



琉球大学学術リポジトリ

University of the Ryukyus Repository

Title	O-H結合についての一考察
Author(s)	屋良, 朝夫
Citation	琉球大学文理学部紀要 理学篇(2): 1-7
Issue Date	1958-06
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/21768
Rights	

O-H 結合についての考察

屋 良 朝 夫

Some Studies on O-H Bond Structure

Asao Yara

Résumé

We calculate the energy of -O-H fictitious diatomic molecule to which the "open bond" belongs, and from this energy value we evaluate the O-H bond energy. Then we adapt two models for the valence state orbitals of O atom. The first model uses the hybridized orbitals which have the angle between the bond orbital axes corresponding to the bond angle of H₂O molecule. The second model uses the usual normal state orbitals of O atom. However, the internuclear distance is adjusted to the observed value, and then the bond orbitals of O-H bond are semilocarized. The parameters of the semilocarization are determined so as to minimize the energy of -O-H fictitious diatomic molecule, and from the minimized energy value we evaluate the bond energy of O-H bond. The result for the first model which utilizes the hybridized orbits exhibits fairly good agreement with the observed bond energy, 0.16 *a. u.*, the non-empirically calculated bond energy being 0.18 *a. u.*, but the result for the second model fails to give agreement with the observed bond energy.

§1. 緒 言

分子の結合エネルギーに対して加法則が成立する事により示される化学結合の bond の独立性に対応して、永原及びその他¹⁾は例えば $\equiv\text{C}-\text{H}$, $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$, $=\text{C}=\text{C}=\text{C}$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ の如き open bonds を有する仮想的な二原子分子の電子状態を調べ、 $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合に対する結合エネルギーを算出する一般的な方式を示している。筆者はその方法に従い、 $-\text{O}-\text{H}$ なる仮想的な分子の電子状態に対して二種のモデルを設定して $-\text{O}-\text{H}$ 結合の結合エネルギーを求め、適当なモデルの取り方が必要な事を確かめてみた。たゞし永原その他の一連の仕事では、仮想的な二原子分子の断熱ポテンシャルを求め、それより結合の核間距離及び結合エネルギーを求めているが、こゝでは核間距離を予め実験値に調節し、 $-\text{O}-\text{H}$ 結合の結合軌道を準局在化して、即ち結合に参加する O 原子に属する軌道を、 σ_1 , H 原子に属する軌道を h とした場合、 $\frac{1}{\sqrt{N}}(\sigma_1 + \lambda h)$ 及び $\frac{1}{\sqrt{N}}(\lambda'\sigma_1 + h)$ なる二軌道に電子対を収容して、仮想的分子のエネルギーを極小ならしめるようパラメーター λ 及び λ' を定めて結合エネルギーを求めた。

§2. 仮想的分子に対するエネルギー式

$-\text{O}-\text{H}$ なる仮想的分子に於て "open bond" は O 原子の適当に混成された軌道で α 及び β ス

ピン電子が入り得るものとする。対象としている結合以外の他原子の影響は、O 原子を適当な valence state にもつてゆく効果を有するだけとする。論議は原子軌道函数法に従い、且つ単位として Hartree atomic units を用いて進められる。即ちエネルギー単位 $\frac{e^2}{a_H} = 27.204 \text{ eV}$ 、長さの単位 $a_H = 0.529 \text{ \AA}$ である。

対象としている $-O-H$ なる仮想的分子は 9 個の電子による系である。そのハミルトン函数は次の形に書ける。

$$\begin{aligned} \mathfrak{H} &= \sum_{\alpha} \left(-\frac{1}{2} \Delta^{\alpha} - \frac{8}{r_0^{\alpha}} - \frac{1}{r_H^{\alpha}} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{r^{\alpha\beta}} + \frac{8}{R} \\ &= \sum_{\alpha} H^{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{r^{\alpha\beta}} + \frac{8}{R} \quad \alpha=1, 2, \dots, 9. \quad (1) \end{aligned}$$

