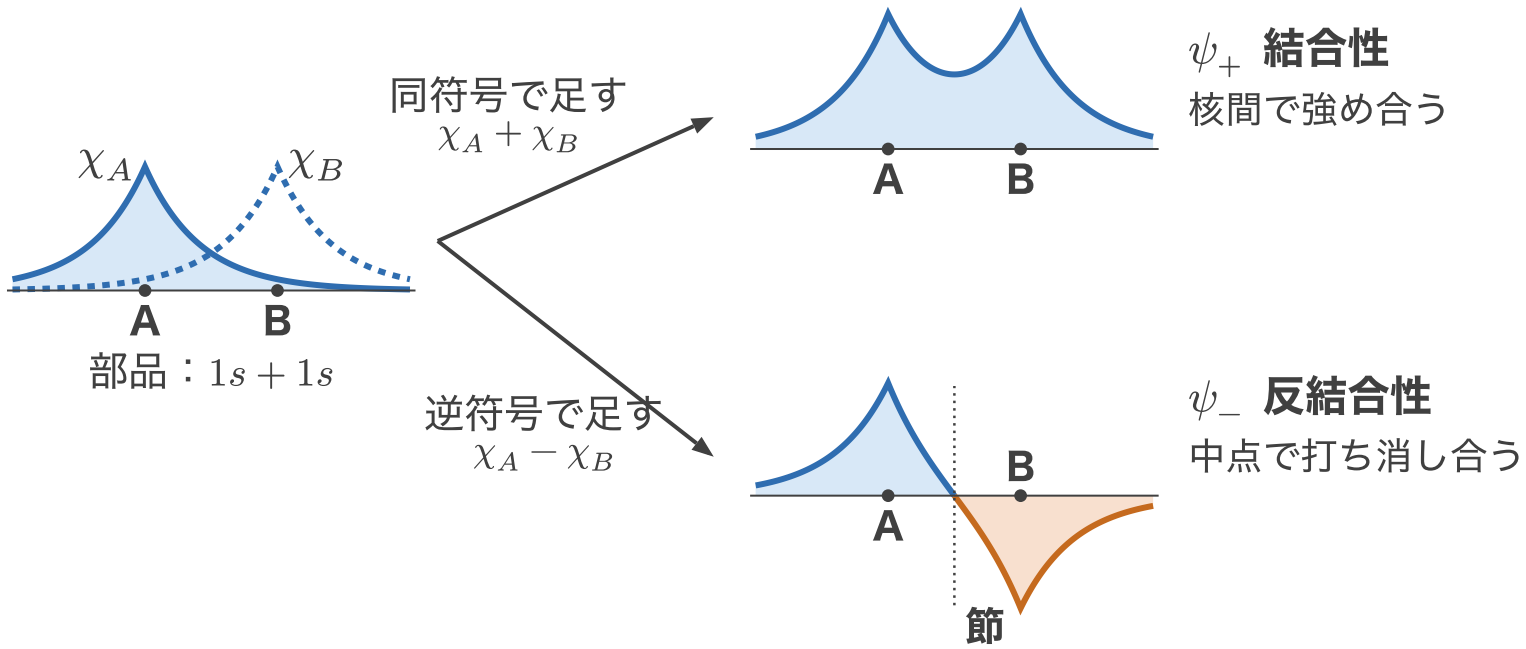
化学結合(2)：変分原理と永年方程式

量子化学1 第 6 回 ｜ 教科書 第 5 章（§5.4〜5.5）・第 6 章

係数 c_A, c_B は、どう決まるのか

前回の復習

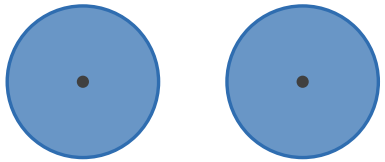
前回の謎 2「どんな重ね方なら、原子は結びつくのか」の図。(1) ψ_+ と ψ_- のどちらが原子を結びつけましたか。なぜでしたか　(2) ψ_+ と ψ_- に 2 個ずつ入ると、核のあいだの電子は、ばらばらの原子より増えるか、減るか（予想だけ）



原子軌道 χ_A・χ_B を同符号で足すと ψ_+、逆符号で足すと ψ_-（色は波の符号）

謎 1　係数 c_A, c_B は、どう決まるのか

等核二原子（前回）

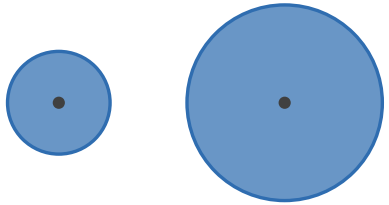


χ_A　　χ_B

$c_A = c_B$

対称性で決まる

異核二原子（A と B が別の原子）

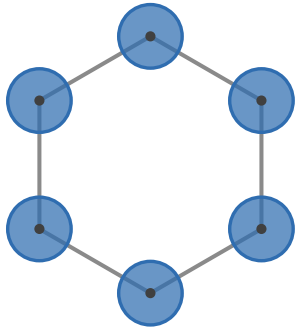


A　　B

$c_A =$?　　$c_B =$?

対称性では決まらない

原子 6 個（ベンゼンの π）



$c_1 \sim c_6 =$?

本格的な計算では数百個

係数は、電子が A・B と核のあいだにどう分かれるかを決める。
対称性で決まらないとき、何で決めるのか

今日の流れ

教科書 §5.4〜5.5、§6.1〜6.3（§6.3.2 は発展）

全体像	① 解ける模型		② 軌道近似	③ 変分法 ＋ LCAO：分子				④ ヒュッケル法			
1 ✓ 全体像	2 ✓ 箱	3 ✓ 原子軌道	4 ✓ 多電子	5 ✓ 結合・LCAO	6 変分原理	7 中間	8 等核	9 振動・異核	10 混成・π	11 π 準位	12 π 結合	13 期末
			復習の手引き		▲ 今日				復習の手引き			

