

基礎量子化学

2011年4月～8月

6月3日 第7回

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.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

教科書:

アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

10章 原子構造と原子スペクトル

11章 分子構造

11章 分子構造

分子軌道法

11・5 異核二原子分子

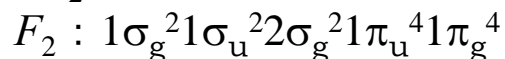
1

5月20日, 学生番号, 氏名

(1) 自習問題11・4

F_2 と F_2^+ のどちらの方が解離エネルギーが大きいと予想されるか.

[ヒント] F_2 の基底状態の電子配置は次の通りで, 結合次数 $b=1$ である.



(2) 変分原理とは何か, 簡単に説明せよ.

(3) 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.

(4) 直接法のうち, リッツの方法について簡単に説明せよ.

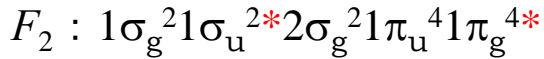
(5) 本日の授業内容についての質問, 意見, 感想, 苦情, 改善提案などを書いてください.

2

(1) 自習問題11・4

F_2 と F_2^+ のどちらの方が解離エネルギーが大きいと予想されるか。

[ヒント] F_2 の基底状態の電子配置は次の通りで、結合次数 $b=1$ である。



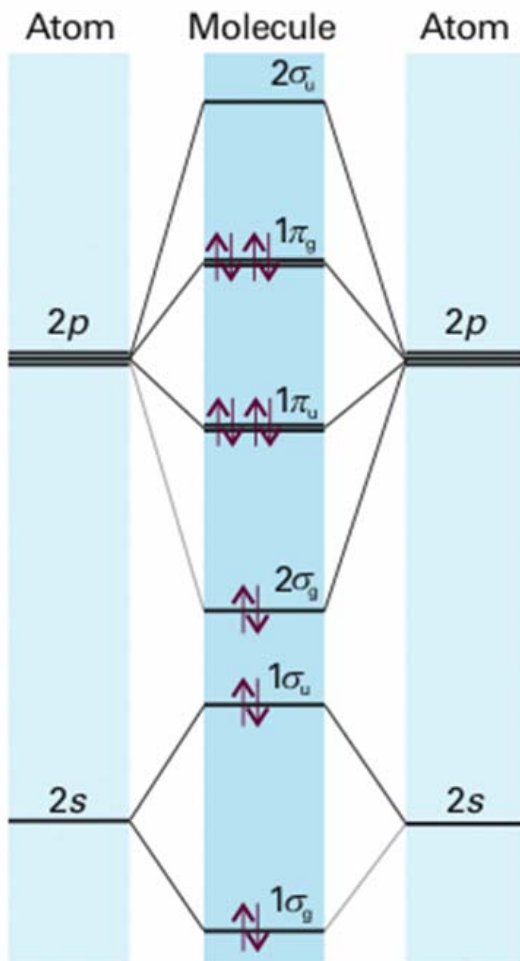
結合次数は次のようになる。

$$F_2 : (8-6)/2=1$$

$$F_2^+ : (8-5)/2=1.5$$

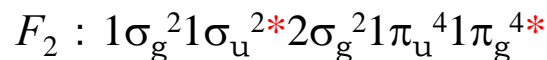
F_2^+ の方が結合次数が大きいので大きな解離エネルギーを持つと予想される。反結合性分子オービタルの電子数が少ないほど結合次数が大きく、解離エネルギーも大きい。

3



等核二原子分子 F_2 の分子オービタルエネルギー準位図

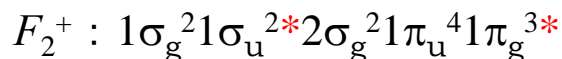
基底状態の電子配置は反結合性分子オービタルに*を付けると



$n=8$, $n^*=6$ であるから、

$$\text{結合次数 } b=(8-6)/2=1$$

であり、一重結合となる。一方、 F_2^+ では



$n=8$, $n^*=5$ であるから、

$$\text{結合次数 } b=(8-5)/2=1.5$$

であり、1.5重結合となる。

4

(2)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.

