

量子化学

原田

○ 講義概要

- 第1回 概論、量子化学の基礎
- 第2回 演習1
- 第3回 分子の電子状態の計算法 (Hückel法)
- 第4回 演習2
- 第5回 近似を高めた理論化学計算法
- 第6回 演習3
- 第7回 試験

準教科書・参考書

準教科書

- ・「入門 分子軌道法」藤永 茂 著(講談社サイエンティフィク、1990)

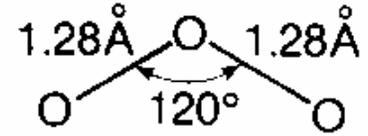
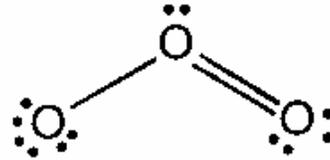
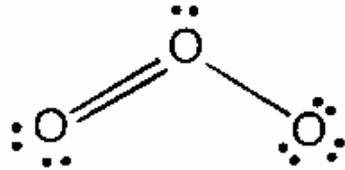
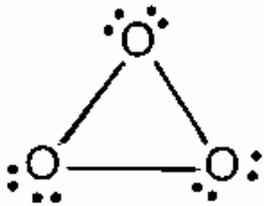
参考書

- ・「三訂 量子化学入門(上)」米澤・永田・加藤・今村・諸熊(化学同人、1983)
- ・「分子軌道法」藤永 茂(岩波、1980)
- ・「はじめて学ぶ量子化学」阿部正紀(培風館、1996)
- ・「量子化学演習」宮崎智雄(朝倉書店)
- ・「量子化学問題の解き方 付大学院入試問題」犬塚(東京化学同人、1981)
- ・「アトキンス物理化学(上)(下)」(第6版) P. W. Atkins著、千原・中村 訳、
(東京化学同人、2001)
- ・M. J. Winter, “Chemical Bonding”, (Oxford, 1994) ISBN0-19-8556942

便利な概念が真実とは限らない！

作り物と本物（人工の概念と自然の真理）の
区別が付かなくなる

例 O_3 分子



自然なLewis構造

共鳴構造
(自然界には無い)

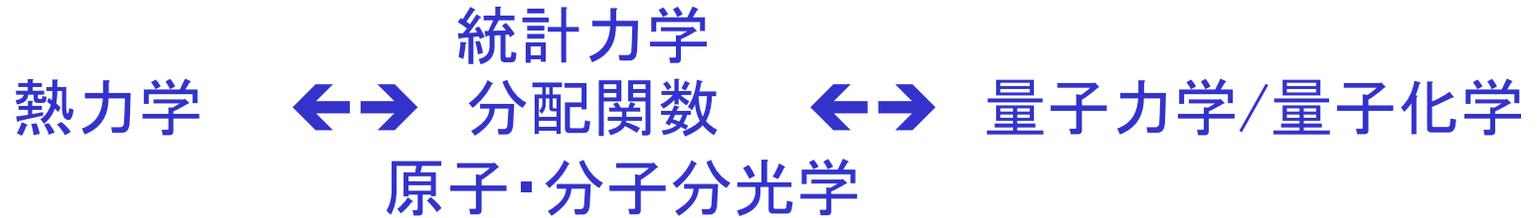
実際の構造

はじめに

近代化学結合論にみる自然観

1. 原子は、正電荷を持つ原子核（1中心）のまわりに負電荷を持った電子が群がったもの。分子は、正電荷を持つ原子核（多中心）と負電荷を持つ電子が集まったもの。
2. 自然界には4つの力。分子で重要なのはクーロン力のみ。
3. 電子は波であり粒子。
4. 原子核同士が電子を介してどのように集まれば安定になるのか、安定な集団（分子）はどのような性質を持つのか、どのようにすればうまく組み替えができるのか、即ち「構造・機能・物性・反応」が問題。

○ 量子力学/量子化学・統計力学・熱力学の相互関連性



量子力学/量子化学で計算(または分光的に測定)

→ 分子の並進・回転・振動・電子エネルギー準位

→ 分配関数(状態和:ある温度で分子が取る平均的な状態の数)

→ 全ての熱力学的関数(U, H, S, A, G, K_p , ...)

○理論化学の二大潮流

化学反応論(動的)と化学構造論(静的)

化学結合論は後者. 伴によって立つのは量子化学.

【1】量子化学の基礎

◎ 到達目標：量子化学の概要および量子化学計算の本質を把握する。

◎ 歴史的な外観：量子力学から量子化学へ

Kekulé van't Hoff Rutherford Bohr Mendeleev Planck
Heisenberg de Broglie Schrödinger Pauli Heitler London
Pauling Mulliken Hückel Hartree Fock Slater

展開：スペクトルの説明、物理的測定への解釈、有機反応論、分子レベルの薬理・生体反応...

◎ 量子力学と量子化学

- 量子力学

波動関数（＝状態関数, state function） Ψ

物理量を示す演算子 α と物理量の観測値 a の関係

$$\text{波動方程式 } \alpha \Psi = a \Psi$$

系のエネルギー E に関心が有れば α として H を使う

$$H \Psi = E \Psi \quad (\text{Schrödinger の波動方程式})$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z)$$

主要な目的: 注目する系について方程式を解いて、 E を求め、 Ψ の形を知る

幾つかの約束事

1) 粒子の存在確率 : $\Psi^* \Psi d\tau$

2) 規格化 : $\Psi^* \Psi d\tau = 1$

3) Ψ は、一価・連続・有限

4) 異なる固有値に対応する固有関数の直交性

5) 物理量の期待値 (平均値) : $\bar{f} = \int \Psi^* f \Psi d\tau$

6) 重ね合わせの原理 : $\Psi = C_A \Psi_A + C_B \Psi_B$

cf. 直交関数系展開 i.e., Euler展開、Maclaurin
展開、Fourier変換

・ **Schrödinger** の方程式

時間に依存しない方程式 → 原子・分子の構造、物性

$$H\Phi = E\Phi$$

時間に依存する方程式 → 反応、ダイナミクス、
光との相互作用

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Phi}{\partial t} = H\Phi$$

cf.