$$H = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{8}{r_0} - \frac{1}{r_H} \quad (2)$$

r_0^{α} ; α 番目電子の O 核からの距離

r_H^{α} ; α 番目電子の H 核からの距離

$r^{\alpha\beta}$; α 番目及び β 番目電子間の相互距離

R ; 核間距離

今 O 原子に属する軌道 $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4, \chi_5$ の中 χ_1, χ_2 及び χ_3 は α, β スピンの二電子に占められ、 χ_4 は open bond で α 又は β スピンの一電子に占められている。O 原子に属する軌道 χ_5 と H 原子に属する軌道 χ'_5 が対スピン電子を各々一個づつ収容する結合軌道とする。即ち χ_5, χ'_5 に入る電子スピンの組合わせは (α, β) (β, α) の二通りである。今 open bond χ_4 に α スピン電子の配置された構造を A, β スピンの配置された構造を B と書く。但しこの表記の場合、 χ_5, χ'_5 の結合軌道のスピン配置は (α, β) であるものとする。 χ_5, χ'_5 のスピン配置が (β, α) の場合には open bond のスピンに対応して \bar{A}, \bar{B} でその構造を示す。

例えば A 及び \bar{A} 構造に対して波動函数は次式の様を示される。

$$\begin{aligned} \phi_A &= \frac{1}{\sqrt{9!}} \sum_P (-1)^P P \chi_1(1) \alpha(1) \chi_1(2) \beta(2) \chi_2(3) \alpha(3) \chi_2(4) \beta(4) \chi_3(5) \alpha(5) \chi_3(6) \beta(6) \\ &\quad \times \chi_4(7) \alpha(7) \chi_5(8) \alpha(8) \chi'_5(9) \beta(9) \quad (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \phi_{\bar{A}} &= \frac{1}{\sqrt{9!}} \sum_P (-1)^P P \chi_1(1) \alpha(1) \chi_1(2) \beta(2) \chi_2(3) \alpha(3) \chi_2(4) \beta(4) \chi_3(5) \alpha(5) \chi_3(6) \beta(6) \\ &\quad \times \chi_4(7) \alpha(7) \chi_5(8) \beta(8) \chi'_5(9) \alpha(9) \quad (3') \end{aligned}$$

但し $\chi(i) \alpha(i)$ の i は i 番目電子の空間及びスピン座標を代表するものである。そして χ_5 と χ'_5 との間に電子対結合を作っているという構造に対する分子系の波動函数は

$$\phi_A = \frac{2}{\sqrt{1}} (\phi_A - \phi_{\bar{A}}) \quad (4)$$

この記号を用いて永原¹⁾の示すように仮想的分子のエネルギー式を書くこと、

$$E = \frac{\sum_A \int (\phi_A^* - \phi_{\bar{A}}^*) \mathfrak{H} (\phi_A - \phi_{\bar{A}}) d\tau}{\sum_A \int (\phi_A^* - \phi_{\bar{A}}^*) (\phi_A - \phi_{\bar{A}}) d\tau} \quad (5)$$

Σ_A は open bond のスピン構造 A, B についての和を示し, 積分は系全体の位置及びスピン座標について行ふ. 即ち (5) 式は open bond の各スピン構造に対してのエネルギーを求めその平均を取つたものである. (5) 式は open bond を有する仮想的二原子分子に対して一般に成立する式である.

