

5月23日 第7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

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

5月17日のポイント

(1) 変分原理とは何か.

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.

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, レーリー・リッツの方法とはどんな方法か.

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

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

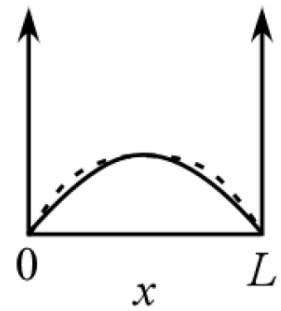
とおく方法をリッツの方法という.

2

[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、

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

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



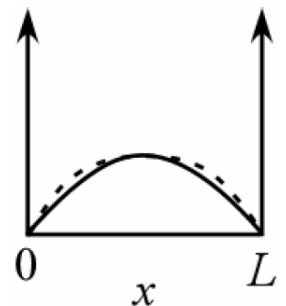
である. 試行関数として2次関数 $\phi_1(x) = c_1 x(x-L)$ を用いて得られるエネルギーが厳密解のエネルギーとどのくらい差があるか求めよ.

これは、真の波動関数が分からないときに、境界条件を満たす任意の波動関数を用いてエネルギー計算しても良いか?、という問題である.

3

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.

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

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

4

[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1行1列となり, 以下のように簡単な形で書ける.

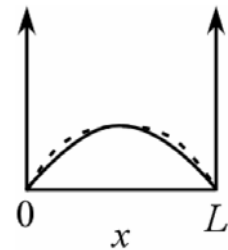
$$H_{11} - ES_{11} = 0$$

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

5

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.

6

[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。

$$\mathcal{H}\psi_n = E_n\psi_n \quad \textcircled{1}$$

$$\phi = \sum_n c_n \psi_n \quad \textcircled{2}$$

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。

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。

$$\begin{aligned}
 \int \phi^* \phi d\tau &= \int \left(\sum_n c_n^* \psi_n^* \right) \left(\sum_m c_m \psi_m \right) d\tau \\
 &= \sum_{n,m} c_n^* c_m \int \psi_n^* \psi_m d\tau \\
 &= \sum_{n,m} c_n^* c_m \delta_{nm} \\
 &= \sum_n c_n^* c_n \\
 &= \sum_n |c_n|^2 \\
 &= 1 \quad (\phi \text{ は規格化されているので } 1 \text{ になる}) \quad \textcircled{3}
 \end{aligned}$$

クロネッカーのデルタ記号

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

9

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。

$$E[\phi] = \frac{\langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle \quad \textcircled{4}$$

②を④に代入する。

$$E[\phi] = \int \left(\sum_n c_n^* \psi_n^* \right) \mathcal{H} \left(\sum_m c_m \psi_m \right) d\tau \quad \textcircled{5}$$

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。

$$\mathcal{H} \psi_n = E_n \psi_n \quad \textcircled{6}$$

10

⑥を⑤に代入する.

$$\begin{aligned} E[\phi] &= \int \left(\sum_n c_n^* \psi_n^* \right) \mathcal{H} \left(\sum_m c_m \psi_m \right) d\tau && \boxed{\mathcal{H}\psi_n = E\psi_n} \\ &= \int \left(\sum_n c_n^* \psi_n^* \right) \left(\sum_m c_m E_m \psi_m \right) d\tau \\ &= \sum_{n,m} c_n^* c_m E_m \int \psi_n^* \psi_m d\tau \\ &= \sum_{n,m} c_n^* c_m E_m \delta_{nm} && \boxed{\delta_{nm} = \begin{cases} 0 & \text{for } n \neq m \\ 1 & \text{for } n = m \end{cases}} \\ &= \sum_n c_n^* c_n E_n \\ &= \sum_n |c_n|^2 E_n && \textcircled{7} \end{aligned}$$

11

⑦の両辺から E_0 を引く.

$$\begin{aligned} E[\phi] - E_0 &= \sum_n |c_n|^2 E_n - E_0 && \textcircled{3} \text{式から, } \sum_n |c_n|^2 = 1 \\ &= \sum_n |c_n|^2 E_n - \sum_n |c_n|^2 E_0 \\ &= \sum_n |c_n|^2 (E_n - E_0) && \textcircled{8} \end{aligned}$$

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,

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

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.

