水素分子イオン (H_2^+)

$$\psi_+ = N_+ (\psi_a + \psi_b)$$

$$\psi_- = N_- (\psi_a - \psi_b)$$

規格化 $\int \psi_+^* \psi_+ \, d\tau = N_+^2 \left[\int \psi_a^* \psi_a \, d\tau + \int \psi_b^* \psi_b \, d\tau + 2 \int \psi_a^* \psi_b \, d\tau \right] = 1$

$C = \int \psi_a^* \psi_b \, d\tau$ とおく。 $N_+^2 [2 + 2C] = 1 \longrightarrow N_+ = \pm \frac{1}{\sqrt{2(1+C)}}$

$$N_- = \pm \frac{1}{\sqrt{2(1-C)}}$$

エネルギーは $E = \int \psi^* H \psi \, d\tau$

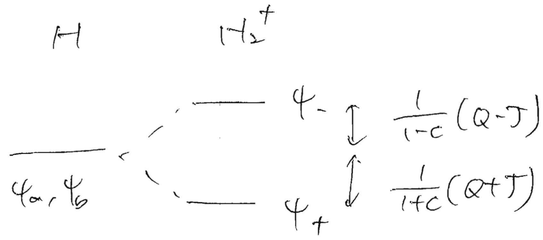
$$E_+ = \int \psi_+^* H \psi_+ \, d\tau = \frac{1}{2(1+C)} \int (\psi_a^* + \psi_b^*) \hat{H} (\psi_a + \psi_b) \, d\tau$$

ここで $\int \psi_a^* H \psi_a \, d\tau = \cdots \equiv Q$

$\int \psi_a^* H \psi_b \, d\tau = \cdots \equiv J$ とおく。

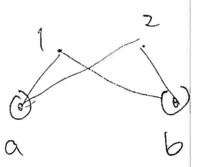
$$E_+ = \frac{1}{1+C} (Q + J)$$

$$E_- = \frac{1}{1-C} (Q - J)$$



ここまで構造化学の復習。

水素分子 H_2



$\Psi = \psi_a(1)\psi_b(2)$ と表す.

$\psi_a(1)\psi_b(2) \pm \psi_a(2)\psi_b(1)$ も解となりうる.

$$\psi_+ = N_+\left[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)\right]$$

$$\psi_- = N_-\left[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)\right]$$

$$\begin{cases} N_+ = \dfrac{1}{\sqrt{2(1+C^2)}} \\ N_- = \dfrac{1}{\sqrt{2(1-C^2)}} \end{cases}$$

H_2^+イオンのときの $C \to C^2$ とすることに対応する

$$E_+ = \frac{1}{1+C^2}(Q+J), \quad E_- = \frac{1}{1-C^2}(Q-J)$$

ここで $Q = \int \psi_a^*(1)\psi_b^*(2)\, H\, \psi_a(1)\psi_b(2)\, d\tau$

$J = \int \psi_a^*(1)\psi_b^*(2)\, H\, \psi_a(2)\psi_b(1)\, d\tau$

ψ_+ : 電子1.2の交換で対称. ψ_- : 反対称.

スピンも導入する

$\Psi = \psi\chi$ と表す Ψは反対称でなければならない (パウリ原理)

$\Psi = \psi_+ \chi_{Anti}$ or $\Psi = \psi_- \chi_{sym.}$

スピン $m_s = \pm\frac{1}{2}$ のとき $\alpha = \chi(\frac{1}{2})$, $\beta = \chi(-\frac{1}{2})$ と表す. ~~α(1) β(2)~~

2電子系では4つのスピン状態をとる.

$$\left.\begin{cases} \chi_s^{I} = \alpha(1)\alpha(2) & M_s = 1 \\ \chi_s^{II} = \beta(1)\beta(2) & -1 \\ \chi_s^{III} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)\right] & 0 \end{cases}\right\} S = 1$$

$$\chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\right] \quad M_s = 0 \quad S = 0$$

$$S^2 = (S_1+S_2)^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2S_1S_2 = S_1^2 + S_2^2 + 2(S_{x1}S_{x2} + S_{y1}S_{y2} + S_{z1}S_{z2})$$

$$S_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix} \quad S_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix} \quad S_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&i\\i&0\end{pmatrix}$$

$$S^2 = \frac{3}{4}\hbar\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix} \qquad \alpha = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$$

$\chi_S^{I} = \alpha\alpha$ に S^2 を演算すると.

$$S^2\chi_S^{I} = 2\cdot\frac{3}{4}\hbar^2\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}_2\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2 + 2\cdot\frac{\hbar^2}{4}\Bigg[\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$$
$$+\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}_2\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2 + \begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}_2\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2\Bigg]$$

$$= \frac{3}{2}\hbar^2\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2 + \frac{\hbar^2}{2}\Bigg[\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} + i^2\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\Bigg]$$

$$= \left(\frac{3}{2}+\frac{1}{2}\right)\hbar^2\alpha(1)\alpha(2) = 2\hbar^2\alpha(1)\alpha(2) = 2\hbar^2\chi_S^{I}$$

他も $S^2\chi_S^{II} = 2\hbar^2\chi_S^{II}$

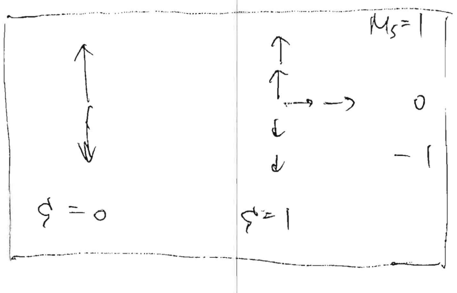
$S^2\chi_S^{III} = 2\hbar^2\chi_S^{III}$ ← 必ず計算してみよ!

