



化学演習 2 数式編

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2012-10-25 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 小原, 繁 メールアドレス: 所属:
URL	https://hokkyodai.repo.nii.ac.jp/records/8951

分子軌道 (数式編)

北海道教育大学釧路校
小原 繁

1

目標

- 分子軌道の数学的側面を理解
- 少ない暗記で最大の効果

2

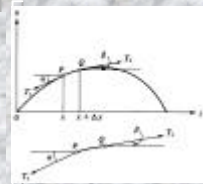
シュレージンガー - 方程式

総計では波動」= 「確率では波動」
原子・分子では「定在波」あるいは「弦振動」

古典力学の弦の運動方程式」
と「ド・ブロイ波長」
「ミクロ系の運動方程式」
= 「波動方程式」
= 「シュレージンガー方程式」

3

弦振動の運動方程式



垂直方向の正味の力
垂直方向の正味の力 = $T_2 \sin b - T_1 \sin a$

水平方向の力は一定値
 $T_1 \cos a = T_2 \cos b = T = \text{constant}$

垂直方向のニュートン方程式
 $T_2 \sin b - T_1 \sin a = r \Delta x \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$

水平方向の力 T で両辺を割る

$$\tan b - \tan a = \frac{r \Delta x}{T} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

$\tan a$ と $\tan b$ は接線の傾き

$$\tan a = u_x(x)$$

$$\tan b = u_x(x + \Delta x)$$

これらを代入すると

$$\frac{1}{\Delta x} [u_x(x + \Delta x) - u_x(x)] = \frac{r}{T} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

Δx を0に近づけると、弦振動の運動方程式になる

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{r}{T} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

速さで進む進行波
 $u = A \cos(x - vt)$

の満たす方程式

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

と比較すると

$$v = \sqrt{T/r}$$

の関係がある。

4

シュレージンガ - 方程式 2

ド・ブロイ波長
全エネルギーは運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(x)$$

運動量について解くと

$$p = \sqrt{2m[E - U(x)]}$$

ド・ブロイ波長は

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m[E - U(x)]}}$$

波長と振動数νの積が波の速度 (v = νλ) なので

$$\frac{h^2}{\nu^2} = \frac{1}{\lambda^2} = \frac{2m[E - U(x)]}{h^2}$$

ミクロ系の運動方程式
uとして変数分離形を仮定して
 $u(x, t) = \Psi(x)\cos(2\pi\nu t)$

進行波の運動方程式

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

に代入すると

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{4\pi^2 \nu^2}{v^2} \Psi = 0$$

4πν/v をド・ブロイ波長により書き換え

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{2m[E - U(x)]}{\hbar^2} \Psi = 0 \quad (\hbar = \frac{h}{2\pi})$$

整理するとシュレージンガ - 方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + U\Psi = E\Psi$$

5

1電子の運動方程式

全電子の運動方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + U\Psi = E\Psi \Rightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U \right) \Psi = E\Psi \Rightarrow H\Psi = E\Psi$$

H: Hamiltonian. 運動エネルギー項とポテンシャルエネルギー項の和

1電子の運動方程式 (Hartree-Fock方程式)

全エネルギーが最低になるように分子軌道 y を決定する

$$Fy = \epsilon y$$

F: Fock演算子. 運動エネルギー項、ポテンシャルエネルギー項、および電子交換項の和

6

H₂分子の分子軌道

分子軌道を原子軌道の和で表現する (LCAO記法)

$$y = c_1 c_1 + c_2 c_2 \quad c_1, c_2: \text{係数. 決定すべき値. } \chi_1, \chi_2: 1s \text{ 原子軌道.}$$