12

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 $\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle$ の計算が解析的に行える関数 ϕ を用いるのが望ましい。

13

2014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. ボルン・オッペンハイマー近似
6. 原子価結合法
7. 水素分子
8. 等核二原子分子・変分法
9. 多原子分子
10. 混成オービタル
11. 分子軌道法
12. 水素分子イオン
13. ヒュッケル分子軌道法(1)
14. ヒュッケル分子軌道法(2)
15. ヒュッケル分子軌道法(3)

14

分子オービタルをLCAO-MOで表す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。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。

15

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、

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

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

16

(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,

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

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

17

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

(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いて, エネルギー固有値を得ることができる.

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

18

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.

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

19

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

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

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,

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

21

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、

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

22

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.

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

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

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

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,

$$\begin{pmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = 0 \quad \text{永年方程式} \\ \text{(secular equation)}$$

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.

25

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.

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

$$\therefore x = \pm 1$$

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

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

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

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

26

[別解3] ([別解1]とよく似ている)

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

$$\alpha^2 - b^2 = (\alpha + b)(\alpha - b)$$

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

第1項がゼロであるとする、

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

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

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

第2項がゼロであるとする、

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

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

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

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

27

永年方程式を解いてエネルギー E_{\pm} が求まったら、次のステップは波動関数 ψ_{\pm} を求めることである。そのためには係数 C_i を求める必要がある。

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 $E_- \rightarrow$ 結合分子オービタルの係数 C_i

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

しかしながら、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規格化条件を課す。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。

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.

29

(1) 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

402

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

30

(2) 反結合性オービタル (E_-) では,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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、

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

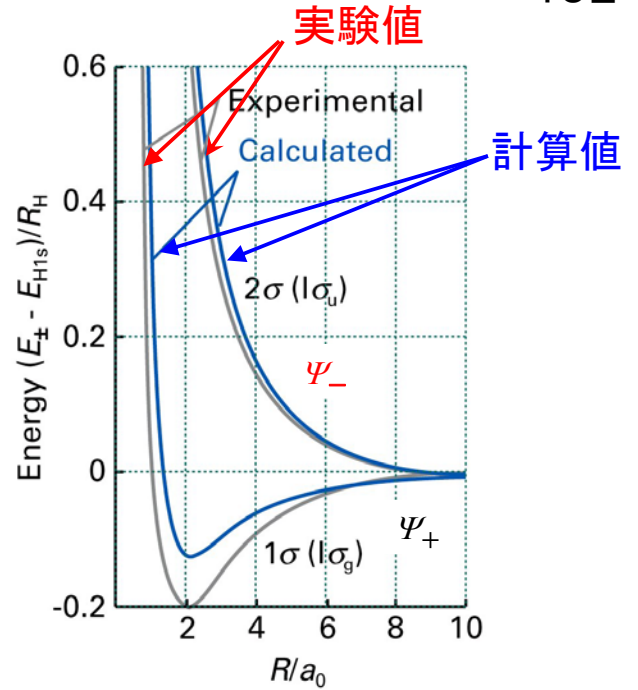
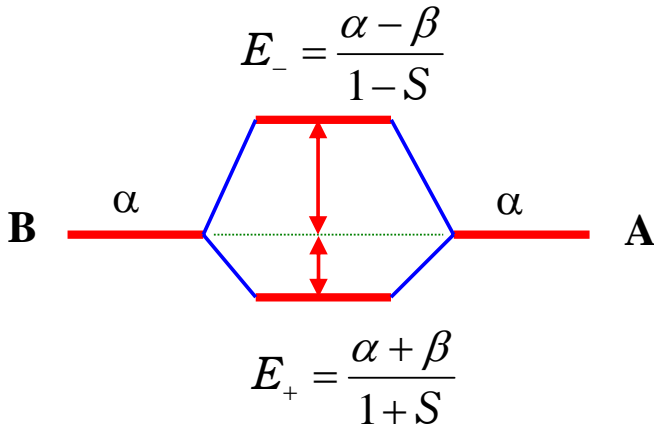


Figure 11-16
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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

(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で, 重なり積分 $S=0$ と近似できるとき.

