

3. 分子の量子論 - 量子化学 -

3.1. 量子力学概論

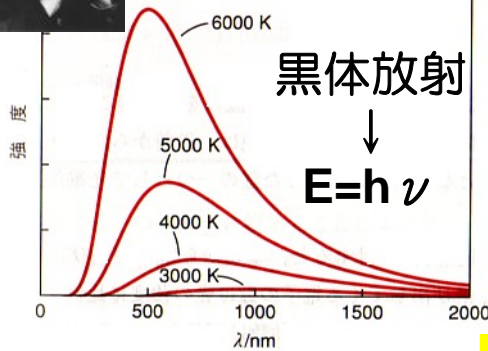
2007年6月1日

シュレーディンガー方程式の歴史的生い立ち

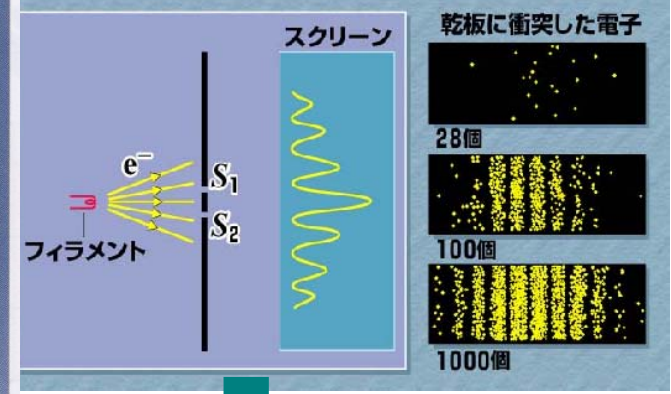


プランクの
量子仮説

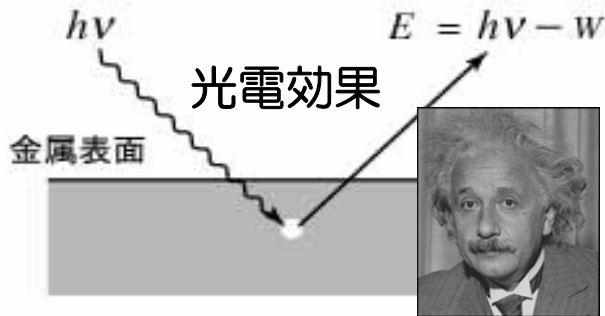
水素原子の
発光スペクトル



トムソンの薄金膜の実験



アインシュタインの
光量子説



ボーアの水素原子の量子論
電子の角運動量が量子化



$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

エネルギー準位
を正確に再現

ド・ブロイの物質波仮説
すべての粒子は、
波長 λ で決まる波の
性質を持つ



$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

シュレーディンガー波動方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V\Psi = E\Psi$$

ハイゼンベルクの不確定性原理

運動量と位置の同時測定
の不確定性



$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{4\pi}$$

一次元箱型ポテンシャル中の粒子（運動エネルギーの量子化）

一次元箱型ポテンシャル $V=\infty$

$$\begin{cases} V = 0 & (0 < x < L) \\ V = \infty & (x \leq 0, x \geq L) \end{cases}$$



シュレーディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi$$



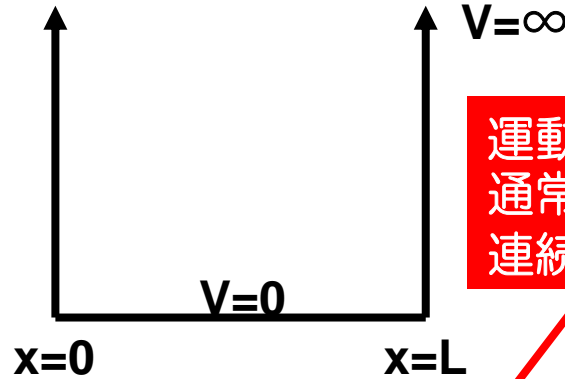
試行波動関数

$$\Psi = A \sin kx + B \cos kx$$

$x=0 \rightarrow \sin 0=0, \cos 0=1$ より、

$$\Psi = A \sin kx$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -k^2\Psi$$



運動エネルギーの量子化
通常、Lが非常に大きいので、
連続とみなせる

$$\therefore \Psi = A \sin \left(\frac{8\pi^2 m E}{h^2} \right)^{1/2} x$$

$x=0 \rightarrow \Psi=0, x=L \rightarrow \Psi=0$ より、

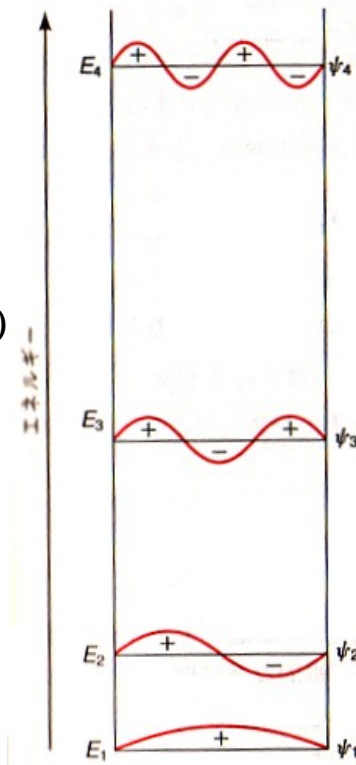
$$\left(\frac{8\pi^2 m E}{h^2} \right)^{1/2} L = n\pi \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

$$\therefore E = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}, \quad \Psi = A \sin \frac{2\pi}{L} x$$