$$\Phi \propto \exp\{-i(E/\hbar)t\}$$

・量子化学

$H\Psi = E\Psi$ を解く (定常状態を扱う)

H は項数が膨大で、かつ、パラメータも含むが“既知”
一方、 Ψ と E とは分からない。そこで、

(1) 既知の関数,, \dots を重ね合わせる。

すなわち、全3次元空間に渡って Ψ の形を仮定する。

$$\text{ex.} \quad \psi(1,2) = C_1\chi_a(1)\chi_b(2) + C_2\chi_a(2)\chi_b(1) + \dots$$

(2) エネルギー(固有値)を最適化(最小化)する。(摂動法や変分法)

(3) 固有ベクトル Ψ の形を求める(C_1, C_2, \dots を決める)

(4) 満足する. or より良い結果を得るために修正を続ける(繰り返し)

(5) Ψ と E を使って、機能・物性・反応についての考察を進める

注) $\chi_a(1), \chi_b(2), \dots$ には、例えば水素類似原子の電子波動関数的なものを使う。(だから、水素のs, p, d, \dots 軌道が重要)。

◎ 量子化学・理論化学の現状

- 物質の系: H (既知)は項数が膨大でパラメータを含む複雑さ(Complexity in Chemistry)の中に、新機能が発現
cf. 物理の系: モデルポテンシャルで表される無限に広がる系、(\leftrightarrow 孤立系)

•Quantum Chemistry has come a long way!

化学の問題に量子力学が応用可能に！ (1970～. 本当はここ10年弱)

最大の**問題は計算時間**！

原子数 N に対しての計算時間は、一般に $N^3 \sim N^4$

$N^{2.2}$ (平尾). N^1 (世界的目標. cf. 青木 elongation法).

SCF法で100個、もっと精度を上げると数10個が限界(1999年12月)

励起状態、遷移状態などの計算はもっと時間が

しかし・・・、タンパク質などの巨大分子、溶媒中の溶質分子など、
計算されてないものは無い. ただし、精度についてはある程度我慢

コンピュータ性能

CPU・MPUの高性能化、大型・並列化で処理速度は1.5～2倍/年で
向上(10年で1000倍)

あと20年は続くだろう. 2050年には脳の性能に達する？ **でも、・・・**

•理論化学者へ与えられたノーベル賞

Linus Carl Pauling (1954) Nature of the chemical bond ...

Robert S. Mulliken (1966) ... electronic structure of molecules bond ...

Lars Onsager (1968) ... reciprocal relations ... thermodynamics ...

Ilya Prigogine (1977) Non-equilibrium thermodynamics ...

Kenichi Fukui and Roald Hoffmann (1981) ... chemical reactions

Rudolph A. Marcus (1992) ... electron transfer reactions ...

Walter Kohn and John A. Pople (1998) ... density-functional theory

(密度汎関数理論: '90～急増. 今半分がこれ)

... computational methods in quantum chemistry

(Ab-Initio, Gaussian70 ～)

•ブレークスルーが求められる課題

メゾスコピック系(ナノ系): $N \sim 100 \rightarrow N > 1000$. 超分子、タンパク質

インターフェース系: 界面、溶媒

超高状態密度系: 多重励起

多原子系の量子効果: 量子ダイナミクス

...

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z)$$

◎ 水素類似原子：1中心1電子系（静止核1個と電子1個）
 === 軌道が重要 ===

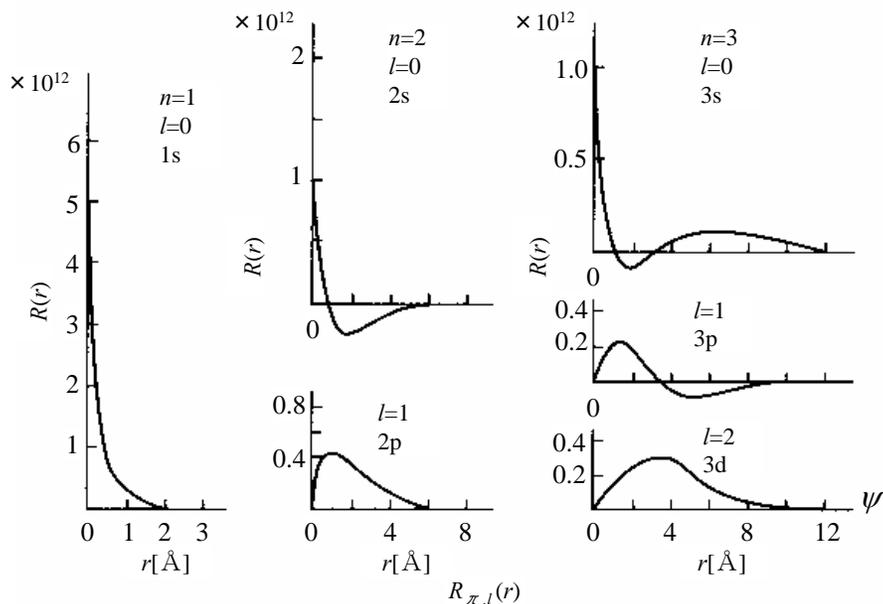
• 特徴：厳密解がある。 $V(r) = -e^2 / (4\pi\epsilon_0 r)$ に対して、

$$\varphi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) \propto R_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \exp(im\phi) \quad E_n = -me^4 / (8\epsilon_0^2 h^2 n^2)$$

n	主量子数	(principal quantum number)	$1, 2, 3, \dots$
l	方位量子数	(azimuthal quantum number)	$0, 1, 2, \dots, (n-1)$
m	磁気量子数	(magnetic quantum number)	$0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$
[s	スピン量子数	(spin quantum number)]	

