

# 基礎量子化学

2009年4月～8月

6月5日 第8回

14章 分子構造

14・7 異核二原子分子

(c) 変分原理

(d) 二つの簡単な場合

中間試験通知

6月19日(金) 1時間目

範囲: 13章原子構造と原子スペクトル

持ち込み: A4版1枚自筆に限る. コピーや別紙を貼り付けたものは不可. 電卓や携帯電話は不可(時計の代わりも不可)

担当教員:

福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻准教授

前田史郎

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

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

学科の公式ホームページから授業資料のページへリンクしてあります

「学科公式ホームページーカリキュラム・授業のシラバス」から「各教員の担当授業ページー前田(史)教員のページ」をクリックしてください。

教科書:

アトキンス物理化学(第6版)、東京化学同人

13章 原子構造と原子スペクトル

14章 分子構造

1

6月5日

5月22日

(1)変分原理とは何か, 簡単に説明せよ.

変分原理とは, LCAO-MOから分子オービタルを作るときの係数を求める方法. 任意の関数を使ってエネルギー計算すると, その計算値は真のエネルギーより決して小さくはない.

(2)変分法の解法のうち, 直接法とはどんな方法か簡単に説明せよ.

適当なパラメータ(変分パラメータという)を含む試行関数を設定することにより変分問題を解く手法を直接法という.

(3)直接法のうち, リッツの方法について簡単に説明せよ.

試行関数を選ぶ際に, 何か適当な関数系  $\{\phi_j(x)\}$  を使って

$$y(x) = \sum_{j=0}^n c_j \phi_j(x)$$

とおく方法をリッツの方法という.

2

## 前回のポイント(1) 変分原理

LCAO-MOから分子オービタルを作るときの係数を求める方法.

任意の関数を使ってエネルギー計算すると, その計算値は真のエネルギーより決して小さくはない.

これを, **変分原理** という.

多原子分子の場合には, シュレディンガー方程式を厳密に解いて真の波動関数を求めることができないので, パラメータ(変数)を含むもっともらしい試行関数  $\psi^{(1)}$  を用いてエネルギー  $E^{(1)}$  を計算する(直接法という). 変分原理により,  $E^{(1)}$  は真のエネルギー  $E^{(0)}$  よりも必ず高いことになる.  $\psi^{(1)}$  のパラメータを変化させて  $E^{(1)}$  を計算しても, 必ず  $E^{(1)} \geq E^{(0)}$  である. そこで,  $E^{(1)}$  が最小になるようにパラメータを決めたときの  $E^{(1)}$  がもっとも真のエネルギー  $E^{(0)}$  に近い値となる.

3

## 前回のポイント(2)

試行関数は何でも良いのであるが, 実際には,

- (1) 真の波動関数に近い形であること.
- (2) ハミルトニアン の期待値

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$$

を求める積分計算が容易に行えること.

が望ましい. 適当なパラメータ(変分パラメータという)を含む試行関数を設定することにより変分問題を解く手法を直接法という. 試行関数の選び方は決まった方法があるわけではなく, いちいちの問題ごとに適切な形を考えてやる必要がある.

4

### 前回のポイント(3)

ひとつの選び方としては, 何か適当な関数系  $\{\phi_j(x)\}$  を使って

$$y(x) = \sum_{j=0}^n c_j \phi_j \quad (16)$$

とおくというのがある(リッツの方法). この場合には, 係数  $c_j$  が変分パラメータであり,

$$\frac{\partial I}{\partial c_j} = 0 \quad (j = 0, 1, 2, \dots) \quad (17)$$

とおいて得られる連立方程式を解いて  $c_j$  を決める.

例えば,  $\phi_j(x)$  として三角関数をとればフーリエ級数になる.  $\phi_j(x) = x^j$  とすれば多項式になる. 得られる  $y(x)$  はオイラー方程式を解いて得られる厳密解に一致しない. しかし,  $n$  を増せば厳密解にいくらでも近づく. また, 近似解であっても, 解析的な形で  $y(x)$  が表現されているので都合が良い.

