

2008年度冬学期
量子化学III

3章 全体のまとめ

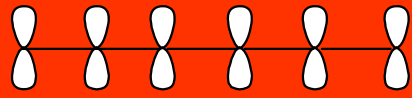
2009年2月2日
担当：常田貴夫准教授

主要テーマの変遷

年	主要テーマ	理論化学のトピック	科学技術のトピック
1926 - 1937	量子力学の基礎理論構築	HF法、経験法、VB法、摂動法、固体論、反応論など	量子論、Dirac法、原子核論、核融合など
1938 - 1949	原子爆弾関連	反応速度論など	核分裂、超ウラン元素、超流動、原爆など
1950 - 1960	コンピュータの開発と量子力学の応用	Roothaan法、基底関数、MC法、MD法、電子相関など	大型計算機、レーザー、DNA、BCS理論、超伝導など
1961 - 1968	具体的な対象のための技術・理論構築	軌道論、CPHF法、CC法、多配置法、GVB法など	タンパク質、カオス、クォーク、RNAなどの解明
1969 - 1984	コンピュータ汎用化と技術・理論の淘汰	DFTとMD法の確立、励起状態理論、Gaussian公開など	パソコン、遺伝子、塩基配列解読、量子ホール効果など
1985 - 1995	コンピュータ+量子論による新技術・材料	CPMD法、DFT汎関数、多参照法、拡張アンサンブル法	フェムト秒などレーザー科学、高温超伝導、C60など
1996 - 2005	技術・理論の高度化による多用途性の追求	Order-N法、QM/MM法、DFT汎関数補正法など	フェムト秒科学応用、アト秒科学、ES細胞、ゲノム科学など
2006 - 現在	?	?	メタマテリアル、iPS細胞

単純ヒュッケル法

有機分子を取り扱うため、炭素の $2p\pi$ 軌道のみ考える



$$\phi_i = \sum_p \chi_p C_{pi}$$

2p π 軌道数



E. Hückel

i番目の分子軌道 $2p\pi$ 軌道関数

近似ハートリー方程式

$$\sum_q (h_{pq} - \epsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0$$

$$h_{pq} = \langle \chi_p | \hat{h} + v_{eff} | \chi_q \rangle, \quad S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle$$

これが $C_{qi} \neq 0$ 以外の解をもつためには...

$$\begin{vmatrix} \alpha_{11} - \epsilon & \beta_{12} - S_{12}\epsilon & \cdots & \beta_{1m} - S_{1m}\epsilon \\ \beta_{21} - S_{21}\epsilon & \alpha_{22} - \epsilon & \cdots & \beta_{2m} - S_{2m}\epsilon \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \beta_{m1} - S_{m1}\epsilon & \beta_{m2} - S_{m2}\epsilon & \cdots & \alpha_{mm} - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

1. 重なり積分を無視: $S_{pq}(p \neq q) = 0$

2. 隣接炭素間以外の共鳴積分を無視: $h_{pq}(|p-q| > 1) = 0$

3. Coulomb積分は負の一定値: $h_{pp} = \alpha$

4. 共鳴積分は負の一定値: $h_{pq} = \beta$

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta & 0 & \cdots & 0 \\ \beta & \alpha - \epsilon & \beta & \cdots & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \epsilon & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \beta \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

→ 軌道エネルギー ϵ_i と分子軌道 ϕ_i を算出

ab initio/ハートリー - フォック法

ハートリー - フォックエネルギー

$$E = 2 \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{i,j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij})$$



D. R. Hartree



V. A. Fock

分子軌道 ϕ_i の微小変化に対する変分法 $\delta E / \delta \phi_i = 0$

ab initio/ハートリー - フォック法

ハートリー - フォック方程式

二電子演算子

フォック演算子

クーロン演算子

交換演算子

$$\hat{F} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

$$\hat{J}_j(\mu)\phi_i(\mu) = \int \phi_j^*(\lambda)\phi_j(\lambda) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \phi_i(\mu) d\tau_\lambda$$

$$\hat{K}_j(\mu)\phi_i(\mu) = \int \phi_j^*(\lambda)\phi_i(\lambda) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \phi_j(\mu) d\tau_\lambda$$

