November 14, 2005

化学第二 講義プリント　６－Ａ	担当　**真島**

中間テスト　11 月 28 日（月）13:20～14:50、水素分子イオンまで、
ノート、教科書、電卓持ち込み不可、定規持参のこと

演習問題５の略解

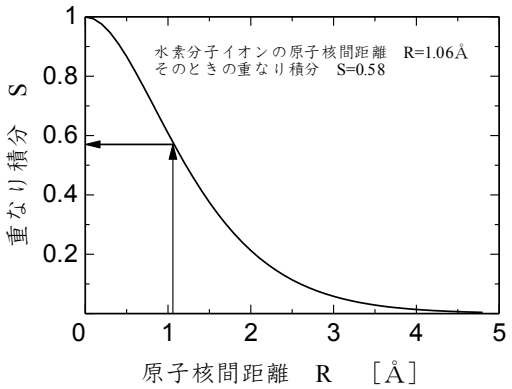
略解５－１　水素分子イオンの波動関数の重なり積分

$S=\int \psi_A^* \psi_B \, dv$ の水素原子核（H_A^+, H_B^+）間距離R依存性

・R=0 の場合　水素元素の波動関数の二乗の空間積分

$\int \psi_A^* \psi_A \, dv$ と等しく、波動関数が規格化されているので、1となる。

・R→∞の場合　$\exp(-\infty)$ の空間積分となるので、0となる。



水素分子イオンの重なり積分 $S=\int \psi_A \psi_B dv$ の計算結果

【重なり積分を求めるプログラム】 核間距離 R における重なり積分 Sum(n1, 0)を求めるプログラム例

```
Public Sub kasanari()
 MousePointer = 11
A0 = 0.0000000000529     'ボーア半径 0.529Å
Xstart = 0               '原子間を結ぶ軸（ここでは Z 軸）に垂直方向の軸（X 軸）、 x=0 は z 軸上の点の集合となります
Xstep = 0.000000000005   'x 軸方向は 0Åから、0.05Å ごとに計算
Xstop = 0.000000001      'x 軸方向は 10Å まで計算
'
Zstart = 0               '原子間を結ぶ Z 軸方向　r=0 は二つの原子核の中心
Zstep = 0.000000000005   'z 軸方向は 0Åから、0.05Å ごとに計算
Zstop = 0.000000002      'z 軸方向は 10Å まで計算
'
Rstart = 0               '核間距離 R は 0Å から
Rstep = 0.00000000001    '0.1Å 毎に
Rstop = 0.0000000005     '5Å まで計算
'
n1 = 0
For R = Rstart To Rstop Step Rstep        '核間距離 R を 0Å から 0.1Å 毎に 5Å まで計算するための For～Next 文
n1 = n1 + 1          '原子核間距離の順番
R_(n1) = R
    n2 = 0
    For Z = Zstart To Zstop Step Zstep    '核間距離 R において、Z 軸方向は 0Åから、0.05Å ごとに z 軸方向は 10Å まで空間積分する
    n2 = n2 + 1     'Z 軸方向の順番
          X = Xstart                          'Z 軸近傍の半径 Xstep / 2 の円柱部分の体積積分（For～Next 文は必要なし）
          R1 = Sqr(X * X + (Z + R / 2) * (Z + R / 2)) '原子核 A と電子 e の距離
          R2 = Sqr(X * X + (Z - R / 2) * (Z - R / 2)) '原子核 B と電子 e の距離
          S1 = Exp(-R1 / A0) * Exp(-R2 / A0)  '波動関数 ψA と ψB の積
          S2 = pai * (Xstep / 2) ^ 2      '半径 Xstep/2 の面積
          Sum(n1, n2) = S1 * S2 * Zstep   '波動関数の積 S1 と体積（面積 S2×Zstep）の積
        '
        For X = Xstart + Xstep To Xstop Step Xstep 'ドーナッツ状の体積積分を X を 0Åから、0.05Å ごとに 10Å まで空間積分する
          R1 = Sqr(X * X + (Z + R / 2) * (Z + R / 2)) '原子核 A と電子 e の距離
          R2 = Sqr(X * X + (Z - R / 2) * (Z - R / 2)) '原子核 B と電子 e の距離
          S1 = Exp(-R1 / A0) * Exp(-R2 / A0)  '波動関数 ψA と ψB の積
          S2 = pai * ((X + Xstep / 2) ^ 2 - (X - Xstep / 2) ^ 2)  'ドーナッツの面積
          Sum(n1, n2) = Sum(n1, n2) + S1 * S2 * Zstep '波動関数の積 S1 と体積（面積 S2×Zstep）の積をたし合わせていく
        Next X
    Sum(n1, 0) = Sum(n1, 0) + Sum(n1, n2)
    Next Z
Next R
CommonDialog1.ShowSave
flName$ = CommonDialog1.FileName
Open flName$ + ".dat" For Output As #1
    For n = 1 To n1
        Write #1, R_(n), Sum(n, 0) / Sum(1, 0)      '核間距離 R=0 の空間積分値 Sum(1,0)で規格化（Sum(n, 0) / Sum(1, 0)）する
    Next n
Close #1
MousePointer = 0
Stop
End
```

