

基礎量子化学 2016年4月～8月 118M講義室

5月20日 第6回

11章 分子構造

11・4 等核二原子分子

11・5 異核二原子分子 (c)変分原理

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

前田史郎

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

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

1

5月13日

(1)VB法ではイオン項を無視しており,一方,MO法ではイオン項を評価しすぎていることを説明せよ。

$$\Psi_{VB} = \overset{\text{電子1}}{A(1)} \times \overset{\text{電子2}}{B(2)} + \overset{\text{電子2}}{A(2)} \times \overset{\text{電子1}}{B(1)} = \Psi_{COV}$$

共有結合項 共有結合項



$$\Psi_{MO} = [A(1) + B(1)] \times [A(2) + B(2)]$$

$$= \overset{\text{電子1}}{A(1)} \times \overset{\text{電子2}}{B(2)} + \overset{\text{電子2}}{A(2)} \times \overset{\text{電子1}}{B(1)} + \overset{\text{電子1}}{A(1)} \times \overset{\text{電子1}}{A(2)} + \overset{\text{電子2}}{B(1)} \times \overset{\text{電子2}}{B(2)}$$

共有結合項 共有結合項 イオン結合項 イオン結合項



$$= \Psi_{COV} + \Psi_{ION}$$

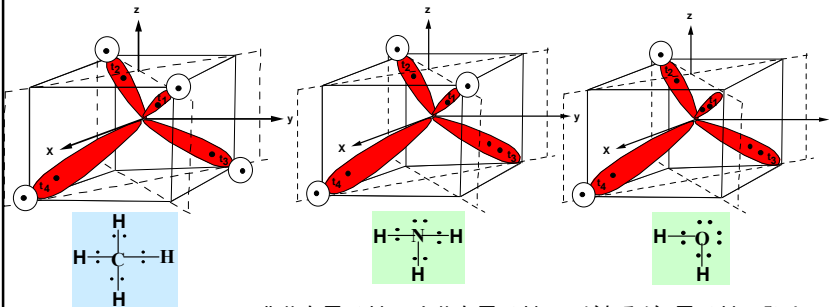
$$\Psi_{VB} = \Psi_{COV}$$

$$\Psi_{MO} = \Psi_{COV} + \Psi_{ION}$$

VB法ではイオン項を無視しており,MO法ではイオン項を評価しすぎている。真の結合はこれらの中にある。

2

(2)メタン分子(CH₄)は正四面体構造をとり,結合角は109.5°である。一方,アンモニア分子(NH₃)は結合角107.3°のピラミッド型構造,水分子(H₂O)は結合角104.5°の折れ曲がった構造をとることを電子対の反発の考え方から説明せよ。



非共有電子対(lp)と共有電子対(bp)があるが,電子対反発は lp-lp > lp-bp の順であり, H₂O が最も結合角が小さい。

結合角 109.5°

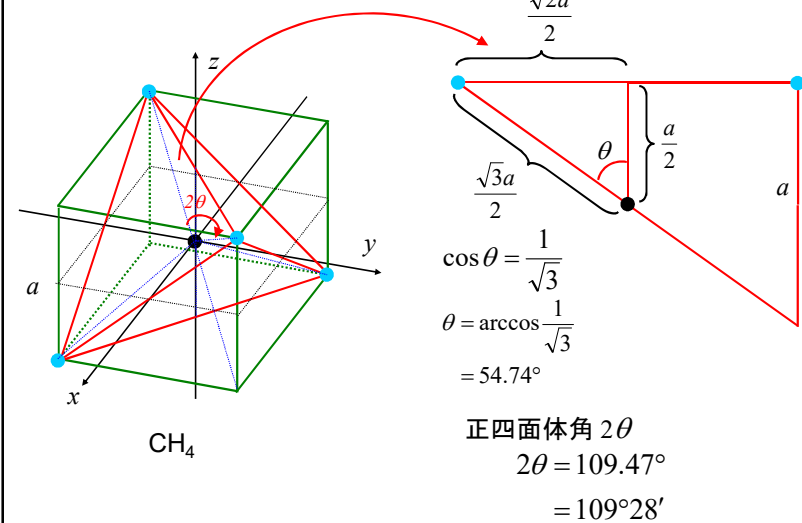
結合角 107.5°

結合角 104.5°

<http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/ziegler/Lec.chm373/lec24/>

