

基礎量子化学

2010年4月～8月

7月23日ー2 第15回

11章 ヒュッケル近似

担当教員:

福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻准教授

前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

学科の公式ホームページから授業資料のページへリンクしてあります

「学科公式ホームページーカリキュラム・授業のシラバス」から「各教員の担当授業ページー前田(史)教員のページ」をクリックしてください。

教科書:

アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

10章 原子構造と原子スペクトル

11章 分子構造



1

プロトン化水素分子 (protonated molecular hydrogen) H_3^+

H_3^+ は水素原子核3個と電子2個からなる+1の電荷を持ったカチオンである。星間空間や水素ガスの放電中に、多量に存在する。星間空間は密度の比較的大きなところでも、地球上に比べて低圧(およそ 10^{-15} 気圧以下)であり、他の分子との衝突頻度が少ないことからこのような反応性の高いイオンでもある程度の量が存在することができる。星間空間ではこの分子が他の多くの分子生成にとって出発分子であり、星間空間の化学において最も重要な役割を担っているといえる。また、 H_3^+ は分子中にある2つの電子が共に価電子であり、最も単純な三原子カチオンでもある。 H_3^+ は1911年、ジョゼフ・ジョン・トムソン (J. J. Thomson) によって最初に発見された。

(Wikipedia)

2

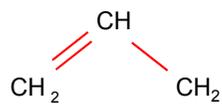
分子イオン H_3^+ の分子オービタルを、共役 π 結合を含む系と同じように1sオービタルのLCAO-MOを用いて書くことができる。Hückel近似を適用してMOエネルギーを計算し、エネルギー準位図を描け。 H_3^+ には直線形と正三角形の2つの構造が考えられるが、どちらの構造が安定か、その根拠とともに答えよ。

ヒント: 直線形 H_3^+ の永年方程式はアリルラジカルと同じであり、正三角形 H_3^+ の永年方程式はシクロプロペニルカチオンと同じである。

$$x^3 - 3x + 2 = (x - 1)^2(x + 2)$$

アリルラジカル

シクロプロペニルカチオン



3

直線型 H_3^+ にヒュッケル近似を適用する。永年方程式はアリルラジカルの場合と同じである。ここで、電子数は2個である。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

各要素を β で割って、 $(\alpha - E)/\beta = x$ とおくと、

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = (x^3 - 2x) = x(x^2 - 2)$$

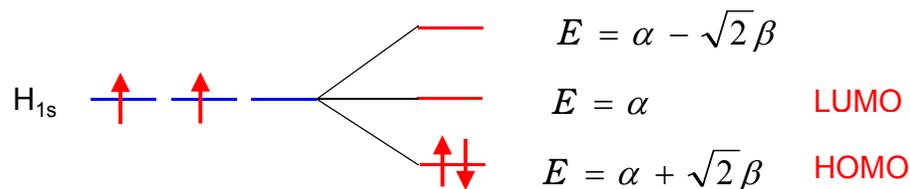
4

$$x(x^2 - 2) = 0$$

$$\therefore x = 0, x = \pm\sqrt{2}$$

$(\alpha - E)/\beta = x$ であるから

$$\begin{cases} E = \alpha \\ \frac{(\alpha - E)}{\beta} = \pm\sqrt{2}, \quad \therefore E = \alpha \pm \sqrt{2}\beta \end{cases}$$



全電子エネルギー $E(\text{linear})$ は、 $E_{total}(\text{linear}) = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$

5

三角形型 H_3^+ にヒュッケル近似を適用する。永年方程式はシクロプロペニルカチオンの場合と同じである。ここで、電子数は2個である。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

各要素を β で割って、 $(\alpha - E)/\beta = x$ とおくと、

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = (x^3 + 2) - (x + 2x) = x^3 - 3x + 2$$

$$= (x + 2)(x - 1)^2 = 0$$

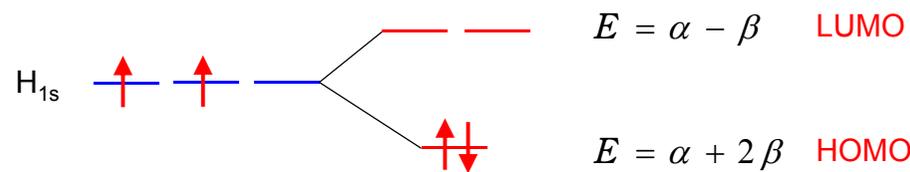
6

$$(x + 2)(x - 1)^2 = 0$$

$$\therefore x = -2, x = 1 \quad (\text{重根})$$

$(\alpha - E)/\beta = x$ であるから

$$\begin{cases} \frac{(\alpha - E)}{\beta} = 1, \quad \therefore E = \alpha - \beta \\ \frac{(\alpha - E)}{\beta} = -2, \quad \therefore E = \alpha + 2\beta \end{cases}$$



全電子エネルギー $E(\text{triangle})$ は、 $E_{total}(\text{triangle}) = 2\alpha + 4\beta$

7

永年方程式 エネルギー固有値 全電子エネルギー

直線型 H_3^+	$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$	$E = \alpha - \sqrt{2}\beta$ $E = \alpha$ $E = \alpha + \sqrt{2}\beta$	$E_{total} = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$
三角形型 H_3^+	$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$	$E = \alpha - \beta$ $E = \alpha + 2\beta$	$E_{total} = 2\alpha + 4\beta$