化学第二 講義プリント　６－B	担当　**真島**

略解５－２　水素分子イオンの波動関数ψ、$\psi = c_1(\psi_A + \psi_B)$、$\psi = c_2(\psi_A - \psi_B)$の規格化

結合性軌道$\psi = c_1(\psi_A + \psi_B)$の場合

$$\int \psi^* \psi \, dv = c_1^2 \int (\psi_A^* + \psi_B^*)(\psi_A + \psi_B) dv = c_1^2 \left\{ \int \psi_A^* \psi_A dv + \int \psi_A^* \psi_B dv + \int \psi_B^* \psi_A dv + \int \psi_B^* \psi_B dv \right\}$$

$$= 2c_1^2 (1 + S) = 1$$

したがって、$c_1 = \pm \dfrac{1}{\sqrt{2 + 2S}}$となる。

反結合性軌道$\psi = c_2(\psi_A - \psi_B)$の場合

同様に、$c_2 = \pm \dfrac{1}{\sqrt{2 - 2S}}$

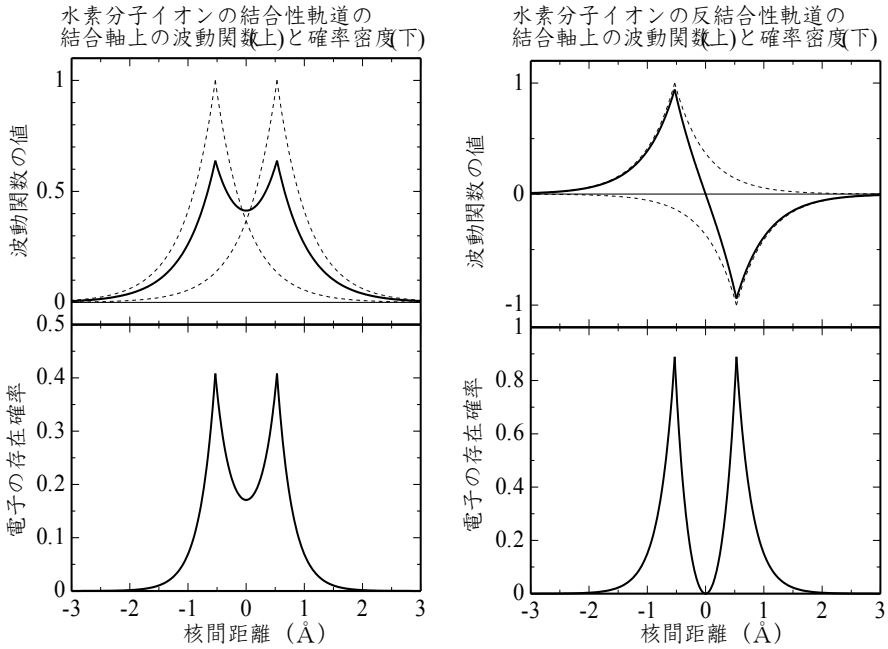
略解５－３　水素分子イオンの結合性軌道と反結合性軌道の電子の存在確率と特徴

演習問題５－３のグラフの上側は結合軸を含む面における、電子の等確率存在線を示してあり、下側は結合軸上の波動関数の値を模式的にあらわしている。

(a) 結合性軌道では、電子が核間に存在する確率が高く、核間には電子を介してクーロン引力が働くため、水素原子Hと水素原子核H^+が独立して存在する場合よりも安定となり、水素原子Hと水素原子核H^+が化学結合を形成して、水素分子イオンを形成する。

反結合性軌道では、電子が核間に存在する確率が低く、核間には電子を介して斥力が働くため、水素原子Hと水素原子核H^+が独立して存在する場合よりも不安定となるため、水素原子Hと水素原子核H^+はかい離して、水素分子イオンが壊れる。

