

1 4 章 3 原子分子、HAH 型分子

(i) 1S-2S-1S

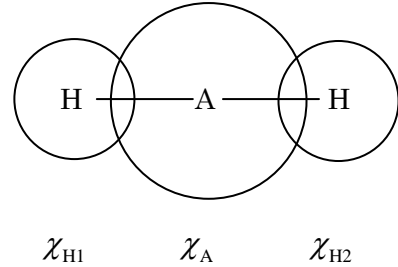
中心に A 原子を持つ水素化物を考える。前章と同様に分子軌道が原子軌道の和で記述できると考える(LCAO 近似)。これは問題を簡単にするために、A 原子には 2s 軌道だけが存在すると考えよう。H 原子には 1s 軌道を置く。右図参照。分子軌道は次式となる。

$$\phi = c_A \chi_A + c_{H1} \chi_{H1} + c_{H2} \chi_{H2} \quad (1)$$

ここで $\{c_A, c_{H1}, c_{H2}\}$ は分子軌道係数である。

軌道エネルギーは次式であった。

$$\varepsilon = \frac{\int \phi \hat{F} \phi d\mathbf{r}}{\int \phi \phi d\mathbf{r}} \quad (2)$$



本章では複素共役の記号*は省いた。(1)(2)式より、エネルギー式は以下となる。

$$\varepsilon = \frac{c_A^2 \int \chi_A \hat{F} \chi_A d\mathbf{r} + c_{H1}^2 \int \chi_{H1} \hat{F} \chi_{H1} d\mathbf{r} + c_{H2}^2 \int \chi_{H2} \hat{F} \chi_{H2} d\mathbf{r} + 2c_A c_{H1} \int \chi_A \hat{F} \chi_{H1} d\mathbf{r} + 2c_A c_{H2} \int \chi_A \hat{F} \chi_{H2} d\mathbf{r} + 2c_{H1} c_{H2} \int \chi_{H1} \hat{F} \chi_{H2} d\mathbf{r}}{c_A^2 \int \chi_A \chi_A d\mathbf{r} + c_{H1}^2 \int \chi_{H1} \chi_{H1} d\mathbf{r} + c_{H2}^2 \int \chi_{H2} \chi_{H2} d\mathbf{r} + 2c_A c_{H1} \int \chi_A \chi_{H1} d\mathbf{r} + 2c_A c_{H2} \int \chi_A \chi_{H2} d\mathbf{r} + 2c_{H1} c_{H2} \int \chi_{H1} \chi_{H2} d\mathbf{r}} \quad (3)$$

ここで積分を記号化する。

$$\alpha_A \equiv \int \chi_A \hat{F} \chi_A d\mathbf{r}, \quad \alpha_H \equiv \int \chi_{H1} \hat{F} \chi_{H1} d\mathbf{r} = \int \chi_{H2} \hat{F} \chi_{H2} d\mathbf{r},$$

$$\beta \equiv \int \chi_A \hat{F} \chi_{H1} d\mathbf{r} = \int \chi_A \hat{F} \chi_{H2} d\mathbf{r} = \int \chi_{H1} \hat{F} \chi_A d\mathbf{r} = \int \chi_{H2} \hat{F} \chi_A d\mathbf{r}$$

H1 原子と H2 原子は離れているので、相互作用エネルギーはゼロとしても妥当であろう。

$$\int \chi_{H1} \hat{F} \chi_{H2} d\mathbf{r} = 0$$

また、原子軌道関数はそもそも規格化されているので、

$$\int \chi_A \chi_A d\mathbf{r} = 1, \quad \int \chi_{H1} \chi_{H1} d\mathbf{r} = 1, \quad \int \chi_{H2} \chi_{H2} d\mathbf{r} = 1$$

である(厳密に正しい)。異なる原子軌道間の重なりは次式のようにゼロとする(近似です)。

$$\int \chi_A \chi_{H1} d\mathbf{r} = \int \chi_A \chi_{H2} d\mathbf{r} = \int \chi_{H1} \chi_{H2} d\mathbf{r} = 0$$