規格化 $\int_0^L \Psi^2 dx = 1$

$$\Psi = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{2\pi}{L} x$$

より、



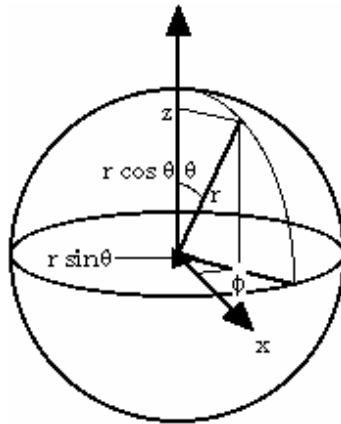
水素原子の中の電子分布

極座標表示

$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$



水素原子の電子のシュレーディンガー方程式

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda \right) \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0$$

$$\Lambda = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

原子核と電子とのCoulomb相互作用ポテンシャル



波動関数 $\Psi(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$

エネルギー $E_n = -\frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2} \frac{1}{n^2}$

量子数 n, l, m_l を持つ

n : 主量子数 → 電子殻

$n=1 \ 2 \ 3 \ 4 \ \dots$

K L M N ...

l : 角運動量量子数 → 副殻

l	0	1	2	3	4	5
副殻	s	p	d	f	g	h

m_l : 磁気量子数

$m_l = -l, -l+1, \dots, l, l+1$

例

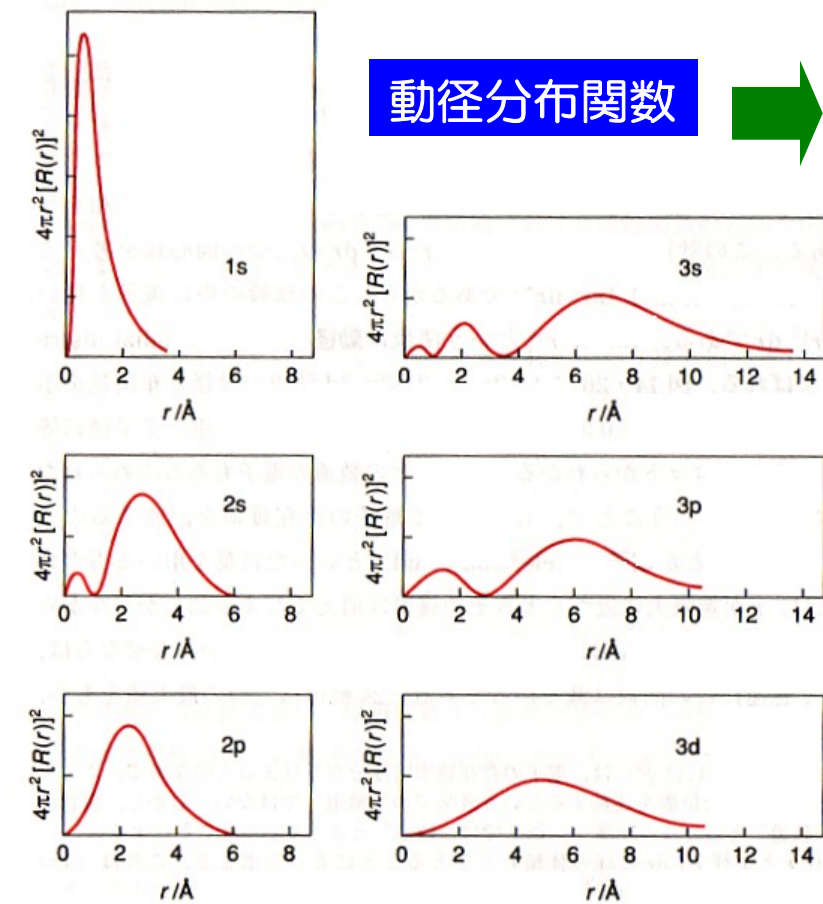
$n=2, l=1$ の軌道 → 2p 軌道

$m_l = -1, 0, +1$ の3つ存在

動径分布関数

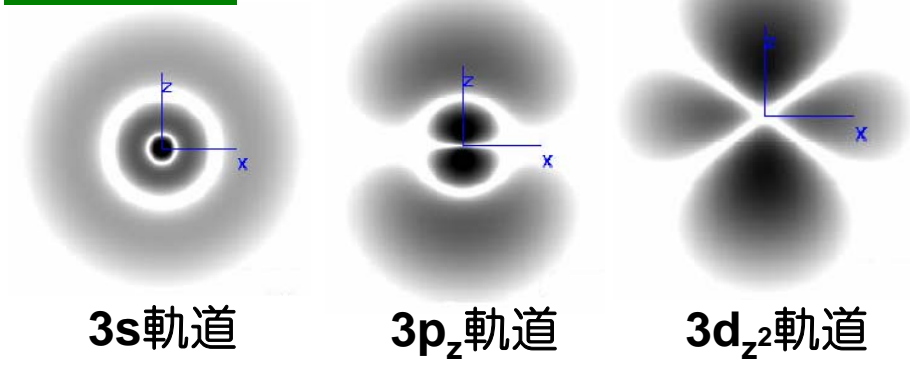
球面調和関数

原子軌道 = 動徑分布関数 × 球面調和関数

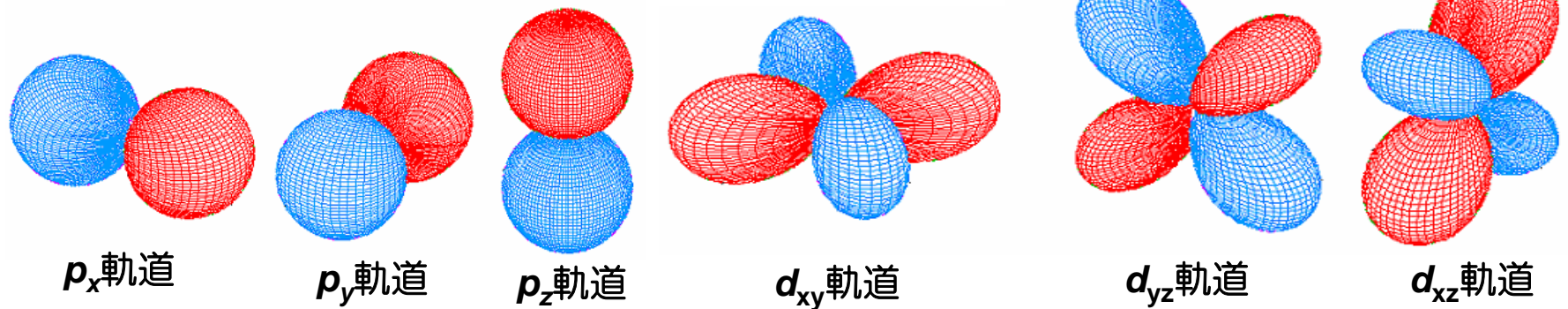


動徑分布関数 →

原子軌道



↑
球面調和関数