さて $-O-H$ 分子の場合, A 構造と B 構造のエネルギーは等しくなるので, 両構造の平均をとる代りに A 構造のみについてのエネルギーを計算すれば充分である. 今 A 構造に対して軌道の記号を変更して,

$$\begin{aligned} \chi_1\alpha &= \varphi_1\alpha, \chi_1\beta = \varphi_2\beta, \chi_2\alpha = \varphi_3\alpha, \chi_2\beta = \varphi_4\beta, \chi_3\alpha = \varphi_5\alpha, \chi_3\beta = \varphi_6\beta, \\ \chi_4\alpha &= \varphi_7\alpha, \chi_5 = \varphi_8, \chi'_5 = \varphi_9 \dots \dots \dots (6) \end{aligned}$$

と置くと, A 及び \bar{A} 構造に対する波動関数は,

$$\begin{aligned} \phi_A &= \frac{1}{\sqrt{9!}} \Sigma_P (-1)^P P \varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_2(2)\beta(2)\varphi_3(3)\alpha(3)\varphi_4(4)\beta(4)\varphi_5(5)\alpha(5)\varphi_6(6)\beta(6) \\ &\quad \times \varphi_7(7)\alpha(7)\varphi_8(8)\alpha(8)\varphi_9(9)\beta(9) \dots \dots \dots (7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \phi_{\bar{A}} &= \frac{1}{\sqrt{9!}} \Sigma_P (-1)^P P \varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_2(2)\beta(2)\varphi_3(3)\alpha(3)\varphi_4(4)\beta(4)\varphi_5(5)\alpha(5)\varphi_6(6)\beta(6) \\ &\quad \times \varphi_7(7)\alpha(7)\varphi_8(8)\beta(8)\varphi_9(9)\alpha(9) \dots \dots \dots (7)' \end{aligned}$$

(7) (7)' (1) 及び (2) 式を用いて (5) 式を計算した結果式を (8) — (11) 式に示す. 極めて冗長な式であるが高次の交換による重なり積分の高次項もすべて考慮に入れられている.

$$E = \frac{\Sigma_A \left\{ \Gamma_A + \frac{1}{2} \Pi_A \right\}}{\Sigma_A A_A} + \frac{8}{R} \dots \dots \dots (8)$$

