

基礎量子化学 2015年4月～8月 118M講義室

6月12日 第9回 11章 分子構造

11・5 異核二原子分子

(c) 変分原理

(d) 二つの簡単な場合:

(1) 等核二原子分子の場合

(2) 異核二原子分子の場合

11・6 ヒュッケル近似

担当教員: 福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻 教授
前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

1

412

6月6日

(1) ベンゼンの芳香族安定性について説明せよ。

図11.40 ベンゼンのσ骨格はCsp²混成オービタルの重なりによってできる。これは六角形の配置に合致して、ひずみを生じない。

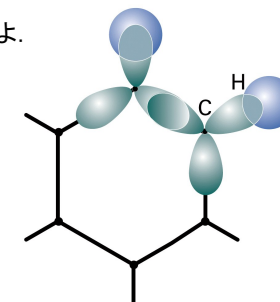


Figure 11.40
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

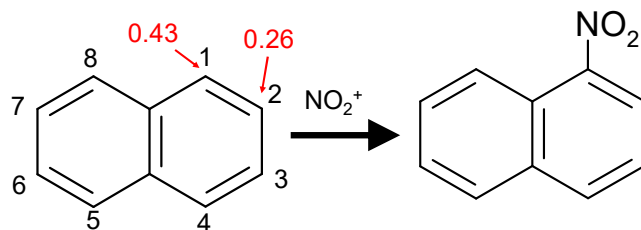
芳香族安定性が生じる主な原因

1) 正六角形は、強いσ結合を形成する理想的な形である。σ骨格は歪みがない。

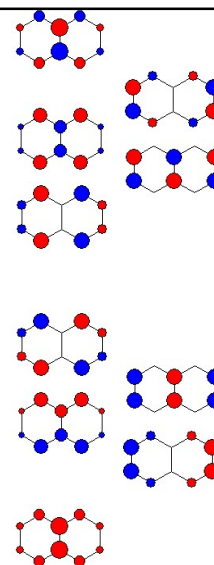
2) 芳香族分子のπオービタルは、全ての電子を結合性オービタルに収容できるようになっており、それゆえ非局在化エネルギーが大きい。

求電子置換反応

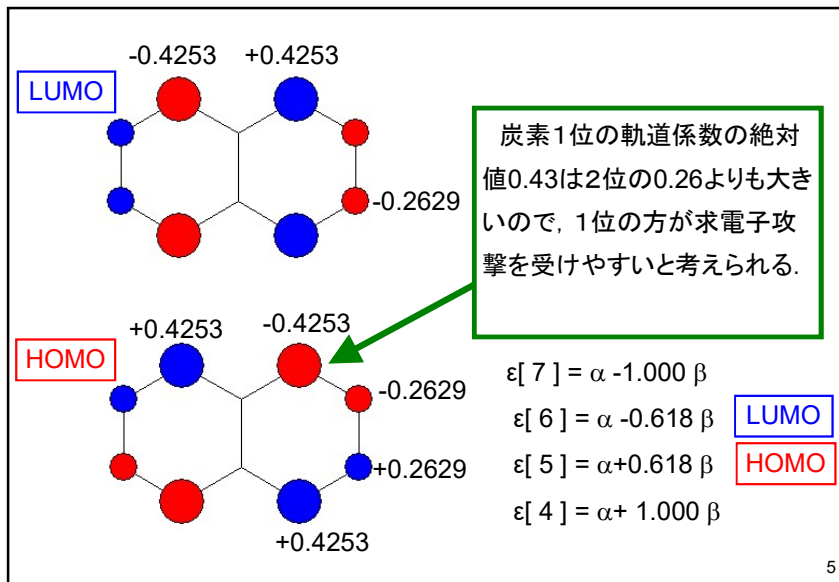
芳香族炭化水素の求電子置換反応の多くはフロンティア軌道理論によって予測できる。ナフタレンのニトロ化反応は、1位で起こるが、その配向性はナフタレンの分子軌道を使って説明できる。このような置換反応ではナフタレンのHOMOを考えればよい。炭素1位の軌道係数の絶対値0.43は2位の0.26よりも大きいので、1位の方が求電子攻撃を受けやすいと考えられる。



3



- $\alpha - 2.3028\beta$ ナフタレンの単純Hückel分子軌道法出力例
- $\alpha - 1.6080\beta$
- $\alpha - 1.3028\beta$
- $\alpha - 1.0000\beta$ LUMO
- $\alpha - 0.6180\beta$
- α
- $\alpha + 0.6180\beta$ HOMO
- $\alpha + 1.0000\beta$
- $\alpha + 1.3028\beta$
- $\alpha + 1.6080\beta$
- $\alpha + 2.3028\beta$

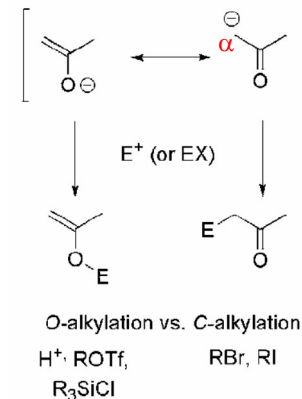


5

エノラートアニオンの反応選択性: フロントティア分子軌道支配と電荷支配

エノラートアニオンは、求電子剤の構造に応じて、C-アルキル化生成物を与える場合とO-アルキル化生成物を与える場合がある。エノラートアニオンの酸素原子は負電荷を帯びており、 H^+ やトリフルオロメタンスルホン酸アルキルやクロロトリアルキルシランとO-アルキル化反応を起こす。一方、 α 炭素での反応に関与するのはオレフィン結合の π 電子であり、臭化アルキルやヨウ化アルキルと炭素原子上で反応する。

