

13:15

- 13:19

## 構造化学 10 回目

水素原子、多電子原子の電子構造を学ぶ。今回は最も簡単な分子である水素分子イオンを学ぶ。たくさん近似をいれつつも、分子の結合を理解できることに注目

ポイント

- 原子軌道の線形重ねあわせで分子軌道を作る  
LCAO (Linear Combination of Atomic Orbital) 近似の導入。
  - 分子の中の原子は、存在が区別できるほど原型を保っている  
原子核中の陽子、中性子はドOFロになって原型は保たれてない
- LCAO 近似を用いつつさらに分子積分を定義する  
重なり積分、7-オン積分、共鳴積分  
近似

10-1 水素分子イオンのシュレディンガー方程式

10-2 LCAO 近似

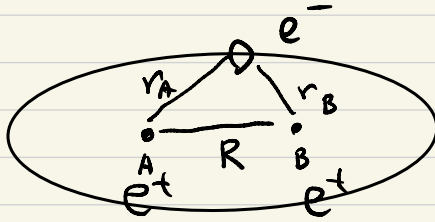
10-3 水素分子イオンのシュレディンガー方程式の変分法による解

10-4 水素分子イオンの波動関数とエネルギー

13:19

13:23

## 10-1 水素分子イオンのシュレディンガー方程式



水素分子イオンの図をみると左図のよう  
に原子核が2つ、電子が1つある。  
原子核の距離を  $R$ 、電子-核Aの距離を  $r_A$ 、  
電子-核Bの距離を  $r_B$  とする。

これから 核は静止しているという ボールン・オッペンハイマー近似を用いると  
(=核は重いのて静止していると考える  $\Rightarrow$  核の運動エネルギー項は定数)

ハミルトニアンは、原子単位を用いて

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla^2}_{\textcircled{1}} - \underbrace{\frac{1}{r_A}}_{\textcircled{2}} - \underbrace{\frac{1}{r_B}}_{\textcircled{3}} + \underbrace{\frac{1}{R}}_{\textcircled{4}}$$

となる。

各項は、

- ① 電子の運動エネルギー
- ② 電子-核Aの引力ポテンシャルエネルギー
- ③ 電子-核Bの引力ポテンシャルエネルギー
- ④ 核A-核Bの斥力ポテンシャルエネルギー

となっている。

13:23

13:27

10-2 LCAO 近似

分子のシュレディンガー方程式を解くためには、LCAO 近似がよく用いられる。現在の量子化学計算でも、ほぼすべてこの近似を用いている。

LCAO 近似 = Linear Combination of Atomic Orbital 近似  
直訳: 原子軌道の線形結合をとるという近似

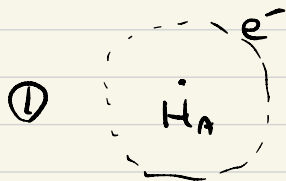
考え方: 前回、原子の軌道を求めた。分子の軌道は、原子軌道を単に線形結合とるだけで作れる。

かなり簡略化されているように見えるが、非常に良い近似であることがわかってる。

まず、水素分子イオンでの電子のふるまいを考え、そこから LCAO 近似について手内得てゆく。

- $H_A \cdots H_B$  が無限に離れている場合を考える

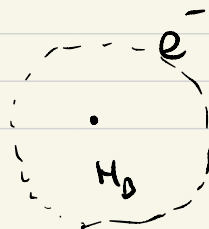
電子はどこにあるか?  $\left. \begin{array}{l} \text{水素 A にある場合} \\ \text{水素 B にある場合} \end{array} \right\}$  2通り考えられる。



$H_B$

②

$H_A$



13:27

13:32

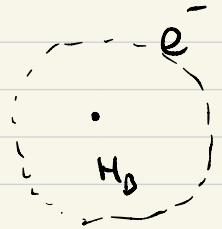
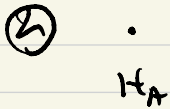


の場合の系は 水素原子が1つ存在し、陽子が2つ別々に存在すると考えられるので、水素分子イオンのシュレディンガー方程式を置いて波動関数入を求めると

$$\psi_{1s}(r_A)$$

となる。 $\psi_{1s}$ は、水素原子のシュレディンガー方程式の解としての1s軌道。

一方、



の場合、同様に $\psi_{1s}(r_B)$ が、この系の解となる

では、<sup>問の通り</sup>陽子が有限の場合はどうなるか？ 一次近似として $\psi_{1s}(r_A)$ と $\psi_{1s}(r_B)$

① 線形結合をとったものを考え

$$\text{スカラー } C_A \psi_{1s}(r_A) + C_B \psi_{1s}(r_B)$$

$C_A, C_B$ を定数として分子軌道をつくる (= LCAO近似)

