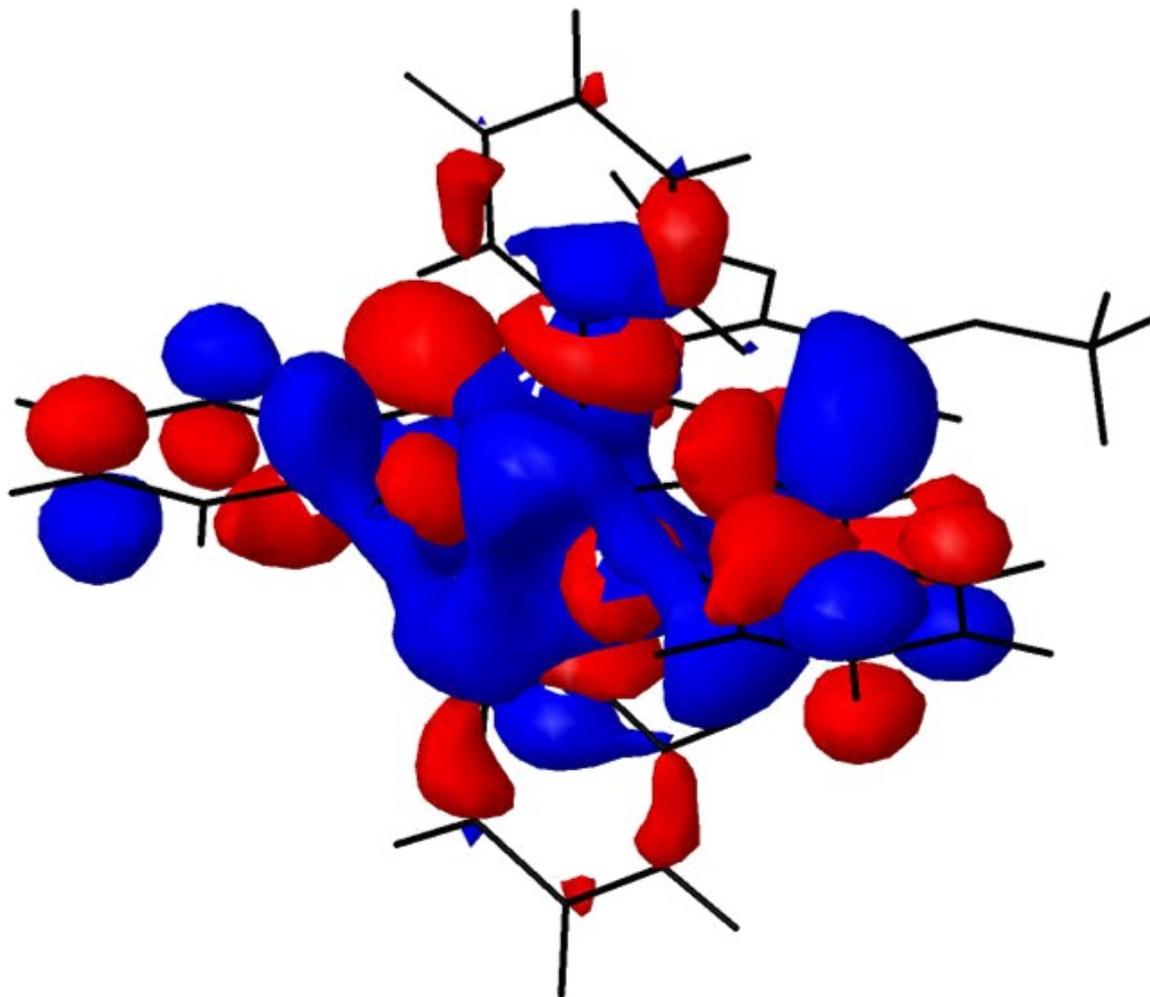

東京大学 生産技術研究所
北條 博彦

化学生命工学専攻
有機機能材料学特論II

分子軌道とは？



シュレーディンガー方程式

水素原子の場合

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}$$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-r),$$

$$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (2-r) \exp\left(-\frac{r}{2}\right), \dots$$

解析的に解ける例はわずか



近似を用いなくてはならない

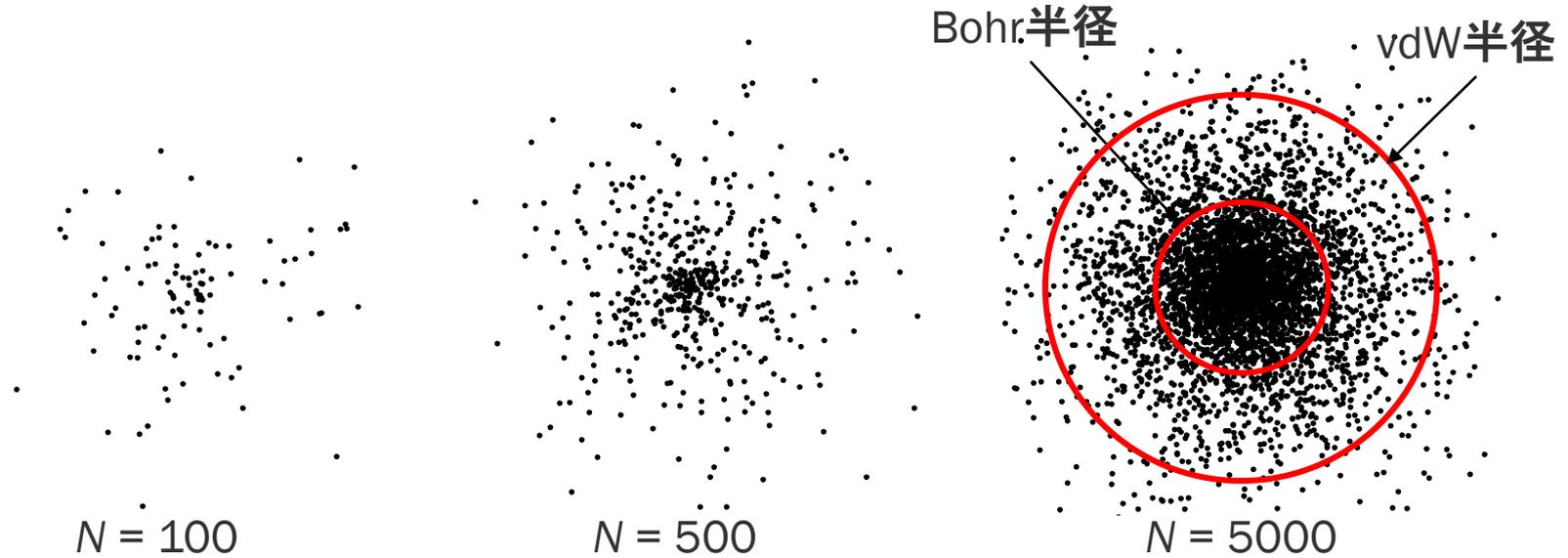
ヘリウム原子の場合

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \\ &\quad - \left(\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} \right) + \frac{1}{|r_1 - r_2|} \\ &\equiv \underbrace{\hat{h}(r_1) + \hat{h}(r_2)}_{\text{一電子演算子}} + \frac{1}{r_{12}} \end{aligned}$$