(3)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.

(4)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.

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.

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.

7

APR10

2011年度 授業内容

1. 水素型原子の構造とスペクトル
2. 原子オービタルとそのエネルギー
3. スペクトル遷移と選択律
4. 多電子原子の構造
5. 一重項状態と三重項状態
6. ボルン・オッペンハイマー近似
7. 原子価結合法
8. 水素分子
9. 等核二原子分子
10. 異核二原子分子・多原子分子
11. 混成オービタル
12. 分子軌道法
13. 変分原理
14. ヒュッケル分子軌道法(1)
15. ヒュッケル分子軌道法(2)

8

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。

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

エネルギー E の期待値を求めると、

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} = \frac{\int (c_1\phi_1 + \cdots)^* \hat{H} (c_1\phi_1 + \cdots) d\tau}{\int (c_1\phi_1 + \cdots)^* (c_1\phi_1 + \cdots) d\tau}$$
$$= \frac{\sum_i \sum_j c_i^* H_{ij} c_j}{\sum_i \sum_j c_i^* S_{ij} c_j} \quad (2) \quad \text{ここで, } \begin{cases} H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau \\ S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau \end{cases}$$

9

(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、

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

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

10

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

(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。

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

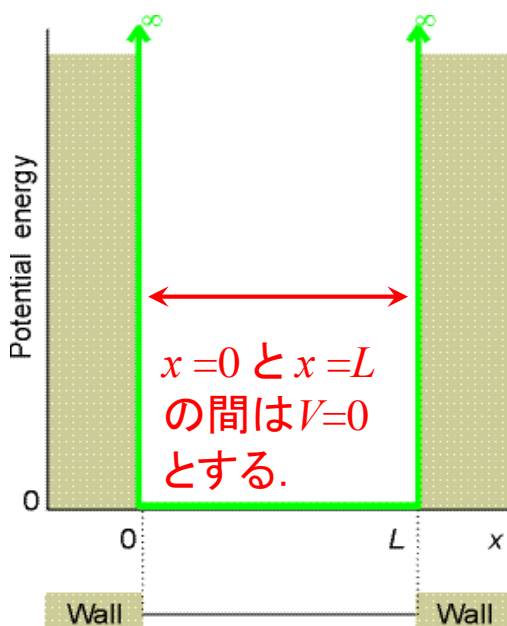
11

9・1 箱の中の粒子

復習

287

図9・1のようなポテンシャルにしたがう自由粒子、すなわち1次元の箱の中の粒子の問題を量子力学的に取り扱う。



質量 m の粒子は、 $x=0$ と $x=L$ にある2つの無限の高さを持つ壁の間に閉じ込められている。簡単のために、この間のポテンシャルエネルギーはゼロとする。

