

量子化学1：第11回

■ 後半（第8回～第13回）のスケジュール

8	分子軌道と変分原理
9	永年方程式・水素分子
10	水素分子の波動関数・結合次数
11	異核2原子分子
12	共役分子系
13	期末テスト

2

異核二原子分子

■ 異核二原子分子

Q) 異核二原子分子とは？

A) 異なる2種類の元素の原子が化学結合を生成して分子を形成したもの

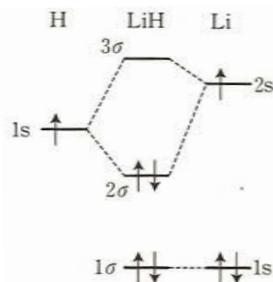
Q) 異核二原子分子の特徴は？

A) 2つの原子核上の電荷が偏っているなど、化学的に面白い性質を持つものが多い

4

具体例：LiH（水素リチウム分子）

H原子の1s軌道とLi原子の2s軌道が相互作用することで2σと3σ結合が形成される



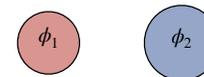
5

■ 異核二原子分子の分子軌道を求める

原子AおよびBの原子軌道をそれぞれ ϕ_1 および ϕ_2 とすると、分子軌道は同核二原子分子と同様に

$$\Psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2$$

と書ける。ただし、原子軌道 ϕ_1 と ϕ_2 は異なる種類の原子に由来するものになる。



6

異核二原子分子の分子軌道のエネルギーは、同核二原子分子と同様に、次の永年行列式を解くことで得られる。

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

ここで、 H_{nm} は一電子積分、 S_{nm} は重なり積分である。

$$H_{nm} = \int \phi_n^* H \phi_m d\tau$$

$$S_{nm} = \int \phi_n^* \phi_m d\tau$$

7

各原子軌道が規格化されているとすると、重なり積分の値は下記のように簡単になる。

$$S_{11} = \int \phi_1^* \phi_1 d\tau = 1$$

$$S_{22} = \int \phi_2^* \phi_2 d\tau = 1$$

その他の積分の値についても、下記のようにそれぞれ置き換えることにする。

$$H_{11} = \alpha_1, \quad H_{22} = \alpha_2, \quad H_{21} = H_{12} = \beta$$

$$S_{21} = S_{12} = S$$

8

積分の置き換えの補足

$$H_{11} = \int \phi_1^* H \phi_1 d\tau = \alpha_1$$

同核二原子分子
の場合は $\alpha_1 = \alpha_2$

$$H_{22} = \int \phi_2^* H \phi_2 d\tau = \alpha_2$$

異核二原子分子
の場合は $\alpha_1 \neq \alpha_2$

$$H_{12} = \int \phi_1^* H \phi_2 d\tau = \beta$$

$$S_{12} = \int \phi_1^* \phi_2 d\tau = S$$

9

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 & 1 & \beta & S \\ H_{11} - E & S_{11} & H_{12} - E & S_{12} \\ H_{12} - E & S_{12} & H_{22} - E & S_{22} \\ \beta & S & \alpha_2 & 1 \end{vmatrix} = 0$$

10

先ほどのような置き換えを行うと、永年行列式は

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_2 - E \end{vmatrix} = 0$$

となる。この永年行列式を展開すると

$$(\alpha_1 - E)(\alpha_2 - E) - (\beta - ES)^2 = 0$$

水素分子のような同核二原子分子では $\alpha_1 = \alpha_2$ だったので簡単に二次方程式を解けたが、異核二原子分子では $\alpha_1 \neq \alpha_2$ なので少し難しい → 近似して解こう！

11

先ほどの式で、重なり積分の値を $S = 0$ としておき、式を簡単にしてから近似的に計算を進めることにする。

$$(\alpha_1 - E)(\alpha_2 - E) - \beta^2 = 0$$

展開すると

$$E^2 - (\alpha_1 + \alpha_2)E + \alpha_1\alpha_2 - \beta^2 = 0$$

この二次方程式を解くと、2つの軌道のエネルギーを求めることができる。

$$E = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2) \pm \sqrt{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + 4\beta^2}}{2}$$

12

分子軌道の展開係数の値は下記の永年方程式から求めることができる。

$$\begin{cases} C_1(H_{11} - E) + C_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \\ C_1(H_{12} - ES_{12}) + C_2(H_{22} - E) = 0 \end{cases}$$

軌道エネルギーを求めたときと同様に下記の置き換えを行うと（重なり積分 S もゼロと近似する）…

$$H_{11} = \alpha_1, \quad H_{22} = \alpha_2, \quad H_{21} = H_{12} = \beta \\ S_{11} = S_{22} = 1, \quad S_{21} = S_{12} = S = 0$$

13

$$\begin{cases} C_1(H_{11} - E) + C_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \\ C_1(H_{12} - ES_{12}) + C_2(H_{22} - E) = 0 \end{cases}$$

14

$$\begin{cases} C_1(\alpha_1 - E) + C_2\beta = 0 \quad \dots\text{①} \\ C_1\beta + C_2(\alpha_2 - E) = 0 \end{cases}$$