配置間相互作用 (CI)

水素分子の基底電子配置の波動関数：

$$\Psi_{\text{基底配置}} = A\phi_1(1)\phi_1(2)$$

解離極限：

$$\Psi_{\text{基底配置}} = A(\chi_A(1)\chi_B(2) + \chi_B(1)\chi_A(2) + \chi_A(1)\chi_A(2) + \chi_B(1)\chi_B(2))$$

⇒イオン状態波動関数のために解離極限のエネルギーを不安定に見積もる

⇒**励起電子配置**を考慮：

$$\Psi_{\text{励起配置}} = A\phi_2(1)\phi_2(2)$$

解離極限：

$$\Psi_{\text{励起配置}} = A(\chi_A(1)\chi_B(2) + \chi_B(1)\chi_A(2) - \chi_A(1)\chi_A(2) - \chi_B(1)\chi_B(2))$$

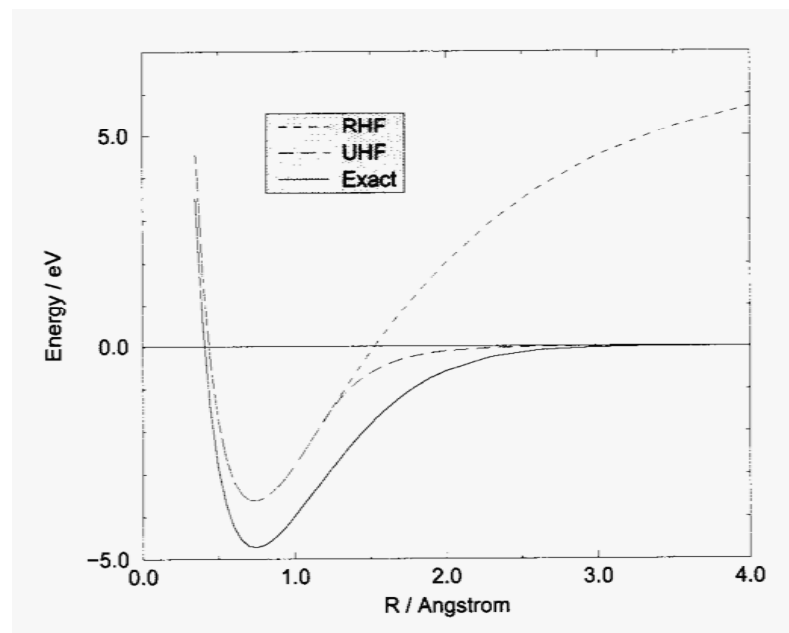
$\Psi_{\text{基底配置}} + \Psi_{\text{励起配置}}$ で正しい解離極限が得られる。

$$\Psi = A(\phi_1(1)\phi_1(2) + \phi_2(1)\phi_2(2)) = 2A\{\chi_A(1)\chi_B(2) + \chi_B(1)\chi_A(2)\}$$

解離極限以外では、 **$\Psi_{\text{基底配置}}$ と $\Psi_{\text{励起配置}}$ の線形結合**を使用

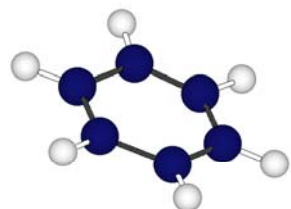
$$\Psi = c_{\text{基底配置}} \Psi_{\text{基底配置}} + c_{\text{励起配置}} \Psi_{\text{励起配置}}$$