$\beta < 0$ であるから、

$$E_{total}(\text{triangle}) < E_{total}(\text{linear})$$

したがって、三角形型 H_3^+ の方が全電子エネルギーが低くて、安定であると考えられる。

8

H_3^+ as the benchmark for rigorous *ab initio* theory

Christopher P. Morong^{*1}, Jennifer L. Gottfried², Takeshi Oka

Departments of Chemistry, Astronomy & Astrophysics, The Enrico Fermi Institute, University of Chicago, Chicago, IL 60637, USA

H_3^+ is the simplest polyatomic molecule and hence serves as the benchmark for rigorous *ab initio* theory. With two electrons like H_2 , but with three protons instead of two, namely, with three inter-nuclear coordinates rather than one, the rigorous treatment for H_3^+ is much more demanding than for H_2 . After its discovery by J.J. Thomson in 1911 [8], the divalent nature of bonding was a mystery to authors of early theoretical papers including illustrious names such as Bohr [9], Massey [10], Hirschfelder [11–15], and Eyring [12,13]. With Lennard–Jones’s suggestion, Coulson [16] applied the molecular orbital method to H_3^+ and concluded that its equilibrium structure is an equilateral triangle although the calculation was severely criticized [12]. These pioneering papers were followed by a great many theoretical works especially after the advent of modern computers (see Oka [17], McNab [18] and Anderson [19] for review).

9

Overtone and Combination Band Spectroscopy of H_3^+

Benjamin McCall and Takeshi Oka

University of Chicago

Therese R. Huet

Universite de Lille

James K. G. Watson

National Research Council of Canada

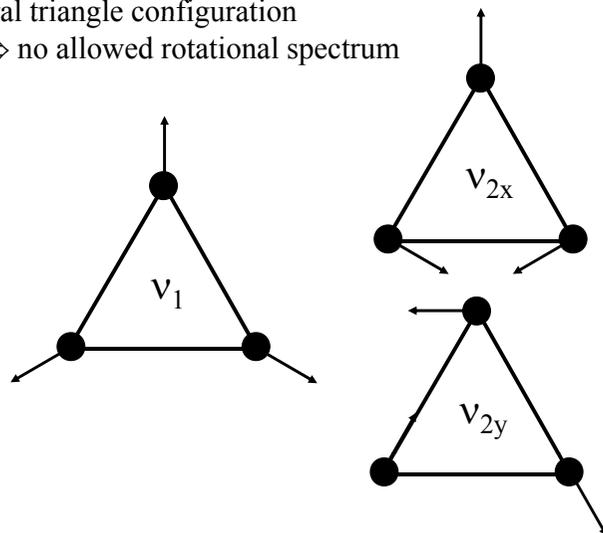
10

About H_3^+

No electronic spectrum

Equilateral triangle configuration

⇒ no allowed rotational spectrum



11

核磁気共鳴(NMR)とは

原子核の中には、水素原子核(陽子)のように小さな磁石としての性質(磁気モーメント)を持っている原子核があります。このような原子核は、コマのように軸を中心に自転する性質(スピン)を持っています。



核磁気共鳴(NMR; Nuclear Magnetic Resonance)装置は、この原子核が磁場の中で共鳴現象を起こす性質を利用したもので、物質の構造解析に重要な役割を果たしている分析装置です。

現在では、有機化合物の構造解析の他、生物化学、高分子化学等の分野への発展も進み、応用範囲はさらに広がっています。医学で用いられる **MRI (磁気共鳴イメージング)** もNMRの一種です。

12

質量数 A, 原子番号 Z と核スピン I の関係および代表的な核種

質量数 A	原子番号 Z	核スピン I	核種の例
A が奇数		$I = (2n+1)/2^*$	$^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}, ^{19}\text{F}, ^{31}\text{P}$
	Z が奇数	$I = n + 1$	$^2\text{H(D)}, ^{14}\text{N}$
A が偶数			
	Z が偶数	$I = 0$	$^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}$

$$*n=0,1,2,\dots$$

- 1) 陽子数または中性子数のどちらか一方だけが奇数であると、半整数スピンを持つ。
- 2) 陽子数と中性子数の両方が奇数であると、整数スピンを持つ。
- 3) 陽子数と中性子数の両方が偶数であると、スピンを持たない。