Scheme 104

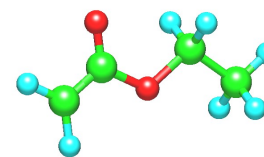


6

エノラートアニオンの反応性は、分子軌道理論からも合理的に説明できる。フロントティア軌道であるHOMOの係数は、末端炭素原子上で大きい。プロトンやカルボカチオンなどの正電荷を持つ求電子剤は、負電荷との相互作用により、電荷密度の高い酸素原子上で反応する。それに対して、ヨウ化アルキルなどのほとんど電荷を持たない求電子剤は、エノラートアニオンのHOMOとの相互作用が大きいほど反応しやすいため、HOMOの係数が大きい末端炭素原子上で反応する。このように、ほとんど電荷を持たない求電子剤と塩基の組み合わせでは、求電子剤のLUMOと塩基のHOMOが反応を支配している。このような反応を**フロントティア分子軌道支配**と呼ぶ。一方、正電荷を持つ求電子剤と塩基の反応は求電子剤の正電荷と塩基の負電荷の相互作用に支配されており、**電荷支配**の反応と呼ばれる。

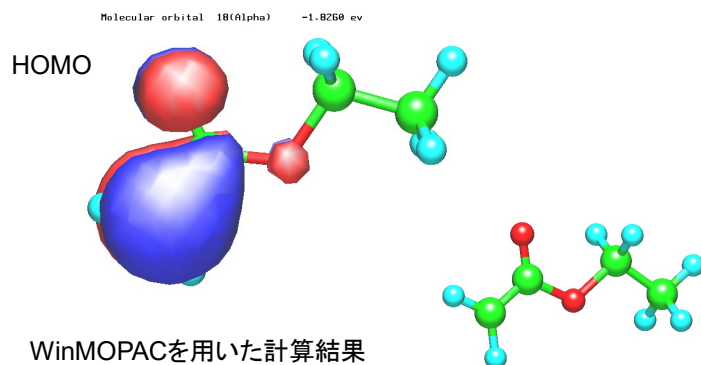
7

エノラートアニオンの反応選択性



8

フロンティア軌道であるHOMOの係数は、末端炭素原子上で大きい。したがって、ほとんど電荷を持たない求電子剤である臭化アルキルやヨウ化アルキルと炭素原子上で反応する。



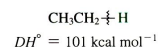
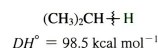
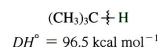
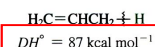
9

ボルハルト・ショアー 現代有機化学(第4版) 化学同人(1996)

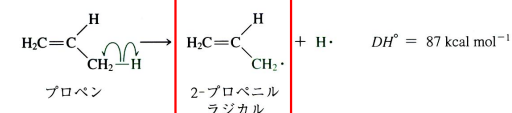
14-1 隣接した三つの p 軌道の重なり：2-プロペニル系(アリル系)における電子の非局在化

炭素中心に隣り合った二重結合は、その反応性にどのような効果を及ぼすのだろうか。以下の三つの重要な実験事実が、この問いに対する答えの鍵になる。

種々の C-H 結合の解離エネルギー



実験事実1 プロペンの第一級C-H結合は比較的弱く、その結合解離エネルギーは 87 kcal mol^{-1} しかない。



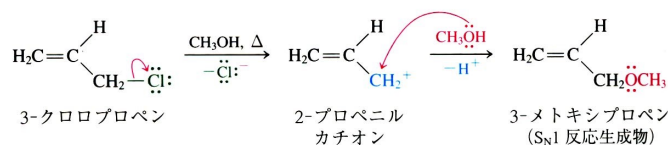
他の炭化水素の値と比較すると(左を見よ)、それが第三級C-H結合よりもさらに弱いことがわかる。明らかに、2-プロペニルラジカルにはなんらかの特別な安定化の効果が働いている。

アリルラジカルには何らかの安定化の効果がある。

10

アリルカチオンには何らかの安定化の効果がある。

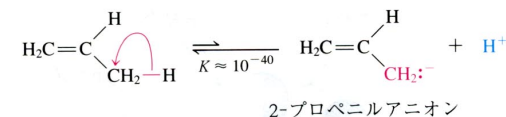
実験事実2 飽和の第一級ハロアルカンとは対照的に、3-クロロプロペンは S_N1 反応(加溶媒分解)条件下で比較的速く解離し、カルボカチオン中間体を経て迅速な一分子置換反応を行う。



この結果は明らかに予想に反する(7-5節を思い起こそう)。3-クロロプロペンから生じたカチオンは、他の第一級カルボカチオンよりもなんらかの理由で安定なようである。では、どの程度安定なのか。加溶媒分解反応における2-プロペニルカチオンの生成のしやすさは、第二級カルボカチオンの生成のしやすさと大まかにいって同程度であることがわかっている。

11

実験事実3 プロペンの pK_a はおよそ40である。



したがって、プロペンはプロパン($pK_a \approx 50$)よりもずっと酸性が高く、脱プロトン化によるプロペニルアニオンの生成は異常に起こりやすい。

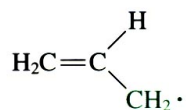
この三つの実験事実はどう説明できるのだろうか。

アリルアニオンには何らかの安定化の効果がある。

12

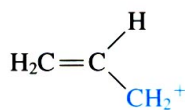
2-プロペニル中間体は電子の非局在化により安定化される

先の三つの反応では、ラジカル、カルボカチオン、カルボアニオンという反応性の高い炭素中心が、いずれも二重結合のπ電子の隣にある化学種が生成する。この配置が特別な安定性に関係があると思われる。その理由は電子の非局在化にある。つまりいずれの化学種も、等しく寄与する1対の共鳴構造で表すことができる(1-5節参照)。このような炭素数が三つの中間体には**アリル**(allyl)という名前がついている(その後ろに、ラジカル、カチオン、アニオンなどの用語がつく)。活性化された炭素は**アリル位**(allylic)炭素とよばれる。



