

変分法: 水素分子イオンの例

(5月22日のレジュメの文章を改変)

水素分子イオン H_2^+ に適用する。水素分子イオンは電子を1つしかもたない。波動関数 ϕ は、既知の水素原子の1s軌道 χ_A と χ_B の線形和で書く。(Ritzの変分法 大野P.78)

$$\phi = C_A \chi_A + C_B \chi_B$$

ただし、 $C_A C_B$ は未定係数。ハミルトン演算子 H は、

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} + \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

右辺第1項は運動量演算子、あとは原子核と電子のクーロン相互作用である。 r_A, r_B, R は電子と水素原子核A,Bの距離および核間距離。

各電子は、次の波動方程式をみたす。

$$\hat{h}\phi = \epsilon\phi$$

変分原理によれば、基底状態の ϕ を得るためには、 ϵ を最小化すれば良い。(大野 P.78)

ここで調節可能なパラメータは C_q なので、すべての C_q について、 $\frac{\partial \epsilon}{\partial C_q} = 0$ となる C_q を求めれば良い。そこで、微分を実行すると、

$$\sum_{j=1}^n (H_{ij} - \epsilon S_{ij}) c_j = 0 \quad (1)$$

という形の、2個の連立方程式が得られる。ただし、 H_{ij} と S_{ij} は次のような式を略したものである。

$$H_{ij} = \int \chi_i^* \hat{h} \chi_j dr,$$

$$S_{ij} = \int \chi_i^* \chi_j dr$$

H_{ij} と S_{ij} の意味はあとで説明する。

上の連立方程式が解を持つためには、下の永年方程式が成りたたなければいけない。

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \epsilon S_{11} & H_{12} - \epsilon S_{12} & \cdots & H_{1n} - \epsilon S_{1n} \\ H_{21} - \epsilon S_{21} & H_{22} - \epsilon S_{22} & \cdots & H_{2n} - \epsilon S_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{n1} - \epsilon S_{n1} & H_{n2} - \epsilon S_{n2} & \cdots & H_{nn} - \epsilon S_{nn} \end{vmatrix} = 0,$$

これを解くことで、エネルギー固有値、そして波動関数を求める。

- S_{ij} (重なり積分: i 番目の波動関数と j 番目の波動関数の重なり程度):
 $i \neq j$ の場合 S 、 $i=j$ の場合 1 とする。
 - H_{ij} :
 - $i=j$ の場合 (i 番目の原子核とのクーロン相互作用を表し、クーロン積分と呼ぶ。)
 $H_{ij} = \alpha$ とする。
 - $i \neq j$ の場合(共鳴積分と呼ぶ。)
 直接結合している原子間は β 、それ以外は 0 と近似する。
- すると、永年方程式は、次のようになる。

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

$$= \begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta - \epsilon S \\ \beta - \epsilon S & \alpha - \epsilon \end{vmatrix}$$

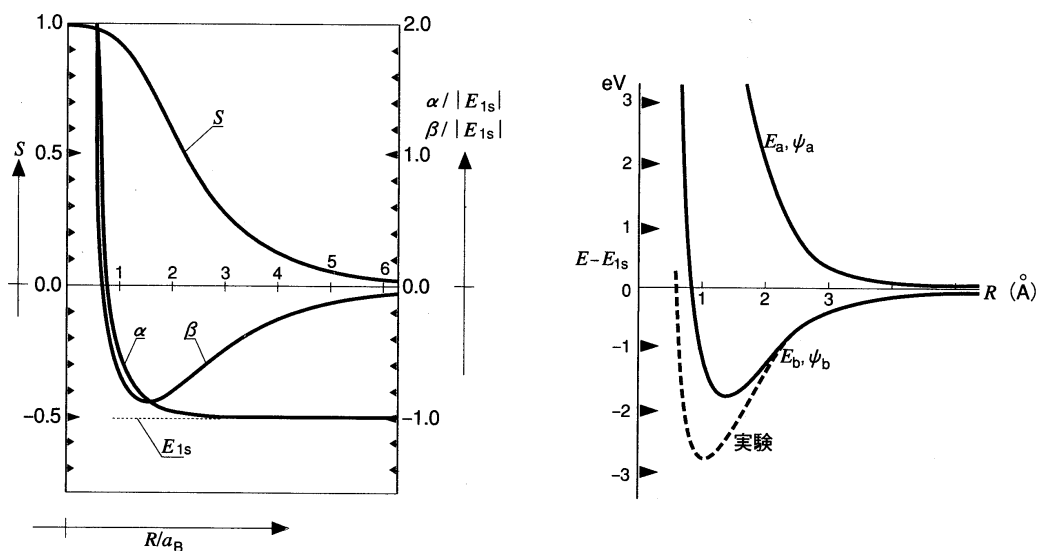
これを解くと、2つのエネルギー準位が得られる。(各自計算せよ)

$$\epsilon_A = \frac{\alpha - \beta}{1 - S},$$

$$\epsilon_B = \frac{\alpha + \beta}{1 + S},$$

S 、 α 、 β の符号に注意せよ。(α 、 β は負、 S は正で1より小さい)