二電子演算子

一電子演算子

電子の存在を確率で表す

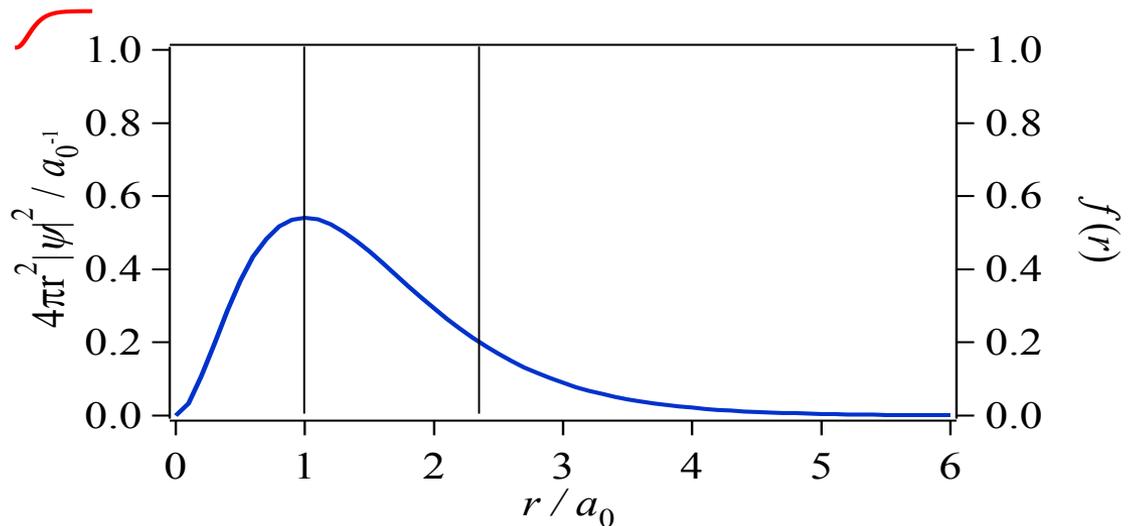


動径分布関数

$$4\pi r^2 |\psi(r)|^2$$

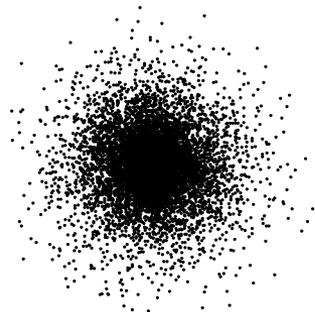
動径分布の累積

$$f(r) = \int_0^r 4\pi r'^2 |\psi(r')|^2 dr'$$

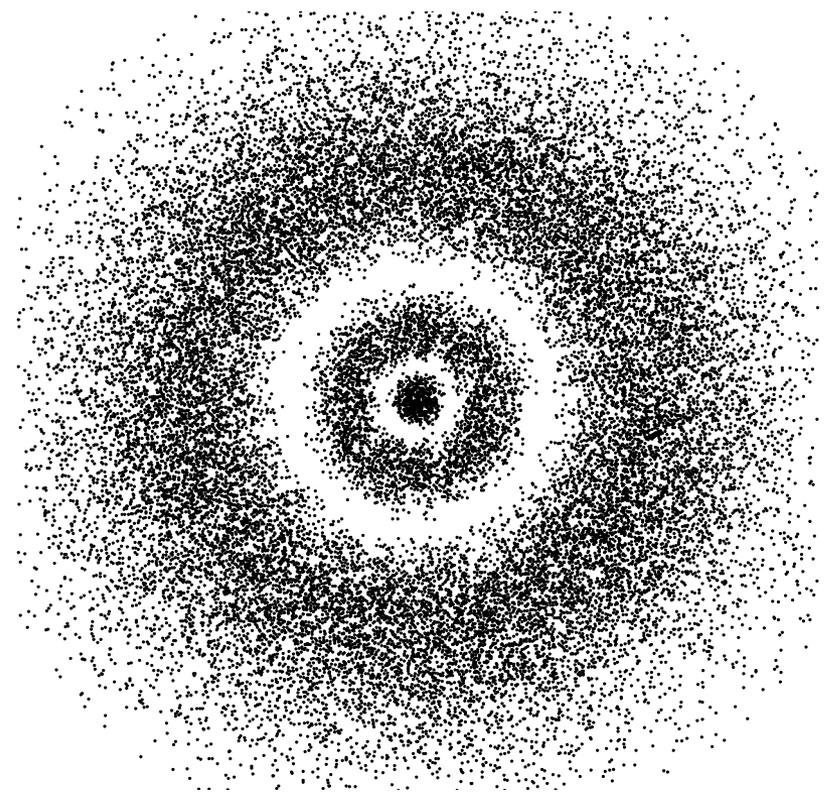


電子雲の広がり

H原子の電子軌道



1s



3s

Na原子の電子軌道



1s



2s

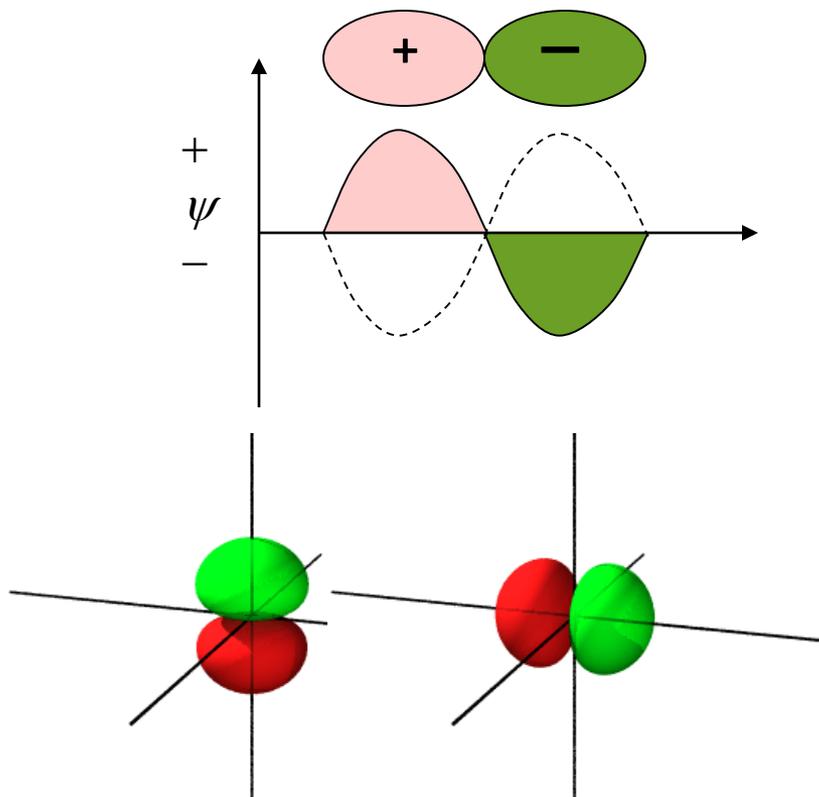


2p

5Å

波動関数と物理量

量子化学における波動関数
→主に定在波を扱う



