

原子構造と化学結合

<http://www1.doshisha.ac.jp/~bukka/qc.html>

目 次

1. 水素原子の電子軌道	107
2. 水素類似原子イオン	116
3. ヘリウム原子の基底状態 ~ その 1 ~ 摂動法	119
4. ヘリウム原子の基底状態 ~ その 2 ~ 変分法	126
5. オービタル近似と電子スピン	132
6. 多電子原子の構造 :	136
7. 水素分子 ~ その 1 ~ 原子価結合法	140
8. 水素分子イオン	146
9. 水素分子 ~ その 2 ~ 分子軌道法	150
10. 二原子分子	153
11. 多原子分子	157
12. 共役 π 電子系 ~ 単純 Hückel 法 ~	159
13. 分子間力	163
A-1. Laguerre 陪多項式	165
A-2. Hermite 演算子	167
A-3. 二電子積分	170
A-4. 縮退のある場合の摂動論	172
A-5. 行列式の計算	173
A-6. 磁場効果	175
A-7. 多電子系に対する近似法	179

参考書

- 物理化学 III であげた参考書
- 量子化学関係
 - 原田義也 「量子化学」 裳華房
 - 大岩正芳 「初等量子化学」 化学同人
 - 米沢・永田他 「量子化学入門」(上・下・演習) 化学同人
 - 大野公一 「量子物理化学」 東京大学出版会
 - 清水 澄 「量子化学概論」 (物理化学研究室にて販売)
 - Streitwieser, "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists," Wiley
- 古 典
 - クールソン (関 他訳) 「化学結合論」 岩波書店
 - Eyring, Walter, and Kimball, "Quantum Chemistry," Wiley

1 水素原子の電子軌道

水素は陽子一つと電子一つのみからなるもっとも単純な原子である。水素原子中の電子の運動に対する Schrödinger 方程式については、厳密解が知られており、原子の電子構造を考える上での基礎になっている。

1.1 Coulomb 力

位置 $\mathbf{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$ に点電荷 q_1 、位置 $\mathbf{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$ に点電荷 q_2 がある。このとき、 q_2 から q_1 にはたらく力 \mathbf{F}_{12} は次のように与えられる。

$$(1.1) \quad \mathbf{F}_{12} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}^2} \frac{\mathbf{r}_{12}}{r_{12}}$$

$$(1.2) \quad \mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \begin{pmatrix} x_1 - x_2 \\ y_1 - y_2 \\ z_1 - z_2 \end{pmatrix}$$

$$(1.3) \quad r_{12} = |\mathbf{r}_{12}| = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$$

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率と呼ばれる定数であり、 \mathbf{r}_{12}/r_{12} は力の方向を表す単位ベクトルである。一方、 q_1 から q_2 にはたらく力 \mathbf{F}_{21} は次のように与えられる。

$$(1.4) \quad \mathbf{F}_{21} = -\mathbf{F}_{12}$$

このとき、二つの点電荷の相互作用によって生じるポテンシャルエネルギー $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ は、 $r_{12} = \infty$ の場合を基準点（ゼロ）に選ぶと、次のように距離 r_{12} のみの関数として与えられる。

$$(1.5) \quad V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} = V(r_{12})$$

水素原子の電子軌道を考察する場合には、位置 $\mathbf{r} = (x, y, z)$ に電荷 $-e$ の電子があり、座標原点に電荷 $+e$ の電子核があると考えると便利である。

このとき、電子にはたらく力 \mathbf{F} は次の通りである。

$$(1.6) \quad \mathbf{F} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \frac{\mathbf{r}}{r}$$

$$(1.7) \quad r = |\mathbf{r}| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

静電相互作用のポテンシャルエネルギー $V(r)$ は次の通りである。

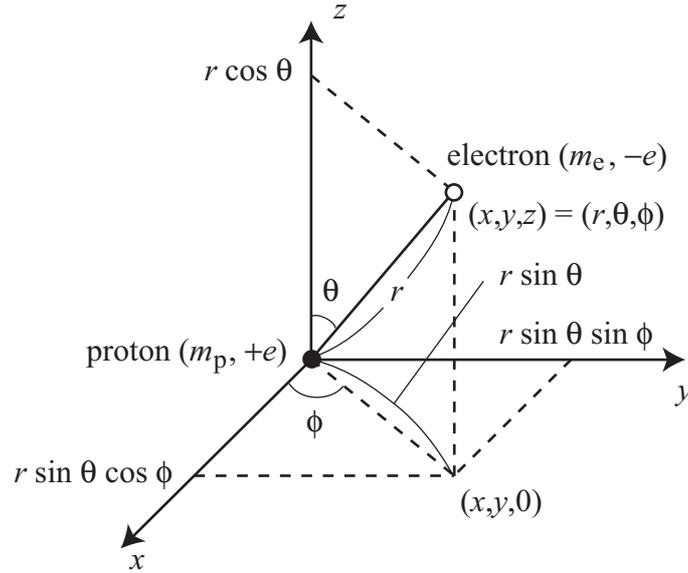
$$(1.8) \quad V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

1.2 水素原子に対する Schrödinger 方程式

水素原子は質量 m_p 、電荷 $+e$ の原子核（陽子）一個と、質量 m_e 、電荷 $-e$ の電子一個からなる。陽子と電子の二体運動を重心運動部分と相対運動部分とに分離し、相対運動部分のみを考えることで電子軌道を考察できる。

相対運動は、陽子を原点に固定し、電子の質量を換算質量 μ であるとしたときの電子の運動であると見なして差し支えない。

$$(1.9) \quad \mu = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e}$$



Schrödinger 方程式

$$(1.10) \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(x, y, z) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)$$

ただし, Coulomb ポテンシャルは陽子と電子の距離 r で決まり, r とデカルト座標 (x, y, z) は単純な関係にない, 球座標 (r, θ, ϕ) を用いる方が便利である。

$$(1.11) \quad x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$(1.12) \quad y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$(1.13) \quad z = r \cos \theta$$

Schrödinger 方程式の極座標表示 (ただし $\Psi(r, \theta, \phi)$ を単に Ψ と表記した)。

$$(1.14) \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi = E\Psi$$

書き直す。

$$(1.15) \quad \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0$$

1.3 変数分離

波動関数 Ψ を動径部分 $R(r)$ と角度部分 $Y(\theta, \phi)$ に分離する。

$$(1.16) \quad \Psi = \Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) = RY$$

$$(1.17) \quad \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = -\frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right]$$

左辺は r のみ, 右辺は θ, ϕ のみの関数なので, 両辺は定数 λ に等しいはずである。

$$(1.18) \quad \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \left[\frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \lambda \right] R = 0$$

$$(1.19) \quad \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + \lambda Y = 0$$

1.4 角度部分の波動関数

角度部分の Schrödinger 方程式は、二原子分子の回転運動に対する方程式と全く同じである。したがって答えも同じでなければならない（物理化学 III 参照）。

$$(1.20) \quad Y_{l,m_\ell}(\theta, \phi) = (-1)^{(m_\ell+|m_\ell|)/2} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m_\ell|)!}{(l+|m_\ell|)!}} P_l^{|m_\ell|}(\cos\theta) e^{im_\ell\phi}$$

$$(1.21) \quad P_l^{|m_\ell|}(z) = (1-z^2)^{|m_\ell|/2} \frac{d^{|m_\ell|} P_l^0(z)}{dz^{|m_\ell|}}$$

ただし

$$(1.22) \quad z = \cos\theta$$

$$(1.23) \quad P_l^0 = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dz^l} (z^2 - 1)^l$$

$l (= 0, 1, 2, \dots)$ は方位量子数と呼ばれ、電子の軌道角運動量の二乗 L^2 に関係している。

$$(1.24) \quad L^2 = \hbar^2 \lambda = \hbar^2 l(l+1)$$

$m_\ell (-l \leq m_\ell \leq l)$ は磁気量子数と呼ばれ、電子の軌道角運動量の z 成分 L_z に関係している。

$$(1.25) \quad L_z = \hbar m_\ell$$

1.5 動径部分の波動関数

動径部分の波動関数は次のように与えられる（補足 A-1 参照）。

$$(1.26) \quad R_{n,l}(r) = -\sqrt{\frac{4Z^3(n-l-1)!}{a_0^3 n^4 [(n+l)!]^3}} \rho^l e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

$$(1.27) \quad \rho = \frac{2r}{na_0}$$

$$(1.28) \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}$$

$L_k^s(\rho)$ は Laguerre の陪多項式と呼ばれ、次式で与えられる。

$$(1.29) \quad L_k^s(\rho) = \frac{d^s}{d\rho^s} L_k(\rho)$$

$$(1.30) \quad L_k = e^\rho \frac{d^k}{d\rho^k} (\rho^k e^{-\rho})$$

$n (= 1, 2, \dots)$ は主量子数と呼ばれ、電子のエネルギー準位 E_n に関係している。

$$(1.31) \quad E_n = -\frac{w_0}{n^2}$$

$$(1.32) \quad w_0 = \frac{\mu}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2$$

方位量子数 l は $0 \leq l \leq n-1$ の間の値しかとることができない。

1.6 量子数と軌道

主量子数	$n = 1, 2, 3, \dots$
方位量子数	$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$
磁気量子数	$m_\ell = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$
軌道 s 軌道	$l = 0$
p 軌道	$l = 1$
d 軌道	$l = 2$
...	
記号	$1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s, \dots$

1.7 電子の分布

位置 (r, θ, ϕ) 近傍の微小体積 $d\tau = dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$ の中に電子を見いだす確率を $P(r, \theta, \phi) d\tau$ として (確率密度 $P(r, \theta, \phi)$ に体積 $d\tau$ をかければ確率がでる), 確率密度 $P(r, \theta, \phi)$ は次のように与えられる。

$$(1.33) \quad P(r, \theta, \phi) = |\Psi_{n,l,m_\ell}(r, \theta, \phi)|^2$$

方向に関わりなく, 原子核から $r \sim r + dr$ の間の距離に電子を見いだす確率を $P_r(r) dr$ として

$$(1.34) \quad P_r(r) dr = r^2 \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \sin \theta |\Psi_{n,l,m_\ell}(r, \theta, \phi)|^2 d\theta d\phi dr$$

もしも $l = 0, m = 0$ (s 軌道) なら, $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$ は θ, ϕ に依存しない球対称な関数 $\Psi(r)$ である。そのとき

$$(1.35) \quad P_r(r) dr = 4\pi r^2 |\Psi(r)|^2 dr$$

ここで, $4\pi r^2$ は半径 r の球の表面積, $4\pi r^2 dr$ は内径 r 厚さ dr の非常に薄い球殻の体積である。

1.8 期待値の計算

物理量 A の演算子を \hat{A} とすると A の平均 $\langle A \rangle$ は

$$(1.36) \quad \langle A \rangle = \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi r^2 \sin \theta \Psi_{n,l,m_\ell}^*(r, \theta, \phi) \hat{A} \Psi_{n,l,m_\ell}(r, \theta, \phi)$$

陽子と電子の距離の期待値 $\langle r \rangle$

$$(1.37) \quad \begin{aligned} \langle r \rangle &= \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi r^2 \sin \theta \Psi_{n,l,m_\ell}^*(r, \theta, \phi) \hat{r} \Psi_{n,l,m_\ell}(r, \theta, \phi) \\ &= \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi r^2 \sin \theta \Psi_{n,l,m_\ell}^*(r, \theta, \phi) r \Psi_{n,l,m_\ell}(r, \theta, \phi) \\ &= \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi r^3 \sin \theta |\Psi_{n,l,m_\ell}(r, \theta, \phi)|^2 \end{aligned}$$

電子の運動エネルギーの期待値 $\langle K \rangle$

$$(1.38) \quad \begin{aligned} \langle K \rangle &= \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi r^2 \sin \theta \Psi_{n,l,m_\ell}^*(r, \theta, \phi) \hat{K} \Psi_{n,l,m_\ell}(r, \theta, \phi) \\ &= \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi r^2 \sin \theta \Psi_{n,l,m_\ell}^*(r, \theta, \phi) \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi_{n,l,m_\ell}(r, \theta, \phi) \right) \end{aligned}$$

ポテンシャルエネルギーの期待値 $\langle V \rangle$

$$(1.39) \quad \begin{aligned} \langle V \rangle &= \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi r^2 \sin\theta \Psi_{n,l,m_\ell}^*(r,\theta,\phi) \hat{V} \Psi_{n,l,m_\ell}(r,\theta,\phi) \\ &= \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi r^2 \sin\theta \Psi_{n,l,m_\ell}^*(r,\theta,\phi) \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi_{n,l,m_\ell}(r,\theta,\phi) \right) \end{aligned}$$

1.9 s 軌道

$l = 0$ の場合

$$(1.40) \quad Y_{0,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

波動関数は角度に依存しない。したがって、軌道は球対称である。

下の図は、波動関数の角度部分のみに関する図である。



1.9.1 1s 軌道

1s 軌道の波動関数

$$(1.41) \quad \Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

基底状態では 1s 軌道に 1 個の電子が入っている。

基底状態における電子と陽子の平均距離

$$(1.42) \quad \langle r \rangle = \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi r^2 \sin\theta \Psi_{1s}^*(r,\theta,\phi) r \Psi_{1s}(r,\theta,\phi)$$

$$(1.43) \quad = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-2r/a_0} dr = \frac{3}{2} a_0$$

ところで、

$$(1.44) \quad P_r(r) = 4\pi r^2 \Psi_{1s}^2 = \frac{4r^2}{a_0^3} e^{-2r/a_0}$$

$$(1.45) \quad \frac{dP_r(r)}{dr} = \frac{8r(a_0 - r)}{a_0^4} e^{-2r/a_0} = 0$$

より、電子の存在確率が最も高い距離は $r = a_0$

1.9.2 2s 軌道

2s 軌道の波動関数

$$(1.46) \quad \Psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$$

2s 軌道には 1s 軌道になかった節がある。つまり $r = 2a_0$ のところで波動関数がゼロになる。

ns 軌道には $(n - 1)$ 個の節がある

1.10 p 軌道

$l = 1$ では、 $R_{n,1}$ が共通であるような 3 つの波動関数が考えられる。

$$(1.47) \quad Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$(1.48) \quad Y_{1,+1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{+i\phi}$$

$$(1.49) \quad Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi}$$

エネルギーが等しい 3 つの軌道からなる。角運動量の z 成分が異なる。

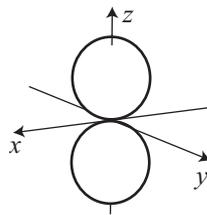
2p 軌道の波動関数

$$(1.50) \quad \Psi_{2p0} = \frac{r}{4\sqrt{2\pi a_0^5}} e^{-r/2a_0} \cos \theta$$

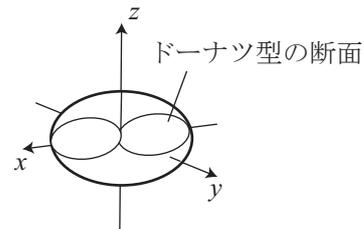
$$(1.51) \quad \Psi_{2p+} = \frac{r}{8\sqrt{\pi a_0^5}} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{+i\phi}$$

$$(1.52) \quad \Psi_{2p-} = \frac{r}{8\sqrt{\pi a_0^5}} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{-i\phi}$$

p_0 は z にダンベルを突き刺した形。 p_{\pm} は z 軸の周りのドーナツで、右回りと左回り。



$p_0 (m_\ell = 0)$



$p_{\pm} (m_\ell = \pm 1)$

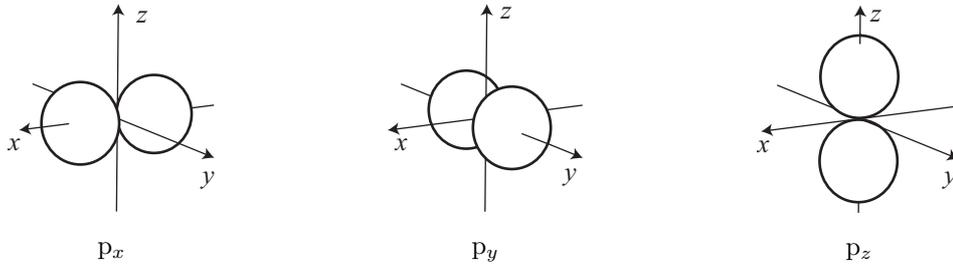
上に書いた形は、化学で通常用いる p 軌道の形と異なる。これは、p 軌道が 3 重に縮退していることと関係がある。 N 重に縮退している軌道の波動関数は、一次独立で互いに直交している N 個の関数である。ところで、その N 個の関数の線形結合でできた関数は全て着目しているハミルトニアン固有関数であり、同じエネルギー固有値を持っている。これは、一次独立で互いに直交している N 個の関数の組み合わせが無数に考えられることを意味している。つまり、縮退した単位の波動関数には、数学的に複数の表現があり、どれも同等の意味を持っている（どれが正しいとか、どれが誤りということはない）。ただし、ある関数の「組み合わせ」を使うということが重要。水素原子の 2p 軌道の場合、式 (1.50) ~ (1.52) の組み合わせが一つの可能性である。この組み合わせは、量子数 n, l, m の決め方から自然に導かれる。しかし、複素関数なので絵画的なイメージが描きにくく、化学結合の幾何学的な説明に用いるのには不便である。そこで、次のような関数を定義する。

$$(1.53) \quad \Psi_{2px} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{2p+} + \Psi_{2p-}) = \frac{r}{4\sqrt{2\pi a_0^5}} e^{-r/2a_0} \sin \theta \cos \phi$$

$$(1.54) \quad \Psi_{2py} = \frac{-i}{\sqrt{2}} (\Psi_{2p+} - \Psi_{2p-}) = \frac{r}{4\sqrt{2\pi a_0^5}} e^{-r/2a_0} \sin \theta \sin \phi$$

$$(1.55) \quad \Psi_{2pz} = \Psi_{2p0} = \frac{r}{4\sqrt{2\pi a_0^5}} e^{-r/2a_0} \cos \theta$$

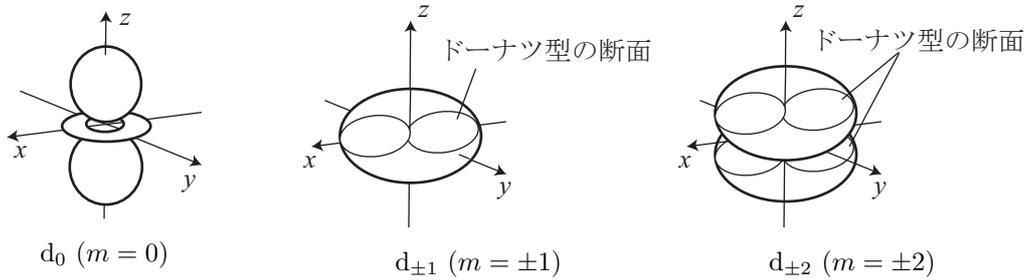
式 (1.53) ~ (1.55) の組み合わせが、化学でなじみ深い $2p_x, 2p_y, 2p_z$ の表現である。



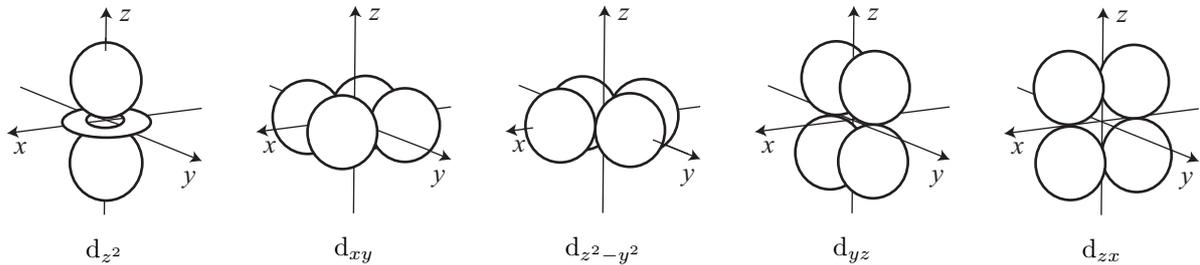
式 (1.50) ~ (1.52) または式 (1.53) ~ (1.55) のどちらの表現を用いても 2p 軌道には原点に節があることがわかる。

1.11 d 軌道

これにも 2 つの考え方がある
角運動量の z 成分による分類



軌道の形による分類



演習問題

- 1-1. 陽子 1 つと電子 1 つからなる系について。
 - (1) 全体の Schrödinger 方程式をかけ。
 - (2) 重心運動と相対運動の部分に分離せよ。
 - (3) 相対運動の部分を実座標で表せ。
- 1-2. R_{10} と R_{31} とが実際に水素原子の波動関数に対する Schrödinger 方程式の動径部分を満足することを示せ。
- 1-3. 水素と重水素で基底状態エネルギーは何 cm^{-1} 違うか。
- 1-4. 水素原子の $n = 1$ の状態について。
 - (1) 電子が Bohr 半径以内にいる確率を計算せよ。また Bohr 半径の 2 倍以内の場合も計算せよ。
 - (2) その距離以内に電子を見いだす確率が 90 % であるような距離を計算せよ。
- 1-5. 水素原子の主量子数 n が 1 から 3 までの全ての定常状態について。
 - (1) 波動関数を書き下せ。

- (2) エネルギー、角運動量の絶対値、角運動量の z 成分を書け。
 (3) ポテンシャルエネルギーの期待値を計算せよ。
 (4) 運動エネルギーとポテンシャルエネルギーとの間にはどのような関係があるか。これは、量子力学的ヴィリアル定理の一例である。

1-6. 次のような三次元ポテンシャル中の質量 m の粒子の運動について。

$$(1.56) \quad V(r) = \begin{cases} 0 & \text{at } r < a \\ \infty & \text{at } r \geq a \end{cases}$$