13

代表的な核の性質

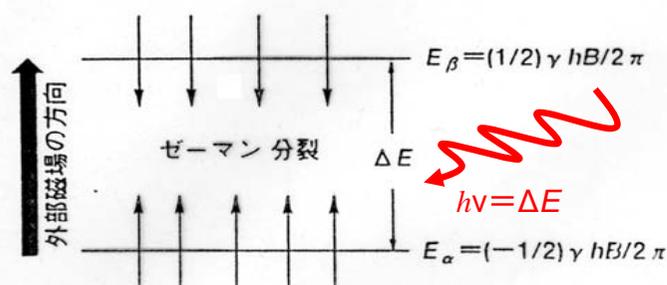
核種	自然存在比 /%	核スピン I	NMR 周波数 /MHz	磁気回転比 γ / $10^7\text{radT}^{-1}\text{s}^{-1}$	核四極子モーメント Q / 10^{-30}m^2
^1H	99.985	1/2	500.000	26.7510	—
^2H	0.015	1	76.755	4.1065	0.277
^{13}C	1.108	1/2	125.725	6.7283	—
^{14}N	99.63	1	36.13	1.9331	0.16
^{15}N	0.37	1/2	50.685	-2.7116	—
^{17}O	0.037	5/2	67.78	-3.6264	-0.26
^{19}F	100	1/2	470.47	25.181	—
^{31}P	100	1/2	202.405	10.8289	—

1) $I \geq 1$ の核種は核四極子モーメントを持つ。

2) 磁気回転比 γ は、核種に固有な定数であり、核スピン I と磁気モーメント μ の比である。
 プロトン ^1H は、最も γ が大きい。 $\mu = \gamma \hbar I$

14

核スピン $I = 1/2$ (^1H , ^{13}C , ^{15}N など) では、外部磁場の中で核スピンのエネルギー準位はゼーマン分裂して2つに分かれる。



ゼーマン分裂エネルギー ΔE と等しいエネルギーを持つ周波数 ν の電磁波を照射すると、エネルギー吸収が観測される。

$$\Delta E = E_\beta - E_\alpha = (1/2)\gamma hB/2\pi - (-1/2)\gamma hB/2\pi = \gamma hB/2\pi \text{ (ゼーマンエネルギー)}$$

共鳴条件

$$\Delta E = \frac{\gamma \hbar B_0}{2\pi} = h\nu_0$$

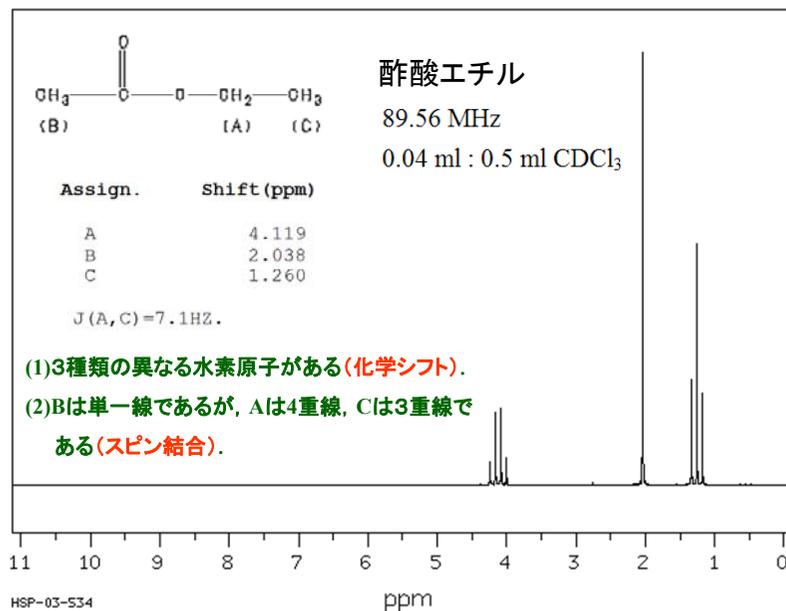
$$\therefore 2\pi\nu_0 = \omega_0 = \gamma B_0$$

NMR現象が起きる条件: $h\nu = \Delta E = \gamma hB/2\pi$

$h\nu$: 照射したラジオ波のエネルギー

15

NMRスペクトルとは、どんなものか

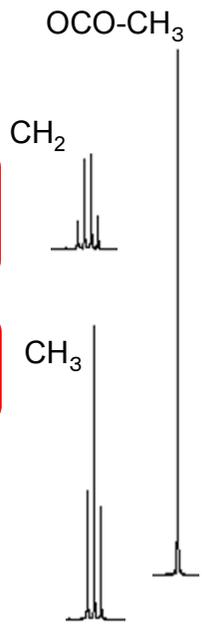


16

peak data

	Hz	ppm	Int.
7.13	379.88	4.242	52
7.19	372.75	4.163	171
7.06	365.56	4.082	180
7.06	358.50	4.003	62
	182.56	2.039	1000
7.06	119.69	1.337	245
7.25	112.63	1.258	560
7.25	105.38	1.177	214

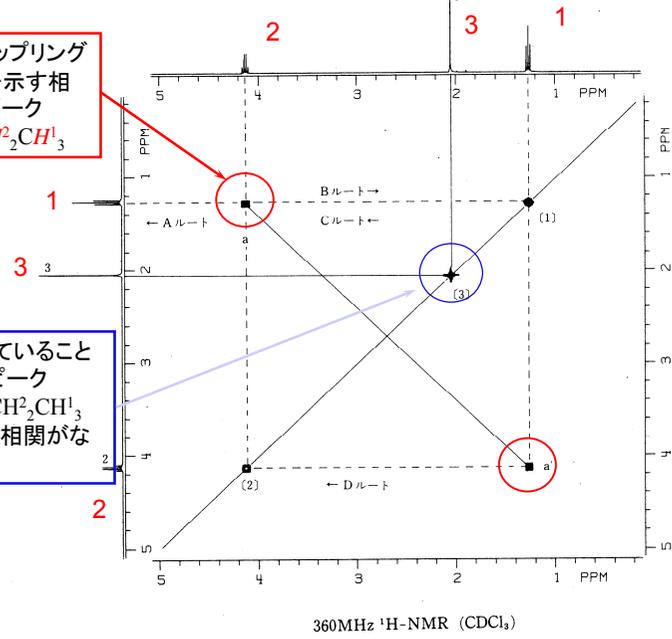
エチル基のメチルプロトンとメチレンプロトンのスピン結合定数は同じ7.1Hzである。