図9・1 通り抜けることができない壁のある、1次元領域にある粒子。 $x=0$ と $x=L$ の間でポテンシャルエネルギーはゼロとする。

12

(a)許される解

復習

壁の間の領域でポテンシャルエネルギーはゼロであるので、シュレディンガー方程式は「自由粒子」のものと同じになり、一般解も同じである。

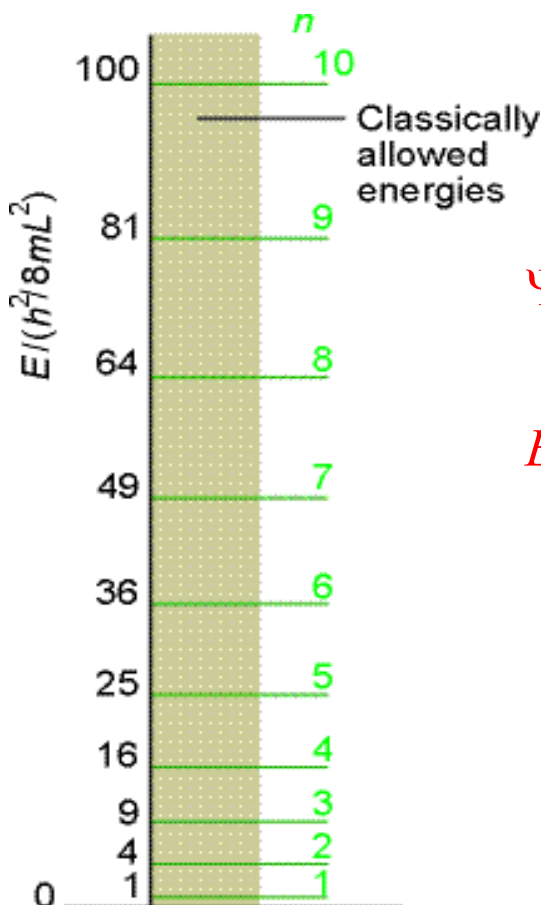
ハミルトニアン

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

シュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi$$

復習



$$\Psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n = 1, 2, \dots$$

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

図9・2 箱の中の粒子に対して許されるエネルギー準位。エネルギー準位がn²の形で増加するから、準位間隔が量子数の増加とともに増加することに注意せよ。

(d) 解の性質

波動関数 ψ_n は、

(1) 定在波である。 → 量子化

(2) $n-1$ 個の節(node)を持つ

(3) ゼロ点エネルギー $E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$ を持つ

(粒子のとり得る最低エネルギーはゼロではない)

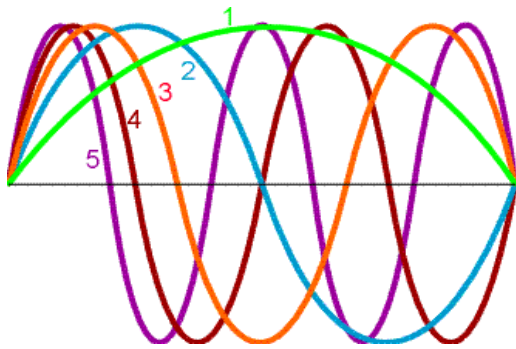


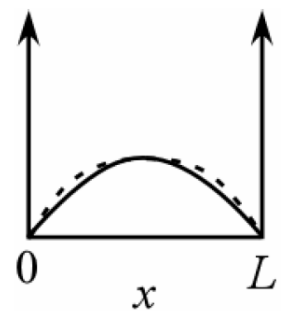
図9・3 箱の中の粒子の最初の5つの規格化した波動関数の例。各波動関数は定在波である。

15

[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、

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

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

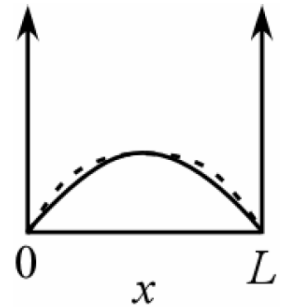


である。試行関数として2次関数 $\phi_1(x) = c_1 x(x-L)$ を用いて得られるエネルギーが厳密解のエネルギーとどのくらい差があるか求めよ。

16

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

試行関数 $\phi_1(x) = c_1 x(x-L)$



[手順1] 試行関数を規格化する.

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

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

17

[手順2] 永年方程式を解く.

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

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

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

永年方程式は以下のようなになる.

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

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

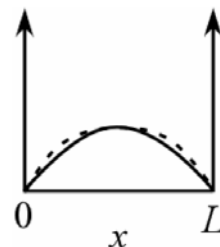
$$\therefore E = \frac{5\hbar^2}{mL^2}$$

18

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

試行関数 $\phi_1(x) = c_1 x(x-L)$

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.

19

変分原理

$$E[\phi] \geq E_0$$

任意の関数 ϕ を用いてエネルギー期待値 $E[\phi]$ を計算すると, 必ず基底状態エネルギー E_0 よりも, 大きいか等しい.