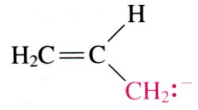
2-プロペニル
ラジカル

アリルラジカル



2-プロペニル
カチオン

アリルカチオン



2-プロペニルアニオン

アリルアニオン

13

2-プロペニルπ電子系は三つの分子軌道で表現される

共鳴による2-プロペニル系の安定化は、分子軌道法を用いて表すこともできる。三つの炭素はすべてsp²混成しており、分子平面に対して垂直なp軌道をもっている(図14-1)。分子模型を組んでみよう。構造は対称でC-C結合距離は等しいことがわかるだろう。

σ骨格を無視すると、三つのp原子軌道を数学的に結合させることによって三つのπ分子軌道をつくることができる。この場合に原子軌道が三つあることを除けば、この過程は二つの原子軌道から、π結合を表す二つの分子軌道をつくるのと同じである(図11-2, 図11-4参照)。図14-2に示すように、生じた三つの分子軌道のうち、一つ(π₁)は結合性(bonding)で節をもたず、一つ(π₂)は非結合性(nonbonding, いいかえれば、相互作用のないp軌道と同じエネルギーをもっている)で節を一つもち、もう一つ(π₃)は反結合性(antibonding)で節を二つもって

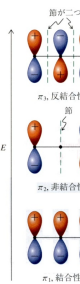


図14.2

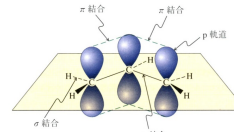
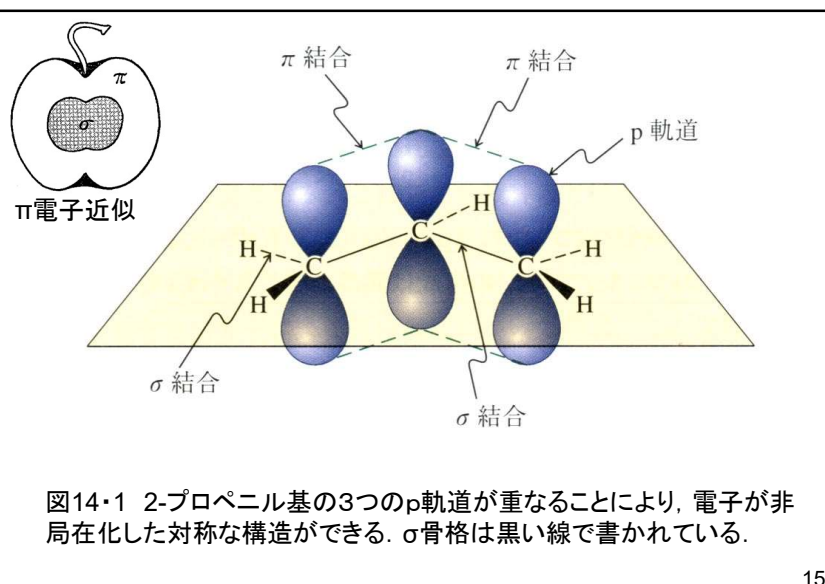


