

量子化学 II(大学院講義:量子化学概論)

担当教員: 林 重彦

レポート 二回目 略解

(以下の略解で用いている記号はレジユメの記号と対応しています。)

[問題 1]

結合次数は次表の通り。

	一価の陽イオン	一価の陰イオン
Li ₂	0.5	0.5
Be ₂	0.5	0.5
B ₂	0.5	1.5
C ₂	1.5	2.5
N ₂	2.5	2.5
O ₂	2.5	1.5
F ₂	1.5	0.5
Ne ₂	0.5	(0.5)*

* 形式上は 3s からなる σ 軌道に電子が入ると考えられるので 0.5 になるが、Ne の電子親和力は負に非常に大きく (3s 軌道に入る) 電子を受け取らないため、結合は形成しないと考えられる。

[問題 2]

(a) 永年方程式は

$$\begin{vmatrix} E_{F_{2p}} - E & V \\ V & E_{H_{1s}} - E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -E' & V \\ V & \Delta E - E' \end{vmatrix} = 0$$

と表せる。ここで、 $E' = E - E_{F_{2p}}$ 及び $\Delta E = E_{H_{1s}} - E_{F_{2p}}$ である。この永年方程式の解は、

$$E' = \frac{\Delta E \pm \sqrt{\Delta E^2 + 4V}}{2}$$

なので、結合性及び反結合性分子軌道のエネルギーをそれぞれ E_+ 及び E_- とすると、結合性軌道の方がエネルギーが低くなることが期待されるので、

$$E_{\pm} = \frac{E_{F_{2p}} + E_{H_{1s}} \mp \sqrt{\Delta E^2 + 4V}}{2}$$

となる。

(b) 近似より、

$$E' = \frac{1}{2} \left[\Delta E \pm \left(\Delta E + 2 \frac{V^2}{\Delta E} \right) \right]$$

従って、

$$E_+ = E_{F_{2p}} - \frac{V^2}{E_{H_{1s}} - E_{F_{2p}}}$$

$$E_- = E_{H_{1s}} + \frac{V^2}{E_{H_{1s}} - E_{F_{2p}}}$$

となる。

結合性軌道の LCAO 係数は以下の二次方程式を解いて得られる。

$$\begin{pmatrix} \frac{V^2}{E_{H_{1s}} - E_{F_{2p}}} & V \\ V & E_{H_{1s}} - E_{F_{2p}} + \frac{V^2}{E_{H_{1s}} - E_{F_{2p}}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{F_{2p}}^b \\ c_{H_{1s}}^b \end{pmatrix} = 0$$

従って、

$$\frac{c_{H_{1s}}^b}{c_{F_{2p}}^b} = -\frac{V}{\Delta E}$$

となり、条件より $|\Delta E| \gg |V|$ なので、エネルギーの低いフッ素の 2p 軌道の寄与がエネルギーの高い水素の 1s 軌道の寄与より大きい。ちなみに、二つの原子軌道の位相を揃えておけば、一般に $V < 0$ なので (Huckel 法の共鳴積分 β に対応)、それぞれの係数は同符号となり結合性軌道となる。同様に、反結合性軌道の場合には結合性軌道と逆になり、エネルギーの高い水素の 1s 軌道の寄与の方がエネルギーの低いフッ素の 2p 軌道の寄与より大きいことが示される。