(b) 結合性分子軌道と反結合性分子軌道の水素原子核（H_A^+, H_B^+）を結ぶ直線上における電子の存在確率は、右図に示す通りである。



化学第二 講義プリント　６－C	担当　**真島**

【水素分子イオンの重なり積分の値】

水素分子イオンでは核間距離は 0.106 nm であり、重なり積分は演習５－１のグラフより 0.58 となる。教科書 p109 には、「分子軌道による結合の強さは、重なり積分 S_{AB} が大きいほど強く、$S_{AB}=0$ のときは分子軌道が形成されず、結合が生じない」との記載がある。他方、p100 には、「一般に、重なり積分 S_{AB} は小さい、すなわち $S_{AB}<<1$」とあるが、こちらは誤りであることが、S_{AB} の値より明らかである。

【水素分子イオンの結合性軌道と反結合性軌道のエネルギーの分母と分子の核間距離依存性について】

水素分子イオンの全エネルギーを LCAO 法で解くと、$E_1\left(=\dfrac{H_{AA}+H_{AB}}{1+S}\right)$ と $E_2\left(=\dfrac{H_{AA}-H_{AB}}{1-S}\right)$ が導出される。

これらの結合性軌道と反結合性軌道のエネルギーの核間距離依存性は、クーロン積分、共鳴積分、重なり積分のそれぞれの核間距離依存性を組み合わせることにより計算することができる。

式の成り立ちからも予想できるように、一般に共鳴積分と重なり積分は同じような傾向で核間距離の変化に対して増減する。

エネルギー、クーロン積分、共鳴積分、重なり積分の核間距離依存性は、今回の講義で説明します。

【反結合性軌道について】

水素分子イオンにおいては、反結合性軌道に電子が存在すると、原子核同士が離れていき、分子として存在できなくなる。すなわち、水素分子イオンのような、電子が一つの分子では、反結合性軌道に電子が入ると、そのまま分解する。