$C_A, C_B$ は最適になるように定める。

分子の計算はこんな方法でいいのか？ yes. 非常に良い方法がわかっている  
基本的に、関数は原子軌道の記述を足すだけで十分。負の電化した場合など関数を分子の中心に置くことはある



## 10-3 水素分子イオンの シュレーディンガー方程式の変分法による解 13:37

$\hat{H}$  を系のハミルトニアンとして シュレーディンガー方程式は

$$\hat{H} \psi_0 = E_0 \psi_0$$

のよう表わされる。 $(\psi_0$  は  $\hat{H}$  の基底状態、 $E_0$  は基底状態のエネルギー)

両辺に  $\psi_0^*$  をかけて、全変数で積分すると、

$$\int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 d\tau = E_0 \int \psi_0^* \psi_0 d\tau.$$

変形すると

$$E_0 = \frac{\int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 d\tau}{\int \psi_0^* \psi_0 d\tau}$$

となる。 $\psi_0$  ではなく任意の関数  $\phi$  を用いたとどうなるか?

$$E[\phi] = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_0$$

一般に  $E[\phi] \geq E_0$  が成立する。

これを 変分原理 とよぶ

コメント

●  $\phi$  を試行関数という。

●  $\phi$  が  $\psi_0$  のときのみ 等号が成立する

13:37

13:43

変分法

$$\min_{\phi} E[\phi] = \min_{\phi} \frac{\int \phi^* H \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau}$$

を考える。このとき、 $\min_{\phi} E[\phi] \geq E_0$  が成立する

意味 試行関数  $\phi$  を動かして、 $E[\phi]$  の最小値を得るとする。これは、その試行関数  $\phi$  の空間の中で最も良い関数を与える。

制限 基底状態についてしか使えない。

例題 水素原子の基底状態の波動関数は  $\psi_{1s} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} 2e^{-r}$  だったが

試行関数を  $\psi_{1s}(\alpha) = N e^{-\alpha r^2} + N_2 e^{-\beta r^2}$  とし

$\min_{\alpha} E[\psi_{1s}(\alpha)]$  を求めよ。またそのときの  $\alpha$  を求めよ。

解 かなり複雑な計算をして  $E[\psi_{1s}(\alpha)] = \frac{3}{2}\alpha - \sqrt{\frac{8\alpha}{\pi}}$  と求まるのでこれを  $\alpha$  について微分し、0になる点を求めると  $\alpha = \frac{8}{9\pi}$  となる。  
よって  $\min_{\alpha} E = -\frac{4}{3}\pi = -0.4244$  となる。水素の1sのエネルギーは  $-0.5$  であり、 $-0.4244 > -0.5$  の成立も不変認できる。

$\phi$  は、以前みた任意の関数の  $m \times m$  近似的上の関数空間を動かす。  
 とする。  $H$  は、 $(\mathbb{R}^{n \times n})$  の行列なので、固有値は、有限個しかないので、  
 この場合、有限性より、変分原理、変分法は 自明である。

$H \in n \times n$  の行列としよう。 ~~固有値~~ 固有値は必ず  $n$  個、存在する  
 固有値を  $\lambda_0 \leq \lambda_1 \leq \lambda_2 \dots$  とする。 対応する固有ベクトルを  $x_0, x_1, \dots$  とする。  
 ここで

$$\begin{aligned} Hx_0 &= \lambda_0 x_0 \\ \lambda_0 &= \min_{x \in \mathbb{C}^n} \frac{\langle x^t, Hx \rangle}{\langle x^t, x \rangle} \quad \text{の2つを考えると。} \\ \lambda_0 &= \lambda_1 \quad \text{である} \end{aligned}$$

証明。  $y \in \mathbb{C}^n, \|y\|=1$  は  $H$  の固有ベクトル  $\{x_i\}_{i=1, \dots, n}$  を用いて展開可能  
 つまり  $y = \sum_i c_i x_i, \quad c_i \in \mathbb{C}, \quad \sum_i |c_i|^2 = 1$  とする。

$$\begin{aligned} Hy &= \sum_i Hx_i c_i = \sum_i \lambda_i x_i c_i \\ y^t Hy &= \sum_{i,j} \lambda_i x_j^t x_i c_j c_i \\ &= \sum_{i,j} \lambda_i |c_i|^2 x_j^t x_i \quad (\because x_j^t x_i = \delta_{ij}) \\ &= \sum_i \lambda_i |c_i|^2 \geq \lambda_0 \quad \square \end{aligned}$$