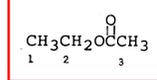
多次元NMR: 酢酸エチルのCOSY(シフト相関) 2次元NMRスペクトル

H¹ と H² がカップリングしていることを示す相関(非対角)ピーク
CH₃C(O)OCH₂CH₃

H³ が孤立していることを示す対角ピーク
CH₃C(O)OCH₂CH₃
他のピークと相関がない。

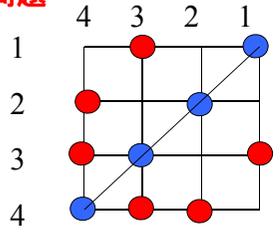


酢酸エチル



LOGY: F1=TYPE1
NUC1 OR 15: 13C-AB-
1B-DH
PC: 7.20 USEC
DS: 580.00 USEC
IB: 580.00 USEC
NA: 2
NUC2: 13C
AT: 286.72 MSEC
CPC: ON
SFT: BUTT WORTH FILTER ON
DE: 12.8175
RE: 12.8175
DM: 10 USEC
DC: 10 USEC
TE: 300.2 K
F2: 360.130511
SB: MODULATION OFF
CP: 88.11
SI: 560.009817
SI: 560.009817
SCALE: 69.28 HV/CM
LOW FREQ. LEVEL: 1.0
13C-130781

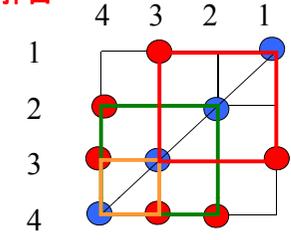
問題



左図のようなCOSY相関パターンから1~4の連鎖はどういうパターンが考えられるか。

● 相関ピーク ● 対角ピーク

解答

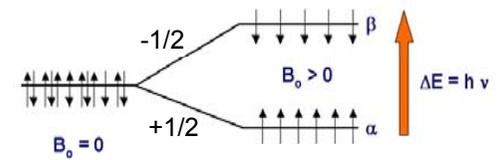


COSY相関は 1-3, 2-4, 3-4 の3つ。これを満足する連鎖は 1-3-4-2 の1通りしかない。1-3と3-4のリンクが、4のところでは4-2のリンクとつながっている。COSY相関には端(1と2)がある。

スピン・ハミルトニアン

1) 1スピン系

$$\mathcal{H} = -\nu_1 I_{1z}$$



I=1/2の核種の場合、スピンの取り得る状態は|α>と|β>の2種類である。

$$I_z |\alpha\rangle = +\frac{1}{2} |\alpha\rangle, \quad I_z |\beta\rangle = -\frac{1}{2} |\beta\rangle$$

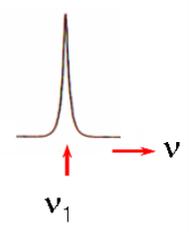
表記を簡単にするためにエネルギーを周波数単位で表わすことにする。

したがって、

$$E_\alpha |\alpha\rangle = \hat{\mathcal{H}} |\alpha\rangle = -\nu \frac{1}{2} |\alpha\rangle, \quad E_\beta |\beta\rangle = \hat{\mathcal{H}} |\beta\rangle = +\nu \frac{1}{2} |\beta\rangle$$

$$\therefore E_\alpha = -\frac{1}{2} \nu = -\frac{1}{2} \gamma B_0, \quad E_\beta = +\frac{1}{2} \nu = +\frac{1}{2} \gamma B_0$$

$$\Delta E_1 = E_\beta - E_\alpha = \gamma B_0 = \nu_1 \quad \text{シグナルは1本線となる。}$$



2) スピン間に相互作用のない2スピン系

スピン・ハミルトニアン

$$\mathcal{H} = -\nu_1 I_{1z} - \nu_2 I_{2z}$$

① 1スピン系の取り得る状態は $|\alpha\rangle$ と $|\beta\rangle$ の2種類である。

② 2スピン系のスピン状態は,

スピン1を前に, スピン2を後に示すと, 次のように書ける。

$$|\alpha\alpha\rangle, |\alpha\beta\rangle, |\beta\alpha\rangle, |\beta\beta\rangle$$

③ I_{1z} はスピン1のみに, I_{2z} はスピン2のみに作用する。

(1) 2スピン系のスピン状態は $|\alpha\alpha\rangle$, $|\alpha\beta\rangle$, $|\beta\alpha\rangle$, と $|\beta\beta\rangle$ と書ける。ここで, スピン1を先に, スピン2を後に示してある。