したがって, パラメータを含む関数 ϕ を用いて, $\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle$ を計算し, 最小値をとる条件でパラメータを決めれば良い. 試行関数として, 積分の計算が解析的に行える関数 ϕ を用いるのが望ましい.

20

[変分法の証明]

系のハミルトニアンを \mathcal{H} とし、その固有値を E_n 、固有関数を ψ_n とする。
ハミルトニアン \mathcal{H} の固有関数 ψ_n は完全系 $\{\psi_n\}$ を作るので、任意の規格化された関数 ϕ は、この固有関数の線形結合で表すことができる。

$$\phi = \sum_n c_n \psi_n \quad \text{①}$$

21

任意の規格化された関数 ϕ を、この関数系 $\{\psi_n\}$ の線形結合で表す。

$$\begin{aligned} \int \phi^* \phi d\tau &= \int \left(\sum_n c_n^* \psi_n^* \right) \left(\sum_m c_m \psi_m \right) d\tau \\ &= \sum_{n,m} c_n^* c_m \int \psi_n^* \psi_m d\tau \\ &= \sum_{n,m} c_n^* c_m \delta_{nm} \\ &= \sum_n c_n^* c_n \\ &= \sum_n |c_n|^2 \\ &= 1 \end{aligned}$$

クロネッカーのデルタ記号

$$\delta_{nm} = \begin{cases} 0 & \text{for } n \neq m \\ 1 & \text{for } n = m \end{cases}$$

②

22

完全系とは？

正確な定義は数学のテキストに譲るとして、大雑把にいうと、次のような規格直交関数系 $\phi_n(x)$ があるとき、

$$\{\phi_0(x), \phi_1(x), \phi_2(x), \dots, \phi_n(x)\}, \quad \int \phi_n^*(x) \phi_m(x) d\tau = \delta_{nm}$$

任意の関数 $f(x)$ をこの関数系 $\phi_n(x)$ の無限級数で展開できるならば、この関数系 $\phi_n(x)$ を完全系という。

$$\begin{aligned} f(x) &= a_0 \phi_0(x) + a_1 \phi_1(x) + a_2 \phi_2(x) + \dots + a_n \phi_n(x) + \dots \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} a_n \phi_n(x) \end{aligned}$$

完全直交関数系の例としては、任意の波形のフーリエ級数による展開などがある。

この関数 ϕ に対して、そのエネルギー期待値を $E[\phi]$ とする。

$$E[\phi] = \frac{\langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle \quad \textcircled{3}$$

①を③に代入する。

$$E[\phi] = \int \left(\sum_n c_n^* \psi_n^* \right) \mathcal{H} \left(\sum_m c_m \psi_m \right) d\tau \quad \textcircled{4}$$

ψ_n は系のハミルトニアン \mathcal{H} の固有関数であるからシュレディンガー方程式を満足する。

$$\mathcal{H} \psi_n = E_n \psi_n \quad \textcircled{5}$$

⑤を④に代入する.

$$\begin{aligned} E[\phi] &= \int \left(\sum_n c_n^* \psi_n^* \right) \mathcal{H} \left(\sum_m c_m \psi_m \right) d\tau && \boxed{\mathcal{H}\psi_n = E\psi_n} \\ &= \int \left(\sum_n c_n^* \psi_n^* \right) \left(\sum_m c_m E_m \psi_m \right) d\tau \\ &= \sum_{n,m} c_n^* c_m E_m \int \psi_n^* \psi_m d\tau \\ &= \sum_{n,m} c_n^* c_m E_m \delta_{nm} && \boxed{\delta_{nm} = \begin{cases} 0 & \text{for } n \neq m \\ 1 & \text{for } n = m \end{cases}} \\ &= \sum_n c_n^* c_n E_n \\ &= \sum_n |c_n|^2 E_n && \textcircled{6} \end{aligned}$$

25

⑥の両辺から E_0 を引く.