- (1) Schrödinger 方程式を書け。
 (2) 変数分離して波動関数とエネルギー準位を求めよ。 $P(r) = rR(r)$ を使え。
- 1-7. 陽子と電子が三次元空間ではなく二次元平面上のみを運動するとした場合について。
 (1) Schrödinger 方程式を書け。
 (2) 変数分離して波動関数とエネルギー準位を求めよ。
 (3) 平面上の軌道のみを電子が運動する Bohr モデルの妥当性について考察せよ。
- 1-8. 互いに直交している二つの規格化された波動関数 $\phi(x)$ と $\psi(x)$ がある。どちらも同じハミルトニアン \hat{H} の固有関数であり、エネルギー固有値は E で等しい。また、 $\Phi(x) = A[\phi(x) + \psi(x)]$ 及び $\Psi(x) = B[\phi(x) - \psi(x)]$ であるとする。ただし、 A, B は定数である。
 (1) $\phi(x)$ と $\psi(x)$ とがそれぞれ規格化されているとはどういう意味か。式で表せ。
 (2) $\phi(x)$ と $\psi(x)$ が直交しているとはどういう意味か。式で表せ。
 (3) $\phi(x)$ と $\psi(x)$ とがそれぞれハミルトニアン \hat{H} の固有関数であり、エネルギー固有値が E であるとはどういう意味か。式で表せ。
 (4) $\Phi(x)$ と $\Psi(x)$ がどちらも \hat{H} の固有関数であり、エネルギー固有値が E であることを示せ。
 (5) $\Phi(x)$ と $\Psi(x)$ とが直交していることを示せ。
 (6) $\Phi(x)$ と $\Psi(x)$ とがそれぞれ規格化されているとして A, B を求めよ。
- 1-9. 横軸に陽子からの距離 r をとって、 $1s, 2s, 3s$ 軌道の波動関数をグラフに表せ。
- 1-10. 水素原子の p 軌道の波動関数について。
 (1) $p_+, p_-, p_0, p_x, p_y, p_z$ のうち直交している組み合わせはどれか。
 (2) $p_+, p_-, p_0, p_x, p_y, p_z$ の角運動量 z 成分の期待値を求めよ。
- 1-11. $2p_z$ 軌道で電子を見いだす確率が最も高いのはどの位置か。
- 1-12. $1s, 2s, 3s, 2p_z$ の各軌道について、原子核の位置における電子の存在確率密度を計算せよ。
- 1-13. $3s, 3p_z$ の各軌道について、波動関数がゼロになる位置（節）を求めよ。
- 1-14. $1s, 2s$ の各軌道について、半径 r から $r + dr$ の球殻内に電子を見いだす確率が最も大きくなる r を求めよ。
- 1-15. 水素原子について。
 (1) $n = 1$ の場合に r, r^2, r^{-1} の期待値を計算せよ。
 (2) $n = 2, l = 0$ の場合に r, r^2, r^{-1} の期待値を計算せよ。
- 1-16. 水素原子中の電子の位置の期待値について。
 (1) $2p_+, 2p_0, 2p_-$ 軌道について r の期待値を計算せよ。
 (2) p 軌道の r の期待値について次の式を導け。
- $$(1.57) \quad \langle r_{nl} \rangle = \frac{a_0}{2} [3n^2 - l(l+1)]$$
- (3) p 軌道の r の分散の期待値を表す式を導け。
- 1-17. 水素原子中の電子の運動量の動径成分の演算子は次のように与えられる。

$$(1.58) \quad \hat{p}_r = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right)$$

1s, 2s, 3s, 2p_z の各軌道について, p_r と p_r^2 の期待値を計算せよ。

1-18. 1s, 2s, 3s, 2p_z の各軌道について, 陽子と電子の間に働く力の期待値を計算せよ。

1-19. 光吸収による電子遷移について, 遷移モーメント \vec{R} の x 成分は次のように与えられる。

$$(1.59) \quad R_x = \int \Psi^*(n, l, m_\ell) \mu_x \Psi(n', l', m'_\ell) d\tau = -e \int \Psi^*(n, l, m_\ell) x \Psi(n', l', m'_\ell) r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$$

μ_x は双極子モーメント μ の x 成分, e は電気素量である。 y, z 成分も同様に書ける。分子の場合には回転振動準位も関係するが, ここでは考えないことにする。

(1) 水素原子のエネルギー準位から Rydberg 定数を計算せよ。

(2) 1s \rightarrow 2s の遷移は許されるか。ただし $\vec{R} = 0$ の遷移は許されない。

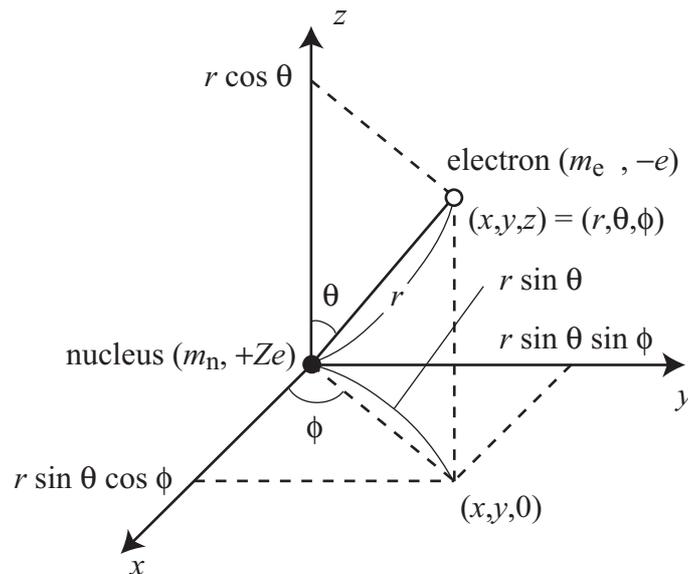
(3) 1s \rightarrow 2p_x の遷移は許されるか。

2 水素類似原子イオン

原子核 1 つ，電子 1 つからなる水素類似原子イオンは，水素原子と同様の取り扱いでエネルギー準位と波動関数を厳密に求めることができる。

2.1 水素類似原子イオン

He^+ , Li^{2+} 等は，水素原子と比較すると原子核の電荷が異なるだけで構成は同じであるため，水素類似原子（イオン）と呼ばれている。



原子核の質量を m_n ，電荷を $+Ze$ ，電子の質量を m_e ，電荷を $-e$ とする。

Schrödinger 方程式の極座標表示（ただし $\Psi(r, \theta, \phi)$ を単に Ψ と表記した）。

$$(2.1) \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} \right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi = E\Psi$$

$$(2.2) \quad \mu = \frac{m_n m_e}{m_n + m_e}$$

水素原子の場合と同様の方法で厳密に解くことができる。

$$(2.3) \quad \Psi = \Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$$

角度部分の波動関数（水素原子の場合と同じ）

$$(2.4) \quad Y_{l, m_\ell}(\theta, \phi) = (-1)^{(m_\ell + |m_\ell|)/2} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m_\ell|)!}{(l+|m_\ell|)!}} P_l^{|m_\ell|}(\cos \theta) e^{im_\ell \phi}$$

$$(2.5) \quad P_l^{|m_\ell|}(z) = (1-z^2)^{|m_\ell|/2} \frac{d^{|m_\ell|} P_l^0(z)}{dz^{|m_\ell|}}$$

$$(2.6) \quad P_l^0 = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dz^l} (z^2 - 1)^l$$

$$(2.7) \quad z = \cos \theta$$

動径部分の波動関数（水素原子の場合と係数が異なる）

$$(2.8) \quad R_{n,l}(r) = -\sqrt{\frac{4Z^3(n-l-1)!}{a_0^3 n^4 [(n+l)!]^3}} \rho^l e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

$$(2.9) \quad L_k^s(\rho) = \frac{d^s}{d\rho^s} L_k(\rho)$$

$$(2.10) \quad L_k = e^\rho \frac{d^k}{d\rho^k} (\rho^k e^{-\rho})$$

$$(2.11) \quad \rho = \frac{2Zr}{na_0}$$

$$(2.12) \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}$$

エネルギー準位

$$(2.13) \quad E_n = -\frac{Z^2}{n^2} w_0$$

$$(2.14) \quad w_0 = \frac{\mu}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2$$

2.2 原子単位 atomic unit (au)

次のように置いて得られる単位系を原子単位という。

$$(2.15) \quad m_e = 1$$

$$(2.16) \quad \hbar = 1$$

$$(2.17) \quad \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$$

長さの単位 bohr ($\mu \simeq m_e$ と見なした水素原子の Bohr 半径 a_0)

$$(2.18) \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 5.292 \times 10^{-11} \text{ m}$$

エネルギーの単位 hartree ($\mu \simeq m_e$ と見なした水素原子基底状態エネルギー w_0 の 2 倍)

$$(2.19) \quad \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} = 2|w_0| = 4.360 \times 10^{-18} \text{ J} = 27.21 \text{ eV}$$

水素類似イオンの核の電荷数が Z で $\mu \simeq m_e$ と見なしたとき、ハミルトニアン \hat{H} と基底状態波動関数 Ψ_{1s} , 基底状態エネルギー W は au で次のように書ける。

$$(2.20) \quad \hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r}$$

$$(2.21) \quad \Psi_{1s} = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr}$$

$$(2.22) \quad W = -\frac{Z^2}{2}$$

演習問題

2-1. ポジトロニウムは電子と陽電子とからなる。陽電子の質量は電子と等しく、電荷の絶対値は電子と等しいが符号は反対である。

- (1) 換算質量を計算せよ。
- (2) Bohr 半径に相当する半径を計算せよ。
- (3) 基底状態エネルギーを計算せよ。
- (4) $n = 2$ の軌道から $n = 1$ の軌道への遷移に伴って放出される電磁波の波長を計算せよ。

3 ヘリウム原子の基底状態 ～ その 1 ～ 摂動法

ヘリウム原子には 2 個の電子があり、電子間に反発力が働く。この場合は Schrödinger 方程式が変数分離不可能であり、厳密解は知られていない。厳密に解けない問題に対しては種々の近似法が考案されている。この節ではよく用いられる近似法の一つである摂動法について述べる。

3.1 ヘリウム原子中の電子に対する Schrödinger 方程式

一般的に原子核の電荷数が Z で電子が 2 つある系について

$$(3.1) \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right) \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

ただし

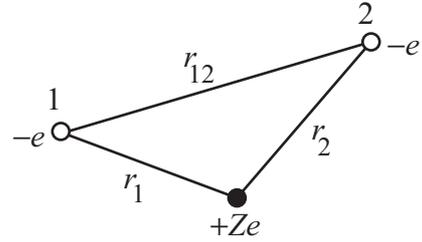
$$(3.2) \quad \nabla_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}$$

$$(3.3) \quad \nabla_2^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}$$

$$(3.4) \quad r_1 = \sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2}$$

$$(3.5) \quad r_2 = \sqrt{x_2^2 + y_2^2 + z_2^2}$$

$$(3.6) \quad r_{12} = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$$



原子単位で書くと

$$(3.7) \quad \left[-\frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \left(-\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right) \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

ハミルトニアンは次のように書ける

$$(3.8) \quad \hat{H} = \hat{H}_1^\circ + \hat{H}_2^\circ + \hat{H}'$$

$$(3.9) \quad \hat{H}_1^\circ = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1}$$

$$(3.10) \quad \hat{H}_2^\circ = -\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2}$$

$$(3.11) \quad \hat{H}' = \frac{1}{r_{12}}$$

電子間反発項 (摂動) \hat{H}' があるため Schrödinger 方程式が変数分離できない。その結果方程式が解析的に解けない。ところで、もしも \hat{H}' の項がなければ、ハミルトニアンは水素類似原子のハミルトニアン \hat{H}_1 と \hat{H}_2 の重ね合わせであり、この場合容易に変数分離できて解が求められる。つまり、無摂動の Schrödinger 方程式は

$$(3.12) \quad (\hat{H}_1^\circ + \hat{H}_2^\circ) \psi^\circ = E^\circ \psi^\circ$$

であり、基底状態の波動関数とエネルギー準位は次のようになる。

$$(3.13) \quad \psi^\circ = \psi_1^\circ \psi_2^\circ = \frac{Z^3}{\pi} e^{-Z(r_1+r_2)}$$

$$(3.14) \quad E^\circ = E_1^\circ + E_2^\circ = 2W = -Z^2$$

ただし

$$(3.15) \quad \hat{H}_1^\circ \psi_1^\circ = E_1^\circ \psi_1^\circ$$

$$(3.16) \quad \hat{H}_2^\circ \psi_2^\circ = E_2^\circ \psi_2^\circ$$

3.2 ハミルトニアンのエルミート性（準備）

ハミルトニアン \hat{H} は全エネルギーの演算子である。物理的に観測可能な量であるエネルギーは必ず実数なので、どんな波動関数をつかってエネルギー期待値 $\langle E \rangle$ を計算しても、答えは実数で出てこなければならない。ここで、3つの波動関数を考える。一つは ψ 、もう一つは ϕ 、そして最後は $(\psi + c\phi)$ である。ただし、 c は任意の複素定数である。

これらの波動関数からエネルギー期待値を計算する。

$$(3.17) \quad \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \langle E_1 \rangle \text{ (実数)}$$

$$(3.18) \quad \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \langle E_2 \rangle \text{ (実数)}$$

$$(3.19) \quad \frac{\langle \psi + c\phi | \hat{H} | \psi + c\phi \rangle}{\langle \psi + c\phi | \psi + c\phi \rangle} = \langle E_3 \rangle \text{ (実数)}$$

これら3つの式で、 $\langle E_1 \rangle$, $\langle E_2 \rangle$, $\langle E_3 \rangle$ は必ず実数でなければならないというのが、物理的要請である。

これら3つの式の左辺の分子は、波動関数の規格化のために必要だが、すべて複素関数とその複素共役との内積なので、必ず実数である。したがって、3つの式は、実数 R_1, R_2, R_3 を用いて次のように書き直すこともできる。

$$(3.20) \quad \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = R_1 \text{ (実数)}$$

$$(3.21) \quad \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = R_2 \text{ (実数)}$$

$$(3.22) \quad \langle \psi + c\phi | \hat{H} | \psi + c\phi \rangle = R_3 \text{ (実数)}$$

さらに式 (3.22) を展開する。

$$(3.23) \quad \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + c^* \langle \phi | \hat{H} | \psi \rangle + c \langle \psi | \hat{H} | \phi \rangle + cc^* \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = R_3$$

式 (3.20), (3.21) を用いて書き直す。

$$(3.24) \quad c^* \langle \phi | \hat{H} | \psi \rangle + c \langle \psi | \hat{H} | \phi \rangle = R_3 - R_1 - cc^* R_2$$

この式で、右辺全体は必ず実数となるので、左辺全体も実数でなければならない。これは、左辺の二項 $c^* \langle \phi | \hat{H} | \psi \rangle$ と $c \langle \psi | \hat{H} | \phi \rangle$ が互いに複素共役の関係にあれば成り立つ。

$$(3.25) \quad c \langle \psi | \hat{H} | \phi \rangle = (c^* \langle \phi | \hat{H} | \psi \rangle)^* = c \langle \phi | \hat{H} | \psi \rangle^*$$

すなわち、 ψ, ϕ に対して次の関係が成り立つとき、任意の波動関数に対して \hat{H} で計算したエネルギー期待値が実数になる。

$$(3.26) \quad \langle \psi | \hat{H} | \phi \rangle = \langle \phi | \hat{H} | \psi \rangle^*$$

このような関係の成り立つ演算子をエルミート (Hermitian) 演算子という。

ハミルトニアン \hat{H} に限らず、観測可能な物理量に対応する演算子はすべてエルミート演算子である。これは、観測可能な物理量がすべて実数でなければならないからである。

3.3 縮退がない場合の摂動論

3.3.1 問題設定

摂動法の一般論について述べる。次のような Schrödinger 方程式を解きたいが、解が解析的には求められないとする。

$$(3.27) \quad \hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$

この方程式を近似的に解くにはどうしたらいいだろうか。

ここでは、ハミルトニアン \hat{H} が二つの部分に分けて考えることができる場合を取り扱う。

$$(3.28) \quad \hat{H} = \hat{H}^\circ + \hat{H}'$$

ただし、 \hat{H}° を用いて次の Schrödinger 方程式を書いたとき、固有値 E_n° 、固有関数 ψ_n° の厳密解が知られているとする。

$$(3.29) \quad \hat{H}^\circ\psi_n^\circ = E_n^\circ\psi_n^\circ$$

\hat{H}' は摂動のハミルトニアンなので、 \hat{H}° は無摂動のハミルトニアン、 E_n°, ψ_n° はそれぞれ無摂動の固有値、固有関数ということになる。

無摂動の波動関数 ψ_n° は必ず、規格直交性 (3.30)、完全性 (3.31) を持つ。

$$(3.30) \quad \langle \psi_n^\circ | \psi_m^\circ \rangle = \delta_{nm}$$

任意の関数 ϕ に対して

$$(3.31) \quad \phi = \sum_n c_n \psi_n^\circ$$

また、ハミルトニアンはすべてエルミート演算子なので、 $\hat{H}, \hat{H}^\circ, \hat{H}'$ のいずれもが式 (3.26) の関係を満たす。

3.3.2 仮定

問題を解くために次のような仮定をおく。

$$(3.32) \quad \hat{H} = \hat{H}^\circ + \lambda\hat{H}'$$

λ は無次元の小さい量で、最終的には $\lambda = 1$ にする。ここでは、 $\lambda \neq 1$ の場合でも成り立つ答えをさがす。

式 (3.27) の ψ_n と E_n は、次のように書けると仮定する。

$$(3.33) \quad \psi_n = \psi_n^\circ + \lambda\psi_n' + \lambda^2\psi_n'' + \dots$$

$$(3.34) \quad E_n = E_n^\circ + \lambda E_n' + \lambda^2 E_n'' + \dots$$

\hat{H} は λ について 1 次の項までしか含まないが、 ψ_n, E_n は高次の項まで含むことに注意すること。

3.3.3 一次摂動

λ の一次の項に関わる ψ_n', E_n' を、一次摂動の波動関数、エネルギー固有値といい、二次摂動、三次摂動・・・と続いていく。

式 (3.32), (3.33), (3.34) を式 (3.27) に代入し、 λ の次数ごとに整理する。

$$(3.35) \quad \left. \begin{array}{l} \hat{H}^\circ\psi_n^\circ + \\ \lambda(\hat{H}^\circ\psi_n' + \hat{H}'\psi_n^\circ) + \\ \lambda^2(\hat{H}^\circ\psi_n'' + \hat{H}'\psi_n') + \\ \dots \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} E_n^\circ\psi_n^\circ + \\ \lambda(E_n^\circ\psi_n' + E_n'\psi_n^\circ) + \\ \lambda^2(E_n^\circ\psi_n'' + E_n'\psi_n' + E_n''\psi_n^\circ) + \\ \dots \end{array} \right.$$

この式が λ の任意の値に対して成立するためには、両辺で λ の各次数の係数がそれぞれ釣り合っていないなければならない。

ゼロ次項 (λ^0 の係数) に関する方程式

$$(3.36) \quad \hat{H}^\circ \psi_n^\circ = E_n^\circ \psi_n^\circ$$

無摂動の方程式 (3.29) と同じなので、新たに考察する必要はない。

一次項 (λ^1 の係数) に関する方程式 (一次摂動) は

$$(3.37) \quad \hat{H}^\circ \psi'_n + \hat{H}' \psi_n^\circ = E_n^\circ \psi'_n + E'_n \psi_n^\circ$$

左から $\psi_n^{\circ*}$ をかけて積分

$$(3.38) \quad \langle \psi_n^\circ | \hat{H}^\circ | \psi'_n \rangle + \langle \psi_n^\circ | \hat{H}' | \psi_n^\circ \rangle = E_n^\circ \langle \psi_n^\circ | \psi'_n \rangle + E'_n \langle \psi_n^\circ | \psi_n^\circ \rangle$$

ここで規格化条件 (3.30) を思い出すと

$$(3.39) \quad E'_n = \langle \psi_n^\circ | \hat{H}' | \psi_n^\circ \rangle + \langle \psi_n^\circ | \hat{H}^\circ | \psi'_n \rangle - E_n^\circ \langle \psi_n^\circ | \psi'_n \rangle$$

ハミルトニアンのエルミート性に注意すると次の関係が得られる

$$(3.40) \quad \langle \psi_n^\circ | \hat{H}^\circ | \psi'_n \rangle = \langle \psi'_n | \hat{H}^\circ | \psi_n^\circ \rangle^* = E_n^\circ \langle \psi'_n | \psi_n^\circ \rangle^* = E_n^\circ \langle \psi_n^\circ | \psi'_n \rangle$$

式 (3.39) と (3.40) とから一次摂動のエネルギー E'_n がわかる

$$(3.41) \quad E'_n = \langle \psi_n^\circ | \hat{H}' | \psi_n^\circ \rangle$$

一次摂動の波動関数に関しては、完全性 (3.31) から次のように書けるはずである

$$(3.42) \quad \psi'_n = \sum_k c_k \psi_k^\circ$$

これを式 (3.37) に代入して整理すると

$$(3.43) \quad \sum_k c_k (E_n^\circ - E_k^\circ) \psi_k^\circ = \hat{H}' \psi_n^\circ - E'_n \psi_n^\circ$$

c_m を求めるためには、左から $\psi_m^{\circ*}$ をかけて積分する。式 (3.30) の規格直交性と、式 (3.29) の無摂動の Schrödinger 方程式を用いれば、次の式が得られる。

$$(3.44) \quad c_m (E_n^\circ - E_m^\circ) = \langle \psi_m^\circ | \hat{H}' | \psi_n^\circ \rangle \equiv H'_{mn} \quad \text{for } n \neq m$$

また、一次摂動の範囲内で波動関数が規格化されるという条件から $c_n = 0$ でなければならないことがわかる。まとめると

$$(3.45) \quad E_n = E_n^\circ + H'_{nn}$$

$$(3.46) \quad \psi_n = \psi_n^\circ + \sum_{n \neq m} \frac{H'_{nm}}{E_n^\circ - E_m^\circ} \psi_m^\circ$$

$$(3.47) \quad H'_{mn} = \langle \psi_m^\circ | \hat{H}' | \psi_n^\circ \rangle = \langle \psi_n^\circ | \hat{H}' | \psi_m^\circ \rangle = H'_{nm}$$

3.4 ヘリウム原子の基底状態に対する一次摂動エネルギー

摂動論をヘリウム原子の基底状態エネルギーに応用する。

一般論で述べた式 (3.27) は、ヘリウム原子では式 (3.7) であから、ハミルトニアンは式 (3.8) ~ (3.11) で与えられ、波動関数 ψ_n は $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ に相当する。 \hat{H} を (3.32) のように分離したとき、 \hat{H}° は式 (3.9) と式 (3.10) の和 ($\hat{H}_1^\circ + \hat{H}_2^\circ$) で与えられ、 \hat{H}' は式 (3.11) で与えられる。(3.29) に出てくる無摂動の波動関数 ψ_n° は式 (3.13) の ψ° 、無摂動のエネルギー E_n° は式 (3.14) の E° である。

一次摂動のエネルギー E' は次の計算で与えられる。

$$(3.48) \quad E' = \frac{Z^6}{\pi^2} \int \frac{e^{-2Z(r_1+r_2)}}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \frac{5Z}{8}$$

この積分は \vec{r}_1, \vec{r}_2 のそれぞれについて、全空間にわたって行う。計算法は付録の第 A-3 章に示した。

基底状態エネルギーの数値計算結果 (単位 eV)

	無摂動	一次摂動	実験値
He	-108.24	-74.42	-78.62
Li ⁺	-243.54	-192.80	-197.14
Be ²⁺	-432.96	-365.31	-369.96
B ³⁺	-676.50	-591.94	-596.40
C ⁴⁺	-974.16	-872.96	-876.20

無摂動に比べて、一次摂動のみで大幅に改善されている

演習問題

3-1. 原子単位について。

(1) 水素原子に対するハミルトニアンを原子単位で書け。ただし、陽子の質量は電子に比べて十分大きいとする。

(2) 水素原子の波動関数を原子単位で書け。

3-2. ハミルトニアン \hat{H}° の固有値 E_n° と固有関数 ψ_n° が既知であるとする。縮退はなく、 ψ_n° は規格直交完全系をなすとする。系に小さい摂動が加わり、そのハミルトニアンが \hat{H}' で与えられるとする。

(1) 一次摂動の範囲でエネルギー準位と波動関数の表式を導け。

(2) 二次摂動の範囲ではエネルギー準位と波動関数はどのようなになるか。

3-3. 一次元の箱の中の粒子 (質量 m) を考える。

$$(3.49) \quad V(x) = \begin{cases} \infty & \text{at } x \leq 0 \\ 0 & \text{at } 0 < x < a \\ \infty & \text{at } x \geq a \end{cases}$$

(1) Schrödinger の方程式をたてて、エネルギー準位と波動関数を求めよ。

(2) 次のような摂動のポテンシャル $V'(x)$ が加わったときのエネルギーを一次摂動の範囲で計算せよ。

$$(3.50) \quad V'(x) = \begin{cases} w & \text{at } x \geq a/2 \\ 0 & \text{at } x < a/2 \end{cases}$$

