

量子化学1：第10回

水素分子のエネルギー（復習）

■ 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
11	異核2原子分子
12	共役分子系
13	期末テスト

2

前回までの導出から

水素分子について、シュレディンガー方程式を解くと、エネルギー ε について2つの値 E_0 と E_1 が得られる。

$E_0 < E_1$ とすると、 $\beta < 0$ なので

$$E_0 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}, \quad E_1 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

E_0 は Ψ_0 に対する軌道エネルギー、 E_1 は Ψ_1 に対する軌道エネルギーを表す。

4

演習 (4)

水素分子 H_2 の分子軌道 Ψ_0 と Ψ_1 の表式を導いて、重なり積分 S などを用いて書け。

5

水素分子の波動関数

H_2 の波動関数は、原子軌道の線形結合として

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

係数 C_1 と C_2 を適切に決めると H_2 の適切な波動関数となる。永年方程式に戻り

$$\begin{cases} C_1(\alpha - E) + C_2(\beta - ES) = 0 \quad \dots \textcircled{1} \\ C_1(\beta - ES) + C_2(\alpha - E) = 0 \end{cases}$$

まず、式①の E に E_0 の値 (Ψ_0 に対応) を代入すると

$$C_1\left(\alpha - \left(\frac{\alpha + \beta}{1 + S}\right)\right) + C_2\left(\beta - \left(\frac{\alpha + \beta}{1 + S}\right)S\right) = 0$$

7

さらに整理すると

$$C_1\left(\frac{\alpha + \alpha S - \alpha - \beta}{1 + S}\right) + C_2\left(\frac{\beta + \beta S - \alpha S - \beta S}{1 + S}\right) = 0$$

$$C_1\left(\frac{\alpha S - \beta}{1 + S}\right) + C_2\left(\frac{\beta - \alpha S}{1 + S}\right) = 0$$

$$(C_1 - C_2)\left(\frac{\alpha S - \beta}{1 + S}\right) = 0$$

したがって、 C_1 と C_2 は次のような関係だと分かる。

$$C_1 = C_2$$

8

ここで、H₂ の波動関数 Ψ も規格化条件を満たすので

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

したがって、規格化条件から得られる C_1 と C_2 についての関係式は

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

9

規格化条件から得た関係式に $C_1 = C_2$ を代入すると

$$\begin{aligned}C_1^2 + \underbrace{C_2^2}_{C_1^2} + 2C_1 \underbrace{C_2}_{C_1} S &= 1 \\ 2C_1^2 (1+S) &= 1 \\ C_1 &= \pm \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}\end{aligned}$$

よって、分子軌道 Ψ_0 に対する表式は

$$\Psi_0 = C_1 \phi_1 + C_2 \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\phi_1 + \phi_2)$$

10

同様に、永年方程式の E に E_1 の値を代入すると

$$\begin{aligned}C_1 \left(\alpha - \left(\frac{\alpha - \beta}{1 - S} \right) \right) + C_2 \left(\beta - \left(\frac{\alpha - \beta}{1 - S} \right) S \right) &= 0 \\ C_1 \left(\frac{-\alpha S + \beta}{1 - S} \right) + C_2 \left(\frac{\beta - \alpha S}{1 - S} \right) &= 0 \\ (C_1 + C_2) \left(\frac{\alpha S - \beta}{1 - S} \right) &= 0\end{aligned}$$

したがって、 C_1 と C_2 の関係は次のようになる。

$$C_1 = -C_2$$

11

規格化条件から得た関係式に $C_1 = -C_2$ を代入すると

$$\begin{aligned}C_1^2 + \underbrace{C_2^2}_{C_1^2} + 2C_1 \underbrace{C_2}_{-C_1} S &= 1 \\ 2C_1^2 (1-S) &= 1 \\ C_1 &= \pm \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}\end{aligned}$$

よって、分子軌道 Ψ_1 に対する表式は

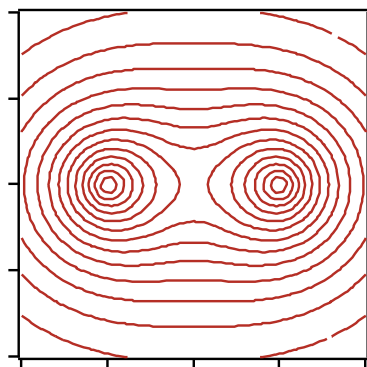
$$\Psi_1 = C_1 \phi_1 + C_2 \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\phi_1 - \phi_2)$$