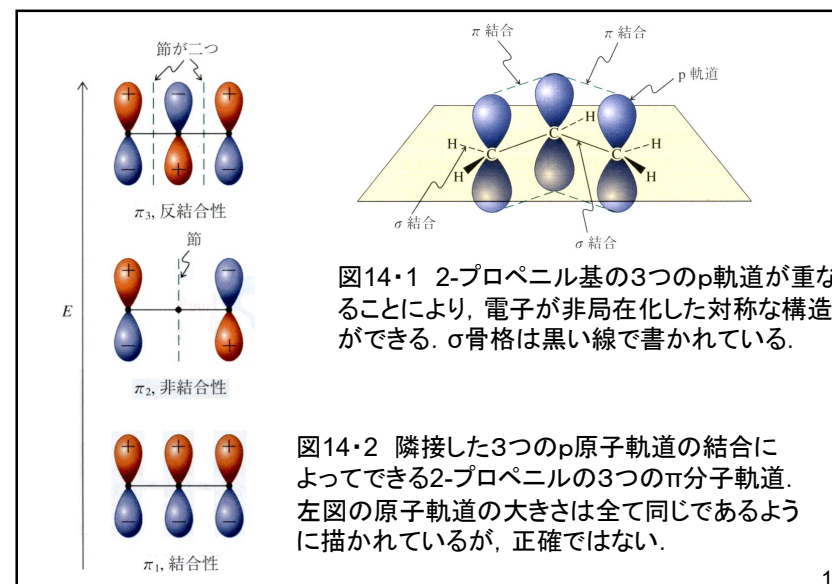
図14.1

炭素骨格のσ結合はVB法の概念であるsp²混成で説明し、π電子系だけをMO法で取り扱っている。

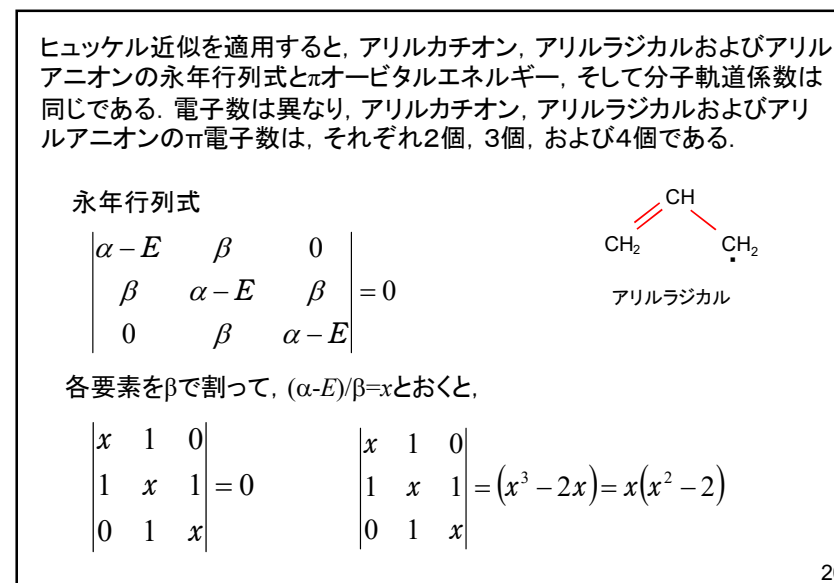
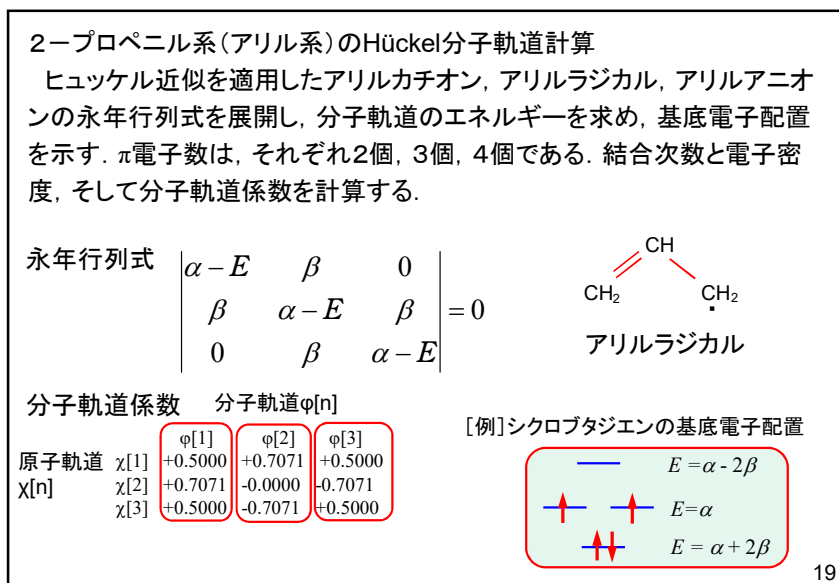
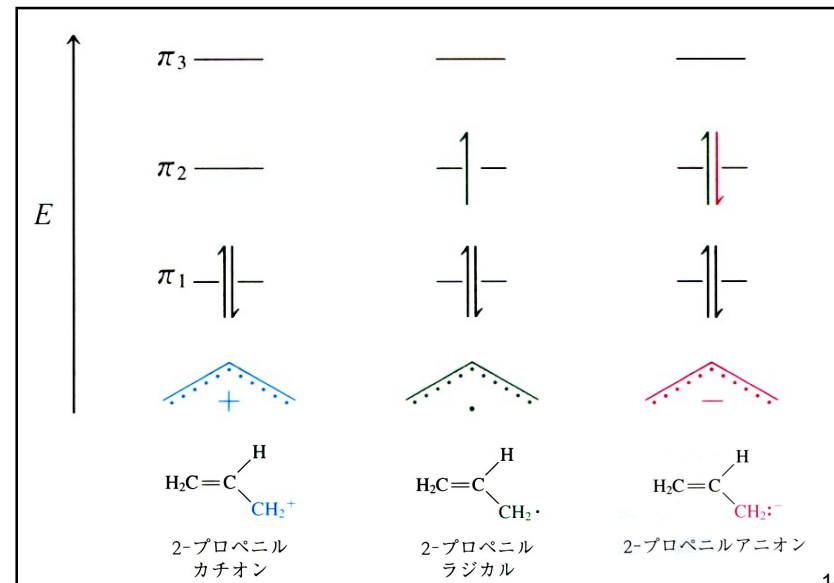
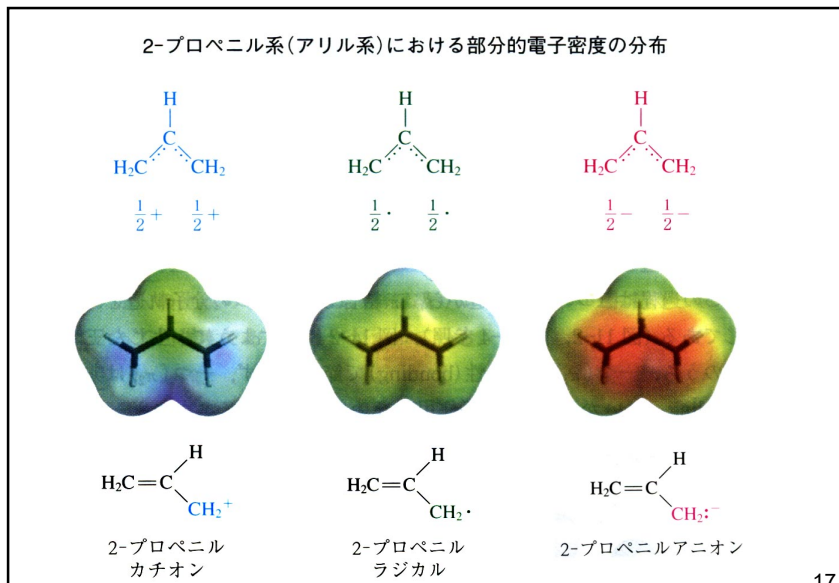
14