$S^2\chi_A = 0\,\chi_A$ となる.

χ_S については.

$S^2 = 2\hbar^2$ となり. $S^2 = S(S+1)\hbar^2 \longrightarrow S = 1$

χ_A について $S^2 = 0 \longrightarrow S = 0$



スピン平行 $\Psi_{平行} = \psi_-\chi_{平行}$

$$E_{平行} = E_- = \frac{1}{1-C^2}(Q-J)$$

スピン反平行 $\Psi_{反平} = \psi_+\chi_{反平}$

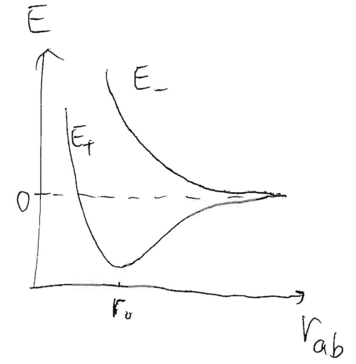
$$E_{反平} = E_+ = \frac{1}{1+C^2}(Q+J)$$

エネルギー差

$$\Delta E = E_{平行} - E_{反平} = \frac{1}{1-C^2}(Q-J) - \frac{1}{1+C^2}(Q+J).$$

$0 \le C \le 1$ であるが $C^2 \ll 1$ としたとき. $\Delta E = -2J$

$J > 0$ ならば $E_{平行}$ が安定になる.



スピン間交換相互作用

$E = -J\left(\frac{1}{2} + \frac{2 S_1 S_2}{\hbar^2}\right)$ としてみる.

$2 S_1 S_2 = S^2 - S_1^2 - S_2^2$

$S = 1$ のとき $S^2 = S(S+1)\hbar^2$ より

$2 S_1 S_2 = 1(1+1)\hbar^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2 = \frac{1}{2}\hbar^2$

反平行では $S = 0$

$2 S_1 S_2 = 0(0+1)\hbar^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2 = -\frac{3}{2}\hbar^2$

よって. 平行 ↑↑ $\Rightarrow E = -J\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\right) = -J$

反平行 $\Rightarrow E = -J\left(\frac{1}{2}-\frac{3}{2}\right) = J$

$\Delta E = E_{\uparrow\uparrow} - E_{\uparrow\downarrow} = -2J$

一般に. スピン S_1, S_2 間の相互作用を $E = -J S_i S_j$ と表す.

交換積分 J について

$J = \int \psi_a^*(1)\psi_b^*(2)\, H\, \psi_a(2)\psi_b(1)\, d\tau$ 量子的

水素分子 (H_2) では. $E_+ = \frac{1}{1+C^2}(Q+J)$ が安定 $\Rightarrow J<0$ スピン反平行

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\underset{①}{\frac{-e^2}{r_{1a}}} + \underset{②}{\frac{-e^2}{r_{2b}}}\right) + \underbrace{\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left[\underset{③}{\frac{e^2}{r_{ab}}} + \underset{④}{\frac{e^2}{r_{12}}} + \underset{⑤}{\frac{-e^2}{r_{1b}}} + \underset{⑥}{\frac{-e^2}{r_{2a}}}\right]}_{H'\ \text{摂動項}}$$

J の符号は?

③.④ 正, ⑤.⑥ 負

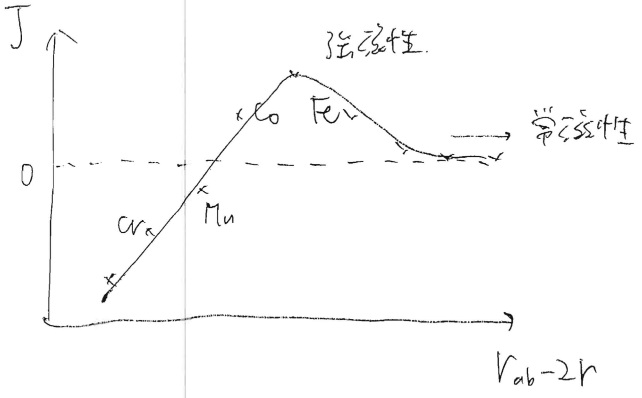
⑤.⑥ のみ分ける

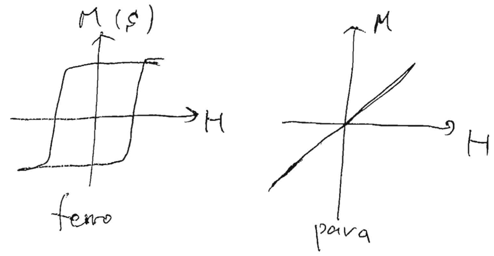
$$J = \underset{\text{③.④}}{J_0} - \int \psi_a^*(1)\psi_b(2)\frac{e^2}{r_{1b}}\psi_a(2)\psi_b(1)\, d\tau - \int \psi_a^*(1)\psi_b(2)\frac{e^2}{r_{2a}}\psi_a(2)\psi_b(1)\, d\tau$$

$$= J_0 - \int \underbrace{\{\psi_b^*(2)\psi_a(2)\}}_{C_{ab}} \underbrace{\left[\psi_a^*(1)\frac{e^2}{r_{1b}}\psi_b(1)\right]}_{V_{ab}} d\tau - \int \{\psi_a^*(1)\psi_b(1)\}\left[\psi_b^*(2)\frac{e^2}{r_{2a}}\psi_a(2)\right] d\tau$$

