

15. 有効Lennard-Jonesポテンシャルの 極値問題

有効 Lennard-Jones ポテンシャルの極値問題

Lennard-Jones(以下 L-J)ポテンシャルと遠心エネルギー¹により形成される有効 L-J ポテンシャルが極値(極大値, 極小値)をとる分子間距離および遠心障壁²が生じる条件について考えてみよう³。

有効L-Jポテンシャルは以下の式で表される。

$$V_{\text{eff}}(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] + \frac{Eb^2}{R^2} \quad (1)$$

右辺第1項が L-J ポテンシャル, 第2項(Eb^2/R^2)が遠心エネルギーである。 R は分子間距離, ε および σ は L-J ポテンシャルパラメータ⁴, E は系の全エネルギー, b は衝突パラメータである⁵。式(1)を少し変形した

$$\frac{V_{\text{eff}}(R)}{\varepsilon} = 4 \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] + \frac{Eb^2}{\varepsilon\sigma^2} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^2 \quad (2)$$

に対して以下の置き換え(無次元化⁶)を行うと,

$$U_{\text{eff}}(r) = \frac{V_{\text{eff}}(r)}{\varepsilon}, \quad r = \frac{R}{\sigma}, \quad C = \frac{Eb^2}{\varepsilon\sigma^2} \quad (3)$$

式(2)は次の形に書ける(具体的な形状については図1および2参照)。

¹ 「遠心ポテンシャル」あるいは「遠心力ポテンシャル」と呼ぶ場合もある。本書も、初版第10刷までは遠心力ポテンシャルと呼んでいたが、“ポテンシャル”あるいは“力”と呼ぶと、ポテンシャル由来のリアルな力が物体にはたらくと誤解する可能性があるので、「遠心エネルギー」と呼ぶことにする。後述するように、遠心エネルギーは系の回転エネルギーである。ポテンシャルを用いるもとの英語表現は **centrifugal potential** であり(**centrifugal force potential** ではない), **centrifugal** は「外に向かう, 遠心性の」という意味であるから、「遠心力ポテンシャル」よりも「遠心ポテンシャル」の方が誤解を招きにくい(と思います)。

² 「遠心力障壁」と呼ぶ場合もある。本書も初版第10刷までは遠心力障壁と呼んでいたが、リアルな“力”が生じるわけではないので、「遠心障壁」と呼ぶことにする。

³ 本書は、R. D. Levin, *Molecular Reaction Dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2005. p.69の Problem K. に関連した議論です。

⁴ ε は相互作用ポテンシャル井戸の深さ(=結合エネルギー), σ は分子サイズ(の尺度となるポテンシャル斥力部のエネルギーがゼロとなる距離)である。 ε を解離エネルギーと呼ぶ場合もあるが、**本書では結合エネルギーと解離エネルギーを区別するので**, ε を解離エネルギーとは呼ばず, 結合エネルギーと呼ぶ。

⁵ 「衝突」という言葉が出てきたのは、2分子の衝突過程の初期条件が衝突パラメータ b と初期相対速度 v により規定されることに由来している。あとで示すように、 b と v は系の角運動量 L に直接関係しているのので、有効ポテンシャルは、衝突系を考える際に重要であるだけでなく、角運動量 L で運動(回転)している2原子分子(=2粒子系)の記述においても重要である。

⁶ 無次元化の利点は、式が簡単になることだけではなく、分子の種類(ε , σ の違い)によるポテンシャル形状の相違を意識しなくてもよいことにある。

$$U_{\text{eff}}(r) = 4\left(\frac{1}{r^{12}} - \frac{1}{r^6}\right) + \frac{C}{r^2} \quad (4)$$

遠心エネルギーがないとき¹($C = 0$, つまり $E = 0$ または $b = 0$ の場合), $U_{\text{eff}}(r)$ は L-J ポテンシャル自身

$$U_{\text{L-J}}(r) = 4\left(\frac{1}{r^{12}} - \frac{1}{r^6}\right) \quad (5)$$

となり, $U_{\text{L-J}}(r)$ が最小値をとる分子間距離 (= 平衡核間距離) r_e は,

$$\frac{dU_{\text{L-J}}(r_e)}{dr} = 4\left(-\frac{12}{r_e^{13}} + \frac{6}{r_e^7}\right) = 0 \quad (6)$$