エルミート行列の性質を思い出そう **忘れている人は要注意**

- 固有値が実数
- エルミート行列で対角化可能
- 固有ベクトルが 正規直交基底 をなす... (\*)

13:50

13:53

## コメント 2.

一般に量子が飛び出ている  $H$  の次元は無限である。このとき、

$Hx_0 = \lambda_0 x_0$  が存在するか? という問いも設定できる

"存在する" と考えるのが物理的思考である

●  $\lambda_0 \rightarrow -\infty$  となるのであれば、いくらでも基底状態のエネルギーが下がる。系としては不安定。原子、分子なら存在しない。

"言証明がないから何とも言えない" とするのが数学的思考である

## コメント 3.

例題 変分法は基底状態専用だといったが正しくはない。  
励起状態を計算できるように拡張せよ。

13:53

13:58

## • LCAO法と変分法

水素分子イオンの波動関数の形を、LCAO近似で表すと

$$\phi = c_A \phi_A + c_B \phi_B \quad \text{である}$$

これに 変分法を適用してみる。

まず、全エネルギーの表式を求める

$$E = \frac{\int \phi^* H \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = \frac{\int (c_A^* \phi_A^* + c_B^* \phi_B^*) \hat{H} (c_A \phi_A + c_B \phi_B) d\tau}{\int (c_A^* \phi_A^* + c_B^* \phi_B^*) (c_A \phi_A + c_B \phi_B) d\tau}$$

である。次に 積分を文字におきかえて、式の見通しを良くする。

$$\left. \begin{aligned} \int \phi_A^* H \phi_A d\tau &= H_{AA} = \alpha \\ \int \phi_B^* H \phi_B d\tau &= H_{BB} = \alpha \\ \int \phi_A^* H \phi_B d\tau &= H_{AB} = H_{BA} = \beta \\ \int \phi_A^* \phi_B d\tau &= S \end{aligned} \right\} \quad \text{とおく,}$$

さらに規格化条件として

$$\int \phi_A^* \phi_A d\tau = \int \phi_B^* \phi_B d\tau = 1,$$

も条件に入れる。

13:58  
14:01

534.

$$E = \frac{(C_A^* C_A + C_B^* C_B) \alpha + (C_A^* C_B + C_B^* C_A) \beta}{(C_A^* C_A + C_B^* C_B) + (C_B^* C_A + C_A^* C_B) S}$$

つまり、

$$\begin{aligned} & (C_A^* C_A + C_B^* C_B) E + (C_B^* C_A + C_A^* C_B) ES \\ &= (C_A^* C_A + C_B^* C_B) \alpha + (C_A^* C_B + C_B^* C_A) \beta. \end{aligned}$$

よって、 $C_A, C_B$  を重加して、最小値を得た。そのためには、 $E$  を  $C_A, C_B$  で偏微分して、0 となる点を求める

$$\frac{\partial E}{\partial C_A} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial C_B} = 0.$$

よって、

これから、

$$C_A E + C_B ES = C_A \alpha + C_B \beta.$$

$$C_B E + C_A ES = C_B \alpha + C_A \beta.$$

が得られ、相加すると

$$\begin{cases} C_A(\alpha - E) + C_B(\beta - ES) = 0 \\ C_A(\beta - ES) + C_B(\alpha - E) = 0 \end{cases}$$

よって、この連立方程式は、 $C_A = C_B = 0$  という自明な解  
以外に

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

のとき、解をもつ。(非自明な解)

(410)

14:05

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad \text{と解く} \quad E \text{は、2つあり、それぞれ}$$

$$E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}, \quad E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad \text{と解く。}$$