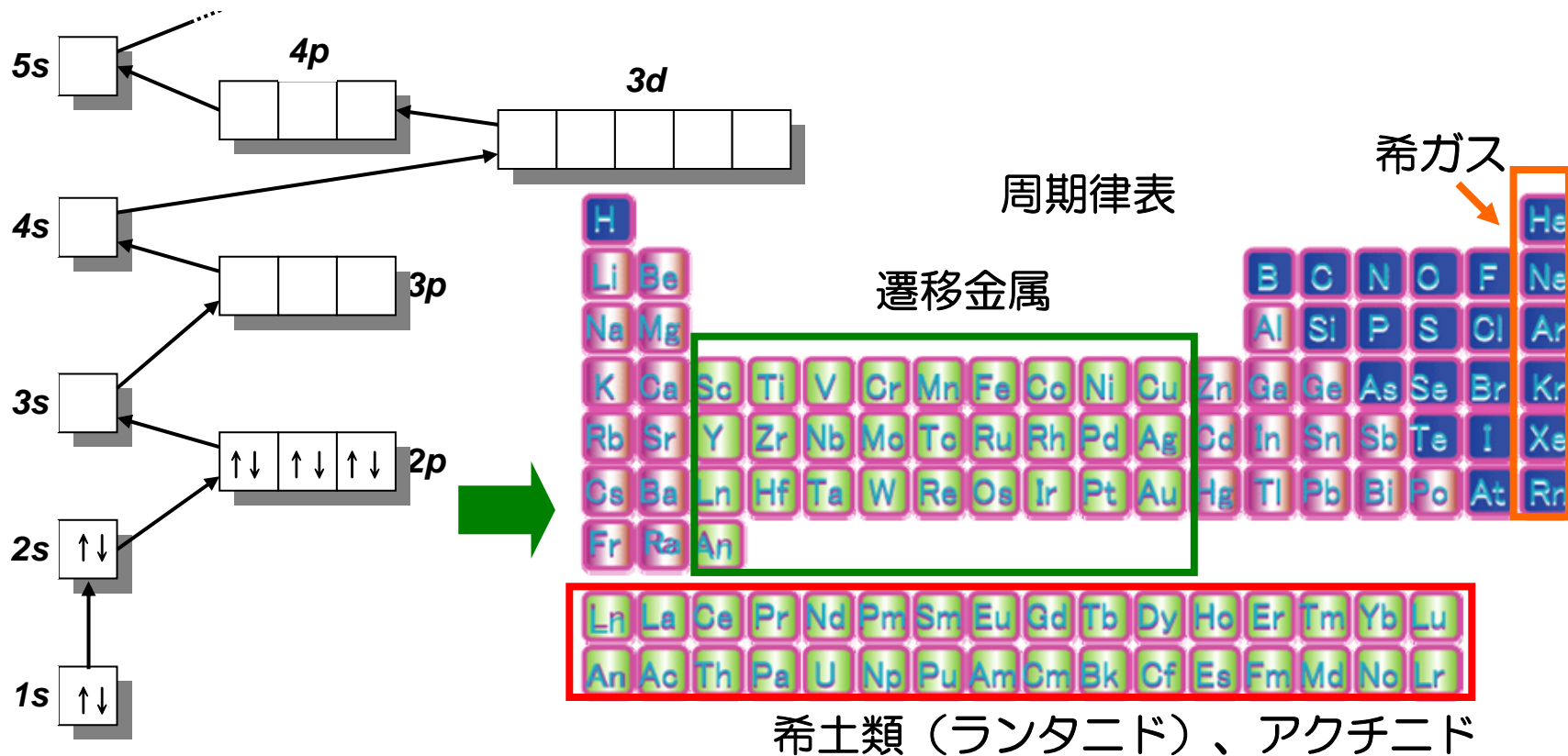


多電子原子と周期律表

- ① パウリの排他原理
多電子原子は、量子数 n , l , m_l とスピン量子数 m_s ($+1/2, -1/2$) の4つの量子数が同じ値をとらないように電子を配置する。
- ② フントの規則
2つ以上の電子が幾つかの縮退した準位に入るとき、最も安定な配置は平行なスピンの数が多い配置である。

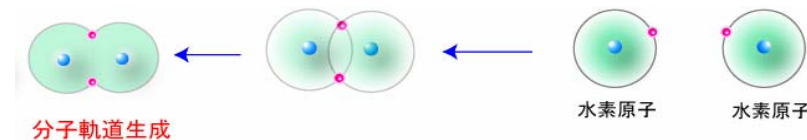


Wolfgang Pauli
(1900-1958)

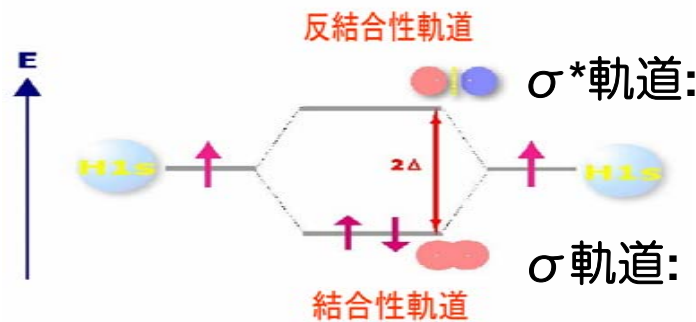
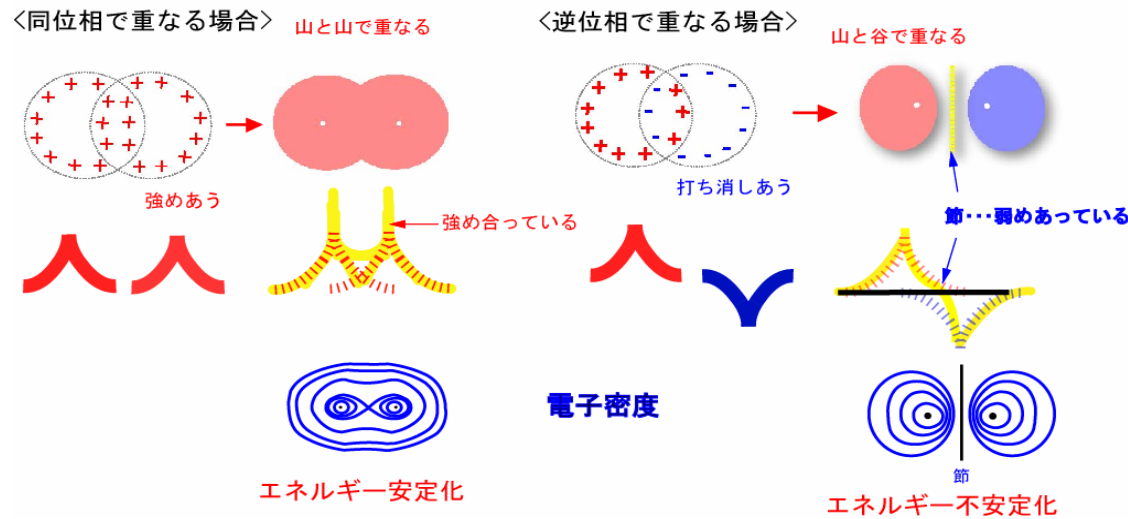


分子軌道 (MO) 理論

「化学結合とは、電子が共有されることである (Lewis, 1916)。」



結合性と反結合性



σ*軌道: $\psi(\sigma^*) = N(\psi_A - \psi_B)$
 $\psi(\sigma^*)^2 = N^2(\psi_A^2 + \psi_B^2 - 2\psi_A\psi_B)$

