

2. 分子軌道法解説

分子軌道法計算を行ってその結果を正しく理解するには、計算の背景となる理論を勉強する必要がある。この演習では詳細を講義する時間的な余裕がないので、それはいろいろな講義を通しておいおい学んで頂くこととして、ここではその概要をごく簡単に説明しよう。

2.1 原子軌道

原子はその質量のほとんどすべてを占める原子核と、その周囲をまわっている何個かの電子からなっている。原子核は最も軽い水素の場合でも電子の約 1800 倍の質量がある。このように原子核は重いので、近似的にほとんど静止しており、運動するのは電子である (Born-Oppenheimer の近似という)。この電子の運動は Schrödinger 方程式(1)で正しく表される。

$$\mathbf{H}\phi = E\phi \quad (1)$$

ここで \mathbf{H} は電子の全エネルギー (運動エネルギー + ポテンシャルエネルギー) に対応する Hamilton 演算子、 E はとびとびの (すなわち、量子化された) 値が許される電子のエネルギー準位、 ϕ はそのエネルギー準位に対応する電子の波動関数 (原子軌道, Atomic Orbital, 略して AO) である。

(1)式は Ze の電荷を帯びた原子核と $-e$ の電荷を帯びた電子1個からなる系 (構造が水素原子と同じなので水素様原子という) については代数学的に厳密に解くことができ、量子数 n, l, m によって決まる波動関数 ϕ が求められている。そのいくつかを以下に示す。 n, l の値が小さい波動関数 ϕ のエネルギーはより低く、安定な原子軌道である。

$$n = 1, l = 0, m = 0 \quad (1s \text{ 軌道})$$

$$\phi_{1s} = (\pi)^{-0.5} (Z/a_0)^{1.5} e^{-\xi} \quad (2)$$

$$n = 2, l = 0, m = 0 \quad (2s \text{ 軌道})$$

$$\phi_{2s} = (1/4)(2\pi)^{-0.5} (Z/a_0)^{1.5} (2 - \xi) e^{-\xi/2} \quad (3)$$

$$n = 2, l = 1, m = 0 \quad (2p_z \text{ 軌道})$$

$$\phi_{2p_z} = (1/4)(2\pi)^{-0.5} (Z/a_0)^{1.5} \xi e^{-\xi/2} \cos\theta \quad (4)$$

$$n = 2, l = 1, m = \pm 1 \quad (2p_x, 2p_y \text{ 軌道})$$

$$\phi_{2p_x} = (1/4)(2\pi)^{-0.5} (Z/a_0)^{1.5} \xi e^{-\xi/2} \sin\theta \cos\varphi \quad (5)$$

$$\phi_{2p_y} = (1/4)(2\pi)^{-0.5} (Z/a_0)^{1.5} \xi e^{-\xi/2} \sin\theta \sin\varphi \quad (6)$$

ここで a_0 はボーア半径 (N. Bohr の水素原子理論で導かれたエネルギーが最も低い円軌道の半径。0.0529 nm), $\xi = Zr/a_0$, また r, θ, φ は極座標変数である。 ϕ の2乗は電子の存在確率を表す。電子は空間のどこかには必ず存在するわけだから、 ϕ の2乗を全空間にわたって積分するとき

$$\int \phi^2 d\tau = 1 \quad (7)$$

でなければならない。これを規格化条件という。また、電子のエネルギーは

$$\int \phi \mathbf{H} \phi d\tau / \int \phi^2 d\tau = E \quad (8)$$

で与えられる。 ϕ が真の波動関数と違っているとき、この式で計算される E の値は真の値より必ず大きくなる。これを変分原理という。後に例を示すが、この変分原理を利用してより真に近い軌道を探すことが行われる。

一般の原子については、電子が2個以上あるために E と ϕ を代数的に正確に求めることができない。そこで、1個の注目する電子を除いた残りのすべての電子の運動を平均して考え、注目する電子以外の電子は原子核の周囲にある一定の分布をなして広がっていると考える。その中を注目する電子が運動するわけである。こう考えることによって水素様原子と同様の取り扱いが可能になる。(違いは、注目する電子以外の電子が原子核の周りに分布していることと、それが原子核の電荷を遮蔽することである。このような取り扱いを1電子近似という。)このようにして近似的な波動関数が求められる。