cf. $E_1 = -13.6 \text{ (eV)}$

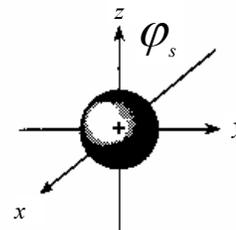
水素原子



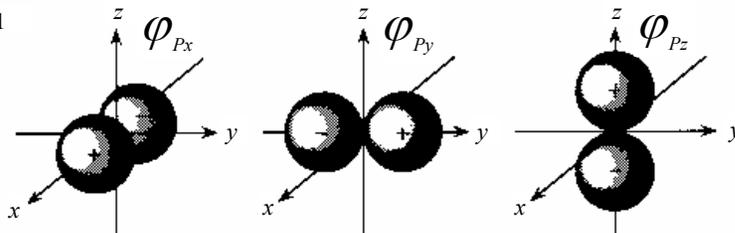
動径波動関数

位相(+,-)があることに注意

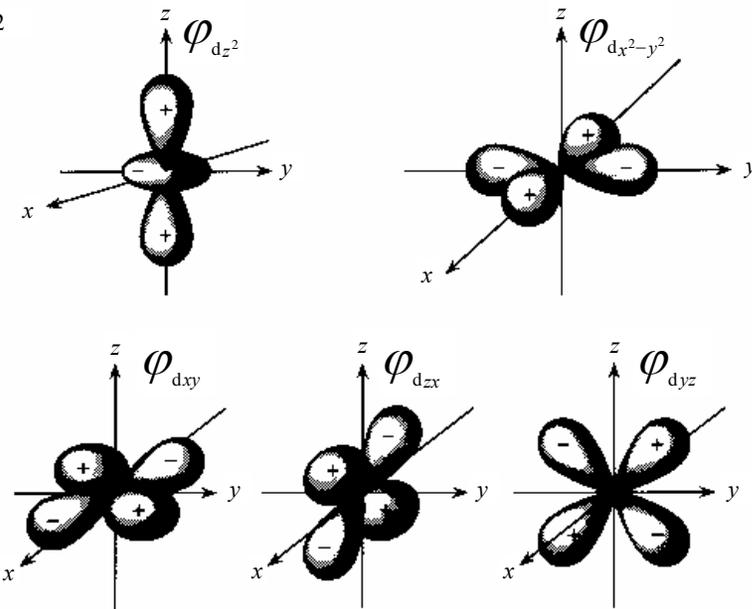
(a) $l=0$



(b) $l=1$



(c) $l=2$



波動関数 (軌道) の角度依存

$$\varepsilon = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$$

「厳密には解けない」ことが問題！ → 近似解法

• 摂動法

元の状態にわずかな変化が加わったときの結果を考える
cf. 振動電場中にある分子のハミルトニアン

• 変分法

変分原理: (真のE) < (近似波動関数で求めたE)

→ 安心して使える

波動関数をパラメータを含む適当な形に仮定. 例えば、適切な関数の一次結合 (linear combination)

$$\Psi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 + \cdots + c_n \chi_n$$

として、エネルギーを最小にするようにパラメータを決めると、変分原理に基づき、最も確からしい解が得られる.

(行列の固有値・固有関数問題に帰着. 後述)

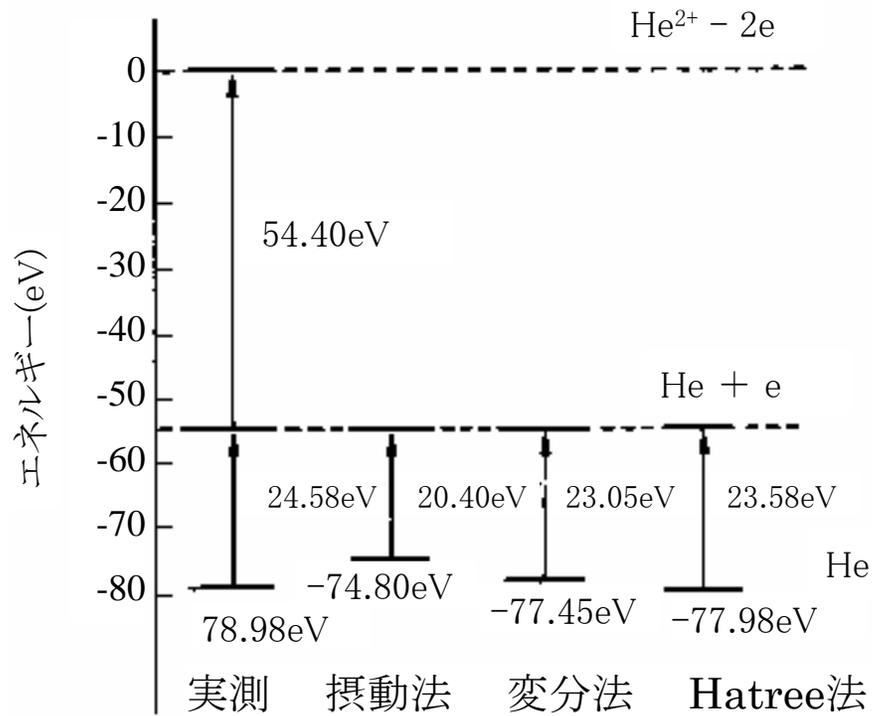


図 He原子のエネルギー

適切な関数 の一次結合 (linear combination)

$$\Psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + \cdots + c_n\chi_n$$

χ_i として代表的なのは、

スレーター型軌道(STO)関数

原子波動関数に類似.
AOの計算では優れる.
MOの計算では長時間.

ガウス型軌道(GTO)関数

2電子積分が容易.
MOの計算で短時間.

