

図 3・1 もっとも単純な分子 H_2^+ の生成

表 3・1 H_2^+ 生成におけるポテンシャルエネルギーの変化*

	反応前	反応後	
V を低くする項	$V_{Ae} = -\frac{q^2}{r_{Ae}}$	$V_{Ae} = -\frac{q^2}{r_{Ae}}$ $V_{Be} = -\frac{q^2}{r_{Be}}$	
V を高くする項	なし	$V_{AB} = +\frac{q^2}{R_{AB}}$	
\bar{V}	$\bar{V}_{Ae} = -627 \text{ kcal}$	$\bar{V}_{Ae} = -534.5$ $\bar{V}_{Be} = -534.5$ $\bar{V}_{AB} = +313$	$\Delta \bar{V} = \bar{V}_2 - \bar{V}_1 = -129$
\bar{T}	$\bar{T}_1 = -627$ $\bar{T}_1 = +313.5$ $\bar{E}_1 = -313.5$	$\bar{T}_2 = -756$ $\bar{T}_2 = +378$ $\bar{E}_2 = -378$	$\Delta \bar{T} = \bar{T}_2 - \bar{T}_1 = +64.5$ $\Delta \bar{E} = \bar{E}_2 - \bar{E}_1 = -64.5 \text{ kcal/mol}$

* これらの計算には、 H_2^+ の R_{AB} の実測値 1.06 \AA を用いた。また、電子の確率分布を与える波動関数により、電子のあらゆる位置におたる平均値が示されている。

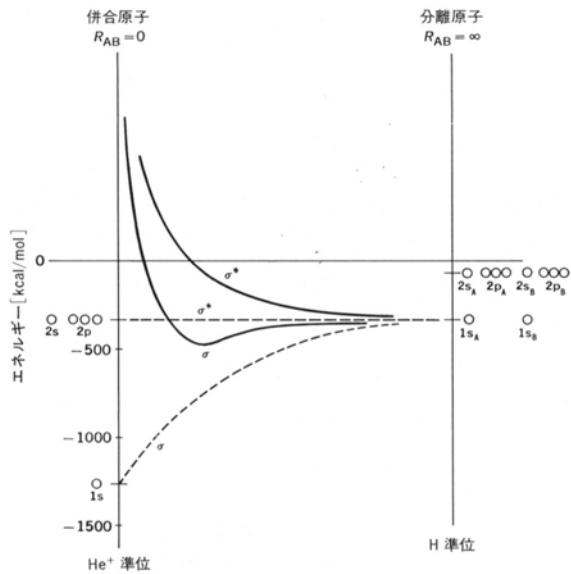
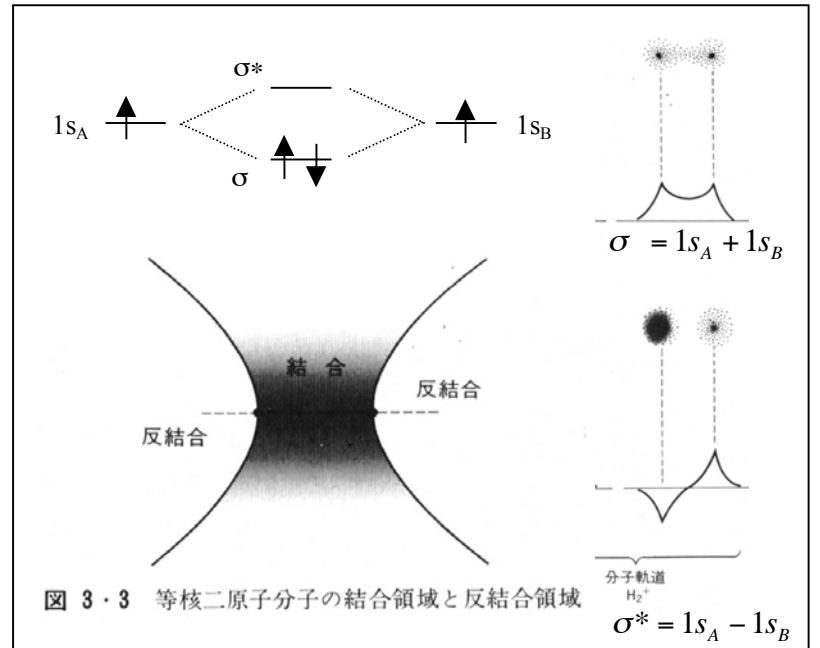
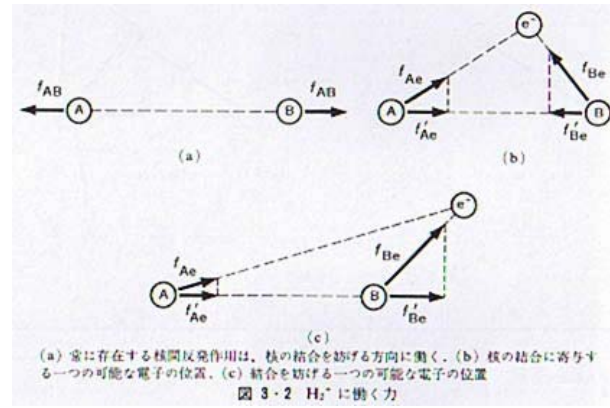


