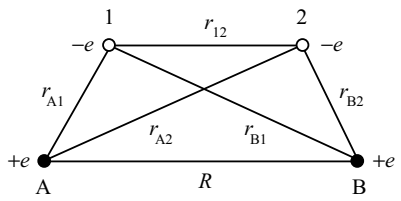
10 水素分子 ∼ その 1 ∼ 原子価結合法 Valence Bond Method

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。

10.1 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



10.2 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

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B2}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \tag{10.1}$$

10.3 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）

$$\hat{H}_A = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{A1}} \tag{10.2}$$

$$\hat{H}_A\phi_A(1) = E_H\phi_A(1) \tag{10.3}$$

基底状態では

$$\phi_A(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r_{A1}} \tag{10.4}$$

$$E_H = -\frac{1}{2} \tag{10.5}$$

B 原子のみならば

$$\hat{H}_B = -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{B2}} \tag{10.6}$$

$$\hat{H}_B\phi_B(2) = E_H\phi_B(2) \tag{10.7}$$

基底状態では

$$\phi_B(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r_{B2}} \tag{10.8}$$

$$E_H = -\frac{1}{2} \tag{10.9}$$

水素分子に対するハミルトニアンは次のように書ける

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{H}' \tag{10.10}$$

$$\hat{H}' = -\frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \tag{10.11}$$

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。

$$\Psi(1,2) = \phi_A(1)\phi_B(2) \tag{10.12}$$

一次摂動の範囲でエネルギーを求める。

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

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

10.4 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。

$$(10.14)\qquad \Psi(1,2) = c_1\phi_A(1)\phi_B(2) + c_2\phi_A(2)\phi_B(1) \equiv c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

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。
変分法によって c_1 と c_2 とをきめる

$$(10.15)\qquad \varepsilon = \frac{\langle\Psi(1,2)|\hat{H}|\Psi(1,2)\rangle}{\langle\Psi(1,2)|\Psi(1,2)\rangle} = \frac{c_1^2H_{11} + 2c_1c_2H_{12} + c_2^2H_{22}}{c_1^2S_{11} + 2c_1c_2S_{12} + c_2^2S_{22}}$$

ただし，ハミルトニアンのエルミート性から次の性質があることを利用した。

$$(10.16)\qquad H_{mn} = \langle\psi_m|\hat{H}|\psi_n\rangle = H_{nm}$$

また，次の性質もある。

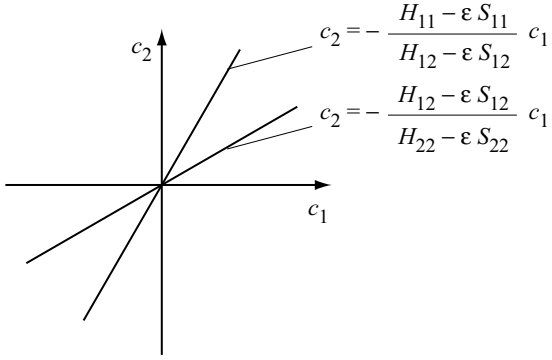
$$(10.17)\qquad S_{mn} = \langle\psi_m|\psi_n\rangle = S_{nm}$$

ここで変分原理を用いて次の式を満たす c_1, c_2 を求めることにする。

$$(10.18)\qquad \frac{\partial\varepsilon}{\partial c_1} = \frac{\partial\varepsilon}{\partial c_2} = 0$$

これから，次の連立方程式が導かれる。

$$(10.19)\qquad c_1(H_{11} - \varepsilon S_{11}) + c_2(H_{12} - \varepsilon S_{12}) = 0$$
$$(10.20)\qquad c_1(H_{12} - \varepsilon S_{12}) + c_2(H_{22} - \varepsilon S_{22}) = 0$$



これは，c_1-c_2 の平面で考えると，原点を通る 2 直線の交点を求める問題である。
当然，$c_1 = c_2 = 0$ が自明の解である。しかし，式 (10.14) に $c_1 = c_2 = 0$ を代入すると $\Psi(1,2) = 0$ となり，電子を見いだす確率が至る所でゼロになる。これは，はじめから電子が存在していないことを意味しており，物理的に不適当である。
つまり，物理的に意味ある解は $c_1 = c_2 = 0$ 以外のものでなければならない。そのような解が存在するのは，2 直線が一致する場合のみである。