$$\begin{aligned} A_A &= 2(1+S^2) - \Sigma_i (S_{8i}^2 + S_{9i}^2 + 2S_{8i}S_{9i}S) \\ &\quad + \left\{ \Sigma_i^{\alpha} \Sigma_j^{\beta} + \Sigma_i^{\beta} \Sigma_j^{\alpha} \right\} (S_{8i}^2 S_{9j}^2 + S_{8i} S_{9i} S_{8j} S_{9j}) \dots \dots \dots (9) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Pi_A &= \Sigma_{i \neq j} [ii|jj] \left\{ \Sigma_k^{\alpha} \Sigma_l^{\beta} + \Sigma_k^{\beta} \Sigma_l^{\alpha} \right\} [2+2S^2 - S_{8k}^2 - S_{9k}^2 - 2S_{8k}S_{9k}S + S_{8k}^2 S_{9l}^2 + S_{8k}S_{9k}S_{8l}S_{9l}] \\ &+ 2\Sigma_{i \neq j} [ii|88] [2 - S_{9j}^2] + 2\Sigma_{i \neq j} [ii|99] [2 - S_{8j}^2] + 4\Sigma_{i \neq j} [ii|89] [2S - S_{8j}S_{9j}] \\ &+ 4[88|99] + 4[89|89] - 4\Sigma_{i \neq j} \left\{ \Sigma_k^{\alpha} \Sigma_l^{\beta} + \Sigma_k^{\beta} \Sigma_l^{\alpha} \right\} [ii|8j] [S_{8j} + S_{9j}S - S_{8j}S_{9k}^2 - S_{9j}S_{8k}S_{9k}] \\ &- 4\Sigma_{i \neq j} \left\{ \Sigma_k^{\alpha} \Sigma_l^{\beta} + \Sigma_k^{\beta} \Sigma_l^{\alpha} \right\} [ii|9j] [S_{9j} + S_{8j}S - S_{9j}S_{8k}^2 - S_{8j}S_{9k}S_{9k}] \\ &- \left\{ \Sigma_{i \neq j}^{\alpha} \Sigma_k^{\beta} + \Sigma_{i \neq j}^{\beta} \Sigma_k^{\alpha} \right\} [ij|ij] [2+2S^2 - S_{8k}^2 - S_{9k}^2 - 2S_{8k}S_{9k}S + S_{8k}^2 S_{9l}^2 + S_{9k}^2 S_{8l}^2 + 2S_{8k}S_{9k}S_{8l}S_{9l}] \\ &+ 2\Sigma_{i \neq j} \left\{ \Sigma_k^{\alpha} \Sigma_l^{\beta} + \Sigma_k^{\beta} \Sigma_l^{\alpha} \right\} [ii|jk] [S_{8j}S_{8k} + S_{9j}S_{9k} + 2S_{8j}S_{9k}S - S_{8j}S_{8k}S_{9l}^2 - S_{9j}S_{9k}S_{8l}^2 - 2S_{8j}S_{9k}S_{8l}S_{9l}] \\ &+ 8 \left\{ \Sigma_{i \neq j}^{\alpha} \Sigma_k^{\beta} + \Sigma_{i \neq j}^{\beta} \Sigma_k^{\alpha} \right\} [8i|9j] S_{8l}S_{9j} + 4 \left\{ \Sigma_{i \neq j}^{\alpha} \Sigma_k^{\beta} + \Sigma_{i \neq j}^{\beta} \Sigma_k^{\alpha} \right\} [8i|9i] S_{8j}S_{9l} + 4 \Sigma_{i \neq j}^{\beta} \Sigma_k^{\alpha} [8i|8j] S_{9i}S_{9j} \\ &+ 4 \Sigma_{i \neq j}^{\alpha} \Sigma_k^{\beta} [9i|9j] S_{8i}S_{8j} + 4 \left\{ \Sigma_{i \neq j}^{\alpha} \Sigma_k^{\beta} + \Sigma_{i \neq j}^{\beta} \Sigma_k^{\alpha} \right\} [ij|8j] [S_{8i} + S_{9i}S - S_{8i}S_{9k}^2 - S_{9i}S_{8k}S_{9k}] \\ &+ 4 \left\{ \Sigma_{i \neq j}^{\alpha} \Sigma_k^{\beta} + \Sigma_{i \neq j}^{\beta} \Sigma_k^{\alpha} \right\} [ij|9j] [S_{9i} + S_{8i}S - S_{9i}S_{8k}^2 - S_{8i}S_{9k}S_{9k}] \\ &- 4 \left\{ \Sigma_{i \neq j}^{\alpha} \Sigma_k^{\beta} + \Sigma_{i \neq j}^{\beta} \Sigma_k^{\alpha} \right\} [ij|8k] [S_{9i}S_{9j}S_{8k} + S_{8i}S_{9j}S_{9k}] - 4 \left\{ \Sigma_{i \neq j}^{\alpha} \Sigma_k^{\beta} + \Sigma_{i \neq j}^{\beta} \Sigma_k^{\alpha} \right\} [ij|9k] [S_{8i}S_{8j}S_{9k} + S_{9i}S_{8j}S_{8k}] \\ &- 2 \left\{ \Sigma_{i \neq j}^{\alpha} \Sigma_k^{\beta} + \Sigma_{i \neq j}^{\beta} \Sigma_k^{\alpha} \right\} [ij|jk] [S_{8i}S_{8k} + S_{9i}S_{9k} + 2S_{8i}S_{9k}S - S_{8i}S_{8k}S_{9l}^2 - S_{9i}S_{9k}S_{8l}^2 - 2S_{8i}S_{9k}S_{8l}S_{9l}] \\ &+ 2 \left\{ \Sigma_{i \neq j}^{\alpha} \Sigma_k^{\beta} + \Sigma_{i \neq j}^{\beta} \Sigma_k^{\alpha} \right\} [ij|kl] [S_{8i}S_{8j}S_{9k}S_{9l} + S_{8i}S_{9j}S_{8k}S_{8l}] - 4\Sigma_{i \neq j} [9i|88] S_{9l} - 4\Sigma_{i \neq j} [8i|99] S_{8i} \\ &- 4\Sigma_{i \neq j} [8i|89] S_{9l} - 4\Sigma_{i \neq j} [9i|89] S_{8i} - \left\{ \Sigma_{i \neq j}^{\alpha} \Sigma_j^{\beta} + \Sigma_{i \neq j}^{\beta} \Sigma_j^{\alpha} \right\} [8i|8i] [1 - S_{9j}^2] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -2\{\sum_i^{\alpha} \sum_j^{\beta} + \sum_i^{\beta} \sum_j^{\alpha}\} [9i|9i][1-S_{8j}^2] - 4\{\sum_i^{\alpha} \sum_j^{\beta} + \sum_i^{\beta} \sum_j^{\alpha}\} [8i|9i][S-S_{8j}S_{9j}] \\
 & + 2\{\sum_i^{\alpha} + \sum_j^{\beta}\} [ij|88] S_{9i}S_{9j} + 2\{\sum_i^{\alpha} + \sum_j^{\beta}\} [ij|99] S_{8i}S_{8j} + 4\{\sum_i^{\alpha} + \sum_j^{\beta}\} [ij|89] S_{8i}S_{9j} \dots \dots (10)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 I_A = & 2\sum_i H_{ii}(1+S^2) + 2(H_{88} + H_{99} + H_{89}S) - \sum_i (H_{88}S_{8i}^2 + H_{99}S_{9i}^2 + 2H_{89}S_{8i}S_{9i}) \\
 & - \sum_i H_{ii} \{ \sum_j^{\alpha} \sum_k^{\beta} + \sum_j^{\beta} \sum_k^{\alpha} \} [S_{8j}^2 + S_{9j}^2 + 2SS_{8j}S_{9j} - S_{8j}^2S_{9k}^2 - S_{8j}S_{9j}S_{8k}S_{9k}] \\
 & - 2\{\sum_i^{\alpha} \sum_j^{\beta} + \sum_i^{\beta} \sum_j^{\alpha}\} H_{8i} [S_{8i} + S_{9i}S - S_{8i}S_{9i}^2 - S_{9i}S_{8j}S_{9j}] \\
 & - 2\{\sum_i^{\alpha} \sum_j^{\beta} + \sum_i^{\beta} \sum_j^{\alpha}\} H_{9i} [S_{9i} + S_{8i}S - S_{9i}S_{8j}^2 - S_{8i}S_{8j}S_{9j}] \\
 & + \{\sum_i^{\alpha} \sum_j^{\beta} + \sum_i^{\beta} \sum_j^{\alpha}\} H_{ij} [S_{8i}S_{8j} + S_{9i}S_{9j} + 2S_{8i}S_{9j}S - S_{8i}S_{8j}S_{9k}^2 - S_{9i}S_{9j}S_{8k}^2 - 2S_{8i}S_{9j}S_{8k}S_{9k}] \dots (11)
 \end{aligned}$$

