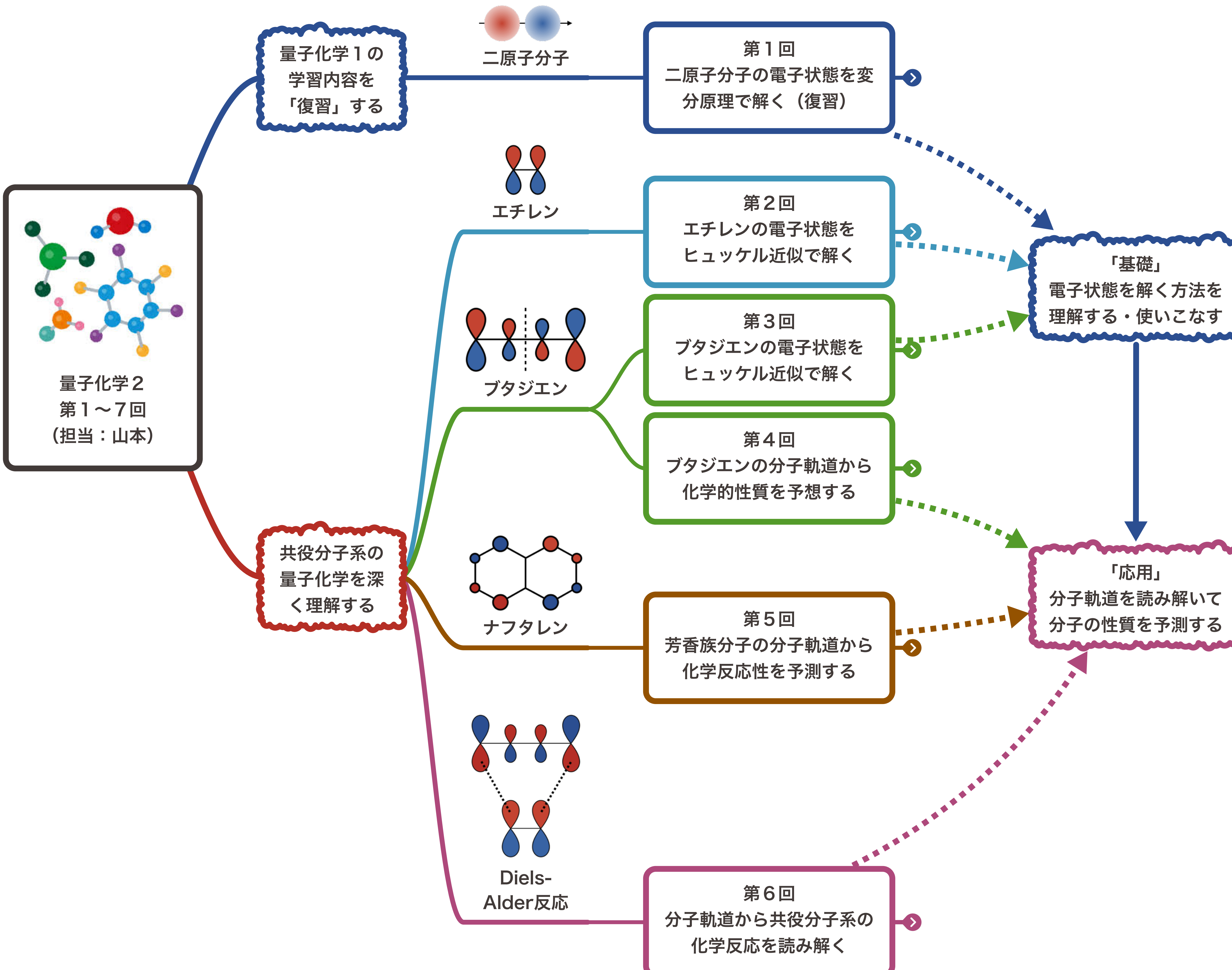
量子化学２：第１回


量子化学２
第１〜７回
（担当：山本）
量子化学１の
学習内容を
「復習」する
二原子分子
第１回
二原子分子の電子状態を変
分原理で解く（復習）
共役分子系の
量子化学を深
く理解する
エチレン
第２回
エチレンの電子状態を
ヒュッケル近似で解く
ブタジエン
第３回
ブタジエンの電子状態を
ヒュッケル近似で解く
第４回
ブタジエンの分子軌道から
化学的性質を予想する
ナフタレン
第５回
芳香族分子の分子軌道から
化学反応性を予測する
Diels-
Alder反応
第６回
分子軌道から共役分子系の
化学反応を読み解く
「基礎」
電子状態を解く方法を
理解する・使いこなす
「応用」
分子軌道を読み解いて
分子の性質を予測する