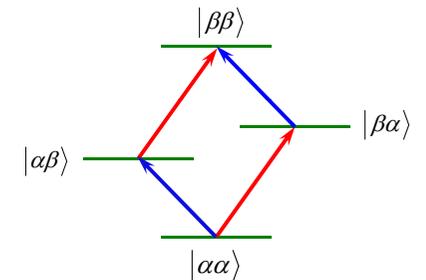
(2) I_{1z} はスピン1のみに, I_{2z} はスピン2のみに作用する。

$$\mathcal{H}|\beta\beta\rangle = \left(+\frac{1}{2}\nu_1 + \frac{1}{2}\nu_2 \right) |\beta\beta\rangle$$

$$\mathcal{H}|\beta\alpha\rangle = \left(+\frac{1}{2}\nu_1 - \frac{1}{2}\nu_2 \right) |\beta\alpha\rangle$$

$$\mathcal{H}|\alpha\beta\rangle = \left(-\frac{1}{2}\nu_1 + \frac{1}{2}\nu_2 \right) |\alpha\beta\rangle$$

$$\mathcal{H}|\alpha\alpha\rangle = \left(-\frac{1}{2}\nu_1 - \frac{1}{2}\nu_2 \right) |\alpha\alpha\rangle$$

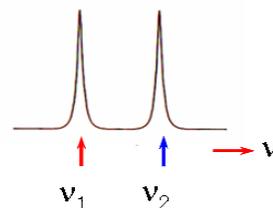
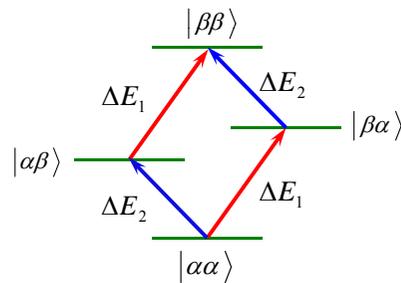


$$E_{\beta\beta} = +\frac{1}{2}\nu_1 + \frac{1}{2}\nu_2 = \frac{1}{2}(\nu_1 + \nu_2)$$

$$E_{\beta\alpha} = +\frac{1}{2}\nu_1 - \frac{1}{2}\nu_2 = \frac{1}{2}(\nu_1 - \nu_2)$$

$$E_{\alpha\beta} = -\frac{1}{2}\nu_1 + \frac{1}{2}\nu_2 = \frac{1}{2}(-\nu_1 + \nu_2)$$

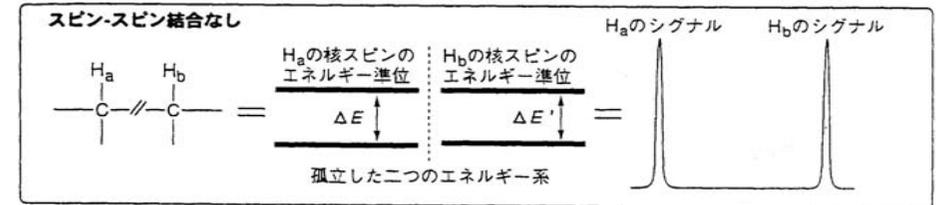
$$E_{\alpha\alpha} = -\frac{1}{2}\nu_1 - \frac{1}{2}\nu_2 = \frac{1}{2}(-\nu_1 - \nu_2)$$



$$\Delta E_1 = E_{\beta\alpha} - E_{\alpha\alpha} = E_{\beta\beta} - E_{\alpha\beta} = \nu_1$$

$$\Delta E_2 = E_{\alpha\beta} - E_{\alpha\alpha} = E_{\beta\beta} - E_{\beta\alpha} = \nu_2$$

相互作用のない2スピン系では, 2本の1重線となる



↓ スピン-スピン結合によって二つのエネルギー系が混合し, 新しいエネルギー系をつくる

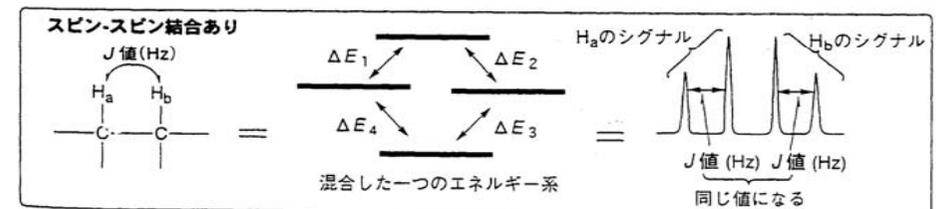
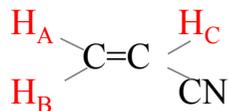
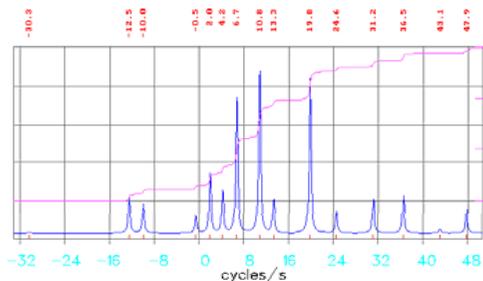