線形代数によれば，連立方程式 (10.19), (10.20) が $c_1 = c_2 = 0$ 以外の解をもつための条件は，次の式が満たされることである。

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon S_{11} & H_{12} - \varepsilon S_{12} \\ H_{12} - \varepsilon S_{12} & H_{22} - \varepsilon S_{22} \end{vmatrix} = 0 \tag{10.21}$$

この式を永年方程式という。
この問題では対称性と規格化条件から次の式が成り立つ。

$$H_{11} = H_{22} \tag{10.22}$$

$$\langle \phi_A(1) | \phi_A(1) \rangle = 1 \tag{10.23}$$

$$S_{11} = S_{22} = \langle \phi_A(1) | \phi_A(1) \rangle \langle \phi_B(2) | \phi_B(2) \rangle = 1 \tag{10.24}$$

これらを用いると式 (10.21) の永年方程式は次のようになる。

$$(H_{11} - \varepsilon)^2 - (H_{12} - \varepsilon S_{12})^2 = 0 \tag{10.25}$$

これは E に関する二次方程式なので，解くことができる。

$$(H_{11} - \varepsilon)^2 = (H_{12} - \varepsilon S_{12})^2 \tag{10.26}$$

$$H_{11} - \varepsilon = \pm (H_{12} - \varepsilon S_{12}) \tag{10.27}$$

書き換えると，次の式が得られる。

$$\varepsilon = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S_{12}} \tag{10.28}$$

これでエネルギー準位がわかった
次に波動関数を求める。式 (10.19) を変形すると次の式が得られる。

$$\frac{c_1}{c_2} = -\frac{H_{12} - \varepsilon S_{12}}{H_{11} - \varepsilon} \tag{10.29}$$

これは c_1, c_2 の個々の値は決まらないが，その比は決められることを意味している。c_1, c_2 の個々の値は規格化条件から決まる。
式 (10.29) に式 (10.28) を代入すると，復号の順序はそのままで

$$\frac{c_1}{c_2} = \pm 1 \tag{10.30}$$

よって，答えを次のようにまとめることができる。

$$E_+ = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}} \tag{10.31}$$

$$\Psi_+(1,2) = N_+[\phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_A(2)\phi_B(1)] \tag{10.32}$$

および

$$E_- = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}} \tag{10.33}$$

$$\Psi_-(1,2) = N_-[\phi_A(1)\phi_B(2) - \phi_A(2)\phi_B(1)] \tag{10.34}$$

$N_\pm$ は規格化定数である

$$1 = \langle \Psi_\pm(1,2) | \Psi_\pm(1,2) \rangle = N_\pm^2 (2 \pm 2S^2) \tag{10.35}$$

$$N_\pm = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S^2}} \tag{10.36}$$

10.5 積分の実行

各種の積分の結果をまとめておく（計算法については参考書をみること）

10.5.1 重なり積分

$$S = \langle \phi_A(1) | \phi_B(1) \rangle = e^{-R}\left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right) \tag{10.37}$$

$$S_{12} = \langle \phi_A(1) | \phi_B(1) \rangle \langle \phi_A(2) | \phi_B(2) \rangle = S^2 \tag{10.38}$$

10.5.2 Coulomb 積分

$$H_{11} = \langle \phi_A(1)\phi_B(2) | \hat{H} | \phi_A(1)\phi_B(2) \rangle = 2E_H + 2J + J' + \frac{1}{R} \tag{10.39}$$

$$J = \left\langle \phi_A(1)\phi_B(2) \left| -\frac{1}{r_{A2}} \right| \phi_A(1)\phi_B(2) \right\rangle = \left\langle \phi_A(1)\phi_B(2) \left| -\frac{1}{r_{B1}} \right| \phi_A(1)\phi_B(2) \right\rangle = -\frac{1}{R} + e^{-2R}\left(1 + \frac{1}{R}\right) \tag{10.40}$$

$$J' = \left\langle \phi_A(1)\phi_B(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_A(1)\phi_B(2) \right\rangle = \frac{1}{R} - e^{-2R}\left(\frac{1}{R} + \frac{11}{8} + \frac{3R}{4} + \frac{R^2}{6}\right) \tag{10.41}$$