$= J_0 - 2 C_{ab} V_{ab}$

$C_{ab} = \int \psi_a^* \psi_b\, d\tau = 0$ ならば $J > 0$. ψ_a と ψ_b は直交する.



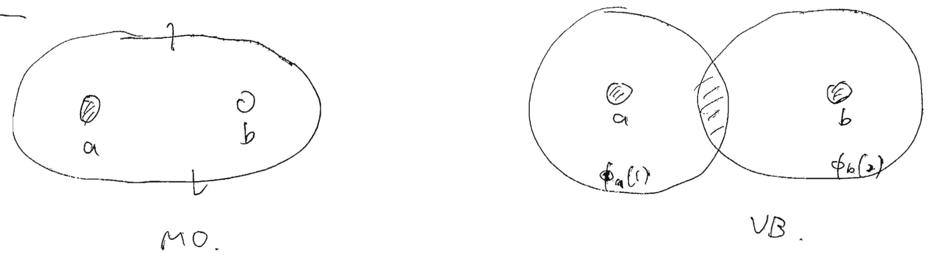


水素分子　$C_{ab} \neq 0$ のため．$J < 0$ となり反平行．

ハイトラー・ロンドン法　(1927年)　もしくは　原子価結合法 (valence bond)
Heitler London　　　　　　　　　　　　　　　　という　　VB

MOとVBの比較

直感的には．



$$\Psi_{MO} = \psi_+(1)\,\psi_+(2)\left[\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\right)\right]$$

$$= \left(\psi_a(1) + \psi_b(1)\right)\left(\psi_a(2) + \psi_b(2)\right)$$

$$= \underbrace{\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)}_{\Psi_{VB}} + \underbrace{\psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_b(2)}_{\Psi_{ionic}}$$

$\left.\begin{matrix} H_a^- H_b^+ \\ H_a^+ H_b^- \end{matrix}\right)$ の状態
イオン性．

1. VBは．イオン性を無視している　(共有結合性のみ)
2. MOは．イオン性を過大に取り入れている．　(イオン性 : 共有性 = 1 : 1)

$\Rightarrow$ $\Psi = c_1 \Psi_{VB} + c_2 \Psi_{ionic}$ として．c_1．c_2 を決めるのがよい．

配置間相互作用　Cofiguration Interaction (CI)

MOの精度を上げる方法。励起状態も含めて考える

$\Psi_1 = \psi_+(1)\psi_+(2)$

$\Psi_2 = \psi_+(1)\psi_-(2) + \psi_-(1)\psi_+(2)$

$\Psi_3 = \psi_+(1)\psi_-(2) - \psi_-(1)\psi_+(2)$

$\Psi_4 = \psi_-(1)\psi_-(2)$

今まで Ψ_1 のみを用いて計算してきた。

$\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 + C_3\Psi_3 + C_4\Psi_4$　　4×4行列

まず、$\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2$ とする。　2×2

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

$$H_{12} = \int \Psi_1^* H \Psi_2 \, d\tau = \underbrace{\int \psi_+^*(1)\psi_+(2)\hat{H}\left(\psi_+(1)\psi_-(2) + \psi_-(1)\psi_+(2)\right)d\tau}_{I}$$

$$I = \int \psi_+(1)\left(\psi_a(2) + \psi_b(2)\right) H \psi_+(1)\left(\psi_a(2) - \psi_b(2)\right) d\tau$$

a.bを入れかえても同じになるハズ　$I = -I \longrightarrow I = 0 \xrightarrow{\text{同様に}} H_{12} = 0$

$$\Rightarrow \begin{vmatrix} H_{11} - E & 0 \\ 0 & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \longrightarrow E = H_{11}, H_{22} \text{ そのもの} \longrightarrow \Psi_1 \text{は} \Psi_2 \text{および} \Psi_3 \text{と混じらない。}$$

次に、$\Psi = C_1\Psi_1 + C_4\Psi_4$ について。

$$H_{14} = \int \Psi_1^* H \Psi_4 \, d\tau = \int \psi_+^*(1)\psi_+^*(2) H \psi_-(1)\psi_-(2) \, d\tau$$

