

Schrödingerの波動方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$

この方程式でもっとも小さいエネルギー E とその際の波動関数 ψ を求める

両辺に ψ を掛けると

$$\psi \hat{H} \psi = E \psi^2$$

全空間にわたって積分する

$$\int \psi \hat{H} \psi d\tau = \int E \psi^2 d\tau$$

$$E = \frac{\int \psi \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau}$$

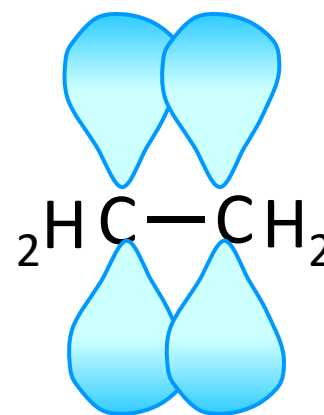
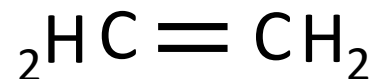
$\psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2$ を代入して

$$\begin{aligned} E &= \frac{\int \psi \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} = \frac{\int (C_1\phi_1 + C_2\phi_2) \hat{H} (C_1\phi_1 + C_2\phi_2) d\tau}{\int (C_1\phi_1 + C_2\phi_2)^2 d\tau} \\ &= \frac{\int (C_1\phi_1 \hat{H} C_1\phi_1 + C_2\phi_2 \hat{H} C_2\phi_2 + C_1\phi_1 \hat{H} C_2\phi_2 + C_2\phi_2 \hat{H} C_1\phi_1) d\tau}{\int (C_1^2\phi_1^2 + C_2^2\phi_2^2 + 2C_1C_2\phi_1\phi_2) d\tau} \end{aligned}$$

1と2が同じ原子の場合は、

$$\int \phi_1^2 d\tau = \int \phi_2^2 d\tau = S \quad \int \phi_1 \phi_2 d\tau = S_{12}$$

$$\int \phi_1 \hat{H} \phi_1 d\tau = H_{11} \quad \int \phi_2 \hat{H} \phi_2 d\tau = H_{22} \quad \int \phi_1 \hat{H} \phi_2 d\tau = H_{12}$$



$$E = \frac{C_1^2 H_{11} + C_2^2 H_{11} + 2C_1 C_2 H_{12}}{C_1^2 S + C_2^2 S + 2C_1 C_2 H_{12}}$$

C_1 で偏微分すると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial C_1} &= \frac{(2C_1 H_{11} + 2C_2 H_{12}) \times (C_1^2 S + C_2^2 S + 2C_1 C_2 S_{12})}{(C_1^2 S + C_2^2 S + 2C_1 C_2 S_{12})^2} \\ &\quad - \frac{(2C_1 S + 2C_2 S_{12}) \times (C_1^2 H_{11} + C_2^2 H_{11} + 2C_1 C_2 H_{12})}{(C_1^2 S + C_2^2 S + 2C_1 C_2 S_{12})^2} \\ &= \frac{(2C_1 H_{11} + 2C_2 H_{12}) \times (C_1^2 S + C_2^2 S + 2C_1 C_2 S_{12})}{(C_1^2 S + C_2^2 S + 2C_1 C_2 S_{12})^2} \\ &\quad - \frac{(2C_1 S + 2C_2 S_{12}) \times (C_1^2 H_{11} + C_2^2 H_{11} + 2C_1 C_2 H_{12})}{(C_1^2 S + C_2^2 S + 2C_1 C_2 S_{12})^2} = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2C_1 H_{11} + 2C_2 H_{12} &= (2C_1 S + 2C_2 S_{12})E \\ (H_{11} - ES)C_1 - (H_{12} - ES_{12})C_2 &= 0 \\ C_2 \text{で偏微分すると、} \\ (H_{12} - ES_{12})C_1 - (H_{11} - ES)C_2 &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{pmatrix} H_{11} - ES & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{11} - ES \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = 0$$

$C_1 = C_2 = 0$ 以外の解を持つためには

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

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

$$S_{12} = \int \phi_1 \phi_2 d\tau$$

同じ原子軌道するとき、 $\phi_1 = \phi_2$ $S_{12} = \int \phi_1 \phi_2 d\tau = \int \phi_1^2 d\tau = \int \phi_2^2 d\tau = 1$

Hückel法でπ共役系分子をみる場合は、安定なσ軌道は無視して、π軌道のみ考える。
この場合、隣り合わない原子軌道の重なり積分は0する。

この場合は、 $S_{12} = \int \phi_1 \phi_2 d\tau = 0$ とします

共役系の炭素のクーロン積分 H_{11} を α 、共鳴積分 H_{12} を β とすると、

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

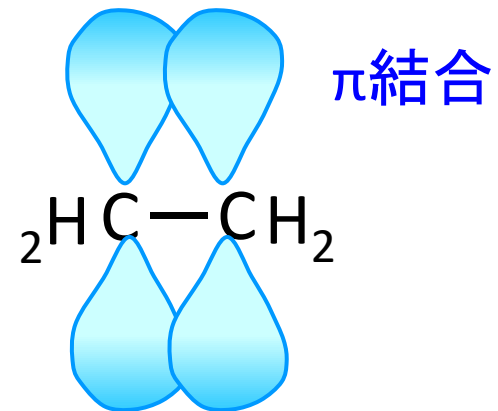
β で割ると、

$$\begin{vmatrix} \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 \\ 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} \end{vmatrix} = 0$$

ここで、 $E = \alpha + \lambda\beta$ とすると、

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 \\ 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\lambda^2 - 1 = 0 \text{ より } \lambda = \pm 1$$



$\lambda=1$ のとき

$$E_1 = \alpha + \beta$$

$\lambda=-1$ のとき

$$E_2 = \alpha - \beta$$

$\beta < 0$ なので、 $E_1 < E_2$

$$\begin{pmatrix} -\lambda & 1 \\ 1 & -\lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = 0$$

$\lambda=1$ を代入すると

$$\begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = 0 \text{より、} C_1 = C_2$$

$$\int \psi_1^2 d\tau = \int (C_1 \phi_1 + C_2 \phi_2)^2 d\tau$$

$C_1 = C_2$ を代入すると

$$\int \psi_1^2 d\tau = \int (C_1 \phi_1 + C_1 \phi_2)^2 d\tau = \int (C_1^2 \phi_1^2 + 2 C_1 C_1 \phi_1 \phi_2 + C_1^2 \phi_2^2) d\tau$$

Hückel法では、 $\int \phi_1 \phi_2 d\tau = 0$ 、同じ原子軌道の二乗の積分 $\int \psi_1^2 d\tau = 1$ なので

$$2C_1^2 = 1$$

$$\text{よって、} C_1 = \pm \sqrt{\frac{1}{2}}$$

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{1}{2}} \phi_1 + \sqrt{\frac{1}{2}} \phi_2$$