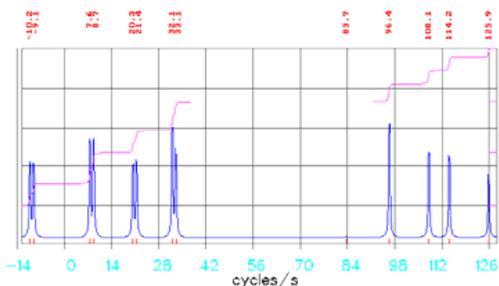
図 2-14 スピン-スピン結合によって何が起るか

(a) NMR-Spectrum of Acrylonitrile (60 MHz)



ABCスピン系

(b) NMR-Spectrum of Acrylonitrile (220 MHz)



アクリロニトリル(a)60MHz,
(b)220MHzのスペクトル。
磁場強度によってパターン
が異なる。高磁場の方が
単純なパターンになる。

3) 間接スピン-スピン相互作用のある2スピン系

$$\mathcal{H} = -\nu_1 I_{1z} - \nu_2 I_{2z} + J_{12} \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2$$

$$\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2 = I_{1x} I_{2x} + I_{1y} I_{2y} + I_{1z} I_{2z}$$

$$= I_{1z} I_{2z} + \frac{1}{2} (I_{1+} I_{2-} + I_{1-} I_{2+})$$

昇降演算子

$$\begin{cases} I_+ = I_x + iI_y \\ I_- = I_x - iI_y \end{cases}$$

$|\alpha\alpha\rangle$, $|\beta\beta\rangle$, $|\alpha\beta\rangle$, と $|\beta\alpha\rangle$ にスピンハミルトニアンを作用させると,

$$\mathcal{H}|\alpha\alpha\rangle = \left[-\frac{1}{2}(\nu_1 + \nu_2) + \frac{1}{4}J \right] |\alpha\alpha\rangle$$

$$\mathcal{H}|\beta\beta\rangle = \left[+\frac{1}{2}(\nu_1 + \nu_2) + \frac{1}{4}J \right] |\beta\beta\rangle$$

$$\mathcal{H}|\alpha\beta\rangle = \left[-\frac{1}{2}(\nu_1 - \nu_2) - \frac{1}{4}J \right] |\alpha\beta\rangle + \frac{1}{2}J |\beta\alpha\rangle$$

$$\mathcal{H}|\beta\alpha\rangle = \left[+\frac{1}{2}(\nu_1 - \nu_2) - \frac{1}{4}J \right] |\beta\alpha\rangle + \frac{1}{2}J |\alpha\beta\rangle$$

$$\mathcal{H}|\alpha\alpha\rangle = \left[-\frac{1}{2}(\nu_1 + \nu_2) + \frac{1}{4}J \right] |\alpha\alpha\rangle$$

$$\mathcal{H}|\beta\beta\rangle = \left[+\frac{1}{2}(\nu_1 + \nu_2) + \frac{1}{4}J \right] |\beta\beta\rangle$$

$$\mathcal{H}|\alpha\beta\rangle = \left[-\frac{1}{2}(\nu_1 - \nu_2) - \frac{1}{4}J \right] |\alpha\beta\rangle + \frac{1}{2}J |\beta\alpha\rangle$$

$$\mathcal{H}|\beta\alpha\rangle = \left[+\frac{1}{2}(\nu_1 - \nu_2) - \frac{1}{4}J \right] |\beta\alpha\rangle + \frac{1}{2}J |\alpha\beta\rangle$$

① $|\alpha\alpha\rangle$ と $|\beta\beta\rangle$ はスピンハミルトニアン \mathcal{H} の固有関数である。

② $|\alpha\beta\rangle$ と $|\beta\alpha\rangle$ は、 \mathcal{H} のスピン結合項のために混ざり合うので \mathcal{H} の固有関数ではない。

③ しかし、これらの1次結合 ($c_1 |\alpha\beta\rangle + c_2 |\beta\alpha\rangle$) をとると、 \mathcal{H} の固有関数となるので、定常状態を表わす。

$$\mathcal{H}(c_1 |\alpha\beta\rangle + c_2 |\beta\alpha\rangle) = E(c_1 |\alpha\beta\rangle + c_2 |\beta\alpha\rangle)$$

さて、

$$\mathcal{H}|\alpha\beta\rangle = H_{11}|\alpha\beta\rangle + H_{21}|\beta\alpha\rangle$$

と書くことにする。左から $\langle\alpha\beta|$ を作用させると、

$$\begin{aligned} \langle\alpha\beta|\mathcal{H}|\alpha\beta\rangle &= H_{11}\langle\alpha\beta|\alpha\beta\rangle + H_{21}\langle\alpha\beta|\beta\alpha\rangle \\ &= H_{11} \end{aligned}$$

左から $\langle\beta\alpha|$ を作用させると、

$$\begin{aligned} \langle\beta\alpha|\mathcal{H}|\alpha\beta\rangle &= H_{11}\langle\beta\alpha|\alpha\beta\rangle + H_{21}\langle\beta\alpha|\beta\alpha\rangle \\ &= H_{21} \end{aligned}$$

したがって、

$$H_{11} = \langle\alpha\beta|\mathcal{H}|\alpha\beta\rangle, \quad H_{21} = \langle\beta\alpha|\mathcal{H}|\alpha\beta\rangle$$

