

変分法

化学概論第一資料 若林玄悦「化学結合の基礎」(第二版)より
(この本は以前の指定教科書でした)

Schrödinger 方程式

$$H\psi = E\psi \quad (1)$$

を満たす厳密な解 $\psi_0, \psi_1, \psi_2, \dots$ が存在し、それらに対応してエネルギー $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$ があるとする。これらの解のうちもっとも低いエネルギー E_0 をもつ状態 ψ_0 は基底状態である。このエネルギーは次のように求められる。(1)式の両辺に ψ_0 をかけて全空間にわたって積分すると*

$$\int \psi_0 H \psi_0 dv = \int \psi_0 E_0 \psi_0 dv = E_0 \int \psi_0^2 dv \quad (2)$$

したがって

$$E_0 = \frac{\int \psi_0 H \psi_0 dv}{\int \psi_0^2 dv} \quad (3)$$

(1)式の厳密な解がわかっていないときには、次のようにして変分原理(variation principle)を用いて近似的な波動関数とそのエネルギーを求めることができる。

いまテキスト中にあるように二原子分子について考えてみよう。試みの関数を二つの原子軌道関数 $\phi(A), \phi(B)$ の一次結合として表す。

$$\psi = c_A \phi(A) + c_B \phi(B) \quad (4)$$

この軌道のエネルギーは(3)式にしたがって

$$E = \frac{\int \psi H \psi dv}{\int \psi^2 dv} \quad (5)$$

となる。 E の値を最小にする試みの関数の中の係数 c_A, c_B を見つけなければならない。つまり、 c_A, c_B を変数として

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} = 0 \quad \text{および} \quad \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0 \quad (6)$$

を満たす係数 c_A, c_B を見つけることによって解ける。

(5)式の分母は

$$\begin{aligned} \int \psi^2 dv &= \int (c_A \phi(A) + c_B \phi(B))^2 dv \\ &= c_A^2 \int \phi(A)^2 dv + c_B^2 \int \phi(B)^2 dv + 2c_A c_B \int \phi(A) \phi(B) dv \\ &= c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S \end{aligned} \quad (7)$$

となる。ここで、原子軌道 $\phi(A), \phi(B)$ はすでに規格化されており、また第3項の積分は重なり積分 S で表される。

(5)式の分子は

$$\begin{aligned} \int \psi H \psi dv &= \int (c_A \phi(A) + c_B \phi(B)) H (c_A \phi(A) + c_B \phi(B)) dv \\ &= c_A^2 \int \phi(A) H \phi(A) dv + c_B^2 \int \phi(B) H \phi(B) dv \\ &\quad + 2c_A c_B \int \phi(A) H \phi(B) dv \end{aligned} \quad (8)$$

となる。この式中にある積分をある定数で表してもよいとすると、つまり

$$\begin{aligned} \int \phi(A) H \phi(A) dv &= \alpha_A, & \int \phi(B) H \phi(B) dv &= \alpha_B, \\ \int \phi(A) H \phi(B) dv &= \beta \end{aligned}$$

とすると、

$$\int \psi H \psi dv = c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta \quad (9)$$

となる。 α_A, α_B はクーロン積分とよばれており、負の値であって電子が原子軌道関数 $\phi(A)$ あるいは $\phi(B)$ を占めたときのその電子のエネルギーであると解釈できる。 β は共鳴積分といわれ、この値は二つの原子が結合して $\phi(A)$ と $\phi(B)$ 軌道の間に重なりがあるときには負の値になるが、軌道の重なりがないときには $\beta = 0$ である。

(7)と(8)式から

$$E = \frac{c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S} \quad (10)$$

この E を c_A, c_B を変数として微分して(6)式の関係を使えば

$$\begin{aligned} (\alpha_A - E)c_A + (\beta - ES)c_B &= 0 \\ (\beta - ES)c_A + (\alpha_B - E)c_B &= 0 \end{aligned} \quad (11)$$

