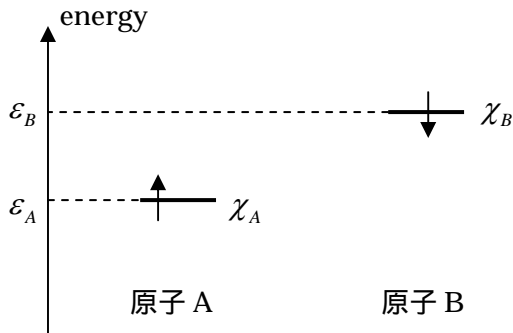


## 1 3 章 2 原子分子

[1] 仮想的な 2 原子分子を分子軌道法で扱う

それぞれ 1 電子ずつを持つ A 原子と B 原子が作る分子軌道を考える。全電子数は 2 個。閉殻 1 重項分子であるとする(即ち、スピン状態の異なる 2 個の電子が同じ空間軌道  $\phi$  を占有している)。



1 電子空間関数  $\phi(\mathbf{r})$  はエネルギー演算子を  $\hat{F}(\mathbf{r})$  として、次式の 1 電子方程式を満たす(Hartree-Fock 方程式と呼ばれる：導出は後回しにする)。

$$\hat{F}(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) = \varepsilon\phi(\mathbf{r}) \quad (1)$$

$\varepsilon$  は軌道エネルギー。 $\phi$  は分子軌道とも呼ばれる。ここで、 $\phi$  はそれぞれの原子の原子軌道  $\chi_A$  と  $\chi_B$  の和で表現できるものとする (LCAO 近似)。

$$\phi(\mathbf{r}) = c_A\chi_A(\mathbf{r}) + c_B\chi_B(\mathbf{r}) \quad (2)$$

$\{c_A, c_B\}$  を分子軌道係数と呼ぶ。 $\chi_A$  は原子 B の影響を大きくは受けないので、

$$\alpha_A = \int \chi_A(\mathbf{r})^* \hat{F}(\mathbf{r})\chi_A(\mathbf{r})d\mathbf{r} \approx \varepsilon_A < 0 \quad (3)$$

と近似される。同様に、

$$\alpha_B = \int \chi_B(\mathbf{r})^* \hat{F}(\mathbf{r})\chi_B(\mathbf{r})d\mathbf{r} \approx \varepsilon_B < 0 \quad (4)$$

となる。上図より  $\varepsilon_A < \varepsilon_B$  の設定とする。従って、 $\alpha_A < \alpha_B$ 。また、以下の積分を定義しておく。

$$\beta_{AB} = \int \chi_B(\mathbf{r})^* \hat{F}(\mathbf{r})\chi_A(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int \chi_A(\mathbf{r})^* \hat{F}(\mathbf{r})\chi_B(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (5)$$

$$s_{AB} = \int \chi_B(\mathbf{r})^* \chi_A(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int \chi_A(\mathbf{r})^* \chi_B(\mathbf{r})d\mathbf{r} \approx 0 \quad (6)$$

$\beta_{AB}$  の±符号は一意には決まらないが、分子が安定化するような相互作用が存在するなら大抵の場合には  $\beta_{AB} < 0$  である。 $s_{AB}$  は小さな値(0~0.3 程度)を持つが以下の議論の本質に関わらないのでゼロと置く。LCAO 近似では(1)式は厳密には成立しないが、次式の期待値を軌道エネルギー  $\varepsilon$  とする。

$$\varepsilon = \frac{\int \phi(\mathbf{r})^* \hat{F}(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})d\mathbf{r}}{\int \phi(\mathbf{r})^* \phi(\mathbf{r})d\mathbf{r}} \quad (7)$$

分母は(2)式が規格化されていないことを考慮している。上式に(2)式を代入して(3)(4)(5)(6)を考慮する

と、

$$\varepsilon = \frac{\int \phi(\mathbf{r})^* F(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\int \phi(\mathbf{r})^* \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} = \frac{c_A^* c_A \alpha_A + c_B^* c_B \alpha_B + c_B^* c_A \beta_{AB} + c_A^* c_B \beta_{AB}}{c_A^* c_A + c_B^* c_B + c_B^* c_A s_{AB} + c_A^* c_B s_{AB}} \quad (8)$$

上式が最小になるように $\{c_A, c_B\}$ を決める(変分法の適用)。以下の条件を要求すればよい。

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_A^*} = 0, \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_B^*} = 0 \quad (9)$$

(8)式の分母を払って、

$$\varepsilon [c_A^* c_A + c_B^* c_B + c_B^* c_A s_{AB} + c_A^* c_B s_{AB}] = c_A^* c_A \alpha_A + c_B^* c_B \alpha_B + c_B^* c_A \beta_{AB} + c_A^* c_B \beta_{AB}$$