(8)–(11) 式に於て

$$\left. \begin{aligned}
 S &= \int \varphi_8 \varphi_9 dv, & S_{ij} &= \int \varphi_i \varphi_j dv, & H_{ij} &= \int \varphi_i H \varphi_j dv, \\
 [ij|kl] &= \int \int \varphi_i(1) \varphi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_k(2) \varphi_l(2) dv_1 dv_2
 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (12)$$

又すべての Σ に附随する指標 i, j, \dots 等は 1, 2, \dots , 7 に渉るものである。 Σ_i^{α} は $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_7$ の中 α スピンを有する軌道についての和を意味し、 Σ_i^{β} についても同様である。但し $\sum_i^{\alpha} \sum_j^{\beta} \sum_k^{\alpha}$ と和が重なる場合後の j, k は i の値を避けて取るものとする。

§3. 軌道 の 模 型

こゝで採用される O, H 原子の原子軌道を先づ示す。普通に用いられる Slater の軌道²⁾が採用される。即ち

O 原子に対して

$$\left. \begin{aligned}
 1s &= o = (\zeta_1^3/\pi)^{-\frac{1}{2}} \exp(-\zeta_1 r_0) \\
 2s' &= s' = (\zeta_2^3/3\pi)^{-\frac{1}{2}} r_0 \exp(-\zeta_2 r_0) \\
 2pz &= z = (\zeta_2^5/\pi)^{-\frac{1}{2}} r_0 \cos\theta_0 \exp(-\zeta_2 r_0) \\
 2px &= x = (\zeta_2^5/\pi)^{-\frac{1}{2}} r_0 \sin\theta_0 \cos\phi_0 \exp(-\zeta_2 r_0) \\
 2py &= y = (\zeta_2^5/\pi)^{-\frac{1}{2}} r_0 \sin\theta_0 \sin\phi_0 \exp(-\zeta_2 r_0)
 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (13)$$

H 原子に対して $1s_h = h = (\zeta^3/\pi)^{-\frac{1}{2}} \exp(-\zeta r_h)$

但し $\zeta_p = Z_p/n_p$ で Z_p は effective nuclear charge, n_p はその軌道の effective principal quantum number である。此等に対しては次の Slater ζ values³⁾ が用いられる。

$$\zeta = 1, \quad \zeta_1 = 7.70, \quad \zeta_2 = 2.275. \dots \dots \dots (14)$$

併し (13) 式の O 原子の $2s'$ 軌道は $1s$ と直交していないので此を直交化して次の $2s$ 軌を用いる。

$$2s = s = \{ (2s') - 0.2334(1s) \} / 0.9724 \dots \dots \dots (15)$$

さて次にO原子の原子価状態の軌道として次の二つのモデルを考える。

モデル I. inner shell orbital 1s はそのまま、outer shell は次の混成軌道を用いる。

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1 &= vs + \sqrt{\frac{2}{3}}x - \sqrt{\frac{2}{3}}\tan\alpha \cdot z \\ \sigma_2 &= vs - \frac{1}{\sqrt{6}}x - \frac{1}{\sqrt{2}}y - \sqrt{\frac{2}{3}}\tan\alpha \cdot z \\ \sigma_3 &= vs - \frac{1}{\sqrt{6}}x + \frac{1}{\sqrt{2}}y - \sqrt{\frac{2}{3}}\tan\alpha \cdot z \\ \sigma_4 &= \sqrt{2}\tan\alpha \cdot s + \sqrt{3}v \cdot z \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (16)$$

但し α としては H_2O の bond angle $104^\circ 41'$ に適合させて、 $\alpha = 14^\circ 41'$ と取る (σ_1 及び σ_4 軌道軸方向のなす角が $\alpha + 90^\circ$ である)。此等軌道の内 σ_1, σ_2 は各々 α 及び β スピンの二電子を収容し、 σ_3 は α 又は β スピンの一電子を収め open bond を作る。軌道軸が Z 軸と一致する σ_4 軌道は Z 軸上のH原子の h 軌道と重なり、此等両軌道の局在性が一部消えて次の形式の準局在化された軌道二つになり、その各々にスピン対を作る結合電子1個づつが入るものとする。

$$\varphi_8 = \frac{1}{\sqrt{N}}(\sigma_4 + \lambda h) \qquad \varphi_9 = \frac{1}{\sqrt{N'}}(\lambda' \sigma_4 + h)$$

λ, λ' は準局在化の程度を示すパラメーターで仮想分子のエネルギーを極小ならしめるように定める。 N 及び N' は規格化常数である。前§の $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_9$ 軌道を改めて書き直すと、

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1 &= \varphi_2 = 0, & \varphi_3 &= \varphi_4 = \sigma_1, & \varphi_5 &= \varphi_6 = \sigma_2 \\ \varphi_7 &= \sigma_3, & \varphi_8 &= \frac{1}{\sqrt{N}}(\sigma_4 + \lambda h), & \varphi_9 &= \frac{1}{\sqrt{N'}}(\lambda' \sigma_4 + h) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (17)$$