5

### 前回のポイント(4)

#### レーリー・リッツの変分法

試行関数を, パラメータ(変分パラメータという)を含む適当な関数系  $\{\phi_j\}$  を使って展開し, その係数を変分法で最適化する.

$$\Phi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3 + c_4 \phi_4 + \dots + c_n \phi_n \quad (1)$$

エネルギー  $E$  の期待値を求めると,

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} = \frac{\int (c_1 \phi_1 + \dots)^* \hat{H} (c_1 \phi_1 + \dots) d\tau}{\int (c_1 \phi_1 + \dots)^* (c_1 \phi_1 + \dots) d\tau}$$

$$= \frac{\sum_i \sum_j c_i^* H_{ij} c_j}{\sum_i \sum_j c_i^* S_{ij} c_j} \quad (2) \quad \text{ここで, } \begin{cases} H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau \\ S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau \end{cases}$$

6

## 前回のポイント(5)

(2)を整理すると,

$$E \sum_i \sum_j c_i^* S_{ij} c_j = \sum_i \sum_j c_i^* H_{ij} c_j \quad (3)$$

この $E$ を最小にするためには, 各変数 $c_i$ について,

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0 \quad \text{または} \quad \frac{\partial E}{\partial c_i^*} = 0$$

まず $c_i^*$ で偏微分すると,

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} \sum_i \sum_j c_i^* S_{ij} c_j + E \sum_j S_{ij} c_j = \sum_i \sum_j H_{ij} c_j \quad (3)$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} = 0 \quad \text{であるから,} \quad \sum_j (H_{ij} - ES_{ij}) c_j = 0 \quad (4)$$

7

## 前回のポイント(6)

$$\sum_j (H_{ij} - ES_{ij}) c_j = 0 \quad (j=1,2,\dots,n) \quad (5)$$

(5)を永年方程式という. 永年方程式を行列式の形で書くと,

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & \ddots & & \\ & & \ddots & \\ H_{n1} - ES_{n1} & & & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (6)$$

$H_{ij}$ ,  $S_{ij}$ の値が計算できればこの永年方程式を解くことができる.

$$\begin{cases} H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau \\ S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau \end{cases}$$

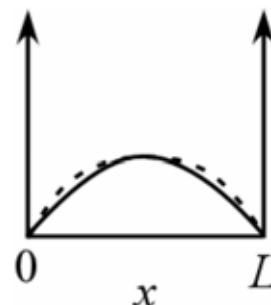
8

## 前回のポイント(7)

[例題] 1次元の箱の中に閉じ込められた粒子の問題において、シュレディンガー方程式を解いて得られる基底状態(最もエネルギーが低い状態)の厳密解は、

$$\Psi_1(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)$$

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$



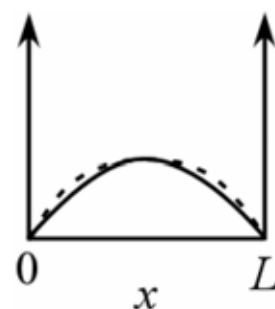
である. 試行関数として2次関数  $\phi_1(x) = c_1 x(x-L)$  を用いて得られるエネルギーが厳密解のエネルギーとどのくらい差があるか求めよ.

9

## 前回のポイント(8)

$$\text{厳密解} \quad \Psi_1(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right), \quad E_1(\text{true}) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

$$\text{試行関数} \quad \phi_1(x) = c_1 x(x-L)$$



[手順1] 試行関数を規格化する.

$$\int_0^L \phi_1^2(x) dx = c_1^2 \int_0^L x^2 (x-L)^2 dx = \frac{c_1^2 L^5}{30} = 1$$

$$\therefore c_1 = \pm \sqrt{\frac{30}{L^5}}$$

10

## 前回のポイント(9)

[手順2] 永年方程式を解く.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad \text{であるから,}$$

$$H_{11} = \int_0^L \phi_1 H \phi_1 dx = c_1^2 \int_0^L x(x-L) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) x(x-L) dx = \frac{5\hbar^2}{mL^2}$$

$$S_{11} = \int_0^L \phi_1^2 dx = 1$$

永年方程式は以下のようになる.