両辺を  $c_A^*$  で微分し、

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_A^*} [c_A^* c_A + c_B^* c_B + c_B^* c_A s_{AB} + c_A^* c_B s_{AB}] + \varepsilon [c_A + c_B s_{AB}] = c_A \alpha_A + c_B \beta_{AB}$$

(9)式を代入する。

$$c_A (\alpha_A - \varepsilon) + c_B \beta_{AB} = 0 \quad (10)$$

同様に、両辺を  $c_B^*$  で微分し、(9)式を代入すると次式を得る。

$$c_A \beta_{AB} + c_B (\alpha_B - \varepsilon) = 0 \quad (11)$$

(10)(11)式は行列の形式で書くと次式となる。

$$\begin{bmatrix} \alpha_A - \varepsilon & \beta_{AB} \\ \beta_{AB} & \alpha_B - \varepsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_A \\ c_B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (12)$$

上式は斉次の連立方程式であり、 $c_A = c_B = 0$  以外の解を持つためには、係数行列の行列式がゼロでなければならない。従って、

$$(\alpha_A - \varepsilon)(\alpha_B - \varepsilon) - \beta_{AB}^2 = 0 \quad (13)$$

となる。この式から  $\varepsilon$  は次式となる。

$$\varepsilon = \frac{\alpha_A + \alpha_B \pm \sqrt{(\alpha_A + \alpha_B)^2 - 4(\alpha_A \alpha_B - \beta_{AB}^2)}}{2} \quad (14)$$

ここで、 $|\alpha_B - \alpha_A| \gg |\beta_{AB}|$  であるとする、 $|x| \ll 1$  のとき  $\sqrt{1+x} \approx 1+x/2$  を使って、

$$\varepsilon = \frac{\alpha_A + \alpha_B \pm (\alpha_B - \alpha_A) \sqrt{1 + 4 \frac{\beta_{AB}^2}{(\alpha_B - \alpha_A)^2}}}{2} = \alpha_B + \frac{\beta_{AB}^2}{(\alpha_B - \alpha_A)} \quad \text{or} \quad \alpha_A - \frac{\beta_{AB}^2}{(\alpha_B - \alpha_A)} \quad (15)$$

となる。エネルギーの低い順に番号をつけて、

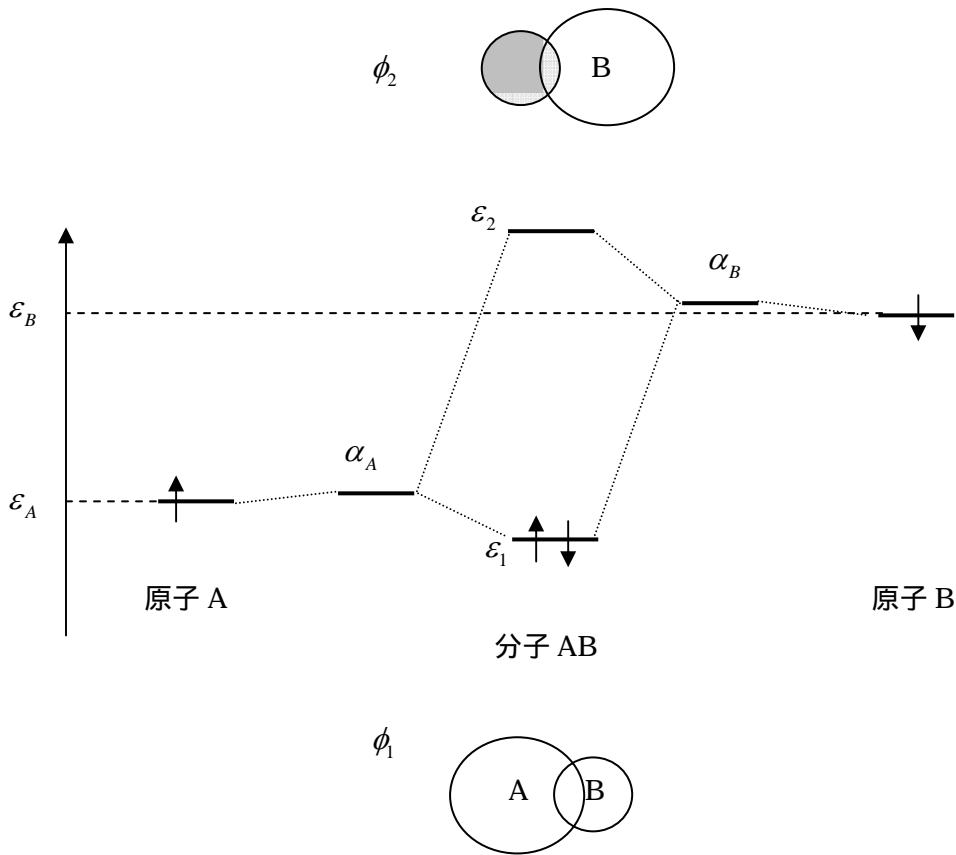
$$\varepsilon_1 = \alpha_A - \frac{\beta_{AB}^2}{(\alpha_B - \alpha_A)}, \quad \varepsilon_2 = \alpha_B + \frac{\beta_{AB}^2}{(\alpha_B - \alpha_A)} \quad (16)$$