3

○正四面体角の求め方



量子化学理論の発展

20世紀の初めに量子力学が誕生すると、シュレディンガー(1926)の波動力学はハイトラーとロンドン(1927)によって、すぐに水素分子の生成という化学結合の問題に適用され成功をおさめた。量子化学の始まりである。しかし、化学的に意味がある分子系のシュレディンガー方程式は厳密に解くことはできないため、より良い近似的な解法を目指して量子化学計算は発展してきた。初期にはハイトラー-ロンドン理論を取り入れたポーリングの原子価結合法(VB法)が発展したが、すぐにマリケン、ヒュッケルらの分子軌道法(MO法)が、その広い適用可能性から一般的になった。MO法は、分子全体にわたって広がる1電子近似の波動関数(=分子軌道関数, MO)をもとに分子の波動関数, すなわち電子状態を考えるものであり、現在広く用いられているGaussianシリーズも含めた多くの量子化学計算プログラムは、MO法に基づいている。

最初の系統的な量子化学計算法は、 π 共役系有機化合物に対するヒュッケル法(1931)である。これは計算を簡単にするために、(1)分子内の全部の電子を考えるのではなく、 π 電子系だけを取り出し(π 電子近似)、(2)さらに積分計算に大幅な近似を適用したものである。具体的には、 π 電子の分子軌道を炭素原子の2pz軌道の一次結合で表し、クーロン積分、共鳴積分と呼ばれる1電子ハミルトニアンをパラメータ化した単純なもので、経験的分子軌道法といわれている。しかし、 π 共役系有機化合物の特徴的な性質を定性的に説明することができ、そこから福井謙一(京都大学)のフロンティア軌道理論(1964)などの有機反応理論が発展したことや、原子上に配置した関数の一次結合で分子軌道を表す基底関数展開法の基になったことで重要である。福井謙一はホフマンとともに1981年にノーベル化学賞を受賞している。

11・4 等核二原子分子

(d)等核二原子分子の構造

結合性MOと反結合性MOにある電子の数を、それぞれ n と n^* とすると、

$$b = \frac{1}{2}(n - n^*)$$

を結合次数という。結合次数が大きいほど、結合強度が大きく、結合は短い。

表11・2 結合長

結合	結合次数	Re/pm
C-C	1	154
C=C	2	134
C≡C	3	120
CC(ベンゼン)	1.5	140

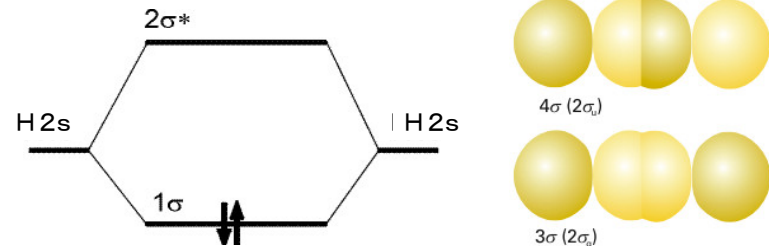
7

○周期表第2周期の二原子分子

初歩的な取り扱いでは、内側の電子は無視し、原子価殻のオービタルを使って分子オービタルを作る。第2周期では、 $1s^2$ は無視し原子価殻は $2s$ と $2p$ である。