$$H_{11} - ES_{11} = 0$$

$$\frac{5\hbar^2}{mL^2} - E = 0$$

$$\therefore E = \frac{5\hbar^2}{mL^2}$$

11

## 前回のポイント(10)

誤差を求めると,

$$E - E_{1true} = \frac{5\hbar^2}{mL^2} - \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} = \frac{\hbar^2}{mL^2} \left( 5 - \frac{\pi^2}{2} \right)$$

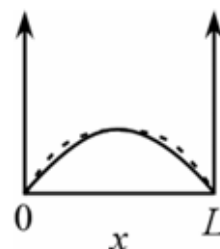
$$\therefore \frac{E - E_{1true}}{E_{1true}} = \frac{2mL^2}{\pi^2\hbar^2} \frac{\hbar^2}{mL^2} \left( 5 - \frac{\pi^2}{2} \right) = \frac{2}{\pi^2} \left( 5 - \frac{\pi^2}{2} \right) = 0.013$$

真の解  $\Psi_1(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)$  エネルギー  $E_1(true) = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$

試行関数  $\phi_1(x) = c_1 x(x-L)$  エネルギー  $E_1(trial) = \frac{5\hbar^2}{mL^2}$

を用いることによって, エネルギーを1.3%過大評価したことになる.

真の波動関数が分からなくても, 真のエネルギー  $E_0$  に非常に近い値  $E[\phi]$  を求めることができる. ここで,  $E[\phi] \geq E_0$  である.



12

## 根拠14・4 二原子分子のLCAO-MOを変分法を用いて決める

二原子分子ABの分子オービタルとして LCAO-MO を用いる.

$$\psi = c_A A + c_B B$$

ここで、AおよびBは、それぞれ原子AおよびBのAOである.

このLCAO-MOを試行関数としてエネルギー $E$ が最小となるように係数 $c_A$ および $c_B$ を選べば良い. ここで、 $\psi$ は規格化されているが、AOであるAとBも規格化されているとする.

この試行関数のエネルギーはハミルトニアン $\hat{H}$ の期待値である.

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int |\Psi|^2 d\tau}$$

p439 13

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int |\Psi|^2 d\tau}$$

$$\begin{aligned} \text{分母} &= \int (c_A A + c_B B)^2 d\tau \\ &= c_A^2 \int A^2 d\tau + c_B^2 \int B^2 d\tau + 2c_A c_B \int AB d\tau \\ &= c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S \end{aligned}$$

ここで、 $S = \int AB d\tau$  は **重なり積分** である.

p439 14

分子

$$\begin{aligned}
&= \int (c_A A + c_B B) \hat{H} (c_A A + c_B B) d\tau \\
&= c_A^2 \int A \hat{H} A d\tau + c_B^2 \int B \hat{H} B d\tau + c_A c_B \int A \hat{H} B d\tau + c_A c_B \int B \hat{H} A d\tau \\
&= c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta
\end{aligned}$$

ここで,

$$\left\{ \begin{array}{ll} \alpha_A = \int A \hat{H} A d\tau, & \text{クーロン積分} \\ \alpha_B = \int B \hat{H} B d\tau, & \text{クーロン積分} \\ \beta = \int A \hat{H} B d\tau = \int B \hat{H} A d\tau & \text{共鳴積分} \\ ( S = \int A B d\tau & \text{重なり積分} ) \end{array} \right.$$

15

したがって, エネルギー期待値 $E$ は,

$$E = \frac{c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S} \quad (27)$$

エネルギー $E$ の極小値は, 係数 $c_A$ および $c_B$ で微分した導関数=0  
から求められる.