より,

$$r_e^6 = 2 \quad (7)$$

つまり,

$$r_e = 2^{1/6} \cong 1.1225 \quad (8)$$

となる。長さの次元をもつ原子間距離として表すと,

$$R_e = 2^{1/6} \sigma \cong 1.1225\sigma \quad (9)$$

である。

2分子²の衝突過程を考えて, 換算質量を μ , 初期相対速度を v と書くと, $E = (\mu v)^2/2$ であるから, 遠心エネルギーは角運動量 L を用いて

$$\frac{Eb^2}{R^2} = \frac{\mu v^2 b^2}{2R^2} = \frac{(\mu v b)^2}{2\mu R^2} = \frac{|L|^2}{2\mu R^2} \quad (10)$$

と表すことができる³。したがって, C と角運動量の間には次式の関係がある。

$$C = \frac{Eb^2}{\varepsilon\sigma^2} = \frac{|L|^2}{2\mu\varepsilon\sigma^2} \quad (11)$$

¹ 2分子の衝突を考える場合は正面衝突に対応し, 結合した2原子分子を考える場合は回転していない状態に対応する。

² 分子と分子に限らず, 原子と原子あるいは原子と分子の衝突も対象となる。

³ μR^2 は分子間距離が R の2分子系の慣性モーメント I であるから, 遠心エネルギーと呼んでいる項は $L^2/(2I)$, つまり, 2分子系の回転エネルギーに対応している(したがって, 遠心エネルギーではなく回転エネルギーと呼んでもよく, その方がエネルギーの素性を理解しやすいのではないだろうか)。量子論的には $(\hbar^2/2I)J(J+1) = (\hbar^2/8\pi^2 I)J(J+1)$ である。なお, $\hbar = h/2\pi$ (h は Planck 定数), J は回転量子数である。

量子論では、2原子分子の角運動量の大きさが $|L| = \hbar\sqrt{J(J+1)}$ と表されるから、 C を

$$C = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu\epsilon\sigma^2} \quad (12)$$

と書くこともできる。

有効ポテンシャル $U_{\text{eff}}(r)$ が極値をとる分子間距離を r_c と書き、条件 $dU_{\text{eff}}(r_c)/dr = 0$ を式(4)に適用すると、

$$\frac{dU_{\text{eff}}(r_c)}{dr} = -\frac{48}{r_c^{13}} + \frac{24}{r_c^7} - \frac{2C}{r_c^3} = 0 \quad (13)$$

となるから、

$$C = \frac{12}{r_c^4} - \frac{24}{r_c^{10}} \quad (14)$$

が得られる¹。式(14)を r_c に関する方程式として解いて得られる2つの正の実根が、図2に示された有効 L-J ポテンシャルの極大値と極小値を与える分子間距離である。極小点は平衡核間距離に対応しており、 C の増加とともに平衡核間距離は大きくなる。これは、回転運動による遠心力が大きくなるほど2分子間の結合距離が長くなること²に対応している。一方、極大点は遠心障壁の頂上に対応している。

有効ポテンシャルの極大・極小値は、 $r = r_c$ および式(14)を式(4)に代入した $U_{\text{eff}}(r_c)$ で与えられ、

$$U_{\text{eff}}(r_c) = 4\left(\frac{1}{r_c^{12}} - \frac{1}{r_c^6}\right) + \frac{1}{r_c^2}\left(\frac{12}{r_c^4} - \frac{24}{r_c^{10}}\right) \quad (15-1)$$

$$= 4\left(\frac{1}{r_c^{12}} - \frac{1}{r_c^6}\right) + \left(\frac{12}{r_c^6} - \frac{24}{r_c^{12}}\right) \quad (15-2)$$

$$= \frac{8}{r_c^6} - \frac{20}{r_c^{12}} \quad (15-3)$$

となる。式(15)は、特定の C に対する有効ポテンシャルの極大点と極小点の r_c に対するポテンシャル値を与えるが、 r_c を変数とする関数

¹ C には、全エネルギー(E)、ポテンシャルの深さ(ϵ)、分子サイズ(σ)および衝突パラメータ(b)[または角運動量(L)]が含まれているから、これらの因子の変化にもなって $U_{\text{eff}}(r)$ が極値をとる分子間距離 r_c がどう変化するかを表している式といえる。

