

2500 : 計算結果の見方

(波動関数から分子の特徴を想定または計算する方法の初歩です)

キーポイント : 全電子エネルギーの求め方 ; 結合性軌道 ; 反結合性軌道 ; 非結合性軌道 ; 結合性軌道と反結合性軌道の形 ; 電子密度 ; 結合次数 ; 励起状態 ; 電磁波エネルギーの吸収

2490 で LCAO 法による分子軌道計算結果が得られましたので、この結果を解釈しましょう。H₂分子という小さな系ですが、分子軌道の解釈の本質はすべて含まれています。得られた結果は次のとおりです。

$$\lambda = -1$$

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta \quad \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{1s-A} + \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{1s-B} \quad 1$$

$$\lambda = 1$$

$$\varepsilon_2 = \alpha - \beta \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{1s-A} - \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{1s-B} \quad 2$$

[エネルギー値]

まず、エネルギー $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ のどちらが低いかという問題です。それらのエネルギー値は α, β で表されています。 α の値は、

$$\int \chi_{1s-A} h \chi_{1s-A} d\tau \equiv \int \chi_{1s-A} \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \right) \chi_{1s-A} d\tau = \alpha \quad 3$$

です。参照のため、水素原子のハミルトニアンを見ましょう。次のようになっています。

$$h_H = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1A}}$$

水素原子のエネルギー (ε_H) は、H₂分子の場合と同様に次のようにして求めます。原子軌道は規格化されているとします。

$$\begin{aligned} \varepsilon_H \chi &= \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1A}} \right) \chi \Rightarrow \varepsilon_H \chi^2 = \chi \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1A}} \right) \chi \Rightarrow \varepsilon_H \int \chi^2 d\tau = \int \chi \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1A}} \right) \chi d\tau \\ \varepsilon_H &= \int \chi \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1A}} \right) \chi d\tau \end{aligned}$$

4

これと 3 式の比較から、 α は水素原子の電子エネルギー (-1,312.2kJ/mol) より、 $-\frac{1}{r_{1B}}$ の項が加わるのでその分低い値となります (α は負の値です)。

次に、 β の値です。 β の内容は、

$$\beta = \int \chi_{1s-A} h \chi_{1s-B} d\tau = \int \chi_{1s-B} h \chi_{1s-A} d\tau = \int \chi_{1s-A} \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \right) \chi_{1s-B} d\tau \quad 5$$

です。これは、原子軌道 χ_{1s-A} と χ_{1s-B} とにはさまれた領域にある電子のエネルギーと理解してください。大きさは-100kJ/mol 程度です。 α も β も負の値ですので、軌道エネルギーの高低は、 $\epsilon_2 > \epsilon_1$ です。

[分子軌道の形]

分子軌道 ψ_1 に 2 個の電子が入っているのが H_2 分子の基底状態ということになります。分子軌道の形をみましょう。基底状態の分子軌道は、

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{1s-A} + \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{1s-b}$$

です。これは、A 原子の 1s 軌道と B 原子の 1s 軌道のそれぞれに係数 $\frac{1}{\sqrt{2}}$ をかけて (元の 1s 軌道の大きさを約 70%に縮小して)、加えたものです。非常におおざっぱですが、図 1-A のような形になるでしょう。

一方、エネルギーの高いほうの分子軌道は、

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{1s-A} - \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{1s-b}$$

片方の原子軌道の位相を逆にして加えたものです。異なる位相の波を合わせると消失しますので、原子間に電子が存在できない軌道です。図で表すと、図 1-B のような形になるでしょう。

A 結合性軌道

B 反結合性軌道

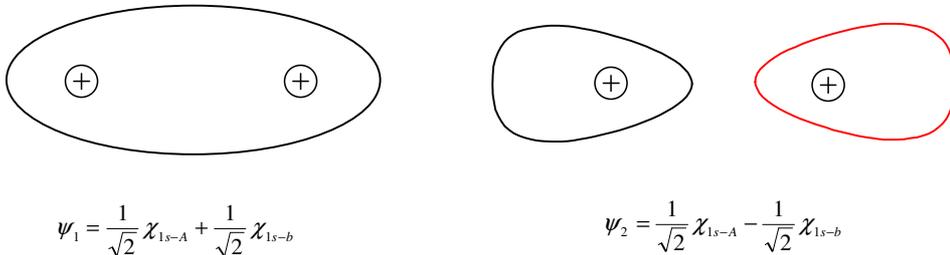


図 1. H_2 分子の結合性分子軌道と反結合性分子軌道。赤は逆転した位相を示す。

共有結合は、原子間に存在する電子によって両方の原子核が引き寄せられる結果原子が結合するというものでした (2160)。分子軌道の 2 乗が電子の存在確率を表します。 ψ_1 を 2 乗しても原子核間には電子が存在しますので、 ψ_1 が原子核同士を結合させる軌道です。このような軌道は**結合性(分子)軌道 (bonding orbital)** です。一方、 ψ_2 では、原子間に存在する電子の量は非常に少なくなります。原子核同士がむき出しになるので、原子間には反発の力が働きます。このような軌道は**反結合性軌道 (antibonding orbital)** です。

[全電子エネルギー]

H_2 分子には電子が 2 個ありますので、基底状態では低い方の軌道 ψ_1 にスピンを逆にして入ることになります。そのときのエネルギーは 4 式に示すように、Schrödinger 方程式より求めます。