(3)式に積分記号を代入すると次式になる。

$$\varepsilon = \frac{c_A^2 \alpha_A + c_{H1}^2 \alpha_H + c_{H2}^2 \alpha_H + 2c_A c_{H1} \beta + 2c_A c_{H2} \beta}{c_A^2 + c_{H1}^2 + c_{H2}^2} \quad (3)$$

ここで変分法を使う。ε を極小にするために次式が要求される。

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_A} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_{H1}} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_{H2}} = 0 \quad (4)$$

(3)式の分母を払って(4)式を適用する。まず、分母を払って、

$$(c_A^2 + c_{H1}^2 + c_{H2}^2) \varepsilon = c_A^2 \alpha_A + c_{H1}^2 \alpha_H + c_{H2}^2 \alpha_H + 2c_A c_{H1} \beta + 2c_A c_{H2} \beta$$

両辺を c_A, c_{H1}, c_{H2} で順次微分して(4)式を代入すると、

$$c_A \varepsilon = c_A \alpha_A + c_{H1} \beta + c_{H2} \beta$$

$$c_{H1} \varepsilon = c_{H1} \alpha_H + c_A \beta$$

$$c_{H2} \varepsilon = c_{H2} \alpha_H + c_A \beta$$

となる。これらを連立方程式(行列の形)にまとめる。

$$\begin{bmatrix} \alpha_A - \varepsilon & \beta & \beta \\ \beta & \alpha_H - \varepsilon & 0 \\ \beta & 0 & \alpha_H - \varepsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_A \\ c_{H1} \\ c_{H2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (6)$$

このように定数項(右辺)が全てゼロの連立1次方程式(斉次連立1次方程式)が有意な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。したがって、

$$\text{行列式} = (\alpha_A - \varepsilon)(\alpha_H - \varepsilon)(\alpha_H - \varepsilon) - \beta^2(\alpha_H - \varepsilon) - \beta^2(\alpha_H - \varepsilon) = 0$$

因数分解すると、

$$\begin{aligned} & [(\alpha_A - \varepsilon)(\alpha_H - \varepsilon) - 2\beta^2](\alpha_H - \varepsilon) = 0 \\ \rightarrow & [\varepsilon^2 - (\alpha_A + \alpha_H)\varepsilon + \alpha_A \alpha_H - 2\beta^2](\alpha_H - \varepsilon) = 0 \end{aligned}$$

となる。 ε の値は以下の3値である。

$$\varepsilon = \alpha_H, \quad \varepsilon = \frac{\alpha_A + \alpha_H \pm \sqrt{(\alpha_A - \alpha_H)^2 + 8\beta^2}}{2} \quad (7)$$

$|\alpha_A - \alpha_H| \gg |\beta|$ とし、 $\alpha_A < \alpha_H$ であると仮定しておこう。すると上式は、

$$\varepsilon = \alpha_H, \quad \varepsilon = \frac{\alpha_A + \alpha_H \pm (\alpha_H - \alpha_A) \sqrt{1 + \frac{8\beta^2}{(\alpha_H - \alpha_A)^2}}}{2} \quad (8)$$

であるので、

$$\varepsilon = \alpha_H, \quad \varepsilon = \alpha_H + \frac{2\beta^2}{(\alpha_H - \alpha_A)}, \quad \varepsilon = \alpha_A - \frac{2\beta^2}{(\alpha_H - \alpha_A)} \quad (9)$$

となる。

それぞれの ε の大小関係は、

$$\alpha_A - \frac{2\beta^2}{(\alpha_H - \alpha_A)} < \alpha_A < \alpha_H + \frac{2\beta^2}{(\alpha_H - \alpha_A)}$$

それゆえ、 ε にエネルギーの低い順に番号をつけて、

$$\varepsilon_1 = \alpha_A - \frac{2\beta^2}{(\alpha_H - \alpha_A)}, \quad \varepsilon_2 = \alpha_A, \quad \varepsilon_3 = \alpha_H + \frac{2\beta^2}{(\alpha_H - \alpha_A)}$$

とする。これらに対応する分子軌道にもそれぞれ同じ番号を付ける(つまり ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3)。

次に分子軌道係数を求める。

(i) $\varepsilon_2 = \alpha_H$ のとき

ε_2 の値を(6)式に代入する。

$$\begin{bmatrix} \alpha_A - \alpha_H & \beta & \beta \\ \beta & 0 & 0 \\ \beta & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_A \\ c_{H1} \\ c_{H2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} (\alpha_A - \alpha_H)c_A + \beta c_{H1} + \beta c_{H2} = 0 \\ \beta c_A = 0 \end{cases}$$