$E_1$  のとき  $C_A = C_B$ .  $E_2$  のとき  $C_A = -C_B$  となることも容易にわかる。

規格化 条件より  $C_A, C_B$  を求める

$$\psi_1 = \alpha (\phi_A + \phi_B) \text{ とおく。}$$

$$\int \psi_1^* \psi_1 d\tau = \alpha^2 \int (\phi_A^* + \phi_B^*) (\phi_A + \phi_B) d\tau.$$

$$= \alpha^2 \int (\phi_A^* \phi_A + \phi_B^* \phi_A + \phi_A^* \phi_B + \phi_B^* \phi_B) d\tau$$

$$= \alpha^2 \left[ \int \phi_A^* \phi_A d\tau + \int \phi_B^* \phi_A d\tau + \int \phi_A^* \phi_B d\tau + \int \phi_B^* \phi_B d\tau \right]$$

$$= \alpha^2 (2 + 2S)$$

$$= 1$$

$$\therefore \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\phi_A + \phi_B)$$

$$\text{同様に } \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\phi_A - \phi_B) \text{ と得る。}$$

14:05

14/07

## 10-4 水素分子イオンの波動関数とエネルギーについて

水素分子イオンのシュレディンガー方程式を解いて得られた波動関数は

$$\begin{cases} \phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\phi_A + \phi_B) \\ \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\phi_A - \phi_B) \end{cases}$$

であら。ただし。

$$\phi_A(r_A) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} 2e^{-r_A}, \quad \phi_B(r_B) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} 2e^{-r_B} \quad \text{であら。}$$

またエネルギーは。

$$E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad \text{であら。}$$

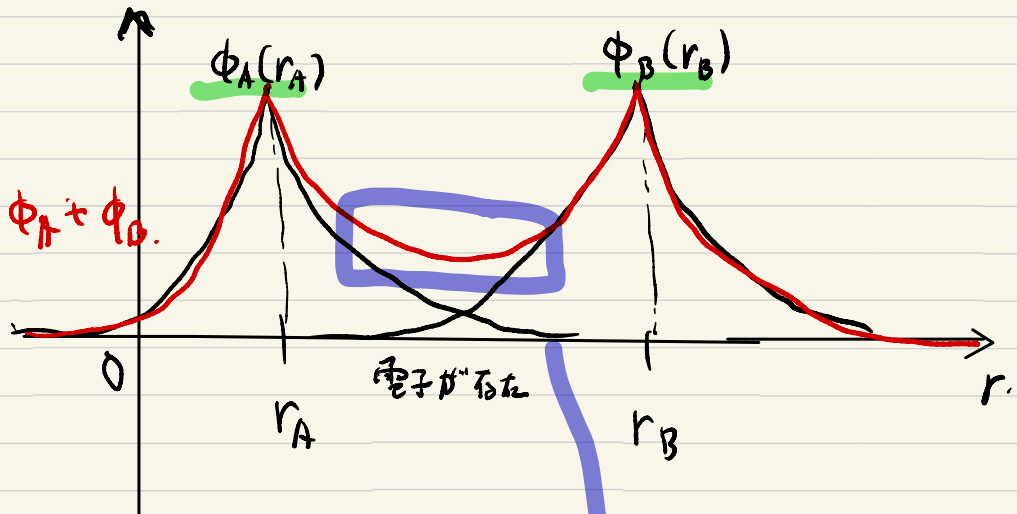


14:07

14:11

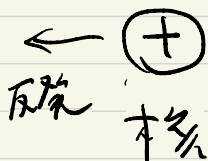
$\phi_1$  について見てみよう.  $\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\phi_A + \phi_B)$