例えば電子が6個ある炭素の場合、電子6個を含む全体の波動関数は

$$\Phi = \phi_{1s} \phi_{1s}' \phi_{2s} \phi_{2s}' \phi_{2px} \phi_{2py} \quad (9)$$

のように、それぞれの電子の軌道 ϕ の積(正確には電子の入れ替えを考慮した **Slator** 行列式)として与えられる。ここで ϕ_{1s} , ϕ_{2s} は(2)~(6)の形の軌道を表し、電子はエネルギーの低い軌道から順に2個ずつ入ることができる。原子の持ついろいろな性質は、この原子軌道、とくにエネルギーの高い軌道(ここでは $2s$, $2p_x$, $2p_y$ など)によって決まる。電子はそれ自体自転しており、右向きと左向きの回転では電子に伴う磁場の方向が反対になる。この違いを表すのがスピン関数であり、ここで、プライム(')を付けた軌道は、付けない軌道とスピン関数部分のみが違うことを示す。

2.2 分子軌道

自然界の物質は分子からできている。希ガス原子を別にして、分子はいくつかの原子からなる。例えば、メタンは4個の水素原子と1個の炭素原子とからなる。原子のまわりを電子の軌道が取り囲んでいるように、分子全体のまわりにも電子の軌道があり、その軌道が分子の性質を決めている。この軌道を分子軌道(**Molecular Orbital**, 略して **MO**。 ϕ で表す)という。メタンの電子状態を表す波動関数は 10 個の電子がエネルギーの低い方から順に2個ずつ入っている分子軌道の積の **Slator** 行列式で表される。

$$\Psi = | \phi_1(1) \phi_1'(2) \phi_2(3) \phi_2'(4) \phi_3(5) \phi_3'(6) \\ \times \phi_4(7) \phi_4'(8) \phi_5(9) \phi_5'(10) | \quad (10)$$

ここでは、**Slator** 行列式を対角項を用いて略記した。 $\phi_i(j)$ は i 番目の分子軌道に j 番目の電子が入っていることを示し、プライム記号はスピン関数のみが異なることを示す。

メタンの分子軌道 ϕ_i は、水素の近傍では水素の原子軌道に似ており、炭素の近傍では炭素の原子軌道に似ていると予想される。したがって、メタンの分子軌道 ϕ_i は水素と炭素の原

子軌道の線形結合によって近似できるだろう。ゆえに、メタンの MO は近似的に次のように書ける。

$$\begin{aligned} \phi_i = & C_1 \phi_{1s,H1} + C_2 \phi_{1s,H2} + C_3 \phi_{1s,H3} + C_4 \phi_{1s,H4} \\ & + C_5 \phi_{2s,C} + C_6 \phi_{2s,C'} + C_7 \phi_{2p_x,C} + C_8 \phi_{2p_y,C} \end{aligned} \quad (11)$$

ここで ϕ_{1s} や ϕ_{2p_x} は $1s$ 原子軌道や $2p_x$ 原子軌道を表し、添字の H1, H2 及び C はそれが 1 番目の水素, 2 番目の水素及び炭素の原子軌道であることを示し, c_i は分子軌道 ϕ_i に対するその原子軌道の重みを与える定数である。このように, ある分子の軌道(MO)を構成原子の軌道(AO)の線形結合で近似することを LCAO 近似 (linear combination of atomic orbital) という。

炭素には $1s$ 軌道もあって, それにも2個の電子が入っているが, これらは炭素の原子核のごく近くにあつて水素原子の方へ運動することがなく, MO に参加しないと考えられるので, 炭素の $1s$ 軌道は MO の近似式に含めないことにする。(したがって, (10)式では $\phi_1(1)$ および $\phi_1'(2)$ の部分に炭素の原子軌道 $\phi_{1s,C}$ および $\phi_{1s,C'}$ をそのままの形で使う。)

一般に MO は次のように書かれる。

$$\phi = \sum c_i \phi_i \quad (12)$$

ここで ϕ_i は i 番目の原子軌道, c_i はその重みを表す定数である。ある分子軌道 ϕ_i に対応する分子のエネルギー E は, 原子の場合と同様に

$$\int \phi_i \mathbf{H} \phi_i d\tau / \int \phi_i^2 d\tau = E \quad (13)$$

で与えられる。もちろん Hamilton 演算子 \mathbf{H} はその分子に正しく対応したものを使わなければならない。 ϕ_i は真の MO (といっても, その概念自体が近似だが) ではなく, 近似的な MO にすぎないので, この式で与えられるエネルギーは真の値より常に大きい。そこで ϕ_i に含まれる c_i の値を調節して, MO の近似性をできるだけ高めることが行われる。その操作を以下に簡単に説明しよう。ちなみに, 実際のコンピュータ計算ではこれと異なる手法を用いる。