1. **謎 1** 係数 c_A, c_B は、どう決まるのか

   → 係数を変えて試す → 変分原理 → 演習 A

2. 試さずに、一度で求める

   → 永年方程式 → 3 段の例題 → 係数から間の電子を読む → **謎 1** の答え

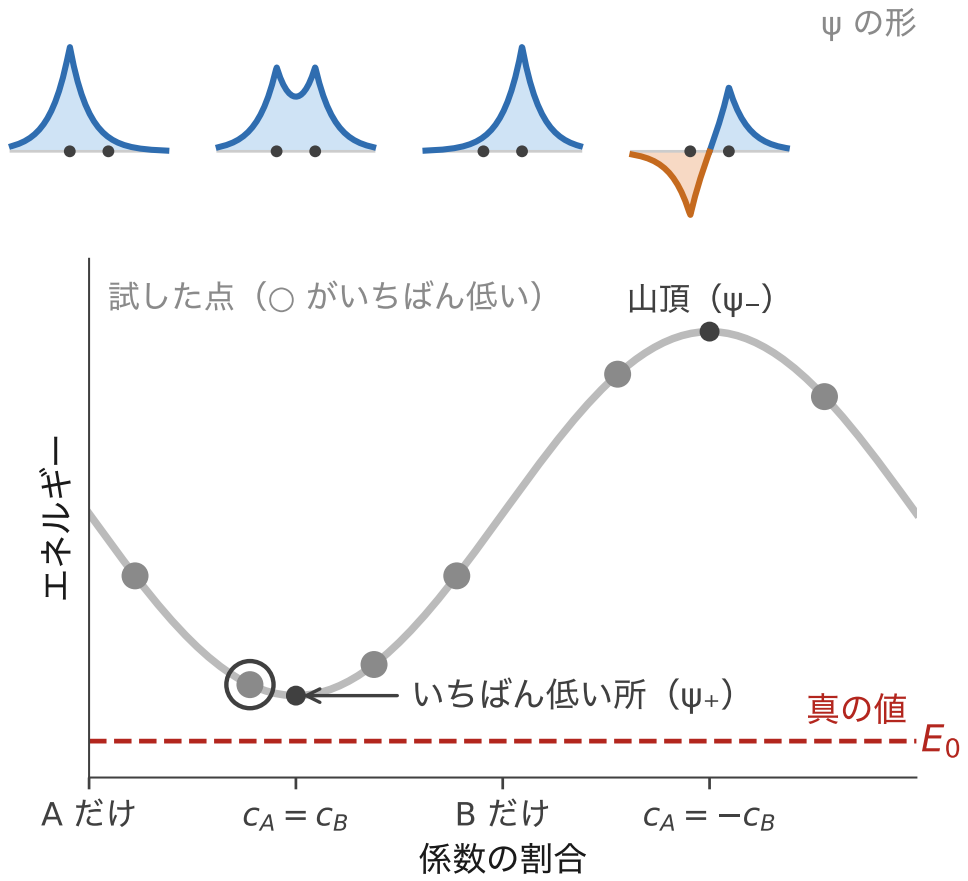
3. **謎 2** ヘリウムは、なぜ He_2 にならないのか

   → 全電子エネルギーで比べる → 演習 B：σ と σ^* に 2 個ずつ入ると、何が起きるか

係数を変えて試すと、いちばん低い所が見つかる

教科書 §5.3・§5.5

謎 1 係数 c_A, c_B は、どう決まるのか



係数の割合を動かしたときの $E[\psi]$。いちばん低い所でも、真の値 E_0（赤の破線）を下回らない

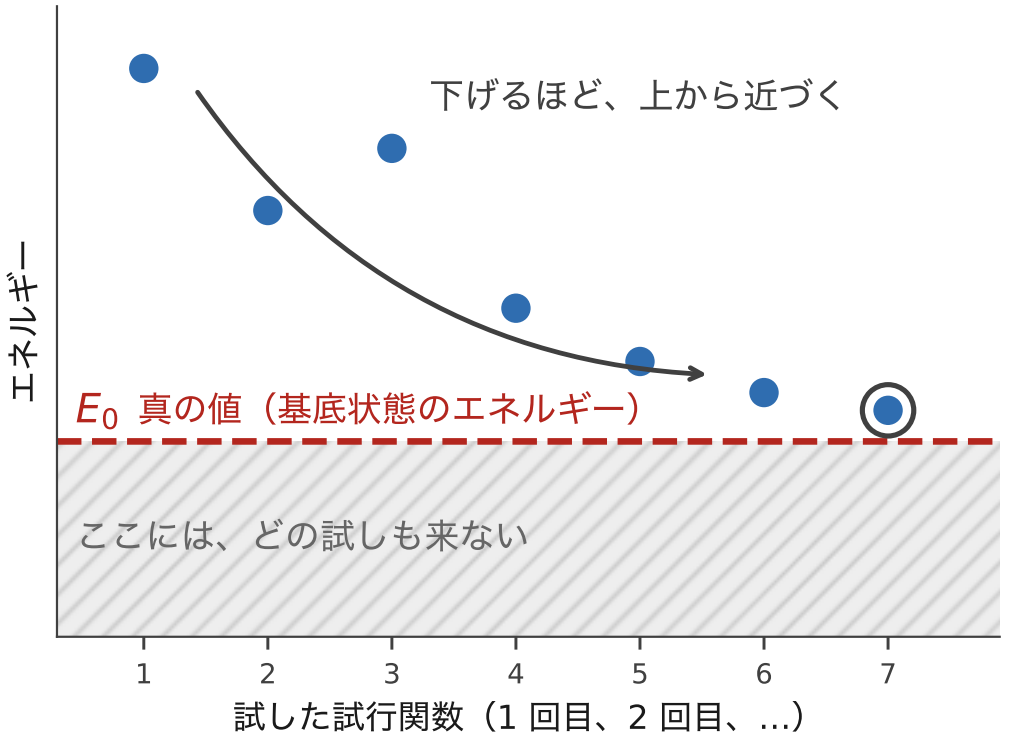
係数を変えると ψ の形も**エネルギー**も変わる。**真の ψ に近いのは、どの係数か**

変分原理：どんなに試しても、真の値は下回らない

教科書 §6.1

$$E[\psi] = \frac{\int \psi \hat{H} \psi \, d\tau}{\int \psi^2 \, d\tau} \geq E_0$$

$E[\psi]$ 試した ψ（**試行関数**）のエネルギー
E_0 真の値（基底状態）



どう試しても E_0 を下回らない → 低いほどよい近似

読み方 ①　谷底の係数 → 電子がとる形（いちばん低い状態）

発展 1：エネルギーの式はどこから →　　発展 2〜3：なぜ E₀ を下回らないのか →

演習 A：変分原理から謎 1 へ

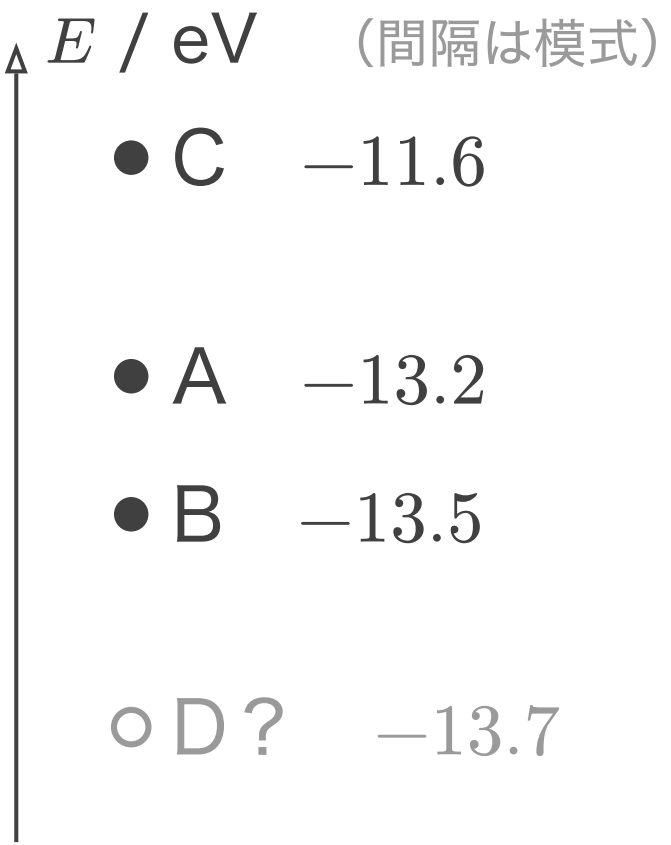
目安 3 分

水素原子の基底状態のエネルギーを、三つの試行関数 A・B・C で計算すると、-13.2、-13.5、$-11.6\ \mathrm{eV}$ でした（右の図）。1 から順に答えてください

問 1　どれが最もよい近似ですか

問 2　真の値は $E_0 = -13.6\ \mathrm{eV}$ です（第 3 回）。試行関数 D で $-13.7\ \mathrm{eV}$ を得た、という報告をどう判断しますか

使う読み方　① 谷底の係数 → 電子がとる形



演習 A の答え

問 1　試行関数 A・B・C で -13.2、-13.5、-11.6 eV。どれが最もよい近似か

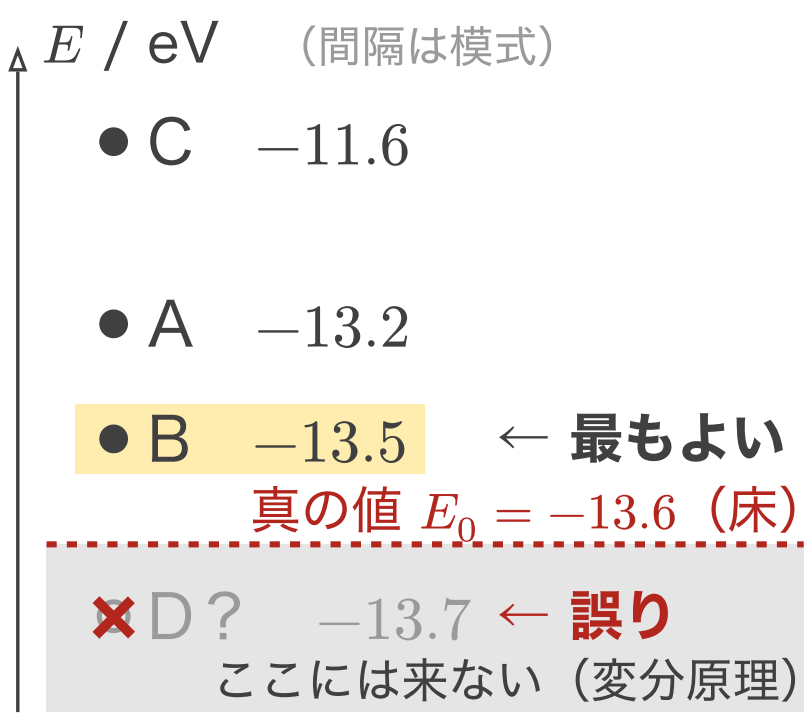
問 2　真の値は -13.6 eV。D で -13.7 eV を得た、という報告をどう判断するか

使う原理　$E[\psi] \geq E_0$：どの試行関数も真の値を下回らない

問 1　低いほど E_0 に近い → B（-13.5 eV）

問 2　-13.7 は真の値 -13.6 より下 → 誤り

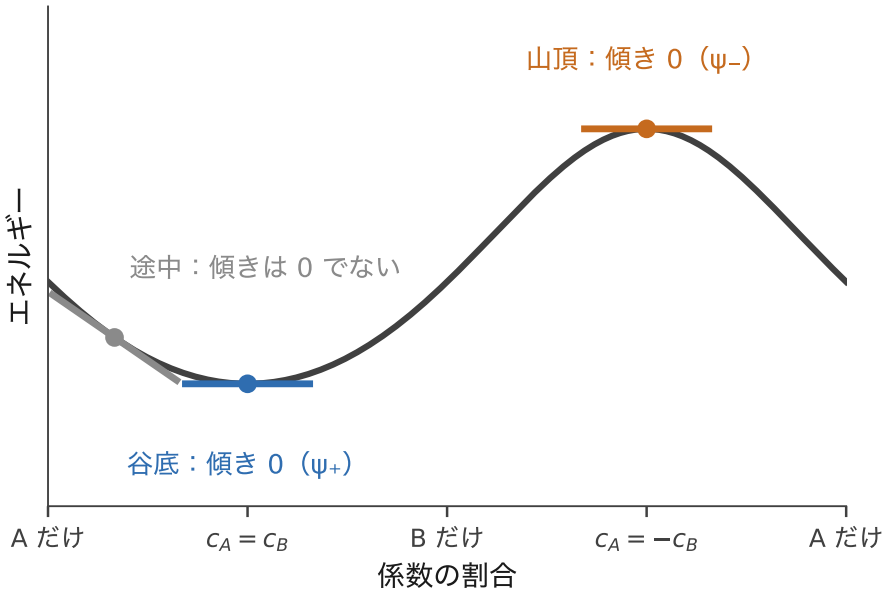
答え　1. B　2. 計算の誤りを疑う



要点：試行関数のエネルギーは E_0 を下回らない。低いほどよく、下回ったら計算の誤り

いちばん低い所を一度で求める：永年方程式

教科書 §6.2



係数の割合を動かした E。谷底と山頂で接線が水平（傾き 0）

E の谷底では **E の傾き 0**。この条件を c_A, c_B で書くと**永年方程式**

$$\begin{cases} (\alpha - E)\, c_A + (\beta - ES)\, c_B = 0 \\ (\beta - ES)\, c_A + (\alpha - E)\, c_B = 0 \end{cases}$$

