量子化学１　演習（６）

学籍番号：＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿　氏名：＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

問題：LiH（水素化リチウム）のような異核二原子分子について，軌道エネルギー E および分子軌道 Ψ を表す関係式を求めよ。

解答：

異核二原子分子の分子軌道 Ψ は，これまでに学んだ同核二原子分子（H_2など）と同様に，分子を形成する２個の原子の原子軌道をそれぞれ ϕ_1 および ϕ_2 とすると，展開係数 C_1 および C_2 を用いて

$$\Psi = \boxed{\qquad\qquad\qquad\qquad} \quad \text{…（1）}$$

と書ける。この分子軌道のエネルギーは，次の永年行列式を解くことで得られる。

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad \text{…（2）}$$

各原子軌道が規格化されているとすると，重なり積分 S_{11} および S_{22} の値は

$$S_{11} = \int \phi_1^* \phi_1 \, d\tau = \boxed{\qquad}$$

$$S_{22} = \int \phi_2^* \phi_2 \, d\tau = \boxed{\qquad} \quad \text{…（3）}$$

その他の積分の値については，下記のように，それぞれ置き換えることにする。

$$H_{11} = \alpha_1, \quad H_{22} = \alpha_2, \quad H_{21} = H_{12} = \beta, \quad S_{21} = S_{12} = S \quad \text{…（4）}$$

式（３）および（４）に基づいて，式（２）の H_{nm} および S_{nm} の値を置き換えると

$$\begin{vmatrix} \boxed{\qquad\qquad} & \boxed{\qquad\qquad} \\ \boxed{\qquad\qquad} & \boxed{\qquad\qquad} \end{vmatrix} = 0$$

この永年行列式を展開すると

$$\boxed{\qquad\qquad\qquad} - (\beta - ES)^2 = 0 \quad \text{…（5）}$$

同核二原子分子では $\alpha_1 = \alpha_2$ だったので，上記のような二次方程式も簡単に解けたが，異核二原子分子では $\alpha_1 \neq \alpha_2$ なので少し難しい。したがって，簡単化のために，式（５）の重なり積分を $S = 0$ と近似すると

$$\boxed{\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad} = 0$$

これを展開して整理すると

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

この二次方程式を解くことで，軌道エネルギー E を求めることができる。

$$E = \boxed{\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad}$$

次に分子軌道Ψについて，その展開係数C_1およびC_2の値は，下記の永年方程式を出発点として求める。

$$\begin{cases} C_1\left(H_{11}-E\right)+C_2\left(H_{12}-ES_{12}\right)=0 \\ C_1\left(H_{12}-ES_{12}\right)+C_2\left(H_{22}-E\right)=0 \end{cases} \quad \cdots（6）$$

軌道エネルギーを求めたときと同様に，積分の値については，下記のように置き換えることにする。

$$H_{11}=\alpha_1,\quad H_{22}=\alpha_2,\quad H_{21}=H_{12}=\beta,\quad S_{11}=S_{22}=1,\quad S_{21}=S_{12}=S=0 \quad \cdots（7）$$

式（7）に基づいて，式（6）のH_{nm}およびS_{nm}の値を置き換えると

$$\begin{cases} \boxed{\qquad\qquad\qquad\qquad}=0 \\ \boxed{\qquad\qquad\qquad\qquad}=0 \end{cases} \quad \cdots（8）$$

式（8）を整理すると

$$C_2=\boxed{\qquad\quad}\,C_1 \quad \cdots（9）$$

分子軌道が規格化されている（$\int \Psi^*\Psi\, d\tau=1$）とすると，下記の条件が成り立つ。

$$C_1^2+C_2^2=1 \quad \cdots（10）$$

式（10）に，式（9）を代入すると

$$\boxed{\qquad\qquad\qquad\qquad}=1 \quad \cdots（11）$$

式（11）を整理すると

$$\left(1+\boxed{\qquad\quad}\right)C_1^2 = \left(\frac{\boxed{\qquad\qquad}}{\beta^2}\right)C_1^2 = 1$$

したがって，展開係数C_1の値は

$$C_1=\boxed{\qquad\qquad\qquad\qquad} \quad \cdots（12）$$

さらに，展開係数C_2の値は，式（9）に式（12）を代入して

$$C_2=\boxed{\qquad\qquad\qquad\qquad}$$

最後に，展開係数C_1およびC_2を式（1）に代入することで，異核二原子分子の分子軌道Ψが得られる。

$$\Psi=\boxed{\qquad\qquad\qquad\qquad}\,\phi_1+\boxed{\qquad\qquad\qquad\qquad}\,\phi_2$$