式①を整理すると

$$C_2 = \frac{E - \alpha_1}{\beta} C_1 \quad \dots\text{②}$$

15

ここで、異核二原子分子の場合も、波動関数 Ψ は規格化条件 $\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$ を満たすので

$$\begin{aligned} \int \Psi^* \Psi d\tau &= \int (C_1\phi_1^* + C_2\phi_2^*)(C_1\phi_1 + C_2\phi_2) d\tau \\ &= C_1^2 \underbrace{\int \phi_1^* \phi_1 d\tau}_1 + C_2^2 \underbrace{\int \phi_2^* \phi_2 d\tau}_1 \\ &\quad + 2C_1C_2 \underbrace{\int \phi_1^* \phi_2 d\tau}_S = 1 \end{aligned}$$

異核二原子分子の場合は $S = 0$ と近似するので

$$C_1^2 + C_2^2 = 1$$

16

波動関数の規格化の条件 ($C_1^2 + C_2^2 = 1$) に対して式②を代入すると

$$\begin{aligned} C_1^2 + C_2^2 &= 1 \\ &\downarrow \\ C_2 &= \frac{E - \alpha_1}{\beta} C_1 \quad \dots\text{②} \\ C_1^2 + \left(\frac{E - \alpha_1}{\beta}\right)^2 C_1^2 &= 1 \end{aligned}$$

17

先ほどの式を整理すると

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{(E - \alpha_1)^2}{\beta^2}\right) C_1^2 &= \left(\frac{\beta^2 + (E - \alpha_1)^2}{\beta^2}\right) C_1^2 = 1 \\ \therefore C_1 &= \pm \frac{\beta}{\sqrt{\beta^2 + (E - \alpha_1)^2}} \end{aligned}$$

さらに、式②に上記の C_1 の値を代入すると

$$\therefore C_2 = \pm \frac{E - \alpha_1}{\sqrt{\beta^2 + (E - \alpha_1)^2}}$$

18

したがって、異核二原子分子の分子軌道は

$$\Psi = \frac{\beta}{\sqrt{\beta^2 + (E - \alpha_1)^2}} \phi_1 + \frac{E - \alpha_1}{\sqrt{\beta^2 + (E - \alpha_1)^2}} \phi_2$$

19

演習 (7)

水素化リチウム分子は H 原子の 1s 軌道 $\phi_{H,1s}$ および Li 原子の 2s 軌道 $\phi_{Li,2s}$ が相互作用することで **2つの分子軌道 2σ と 3σ** ができる。

問1) 2σ のエネルギーを求めよ

問2) 3σ のエネルギーを求めよ

問3) 2σ の展開係数の値を求めよ

問4) 3σ の展開係数の値を求めよ

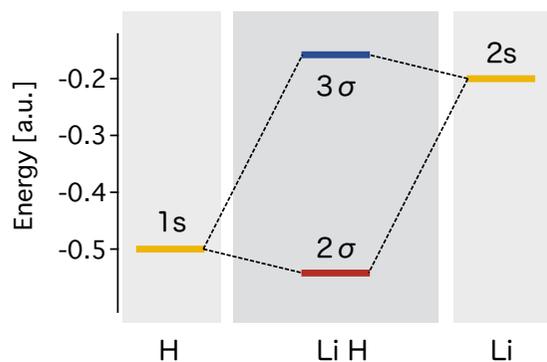
20

問1および問2

この分子について、 **2σ と 3σ 軌道の軌道エネルギー**を求めよ。

21

求めた Li H の分子軌道エネルギーを図示すると…



22

問3および問4

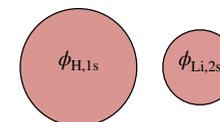
2σ および 3σ 軌道を下記のように表すとき、**展開係数**を求めよ。

$$\Psi = C_{H,1s} \phi_{H,1s} + C_{Li,2s} \phi_{Li,2s}$$

23

Li H の 2σ 軌道

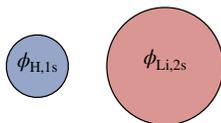
$$\Psi = 0.94 \phi_{H,1s} + 0.33 \phi_{Li,2s}$$



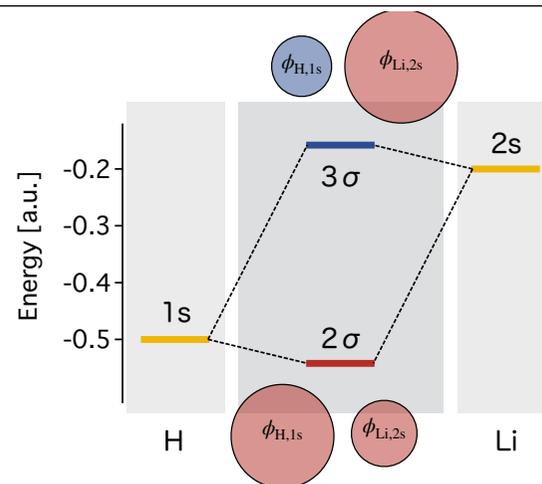
24

Li H の 3σ 軌道

$$\Psi = -0.33 \phi_{H,1s} + 0.94 \phi_{Li,2s}$$



25



26

演習

高精度な量子化学計算ができるWebアプリ (molcalc) を用いて、水素化リチウム (LiH) を解析せよ

<https://molcalc.org>



27