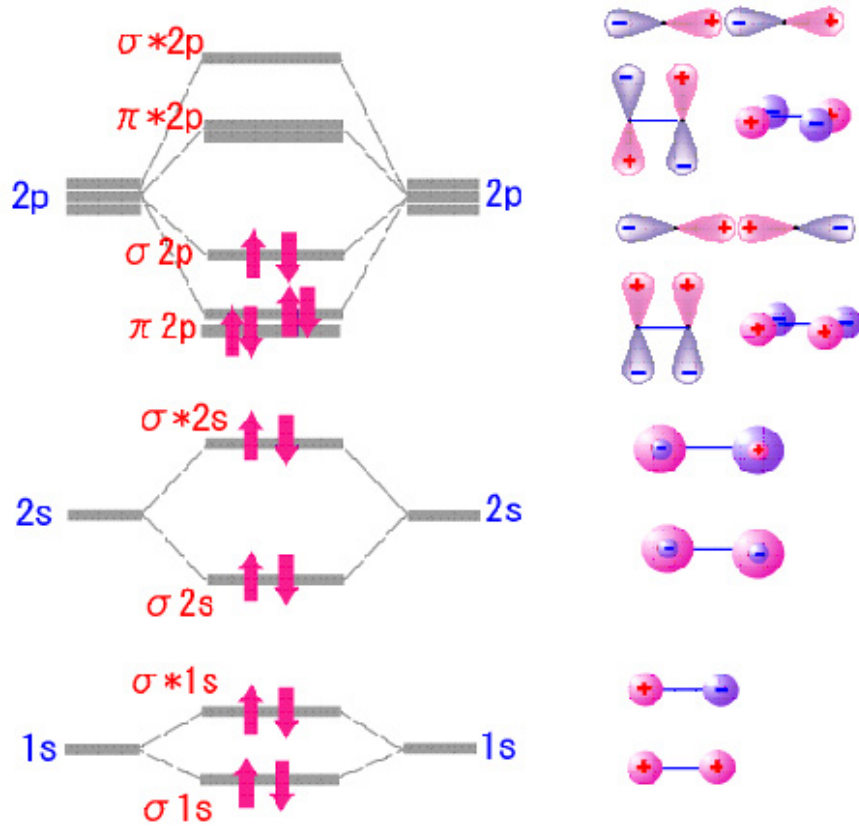
σ軌道: $\psi(\sigma) = N(\psi_A + \psi_B)$
 $\psi(\sigma)^2 = N^2(\psi_A^2 + \psi_B^2 + 2\psi_A\psi_B)$

原子核A,B間の
電子密度の減少

原子核A,B間の
電子密度の増加

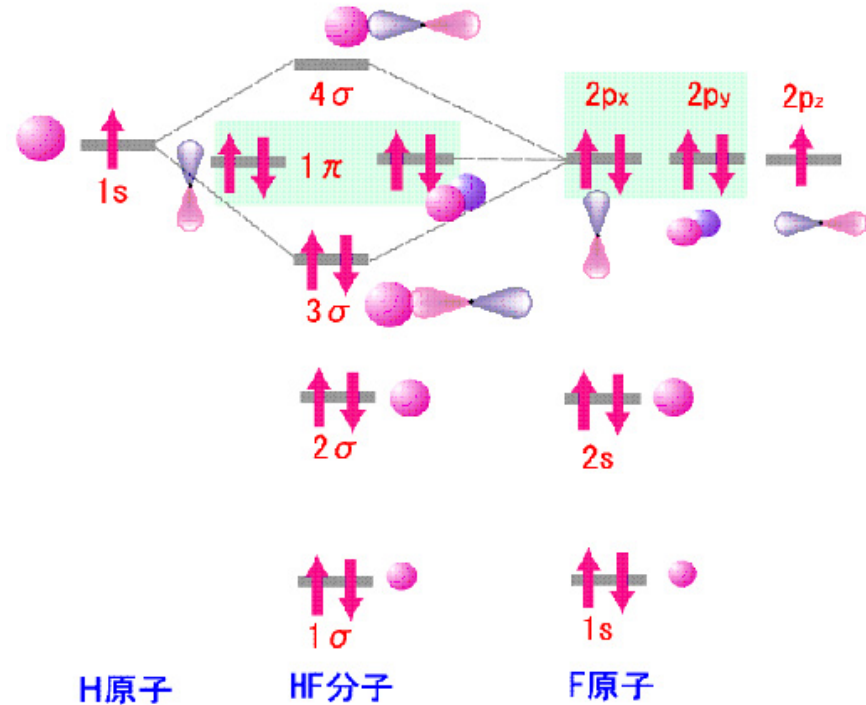
分子軌道＝原子軌道の線形結合 (LCAO - MO)