今日の内容

二原子分子の電子状態を変分原理で解く（復習）

１．復習：波動関数とは？

２．復習：シュレディンガー方程式を解く

３．復習：変分原理（１）

４．復習：永年方程式・永年行列式

５．復習：変分原理（２）

復習：波動関数とは？

➡ 演習プリント（1）

水素原子の量子力学

水素原子のシュレディンガー方程式を解くことで，電子の 波動関数 ψ と エネルギー E が求まる

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V\right]}_{\mathbf{H}}\psi = E\psi$$

波動関数

エネルギー

ハミルトニアン

Q）ハミルトニアンとは？

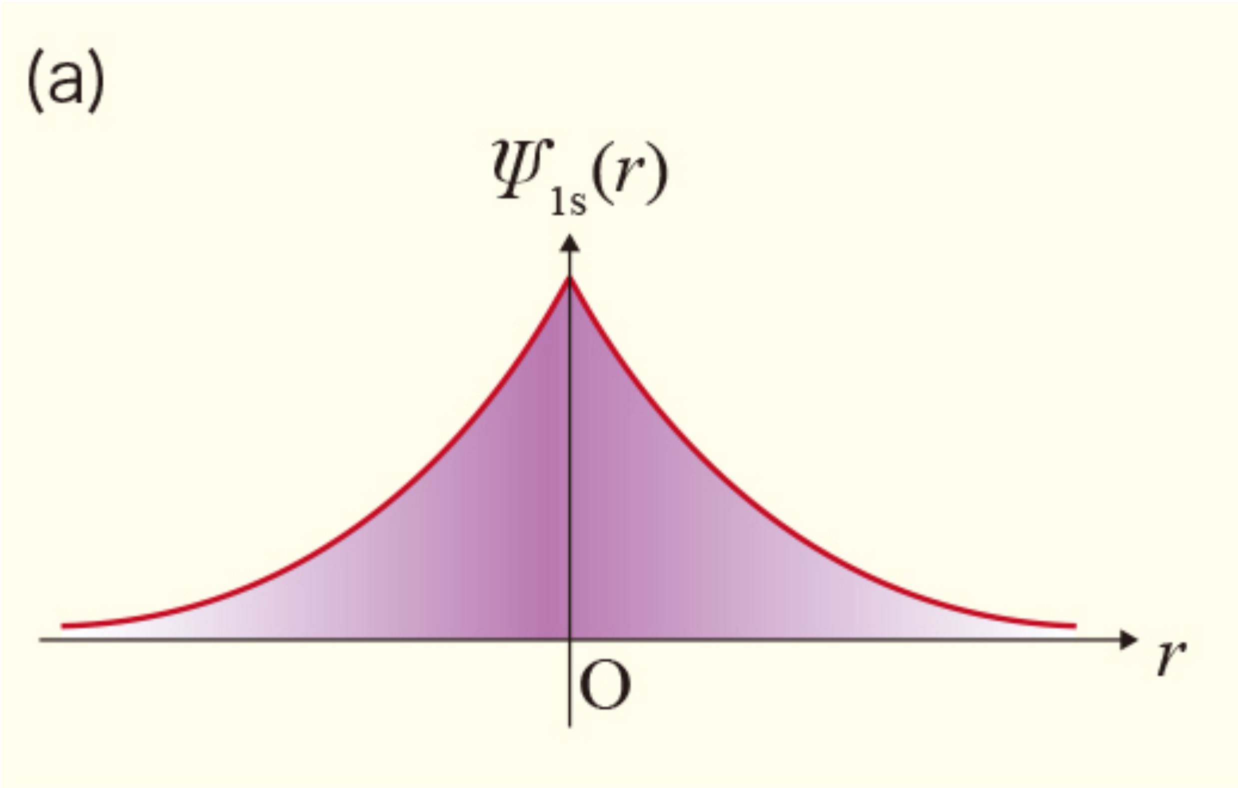
A）系を構成する要素の運動と相互作用を記述したもの

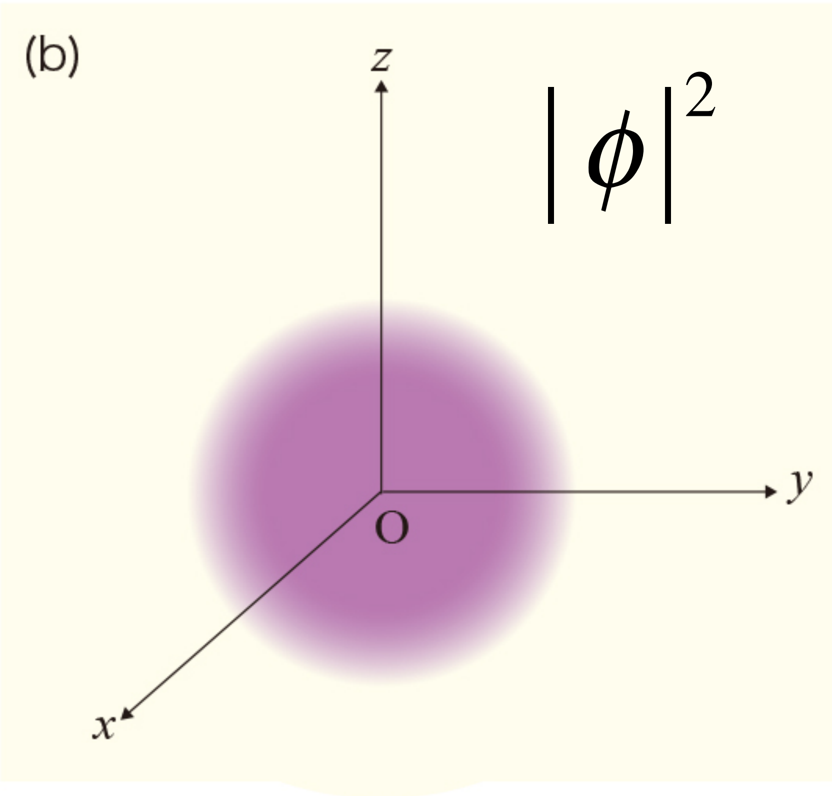
Q）水素原子 1s 軌道 ϕ の形は？

➡ 演（1）問1

A）

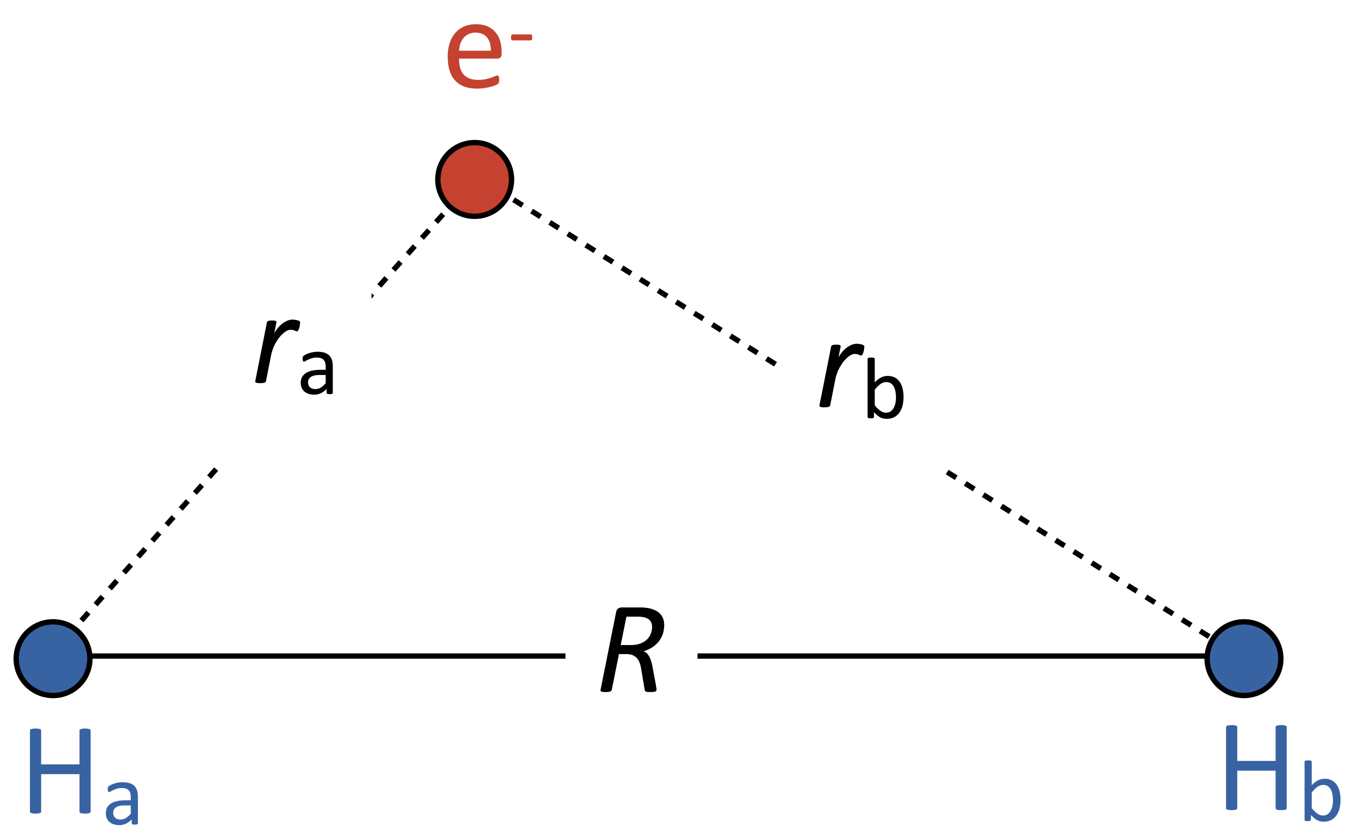
$$\phi(r)=\sqrt{\frac{1}{\pi}}\exp(-r)$$