$$\begin{aligned} E[\phi] - E_0 &= \sum_n |c_n|^2 E_n - E_0 && \textcircled{2}\text{式から, } \sum_n |c_n|^2 = 1 \\ &= \sum_n |c_n|^2 E_n - \sum_n |c_n|^2 E_0 \\ &= \sum_n |c_n|^2 (E_n - E_0) && \textcircled{7} \end{aligned}$$

ここで, E_0 は基底状態のエネルギーである. そして, E_n は励起状態のエネルギーであるから, $E_n > E_0$ である. したがって,

$$E[\phi] - E_0 \geq 0$$

したがって,

$$\boxed{E[\phi] \geq E_0}$$

26

変分原理

$$E[\phi] \geq E_0$$

任意の関数 ϕ を用いてエネルギー期待値 $E[\phi]$ を計算すると、必ず基底状態エネルギー E_0 よりも、大きいか等しい。

したがって、パラメータを含む関数 ϕ を用いて、 $\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle$ を計算し、最小値をとる条件でパラメータを決めれば良い。試行関数として、積分の微分が解析的に行える関数 ϕ を用いるのが望ましい。

27

400

根拠11・3 変分原理を異核二原子分子に当てはめること

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、 ψ 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。

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

28

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

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

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

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,

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

したがって、エネルギー期待値 E は、

$$E = \frac{c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S} \quad (11 \cdot 28)$$

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、

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

31

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

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

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

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

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

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

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

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

32

したがって、次の連立方程式(永年方程式)を解けばよい。

$$\begin{cases} c_A(\alpha_A - E) + c_B(\beta - ES) = 0 \\ c_B(\alpha_B - E) + c_A(\beta - ES) = 0 \end{cases} \quad (11 \cdot 25)$$

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)。

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0 \quad (11 \cdot 29)$$

展開すると、

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

数値例11・2 変分原理の応用(1)

式(11・29)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。

数値例11・2 変分原理の応用(1)

[別解1]

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

$$(\alpha - E) = \pm(\beta - ES)$$

$$E - \alpha \pm (\beta - ES) = 0$$

$$E(1 \mp S) = \alpha \mp \beta$$

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

[別解2]

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

各要素を $\beta - ES$ で割り $\frac{\alpha - E}{\beta - ES} \equiv x$ とおく.

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

$$\therefore x = \pm 1$$

$$\frac{\alpha - E}{\beta - ES} = \pm 1$$

$$\alpha - E = \pm \beta \mp ES$$

$$E \mp ES = \alpha \mp \beta$$

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

35

[別解3]

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

$$\{(\alpha - E) + (\beta - ES)\}\{(\alpha - E) - (\beta - ES)\} = 0$$

$$(1)(\alpha - E) + (\beta - ES) = 0$$

$$E(1 + S) = \alpha + \beta$$

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

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

$$E(1 - S) = \alpha - \beta$$

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

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

36

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。

37

数値例11・3 変分原理の応用(2)