12

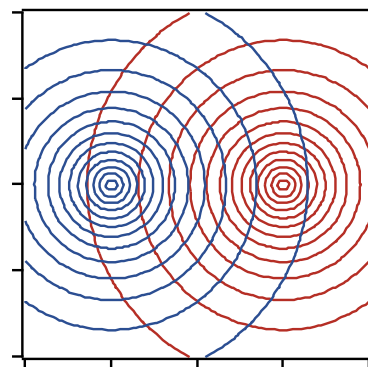
水素分子 H₂ の分子軌道 Ψ_0 と Ψ_1 を図示すると…

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\phi_1 + \phi_2)$$

ϕ_1, ϕ_2



結合性軌道

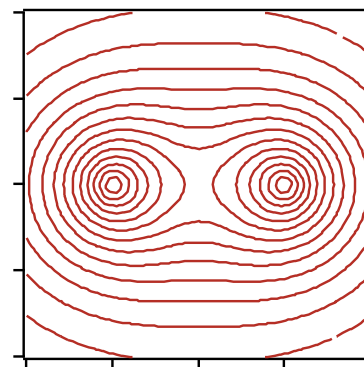


13

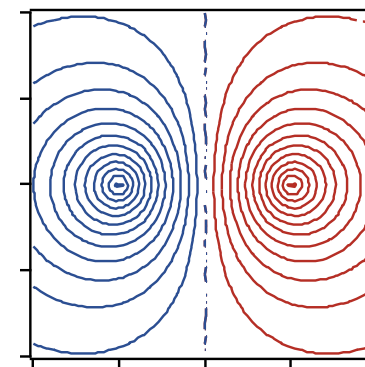
水素分子 H₂ の分子軌道 Ψ_0 と Ψ_1 を図示すると…

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\phi_1 + \phi_2)$$

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\phi_1 - \phi_2)$$



結合性軌道



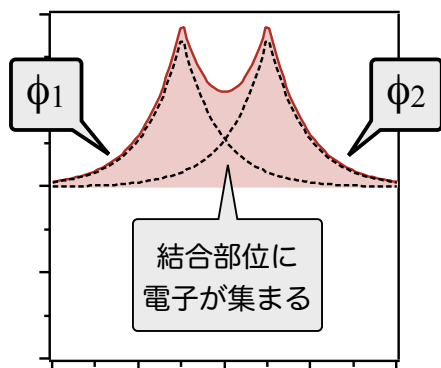
反結合性軌道

14

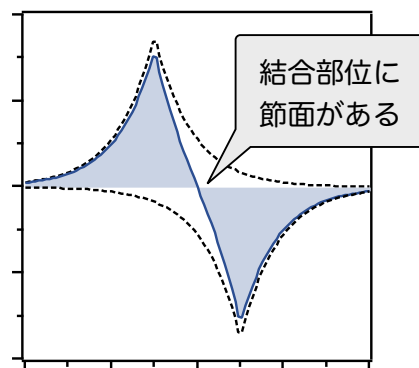
水素分子 H₂ の分子軌道 Ψ_0 と Ψ_1 を図示すると…

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\phi_1 + \phi_2)$$

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\phi_1 - \phi_2)$$



結合性軌道



反結合性軌道

15

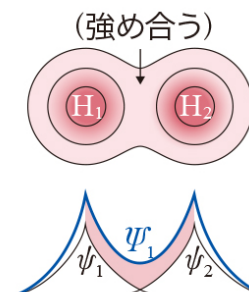
Q) 結合性軌道の性質は？