波動関数　　存在確率密度

Q）H_2^+ のシュレディンガー方程式を解くと？



H_2^+ を表すハミルトニアンは？

➡ 演（1）問2

$$H = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)-\frac{1}{r_a}-\frac{1}{r_b}+\frac{1}{R}$$

H_2^+ を表す波動関数 Ψ を水素原子の 1s 軌道 ϕ の線形結合（足し引き）で作ってみる ➡ 分子軌道

分子軌道

$$\Psi = C_a\phi_a \pm C_b\phi_b$$

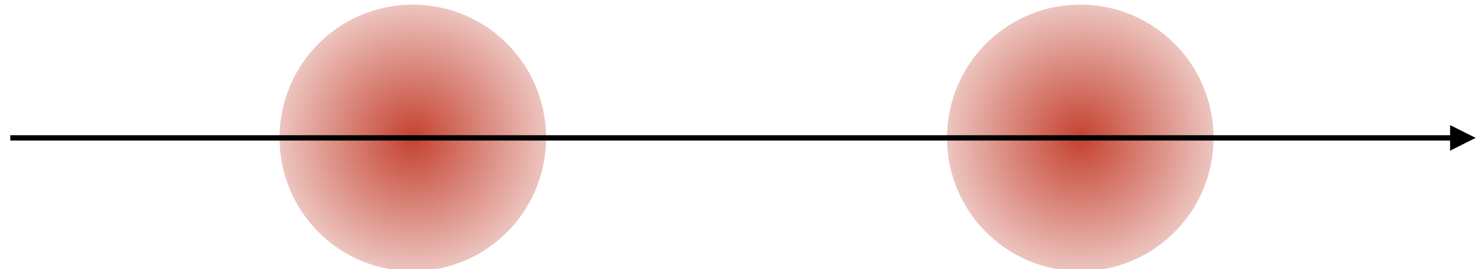
➡ 演（1）問3

$$\phi_{a,b} = \sqrt{\frac{1}{\pi}}\exp\left(-r_{a,b}\right)$$

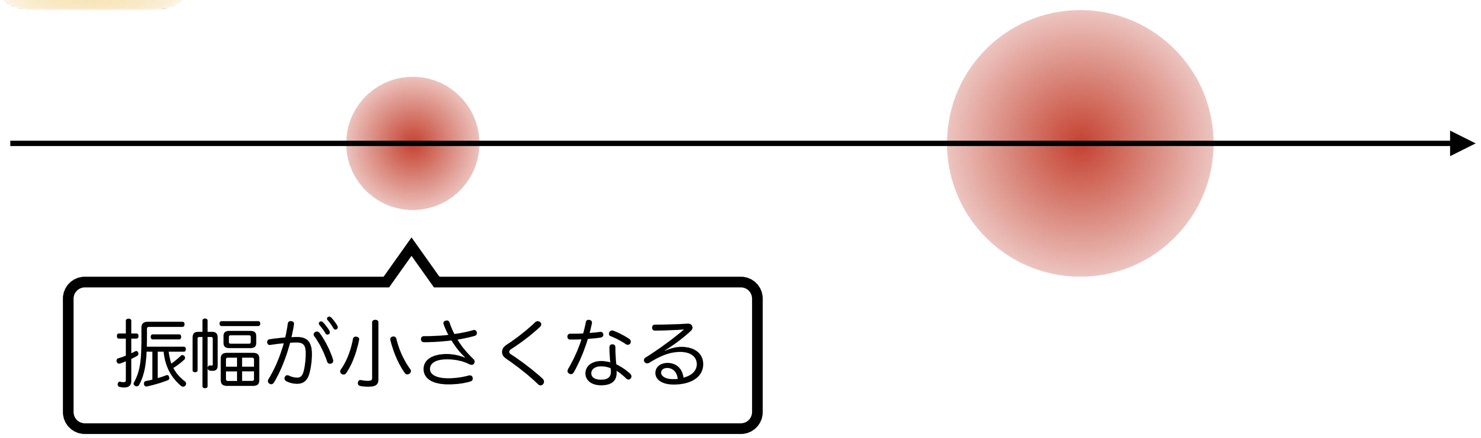
水素原子の1s軌道関数

➡ 演（1）問4

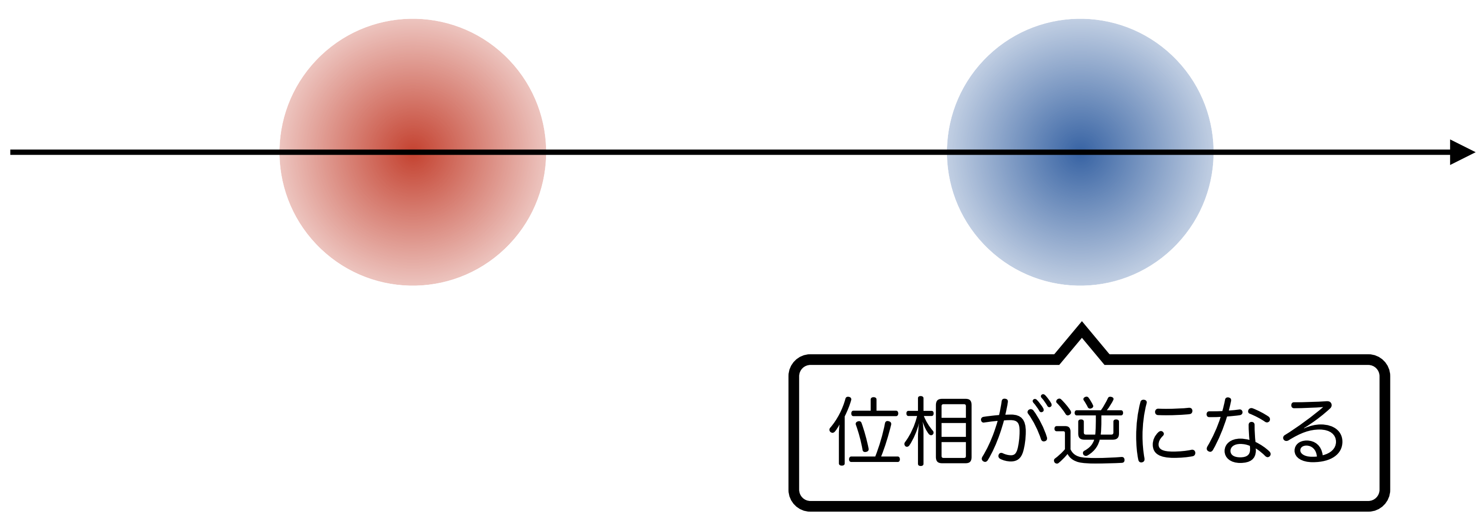
例）$\Psi = 1.0\ \phi_1 + 1.0\ \phi_2$



例）$\Psi = 0.5\ \phi_1 + 1.0\ \phi_2$



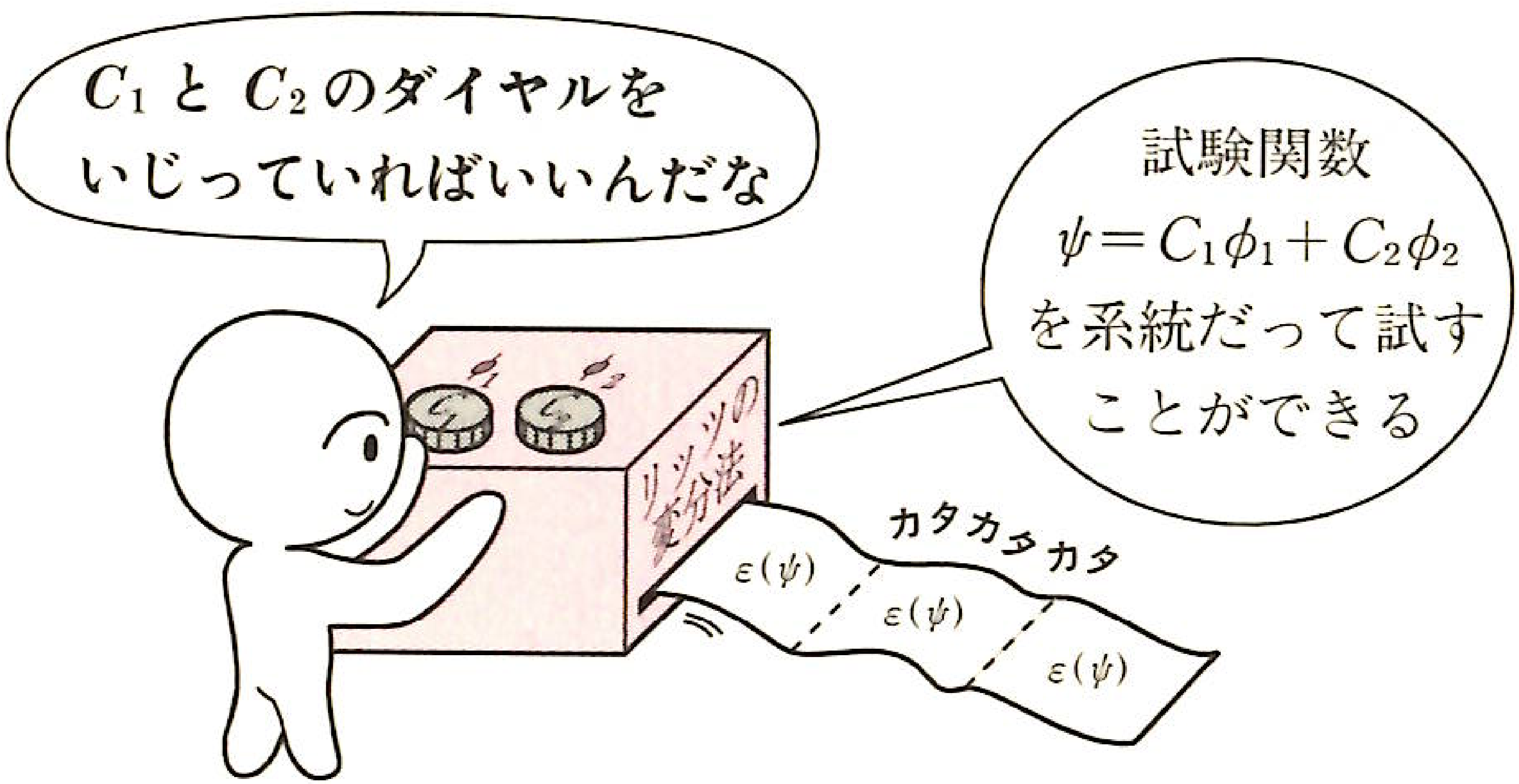
