

核スピン結合について

東北大非水研 広池英子

従来、任意の物理量を計算するにあたって、電子間の相関は無視するのが普通であった。

分子の静電的ハミルトニアンを $\mathcal{H}_A$ とすると、 $\mathcal{H}_A$ は

$$\mathcal{H}_A = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_i \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1)$$

v_i : 全原子核からの電子 i に対する potential

分子の基底状態の波動関数を Ψ , そのエネルギーを E とかくことにすると

$$\mathcal{H}_A \Psi = E \Psi$$

である。電子間の相関を無視した場合の分子の基底状態の波動関数、即ち、HFSCFSMO の積を非対称化することによって作った波動関数は（これを Ψ_0 とかくことにする）。次にかく $\mathcal{H}_A$ の一部分 $\mathcal{H}_0$ の固有函数である。¹⁾

$$\mathcal{H}_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0$$

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_i + V_i \right) \quad (2)$$

$$V_i = \sum_j \left[\int f_j^*(j) \frac{e^2}{r_{ij}} f_j(j) d\tau_j - \int f_j^*(j) \frac{e^2}{r_{ij}} f_i(j) d\tau_j \left\{ \frac{f_j(i)}{r_{ij}} \right\} \right]$$

f_j : HFSCFSMO (Hartree-Fock
Selfconsistent Spin MO)

Ψ_0 を使ってえられる分子の全電子エネルギー、即ち Hartree-Fock のエネルギー E_{HF} は、

$$E_{HF} = E_0 + (\Psi_0 | H_1 | \Psi_0) \quad (3)$$

但し、 H_1 は $\mathcal{H}_A$ と $\mathcal{H}_0$ との差 ($H_1 = \mathcal{H}_A - \mathcal{H}_0$) である。

ある物理量の、分子の基底状態においてとる値を Q , これに対応する演算

子を Q とすると, Ψ_0 を使って計算した Q (これを Q_0 とかくことにする) は

$$Q_0 = (\Psi_0 | Q | \Psi_0) \quad (4)$$

であり, この Q_0 が電子間の相関を無視して計算された物理量 Q の値である。

(4) の右辺には (3) の右辺とちがって H_1 による補正が入っていないから, E_{HF} が E に対して良い近似である程には, Q_0 は Q に対する良い近似となっていない。(4) に H_1 による補正項を加えると

$$Q = Q_0 + 2 \sum_{n \neq 0} \frac{(\Psi_0 | H_1 | \Psi_n) (\Psi_n | Q | \Psi_0)}{E_n - E_0} \quad (5)$$

(5) の右辺の第2項を Q_1 とかくことにする。 Ψ_n , E_n は H_0 の n 番目の固有函数と固有値である ($H_0 \Psi_n = E_n \Psi_n$)。

$(\Psi_0 | H_1 | \Psi_n) \neq 0$ となるような Ψ_n は2電子励起による励起状態に限られるから, Q が1電子演算子の場合には, $Q_1 = 0$ となり, この場合にかぎって, Q_0 が, E_{HF} の E に対するのと同程度の, Q に対する良い近似値となる。しかし, 核スピン結合のように, Q が2電子演算子の場合には, $Q_1 \neq 0$ であり, Q_1 は Q_0 に対してかなり重要な補正項となる。とくに, これから述べようとする^{2) 3)} 化学結合で直接結合されていないようなプロトン-プロトン間の核スピン結合の場合のように, 何等かの理由で Q_0 が非常に小さくなる場合には,

$$Q_1 \gg Q_0$$

となるようなこともありうる。

プロトン-プロトン間の核スピン結合を計算する場合には, 原子核とまわりの原子核との相互作用として, Fermi-相互作用のみを考えれば充分である。この場合, 系のハミルトニアンは,

$$H = H_0 + H_1 + H_F$$

$$H_F = \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right) r_D \sum_i \sum_H \delta(r_{iH}) (S_i \cdot I_H)$$

上記のハミルトニアンによれば, I_H と $I_{H'}$ との相互作用エネルギー $E_{HH'}$ は

$$E_{HH'} = E_{HH'}^{(0,2)} + E_{HH'}^{(1,2)} \quad (6)$$

$$E_{HH'}^{(0,2)} = - \sum_{m(\neq 0)} \frac{\langle 0 | H_F | m \rangle \langle m | H_F | 0 \rangle}{E_m - E_0} \quad (7)$$