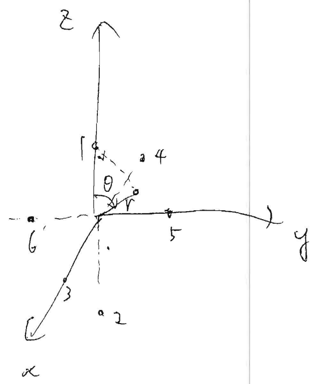
$$= \int \psi_+^*(1)\psi_+^*(2) H \left(\psi_a(1) - \psi_b(1)\right)\left(\psi_a(2) - \psi_b(2)\right) d\tau$$

a.bを入れかえても符号変わらず　$\longrightarrow H_{14} \neq 0$

$$\Psi_{CI} = C_1\Psi_1 + C_4\Psi_4$$
$$= C_1\psi_+(1)\psi_+(2) + C_4\psi_-(1)\psi_-(2)$$
$$= C_1\left(\psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_b(2)\right) + C_4\left(\psi_a(1)\psi_a(2) - \psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_b(2)\right)$$
$$= (C_1 - C_4)\left(\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)\right) + (C_1 + C_4)\left(\psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_b(2)\right)$$
$$= (C_1 - C_4)\Psi_{VB} + (C_1 + C_4)\Psi_{ionic}$$

$\boxed{\text{結論：MOにCIを入れること = VBにionicを入れること}}$

八面体結晶場中の3d電子



空間内の点Pの電子 $(-e)$

点1〜6には $-Ze$ の電荷.

$$U_1 = \frac{(-Ze)(-e)}{d} = \frac{Ze^2}{d}$$

$$d = \sqrt{a^2+r^2-2ar\cos\theta} = a\sqrt{1-\frac{2r}{a}\cos\theta+\left(\frac{r}{a}\right)^2}$$

$\frac{r}{a} = q$, $\cos\theta = t$ として. $d = a\sqrt{1-2qt+q^2}$

$$\frac{1}{\sqrt{1-2qt+q^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(t)\, q^l$$

$$P_l(t) = \frac{1}{2^l\, l!}\frac{d^l}{dt^l}(t^2-1)^l$$ ルジャンドル多項式

$$U_1 = \frac{Ze^2}{a}\sum_{l=0}^{\infty}\left(\frac{r}{a}\right)^l P_l(\cos\theta)$$

$$= \frac{Ze^2}{a}\left[1+\left(\frac{r}{a}\right)P_1(\cos\theta)+\left(\frac{r}{a}\right)^2 P_2(\cos\theta)+\left(\frac{r}{a}\right)^3 P_3(\cos\theta)+\cdots\right]$$

これに点2の効果を加える

$\cos^n(\theta+\pi) = -\cos^n\theta$ より

$$U_1+U_2 = \frac{2Ze^2}{a}\left[1+\left(\frac{r}{a}\right)^2 P_2(\cos\theta)+\left(\frac{r}{a}\right)^4 P_4(\cos\theta)+\cdots\right]$$

$\cos\theta = \frac{z}{r}$ を用いて

$$U_1+U_2 = \frac{2Ze^2}{a}\left[1+\frac{1}{2}\left(\frac{r}{a}\right)^2\left(\frac{3z^2}{r^2}-1\right)+\frac{1}{8}\left(\frac{r}{a}\right)^4\left(\frac{35z^4}{r^4}-\frac{30z^2}{r^2}+3\right)\right]$$

$U_3+U_4 =$ $\quad \frac{3x^2}{r^2} \quad x^4 \quad x^2$

$U_5+U_6 =$ $\quad \frac{3y^2}{r^2} \quad y^4 \quad y^2$

よって $U = \sum_{l=1}^{6} U_l = \underbrace{\frac{6Ze^2}{a}}_{A} + \underbrace{\frac{35Ze^2}{4a^5}}_{D}\left(x^4+y^4+z^4-\frac{3}{5}r^4\right)$

$$= A + D\left(x^4+y^4+z^4-\frac{3}{5}r^4\right)$$

Coulomb 力による期待値

$$\langle E_p \rangle = \int \psi^* U \psi \, d\tau$$

3d電子のうち $m_l = 0$ $(n=3,\ l=2,\ m=0)$

$$\psi_{3,2,0} = R_{3,2}(r)\,\Theta_{2,0}(\theta)\,\Phi_0(\varphi) = \left[R_{3,2}(r)\right]\left[\frac{\sqrt{10}}{4}(3\cos^2\theta - 1)\right]\left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\right]$$

$$\langle E_p \rangle = \int R^*\Theta^*\Phi^* D\left(x^4+y^4+z^4-\frac{3}{5}r^4\right) R\Theta\Phi \, d\tau$$ を計算する。 Ⓐ

$$x^4+y^4+z^4 = \left[\sin^4\theta(\cos^4\varphi+\sin^4\varphi)+\cos^4\theta\right] r^4$$ として φ の積分する。

$$\int_0^{2\pi} \Phi_0^* (\cos^4\varphi + \sin^4\varphi)\Phi_0 \, d\varphi = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}(c^4+s^4)\,d\varphi = \frac{3}{4} \qquad \frac{1}{2\pi}\cdot 4\cdot\left(\frac{3}{16}\pi\cdot 2\right)$$

$$\begin{cases} \int_0^{2\pi} \sin^4\varphi \, d\varphi = \frac{3}{16}\pi \\ \int_0^{2\pi} \cos^4\varphi \, d\varphi \ 〃 \end{cases}$$

次に、Θ方向の積分

$$\int_0^{\pi} \Theta^* r^4 \left(\frac{3}{4}\sin^4\theta + \cos^4\theta\right)\Theta \sin\theta \, d\theta = \cdots = \frac{5}{7}r^4$$

