphi_a | \varphi_a \rangle + E c_b \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle$$

$$c_a \langle \varphi_b | H | \varphi_a \rangle + c_b \langle \varphi_b | H | \varphi_b \rangle = E c_a \langle \varphi_b | \varphi_a \rangle + E c_b \langle \varphi_b | \varphi_b \rangle$$

化学結合の基本的な考え方

$$c_a \langle \varphi_a | H | \varphi_a \rangle + c_b \langle \varphi_a | H | \varphi_b \rangle = E c_a \langle \varphi_a | \varphi_a \rangle + E c_b \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle$$

$$c_a \langle \varphi_b | H | \varphi_a \rangle + c_b \langle \varphi_b | H | \varphi_b \rangle = E c_a \langle \varphi_b | \varphi_a \rangle + E c_b \langle \varphi_b | \varphi_b \rangle$$

$\langle \varphi_a | H | \varphi_b \rangle = \langle \varphi_b | H | \varphi_a \rangle = -t$ 遷移積分

$$\epsilon_a c_a - t c_b = E c_a$$

$$-t c_a + \epsilon_b c_b = E c_b$$

$$(E - \epsilon_a) c_a + t c_b = 0$$

$$t c_a + (E - \epsilon_b) c_b = 0$$

$$\langle \varphi_a | H | \varphi_a \rangle = \epsilon_a$$

$$\langle \varphi_b | H | \varphi_b \rangle = \epsilon_b$$

$$\langle \varphi_a | \varphi_a \rangle = 1$$

$$\langle \varphi_b | \varphi_b \rangle = 1$$

$$\langle \varphi_a | \varphi_b \rangle = 0$$

化学結合の基本的な考え方

$$\begin{cases} (E-\varepsilon_a)c_a + tc_b = 0 \\ tc_a + (E-\varepsilon_b)c_b = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{bmatrix} E-\varepsilon_a & t \\ t & E-\varepsilon_b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_a \\ c_b \end{bmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} E-\varepsilon_a & t \\ t & E-\varepsilon_b \end{vmatrix} = 0$$

$$(E-\varepsilon_a)(E-\varepsilon_b) - t^2 = 0$$

$$E^2 - (\varepsilon_a + \varepsilon_b)E + \varepsilon_a\varepsilon_b - t^2 = 0$$

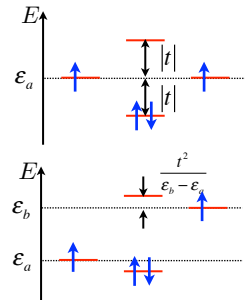
$$E = \frac{\varepsilon_a + \varepsilon_b}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_a - \varepsilon_b}{2}\right)^2 + t^2}$$

化学結合の基本的な考え方

$$E = \frac{\varepsilon_a + \varepsilon_b}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_a - \varepsilon_b}{2}\right)^2 + t^2}$$

$$\varepsilon_a = \varepsilon_b \Rightarrow E = \varepsilon_a \pm |t|$$

$$|\varepsilon_a - \varepsilon_b| \gg |t| \Rightarrow \begin{cases} E = \varepsilon_b + \frac{t^2}{\varepsilon_b - \varepsilon_a} \\ E = \varepsilon_a - \frac{t^2}{\varepsilon_b - \varepsilon_a} \end{cases}$$

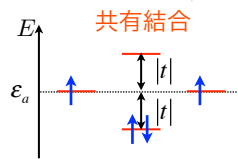


化学結合の基本的な考え方

$$\varepsilon_a = \varepsilon_b$$

$$E = \varepsilon_a \pm t \quad (t > 0)$$

$$\begin{bmatrix} E-\varepsilon_a & t \\ t & E-\varepsilon_a \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_a \\ c_b \end{bmatrix} = 0$$



$$\begin{bmatrix} -t & t \\ t & -t \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} = 0 \Rightarrow \psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(1\varphi_a + 1\varphi_b) \quad \text{結合性軌道}$$

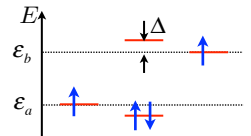
$$\begin{bmatrix} t & t \\ t & t \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix} = 0 \Rightarrow \psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(1\varphi_a - 1\varphi_b) \quad \text{反結合性軌道}$$

化学結合の基本的な考え方

$$|\varepsilon_a - \varepsilon_b| \gg |t|$$

$$E \approx \varepsilon_b + \Delta, \quad \varepsilon_a - \Delta \quad (\Delta \sim t^2 \ll |t|)$$

$$\begin{bmatrix} E-\varepsilon_a & t \\ t & E-\varepsilon_b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_a \\ c_b \end{bmatrix} = 0$$



$$\begin{bmatrix} \varepsilon_b - \varepsilon_a & t \\ t & \Delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\delta \\ 1 \end{bmatrix} = 0 \Rightarrow \psi \approx \varphi_b$$

$$\begin{bmatrix} \Delta & t \\ t & \varepsilon_a - \varepsilon_b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ -\delta \end{bmatrix} = 0 \Rightarrow \psi \approx \varphi_a$$

