

Microsoft Excel を用いた分子軌道の描画の実習 (2)

– イオン性, 分極関数, 貫入 –

長岡 伸一,^{a*} 寺前 裕之,^b 長嶋 雲兵^c

^a愛媛大学理工学研究科理学系環境機能科学専攻, 〒 790-8577 松山市文京町 2-5

^b城西大学理学研究科物質科学専攻, 〒 350-0295 坂戸市けやき台 1-1

^c産業技術総合研究所ナノシステム研究部門, 〒 305-8568 つくば市梅園 1-1-1

*e-mail: nagaoka@ehime-u.ac.jp

(Received: July 12, 2010; Accepted for publication: November 5, 2010; Advance publication: December 18, 2010)

大学での教育において Microsoft Excel を用いた水素化リチウム (LiH) の分子軌道に対するイオン性の影響と水素分子イオン (H_2^+) の分子軌道に対する分極関数の効果を描画する実習を行った。また、前報 [J. Comput. Chem. Jpn., 9, 177 (2010)] で発表した実習に貫入に関する原子軌道の動径分布関数の描画を追加した。限られた時間といろいろな制約の下で分子軌道法を理解させる教育効果を上げるには Excel を用いる実習が極めて有効であることがわかった。

キーワード: 分子軌道, イオン結合, 共有結合, 分極関数, 等高線図, 動径分布関数, 貫入, Microsoft Excel

1 はじめに

我々は以前にパーソナルコンピュータ (PC) を用いた分子軌道法の実習 [1] を発表した。それに続いて最近, Microsoft Excel 2007 を用いた水素様原子の軌道の動径関数と動径分布関数及び水素分子イオン (H_2^+) の分子軌道や炭素の混成軌道の三次元 (3D) 等高線図を描画する実習 [2] を試みた。その結果, 受講生に軌道の実際の形を視覚的に「絵」のイメージで直感的に把握させることができた。分子軌道法を用いた化学結合の近似的解釈において軌道は本質的に欠くことができない概念であるため, 軌道の詳細を理解することは非常に重要である。

今回, そうした Excel を用いた実習を拡張し, 水素化リチウム (LiH) の分子軌道に対するイオン性 (ionic character) の影響と水素分子イオン (H_2^+) の分子軌道に対する分極関数 (偏極関数, polarization function) の効果を描画する実習を試みた。さらに, 文献 2 の実習に貫入に

関する原子軌道の動径分布関数の描画を追加した。

2 実習

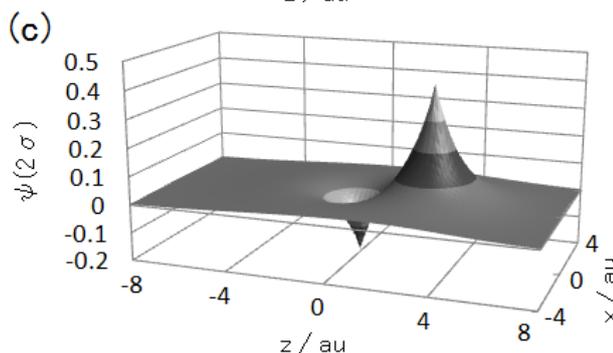
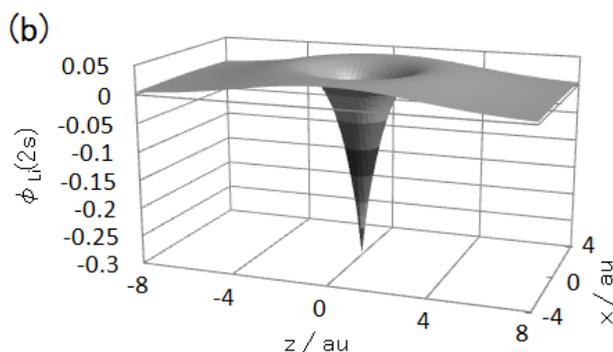
実習は 3 回に分けて行われた。

2.1 LiH の分子軌道に対するイオン性の影響の描画

LiH は最も簡単な異核二原子分子であり, リチウム原子の 2s 軌道と水素原子の 1s 軌道が相互作用して結合性軌道 2σ と反結合性軌道 3σ ができると見なすことができる。電子数が少ないので分子軌道へのイオン性の影響を調べるには便利な分子であり, 多くの教科書に載っている。規格化定数を掛けた 2σ と 3σ の分子軌道関数の具体式は下に示すようになる [3]。