物理量を表す演算子 Ω に対し、期待値 ω は

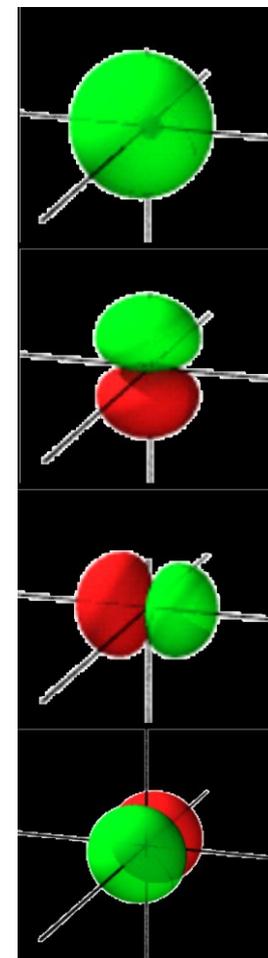
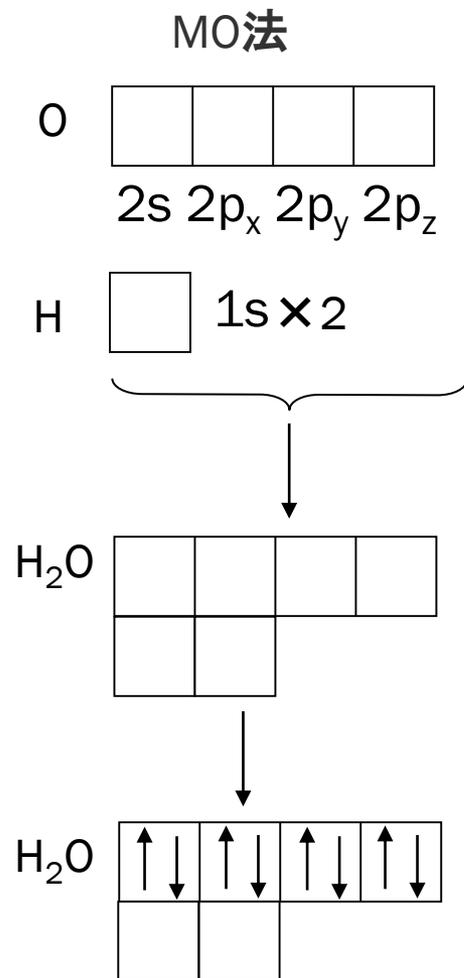
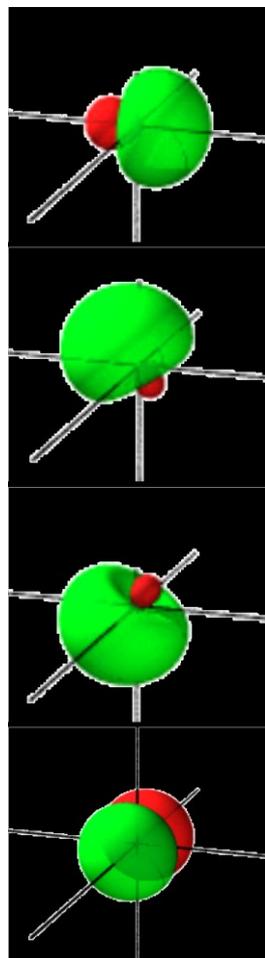
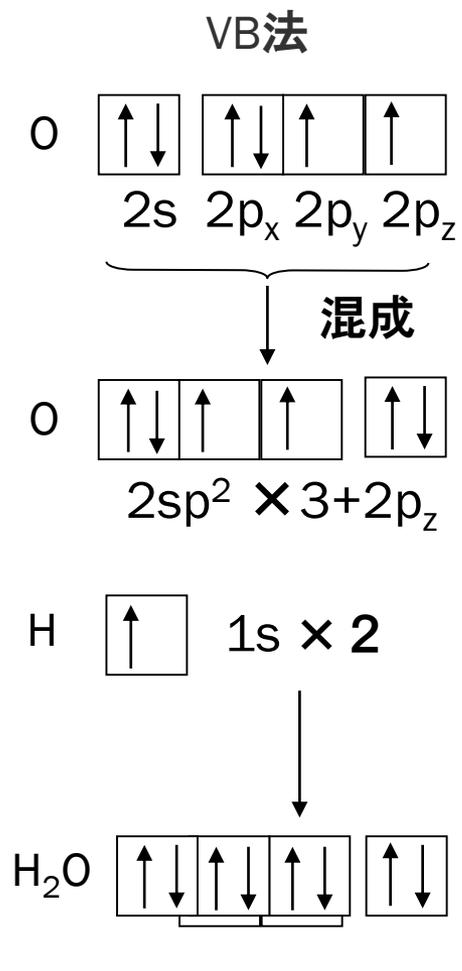
$$\langle \Omega \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{\Omega} \Psi \, dv}{\int \Psi^* \Psi \, dv}$$

ex. 双極子モーメント μ
軌道角運動量 L^2
 L の z 成分 L_z
スピン角運動量 S^2
 S の z 成分 S_z
:

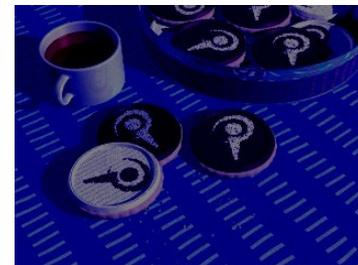
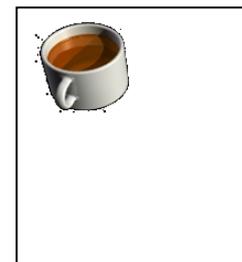
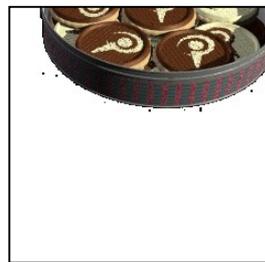
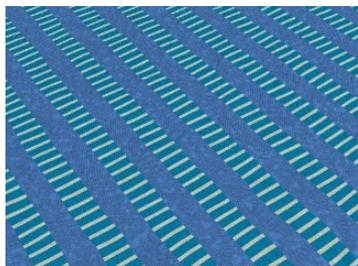
Schrödinger方程式の解はエネルギーの
固有状態

$$E = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi \, dv}{\int \Psi^* \Psi \, dv}$$

VB法とMO法の比較～水分子を例に～



VBとMOの違いを直観的に理解する



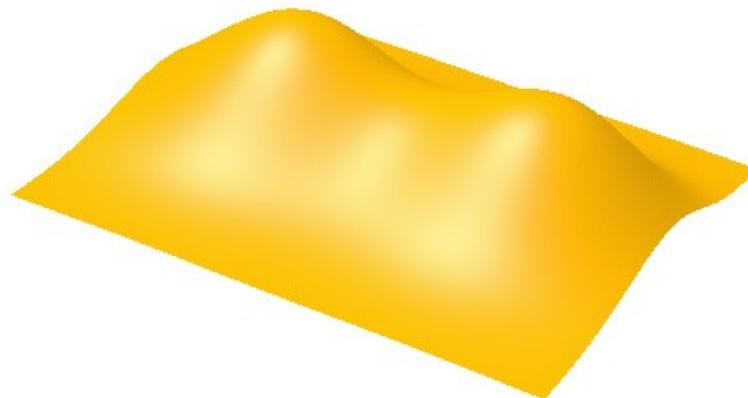
軌道の位相と結合性

結合性軌道

(同位相)

$$|\psi_a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\phi_1\rangle + |\phi_2\rangle)$$

$$\varepsilon_a = \alpha + \beta$$



反結合性軌道

(逆位相)

$$|\psi_b\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\phi_1\rangle - |\phi_2\rangle)$$

$$\varepsilon_b = \alpha - \beta$$



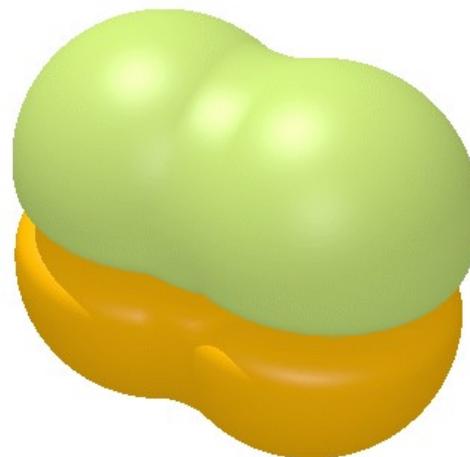
パイ結合の分子軌道

結合性軌道

(同位相)

$$|\psi_a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_{2pz1}\rangle + |\phi_{2pz2}\rangle)$$

$$\varepsilon_a = \alpha + \beta$$

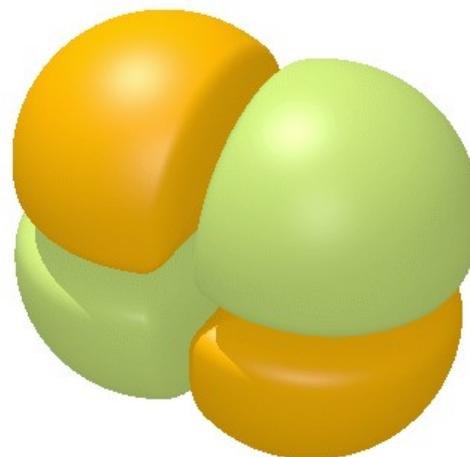


反結合性軌道

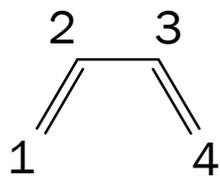
(逆位相)

$$|\psi_b\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_{2pz1}\rangle - |\phi_{2pz2}\rangle)$$

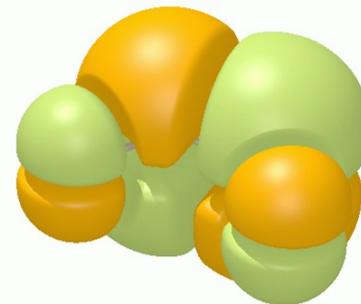
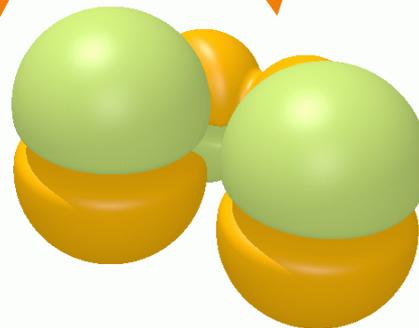
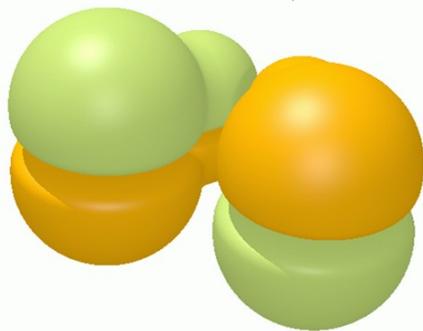
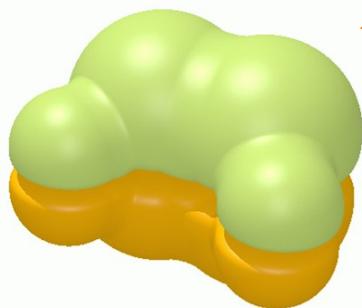
$$\varepsilon_b = \alpha - \beta$$



分子軌道のかたち



$$C = \frac{1}{2.690} \begin{bmatrix} 1.000 & -1.618 & 1.618 & 1.000 \\ 1.618 & -1.000 & -1.000 & -1.618 \\ 1.618 & 1.000 & -1.000 & 1.618 \\ 1.000 & 1.618 & 1.618 & -1.000 \end{bmatrix}$$