15

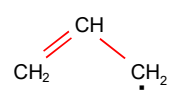


16




$x(x^2 - 2) = 0$
 $\therefore x = 0, x = \pm\sqrt{2}$
 $(\alpha - E)/\beta = x$ であるから

$$\begin{cases} E = \alpha \\ \frac{(\alpha - E)}{\beta} = \pm\sqrt{2}, \therefore E = \alpha \pm \sqrt{2}\beta \end{cases}$$



アリルラジカル

C_{2p}


$E = \alpha - \sqrt{2}\beta$ 反結合性軌道 (Anti-bonding MO)

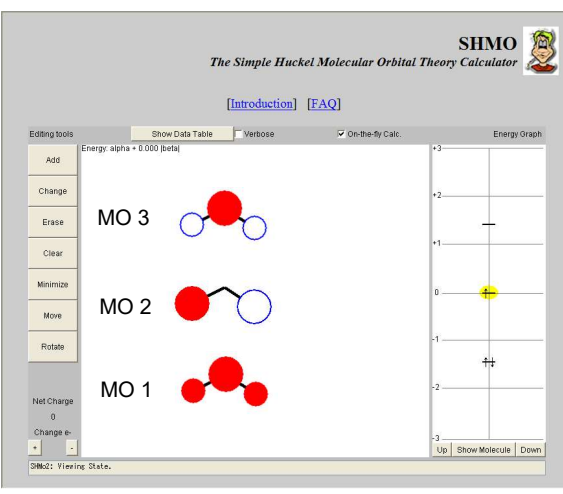
$E = \alpha$ 非結合性軌道 (Non-bonding MO)

$E = \alpha + \sqrt{2}\beta$ 結合性軌道 (Bonding MO)

不對電子が1つあるので、ラジカルになっている。

21

<http://www.lifesci.sussex.ac.uk/research/tc/SHMO2/>



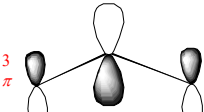
このプログラムはダウンロードできます。

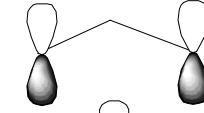
分子オービタルの図は合成してあります。

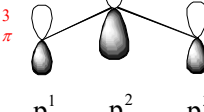
アリルラジカルのMOのエネルギーと係数

MO number	1	2	3
Occupancy	(2)	(1)	(0)
Energy	-1.414	0.000	1.414
#			
1 C	0.500	0.707	-0.500
2 C	0.707	0.000	0.707
3 C	0.500	-0.707	-0.500

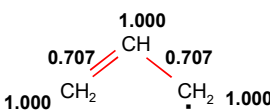
アリルラジカル

$E = \alpha - \sqrt{2}\beta$ $\pi_3 = 0.500p_\pi^1 - 0.707p_\pi^2 + 0.500p_\pi^3$


$E = \alpha$ $\pi_2 = 0.707p_\pi^1 - 0.707p_\pi^3$


$E = \alpha + \sqrt{2}\beta$ $\pi_1 = 0.500p_\pi^1 + 0.707p_\pi^2 + 0.500p_\pi^3$


MO number	1	2	3
Occupancy	(2)	(1)	(0)
Energy	-1.414	0.000	1.414
#			
1 C	0.500	0.707	-0.500
2 C	0.707	0.000	0.707
3 C	0.500	-0.707	-0.500



Simple Hueckel Molecular Orbital Calculation - Data Table

SHMO4 Version 20101123 R.Cannings & H-U.Wagner
 Number of Electrons = 3 Net Charge = 0
 Total energy = 3 alpha - 2.828 [beta]

Lowest Unoccupied MO = LUMO # 3 Energy: alpha + 1.414 [beta]
 Single Occupied MO = SOMO # 2 Energy: alpha + 0.000 [beta]

Orbital Energies / Coefficients Table

Orbital energies in units of [beta] relative to alpha

MO number	1	2	3
Occupancy	(2)	(1)	(0)
Energy	-1.414	0.000	1.414
#			
1 C	0.500	0.707	-0.500
2 C	0.707	0.000	0.707
3 C	0.500	-0.707	-0.500

Population Tables

Atoms

#	Symbol	hX	ElectronPop.	NetCharge
1	C	0.00	1.000	0.000
2	C	0.00	1.000	0.000
3	C	0.00	1.000	0.000

Bonds

i	j	X	-Y	kXY	BondOrder
1	2	C	-C	-1.00	0.707
2	3	C	-C	-1.00	0.707

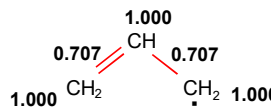
$E = \alpha - \sqrt{2}\beta$
 $E = \alpha$
 $E = \alpha + \sqrt{2}\beta$