² 分子分光学では、これを「遠心力ひずみ」と呼ぶ。

$$U_{\text{eff}}(r_c) = \frac{8}{r_c^6} - \frac{20}{r_c^{12}} \quad (16)$$

とみなせば、連続的に C (つまり r_c) を変化させたときの、極値の変化を与える式となる¹。具体的に関数 $U_{\text{eff}}(r_c)$ を描いたものが、図2の中の破線である²。関数 $U_{\text{eff}}(r_c)$ の形からわかるように、 C の増加にともなって $U_{\text{eff}}(r)$ が極大値および極小値をとる分子間距離が接近し、最終的に一致する³。遠心障壁の高さは、極大点と極小点が一致するとき最大となり、このときの C ($= C_m$) よりも大きい C に対しては、遠心エネルギーが大きくなりすぎて障壁は消失し、有効ポテンシャルは分子間距離 r の単調減少関数(=反発ポテンシャル)となるため2分子が結合することはできない。別の表現をすると、回転による遠心力が大きいために、2分子間の結合が切れる。この、高回転励起による解離は「回転前期解離」と呼ばれている。

最大遠心障壁に対応する分子間距離 r_m は、式(16)の関数 $U_{\text{eff}}(r_c)$ が最大値をとる距離であるから、 $dU_{\text{eff}}(r_m)/dr_c = 0$ より

$$\frac{dU_{\text{eff}}(r_m)}{dr_c} = -\frac{48}{r_m^7} + \frac{240}{r_m^{13}} = 0 \quad (17)$$

が成立し、

$$48r_m^6 = 240 \quad (18)$$

つまり、

$$r_m = 5^{1/6} \quad (19)$$

が得られる⁴。これより、遠心障壁が最大値をとる分子間距離(R_m)が

$$R_m = 5^{1/6} \sigma \cong 1.3077\sigma \quad (20)$$

で与えられる。また、パラメータ C の最大値 C_m は、式(19)を式(14)の r_c に代入して、

$$C_m = \frac{12}{5^{4/6}} - \frac{24}{5^{10/6}} = \frac{12}{5^{2/3}} - \frac{24}{5 \cdot 5^{2/3}} = \frac{36}{5 \cdot 5^{2/3}} \cong 2.4624 \quad (21)$$

と得られる。したがって、有効 L-J ポテンシャルが遠心障壁をもつためには、パラメータ C が $0 < C < 36/(5 \cdot 5^{2/3}) = 2.4624$ の範囲になければならない(C が最大値 C_m をとるときの遠心エネルギーおよび有効ポテンシャルを図1および図2にそれぞれ示した)。 C が最大値 C_m より大きいときに遠心障壁が消滅する様子は、図2の $C = 3.0$ の有効ポテンシャルで見ることができ

¹ C (つまり r_c) の変化にともなって $U_{\text{eff}}(r)$ の極大点および極小点の両方が描く軌跡である。

² 図を描くときは、(r_c の添字 c は忘れて) $f(r) = 8r^{-6} - 20r^{-12}$ という関数を描けばよい。

³ 極大点と極小点が一致した点では、 $U_{\text{eff}}(r)$ の勾配はゼロであるが極大でも極小でもない。

⁴ r_m の別の決定法は付録参照のこと。

る。

式(19)を式(16)に代入すると、

$$U_{\text{eff}}(r_m = 5^{1/6}) = \frac{8}{5} - \frac{20}{25} = \frac{4}{5} = 0.8 \quad (22)$$

つまり、遠心障壁の最大値として、

$$V_{\text{eff}}(R_m) = 0.8\varepsilon \quad (23)$$

が得られる。

パラメータ C が最大値 C_m をとるとき、回転量子数を J_m とすると、式(12)より、

$$J_m = \frac{1}{2} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{8\mu\varepsilon\sigma^2 C_m}{\hbar^2}} \right) \quad (24)$$