(1) Schrödinger 方程式の両辺に ψ をかけ、(2)全空間にわたって積分します。 ψ は規格化されていますのでその 2 乗の積分は 1 です。

$$E\psi = h\psi \quad \Rightarrow \quad E\psi^2 = \psi h\psi$$

$$E \int \psi^2 d\tau = \int \psi h\psi d\tau \quad \Rightarrow \quad E = \int \psi h\psi d\tau \quad 6$$

(3)6 式に ψ_1 を代入します。

$$E = \int \psi_1 h\psi_1 d\tau = \int \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{1s-A} + \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{1s-b} \right) h \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{1s-A} + \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{1s-b} \right) d\tau = \frac{1}{2} \alpha + \beta + \frac{1}{2} \alpha = \alpha + \beta$$

7

この軌道に電子が 2 個ありますので、2 倍した $2\alpha + 2\beta$ が全電子エネルギーです。

以上が全電子エネルギーを求める正当な方法ですが、電子の入る軌道 ψ_1 のエネルギーが $\alpha + \beta$ で、その軌道に電子が 2 つはいるから $2\alpha + 2\beta$ であるとしても結構です。この方法が正しいのは電子間反発エネルギーを直接的な形で考慮していないときと電子のスピンを考慮していないときです。

[電子密度]

波動関数の 2 乗は電子の分布関数 (P) です。分布関数に領域 ($d\tau$) をかけた $Pd\tau$ がその領域内の電子の存在確率となります。波動関数に入った 1 個の電子の確率の全領域についての総和は 1 となります。 S_{12} は 0 とおきますので、

$$\int \psi_1^2 d\tau = \int (c_1 \chi_{1s-A} + c_2 \chi_{1s-b})^2 d\tau = c_1^2 + S_{12} + c_2^2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

となります。 $S_{12} = 0$ は原子軌道間に存在する電子を両方の原子軌道に“無理やり” 帰属させることを意味します (原子間に電子が存在しないという意味ではありません)。 c_1^2 が 0.5 です。これは 1 電子につき原子 1 (A 原子) での存在確率が 0.5、2 つの電子なら 2 倍の 1 ということになります。原子 A におけるそれぞれの軌道の電子の存在確率の総和をその原子 A の**電子密度 (electron density)** とします。

[結合次数]

7 式を、係数 c_1, c_2 で、分子軌道 (ψ_1 または ψ_2) を特定せずに書き直しましょう。

$$E = \int \psi h\psi d\tau = \int (c_1 \chi_{1s-A} + c_2 \chi_{1s-b}) h (c_1 \chi_{1s-A} + c_2 \chi_{1s-b}) d\tau = c_1^2 \alpha + 2c_1 c_2 \beta + c_2^2 \alpha \quad 8$$

ψ を結合性分子軌道の ψ_1 で置き換えれば軌道のエネルギー $\alpha + \beta$ 、反結合性の ψ_2 で置き換えれば $\alpha - \beta$ がえられます。違いは $c_1 c_2$ の値です。もしこの値が正であれば $2c_1 c_2 \beta$ だけ軌道エネルギーが低くなり (β は負の値です)、負であればその分エネルギーが高くなり反結合性となります。また、 $c_1 c_2$ が 0 の場合は、その軌道は結合に関与していないということになります。このような軌道を**非結合性軌道 (non-bonding orbital)** とよびます。したがって、 $c_1 c_2$ を結合の状態を表す指数とみることができます。これを**結合次数 (bond order)** とよびます。

[(電子の) 励起状態]

分子軌道の計算結果を図 2-A のようにまとめることができます。基底状態では電子は 2 つとも ψ_1

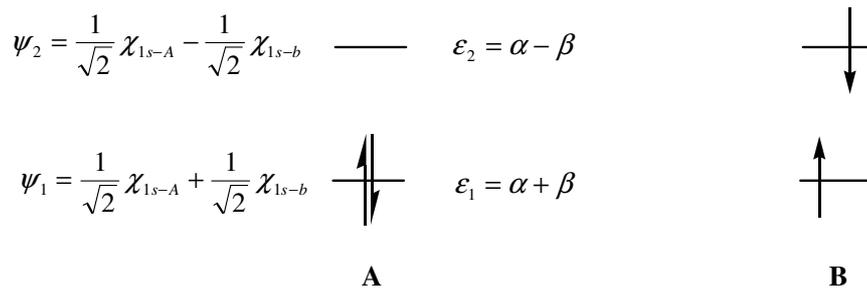


図 2. H₂ 分子の基底状態と電子励起状態.

の軌道を占めています。このときのエネルギーは $2\alpha + 2\beta$ です。図 2-B のように、電子が 1 つ ψ_2 を占めた場合のエネルギーは $(\alpha + \beta) + (\alpha - \beta) = 2\alpha$ となり、基底状態よりエネルギーが高い状態です。このように、基底状態より高いエネルギー状態はすべて励起状態です。電子についてのみ考察していますので、この場合電子の励起状態です（そのほか分子には振動の励起状態、回転の励起状態などがあります）。

励起状態 B と基底状態のエネルギー差は $2\alpha - (2\alpha + 2\beta) = -2\beta$ となりとなります。電子は電磁波と相互作用し、このエネルギー差に相当するエネルギーの電磁波を分子に照射すると基底状態から B の電子配置を有する基底状態となります。電磁波のエネルギー (ε) は、

$$\varepsilon = h\nu = \frac{ch}{\lambda} \quad 8$$

で表されます。 h はプランクの定数、 ν は電磁波の振動数、 c は光速、 λ は電磁波の波長です。

この ε が状態間のエネルギー差 (-2β) と一致する波長（振動数）の電磁波を分子に照射すると電磁波のエネルギーを吸収して B の状態に励起します。