が得られ、これらを永年方程式(secular equation)という。 $c_A = c_B = 0$ であれば、これら二つの式は満足されるが、このとき ψ は常にゼロとなってしまう。したがって、

c_A と c_B が同時にゼロにならない解を持つ条件は

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0 \quad (12)$$

の永年行列式がゼロになるときである。この行列式を展開すれば E の二次式となりエネルギーが得られる。

水素分子のような等核二原子分子においては $\alpha_A = \alpha_B$ であり、そのとき得られるエネルギーは

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}, \quad E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad (13)$$

であり、これら二つの解は原子軌道から得られる結合性分子軌道と反結合性分子軌道のエネルギーに対応している。変分原理からすれば、これが最良のエネルギーになる。

(4)式における係数 c_A, c_B を求めるには、(13)式のエネルギーの値を用いて(11)式の永年方程式を解く。 E_+ からは結合性分子軌道の係数が得られ、 E_- からは反結合性分子軌道の係数が得られる。ただし、ここでは c_A/c_B の比として得られ、そのおのおのを求めるためには、もう一つの関係が必要である。つまり、もっともよい関数 ψ は規格されていなければならない。

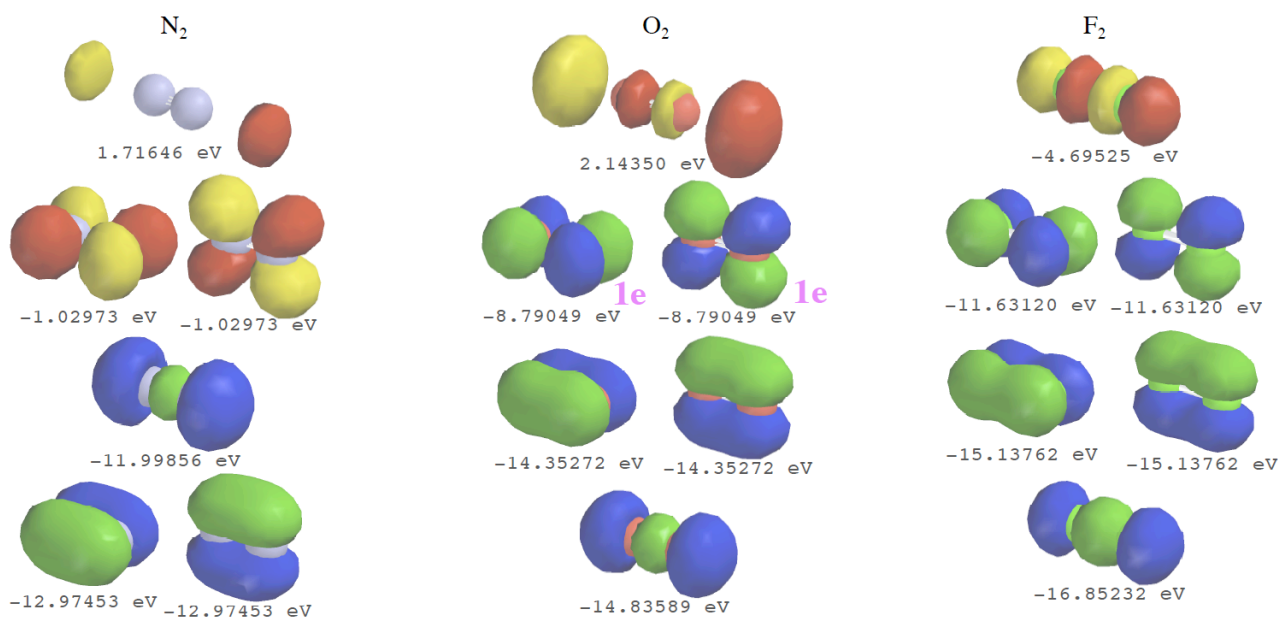
$$\int \psi^2 dv = c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S = 1 \quad (14)$$