が得られる。 J_m は、L-J ポテンシャルによって結合している分子がとりうる最大の回転量子数であり、 J が J_m より大きくなると遠心力により結合が解離する。具体例として Ar-Ar 間のパラメータ ($\mu = 3.3 \times 10^{-26}$ kg, $\varepsilon = 93.3$ K = 1.29×10^{-21} J, $\sigma = 0.3542$ nm, $\hbar = 1.055 \times 10^{-34}$ J s)¹ を代入すると、

$$J_m = \frac{1}{2} (-1 + \sqrt{1 + 9520}) \cong 48 \quad (25)$$

が得られる。剛体回転子近似²での回転エネルギーの式 ($\hbar^2/2\mu R_e^2$) $J(J+1)$ に $J_m = 48$ を代入すると 2.49×10^{-21} J となるから、結合エネルギー (ε) よりもかなり大きい回転エネルギーをもつまで解離しないことがわかる。式(9)より得られる平衡核間距離 $R_e = 2^{1/6}\sigma = 0.3976$ nm を利用して剛体回転子近似での回転エネルギー ($\hbar^2/2\mu R_e^2$) $J(J+1)$ が結合エネルギー (ε) に等しくなる回転量子数を計算すると $J \cong 34$ となる。したがって、 J_m よりもかなり小さい J で回転エネルギーがすでに結合エネルギーの大きさに到達していることになる。参考までに、図1および2の各 C に対応する回転量子数 J を Ar-Ar 系として計算すると、 $J \cong 21(C = 0.5)$, $31(C = 1.0)$, $38(C = 1.5)$, $43(C = 2.0)$, $53(C = 3.0)$ となる。結合エネルギーよりも大きな回転エネルギーをもつ状態でも解離が起こらないのは、図2に示されている $C = 1.5$ および 2.0 に対応する有効ポテンシャルのように、遠心障壁の存在によって、平衡核間距離(極小点)でのエネルギーが解離状態 ($r = \infty$) でのエネルギーよりも大きい結合状態が存在しうるからである。

上記の解離エネルギーの議論は古典的な取り扱いであり³、厳密な議論を行うには零点振動エネルギーを考慮する必要がある。ポテンシャル井戸の深さ (ε) が浅い場合(例えば、van der Waals 分子のように、 ε が数 100 cm^{-1} 程度の分子)、 ε に対する零点振動エネルギーの割

¹ L-J パラメータについては、日本化学会編「化学便覧」基礎編 II, 改訂4版, 丸善, 1993年 参照。

² 図2から明らかなように、遠心力ひずみの影響が無視できないので、剛体回転子近似は粗い近似である。

³ 量子数に結びつけているので、一見、量子論的な扱いに思えるかもしれないが、零点振動を考慮していないので古典的な扱いである。

合が大きくなり、最大回転量子数 J_m は古典的に計算した場合よりもかなり小さくなることが多い。

異なる C (つまり、異なる回転エネルギー)に対応する有効ポテンシャル(図2)ごとに Schrödinger 方程式を解くと¹、異なる回転エネルギーごとに振動エネルギー固有値が得られる。図2からわかるように、有効ポテンシャルの井戸の深さは、 C が大きくなるにつれて(= J が増加するにつれて)浅くなる。このため、 C が小さいときに存在できた振動準位でも、 C が大きくなると存在できなくなる(解離してしまう)²。この様子を、振動準位ごとに描き直したものが図3であり、高い振動準位ほど、解離エネルギーが小さくなることがわかる³。

なお、先述の「回転前期解離」は、Herzberg⁴により分類された以下の3種類の前期解離のうち「case III」として知られているものである。

- I. ある電子状態の振動あるいは回転準位が、別の電子状態の解離連続状態と相互作用して解離する過程
- II. 多原子分子の一つまたは複数の振動モードの高い振動準位が、低い解離限界をもつ同じ電子状態上の別の振動モードの解離連続状態と相互作用して解離する過程(vibrational predissociation; 振動前期解離)
- III. ある振動準位の高い回転準位が、同じ電子状態の解離連続状態と相互作用して解離する過程(rotational predissociation; 回転前期解離)