例. STO-3G

3-21G

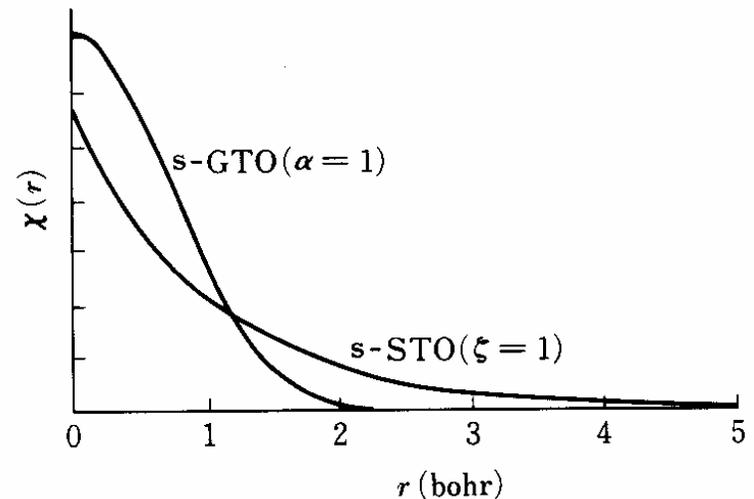


図 STOとGTOの比較
(各軌道は規格化されている).

• Hartree法

1電子波動関数近似

波動関数 を1電子軌道 の積で表す. $\Psi = \varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)$

Schrödinger 方程式は

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r} + v(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r}) \quad \text{ただし} \quad v(\mathbf{r}) = \int dv' \frac{|\varphi(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2}$$

SCF法 (Self-consistent Field法 cf. 繰り返し計算)

適切な $\varphi = \varphi^{(0)}$ で $v = v^{(0)}$ を計算. $v^{(0)}$ を使って方程式を解き $\varphi^{(1)}$ を求める
引き続きを $\varphi^{(1)}$ 用いて $v^{(1)}$ を計算. $v^{(1)}$ を使って $\varphi^{(2)}$ を求める
 $\varphi^{(n-1)} = \varphi^{(n)}$ となるまで繰り返す

このHartree-Fock方程式の拡張がHartree-Fock-Roothaan方程式
(後述)で、軌道計算の基礎式になる

◎ 原子の電子構造： 1中心N電子系 === 多体問題 ===

- **Pauliの原理**： N電子系の波動関数は任意の2つの電子の座標交換に対して反対称
(量子数の同じ状態に2個の電子が入ることはあり得ない。
かつ、電子には個別性がない)

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, \dots, \xi_k, \dots, \xi_N) = -\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N)$$

- ➔ 同じ空間軌道には、スピンの異なる2つの電子しか収容できない (Pauliの禁制)

1 電子波動関数近似でこの制約をうまく満たす表現が、**Slater行列式**

Slater行列式

1 全電子波動関数を、直交した分子軌道、 $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ の積 (Hartree積) で表す： $\psi_1 \cdot \psi_2 \cdot \psi_3 \cdot \psi_4 \cdot \dots \cdot \psi_N$

ただし、 $\psi_1 = \varphi_1(1)\alpha(1)$, $\psi_2 = \varphi_1(2)\beta(2)$, $\psi_3 = \varphi_2(3)\alpha(3)$, \dots
 α, β はスピン関数

電子の入れ換えに関して $N!$ 通り. 2電子の交換に対して“反対称性”を示す表現は、

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \psi_3(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \psi_3(2) & \dots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \psi_3(N) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

略記法

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \|\psi_1(1)\psi_2(2)\dots\beta(n)\|$$

“行列式は列の入れ替えで符号が変わる” \rightarrow “反対称”

Slater行列式で表現された全電子波動関数を用いてHartree-Fock-Roothaan方程式を解く

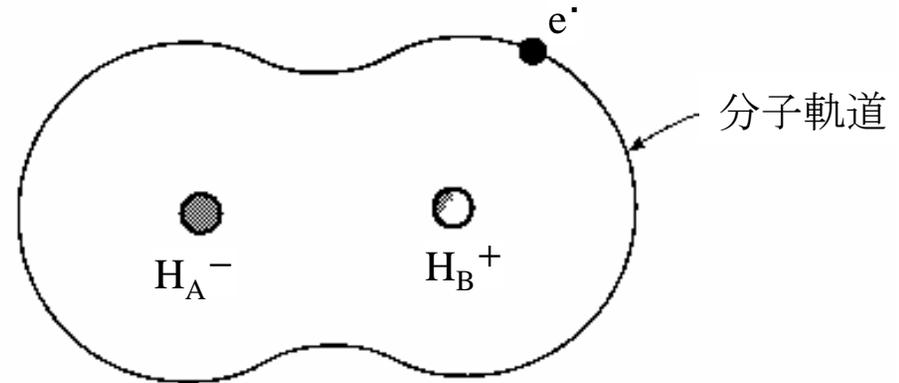
➔ お馴染み原子の電子配置を再現

- 電子配置: $n=1,2,3,4, 5, 6$ に K殻, L殻, M殻, N殻, O殻, P殻が対応
電子の割り当て法: Pauli禁制則、Hundの規則、エネルギー
cf. 閉殻、最外殻
- 状態の表し方: • 状態は $n^{2S+1}L_J$ で表す例えば、 $^3P_{1/2}$ など.
 - 合成軌道角運動量 $L=0,1,2,3,\dots$ に、S, P, D, F, ... が対応.
 - 合成スピン角運動量 S として、スピン多重度 $2S+1$
 $S=0, 1, 2, \dots$ に、1重項 (singlet), 2重項 (doublet) が対応
 - J は軌道とスピンの合成角運動の量子数
($= L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$)

◎ 水素分子イオンの電子構造：2中心1電子系

=== ここから分子 ===

$$H = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R}$$



- 厳密解(省略. 詳細は参考書2に記載)
- 分子軌道(MO, molecular orbital)
 - ・分子全体に広がった波動関数
 - ・原子軌道(AO, atomic orbital)が無数にあったように、1つの分子についての分子軌道も無数にあり、異なる量子状態を持つそのうちの一つを図示したのが右図.