ϵ_A について、もとの連立方程式(1)を解くと、係数 C_A 、 C_B が得られる。、 ϵ_B も同様。



(大野、「量子化学演習」、岩波書店 p.98より転載)

Hückel近似

Hückel近似自体は汎用的な計算手法だが、 π 電子系(共役二重結合系)でよく用いられ、院試にもよく採用されている。重なり積分 S を 0 で近似することで、さらに容易に解くことができる。

過去の問題 (変分・摂動関連のみ抜粋)

	基礎物理化学	専門物理化学	物理
平成8年度		問8 円周上の電子+摂動磁場 C	
平成9年度		問8 アリルラジカル ABC	
平成10年度	第2ページ[(CH) ₃ ⁻] Hückel B	問8 振動子の量子状態+摂動 AC 問9 時間依存のシュレディンガー方程式+摂動 ^D	
平成11年度		問8 アリルアニオン +Hückelと摂動 ^{BC} 水素原子 +摂動論 ^{AC}	
平成12年度			
平成13年度	第2ページ 箱の中の粒子、 摂動		
平成14年度		問6 ベンゼン 摂動論 ^{AC}	
平成15年度		問6 H ₂ ⁺ 変分法 ^E	
平成16年度	第2ページ エチレン Hückel 法 ^B		
平成17年度			
平成18年度		問6 アリルカチオン 摂動 +Huckel ^{ABC}	
平成19年度		問6 H ₃ Hückel ^B	問9 箱の中の粒子+摂動 ^C
平成20年度			
平成21年度		問6 ブタジエン、摂動 +Huckel ^{ABC}	

A 分子を単純なモデルで近似する(9,10,11,14,18)

B Hückel法により電子エネルギー順位を求める(9,10,11,16,18,19)

C 摂動によるエネルギー変化を求める(8,9,10,11,14,18,19)

D 摂動による波動関数の変化を求める(10)

E 変分法(15)

宿題第1問

直鎖状および環状の H_3 のエネルギー準位をHückel法により求めよ。クーロン積分、共鳴積分をそれぞれ α 、 β とし、異なる核の間の重なり積分は0とする。 H_3 、 H_3^+ 、 H_3^- はどちらの分子形状をとるか。

宿題第2問

以下の中で常磁性を示す分子を選べ。 Li_2 , B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2

課題第1問答案

F_2 は等核2原子分子なので、分子軌道のエネルギー準位は図のようになり、電子は π_p^* までの準位をすべて2電子ずつ専有する。 F_2^- になると、さらに反結合性軌道 σ_p^* に電子が入るため、結合性が減少し、核間距離が伸張し、伸縮振動数が低くなる。

課題第2問答案

シクロブタジエンは4つの炭素原子が共役二重結合で環状に連結する。

永年行列式は、

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

これを解くと、 $\epsilon_1 = \alpha + 2\beta$, $\epsilon_2 = \epsilon_3 = \alpha$, $\epsilon_4 = \alpha - 2\beta$, の4つの解(エネルギー準位)がえられる。

(1) π 軌道には4つの電子があり、一番下の軌道に2つ、2、3番目にそれぞれ1つずつ入る。 π 電子エネルギーは、 $2\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = 4\alpha + 4\beta$ 。

(2)規格化条件 $C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 = 1$ をみたす $C_1 \sim C_4$ を求める。 ϵ_1 に対応する、波動関数の係数は $C_1 = C_2 = C_3 = C_4 = 0.5$ 。 ϵ_2 と、 ϵ_3 の場合は、 $C_1 = C_2 = -C_3 = -C_4 = 0.5$ あるいは $C_1 = -C_2 = -C_3 = C_4 = 0.5$ 、 ϵ_4 の場合は $C_1 = -C_2 = C_3 = -C_4 = 0.5$ 。これらを π 電子密度の