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。

38

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

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

39

反結合性オービタル(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

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

40

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

規格化を行うと,

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

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

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

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

41

したがって,

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

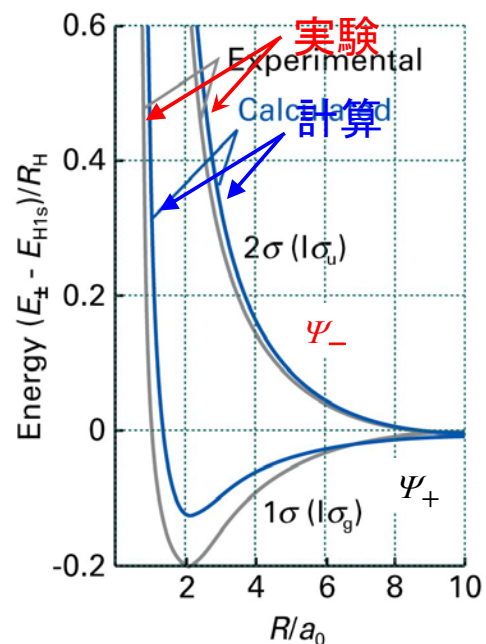
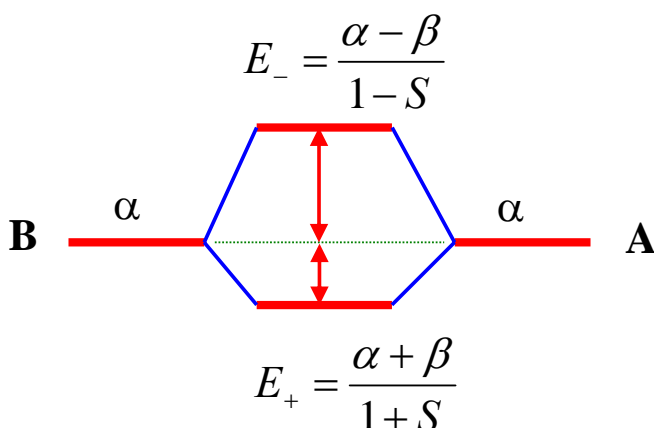


Figure 11-16
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図11・16 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

42

(d)二つの簡単な場合

(1)等核二原子分子の場合, 数値例11・3に示したとおりである.

(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, (等核二原子分子のときは $\alpha_A=\alpha_B=\alpha$ とした)

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

43

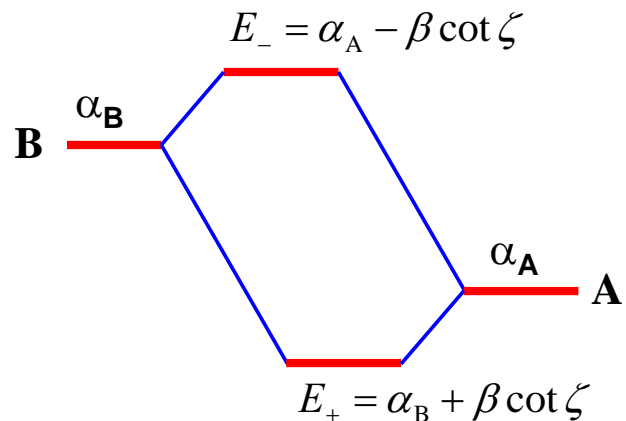
$$\begin{cases} \Psi_+ = A \cos \zeta + B \sin \zeta, & E_+ = \alpha_B + \beta \cot \zeta \\ \Psi_- = -A \sin \zeta + B \cos \zeta, & E_- = \alpha_A - \beta \cot \zeta \end{cases} \quad (11 \cdot 34)$$

ここで,

$$\zeta = \frac{1}{2} \arctan \frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A}$$

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

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



$|\alpha_B - \alpha_A| \gg 2|\beta|$, 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,

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

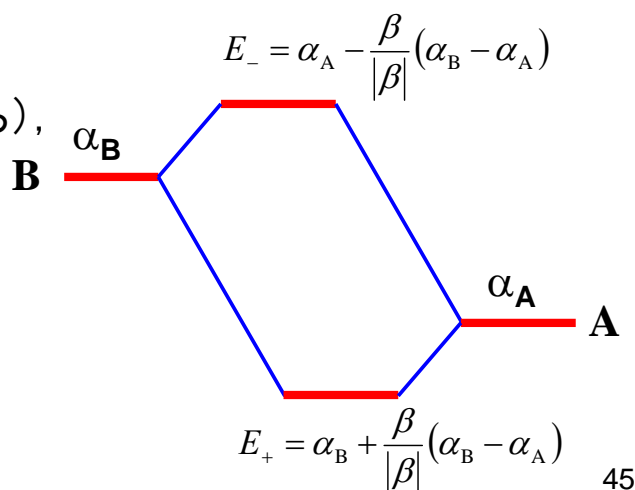
$x \ll 1$ のとき, $\tan x \cong x$ であることを使うと,