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$$

(27)式を書き直すと,

$$E(c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S) = c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta \quad \textcircled{1}$$



①式を $c_A$ で偏微分し,  $\frac{\partial E}{\partial c_A}$  をゼロとする.

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} (c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S) + E(2c_A + 2c_B S) = 2c_A \alpha_A + 2c_B \beta$$

$$E(c_A + c_B S) = c_A \alpha_A + c_B \beta$$

$$c_A(\alpha_A - E) + c_B(\beta - ES) = 0$$

①式を $c_B$ で偏微分し,  $\frac{\partial E}{\partial c_B}$  をゼロとする.

$$\frac{\partial E}{\partial c_B} (c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S) + E(2c_B + 2c_A S) = 2c_B \alpha_B + 2c_A \beta$$

$$E(c_B + c_A S) = c_B \alpha_B + c_A \beta$$

$$c_B(\alpha_B - E) + c_A(\beta - ES) = 0$$

17

したがって, 次の連立方程式(永年方程式)を解けばよい.

$$\begin{cases} c_A(\alpha_A - E) + c_B(\beta - ES) = 0 \\ c_B(\alpha_B - E) + c_A(\beta - ES) = 0 \end{cases} \quad (24)$$

行列の形に書くと,

$$\begin{pmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = 0$$

この方程式が意味のある解を持つためには, 係数である行列式=0でなければならない( $c_A=c_B=0$ は $\psi=0$ となるので無意味である).

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0 \quad (28)$$

展開すると,

$$(\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - (\beta - ES)^2 = 0$$

## 例題14・4 永年方程式の根を求めること

式(28)を解くことにより, 等核二原子分子の結合オービタルと反結合オービタルのエネルギー $E$ を求めることができる. 等核二原子分子であるので,  $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$ と書くことができる.

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = (\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$$

$$(\alpha - E)(\alpha - E) - (\beta - ES)^2 = 0$$

$$\alpha^2 - 2\alpha E + E^2 - \beta^2 - E^2 S^2 = 0$$

$$(1 - S^2)E^2 - 2(\alpha - \beta S)E + \alpha^2 - \beta^2 = 0$$

$$E_{\pm} = \frac{\alpha - \beta S \pm \sqrt{(\alpha - \beta S)^2 - (1 - S^2)(\alpha^2 - \beta^2)}}{1 - S^2}$$

$$= \frac{\alpha - \beta S \pm (\beta - \alpha S)}{1 - S^2} = \frac{\alpha(1 \mp S) \pm \beta(1 \mp S)}{(1 - S)(1 + S)} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

ふつう,  $\beta < 0$   
であるから,  
 $E_+ < E_-$ である.

p440-441 19

一次結合の係数 $C_i$ の値を求めるには, 永年方程式から求めた2つのエネルギー $E_{\pm}$ を用いて永年方程式を解く.

低い方のエネルギー  $E_-$  → 結合分子オービタルの係数  $C_i$

高い方のエネルギー  $E_+$  → 反結合オービタルの係数  $C_i^*$

永年方程式からは係数の比を求める式しか得られないので, 各々の値を決めるためにはもう1つの式が必要である.

この式を得るには, 最良の波動関数も規格化されていなければならないという条件を課す. この条件は, この計算の最終段階で,

$$\int \Psi^2 d\tau = c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S = 1$$

が成り立たなければならない, ということである.

p441 20

(d)二つの簡単な場合

(d-1)等核二原子分子ならば  $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$  とすると,

$$(\alpha - E)(\alpha - E) - (\beta - ES)^2 = 0$$

$$\alpha^2 - 2\alpha E + E^2 - \beta^2 - E^2 S^2 = 0$$

$$(1 - S^2)E^2 - 2(\alpha - \beta S)E + \alpha^2 - \beta^2 = 0$$

$$\therefore E = \frac{\alpha - \beta S \pm \sqrt{(\alpha - \beta S)^2 - (1 - S^2)(\alpha^2 - \beta^2)}}{1 - S^2}$$

$$= \frac{\alpha - \beta S \pm (\beta - \alpha S)}{1 - S^2}$$

$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

ふつう,  $\beta < 0$ であるから,  $E_+ < E_-$ である.