A) 結合性軌道を電子が占有すると、原子同士の結合を助け、分子のエネルギーは低くなる → 安定化

Q) なぜ？

A) 原子間の中央で分子軌道の値が大きいので、この付近には電子が集まり電氣的にマイナスに偏っていることが分かる

→ 原子核のプラスの電荷同士の反発を打ち消すことになり全体としてエネルギーが低くなって安定な結合をつくる



16

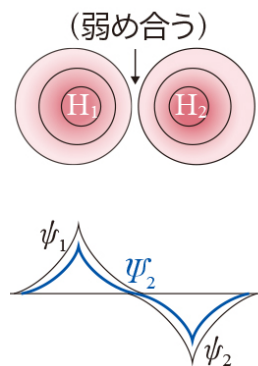
Q) 反結合性軌道の性質は？

A) 反結合性軌道を電子が占有すると，原子の結合力が低下し，分子のエネルギーは高くなる → 不安定

Q) なぜ？

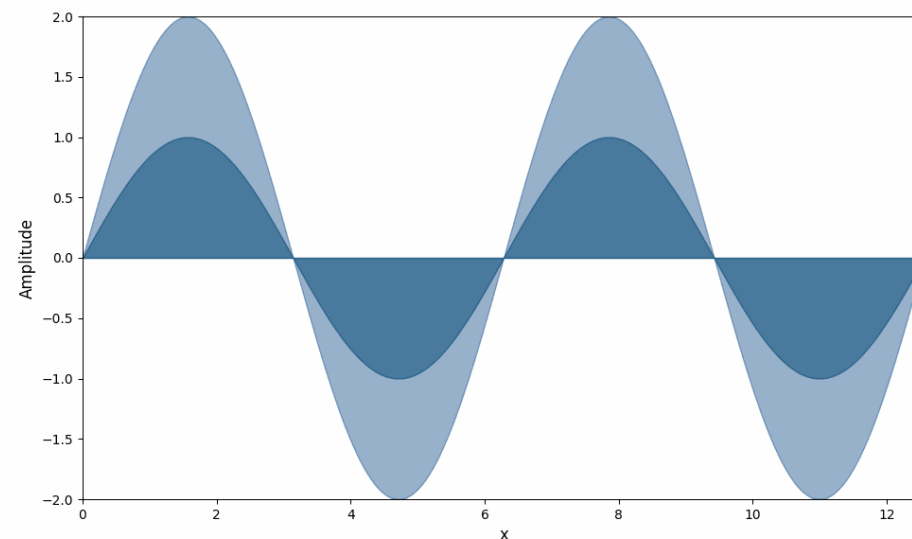
A) 原子間の中央で分子軌道の値はゼロとなる（これを節（ノード）という）

→ 原子核間にある電子の存在確率は小さくなり，原子核のプラス電荷同士の反発の程度が大きくなって，全体として不安定となる



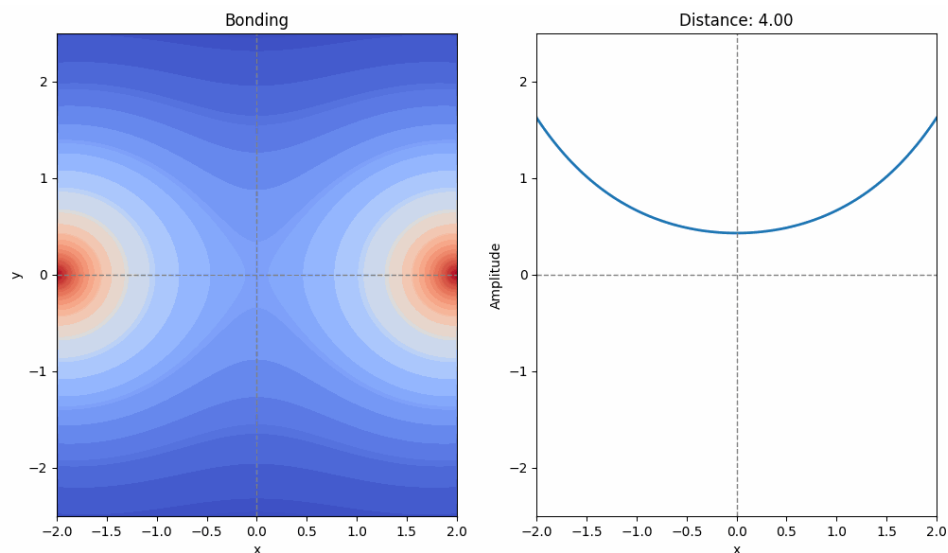
17

2つの波が重なって、強めあう・弱めあう



18

2つの軌道が重なって、強めあう・弱めあう



19

Q) 2原子分子の分子軌道を可視化できるアプリは？

A) https://fabrica.yamlab.app/Molecular_0prbitals



20

Q) 水素原子は分子を形成するが、ヘリウム原子は分子を形成しない。なぜ？

A) これまでの結果を用いて、水素分子とヘリウム分子の全電子エネルギーを計算すると理由が分かる。

演習 (5)

水素分子およびヘリウム分子の全電子エネルギーを計算し、分子が形成される・されない理由を明らかにせよ。

21

水素分子はなぜ安定か？ ・ 結合次数

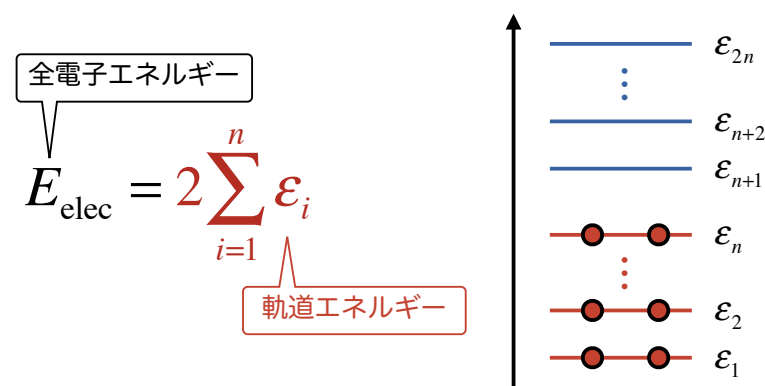
演習 (5)