(a)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	Li(0,0)	-8							
2		0.00425	0.004658	0.005099	0.005575	0.006099	0.006642	0.007236	0.007871
3		-3.6	0.004446	0.004875	0.005341	0.005843	0.006386	0.006977	0.007612
4		-3.6	0.004641	0.005093	0.005582	0.006111	0.006683	0.007299	0.007961
5		-3.4	0.004835	0.005309	0.005822	0.006378	0.006979	0.007627	0.008324
6		-3.2	0.005027	0.005522	0.006066	0.006642	0.007272	0.007951	0.008683
7		-3	0.005215	0.005732	0.006293	0.006901	0.007556	0.008271	0.009037
8		-2.8	0.005398	0.005936	0.006521	0.007155	0.007841	0.008583	0.009383
9		-2.6	0.005575	0.006134	0.006741	0.007404	0.008114	0.008887	0.009719
10		-2.4	0.005746	0.006324	0.006953	0.007636	0.008377	0.009178	0.010043
11		-2.2	0.005907	0.006505	0.007155	0.007861	0.008627	0.009457	0.010352
12		-2	0.006066	0.006675	0.007345	0.008073	0.008864	0.009719	0.010643
13		-1.8	0.006201	0.006833	0.007522	0.008271	0.009084	0.009964	0.010915
14		-1.6	0.006322	0.006979	0.007685	0.008452	0.009286	0.010189	0.011166
15		-1.4	0.006449	0.007111	0.007832	0.008616	0.009469	0.010393	0.011392
16		-1.2	0.006553	0.007227	0.007961	0.008762	0.009631	0.010573	0.011592
17		-1	0.006642	0.007327	0.008073	0.008887	0.009777	0.010728	0.011765
18		-0.8	0.006716	0.00741	0.008166	0.008999	0.009886	0.010857	0.011908
19		-0.6	0.006775	0.007475	0.008239	0.009072	0.009977	0.010959	0.012021



$$\begin{aligned} \psi(2\sigma) &= C_1\phi_{\text{Li}}(2s) + C_2\phi_{\text{H}}(1s) \\ &= C_1R_{2,0}(r_{\text{Li}})Y_{0,0}(\theta_{\text{Li}}, \varphi_{\text{Li}}) + C_2R_{1,0}(r_{\text{H}})Y_{0,0}(\theta_{\text{H}}, \varphi_{\text{H}}) \quad (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi(3\sigma) &= C_2\phi_{\text{Li}}(2s) - C_1\phi_{\text{H}}(1s) \\ &= C_2R_{2,0}(r_{\text{Li}})Y_{0,0}(\theta_{\text{Li}}, \varphi_{\text{Li}}) - C_1R_{1,0}(r_{\text{H}})Y_{0,0}(\theta_{\text{H}}, \varphi_{\text{H}}) \quad (2) \end{aligned}$$

ここで、 ϕ と ψ は原子軌道と分子軌道、下付の添え字 Li と H はそれぞれの原子、 ϕ と ψ の後のカッコの中は軌道の種類を示し、 C_1 と C_2 は実数とする。また、 $R_{nl}(r)$ は動径関数、 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ は球面調和関数、 n は主量子数、 l は方位量子数、 m は磁気量子数、 r は電子と原子核との間の距離、 θ と φ は極座標で表したときの天頂角と方位角である。

まず準備として、 zx 平面上 (z が横軸、 x が縦軸、 $y = 0$)での原点 ($z = 0, x = 0$)においたリチウム原子の2s軌道

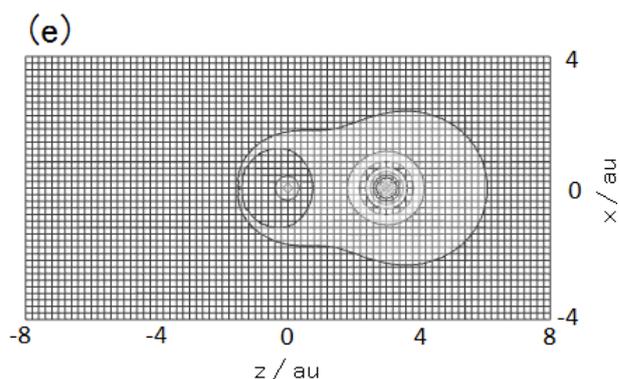
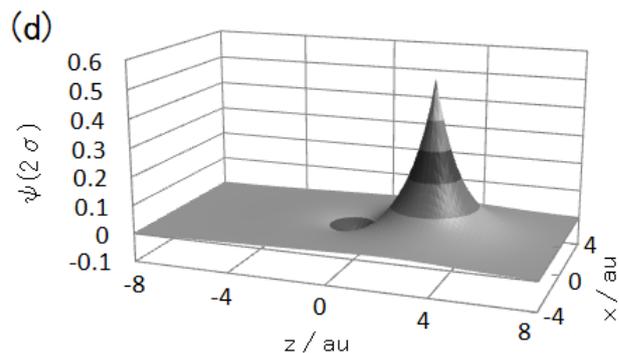


Figure 1. (a) The first few columns of the worksheet applied to the calculation of amplitude of 2s atomic orbital in lithium atom ($\phi_{\text{Li}}(2s)$). (b) 3D-contour representation of $\phi_{\text{Li}}(2s)$ presented as an Excel graph. (c) 2σ bonding orbital in LiH when the bonding electrons are assumed to be shared equally between the two atoms. (d) Real 2σ orbital deduced from the experimental dipole moment of LiH. (e) Ordinary contour representation of electron density difference between the molecular orbitals given in Figures 1c and 1d.

