[22]答え

(1)

$$E=\frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}=\frac{\int \left(c_A \varphi_{A,1s}+c_B \varphi_{B,1s}\right)^* \hat{H}\left(c_A \varphi_{A,1s}+c_B \varphi_{B,1s}\right) d\tau}{\int \left(c_A \varphi_{A,1s}+c_B \varphi_{B,1s}\right)^* \left(c_A \varphi_{A,1s}+c_B \varphi_{B,1s}\right) d\tau}$$

$$=\frac{c_A^2 \int \varphi^*_{A,1s} \hat{H} \varphi_{A,1s} d\tau + c_B^2 \int \varphi^*_{B,1s} \hat{H} \varphi_{B,1s} d\tau + c_A c_B \left[\int \varphi^*_{A,1s} \hat{H} \varphi_{B,1s} d\tau + \int \varphi^*_{B,1s} \hat{H} \varphi_{A,1s} d\tau\right]}{c_A^2 \int \varphi^*_{A,1s} \varphi_{A,1s} d\tau + c_B^2 \int \varphi^*_{B,1s} \varphi_{B,1s} d\tau + c_A c_B \left[\int \varphi^*_{A,1s} \varphi_{B,1s} d\tau + \int \varphi^*_{B,1s} \varphi_{A,1s} d\tau\right]}$$

$$=\frac{c_A^2 \alpha + c_B^2 \alpha + 2 c_A c_B \beta}{c_A^2 + c_B^2 + 2 c_A c_B S}$$

(2)

$E=\frac{c_A^2 \alpha + c_B^2 \alpha + 2 c_A c_B \beta}{c_A^2 + c_B^2 + 2 c_A c_B S}$ より $\left(c_A^2 + c_B^2 + 2 c_A c_B S\right)E = c_A^2 \alpha + c_B^2 \alpha + 2 c_A c_B \beta$

この両辺を c_A で偏微分すると

$$\left(2c_A + 2c_B S\right)E + \left(c_A^2 + c_B^2 + 2 c_A c_B S\right)\frac{\partial E}{\partial c_A} = 2c_A \alpha + 2c_B \beta$$

さらに $\frac{\partial E}{\partial c_A}=0$ を代入すると、$\left(2c_A + 2c_B S\right)E = 2c_A \alpha + 2c_B \beta$　整理して

$$\left(E-\alpha\right)c_A + \left(ES-\beta\right)c_B = 0 \qquad \ldots(1)$$

c_A と c_B は対称的なので c_B に対する同様の操作で得られる式は、

$\left(ES-\beta\right)c_A + \left(E-\alpha\right)c_B = 0 \qquad \ldots(2)$となる。

(1),(2)式を一つの行列方程式で表現すると、

$$\begin{pmatrix} E-\alpha & ES-\beta \\ ES-\beta & E-\alpha \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

これが $c_A=0, c_B=0$ 以外の解をもつためには、$\begin{pmatrix} E-\alpha & ES-\beta \\ ES-\beta & E-\alpha \end{pmatrix}$ の行列式が 0 にならなければならない。この条件式は $\left(E-\alpha\right)^2-\left(ES-\beta\right)^2=0$ なので、$E-\alpha=\pm\left(ES-\beta\right)$ である。

case1　$E-\alpha = ES-\beta \cdots(3)$のとき

これを(1) 式 $\left(E-\alpha\right)c_A + \left(ES-\beta\right)c_B = 0$ に代入すると、$\left(ES-\beta\right)\left(c_A+c_B\right)=0$　つまり、$c_A=-c_B$

この時のエネルギー解は E_- と表すと、(3)式より $E_- = \frac{\alpha-\beta}{1-S}$

case2 $E-\alpha=-ES+\beta\cdots(4)$のとき

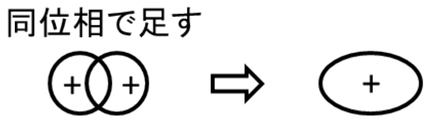
これを(1) 式$(E-\alpha)c_A+(ES-\beta)c_B=0$に代入すると、$(ES-\beta)(-c_A+c_B)=0$ つまり、$c_A=c_B$

この時のエネルギー解はE_+ と表すと、(4)式より $E_+=\dfrac{\alpha+\beta}{1+S}$

また$\alpha<0, \beta<0, 0<S<1$の条件から、$E_+<E_-$である。（E_+ の方が安定）

(3)

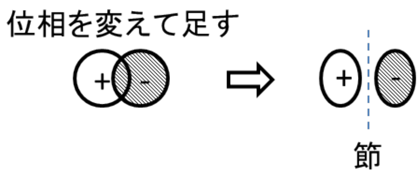
E_+ の時の分子軌道$\Psi_+=c_A(\phi_{A,1s}+\phi_{B,1s})$ の概形



結合性軌道と呼ばれる。

(核と核の真ん中に電子がいられる。２つの＋電荷の核をくっつける、のりのような役割)

E_- の時の分子軌道$\Psi_-=c_A(\phi_{A,1s}-\phi_{B,1s})$ の概形



反結合性軌道と呼ばれる。