$\phi_1$  の図を書くと、下のようになる。

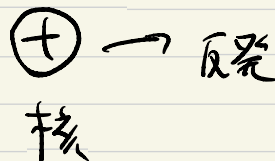


電子は核の間にも存在する、つまり、核どうしの反発をやわらげるように働く、結合ができる、と考えられる。

$\phi_1$  の分子軌道を 結合性軌道 による。



$e^-$



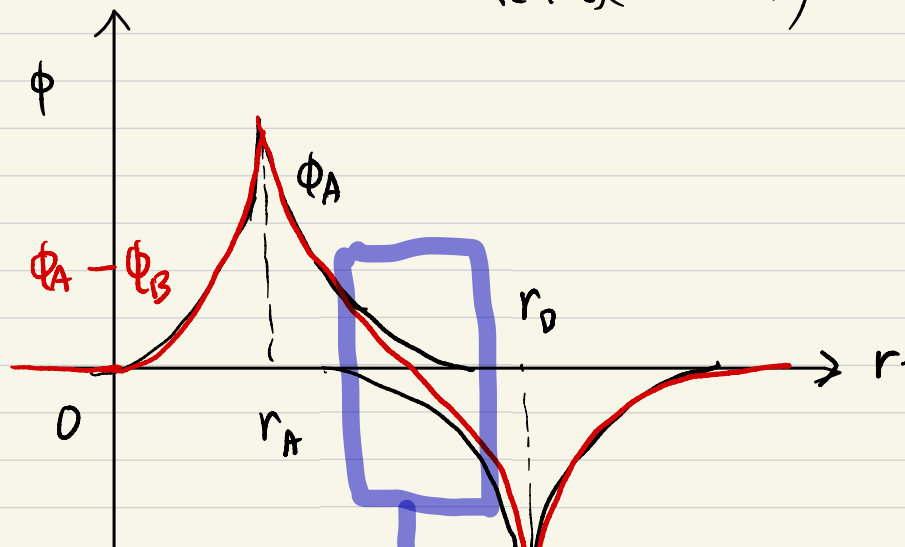
電子の存在は反発を打ちけす方向に

14:11

14:15

 $\phi_2$ についてみよう

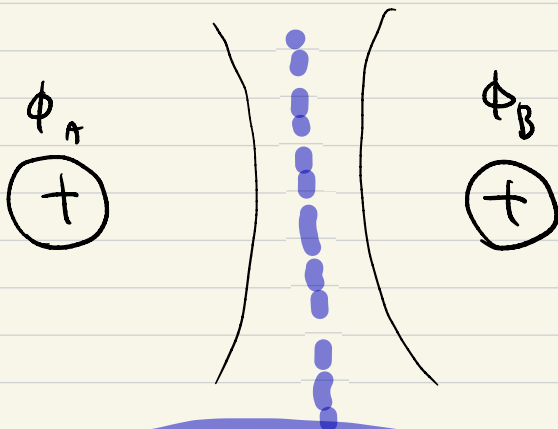
$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\phi_A - \phi_B)$$



電子が存在しない

原子軌道は 逆の符号で重なり合っている。原子間の電子の存在しない空間ができる

電子が存在しない



$\phi_2$ を分子の 反結合性軌道とよぶ

14:15

14:19

積分とエネルギーの意味

$$\int \phi_A^* H \phi_A d\tau = H_{AA} = \alpha$$

$$\int \phi_B^* H \phi_B d\tau = H_{BB} = \alpha$$

$$\int \phi_A^* H \phi_B d\tau = H_{AB} = H_{BA} = \beta$$

$$\int \phi_A^* \phi_B d\tau = S$$

この意味を考えよう。

$$\int \phi_A^* H \phi_A d\tau = \int \phi_A^* \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right) \phi_A d\tau$$

$$= \underbrace{E_{1s}}_{\text{水素1sのエネルギー}} - \underbrace{\int \frac{1}{r_B} |\phi_A|^2 dr}_{P_A} + \underbrace{\int \frac{1}{R} |\phi_A|^2 dr}_{\text{核間反発}}$$

水素1sのエネルギー

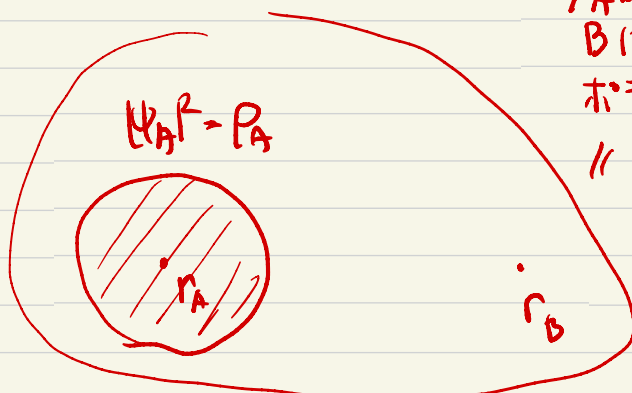
 $P_A$  $P_A$ が原子

Bに作る

ポテンシャル

//

核間反発

 $H_{1s} = P_A$

14:17

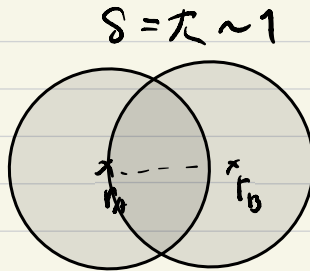
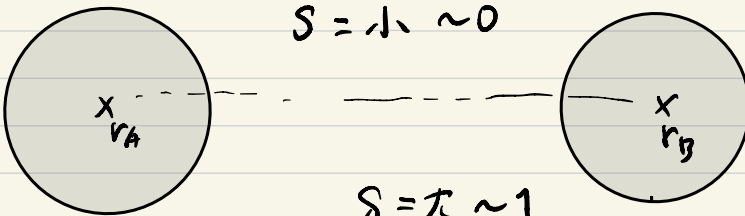
14:21

$$\int \phi_A^* \cdot \phi_B d\tau = S. \quad \text{重なり積分.}$$

原子軌道の重なりが大きい小さいか?  $r_A - r_B$  が 大だと

小さくなる.  $\sim 0$

$r_A \approx r_B$  だと 1 に近くなる.