¹ 振動運動の Schrödinger 方程式を解くための真のポテンシャルは、回転運動を考慮したポテンシャル(=有効ポテンシャル)であるから、 J ごとに作られる有効ポテンシャルを代入した Schrödinger 方程式を解く必要がある。

² 言い換えると、回転エネルギーの増加にともなって、ポテンシャル井戸の中に存在する振動準位の数が少なくなる。

³ 高い振動準位ほどエネルギー的に上にあるから、解離するのに必要なエネルギーが小さいという意味ではない。各振動準位の解離エネルギーは、解離に必要な振動エネルギーと回転エネルギーの和である(図3参照)。

⁴ G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1950. p 413. 同書 p 428の Fig. 180に示されている「limiting curve」の形状と有効ポテンシャルの形状に関する解説も非常に参考になる。

付録. $r_m = 5^{1/6}$ の別決定法

r_m は $U_{\text{eff}}(r_c)$ が最大値をとる r_c の値であるが、見方を変えれば、 $dU_{\text{eff}}(r_m)/dr = 0$ を満たし、かつ、最大の C を与える r_c である。有効ポテンシャルの微係数がゼロの条件から、 C と r_c の間には式(14)

$$C = \frac{12}{r_c^4} - \frac{24}{r_c^{10}} \quad (26)$$

が常に成立するから、この関係を満たす r_c のうち C を最大にする r_c を決定すればそれが r_m になる。式(26)は、関数形から見て最大値をもつから、式(26)の両辺を r_c で微分してゼロに等しくなる r_c を r_m と書けば C を最大にする分子間距離が得られる。したがって、

$$\left. \frac{dC}{dr_c} \right|_{r_c=r_m} = -\frac{48}{r_m^5} + \frac{240}{r_m^{11}} = 0 \quad (27)$$

より

$$48r_m^6 = 240 \quad (28)$$

となるから、式(19)と同じ

$$r_m = 5^{1/6} \quad (29)$$

が得られる。

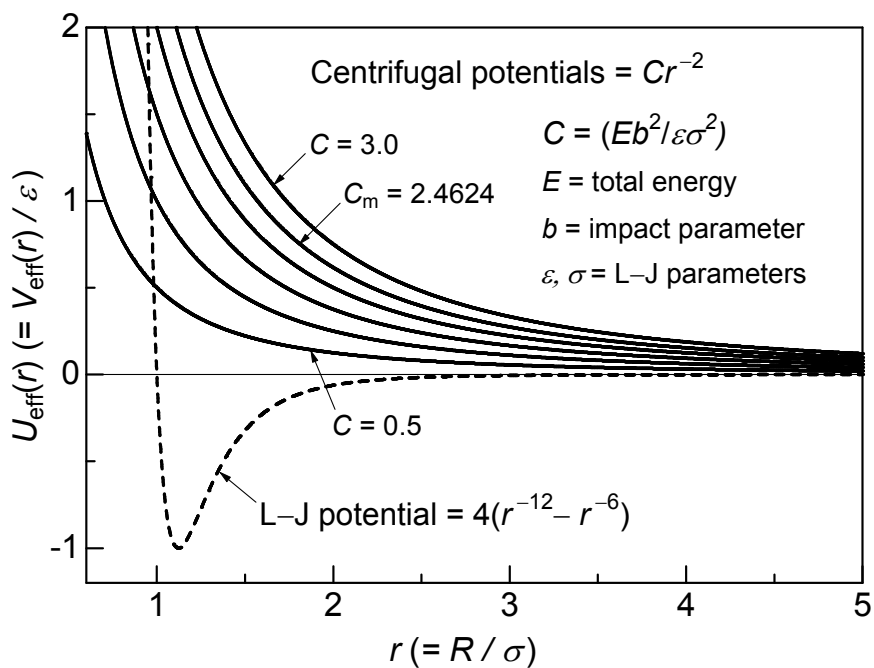


図1. L-J ポテンシャル(破線)と遠心エネルギー(実線)
 パラメータ C : 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.4624, 3.0