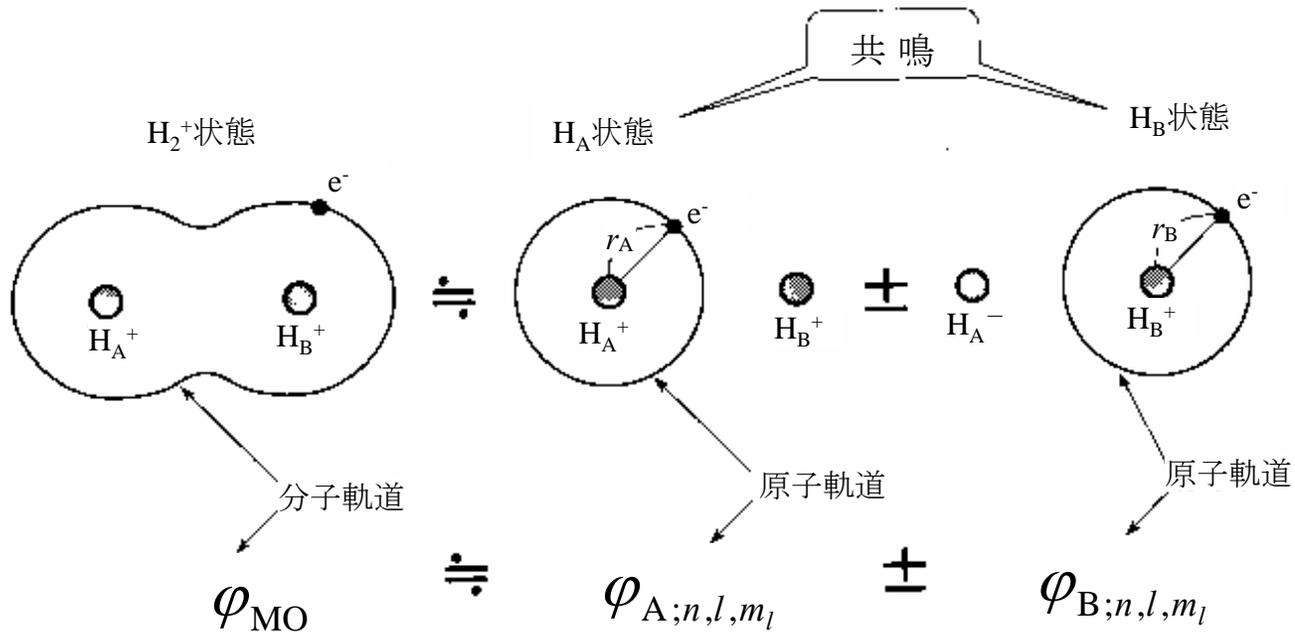
○ **LCAO MO近似**

分子軌道 φ_{MO} を原子軌道 φ_A と φ_B との重ね合わせで近似

$$\varphi_{MO} = a\varphi_A + b\varphi_B$$

注) この場合水素の原子軌道.

一般論としては (n, l, m) で指定される軌道のどれでも良い



○ LCAO MO近似

分子軌道 φ_{MO} を原子軌道 φ_A と φ_B との重ね合わせで近似

$$\varphi_{MO} = a\varphi_A + b\varphi_B$$

変分原理に基づいて a, b を求めると

$$\varphi_{\pm} = \frac{\varphi_A \pm \varphi_B}{\sqrt{2(1 \pm S)}} \quad E_{\pm} = E_n + \frac{Q \pm K}{1 \pm S} \cong E_n + Q \pm K$$

ここで、

Q , クーロン積分

(クーロンポテンシャルの期待値)

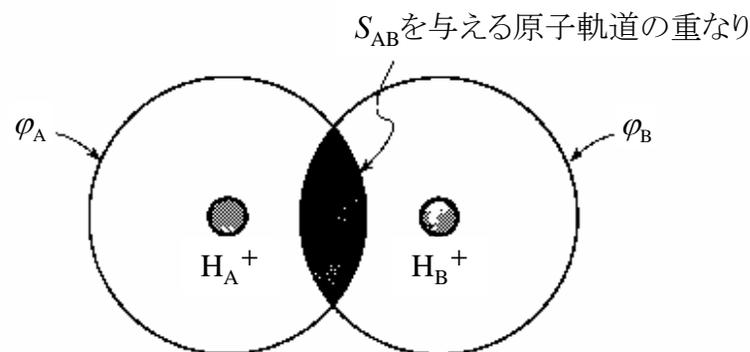
$$Q = \int \varphi_A^* V_A \varphi_A d\tau = \int \varphi_B^* V_B \varphi_B d\tau$$

K , 共鳴積分 ($K < 0$)

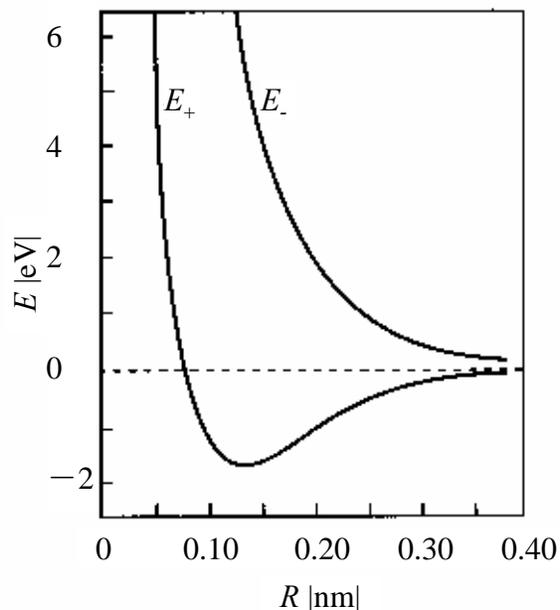
$$K = \int \varphi_B^* V_A \varphi_A d\tau = \int \varphi_A^* V_B \varphi_B d\tau$$

S , 重なり積分 ($S \ll 1$)