モデル II. 基底状態でのO原子の原子軌道をそのまま用いる。即ち o, s 、及び x 軌道は各々 α 及び β スピンの二電子を収容し、 y 軌道は α 又は β スピンの一電子のみを収める open bond である。 Z 軸を軌道軸とする z 軌道は Z 軸上のH原子の h 軌道と重なり、モデル I と同様準局在化され結合軌道を形成する。従つて

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1 &= \varphi_2 = 0, & \varphi_3 &= \varphi_4 = s, & \varphi_5 &= \varphi_6 = x \\ \varphi_7 &= y, & \varphi_8 &= \frac{1}{\sqrt{N}}(z + \lambda h), & \varphi_9 &= \frac{1}{\sqrt{N'}}(\lambda' z + h) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (18)$$

§ 4. 計 算

(8)―(11)式を用いモデル I, II に対する計算は核間距離 R を $0.9581\text{\AA} = 1.8103a.u.^{2)}$ の実験値に調節して行つた。必要な、分子積分の値は Ellison and Shull²⁾ の論文の R を上記の値にとつての分子積分表を利用した。計算に際して高次の置換による軌道間重なり積分の高次項をすべて考慮に入れた。軌道のモデルによつては結合軌道とその他の軌道間の重なり積分がかなり大きく適当な次数で省略することが不適當と思われたからである。例えばモデル II では $\lambda' = 0$ として $S_{98} = S_{94} = 0.4946$ 、モデル I では $\lambda' = 0$ として $S_{98} = S_{94} = \dots = S_{97} = 0.1908$ の程度である。幸い $O-H$ 仮想分子に於ては重なり積分をすべて考慮する事が極めて困難ではなかつた。各モデルに対するエネルギー式の結果を次に示す。

$$\text{モデル I.} \quad E_I = 4.4192 - \frac{C_0 + C_1\lambda + C_2\lambda^2}{C'_0 + C'_1\lambda + C'_2\lambda^2} \dots\dots\dots (19)$$

$$\left. \begin{aligned} C_0 &= 185.18 + 324.0\lambda' + 317.20\lambda'^2 \\ C_1 &= 293.1 + 535.5\lambda' + 324.0\lambda'^2 \\ C_2 &= 259.46 + 293.1\lambda' + 185.18\lambda'^2 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (19)'$$

$$\left. \begin{aligned} C'_0 &= 2.3235 + 4.051\lambda' + 4.0000\lambda'^2 \\ C'_1 &= 3.668 + 6.699\lambda' + 4.051\lambda'^2 \\ C'_2 &= 3.2768 + 3.668\lambda' + 2.3235\lambda'^2 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (19)''$$

$$\text{モデル II.} \quad E_{II} = 4.4192 - \frac{d_0 + d_1\lambda + d_2\lambda^2}{d'_0 + d'_1\lambda + d'_2\lambda^2} \dots\dots\dots (20)$$

$$\left. \begin{aligned} d_0 &= 143.84 + 209.8\lambda' + 317.87\lambda'^2 \\ d_1 &= 167.1 + 356.51\lambda' + 209.8\lambda'^2 \\ d_2 &= 200.03 + 167.1\lambda' + 143.84\lambda'^2 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (20)'$$

$$\left. \begin{aligned} d'_0 &= 1.7454 + 2.783\lambda' + 4.0000\lambda'^2 \\ d'_1 &= 2.092 + 4.4590\lambda' + 2.783\lambda'^2 \\ d'_2 &= 2.2599 + 2.092\lambda' + 1.7454\lambda'^2 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (20)''$$