等核二原子分子



N₂のエネルギー準位と電子密度

異核二原子分子



HFのエネルギー準位と電子密度

分子軌道

$$\phi_i =$$

原子軌道数

$$\sum_p \chi_p$$

$$c_{pi}$$

分子軌道係数

原子軌道関数



シュレーディンガー方程式とハートリー近似

シュレーディンガー方程式
 $H\Psi = E\Psi$



E. Schrödinger

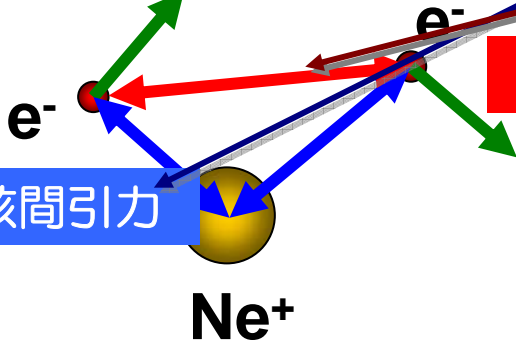
ハミルトニアン

$$\hat{H} = \hat{h} + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

電子の運動エネルギー

電子間相互作用

電子-核間引力



Ne⁺

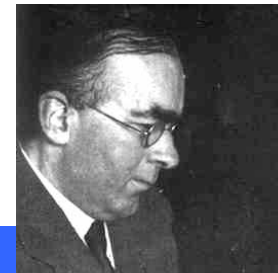
電子間相互作用のため、
シュレーディンガー方程式
は厳密に解けない

ハートリー近似

- 電子間相互作用 → 一電子ポテンシャル v_{eff}
- 全波動関数 → 軌道エネルギーの積

$$\Psi = \phi_1 \cdot \phi_2 \cdots \phi_N$$

分子軌道はそれぞれ独立



D. Hartree

パウリの排他原理とハートリー・フォック近似

パウリの排他原理

1. 軌道1つに対し電子は2つまでしか入れない
2. 2つの電子のスピンはたがいに反対である



W. Pauli

電子の交換に対して反対称な波動関数

$$\Psi(\dots, x_i, \dots, x_j, \dots) = -\Psi(\dots, x_j, \dots, x_i, \dots)$$



ハートリー・フォック近似：行列式（スレーター行列式）で表現

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\xi_1) & \dots & \phi_N(\xi_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\xi_N) & \dots & \phi_N(\xi_N) \end{vmatrix}$$



V. A. Fock

ハートリー・フォック法

独立電子モデル：
分子の中で電子が互いに独立して運動

+ ハートリー・フォック近似

ハートリー・フォック法
スレーター行列式の中の分子軌道関数 ϕ_i を
エネルギー変分法で求める

ハートリーフォック方程式

$$\hat{F} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

フォック演算子

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

二電子演算子

クーロン演算子

$$\hat{J}_j \phi_i = \langle \phi_j | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_j \rangle \phi_i$$

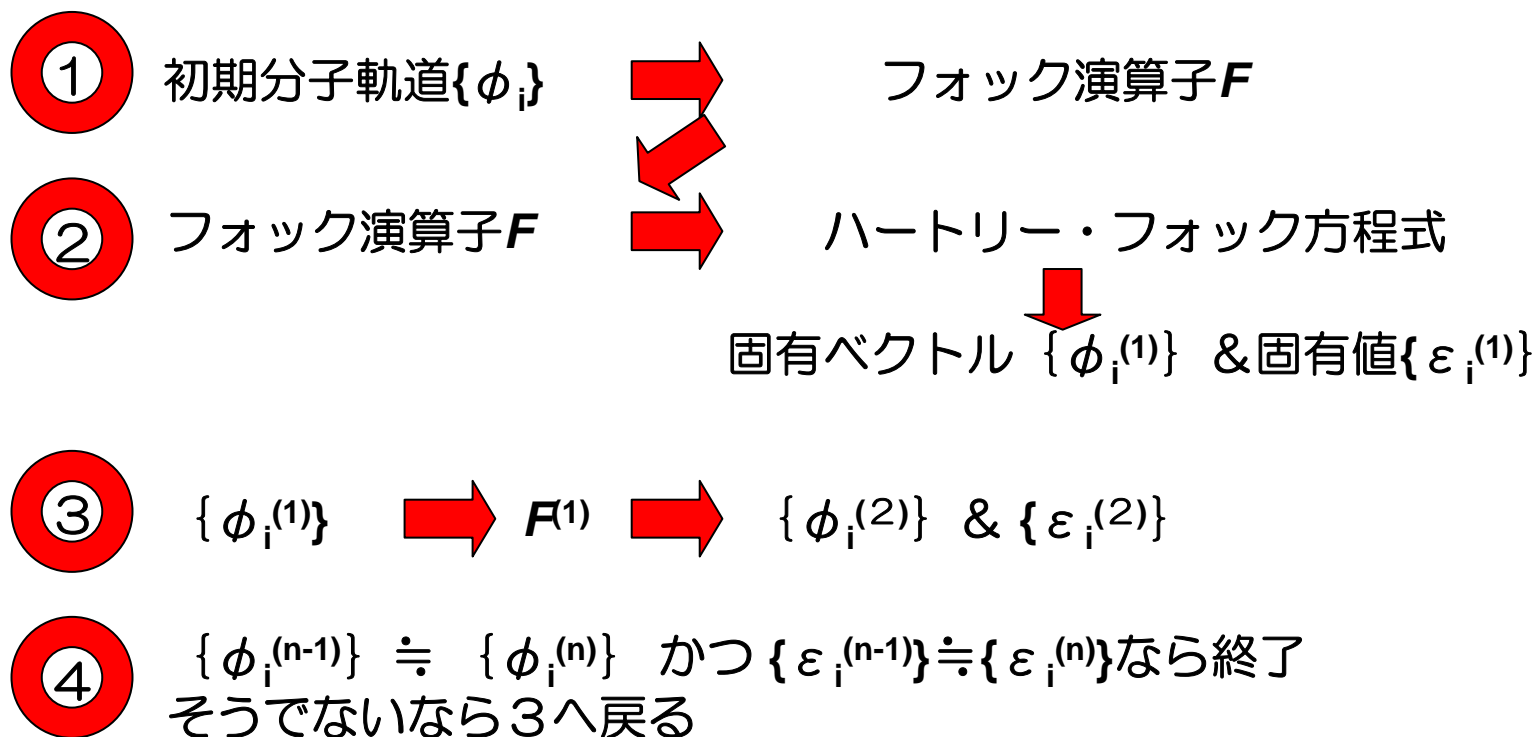
交換演算子

$$\hat{K}_j \phi_i = \langle \phi_j | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_i \rangle \phi_j$$

