

9 二原子系を含む系（二原子系）

今、複数の原子を含む最も単純な系を考えます。 H_2^+ は、電子間の反発がないため、二原子系の中で最も単純な系です。電子が均等に分布しているため、この原子の分子軌道はそれぞれの水素原子に中心を持つ原子軌道で構成されなければなりません。単一原子系とは異なり、異なる原子に中心を持つ原子軌道は直交していません。この章では、重なり積分、クーロン積分、および交換積分を紹介します。これらはすべて、化学結合を理解するための基本です。また、二原子系のために項記号も導入されます。

9.1 H_2^+ 系

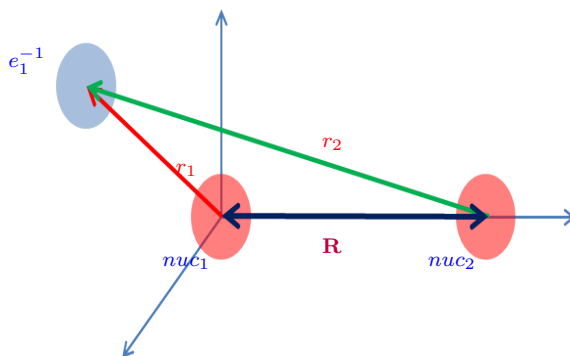


Figure 20: H_2^+ 系

試行関数から始めます。

$$\psi_{\pm} = C_1 1S_A \pm C_2 1S_B$$

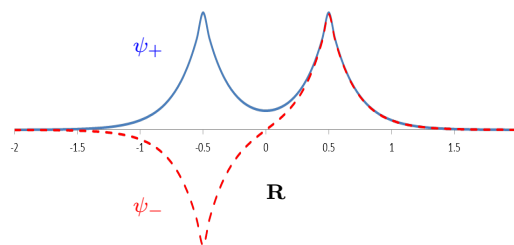


Figure 21: $\psi_{\pm} = C_1 1S_A \pm C_2 1S_B$

今のところ $C_1 = C_2 = 1$ とします（規格化は変分原理で自動的に実装されます）。

$$\hat{H}\psi_+(r) = E_+\psi_+(r)$$

$$E_+ = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi dr_1}{\int \psi^* \psi dr_1} \rightarrow dr_1 \text{ は } e^- \text{ \#1 に関連する座標を意味します。}$$

$$dr_1 = dr \quad \text{怠惰が良い。分母を計算しましょう。}$$

$$\begin{aligned}
\int \psi^* \psi dr &= \int (1S_A + 1S_B)^* (1S_A + 1S_B) dr \\
&= \underbrace{\int 1S_A^* 1S_A dr}_{=1} + 2 \underbrace{\int 1S_A 1S_B dr}_{S(R)} + \underbrace{\int 1S_B 1S_B dr}_{=1} \\
&= 2 + 2S(R) \cdots \textcircled{1}
\end{aligned}$$

注意： $S(R)$ は R が大きくなるにつれて小さくなります。

すなわち

$$S(R) = e^{-R(1+R+\frac{R^2}{3})}$$

↑

データへのフィッティング

$$\begin{aligned}
\int \psi^* \hat{H} \psi dr &= \int (1S_A + 1S_B)^* \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \right] (1S_A + 1S_B) dr \\
&= \int (1S_A + 1S_B)^* \left[\right] 1S_A dr \\
&+ \int (\quad)^* \left[\right] 1S_B dr
\end{aligned}$$

注

$$\begin{aligned}
\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_{1A}} \right] 1S_A &= E_{1S_A} 1S_A \quad \text{同様に } E_{1S_B} 1S_B \text{ および } E_{1S_A} = E_{1S_B} = E_{1S} \\
&= \int (1S_A + 1S_B)^* \left[E_{1S} - \frac{1}{r_B} \right] 1S_A dr \\
&+ \int (\quad)^* \left[E_{1S} - \frac{1}{r_A} \right] 1S_B dr \\
&= \int 1S_A \left[E_{1S} - \frac{1}{r_B} \right] 1S_A dr + \int 1S_B \left[E_{1S} - \frac{1}{r_B} \right] 1S_A dr \\
&+ \int 1S_A \left[E_{1S} - \frac{1}{r_A} \right] 1S_B dr + \int 1S_B \left[E_{1S} - \frac{1}{r_A} \right] 1S_B dr \\
&= E_{1S} \int 1S_A 1S_A dr - \int 1S_A \frac{1}{r_B} 1S_A dr + E_{1S} \int 1S_B 1S_A dr - \int 1S_B \frac{1}{r_B} 1S_A dr + \text{e.t.c.}
\end{aligned}$$

