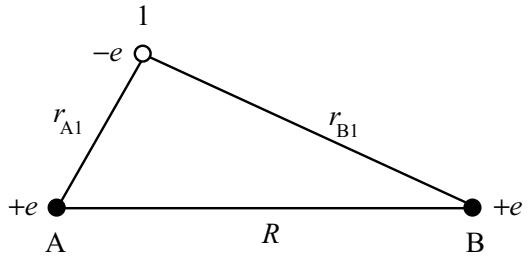
11 水素分子イオン

水素分子イオンは，陽子 2 個と電子 1 個からなる分子で，通常の条件下では安定に存在しないが放電管の中には存在している。この系は，電子が 1 つしかないので，原子価結合法を用いて化学結合を説明することは不可能であり，全く別の考え方が必要になる。それは，分子全体に拡がった電子軌道（分子軌道）が存在しているという考え方である。ここでは，LCAO 近似とよばれる近似を用いて，水素分子イオンの分子軌道を考察する

11.1 水素分子イオンに対する近似計算 〜 分子軌道法 Molecular Orbital Method 〜

Hamiltonian

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{R} \tag{11.1}$$



水素原子の基底状態

$$\phi_A(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{A1}} \tag{11.2}$$

$$\phi_B(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{B1}} \tag{11.3}$$

LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) 分子軌道

$$\psi(1) = c_A\phi_A(1) + c_B\phi_B(1) \tag{11.4}$$

係数は変分原理と規格化条件から計算する。

$$E = \frac{\langle\psi(1)|\hat{H}|\psi(1)\rangle}{\langle\psi(1)|\psi(1)\rangle} = \frac{c_A^2 H_{AA} + c_B^2 H_{BB} + 2c_A c_B H_{AB}}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S} \tag{11.5}$$

ただし

$$H_{AA} = \langle\phi_A(1)|\hat{H}|\phi_A(1)\rangle \tag{11.6}$$

$$H_{BB} = \langle\phi_B(1)|\hat{H}|\phi_B(1)\rangle \tag{11.7}$$

$$H_{AB} = \langle\phi_A(1)|\hat{H}|\phi_B(1)\rangle = \langle\phi_B(1)|\hat{H}|\phi_A(1)\rangle = H_{BA} \tag{11.8}$$

$$S = \langle\phi_A(1)|\phi_B(1)\rangle = \langle\phi_B(1)|\phi_A(1)\rangle \tag{11.9}$$

S は重なり積分と呼ばれる。
次の条件で E が極小となる c_A, c_B を求める。

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} = \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0 \tag{11.10}$$

したがって，次の連立方程式が得られる。

$$c_A(H_{AA} - E) + c_B(H_{AB} - ES) = 0 \tag{11.11}$$

$$c_A(H_{AB} - ES) + c_B(H_{BB} - E) = 0 \tag{11.12}$$

$c_A = c_B = 0$ という物理的に意味のない解にならないためには（永年方程式）

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES \\ H_{AB} - ES & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0 \tag{11.13}$$

この問題では対称性から

$$H_{AA} = H_{BB} \tag{11.14}$$

これらを用いると式 (11.13) の永年方程式は次のようになる

$$(H_{AA} - E)^2 - (H_{AB} - ES)^2 = 0 \tag{11.15}$$

これは E に関する二次方程式なので，解くことができて

$$E = \frac{(H_{AA} \pm H_{AB})(1 \mp S)}{(1+S)(1-S)} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S} \tag{11.16}$$

これでエネルギー準位がわかった。これを (11.11), (11.12) 式の連立方程式に戻すと，次の結果が得られる。

$$\frac{c_B}{c_A} = \pm 1 \tag{11.17}$$

c_A の値は規格化条件から決める。簡単な演習になるので，各自で確認すること。
波動関数とエネルギーについてまとめる。添え字 g は対称 gerade をあらわし，添え字 u は反対称 ungerade をあらわす。

$$\psi_g(1) = \sqrt{\frac{1}{2+2S}}[\phi_A(1) + \phi_B(1)] \tag{11.18}$$

$$E_g = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1+S} \tag{11.19}$$

$$\psi_u(1) = \sqrt{\frac{1}{2-2S}}[\phi_A(1) - \phi_B(1)] \tag{11.20}$$

$$E_u = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1-S} \tag{11.21}$$

11.2 積分の実行

11.2.1 Coulomb 積分

$$H_{AA} = \langle \phi_A(1) | \hat{H} | \phi_A(1) \rangle = E_H + J + \frac{1}{R} \tag{11.22}$$

積分 J は，(10.40) 式で定義される原子価結合法で用いた J と同じ。

11.2.2 共鳴積分

$$H_{AB} = \langle \phi_A(1) | \hat{H} | \phi_B(1) \rangle = E_H S + K + \frac{S}{R} \tag{11.23}$$

積分 K は，(10.45) 式で定義される原子価結合法で用いた K と同じ。
積分 S は，(10.37) 式で定義される原子価結合法で用いた S と同じ。
エネルギーの表現をまとめる。