$\Theta = \Theta^* = \frac{\sqrt{10}}{4}(3\cos^2\theta - 1)$ を代入

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^{2m}x \sin^{2n+1}x \, dx = \cdots = \frac{1\cdot3\cdot5\cdots(2m-1)\cdot2\cdot4\cdot6\cdots2n}{1\cdot3\cdot5\cdots(2m+2n+1)}$$ 公式。

Ⓐ →
$$\langle E_p \rangle = \int_0^\infty R^*\left(\frac{5}{7}Dr^4\right)R\cdot r^2 dr - \int_0^\infty R^*\left(\frac{3}{5}Dr^4\right)R\cdot r^2 dr$$

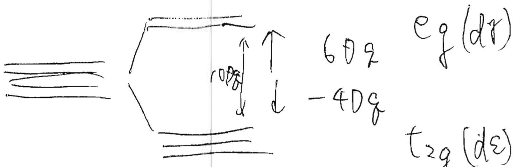
$$= \frac{4}{35}D\int_0^\infty R^2 r^4 \cdot r^2 dr$$

ここで $q = \frac{2}{105}\int_0^\infty R^2 r^4 \cdot r^2 dr$ とおき、$\langle E_p \rangle_{3,2,0} = 6Dq$ となる。

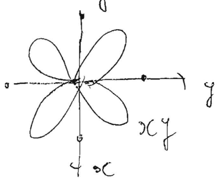
結果として、z^2, x^2-y^2 軌道 ⟶ $6Dq$

xy, yz, zx ⟶ $-4Dq$

3d準位の結晶場分裂(八面体) ⟶ t_{2g}, e_g 軌道へ。



直感的なイメージは、



3d電子(の軌道)が配位子の電荷を避けることで安定となる。

コメント

・エルミート多項式

$$G_H(x,t) = e^{2xt-t^2} \quad \text{として.}$$

$$G_H(x,t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \underbrace{H_n(x)}_{\text{展開係数}} t^n$$

$$E_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

$$\psi_n(x) = \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\hbar\pi}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right) e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2}$$

・ベッセル関数

$$G_B(x,t) = e^{\frac{x}{2}\left(t-\frac{1}{t}\right)}$$

$$G_B(x,t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(x) t^n$$

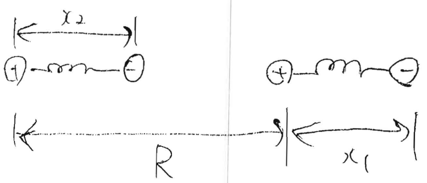
・ルジャンドル多項式

$$\cancel{G_L(g,t) = \frac{1}{\sqrt{1-2gt+g^2}}}$$

$$G_L(x,t) = \frac{1}{\sqrt{1-2xt+x^2}}$$

$$G_L(x,t) = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(t) x^l$$

Van der Waals 相互作用が $\frac{1}{r^6}$ である理由.



2つの調和振動子を考える.

$$H_0 = \frac{1}{2m}p_1^2 + \frac{1}{2}kx_1^2 + \frac{1}{2m}p_2^2 + \frac{1}{2}kx_2^2$$

Coulomb 項

$$H_1 = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R+x_1-x_2} - \frac{e^2}{R+x_1} - \frac{e^2}{R-x_2}$$

$|x_1|, |x_2| \ll R$ として. 最低次は.

$$H_1 \simeq -\frac{2e^2x_1x_2}{R^3} \quad \text{となる.}$$

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R}\cdot 1$$

$$\frac{1}{R+x_1-x_2} = \frac{1}{R}\left(1+\frac{x_1-x_2}{R}\right)^{-1} \simeq \frac{1}{R}\left(1-\frac{x_1-x_2}{R}+\frac{(x_1-x_2)^2}{R^2}-\cdots\right)$$

$$-\frac{1}{R+x_1} = \frac{-1}{R}\left(1+\frac{x_1}{R}\right)^{-1} \simeq \frac{-1}{R}\left(1-\frac{x_1}{R}+\frac{x_1^2}{R^2}-\cdots\right)$$

$$-\frac{1}{R-x_2} = \frac{-1}{R}\left(1+\frac{(-x_2)}{R}\right)^{-1} \simeq \frac{-1}{R}\left(1-\frac{(-x_2)}{R}+\frac{(-x_2)^2}{R^2}-\cdots\right)$$

⊕ ⇒ $\sim \frac{-2x_1x_2}{R^3}$ が最低次となる.

($\frac{1}{R}, \frac{1}{R^2}$ はキャンセルする.)

基準座標変換

$$x_s \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1+x_2), \quad x_a \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1-x_2) \quad \text{or} \quad \left.\begin{aligned} x_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s+x_a) \\ x_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s-x_a)\end{aligned}\right\} \to x_1x_2 = \frac{1}{2}(x_s^2-x_a^2)$$

$$\Leftrightarrow \quad p_1 \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s+p_a), \quad p_2 \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s-p_a)$$

$$H = H_0 + H_1 = \left[\frac{1}{2m}p_s^2 + \frac{1}{2}\left(k-\frac{2e^2}{R^3}\right)x_s^2\right] + \left[\frac{1}{2m}p_a^2 + \frac{1}{2}\left(k+\frac{2e^2}{R^3}\right)x_a^2\right] \quad \text{となる.}$$

このとき.
$$\omega = \left[\left(k \pm \frac{2e^2}{R^3}\right)\Big/m\right]^{\frac{1}{2}} \simeq \omega_0\left[1 \pm \frac{1}{2}\left(\frac{2e^2}{kR^3}\right) - \frac{1}{8}\left(\frac{2e^2}{kR^3}\right)^2 + \cdots\right]$$

$\hookrightarrow \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$

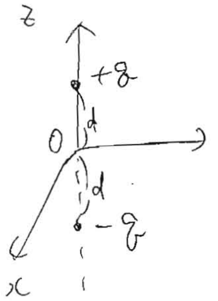
系の零点エネルギー $\frac{1}{2}\hbar(\omega_s+\omega_a)$ となる.

