

科目名	学年	番号	学籍番号	氏名
量子化学 第8回	3			

全問解答し，答え合わせ（自己採点）をして提出せよ。

授業時間外の学習時間： _____ 時間 _____ 分

- [1] 「詳解 量子化学の基礎」の16章の16.1節～16.3.3項（241頁～248頁）を読みなさい。
- [2] n 個の電子と N 個の原子核で分子が構成されているとする。下図にこのようすを示した（電子を勘定するときは i を用い，原子核を勘定するときは A を用いる）。

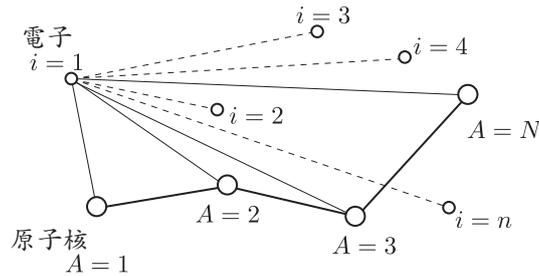


図 1: N 原子分子中における電子 1 の相互作用： $i=1$ の電子について N 個の核との Coulomb 相互作用を実線で示し，ほかの電子との Coulomb 相互作用を破線で示した。

すると，ハミルトニアンは次のように表される。

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (1)$$

ここで， Z_A は原子 A の電荷（原子単位）を表す。右辺第 1 項は電子の (a) エネルギー，第 2 項は電子 (b) 電子 or 原子核 Coulomb 相互作用，第 3 項は電子 (c) 電子 or 原子核 Coulomb 相互作用を表す。ここで，核間距離は一定とし，定数となる原子核間相互作用 $\hat{U}_{ee} = \sum_{A>B}^N Z_A Z_B / R_{AB}$ は \hat{H} から除いた。まずはハミルトニアンを

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \underbrace{\left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \right)}_{=\hat{H}_c(i)} + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^n \hat{H}_c(i) + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2)$$

と書き表す。ここで，電子 - (c) 再出 反発項 $\sum_{i>j}^n 1/r_{ij}$ を書きなおす。まず n 個ある電子のうち，電子 i に着目し，電子 i の感じるほかの電子との相互作用ポテンシャルを，電子雲による平均的な場で置き換える。すなわち，電子 i の感じる Coulomb 反発ポテンシャルを $V(r_i)$ と書き表す。 $V(r_i)$ は (d) ポテンシャルという。重要なのは，ポテンシャル V の変数 r の下付きが，(e) だけで ij ではないところである。また， $V(r_i)$ を $V(i)$ と略記すると，

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{i=1}^n \hat{H}_c(i) + \sum_{i=1}^n V(i) \\ &= \sum_{i=1}^n \underbrace{\left(\hat{H}_c(i) + V(i) \right)}_{=\hat{h}(i)} = \sum_{i=1}^n \hat{h}(i) \end{aligned} \quad (3)$$

のように，ハミルトニアン \hat{H} が各電子の座標だけを含むハミルトニアン $\hat{h}(i)$ に分離され，それらの単純な和として表されることになる。このような場合，ハミルトニアンの固有関数を次のようにおくと都合がよいことは何度もみたとおりである。

$$\Psi = \varphi_1(1)\varphi_2(2)\cdots\varphi_n(n) \quad \xrightarrow{\text{とすると，エネルギー固有値は次のようになる}} \quad E = \boxed{\quad (f) \quad} \quad (4)$$

ここで， φ_i と E_i は固有方程式，

$$\hat{h}\varphi_i = E_i\varphi_i \quad (5)$$

を満足する。この固有方程式を解いて $\varphi_1, \varphi_2, \cdots, \varphi_n$ と E_1, E_2, \cdots, E_n を求め，これらを (4) 式に代入すれば，分子軌道 Ψ と分子のエネルギー E が得られるので，多電子問題が 1 電子問題に還元されたことになる。まずは，(5) 式を解く。ハミルトニアン $\hat{h} = -\Delta_i/2 - \sum_A^N Z_A/r_{iA} + V(r_i)$ をみればわかるように， $\varphi_i(i)$ は原子軌道ではなく， $\boxed{\quad (g) \quad}$ 全体に広がった 1 電子関数である。そこで，分子を構成する原子の m 個の原子軌道 $\phi_j (j = 1, 2, \cdots, m)$ の $\boxed{\quad (h) \quad}$ で分子軌道 φ を表すことにする。

$$\varphi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \cdots + c_m\phi_m = \sum_{j=1}^m c_j\phi_j \quad (6)$$