p441 21

結合性オービタル( $E_+$ )では,

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$$

$$c_A \left( \alpha - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \right) + c_B \left( \beta - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \cdot S \right) = 0$$

$$\frac{c_A \alpha (1 + S) - c_A (\alpha + \beta) + c_B \beta (1 + S) - c_B (\alpha + \beta) S}{1 + S} = 0$$

$$c_A \alpha (1 + S) - c_A (\alpha + \beta) + c_B \beta (1 + S) - c_B (\alpha + \beta) S = 0$$

$$c_A S \alpha - c_B S \alpha + c_A \beta + c_B \beta = 0$$

$$(S \alpha - \beta) c_A + (\beta - S \alpha) c_B = 0$$

$$\therefore \frac{c_A}{c_B} = 1$$

永年方程式

6月5日

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

p441 22

反結合性オービタル( $E_-$ )では,

### 永年方程式

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

$$E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

$$c_A \left( \alpha - \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \right) + c_B \left( \beta - \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \cdot S \right) = 0$$

$$\frac{c_A \alpha (1 - S) - c_A (\alpha - \beta) + c_B \beta (1 - S) - c_B (\alpha - \beta) S}{1 - S} = 0$$

$$c_A \alpha (1 - S) - c_A (\alpha - \beta) + c_B \beta (1 - S) - c_B (\alpha - \beta) S = 0$$

$$c_A S \alpha + c_B S \alpha - c_A \beta - c_B \beta = 0$$

$$(S \alpha - \beta) c_A - (\beta - S \alpha) c_B = 0$$

$$\therefore \frac{c_A}{c_B} = -1$$

$$\begin{cases} \Psi_+ = c_A(A + B), & E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \\ \Psi_- = c_A(A - B), & E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \end{cases}$$

規格化を行うと,

$$\begin{aligned} \int \Psi_+^2 d\tau &= c_A^2 \int A^2 d\tau + c_A^2 \int B^2 d\tau + 2c_A^2 \int AB d\tau \\ &= 2c_A^2 + 2c_A^2 S \\ &= 1 \end{aligned}$$

$$\therefore c_A = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$$

$$\begin{aligned} \int \Psi_-^2 d\tau &= c_A^2 \int A^2 d\tau + c_A^2 \int B^2 d\tau - 2c_A^2 \int AB d\tau \\ &= 2c_A^2 - 2c_A^2 S \\ &= 1 \end{aligned}$$

$$\therefore c_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

したがって、

$$\begin{cases} \Psi_+ = \frac{A+B}{\sqrt{2(1+S)}}, & E_+ = \frac{\alpha+\beta}{1+S} \\ \Psi_- = \frac{A-B}{\sqrt{2(1-S)}}, & E_- = \frac{\alpha-\beta}{1-S} \end{cases}$$