$$0 \leq S \leq 1 \quad \text{とできる}$$

14:21

14:2

$$\int \phi_B^* H \phi_A d\tau = \beta$$

水素原子のハミルトニアン

$$= \int \phi_B^* \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right) \phi_A d\tau$$

水素の1s波動関数

$$= \int \phi_B^* E_{1s} \phi_A d\tau - \int \phi_B^* \frac{1}{r_B} \phi_A d\tau + \int \phi_B^* \phi_A \frac{1}{R} d\tau$$

$$= E_{1s} S - \int \frac{\phi_B^* \phi_A}{r_B} d\tau + \frac{S}{R}$$

1sのエネルギー  
× 重なり積分

よくわからない  
量子力学的項

核間反発 × 重なり積分

量子力学的とらえかきをする。古典的には解釈しづらい項が出てくる。それはあまり解釈しようとしなくていいことが多い。

## 構造化学 10 回目 Quiz 中田真秀

1. 水素分子イオンの図を書いて、Born-Oppenheimer 近似でのハミルトニアンを書き下せ。原子単位を用いること。
2. 1. で得られたハミルトニアンの各項に説明をつけよ。
3. 水素原子 2 つを離して置く。1s 軌道をそれぞれ  $\psi_A(r_A)$  とし  $\psi_B(r_B)$  とする。
  - 3.1. 2 つの軌道の和の概形を図で示せ。
  - 3.2. 2 つの軌道の差の概形を図で示せ。
  - 3.3. 軌道の和や差を考えられる理由を説明せよ。
  - 3.4. 2 つの軌道の和に電子が入っているとき、水素分子が形成されていると考えられる理由を書け
  - 3.5. 2 つの軌道の差に電子が入っているとき、水素分子が形成されないと考えられる理由を書け

~~4. 感想、要望、質問(コメント返し 95%以上)~~

## 構造化学 10 回目 Quiz 中田真秀 略解

### 1. 教科書図 8.1

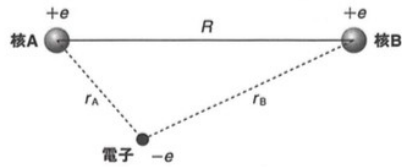


図 8.1 水素分子イオンの構造

電子と核 A の距離を  $r_A$ , 電子と核 B の距離を  $r_B$ , 核 A と核 B の距離 (核間距離) を  $R$  とおく。

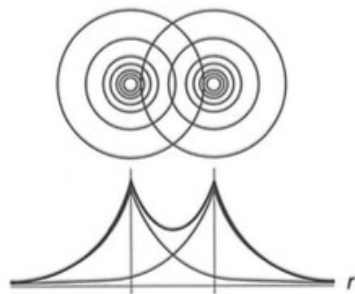
Hamiltonian は以下になる。教科書式(8.1)も参照せよ

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R_{AB}}$$

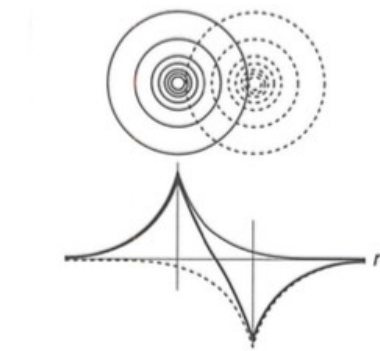
2. 1つ目から電子のエネルギー項、核 A と電子のクーロンポテンシャルエネルギー項、核 B と電子のクーロンポテンシャルエネルギー項、核 A と核 B のクーロンポテンシャルエネルギー項

3.

#### 3.1. 教科書図 8.9



#### 3.2 教科書図 8.10



3-3 波動関数の重ね合わせの原理より、または、波動関数は同士の線形結合が取れるから、など。

3-3.核間反発を打ち消すような負電荷を持った電子が結合間に存在するから

3.4 核間で電子の波動関数の節があり、電子の存在がゼロのところがある。その為核間反発を受けやすい。