HOMO/LUMOと反応性

分子軌道の意味

$$\hat{F}\psi_i(r) = \varepsilon\psi_i(r)$$

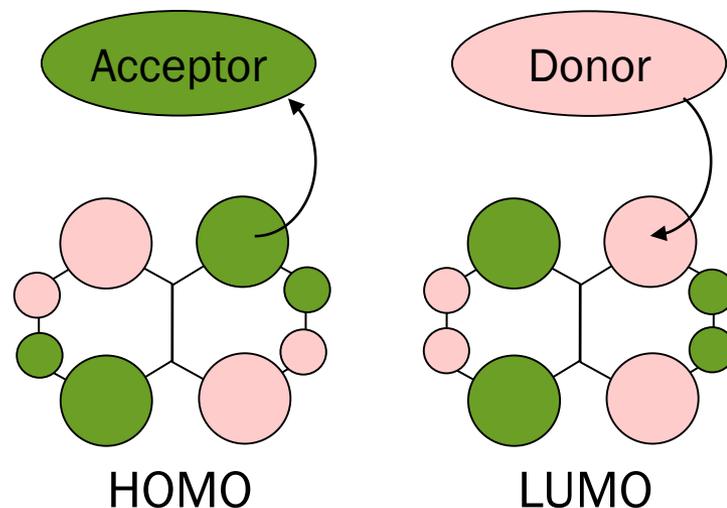
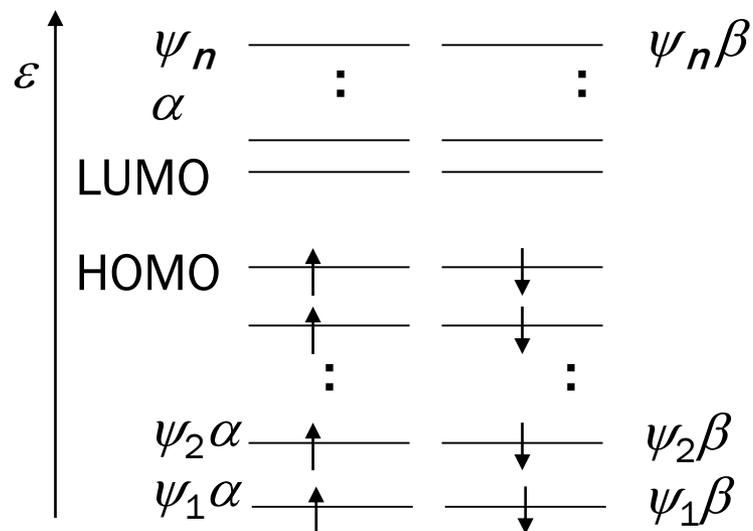
$$\psi_i(r) = \psi_1(r), \psi_2(r), \dots, \psi_N(r)$$

各 $\psi_i(r)$ の電子は独立に運動
→仮想的な粒子

軌道エネルギーの意味

占有軌道：イオン化ポテンシャル

非占有軌道：電子親和力



電子ポピュレーション解析

電子*i*を位置*r*に見出す確率

$$p_i(r) = \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_{i-1}, r, r_{i+1}, \dots, r_{2n})|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_{i-1} dr_{i+1} \dots dr_{2n}$$

Slater行列式波動関数を使うと

$$p_i(r) = \frac{1}{N} \left\{ |\psi_1(r)|^2 + |\psi_2(r)|^2 + \dots + |\psi_N(r)|^2 \right\}$$

全電子では

$$p(r) = \sum_i p_i(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2$$

LCAO近似のもとでは

$$q_s = \sum_i n_i \sum_t c_{si} c_{ti} S_{st}$$

原子Aについて和をとると

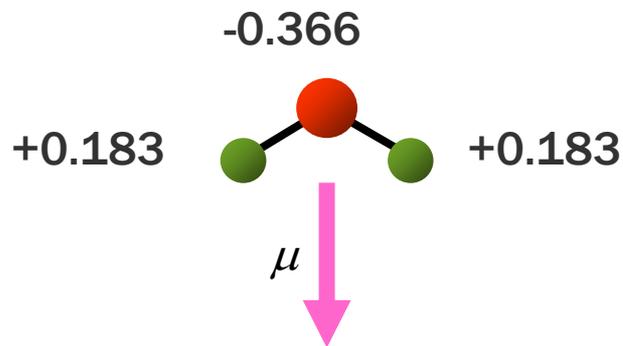
$$P_A = \sum_{\chi_s \in A} q_s$$

→Mulliken population
電子分布の目安になる

電荷分布からわかること

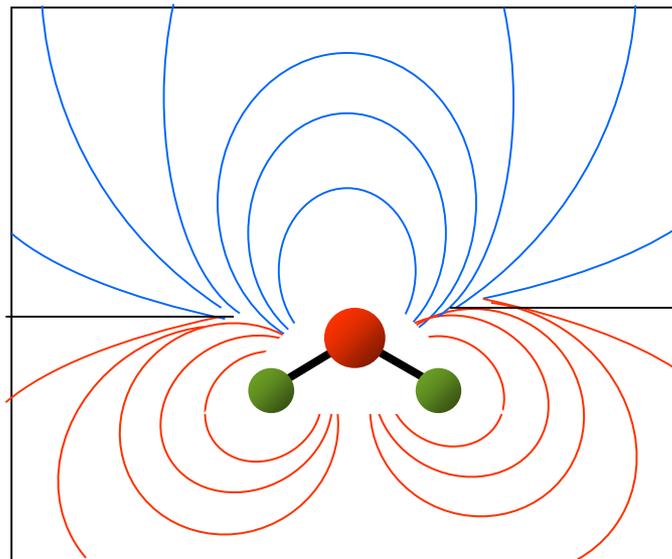
- 双極子モーメント
分子の極性の目安になる

$$\begin{aligned}\mu &= \sum_i q_i r_i \\ &= \sum_i -r_i + \sum_A Z_A x_A \\ &= \sum_A (Z_A - P_A) x_A\end{aligned}$$

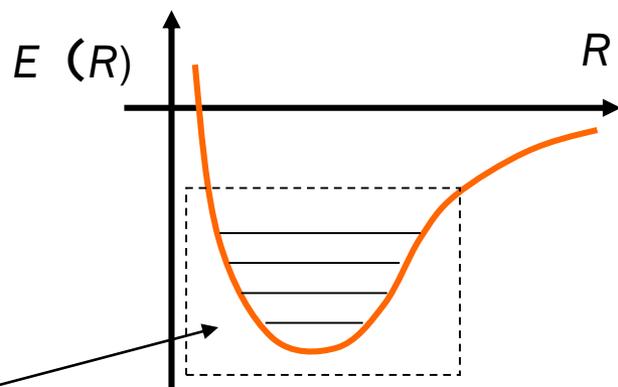


- 静電ポテンシャルマップ
位置 r にある単位正電荷がもつクーロンポテンシャル

$$\phi(r) = \sum_A \frac{Z_A - P_A}{4\pi\epsilon_0 |r - x_A|}$$



基準振動解析



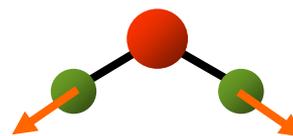
部分的に二次関数で近似できる

$$E_{vib} = \left(n + \frac{1}{2} \right) h \nu, \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m^*}}$$