配置間相互作用



コーン・シャム法

運動エネルギーのみ
波動関数で表現

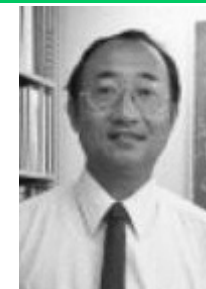


分子構造の指定

分子軌道 $\{\phi_i\}$



W. Kohn



L. J. Sham

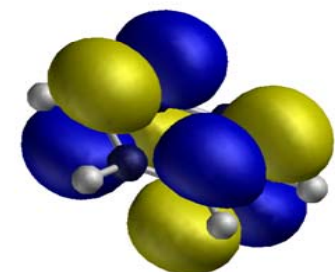
電子密度 $\rho = \sum_i^{N_{\text{total}}/2} |\phi_i|^2$

各空間点における外場ポテンシャル V を電子密度の汎関数で表現

$$V(1) = v(1) + \int \frac{e^2 \rho(1)}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\tau_2 + v_{xc}(1)$$

厳密運動エネルギーと V を使った KS-SCF 方程式により分子軌道 $\{\phi_i\}$ とそのエネルギー $\{\epsilon_i\}$ を決定

前後の分子軌道およびエネルギーに
くい違いがなくなるまで、このプロセスを繰り返す



分子軌道とそのエネルギー

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i$$

$$E = 2 \sum_i \int \phi_i^*(1) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_i(1) d\tau_1 + \int \rho(1) v(1) d\tau_1 + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(1)\rho(2)}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + E_{xc}$$

分子振動解析

FG行列法

ポテンシャル V を平衡構造の核座標 \mathbf{x}_0 のまわりで2次展開

$$V(\mathbf{x}) \approx V(\mathbf{x}_0) + \left(\frac{dV}{d\mathbf{x}} \right)_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_0} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \frac{1}{2} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)^t \left(\frac{d^2V}{d\mathbf{x}^2} \right)_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_0} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)$$

$V(\mathbf{x}_0)$ および勾配がゼロ \rightarrow 原子核に関する固有方程式

$$\left[- \sum_{i=1}^{3N_{\text{atom}}} \left(\frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \right) + \frac{1}{2} \Delta \mathbf{x}^t \mathbf{F} \Delta \mathbf{x} \right] \Psi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}}$$

$y_i = \sqrt{m_i} \Delta x_i$, $G_{ij} = 1 / \sqrt{m_i m_j}$ とおく \rightarrow

$$\left[- \sum_{i=1}^{3N_{\text{atom}}} \left(\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} \right) + \frac{1}{2} \mathbf{y}^t (\mathbf{F} \cdot \mathbf{G}) \mathbf{y} \right] \Psi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}}$$

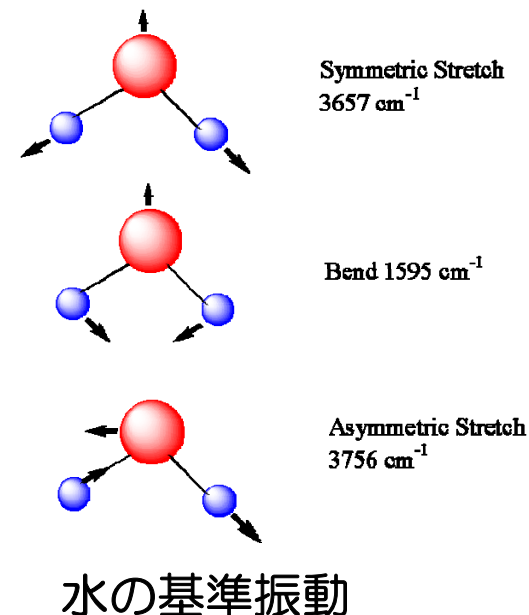
ユニタリ行列 \mathbf{U} によって $\mathbf{F} \cdot \mathbf{G}$ 行列を対角化し、基準振動 \mathbf{q}_i と対応する固有値 ε_i を得る \rightarrow

$$\left[- \sum_{i=1}^{3N_{\text{atom}}} \left(\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right) + \frac{1}{2} \mathbf{q}^t (\mathbf{U} (\mathbf{F} \cdot \mathbf{G}) \mathbf{U}^t) \mathbf{q} \right] \Psi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}}$$

$$\therefore \left[- \sum_{i=1}^{3N_{\text{atom}}} \left(\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \varepsilon_i q_i^2 \right) \right] \Psi_{\text{nuc}} \equiv \sum_{i=1}^{3N_{\text{atom}}} \left[\hat{h}_i(q_i) \right] \Psi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}}$$