対応する分子軌道をそれぞれ  $\phi_1$  と  $\phi_2$  とする。

次に分子軌道係数  $\{c_A, c_B\}$  を求めよう。  $\epsilon_1$  を(12)式に代入すると、

$$\begin{bmatrix} \frac{\beta_{AB}^2}{(\alpha_B - \alpha_A)} & \beta_{AB} \\ \beta_{AB} & \alpha_B - \alpha_A + \frac{\beta_{AB}^2}{(\alpha_B - \alpha_A)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_A \\ c_B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad c_B = \frac{-\beta_{AB}}{(\alpha_B - \alpha_A)} c_A \quad (17)$$

設定より、  $c_A, c_B$  は同符号で、  $|c_A| \gg |c_B|$  である。以上の状況を図に示す。



分子軌道の図は、円の大きさが分子軌道係数の大きさを示し、白色と灰色が  $\pm$  符号の違いを示す。

この様に、分子軌道がどの原子軌道に由来しているかを示した図を軌道相関図と呼ぶ。

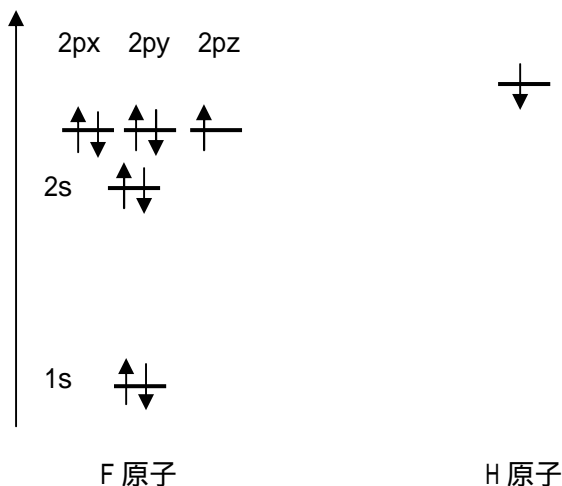
$\phi_1$  と  $\phi_2$  の性格を示すために、それぞれ、結合性軌道、反結合性軌道、と呼ばれる。

(16)式は、原子軌道間の相互作用  $\beta_{AB}$  が大きいほど結合性軌道の安定化が大きい(反結合性軌道の不安定化が大きい)、  $\alpha_B - \alpha_A$  が大きいほど結合性軌道の安定化が小さい、ことを示す。

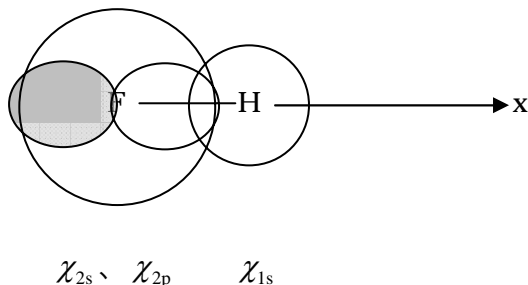
分子軌道係数は、軌道エネルギーが近い原子軌道の係数が大きくなる傾向にある(例外もある)。

[2] 異核 2 原子分子 HF

FH 分子を例とする。FH の結合軸を z 軸に置く。F 原子と H 原子の電子配置図を示す。



F 原子の 1s 原子軌道は H 原子の 1s 軌道とエネルギー的に大きく離れているので両者が相互作用することはないとする。F 原子の p<sub>2x</sub>、p<sub>2y</sub> 軌道は H 原子の 1s 軌道と相互作用の積分がゼロであるので、これらの相互作用も考慮する必要はない（即ち、F 原子の p<sub>2x</sub>、p<sub>2y</sub> 軌道は分子軌道を形成せずに孤立して存在する）。従って、F 原子の 2s 原子軌道と 2p<sub>z</sub> 原子軌道、及び、H 原子の 1s 原子軌道のみを考慮して、分子軌道を作ればよい。