同様にして,

$$\mathcal{H}|\beta\alpha\rangle = H_{12}|\alpha\beta\rangle + H_{22}|\beta\alpha\rangle$$

と書くことにする. 左から $\langle\alpha\beta|$ を作用させると,

$$\begin{aligned}\langle\alpha\beta|\mathcal{H}|\beta\alpha\rangle &= H_{12}\langle\alpha\beta|\beta\alpha\rangle + H_{22}\langle\alpha\beta|\beta\alpha\rangle \\ &= H_{12}\end{aligned}$$

左から $\langle\beta\alpha|$ を作用させると,

$$\begin{aligned}\langle\beta\alpha|\mathcal{H}|\beta\alpha\rangle &= H_{12}\langle\beta\alpha|\alpha\beta\rangle + H_{22}\langle\beta\alpha|\beta\alpha\rangle \\ &= H_{22}\end{aligned}$$

したがって,

$$H_{12} = \langle\alpha\beta|\mathcal{H}|\beta\alpha\rangle, \quad H_{22} = \langle\beta\alpha|\mathcal{H}|\beta\alpha\rangle$$

29

H_{11} と H_{22} および H_{12} と H_{21} は

$$H_{11} = \langle\alpha\beta|\mathcal{H}|\alpha\beta\rangle, \quad H_{21} = \langle\beta\alpha|\mathcal{H}|\alpha\beta\rangle$$

$$H_{12} = \langle\alpha\beta|\mathcal{H}|\beta\alpha\rangle, \quad H_{22} = \langle\beta\alpha|\mathcal{H}|\beta\alpha\rangle$$

の値を持つ積分であり, しばしば \mathcal{H} の対角行列要素および非対角行列要素と呼ばれる. \mathcal{H} はエルミート演算子であるから,

$$\langle\alpha\beta|\mathcal{H}|\beta\alpha\rangle = \langle\beta\alpha|\mathcal{H}|\alpha\beta\rangle$$

$$\therefore H_{12} = H_{21}$$

30

$|\alpha\beta\rangle$ と $|\beta\alpha\rangle$ の1次結合関数のシュレディンガー方程式に, 前に示した H_{11} , H_{12} , H_{21} , H_{22} の定義を代入すると,

$$\begin{aligned}E(c_1|\alpha\beta\rangle + c_2|\beta\alpha\rangle) &= \mathcal{H}(c_1|\alpha\beta\rangle + c_2|\beta\alpha\rangle) \\ &= c_1\mathcal{H}|\alpha\beta\rangle + c_2\mathcal{H}|\beta\alpha\rangle \\ &= c_1H_{11}|\alpha\beta\rangle + c_1H_{21}|\beta\alpha\rangle + c_2H_{12}|\alpha\beta\rangle + c_2H_{22}|\beta\alpha\rangle \\ &= (c_1H_{11} + c_2H_{12})|\alpha\beta\rangle + (c_1H_{21} + c_2H_{22})|\beta\alpha\rangle\end{aligned}$$

$$\{(H_{11} - E)c_1 + H_{12}c_2\}|\alpha\beta\rangle = \{H_{21}c_1 + (H_{22} - E)c_2\}|\beta\alpha\rangle$$

この等式が常に成り立つためには, 括弧の中の係数が両辺同時にゼロ, すなわち次の連立方程式が成り立たなければならない.

$$\begin{cases} (H_{11} - E)c_1 + H_{12}c_2 = 0 \\ H_{21}c_1 + (H_{22} - E)c_2 = 0 \end{cases}$$

31

$$\begin{cases} (H_{11} - E)c_1 + H_{12}c_2 = 0 \\ H_{21}c_1 + (H_{22} - E)c_2 = 0 \end{cases}$$

この連立方程式を行列の形に書くと次のようになる.

$$\begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

この連立方程式が成り立つためには, 係数の行列式がゼロでなければならない. これを永年方程式という.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

32

行列式を展開すると,

$$(H_{11} - E)(H_{22} - E) - H_{12}H_{21} = 0$$

E についての2次方程式を解くと, 2つの解は以下のとおりである.

$$E_1 = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) + \frac{1}{2}[(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2]^{1/2}$$

$$E_2 = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) - \frac{1}{2}[(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2]^{1/2}$$

E_1, E_2 を先の連立方程式に代入して次の規格化条件を使うと, 2つの E に対するスピン関数を求めることができる.

$$c_1^2 + c_2^2 = 1$$

エネルギー固有値 E を計算した後, 改めて E を代入したシュレディンガー方程式を解いて波動関数を求めるのと同じ操作である.