エネルギーの異なる $2s$ と $2p_z$ を別々に取り扱うことができる。

$$\begin{cases} \psi = c_{A2s}\psi_{A2s} \pm c_{B2s}\psi_{B2s} & (1\sigma \text{と} 2\sigma^*) \\ \psi' = c_{A2pz}\psi_{A2pz} \pm c_{B2pz}\psi_{B2pz} & (3\sigma \text{と} 4\sigma^*) \end{cases}$$



8

(b) π オービタル

次に、結合軸に垂直な $2p_x$ と $2p_y$ オービタルを考える。これらは、側面どうしで重なり合って π オービタルを作る。

π オービタルは、最大の重なりが結合軸を離れたところで起こるので、 σ オービタルよりも結合性が弱くなる。したがって、 σ オービタルの方が、エネルギーが低く、分子オービタルのエネルギー準位は右図のようになると考えられる。

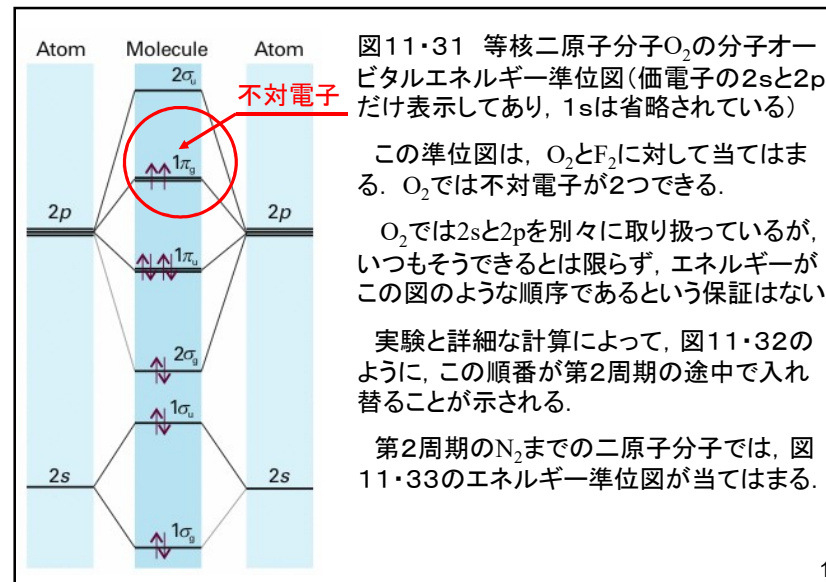
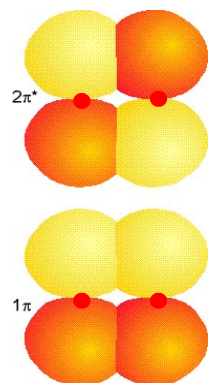
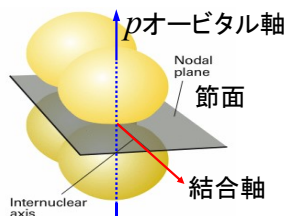


図11・31 等核二原子分子 O_2 の分子オービタルエネルギー準位図(価電子の2sと2pだけ表示してあり、1sは省略されている)