この記号を用いれば，(10.13) 式の Q は次のように表される。

$$Q = 2J + J' + \frac{1}{R} \tag{10.42}$$

10.5.3 交換積分

$$H_{12} = \langle \phi_A(1)\phi_B(2) | \hat{H} | \phi_A(2)\phi_B(1) \rangle = 2S^2 E_H + 2SK + K' + \frac{S^2}{R} \tag{10.43}$$

$$\begin{aligned} SK &= \left\langle \phi_A(1)\phi_B(2) \left| -\frac{1}{r_{A2}} \right| \phi_A(2)\phi_B(1) \right\rangle = \left\langle \phi_A(1)\phi_B(2) \left| -\frac{1}{r_{B1}} \right| \phi_A(2)\phi_B(1) \right\rangle \\ &= \langle \phi_A(1) | \phi_B(1) \rangle \left\langle \phi_B(2) \left| -\frac{1}{r_{A2}} \right| \phi_A(2) \right\rangle = \langle \phi_A(2) | \phi_B(2) \rangle \left\langle \phi_A(1) \left| -\frac{1}{r_{B1}} \right| \phi_B(1) \right\rangle \\ &= S \left\langle \phi_B(2) \left| -\frac{1}{r_{A2}} \right| \phi_A(2) \right\rangle = S \left\langle \phi_A(1) \left| -\frac{1}{r_{B1}} \right| \phi_B(1) \right\rangle \end{aligned} \tag{10.44}$$

$$K = \left\langle \phi_A(1) \left| -\frac{1}{r_{B1}} \right| \phi_B(1) \right\rangle = \left\langle \phi_A(2) \left| -\frac{1}{r_{A2}} \right| \phi_B(2) \right\rangle = -e^{-R}(1 + R) \tag{10.45}$$

$$K' = \left\langle \phi_A(1)\phi_B(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_A(2)\phi_B(1) \right\rangle \tag{10.46}$$
$$= -\frac{e^{-2R}}{5}\left(-\frac{25}{8} + \frac{23R}{4} + 3R^2 + \frac{R^3}{3}\right) + \frac{6}{5R}\left[S^2(\gamma + \ln R) + S_1^2 E_i(-4R) - SS_1 E_i(-2R)\right]$$

$$S_1 = e^R\left(1 - R + \frac{R^2}{3}\right) \tag{10.47}$$

$\gamma = 0.572215664901533\cdots$ は Euler 定数。
$E_i(-x)$ は Euler の指数積分と呼ばれる関数で，次のように定義される。

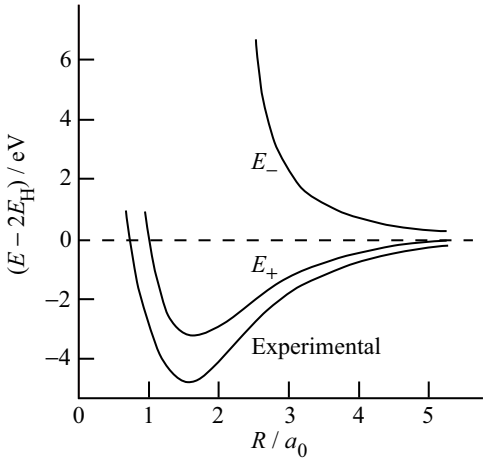
$$E_i(-x) = -\int_x^\infty \frac{e^{-t}}{t}dt \tag{10.48}$$

10.6 エネルギー図

以上のような記号を用いると，エネルギーは次のようにかける。

$$E_\pm = 2E_H + \frac{1}{R} + \frac{2J + J' \pm (2SK + K')}{1 \pm S^2} \tag{10.49}$$

E_+ の方が E_- よりも低い値になる。よって，Ψ_+ が基底状態の波動関数である。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。