この式より、 $c_A = 0$ 、 $c_{H1} = -c_{H2}$ であることがわかる。係数の値を決めるには規格化条件を使う。

$$\int \phi_1 \phi_1 d\mathbf{r} = 1 \quad \rightarrow \quad c_A^2 + c_{H1}^2 + c_{H2}^2 = 1 \quad (10)$$

以上より、

$$c_A = 0, \quad c_{H1} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad c_{H2} = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

従って分子軌道は

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{H1} - \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{H2} \quad (11)$$

(ii) $\varepsilon_1 = \alpha_A - \frac{2\beta^2}{(\alpha_H - \alpha_A)}$ のとき

ε_1 の値を(6)式に代入する。

$$\begin{bmatrix} \frac{2\beta^2}{\alpha_H - \alpha_A} & \beta & \beta \\ \beta & \alpha_H - \alpha_A + \frac{2\beta^2}{\alpha_H - \alpha_A} & 0 \\ \beta & 0 & \alpha_H - \alpha_A + \frac{2\beta^2}{\alpha_H - \alpha_A} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_A \\ c_{H1} \\ c_{H2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

上式より、

$$\frac{2\beta^2}{\alpha_H - \alpha_A} c_A + \beta c_{H1} + \beta c_{H2} = 0$$

$$\beta c_A + \left[\alpha_H - \alpha_A + \frac{2\beta^2}{\alpha_H - \alpha_A} \right] c_{H1} = 0$$

$$\beta c_A + \left[\alpha_H - \alpha_A + \frac{2\beta^2}{\alpha_H - \alpha_A} \right] c_{H2} = 0$$

を得る。2番目と3番目の式の[]内は $\alpha_H - \alpha_A$ が圧倒的に大きいので、 $\alpha_H - \alpha_A$ だけを採用して、

$$c_{H1} \approx \frac{-\beta}{\alpha_H - \alpha_A} c_A, \quad c_{H2} \approx \frac{-\beta}{\alpha_H - \alpha_A} c_A$$

となる。これらの式を1番目の式に代入すると成立することがわかる。分子軌道は、

$$\phi_1 = N \left[\chi_A + \frac{-\beta}{\alpha_H - \alpha_A} \chi_{H1} + \frac{-\beta}{\alpha_H - \alpha_A} \chi_{H2} \right] \quad (12)$$

である。 $-\beta > 0$ であることに注意。分子軌道係数の大小関係は $\alpha_A > \alpha_{H1} = \alpha_{H2}$ である。 N は分子軌道を規格化するための係数である(規格化乗数)。