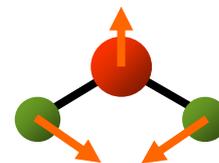
$$\Delta E_{vib} = h \nu$$

→赤外領域の振動スペクトル

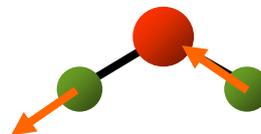
$N (>2)$ 個の原子からなる分子
→ $3N-6$ 個の基準振動
($3N-3$ (並進) - 3 (回転))



対称伸縮
(3657 cm^{-1})

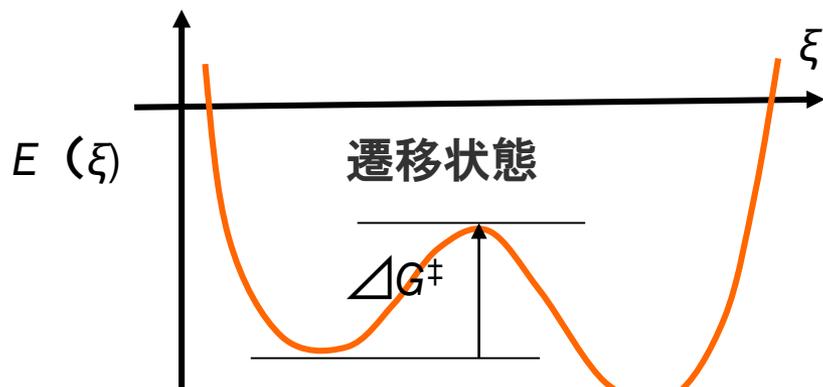
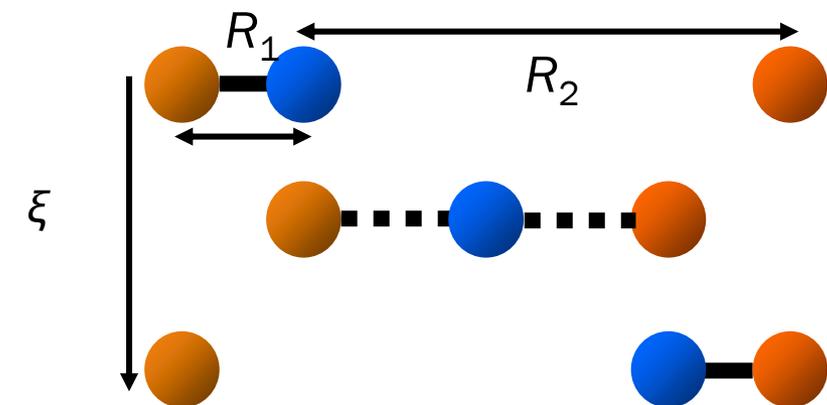


変角
(1595 cm^{-1})

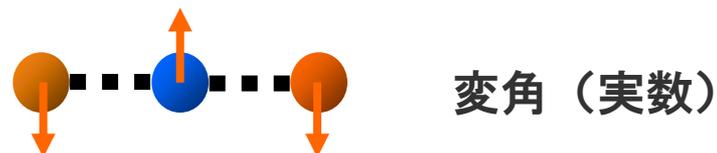
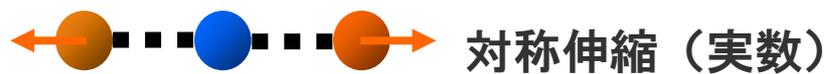
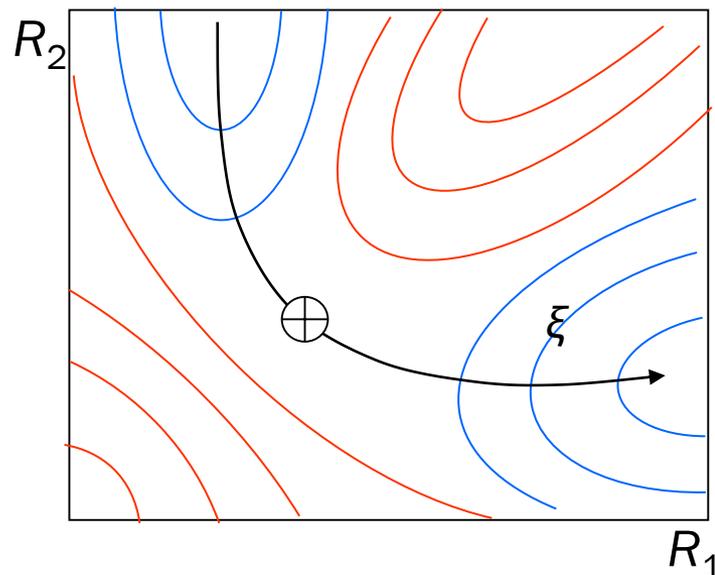


非対称伸縮
(3756 cm^{-1})