例）$\Psi = 1.0\ \phi_1 - 1.0\ \phi_2$



例）任意の波動関数 Ψ を２つの原子軌道 ϕ_a と ϕ_b の線形結合（足す・引く）であらわすと

$$\Psi_{\pm} = C_a\phi_a \pm C_b\phi_b$$

２つの係数の値を変えると波動関数 Ψ が変わる



復習：シュレディンガー方程式を解く

→ 演習プリント（2）

■ シュレディンガー方程式の解き方

任意の分子軌道ψを規格化した２つの原子軌道ϕ_1とϕ_2を用いて次のように表した場合を考える

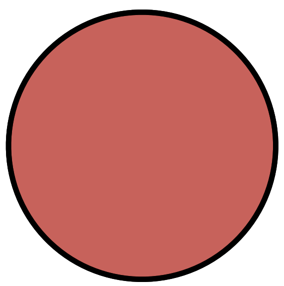
$$\psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2$$

このときのエネルギーの値は定義から次のように表すことができる

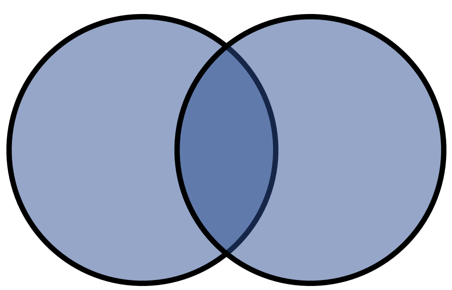
$$\varepsilon = \frac{\int \psi^* H \psi \, \mathrm{d}\tau}{\int \psi^* \psi \, \mathrm{d}\tau}$$

線形結合で表した分子軌道ψを代入すると

$$\int \psi^* \psi \, \mathrm{d}\tau = \int \left(C_1 \phi_1^* + C_2 \phi_2^* \right)\left(C_1 \phi_1 + C_2 \phi_2 \right) \mathrm{d}\tau$$



$$= C_1^2 \underbrace{\int \phi_1^* \phi_1 \, \mathrm{d}\tau}_{1} + C_2^2 \underbrace{\int \phi_2^* \phi_2 \, \mathrm{d}\tau}_{1} +$$



$$C_1 C_2 \underbrace{\int \phi_1^* \phi_2 \, \mathrm{d}\tau}_{S_{12}} + C_1 C_2 \underbrace{\int \phi_2^* \phi_1 \, \mathrm{d}\tau}_{S_{12}}$$

$$= C_1^2 + C_2^2 + 2 C_1 C_2 S_{12}$$

同様に

$$\int \psi^* H \psi \,\mathrm{d}\tau = C_1^2 \underbrace{\int \phi_1^* H \phi_1 \,\mathrm{d}\tau}_{H_{11}} + C_2^2 \underbrace{\int \phi_2^* H \phi_2 \,\mathrm{d}\tau}_{H_{22}}$$