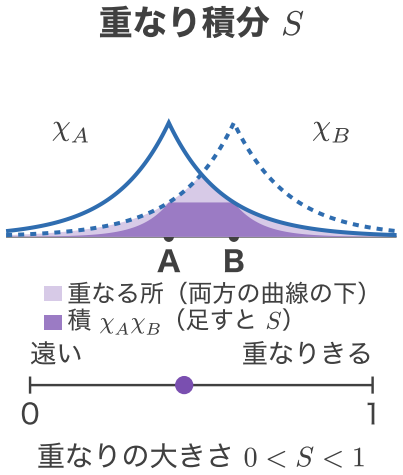
解けば、谷底の係数が試さずに一度で決まる

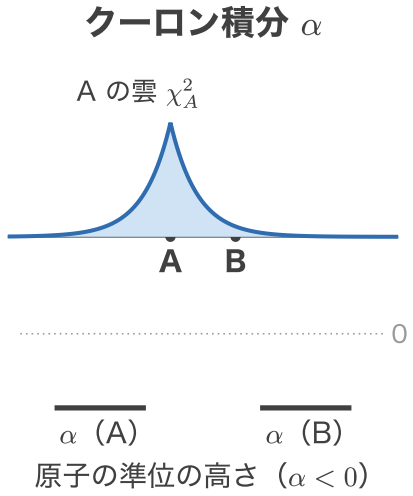
発展 4〜6：永年方程式を導く →

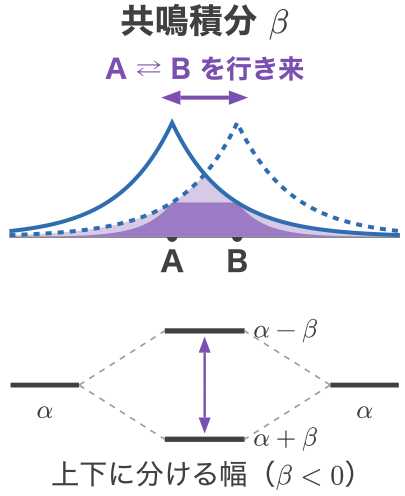
発展 7：なぜ反結合性軌道も出るのか →

式に出てくる α・β・S

教科書 §5.4







名前	式	意味	符号・大きさ
重なり積分 S	$\int \chi_A \chi_B \, d\tau$	二つの軌道の重なり	$0 < S < 1$（遠ざけると 0）
クーロン積分 α	$\int \chi_A \hat{H} \chi_A \, d\tau$	原子軌道の準位の高さ	$\alpha < 0$（遠ざけても残る）
共鳴積分 β	$\int \chi_A \hat{H} \chi_B \, d\tau$	軌道が混ざる強さ。準位を上下に分ける	$\beta < 0$（遠ざけると 0）

$\hat{H}$ エネルギーを取り出す演算子　$d\tau$ 空間の小さな体積

永年方程式の使い方：行列式 ＝ 0 → E → 係数

教科書 §6.2

0 でない係数があるのは、**永年行列式 ＝ 0** のときだけ

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

原子軌道 N 個 → N 行 N 列、エネルギー N 個　記号で $\det(H - ES) = 0$ とも書く

① 永年行列式 ＝ 0 を解く
→ エネルギー E

→

② E を永年方程式に戻す
→ 係数の比 $c_A : c_B$

→

③ 規格化 $\int \psi^2 \, d\tau = 1$
→ 係数の大きさ

例題：手順 ①　行列式を開いて E を出す

① 永年行列式 = 0 を解く → ② E を永年方程式に戻す → ③ 規格化 $\int \psi^2 \, d\tau = 1$

問題　永年行列式 = 0 を開いて、二つの E を求めてください

$$\begin{vmatrix} X & Y \\ Y & X \end{vmatrix} = X \cdot X - Y \cdot Y$$

↘ を掛ける　↙ を掛けて引く

名前を付ける　$X = \alpha - E$、$Y = \beta - ES$

たすき掛け　右下がりの積 − 左下がりの積（左の図）：
$X^2 - Y^2 = 0$、移して $X^2 = Y^2$

二乗をはずす　$X = -Y$ または $X = Y$

中身を戻す　$X = -Y$ から $\alpha + \beta = E(1 + S)$
$X = Y$ から $\alpha - \beta = E(1 - S)$

答え　$E_+ = \dfrac{\alpha + \beta}{1 + S}$、$E_- = \dfrac{\alpha - \beta}{1 - S}$

例題：手順 ②　E を戻すと、係数の比が決まる

① 永年行列式 = 0 を解く → **② E を永年方程式に戻す** → ③ 規格化 $\int \psi^2 \, d\tau = 1$

問題　1 本目 $(\alpha - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0$ に $E_\pm$ を戻し、係数の比を求めてください

置く　手順 ① と同じ $X = \alpha - E$、$Y = \beta - ES$
→ 1 本目は $Xc_A + Yc_B = 0$

E_+ では　E_+ は $X = -Y$ から出した値なので
$E = E_+$ では $X = -Y$、つまり $Y = -X$

入れる　1 本目の Y に $-X$：$Xc_A - Xc_B = 0$

くくる　$X(c_A - c_B) = 0$
$X \neq 0$ なので $c_A = c_B$

E_- では　同じく $Y = X$ を入れて $X(c_A + c_B) = 0$

答え　E_+：$c_A = c_B$（間で強め合う）
E_-：$c_A = -c_B$（間に節）

例題：手順 ③　大きさは規格化で決める

① 永年行列式 = 0 を解く → ② E を永年方程式に戻す → **③ 規格化 $\int \psi^2 \mathrm{d}\tau = 1$**

問題　手順 ② の比から $\psi = c(\chi_A + \chi_B)$。大きさ c を、**規格化**で求めてください

規格化　$\int \psi^2 d\tau = 1$（確率の合計）

開く　$c^2 \int (\chi_A^2 + 2\chi_A\chi_B + \chi_B^2) d\tau = 1$

積分　$\int \chi_A^2 d\tau = \int \chi_B^2 d\tau = 1$

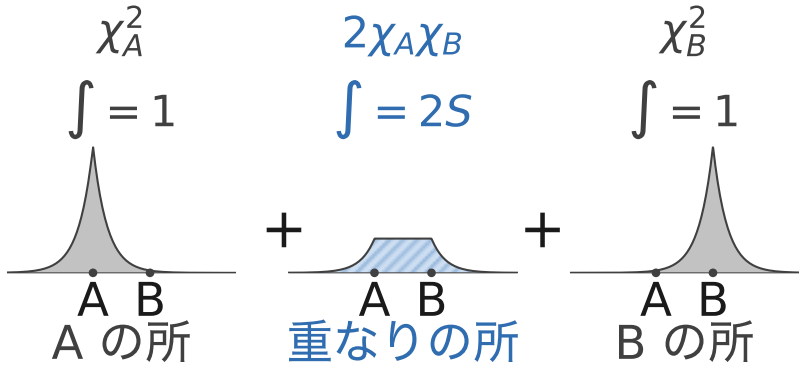
$\int \chi_A \chi_B \, d\tau = S$（**重なり積分の定義**）

足す　$c^2(1 + 2S + 1) = 2c^2(1 + S) = 1$

答え　$\psi_+ = (\chi_A + \chi_B)/\sqrt{2(1+S)}$

ψ_-　真ん中が $-2S \to (\chi_A - \chi_B)/\sqrt{2(1-S)}$

意味　真ん中の $\pm 2c^2 S$ は、重なりの所の電子の分



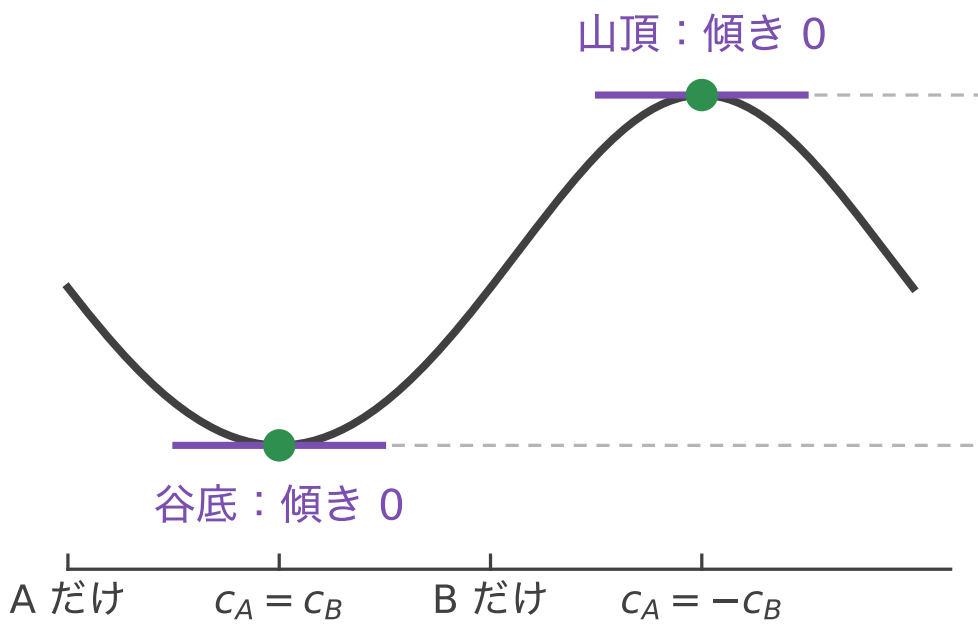
読み方 ②　$\pm 2c^2 S \to$ 間に電子がたまる・抜ける（重なりの所 = 主に核のあいだ）