ここで， φ に 1 つの原子から 2 つ以上の AO が寄与することも考えられるから， $\sum_{j=1}^N$ ではなく， $\sum_{j=1}^m$ とした。また， c_j を決めるには Ritz の $\boxed{\quad (i) \quad}$ を用いればよい。すなわち， $\partial E/\partial c_j = 0$ から，連立方程式，

$$\sum_{j=1}^m (h_{ij} - ES_{ij})c_j = 0 \quad \text{ただし } i = 1, 2, \cdots, m \quad (7)$$

$$\text{ここで } h_{ij} = \int \phi_i^* \hat{h} \phi_j dv, \quad S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j dv \quad (8)$$

を得る。実際には次の 2 段階を経て解を得る。

- 永年方程式 $|h_{ij} - ES_{ij}|$ を解き，この解 E_1, E_2, \cdots, E_m を (4) 式に代入して E を求める。
- E_i を (7) 式に代入して c_j の比を求め，規格化条件より c_j の絶対値を求める。

[3] ここでは，2 原子分子を考える。まずは，2 原子分子を構成する 2 つの原子 a と b から，相互作用の強い原子軌道 1 つずつをとりだして分子軌道を作ること考える。つまり，(7) 式で $m = 2$ とする。この場合，連立方程式は，

$$\sum_{j=a,b} (h_{ij} - ES_{ij})c_j = 0 \quad \text{ただし } i = a, b \quad (9)$$

となる。具体的に書き下せば，次のようになる。

$$\begin{cases} (h_{aa} - ES_{aa})c_a + (h_{ab} - ES_{ab})c_b = 0 & (9) \text{ 式で } i = a \text{ とした} \\ \boxed{\quad (j) \quad} c_a + \boxed{\quad (k) \quad} c_b = 0 & (9) \text{ 式で } i = b \text{ とした} \end{cases} \quad (10)$$

念のために，結合積分 h と重なり積分 S を書き表しておこう。

$$S_{aa} = \int \phi_a \phi_a dv = 1, \quad S_{bb} = \int \phi_b \phi_b dv = 1 \quad \phi_a \text{ と } \phi_b \text{ は規格化されている} \quad (11)$$

$$S_{ab} = \int \phi_a \phi_b dv = \int \phi_b \phi_a dv = S_{ba} = S \quad \text{最後は簡単化のため} \quad (12)$$

$$h_{ab} = \int \phi_a \hat{h} \phi_b dv = \int \phi_b \hat{h} \phi_a dv = h_{ba} \quad \hat{h} \text{ は Hermite 演算子だから} \quad (13)$$

これらを用いると、前式は次のように少し簡単化される。

$$\begin{cases} \left(\begin{array}{c} \ell \\ \hline \end{array} \right) c_a + \left(\begin{array}{c} m \\ \hline \end{array} \right) c_b = 0 \\ (h_{ab} - ES) c_a + (h_{bb} - E) c_b = 0 \end{cases} \quad (14)$$

つまり、永年方程式は次のようになる。

$$\begin{vmatrix} h_{aa} - E & h_{ab} - ES \\ h_{ab} - ES & h_{bb} - E \end{vmatrix} = 0 \quad \xrightarrow{\text{展開すると}} \quad (h_{aa} - E)(h_{bb} - E) - (h_{ab} - ES)^2 = 0 \quad (15)$$

まずは等核^{とうかく げんしぶんし}2原子分子について考える。等核2原子分子では $h_{aa} = h_{bb}$ だから、永年方程式はさらに簡単化される。

$$\left(\begin{array}{c} n \\ \hline \end{array} \right)^2 - (h_{ab} - ES)^2 = 0 \quad (16)$$

これ以降の計算は、水素分子や水素分子イオンを考えたときとまったく同じであり、波動関数とエネルギー固有値が次のように表される。

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} (\phi_a + \phi_b) \quad E_1 = \frac{h_{aa} + h_{ab}}{1+S} \quad (17)$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2-2S}} \left(\begin{array}{c} o \\ \hline \end{array} \right) \quad E_2 = \frac{h_{aa} - h_{ab}}{1-S} \quad (18)$$

(17) 式と (18) 式は1電子エネルギーを表している。 $S > 0$ であることと、核間距離が $R/a_0 > 1$ で $h_{ab} < 0$ である

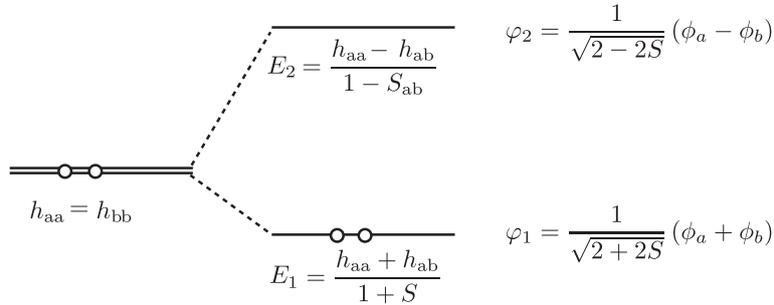


図 2: 等核2原子分子の結合性軌道 φ_1 と反結合性軌道 φ_2 のエネルギー準位図

ことを考えれば $E_1 < E_2$ と判断できるから、 φ_1 が $\left(\begin{array}{c} p \\ \hline \end{array} \right)$ 軌道、 φ_2 が $\left(\begin{array}{c} q \\ \hline \end{array} \right)$ 軌道であることがわかる。これらのエネルギー準位図を図2に示した。