相互作用がないとき $2\cdot\frac{1}{2}\hbar\omega_0$ なので

$$\Delta U = \frac{1}{2}\hbar(\Delta\omega_s + \Delta\omega_a) = -\hbar\omega\cdot\frac{1}{8}\left(\frac{2e^2}{kR^3}\right)^2 = -\frac{A}{R^6}$$

よって 2つの振動子間には $\frac{1}{R^6}$ の引力が働く.
ポテンシャル

電気双極子モーメント



(0, 0, d) に +q、(0, 0, −d) に −q の電荷があるとき、
原点から遠く離れた点 P (x, y, z) での電場は？

$$\mathbb{E} = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\mathbf{r}-\mathbf{r}_1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|^3} \Rightarrow$$

$$E_x(x,y,z) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\frac{x}{(x^2+y^2+(z-d)^2)^{3/2}} - \frac{x}{(x^2+y^2+(z+d)^2)^{3/2}}\right\}$$

$$E_y(x,y,z) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\frac{y}{(x^2+y^2+(z-d)^2)^{3/2}} - \frac{y}{(x^2+y^2+(z+d)^2)^{3/2}}\right\}$$

$$E_z(x,y,z) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\frac{z-d}{(x^2+y^2+(z-d)^2)^{3/2}} - \frac{z+d}{(x^2+y^2+(z+d)^2)^{3/2}}\right\}$$

ここで、$r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$ として $r \gg d$ となる。

$$(x^2+y^2+(z\mp d)^2)^{-\frac{3}{2}} \simeq (x^2+y^2+z^2\mp 2zd)^{-\frac{3}{2}} = r^{-3}\left(1\mp\frac{2zd}{r^2}\right)^{-\frac{3}{2}} \simeq r^{-3}\left(1\pm\frac{3zd}{r^2}\right)$$

よって、点 P での電場は、
$$E_x = \frac{2qd}{4\pi\varepsilon_0}\frac{3xz}{r^5} \qquad E_y = \frac{2qd}{4\pi\varepsilon_0}\frac{3yz}{r^5}$$
$$E_z = \frac{2qd}{4\pi\varepsilon_0}\frac{3z^2-r^2}{r^5}$$

（ここで $2qd \equiv p$ は双極子 (dipole) モーメント）

別な考察

電位 $$\phi(x,y,z) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\frac{1}{(x^2+y^2+(z-d)^2)^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{(x^2+y^2+(z+d)^2)^{\frac{1}{2}}}\right\} \quad (*)$$

近似：
$$(x^2+y^2+(z\mp d)^2)^{-\frac{1}{2}} \simeq (x^2+y^2+z^2\mp 2zd)^{-\frac{1}{2}}$$
$$= r^{-1}\left(1\mp\frac{2zd}{r^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \simeq r^{-1}\left(1\pm\frac{zd}{r^2}\right)$$

よって (*) → $$\phi(x,y,z) \simeq \frac{2qzd}{4\pi\varepsilon_0 r^3} = \frac{p}{4\pi\varepsilon_0}\frac{z}{r^3}$$

次に、$\mathbb{E}(x,y,z) = -\nabla\phi(x,y,z)$ を用いて $\mathbb{E}$ を求める。

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{r^3}\right) = -\frac{3x}{r^5}, \quad \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{1}{r^3}\right) = -\frac{3y}{r^5}, \quad \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{r^3}\right) = -\frac{3z}{r^5}$$ より

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}(x^2+y^2+z^2)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}2x(x^2+y^2+z^2)^{-\frac{1}{2}} = \frac{x}{r} \rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial x}(r^n) = \frac{d}{dr}(r^n)\frac{\partial r}{\partial x} = nr^{n-1}\frac{x}{r} = nxr^{n-2}\right)$$

$$E_x = -\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{p}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{z}{r^3}\right) = \frac{p}{4\pi\varepsilon_0}\frac{3xz}{r^5}$$

$$E_y = -\frac{\partial \phi}{\partial y} = -\frac{p}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{z}{r^3}\right) = \frac{p}{4\pi\varepsilon_0}\frac{3yz}{r^5}$$

$$E_z = -\frac{\partial \phi}{\partial z} = -\frac{p}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{z}{r^3}\right) = -\frac{p}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\frac{1}{r^3} + z\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{r^3}\right)\right\}$$

$$= \frac{p}{4\pi\varepsilon_0}\frac{3z^2-r^2}{r^5}$$

よって、同じ結果が得られる

コメント

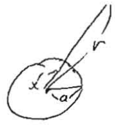
$l=2$ の場合の球面調和関数と同じ関数型が得られる。これはなぜか？

別な考察 (advance)