$\phi_{\text{Li}}(2s) = R_{2,0}(r_{\text{Li}})Y_{0,0}(\theta_{\text{Li}}, \varphi_{\text{Li}})$ の3D等高線図の描画の実習を行った。 $r_{\text{Li}} = (z^2 + x^2)^{1/2}$ となる。数式中にボーア半径 a_0 が何度も出てくると煩わしいので、 a_0 を長さの単位とする原子単位系 (au) で描画したため、数式中では $a_0 = 1$ とした。受講生にはリチウムの原子番号は3であるが、実際には核電荷の遮蔽のために2s軌道ではスレーター (Slater) の規則 [4] の値である1.30を用いる方が適切であることを指示しておかねばならない。Excelのワークシートの1行目のB1セルから右に0.2 au おきに $z = -8 \sim 8$ au, A列2行目のA2セルから下に0.2 au おきに $x = -4 \sim 4$ auを入力した。そしてB2セルに2s軌道の数式を入力してB42セルまでドラッグし、さらにCD42セルまでドラッグした (Figure 1a)。さらに、B2~CD42セルまでを選択した状態でグラフウィザードを起動し、

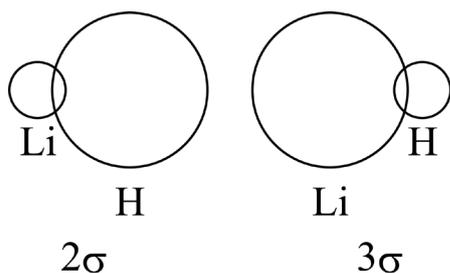


Figure 2. Schematic representation of composition of 2σ and 3σ orbitals in LiH. The radius of the circle denotes the magnitude of the atomic orbital coefficient in the molecular orbital.

3D 等高線図を描画し、見やすいように整形した (Figure 1b). x の値は A 列に記入されているので、ドラッグにおいて B2 以外のセルで x の値として A 列以外を参照しないように固定するために、A の前に \$ を付けることを受講生に確認しておく必要がある. z の値が 1 行目に記入されていることについても同様である. Figure 1b では、個々の軌道の数式に -1 を掛けてもよいという任意性があることを利用して、リチウム核から離れた領域で $2s$ 軌道関数の値が正となり、結合性軌道 2σ の場合には正の値を持つ水素原子の $1s$ 軌道と同符号で互いに強め合って混合する軌道を描画している [5]. 同様に、 z 軸上の正の方向に結合距離 $R_{\text{LiH}} = 3.01 \text{ au}$ ([6] の表 16.1) だけ離れた所においた水素原子の $1s$ 軌道を描画した. 水素原子の核と電子の間の距離 r_{H} は $\{(z - R_{\text{LiH}})^2 + x^2\}^{1/2}$ であることを受講生に確認しておく必要がある.

次に、こうした原子軌道を用いて、分離原子の考えに基づいて完全な共有結合を形成して結合電子が Li と H に均等に共有された場合の LiH の結合性軌道 2σ と反結合性軌道 3σ の 3D 等高線図を描画し、教科書の図と比較した. 重なり積分を無視して、 $C_1 = -2^{-1/2}$, $C_2 = 2^{-1/2}$ として描画した. 2σ 軌道の結合領域においてリチウムの $2s$ 軌道と水素原子の $1s$ 軌道が同符号で互いに強め合って混合するように、個々の軌道の数式に -1 を掛けてもよいという任意性があることを利用して、 C_1 を負の値としている.

実際の LiH ではイオン性の影響を受けて、 2σ 軌道は水素原子の $1s$ 軌道が主成分となっており、 3σ 軌道はリチウム原子の $2s$ 軌道が主成分となっている. そのため、完全な共有結合の場合に比べて、 2σ 軌道は水素原子の方に偏り、 3σ 軌道はリチウム原子の方に偏っている

(Figure 2). そこで、 2σ 軌道では水素原子の $1s$ 軌道の混合の割合が完全な共有結合の場合よりも大きくなり、 3σ 軌道ではリチウム原子の $2s$ 軌道の混合の割合が大きくなる ($|C_1| < |C_2|$). LiH の双極子モーメント μ は $eR_{\text{LiH}}(C_1^2 - C_2^2)$ で表され [3], R_{LiH} の値と μ の値 (5.882 D, [6] の表 15.117) を用いて C_1 と C_2 を計算すると、 $C_1 = -0.341$, $C_2 = 0.940$ [7] となることを受講生に確認しておく必要がある. 完全な共有結合の場合と同様に、 C_1 を負の値としている. ここでは重なり積分を無視したりしているので、このようにして得られた C_1 と C_2 の値をそのまま厳密に受け入れることはできないが、リチウムから水素の方へ電子が流れ込んでいることが C_1 と C_2 の絶対値によく表れている [3].

次に、こうした C_1 と C_2 の値を用いて、リチウム原子核を原点、水素原子核をリチウム原子核から R_{LiH} だけ離れた z 軸上に置き、イオン性の影響を受けた LiH の 2σ 軌道の 3D 等高線図を描画し、教科書の図と比較した. 同様に 3σ 軌道も描画した. 3σ 軌道では $\phi_{\text{Li}}(2s)$ と $\phi_{\text{H}}(1s)$ の係数が符号と共に 2σ 軌道とは異なることに注意しなければならない (式 1 と 2).