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

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

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

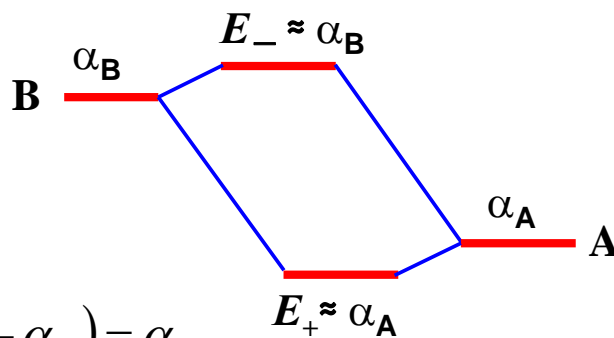
$$\therefore \cot \zeta = \frac{1}{\tan \zeta} \approx \frac{\alpha_B - \alpha_A}{|\beta|}$$



根拠11・4 結合性と反結合性の効果

ふつう $\beta < 0$ 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.

(11・34)式は次のようになる。

$$\begin{cases} \Psi_+ = A, & E_+ = \alpha_A \\ \Psi_- = B, & E_- = \alpha_B \end{cases}$$

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。

$$\begin{cases} \Psi_+ \approx \Psi(\text{F}_{2p}), & E_+ \approx E(\text{F}_{2p}) \\ \Psi_- \approx \Psi(\text{H}_{1s}), & E_- \approx E(\text{H}_{1s}) \end{cases}$$

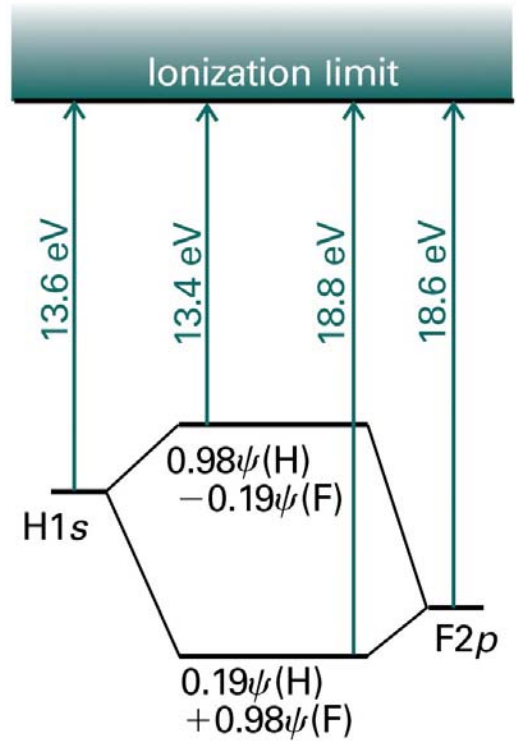


Figure 11-36
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図11・36 HFの分子オービタル

例題11・3 HFの分子オービタル

$\alpha_{\text{H}} = -13.6\text{eV}$, $\alpha_{\text{F}_{2p}} = -17.4\text{eV}$ とすると,
 $\beta = -1.0\text{eV}$ のとき