この準位図は、 O_2 と F_2 に対して当てはまる。 O_2 では不対電子が2つできる。

O_2 では2sと2pを別々に取り扱っているが、いつもそうできるとは限らず、エネルギーがこの図のような順序であるという保証はない。

実験と詳細な計算によって、図11・32のように、この順番が第2周期の途中で入れ替ることが示される。

第2周期の N_2 までの二原子分子では、図11・33のエネルギー準位図が当てはまる。

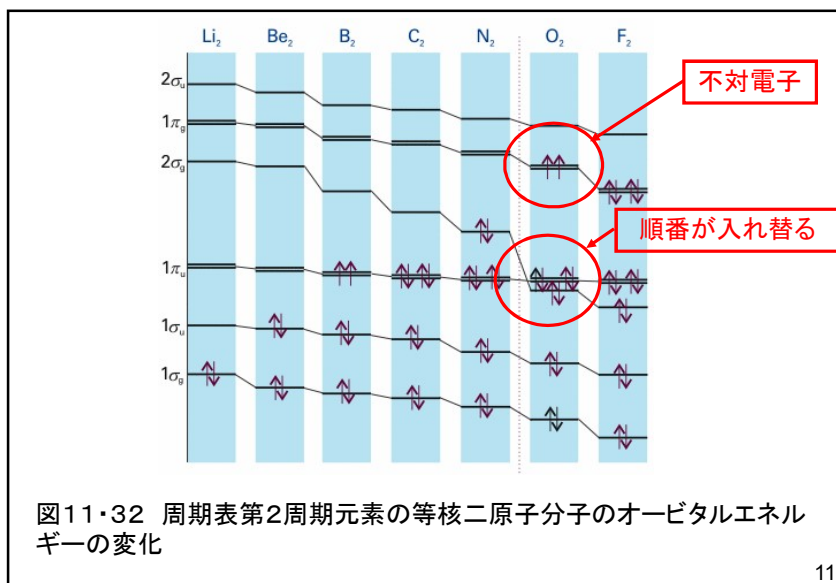


図11・32 周期表第2周期元素の等核二原子分子のオービタルエネルギーの変化

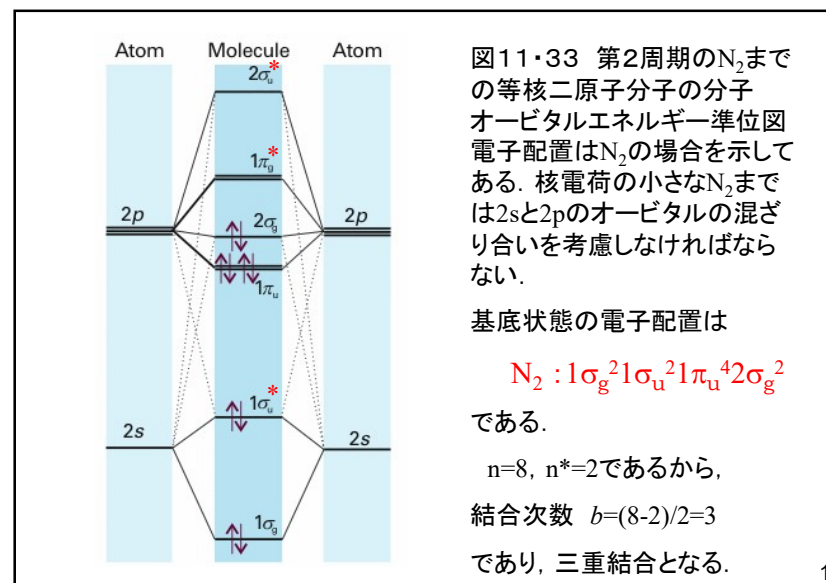


図11・33 第2周期の N_2 までの等核二原子分子の分子オービタルエネルギー準位図
電子配置は N_2 の場合を示してある。核電荷の小さな N_2 までは2sと2pのオービタルの混ざり合いを考慮しなければならない。

基底状態の電子配置は

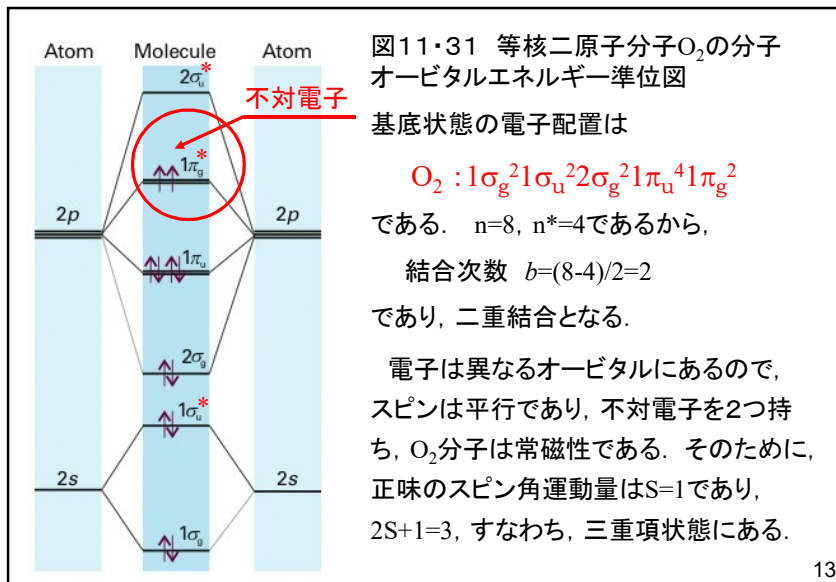
$$N_2 : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$$