さらに、受講生に電子の存在確率は軌道関数の二乗となることを確認して、イオン性の影響を受けた場合と完全な共有結合の場合の 2σ 軌道の電子の存在確率の等高線図を描画した. 続いて、イオン性の影響を受けた場合と完全な共有結合の場合の電子密度の差の 3D 等高線図と地図のように上から見た等高線図を描画した. 受講生には 2σ 軌道には電子が 2 個入っているため、 2σ 軌道における電子の存在確率の 2 倍が 2σ 軌道による電子密度となることを確認しておく必要がある. 1σ 軌道中の電子の存在確率へのイオン性の影響は無いと仮定した.

2.2 H_2^+ の分子軌道に対する分極関数の効果の描画

分離原子の考えにより、 H_2^+ の分子軌道では、結合性軌道は原子軌道の和に規格化の定数を掛けた式で表され、波動関数 (軌道関数) が同位相 (同符号) で互いに強め合って混合されている結果、2 つの核の中間の領域 (結合領域) における波動関数の値が大きくなる. 電子の存在確率は波動関数の絶対値の二乗に比例するので、結合性軌道では結合領域の電子密度が高くなっていると言える. このために、原子核同士を互いに結びつける結

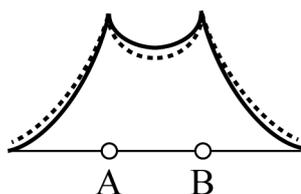


Figure 3. Schematic representation of $1\sigma_g$ orbital in H_2^+ [8]. The broken curve shows the orbital formed by a simple linear combination of two $1s$ orbitals ($\phi_A(1s)$ and $\phi_B(1s)$). The solid curve shows the real orbital including polarization functions ($\psi(1\sigma_g)$).

合力が生じている。こうした分離原子の考えに基づいた近似的な分子軌道の欠点は、結合領域で関数の値が実際に比べて小さすぎることである (Figure 3)。実際、Figure 3のAのところに置いた $1s$ 型の関数、つまり球対称の関数は、核Bからのクーロン引力に充分対応できない [8]。

そこで、Aのところに置いた $1s$ 型の軌道関数を核Bの方向に、Bのところに置いた $1s$ 型の関数を核Aの方向に偏らせ、ひずませる必要がある。それには Figure 4のように、分極関数として $2p$ 型の軌道関数を $1s$ 型の軌道関数に加えればよい [8]。具体的には、

$$\begin{aligned} \phi_A(1s+ \text{分極関数}) &= C_3 \{ \phi_A(1s) + C_4 \phi_A(2p) \} \\ &= C_3 \{ R_{1,0}(r_A) Y_{0,0}(\theta_A, \varphi_A) + C_4 R_{2,1}(r_A) Y_{1,0}(\theta_A, \varphi_A) \} \quad (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \phi_B(1s+ \text{分極関数}) &= C_3 \{ \phi_B(1s) - C_4 \phi_B(2p) \} \\ &= C_3 \{ R_{1,0}(r_B) Y_{0,0}(\theta_B, \varphi_B) - C_4 R_{2,1}(r_B) Y_{1,0}(\theta_B, \varphi_B) \} \quad (4) \end{aligned}$$

$$\psi(1\sigma_g) = 2^{-1/2} \{ \phi_A(1s+ \text{分極関数}) + \phi_B(1s+ \text{分極関数}) \} \quad (5)$$

$$\psi(1\sigma_u) = 2^{-1/2} \{ \phi_A(1s+ \text{分極関数}) - \phi_B(1s+ \text{分極関数}) \} \quad (6)$$

とする。下付の添え字 A と B は、それぞれの水素原子を示している。 C_4 は $1s$ 型の関数に $2p$ 型の関数を加える割合、 C_3 は $\phi_A(1s+ \text{分極関数})$ と $\phi_B(1s+ \text{分極関数})$ を規格化するための定数である。 C_3 と C_4 は実数とする。結合性軌道の関数 $\psi(1\sigma_g)$ や反結合性軌道の関数 $\psi(1\sigma_u)$ を規格化するために $2^{-1/2}$ という定数が掛けられている。ここで、 $\phi_A(1s+ \text{分極関数})$ と $\phi_B(1s+ \text{分極関数})$ の重なり積分は無視されている。 $\phi_A(1s+ \text{分極関数})$ と $\phi_B(1s+$

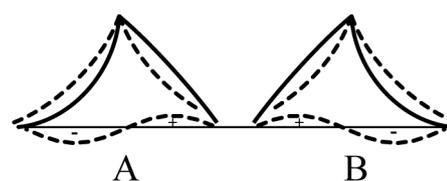


Figure 4. Schematic representation of composition of $1\sigma_g$ orbital in H_2^+ [8]. The bond length in this Figure is larger than that in Figure 3. The broken curves show $1s$ orbitals ($\phi_A(1s)$ and $\phi_B(1s)$) and polarization functions ($C_4\phi_A(2p)$ and $C_4\phi_B(2p)$). The solid curves show the real orbitals including the polarization functions (Eqs. (3) and (4)).