$|0\rangle$: Ψ_0 のこと

$|m\rangle$: Ψ_m のこと。ここではとくに, 1電子励起による3重項

$$E_{HH'}^{(1,2)} = 2 \sum_{m, \ell \neq 0} \frac{\langle 0 | H_1 | m \rangle \langle m | H_F | \ell \rangle \langle \ell | H_F | 0 \rangle}{(E_m - E_0)(E_\ell - E_0)} + \sum_{m, \ell \neq 0} \frac{\langle 0 | H_F | m \rangle \langle m | H_1 | \ell \rangle \langle \ell | H_F | 0 \rangle}{(E_m - E_0)(E_\ell - E_0)} \quad (8)$$

第1項の $|m\rangle$ は2電子励起による1重項

結合定数 $J_{HH'}$ は, $E_{HH'}$ の分子の方向についての平均値から次の様にして計算される。

$$\langle E_{HH'} \rangle_{av.} = h J_{HH'} I_H \cdot I_{H'} \quad (9)$$

従って (6) (7) (8) から,

$$J_{HH'} = J_{HH'}^{(0,2)} + J_{HH'}^{(1,2)} \quad (6')$$

$$J_{HH'}^{(0,2)} = - \left(\frac{2}{3h} \right) \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 r_p^2 \sum_{m(\neq 0)}$$

$$\frac{\langle 0 | \sum_k \delta(\mathbf{r}_{kH}) \mathbf{S}_k | m \rangle \langle m | \sum_j \delta(\mathbf{r}_{jH'}) \mathbf{S}_j | 0 \rangle}{(E_m - E_0)} \quad (7')$$

$$J_{HH'}^{(1,2)} = \left(\frac{2}{3h}\right) \left(\frac{16\pi\beta k}{3}\right)^2 r_p^2$$

$$\left\{ 2 \sum_{m \neq 0} \frac{\langle 0 | H_1 | m \rangle \langle m | \sum_k \delta(\mathbf{r}_{kH}) \mathbf{S}_k | \ell \rangle \langle \ell | \sum_j \delta(\mathbf{r}_{jH'}) \mathbf{S}_j | 0 \rangle}{(E_m - E_0)(E_\ell - E_0)} \right.$$

$$\left. + \sum_{m, \ell \neq 0} \frac{\langle 0 | \sum_k \delta(\mathbf{r}_{kH}) \mathbf{S}_k | m \rangle \langle m | \bar{H}_1 | \ell \rangle \langle \ell | \sum_j \delta(\mathbf{r}_{jH'}) \mathbf{S}_j | 0 \rangle}{(E_m - E_0)(E_\ell - E_0)} \right\} \quad (8')$$

但し, $\bar{H}_1 = H_1 - \langle 0 | H_1 | 0 \rangle$

(7') (8') のままでは、議論に不便であるので、 $|0\rangle$, $|\ell\rangle$, $|m\rangle$ を構成している MO を EO に変換する。(簡単のため分子を n 本の equivalent な化学結合から成るものとし、分子の対称群の演算により各化学結合と同じに変換する軌道を E.O. (equivalent Orbital) と呼ぶことにする。)

Ψ_0 を構成する n 個の MO を $\psi_1^0, \psi_2^0, \dots, \psi_n^0$ とすると、これらはユニタール変換によって、 n 本の E.O. $\phi_1^0, \phi_2^0, \dots, \phi_n^0$ となる。

$$\phi_s^0 = \sum_{t=1}^n d_t^s \psi_t^0 \quad (10)$$

ここで、次の様な仮定をもうける。

- ① (7') (8') の計算で有効な Virtual Excited MO は、全部適当に分類して、 $\psi_1^0, \psi_2^0, \dots, \psi_n^0$ と同じように (10) の変換によって Virtual Excited EO に変換することが出来るものとする。