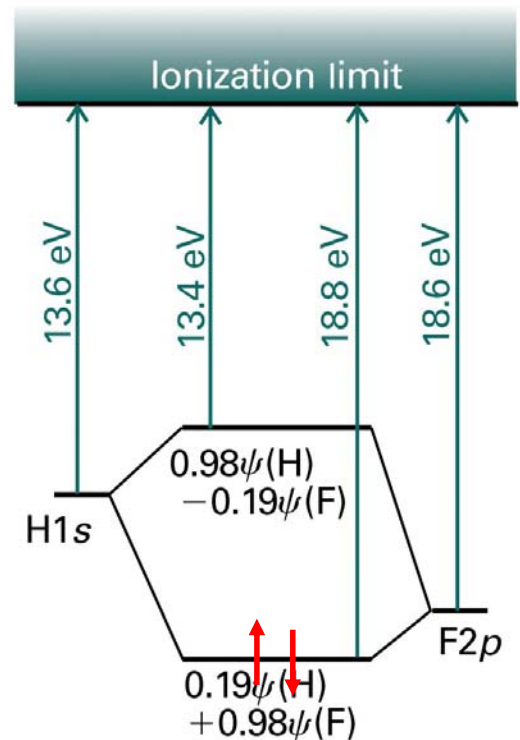
$$\begin{aligned} \tan(2\zeta) &= \frac{2|\beta|}{\alpha_{\text{F}} - \alpha_{\text{H}}} = \frac{2.0}{-17.4 + 13.6} \\ &= 0.53 \end{aligned}$$

したがって, $2\zeta = \tan^{-1} 0.53 = 27.9^\circ$

(34)式に代入すると

$$\begin{cases} E_+ = -17.6\text{eV}, & \Psi_+ = 0.24\chi_{\text{H}} + 0.97\chi_{\text{F}} \\ E_- = -13.4\text{eV}, & \Psi_- = 0.97\chi_{\text{H}} - 0.24\chi_{\text{F}} \end{cases}$$

(第8版では $\alpha_{\text{F}_{2p}}$ の値が図11・36と違っている。第9版は同じ) Figure 11-36
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula



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

6月3日, 番号, 氏名

(1) 自習問題11・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 σ オービタルのエネルギーを求めよ.

[解答]

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

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

[ヒント] $S=0$ とする.

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

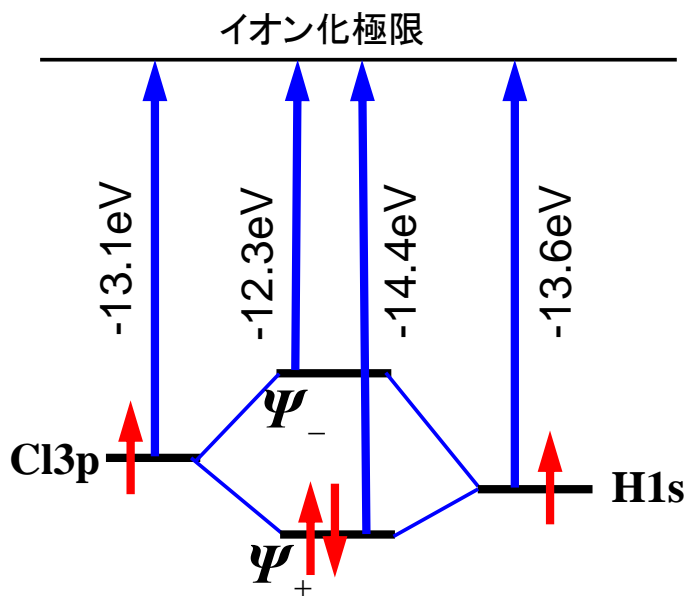
$\zeta = 38.0^\circ$, $\cos \zeta = 0.79$, $\sin \zeta = 0.62$, $\cot \zeta = 1.28$ となる.

(第8版の解答は誤りと思われる. 第9版では E は求めている.)

(2) 質問, 感想, 意見など.

6月5日 自習問題11・6 Clのイオン化エネルギーは13.1eVである.
HCl分子におけるシグマオービタルのエネルギーを求めよ.

$$\begin{cases} \Psi_+ = 0.79\Psi_H + 0.62\Psi_{Cl}, & E_+ = -13.1 - 1.28 = -14.4\text{eV} \\ \Psi_- = -0.62\Psi_H + 0.79\Psi_{Cl}, & E_- = -13.6 + 1.28 = -12.3\text{eV} \end{cases}$$



HClの場合, H1sとCl3pのエネルギー準位がほぼ等しいので, 分子オービタルへの寄与がほぼ等しい. したがって, HClはほぼ共有結合であるといえる.