自己無撞着 (SCF) 法

2電子演算子が固有値である ϕ_i を含むため、
ハートリー・フォック方程式は非線型方程式

SCF法により繰り返し計算で解く

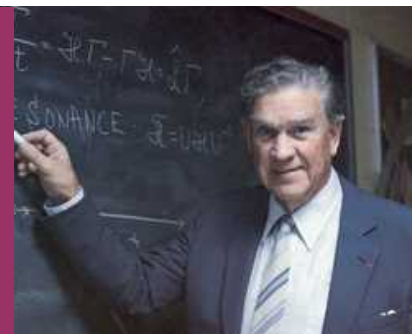


電子相関

ハートリー・フォックエネルギーは全エネルギーの**99%**を与える
ハートリー・フォック法では化学反応を再現できない
→電子相関の欠如のため必要な精度が得られない
化学反応の再現に必要な精度（化学的精度）
＝結合距離**0.1 Å**程度、結合エネルギー数**kcal/mol**程度の誤差

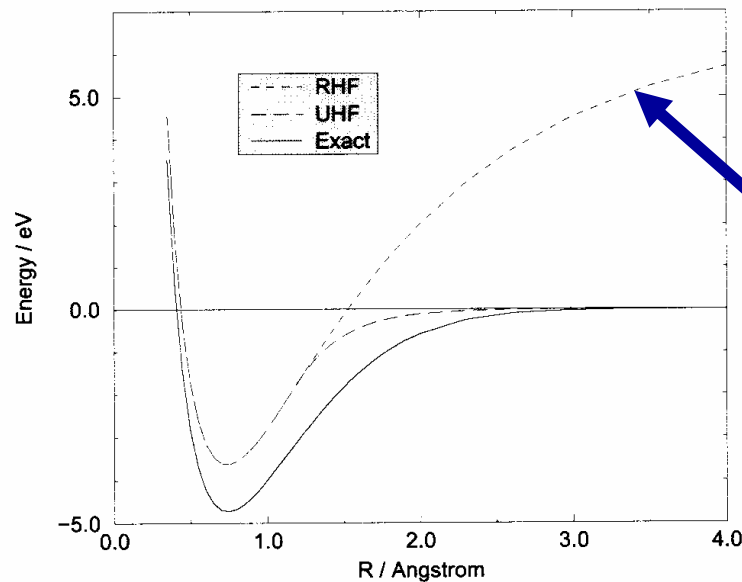
電子相関の定義（レフディンの定義）
電子相関エネルギーは厳密エネルギーと
ハートリー・フォックエネルギーとの差

$$E_{\text{電子相関}} = E_{\text{厳密}} - E_{\text{ハートリー・フォック}}$$



P. -O. Löwdin

水素分子の解離ポテンシャル



解離極限で正しいエネルギーよりも、水素原子のイオン化エネルギーと電子親和力の差の半分だけエネルギーが高い

$$\Psi = A(1s_A(\mathbf{r}_1)1s_A(\mathbf{r}_2) + 1s_A(\mathbf{r}_1)1s_B(\mathbf{r}_2) + 1s_B(\mathbf{r}_1)1s_A(\mathbf{r}_2) + 1s_B(\mathbf{r}_1)1s_B(\mathbf{r}_2))$$

原因→電子相関の欠如

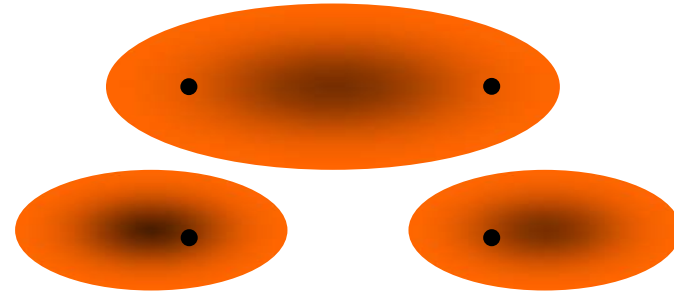
現実の系では、一方の電子が片方の原子上にあれば、もう一つの原子は他方の原子上にある（両電子は相関）
単純なスレーター行列式では、両原子に等確率で電子が存在し、同じ原子上に2電子があることを排除しない

水素分子の解離ポテンシャル

水素分子の波動関数：

$$\text{基底状態： } \Psi_{grd} = A\sigma_g(\mathbf{r}_1)\sigma_g(\mathbf{r}_2)$$

$$\text{励起状態： } \Psi_{exc} = A\sigma_u(\mathbf{r}_1)\sigma_u(\mathbf{r}_2)$$



解離極限で

$$\Psi_{grd} = A(1s_A(\mathbf{r}_1)1s_B(\mathbf{r}_2) + 1s_B(\mathbf{r}_1)1s_A(\mathbf{r}_2) + 1s_A(\mathbf{r}_1)1s_A(\mathbf{r}_2) + 1s_B(\mathbf{r}_1)1s_B(\mathbf{r}_2))$$

$$\Psi_{exc} = A(1s_A(\mathbf{r}_1)1s_B(\mathbf{r}_2) + 1s_B(\mathbf{r}_1)1s_A(\mathbf{r}_2) - 1s_A(\mathbf{r}_1)1s_A(\mathbf{r}_2) - 1s_B(\mathbf{r}_1)1s_B(\mathbf{r}_2))$$