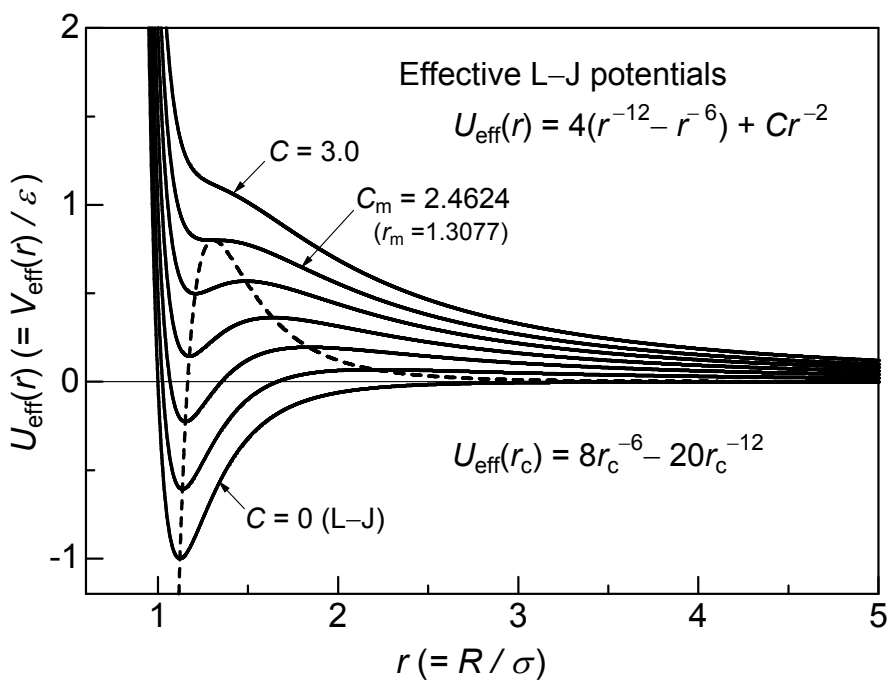


図2. 有効 L-J ポテンシャル $U_{\text{eff}}(r)$ と関数 $U_{\text{eff}}(r_c)$
 パラメータ C : 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.4624, 3.0

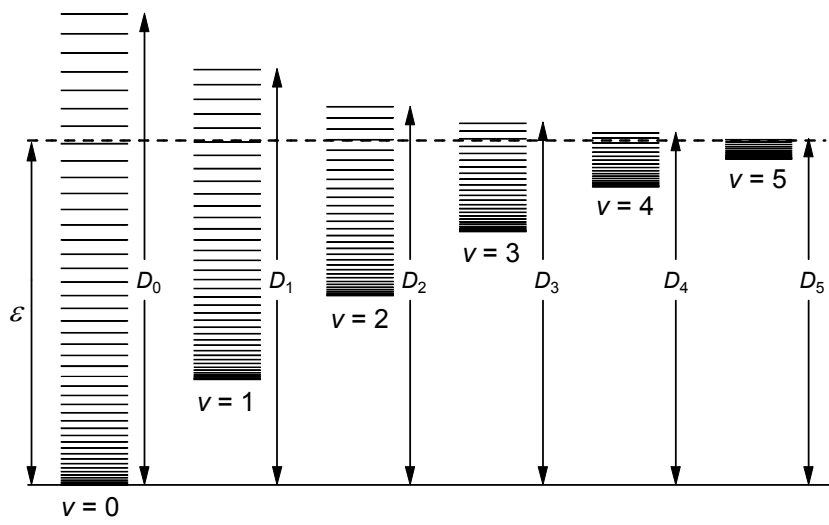


図3. 安定状態として存在する回転準位の振動準位依存性(の例)
 (ε は結合エネルギー, D_v は振動準位 v の解離エネルギー)

謝辞

本書に関して貴重な御意見をいただいた原田知恵 氏に感謝いたします。

有効 Lennard-Jones ポテンシャルの極値問題

2005年 12月 27日 初版第1刷
2012年 8月 3日 初版第10刷
2021年 7月 25日 第2版第3刷

著者 山崎 勝義
発行 漁火書店

検印 

印刷 ブルーコピー
製本 ホッチキス