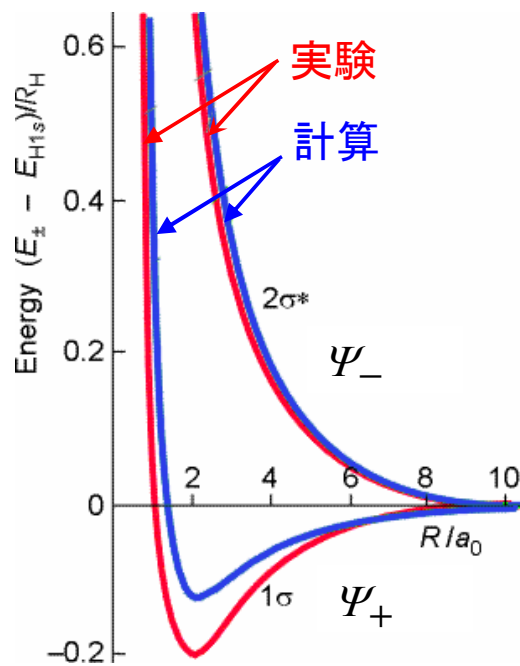
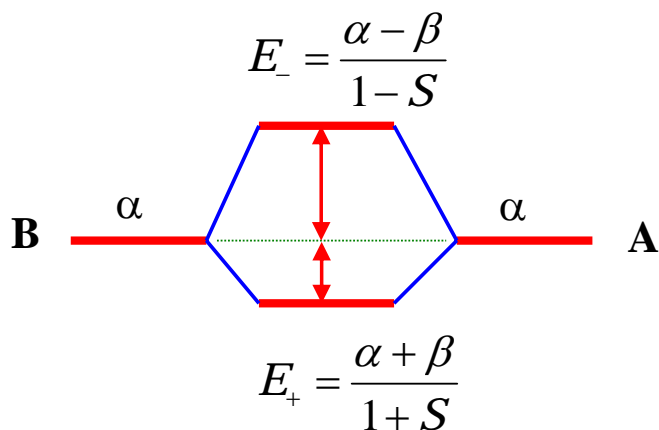


図14・18 水素分子イオンの分子ポテンシャルエネルギー曲線の計算結果と実験結果

25

(d-2)異核二原子分子の場合、

永年方程式

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = (\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - (\beta - ES)^2 = 0$$

重なり積分 $S=0$ とすると、

$$\begin{aligned} \begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta \\ \beta & \alpha_B - E \end{vmatrix} &= (\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - \beta^2 \\ &= E^2 - (\alpha_A + \alpha_B)E + \alpha_A\alpha_B - \beta^2 \\ &= 0 \end{aligned}$$

(d-1)と同様にして,

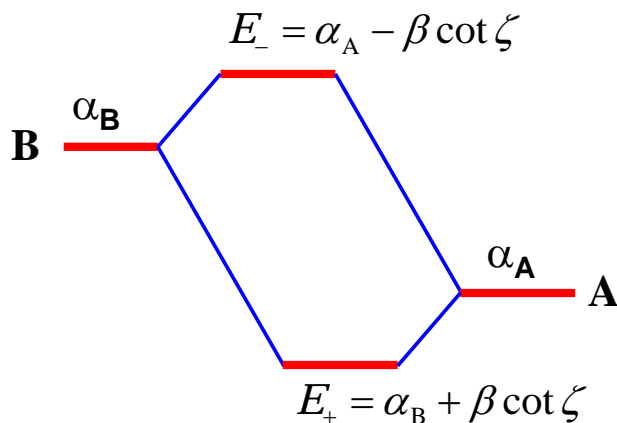
$$\begin{cases} \Psi_+ = A \cos \zeta + B \sin \zeta, & E_+ = \alpha_B + \beta \cot \zeta \\ \Psi_- = -A \sin \zeta + B \cos \zeta, & E_- = \alpha_A - \beta \cot \zeta \end{cases} \quad (33)$$

ここで,

$$\zeta = \frac{1}{2} \arctan \frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A} \quad (32)$$

$$2\zeta = \arctan \frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A}$$

$$\tan(2\zeta) = \frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A}$$



p442 27

$|\alpha_B - \alpha_A| \gg 2|\beta|$ , すなわち2つのオービタルのエネルギー差が非常に大きいとき,

$$\tan(2\zeta) = \frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A} \ll 1$$