Hartree-Fock方程式に代入して

$$c_1 F c_1 + c_2 F c_2 = \epsilon c_1 c_1 + \epsilon c_2 c_2$$

左から c₁* を乗じ全空間で積分する

$$c_1 F_{11} + c_2 F_{12} = \epsilon c_1 S_{11} + \epsilon c_2 S_{12}$$

$$F_{11} = \int c_1^* F c_1 dt \quad S_{11} = \int c_1^* c_1 dt$$

同様に、左から c₂* を乗じ全空間で積分する

$$c_1 F_{21} + c_2 F_{22} = \epsilon c_1 S_{21} + \epsilon c_2 S_{22}$$

なお、各原子軌道の自分自身の重なり積分は1である

$$S_{11} = S_{22} = 1$$

7

行列方程式

2変数連立一次方程式を行列表記する

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{21} & F_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

これを書き直して

$$\begin{pmatrix} F_{11} - \epsilon & F_{12} - \epsilon S_{12} \\ F_{21} - \epsilon S_{21} & F_{22} - \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

これは $A\mathbf{c} = \mathbf{0}$ の形式である

Aの逆行列 A⁻¹ が存在しているならば分子軌道は恒等的に零になる

$$A^{-1}A\mathbf{c} = A^{-1}\mathbf{0} \Rightarrow \mathbf{c} = \mathbf{0} \Rightarrow y = 0$$

意味のある分子軌道を得るには行列Aの逆行列 A⁻¹ が存在しない、つまり、Aの行列式|A|が零になっている必要がある。

$$|A| = 0$$

8

エネルギーの求値

行列式が零であることからεの値を決定することができる。

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \epsilon & F_{12} - \epsilon S_{12} \\ F_{21} - \epsilon S_{21} & F_{22} - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

水素分子の場合、 $F_{11}=F_{22}<0$, $F_{12}=F_{21}<0$, $1>S_{12}=S_{21}>0$ なので

$$e_1 = \frac{F_{11} + F_{12}}{1 + S_{12}}, \quad e_2 = \frac{F_{11} - F_{12}}{1 - S_{12}}$$

原子の時のエネルギー(- F_{11})よりも低いもの e_1 と高いもの e_2 が得られ、 $S_{12}>0$ なので e_1 の低下の度合よりも e_2 の上昇の度合の方が大きくなる。

9

分子軌道の決定

e_1 、あるいは、 e_2 を次式

$$c_1 F_{11} + c_2 F_{12} = \epsilon c_1 + \epsilon c_2 S_{12}$$

に代入すると次の関係を得る

$$c_1 = c_2 \quad \text{あるいは} \quad c_1 = -c_2$$

この関係式を分子軌道 y の規格化の式

$$\int y^* y dt = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S_{12} = 1$$

に代入すると係数の値を決定できる

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{12})}}$$

あるいは

$$c_1 = -c_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{12})}}$$

まとめると

$$e_1 = \frac{F_{11} + F_{12}}{1 + S_{12}} \quad y_1 = \frac{c_1 + c_2}{\sqrt{2(1 + S_{12})}}$$

$$e_2 = \frac{F_{11} - F_{12}}{1 - S_{12}} \quad y_2 = \frac{c_1 - c_2}{\sqrt{2(1 - S_{12})}}$$

10

拡張Huckel法

非経験的分子軌道法の計算

F_{11} 、 F_{12} および S_{12} を厳密に計算する。

拡張Huckel法の計算

S_{12} を厳密に計算する。

F_{11} はイオン化エネルギーに負号を付けたもので代用

F_{12} は次式で代用

$$F_{12} = K \frac{F_{11} + F_{22}}{2} S_{12} \quad K=1.75$$

R.Hoffmannは拡張Huckel法を用いた研究でノーベル賞!

11

演習問題

- 1 弦振動の運動方程式 $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{r}{T} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$ を導出しなさい。
- 2 進行波の方程式とド・ブロイ波長の式から $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + U\Psi = E\Psi$ を導出しなさい。
- 3 方程式 $\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{12} & F_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} 1 & S_{12} \\ S_{12} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$ を解いて、 e_1, e_2 を求めなさい。
- 4 前問で得られたエネルギー準位を描くと になり にはならないことを説明しなさい。

12