解離極限では

$$\Psi = A(\sigma_g(\mathbf{r}_1)\sigma_g(\mathbf{r}_2) + \sigma_u(\mathbf{r}_1)\sigma_u(\mathbf{r}_2))$$

によって、正しい解が得られる。

解離極限以外では、 Ψ_{grd} と Ψ_{exc} の線形結合を使用

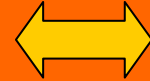
$$\Psi = c_{grd} \Psi_{grd} + c_{exc} \Psi_{exc}$$

配置間相互作用

近距離電子間での波動関数のカスプ

ハミルトニアンとシュレーディンガー方程式は矛盾？
ハミルトニアン シュレーディンガー方程式

$$\hat{H} = \hat{h} + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}}$$



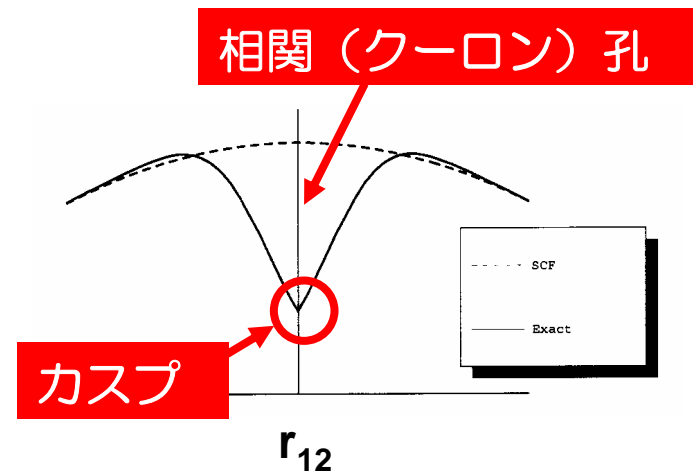
$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

ハミルトニアンは特異点 ($r_{ij}=0$) を持つのに、
シュレーディンガー方程式の右辺は特異点を持たない

特異点を打ち消すためには、波動関数 Ψ
がカスプ条件を満足しなければならない

$$\left. \frac{\partial \Psi}{\partial r_{12}} \right|_{r_{12}=0} = \frac{\Psi}{2} \Big|_{r_{12}=0}$$

ハートリー・フォック法では、波動関数
はカスプ条件を満足しない ($r_{12} \rightarrow 0$ で左辺 0)
→ 電子相関の欠如が原因



動的電子相関と静的電子相関

電子相関は、動的電子相関と静的電子相関の2種類に分類される

動的電子相関 (Dynamical correlation)

主にハートリー・フォック法が余計に取り込んだ短距離電子反発

動的電子相関は、化学結合（反平行スピンの対）が切れると常に減少
動的電子相関が重要ならば、ハートリー・フォック法は
一般に結合長を過大評価し、結合エネルギーを過小評価する



静的電子相関 (Nondynamical correlation)

主にエネルギー的に近接した配置間の長距離相互作用（擬縮退効果）

静的電子相関は、平行スピンの電子対がパウリの原理で離れており小さい
静的電子相関が重要ならば、ハートリー・フォック法は
一般に結合長を過小評価し、結合エネルギーを過大評価する

密度汎関数法 (DFT)

分子軌道 ϕ_i ではなく電子密度 ρ で表現された交換相関汎関数 E_{xc} をハートリー・フォック方程式の交換部分と置き換える方法
→ コーン・シャム方程式

もともと固体物理学における結晶のバンド (周期的軌道エネルギー) 解析のために作られた理論だが、現在量子化学計算の9割以上で使用

$$\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i$$

$$\hat{F} = \hat{h} + 2 \sum_j \hat{J}_j + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$$

$$\hat{J}_j\phi_i = \langle \phi_j | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_j \rangle \phi_i$$

$$E = \langle \phi_j | \hat{h} + 2 \sum_j \hat{J}_j | \phi_j \rangle + E_{xc}[\rho]$$

1. ハートリー・フォック方程式と同等なので計算が高速
2. 電子相関を取り込んでいるので計算が精密
3. アルゴリズムが簡単で計算プログラムを作成しやすい

問題

水素原子の基底状態にある電子の波動関数（原子単位）は次の通り。

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-r)$$

1. 電子密度最大の位置はどこか？
2. 電子が最もよく見出される核からの距離を求めよ。
3. 核からの電子の平均距離を求めよ。
4. エネルギーを求めよ。

ヒント

1. 電子密度は波動関数で表現すると？
2. 動径確率密度はヤコビアン×電子密度。これが最大になるrを求める。
3. 核からの平均距離は、rの期待値。
4. 水素のハミルトニアンは？ ∇^2 の動径変数部分は次の通り。

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$$