このように、反結合性軌道に電子が入ると分子は不安定な状態になるが、次のようなルールで結合性軌道と反結合性軌道に電子は入っていく。

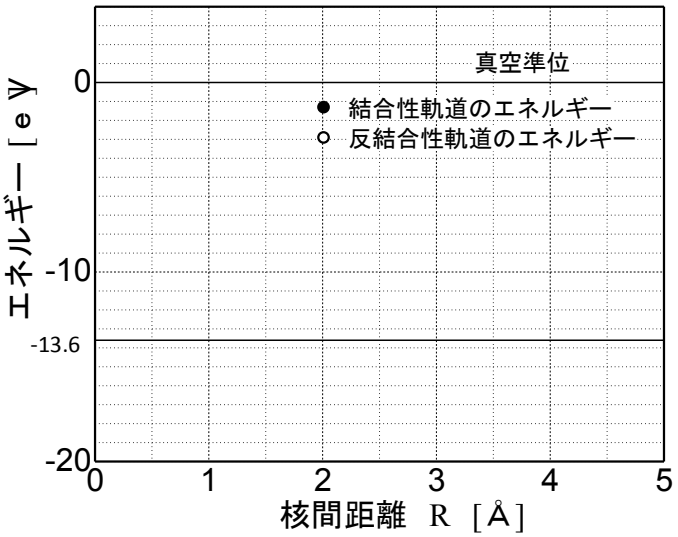
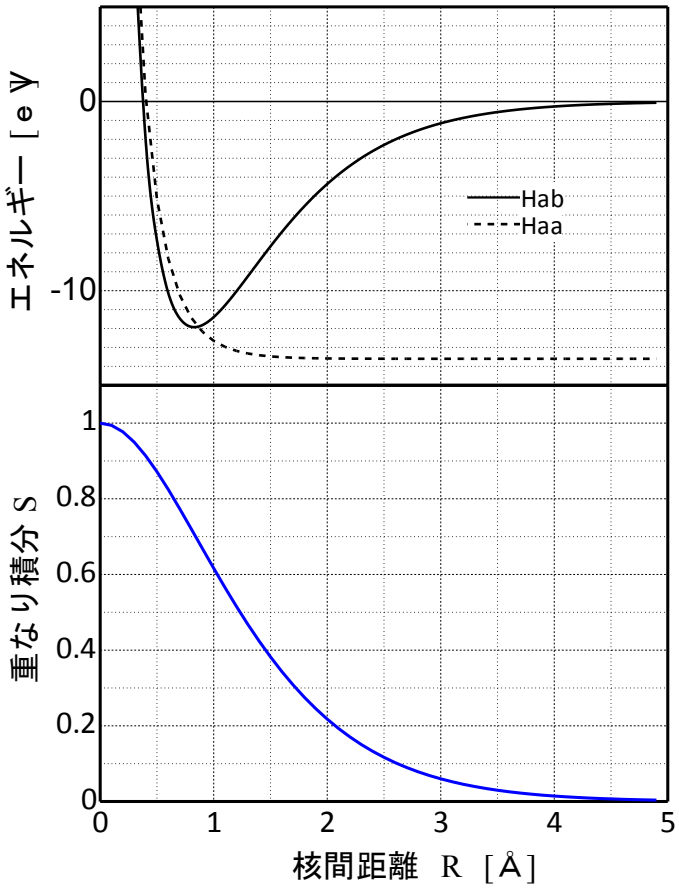
1. 二つの原子が一つの結合を形成する際には、軌道が結合性軌道と反結合性軌道に分裂。
2. このように分裂した軌道に電子を順に埋めていく際、結合性軌道の方が安定であるため、必ず電子は安定な軌道である結合性軌道から埋まっていきます。
3. しかし、結合性軌道が埋まった後にも、電子が余っている場合には、次に安定な軌道に入る。
4. 次に安定な軌道が、量子数の異なる外側の軌道の結合性軌道である場合にはそちらに入るが、反結合性軌道の方が真空準位よりも深い安定なところにある場合には、反結合性軌道に入る。
5. では何故分子は反結合性軌道に電子が入っても分解しないのでしょうか？

化学第二 講義プリント　６－D	担当　**真島**

演習問題

6. 水素分子イオンの結合性軌道及び反結合性軌道のエネルギーの核間距離依存性について次の問に答えよ。

6－1　裏面のクーロン積分 Haa、共鳴積分 Hab、重なり積分 S の原子核間距離 R 依存性を用いて、下記の結合性軌道のエネルギーと反結合性軌道のエネルギーの原子核間距離 R 依存性のグラフを完成させよ。



水素分子イオン H_2^+ における
Haa とHab(上)と重なり積分S(下)