2つのスピン関数は

$$E = E_1 \text{ のとき } |2\rangle = c_{11}|\alpha\beta\rangle + c_{12}|\beta\alpha\rangle$$

$$E = E_2 \text{ のとき } |3\rangle = c_{21}|\alpha\beta\rangle + c_{22}|\beta\alpha\rangle$$

である. ここで,

$$c_{11} = \cos \theta, \quad c_{12} = \sin \theta$$

規格化直交条件から,

$$c_{11} = c_{22}, \quad c_{21} = -c_{12}$$

ABスピン系においては,

$$\sin 2\theta = J / [(v_1 - v_2)^2 + J^2]^{1/2}$$

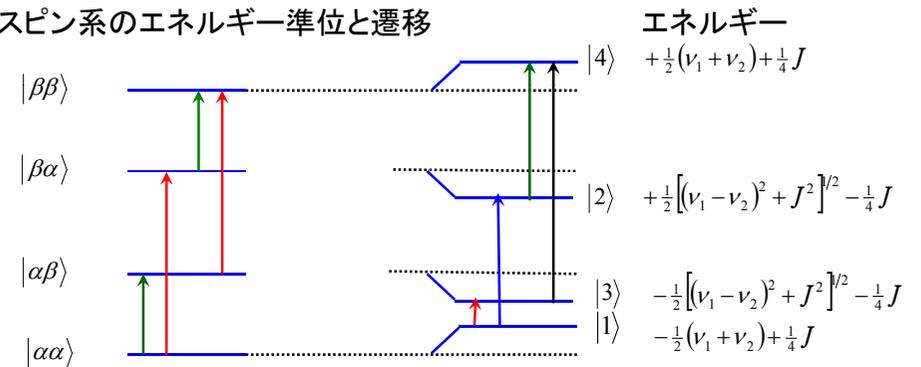
$$\cos 2\theta = (v_1 - v_2) / [(v_1 - v_2)^2 + J^2]^{1/2}$$

スピン関数	エネルギー
$ 1\rangle = \alpha\alpha\rangle$	$-\frac{1}{2}(v_1 + v_2) + \frac{1}{4}J$
$ 2\rangle = \cos \theta \alpha\beta\rangle + \sin \theta \beta\alpha\rangle$	$+\frac{1}{2}[(v_1 - v_2)^2 + J^2]^{1/2} - \frac{1}{4}J$
$ 3\rangle = -\sin \theta \alpha\beta\rangle + \cos \theta \beta\alpha\rangle$	$-\frac{1}{2}[(v_1 - v_2)^2 + J^2]^{1/2} - \frac{1}{4}J$
$ 4\rangle = \beta\beta\rangle$	$\frac{1}{2}(v_1 + v_2) + \frac{1}{4}J$

遷移	周波数	相対強度
$d \quad 4\rangle \leftarrow 3\rangle$	$\frac{1}{2}(v_1 + v_2) + \frac{1}{2}J + C$	$1 - \sin 2\theta$
$c \quad 4\rangle \leftarrow 2\rangle$	$\frac{1}{2}(v_1 + v_2) + \frac{1}{2}J - C$	$1 + \sin 2\theta$
$b \quad 2\rangle \leftarrow 1\rangle$	$\frac{1}{2}(v_1 + v_2) - \frac{1}{2}J + C$	$1 + \sin 2\theta$
$a \quad 3\rangle \leftarrow 1\rangle$	$\frac{1}{2}(v_1 + v_2) - \frac{1}{2}J - C$	$1 - \sin 2\theta$

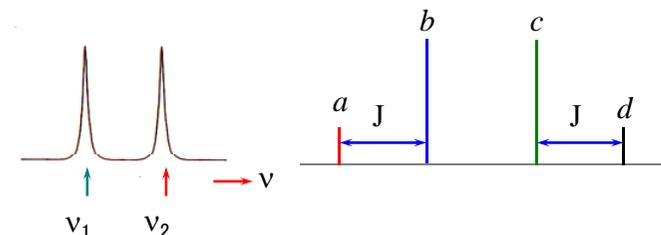
$$2C = \sqrt{\delta^2 + J^2}$$

2スピン系のエネルギー準位と遷移



スピン相互作用なし

スピン相互作用あり



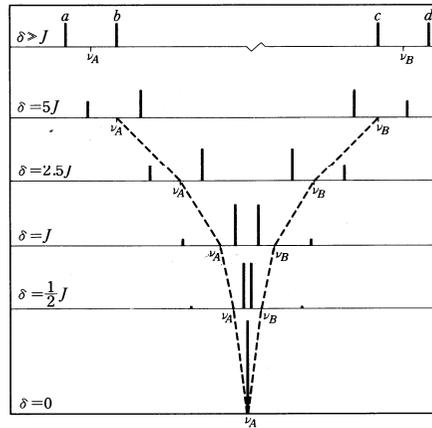
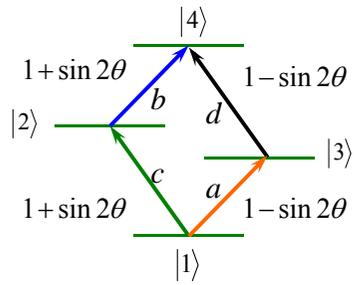
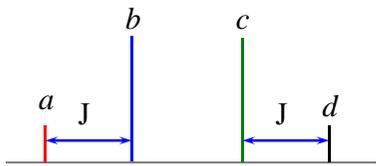


図 2・2 結合定数 J と核 A および B の核磁気共鳴周波数の差 δ との比を変化させた効果を示す AB スペクトル。1 番上のスペクトルが AX 型で、1 番下のスペクトルが A_2 型である。