である。

$n=8$, $n^*=2$ であるから、

結合次数 $b=(8-2)/2=3$

であり、三重結合となる。



13

分子	電子配置	結合次数 b	結合解離エンタルピー $\Delta H^\circ / \text{kJmol}^{-1} (\dagger)$
N ₂	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$	3	945
O ₂	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$	2	497
F ₂	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4$	1	155
Ne ₂	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4 2\sigma_u^2$	0	-

仮想的なネオン分子の結合次数はゼロであり、実際には分子を作らず、単原子分子として存在することと一致する。

†: 表11.3a (p A53)

14

例題 11・2 分子とイオンの相対的な結合強度を調べる

N₂⁺とN₂では、どちらが解離エネルギーが大きいか。

[解答] 電子配置と結合次数 b は以下のとおりである。

$$N_2 : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2 \quad b=(8-2)/2=3$$

$$N_2^+ : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g \quad b=(7-2)/2=2(1/2)$$

カチオンの方が結合次数が小さいので、解離エネルギーも小さいと予想される。

実際の解離エネルギーは、N₂で945kJmol⁻¹、N₂⁺では842kJmol⁻¹であり、N₂⁺の方が小さい。

15

11・5 異核二原子分子 (c)変分原理

399

分子軌道をLCAO-MOで表すときの係数を求める方法。

任意の関数を使ってエネルギー計算すると、その計算値は真のエネルギーより決して小さくはない。

これを、**変分原理**という。

多原子分子の場合には、シュレディンガー方程式を厳密に解いて真の波動関数を求めることができないので、パラメータ(変数)を含むもっともらしい試行関数 $\psi^{(1)}$ を用いてエネルギー $E^{(1)}$ を計算する。変分原理により、 $E^{(1)}$ は真のエネルギー $E^{(0)}$ よりも必ず高いことになる。 $\psi^{(1)}$ のパラメータを変化させて $E^{(1)}$ を計算しても、必ず $E^{(1)} \geq E^{(0)}$ である。そこで、 $E^{(1)}$ が最小になるようにパラメータを決めたときの $E^{(1)}$ がもっとも真のエネルギー $E^{(0)}$ に近い値となる。

16

試行関数は何でも良いのであるが、実際には、

- (1) 真の波動関数に近い形であること.
- (2) ハミルトニアン の期待値

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$$

を求める積分計算が容易に行えること.

- (3) 境界条件を満たしていること.

が望ましい.

物理法則と変分原理

物理法則は微分方程式の形で表現されることが多い。ニュートンの運動方程式やシュレディンガー方程式がその代表的な例である。ところが、一方、「何かある量が極値をとる」という言い方で物理法則を表現することがある。こういう表現をとった物理法則を一般に**変分原理**という。

歴史的には、変分法は1728年ジャン・ベルヌーイが曲線上の測地線(2点間を結ぶ最短距離)を求める問題を提出したときに始まった。これは、一般に距離 ds を最小にする問題である。光学では、屈折率を掛けて光学的距離を定義し、フェルマの原理の形で光線の経路が決まる。

