

ですから、 α は水素の1s軌道エネルギーということになります。

このことは、結合していない水素原子のエネルギーは、分子軌道法では α で表されるということを意味します。結合を作って系が安定化されれば系のエネルギーは α より低下することになります。すなわち、結合の安定さ、つまり結合の強度は α を基準として計られることになります。

$$\bullet \text{クローン積分} \quad \int \varphi_m H \varphi_m = H_{mm} = \alpha \quad (7)$$

1s軌道エネルギー

d 共鳴積分

分子部分の第2項は H を挟んで異なる関数の並んだ積分です。このような積分を H_{mn} 、あるいは β （ベータ）で表して共鳴積分と呼びます（式（8））。

共鳴積分の、2個の関数が H を挟んで並ぶという形は、クローン積分に似ています。そのため、共鳴積分もエネルギーを表す積分であることがわかります。

また、異なる2個の関数が並ぶという形は重なり積分にも似ています。そのため、関数の重なり程度によってその大きさが異なることになります。分子軌道法では、結合エネルギーは β を単位として表されます。

$$\bullet \text{共鳴積分} \quad \int \varphi_m H \varphi_n = H_{mn} = \beta \quad (8)$$

4-4



エネルギー極小を求めるのは微分である

—— 変分法

先に見たように、分子軌道計算の目的の一つは分子軌道関数（4章3節の式（1））の係数 c_n を求めることです。そのための強力な武器が変分法なのです。

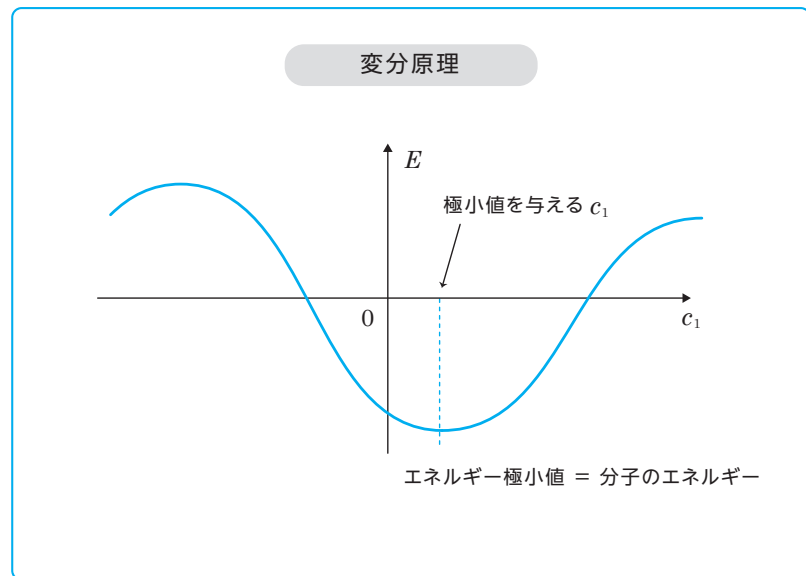
● 変分原理

次の式（1）は、エネルギーを表す前節の式（4）に前節で見た記号を代入して整理したものです。

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}} = F(c_1, c_2) \quad (1)$$

式（1）は一見したところ複雑そうですが、未知数は c_1 と c_2 だけであり、他は見た目はすごそうですが単なる係数に過ぎません。したがってこの式は c_1 、 c_2 を変数とする式、 $F(c_1, c_2)$ と見ることができます。今、この2つの変数のうち、 c_1 を動かしたところ、エネルギー E が次の図のように変化したとしましょう。





この関係から、係数 c_1 として相応しい値を選ぶとしたら、どのような基準で選べばよいのでしょうか。 E はもちろん、水素分子のエネルギーです。

2個の水素原子の間に生じる“関係”にはいろいろありますが、分子という関係が他の関係と決定的に異なる点は、分子が最も安定な関係、すなわちエネルギーの極小値をとっているということです。したがって、私たちが c_1 として求める値は E の極小値を与える値ということになります。この考え方を**変分法**といいます。

極小値を求めるには微分をすればよいのは中学校で学ぶことです。つまり式(1)を c_1 で微分するのです。全く同様に c_2 を求めるには式(1)を c_2 で微分すればよいことになります。したがって2本の微分式、式(2)が出ることになります。

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial c_1} &= \frac{2c_1(H_{11} + ES_{11}) + 2c_2(H_{12} + ES_{12})}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}} = 0 \\ \frac{\partial E}{\partial c_2} &= \frac{2c_1(H_{12} + ES_{12}) + 2c_2(H_{22} + ES_{22})}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

● 永年方程式

式(2)の分子部分を取り出すと連立方程式(3)が出ます。この式を係数の方程式と呼びます。

この式を満足する c_1 、 c_2 の組を見つけるのは簡単なことです。 $c_1 = c_2 = 0$ とすればよいのです。しかし、それでは分子軌道関数 $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 = 0$ となり、粒子(電子)が存在しないことになってしまうので不合理です。つまり、係数は同時に0になってはいけません。

連立方程式の答えが同時に0とならないために満たさなければならない条件、それが永年方程式といわれる行列式です。連立方程式(3)の永年方程式は式(4)となります。

この式(4)こそが分子軌道計算の実際の計算を担う式なのです。すなわち、分子軌道計算とはこの永年方程式という行列式を解くことなのです。



$$\left. \begin{aligned} c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) &= 0 \\ c_1(H_{12} - ES_{12}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

(係数の方程式)

$c_1 = c_2 = 0$ 以外の解を持つ条件

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (4)$$

(永年方程式)

ということで、分子軌道計算の実際は、単なる行列式の解法に過ぎなくなります。しかし、この行列式は電子の個数だけの高次方程式になるため、実際に解くのは至難の業です。分子軌道法が実用化され、化学研究にとって、鬼の金棒のような存在になったのはコンピューターの発達によるものです。

記号 ∂ はギリシャ文字 δ に由来する数学記号で、一般にデル、あるいはラウンドディーなどと読まれ、記号 $\partial F / \partial x$ などは偏微分を表します。偏微分というのは、複数個の変数 (x, y, z など) を含む関数 F を、ある特定の変数、 x だけについて微分することを表します。

p.101の式 (2) には上下2本の式がありますが、そのうち、上の式は2個の変数 c_1, c_2 を含む式となっていますがその変数のうち c_2 を定数と見做し、 c_1 についてだけ微分することを指示するのです。同様に下の式では c_1 を定数と見做し、 c_2 についてだけ微分します。

4-5



軌道エネルギーこそが 量子化学の真髄

—— 軌道関数とエネルギー ——

前節で求めた永年方程式 (1) を解いて軌道関数とエネルギーを求めてみましょう。

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (1)$$

● 軌道エネルギー

永年方程式 (1) に先の記号、 α 、 β 、 S を代入すると式 (2) となります。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES_{12} \\ \beta - ES_{12} & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2)$$

$S_{12} = 0$ (近似)

ここで重なり積分 S_{12} を見てみましょう。ここで考えている分子は水素分子ですから、関数 φ_1 と φ_2 の距離は結合距離であり、ほぼ 0.1nm です。前節で見た S のグラフ (4章3節) からこの距