全π電子エネルギー $E_\pi = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$

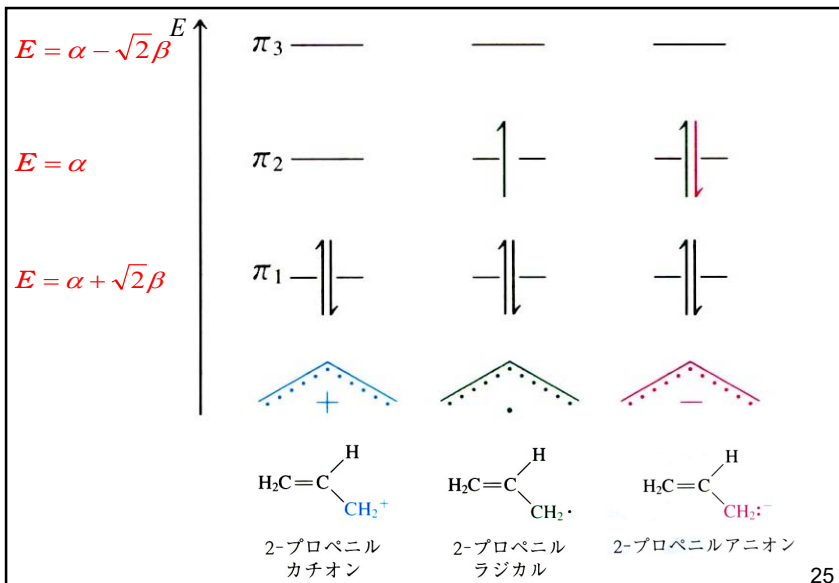
非局在化安定化エネルギー

$$\{3\alpha + 2\sqrt{2}\beta\} - \{\alpha + (2\alpha + 2\beta)\} = 0.828\beta$$

(アリルラジカル) ↑ (エチレン)



アリルラジカル



ヒュッケル近似: 結合次数と電子密度

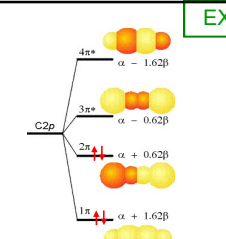
クーロンは結合次数 p_{ab} を次式のように定義した。

$$p_{ab} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu} c_{b\mu}$$

ここで、 n_{μ} は、 μ 番目の分子軌道を占める電子数(ブタジエンの場合は、 $\mu=1$ と2に関して各2個である。 $c_{a\mu}$ は、 μ 番目のMOの a 番目の原子軌道の係数である。

各炭素原子上の電子密度は次式で表わされる。

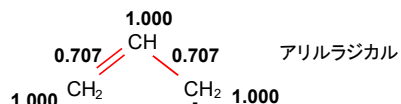
$$q_a = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu}^2$$



Charles A. Coulson
Dec. 13, 1910–Jan. 7, 1974 26

分子軌道係数

	$\chi[1]$	$\chi[2]$	$\chi[3]$
$\phi[1]$	+0.5000	+0.7071	+0.5000
$\phi[2]$	+0.7071	-0.0000	-0.7071
$\phi[3]$	+0.5000	-0.7071	+0.5000



結合次数

$$P_{12} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{1\mu} c_{2\mu}$$

$$= n_1 c_{11} c_{21} + n_2 c_{12} c_{22}$$

$$= 2 \times 0.500 \times 0.707 + 1 \times 0.707 \times 0$$

$$= 0.707$$

$$P_{23} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{2\mu} c_{3\mu}$$

$$= n_1 c_{21} c_{31} + n_2 c_{22} c_{32}$$

$$= 2 \times 0.707 \times 0.500 + 1 \times 0 \times (-0.707)$$

$$= 0.707$$

電子密度

$$\phi[1] = c_{11}\chi[1] + c_{21}\chi[2] + c_{31}\chi[3]$$

$$\phi[2] = c_{12}\chi[1] + c_{22}\chi[2] + c_{32}\chi[3]$$

$$\phi[3] = c_{13}\chi[1] + c_{23}\chi[2] + c_{33}\chi[3]$$

n_2 [はカチオン, ラジカル, アニオンで、それぞれ0, 1, 2であるが、 c_{22} がゼロなので、 P は全て同じ値になる。一方、 q は違う値になる。

$$q_1 = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{1\mu}^2 = n_1 c_{11}^2 + n_2 c_{12}^2$$

$$= 2 \times 0.500^2 + 1 \times 0.707^2$$

$$= 1.000$$

$$q_2 = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{2\mu}^2 = n_1 c_{21}^2 + n_2 c_{22}^2$$

$$= 2 \times 0.707^2 + 1 \times 0^2$$

$$= 1.000$$

$$q_3 = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{3\mu}^2 = n_1 c_{31}^2 + n_2 c_{32}^2$$

$$= 2 \times 0.500^2 + 1 \times (-0.707)^2$$

$$= 1.000$$

27

アリルカチオン

Simple Hückel Molecular Orbital Calculation - Data Table
SHMo4 Version 20101123 R.Cannings & H-U.Wagner

allyl cation

Number of Electrons = 2 Net Charge = 1

Total energy = 2 alpha -2.828 [beta]

Lowest Unoccupied MO = LUMO # 2 Energy: alpha + 0.000 [beta]
Highest Occupied MO = HOMO # 1 Energy: alpha -1.414 [beta]

Orbital Energies / Coefficients Table

Orbital energies in units of [beta] relative to alpha

MO number	1	2	3
Occupancy	(2)	(0)	(0)
Energy	-1.414	0.000	1.414
#			
1 C	0.500	0.707	-0.500
2 C	0.707	0.000	0.707
3 C	0.500	-0.707	-0.500

Population Tables

#	Symbol	hX	ElectronPop	NetCharge
1	C	0.00	0.500	0.500
2	C	0.00	1.000	0.0000
3	C	0.00	0.500	0.500

Bonds

i	j	X	-Y	kXY	BondOrder
1	2	C	-C	-1.00	0.707
2	3	C	-C	-1.00	0.707

アリルラジカル

Simple Hückel Molecular Orbital Calculation - Data Table
SHMo4 Version 20101123 R.Cannings & H-U.Wagner

allyl radical

Number of Electrons = 3 Net Charge = 0

Total energy = 3 alpha -2.828 [beta]