この MO のエネルギー E は(13)式で与えられるが, すでに述べたように, 近似 MO を用いる限り真のエネルギー値より常に高い(変分原理)。さらに付け加えると, 用いる MO の近似が良くなるほど E の値は下がり, 真の値に近づいていく。すなわち, c_i をいろいろに変えて E の値が最低になるような c_i を見いだしたとき, LCAO 近似のもとで最良の MO が得られたことになる。言い換えれば $\partial E / \partial c_i = 0$ が成り立つ MO が最良の MO である。

そこで, (13)式を書き直して

$$E \int \phi^2 d\tau = \int \phi \mathbf{H} \phi d\tau \quad (14)$$

ここに(12)式の ϕ を代入すると

$$\begin{aligned} E \int (C_1 \phi_{H1} + C_2 \phi_{H2} + C_3 \phi_{H3} + \dots)^2 d\tau \\ = \int (C_1 \phi_{H1} + C_2 \phi_{H2} + C_3 \phi_{H3} + \dots) \mathbf{H} (C_1 \phi_{H1} + C_2 \phi_{H2} \end{aligned}$$

$$+ c_3 \phi_{H3} + \dots) d\tau \quad (15)$$

括弧を開き, さらに

$$H_{ij} = \int \phi_i \mathbf{H} \phi_j d\tau \text{ (共鳴積分。} i=j \text{ のときはクーロン積分という。)}$$

$$S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau \text{ (重なり積分という。)}$$

の置き換えを行って整理すると(16)式が得られる。

$$E \sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij} = \sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij} \quad (16)$$

これを c_i で偏微分すると

$$\begin{aligned} (\partial E / \partial c_i) (\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij}) + E \partial (\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij}) / \partial c_i \\ = \partial (\sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij}) / \partial c_i \end{aligned}$$

ここで $\partial E / \partial c_i = 0$ であるから

$$E \partial (\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij}) / \partial c_i = \partial (\sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij}) / \partial c_i$$

微分を実行して

$$E \sum_j c_j S_{ij} = \sum_j c_j H_{ij}$$

移項して整理すると

$$\sum_j c_j (H_{ij} - ES_{ij}) = 0 \quad (17)$$

(17)式のような方程式が, 用いた AO の数に等しい n 本だけあり, n 次連立方程式となる。この式を **Hartree-Fock-Roothaan** の式という。

この連立方程式が, 無意味な $c_1 = c_2 = c_3 = \dots = c_n = 0$ 以外の解を持つためには, c_i の係数 $H_{ij} - ES_{ij}$ の行列式がゼロに等しくなければならない。

$$| H_{ij} - ES_{ij} | = 0 \quad (18)$$

この行列式をいろいろな近似のもとに解くと(近似の違いによって **Hückel 法**, **CNDO 法**, **AM1 法** など, いろいろに呼ばれる), $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ の値が求まり, その値を代入して元の方程式を解くと, 代入した E の値に対応した $c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$ が決まる。すなわち, それぞれの E に対応した最良の近似 **MO** が決まる。このようにしてメタンについて求めた **MO** の E と c_i を次の表に示す。

表 メタンについて求められた E と c_i

MOの energy /eV	MOを形成する各AOの重み (c_i)											
	炭素のAO				4個の水素のAO							
	2s	2p _x	2p _y	2p _z	H1 1s	H2 1s	H3 1s	H4 1s	H1 1s	H2 1s	H3 1s	H4 1s
4.594	0	0.0036	0.5848	-0.3975	-0.0031	-0.4764	-0.0413	0.5208				
4.594	0	-0.0015	-0.3975	-0.5848	0.0013	0.3241	-0.5762	0.2508				
4.594	-0.0001	0.7071	-0.0038	0.0008	-0.6123	0.2072	0.2031	0.2021				
4.245	0.6668	0.0001	0	0	-0.3727	-0.3726	-0.3726	-0.3726				
-13.643	0	-0.707	0.0034	0.0001	-0.6124	0.2069	0.2027	0.2028				
-13.643	0	0.0016	0.3133	0.6339	0.0014	0.2553	-0.5766	0.3199				
-13.643	0	0.003	0.6339	-0.3133	0.0026	0.5168	-0.0381	-0.4812				
-29.88	-0.7453	0	0	0	-0.3334	-0.3334	-0.3334	-0.3334				