この時の Virtual Excited MO を $\psi_1^r, \psi_2^r, \dots, \psi_n^r$ Virtual Excited EO を $\phi_1^r, \phi_2^r, \dots, \phi_n^r$ とかくことにする。即ち

$$\phi_s^r = \sum_{t=1}^n d_t^s \psi_t^r \quad (10')$$

- ② ϕ_s^r の S 番目以外の化学結合の先端のプロトンでの値は無視出来る程小さい。

③ ψ_j^r の orbital energy を ϵ_j^r , ($r = 0, 1, 2, \dots$) とかくことにすると

$$\langle |\epsilon_j^r - \epsilon_k^r| \rangle_{av.} \ll \langle \epsilon_j^r \rangle_{av.} - \langle \epsilon_j^0 \rangle_{av.} \quad (l \neq 0)$$

① ② ③ の仮定の下では,

$$J_{HH'}^{(0,2)} = 0$$

③ の仮定だけを除去すると,

$$J_{HH'}^{(0,2)} = - \left(\frac{1}{h} \right) \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 r_p^2 \sum_{r \neq 0} \{ \Delta^0 r_{(H)} \}^2 \sum_{i,j} \frac{C_1^{i*} C_1^j C_2^i C_2^{j*}}{(\epsilon_j^r - \epsilon_i^0)} \quad (11)$$

但し, C_s^j は (10) の変換の逆変換における係数, $\Delta^0 r_{(H)} = (\phi_1^0(1) | \delta(\mathbf{r}_{1H}) | \phi_1^r(1))$ である。

$J_{HH'}^{(1,2)}$ は ① ② ③ の仮定の下で,

$$J_{HH'}^{(1,2)} = - \left(\frac{1}{h} \right) \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 r_p^2 \sum_{r, \delta \neq 0} \left\{ \frac{2(\phi_1^0(1) \phi_2^r(1) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi_2^0(2) \phi_1^\delta(2))}{(\epsilon^r + \epsilon^\delta - 2\epsilon^0)(\epsilon^r - \epsilon^0)} + \frac{(\phi_1^0(1) \phi_2^0(1) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi_2^r(2) \phi_1^\delta(2))}{(\epsilon^\delta - \epsilon^0)(\epsilon^r - \epsilon^0)} \right\} \Delta^0 \delta_{(H)} \Delta^0 r_{(H)} \quad (12)$$

(以上の計算については, reference 2) を参照

$J_{HH'}^{(0,2)}$ と $J_{HH'}^{(1,2)}$ の相対的大きさを調べるために,

$$J_{HH'}^{(0,2)} = \sum_{r \neq 0} J_{HH'}^{(0,2)}(r) \quad (13)$$

$$J_{HH'}^{(1,2)} = \sum_{r, \delta \neq 0} J_{HH'}^{(1,2)}(r, \delta) \quad (14)$$

とおき, (13) (14) の右辺の中で最も重要と思われる第1項 ($r=1$, $r=$

$\delta = 1$ の項) の大きさを調べてみる。メタン分子については, $J_{HH'}^{(0,2)}(1)$ は次のようになる。

$$J_{HH'}^{(0,2)}(1) = \left(\frac{1}{h}\right) \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3}\right)^2 r_p^2 \{\Delta^{01}(H)\}^2 \times \frac{1}{8} \left\{ \frac{\Delta\epsilon^0 \Delta\epsilon^1}{(\epsilon^1 - \epsilon^0)^3} \right. \\ \left. + O\left(\frac{\Delta\epsilon^0, \Delta\epsilon^1 \text{ について 3 次の項}}{(\epsilon^1 - \epsilon^0)^4}\right) \right\} \quad (15)$$

但し, $\Delta\epsilon^0 = \epsilon_p^0 - \epsilon_s^0$ (p, s は, p, s type の MO) の意味である。

$$\Delta\epsilon^1 = \epsilon_p^1 - \epsilon_s^1$$

$$\epsilon^1 = \langle \epsilon_p^1, \epsilon_s^1 \rangle_{av.}$$

$$\epsilon^0 = \langle \epsilon_p^0, \epsilon_s^0 \rangle_{av.}$$

$|\Delta\epsilon^1| \lesssim \Delta\epsilon^0$ と考えられるから, (15) は

$$-J_{HH'}^{(0,2)}(1) = |J_{HH'}^{(0,2)}(1)| \\ \lesssim \frac{1}{8} \frac{(\Delta\epsilon^0)^2}{(\epsilon^1 - \epsilon^0)^3} \left(\frac{1}{h}\right) \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3}\right)^2 r_p^2 \{\Delta^{01}(H)\}^2 \quad (16)$$