水素分子およびヘリウム分子の全電子エネルギーを計算し、分子が形成される・されない理由を明らかにせよ。

23

Q) 分子がもつ電子のエネルギーとは？

A) 全ての電子が持つエネルギーの総和 E_{elec} は電子が占有する軌道エネルギー ϵ_i の足し合わせとなる



24

問1

水素原子は 1s 原子軌道に 1 個の電子を持つ。水素原子の全電子エネルギーの値 E_H を求めよ。

全電子エネルギー

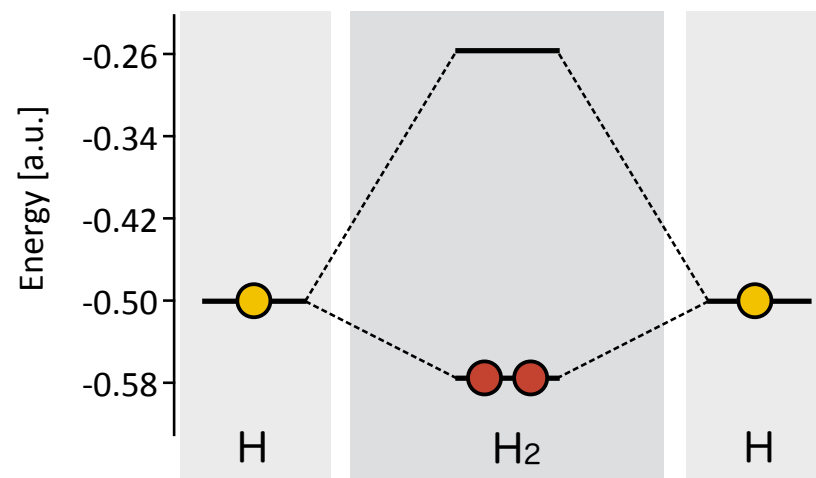
$$E_{\text{elec}} = 2 \sum_{i=1}^n \epsilon_i$$

軌道エネルギー

25

問2

水素分子 H_2 の全電子エネルギーの値 E_{H_2} を求めよ。



26

問3

問1と問2から、2個の水素原子から1個の水素分子が形成される反応 $2H \rightarrow H_2$ に伴うエネルギー変化の値 ΔE_{H_2} を求めよ。

27

問4

問3の結果に基づいて、2個の水素原子から1個の水素分子が形成される理由を書け。

28

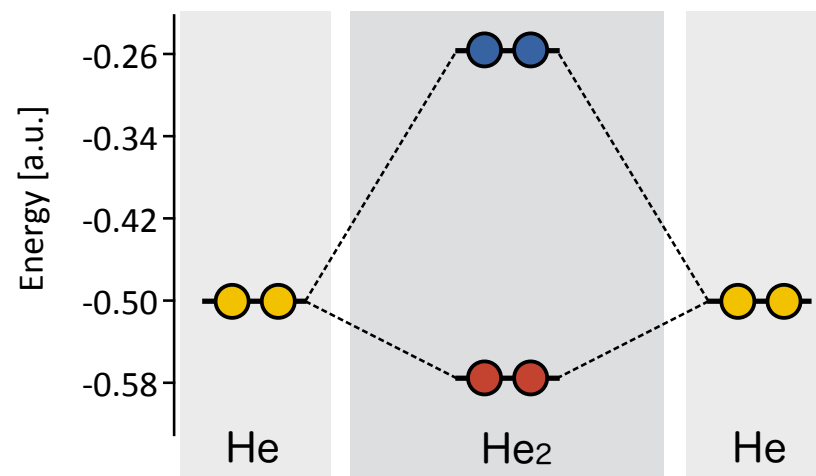
問5

ヘリウム原子 ($1s$ 原子軌道に2個の電子を持つ) の全電子エネルギーの値 E_{He} を求めよ。

29

問6

ヘリウム分子 He_2 の全電子エネルギーの値を求めよ。



30

問7

問5と問6から、2個のヘリウムから1個の分子が形成される反応 $2\text{He} \rightarrow \text{He}_2$ に伴うエネルギー変化の値 ΔE_{He_2} を求めよ。

31

問8

問7の結果に基づいて、ヘリウムの場合には分子が形成されない理由を書け。

32