分極関数) で $2p$ 型関数の前の符号が異なるのは、Figure 4にあるように $2p$ 型軌道の方向を逆にするためである。こうした分極関数は、分子の性質を計算で調べようとすると際に重要な役割を果たしている。

Dickinson は、 H_2^+ において、 $C_4 = 0.145$ 、 $2p$ 型軌道関数の Z の値 (Z_{2p}) と $1s$ 型軌道関数の Z の値 (Z_{1s} 、これまでの実習では 1 と置いてきた) の比は $(Z_{2p}/2)/Z_{1s} = 1.15$ という結果を得ている [8,9]。この C_4 の値と $\phi_A(1s)$ と $\phi_A(2p)$ の規格直交化を用いて、 $\phi_A(1s+ \text{分極関数})$ を規格化するように C_3 の値を求めると、 $C_3 = 0.990$ となることを受講生に確認しておく必要がある。

まず準備として、 zx 平面上 (z が横軸、 x が縦軸、 $y = 0$) での原点 ($z = 0, x = 0$) においた水素原子の軌道 $\phi_A(1s+ \text{分極関数})$ の地図のように上から見た等高線図を描画し、Figure 4の左側と比較した。上記の C_3 、 C_4 、 $(Z_{2p}/2)/Z_{1s}$ と $Z_{1s} = 1$ を用いた。同様に、 $\phi_B(1s+ \text{分極関数})$ の上から見た等高線図を描画した。

次に、 $\phi_A(1s+ \text{分極関数})$ と $\phi_B(1s+ \text{分極関数})$ を用いて、 H_2^+ の $\psi(1\sigma_g)$ の 3D 等高線図を描画した。原子核は $z = -1, x = 0$ と $z = 1, x = 0$ におき、実測に近い結合距離 (2 au) で描画した。同様に分極関数を加えない $1\sigma_g$ 結合性軌道 ($C_3 = 1, C_4 = 0$) を描画し、両者を比較した。また、分極関数を加えた場合と加えない場合の軌道関数の差の 3D 等高線図と上から見た等高線図を描画した。同様の比較を $1\sigma_u$ 反結合性軌道についても行った。

Dickinson は、 H_2^+ において、 $C_2 = 0.145$ 、 $Z_{1s} = 1.247$ 、 $Z_{2p}/2 = 1.434$ (即ち $(Z_{2p}/2)/Z_{1s} = 1.15$) とすると、実験値に近い解離エネルギーが得られることを示した [8,9]。この C_2 、 Z_{1s} 、 $Z_{2p}/2$ の値を用いて $\psi(1\sigma_g)$ の 3D 等高線図を描画した。上記の $C_2 = 0.145$ 、 $Z_{1s} = 1$ 、 $(Z_{2p}/2)/Z_{1s} = 1.15$

の場合とどのくらい図が異なるかを確認した。

2.3 貫入に関する原子軌道の動径分布関数の描画

例えば、ヘリウム原子の1s電子の一つを2s軌道や2p軌道に励起すると、その2s電子や2p電子は核の $+2e$ の電荷と、核の周りに残されたもう一つの1s電子の負の電荷の両方を感じ、あたかも核の電荷が $+2e - e \cong e$ のように思い込んでしまう(有効核電荷)。このように核に近い内側にある電子は核電荷を遮蔽する。

外側にある電子が核電荷の遮蔽を感じる程度は、その電子が占有している軌道の性質によって左右される。2s電子は1s電子の遮蔽を突き破って核の近くに貫入することができるために1s電子による遮蔽を小さくしか感じず、有効核電荷が大きい。一方、2p電子は核を節が通っているために貫入しにくいので1s電子による遮蔽を大きく感じ、有効核電荷が小さい。その結果、小さい遮蔽しか受けないで有効核電荷の大きい2s電子は核に強く引きつけられてエネルギーが安定化するが、大きな遮蔽を受けて有効核電荷が小さい2p軌道は2s軌道よりもエネルギーが高く不安定になる。このように、多電子原子では核電荷の遮蔽が2s, 2p軌道のエネルギー準位の分裂($2s < 2p$)をもたらす原因の一つとなる[10]。もう一つの原因は、2s軌道の外側への広がりが2p軌道よりも大きいので安定となることである。同様の核電荷の遮蔽と軌道の広がりのために、軌道のエネルギーは $3s < 3p < 3d$ となる。また、カリウムやカルシウムでは $4s < 3d$ となる。

実習では一枚のプロットエリアに水素原子の1s, 2s, 2p軌道の動径分布関数を描画した。核電荷の遮蔽と軌道の広がりのために、軌道のエネルギーは $2s < 2p$ となることを確認した。同様に、一枚のプロットエリアに3s, 3p, 3d軌道の動径分布関数、別のプロットエリアに3p, 4s, 3d軌道の動径分布関数を描画して、それぞれのプロットで軌道の貫入と広がりを比較した。