$$+ 2C_1C_2 \underbrace{\int \phi_1^* H \phi_2 \,\mathrm{d}\tau}_{H_{12}}$$

ここで

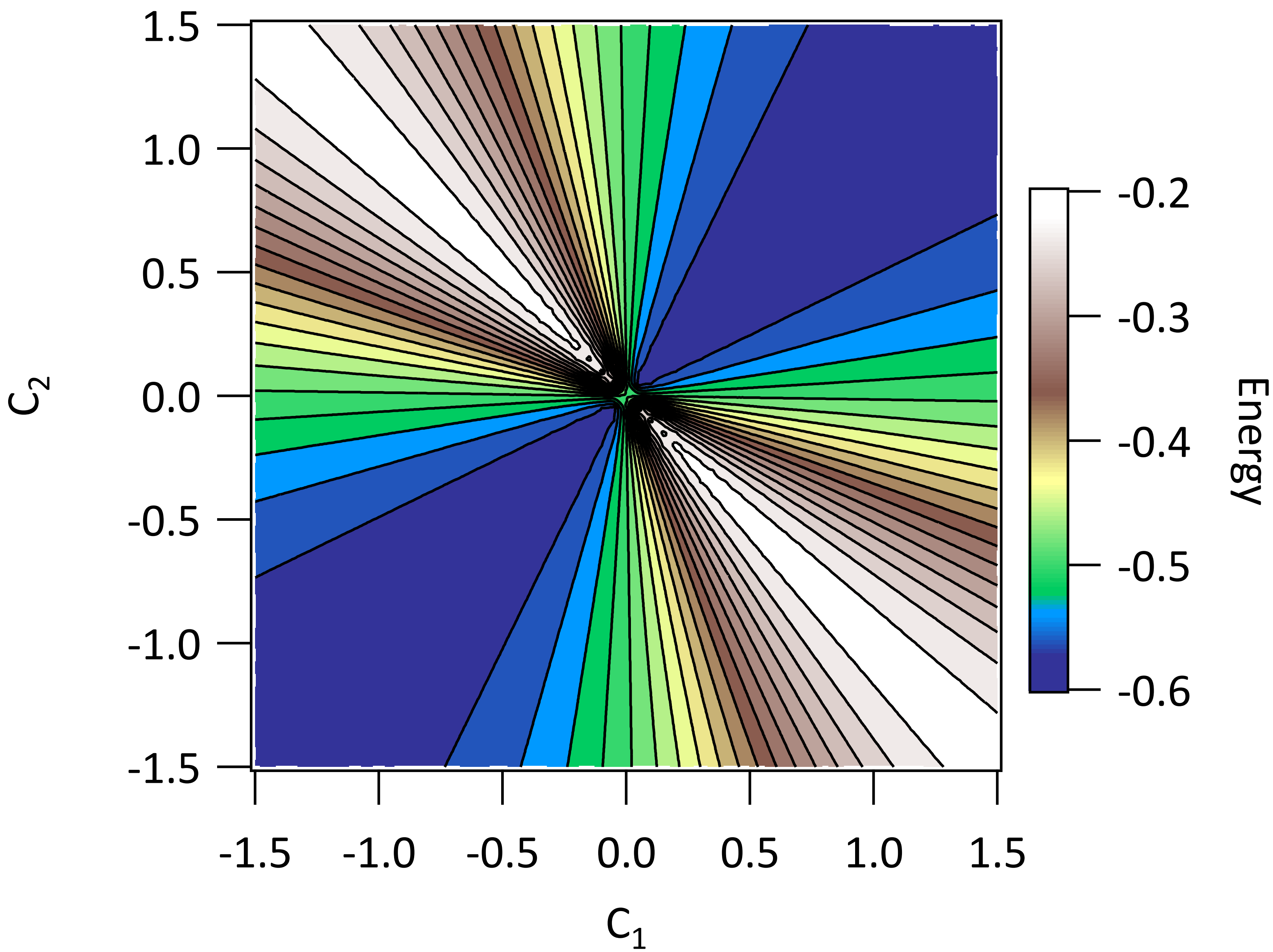
$$H_{nm} = \int \phi_n^* H \phi_m \,\mathrm{d}\tau$$

という新しい記号を用いると

$$\int \psi^* H \psi \,\mathrm{d}\tau = C_1^2 H_{11} + C_2^2 H_{22} + 2C_1C_2 H_{12}$$

以上から，エネルギーεは

$$\varepsilon = \frac{C_1^2 H_{11} + C_2^2 H_{22} + 2C_1 C_2 H_{12}}{C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 S}$$