更に結合エネルギーを求めるために、Slater 原子軌道を用いて non-empirical に基底状態の O 原子, H 原子の各エネルギー及び(16)式で示される原子価状態の O 原子エネルギーを計算した。此等を各々 E_0 , E_H 及び E_V で示すと,

$$E_0 = -74.53 \quad E_H = -0.500 \quad E_V = -74.23 \dots\dots\dots (21)$$

になる。結合エネルギー $B.E.$ は各モデルに対して次で求められる。

$$\text{モデル I.} \quad B.E. = E_0 + E_H - E_I - \frac{1}{2}(E_V - E_0) \dots\dots\dots (22)$$

$$\text{モデル II.} \quad B.E. = E_0 + E_H - E_{II} \dots\dots\dots (23)$$

(22)式の最後の項は、O 原子の基底状態を原子価状態に励起するためのエネルギー損失を分子の二つの結合が対等に負担するものとして加わる項である。

§5. 結 論

準局在化パラメーター λ 及び λ' を適当に変えて O-H 仮想分子のエネルギー値が最小になる様にした結果、モデル I に対しては $\lambda=3$, $\lambda'=4$ で

$$E_{Imin} = -75.36a.u. \text{ となった。}$$

従つて $B.E. = 0.18a.u.$ を得、実験値 $0.16a.u.$ ⁴⁾ に比してかなり良好な結果を示している。

モデル II に対しては、 $\lambda=0$, $\lambda'=0$ の場合即ち各原子に局在している原子軌道をそのまま用いた場合の E_{II} が $E_{II} = 77.993a.u.$

此より $B.E.$ を算出すると、 $B.E. = 2.96a.u.$ となり観測値に比して余りにも大きな値を示し不満足な結果となつている。従つてモデル II に対しては E_{II} をもつと小さくする為 λ , λ' の値を

変えて調べることは行わなかつた。実際の H_2O 分子の O 原子の原子価角から考えて不適切と思われる軌道モデル II では例えば H 原子同志の相互作用による斥力等が大きくて、各 bond の独立性を仮定する我々の様な計算は好ましくないであろう。II に比して原子軌道を混成して原子価角に一致する様に、原子価状態での軌道を開かしたモデル I は不満足なモデルにかゝらず観測値に近い値を示している。此の場合結合軌道の準局在化によるエネルギー低下が効果的に利用している。原子軌道として解析的な Slater orbital を用い分子の bond angle 及び inter nuclear distance に適合させて、混成軌道からなる原子価状態のモデルを考えたならば、bond 間の相互作用は或る程度小さいものとなつて、各 bond を独立として我々の示した計算も有意義なものになり得ると思われる。又混成軌道を用いれば、principal quantum number 2 までの軌道を考えて充分である各原子に対しては、原子価角の観測値に応じてかなり自由に軌道間の角を撰ぶことが出来るので若干の一般性も加わつて来る訳である。

モデル I に於て λ, λ' の値の変化に応じての $-O-H$ 仮想分子のエネルギー変化は小さく我々の計算精度では λ, λ' の値として一桁の数字しか示し得なかつた。最小値附近の E_I の λ, λ' による変化を最後に表にして置く。

 表 E_I の λ 及び λ' による値

$\lambda \backslash \lambda'$	2	3	4	5	6
1	75.336	75.320	75.306	75.297	
2	75.355	75.357	75.354	75.350	75.347
3	75.349	75.360	75.361	75.360	75.358
4	75.342	75.356	75.360	75.360	75.358
5		75.352	75.356	75.356	75.356

(註) 表中の数値に負号を附したのが atomic units での E_I の値である。

参 考 文 献

- 1) 永原茂：物性論研究103 (1956), 1.
 物性論研究103 (1956), 16.
 永原茂・沢井喜作：物性論研究103 (1956), 43.
- 2) F. O. Ellison and H. Shull: J. Chem. phys. **23** (1955), 2348.
- 3) J. F. Mulligan: J. Chem. Phys. **19** (1951), 347.
- 4) Syrkin and Dyatkina: "Structure of Molecules." (1950), 153.
 O-H bond energy として 101 kcal が与えられている。
 101 kcal/mol = 4.381e.v. = 0.161a. u.