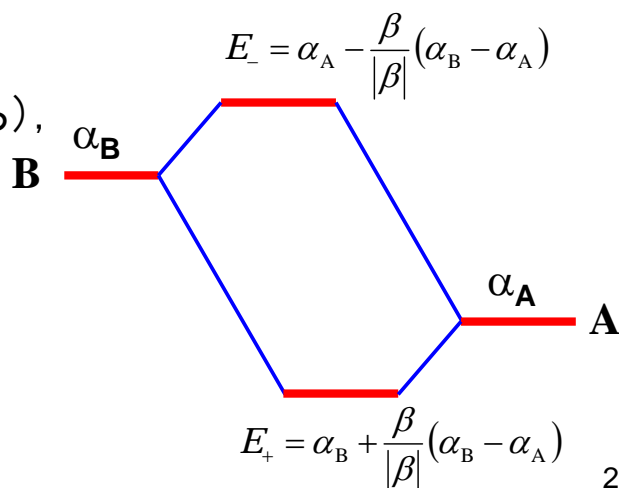
$x \ll 1$ のとき,  $\tan x \cong x$ であることを使うと,

$$\zeta \approx \frac{|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A}$$

と書ける. したがって ( $\tan x \approx x$ であるから),

$$\tan \zeta \approx \frac{|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A}$$

$$\therefore \cot \zeta = \frac{1}{\tan \zeta} \approx \frac{\alpha_B - \alpha_A}{|\beta|}$$

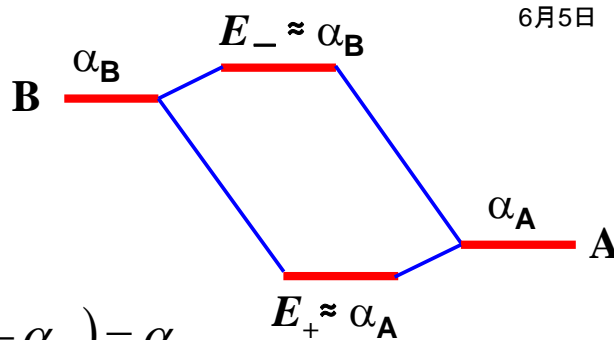


28

$\beta < 0$ であるから,  $\frac{\beta}{|\beta|} = -1$

したがって,

$$\left\{ \begin{array}{l} E_+ = \alpha_B + \frac{\beta}{|\beta|}(\alpha_B - \alpha_A) \approx \alpha_B - (\alpha_B - \alpha_A) = \alpha_A \\ E_- = \alpha_A - \frac{\beta}{|\beta|}(\alpha_B - \alpha_A) \approx \alpha_A + (\alpha_B - \alpha_A) = \alpha_B \end{array} \right.$$



このように, エネルギー差が大きいときには, 分子オービタルは原子オービタルと少ししか違わない. したがって, 結合効果や反結合効果はいずれも小さいと考えてよい.

つまり, 結合と反結合の効果が最大になるのは, 寄与する2つのオービタルが非常に似たエネルギーを持つときである.

p442 29

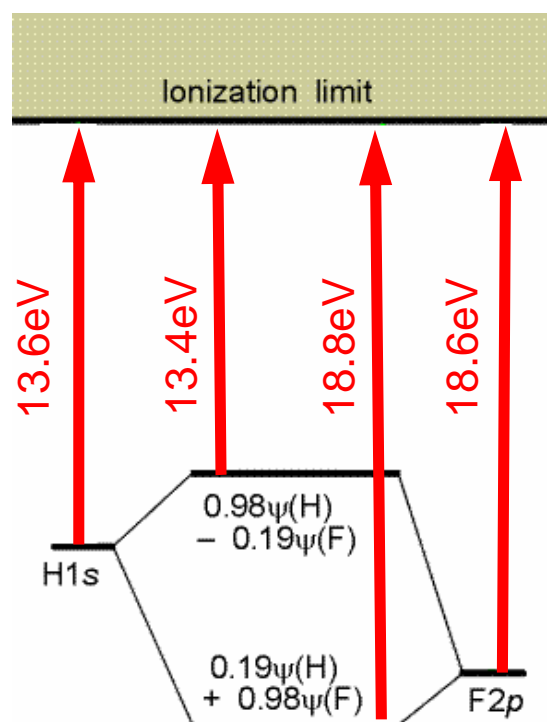
(33)式は次のようになる.