電荷密度

一般に、$\phi(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\rho(x')}{|r-x'|}d^3x'$ となる。 ☆

$$\frac{1}{|r-x'|} = \frac{1}{\sqrt{r^2+x'^2-2rx'\cos\theta}} \qquad (r>a>x')$$



$\frac{x'}{r}$ のべき級数に展開

$$\frac{1}{|r-x'|} = \frac{1}{r}\sum_{l=0}^{\infty}\left(\frac{x'}{r}\right)^l \underbrace{P_l(\cos\theta)}_{\text{ルジャンドルの多項式}}$$

$\cos\theta = x$ として、

$$\left.\begin{aligned} P_0(x) &= 1 \\ P_1(x) &= x \\ P_2(x) &= \frac{1}{2}(3x^2-1) \\ &\vdots \end{aligned}\right) \rightarrow P_l(x) = \frac{1}{2^l l!}\frac{d^l}{dx^l}(x^2-1)^l$$

$$☆ \rightarrow \phi(r) = \sum_{l=0}^{\infty}\phi_l(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{l=0}^{\infty}\frac{1}{r^{l+1}}\int \rho(x)\, x^l\, P_l(\cos\theta)\, d^3x \qquad r>a$$

多重極展開という。

$l=0 \longrightarrow \Phi_0 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{r} \cdot \int \rho(x) d^3x = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q}{r}$

$l=1 \longrightarrow \Phi_1 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r^2} \int \cdot x \rho(x) \cos\theta \, d^3x$

$= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r^3} \int (\mathbb{r} \cdot x) \rho(x) \, d^3x$

$= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\mathbb{p} \cdot \mathbb{n}}{r^2}$ $\left(\mathbb{n} = \frac{\mathbb{r}}{|\mathbb{r}|} \right)$

~~双極~~ 双極子モーメント.

$\mathbb{p} = \int \underbrace{x}_{\text{ベクトル}} \underbrace{\rho(x) \, d^3x}_{\text{スカラー}}$

sp混成軌道

BeH_2 を考える

Be の 2S 電子 を 2p に promotion (昇位)

$\xi = a_1 \psi_{2s} + b_1 \psi_{2p_z}$

$\xi' = a_2 \psi_{2s} + b_2 \psi_{2p_z}$

$\Psi_{BeH_2} = c_1 \psi_{1s} + c_2 \xi$

$\Psi'_{BeH_2} = c_1' \psi_{1s} + c_2' \xi'$

ここで $\psi_{2s} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} R(r)$, $\psi_{2p_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R(r) \cos\theta$ とする.

$\xi = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} R(r) (a_1 + \sqrt{3} b_1 \cos\theta)$

$\xi' = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} R(r) (a_2 + \sqrt{3} b_2 \cos\theta)$

ξ と ξ' の直交性により. $\int_0^\infty \int_0^\pi \xi(r,\theta) \xi'(r,\theta) \cdot 2\pi r^2 \sin\theta \, dr d\theta = 0$

$$= \underbrace{\frac{1}{2}\int_0^\infty R(r)^2 r^2 dr}_{\neq 0} \int_0^\pi (a_1 + \sqrt{3} b_1 \cos\theta)(a_2 + \sqrt{3} b_2 \cos\theta) \sin\theta d\theta$$

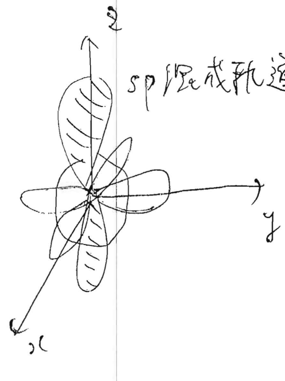
角度部分がゼロ

$a_1 a_2 + b_1 b_2 = 0$

2つの Be-H 結合は等価なので $|a_1| = |a_2|$, $|b_1| = |b_2|$

よって $\xi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2s} + \psi_{2p_z})$

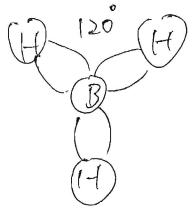
$\xi' = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2s} - \psi_{2p_z})$



sp混成軌道. これが H の 1s と結合する.

sp^2 混成軌道

BH_3 を考える



混成軌道 $\xi_1 = a_1 \psi_{2s} + b_1 \psi_{2p_z} + c_1 \psi_{2p_x}$

$\xi_2 = a_2 \psi_{2s} + b_2 \psi_{2p_z} + c_2 \psi_{2p_x}$

$\xi_3 = a_3 \psi_{2s} + b_3 \psi_{2p_z} + c_3 \psi_{2p_x}$

~~対称~~性から $\left.\begin{array}{l} a_1 = a_2 = a_3 \\ a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 = 1 \end{array}\right) \longrightarrow a_1 = a_2 = a_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}$

sp^2 混成軌道の1つが z 軸方向を向いているとする $\longrightarrow \xi_1 = a_1 \psi_{2s} + b_1 \psi_{2p_z}$

規格化 $a_1^2 + b_1^2 = \frac{1}{3} + b_1^2 = 1$

$b_1 = \sqrt{\frac{2}{3}}$

$\Rightarrow \xi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_{2s} + \sqrt{\frac{2}{3}} \psi_{2p_z}$