次に、異核^{いかく げんしぶんし}2原子分子の場合について考える。異核2原子分子では $h_{aa} \neq h_{bb}$ (ただし、 $h_{bb} > h_{aa}$ とする) なので、永年方程式が簡単にはならない。素直に展開して E について整理すると、

$$(1 - S^2)E^2 - \left(\begin{array}{c} r \\ \hline \end{array} \right) E + h_{aa}h_{bb} - h_{ab}^2 = 0 \quad (19)$$

となる。ここでは $\left(\begin{array}{c} s \\ \hline \end{array} \right)$ 積分を無視して考えよう。すなわち $S = 0$ とすると、 E は次のように求められる。

$$\begin{aligned} E^2 - (h_{aa} + h_{bb})E + h_{aa}h_{bb} - h_{ab}^2 &= 0 \\ \xrightarrow{E \text{ について整理すると}} \quad E &= \frac{h_{aa} + h_{bb}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{h_{bb} - h_{aa}}{2} \right)^2 + h_{ab}^2} \end{aligned} \quad (20)$$

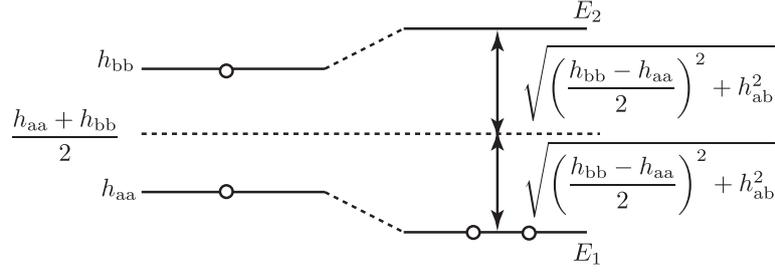


図 3: 異核 2 原子分子の結合性軌道のエネルギー準位 E_1 と反結合性軌道のエネルギー準位 E_2

とくに, $|h_{ab}| \ll h_{bb} - h_{aa}$ の場合は次のように少し簡単化できる (細かい計算は省略)。

$$E_1 \simeq h_{aa} - \frac{h_{ab}^2}{h_{bb} - h_{aa}}, \quad E_2 \simeq h_{bb} + \frac{h_{ab}^2}{h_{bb} - h_{aa}} \quad (21)$$

(21) 式は, 原子の持つエネルギーと分子を形成した場合のエネルギーの差が $h_{ab}^2/(h_{bb} - h_{aa})$ であることを示している。 $h_{ab}^2/(h_{bb} - h_{aa}) > 0$ であるから, よりエネルギーの低い方を E_1 とするため, 複号は負を E_1 , 正を E_2 とした。また, 式の形からわかるように, $h_{bb} \gg h_{aa}$ の場合は, 分子を形成して得る安定化がなくなるので, このような原子軌道どうしは事実上分子軌道を形成 (t) する or しない。このようすを図 4 に示した。言い換えれば, エネルギーの極端に異なる原子軌道どうしでは分子軌道を形成 (t) 再出。

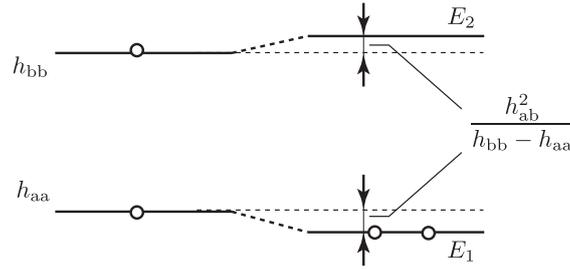


図 4: 異核 2 原子分子の結合性軌道のエネルギー準位 E_1 と反結合性軌道のエネルギー準位 E_2 ($|h_{ab}| \ll h_{bb} - h_{aa}$ の場合)