原子軌道の記号、座標の向きを上図のように定義する。分子軌道は次式である。

$$\phi = c_{1s}\chi_{1s} + c_{2s}\chi_{2s} + c_{2p}\chi_{2p} \quad (1)$$

分子軌道の方程式は次式である。

$$\hat{F}\phi_k = \varepsilon_k\phi_k \quad (k=1,2,3) \quad (2)$$

以下のように積分式を記号で定義する。

$$\alpha_{1s} = \int \chi_{1s}\hat{F}\chi_{1s}dv, \quad \alpha_{2s} = \int \chi_{2s}\hat{F}\chi_{2s}dv, \quad \alpha_{2p} = \int \chi_{2p}\hat{F}\chi_{2p}dv,$$

$$\beta_{ss} = \int \chi_{1s}\hat{F}\chi_{2s}dv < 0, \quad \beta_{sp} = \int \chi_{1s}\hat{F}\chi_{2p}dv < 0$$

$$\int \chi_{2s}\hat{F}\chi_{2p}dv \approx 0, \quad \int \chi_{2s}\chi_{2p}dv = 0$$

$$\int \chi_{1s} \chi_{2s} dv \approx 0, \quad \int \chi_{1s} \chi_{2p} dv \approx 0, \quad \int \chi_{1s} \chi_{1s} dv = 1, \quad \int \chi_{2s} \chi_{2s} dv = 1$$

$$\int \chi_{2p} \chi_{2p} dv = 1$$

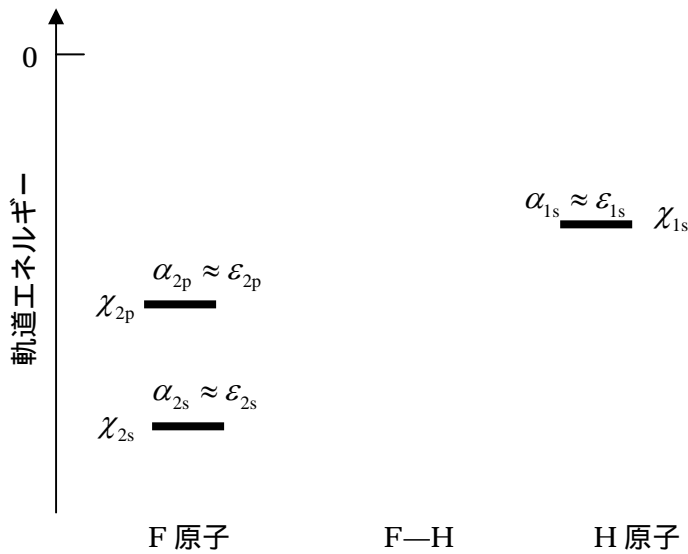
上式群でイコール(=)は厳密に成立している式に付し、 $\approx$ は近似であることを示している。軌道エネルギーの式を求めて、変分法を使って連立方程式を導出する過程は課題に譲る。分子軌道エネルギーと係数を求める連立方程式は次式となる。

$$\begin{bmatrix} \alpha_{1s} - \varepsilon & \beta_{ss} & \beta_{sp} \\ \beta_{ss} & \alpha_{2s} - \varepsilon & 0 \\ \beta_{sp} & 0 & \alpha_{2p} - \varepsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{1s} \\ c_{2s} \\ c_{2p} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3)$$

上式が解を持つ条件は、係数行列の行列式がゼロである。従って次式を得る。

$$(\alpha_{1s} - \varepsilon)(\alpha_{2s} - \varepsilon)(\alpha_{2p} - \varepsilon) - \beta_{ss}\beta_{sp}(\alpha_{2s} - \varepsilon) - \beta_{ss}\beta_{sp}(\alpha_{2p} - \varepsilon) = 0 \quad (4)$$

各原子軌道のエネルギーを以下の図のように定義しておこう。



図．原子軌道と FH 分子軌道の軌道相関図。FH 分子は未完成である。

図で示された大小関係を式で表すと、 $\alpha_{2s} < \alpha_{2p} < \alpha_{1s} < 0$  となる。また、2s 原子軌道と 2p 原子軌道の形状の違いから、 $\beta_{sp} < \beta_{ss} < 0$  となるべきである。

さて、これらの条件から式(4)を解いて分子軌道エネルギーと分子軌道係数を求めるのだが、、、っと、

## 13章

### レポート課題

#### [1] 仮想的な、、、

(1)  $\phi_2$  の分子軌道係数の大小関係を本節の設定から求めよ。

#### [2] 異核2原子、、、

(1) 本章において $\approx$ で示した近似がなぜ妥当と言えるのかを説明せよ。

(2)  $\beta_{sp} < \beta_{ss} < 0$  の仮定が妥当であることを説明せよ。

(3) 式(1)(2)及び積分の定義式と近似式から式(3)を導け。

(4) 本節で求めようとしている  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$  と  $\alpha_{1s}, \alpha_{2s}, \alpha_{2p}$  との大小関係を何らかの妥当な方法で推測し、図中に記入せよ。