3 実習の実態

愛媛大学理学部及びそれに連結する大学院ではカリキュラムマップに沿って量子化学を体系的に履修することができる。本実習と前報[2]の内容は、学部二回生よ

り博士前期課程(隔年開講)までの量子化学・構造化学系の講義と学生実験において実施している。下回生では一つの実習の初歩的な一部分を行い、上回生では下回生での実習を復習した後、より高度な内容の実習を行う。博士前期課程では最後に前報[1]の内容の実習を行っている。

講義に沿った実習では、ExcelをインストールしたノートPCを持っている学生には持参させ、予備的な説明の後に教員がプロジェクターでPCの画面を示しながら当日の課題の最初の実習(例えばFigure 1aと1b)をやってみせてから実習に入る。実際の実習は、ノートPCを持っている学生はそれを使い、持っていない学生は大学が専用の部屋を設けて学生に開放しているPCを使用させる。細かい指導は、予算が認められている場合はティーチングアシスタントが行う。回生に依らず、多くの受講生の実習は一コマの講義時間内に終わるが、真夜中まで終わらない受講生も居ることがある。結果のExcelファイルは実習当日中に教員等宛にメールに添付して送られ、採点が行われ、内容が不十分な場合はメールを通じて再提出を求められる。学生実験の場合は考察などを含んだ通常の実習レポートがExcelファイルとは別に課されている。

量子化学を充分理解することは数学が得意でない受講生には難しいことが多いが、単に講義を聴いて紙と鉛筆で演習をするだけでなく、普及しているExcelを利用して「手を動かす」ことによって理解が促進されている。実際、本実習と前報[2]の受講生へのアンケート結果では、教科書などと同じ図を自分で描けてよく理解できたなどと好評である。

4 結果と考察

4.1 LiHの分子軌道に対するイオン性の影響の描画

例として、リチウム原子の2s軌道の3D等高線図をFigure 1bに示す。また、完全な共有結合を形成して結合電子がLiとHに均等に共有された場合のLiHの結合性軌道 2σ の3D等高線図をFigure 1cに、イオン性の影響を受けたLiHの 2σ 軌道の3D等高線図をFigure 1dに示す。さらに、イオン性の影響を受けた場合と完全な共

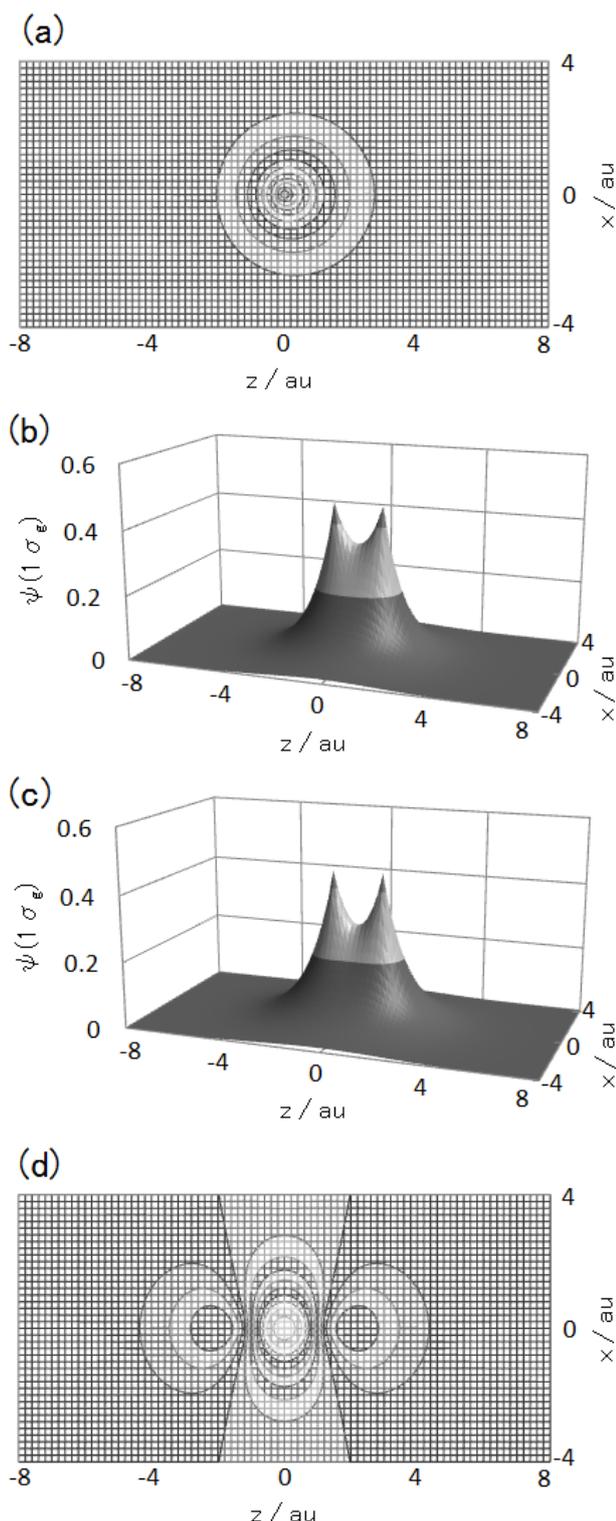


Figure 5. (a) Ordinary contour representation of Eq. 3. (b) 3D-contour representation of amplitude of real $\psi(1\sigma_g)$ with $C_3 = 0.990$ and $C_4 = 0.145$ in H_2^+ . (c) $\psi(1\sigma_g)$ with $C_3 = 1$ and $C_4 = 0$ (Figure 2a of Ref. 2). (d) Ordinary contour representation of amplitude difference between the molecular orbitals given in Figures 5b and 5c.