量子力学でシュレディンガー方程式の固有値問題を解くときには、(少数の場合を除いて厳密には解けないので)変分問題に帰着させて解くことが多い。

「物理のための応用数学」、小野寺嘉孝著(裳華房)

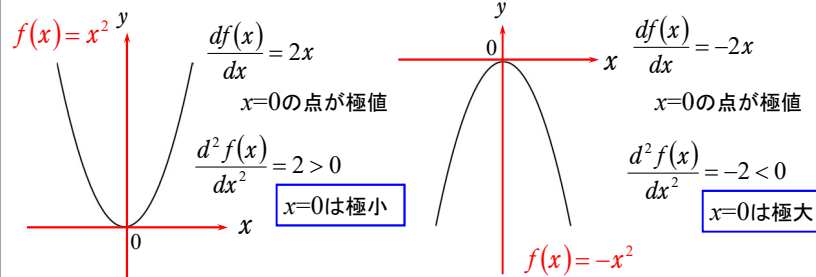
関数の極大・極小

- (1) 1変数の微分可能な関数 $y = f(x)$ が、極値(極大値または極小値)をとるための条件は、

$$\frac{dy}{dx} = \frac{d}{dx} f(x) = 0. \quad (1)$$

この式を満たす x から決まる $f(x)$ の値(停留値)は、 $\frac{d^2 f(x)}{dx^2} > 0$ の時、極小、

$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} < 0$ の時、極大である。



関数の極大・極小

- (2) 2変数の関数 $z = f(x, y)$ のとき、全微分 $dz = 0$ 、

$$dz = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy \quad (2)$$

したがって、

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial y} = 0 \quad (3)$$

これらの式を**停留条件**という。(3)式を解いて得られる (x, y) を**停留点**といふ。停留点における $f(x, y)$ の値を**停留値**という。このようにして得られた停留値が**極大**か**極小**かを判定するには停留点における $d^2 f$ の符号を吟味する。

「量子力学を学ぶための解析力学入門」高橋 康著(講談社, 1978)

関数の極値を求める問題の例

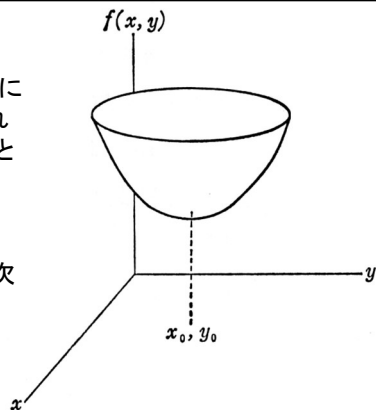
x と y のある関数 $f(x,y)$ の極値を求めるには、この関数の (x,y) における値と、それと無限小だけ離れた点 $(x+\xi, y+\eta)$ の値とを比較する。すなわち、

$$f(x+\xi, y+\eta) - f(x, y) \quad (4)$$

を考えてみる。 ξ と η とは無限小だから2次の無限小を無視すると、

$$f(x+\xi, y+\eta) - f(x, y) = \xi \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} + \eta \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \quad (5)$$

となる。もし、 (x,y) が $f(x,y)$ の最小を与える点 (x_0, y_0) であったら、(5)式の右辺はその点でゼロである。また、逆に、0でない ξ と η に対して(5)式の右辺がゼロになるという条件から、 $f(x,y)$ が極値をとる点が求められる。



変分問題とは

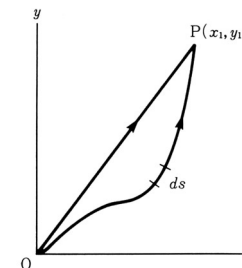
[例題1] 原点 $(0,0)$ を出発して点 $P(x_1, y_1)$ に到る最短経路を求めよ。

経路の途中で屈折率が均一であれば、答えは直線である。しかし、屈折率の違う媒質中を通るときには直線ではない。点 O を出発して点 P に到る経路は、直線の他にもいろいろある。そのすべての経路について道のりの長さを計算したときに最も近いのはどの経路であるかと尋ねているのである。