\rightarrow $3N_{\text{atom}}$ 通りの1次元固有方程式に

\rightarrow 基準振動数 $\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\varepsilon_i}$



反応速度の決定：遷移状態理論

速度定数と活性化エネルギーとの関係式（アレニウス式）

$$k = A \exp[-E_a/RT] \quad (E_a \text{は活性化エネルギー})$$

ボルツマン分布関数→あるエネルギーをもつ分子の数＝分配関数：

$$q = \sum \exp[-\varepsilon/k_B T] = \sum \exp\left[-\frac{(\varepsilon_{trans} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib} + \varepsilon_{elec})}{k_B T}\right] = \underline{q_{trans} q_{rot} q_{vib} q_{elec}}$$

分配関数は並進、回転、振動、電子の分配関数に分解可能



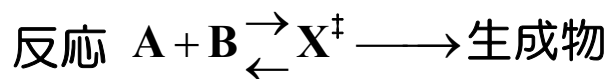
H. Eyring

並進 $q_{trans} = \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2} V}{h^3}$

回転 $q_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp[-J(J+1)h^2/8\pi^2 I k_B T] \cong \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2}$

振動 $q_{vib} = \sum_{v=0}^{\infty} \exp[-v h \nu / k_B T] \cong \frac{1}{1 - \exp[-h \nu / k_B T]} \cong \frac{k_B T}{h \nu}$

電子 $q_{elec} = \sum_i g_i \exp[-\varepsilon_i / k_B T] = g_0 + g_1 \exp[-\varepsilon_1 / k_B T] + g_2 \exp[-\varepsilon_2 / k_B T] + \dots$



A-B振動で反応が進行

活性障壁を乗り越える頻度＝反応方向の振動数 ν



反応速度定数 $k = \frac{\nu [X^\ddagger]}{[A][B]} = \frac{k_B T}{h} \frac{q_\ddagger}{q_A q_B} \exp[-E_a / k_B T]$

物性値の摂動論的表現

化学物性は概ね外場に対するエネルギーの応答

$$\text{物性} \propto \frac{\partial^{n_F+n_B+n_I+n_R} E}{\partial \mathbf{F}^{n_F} \partial \mathbf{B}^{n_B} \partial \mathbf{I}^{n_I} \partial \mathbf{R}^{n_R}}$$

⇒外場 \mathbf{V} をハミルトニアン演算子 \mathbf{H} に取り込みエネルギーを偏微分すれば計算可能

摂動法：

摂動が加わったときのハミルトニアン演算子 $H = \hat{H}_0 + \lambda \hat{\mathbf{P}}_1 + \lambda^2 \hat{\mathbf{P}}_2$
 レーリー・シュレーディンガー摂動論より、エネルギーの摂動補正

$$W_1 = \lambda \langle \Psi_0 | \hat{\mathbf{P}}_1 | \Psi_0 \rangle$$

$$W_2 = \lambda^2 \left[\langle \Psi_0 | \hat{\mathbf{P}}_2 | \Psi_0 \rangle + \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{\mathbf{P}}_1 | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | \hat{\mathbf{P}}_1 | \Psi_0 \rangle}{E_0 - E_i} \right]$$

全ての励起状態に対する和→解くのは不可能→**応答理論**で解く

エネルギーの導関数：

1次導関数

$$\left. \frac{\partial E}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} = \langle \Psi_0 | \hat{\mathbf{P}}_1 | \Psi_0 \rangle + 2 \left\langle \frac{\partial \Psi_0}{\partial \lambda} \middle| \hat{H}_0 \middle| \Psi_0 \right\rangle$$