また、ξ_1 と ξ_2, ξ_3 の直交性より $\left.\begin{array}{l} \frac{1}{3} + b_2 \sqrt{\frac{2}{3}} = 0 \\ \frac{1}{3} + b_3 \sqrt{\frac{2}{3}} = 0 \end{array}\right) \longrightarrow b_2 = b_3 = -\frac{1}{\sqrt{6}}$

ξ_2, ξ_3 の規格化より $\frac{1}{3} + \frac{1}{6} + c_i^2 = 1 \longrightarrow c_i = \pm\frac{1}{\sqrt{2}}$

$(i = 1, 2)$

よって、$\xi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_{2p_z} + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{2p_x}$

$\xi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_{2p_z} - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{2p_x}$

ここで $\psi_{2s} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} R(r)$, $\psi_{p_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R(r) \cos\theta$, $\psi_{p_x} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R(r) \sin\theta \cos\phi$ とする

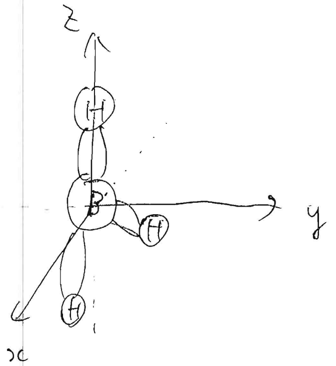
分子面を ~~xy~~ zx 平面とする $\longrightarrow \phi = 0$

$\xi_2 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R(r) \left(\frac{1}{\sqrt{3}} - \frac{1}{\sqrt{2}} \cos\theta + \sqrt{\frac{3}{2}} \sin\theta \right)$

ξ_2 の最大値 $\frac{d\xi_2}{d\theta} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R(r) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \sin\theta + \sqrt{\frac{3}{2}} \cos\theta \right) = 0$

$\longrightarrow \tan\theta = -\sqrt{3}$

$\longrightarrow \theta = 120^\circ$



sp^3混成軌道

CH_4を考える　　$C: (1s)^2(2s)^2(2p_x)^1(2p_y)^1$

正四面体.

$\xi_1 = a_1\psi_{2s} + b_1\psi_{2p_x} + c_1\psi_{2p_y} + d_1\psi_{2p_z}$　　添え字1〜4まで.

~~2s成分~~ 4つのC-H結合は等価 $\longrightarrow a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = \frac{1}{2}$　$(a_1^2+a_2^2+a_3^2+a_4^2 = 1)$

今, ξ_1はz軸方向を向いているとする. $\longrightarrow \xi_1 = a_1\psi_{2s} + d_1\psi_{2p_z}$

規格化より $a_1^2 + d_1^2 = \frac{1}{4} + d_1^2 = 1 \longrightarrow d_1 = \sqrt{\frac{3}{4}}$

よって $\xi_1 = \frac{1}{2}\psi_{2s} + \sqrt{\frac{3}{4}}\psi_{2p_z}$

次に, ξ_2はzx平面上にあるとする ($2p_y$なし)

$\xi_2 = \frac{1}{2}\psi_{2s} + b_2\psi_{2p_x} + d_2\psi_{2p_z}$

ξ_1とξ_2の直交性 $\longrightarrow \frac{1}{4} + d_2\sqrt{\frac{3}{4}} = 0 \longrightarrow d_2 = -\frac{1}{\sqrt{12}}$

ξ_2の規格化 $\longrightarrow \frac{1}{4} + b_2^2 + \frac{1}{12} = 1 \longrightarrow b_2 = \pm\sqrt{\frac{2}{3}}$　(便宜上 $b_2<0$ とする)

$\xi_2 = \frac{1}{2}\psi_{2s} - \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{2p_x} - \frac{1}{\sqrt{12}}\psi_{2p_z}$

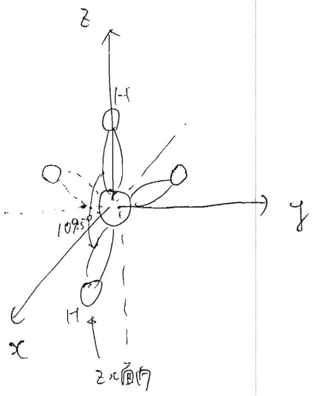
ここで $\psi_{2s} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}R(r)$, $\psi_{2p_x} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}R(r)\sin\theta\cos\phi$, $\psi_{2p_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}R(r)\cos\theta$ とする

ξ_2はzx平面内 $\longrightarrow \phi = 0$

$\xi_2 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}R(r)\left(\frac{1}{2} - \sqrt{2}\sin\theta - \frac{1}{2}\cos\theta\right)$

ξ_2の方向を求める. $\frac{d\xi_2}{d\theta} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}R(r)\left(-\sqrt{2}\cos\theta + \frac{1}{2}\sin\theta\right) = 0 \longrightarrow \tan\theta = -\sqrt{8}$

$\longrightarrow \theta = \pm 109.5^\circ$



実際, sp^3軌道は, $2s$, $2p_{x\,y\,z}$ を均等に含んでいる.

原点を中心に回転

$\xi_1 = \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z})$

$\xi_2 = \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z})$

$\xi_3 = \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z})$

$\xi_4 = \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z})$