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_+ = A, \quad E_+ = \alpha_A \\ \Psi_- = B, \quad E_- = \alpha_B \end{array} \right.$$

エネルギー差が大きいとき, 分子オービタルはそれぞれの原子オービタルとほとんど同じである.

HFの場合, 近似的に次のように表わせる.

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_+ \approx \Psi(F_{2p}), \quad E_+ \approx E(F_{2p}) \\ \Psi_- \approx \Psi(H_{1s}), \quad E_- \approx E(H_{1s}) \end{array} \right.$$



p442 30

## 例題14・5 HFの分子オービタル

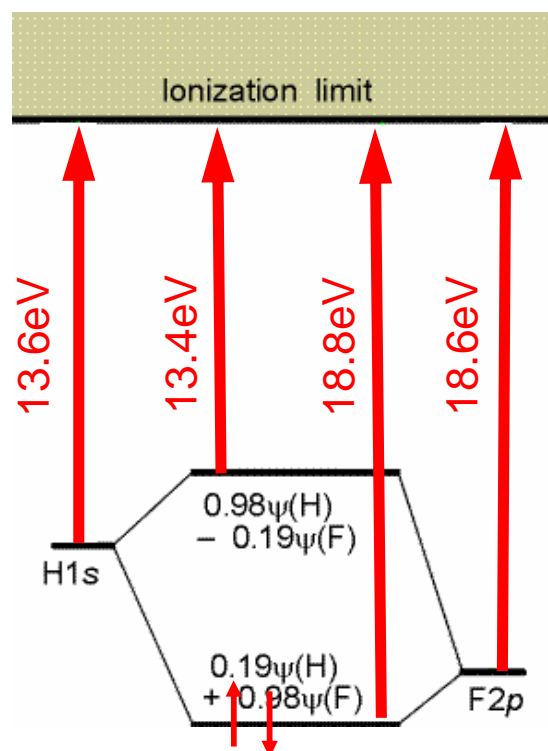
$\alpha_H = -13.6\text{eV}$ ,  $\alpha_F = -18.6\text{eV}$ とすると,  
 $\beta = -1.0\text{eV}$ のとき

$$\tan(2\zeta) = \frac{2|\beta|}{\alpha_F - \alpha_H} = \frac{2.0}{-18.6 + 13.6} = 0.40$$

したがって,  $2\zeta = \tan^{-1} 0.40 = 21.8^\circ$

(33)式に代入すると

$$\begin{cases} E_+ = -18.8\text{eV}, & \Psi_+ = 0.19\Psi_H + 0.98\Psi_F \\ E_- = -13.4\text{eV}, & \Psi_- = 0.98\Psi_H - 0.19\Psi_F \end{cases}$$



結合オービタルにある2個の電子はほとんど $\psi$  (F2p)に見出される  
 つまり, H-Fの結合は, ほぼイオン結合 ( $\text{H}^+ : \text{F}^-$ )と考えると良い.

31

6月5日, 番号, 氏名

(1) 自習問題14・6 Clのイオン化エネルギーは13.1eVである. HCl分子における $\sigma$ オービタルの形とエネルギーを求めよ.

[解答]

$$E_- = -12.3\text{eV}, \quad \psi_- = -0.62\psi_H + 0.79\psi_{\text{Cl}}$$

$$E_+ = -14.4\text{eV}, \quad \psi_+ = 0.79\psi_H + 0.62\psi_{\text{Cl}}$$

[ヒント]

$\alpha_{\text{Cl}} = -13.1\text{eV}$ ,  $\alpha_H = -13.6\text{eV}$ ,  $\beta = -1.0\text{eV}$ とすると,  $\tan^{-1} 4.0 = 76.0^\circ$ であり

(32)式を用いると,  $\zeta = 38.0^\circ$ ,  $\cos \zeta = 0.79$ ,  $\sin \zeta = 0.62$  となる.

(2)質問, 感想, 意見など.