発展 8：規格化とは →

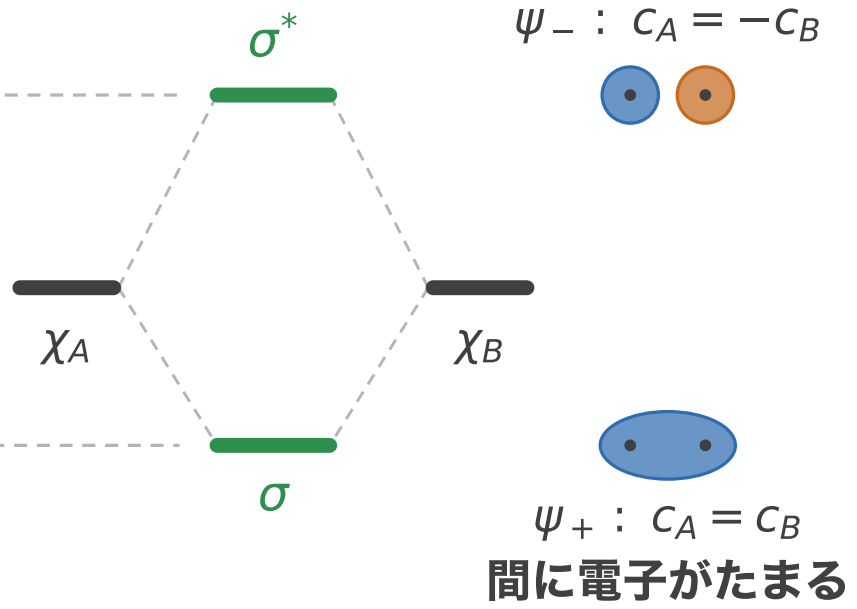
謎 1 の答え　エネルギーの谷底の係数。永年方程式で一度に求まる

謎 1：係数 c_A, c_B は、どう決まるのか

係数の割合を回したときの E



同じ高さの準位と形



間に節

ψ_- ： $c_A = -c_B$

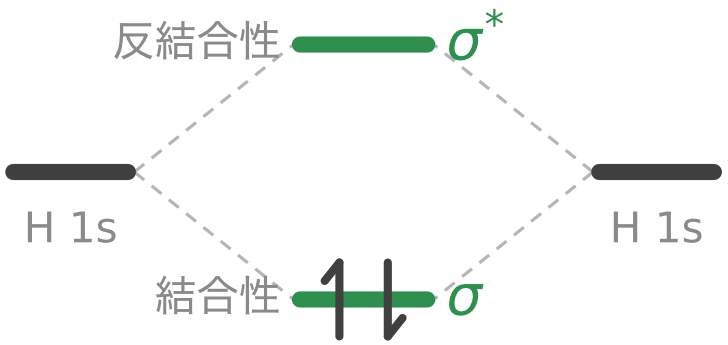
ψ_+ ： $c_A = c_B$

間に電子がたまる

谷底を選ぶ（変分原理）→ 傾き 0 → **永年方程式**で $E_\pm$ と $c_A = \pm c_B$

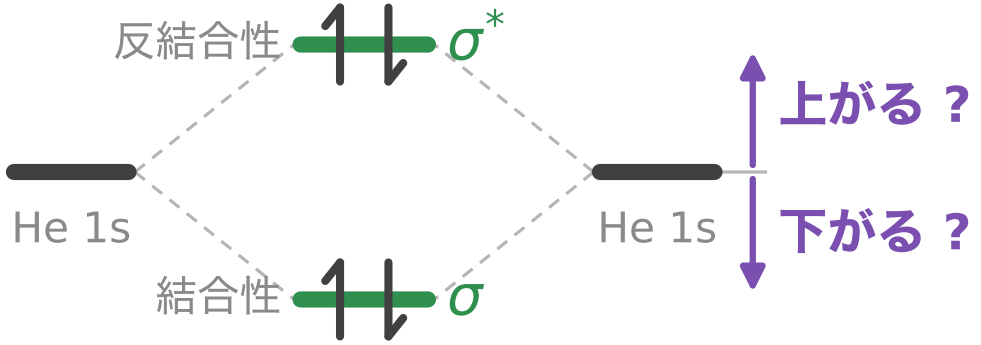
謎 2 ヘリウムは、なぜ He_2 にならないのか

H_2（電子 2 個）



σ に 2 個 → 結合する

He_2（電子 4 個）



σ に 2 個、σ* に 2 個 → ?

σ に 2 個、σ^* に 2 個。下がる分と上がる分、どちらが大きいか

全電子エネルギー：電子の入った軌道のエネルギーを足す　教科書 §6.3

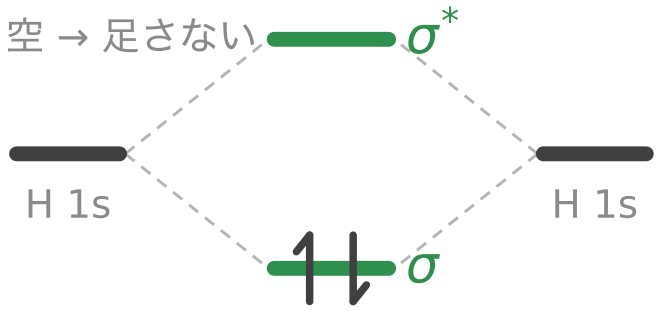
$$E_{\mathrm{tot}} = \sum_j n_j E_j$$

E_j 軌道 j のエネルギー　n_j そこに入った電子の数（0・1・2 のどれか）

ばらばらの H 2 個

合計 ＝ 1s × 2

H₂（電子 2 個）



合計 ＝ σ × 2

入った軌道のエネルギーを足して比べる。**分子とばらばらの原子、どちらが低いか**

例題：$\mathrm{H_2}$ と $\mathrm{He_2}$ の全電子エネルギーを比べる

問題　$\alpha = -13.6\ \mathrm{eV}$、$\beta = -1.8\ \mathrm{eV}$、$S = 0.10$（教科書の例題の概数。He にも同じ値を借りる模式）のとき、$E_\pm$ を求め、$\mathrm{H_2}$（電子 2 個）と $\mathrm{He_2}$（電子 4 個）の全電子エネルギーを、ばらばらの原子と比べてください

解き方

代入　$E_\pm$ の式に数を入れる（β は負）

計算　$E_+ = -15.4/1.10 \approx -14.0$、$E_- = -11.8/0.90 \approx -13.1$

$\mathrm{H_2}$　全電子エネルギー：分子 −28.0、ばらばら −27.2 → 0.8 eV **低い**

$\mathrm{He_2}$　分子 −54.2、ばらばら −54.4 → 約 0.2 eV **高い**

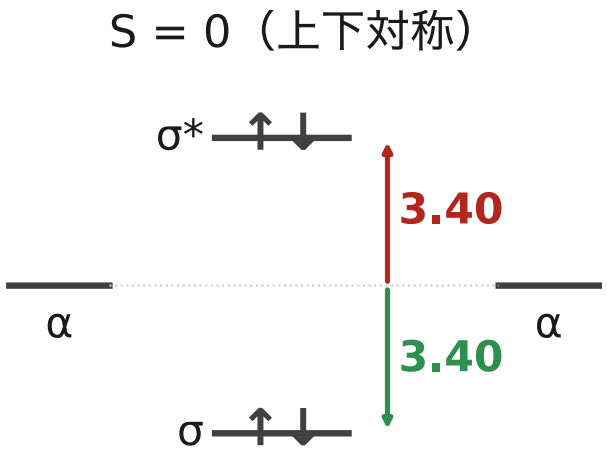
答え　**$\mathrm{H_2}$ は 0.8 eV 安定、$\mathrm{He_2}$ は約 0.2 eV 不安定**

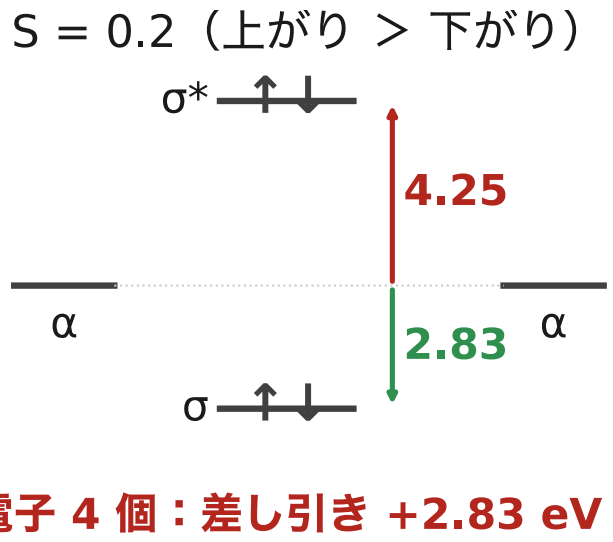
なぜ、上がり幅は下がり幅より大きいのか

教科書 §6.3

$$\underbrace{\alpha - E_+}_{\text{下がり幅（}\sigma\text{）}} = \frac{S\alpha - \beta}{1 + S} \qquad \underbrace{E_- - \alpha}_{\text{上がり幅（}\sigma^*\text{）}} = \frac{S\alpha - \beta}{1 - S}$$