10.7 原子価結合法の改良

10.7.1 遮蔽効果

今までの計算は，原子軌道をそのまま用いていたが，電子は 2 つの中心から引力を受けるので，軌道の大きさが原子の場合と異なるはずである。この効果を取り入れるために，次のような原子軌道関数を考える。

$$\phi_A = Ae^{-Cr} \tag{10.50}$$

計算としては変分パラメータ C がひとつ増えることになる。この場合，最低エネルギー 3.78 eV，その場合の核間距離 0.0743 nm となる。

10.7.2 分極効果

一方の原子の効果で他方の軌道は非対称になるはずである。つまり，原子軌道は球対称ではない。これを考慮するための原子軌道関数は

$$\phi_A = \lambda_1 e^{-Cr} + \lambda_2 x e^{-Cr} \tag{10.51}$$

新しい効果を考慮すると新しい変分パラメータが増え，計算の手間が増える。この場合，最低エネルギー 4.02 eV である。

10.7.3 共有結合とイオン結合

最も簡単な原子価結合法では，原子が互いに電子を交換して電子対を形成すると考えているので，完全に共有結合的である。一方，イオン結合を考えれば，電子対は両方ともどちらかの原子に属しているはずである。現実は完全な共有結合と完全なイオン結合の中間にあると考えられる。
共有結合

$$\Psi_{cov} = \phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_B(1)\phi_A(2) \tag{10.52}$$

イオン結合

$$\Psi_{ion} = \phi_A(1)\phi_A(2) + \phi_B(1)\phi_B(2) \tag{10.53}$$

全体は線形結合

$$\Psi = C_1\Psi_{cov} + C_2\Psi_{ion} \tag{10.54}$$

エネルギー 4.10 eV

演習問題

10-1. 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) 変分法を用いて水素分子の基底状態のエネルギーと波動関数を求めよ。
(3) 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。

10-2. 2 つの水素原子の 1s 軌道の波動関数を用いた原子価結合法による水素分子の計算で求められた 2 つの軌道のうち片方は一重項でありもう片方は三重項であることを示せ。

10-3. 水素原子に対する原子価結合法の計算で用いる積分について。
(1) 回転楕円座標は次のような座標系である。
電子 1 について

$$\mu_1 = \frac{r_{A1} + r_{B1}}{R}, \quad \nu_1 = \frac{r_{A1} - r_{B1}}{R} \tag{10.55}$$

そして，ϕ_1 は R を回転軸とし xz 面を基準とした三角形 (A, B, 1) の面の回転角である。
x_1, y_1, z_1 を μ_1, ν_1, ϕ_1 で表し，積分の体積素片が次式になることを示せ。

$$d\tau_1 = dx_1dy_1dz_1 = \frac{R^3}{8}(\mu_1^2 - \nu_1^2)d\mu_1 d\nu_1 d\phi_1 \tag{10.56}$$

積分範囲

$$1 \le \mu_1 \le \infty, \quad -1 \le \nu_1 \le 1, \quad 0 \le \phi_1 \le 2\pi \tag{10.57}$$

(2) 重なり積分が次のように表されることを確かめよ。

$$S = \langle\phi_A(1)|\phi_B(1)\rangle, \quad S_{12} = \langle\phi_A(1)|\phi_B(1)\rangle\langle\phi_A(2)|\phi_B(2)\rangle = S^2 \tag{10.58}$$

として

$$S(R) = e^{-R}\left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right) \tag{10.59}$$

(3) Coulomb 積分が次のように表されることを確かめよ。

$$Q = \left\langle \phi_A(1)\phi_B(2) \left| -\frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right| \phi_A(1)\phi_B(2) \right\rangle \tag{10.60}$$

として

$$Q(R) = e^{-2R}\left(\frac{1}{R} + \frac{5}{8} - \frac{3R}{4} - \frac{R^2}{6}\right) \tag{10.61}$$

(4) 交換積分は難しいのでやめておく。

$$J = \left\langle \phi_A(1)\phi_B(2) \left| -\frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right| \phi_A(2)\phi_B(1) \right\rangle \tag{10.62}$$

本で調べよ。

10-4. 次の試行関数を用いた変分法によって水素分子の波動関数 $\Psi(1,2)$ とエネルギー準位を求めよ。

$$\Psi(1,2) = c_1\psi_1(1,2) + c_2\psi_2(1,2) \tag{10.63}$$

$$\psi_1(1,2) = \begin{vmatrix} \phi_A(1)\alpha(1) & \phi_B(1)\beta(1) \\ \phi_A(2)\alpha(2) & \phi_B(2)\beta(2) \end{vmatrix}, \quad \psi_2(1,2) = \begin{vmatrix} \phi_A(1)\beta(1) & \phi_B(1)\alpha(1) \\ \phi_A(2)\beta(2) & \phi_B(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \tag{10.64}$$

ϕ_A は A 原子，ϕ_B は B 原子の 1s 軌道波動関数である。