有結合の場合の電子密度の差を地図のように上から見た等高線図を Figure 1e に示す. 受講生には, イオン性の影響を受けた LiH の 2σ 軌道の等高線図 (Figure 1d) と 3σ 軌道の等高線図が Figure 2 の概形と一致すること, 2σ 軌道において水素原子核付近で電子密度が増加してリチウム原子核付近で減少していてイオン性の影響が現れていること (Figure 1e) を確認させた.

4.2 H_2^+ の分子軌道に対する分極関数の効果の描画

例として, 水素原子の軌道 $\phi_A(1s+)$ (分極関数) を地図のように上から見た等高線図を Figure 5a に示す. また, 分極関数を加えた H_2^+ の $1\sigma_g$ 結合性軌道 $\psi(1\sigma_g)$ の 3D 等高線図を Figure 5b に, 分極関数を加えない $1\sigma_g$ 軌道を Figure 5c に示す. さらに, 分極関数を加えた場合と加えない場合の軌道関数の差を上から見た等高線図を Figure 5d に示す. 受講生には, 水素原子の軌道 $\phi_A(1s+)$ (分極関数) の等高線図 (Figure 5a) が, Figure 4 の左側に示したように, z 軸の正の方向に軌道が偏り, ひずんでいることを確認させた. また, 分極関数を加えた H_2^+ の $1\sigma_g$ 軌道 $\psi(1\sigma_g)$ の等高線図 (Figure 5b) が Figure 3 の実線の概形と一致し, 分極関数を加えない H_2^+ の $1\sigma_g$ 軌道 (Figure 5c) が Figure 3 の点線の概形と一致することを確認させた. さらに, 分極関数を加えると 2 つの核の中間の領域で関数の値が増加すること (Figure 5d) を確認させた. $1\sigma_u$ 反結合性軌道では, 分極関数は核間の節を強調して軌道を外に広げて結合をより弱くする効果を示す. このことは結合距離を伸ばして描画すると分かりやすい [2,11]. Figure 5b と 5d は分極関数の効果を定性的に正しく表現していることが分かった.

4.3 貫入に関する原子軌道の動径分布関数の描画

水素原子の $1s$, $2s$, $2p$ 軌道の動径分布関数を Figure 6a に示す. $2s$ 軌道の核に近い内側のピークが $1s$ 軌道のピークよりも内側の核に近い位置にあり, $2p$ 軌道のピークは $1s$ 軌道のピークよりも核から遠くにあることが分かる. この図に基づいて, $2s$ 電子は $2p$ 電子よりも核の近くに貫入して, $1s$ 電子による遮蔽が小さく, 有効核電荷が大きいため, 核に強く引きつけられてエネルギーが安定化することを受講生に確認させた. また

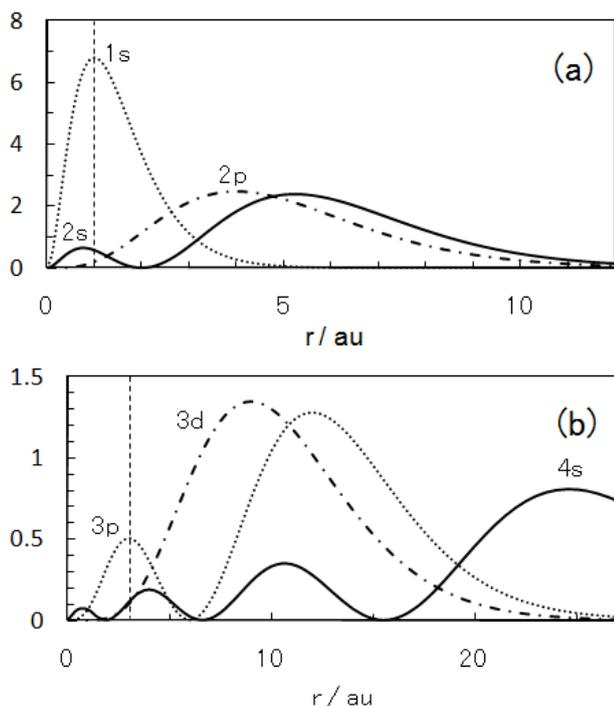


Figure 6. (a) Radial distribution functions for 1s, 2s, and 2p atomic orbitals in hydrogen atom. (b) 3p, 4s, and 3d orbitals.