(3) 二次摂動ではどうなるか。

3-4. 次の一次元ポテンシャル中の質量 m の粒子の運動について、箱の中の粒子を無摂動系としてエネルギー準位を一次摂動の範囲内で計算せよ。

$$(3.51) \quad V(x) = \begin{cases} \infty & \text{at } x \leq 0 \\ \alpha x/a & \text{at } 0 < x < a \\ \infty & \text{at } x \geq a \end{cases}$$

3-5. 次の一次元ポテンシャル中の質量 m の粒子の運動について、箱の中の粒子を無摂動系としてエネルギー準位を一次摂動の範囲内で計算せよ。

$$(3.52) \quad V(x) = \begin{cases} \alpha [1 + \cos(8\pi x/a)] & \text{for } 0 < x < a \\ \infty & \text{for } x \leq 0 \text{ or } x \geq a \end{cases}$$

3-6. 共役 π 電子系に対する自由電子モデルで、 π 系の両端に N がある場合に長さ a の箱の中の粒子の問題に次のような摂動を加えて考えることがある。

$$(3.53) \quad V'(x) = \alpha \left(x - \frac{a}{2}\right)^2$$

(1) 一次摂動の範囲でエネルギー準位を計算せよ。

(2) π 電子が $2n$ 個ある系で、最長吸収波長はどのように表されるか。

3-7. x, y, z 軸方向の辺の長さがそれぞれ a, b, c であるような三次元の箱の中の質量 m の粒子について、 $a/4 \leq x \leq 3a/4$ かつ $b/4 \leq y \leq 3b/4$ かつ $c/4 \leq z \leq 3c/4$ である時ポテンシャルがゼロではなく $V_0 > 0$ であるような摂動が加わった。一次摂動の範囲で基底状態のエネルギーを計算せよ。

3-8. 質量 m で電荷 e の粒子が次のポテンシャル中を一次的に運動する。

$$(3.54) \quad V(x) = \frac{1}{2}kx^2 + e\mathcal{E}x$$

k は力の定数、 \mathcal{E} は電場である。

(1) 一次元調和振動子を無摂動系とする摂動法によって、基底状態エネルギーを一次摂動の範囲で計算せよ。

(2) つぎの変数変換を用いると、この問題は厳密に解ける。結果を一次摂動の計算と比較せよ。

$$(3.55) \quad y = x + \frac{e\mathcal{E}}{k}$$

3-9. 次式で表されるポテンシャル中を質量 m の粒子が運動する。

$$(3.56) \quad V(x) = \frac{1}{2}kx^2 + \alpha x^3$$

ただし k と α は正の定数で、 α の絶対値は小さいものとする。一次元調和振動子を無摂動系とする摂動法を用いて、基底状態と第一励起状態のエネルギーを α に関して一次の項まで求めよ。

3-10. 次式で表されるポテンシャル中を質量 m の粒子が運動する。

$$(3.57) \quad V(x) = \frac{1}{2}kx^2 + \frac{1}{2}\alpha x^2$$

ただし k と α は正の定数で、 α の絶対値は小さいものとする。 k を力の定数とする一次元調和振動子が無摂動系であるとみなして、摂動法により基底状態と第一励起状態のエネルギーを α に関して一次の項まで求めよ。結果は厳密解と比較せよ。

3-11. 次式で表されるポテンシャル中を質量 m の粒子が運動する。

$$(3.58) \quad V(x) = \frac{1}{2}kx^2 + \alpha x^4$$

ただし k と α は正の定数で、 α の絶対値は小さいものとする。一次元調和振動子を無摂動系とする摂動法を用いて、基底状態と第一励起状態のエネルギーを α に関して一次の項まで求めよ。

3-12. He 原子について。

(1) ハミルトニアンを原子単位で書け。

(2) 水素原子に対する Schrödinger 方程式の解が既知であるとしたとき、He に対する無摂動のハミルトニアンはどのように選ぶのが便利か。

(3) 前問の場合、無摂動の基底状態エネルギー準位は原子単位でいくらになるか。

(4) 基底状態エネルギーを一次摂動の範囲内で求めよ。計算の際に、次の積分を利用せよ。

$$(3.59) \quad \iint \frac{e^{-\alpha(r_1+r_2)}}{r_{12}} dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 = \frac{20\pi^2}{\alpha^5}$$

3-13. 電荷数が Z である原子核と 1 つの電子からなる水素類似原子イオンについて。

- (1) 基底状態の波動関数とエネルギー準位を書け。
- (2) 核電荷が $Z+1$ である場合にはどうか。
- (3) 電荷数 Z の場合を無摂動状態とする摂動論によって、核電荷が $Z+1$ である状態の基底状態エネルギーを一次摂動の範囲で計算し、厳密解と比較せよ。

3-14. 縮退がある場合に適当な摂動が加わると、縮退していた準位が分裂することを示せ。

3-15. z 方向の一様な電場 \mathcal{E} の中に置かれた水素原子について。

- (1) ハミルトニアンを極座標で表せ。
- (2) 電場の効果を摂動として、一次摂動の範囲で基底状態のエネルギーを求めよ。
- (3) Stark 効果について調べよ。

3-16. 陽子を半径 R で表面のみに電荷が一様分布している荷電粒子であるとする。

- (1) 陽子と電子の相互作用ポテンシャルが次の形に書けることを示せ。

$$(3.60) \quad V(x) = \begin{cases} -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} & \text{for } r < R \\ -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} & \text{for } r > R \end{cases}$$

ただし r は陽子と電子の距離である。

- (2) 摂動法によって 1s 軌道と 2p 軌道のエネルギー準位を求めよ。
- (3) 陽子を点電荷とみなした場合と比べて、原子スペクトルの Lyman 系列の最初の波長はどれだけ変化するか。

3-17. 陽子を半径 R の一様な電荷分布を持つ荷電粒子であるとする。

- (1) 陽子と電子の相互作用ポテンシャルが次の形に書けることを示せ。

$$(3.61) \quad V(x) = \begin{cases} -\frac{3e^2}{8\pi\epsilon_0 R^3} \left(R^2 - \frac{r^2}{3} \right) & \text{for } r < R \\ -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} & \text{for } r > R \end{cases}$$

ただし r は陽子と電子の距離である。

- (2) 摂動法によって 1s 軌道と 2p 軌道のエネルギー準位を求めよ。
- (3) 陽子を点電荷とみなした場合と比べて、原子スペクトルの Lyman 系列の最初の波長はどれだけ変化するか。

4 ヘリウム原子の基底状態 ～ その 2 ～ 変分法

摂動法よりもさらに広い範囲で用いられている近似法に変分法がある。この節では、変分法の基礎になる変分原理を解説した後、ヘリウム原子の基底状態エネルギーの計算に変分法を応用する。

4.1 変分原理

Schrödinger 方程式 $\hat{H}\Psi = E\Psi$ で、 E_0 を最低固有値、 Ψ_0 を対応する固有関数とすると、任意の関数 ϕ について次の関係が成立する。(変分原理)

$$(4.1) \quad \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \geq E^0 = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle}$$

証 明

Ψ_i は規格完全直交系をなす。

$$(4.2) \quad \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = 1$$

$$(4.3) \quad \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = 0 \quad (i \neq j)$$

$$(4.4) \quad \phi = \sum_i c_i \Psi_i$$

これを用いると次のようにかける。

$$(4.5) \quad \varepsilon = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle} = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j E_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle} = \frac{\sum_i |c_i|^2 E_i}{\sum_i |c_i|^2} \geq E_0$$

厳密には解けないような Schrödinger 方程式に対して変分原理を適用するのが、変分法とよばれる近似法である。つまり、試行関数として適当な形を選び、エネルギー期待値が最小になるようにパラメータを決めることによって、現実に近いエネルギーと波動関数を求めようとするものである。試行関数がよければ非常に現実に近い結果が得られるが、一般にはどんな関数形がよいかかわからない場合も多い。厳密解と同じ形の関数を用いれば、エネルギーは厳密解と一致する。しかし、おかしい試行関数を仮定すると計算不可能なこともある。

4.2 水素原子

$$(4.6) \quad \hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}$$

試行関数

$$(4.7) \quad \phi = Ae^{-Cr}$$

A は規格化定数で、 C が変分のパラメータ

$$(4.8) \quad \varepsilon = \frac{C^2}{2} - C$$

$$(4.9) \quad \frac{d\varepsilon}{dC} = C - 1 = 0$$

つまり

$$(4.10) \quad C = 1$$

$$(4.11) \quad \varepsilon = -\frac{1}{2}$$

試行関数に厳密解と同じ形を仮定しているので、エネルギーも厳密解と一致する。

試行関数を別の形にする

$$(4.12) \quad \phi = Ae^{-Cr^2}$$

$$(4.13) \quad \varepsilon = \frac{3}{2}C - \sqrt{\frac{8C}{\pi}}$$

$$(4.14) \quad \frac{d\varepsilon}{dC} = \frac{3}{2} - \sqrt{\frac{2}{\pi C}} = 0$$

よって

$$(4.15) \quad C = \frac{8}{9\pi}$$

$$(4.16) \quad \varepsilon = -\frac{4}{3\pi} > -\frac{1}{2}$$

4.3 ヘリウム原子の基底状態に対する変分計算

原子核の電荷数を Z とする。原子単位を用いる

$$(4.17) \quad \hat{H} = -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

試行関数は無摂動の関数と同じ関数形にする。ただし、核電荷 Z のかわりに有効核電荷 C を使い、それを変分法のパラメータにする。

$$(4.18) \quad \phi = \frac{C^3}{\pi} e^{-C(r_1+r_2)}$$

この関数は規格化されている

$$(4.19) \quad \langle \phi | \phi \rangle = \frac{C^6}{\pi^2} \int e^{-2C(r_1+r_2)} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = 1$$

ε を求める計算で、ハミルトニアンの中の核電荷は Z だが、試行関数では有効核電荷 C を用いることに注意する

$$(4.20) \quad \begin{aligned} \varepsilon = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle &= \frac{C^6}{\pi^2} \int e^{-C(r_1+r_2)} \left[\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right) e^{-C(r_1+r_2)} \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= -C^2 + 2C(C - Z) + \frac{5}{8}C \end{aligned}$$

積分計算については付録 A-3 章を参照すること

$$(4.21) \quad \frac{d\varepsilon}{dC} = 2C - 2Z + \frac{5}{8} = 0$$

$$(4.22) \quad C = Z - \frac{5}{16}$$

結果は

$$(4.23) \quad \varepsilon = -\left(Z - \frac{5}{16} \right)^2$$

ヘリウムの基底状態エネルギーの数値計算結果 (eV)

	無摂動	変分法	一次摂動	実験値
He	-108.24	-77.06	-74.42	-78.62

演習問題

- 4-1. 一次元調和振動子について、次の 2 つの関数を試行関数として変分法によって基底状態エネルギーを計算せよ。いずれの場合も C を変分パラメータとせよ。

$$(4.24) \quad \phi = Ae^{-Cx^2}$$

$$(4.25) \quad \phi = Ae^{-C|x|}$$

- 4-2. 次式で表されるポテンシャル中を質量 m の粒子が運動する。

$$(4.26) \quad V(x) = \frac{1}{2}kx^2 + \alpha x^3$$

ただし k と α は正の定数で、 α の絶対値は小さいものとする。次の関数を試行関数とした変分法によって基底状態エネルギーを計算せよ。結果は摂動法と比較せよ。

$$(4.27) \quad \phi = Ae^{-Cx^2}$$

- 4-3. 次式で表されるポテンシャル中を質量 m の粒子が運動する。

$$(4.28) \quad V(x) = \alpha x^4$$

ただし α は正の定数である。次の関数を試行関数とした変分法によって基底状態エネルギーを計算せよ。

$$(4.29) \quad \phi = Ae^{-Cx^2}$$

- 4-4. 次式で表されるポテンシャル中を質量 m の粒子が運動する。

$$(4.30) \quad V(x) = \frac{1}{2}kx^2 + \alpha x^4$$

ただし k と α は正の定数で、 α の絶対値は小さいものとする。次の関数を試行関数とした変分法によって基底状態エネルギーを計算せよ。結果は摂動法と比較せよ。

$$(4.31) \quad \phi = Ae^{-Cx^2}$$

- 4-5. 三次元球対称調和振動子のポテンシャルは次のように与えられる。

$$(4.32) \quad V(x) = \frac{1}{2}k(x^2 + y^2 + z^2) = \frac{1}{2}kr^2$$

- (1) 一次元調和振動子の波動関数とエネルギー準位が既知であるとして、三次元球対称調和振動子の波動関数とエネルギー準位とをもとめよ。(厳密解)
- (2) 前問で求めたエネルギー準位で最初から 3 番目までの準位の縮退度を書け。
- (3) 次の 2 つの試行関数について変分計算をおこなって、三次元球対称調和振動子の基底状態エネルギーを計算し、厳密解と比較せよ。それぞれ C を変分パラメータとせよ。

$$(4.33) \quad \phi = Ae^{-Cr}$$

$$(4.34) \quad \phi = Ae^{-Cr^2}$$

- 4-6. 水素原子の基底状態について。

- (1) ハミルトニアンを原子単位で表せ。

(2) 次の2つの試行関数について変分計算をおこなって、基底状態エネルギーを計算し、厳密解と比較せよ。それぞれ C を変分パラメータとせよ。

$$(4.35) \quad \phi = Ae^{-Cr}$$

$$(4.36) \quad \phi = Ae^{-Cr^2}$$

4-7. He^+ イオンの基底状態について。

(1) ハミルトニアンを原子単位で表せ。

(2) 次の2つの試行関数について変分計算をおこなって、基底状態エネルギーを計算し、厳密解と比較せよ。それぞれ C を変分パラメータとせよ。

$$(4.37) \quad \phi = Ae^{-Cr}$$

$$(4.38) \quad \phi = Ae^{-Cr^2}$$

4-8. He 原子の基底状態について。

(1) ハミルトニアンを原子単位で表せ。

(2) 次の試行関数について変分計算をおこなって、基底状態エネルギーを計算せよ。

$$(4.39) \quad \phi = Ae^{-C(r_1+r_2)}$$

(3) 前問の場合について電子間距離の逆数の期待値を計算せよ。

4-9. Li^+ イオンの基底状態について。

(1) ハミルトニアンを原子単位で表せ。

(2) 次の試行関数について変分計算をおこなって、基底状態エネルギーを計算せよ。

$$(4.40) \quad \phi = Ae^{-C(r_1+r_2)}$$

(3) 前問の場合について電子間距離の逆数の期待値を計算せよ。

4-10. ハミルトニアンを \hat{H} とし、試行関数を次の形に置く。

$$(4.41) \quad \Phi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2$$

ϕ_1 と ϕ_2 は一次独立な関数である。 C_1 と C_2 とをパラメータとした変分法で基底状態エネルギーを計算する。

(1) 次のような連立方程式が導かれることを示せ。

$$(4.42) \quad \begin{cases} (H_{11} - \varepsilon S_{11})C_1 + (H_{12} - \varepsilon S_{12})C_2 = 0 \\ (H_{21} - \varepsilon S_{21})C_1 + (H_{22} - \varepsilon S_{22})C_2 = 0 \end{cases}$$

ただし

$$(4.43) \quad H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau$$

$$(4.44) \quad S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau$$

また $H_{ij} = H_{ji}$, $S_{ij} = S_{ji}$ が成り立つ。

(2) 前問の方程式が $C_1 = C_2 = 0$ 以外の解を持つためには、次のような条件を満たさなければならない。

$$(4.45) \quad \begin{vmatrix} (H_{11} - \varepsilon S_{11}) & (H_{12} - \varepsilon S_{12}) \\ (H_{21} - \varepsilon S_{21}) & (H_{22} - \varepsilon S_{22}) \end{vmatrix} = 0$$

$H_{21} = H_{12}$, $S_{21} = S_{12}$ として基底状態エネルギーを表す式を導け。

(3) ϕ_1 と ϕ_2 が規格化されており、かつ直交しているとき、(1) 及び (2) の方程式はどのようなようになるか。

4-11. 長さ a の一次元の箱の中の粒子について、次の試行関数を用いた変分法により基底状態エネルギーを見積もり、厳密解と比較せよ。

$$(4.46) \quad \Psi = C_1 x(a-x) + C_2 x^2(a-x)^2$$

4-12. 次の一次元ポテンシャル中の質量 m の粒子の運動について。

$$(4.47) \quad V(x) = \begin{cases} \alpha x/a & \text{for } 0 < x < a \\ \infty & \text{for } x \leq 0 \text{ or } x \geq a \end{cases}$$

(1) 次の試行関数を用いた変分法により基底状態エネルギーを見積もれ。

$$(4.48) \quad \Psi = C_1 \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) + C_2 \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right)$$

(2) 次の試行関数を用いた変分法により基底状態エネルギーを見積もれ。

$$(4.49) \quad \Psi = C_1 \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) + C_2 \sin\left(\frac{3\pi x}{a}\right)$$

(3) (1), (2) の結果を摂動法と比較せよ。

(4) さらに近似をあげるにはどのような方法が考えられるか。

4-13. 次の一次元ポテンシャル中の質量 m の粒子の運動について。

$$(4.50) \quad V(x) = \frac{1}{2}kx^2 + \frac{1}{6}\gamma x^3 + \frac{1}{24}\delta x^4$$

次の試行関数を用いた変分法により基底状態エネルギーを見積もれ。

$$(4.51) \quad \Psi = C_1 e^{-\xi^2/2} + C_2(4\xi^2 - 2)e^{-\xi^2}, \quad \xi = \alpha x, \quad \alpha^2 = \frac{km}{\hbar^2}$$

4-14. 水素原子には、電子から原子核に向かって瞬間的な電気双極子があると考えられる。核を原点とした電子の位置ベクトルを \vec{r} とすると、双極子モーメント $\vec{\mu}$ は $-e\vec{r}$ で与えられる。

(1) 水素原子が z 軸方向の定電場 \mathcal{E} の中に置かれたとき、電場と双極子の相互作用エネルギーはどのように書けるか。

(2) 電場の中に置かれた水素原子に対するハミルトニアンは極座標でどのようにかけるか。

(3) 次の試行関数を用いた変分法により基底状態エネルギーを見積もれ。

$$(4.52) \quad \phi = C_1 \psi_{1s} + C_2 \psi_{2p_z}$$

ただし、 ψ_{1s} は $1s$ 軌道、 ψ_{2p_z} は $2p_z$ 軌道の波動関数である。答えは次のようになる。

$$(4.53) \quad E = \frac{5e}{64\epsilon_0 a_0} \pm \frac{3e}{64\epsilon_0 a_0} \sqrt{1 + \frac{2^{27} \pi^2 \epsilon_0^2 \mathcal{E}^2 a_0^4}{3^{12} e^2}}$$

ϵ_0 は真空の誘電率、 a_0 は Bohr 半径である。

(4) 次の関係を用いて前問の答えを展開し、 \mathcal{E} について 2 次の項まで求めよ。

$$(4.54) \quad \sqrt{1+x} = 1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} + \dots, \quad 0 \leq x < 1$$

(5) 水素原子は平均として双極子モーメントを持たないが、電場の中に置かれたときには電子分布に偏りが生じて双極子が誘起される。誘起双極子モーメント μ は電場 \mathcal{E} に比例する。

$$(4.55) \quad \mu = \alpha \mathcal{E}$$

α を分極率という。電場によって双極子モーメント μ を誘起するのに必要なエネルギーはどれだけか。次の積分によって見積もれ。

$$(4.56) \quad E = - \int_0^{\mathcal{E}} \mu d\mathcal{E}'$$

- (6) (3), (4) の結果から水素原子の分極率を見積もれ。
- (7) 試行関数で ψ_{2p_z} の代わりに ψ_{3p_z} を使った場合, 結果はどう変わるか。

5 オービタル近似と電子スピン

多電子原子の構造を考えるうえで、電子のもつスピンは重要な役割を果たす。電子スピンは、直感的には電子の自転としてとらえられるが、2つの方向しか取ることが出来ないなど、古典的な自転からは理解不可能な性質を持っている。

5.1 オービタル近似

多電子原子においては、各電子が”自分”のオービタル(軌道)を占有していると考えられる。つまり多電子原子においても、水素様原子イオンの場合と同様に、1s, 2s, 2pなどの軌道が存在し、それらの軌道に電子が入っていると考える。多電子原子の波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ にたいして(ここで $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots$ は電子の座標を表す)、

$$(5.1) \quad \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2)\dots$$

のように表現できると考える。この際、各軌道にどのように電子を入れていくかが問題となるが、その際電子スピンの重要な役割を果たす。

5.2 Stern-Gerlach の実験

不均一磁場中に銀の原子線を通すと、磁気モーメントによって分裂が生じる。電子の軌道角運動量から考えれば原子線は奇数本に分裂する事が期待されるが、実際には2本に分裂する。

5.3 電子スピン

スピン角運動量演算子 \hat{s} (軌道角運動量演算子と同じ交換関係を持つ)

	演算子	量子数	固有値	固有関数
角運動量の2乗	\hat{s}^2	$s = 1/2$	$s(s+1)\hbar^2 = 3\hbar^2/4$	α, β
角運動量 z 成分	\hat{s}_z	$m_s = 1/2$	$m_s\hbar = \hbar/2$	α
		$m_s = -1/2$	$m_s\hbar = -\hbar/2$	β

s はスピン量子数であり、電子の場合には必ず $1/2$ という値を取る。 m_s はスピン磁気量子数とよばれ $-s \leq m_s \leq s$ の値を取りうるが、電子の場合これは $1/2$ または $-1/2$ である。スピン波動関数 α と β とは規格直交している。つまり次の関係を満たす。

$$(5.2) \quad \langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$$

$$(5.3) \quad \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

5.4 Pauli の原理

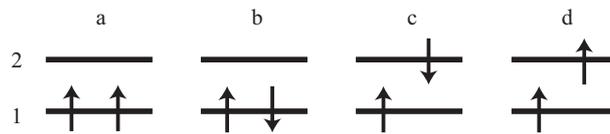
多電子系について

「任意の一組の電子のラベルを交換すると全波動関数は絶対値はそのまま符号が換わる」

これを次のようにいう。「任意の一組の電子のラベル交換に対して全波動関数は反対称である」

5.4.1 基底状態で許される波動関数

2電子2準位モデル



a の場合の波動関数

$$(5.4) \quad \Psi(1,2) = \psi_1(1)\psi_1(2)\alpha(1)\alpha(2)$$

Pauli の原理を満たさないので、許されない

b の場合の波動関数は 2 種類が考えられる

$$(5.5) \quad \Psi(1,2) = \psi_1(1)\psi_1(2)\alpha(1)\beta(2)$$

$$(5.6) \quad \Psi(1,2) = \psi_1(1)\psi_1(2)\beta(1)\alpha(2)$$

これらも、Pauli の原理を満たさないので許されない。そもそも、電子 1 が α で電子 2 が β であるとするこ
とは、電子 1 と電子 2 が区別できるという前提に立った考え方である。しかし、現実には電子 1 と電子 2 は
区別できないので、b の状態の波動関数は上のよう書くことはおかしい。電子の非区別性を考慮するため
は、上の 2 つの波動関数の線形結合を考える必要がある。

$$(5.7) \quad \Psi(1,2) = \psi_1(1)\psi_1(2)[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$(5.8) \quad \Psi(1,2) = \psi_1(1)\psi_1(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \frac{1}{\sqrt{2}}$$