分子は共通で正。分母 $1 - S < 1 + S$ → **上がり幅 > 下がり幅**





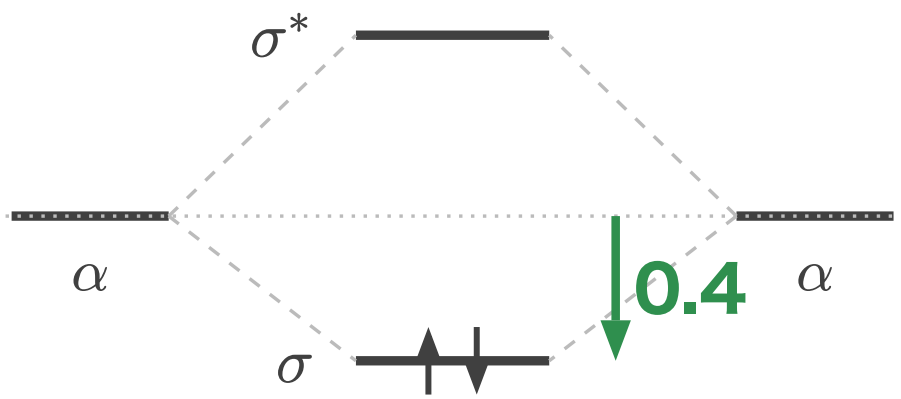
読み方 ③　σ^* の電子 → σ の得を上回る（同じ数なら結合しない）

発展 9：下がり幅と上がり幅の式を導く →

謎 2 の答え　σ^* の上がり幅が、σ の下がり幅より大きいから

謎 2：ヘリウムは、なぜ He_2 にならないのか

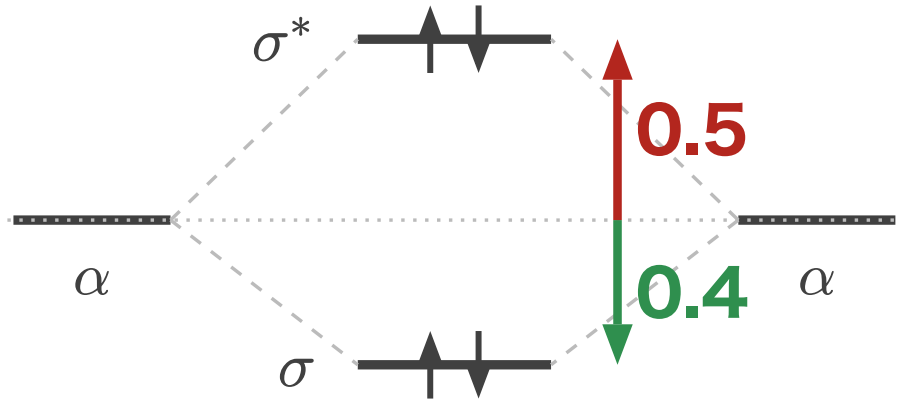
H_2（電子 2 個）



$$2 \times (-0.4)$$

-0.8 eV　安定

He_2（電子 4 個）



$$2 \times (-0.4) + 2 \times (+0.5)$$

$+0.2$ eV　不安定

- He_2 は σ^* にも 2 個（パウリの原理）：上がり 0.5 ＞ 下がり 0.4 → **不安定**

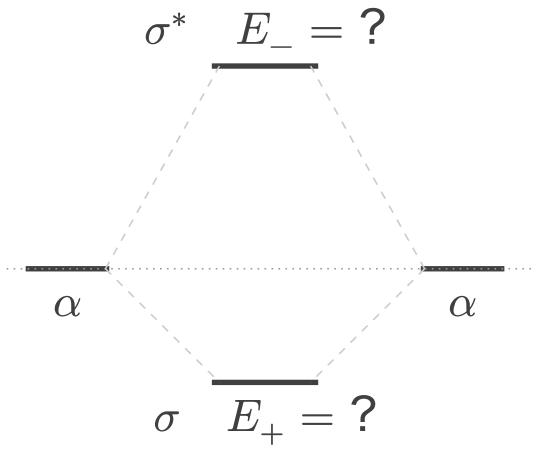
演習 B：σ と σ^* に 2 個ずつ入ると、何が起きるか

目安 7 分

等核二原子で $\alpha = -12.4\ \mathrm{eV}$、$\beta = -4.6\ \mathrm{eV}$、$S = 0.28$ とします。1 から順に答えてください

問 1 $E_\pm = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$ で E_+・E_- を求め、下がり幅と上がり幅を出してください。電子 4 個（σ に 2、σ^* に 2）では、エネルギーは 4α からいくら変わりますか。計算の前に、どちらが α から遠いかを予想してください

問 2 ψ_+・ψ_- の規格化された係数 c_A を求め、重なりの項 $\pm 2c_A^2 S$ から、電子 1 個が核のあいだにためる・抜く量を出してください。電子 4 個では、核のあいだの電子は、ばらばらの原子より増えますか、減りますか



電子 4 個で、4α より上か下か？

	A の所	間	B の所
ψ_+	?	?	?
ψ_-	?	?	?

電子 4 個で、間は増えるか減るか？

使う読み方　② $\pm 2c^2 S$ → 間に電子がたまる・抜ける　③ σ^* の電子 → σ の得を上回る

演習 B の答え（1）

問 1　$E_\pm$ と幅、電子 4 個（σ に 2、σ^* に 2）の差し引き

> **見当**　分母 $1-S$ が小さい → E_- が α から遠い

使う式　$E_\pm = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$

代入　$E_+ = -17.0/1.28$、$E_- = -7.8/0.72$

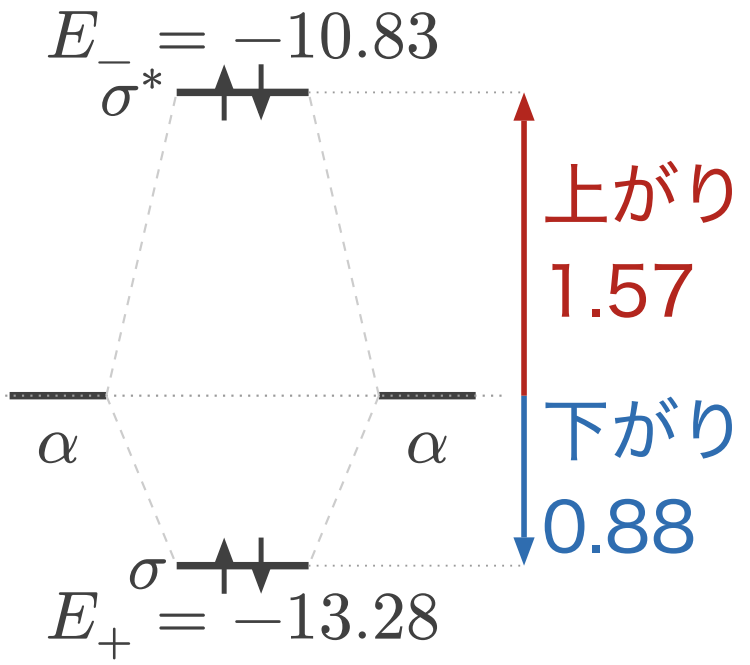
答え　$E_+ \approx -13.28\ \mathrm{eV}$、$E_- \approx -10.83\ \mathrm{eV}$