この問題を数式化して書くと、次のようになる。右図に示すように経路の微小素片 ds をとって、「経路積分

$$I = \int_0^P ds \quad (6)$$

が最小となるような経路を求めよ」というのがこの問題である。



[例題2] フェルマの原理 原点 O を出て点 P に到る光線の経路は、点 (x,y) における媒質の屈折率を $n(x,y)$ とすると、積分

$$I = \int_0^P n(x, y) ds \quad (7)$$

を極小にする。この原理にしたがって光線の経路を求めよ。

この積分は、 ds というような微小素片を使って書かれているので、そのままでは扱いにくい。そこで、点 O を出て、点 P に到る経路を

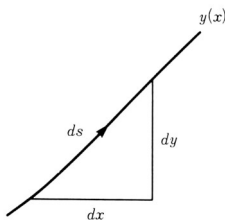
$$y = y(x) \quad (8)$$

という関数によって指定することにしよう。このとき微小素片 ds は dx, dy と右図のような関係にあるから

$$(ds)^2 = (dx)^2 + (dy)^2 \quad (9)$$

が成り立つ。したがって、 ds は次のように書ける。

$$ds = \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} dx = \sqrt{1 + y'^2} dx \quad (10)$$



この(10)式を(6)式に使うと、もっと見やすくてはっきりした形

$$I = \int_0^{x_1} n(x, y) \sqrt{1 + y'^2} ds \quad (11)$$

に変形される。つまり、[例題2]「フェルマの原理にしたがって原点 O を出て点 P に到る光線の経路を求めよ」は、言い換えると、

「(11)式の積分 I を極小にするような関数 $y(x)$ を求めよ」

ということになる。

つまり、**変分問題とは、関数 $y(x)$ の形を求める**という問題なのである。

変分問題の解法は2通りに大別される。1つは、オイラー方程式(12)と呼ばれる微分方程式に帰着させて解析的に解く方法である。もう1つの解法は直接法と呼ばれ、近似的に解く方法である。

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{\partial f}{\partial y'} \right) - \frac{\partial f}{\partial y} = 0 \quad (12)$$

オイラー方程式の変形

被積分関数 $f(x, y')$ の場合, f が y を含まないから $\frac{\partial f}{\partial y} = 0$, (12)式から

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{\partial f}{\partial y'} \right) = 0 \quad \therefore \frac{\partial f}{\partial y'} = \text{const.} \quad (13)$$

が得られる. これは y に関する1階常微分方程式である.

さて, [例題2]に(13)式を適用すると,

$$f(x, y') = \sqrt{1 + y'^2} \quad (14)$$

$$\frac{df}{dy'} = \left\{ (1 + y'^2)^{1/2} \right\} = \frac{1}{2} (1 + y'^2)^{-1/2} \cdot 2y' = \frac{y'}{\sqrt{1 + y'^2}}$$

であるから, $\frac{y'}{\sqrt{1 + y'^2}} = \text{const}$ したがって, $y' = \text{const}$ (15)

解は直線 $y = c_1 x + c_2$ であり, 定数 c_1 と c_2 は「点Oと点Pを通る」という条件から決まる.

[例題1]が次のようなものであったとする.

原点(0,0)を出発して点P(1,1)に到る最短経路を求めよ.

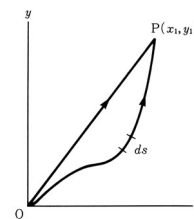
この場合, 一般解は

$$y = c_1 x + c_2$$

であるが, 原点(0,0)と点P(1,1)を通らなければならないという境界条件から,

$$\begin{cases} c_2 = 0 \\ c_1 = 1 \end{cases}$$

$$\begin{cases} 0 = c_1 \times 0 + c_2 \\ 1 = c_1 \times 1 + c_2 \\ = c_1 \end{cases}$$



となるので, 解は $y = x$ という直線の式になる. 原点(0,0)を出て点P(1,1)に到る光線の経路は, 媒質の屈折率が均一であれば原点と, 点Pを結ぶ直線である.