Figure 6aで、2s軌道は2p軌道よりも核から遠く外側に大きく広がっている。このように、動径分布的に内側にも外側にも広がっていることが軌道を安定化させ、多電子原子では2s軌道のエネルギーが2p軌道のエネルギーよりも低くなる。そのため、リチウムやベリリウムにおいて2p軌道ではなく2s軌道が優先的に占有されることを受講生に確認させた。同様の核電荷の遮蔽と軌道の広がりのために、軌道のエネルギーは $3s < 3p < 3d$ となる。

水素原子の3p, 4s, 3d軌道の動径分布関数の描画をFigure 6bに示す。1s, 2s, 2p軌道と同様に、核電荷の遮蔽と軌道の広がりのために、3d軌道ではなく4s軌道が優先的に占有されることが示唆される。しかし、貫入や遮蔽の効果は極めて微妙で、軌道の順番は原子中の電子数によって著しく左右される。4s軌道の貫入の効果はカリウムやカルシウムでは大きいですが、それより原子番号が大きくなると上記のことが必ずしも成り立たなくなることを受講生に確認する必要がある。

このようにカリウム(原子番号19番)やカルシウム(20番)の中性原子の原子軌道では3d軌道よりも先に4s軌道に電子が入っていく。しかし、逆に電子を放出してイオンになるときはスカンジウム(原子番号21

番), チタン(22番), バナジウム(23番)では3d軌道よりも4s軌道から先に電子が抜けていく[12]。Figure 6bで4s軌道の外側への広がりが3d軌道よりも大きいことは4s軌道の方が電子を放出しやすいことを示唆している。

5 結論

Excelを用いたLiHの分子軌道に対するイオン性の影響と H_2^+ の分子軌道に対する分極関数の効果を描画する実習を行った。さらに、文献2の実習に貫入に関する原子軌道の動径分布関数の描画を追加した。得られた等高線図は多くの量子化学の教科書の図と一致していた。限られた時間といろいろな制約の下で分子軌道法を理解させる教育効果を上げるにはExcelを用いる実習が極めて有効であることがわかった。愛媛大学で用いている本実習用のテキストが必要な方は筆頭著者に連絡されたい。実習の際、量子化学の教科書としては文献13、参考書として文献5と8を用いている。今後共、Excelは分子軌道の理解に有益なツールとして発展し続けるであろう。

貴重な示唆をもらった愛媛大学の実習の受講生諸君に感謝する。本実習の実施におけるティーチングアシスタントの雇用費は愛媛大学教育改革促進事業によってサポートされた。

参考文献と注釈

- [1] 長岡伸一, 化学と教育, **40**, 600 (1992).
- [2] 長岡伸一, 寺前裕之, 長嶋雲兵, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **9**, 177 (2010). doi:10.2477/jccj.H2139
- [3] 細矢治夫, 量子化学, サイエンス社 (1980), 8.4節.
- [4] J. A. Pople, D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York, 1970, p. 29.
- [5] G. C. Pimentel, R. D. Sprateley, 化学結合, 東京化学同人 (1974), p. 85.
- [6] 日本化学会編, 化学便覧基礎編改訂5版, 丸善 (2004).
- [7] 文献6の R_{LH} と μ の値を用いて計算したので, この C_1 と C_2 の値は文献3の値とは少し異なっている。

- [8] 藤永 茂, 入門分子軌道法, 講談社サイエンティフィック (1990), 8.1 節.
- [9] B. N. Dickinson, *J. Chem. Phys.*, **1**, 317 (1933). doi:10.1063/1.1749295
- [10] P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, シュライバー・アトキンス無機化学 (上) 第 4 版, 東京化学同人 (2008), pp. 24–27.
- [11] コンプレックス株式会社, 現代化学, 2009年8月号, 1.
- [12] E. Clementi, C. Roetti, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **14**, 177 (1974) doi:10.1016/S0092-640X(74)80016-1; 藤永 茂, 分子軌道法, 岩波書店 (1980), p. 201.
- [13] 福間智人, 単位が取れる量子化学ノート, 講談社サイエンティフィック (2004).

Practice in Graphing Molecular-Orbitals by Using Microsoft Excel (2) – Ionic Character, Polarization Function, and Penetration –

Shin-ichi NAGAOKA,^{a*} Hiroyuki TERAMAE^b and Umpei NAGASHIMA^c

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, Ehime University, Matsuyama 790-8577, Japan

^b Faculty of Science, Josai University, Keyakidai 1-1, Sakado 350-0295, Japan

^c Nanosystem Research Institute (NRI), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
1-1-1 Umezono, Tsukuba 305-8568, Japan

*e-mail: nagaoka@ehime-u.ac.jp

By using Microsoft Excel in university courses, we present some practical studies on showing the effects of ionic character in LiH and of polarization function in H_2^+ by drawing the three-dimensional contour plots of their molecular-orbitals. Furthermore, drawing the graph of the radical distribution function on penetration has been added to the practice reported in our previous paper [*J. Comput. Chem. Jpn.*, **9**, 177 (2010)]. The practices have a large educational impact on understanding of molecular orbitals under various restraints such as time limitation.

Keywords: Molecular Orbital, Ionic Bond, Covalent Bond, Polarization Function, Three-Dimensional Contour Representation, Radial Distribution Function, Penetration, Microsoft Excel