次に, 異核 2 原子分子の分子軌道の係数 c_a, c_b を求めよう。(14) 式に $S = 0$ を代入すれば,

$$\frac{c_a}{c_b} = \frac{E - h_{bb}}{h_{ab}} \quad (22)$$

となる。これに (20) 式を代入すると以下ようになる (細かい計算は省略)。

$$\begin{aligned} \frac{c_a}{c_b} &= \frac{1}{h_{ab}} \left[\frac{h_{aa} - h_{bb}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{h_{bb} - h_{aa}}{2}\right)^2 + h_{ab}^2} \right] && (22) \text{ 式に (20) 式を代入した} \\ &= \omega \mp \sqrt{\omega^2 + 1} && \omega := \frac{h_{bb} - h_{aa}}{2(-h_{ab})} \text{ とした} \end{aligned} \quad (23)$$

ここで, E_1 に対応する結合性分子軌道の係数を c_a, c_b とし, E_2 に対応する反結合性分子軌道の係数を c'_a, c'_b とすれば,

$$\frac{c_a}{c_b} = \omega + \sqrt{\omega^2 + 1} \quad \frac{c'_a}{c'_b} = \omega - \sqrt{\omega^2 + 1} \quad (24)$$

となる (複号のとり方は (21) 式とそろえた。複号の上が E_2 で下が E_1 である)。 ω はその定義から $\omega > 0$ であり, これからただちに $c_a/c_b > 1$ が言える。よって, c_a と c_b は (u) 符号であることがわかる。結合性軌道で

は係数を正にとるのが普通だから、けっきょく $c_a \boxed{(v) > \text{or} <} c_b$ となる。すなわち、異核 2 原子分子の結合性軌道には、より低いエネルギーの原子軌道の寄与が大きいことがわかる（いまは $h_{aa} < h_{bb}$ としている）。また、(24) 式から、

$$\frac{c_a}{c_b} \frac{c'_a}{c'_b} = -1 \quad \xrightarrow{\text{書き直すと}} \quad \frac{c'_a}{c'_b} = -\frac{c_b}{c_a} \quad (25)$$

が言えるから、 φ_2 では $|c'_a| < |c'_b|$ となり、反結合性軌道には、よりエネルギーの高い原子軌道の寄与が大きくなる。

[4] 等核 2 原子分子の分子軌道は、以下の方法で記号付けする。

- 節面の有無，枚数で大別する。

分子軸を含む節面がない。つまり、分子軸に回転対称である。

→ $\boxed{(w)}$ 軌道

分子軸を含む節面が 1 枚ある。

→ $\boxed{(x)}$ 軌道

分子軸を含む節面が 2 枚ある。

→ $\boxed{(y)}$ 軌道

- 軌道の対称性で区別する。

– 分子中心に対して対称の場合は、上の記号の右下に $\boxed{(z)}$ を添える。

– 分子中心に対して反対称の場合は、上の記号の右下に $\boxed{(\alpha)}$ を添える。

[5] 以下の線形結合によりつくられる等核 2 原子分子の分子軌道の記号を答えよ。ただし、分子軸方向を z とする。

$1s_a + 1s_b \rightarrow \boxed{(\beta)}$

$1s_a - 1s_b \rightarrow \boxed{(\gamma)}$

$2p_{za} + 2p_{zb} \rightarrow \boxed{(\delta)}$

$2p_{za} - 2p_{zb} \rightarrow \boxed{(\epsilon)}$

$2p_{xa} - 2p_{xb} \rightarrow \boxed{(\zeta)}$

$2p_{ya} - 2p_{yb} \rightarrow \boxed{(\eta)}$

$2p_{xa} + 2p_{xb} \rightarrow \boxed{(\theta)}$

$2p_{ya} + 2p_{yb} \rightarrow \boxed{(\iota)}$

解答

- [1] なし
- [2] (a) : 運動 (b) : 原子核 (c) : 電子 (d) : 有効 (e) : i (f) : $E_1 + E_2 + \dots + E_n$
(g) : 分子 (h) : 線形結合 (i) : 変分法
- [3] (j) : $h_{ba} - ES_{ba}$ (k) : $h_{bb} - ES_{bb}$ (l) : $h_{aa} - E$ (m) : $h_{ab} - ES$ (n) : $h_{aa} - E$ (o) : $\phi_a - \phi_b$
(p) : 結合性 (q) : 反結合性 (r) : $h_{aa} + h_{bb} - 2h_{ab}S$ (s) : 重なり (t) : しない (u) : 同
(v) : $>$
- [4] (w) : σ (x) : π (y) : δ (z) : g (α) : u
- [5] (β) : $\sigma_g 1s$ (γ) : $\sigma_u 1s$ (δ) : $\sigma_g 2p$ (ϵ) : $\sigma_u 2p$ (ζ) : $\pi_g 2p$
(η) : $\pi_g 2p$ (θ) : $\pi_u 2p$ (ι) : $\pi_u 2p$
-

今日の講義でわからないことがあれば、お伝えください。また、講義に対する要望があればお書きください。感想なども結構です。もちろん、成績等には一切関係ありません。

 記述欄