変分問題をオイラー方程式からきちんと解いてしまえば, 問題が解ける. しかし, 大部分の微分方程式は, 3体問題以上のシュレディンガー方程式の場合がそうであるように, 解析的には解けない. このような場合に, 適当なパラメータ(変分パラメータという)を含む試行関数を設定することにより変分問題を解く手法を直接法という. 試行関数の選び方は決まった方法があるわけではなく, いちいちの問題ごとに適切な形を考えてやる必要がある.

ひとつの選び方としては, 何か適当な関数系 $\{\phi_j(x)\}$ を使って

$$y(x) = \sum_{j=0}^n c_j \phi_j \quad (16)$$

とおくというのがある(リッツの方法). この場合には, 係数 c_j が変分パラメータであり,

$$\frac{\partial I}{\partial c_j} = 0 \quad (j = 0, 1, 2, \dots) \quad (17)$$

とおいて得られる連立方程式を解いて c_j を決める.

例えば, $\phi_j(x)$ として三角関数をとればフーリエ級数になる. $\phi_j(x) = x^j$ とすれば多項式になる. 得られる $y(x)$ はオイラー方程式を解いて得られる厳密解に一致しない. しかし, n を増せば厳密解にいくらでも近づく. また, 近似解であっても, 解析的な形で $y(x)$ が表現されているので都合が良い.

レーリー・リッツの変分法

試行関数を、パラメータ(変分パラメータという)を含む適当な関数系 $\{\phi_j\}$ を使って展開し、その係数を変分法で最適化する。

$$\Phi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 + \dots + c_n\phi_n \quad (1)$$

エネルギー E の期待値を求めると、

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} = \frac{\int (c_1\phi_1 + \dots)^* \hat{H} (c_1\phi_1 + \dots) d\tau}{\int (c_1\phi_1 + \dots)^* (c_1\phi_1 + \dots) d\tau}$$

$$= \frac{\sum_i \sum_j c_i^* H_{ij} c_j}{\sum_i \sum_j c_i^* S_{ij} c_j} \quad (2) \quad \text{ここで、} \begin{cases} H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau \\ S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau \end{cases}$$

29

(2)を整理すると、

$$E \sum_i \sum_j c_i^* S_{ij} c_j = \sum_i \sum_j c_i^* H_{ij} c_j \quad (3)$$

この E を最小にするためには、各変数 c_i について、

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0 \quad \text{または} \quad \frac{\partial E}{\partial c_i^*} = 0$$

まず c_i^* で偏微分すると、

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} \sum_i \sum_j c_i^* S_{ij} c_j + E \sum_j S_{ij} c_j = \sum_j H_{ij} c_j \quad (3)$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} = 0 \quad \text{であるから、} \quad \sum_j (H_{ij} - ES_{ij}) c_j = 0 \quad (4)$$

30

$$\sum_j (H_{ij} - ES_{ij}) c_j = 0 \quad (j=1,2,\dots,n) \quad (5)$$

(5)を永年方程式という。永年方程式を行列式の形で書くと、

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & & & \\ \dots & & & \\ H_{m1} - ES_{m1} & & H_{mn} - ES_{mn} & \end{vmatrix} = 0 \quad (6)$$

H_{ij} , S_{ij} の値が計算できればこの永年方程式を解くことができる。

$$\begin{cases} H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau \\ S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau \end{cases}$$

31

5月20日、学生番号、氏名

(1)変分原理とは何か、簡単に説明せよ。

(2)変分法の解法のうち、直接法とはどんな方法か簡単に説明せよ。

(3)直接法のうち、レーリー・リッツの方法について簡単に説明せよ。

(4)本日の授業内容についての質問、意見、感想、苦情、改善提案などを書いてください。

32