幅　下がり $\alpha - E_+ = 0.88$、上がり $E_- - \alpha = 1.57\ \mathrm{eV}$

4 個　$2 \times (1.57 - 0.88) \approx +1.4\ \mathrm{eV}$

答え　**約 1.4 eV 上がる（不安定）**

意味　σ^* の 2 個が σ の得を上回る → 結びつかない



演習 B の答え（2）

問 2　規格化された係数 c_A と、核のあいだの電子

比　$c_A = c_B$（E_+）、$c_A = -c_B$（E_-）

使う式　$c_A = 1/\sqrt{2(1 \pm S)}$（$S = 0$ で 0.707）

代入　$\sqrt{2 \times 1.28} = 1.6$、$\sqrt{2 \times 0.72} = 1.2$

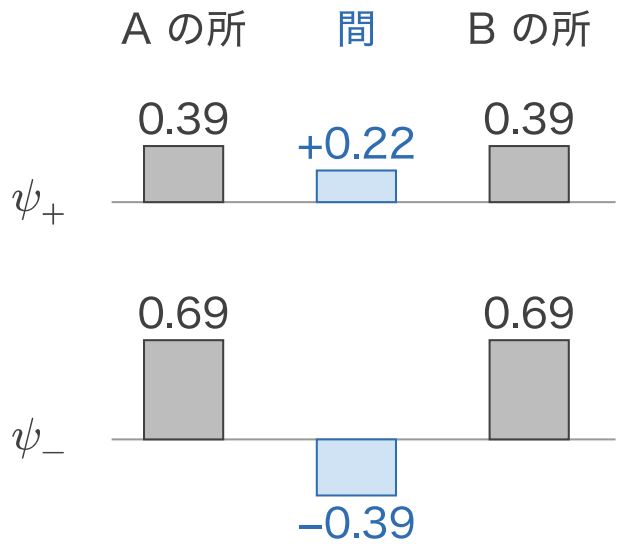
答え　$c_A = 0.625$（ψ_+）、0.833（ψ_-）

間　$\pm 2c_A^2 S$：$+0.22$（ψ_+）、-0.39（ψ_-）

4 個　$2 \times (0.22 - 0.39) \approx -0.34$

答え　**減る（約 0.34 個分）**

意味　間の電子が減る → 結合しない

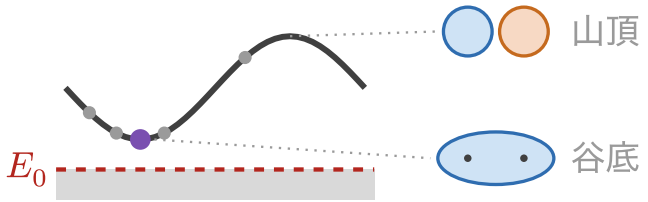


電子 4 個：間は $2 \times (0.22 - 0.39) \approx -0.34$

要点：σ^* の電子は σ の得を上回る。$\mathrm{He_2}$ はエネルギーが上がり、間の電子も減る

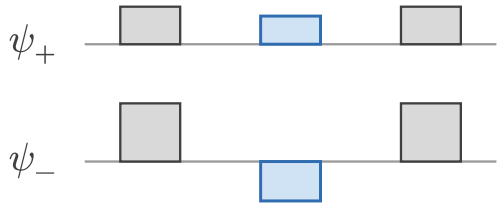
思い出す：今日の読み方 3 か条

読み方 ①



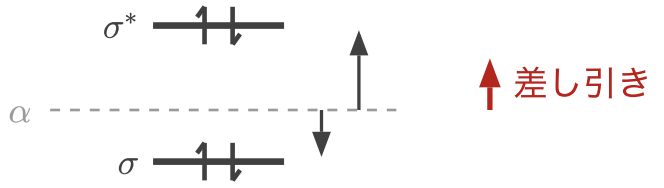
谷底の係数 → 電子がとる ＿＿

読み方 ②



$\pm 2c^2S$ → 間に電子が ＿＿＿＿＿＿

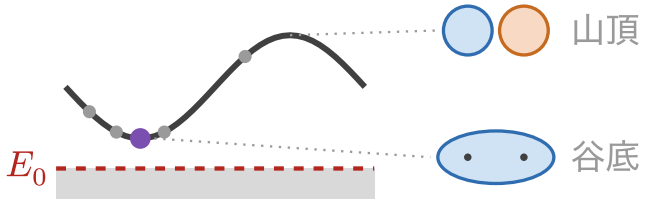
読み方 ③



σ^* の電子 → σ の得を ＿＿＿＿

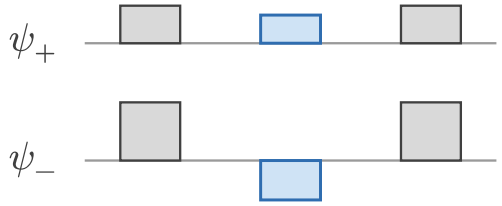
絵を手がかりに、空欄に入る言葉を何も見ずにノートに書く（1 分）

読み方 ①



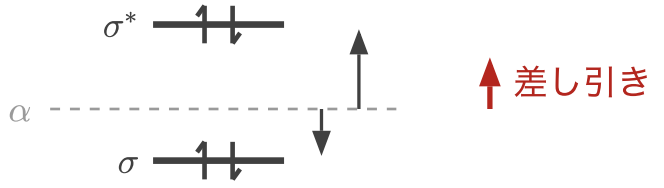
谷底の係数 → 電子がとる形

読み方 ②



$\pm 2c^2S$ → 間に電子がたまる・抜ける

読み方 ③

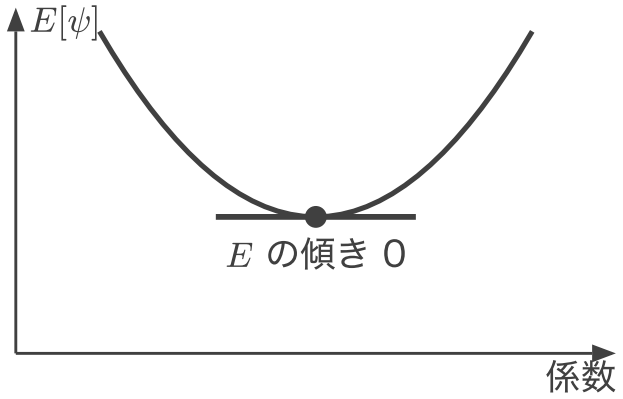


σ^* の電子 → σ の得を上回る

まとめ：謎 1・謎 2 への答え

謎 1　係数 c_A, c_B は、どう決まるのか

(a) 係数を動かした E の谷底では、E の傾きが 0
（少し動かしても E が変わらない）

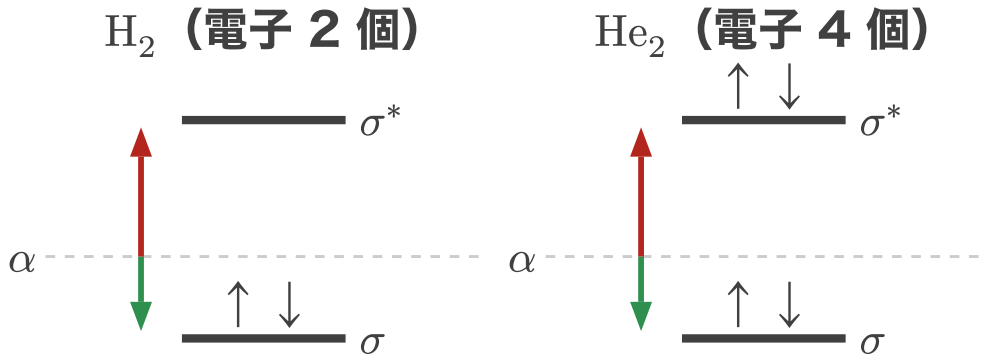


E の傾き 0 の条件
↓ 永年方程式
↓ 行列式 ＝ 0
$E_\pm$ と係数

行列式 ＝ 0 で E、戻して係数

謎 2　ヘリウムは、なぜ He_2 にならないのか

(b) $1 \pm S$ で割るので、上がり幅（赤）＞ 下がり幅（緑）



σ に 2 個 → 安定
σ^* にも 2 個 → 不安定

σ^* の上がり ＞ σ の下がり

エネルギーがいちばん低くなる係数が、電子のとる軌道

今日の復習

教科書 §5.4〜5.5、§6.1〜6.3

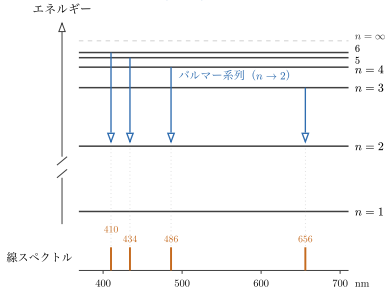
どこで	すること
動く図（谷底と山頂）	「谷底へ」「山頂へ」を押し、谷底の形と山頂の形がどう違うかを、読み方 ① で言う
動く図（上がり幅）	S を 0.3、「4 個（He_2）」を押し、結びつかない理由を読み方 ③ で、間の電子を ② で言う
付録 A.2・A.3	複素数の波動関数の一般の形（複素共役 χ^*）
§5.4.1	バンドの幅が $4\lvert\beta\rvert$ になる理由（量子化学 2 の第 5 章）
§5.4 の発展	対称性で決まる $\psi_\pm$ を代入して $E_\pm$ を出す道（今日は永年方程式で）
§5.5	係数を決める原理としての変分原理（見通し）
§6.1	変分原理を導く（固有関数で展開した重み付き平均）・水素原子で試す（発展 2・3）
§6.2・付録 A.3	行列で書く形と $\det(H - ES) = 0$
§6.3.1	実応用：谷底探しとしての構造最適化
§6.3.2	（発展）ハートリー・フォック法と自己無撞着場（SCF）
発展の箱	§5.4 $E_\pm$ の導き方、§6.2 永年方程式の導き方、§6.3 θ の谷と山（試験の範囲外）

前半のふりかえり：第 1〜6 回で分かったこと

全体像　① 解ける模型　② 軌道近似　③ 変分法 ＋ LCAO

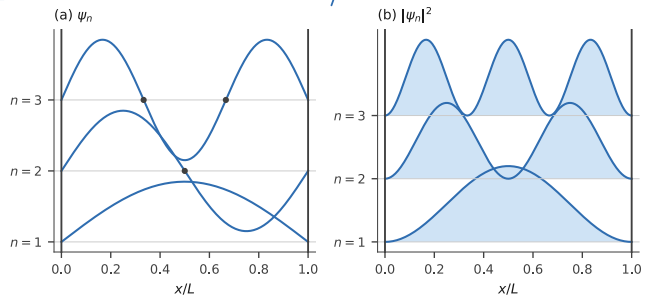
第 1 回　量子論と波動関数

準位はとびとび。$|\psi|^2$ は見つかる確率



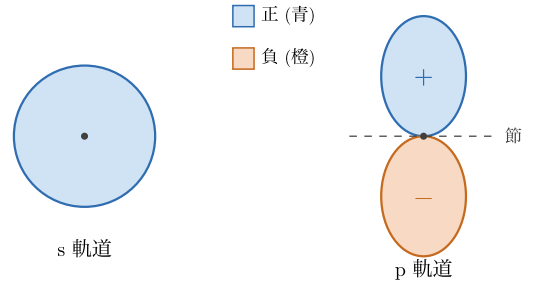
第 2 回　箱の中の粒子

閉じ込めると $E \propto 1/L^2$ で上がる



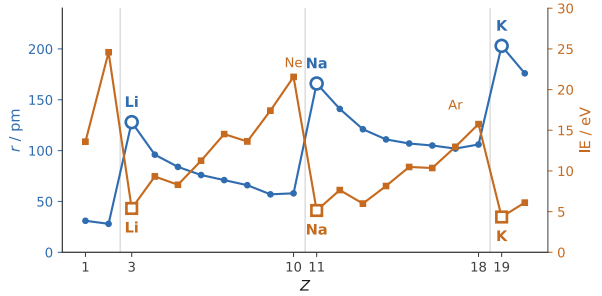
第 3 回　原子軌道と確率密度

軌道の形は、節の数で決まる



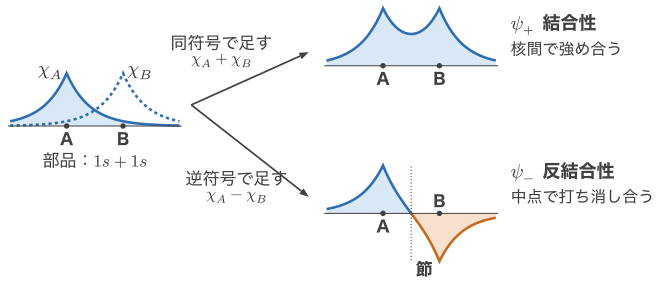
第 4 回　多電子原子とスピン

パウリの原理で詰まり、周期性が出る



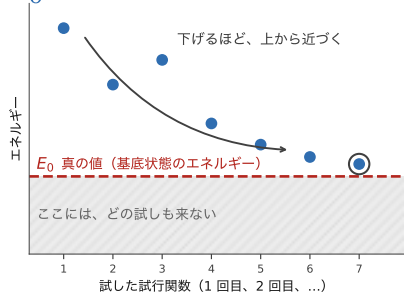
第 5 回　化学結合(1)：LCAO

同符号の重ね合わせ ψ_+ が結びつける



第 6 回　化学結合(2)：変分原理

試しは E_0 を下回らない。最小が答え



第 7 回 中間テスト

→ **後半**　二原子分子 → 振動 → ヒュッケル法

次回予告：第 7 回 中間テスト

- **範囲** 第 1 〜 6 回の内容
- **形式** マークシート、25 問、60 分
- **対策** yamlab.jp/qc1/ にある「復習の手引き」を活用する
- **詳細** manaba のコースニュースの案内を必ず確認！

発展：時間があれば・自習用

授業では扱わないことがある枚。試験の範囲外

変分原理

1. $E[\psi]$ の式を、1 手ずつ導く
2. なぜ、どんな試行関数も E_0 を下回らないのか
3. 確かめ：水素原子で、試行関数を変えてみる

永年方程式

4. 永年方程式を導く（1）：$\hat{H}\psi = E\psi$ に χ_A を掛けて足す
5. 永年方程式を導く（2）：谷底も山頂も、傾き 0
6. 永年方程式を導く（3）：2 本の式から永年行列式へ