式 (5.7) は Pauli の原理を満たさないが、式 (5.8) は満たすのでこれだけが許される。

5.4.2 励起状態で許される波動関数

一重項

$$(5.9) \quad \Psi(1,2) = [\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_2(1)\psi_1(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \frac{1}{2}$$

三重項

$$(5.10) \quad \Psi(1,2) = [\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)][\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \frac{1}{2}$$

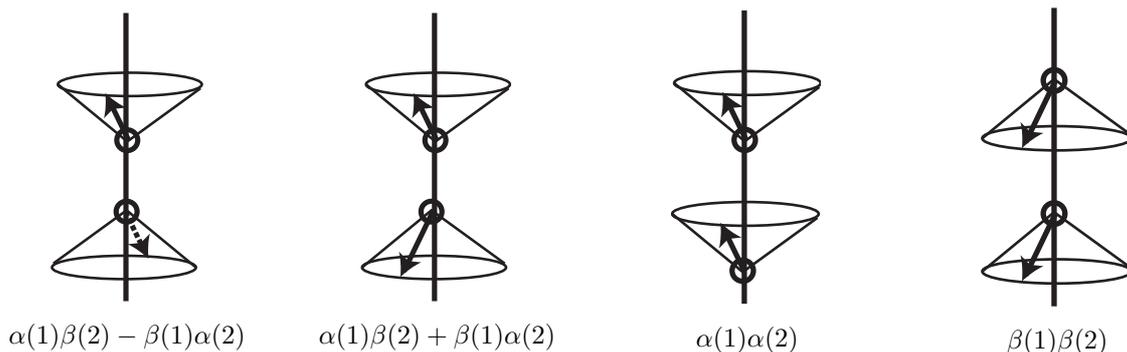
$$(5.11) \quad \Psi(1,2) = [\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)][\alpha(1)\alpha(2)] \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$(5.12) \quad \Psi(1,2) = [\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)][\beta(1)\beta(2)] \frac{1}{\sqrt{2}}$$

一重項よりは三重項が幾分安定である。

なお、以上に示した 2 電子系では、全波動関数は、軌道部分とスピン部分にすっきりと分離した形で表現でき
た。3 電子以上の系では、必ずしも軌道部分とスピン部分の積の形に整理できるわけではない。

5.5 ベクトル模型



5.6 行列式による表示

Pauli の原理で許される波動関数は、次のような行列式波動関数 determinant wave function で表すことができる。

5.6.1 基底状態

2 電子 1 準位

$$(5.13) \quad \Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

電子の交換は、行を入れかえることに相当する。行列式の値は、行を入れかえると絶対値はそのまま符号が変わる。つまり、上のよう書けば Pauli の原理が満たされる。

もしも 3 電子 1 状態にしようとする

$$(5.14) \quad \Psi(1,2,3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) \\ \psi_1(3)\alpha(3) & \psi_1(3)\alpha(3) & \psi_1(3)\beta(3) \end{vmatrix} = 0$$

等しい列または行がある場合には行列式の値が 0 になるという性質を用いた。

つまり、3 つの電子が 1 つの軌道に入り、しかも Pauli の原理を満たすのは不可能。

3 電子 2 状態なら

$$(5.15) \quad \Psi(1,2,3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) \\ \psi_1(3)\alpha(3) & \psi_1(3)\beta(3) & \psi_2(3)\alpha(3) \end{vmatrix}$$

2n 電子 n 状態なら

$$(5.16) \quad \Psi(1,2,\dots,2n) = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \cdots & \psi_n(1)\alpha(1) & \psi_n(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \cdots & \psi_n(2)\alpha(2) & \psi_n(2)\beta(2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_1(2n)\alpha(2n) & \psi_1(2n)\beta(2n) & \cdots & \psi_n(2n)\alpha(2n) & \psi_n(2n)\beta(2n) \end{vmatrix}$$

5.6.2 励起状態

2 電子 2 状態モデルでは、次の 4 つの行列式波動関数が考えられる。

$$(5.17) \quad \Psi_1(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_2(1)\alpha(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

$$(5.18) \quad \Psi_2(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$(5.19) \quad \Psi_3(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_2(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$(5.20) \quad \Psi_4(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) \\ \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

ただし、(5.17), (5.18) 式は、(5.11), (5.12) 式にそのまま対応するが、(5.19), (5.20) 式は、このままの形ではなく線形結合をとる必要がある。

$$(5.21) \quad \Psi_t(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_3(1,2) + \Psi_4(1,2))$$

$$(5.22) \quad \Psi_s(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_3(1,2) - \Psi_4(1,2))$$

これで、(5.21) 式は (5.10) 式に、(5.22) 式は (5.9) 式に対応する。

演習問題

5-1. 2つの電子軌道だけが許されている系があるとする。エネルギーの低い準位の規格化された波動関数を ϕ_A , 高い準位のもを ϕ_B と書く。いまこの系に2つの電子が存在する。電子間反ぱつは無視する。

(1) 基底状態の規格化された波動関数はどのようになるか。スピン部分を含めて述べよ。

(2) 第1励起状態の規格化された波動関数はどのようになるか。スピン部分を含めて述べよ。

5-2. He の第一励起状態の波動関数は次のように書ける。

$$(5.23) \quad \Psi_+ = A_+[1s(1)2s(2) + 1s(2)2s(1)]$$

$$(5.24) \quad \Psi_- = A_-[1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)]$$

(1) なぜこのように書けると考えられるか述べよ。

(2) 規格化定数を計算せよ。

(3) 許される規格化されたスピン関数を書け。

(4) 電子間反ぱつを無視した場合のエネルギー期待値を計算せよ。

(5) 電子間反ぱつエネルギーを考慮した時, どちらのエネルギーが高いと考えられるか。

5-3. ヘリウム原子で, 軌道部分の波動関数が $\psi_1(1), \psi_2(1)$ と表されるような2つの準位に電子が一つずつ入っている状態を考える。電子が一つしかない状態では, $\psi_1(1)$ のエネルギーは E_1^0 , $\psi_2(1)$ のエネルギーは E_2^0 であるとする。

次の4つの行列式波動関数が考えられる。

$$(5.25) \quad \Psi_1(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_2(1)\alpha(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

$$(5.26) \quad \Psi_2(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$(5.27) \quad \Psi_3(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_2(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$(5.28) \quad \Psi_4(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) \\ \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

次の試行関数を仮定して, 変分法を用いて2電子が存在する場合のエネルギーを求めよ。

$$(5.29) \quad \Phi(1,2) = C_1\Psi_1(1,2) + C_2\Psi_2(1,2) + C_3\Psi_3(1,2) + C_4\Psi_4(1,2)$$

ただし, 電子間の反ぱつを考慮することとして, 次の記号を用いること。

$$(5.30) \quad J = \left\langle \psi_1(1)\psi_1(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_2(2)\psi_2(2) \right\rangle$$

$$(5.31) \quad K = \left\langle \psi_1(1)\psi_2(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_1(2)\psi_2(2) \right\rangle$$

これによって, 一重項状態と三重項状態があり, 三重項の方がエネルギーが低いことを示すことができる。

6 原子の構造

原子の電子構造について概説する。基底状態における原子の構造は、構成原理、Pauli の原理、Hunt の原理にしたがって決まる。また、イオン化エネルギー、電子親和力について述べる。

6.1 浸透と遮蔽

水素様原子イオンにおいては 2s 軌道と 2p 軌道のエネルギーは縮退している。しかしながら、多電子原子においては縮退がとけて、異なるエネルギーを持つようになる。これは、多電子原子においては内殻に存在する電子が核の電荷 (Z) を遮蔽し、外殻に存在する電子が感じる実効的な核電荷 (Z_{eff}) を下げる働きをするからである。遮蔽定数を σ とすると

$$(6.1) \quad Z_{eff} = Z - \sigma$$

また一般に s 軌道のほうが p 軌道よりも電子が原子核に近いところに分布する（内殻に浸透している）ため、s 軌道のほうが p 軌道よりもエネルギーが低くなる。

6.2 構成原理

原子番号 Z の原子の電子配置を考える。 Z 個の電子が水素類似軌道を安定な順番に埋めていく。

順序 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, (4s, 3d), 4p, (5s, 4d), 5p, (6s, 4f, 5d), 6p, (7s, 5f, 6d)

カッコ内の軌道は左ほど安定なことが多い（原子の種類によっては逆転する）

例 Ge ($Z = 32$) $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^{10} (4s)^2 (4p)^2$

6.3 Pauli の禁制

電子は 1 つの軌道に 2 つしか入ることはできない。1 つの軌道を占める 2 つの電子のスピンは互いに逆向きである。

6.4 Hund の最大多重度の規則

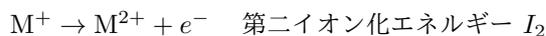
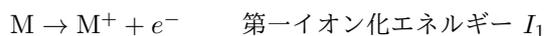
基底状態にある原子は不対電子の数が最高になる配置をとる

6.5 基底状態にある原子の電子配置

原子番号	原子記号	外殻電子配置	原子番号	原子記号	外殻電子配置
1	H	1s	19	K	4s
2	He	1s ²	20	Ca	4s ²
3	Li	2s	21	Sc	3d 4s ²
4	Be	2s ²	22	Ti	3d ² 4s ²
5	B	2s ² 2p	23	V	3d ³ 4s ²
6	C	2s ² 2p ²	24	Cr	3d ⁴ 4s ²
7	N	2s ² 2p ³	25	Mn	3d ⁵ 4s ²
8	O	2s ² 2p ⁴	26	Fe	3d ⁶ 4s ²
9	F	2s ² 2p ⁵	27	Co	3d ⁷ 4s ²
10	Ne	2s ² 2p ⁶	28	Ni	3d ⁸ 4s ²
11	Na	3s	29	Cu	3d ⁹ 4s ²
12	Mg	3s ²	30	Zn	3d ¹⁰ 4s ²
13	Al	3s ² 3p	31	Ga	3d ¹⁰ 4s ² 4p
14	Si	3s ² 3p ²	32	Ge	3d ¹⁰ 4s ² 4p ²
15	P	3s ² 3p ³	33	As	3d ¹⁰ 4s ² 4p ³
16	S	3s ² 3p ⁴	34	Se	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴
17	Cl	3s ² 3p ⁵	35	Br	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵
18	Ar	3s ² 3p ⁶	36	Kr	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶

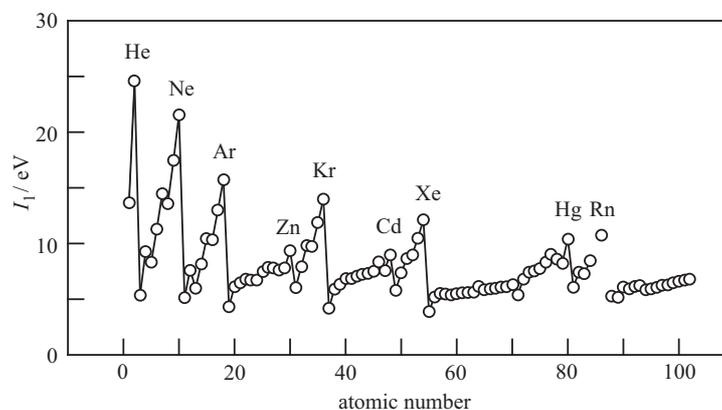
6.6 イオン化エネルギー I

次の過程に必要なエネルギー



実験的には、原子スペクトルの系列の端の波長、光電効果、電子衝突等で測定できる。

イオン化エネルギーの周期性



6.7 電子親和力 A

次の過程で放出されるエネルギー



6.8 電気陰性度

原子がどの程度電子を引きつけるかのめやす。

Mulliken の定義

$$(6.3) \quad \chi = \frac{I + A}{2}$$

Pauling の定義 (次表)

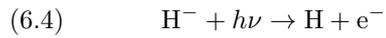
		I_1/eV	A/eV	EN (M)	EN (P)			I_1/eV	A/eV	EN (M)	EN (P)
1	H	13.60	0.754	7.18	2.1	19	K	4.34	0.501	2.42	0.8
2	He	24.59	< 0			20	Ca	6.11	< 0		1.0
3	Li	5.39	0.618	3.00	1.0	21	Sc	6.54	0.188	3.36	1.3
4	Be	9.32	< 0		1.5	22	Ti	6.82	0.079	3.45	1.5
5	B	8.30	0.277	4.29	2.0	23	V	6.74	0.525	3.63	1.6
6	C	11.26	1.263	6.26	2.5	24	Cr	6.77	0.666	3.72	1.6
7	N	14.53	-0.07	7.23	3.0	25	Mn	7.44	< 0		1.5
8	O	13.62	1.461	7.54	3.5	26	Fe	7.87	0.163	4.02	1.8
9	F	17.42	3.399	10.41	4.0	27	Co	7.86	0.661	4.26	1.8
10	Ne	21.56	< 0			28	Ni	7.64	1.056	4.35	1.8
11	Na	5.14	0.548	4.69	0.9	29	Cu	7.73	1.228	4.48	1.9
12	Mg	7.65	< 0		1.2	30	Zn	9.39	< 0		1.6
13	Al	5.99	0.441	3.22	1.5	31	Ga	6.00	0.300	3.15	1.6
14	Si	8.15	1.385	4.77	1.8	32	Ge	7.90	1.200	4.55	1.8
15	P	10.49	0.747	5.62	2.1	33	As	9.81	0.810	5.31	2.0
16	S	10.36	2.077	6.22	2.5	34	Se	9.75	2.020	5.89	2.4
17	Cl	12.97	3.617	8.29	3.0	35	Br	11.81	3.365	7.59	2.8
18	Ar	15.76	< 0			36	Kr	14.00	< 0		

演習問題

- 6-1. 原子の電子構造を考える上で
- (1) 構成原理とはなにか説明せよ。
 - (2) Pauli の禁制はどのようにはたらくか説明せよ。
 - (3) Hund の最大多重度の規則はどのようにはたらくか説明せよ。
- 6-2. 水素原子では 2s と 2p 軌道のエネルギーは等しいが、ホウ素原子では 2p の方が 2s よりもエネルギーが高い。軌道の形からこの現象を説明せよ。
- 6-3. C, Cl, Cr, Cs の電子配置を記号で示せ。
- 6-4. N 原子の電子密度が原子核からの距離のみの関数であることを示せ。
- 6-5. 原子のイオン化エネルギーについて。
- (1) どのように定義されるか。
 - (2) 実験的にはどのようにして決められるか。
- 6-6. 原子のイオン化エネルギーの原子番号依存性に周期性が現れる理由について簡単に述べよ。
- 6-7. 水素類似イオンについて。
- (1) H と D (重水素) とでイオン化エネルギーはどれだけ違うか。
 - (2) H と D との原子スペクトルで Balmer 系列の最初の波数はどれだけ違うか。
 - (3) ${}^6\text{Li}^{2+}$ と ${}^7\text{Li}^{2+}$ で (1), (2) と同様の問いに答えよ。
- 6-8. Li の原子構造を、核と 1s 電子二つとを一まとまり (全体で電荷 +1) とみなし、2s 軌道に電子が 1 つ入った水素類似原子とみなす。
- (1) 第 1 イオン化エネルギー I_1 を見積もれ。
 - (2) I_1 が実測値 (5.39 eV) に一致する有効核電荷を計算せよ。
 - (3) Na の 3s 軌道についても同様の計算を行え。 $I_1 = 5.138 \text{ eV}$ (実測) である。
- 6-9. 原子の電子親和力について。
- (1) どのように定義されるか。

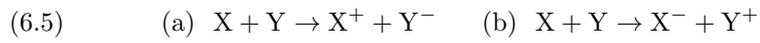
(2) 実験的にはどのようにして決められるか。

6-10. H 及び H⁻ を多量に含む太陽の大気中では次の光分解反応が活発に起こっている。



この反応は 1648 nm より波長の長い光ではおこらない。水素の電子親和力を見積もれ。

6-11. 次の 2 つの反応のうちで (a) のほうが起こりやすいのはどのような場合か、イオン化エネルギーおよび電子親和力の大小に基づいて論ぜよ。



6-12. 原子の電気陰性度について

(1) Mulliken の定義について述べよ。

(2) Pauling の定義について述べよ。

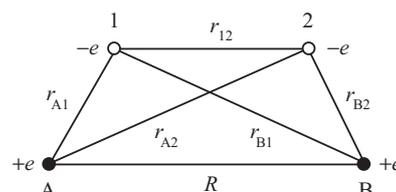
7 水素分子 ～ その 1 ～ 原子価結合法 Valence Bond Method

化学結合を量子力学的に表現するためには大きく分けて、原子価結合法と分子軌道法の二つの方法がある。原子価結合法は、はじめに独立した原子を考え、結合を作る原子からそれぞれ一つずつの電子が対になって化学結合が生じると考える。共有結合の概念をモデル化したのもであるといえる。歴史的には、Heitler と London によって水素原子に用いられたのが最初である。

7.1 水素分子

水素分子は、2つのプロトン A, B と 2つの電子 1, 2 からなり、次のような性質が実測されている。

平衡核間距離 0.0741 nm
 解離エネルギー 4.7466 eV



7.2 Born-Oppenheimer 近似

量子力学的な計算では、原子核を固定して、電子の運動のみを取り扱うことが多い。これを、Born-Oppenheimer 近似という。この近似では、様々な原子核間距離についてエネルギーを計算し、もっとも安定な配置を求める。水素分子に対するハミルトニアン

$$(7.1) \quad \hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B2}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$

7.3 2つの原子が全く別々に存在している場合

A 原子のみならば (原子単位)

$$(7.2) \quad \hat{H}_A = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{A1}}$$

$$(7.3) \quad \hat{H}_A\phi_A(1) = E_H\phi_A(1)$$

基底状態では

$$(7.4) \quad \phi_A(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r_{A1}}$$

$$(7.5) \quad E_H = -\frac{1}{2}$$

B 原子のみならば

$$(7.6) \quad \hat{H}_B = -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{B2}}$$

$$(7.7) \quad \hat{H}_B\phi_B(2) = E_H\phi_B(2)$$

基底状態では

$$(7.8) \quad \phi_B(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r_{B2}}$$

$$(7.9) \quad E_H = -\frac{1}{2}$$

水素分子に対するハミルトニアンは次のように書ける

$$(7.10) \quad \hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{H}'$$

$$(7.11) \quad \hat{H}' = -\frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$

2つの原子が全く別々に存在している場合、電子 1 は原子 A のみに属し、電子 2 は原子 B のみに属している (電子 1 と電子 2 は位置によって区別できる)。よって、全系の波動関数とエネルギーは近似的に次のように書ける。

$$(7.12) \quad \Psi(1, 2) = \phi_A(1)\phi_B(2)$$

一次摂動の範囲でエネルギーを求める。

$$\begin{aligned}
 (7.13) \quad E &= \langle \Psi(1,2) | \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{H}' | \Psi(1,2) \rangle \\
 &= 2E_H + \langle \phi_A(1)\phi_B(2) | \hat{H}' | \phi_A(1)\phi_B(2) \rangle \\
 &= 2E_H + Q
 \end{aligned}$$

Q は Coulomb 積分と呼ばれる。

このような計算からは、次のような結果が得られるが、これは、現実に存在する水素分子の結合を説明するには不十分な結果である。この方法では、化学結合ではなく、分子間力（分散力）が計算されている。

エネルギーの極小を与える R の値	0.09 nm
エネルギーの極小値	0.25 eV

7.4 原子価結合法

2つの原子が近づいて化学結合を形成したとき、電子1は原子Aのみに属しているとはいえず、原子Bに属しているとも考えられる。しかも電子1と電子2は区別できない。よって、全系の波動関数は次のように書けると考えなければならない。

$$(7.14) \quad \Psi(1,2) = c_1\phi_A(1)\phi_B(2) + c_2\phi_A(2)\phi_B(1) \equiv c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

この式が、原子価結合法の近似を表している。電子は2個一組で対をなし二つの原子核がそれらを交換する形になってるので、共有結合を表す近似と考えられている。

ここでは計算の詳細は省く（具体的なやり方は水素分子イオンのところで示す）が、変分法によって c_1 と c_2 とをきめると、 $c_1 = c_2$ がエネルギーをもっとも低くする状態であることがわかる。すなわち原子価結合法では、水素分子の波動関数は

$$(7.15) \quad \Psi(1,2) = N[\phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_A(2)\phi_B(1)]$$

となる。ここで N は規格化定数である。

最低のエネルギーは -3.14 eV で、そのときの核間距離は 0.087 nm である。

7.5 σ 結合と π 結合

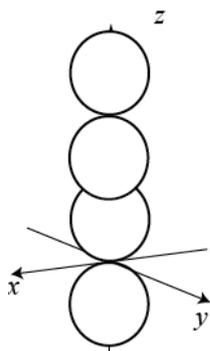
σ 結合：原子核を結ぶ軸上に同符号対称をもち、軸の方向からみると s 軌道に似ている。

π 結合：2個の p 軌道が側面同士で近づくときに、電子がスピン対を形成することで生成する。軸の方向からみると p 軌道に似ている。

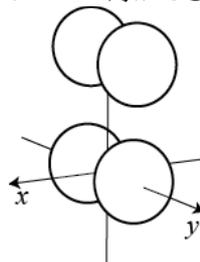
$$\text{結合軸を含む共通な節面を} \left\{ \begin{array}{lll}
 \text{持たない軌道間の重なり} & \rightarrow & \sigma \text{ 結合} \quad (\text{例: s-s, s-p}_z, \text{p}_z\text{-p}_z) \\
 \text{1 つ持つ軌道間の重なり} & \rightarrow & \pi \text{ 結合} \quad (\text{例: p}_x\text{-p}_x, \text{p}_x\text{-d}_{zx}) \\
 \text{2 つ持つ軌道間の重なり} & \rightarrow & \delta \text{ 結合} \quad (\text{例: d}_{x^2-y^2}\text{-d}_{x^2-y^2})
 \end{array} \right.$$

N_2 分子の場合 $N : (1s)^2(2s)^2(2p_x)(2p_y)(2p_z)$

σ 結合 ($2p_z$) の 2 個の電子の間にスピン対ができる。



π 結合 ($2p_y$ もしくは $2p_x$) の 2 個の電子の間にスピン対ができる。



7.6 水分子に対する原子価結合法

酸素原子 $(1s)^2 (2s)^2 (2p_x)^2 (2p_y)(2p_z)$

$1s, 2s$ は結合に関与せず

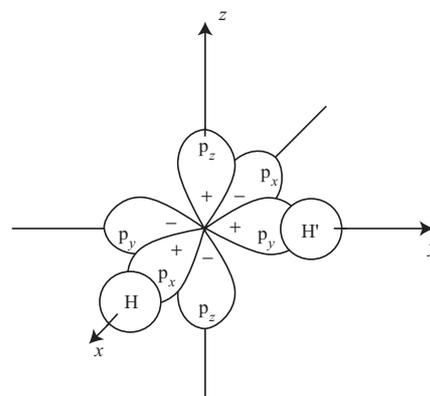
水素原子 x 方向 : s_H, y 方向 : $s_{H'}$

化学結合

$$(7.16) \quad \psi_x(1, 2) \propto p_x(1)s_H(2) + p_x(2)s_H(1)$$

$$(7.17) \quad \psi_y(1, 2) \propto p_y(1)s_{H'}(2) + p_y(2)s_{H'}(1)$$

結合角	90°	実測値	H_2O	104.5°
			H_2S	92.2°
			H_2Se	90.9°
			H_2Te	89.5°



分子構造の予測は比較的簡単だが、原子数が多くなると計算が複雑になる欠点がある。

7.7 混成軌道

原子価結合法を多原子分子に適用したとき、原子軌道をそのままの形で考えていたのでは分子の構造を正しく説明出来ないことがある。そのときに、混成軌道という考え方をういれぼうまく説明できることがある。