… 同様の処理を $1S_B$ に対しても行います

$$\begin{aligned}
&= E_{1S} + \int \underline{\underline{1S_A}} \frac{-1}{r_B} \underline{\underline{1S_A}} dr \rightarrow \text{同じ軌道、これをクーロン (J) と呼びます} \\
&+ E_{1S} S(R) + \int \underline{\underline{1S_B}} \frac{-1}{r_B} \underline{\underline{1S_A}} dr \rightarrow \text{異なる軌道、これを交換 (K) と呼びます} \\
&+ E_{1S} + \int \underline{\underline{1S_A}} \frac{-1}{r_A} \underline{\underline{1S_B}} dr \\
&+ E_{1S} S(R) + \int \underline{\underline{1S_B}} \frac{-1}{r_A} \underline{\underline{1S_B}} dr \\
&= E_{1S} (2 + 2S(R)) + 2J + 2K \cdots \textcircled{2}
\end{aligned}$$

① & ② → したがって、 ψ_+ の H_2^+ のエネルギーは

$$\begin{aligned}
E_+ &= \frac{\int \psi_+^* H \psi_+ dr}{\int \psi_+^* \psi_+ dr} = \frac{2E_{1S} (1 + S(R)) + 2J + 2K}{2 + 2S(R)} \\
&= E_{1S} + \frac{J + K}{1 + S(R)}
\end{aligned}$$

相対的な E_+ は E_{1S} と比較して

$$\Delta E = E_+ - E_{1S} = \frac{J + K}{1 + S(R)}$$

同じ結果を得ることができます。セキュラー行列式を使用する場合。

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - ES_{AA} & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{BA} - ES_{BA} & H_{BB} - ES_{BB} \end{vmatrix} = 0$$

これは別の方法ですが、...

HW 前の 2 ページで行ったのと同じように、

$$\Delta E = E_- - E_{1S} = \frac{J - K}{1 - S}$$

導出してください。

最も重要な観察の一つは、

「 H_2^+ の化学結合は交換の結果である。したがって、化学結合は純粋に量子力学の効果である。」

結局、すべての化学結合は量子力学の効果の直接の結果であることがわかります。

(詳細は高度な物理化学で提供されています。)