永年方程式（続き）

7. 最小を探すのに、なぜ反結合性軌道も出るのか

規格化

8. 規格化：見つかる確率の合計を 1 にそろえる

全電子エネルギー

9. 下がり幅と上がり幅の式を導く

発展 $E[\psi]$ の式を、1 手ずつ導く

教科書 §5.4 の発展・付録 A.3

1. $\hat{H}\psi = E\psi$　はじめの式（E はただの数）
2. $\psi\hat{H}\psi = \psi E\psi$　左から ψ を掛ける
3. $\psi\hat{H}\psi = E\psi^2$　E を前へ
4. $\int \psi\hat{H}\psi\, d\tau = \int E\psi^2\, d\tau$　全空間で足す
5. $\int \psi\hat{H}\psi\, d\tau = E\int \psi^2\, d\tau$　E を積分の外へ
6. $E = \dfrac{\int \psi\hat{H}\psi\, d\tau}{\int \psi^2\, d\tau}$　$\int \psi^2 d\tau$ で割る
7. 近似の ψ でも右辺は計算できる → $E[\psi]$（p.6）

← 本編 p.6 に戻る

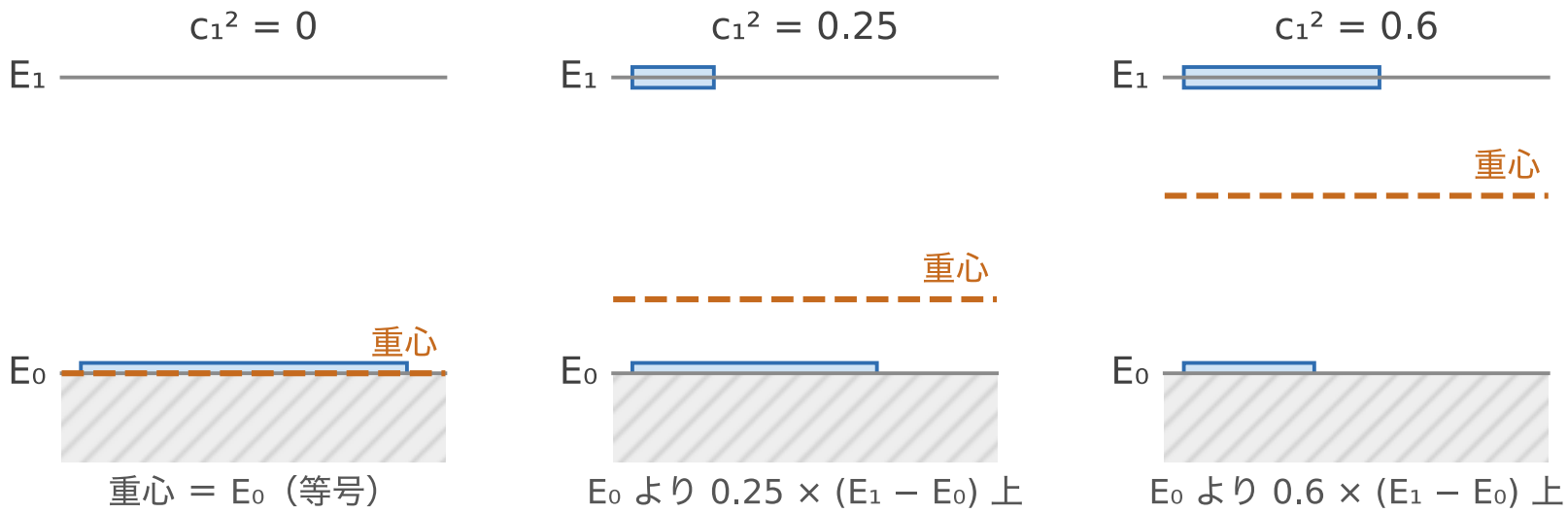
発展 なぜ、どんな試行関数も E_0 を下回らないのか

教科書 §6.1

どんな試行関数も、真の固有関数 $\psi_0, \psi_1, \ldots$（直交し規格化）の足し合わせで書ける。2 つだけのとき

$$\psi = c_0\psi_0 + c_1\psi_1 \quad \Longrightarrow \quad E[\psi] = \frac{c_0^2 E_0 + c_1^2 E_1}{c_0^2 + c_1^2}$$

交差の項は、$\hat{H}\psi_k = E_k\psi_k$ と直交（$\int \psi_0\psi_1\, d\tau = 0$）で消える　重み c_k^2 は 0 以上（**加重平均**）

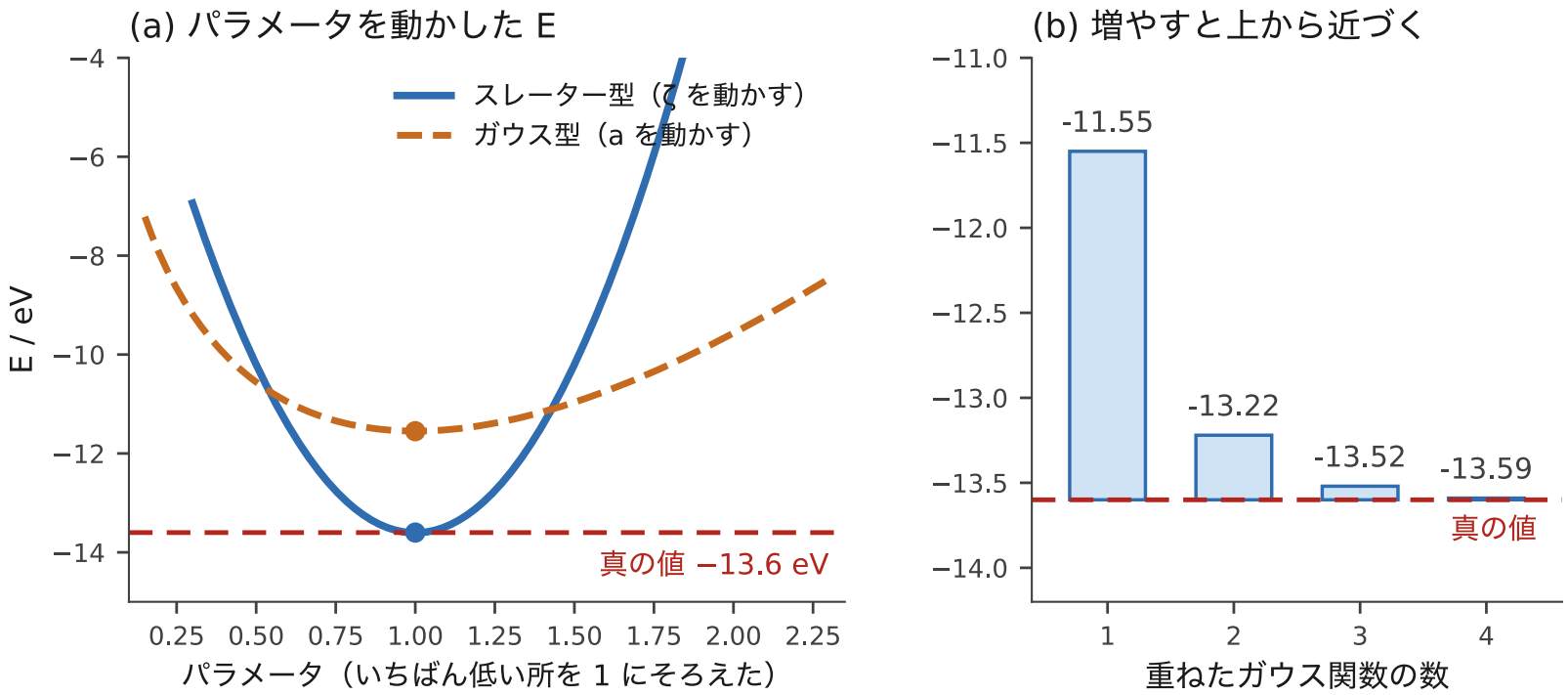


重み c_1^2 を 0・0.25・0.6 にしたときの重心（橙の破線）。どの重みでも E_0 より下には来ない

← 本編 p.6 に戻る

発展 確かめ：水素原子で、試行関数を変えてみる

教科書 §6.1



- (a) スレーター型 $e^{-\zeta r}$（青。色は曲線の区別）：$E(\zeta) = \frac{1}{2}\zeta^2 - \zeta$（原子単位）。谷底 $\zeta = 1$ で真の値（その関数が厳密な 1s）。ガウス型 e^{-ar^2} の谷底は -11.55 eV
- (b) ガウス関数を重ねる数を増やすと、-13.6 eV に上から近づく。どれも下には来ない

← 本編 p.6 に戻る

発展 永年方程式を導く（1）：$\hat{H}\psi = E\psi$ に χ_A を掛けて足す

教科書 §6.2 の発展

$\hat{H}\psi = E\psi$ に $\psi = c_A\chi_A + c_B\chi_B$ を入れ、両辺に χ_A を掛けて全空間で足す：

$$c_A \int \chi_A \hat{H} \chi_A \, d\tau + c_B \int \chi_A \hat{H} \chi_B \, d\tau = E\left(c_A \int \chi_A^2 \, d\tau + c_B \int \chi_A \chi_B \, d\tau \right)$$

$$c_A\alpha + c_B\beta = E(c_A + c_B S) \quad \rightarrow \quad (\alpha - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0$$