1 eV = 96.485 kJ mol⁻¹

このようにして、8本の MO とそのそれぞれのエネルギー値が求まった。エネルギーが負の軌道は、それに電子が入ることによって分子が安定化する結合性軌道、エネルギーが正の軌道は不安定化する反結合性軌道である。メタンの場合、炭素の(1s 軌道に入った2個以外の)4個の電子と4個の水素が持つそれぞれ1個の、計8個の電子はエネルギーが低く安定な軌道から順に4つの結合性軌道にそれぞれ2個ずつ収容され、安定な分子を作る。ここで、-13.643 eV の軌道(3つある。エネルギーが同じ軌道が n 本あるとき、これを n 重に縮退していると言う)は HOMO (Highest Occupied MO, すなわち電子が入っている分子軌道のうちで最もエネルギーの高いもの)、そのすぐ上の 4.245 eV の軌道は LUMO (Lowest Unoccupied MO, すなわち、電子が入っていない分子軌道のうちで最もエネルギーの低いもの) と呼ばれる。これら HOMO や LUMO は求電子反応や求核反応の位置選択性など、分子の化学的性質を決める重要な軌道である。また、 c_i の値から電子密度、正味電荷、結合次数、フロンティア電子密度など、分子の化学反応性を決める重要なパラメータが計算される。

一般に、以上述べたような分子軌道の概念に基づいて分子の物理的・化学的性質を計算する方法を分子軌道法と呼ぶ。分子の集合体の性質を計算する分子動力学法と並んで、現在、計算化学の主要な柱のひとつとなっている。

問題

1. 水素様原子とはなにか。
2. 1 電子近似とはなにか。
3. 変分原理とは何か。
4. 波動関数の2乗 Ψ^2 は何を表すか。
5. H_2O の一つの電子の状態を表す波動関数(分子軌道)は、LCAO 近似のもとでどのように表されるか。水素の波動関数 $1s_{\text{H}}, 2s_{\text{H}}, 2p_{x\text{H}}, \dots$ 、酸素の水素様波動関数 $1s_{\text{O}}, 2s_{\text{O}}, 2p_{x\text{O}}, 2p_{y\text{O}}, 2p_{z\text{O}}, 3s_{\text{O}}, \dots$ の必要なものと適当な係数を用いて書け。なお、酸素原子の $1s$ 原子軌道は分子軌道に寄与しないものとする。
6. H_2O の全ての電子の状態を表す全波動関数はどのように表されるか。
7. メチレンラジカル CH_2 の周りに分布する一つの電子の状態を表す波動関数(分子軌道)は、LCAO 近似のもとでどのように表されるか。水素原子の波動関数 $1s_{\text{H}}, 2s_{\text{H}}, 2p_{x\text{H}}, 2p_{y\text{H}}, \dots$ 、炭素原子の水素様波動関数 $2s_{\text{C}}, 2p_{x\text{C}}, 2p_{y\text{C}}, 2p_{z\text{C}}, 3s_{\text{C}}, \dots$ のうちの必要なものと適当な係数を用いて書きなさい。なお、炭素原子の $1s$ 原子軌道は分子軌道に寄与しないものとする。
8. メチレンラジカル CH_2 の全8個の電子の状態を表す全波動関数 Ψ を、問7で求めた分子軌道に電子 3~8 が入った状態を示す $\phi_1(3), \phi_1(4)', \phi_2(5), \phi_2(6)', \phi_3(7), \phi_3(8)'$ 、さらに分子軌道に寄与しない炭素原子の $1s$ 原子軌道に電子 1~2 が入った状態を示す $[1s(1)], [1s(2)]'$ を用いて表しなさい。ここでアポストロフィー'はスピン関数のみ異なることを示す。
9. メチレンラジカル CH_2 のエネルギー E は Ψ についてのどのような式で与えられるか。
10. ある分子の分子軌道を LCAO 近似のもとで作るとき、構成原子の内殻原子軌道の寄与を考えない。これはなぜか。