実験室 6

付録を参照

9.2 多原子分子の一般的な用語

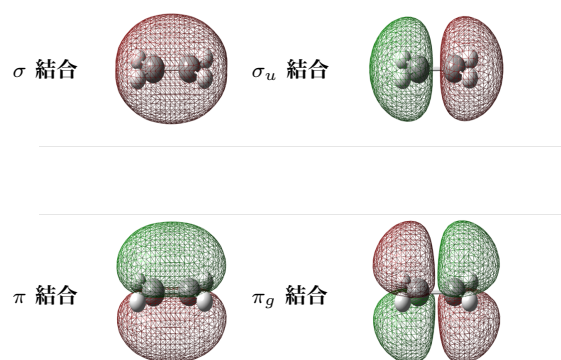


Figure 22: 結合の種類

σ 結合 — — — 円筒対称結合
 π 結合 — — — 結合軸を含むノード面
 δ 結合 — — — 結合軸を含む 2 つのノード面

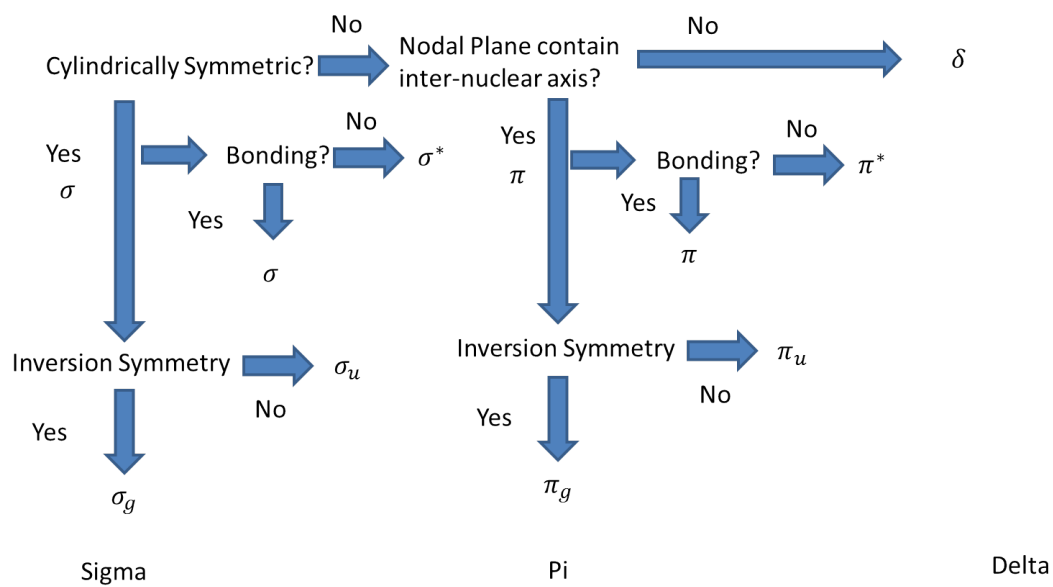


Figure 23: フローチャート

9.3 多電子多原子系 (H_2)

9.3.1 (H_2)

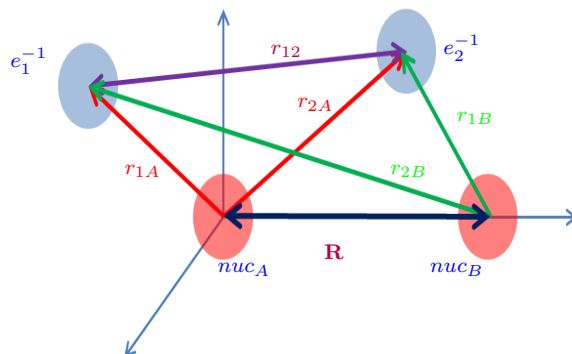


Figure 24: H_2 分子 ($2 e^-$ 系統)

(高度な物理化学の予告編)

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi\alpha(1) & \psi\beta(1) \\ \psi\alpha(2) & \psi\beta(2) \end{vmatrix}$$

これから、次のように得られます。

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dr = \int \Psi^* \left[-\frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{2B}} + \boxed{\frac{1}{r_{12}}}^* \right] \Psi dr$$

★ これは非常に積分が難しいです。これは高度な物理化学で学びます。

$2e^-$ 以上を含む任意の系は計算が難しいです。ですので、これ以降の物理化学の第 I 部分は、より実験的な (分光データ駆動型の) ものになります。

9.3.2 N₂

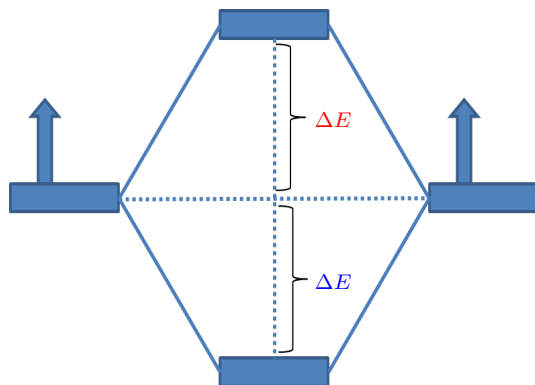


Figure 25: H_2 分子 ($2e^-$ 系統)

分子軌道 (MO) 図の規則

- ★ 軌道の数是不変
- ★ 軌道の合計エネルギーは同じでなければならない
- ★ p_z が生成され σ_g は O_2 と F_2 で下がります

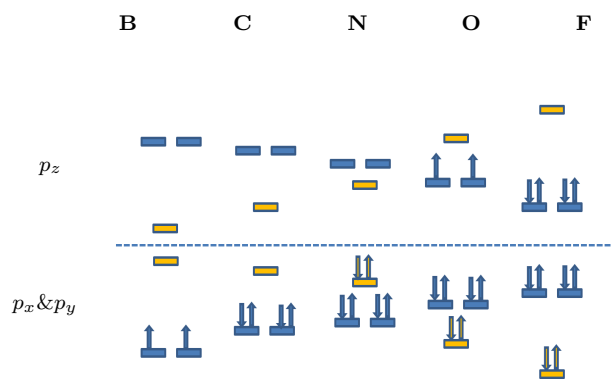


Figure 26: 同核分子

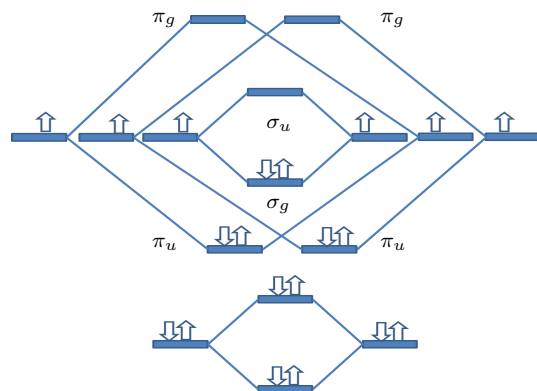


Figure 27: N_2 分子

$$MO = (\sigma_g)^2(\sigma_u)^2(\pi_u)^2(\pi_u)^2(\sigma_g)^2$$

$$\begin{aligned} \text{結合次数} &:= \frac{1}{2} \left[\left(\begin{array}{c} \text{ボンディング軌道内の} e^- \\ \text{の数} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{反ボンディング軌道内の} e^- \\ \text{の数} \end{array} \right) \right] \\ &= \frac{1}{2} [8 - 2] = 3 \end{aligned}$$