式 $q_r = \sum_i n_i C_{ri} C_{ri}$ に代入すると、 $q_r = 1$ ($r=1..4$)が求まる。

(3) π 結合次数 $p_{rs} = \sum_i n_i C_{ri} C_{si}$ を求める。すべて結合は等価で0.5となる。

なお、シクロブタジエンは実際には不安定な物質である。一般に、HOMOが完全に占有されていない共役二重結合は反芳香族と呼ばれ、不安定である。

第1問 (A-1)[周回軌道上の波動関数] 半径Rの円周上を周回する電子の波動関数は、

$$\phi_m(\psi) = A \exp^{im\psi}$$

で表される。規格化定数Aを求め、 $m=1..4$ に対応する電子エネルギー準位を求めよ。

(類題: 平成8年度問題8、平成14年度問題6)

波動関数の規格化条件は以下のような式となる。

$$\int \phi_m^*(\psi) \phi_m(\psi) d\psi = 1$$

ただし ϕ^* は ϕ の複素共役で、 ψ の積分範囲はこの問題の場合円周角である。これを計算すると、¹

$$\int_0^{2\pi} A^2 = 1$$

つまり、 $A = 1/\sqrt{2\pi}$ が得られる。

電子は円周方向にしか動けないので、1次元のハミルトン関数が適用できる:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2M R^2} \frac{\partial^2}{\partial \psi^2} \end{aligned}$$

ただし電子質量をMとした。

これを使ってハミルトン関数の期待値を求めると、

$$\begin{aligned} E_m &= \int_0^{2\pi} \phi_m^*(\psi) \hat{H} \phi_m(\psi) d\psi \\ &= \frac{m^2 \hbar^2}{2MR^2} \end{aligned}$$

と求めることができる。なお、回転運動の量子数は $m=0$ からはじまることに注意。

¹ 複素数の指数の計算が不安なら、 $e^{ix} = \cos x + i \sin x$ としてから計算するとよい。

(A-2)シクロブタジエンの π 軌道にこのモデルをあてはめる。 π 電子は4つのCを通る円軌道上を周回するものとする。この時、基底状態からの最低電子励起エネルギーに対応する光吸収の波長を求めなさい。ただし、シクロブタジエンのC-C間距離は150 pmとする。

(類題: 平成14年度問題6、平成9年度問題8、平成18年度問題6)

$m=0$ の準位は1つ、 $m=\pm 1$ の準位は縮重している。 π 軌道の電子4つは2つが最低準位 $m=0$ に入り、残り2つはHund則により2つの縮重した軌道に1つずつ入る。もう一つ上の準位はずっと離れている(この計算の場合、準位の間隔は上に行くほど広がる)ので、最低電子励起エネルギーは最低準位 $m=0$ にある電子を $m=1$ 準位に励起するエネルギーに相当する。 $m=0$ と $m=1$ の準位の間隔は

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2MR^2}$$

であり、これから励起光の波長 λ は、 $\lambda = hc/\Delta E$ で求められる。C-C間距離が150 pmなので、周回軌道の半径はおおよそ106 pm、これを R に代入すると $\lambda = 366 \text{ nm}$ が得られる。

(A-3)[分子軌道] Huckel近似を用いて、同じシクロブタジエン分子の永年方程式とその解を求め、 π 軌道の軌道エネルギーを第4番目の軌道まで計算しなさい。ただし、クーロン積分 α 、共鳴積分 β 、4つのC原子のp軌道の波動関数 $\chi_1 \sim \chi_4$ を用い、導出過程を示しなさい。エネルギー準位図を描き、基底状態での電子配置を推定しなさい。

(類題: 平成16年度基礎物理化学ほか多数)

オーソドックスなHuckel法の問題。シクロブタジエンの π 軌道の波動関数 ϕ が、4つの4原子の p_z 軌道の波動関数 $\chi_1 \sim \chi_4$ の線形結合で近似できると考える。

$$\phi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + c_3\chi_3 + c_4\chi_4$$

ハミルトン関数の期待値 $E[\phi] = \int \phi^* \hat{H} \phi dv / \int \phi^* \phi dv$ が最小になるように、未定係数 $c_1 \sim c_4$ を決める。 E を c で微分し極小になるなら $\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0$ ($i=1..4$)という4つの連立方程式が成り立つ。書き下すと、

$$(H_{11} - \epsilon S_{11})c_1 + (H_{12} - \epsilon S_{12})c_2 + (H_{13} - \epsilon S_{13})c_3 + (H_{14} - \epsilon S_{14})c_4 = 0,$$

$$(H_{21} - \epsilon S_{21})c_1 + (H_{22} - \epsilon S_{22})c_2 + (H_{23} - \epsilon S_{23})c_3 + (H_{24} - \epsilon S_{24})c_4 = 0,$$

$$(H_{31} - \epsilon S_{31})c_1 + (H_{32} - \epsilon S_{32})c_2 + (H_{33} - \epsilon S_{33})c_3 + (H_{34} - \epsilon S_{34})c_4 = 0,$$

$$(H_{41} - \epsilon S_{41})c_1 + (H_{42} - \epsilon S_{42})c_2 + (H_{43} - \epsilon S_{43})c_3 + (H_{44} - \epsilon S_{44})c_4 = 0,$$

