

基礎量子化学 2016年4月～8月 118M講義室

6月3日1時間目 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

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20日 第6回

(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に係数を求める際に, 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とを変分原理という.

(2) 変分法の解法のうち, 直接法とはどんな方法か.

微分方程式が解析的に解けない場合に, 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, 適当な関数系 $\{\phi_j(x)\}$ を使って展開し,

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

その係数を変分法で最適化する方法をレーリー・リッツの方法という.

2

2016年度 授業内容

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

3

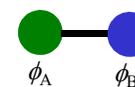
根拠11・3 変分原理を異核二原子分子に当てはめること

400

二原子分子ABの分子オービタルとして LCAO-MO を用いる.

$$\Psi = c_A \phi_A + c_B \phi_B$$

ここで, ϕ_A および ϕ_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 を選ばば良い. ここで, Ψ は規格化されているが, AOである ϕ_A と ϕ_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.

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

4

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

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

ここで、 $S = \int \phi_A \phi_B d\tau$ は **重なり積分** である。

クーロン積分 α は負であって、電子が原子Aの原子オービタル ϕ_A 、または原子Bの原子オービタル ϕ_B を占めたときのその電子のエネルギー、つまり原子の電子エネルギーと解釈できる。等核二原子分子では $\alpha_A = \alpha_B$ である。共鳴積分 β はオービタルが重ならないときはゼロになる。平衡結合長にあるときは負であるのが普通である。重なり積分 S は異なる原子にある2個の原子オービタルの重なり具合を示している。

分子

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

ここで、

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

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、

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

400

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.

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

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

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

9

400

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,

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

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,

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

10

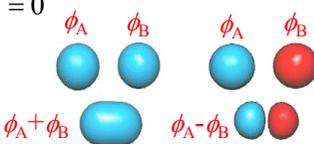
401

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.

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

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



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

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

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

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

11

401

数値例11・2 変分原理の応用(1)

[別解1]

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

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

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

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

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

[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 $\frac{\alpha - E}{\beta - ES} = x$ とおく.

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

$$\therefore x = \pm 1$$

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

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

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

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

12

[別解3] ([別解1]とよく似ている)

401

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

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

第1項がゼロであるとすると,

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

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

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

第2項がゼロであるとすると,

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

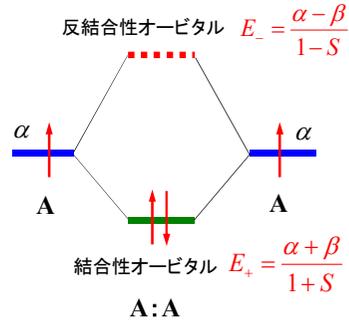
$$E(1-S) = \alpha - \beta$$

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

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

$$a^2 - b^2 = (a+b)(a-b)$$

等核二原子分子

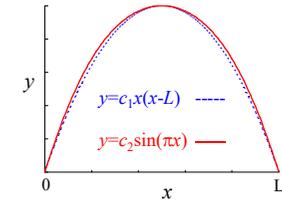


13

[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。

14

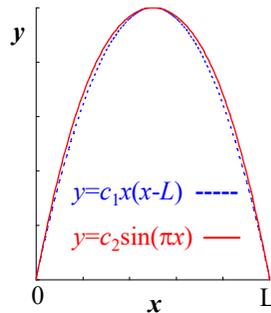
厳密解 $\Psi_1(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right), \quad E_{1true} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$

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。

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

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



15

[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。

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

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

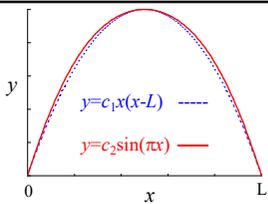
$$\therefore E = \frac{5 \hbar^2}{mL^2}$$

16

誤差を求めると,

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

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



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.

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_- → 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^*

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一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.

(1) 結合性オービタル(E_+)では,

永年方程式

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

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

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

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

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

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

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

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

(2) 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

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

402

21

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

規格化を行うと, $\int \Psi_+^2 d\tau = c_A^2 \int \phi_A^2 d\tau + c_A^2 \int \phi_B^2 d\tau + 2c_A^2 \int \phi_A \phi_B d\tau$
 $= 2c_A^2 + 2c_A^2 S$
 $= 1$

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

$$\int \Psi_-^2 d\tau = c_A^2 \int \phi_A^2 d\tau + c_A^2 \int \phi_B^2 d\tau - 2c_A^2 \int \phi_A \phi_B d\tau$$

 $= 2c_A^2 - 2c_A^2 S$
 $= 1$

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

402

22

したがって,

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

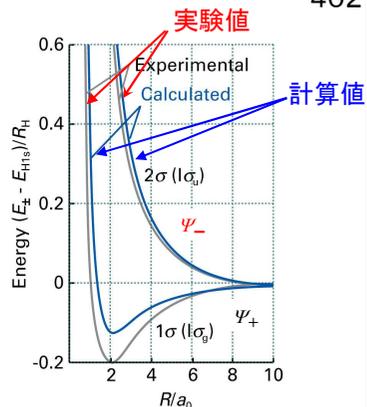
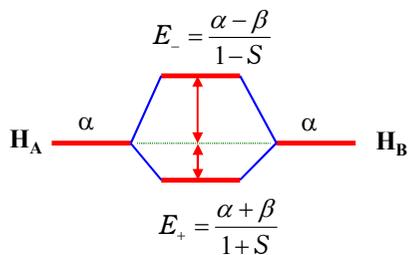