7.7.1 メタンの構造

CH_4 の 4 つの水素は化学的に等価であることが知られている。つまり、炭素の 4 つの結合は等価でなければならない。しかし、炭素原子の電子構造は

$$(7.18) \quad (1s)^2(2s)^2(2p)^2$$

であり、炭素は 2 価であると考えられる。この矛盾を説明するために昇位ということを考える

$$(7.19) \quad (1s)^2(2s)(2p_x)(2p_y)(2p_z)$$

昇位に必要なエネルギーは結合で補填されると考えられるが、その際、軌道の混成が生じると考える。

原点に C を置いたときの H の座標は $(1, 1, 1), (1, -1, -1), (-1, 1, -1), (-1, -1, 1)$ なので

$$(7.20) \quad \phi(1, 1, 1) = c_1s + c_2(p_x + p_y + p_z)$$

$$(7.21) \quad \phi(1, -1, -1) = c_1s + c_2(p_x - p_y - p_z)$$

$$(7.22) \quad \phi(-1, 1, -1) = c_1s + c_2(-p_x + p_y - p_z)$$

$$(7.23) \quad \phi(-1, -1, 1) = c_1s + c_2(-p_x - p_y + p_z)$$

規格化条件・直交条件

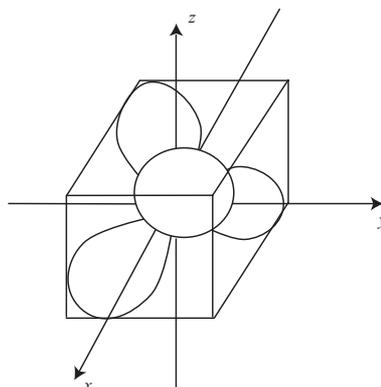
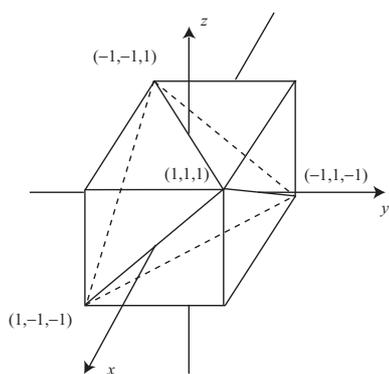
$$(7.24) \quad \langle \phi(1,1,1) | \phi(1,1,1) \rangle = c_1^2 + 3c_2^2 = 1$$

$$(7.25) \quad \langle \phi(1,1,1) | \phi(1,-1,-1) \rangle = c_1^2 - c_2^2 = 0$$

よって

$$(7.26) \quad c_1 = c_2 = \frac{1}{2}$$

このような軌道を sp^3 混成軌道 hybrid orbital という



7.7.2 エチレン

平面構造

z 軸を分子面に垂直な軸とする

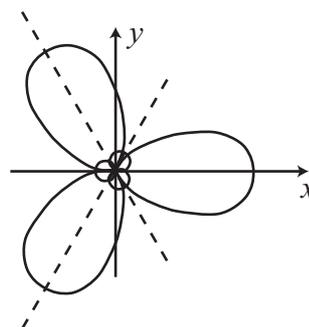
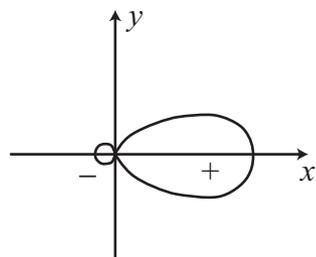
s, p_x, p_y のあいだで混成が起こる

(xy 面は p_z 軌道の節面である)

$$(7.27) \quad \phi(1) = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}p_x$$

$$(7.28) \quad \phi(2) = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$$

$$(7.29) \quad \phi(3) = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$$



このような軌道を sp^2 混成軌道という

7.7.3 アセチレン

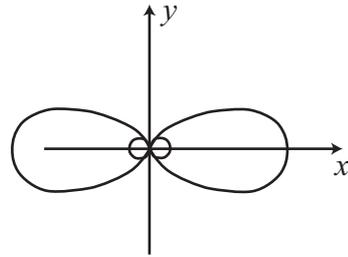
直線型構造

x 軸を分子軸とする

s, p_x のあいだで混成が起こる

$$(7.30) \quad \phi(1) = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_x)$$

$$(7.31) \quad \phi(2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_x)$$



このような軌道を sp 混成軌道という

7.7.4 その他の混成軌道

混成軌道	軌道数	立体構造	結合角	例
dsp ²	4	正方形	90°	Ni(CN) ₄ ²⁻ , AuCl ₄ ⁻
sp ³ d	5	三方両錐	90°, 120°, 180°	PCl ₅ , AsF ₅ , SbCl ₅
d ² sp ³	6	正八面体	90°	Co(NH ₃) ₆ ³⁺ , PtCl ₆ ²⁻
sp ³ d ²	6	正八面体	90°	SF ₆

演習問題

7-1. 原子価結合法によって水素分子を考察する。

- (1) 2つの水素原子の 1s 軌道の波動関数を用いて、結合状態を表す波動関数の関数形を書け。
- (2) 前問で求めた波動関数について、許されるスピン波動関数を理由とともに書け。

7-2. 原子価結合法によって水分子を考察する。

- (1) どのような結合が生じていると考えられるか。
- (2) 分子構造はどのように予測されるか。

7-3. アンモニア分子について原子価結合法によって分子構造を予測せよ

7-4. メタンの 4 つの結合は等価で、原点に C を置いたときの H の座標は (1,1,1), (1,-1,-1), (-1,1,-1), (-1,-1,1) である。

- (1) 炭素の 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z の 4 つの軌道の線形結合によって、それぞれの結合に関与している混成軌道を表せ。規格化すること。
- (2) (1) で求めた 4 つの軌道は互いに直交していることを示せ。
- (3) (1) で求めた 4 つの軌道で、2s の係数の 2 乗と、2p の 3 つの軌道の係数の 2 乗を足しあわせたものとの比は 1:3 であることを示せ。

7-5. 炭素の sp³ 混成軌道は一般に次のような形に書ける。

$$(7.32) \quad \phi = as + bp_x + cp_y + dp_z$$

そして、次の関係が知られている。

$$(7.33) \quad a^2 : (b^2 + c^2 + d^2) = 1 : 3$$

- (1) 混成軌道のうち 1 つの軌道が x 軸の方向を向いているとする。規格化された波動関数の a, b, c, d を求めよ。
- (2) 次の混成軌道は xz 面内に中心線があるとする。この軌道の波動関数が (1) の波動関数と直交していることを利用して、規格化された波動関数の a, b, c, d を求めよ。
- (3) 波動関数が最大になる方向を軌道の方向とする。(1), (2) の波動関数を角度について微分し、2 つの軌道のなす角を求めよ。
- (4) 第 3, 第 4 の混成軌道の波動関数は (1), (2) の波動関数のどちらとも直交しており、xz 面について対称である。規格化された波動関数の a, b, c, d を求めよ。

7-6. 炭素の sp² 混成軌道が xy 面内にあるとする。

- (1) 混成軌道の波動関数は、炭素の $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ の 4 つの軌道の波動関数を用いると一般にどのような形に書けるか。
 - (2) 3 つの混成軌道の規格化された波動関数を書け。
 - (3) (2) で求めた 3 つの混成軌道の波動関数が互いに直交していることを示せ。
 - (4) (2) で求めた 3 つの混成軌道なす角を求めよ。
- 7-7. アセチレンは直線型分子である。結合に関与している炭素の混成軌道について説明せよ。
- 7-8. 次のような混成軌道を持つと考えられる分子の例をあげ、分子構造について述べよ。
- (1) dsp^2
 - (2) sp^3d
 - (3) d^2sp^3
 - (4) sp^3d^2

8 水素分子イオン

水素分子イオンは、陽子 2 個と電子 1 個からなる分子で、通常の条件下では安定に存在しないが放電管の中には存在している。この系は、電子が 1 つしかないので、原子価結合法を用いて化学結合を説明することは不可能であり、全く別の考え方が必要になる。それは、分子全体に広がった電子軌道（分子軌道）が存在しているという考え方である。ここでは、LCAO 近似とよばれる近似を用いて、水素分子イオンの分子軌道を考察する

8.1 水素分子イオンに対する近似計算 ～ 分子軌道法 Molecular Orbital Method ～

Hamiltonian

$$(8.1) \quad \hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{R}$$

水素原子の基底状態

$$(8.2) \quad \phi_A(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r_{A1}}$$

$$(8.3) \quad \phi_B(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r_{B1}}$$

LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) 分子軌道

$$(8.4) \quad \psi(1) = c_A\phi_A(1) + c_B\phi_B(1)$$

係数は変分原理と規格化条件から計算する。

$$(8.5) \quad E = \frac{\langle \psi(1) | \hat{H} | \psi(1) \rangle}{\langle \psi(1) | \psi(1) \rangle} = \frac{c_A^2 H_{AA} + c_B^2 H_{BB} + 2c_A c_B H_{AB}}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S}$$

ただし

$$(8.6) \quad H_{AA} = \langle \phi_A(1) | \hat{H} | \phi_A(1) \rangle$$

$$(8.7) \quad H_{BB} = \langle \phi_B(1) | \hat{H} | \phi_B(1) \rangle$$

$$(8.8) \quad H_{AB} = \langle \phi_A(1) | \hat{H} | \phi_B(1) \rangle = \langle \phi_B(1) | \hat{H} | \phi_A(1) \rangle = H_{BA}$$

$$(8.9) \quad S = \langle \phi_A(1) | \phi_B(1) \rangle = \langle \phi_B(1) | \phi_A(1) \rangle$$

S は重なり積分と呼ばれる。

次の条件で E が極小となる c_A, c_B を求める。

$$(8.10) \quad \frac{\partial E}{\partial c_A} = \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$$

したがって、次の連立方程式が得られる。

$$(8.11) \quad c_A(H_{AA} - E) + c_B(H_{AB} - ES) = 0$$

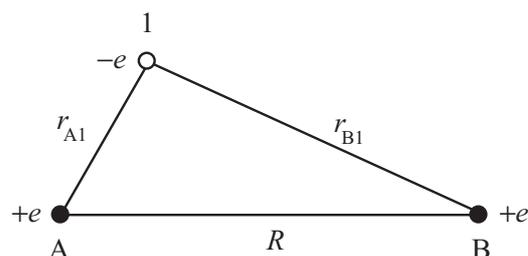
$$(8.12) \quad c_A(H_{AB} - ES) + c_B(H_{BB} - E) = 0$$

$c_A = c_B = 0$ という物理的に意味のない解にならないためには（永年方程式）

$$(8.13) \quad \begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES \\ H_{AB} - ES & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0$$

この問題では対称性から

$$(8.14) \quad H_{AA} = H_{BB}$$



これらを用いると式 (8.13) の永年方程式は次のようになる

$$(8.15) \quad (H_{AA} - E)^2 - (H_{AB} - ES)^2 = 0$$

これは E に関する二次方程式なので、解くことができ

$$(8.16) \quad E = \frac{(H_{AA} \pm H_{AB})(1 \mp S)}{(1 + S)(1 - S)} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S}$$

これでエネルギー準位がわかった。これを (8.11), (8.12) 式の連立方程式に戻すと、次の結果が得られる。

$$(8.17) \quad \frac{c_B}{c_A} = \pm 1$$

c_A の値は規格化条件から決める。簡単な演習になるので、各自で確認すること。

波動関数とエネルギーについてまとめる。添え字 g は対称 gerade をあらわし、添え字 u は反対称 ungerade をあらわす。

$$(8.18) \quad \psi_g(1) = \sqrt{\frac{1}{2 + 2S}} [\phi_A(1) + \phi_B(1)]$$

$$(8.19) \quad E_g = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S}$$

$$(8.20) \quad \psi_u(1) = \sqrt{\frac{1}{2 - 2S}} [\phi_A(1) - \phi_B(1)]$$

$$(8.21) \quad E_u = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S}$$

8.2 積分の実行

8.2.1 Coulomb 積分

$$(8.22) \quad H_{AA} = \langle \phi_A(1) | \hat{H} | \phi_A(1) \rangle = E_H + J + \frac{1}{R}$$

積分 J は、

$$(8.23) \quad \begin{aligned} J &= \left\langle \phi_A(1) \left| -\frac{1}{r_{B1}} \right| \phi_A(1) \right\rangle \\ &= -\frac{1}{R} + e^{-2R} \left(1 + \frac{1}{R} \right) \end{aligned}$$

8.2.2 共鳴積分

$$(8.24) \quad H_{AB} = \langle \phi_A(1) | \hat{H} | \phi_B(1) \rangle = E_H S + K + \frac{S}{R}$$

積分 K は、

$$(8.25) \quad \begin{aligned} K &= \left\langle \phi_A(1) \left| -\frac{1}{r_{B1}} \right| \phi_B(1) \right\rangle \\ &= -e^{-R} (1 + R) \end{aligned}$$

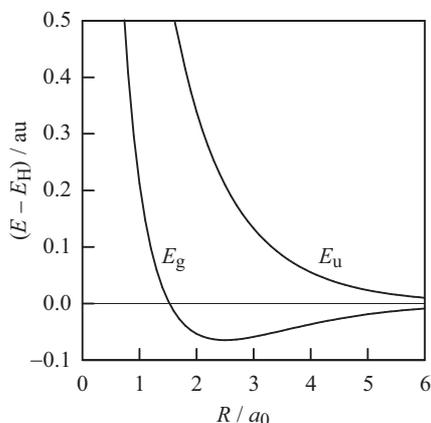
積分 S は、

$$(8.26) \quad \begin{aligned} S &= \langle \phi_A(1) | \phi_B(1) \rangle \\ &= e^{-R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right) \end{aligned}$$

エネルギーの表現をまとめる。

$$(8.27) \quad E = E_H + \frac{1}{R} + \frac{J \pm K}{1 \pm S}$$

E_H は水素原子 1 個と裸のプロトンが独立に存在している場合の寄与, $1/R$ は裸のプロトン同士の反発の寄与を表すので, 残りの項が MO が形成されることによる安定化を表す。

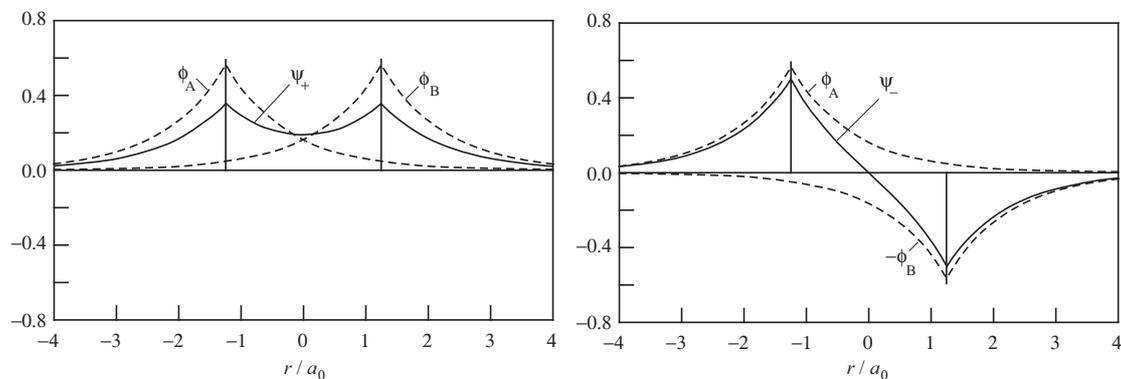


平衡核間距離 0.132 nm (厳密解 0.106 nm)

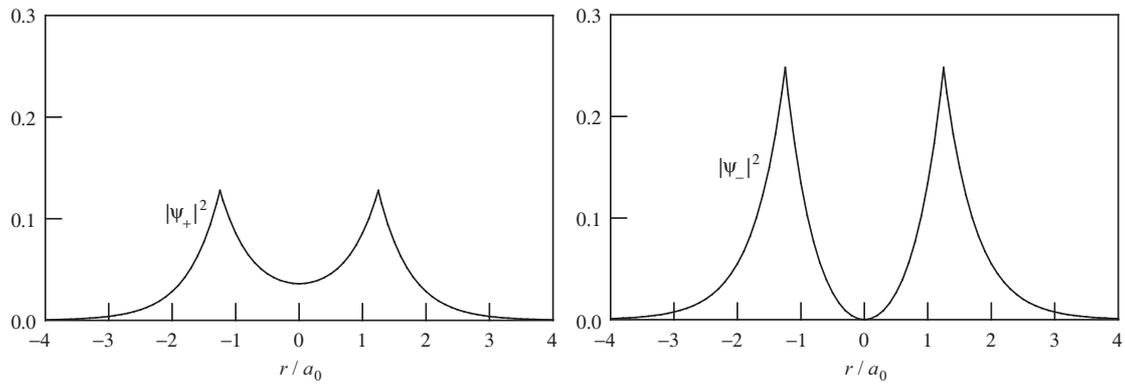
結合エネルギー 1.76 eV (" 2.79 eV)

8.3 結合性軌道と反結合性軌道

結合軸に沿って結合性軌道と反結合性軌道の波動関数をプロットすると次のようになる。結合性軌道は対称で途中に節（波動関数がゼロになるところ）がないが, 反結合性軌道は反対称で核間に節がある。



結合軸に沿って結合性軌道と反結合性軌道における電子の存在確率をプロットすると, 次のようになる。結合性軌道では核と核の間である程度, 電子の存在確率があるが, それに比べて反結合性軌道では核間での存在確率が小さい。したがって, 結合性軌道では核間反ぱつを電子が緩和して結合を安定化するが, 反結合性軌道では核間反ぱつが緩和されないため結合を生じない。



演習問題

8-1. 水素分子イオンに対する分子軌道法計算に現れる積分について、回転楕円体座標を用いて以下の表式を確かめよ。核間距離を R , ハミルトニアンを \hat{H} とする。

(1) 重なり積分

$$(8.28) \quad S = \langle \phi_A(1) | \phi_B(1) \rangle = e^{-R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right)$$

(2) Coulomb 積分

$$(8.29) \quad H_{AA} = \langle \phi_A(1) | \hat{H} | \phi_A(1) \rangle = -\frac{1}{2} + e^{-2R} \left(1 + \frac{1}{R} \right)$$

(3) 共鳴積分

$$(8.30) \quad H_{AB} = \langle \phi_A(1) | \hat{H} | \phi_B(1) \rangle = -\frac{S}{2} + \frac{S}{R} - e^{-R}(1 + R)$$

8-2. 分子軌道法による水素分子イオンについて。

- (1) 結合性軌道, 反結合性軌道とはどのようなものか。
- (2) 結合性軌道, 反結合性軌道の波動関数の概略図を, 分子軸に沿ってプロットせよ。
- (3) 結合性軌道, 反結合性軌道の軌道について, 電子密度の概略図を, 分子軸に沿ってプロットせよ。
- (4) エネルギー準位及び各種積分の表式から, エネルギーの核間距離依存性を図示せよ。
- (5) 結合エネルギーを求めよ。
- (6) 基準振動数を cm^{-1} で予測せよ。

9 水素分子 ～ その 2 ～ 分子軌道法

前の節で用いた分子軌道法を水素分子に応用する。一電子近似の分子軌道法では、一つの電子が入りうる分子軌道を計算し、そこにエネルギーの低い順に 2 つずつの電子をうめていく。SCF 的に一電子の感じる有効ポテンシャルを考える必要があるが、最も簡単な近似としては、電子間の反発を全て無視することが考えられる。

9.1 分子軌道法

ハミルトニアンを次のように書く。

$$(9.1) \quad \begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \\ &= \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \end{aligned}$$

ただし

$$(9.2) \quad \hat{H}_1 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}}$$

$$(9.3) \quad \hat{H}_2 = -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}}$$

これらは、それぞれ、水素分子イオンのハミルトニアンから核間反ばつの項を除いたものである。

電子間反ばつ項 $1/r_{12}$ が無視できるとすれば、波動関数は次の形にかける。

$$(9.4) \quad \Psi(1,2) = \frac{1}{2+2S}[\phi_A(1) + \phi_B(1)][\phi_A(2) + \phi_B(2)]$$

これは、水素分子イオンの基底状態の軌道に 2 個の電子が入った状態を表している。この関数は電子のラベル交換について対称なので、スピン関数は必ず反対称でなければならない。

この波動関数を用いれば、エネルギーは次のように計算できる。

$$(9.5) \quad \begin{aligned} E &= \left\langle \Psi(1,2) \left| \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right| \Psi(1,2) \right\rangle \\ &= 2E_H + \frac{2(J+K)}{1+S} + \left\langle \Psi(1,2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi(1,2) \right\rangle + \frac{1}{R} \end{aligned}$$

積分 J は、(8.23) 式で定義される分子軌道法で用いた J と同じ。

積分 K は、(8.25) 式で定義される分子軌道法で用いた K と同じ。

エネルギーは、水素分子イオンの電子エネルギーを 2 倍した部分と、電子間反ばつの項と、核間反ばつの項からなっている。

$$(9.6) \quad \left\langle \Psi(1,2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi(1,2) \right\rangle = \frac{2J'' + 2J' + 8L + 4K'}{(2+2S)^2}$$

積分 J' は、

$$(9.7) \quad \begin{aligned} J' &= \left\langle \phi_A(1)\phi_B(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_A(1)\phi_B(2) \right\rangle \\ &= \frac{1}{R} - e^{-2R} \left(\frac{1}{R} + \frac{11}{8} + \frac{3R}{4} + \frac{R^2}{6} \right) \end{aligned}$$

積分 K' は,

$$(9.8) \quad K' = \left\langle \phi_A(1)\phi_B(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_A(2)\phi_B(1) \right\rangle \\ = -\frac{e^{-2R}}{5} \left(-\frac{25}{8} + \frac{23R}{4} + 3R^2 + \frac{R^3}{3} \right) \\ + \frac{6}{5R} [S^2(\gamma + \ln R) + S_1^2 E_i(-4R) - SS_1 E_i(-2R)]$$

$$(9.9) \quad J'' = \left\langle \phi_A(1)\phi_A(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_A(1)\phi_A(2) \right\rangle \\ = \frac{5}{8}$$

$$(9.10) \quad L = \left\langle \phi_A(1)\phi_A(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_A(1)\phi_B(2) \right\rangle \\ = \frac{1}{16R} [(5 + 2R + 16R^2)e^{-R} - (5 + 2R)e^{-3R}]$$

エネルギーの表現をまとめる。

$$(9.11) \quad E = 2E_H + \frac{2(J + K)}{1 + S} + \frac{1}{2(1 + S)^2} \left(\frac{5}{8} + J' + 4L + 2K' \right)$$