Kraus⁴⁾ の計算にあると $\Delta\epsilon^0 = 0.401 \text{ a.u.}$ $\epsilon^1 - \epsilon^0$ は, $\Delta\epsilon^0 + |\Delta\epsilon^1|$ よりは大いと考えられるから, $\epsilon^1 - \epsilon^0 \sim 1 \text{ a.u.}$ とすると,

$$-J_{HH'}^{(0,2)}(1) \lesssim 2 \times 10^{-2} (\epsilon^1 - \epsilon^0)^{-1} \left(\frac{1}{h}\right) \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3}\right)^2 r_p^2 \{\Delta^{01}(H)\}^2 \quad (17)$$

$J_{HH'}^{(1,2)}(1,1)$ は次のようになる。

$$J_{HH'}^{(1,2)}(1,1) = - \left(\frac{1}{h}\right) \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3}\right)^2 r_p^2 \{\Delta^{01}(H)\}^2 (\epsilon^1 - \epsilon^0)^{-2} \\ \times \left\{ (\phi_1^0(1) \phi_2^1(1) | e^2 / r_{12} | \phi_2^0(2) \phi_1^1(2)) \right. \\ \left. + (\phi_1^0(1) \phi_2^0(1) | e^2 / r_{12} | \phi_2^1(2) \phi_1^1(2)) \right\} \quad (18)$$

(18) の右辺の分子積分は、 ϕ_1^1, ϕ_2^1 の具体的な形がかわっていないので計算することが出来ない。そこで、 π 電子を通しておこっている非常に Long-range の核スピン結合、 $J_{HH'}^\pi$ の値を利用することにする。 H_2 分子における核スピン結合の値を $J_{HH'}^0$ とかくことにすると、 $J_{HH'}^\pi$ と $J_{HH'}^0$ の間の関係は、大ざっぱにいえば、

$$|J_{HH'}^\pi| \lesssim C_{\sigma\pi}^2 |J_{HH'}^0|$$

但し、上の式の $C_{\sigma\pi}$ は、 $\sigma-\pi$ 相互作用によって分子の基底状態に混じって来る、 $\sigma-\pi$ 相関を考慮に入れた函数（規格化された）の係数である。

$$J_{HH'}^0 = 280 \text{ cps} \quad 5)$$

$$|J_{HH'}^\pi| \sim (2 \sim 6 \text{ cps}) \quad 6)$$

であるので、

$$|C_{\sigma\pi}| \gtrsim 10^{-1}$$

ということになる。メタン分子の 2 本の σ -結合間の相互作用は、 $\sigma-\pi$ 相互作用と同程度か、むしろ大きいと考えられるから、

$$\left| \frac{(\phi_1^0(1) \phi_2^1(1) | e^2 / r_{12} | \phi_2^0(2) \phi_1^1(2))}{2(\epsilon^1 - \epsilon^0)} \right| \gtrsim |C_{\sigma\pi}| \gtrsim 10^{-1}$$

したがって、

$$|J_{HH'}^{(1,2)}(1,1)| \gtrsim 2 \times 10^{-1} (\epsilon^1 - \epsilon^0)^{-1} \left(\frac{1}{h} \right) \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 r_p^2 \times \{ \Delta^{01}(H) \}^2 \quad (19)$$

(17) と、(19) を比較して、次の結果を得る。

$$|J_{HH'}^{(1,2)}(1,1)| \gtrsim 10 \times |J_{HH'}^{(0,2)}(1)|$$

この結果から、 $J_{HH'}^{(1,2)}$ の方が $J_{HH'}^{(0,2)}$ (1) よりも、より重大であるということが

出来る。ただし、数値計算の場合には、 $J_{HH'}^{(1,2)}$ の計算より $J_{HH'}^{(0,2)}(1)$ の計算の方がずっと簡単であるから、 $J_{HH'}^{(0,2)}(1)$ を無視して計算出来るかどうか等ということは考えてみる必要はない。