ただし、

$$H_{ij} = \int \chi_i^* \hat{h} \chi_j dr,$$

$$S_{ij} = \int \chi_i^* \chi_j dr$$

題意より、 $H_{ii} = \alpha$ 、 $H_{ij} = \beta$ ($i \neq j$ で i と j が結合している場合)とし、単純Huckel近似により $S_{ij} = 1$ ($i=j$)、 $=0$ ($i \neq j$)とする。

これらの連立方程式が意味のある解を持つためには、次の永年方程式が成りたたなければならない。

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \epsilon S_{11} & H_{12} - \epsilon S_{12} & H_{13} - \epsilon S_{13} & H_{14} - \epsilon S_{14} \\ H_{21} - \epsilon S_{21} & H_{22} - \epsilon S_{22} & H_{23} - \epsilon S_{23} & H_{24} - \epsilon S_{24} \\ H_{31} - \epsilon S_{31} & H_{32} - \epsilon S_{32} & H_{33} - \epsilon S_{33} & H_{34} - \epsilon S_{34} \\ H_{41} - \epsilon S_{41} & H_{42} - \epsilon S_{42} & H_{43} - \epsilon S_{43} & H_{44} - \epsilon S_{44} \end{vmatrix} = 0,$$

永年方程式は α と β を使うと次のように簡単に書ける。

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

これを解くと、 $\epsilon_1 = \alpha + 2\beta$ 、 $\epsilon_2 = \epsilon_3 = \alpha$ 、 $\epsilon_4 = \alpha - 2\beta$ 、の4つの解(エネルギー準位)がえられる。4つの π 電子は、1番の軌道に2つ、2、3番の縮退した軌道にそれぞれ1つずつ入る。

第2問 (B)[摂動論] 大野のP.75例題3.2で、摂動が小さい場合(摂動論による方法)と大きい場合(波動関数をあらわに解く方法)について解け。

(類題: 平成13年度基礎物理化学、平成18年度問題6、平成10年度問題8など)

摂動が小さい場合: この問題の場合、摂動外場が井戸の中心に対して奇関数なので、解は自明だが、一応手順を踏んで計算を行う。一次の摂動では、準位 n のエネルギーは、摂動外場 H' により $E_n^{(1)}$ だけ変化する。

$$E_n^{(1)} = H'_{nn} = \int \phi_n^{(0)*} \hat{H}' \phi_n^{(0)} dx$$

これを計算すると、すべての n に対し、 $E_n^{(1)} = a/2$ が得られる。

摂動が大きい場合には、高次の摂動項まで入れて計算するという手もあるが、別の方法として、左半分(摂動なし)と右半分(摂動大)に別々の波動関数を仮定し、左右の波動関数が連続するという条件や、両端で0に収束する等の境界条件を入れこむことにより、解を導く方法が考えられる。(ただし、試してみましたが一般解を得るには至りませんでした。)

課題第1問

14.11† J.G. Dojahn, E.C.M. Chen, and W.E. Wentworth (*J. Phys. Chem.* **100**, 9649 (1996)) characterized the potential energy curves of homonuclear diatomic halogen molecules and molecular anions. Among the properties they report are the equilibrium internuclear distance R_e , the vibrational wavenumber, $\tilde{\nu}$, and the dissociation energy, D_e :

Species	r_e/pm	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	D_e/eV
F_2	1.411	916.6	1.60
F_2^-	1.900	450.0	1.31

Rationalize these data in terms of molecular orbital configurations.

課題第2問

シクロブタジエンについて、Hückel法を用いて電子エネルギー準位 ϵ を求め、各準位の π 電子の個数を求めよ。また、次の量を求めよ。ただし、隣接原子間の重なり積分は0、クーロン積分、共鳴積分をそれぞれ α 、 β (<0) とする。

$$(1) \pi \text{ 電子エネルギー} \quad E_\pi = \sum_i n_i \epsilon_i$$

$$(2) \pi \text{ 電子密度} \quad q_r = \sum_i n_i C_{ri} C_{ri}$$

$$(3) \pi \text{ 結合次数} \quad p_{rs} = \sum_i n_i C_{ri} C_{si}$$

ここで、 n_i は i 番目の分子軌道の電子占有数、 r と s は r 番目、 s 番目の炭素原子を表す。