9.2 原子価結合法との比較

原子価結合法による水素分子の基底状態のエネルギーは、変分法により次式で与えられる。

$$(9.12) \quad E = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}$$

ここで

$$(9.13) \quad H_{11} = \langle \phi_A(1)\phi_B(2) | \hat{H} | \phi_A(1)\phi_B(2) \rangle = 2E_H + 2J + J' + \frac{1}{R}$$

$$(9.14) \quad H_{12} = \langle \phi_A(1)\phi_B(2) | \hat{H} | \phi_A(2)\phi_B(1) \rangle = 2S^2 E_H + 2SK + K' + \frac{S^2}{R}$$

$$(9.15) \quad S_{12} = \langle \phi_A(1) | \phi_B(1) \rangle \langle \phi_A(2) | \phi_B(2) \rangle \\ = S^2$$

なので

$$(9.16) \quad E = 2E_H + \frac{1}{R} + \frac{2J + J' + (2SK + K')}{1 + S^2}$$

計算結果	平衡核間距離	結合エネルギー
VB	0.086 nm	3.14 eV
MO	0.085 nm	2.68 eV
実験値	0.074 nm	4.74 eV

MO の波動関数 (軌道部分) を展開すると次のようになる

$$(9.17) \quad \Psi(1, 2) = \frac{1}{2 + 2S} [\phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_B(1)\phi_A(2) + \phi_A(1)\phi_A(2) + \phi_B(1)\phi_B(2)]$$

2 つの電子が一方の核に属するのはイオン結合的であり、ひとつの核に 1 つずつの電子が属するのは共有結合的である。この式を見てわかるように、電子間相互作用を無視した分子軌道法では、共有結合とイオン結合の寄与が 1:1 である。

9.3 分子軌道法の改良

SCF 近似ハミルトニアン (1 電子近似)

$$(9.18) \quad \hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} + V_{\text{SCF}}(r_1) - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}} + V_{\text{SCF}}(r_2) + \frac{1}{R}$$

このようなハミルトニアンを用いると、変数分離が可能になる

Configuration Interaction 励起状態を含む異なる電子配置の一次結合で波動関数を作り、変分法を適用する。

演習問題

9-1. 水素分子について。

- (1) SCF 近似ハミルトニアンとは一般にどのようなものか。
- (2) 水素分子に対する SCF 近似ハミルトニアンはどのような形に書けるか。計算不可能な部分は文字のまま残してよい。

9-2. 電子間の反撥を無視した場合 LCAO-MO 法による水素分子の基底状態について。

- (1) どのような軌道か。関数形を書け。
- (2) 電子はどのように軌道を占有するか。
- (3) 系全体の波動関数とエネルギーとを求めよ。
- (4) スピン波動関数はどのようなになるか。

9-3. 電子間の反撥を無視した場合 LCAO-MO 法による水素分子の第 1 励起状態について。

- (1) 電子はどのように軌道を占有するか。
- (2) 波動関数とエネルギーとを求めよ。

9-4. 電子間の反撥を無視した場合 LCAO-MO 法による水素分子の基底状態について。

- (1) エネルギー準位及び各種積分の表式から、エネルギーの核間距離依存性を図示せよ。
- (2) 結合エネルギーを求めよ。
- (3) 基準振動数を cm^{-1} で予測せよ。

9-5. 電子間の反撥を無視した場合 LCAO-MO 法による水素分子の基底状態について、イオン結合の寄与と共有結合の寄与の割合はどの程度か。

9-6. Configuration Interaction とは何か述べよ。

10 二原子分子

水素分子の場合，結合を作る原子が同種だったので対称性から様々なことが直観的に分かる。一般の二原子分子の場合も，それぞれの軌道の対称性を考えると，生じる結合についてある程度の性質を予想することができる。

10.1 一般的原則

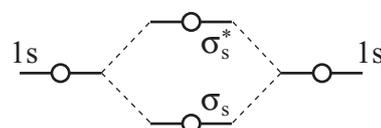
AO の重なり積分がゼロ \rightarrow 共鳴積分がゼロ \rightarrow 分子軌道を作らない

$H_{AA} \gg H_{BB} \rightarrow c_A \simeq 1, c_B \simeq 0 \rightarrow$ 分子軌道を作らない

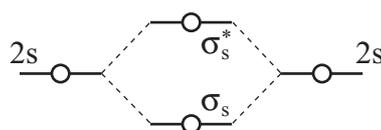
s-p_z 相互作用の大きさが問題

10.2 等核二原子分子

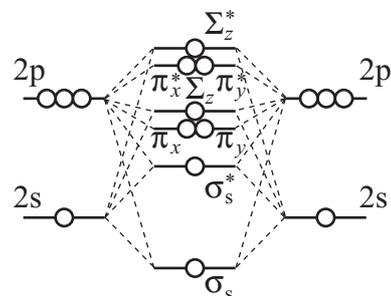
分子	電子の配置		結合の多重度 (次数)
H ₂	σ_s	σ_s^*	1
He ₂	2	2	0 (結合しない)



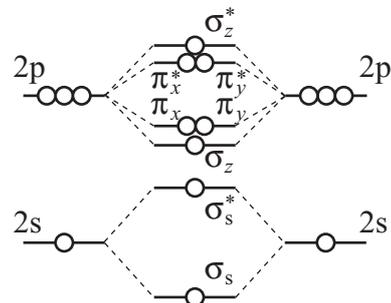
分子	電子の配置		結合の多重度 (次数)
Li ₂	σ_s	σ_s^*	1
Be ₂	2	2	0 (結合しない)



分子	電子の配置						結合の多重度 (次数)
B ₂	σ_s	σ_s^*	σ_p	π_p	π_p^*	σ_p^*	1
C ₂	2	2	4				2



分子	電子の配置						結合の多重度 (次数)
N ₂	σ_s	σ_s^*	σ_p	π_p	π_p^*	σ_p^*	3
O ₂	2	2	2	4	2		2
F ₂	2	2	2	4	4		1
Ne ₂	2	2	2	4	4	2	0



10.3 異核二原子分子

$$(10.1) \quad \Psi_{MO} = c_A \phi_A + c_B \phi_B, \quad |c_A| \neq |c_B|$$

非結合性軌道

孤立電子対

10.4 双極子モーメント

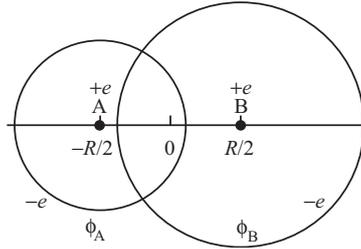
分子の中の電氣的な偏りを表す量の一つに（電気）双極子モーメント μ がある。 n 個の点電荷があり、それぞれ ($i = 1 \sim n$) 電荷が q_i , 座標が \mathbf{r}_i であるとした場合、双極子モーメント μ は次のように定義される。

$$(10.2) \quad \mu = \sum_{i=1}^n q_i \mathbf{r}_i$$

電氣的に中性の二原子分子の場合、それぞれの原子が $+q$ と $-q$ の電荷をもち、電荷間の距離が R であるとして、 μ は次のようにかかる。

$$(10.3) \quad \mu = qR$$

双極子モーメントはベクトルであり、その方向は $-q$ の電荷の位置から $+q$ の電荷の位置に向かう方向である。



ここでは、分子軌道法による双極子モーメントの計算法を述べる。まず、分子軌道が次のようにかかるとする。

$$(10.4) \quad \Psi_{\text{MO}} = c_A \phi_A + c_B \phi_B = N(\phi_A + \lambda \phi_B)$$

N は規格化定数

$$(10.5) \quad 1 = N^2(\langle \phi_A | \phi_A \rangle + 2\lambda \langle \phi_A | \phi_B \rangle + \lambda^2 \langle \phi_B | \phi_B \rangle) = N^2(1 + \lambda^2 + 2\lambda S)$$

$$(10.6) \quad N^2 = \frac{1}{1 + \lambda^2 + 2\lambda S}$$

$$(10.7) \quad S = \langle \phi_A | \phi_B \rangle$$

電子の位置の期待値を求める。

$$(10.8) \quad \begin{aligned} \langle z \rangle &= \langle \Psi | z | \Psi \rangle \\ &= N^2(\langle \phi_A | z | \phi_A \rangle + 2\lambda \langle \phi_A | z | \phi_B \rangle + \lambda^2 \langle \phi_B | z | \phi_B \rangle) \\ &\equiv N^2(z_{AA} + 2\lambda z_{AB} + \lambda^2 z_{BB}) \end{aligned}$$

z_{AA} は A の核の位置に、 z_{BB} は B の核の位置に一致するはずである。つまり

$$(10.9) \quad z_{AA} = -\frac{1}{2}R$$

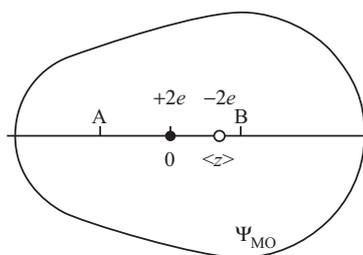
$$(10.10) \quad z_{BB} = \frac{1}{2}R$$

核間距離を R として

$$(10.11) \quad \langle z \rangle = N^2 \left[\frac{1}{2}R(\lambda^2 - 1) + 2\lambda z_{AB} \right]$$

$z_{AB} \simeq 0$ として、 Ψ に 2 つの電子が入っているとすると、二つの原子核の中心 $z = 0$ が電荷 $+2e$ の中心となり、電子の位置の期待値 $\langle z \rangle$ が電荷 $-2e$ の中心となるので、双極子モーメントの大きさは次の式で与えられる。

$$(10.12) \quad \mu = 2e \langle z \rangle \simeq \frac{(\lambda^2 - 1)eR}{1 + \lambda^2 + 2\lambda S}$$



演習問題

10-1. 2つの原子 A, B がある。

- (1) それぞれの原子軌道 ϕ_A , ϕ_B の線形結合を MO に用いた変分法から、次の永年方程式が導かれることを示せ。

$$(10.13) \quad \begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta_A - ES \\ \beta_A - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0$$

ただし

$$(10.14) \quad \alpha_A = \langle \phi_A | \hat{H}_{\text{eff}} | \phi_A \rangle, \quad \alpha_B = \langle \phi_B | \hat{H}_{\text{eff}} | \phi_B \rangle$$

$$(10.15) \quad \beta = \langle \phi_B | \hat{H}_{\text{eff}} | \phi_A \rangle = \langle \phi_A | \hat{H}_{\text{eff}} | \phi_B \rangle$$

$$(10.16) \quad S = \langle \phi_B | \phi_A \rangle = \langle \phi_A | \phi_B \rangle$$

\hat{H}_{eff} はその MO 中の電子に対する有効 1 電子ハミルトニアンである。

- (2) 永年方程式を解いてエネルギーを計算せよ。
 (3) $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$ である時 (2) の答えはどのようなになるか。
 (4) $\alpha_A \gg \alpha_B$ のとき (2) の答えは次のようになることを示せ。

$$(10.17) \quad E_+ = \alpha_A + \frac{\beta^2}{\alpha_A - \alpha_B}, \quad E_- = \alpha_B - \frac{\beta^2}{\alpha_A - \alpha_B}$$

- (5) (4) の結果から α_A と α_B の差が非常に大きいとき ϕ_A と ϕ_B とは分子軌道を作りにくい事について論じよ。

10-2. 2つの原子 A, B の原子軌道について、重なり積分がゼロになるような組み合わせの例を挙げよ。

10-3. 分子の電子配置に対する構成原理とはどのような原理か。

10-4. σ 結合, π 結合, δ 結合とはそれぞれどのような結合を表すか。

10-5. 2原子分子の分子軌道について、次の記号で表される軌道はどのような軌道か。

- (1) $\sigma 1s$
- (2) $\sigma^* 1s$
- (3) $\sigma 2p_z$
- (4) $\pi 2p$

10-6. 2原子分子の結合について分子軌道法的に考察する。

- (1) 結合次数はどのように定義されるか。
- (2) H_2 , H_2^+ , H_2^- の結合次数を求めよ。これらの分子は安定に存在すると考えられるか。
- (3) He_2 , He_2^+ の結合次数を求めよ。これらの分子は安定に存在すると考えられるか。

10-7. 等核 2 原子分子を分子軌道法的に考察する。

- (1) B_2 の基底状態は三重項状態で常磁性を示す。これからどのようなことが解るか。
- (2) N_2 と N_2^+ はどちらが解離エネルギーが大きいか予測せよ。実験的には前者が大きい。
- (3) O_2 と O_2^+ はどちらが解離エネルギーが大きいか予測せよ。実験的には後者が大きい。

- 10-8. O_2^+ , O_2 , O_2^- , O_2^{2-} の結合長と結合エネルギーについて知りうることを述べよ。
- 10-9. NO と NO^+ の基底状態電子配置と結合次数を書け。
- 10-10. シアン化物イオンの結合次数を書け。
- 10-11. 分子内の原子間ポテンシャルの極小から計算した解離エネルギーを平衡解離エネルギー D_e という。それに対して、基底状態から計算した解離エネルギーをしばしば分光学的解離エネルギー D_0 と呼ぶ。
- (1) D_e と D_0 の差は何か。
 - (2) N_2 の平衡解離エネルギーは 9.902 eV, 基準振動数は 2331 cm^{-1} である。分光学的解離エネルギーを見積もれ。
 - (3) H_2 について (2) と同様の計算を行え。ただし, $D_e = 4.748\text{ eV}$, 基準振動数は 4401 cm^{-1} である。
- 10-12. NaCl の平衡核間距離は 0.2361 nm, 気体の NaCl が原子に解離する平衡解離エネルギーは 4.29 eV である。また, Na のイオン化エネルギーは 5.14 eV, Cl の電子親和力は 3.61 eV である。
- (1) NaCl がイオンへ解離するエネルギーを見積もれ。
 - (2) NaCl を Na^+ イオンと Cl^- イオンが Coulomb 力のみで結びついた分子とみなしたとき, NaCl がイオンへ解離するエネルギーを見積もれ。
 - (3) (2) と同様の仮定に基づいて NaCl の双極子モーメントを見積もれ。実測値は $3.003 \times 10^{-29}\text{ C m}$ である。
 - (4) (1) ~ (2) の結果を比較してどのようなことがいえるか。
- 10-13. KF の平衡核間距離は 0.2170 nm, 気体の KF が原子に解離する平衡解離エネルギーは 5.18 eV である。また, K のイオン化エネルギーは 4.34 eV, F の電子親和力は 3.40 eV である。
- (1) KF がイオンへ解離するエネルギーを見積もれ。
 - (2) KF を K^+ イオンと F^- イオンが Coulomb 力のみで結びついた分子とみなしたとき, KF がイオンへ解離するエネルギーを見積もれ。
 - (3) (2) と同様の仮定に基づいて KF の双極子モーメントを見積もれ。実測値は $2.87 \times 10^{-29}\text{ C m}$ である。
- 10-14. 2 原子分子の結合性 MO の波動関数が次のように表されるとする。

$$(10.18) \quad \Psi_{MO} = N(\phi_A + \lambda\phi_B)$$

- (1) λ と重なり積分 S から分子の双極子モーメントを見積もる式を導け。
- (2) 次に示す分子の双極子モーメントから λ を見積もれ。また, どちらの原子が $+\delta$ でどちらが $-\delta$ か電気陰性度から予測せよ。ただし, 重なり積分はすべて $1/3$ であると仮定する。

分子	HF	HCl	HBr	KI	KCl
μ/eR	0.43	0.17	0.11	0.05	0.47

11 多原子分子

分子軌道法を一般の多原子分子に適用する方法について述べる。

11.1 水分子に対する分子軌道法

xy 平面を分子平面として, x に関して対称な位置に 2 つの水素分子を配置する。

$$(11.1) \quad h_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_H + s_{H'})$$

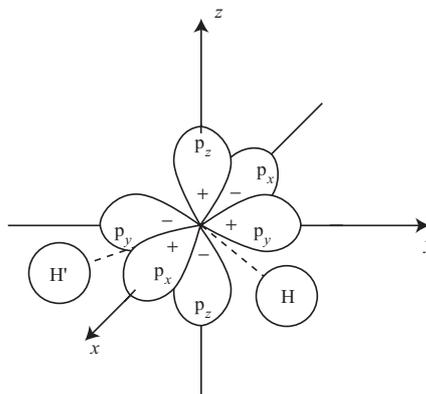
$$(11.2) \quad h_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_H - s_{H'})$$

軌道の対称性

xy 面に対称で xz 面にも対称 $1s, 2s, 2p_x, h_1$

xy 面に対称で xz 面に反対称 $2p_y, h_2$

xy 面に反対称で xz 面に対称 $2p_z$



LCAO 分子軌道

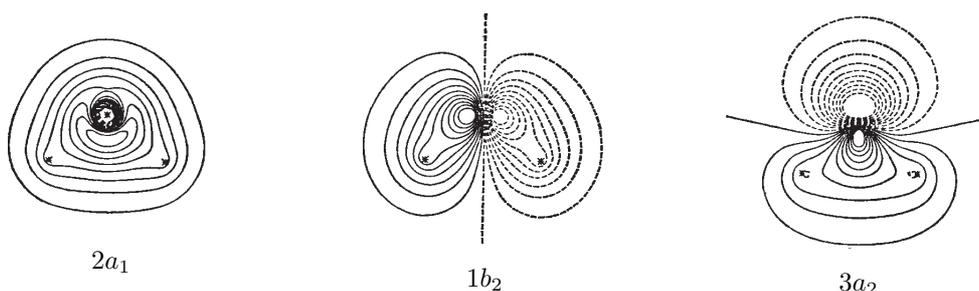
$$(11.3) \quad \psi = c_1(1s) + c_2(2s) + c_3(2p_z) + c_4(h_1) + c_5(2p_y) + c_6(h_2) + c_7(2p_x)$$

対称性の違う軌道間の重なり積分, 共鳴積分はゼロ

永年方程式の形

$$(11.4) \quad \begin{vmatrix} 4 \times 4 & 0 & 0 \\ 0 & 2 \times 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \times 1 \end{vmatrix} = 0$$

複雑な分子については群論の助けをかりると簡単化できる場合がある。核の配置を変えてエネルギーの低いところを探すので, 分子構造の予測がしにくいという欠点があるが, VB 法に比べて計算が単純である。



水の分子軌道の等高線図 (分子面での切り口)

T. H. Hunting, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **57**, 5044 (1972)

11.2 水分子の局在分子軌道

VB 法的考え方を MO に取り込む
局在分子軌道

$$(11.5) \quad \phi(I) \propto p_x + \lambda_{SH}$$

$$(11.6) \quad \phi(II) \propto p_y + \lambda_{SH'}$$

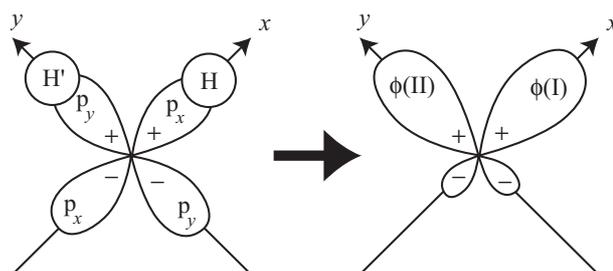
これを利用して全体の分子軌道をつくる

p_z は $\phi(I)$, $\phi(II)$ と対称性が違う

$\phi(I)$ と $\phi(II)$ とは重なりがほとんどない

よって $\phi(I)$, $\phi(II)$, p_z は独立

基底状態の電子構造 $O(1s)^2 (2s)^2 (2p_z)^2 [O(2p_x) + H(1s)]^2 [O(2p_y) + H'(1s)]^2$



演習問題

11-1. 原子価結合法によって水分子を考察する。

- (1) どのような結合が生じていると考えられるか。
- (2) 分子構造はどのように予測されるか。

11-2. 分子軌道法によって水分子を考察する。適当な座標を選べば永年方程式が次のような形になることを示せ。

$$(11.7) \quad \begin{vmatrix} 4 \times 4 & 0 & 0 \\ 0 & 2 \times 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \times 1 \end{vmatrix} = 0$$

11-3. 分子軌道法によって水分子を考察する。

- (1) 局在分子軌道とはどのような考え方か。
- (2) 局在分子軌道の考え方をを用いると水分子の基底状態の電子構造はどのように書けるか。

11-4. アンモニア分子について

- (1) 原子価結合法によって分子構造を予測せよ
- (2) 局在分子軌道の方法によると、基底状態の電子配置はどのように表されるか。

12 共役 π 電子系 ～ 単純 Hückel 法 ～

分子軌道法の簡単かつきわめて有用な応用に、共役 π 電子系に対する Hückel 法がある。共役 π 電子系とは、一重結合と二重結合が交互に現れるような系である。

12.1 n 個の原子からなる系に対する LCAO 近似 (復習)

LCAO 分子軌道

$$(12.1) \quad \Psi = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i$$

エネルギー期待値

$$(12.2) \quad \varepsilon = \frac{\left\langle \sum_{i=1}^n c_i \phi_i \left| \hat{H} \right| \sum_{j=1}^n c_j \phi_j \right\rangle}{\left\langle \sum_{i=1}^n c_i \phi_i \left| \sum_{j=1}^n c_j \phi_j \right\rangle} = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle} \equiv \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j S_{ij}}$$

書き換えると

$$(12.3) \quad \varepsilon \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j S_{ij} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j H_{ij}$$

変分法によって ε が最小になる c_i の組を求めるために、 c_k について微分し、それがゼロになる c_i の組を求める方程式をたてる。

$$(12.4) \quad \varepsilon \sum_{j=1}^n c_j S_{kj} + \varepsilon \sum_{i=1}^n c_i^* S_{ik} = \sum_{j=1}^n c_j H_{kj} + \sum_{i=1}^n c_i^* H_{ik}$$

ここで次の関係を利用する。

$$(12.5) \quad S_{ij} = S_{ji}$$

$$(12.6) \quad H_{ij} = H_{ji}$$

すると次のようになる

$$(12.7) \quad \sum_{i=1}^n c_i (H_{ik} - \varepsilon S_{ik}) = 0$$

連立方程式の形に書くと

$$(12.8) \quad c_1(H_{11} - S_{11}\varepsilon) + c_2(H_{12} - S_{12}\varepsilon) + \cdots + c_n(H_{1n} - S_{1n}\varepsilon) = 0$$

$$(12.9) \quad c_1(H_{21} - S_{21}\varepsilon) + c_2(H_{22} - S_{22}\varepsilon) + \cdots + c_n(H_{2n} - S_{2n}\varepsilon) = 0$$

.....

$$(12.10) \quad c_1(H_{n1} - S_{n1}\varepsilon) + c_2(H_{n2} - S_{n2}\varepsilon) + \cdots + c_n(H_{nn} - S_{nn}\varepsilon) = 0$$

全ての c_i がゼロという解にならないような ε が必要なので、そのための条件として次の永年方程式が得られる。

$$(12.11) \quad \begin{vmatrix} (H_{11} - S_{11}\varepsilon) & (H_{12} - S_{12}\varepsilon) & \cdots & (H_{1n} - S_{1n}\varepsilon) \\ (H_{21} - S_{21}\varepsilon) & (H_{22} - S_{22}\varepsilon) & \cdots & (H_{2n} - S_{2n}\varepsilon) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ (H_{n1} - S_{n1}\varepsilon) & (H_{n2} - S_{n2}\varepsilon) & \cdots & (H_{nn} - S_{nn}\varepsilon) \end{vmatrix} = 0$$

ε が求められたら、先の連立方程式と規格化条件とから c_i を求める

12.2 共役 π 電子系に対する単純 Hückel 法

共役二重結合系の炭素鎖を対象とする。よって、骨格を構成する要素は全て同種原子である。仮定として、 σ 結合と π 結合とを全く独立に取り扱う。その中で、 π 電子系のみに着目する。つまり、原子軌道として p 軌道のみを考慮する。