2次導関数（変分波動関数の場合）

$$\left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \lambda^2} \right|_{\lambda=0} = \left\langle \frac{\partial \Psi_0}{\partial \lambda} \middle| \hat{\mathbf{P}}_1 \middle| \Psi_0 \right\rangle + \langle \Psi_0 | \hat{\mathbf{P}}_2 | \Psi_0 \rangle$$

波動関数の1次変化のみ必要。厳密なら、

DFTやHF法で得られた変分波動関数の場合、**ヘルマン・ファインマン定理**でゼロ

$$\frac{\partial \Psi_0}{\partial \lambda} = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \Psi_i, \quad a_i = \frac{\langle \Psi_i | \hat{\mathbf{P}}_1 | \Psi_0 \rangle}{E_0 - E_i}$$

化学への相対論的效果

時間依存シュレーディンガー方程式

$$\left[-\frac{1}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right] \Psi = i \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

⇒ローレンツ変換に対して不変でない

パウリ方程式

ダーウィン項

$$\left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{V} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2} + \frac{Zs \cdot \mathbf{l}}{2m^2c^2r^3} + \frac{Z\pi\delta(\mathbf{r})}{2m^2c^2} \right]$$

質量速度
補正項

スピン-軌道
相互作用項

$$\Psi_L = E\Psi_L$$

相対論的シュレーディンガー方程式
＝ディラック方程式

$$\left[c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \beta mc^2 + \hat{V} \right] \Psi = i \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad \Psi = \begin{pmatrix} \Psi_{L\alpha} \\ \Psi_{L\beta} \\ \Psi_{S\alpha} \\ \Psi_{S\beta} \end{pmatrix}$$



$$\left\{ \begin{array}{l} \boldsymbol{\alpha}_{x,y,z} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \boldsymbol{\sigma}_{x,y,z} \\ \boldsymbol{\sigma}_{x,y,z} & \mathbf{0} \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{I} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\ \boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{array} \right.$$

化学への相対論的效果

相対論的效果を考慮したことによる違い

1. 電子の速度依存質量による効果 → s, p軌道を収縮、d, f軌道を拡張
2. 電子スピンによるハミルトニアン演算子への新しい（磁氣的）相互作用
→ スピン-軌道相互作用によるスピン軌道モデル（α、β）の崩壊
3. 陽電子状態の導入による効果
→ 波動関数にsmall成分をもたらし、軌道の形を変える
4. 光速の有限性によるポテンシャルの修正
→ クーロン演算子へのブライト演算子の追加

電子スペクトルと無放射遷移

電子遷移の選択則

波動関数

$$\Psi_i = \phi_i(\text{電子運動}) \cdot \chi_i(\text{核振動}) \cdot \sigma_i(\text{電子スピン})$$

について、遷移確率は

$$\int \Psi_i \mathbf{r} \Psi_j d\tau \cong \left[\int \phi_i \cdot \mathbf{r} \cdot \phi_j d\tau_e \right] \left[\int \chi_i \cdot \chi_j d\tau_N \right] \left[\int \sigma_i \cdot \sigma_j d\tau_s \right]$$

に比例 **電子軌道** **核振動** **電子スピン**

電子軌道

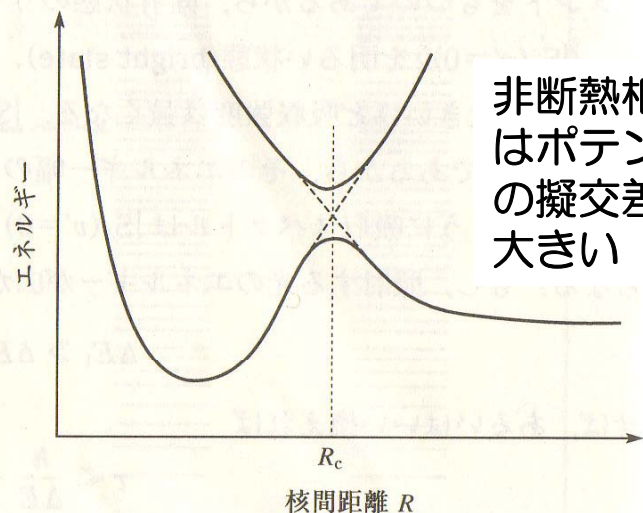
(1) ϕ と ϕ の偶奇性 (パリティ)