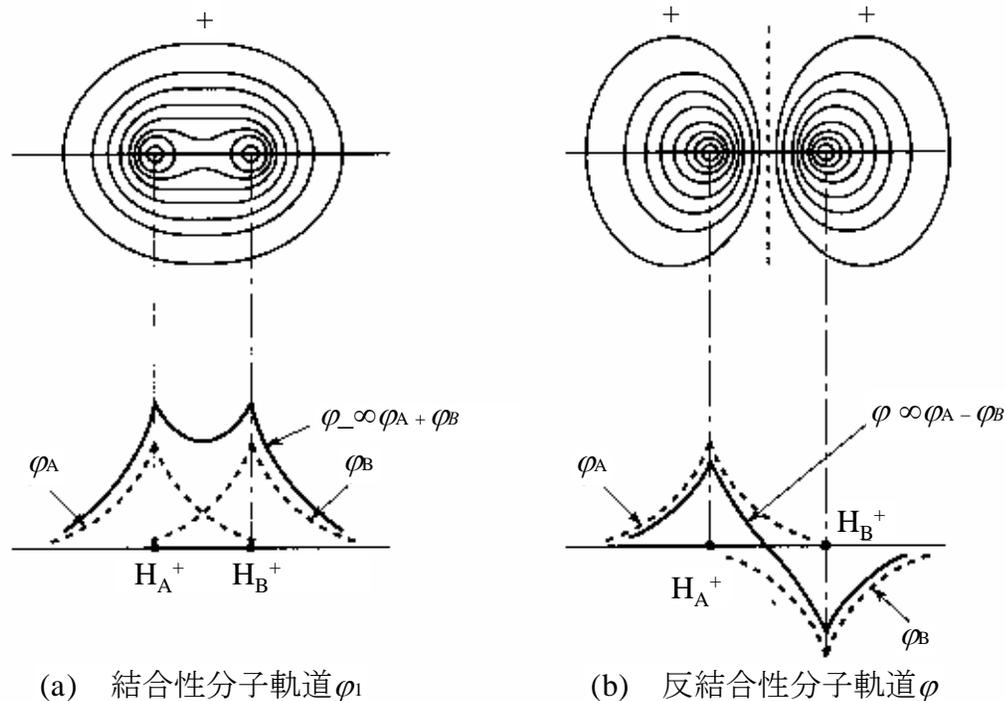
$$S = \int \varphi_A^* \varphi_B d\tau$$



○水素分子イオンの特徴



水素分子イオン
(1s状態)のポテンシャル曲線

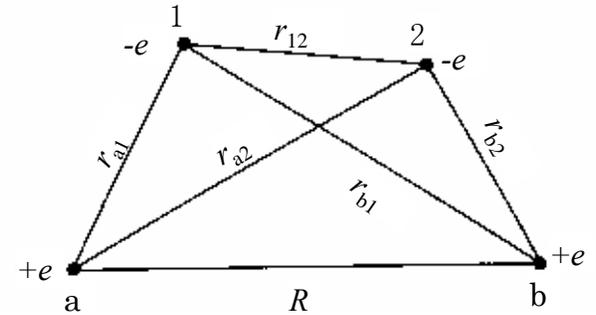


水素分子イオンの分子軌道(実線)と原子軌道(波線)

- 結合性電子と反結合性電子. 結合性分子軌道と反結合性分子軌道
- 結合エネルギーと結合距離
- 光励起に伴う解離機構
 などが、説明できる.

◎ 水素分子の化学結合：2中心2電子系

$$H = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$



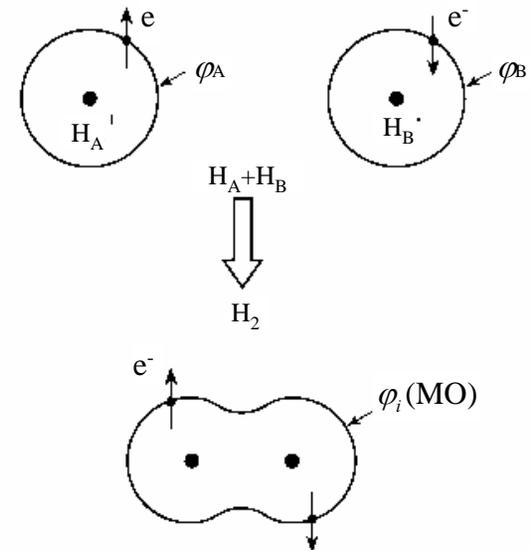
- **LCAO MO**近似 + 1電子波動関数近似

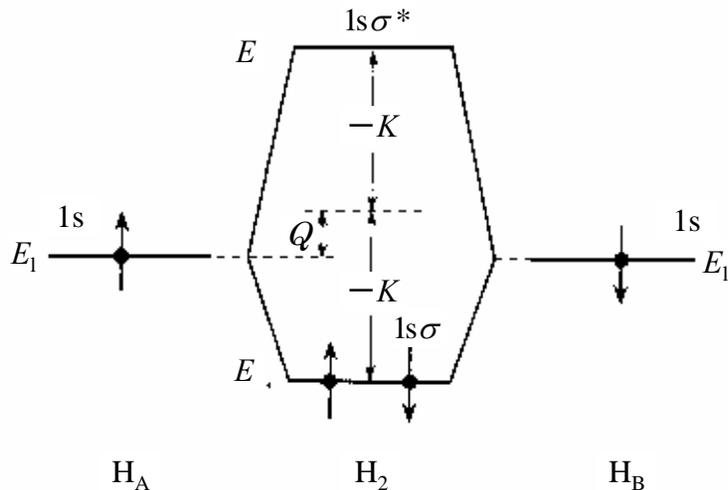
これまでの手法の総合:

Slater行列式の軌道波動関数 φ_i を
適切な軌道の組 $\{\chi_\mu\}$ の線形結合

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^m \chi_\mu C_{\mu i}$$

で表し、Hartree-Fock-Roothaan
方程式を解く





2つの水素原子が結合して水素分子を形成したときの電子エネルギー準位とその占有状態

・残る問題

- 1) 現実の H_2 の中では、2つの電子は互いにうまく避け合うように運動するはず。ここまでのMO近似にはこの効果(電子間相関, electron correlation)が含まれない。これは、平均場を使っているから。
- 2) H_2 の波動関数が核間距離 R が大きいところで、 $H+H$ にならない。