骨格は同種原子なので、すべての i に対して次のようにおく。

$$(12.12) \quad H_{ii} = \alpha$$

規格化条件。

$$(12.13) \quad S_{ii} = 1$$

近似その 1

$$(12.14) \quad S_{ij} = 0 \quad \text{for } i \neq j$$

近似その 2

$$(12.15) \quad H_{ij} = \beta < 0 \quad \text{for } i \neq j, \quad i, j \text{ 間に結合あり}$$

$$(12.16) \quad H_{ij} = 0 \quad \text{for } i \neq j, \quad i, j \text{ 間に結合なし}$$

n 個の原子軌道から n 個の MO が出来る。

基底状態では、エネルギーの低い MO から順に 2 個ずつの π 電子が占有。

電子間反ぱつを無視した場合の全 π 電子エネルギー E_π

$$(12.17) \quad E_\pi = \sum_i \nu_i \varepsilon_i$$

ν_i は i 番目の MO の占有数

r 原子上の π 電子密度 q_r

$$(12.18) \quad q_r = \sum_i \nu_i c_{ir}^2$$

c_{ir} は i 番目の MO での r 番目の原子軌道の係数

r 原子と s 原子の間の結合次数 p_{rs}

$$(12.19) \quad p_{rs} = \sum_i \nu_i c_{ir} c_{is}$$

単純 Hückel 法は、近似は粗いが、簡単な計算でいろいろな情報が得られる

12.3 エチレン

sp^2 混成軌道は C-C の σ 結合と C-H 結合に使われ、p 軌道は π 結合に使われる。炭素 1 と 2 の p 軌道の波動関数を ϕ_1, ϕ_2 とする。

分子軌道関数を次のように書く。

$$(12.20) \quad \Psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2$$

従って c_1, c_2 を求める連立方程式は

$$(12.21) \quad \begin{cases} c_1(\alpha - \varepsilon) + c_2\beta = 0 \\ c_1\beta + c_2(\alpha - \varepsilon) = 0 \end{cases}$$

永年方程式

$$(12.22) \quad \begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

書き直す。

$$(12.23) \quad \lambda = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$$

$$(12.24) \quad \begin{vmatrix} \lambda & 1 \\ 1 & \lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 - 1 = 0$$

$$(12.25) \quad \lambda = \pm 1$$

解から直ちにエネルギー準位がわかる。これを連立方程式に代入し、さらに規格化条件に注意すれば

$\lambda = -1$ のとき

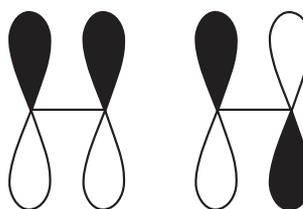
$$(12.26) \quad \varepsilon_1 = \alpha + \beta$$

$$(12.27) \quad c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$\lambda = 1$ のとき

$$(12.28) \quad \varepsilon_2 = \alpha - \beta$$

$$(12.29) \quad c_1 = -c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$



$\beta < 0$ であるから、 $\lambda = -1$ の方が基底状態である。

π 電子は 2 個なので、基底状態の MO に二つの電子が入る

$$(12.30) \quad E_\pi = 2(\alpha + \beta)$$

MO 法による水素分子と酷似している。

12.4 ブタジエン

永年方程式

$$(12.31) \quad \begin{vmatrix} \lambda & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \lambda & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \lambda & 1 \\ 0 & 0 & 1 & \lambda \end{vmatrix} = \lambda^4 - 3\lambda^2 + 1 = 0$$

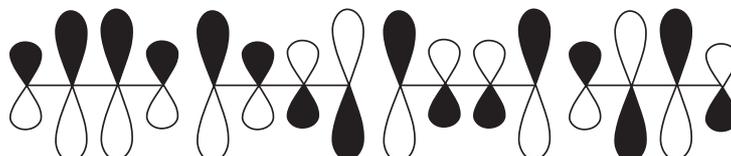
$$(12.32) \quad \lambda = \frac{1 + \sqrt{5}}{2}, \frac{1 - \sqrt{5}}{2}, -\frac{1 + \sqrt{5}}{2}, -\frac{1 - \sqrt{5}}{2}$$

$$(12.33) \quad \varepsilon_1 = \alpha + 1.618\beta, \quad \varepsilon_2 = \alpha + 0.618\beta, \quad \varepsilon_3 = \alpha - 0.618\beta, \quad \varepsilon_4 = \alpha - 1.618\beta$$

π 電子は 4 個あるので、一番下と下から 2 番目の準位に 2 つずつの電子が入る

$$(12.34) \quad E_\pi = 4\alpha + 4.4472\beta$$

もしも 2 重結合が局在化していたら全 π 電子エネルギーはエチレン 2 個分の $4(\alpha + \beta)$ であるので、非局在化エネルギー Delocalization Energy (DE) は 0.472β



演習問題

- 12-1. 共役 π 電子系に対する単純 Hückel 法とはどのような近似法か説明せよ。
- 12-2. エチレンの π 電子について、単純 Hückel 法を用いて考察する。
- (1) MO のエネルギーと規格化された波動関数を求めよ。
 - (2) MO はどのように占有されるか。
 - (3) 全 π 電子エネルギーを求めよ。
- 12-3. ブタジエンの π 電子について、単純 Hückel 法を用いて考察する。
- (1) MO のエネルギーと規格化された波動関数を求めよ。
 - (2) 各 MO の節の数を求めよ。
 - (3) MO はどのように占有されるか。
 - (4) 全 π 電子エネルギーを求めよ。
 - (5) 非局在化エネルギーを求めよ。
 - (6) 各炭素原子の π 電子密度を求めよ。
 - (7) 各結合の次数を求めよ。
- 12-4. シクロブタジエンの π 電子について、単純 Hückel 法を用いて次の関数及び量を求めよ。MO のエネルギーと規格化された波動関数。全 π 電子エネルギー。非局在化エネルギー。各炭素原子の π 電子密度。各結合の次数。
- 12-5. アリルラジカル $C_3H_5\cdot$ は、炭素 3 つが直線的に 2 重結合でつながったラジカル（不対電子を持つ化学種）である。単純 Hückel 法を用いて次の関数及び量を求めよ。MO のエネルギーと規格化された波動関数。全 π 電子エネルギー。非局在化エネルギー。各炭素原子の π 電子密度。各結合の次数。
- 12-6. ベンゼンの π 電子について、単純 Hückel 法を用いて次の関数及び量を求めよ。MO のエネルギーと規格化された波動関数。全 π 電子エネルギー。非局在化エネルギー。各炭素原子の π 電子密度。各結合の次数。
- 12-7. 単純 Hückel 法を用いて、 H_3^+ は線形に結合した方が安定か、三角形の環状になった方が安定か予測せよ。 H_3 , H_3^- についても同様の計算を行え。

13 分子間力

分子間に働く引力や斥力も量子化学的に考察する必要がある。ここでは、中性分子の間に働く分散力を考察し、その他の分子間力について概観する。

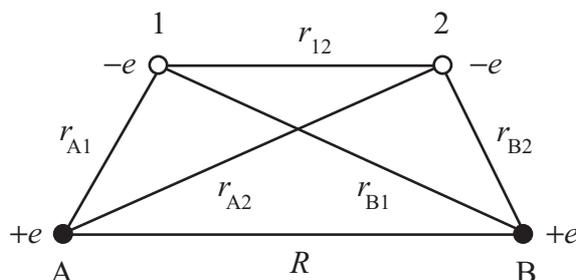
13.1 van der Waals 力

配向効果 → 双極子-双極子相互作用 $\propto r^{-6}$
 誘導効果 → 双極子-誘起双極子相互作用 $\propto r^{-6}$
 分散効果 → 電荷分布の揺らぎに起因する $\propto r^{-6}$ London 力
 van der Waals の状態方程式

$$(13.1) \quad \left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

a は分子間力に関係し、 b は排除体積に関係する。 V^{-2} はすなわち r^{-6} に比例する。

13.2 分散力の理論



2 つの水素原子が独立に存在するときの全系の波動関数

$$(13.2) \quad \Psi(1, 2) = \phi_A(1)\phi_B(2)$$

摂動のハミルトニアン

$$(13.3) \quad \hat{H}' = -\frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{A2}}$$

A と B を結ぶ軸は z 軸、 x_1 は A を原点とした \vec{r}_1 の x 座標、 x_2 は B を原点とした \vec{r}_2 の x 座標とする。

$$(13.4) \quad r_{12}^2 = (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2 - R)^2$$

$$(13.5) \quad r_{A2}^2 = x_2^2 + y_2^2 + (z_2 + R)^2$$

$$(13.6) \quad r_{B1}^2 = x_1^2 + y_1^2 + (z_1 - R)^2$$

ここで次の式を利用する

$$(13.7) \quad \frac{1}{\sqrt{1+t}} = 1 - \frac{1}{2}t + \frac{3}{8}t^2 + \dots, \quad |t| \ll 1$$

$R \gg x_1, R \gg x_2$ 等々の条件で考えると

$$(13.8) \quad \frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{R} \left[1 - \frac{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 - 2(z_1 - z_2)^2 - 2R(z_1 - z_2)}{2R^2} \right]$$

$$(13.9) \quad \frac{1}{r_{A2}} = \frac{1}{R} \left[1 - \frac{x_2^2 + y_2^2 - 2z_2^2 + 2Rz_2}{2R^2} \right]$$

$$(13.10) \quad \frac{1}{r_{B1}} = \frac{1}{R} \left[1 - \frac{x_1^2 + y_1^2 - 2z_2^2 - 2Rz_1}{2R^2} \right]$$

摂動のハミルトニアンを書き直す

$$(13.11) \quad \hat{H}' = \frac{1}{R}(x_1x_2 + y_1y_2 - 2z_1z_2)$$

一次の摂動エネルギー

$$(13.12) \quad E' = \langle \phi_A(1)\phi_B(2) | \hat{H}' | \phi_A(1)\phi_B(2) \rangle \equiv H'_{00} = 0$$

Ψ は偶関数, ハミルトニアンは奇関数なので, 一次摂動エネルギーはゼロ

二次の摂動エネルギー

$$(13.13) \quad E''_0 = \sum_{k \neq 0} \frac{H'_{0k}H'_{k0}}{E_0 - E_k} = -\frac{6}{R^6} \quad (\text{in au})$$

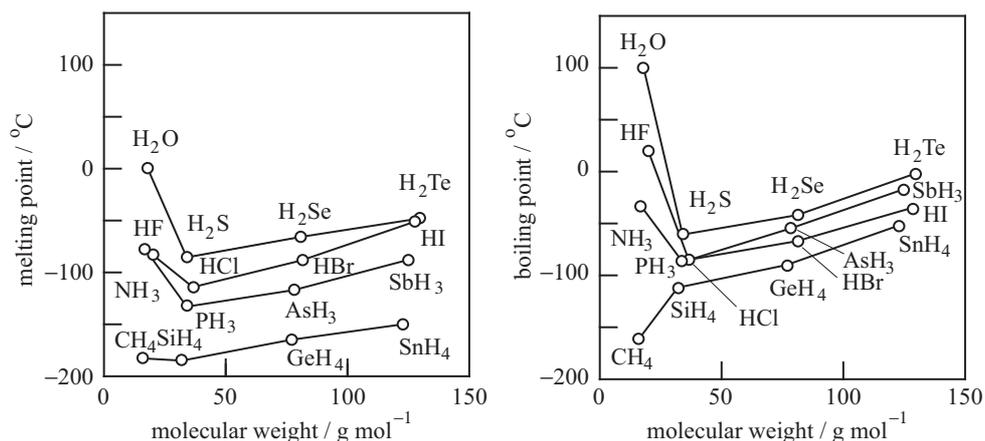
13.3 水素結合

X-H...Y 型の結合 (...)

X は電気陰性度の強い原子 (O, N, F 等)

H は X と直接結合

Y は外側に広がった電子分布を持ち電気陰性度が強い (O, N, F, Cl 等)



演習問題

- 13-1. 中性分子の間にはたらく分子間力にはどのようなものがあるか述べよ。
- 13-2. 分散力とは何か。
- 13-3. 摂動法を用いて, 基底状態にある 2 つの水素原子間にはたらく原子間力が, 距離の 6 乗に反比例することを示せ。
- 13-4. 水素結合について説明せよ。

補 足

A-1 Laguerre 陪多項式

水素原子に対する Schrödinger 方程式の動径部分

$$(A1.1) \quad \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0$$

ここで $N\chi(r) = rR(r)$ と置いて次の変数変換を行う。(N は規格化定数)

$$(A1.2) \quad \rho = \frac{r}{a_0}$$

$$(A1.3) \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}$$

$$(A1.4) \quad \eta = \frac{E}{w_0}$$

$$(A1.5) \quad w_0 = \frac{\mu}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2$$

次のような方程式になる

$$(A1.6) \quad \frac{d^2\chi}{d\rho^2} + \left[\eta + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] \chi = 0$$

ρ が無限大の時の漸近解

$$(A1.7) \quad \chi(\rho) = e^{\pm\sqrt{-\eta}\rho}$$

発散しない方 (\pm のうち $-$ の方) だけが物理的に意味がある。

無限大ではない一般の ρ について, 次の仮定を置く

$$(A1.8) \quad \chi(\rho) = \rho^a e^{-\sqrt{-\eta}\rho} L(\rho)$$

$$(A1.9) \quad L(\rho) = b_0 + b_1\rho + b_2\rho^2 + \dots$$

そして, a, b_0, b_1, \dots を求めることにする。さて

$$(A1.10) \quad \chi(\rho) = e^{-\sqrt{-\eta}\rho} \rho^a \sum_{m=0}^{\infty} b_m \rho^m = e^{-\sqrt{-\eta}\rho} \sum_{m=0}^{\infty} b_m \rho^{m+a}$$

$$(A1.11) \quad \frac{d\chi}{d\rho} = e^{-\sqrt{-\eta}\rho} \rho^a \left[-\sqrt{-\eta} \sum_{m=0}^{\infty} b_m \rho^m + \sum_{m=0}^{\infty} (m+a) b_m \rho^{m-1} \right]$$

$$(A1.12) \quad \frac{d^2\chi}{d\rho^2} = e^{-\sqrt{-\eta}\rho} \rho^a \left[-\eta \sum_{m=0}^{\infty} b_m \rho^m - 2\sqrt{-\eta} \sum_{m=0}^{\infty} (m+a) b_m \rho^{m-1} + \sum_{m=0}^{\infty} (m+a)(m+a-1) b_m \rho^{m-2} \right]$$

これらの式を方程式に代入し, ρ^2 をかけ, $e^{-\sqrt{-\eta}\rho} \rho^a$ でくくると次のようになる

$$(A1.13) \quad 0 = e^{-\sqrt{-\eta}\rho} \rho^a \left[\sum_{m=0}^{\infty} (-2\sqrt{-\eta}(m+a) + 2) b_m \rho^{m+1} + \sum_{m=0}^{\infty} ((m+a)(m+a-1) - l(l+1)) b_m \rho^m \right]$$

さらに

$$(A1.14) \quad \sum_{m=0}^{\infty} b_m \rho^{m+1} = \sum_{m=1}^{\infty} b_{m-1} \rho^m$$

を考慮して、最初の summation の下限を $m = 1$ に書き換え、あとの summation のうち $m = 0$ の項だけを独立に書く。

$$(A1.15) \quad 0 = [a(a-1) - l(l+1)] b_0 + \sum_{m=1}^{\infty} \rho^m [(-2\sqrt{-\eta}(m-1+a) + 2)b_{m-1} + ((m+a)(m+a-1) - l(l+1))b_m]$$

第1項目から

$$(A1.16) \quad a(a-1) - l(l+1) = 0, \quad a = 1+l, \quad \text{or} \quad -l$$

ところで、 $a < 0$ の場合、 χ が $\rho = 0$ で発散することになるので、 $a > 0$ でなければならないから

$$(A1.17) \quad a = l+1$$

Summation の部分から

$$(A1.18) \quad [-2\sqrt{-\eta}(m+l) + 2] b_{m-1} + [(m+l+1)(m+l) - l(l+1)] b_m = 0$$

整理して

$$(A1.19) \quad (m+1)(2l+2+m)b_{m+1} = 2[\sqrt{-\eta}(m+1+l) - 1] b_m$$

これで級数 $L(\rho)$ が解った。ただし、この無限級数は発散するので、発散しないように n_r 項目までの有限級数（多項式）になるようにする。

$$(A1.20) \quad (l+n_r+1)\sqrt{-\eta} - 1 = 0, \quad n_r = 0, 1, 2, \dots$$

すると、 $L(\rho)$ は n_r 次の多項式になる。また

$$(A1.21) \quad \eta = -\frac{1}{n^2}, \quad n = n_r + l + 1 = 1, 2, 3, \dots, \quad n \geq l + 1$$

n は主量子数という。

ところで、次の式で与えられる多項式を Laguerre の陪多項式という。

$$(A1.22) \quad L_k(x) = e^x \frac{d^k}{dx^k} (x^k e^{-x}), \quad L_k^s(x) = \frac{d^s}{dx^s} L_k(x)$$

上で求めた $L(\rho)$ との関係は

$$(A1.23) \quad L(\rho) = L_{n+l}^{2l+1}(2\rho/n)$$

A-2 エルミート演算子

2.1 固有値・固有関数

演算子 \hat{A} の固有値方程式。

$$(A2.1) \quad \hat{A}\psi_n = A_n\psi_n$$

ここで、 ψ_n は固有関数、 A_n は固有値である。

2.2 エルミート共役な演算子

任意の複素関数 Φ と Ψ について

$$(A2.2) \quad \langle \Psi | \Phi \rangle^* = \langle \Phi | \Psi \rangle$$

次の条件を満たす時、2つの演算子 \hat{C} 、 \hat{C}^+ はエルミート共役であるという。

$$(A2.3) \quad \langle \Psi | \hat{C} | \Phi \rangle^* = \langle \hat{C} \Phi | \Psi \rangle = \langle \Phi | \hat{C}^+ | \Psi \rangle$$

2.3 エルミート演算子

特に、自分自身とエルミート共役である演算子をエルミート演算子という

$$(A2.4) \quad \langle \Psi | \hat{C} | \Phi \rangle^* = \langle \Phi | \hat{C} | \Psi \rangle$$

物理量を表す演算子は必ずエルミート演算子である。これは、物理量が必ず実数であることと対応している。

エルミート演算子の固有値は必ず実数である。

$\Phi = \Psi = \psi$ がエルミート演算子 \hat{C} の固有関数、 C を対応する固有値とする

$$(A2.5) \quad \langle \psi | \hat{C} | \psi \rangle = C \langle \psi | \psi \rangle$$

複素共役

$$(A2.6) \quad \langle \psi | \hat{C} | \psi \rangle^* = C^* \langle \psi | \psi \rangle^* = C^* \langle \psi | \psi \rangle$$

組みあわせると

$$(A2.7) \quad C = C^*$$

だから C は実数

2.4 直交性

エルミート演算子の異なる固有値に属する固有関数は直交する。

$$(A2.8) \quad \hat{C}\psi_n = C_n\psi_n$$

$$(A2.9) \quad \hat{C}\psi_m = C_m\psi_m$$

とすると

$$(A2.10) \quad \langle \psi_m | \hat{C} | \psi_n \rangle = C_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle$$

$$(A2.11) \quad \langle \psi_n | \hat{C} | \psi_m \rangle = C_m \langle \psi_n | \psi_m \rangle$$

ところで \hat{C} はエルミート演算子だから

$$(A2.12) \quad \langle \psi_m | \hat{C} | \psi_n \rangle = \langle \psi_n | \hat{C} | \psi_m \rangle$$

すなわち

$$(A2.13) \quad C_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle = C_m \langle \psi_n | \psi_m \rangle$$

ただし異なる固有値に属する固有関数を考えているので $C_n \neq 0$, $C_m \neq 0$, $C_n \neq C_m$ だから

$$(A2.14) \quad \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \langle \psi_n | \psi_m \rangle = 0$$

2.5 完全性

任意の複素関数について

$$(A2.15) \quad \Phi = \sum_n^{\infty} c_n \psi_n$$

係数 c_n を求めるには、左から ψ_m^* を掛けて全空間で積分する

$$(A2.16) \quad \langle \psi_m | \Phi \rangle = \sum_n^{\infty} c_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle = c_m$$

$$(A2.17) \quad \langle \Phi | \Phi \rangle = \sum_n^{\infty} |c_n|^2$$

$$(A2.18) \quad \Phi = \sum_n^{\infty} \langle \psi_m | \Phi \rangle \psi_n$$

2.6 実数固有値

演算子 \hat{C} の固有値 C_n がすべて実数ならば \hat{C} がエルミート演算子であることを示しておこう。

任意の複素関数 Ψ と Φ を、 \hat{C} の固有関数 ψ_n (固有値 C_n) で展開する。

$$(A2.19) \quad \Phi = \sum_n^{\infty} a_n \psi_n$$

$$(A2.20) \quad \Psi = \sum_n^{\infty} b_n \psi_n$$

次の計算を行う。

$$(A2.21) \quad \begin{aligned} \langle \Phi | \hat{C} | \Psi \rangle &= \left\langle \sum_n^{\infty} a_n \psi_n \left| \hat{C} \right| \sum_m^{\infty} b_m \psi_m \right\rangle = \left\langle \sum_n^{\infty} a_n \psi_n \left| \sum_m^{\infty} b_m C_m \psi_m \right. \right\rangle \\ &= \sum_n^{\infty} \sum_m^{\infty} a_n^* b_m C_m \langle \psi_n | \psi_m \rangle = \sum_n^{\infty} a_n^* b_n C_n \end{aligned}$$

最後の等号では固有関数の規格直交性を用いた。

一方、次の計算を行う。

$$(A2.22) \quad \begin{aligned} \langle \Psi | \hat{C} | \Phi \rangle^* &= \left\langle \sum_n^{\infty} b_n \psi_n \left| \hat{C} \right| \sum_m^{\infty} a_m \psi_m \right\rangle^* = \left\langle \sum_n^{\infty} b_n \psi_n \left| \sum_m^{\infty} a_m C_m \psi_m \right. \right\rangle^* \\ &= \left(\sum_n^{\infty} \sum_m^{\infty} b_n^* a_m C_m \langle \psi_n | \psi_m \rangle \right)^* = \left(\sum_n^{\infty} a_n b_n^* C_n \right)^* = \sum_n^{\infty} a_n^* b_n C_n^* \end{aligned}$$

すべての固有値について，次の関係が成り立ったとする。

$$(A2.23) \quad C_n = C_n^*$$

これは，すべての固有値が実数であることを意味している。このとき，式 (A2.21) と (A2.22) を比較すると，次のことがわかる。

$$(A2.24) \quad \langle \Psi | \hat{C} | \Phi \rangle^* = \langle \Phi | \hat{C} | \Psi \rangle$$

