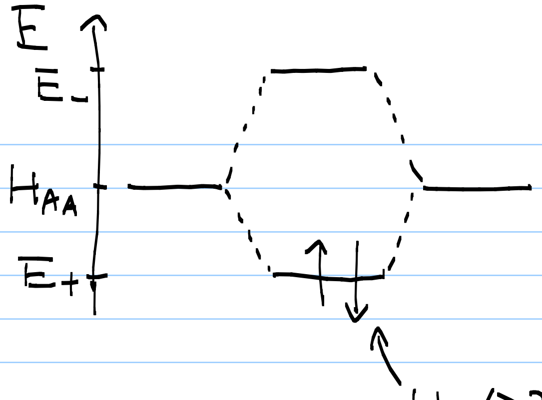


$H_{AB} < 0$

共鳴エネルギー

電子移動エネルギー

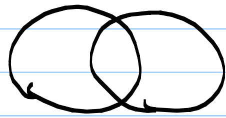
$\langle \phi_A | \hat{H} | \phi_B \rangle$

H_2分子の場合

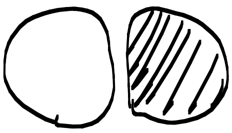
③', ① より　$C_A : C_B = 1 : 1$ または $1 : -1$

$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad E_+ \qquad\qquad E_-$

$$\begin{cases} \varphi_+(\mathbf{r}) \propto \phi_A(\mathbf{r}) + \phi_B(\mathbf{r}) \\ \varphi_-(\mathbf{r}) \propto \phi_A(\mathbf{r}) - \phi_B(\mathbf{r}) \end{cases}$$



結合性MO



反結合性MO

S_{AB}を無視する

$H_{AA} = \varepsilon_A$, $H_{BB} = \varepsilon_B$

$H_{AB} = \beta$ と書く. ($\beta < 0$ とする)

③ $\rightarrow$ $(E - \varepsilon_A)(E - \varepsilon_B) - \beta^2 = 0$

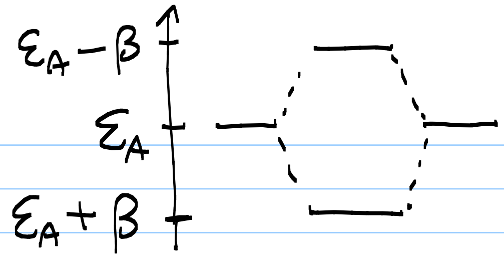
$$E^2 - (\varepsilon_A + \varepsilon_B)E + \varepsilon_A\varepsilon_B - \beta^2 = 0$$

$$E = \frac{\varepsilon_A + \varepsilon_B}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\varepsilon_A + \varepsilon_B)^2 - 4(\varepsilon_A\varepsilon_B - \beta^2)}$$

$$= \sim \quad \sqrt{(\varepsilon_A - \varepsilon_B)^2 + 4\beta^2}$$

$\varepsilon_A = \varepsilon_B$ のとき

$$E = \varepsilon_A \pm \beta$$



$\varepsilon_B - \varepsilon_A \gg |\beta|$ のとき

$$\left((1+x)^n \simeq 1+nx \;,\; \sqrt{1+x} \simeq 1+\frac{1}{2}x \right)$$

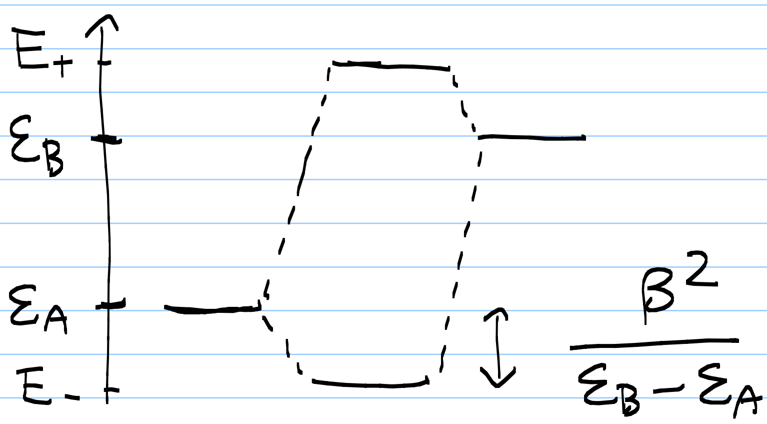
$$\sqrt{(\varepsilon_A-\varepsilon_B)^2+4\beta^2} = (\varepsilon_B-\varepsilon_A)\sqrt{1+\frac{4\beta^2}{(\varepsilon_A-\varepsilon_B)^2}}$$

$$\simeq (\varepsilon_B-\varepsilon_A)\left(1+\frac{2\beta^2}{(\quad)^2}\right)$$

$$= \varepsilon_B-\varepsilon_A+\frac{2\beta^2}{\varepsilon_B-\varepsilon_A}$$

$$E = \frac{\varepsilon_A+\varepsilon_B}{2} \pm \left(\frac{\varepsilon_B-\varepsilon_A}{2} + \frac{\beta^2}{\varepsilon_B-\varepsilon_A}\right)$$

$$\begin{cases} E_+ = \varepsilon_B + \dfrac{\beta^2}{\varepsilon_B-\varepsilon_A} \\ E_- = \varepsilon_A - \quad 〃 \end{cases}$$



エネルギー差 $\varepsilon_B-\varepsilon_A \nearrow$ 大 で

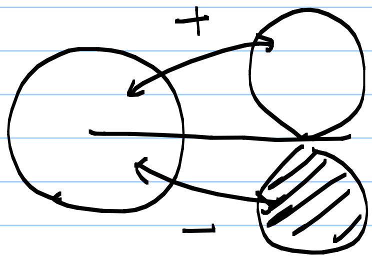
結合エネルギー ↘ 小

▷ ∵ エネルギーの離れたAO間の混合(結合)は小さい。

▷ AOの混合(結合)は

$$|\beta| = |H_{AB}| = \left|\int \varphi_A^* \hat{H} \varphi_B \, d\mathbf{r}\right|$$

が大きい程大きい。

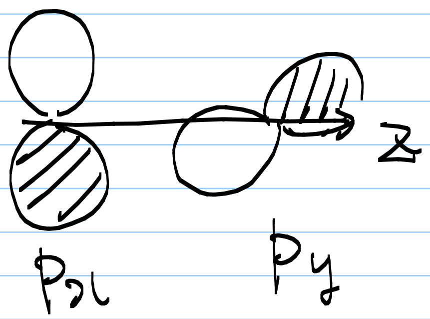


$$S_{AB} = \int \psi_s^* \psi_p \, d\mathbf{r} = 0$$

s　　p

$$H_{AB} = \int \psi_s^* \hat{H} \psi_p \, d\mathbf{r} = 0$$

対称性



$$S_{AB} = 0$$

$$H_{AB} = 0$$

▷ β(共鳴積分)の大きさは対称性に依存

結合次数 (Bond order)