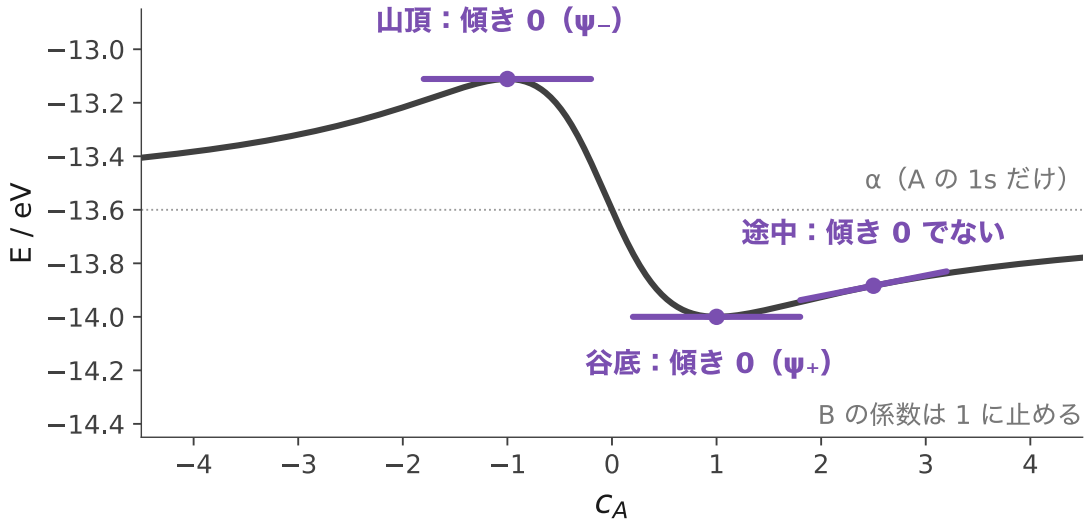
近似の ψ では $\hat{H}\psi = E\psi$ はぴったりは成り立たない。χ_A・χ_B を掛けて足した値が両辺で等しくなるように c を選ぶ。
この条件は、E の傾き 0（変分原理。次の枚）と同じ式になる

← 本編 p.9 に戻る

発展 永年方程式を導く（2）：谷底も山頂も、傾き 0

教科書 §6.2 の発展

係数を変えると E が変わる（本編 p.5）。c_B を 1 に止め、c_A だけを動かしてみる



- 谷底でも山頂でも接線は水平（E の傾き 0）。前の枚の永年方程式は、この「傾き 0」の条件とちょうど同じ式になる → 谷底の ψ_+ も山頂の ψ_- も解として出る（発展 7）

← 本編 p.9 に戻る

発展 永年方程式を導く（3）：2 本の式から永年行列式へ

教科書 §6.2 の発展

① 永年方程式（2 本）：$(\alpha - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0$、$(\beta - ES)c_A + (\alpha - E)c_B = 0$

② 比に直す：$\frac{c_B}{c_A} = -\frac{\alpha - E}{\beta - ES}$、$\frac{c_B}{c_A} = -\frac{\beta - ES}{\alpha - E}$

③ 0 でない係数があるのは、2 本が同じ比を与えるとき → 等しいとおく

④⑤ 分母を払って移す：$(\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$

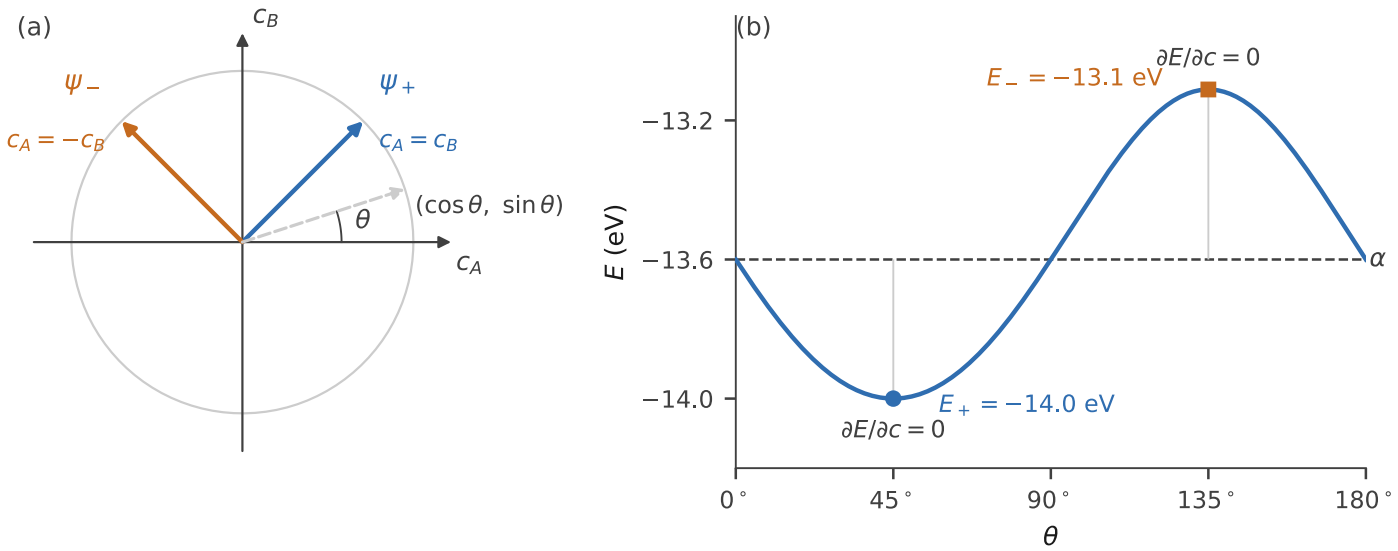
⑥ 左上 × 右下 − 右上 × 左下：

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

← 本編 p.9 に戻る　　発展 7：なぜ反結合性軌道も出るのか →

発展 最小を探すのに、なぜ反結合性軌道も出るのか

教科書 §6.3 の発展



$c_A = \cos\theta$、$c_B = \sin\theta$ で係数の向きだけを動かした E。谷底 45° が ψ_+、山頂 135° が ψ_-

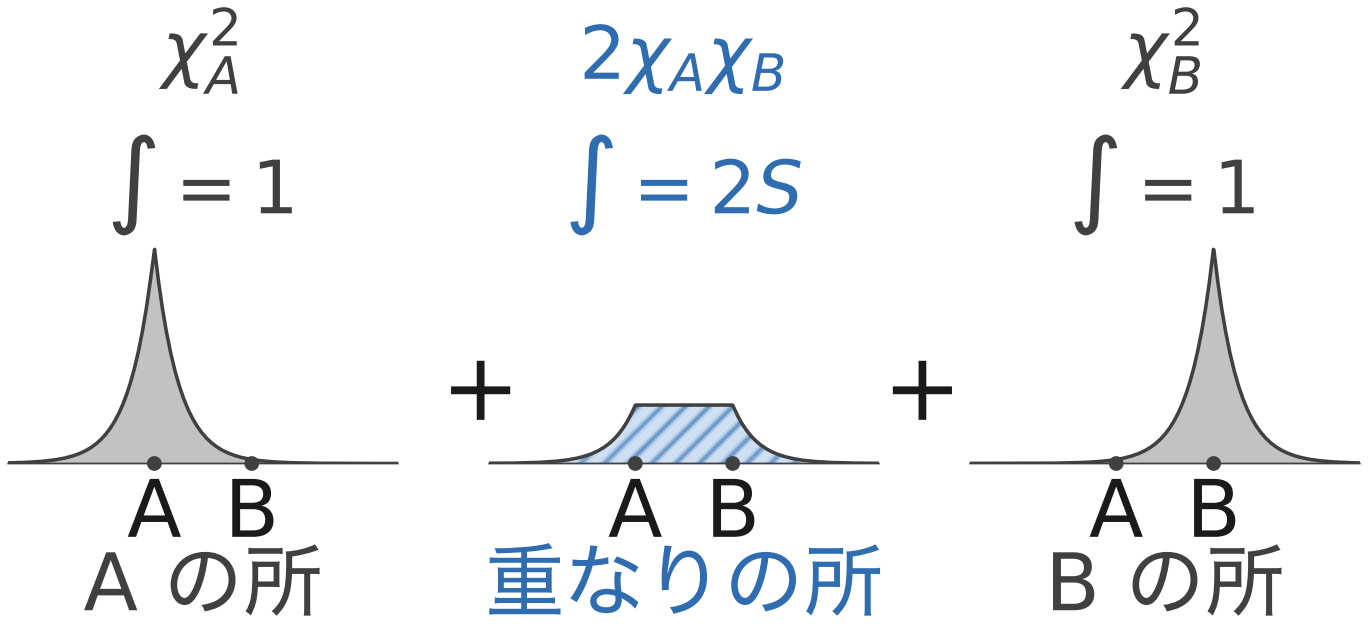
- 永年方程式は「E の傾き 0」の条件。傾きは谷底でも山頂でも 0 → 両方を拾う。山頂が ψ_-（反結合性）
- S を入れると、山頂が α から遠い（上がり ＞ 下がり）。本編 p.5 の動く図は S が 0 の場合

← 本編 p.9 に戻る

発展 規格化：見つかる確率の合計を 1 にそろえる

教科書 §6.3

- ψ^2 は電子が見つかる確率の密度（第 1 回）。全空間で足した $\int \psi^2 d\tau$ は「どこかに見つかる確率」で、**1 のはず**
- 永年方程式が決めるのは比だけ：$\psi = c(\chi_A + \chi_B)$ の c を変えても E は同じ
- **規格化**：$\int \psi^2 d\tau = c^2 \cdot 2(1+S) = 1$ になる c を選ぶ → $c = 1/\sqrt{2(1+S)}$



← 本編 p.14 に戻る

発展 下がり幅と上がり幅の式を導く

教科書 §6.3

① $E_{\pm}$ を α から測る：$\alpha - E_+ = \alpha - \dfrac{\alpha+\beta}{1+S}$、$E_- - \alpha = \dfrac{\alpha-\beta}{1-S} - \alpha$　② 通分する　③ 分子を整理する

$$\underbrace{\alpha - E_+}_{\text{下がり幅（}\sigma\text{）}} = \frac{S\alpha - \beta}{1+S} \qquad \underbrace{E_- - \alpha}_{\text{上がり幅（}\sigma^*\text{）}} = \frac{S\alpha - \beta}{1-S}$$

← 本編 p.19 に戻る