すなわち， \hat{C} はエルミート演算子である。

A-3 二電子積分

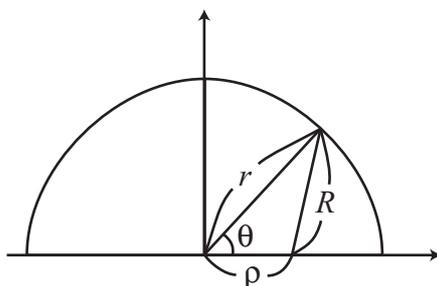
3.1 点電荷 q の作るポテンシャル

Coulomb ポテンシャル

$$(A3.1) \quad U(r) = \frac{q}{r}$$

3.2 球対称電荷分布 $Q(r)$ の作るポテンシャル

$Q(r)$ が任意の位置 ρ に作り出す電気ポテンシャル $\Phi(\rho)$ は, 半径 r の荷電球殻の作るポテンシャル $V(\rho, r)$ を全空間について積分することによって得られる。半径 r で厚さ dr の球殻には $4\pi r^2 Q(r) dr$ の電荷がある。
 $\rho < r$ の場合



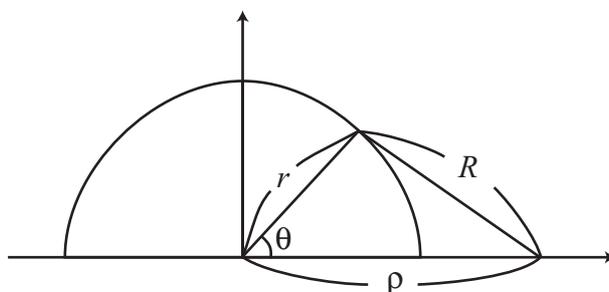
$$(A3.2) \quad R^2 = r^2 + \rho^2 - 2r\rho \cos \theta$$

ρ, r が一定の時

$$(A3.3) \quad 2RdR = 2r\rho \sin \theta d\theta$$

$$(A3.4) \quad \begin{aligned} V_{\text{in}}(\rho, r) dr &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \frac{Q(r)}{R} r^2 dr \\ &= \frac{2\pi r^2 Q(r) dr}{r\rho} \int_{r-\rho}^{r+\rho} dR \\ &= \frac{4\pi r^2 Q(r) dr}{r} \end{aligned}$$

$\rho > r$ の場合



同様の手順で

$$\begin{aligned}
 \text{(A3.5)} \quad V_{\text{out}}(\rho, r)dr &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \frac{Q(r)}{R} r^2 dr \\
 &= \frac{2\pi r^2 Q(r) dr}{r\rho} \int_{\rho-r}^{\rho+r} dR \\
 &= \frac{4\pi r^2 Q(r) dr}{\rho}
 \end{aligned}$$

よって

$$\text{(A3.6)} \quad \Phi(\rho) = \int_0^\rho V_{\text{out}}(\rho, r)dr + \int_\rho^\infty V_{\text{in}}(\rho, r)dr$$

電荷分布が指数関数的であるとする。

$$\text{(A3.7)} \quad Q(r) = e^{-\alpha r}$$

$$\text{(A3.8)} \quad \Phi(\rho) = \frac{8\pi}{\alpha^3 \rho} \left[1 - e^{-\alpha \rho} \left(\frac{\alpha \rho}{2} + 1 \right) \right]$$

3.3 2つの球対称電荷間の相互作用

上で考えた電荷分布のある同じ空間に別の球対称電荷分布 $Q'(\rho)$ があるとする。

2つの電荷分布の相互作用エネルギー W は

$$\text{(A3.9)} \quad W = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^\infty \rho^2 d\rho Q'(\rho) \Phi(\rho)$$

第2の電荷分布も指数関数的であるとする。

$$\text{(A3.10)} \quad Q'(r) = e^{-\alpha r}$$

$$\text{(A3.11)} \quad W = \frac{20\pi^2}{\alpha^5} = \iint \frac{e^{-\alpha(r_A+r_B)}}{r_{AB}} d\vec{r}_A d\vec{r}_B$$

$$\text{(A3.12)} \quad d\vec{r}_A = dx_A dy_A dz_A$$

$$\text{(A3.13)} \quad d\vec{r}_B = dx_B dy_B dz_B$$

A-4 縮退のある場合の摂動論

縮退の無い場合と同様に次の問題を考える。

$$(A4.1) \quad \hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$

$$(A4.2) \quad \hat{H} = \hat{H}^\circ + \lambda\hat{H}'$$

ただし、無摂動のときの解で、 $n = 1$ と $n = 2$ が縮退しているとする。

$$(A4.3) \quad \hat{H}^\circ\psi_1^\circ = E^\circ\psi_1^\circ$$

$$(A4.4) \quad \hat{H}^\circ\psi_2^\circ = E^\circ\psi_2^\circ$$

$$(A4.5) \quad \hat{H}^\circ\psi_3^\circ = E_3^\circ\psi_3^\circ$$

ここで、 E° の状態は $\psi_1^\circ, \psi_2^\circ$ そのものではなく、2つの線形結合であることに注意が必要である。

$$(A4.6) \quad \psi^\circ = c_1\psi_1^\circ + c_2\psi_2^\circ$$

摂動を受けると次のように表されるとする。

$$(A4.7) \quad \psi = c_1\psi_1^\circ + c_2\psi_2^\circ + \sum_{k \geq 3} c_k\psi_k^\circ$$

Schrödinger 方程式に代入する。

$$(A4.8) \quad c_1\hat{H}^\circ\psi_1^\circ + c_2\hat{H}^\circ\psi_2^\circ + \sum_{k \geq 3} c_k\hat{H}^\circ\psi_k^\circ + c_1\hat{H}'\psi_1^\circ + c_2\hat{H}'\psi_2^\circ + \sum_{k \geq 3} c_k\hat{H}'\psi_k^\circ = E(c_1\psi_1^\circ + c_2\psi_2^\circ + \sum_{k \geq 3} c_k\psi_k^\circ)$$

ここで \sum の項は摂動による部分なので小さいとして無視する。

左から $\psi_1^{\circ*}$ をかけて積分したものと、 $\psi_2^{\circ*}$ をかけて積分したものを考える。

$$(A4.9) \quad -(E - E^\circ - H'_{11})c_1 + H'_{12}c_2 = 0$$

$$(A4.10) \quad H'_{21}c_2 - (E - E^\circ - H'_{22})c_1 = 0$$

この2つの式が c_1, c_2, E を求めるための方程式になる。

$c_1 = c_2 = 0$ にならないためには次の永年方程式を満たさなければならない

$$(A4.11) \quad \begin{vmatrix} -(E - E^\circ - H'_{11}) & H'_{12} \\ H'_{21} & -(E - E^\circ - H'_{22}) \end{vmatrix} = 0$$

$\psi_1^\circ, \psi_2^\circ$ の選び方は規格直交であれば任意なので、 $H'_{11} = H'_{22}$ を満たすように選ぶことにする。

$H'_{12} = H'_{21} > 0$ のとき、エネルギーと波動関数は次のようになる。

$$(A4.12) \quad E = E^\circ + H'_{11} \pm H'_{12}$$

$$(A4.13) \quad \psi_\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1^\circ \pm \psi_2^\circ)$$

縮退していたレベルが分裂したことに注意せよ。

A-5 行列式の計算

5.1 行列式

行列式はスカラーである

$$(A5.1) \quad D = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix}$$

a_{ij} を要素, 横の並び i を行, 縦の並び j を列という

行列式 D から k 番目の行と m 番目の列とを取り去った行列式を小行列式 D_{km} という

次の式で定義される A_{km} を余因子という。

$$(A5.2) \quad A_{km} = (-1)^{k+m} D_{km}$$

5.2 二次元の場合

$$(A5.3) \quad \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}$$

5.3 三次元の場合

俗に言う「たすき掛け」で計算できる。

$$(A5.4) \quad \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22}a_{33} + a_{12}a_{23}a_{31} + a_{13}a_{21}a_{32} - a_{13}a_{22}a_{31} - a_{12}a_{21}a_{33} - a_{11}a_{23}a_{32}$$

注意: 二次元の行列式の計算法も「たすき掛け」と呼ばれることがあるが, 三次元の「たすき掛け」と計算法が異なる。三次元の方法をそのまま二次元に当てはめると, 答えが常にゼロになる。

5.4 一般の場合

四次元以上の行列式の計算には簡便な公式はない。

一般的には n 次元の行列式について

$$(A5.5) \quad D = \sum_{i=1}^n a_{im} A_{im} = \sum_{j=1}^n a_{kj} A_{kj}$$

この式を用いれば n 次元の行列式を $(n-1)$ 次元の行列式の線形結合で表すことができるので, 最終的に 2 次元の行列式の計算に帰着する。

スカラーそのものを一次元の行列式? と考えれば, 二次元の行列式もこの式をみます。

三次元の行列式も当然この式をみます。

$$(A5.6) \quad \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11} \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} - a_{21} \begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} + a_{31} \begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} \\ a_{22} & a_{23} \end{vmatrix} \\ = a_{11} \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} - a_{12} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + a_{13} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{vmatrix} \\ = a_{11}a_{22}a_{33} + a_{12}a_{23}a_{31} + a_{13}a_{21}a_{32} - a_{13}a_{22}a_{31} \\ - a_{12}a_{21}a_{33} - a_{11}a_{23}a_{32}$$

5.5 行列式の性質

A-5-1. 行または列を入れかえると符号が変わる

$$(A5.7) \quad \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} a_{12} & a_{11} & a_{13} \\ a_{22} & a_{21} & a_{23} \\ a_{32} & a_{31} & a_{33} \end{vmatrix}$$

A-5-2. ある行または列の要素をすべて c 倍すると行列式の値が c 倍される

$$(A5.8) \quad \begin{vmatrix} ca_{11} & ca_{12} & ca_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} ca_{11} & a_{12} & a_{13} \\ ca_{21} & a_{22} & a_{23} \\ ca_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = c \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$$

A-5-3. 二つの行または列が等しいとき行列式はゼロになる

$$(A5.9) \quad \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{11} & a_{13} \\ a_{21} & a_{21} & a_{23} \\ a_{31} & a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} = 0$$

A-5-4. ある行を c 倍して他の行に加えても行列式の値は変わらない。列に関しても同様。

$$(A5.10) \quad \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} + ca_{11} & a_{22} + ca_{12} & a_{23} + ca_{13} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \\ = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} + ca_{11} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} + ca_{21} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} + ca_{31} & a_{33} \end{vmatrix}$$

演習問題

A-5-1. 行列式の性質 (1) ~ (4) を証明せよ。

A-5-2. n 次元の正方行列 A と B の積 $A \times B$ の行列式は A 及び B の行列式とどのような関係にあるか。

A-6 磁場の効果

電子や原子核のスピンについて考察したり、各種の磁気共鳴現象を理解するための準備として、磁場について復習する。

6.1 電流と磁場

磁気モーメント $\vec{\mu}$ の磁石が作る磁場のポテンシャル $\phi(\vec{r})$

$$(A6.1) \quad \phi(\vec{r}) = \frac{\mu_0 \vec{\mu} \cdot \vec{r}}{4\pi r^3}$$

μ_0 は真空の透磁率

面積 A のループを流れる閉じた電流 I (法線ベクトル \vec{n}) による磁場のポテンシャル $\phi(\vec{r})$

$$(A6.2) \quad \phi(\vec{r}) = \frac{\mu_0 AI \vec{n} \cdot \vec{r}}{4\pi r^3}$$

2つの式を比べると閉じた電流のつくる磁気モーメントがわかる

$$(A6.3) \quad \vec{\mu} = AI \vec{n}$$

6.2 軌道運動する電子

半径 R の円軌道 ($A = \pi r^2$) を質量 m_e 電荷 $-e$ の粒子が角速度 ω で運動するときの角運動量と電流

$$(A6.4) \quad \vec{L} = m_e r^2 \omega \vec{n}$$

$$(A6.5) \quad I = -\frac{\omega e}{2\pi}$$

磁気モーメント

$$(A6.6) \quad \vec{\mu} = -\frac{\omega e}{2\pi} \pi r^2 \vec{n} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} \equiv \gamma_e \vec{L}$$

γ_e は電子の磁気回転比という。

磁気量子数 m と軌道角運動量の z 成分との関係

$$(A6.7) \quad L_z = m\hbar$$

より

$$(A6.8) \quad \mu_z = -\frac{e\hbar}{2m_e} m \equiv -\mu_B m$$

μ_B を Bohr 磁子という

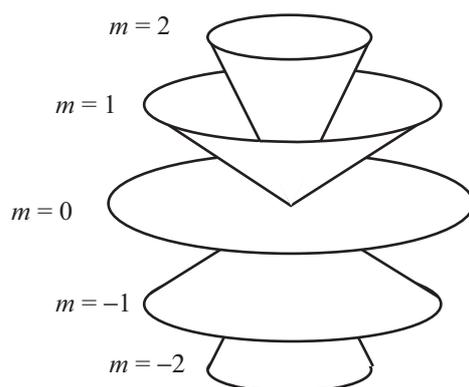
6.3 磁場効果

z 方向の均一磁場 B の中に置かれた磁気モーメントのエネルギー E

$$(A6.9) \quad E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B$$

原子を磁場中に置くと、縮退していた準位が $2m + 1$ の準位に分裂する。角運動量の z 成分が確定すると、 x, y 成分は確定できないことに注意。

6.4 ベクトル模型



歳差運動

6.5 電子スピン共鳴 Electron Spin Resonance (または 電子常磁性共鳴 EPR)

電子のスピン磁気モーメント

$$(A6.10) \quad \mu_e = g_e \gamma_e m_s \hbar$$

g_e は電子の g ファクターである。

一様な磁場 (磁束密度 B) 中の電子スピンのエネルギー

$$(A6.11) \quad E = -g_e \gamma_e m_s \hbar B = g_e \mu_B B$$

縮退していた $m_s = \pm 1/2$ の準位が磁場によって分裂

$$(A6.12) \quad \Delta E = E_\alpha - E_\beta = g_e \mu_B B$$

共鳴条件 (振動数 ν の電磁波を吸収する条件)

$$(A6.13) \quad h\nu = \Delta E = g_e \mu_B B$$

ESR の測定では、通常 ν を固定して、 B を連続的に変化させる。

不対電子を持つ分子の研究 (ラジカル, 遷移金属錯体, 三重項) に応用可能である。

電子の感じている磁場は、巨視的磁場ではなく、局所磁場 B_{loc}

$$(A6.14) \quad h\nu = g_e \mu_B B_{loc} = g_e \mu_B (1 - \sigma) B \equiv g \mu_B B$$

g は分子の電子構造に関係する。 σ は遮蔽定数

超微細構造 (核の磁気に関係)

6.6 核スピン

電子だけではなく、陽子や中性子もスピンを持っている。その結果、原子核はそれぞれ固有の核スピンを持っている。磁場とスピンの相互作用を利用して、NMR のシグナルが観測できる。NMR は現在の化学にはなくてはならない実験手段であり、物理化学だけではなく有機化学の分野でも広く用いられている。

核スピン量子数 I と核スピン磁気量子数 m_I ($-I \leq m_I \leq I$) によって核スピンは記述される。電子の場合と異なり、 I は整数または半整数 (つまり $0, 1/2, 1, 3/2, \dots$) の値を取りうる。この値は核種によって決まる。

6.7 核に対する磁場効果

核磁気モーメント z 成分

$$(A6.15) \quad \mu_z = \gamma \hbar m_I$$

γ は磁気回転比

核の g 因子 g_I と核磁子 μ_N

$$(A6.16) \quad g_I \mu_N = \gamma \hbar$$

$$(A6.17) \quad \mu_N = \frac{e \hbar}{2 m_p}$$

z 方向の一様磁場 B 中に置かれた核のエネルギー

$$(A6.18) \quad E = -\mu_z B = -\gamma \hbar B m_I$$

$$(A6.19) \quad \Delta E = \gamma \hbar B$$

原子核	天然存在比 (%)	スピン I	g_I
^1H	99.895	1/2	5.58536
^2D	9.65×10^{-3}	1	0.857386
^{12}C	98.9	0	—
^{13}C	1.10	1/2	1.4044
^{14}N	99.634	1	0.40358
^{15}N	1.04×10^{-3}	1/2	-0.56608
^{16}O	99.96	0	—
^{17}O	0.038	5/2	-0.7572

6.8 NMR 分光

試料を静磁場中に置き電磁波をあてる。電磁波の周波数は固定して、静磁場の大きさを連続的に変化させると、あるところで電磁波の吸収が起きる。そのときの共鳴条件は

$$(A6.20) \quad h\nu = \gamma \hbar B = \omega \hbar$$

与えられる。 ω は Lamor 周波数と呼ばれる。Lamor 周波数はスピンの軸の歳差運動の周波数と考えることができる。試料内の核が感じている磁場は、実際には外部磁場 B そのものではなく、周囲の環境によって決まる局所磁場 B_{loc} である。

$$(A6.21) \quad B_{\text{loc}} = (1 - \sigma)B$$

$$(A6.22) \quad \omega = \gamma B_{\text{loc}} = \gamma(1 - \sigma)B$$

遮蔽定数 σ は、周囲にどのような核や電子軌道があるかに大きく左右される。電子の運動による磁場によって、外部磁場は大きく遮蔽されるが、 σ は正（反磁性）の時も負（常磁性）の時もある。これを化学物質の同定に利用する事ができる。その際、化学シフト δ を用いる。化学シフトは、標準物質の共鳴周波数を ν° 、共鳴の起きる磁場を B° として次のように定義される。

$$(A6.23) \quad \delta = \frac{\nu - \nu^\circ}{\nu^\circ} \times 10^6 = \frac{B - B^\circ}{B^\circ} \times 10^6$$

隣接基効果によって吸収ピークが分裂する事も多く、化学シフト、スペクトルの面積強度とともに分子の同定に利用される。

6.9 緩和

スピン α が外部磁場と平行であるとしたとき、 α のスピンの個数 N_α と β スピンの個数 N_β とは、平衡において次のような Boltzmann 分布をしていると考えられる。

$$(A6.24) \quad N_\alpha = N_\beta e^{\Delta E/k_B T}$$

核磁気共鳴が起こり電磁波を吸収した直後は平衡が崩れている。核はその後どうなるのか。

そろっていた歳差運動の位相がバラバラになっていく … スピン-スピン緩和（横緩和）

α と β の数が平衡の Boltzmann 分布に戻っていく … スピン-格子緩和（縦緩和）

演習問題

A-6-1. 電流の作る磁場について。

- (1) 面積 A のループを流れる閉じた電流 I (法線ベクトル \vec{n}) のつくる磁気モーメントはどのように表されるか。
- (2) Bohr モデルの基底状態にある水素原子の磁気モーメントはどのように表されるか。
- (3) 半径 R の円軌道を運動する電子の磁気モーメントは角運動量とどのような関係にあるか。
- (4) Bohr 磁子とは何か説明し、数値と単位とを書け。

A-6-2. 電子が 3d 軌道にある水素原子の磁気モーメントを計算せよ。

A-6-3. 電子スピンについて。

- (1) 電子スピンの磁気モーメントの z 成分は、スピン角運動量の z 成分とどのような関係にあるか。
- (2) 一様な磁場（磁束密度 B ）中の電子スピンのエネルギーはどのように書けるか。
- (3) 電子スピン共鳴の共鳴条件について述べよ。
- (4) 電子スピン共鳴はどのような分子の研究に適しているか。理由とともに述べよ。

A-6-4. 分光計の周波数が 9.33 GHz であるとき、メチルラジカルの ESR スペクトルの中心が 329.4 mT にあった。 g はいくらか。

A-6-5. ベンゼンカチオンは $g = 2.00242$ である。9.33 GHz で動く ESR 装置における ESR 吸収の中心磁場強度を計算せよ。

A-6-6. 磁場中の核について

- (1) z 方向の一様磁場 B 中に置かれた核のエネルギーを書け。
- (2) 核磁気共鳴の共鳴条件を書け。
- (3) Lamor 周波数とは何か。

A-6-7. 表に示した核種が裸で存在する場合について次の計算を行え。

- (1) 取り得る核磁気モーメントの z 成分の値を $J T^{-1}$ 単位で計算せよ。
- (2) g 因子をもとにして 1 T の磁場中に置かれた時の共鳴周波数を計算せよ。
- (3) 磁場が 10 T になるとどうなるか。1 T と、どちらが細かい情報が得られるか。
- (4) 400 MHz で動く分光器を使用した場合に共鳴の起こる磁場の強さを計算せよ。

原子核	^1H	^2D	^{12}C	^{13}C	^{14}N
スピン I	1/2	1	0	1/2	1
γ_I	5.58536	0.857386	—	1.4044	0.40358

A-6-8. NMR スペクトルについて

- (1) ピークの位置が決まる要因について述べよ。
- (2) ピークの本数が決まる要因について述べよ。
- (3) ピークの面積が決まる要因について述べよ。

A-7 多電子系に対する近似法

水素以外の原子は複数の電子を持っている。多電子系を考える上での問題点は、電子間相互作用を考慮に入れなければならないというところにある。Schrödinger 方程式の変数分離を可能にするには、電子間相互作用を無視するか、電子の感じる有効ポテンシャルを一電子の座標のみで表すような近似が必要である。

7.1 つじつまのあう場の方法 self consistent field

N 電子系で、ハミルトニアンが次のような形に書ければ、Schrödinger 方程式は変数分離可能

$$(A7.1) \quad \hat{H} = \sum_{j=1}^N \hat{H}_j = \sum_{j=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + U_j(r_j) \right)$$

$$(A7.2) \quad \Psi_N(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \cdots \psi_N(r_N)$$

$U_j(r_j)$ は j 番目の電子が感じる有効ポテンシャルで、原子核及び自分以外の全ての電子との相互作用を平均化し、自分自身の座標 r_j のみに依存する形にしてある。Hartree は、この有効ポテンシャルの計算法として、次のような手順を考えた。

A-7-1. ψ_j に適当な形を仮定。

A-7-2. j 番目の電子に対するポテンシャル U_j を、核の電荷と j 以外の電子の ψ_i から計算。

A-7-3. U_j から ψ_j を再計算

A-7-4. 全ての電子について U_i と ψ_i とを計算。

A-7-5. 全ての U_i に変化が見られなくなるまで、2 ~ 4 を繰り返し計算。

このようにして求めたポテンシャルをつじつまの合う場（自己無撞着場）とよぶ。のちに、Fock が電子スピンを考慮するために改良した。

演習問題

A-7-1. He 原子を Hartree-Fock 的に考察する。 $U_1(r_1)$ に対する第 1 近似は

$$(A7.3) \quad U_1(r_1) = \left\langle \phi_{1s}(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_{1s}(\mathbf{r}_2) \right\rangle$$

で与えられる。ただし ϕ_{1s} は水素類似イオンの 1s 軌道の波動関数である。 $U_1(r_1)$ は具体的にどのような形をしているか。

A-7-2. 原子の真の核電荷 Z と有効核電荷 Z' の差 $Z - Z'$ は遮蔽定数 s と呼ばれる。

$$(A7.4) \quad s = Z - Z'$$

s は次の Slater の規則によって簡便に計算できる。

1. 電子 i に対する電子 j による遮蔽を s_{ij} とすれば、電子 i に対するトータルの遮蔽 s_i は

$$(A7.5) \quad s_i = \sum_j s_{ij}$$

2. 原子中の電子を括弧のグループに分ける。左から右へ行くに従って外側とみなす。(1s), (2s, 2p), (3s, 3p), (3d), (4s, 4p), (4d), (4f), (5s, 5p), (5d)

3. i より j が外側なら $s_{ij} = 0$

4. i と j が同じグループなら $s_{ij} = 1/3$

5. i より j が内側なら $s_{ij} = 1$

これに基づいて、H から Ar までの原子の最外殻電子に対する有効核電荷を求めよ。