図 3・6 H_2^+ の相関図

	H_2^+	H_2	He_2^+	He_2
反結合性軌道 σ^*	○	○	⊗	⊗
結合性軌道 σ	⊗	⊗	⊗	⊗
結合電子の数 N_b	1	2	2	2
反結合電子の数 N_a	0	0	1	2
結合次数 $\frac{1}{2}(N_b - N_a)$	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	0
結合エネルギーの実測値 [kcal/mol]	64.5	108	72	0.02

図 3・8 二、三の簡単な分子に対する最低 H_2^+ 分子軌道への電子の占有

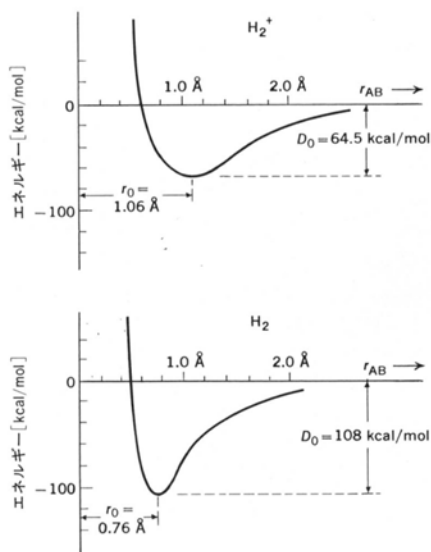
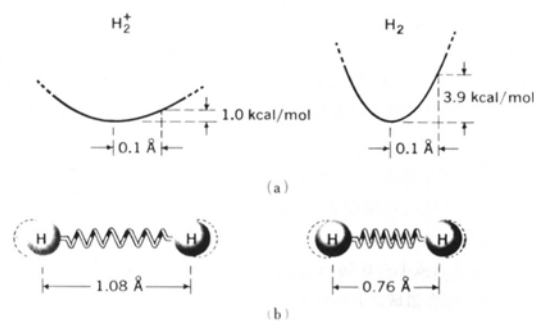


図 3・9 H_2^+ および H_2 に対するエネルギーと核間距離の関係



(a) 図 3・9 のエネルギー曲線の底を著しく拡大したもので、結合の長さを 0.1 \AA 変えるのに必要なエネルギーを示す。(b) ボールとバネモデル、 H_2^+ の弱いバネと H_2 の強いバネを示している

図 3・10 分子振動——結合次数の一つの尺度

結合エネルギー	$D_0 = 25 \text{ kcal/mol}$
結合距離	$r_0 = 2.68 \text{ \AA}$
力の定数	$k_0 = 0.25 \text{ mdyne/\AA}$

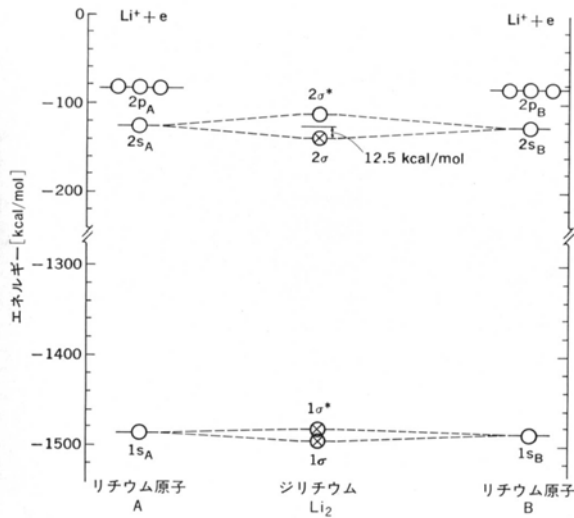
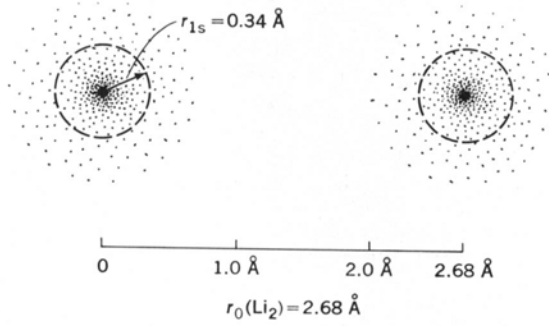