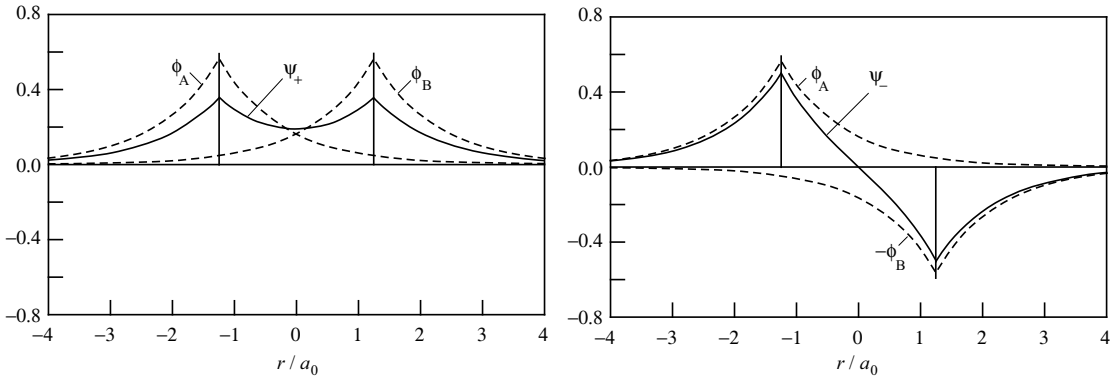
$$E = E_H + \frac{1}{R} + \frac{J \pm K}{1 \pm S} \tag{11.24}$$

E_H は水素原子 1 個と裸のプロトンが独立に存在している場合の寄与，$1/R$ は裸のプロトン同士の反発の寄与を表すので，残りの項が MO が形成されることによる安定化を表す。

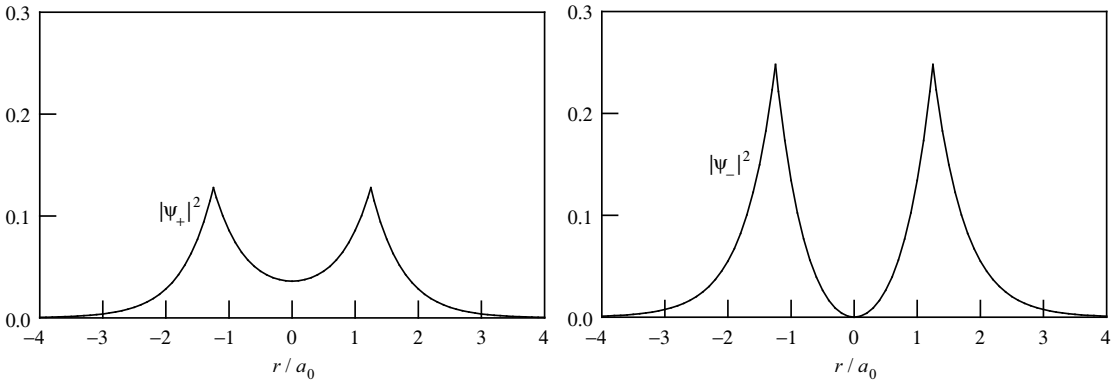
平衡核間距離	0.132 nm	（厳密解 0.106 nm）
結合エネルギー	1.76 eV	（ 〃 2.79 eV）

11.3　結合性軌道と反結合性軌道

結合軸に沿って結合性軌道と反結合性軌道の波動関数をプロットすると次のようになる。結合性軌道は対称で途中に節（波動関数がゼロになるところ）がないが，反結合性軌道は反対称で核間に節がある。



結合軸に沿って結合性軌道と反結合性軌道における電子の存在確率をプロットすると，次のようになる。結合性軌道では核と核の間である程度，電子の存在確率があるが，それに比べて反結合性軌道では核間での存在確率が小さい。したがって，結合性軌道では核間反ぱつを電子が緩和して結合を安定化するが，反結合性軌道では核間反ぱつが緩和されないため結合を生じない。



演習問題

11-1. 水素分子イオンに対する分子軌道法計算に現れる積分について，回転楕円体座標を用いて以下の表式を確かめよ。核間距離を R, ハミルトニアンを $\hat{H}$ とする。

(1) 重なり積分

$$S = \langle \phi_A(1) | \phi_B(1) \rangle = e^{-R}\left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right) \tag{11.25}$$

(2) Coulomb 積分

$$H_{AA} = \langle \phi_A(1) | \hat{H} | \phi_A(1) \rangle = -\frac{1}{2} + e^{-2R}\left(1 + \frac{1}{R}\right) \tag{11.26}$$

(3) 共鳴積分

$$H_{AB} = \langle \phi_A(1) | \hat{H} | \phi_B(1) \rangle = -\frac{S}{2} + \frac{S}{R} - e^{-R}(1 + R) \tag{11.27}$$

11-2. 分子軌道法による水素分子イオンについて。

(1) 結合性軌道，反結合性軌道とはどのようなものか。
(2) 結合性軌道，反結合性軌道の波動関数の概略図を，分子軸に沿ってプロットせよ。
(3) 結合性軌道，反結合性軌道の軌道について，電子密度の概略図を，分子軸に沿ってプロットせよ。
(4) エネルギー準位及び各種積分の表式から，エネルギーの核間距離依存性を図示せよ。
(5) 結合エネルギーを求めよ。
(6) 基準振動数を cm^{-1} で予測せよ。