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)

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

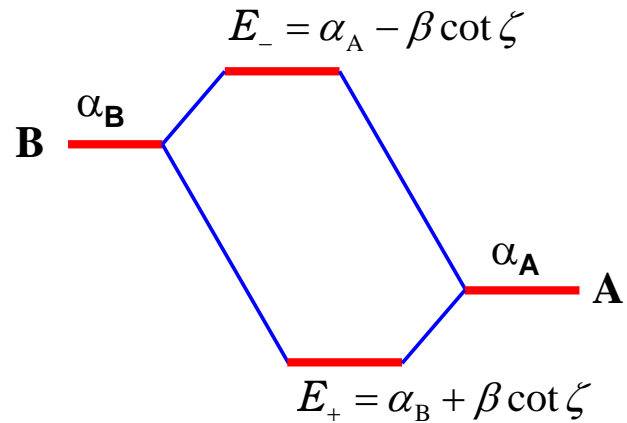
$$\begin{cases} \Psi_- = -A \sin \zeta + B \cos \zeta, & E_- = \alpha_A - \beta \cot \zeta & (11 \cdot 34a) \\ \Psi_+ = A \cos \zeta + B \sin \zeta, & E_+ = \alpha_B + \beta \cot \zeta & (11 \cdot 34b) \end{cases}$$

ここで,

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

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

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



参考書:大岩正芳, 初等量子化学(第2版), 化学同人(1988) p173-175

35

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

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

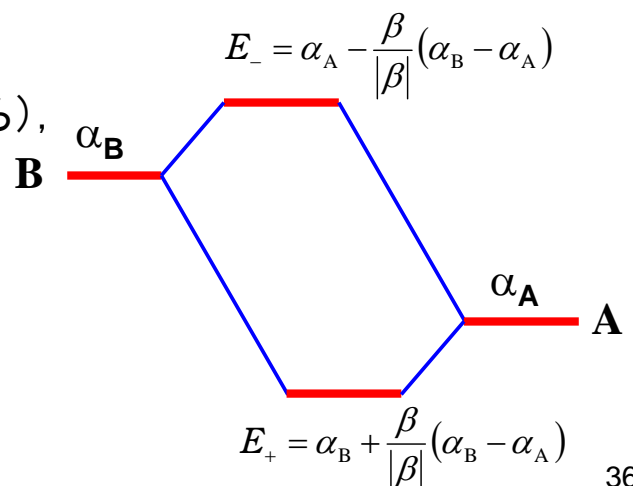
$x \ll 1$ のとき, $\tan x \cong x$ であることを使うと,

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

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

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

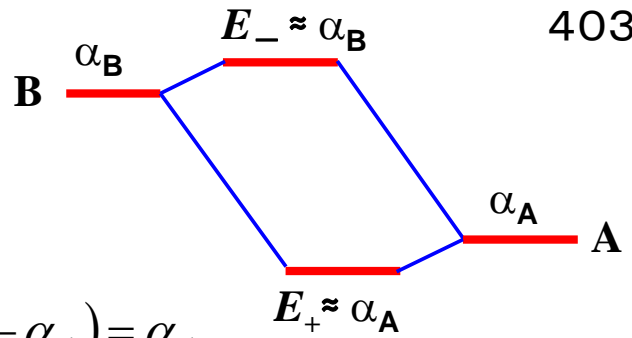
$$\therefore \cot \zeta = \frac{1}{\tan \zeta} \approx \frac{\alpha_B - \alpha_A}{|\beta|}$$



36

ふつう $\beta < 0$ であるから, $\frac{\beta}{|\beta|} = -1$
したがって,

$$\begin{cases} E_+ = \alpha_B + \frac{\beta}{|\beta|}(\alpha_B - \alpha_A) \approx \alpha_B - (\alpha_B - \alpha_A) = \alpha_A \\ E_- = \alpha_A - \frac{\beta}{|\beta|}(\alpha_B - \alpha_A) \approx \alpha_A + (\alpha_B - \alpha_A) = \alpha_B \end{cases}$$



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.