9.3.3 O₂

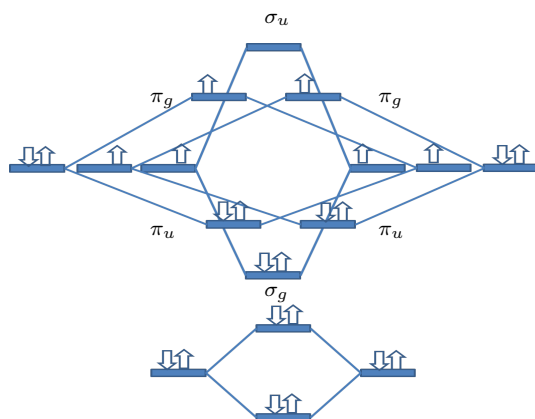


Figure 28: O₂ 分子

$$MO \Rightarrow (\sigma_g)^2(\sigma_u)^2(\sigma_g)^2(\pi_u)^2(\pi_u)^2(\pi_g)(\pi_g)$$

$$BO = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2$$

↓
コメント 一般的に、結合次数が高いほど、結合距離が短くなります。

9.4 二原子分子の分子項記号

これは原子の場合と同様の手順に従います。

原子ごとの軌道 AM	l	\rightarrow	s	p	d	f
			0	1	2	3
原子全体の軌道 AM	L	\rightarrow	S	P	D	F
			0	1	2	3
二原子ごとの軌道 AM	λ	\rightarrow	σ	π	δ	ϕ
			0	1	2	3
二原子全体の軌道 AM	Λ	\rightarrow	Σ	Π	Δ	Φ
			0	1	2	3

与えられた原子の場合 $-L \leq M_L \leq L$
i.e. $L = 2$ $M_L = -2, -1, 0, 1, 2$

与えられた二原子の場合 $M_\Lambda = \pm\Lambda$
i.e. $\Lambda = 2$ $M_\Lambda = \pm 2$ のみ

例えば、 p_z 軌道の m_λ 値は 0 であり、 p_x および p_y はそれぞれ 1 および -1 です。
 S は原子の場合と同じです。

与えられた S に対して、 $-S \leq M_S \leq S$

原子
 $\&$ $S = \frac{3}{2}$ $M_S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$
 二原子

O₂ の場合、

$$MO = \begin{matrix} (\pi_g) & (\pi_g) \\ \uparrow & \uparrow \\ P_x & P_y \end{matrix} \quad \begin{matrix} \text{完全に無視} \\ \text{満たされた軌道} \end{matrix}$$

両方の Π_u はスピン α および β を持つことができます。
 合計で 4 つの軌道 (2 つの空間的および 2 つのスピンを乗算)。
 $2e^-$ を 4 つの軌道に分配する方法の数は

$$\binom{4}{2} = \frac{4!}{2!(4-2)!} = 6$$

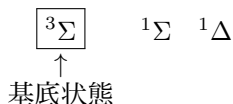
M_L	+1	-1	M_Λ	M_S	
	$\uparrow\downarrow$		2	0	
	\uparrow	\downarrow	0	0	$^1\Delta$
	\uparrow	\uparrow	0	+1	$^3\Sigma$
	\downarrow	\uparrow	0	0	$^1\Sigma$
	\downarrow	\downarrow	0	-1	
		$\uparrow\downarrow$	-2	0	

- ① 最大の M_Λ 、次に最大の M_S を見つけます。
- ② 分子項記号を書きます。
- ③ すべての (M_Λ, M_S) の組み合わせを導き出し、リストから削除します。
- ④ 繰り返します。

★ 二原子の Hund の法則

最大のスピン多重度を持つ状態が基底状態になります。

i.e. O₂



注意 二原子系の終了について

単独の原子用に使用したのは、酸素は d 軌道ではなく $1s2s2p$ のみを使用するからです。
 これらの原子軌道は孤立した原子 (球対称の $1e^-$ 問題) のものであることに注意してください。
 したがって、これらは正確な解ではありません。

↑
これは高レベルの物理化学で扱います。