Lowest Unoccupied MO = LUMO # 3 Energy: alpha + 1.414 [beta]
Single Occupied MO = SOMO # 2 Energy: alpha + 0.000 [beta]

Orbital Energies / Coefficients Table

Orbital energies in units of [beta] relative to alpha

MO number	1	2	3
Occupancy	(2)	(1)	(0)
Energy	-1.414	0.000	1.414
#			
1 C	0.500	0.707	-0.500
2 C	0.707	0.000	0.707
3 C	0.500	-0.707	-0.500

Population Tables

#	Symbol	hX	ElectronPop	NetCharge
1	C	0.00	1.000	0.000
2	C	0.00	1.000	0.0000
3	C	0.00	1.000	0.0000

Bonds

i	j	X	-Y	kXY	BondOrder
1	2	C	-C	-1.00	0.707
2	3	C	-C	-1.00	0.707

アリルアニオン

Simple Hückel Molecular Orbital Calculation - Data Table
SHMo4 Version 20101123 R.Cannings & H-U.Wagner

allyl anion

Number of Electrons = 4 Net Charge = -1

Total energy = 4 alpha -2.828 [beta]

Lowest Unoccupied MO = LUMO # 3 Energy: alpha + 1.414 [beta]
Highest Occupied MO = HOMO # 2 Energy: alpha + 0.000 [beta]

Orbital Energies / Coefficients Table

Orbital energies in units of [beta] relative to alpha

MO number	1	2	3
Occupancy	(2)	(2)	(0)
Energy	-1.414	0.000	1.414
#			
1 C	0.500	0.707	-0.500
2 C	0.707	0.000	0.707
3 C	0.500	-0.707	-0.500

Population Tables

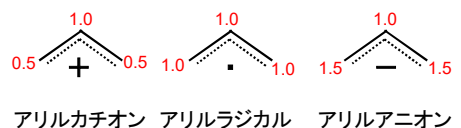
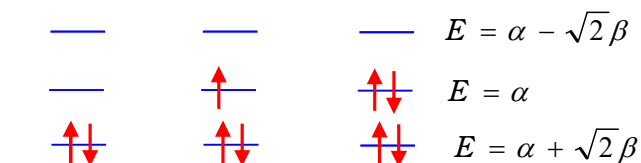
#	Symbol	hX	ElectronPop	NetCharge
1	C	0.00	1.500	-0.500
2	C	0.00	1.000	0.0000
3	C	0.00	1.500	-0.500

Bonds

i	j	X	-Y	kXY	BondOrder
1	2	C	-C	-1.00	0.707
2	3	C	-C	-1.00	0.707

MOのエネルギーと係数は同じ

ヒュッケル近似を適用する場合、アリルカチオン、アリルラジカルおよびアリルアニオンの永年方程式は同じであり、 π オービタルエネルギーも同じである。アリルカチオン、アリルラジカルおよびアリルアニオンの π 電子数は、それぞれ2個、3個、および4個である。



電子密度は左図の通りである。
結合次数は、すべて同じで、 $P_{12}=P_{23}=0.707$ である。

分子軌道係数

	$\chi[1]$	$\chi[2]$	$\chi[3]$	
$\phi[1]$	+0.5000	+0.7071	+0.5000	節はない
$\phi[2]$	+0.7071	-0.0000	-0.7071	節が1つ
$\phi[3]$	+0.5000	-0.7071	+0.5000	節が2つ

図14・2 隣接した3つのp原子軌道 $\chi[n]$ の結合によってできる2-プロペニルの三つの π 分子軌道 $\phi[n]$ 。

左図の原子軌道の大きさは全て同じ大きさで描かれているが、正確ではない。

ボルハルト・ショアー 現代有機化学 (第4版) 化学同人(1996)

ミシガン大学CHEM461 量子化学

8. Carry out a Hückel calculation on the allyl radical

CH2 = CH - CH2^\bullet

Determine, in terms of the empirical parameters α and β , the energies of the π -molecular orbitals, the resonance stabilization energy and the wavelength of the lowest-energy electronic transition.

8. Secular determinant

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x^3 - 2x = 0$$

where $x = (\alpha - E)/\beta$. Roots $x = 0, \pm\sqrt{2}$, thus $E = \alpha - \sqrt{2}\beta, \alpha, \alpha + \sqrt{2}\beta$. Remember both α and β are negative. Ground state energy (3 electrons) = $2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + \alpha = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$. One localized π -orbital plus one unpaired electron would have energy = $2(\alpha + \beta) + \alpha = 3\alpha + 2\beta$. Resonance stabilization energy = $(2 - 2\sqrt{2})\beta = -.828\beta = .828|\beta|$. Lowest energy electronic transition given by

電子遷移の最小エネルギー ΔE

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = \sqrt{2}|\beta|$$

http://www.umich.edu/~chem461/Ex11.pdf

分子のイオン化エネルギーは電子が放出される分子軌道のエネルギーの深さで決まる。したがって、第1イオン化エネルギーは分子のHOMOエネルギーの符号を変えた値

$$I = -E_{\text{HOMO}} = -(\alpha + \chi_{\text{HOMO}}\beta)$$

となる。

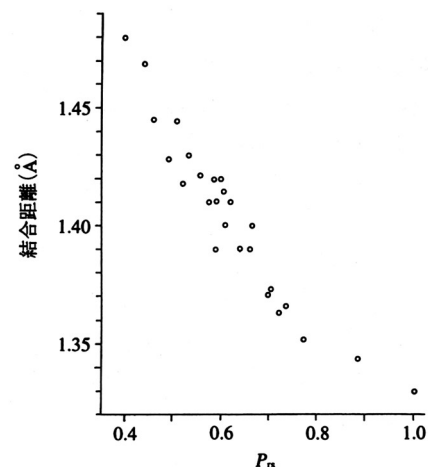
ヒュッケル法ではエネルギーは α と β で表されており具体的なエネルギー値は得られない。しかし、イオン化エネルギーの実験値を χ_{HOMO} に対してプロットすることで、 α と β を実験から決めることができる。