$J_{HH'}^{(0,2)}(1)$ の符号は、(16) からわかるように負であり、 $J_{HH'}^{(1,2)}(1,1)$ の符号も又、LCAOMO 近似による粗い計算によれば必ず負になることがわかるので、メタン分子に対する $J_{HH'}$ の計算値は、負である。このことは実験と一致している。(以上の議論は Reference 3) を参照)

(16) (18) と同じような式を $J_{HH'}^{(0,2)}(r)$, $J_{HH'}^{(1,2)}(r, \delta)$ ($r, \delta \geq 1$) について出すとすぐに、

$$J_{HH'}^{(0,2)}(r) \propto (\epsilon^r - \epsilon^0)^{-3} \quad (20)$$

$$J_{HH'}^{(1,2)}(r, \delta) \propto (\epsilon^r - \epsilon^0)^{-1} (\epsilon^\delta - \epsilon^0)^{-1} \quad (21)$$

であることがわかる。(20) から、級数 $\sum_{r \neq 0} J_{HH'}^{(0,2)}(r)$ はかなり早く収束すると考えられる。これに反し、級数 $\sum_{r, \delta \neq 0} J_{HH'}^{(1,2)}(r, \delta)$ は、 r , 又は δ の片方が大きくても、片方が小さいという項が多数考えられるから、かなりゆっくりと収束することであろう。

Reference 2) の式の導出の仕方と全く同じようにして、 $C^{13}-H$ 間の核スピン結合に対する式を導出してみると、

$$J_{C^{13}-H}^{(0,2)}(r), \quad J_{C^{13}-H}^{(1,2)}(r, r) \propto 1/\nu$$

であり、 $J_{C^{13}-H}^{(1,2)}(r, \delta)$ ($r \neq \delta$) $\ll$ $J_{C^{13}-H}^{(1,2)}(r, r)$ であることが示せるので、 $C^{13}-H$ 結合の場合には、 r , についての級数の収束がかなり悪くても

$$J_{C^{13}-H} \propto 1/\nu \quad (22)$$

であることが示せる。⁷⁾ (22) は、大分前から、実験の方ではたしかめられている事実である。(reference 7) の Table I 参照)

又, $J_{\text{C-H}}^{(1,2)}$ (1,1) の値は, $J_{\text{C-H}}^{(0,1)}$ (1) の値の約 40% 強であることを示せる。したがって, $J_{\text{C-H}}^{13}$ の計算においても, ハミルトニアン H_1 による補正は欠くことのできないものであるといえる。尚, 分子に対して水素原子の置換が行なわれて, $\text{C}^{13}\text{-H}$ と equivalent な化学結合の数がへると, 共鳴によって低くなっていた分子の基底状態が共鳴の消失により高くなるので, $J_{\text{C-H}}^{(0,2)}$ (r), $J_{\text{C-H}}^{(1,2)}$ (r,r) 従って $J_{\text{C-H}}^{13}$ が増大するということが示せる。⁸⁾ しかし, r による級数の収束の度合がわからないと, どの程度で $J_{\text{C-H}}^{13}$ が増大するのかを計算することは出来ない。r=1 の項の増大の程度は, 実験における $J_{\text{C-H}}^{13}$ の増大の程度よりややおそい。(Reference 8) の Fig. 1 参照)。しかし, r=1 の項と逆の符号となるはずの r=2 の項の増大の程度は, 式の上では, r=1 の項よりややおそくとなると考えられるので, r=1 の項と, r=2 の項の差として算出された $J_{\text{C-H}}^{13}$ の値は, 実験値と同程度, 又はそれ以上の増大を示すことであろう。

参 考 文 献

- 1) E. Ishiguro: Phys. Rev. 111 (1958) 203.
- 2) E. Hiroike: J. Phys. Soc. Japan 22 (1967) 379
- 3) E. Hiroike: J. Phys. Soc. Japan 25 (1968) 516
- 4) M. Krauss: J. Chem. Phys. 38 (1963) 564
- 5) H. M. McConnell: J. Chem. Phys. 24 (1956) 460
- 6) M. Karplus: J. Chem. Phys. 33 (1960) 1842
- 7) E. Hiroike: J. Phys. Soc. Japan 23 (1967) 1079
- 8) E. Hiroike: J. Phys. Soc. Japan 24 (1968) 1348