反応経路の探索

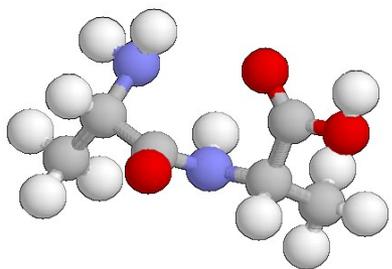


ξ の方向のみ $k < 0$
 → 虚の固有振動数

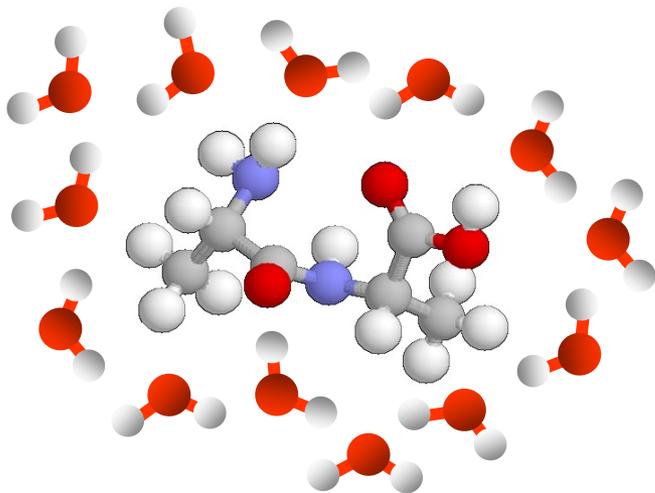


溶媒効果

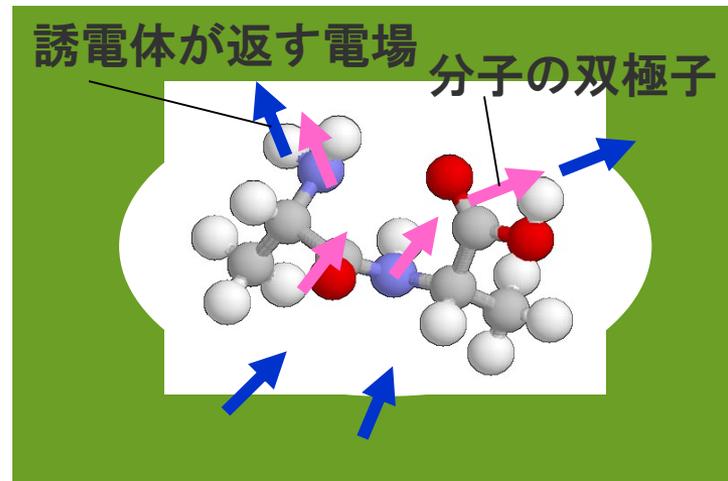
真空中での最適化構造



水溶液中の構造を調べるには・・・



連続誘電体近似

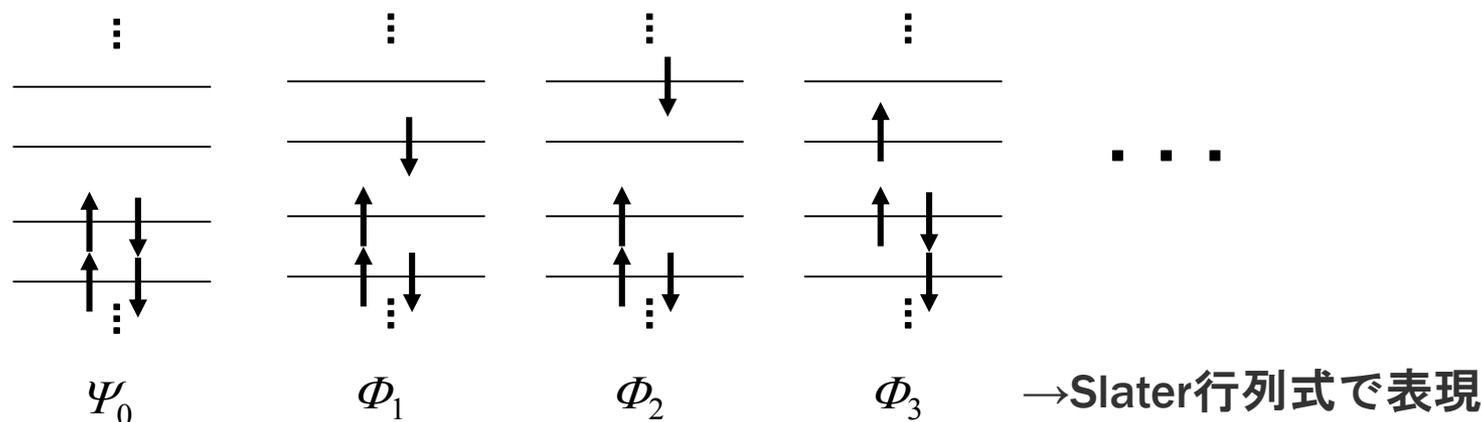


比誘電率 (ϵ)

水	80
メタノール	32
エタノール	24
クロロホルム	4.8
ベンゼン	2.3
:	

励起状態の計算

励起（主に価電子の一電子励起）状態のエネルギーを求める→基底状態との差が吸収波長に相当



$$\Psi_k = \sum_i A_{ki} \Phi_i$$

$$\sum_j A_{kj} (H_{ij} - ES_{ij}) = 0$$

$$H_{ij} = \int \Phi_i^* \hat{H} \Phi_j \, d\nu, \quad S_{ij} = \int \Phi_i^* \Phi_j \, d\nu$$

配置間相互作用
(Configuration Interaction, CI)

パウリ原理とスレーター行列式

独立な分子軌道の組

$$\{\psi_1\alpha, \psi_1\beta, \psi_2\alpha, \dots, \psi_n\beta\}$$

全波動関数 (Hartree積) は

$$\Psi(1,2,\dots,2n) = (\psi_1\alpha(1))(\psi_1\beta(2))(\psi_2\alpha(3))\dots(\psi_n\beta(2n))$$

反対称化すると

$$\Psi(1,2,\dots,2n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1\alpha(1) & \psi_1\beta(1) & \psi_2\alpha(1) & \cdots & \psi_n\beta(1) \\ \psi_1\alpha(2) & \psi_1\beta(2) & \psi_2\alpha(1) & \cdots & \psi_n\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1\alpha(2n) & \psi_1\beta(2n) & \psi_2\alpha(2n) & \cdots & \psi_n\beta(2n) \end{vmatrix}$$

2つの電子は同時に同じ状態をとることができない



変分原理と固有値問題

Schrödinger方程式

$$\hat{H}\Psi(x) = E_0\Psi(x)$$

の近似解（試行関数）を Φ とすると

$$E = \frac{\int \Phi^*(r) \hat{H} \Phi(r) dv}{\int \Phi^*(r) \Phi(r) dv} \geq E_0$$

である（変分原理）。
すなわち試行関数を、

$$\Phi(r) = \sum_i c_i \phi_i(r)$$

と書けば、 E を極小にする c_i の組が最もよい近似解を与える。

E が極小になる条件、

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0$$

より、

$$\sum_i c_i H_{ij} = E \sum_i c_i S_{ij}$$

$$HC = ESC$$

$$(H - ES)C = 0$$

を解けばよい（固有値問題）。
ただしここで行列要素は、

$$H_{ij} = \int \phi_i^*(r) \hat{H} \phi_j(r) dv$$

$$S_{ij} = \int \phi_i^*(r) \phi_j(r) dv$$

である。

ハートリー-フォック近似

Hartree-Fock近似

N電子系の分子において、1個の電子は他の(N-1)個の電子がつくる平均的な電場の中を運動しているとみる近似（平均場近似）

Schrödinger方程式

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

において、

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}(r_i) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$$

$$\Psi = |\psi_1\alpha(1)\psi_1\beta(2)\psi_2\alpha(3)\cdots\psi_n\beta(2n)|$$

とすると、各分子軌道 $\psi_i(r)$ について

$$\left\{ \hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right\} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$$

$$\hat{J}_j \psi_i(r_1) = \int \psi_j^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(r_1) \psi_j(r_2) dv_2$$