等核二原子分子に対しては、結合性および反結合性分子軌道関数とそのエネルギーは

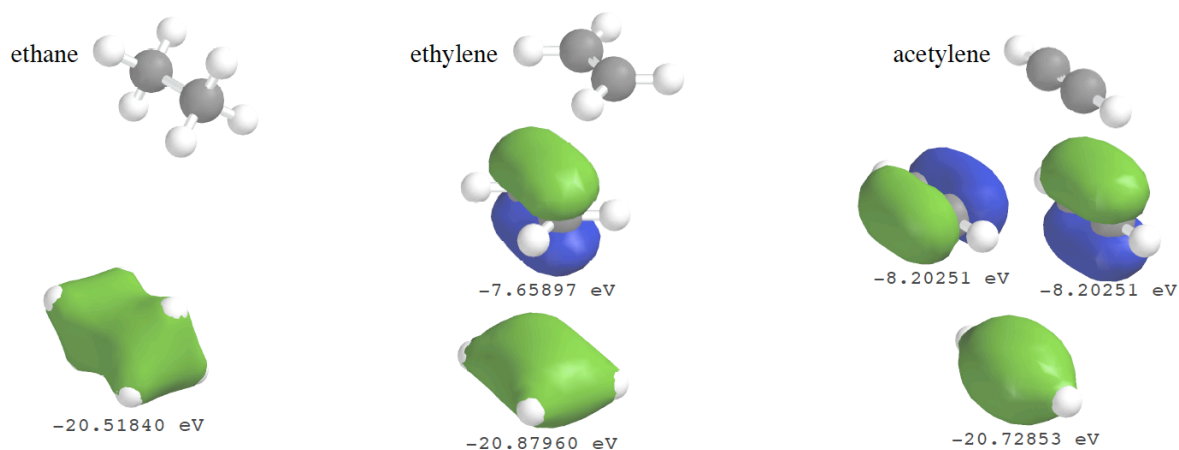
$$\begin{aligned} \psi_+ &= \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\phi_A + \phi_B), & E_+ &= \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \\ \psi_- &= \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\phi_A - \phi_B), & E_- &= \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \end{aligned} \quad (15)$$

となる。

同核二原子分子の分子軌道の概形とエネルギー準位 (B3LYP/6-311+G(d, p)^注) の水準による計算)。2p_x, 2p_y, 2p_z に関わる部分だけを示す。占有軌道を青と緑、非占有軌道は赤と黄で描いた (O₂ で “1e” と書いたところは半占有)。縮重軌道は横に2つ並べて示してあり、互いに結合軸のまわりに90°回転させた関係にある。



N₂ については σ_{2p_x} 軌道より π_{2p_y} と π_{2p_z} 軌道の方が低い準位をもつ。 σ_{2s} と σ_{2p_x} との相互作用の結果と説明されている。一般論としては、 π 結合は σ 結合より弱いから、 π と π^* は σ と σ^* の間に挟まれる。だから O₂ や F₂ の軌道準位の序列の方が「正常」である。さらにこの正常な序列は、次の N₂ と等電子となるアセチレンと比較するときにも好都合である。実際にアセチレンでは π と π^* が正常に最外殻に来る。下に C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂ の関連する分子軌道を描いた。充填された軌道だけ描いた。



σ 結合のエネルギーは低く (安定)、 π 結合は比較的表層にくる (不安定)。 π 結合は臭素付加や重合などの反応を起こしやすく、一方その過程で σ 結合系は無傷である。 π 結合は弱いとは言っても、その結合解離エネルギーがあるために、エチレンの二重結合は室温では回転できない。アセチレンやN₂の三重結合回転の可否については、実験的に確かめることは難しい。なお、アセチレンと N₂ のように原子が違ってても電子数が等しいものを「等電子的」と呼び、しばしば電子構造の類似が議論される。別の例では、「メタン、アンモニア、水は互いに等電子である」などという。アセチレンの π^* や σ^* は描いていないが N₂ の π^* や σ^* とよく似たものになると予想できる。分子の性質を決めるものは (原子の性質の決まり方と同様に) 最外殻電子なので、 π 軌道の形を理解することは、その性質や反応を理解する上で重要である。

注) 計算コードの一つ。基礎科学実験 B では「HF/6-31G*」を用いたが、それもコードの一種。分光学的データのシミュレーションは、このような分子軌道計算に基づいて行われる (が、学修順番の関係から難しいので伏せていた)。