これらは、配置間相互作用 (configuration interaction, **CI**) を取り入れると改善される。簡単には、別の電子配置の軌道も考慮に入れて精度を上げる(準テキスト186~192頁参照)。

・別アプローチ: Heitler-London の取り扱い (基底状態の水素分子)

分子の状態とは、2つの原子に属する2つの価電子が、原子に属している状態を保ちながら相互作用し、交換し合っているとする

1) 水素原子の1s状態: $\chi_a(1)$, $\chi_b(2)$ cf. 核 a, b; 電子 1, 2

から、一次結合 $\psi(1,2) = C_1\chi_a(1)\chi_b(2) + C_2\chi_a(2)\chi_b(1)$ を作る (共有結合)

等核だから、 $C_1 = \pm C_2$

$$\rightarrow \psi_1 = N_1\{\chi_a(1)\chi_b(2) + \chi_a(2)\chi_b(1)\}, \quad \psi_3 = N_3\{\chi_a(1)\chi_b(2) - \chi_a(2)\chi_b(1)\}$$

$$\text{規格化すると、 } N_1 = 1/\sqrt{2+2S^2} \quad N_3 = 1/\sqrt{2-2S^2}$$

(S: 重なり積分 overlap integral)

注) 2つの状態を組合わせて別の2つの状態を作る.

(状態の数は変わらない)

2) スピンを考えた全波動関数にPauliの原理 (電子の交換に対して、反対称 = 符号が変わる) を適用.

3) エネルギーを求めると

$$E^1 = 2E_H + \frac{J+K}{1+S^2} \quad E^3 = 2E_H + \frac{J-K}{1-S^2}$$

J : クーロン積分Coulomb integral

K : 交換積分exchange integra

4) イオン結合状態を表す関数

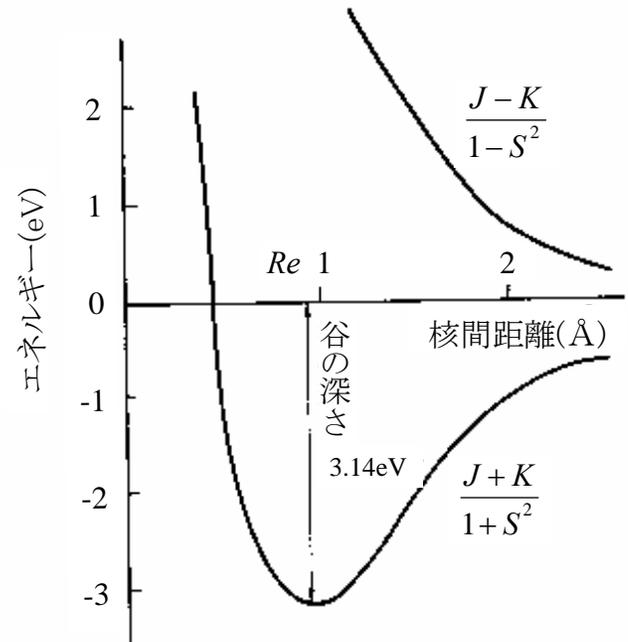
$$\psi_{ion} = \frac{1}{\sqrt{2+2S^2}} \{ \chi_a(1)\chi_a(2) + \chi_b(1)\chi_b(2) \}$$

考えて、さらに、

$$\psi = a_c \psi_{cov} + a_i \psi_{ion}$$

に変分法を適用.

エネルギーを求める.



◎ 要するに、

- H の形が分かっても全波動関数は複雑で分からない(エネルギーも計算できない)
- そこで、最もその状態を反映しそうな関数を幾つか選び出し、状態の線形結合を作って(重ね合わせて)、変分法でエネルギーの最小値を求める
- 最小エネルギーに対応する波動関数は、真に近いとして満足する
- その関数を使って分子の性質を予想し実験値と比較、良く一致するように改良する

なお、励起状態を考える際には、励起状態を表すのに相応しい関数を用いる

○ 原子価結合法と分子軌道法

=== 関数近似法：まとめ ===

・原子価結合法 (Valence bond 法、VB法. cf. 前述の水素分子の取扱法)

Heitler, London 共有結合の理論的解明、交換エネルギー、
結合の飽和性(1927)

Pauling 混成軌道(1931)、共鳴理論(1933)

・分子軌道法 (MO法)

Mulliken(1927), Hund(1928)