クーロン演算子

$$\hat{K}_j \psi_i(r_1) = \int \psi_j^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(r_2) \psi_j(r_1) dv_2$$

交換演算子

Hartree-Fock方程式

$$\begin{aligned} \hat{F}\psi_i &= \varepsilon_i \psi_i \\ \hat{F} &= \hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \end{aligned}$$

F: Fock演算子

ε : 軌道エネルギー

LCAO近似とロータールン方程式

分子軌道の近似関数として原子軌道の線形結合をとる

$$\psi_i(r) = \sum_t c_{ti} \chi_t(r) \quad (\text{Linear Combination of Atomic Orbital})$$

これをHartree-Fock方程式に代入 (Roothaan方程式)

$$(\mathbf{F} - \epsilon \mathbf{S}) \mathbf{c}_i = 0$$

$$(\mathbf{F})_{st} = \int \chi_s \hat{h} \chi_t + \int dv \chi_s \left\{ \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right\} \chi_t dv$$

$$= h_{st} + \sum_j \sum_{u,v} c_{uj} c_{vj} \{2(st | uv) - (su | tv)\}$$

$$(st | uv) = \int \chi_s(r_1) \chi_t(r_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_u(r_2) \chi_v(r_2) dv_1 dv_2$$

$$(\mathbf{S})_{st} = \int \chi_s \chi_t dv, \quad (\epsilon)_{ij} = \epsilon_i \delta_{ij}, \quad (\mathbf{c}_i)_t = c_{ti}$$

非線形方程式とSCF法

$$ax - b = 0 \quad \text{線形方程式}$$

もしも a が x の関数だったら...

$$a(x)x - b = 0 \quad \text{非線形方程式}$$

$$(x - 2)x - 3 = 0 \quad \text{を繰返し法で解く}$$

初期値 $x = 0$ として $a(x)$ に代入

1回目	$x = -1.5000$
2回目	$x = -0.8571$
3回目	$x = -1.0500$
	⋮
8回目	$x = -0.9998$
9回目	$x = -1.0001$

$$\text{Roothaan方程式 (非線形)}$$

$$(\mathbf{F} - \epsilon \mathbf{S})\mathbf{c} = 0$$

\mathbf{F} は \mathbf{c} の関数である (非線形)

初期値 $\mathbf{c} = 0$ として \mathbf{F} に代入

1回目の \mathbf{c} が得られる

→ \mathbf{F} に代入

2回目の \mathbf{c} が得られる

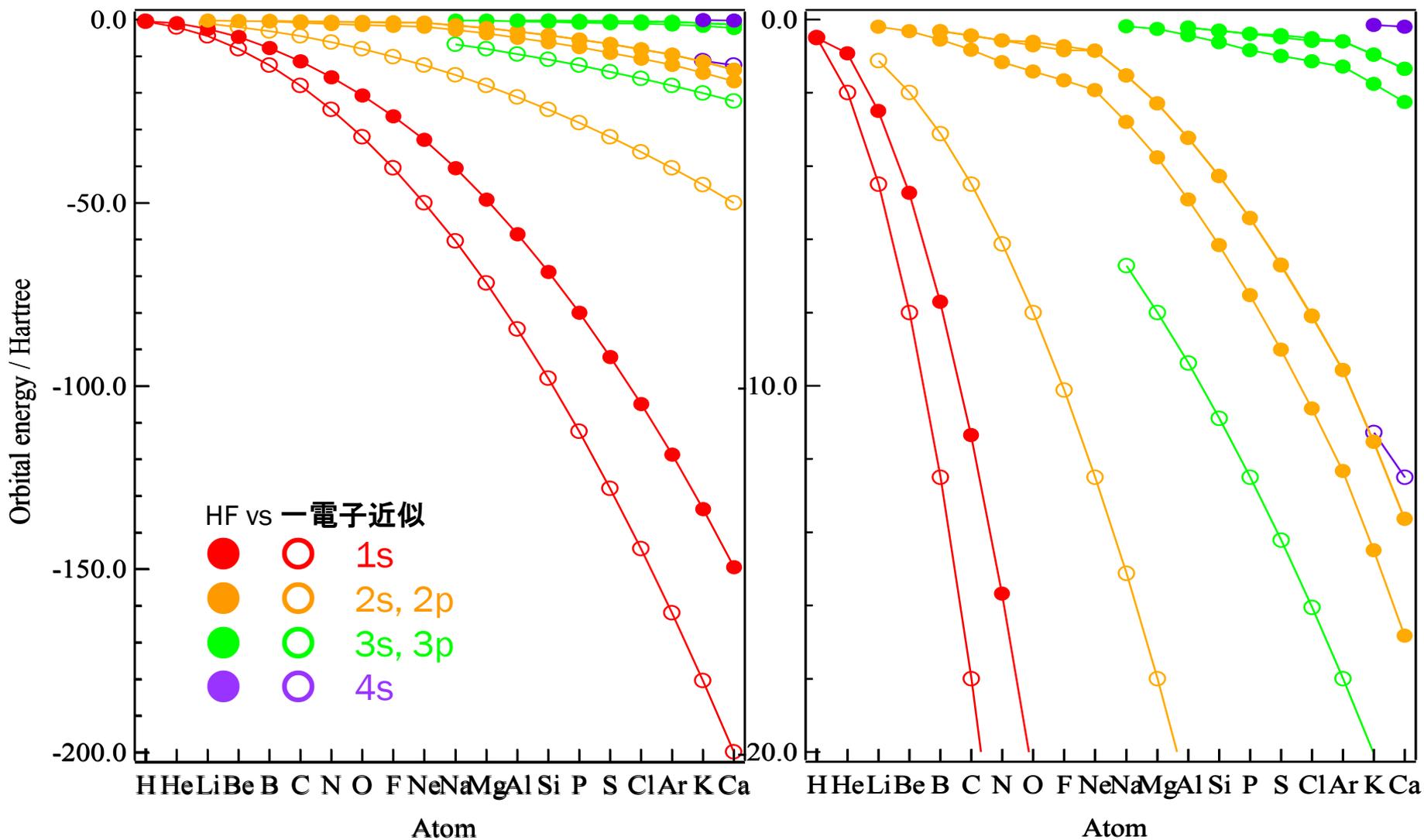
→ \mathbf{F} に代入

⋮

n 回目の \mathbf{c} が得られる

$n-1$ 回目とほぼ同じなら終了

軌道エネルギーの比較



イオン化ポテンシャルの比較