図6.20の直線の傾きと切片から、クーロン積分 $\alpha = -6.5$ eV, 共鳴積分 $\beta = -2.7$ eVが得られる。

基礎量子化学, 菊池修著, 朝倉書店

クーブマン定理(Koopmans Theorem)

電子が占有された被占軌道(HOMO)から電子を1個取り除くのに必要なエネルギー、すなわちイオン化エネルギーは軌道エネルギーの符号を変えたものに等しい。これはKoopmansの定理として知られている。空軌道(LUMO)の軌道エネルギーは外から飛来してきた電子がその軌道に捕捉された時に感じるポテンシャル(原子核と2n個の電子の作るポテンシャル)であり、電子親和力の符号を変えたものに相当する。



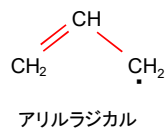
エチレン, ブタジエン, ヘキサトリエン, ベンゼン, ナフタレン, アントラセン, フェナントレンの炭素原子間結合次数と原子間距離の関係を図6.24に示す。結合次数が増加するにつれて原子間距離が短くなっている。ヒュッケル分子軌道法(HMO)で計算した結合次数と結合距離の間にはっきりと相関がある。

図 6.24 結合次数と結合距離

6月12日、学生番号、氏名

ヒュッケル近似を適用したアリル系のπ分子軌道の波動関数ψを求めよ。永年行列式を展開して得られた各分子軌道のエネルギーを永年方程式に代入して係数を求めることができる。

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



各要素をβで割って、(α-E)/β=xとおくと、

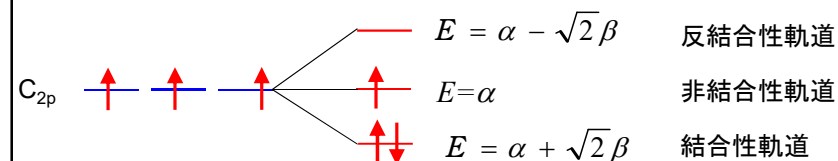
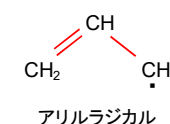
$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = (x^3 - 2x) = x(x^2 - 2)$$

35

$$x(x^2 - 2) = 0$$

$$\therefore x = 0, x = \pm\sqrt{2}$$

$$(\alpha - E)/\beta = x \text{ であるから } \begin{cases} E = \alpha \\ \frac{(\alpha - E)}{\beta} = \pm\sqrt{2}, \therefore E = \alpha \pm \sqrt{2}\beta \end{cases}$$



36

401

永年方程式

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

①変分法で求めたエネルギー固有値を永年方程式に代入して係数の比を求める。

②波動関数の規格化条件から係数を計算する。

①エネルギー固有値を永年方程式に代入して係数の比を求める。

結合性オービタル $1\pi(E_+)$ では、
 $E_+ = \alpha + \beta$
 $c_A(\alpha - \alpha - \beta) + c_B\beta = 0$
 $-c_A\beta + c_B\beta = 0$
 $\therefore \frac{c_A}{c_B} = 1$

反結合性オービタル $2\pi^*(E_-)$ では、
 $E_- = \alpha - \beta$
 $c_A(\alpha - \alpha + \beta) + c_B\beta = 0$
 $c_A\beta + c_B\beta = 0$
 $\therefore \frac{c_A}{c_B} = -1$

37

401

②波動関数の規格化条件から係数を計算する。

$$\begin{cases} \Psi_+ = c_A(\phi_A + \phi_B), & E_+ = \alpha + \beta \\ \Psi_- = c_A(\phi_A - \phi_B), & E_- = \alpha - \beta \end{cases}$$

規格化を行うと、
 $\int \Psi_+^2 d\tau = c_A^2 \int A^2 d\tau + c_A^2 \int B^2 d\tau + 2c_A^2 \int AB d\tau$
 $= 2c_A^2 + 2c_A^2 S = 2c_A^2$
 $= 1$
 $\therefore c_A = \frac{1}{\sqrt{2}}$

重なり積分
 $S_{ij} (i \neq j) = 0$

$\int \Psi_-^2 d\tau = c_A^2 \int A^2 d\tau + c_A^2 \int B^2 d\tau - 2c_A^2 \int AB d\tau$
 $= 2c_A^2 - 2c_A^2 S = 2c_A^2$
 $= 1$
 $\therefore c_A = \frac{1}{\sqrt{2}}$

38

401

したがって、

$$\begin{cases} \Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_\pi^1 + p_\pi^2), & E_+ = \alpha + \beta \\ \Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_\pi^1 - p_\pi^2), & E_- = \alpha - \beta \end{cases}$$

$E_- = \alpha - \beta$
 Ψ_-
 Ψ_+
 $E_+ = \alpha + \beta$

$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} p_\pi^1 - \frac{1}{\sqrt{2}} p_\pi^2$

$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} p_\pi^1 + \frac{1}{\sqrt{2}} p_\pi^2$

39