レポート課題

ϕ_3 の分子軌道係数を本文中の記号を使って式で示せ。

本文中の仮定から分子軌道係数の大小関係を推測して述べよ。

上のレポート課題の答えは、定性的には、以下の図に示されている。

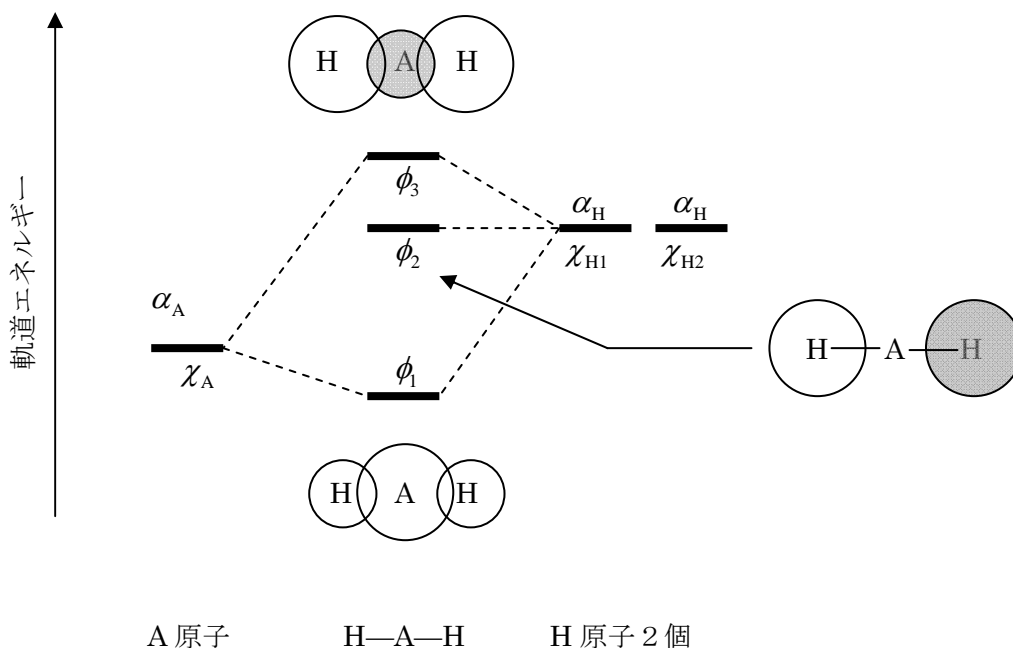
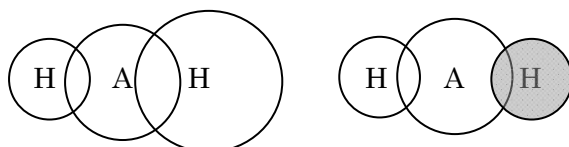


図. 原子軌道と分子軌道の相関図(分子軌道相関図)。○は原子軌道を示す。
○の白色と灰色は分子軌道係数の+-の符号が相互に異なる(位相が異なる)ことを示す。○の大小関係は分子軌道係数の大小関係を定性的に示している。相関している分子軌道と原子軌道には点線が引いてある。 ϕ_2 と原子Aの軌道には点線が引いていない(相関がない)ことに注意せよ。

- 3つの原子軌道からは3つの分子軌道が生成する。
これまでの導出から解るように、3つの原子軌道があれば、3次元の連立方程式が出来て、3組の答え(即ち、3つの分子軌道)が与えられる。
- 軌道の性格を示す名称： 結合性軌道、反結合性軌道、非結合性軌道
- 分子軌道は「分子の対称性」を満たす。
分子の対称性を満たさない軌道は分子軌道の方程式(Hartree-Fock 方程式)からは生じない。以下に、分子の対称性を満たさない分子軌道の例を示す。灰色は関数値の符合(-)を示す。



『分子軌道が分子の対称性を満たす』とはどういうことなのかは、もう少し厳密に定義しないとイケないのですが、今回は「左右対称」の類の直感的理解に止めます。

(ii) S-P-S (中心が 2p 軌道)

中心に A 原子を持つ水素化物を考える。前項と同様に分子軌道が原子軌道の和で記述できると考える(LCAO 近似)。(仮想的に)A 原子には **2p** 軌道(結合方向のみ)だけが存在する場合を考えよう。下図参照。分子軌道は次式となる。

$$\phi = c_A \chi_A + c_{H1} \chi_{H1} + c_{H2} \chi_{H2} \quad (13)$$

ここで $\{c_A, c_{H1}, c_{H2}\}$ は分子軌道係数である。

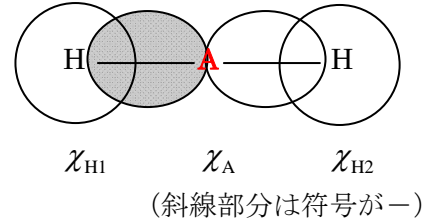
前回と異なる部分は、A 原子と左右の H 原子の相互作用の符号が異なることである。

これは 2p 軌道が左右で関数の符号の異なることに由来する。

従って、

$$\beta \equiv -\int \chi_A \hat{F} \chi_{H1} d\mathbf{r} = +\int \chi_A \hat{F} \chi_{H2} d\mathbf{r} = -\int \chi_{H1} \hat{F} \chi_A d\mathbf{r} = +\int \chi_{H2} \hat{F} \chi_A d\mathbf{r} \quad (14)$$

と置くことができる。このとき $\beta < 0$ である。



レポート2

この続きを完成し、分子軌道エネルギーを式で示し、前項のような分子軌道の概略図を描け。