図 3・11 ジリチウム Li_2 の分子軌道



原子は Li_2 の核間距離のところに置かれており、その $1s$ 軌道の平均半径は破線の円で示されている

図 3・12 Li_2 におけるリチウム $1s$ 軌道の大きさ

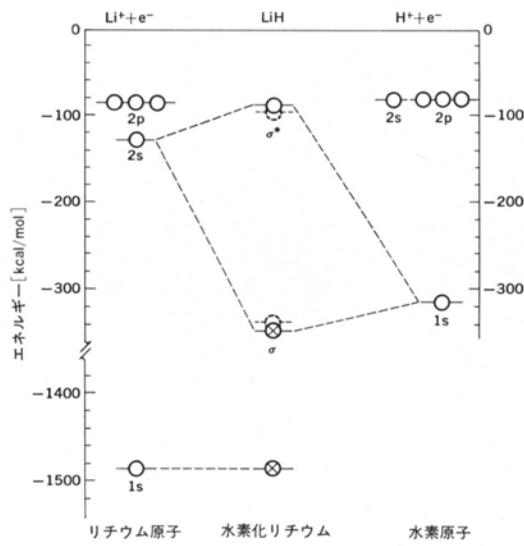
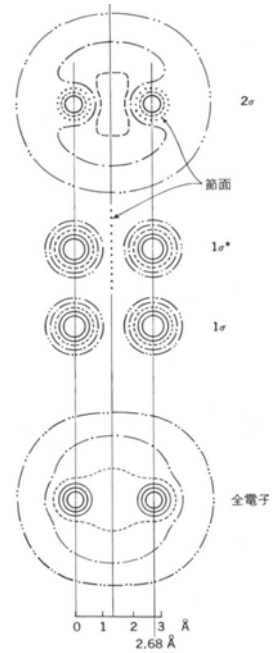


図 3・14 水素化リチウム LiH の分子軌道

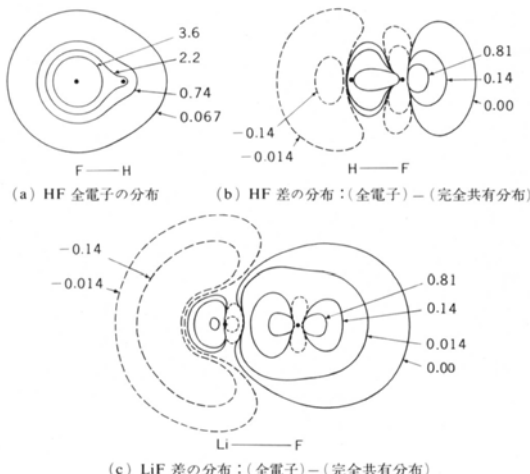
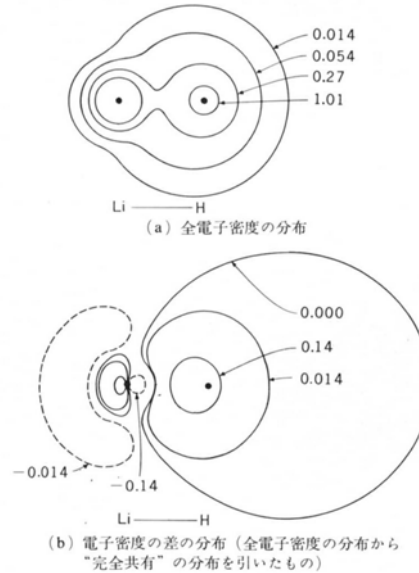
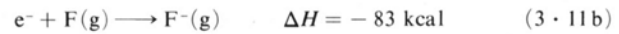
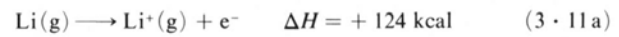
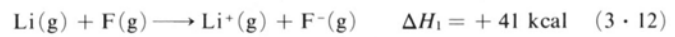


図 3・18 フッ化水素およびフッ化リチウムにおける電子分布 (立方オングストローム当たりの電子)

ない。このことは、もっともイオニックな結合の一つとして知られている LiF の結合生成を、数段階にわけて考察すれば明らかになる。



第一段階：イオンの生成



第二段階：イオンから結合の生成



全過程：第一段階+第二段階



(3・12) 式と (3・13) 式を加えた 2 段階の過程が全反応になるから、(3・12) 式と (3・13) 式の熱量を加えると、(3・14) 式の結合エネルギーになるはずである。

$$\begin{aligned} \Delta H_1 + \Delta H_2 &= \Delta H \\ +41 + \Delta H_2 &= -137 \text{ kcal} \\ \Delta H_2 &= -178 \text{ kcal} \end{aligned} \quad (3 \cdot 15)$$

これらの定量的な見積もりから、イオン生成の過程 (3・12) 式は決して系のエネルギーを低下させるものでなく、ちょうどその反対であることがわかる。気体状の Li^+ と F^- イオン 1 mol をつくるのに、41 kcal のエネルギーが吸収されるのであ