エネルギー差が大きいとき, $\zeta \ll 1$ なので

$$\cos \zeta \approx 1, \quad \sin \zeta \approx 0$$

であるから(11・34)式は次のように書ける.
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.

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

エネルギー差が大きいとき, HFの場合, 近似的に次のように表わせる.

$$\begin{cases} \Psi_+ \approx \Psi(F_{2p}), & E_+ \approx E(F_{2p}) \\ \Psi_- \approx \Psi(H_{1s}), & E_- \approx E(H_{1s}) \end{cases}$$

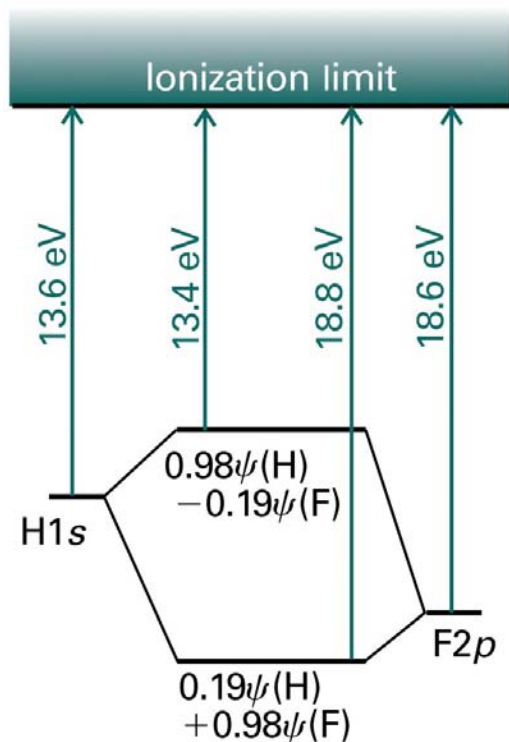


Figure 11-36
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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

$\alpha_H = -13.6\text{eV}$, $\alpha_{F2p} = -17.4\text{eV}$ とすると,
 $\beta = -1.0\text{eV}$ のとき

$$\tan(2\zeta) = \frac{2|\beta|}{\alpha_F - \alpha_H} = \frac{2.0}{-17.4 + 13.6} = 0.53$$

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

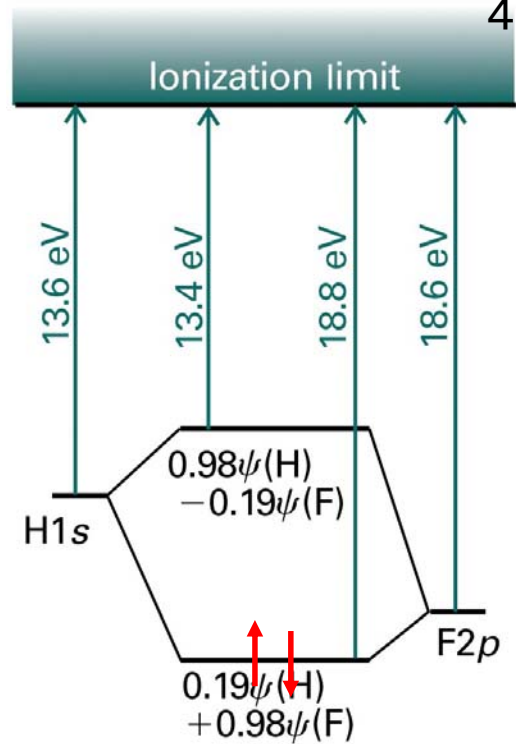
(34)式に代入すると

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

(第8版では α_{F2p} の値が図11・36と違っている. 第9版は同じ) 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 $\psi(F2p)$ に見出される.

つまり, H-Fの結合は, ほぼイオン結合 ($H^+ : F^-$) と考えて良い.



5月23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.

[ヒント] $S=0$ とするのは例題11・3と同じ. 次のような解になることを示せ.

問題文から $\alpha_{Cl} = -13.1\text{eV}$, 例題11・3 から $\alpha_H = -13.6\text{eV}$, $\beta = -1.0\text{eV}$ とすると, $\tan^{-1} 4.0 = 76.0^\circ$ であり,

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

したがって,

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

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

(これは第6版の解答である. 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.