Figure 11-16
 From Physical Chemistry, Eighth Edition
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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

23

(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)

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

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

$$= 0$$

402

24

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

この永年方程式の解はパラメータ ζ (ゼータ) を使って表すことができる。

ζ は、

$$\begin{aligned} \zeta &= \frac{1}{2} \arctan \frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A} \\ &= \frac{1}{2} \tan^{-1} \frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A} \end{aligned} \quad (11 \cdot 33)$$

ある実数 x に対して、
 $\tan \theta = x$
 を満たす実数 θ を x の
 逆正接 (arctangent) と
 いい、
 $\arctan x$ で表す。

を満たす。解は次のようになる

403

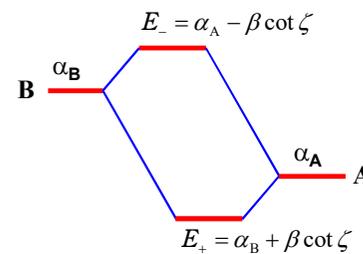
$$\begin{cases} \Psi_- = -A \sin \zeta + B \cos \zeta, & E_- = \alpha_A - \beta \cot \zeta & (11 \cdot 34a) \\ \Psi_+ = A \cos \zeta + B \sin \zeta, & E_+ = \alpha_B + \beta \cot \zeta & (11 \cdot 34b) \end{cases}$$

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

26

403

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

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

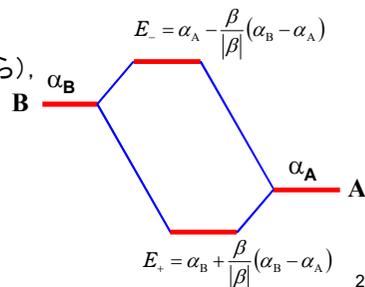
$x \ll 1$ のとき, $\tan x \approx x$ であることを使うと、

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

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

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

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



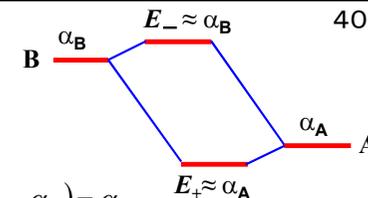
27

403

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、

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



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。

28

エネルギー差が大きいとき、 $\zeta \ll 1$ なので

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

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。

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

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。

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

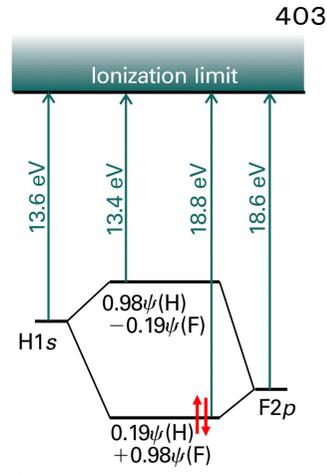


Figure 11-36
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図11・36 HFの分子オービタル

29

例題11・3 HFの分子オービタル

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

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

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

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

(11・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)

結合性オービタルにある2個の電子はほとんど $\psi(F_{2p})$ 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。

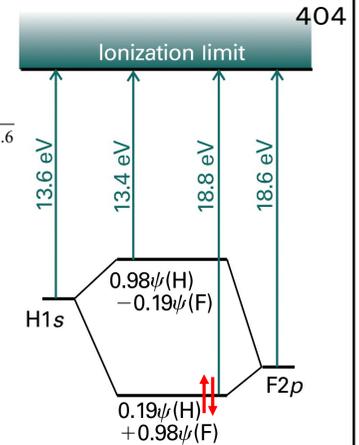


Figure 11-36
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

30

6月3日(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 $\alpha_A = \alpha_{Cl2p} = 13.1 \text{ eV}$, 例題11・3から $\alpha_B = \alpha_H = 13.6 \text{ eV}$,~~

問題文から $\alpha_B = \alpha_{Cl2p} = 13.1 \text{ eV}$, 例題11・3から $\alpha_A = \alpha_H = 13.6 \text{ eV}$,

$\beta = -1.0 \text{ eV}$ とする。

$$\tan(2\zeta) = \frac{2|\beta|}{\alpha_{Cl} - \alpha_H} = \frac{2}{-13.1 - (-13.6)} = 4.0 \quad 2\zeta = \tan^{-1}(4) = \arctan(4) = 76^\circ$$

$\zeta = 38^\circ$, $\cos \zeta = 0.79$, $\sin \zeta = 0.62$, $\cot \zeta = 1.28$ となる。

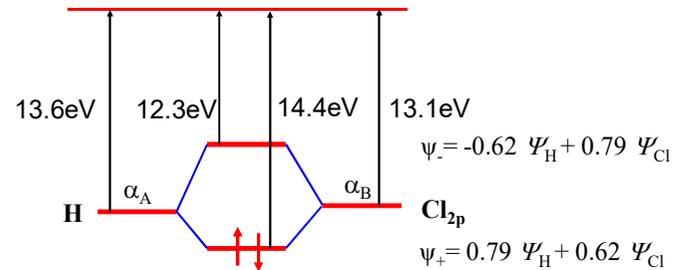
したがって、

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

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

31

イオン化極限



結合性オービタルにある2個の電子は、 ψ_H と ψ_{Cl} がほぼ同じ比率で重なり合ったオービタルに見出される。

つまり、H-Clの結合は、ほぼ共有結合($H : Cl$)と考えて良い。