大雑把な話: 原子価結合法 $\psi(1,2) = C_1\chi_a(1)\chi_b(2) + C_2\chi_a(2)\chi_b(1)$ ①

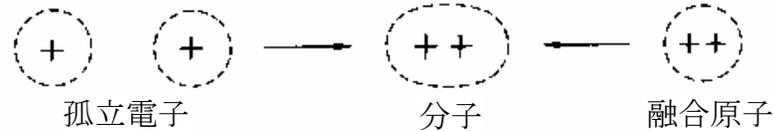
分子軌道法 $\psi = C_a\chi_a + C_b\chi_b$ ②

原子価結合法: 化学者に馴染み易い. 理解し易い. 直感に訴えやすい.
長時間

分子軌道法: 計算しないと理解し難いが、多くの理解が得られる.
短時間

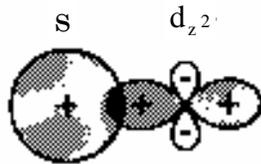
◎ 2原子分子の電子状態

=== 2核多電子系(復習+ α) ===

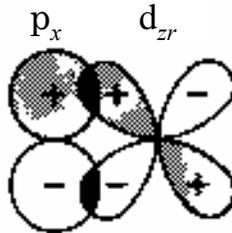


○ σ 結合と π 結合

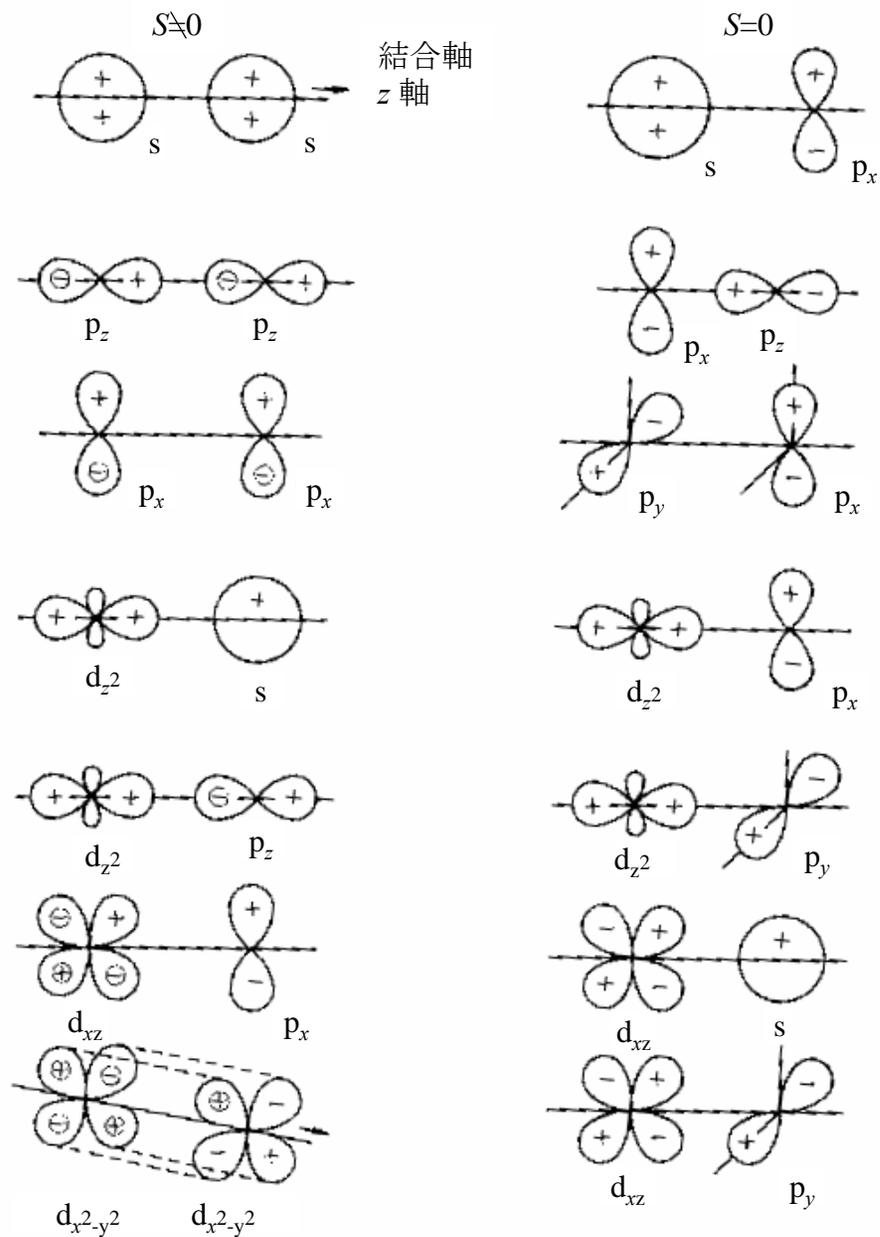
σ 結合: 軌道の重なり//結合軸



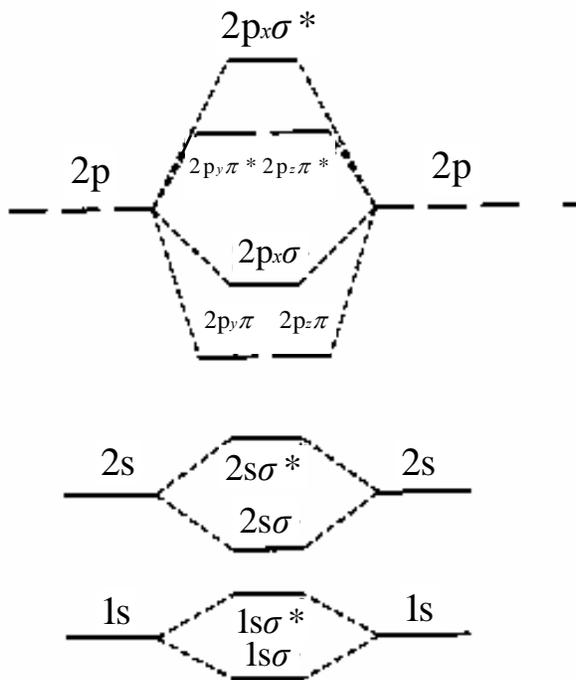
π 結合: 軌道の重なり \perp 結合軸



○ 結合の強さ:
 重なり積分 S が大きいほど強く、 $S = 0$ なら結合は生じない。

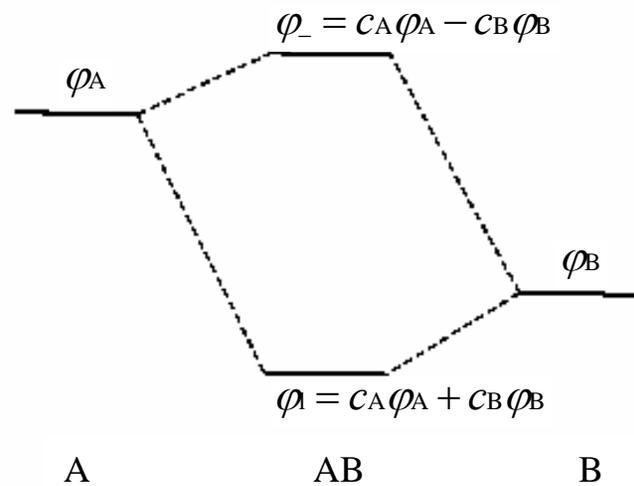


○ 等核2原子分子



(a) B₂, C₂, N₂

○ 異核2原子分子AB



◎混成軌道

=== 多核多電子系(復習+α) ===

◎Cの混成軌道