(2) ϕ と ϕ の対称性・空間的な重なり
核振動 (フランク・コンドン因子)

基底状態の零点振動状態から重なり
の大きい励起状態の振動状態へ遷移
電子スピン 同スピン状態へ遷移

内部転換 [A*(S₂) → A(S₁)など]

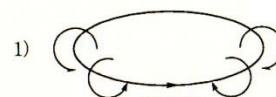
非断熱相互作用 (振動状態と電子状態との非断熱相互作用) で同スピン多重度の電子状態の高振動状態への遷移。



項間交差 [A*(S₁) → A(T₁)など]

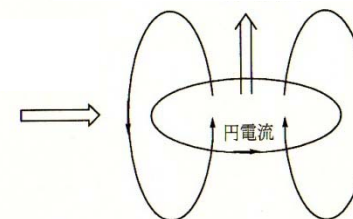
スピン軌道相互作用 (電子スピンと軌道角運動量との相対論的相互作用) で異スピン多重度電子状態の高振動状態へ遷移。

右ねじの法則で磁場が発生する



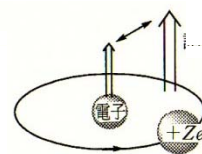
円電流と誘起磁場

誘起磁気モーメント



誘起磁気モーメント

電子の周りを原子核荷電の円電流が流れる



電子スピンの磁気モーメントと原子核の誘起磁気モーメントとの相互作用

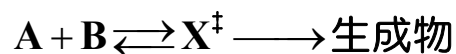
溶液反応：高速反応と低速反応

溶液反応の特徴は、反応する分子の周囲に常に溶媒分子が存在すること

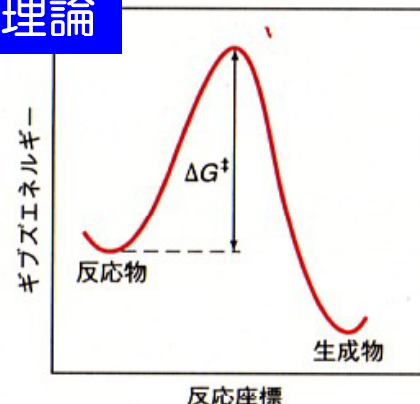
低速反応

- 反応自体の**化学的効果が重要**
 - **遷移状態理論の熱力学表示が適用可能**
- ## 高速反応
- 反応物が相互に接近したり、生成物が離れていく**拡散過程が律速**
 - **溶媒効果は拡散現象**

低速反応：遷移状態理論



$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{[X^\ddagger]}{[A][B]}$$
$$= \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^{0\ddagger}}{RT}\right)$$



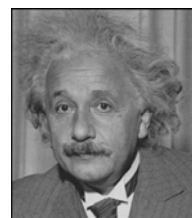
高速反応：拡散律速

拡散は**フィックの法則**で
反応 $A+B \rightarrow \text{生成物}$: **BがAから半径R以内に近づけば必ず起こる**

$$k = 4\pi(D_A + D_B)R$$

拡散定数**D**を**アインシュタイン-ストークス関係式**で求める：

$$k = \frac{2k_B T}{3\eta(T)} \frac{(r_A + r_B)^2}{r_A r_B}$$



イオン反応

イオン間の静電力の効果
デバイ-ヒュッケルの極限法則
イオン雰囲気がないなら

$$k_{liq} = k_{gas} \exp\left(-\frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r R k_B T}\right)$$

イオン雰囲気の効果

$$k_{liq} = k_{liq}^0 \exp\left(\frac{z_A z_B e^2 \lambda}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}\right)$$

同種符号イオン間の反応は誘電率やイオン強度の増加で促進、異種符号間では減速



P. Debye