演習（2）

$$\varepsilon = \frac{C_1^2 H_{11} + C_2^2 H_{22} + 2C_1 C_2 H_{12}}{C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 S}$$

係数を (C_1, C_2) = (-1, 1), (-0.5, 1), (0.5, 1), (1,1) としたときのエネルギーの値 ε をそれぞれ求めよ。

C_1	C_2	ε
-1.0	1.0	
-0.5	1.0	
0.5	1.0	
1.0	1.0	

➡ 演（2）問1

復習：変分原理（1）

演習（2）【解答偏】

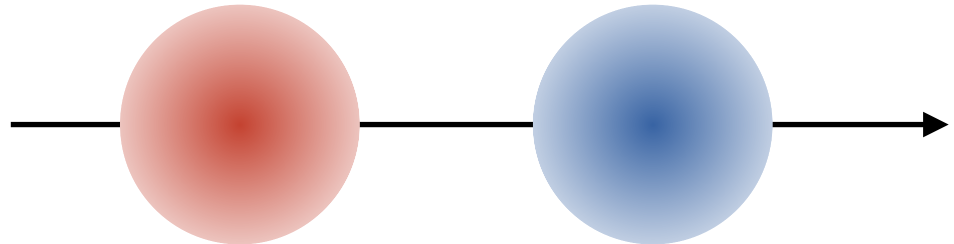
$$\varepsilon = \frac{C_1^2 H_{11} + C_2^2 H_{22} + 2C_1 C_2 H_{12}}{C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 S}$$

係数を (C_1, C_2) = (-1, 1), (-0.5, 1), (0.5, 1), (1,1) としたときのエネルギーの値 ε をそれぞれ求めよ。

C_1	C_2	ε
-1.0	1.0	?
-0.5	1.0	
0.5	1.0	
1.0	1.0	

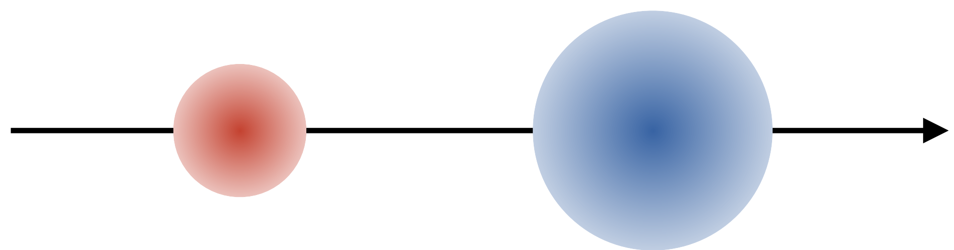
➡ 演（2）問1

1) $\Psi = -1.0\,\phi_1 + 1.0\,\phi_2$



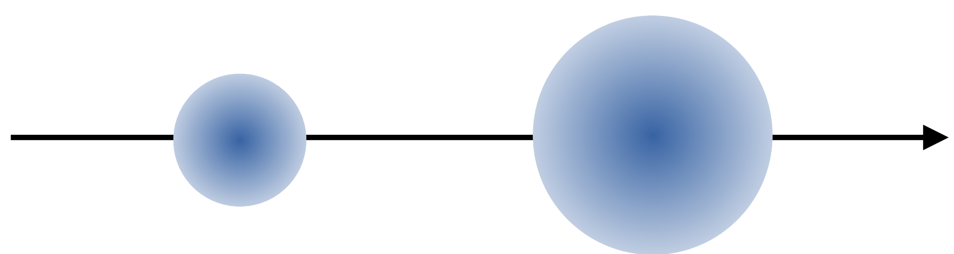
$\varepsilon = -0.213$

2) $\Psi = -0.5\,\phi_1 + 1.0\,\phi_2$



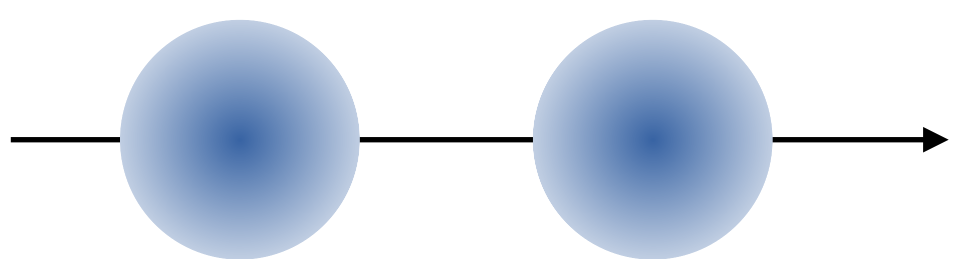
$\varepsilon = -0.304$

3) $\Psi = 0.5\,\phi_1 + 1.0\,\phi_2$



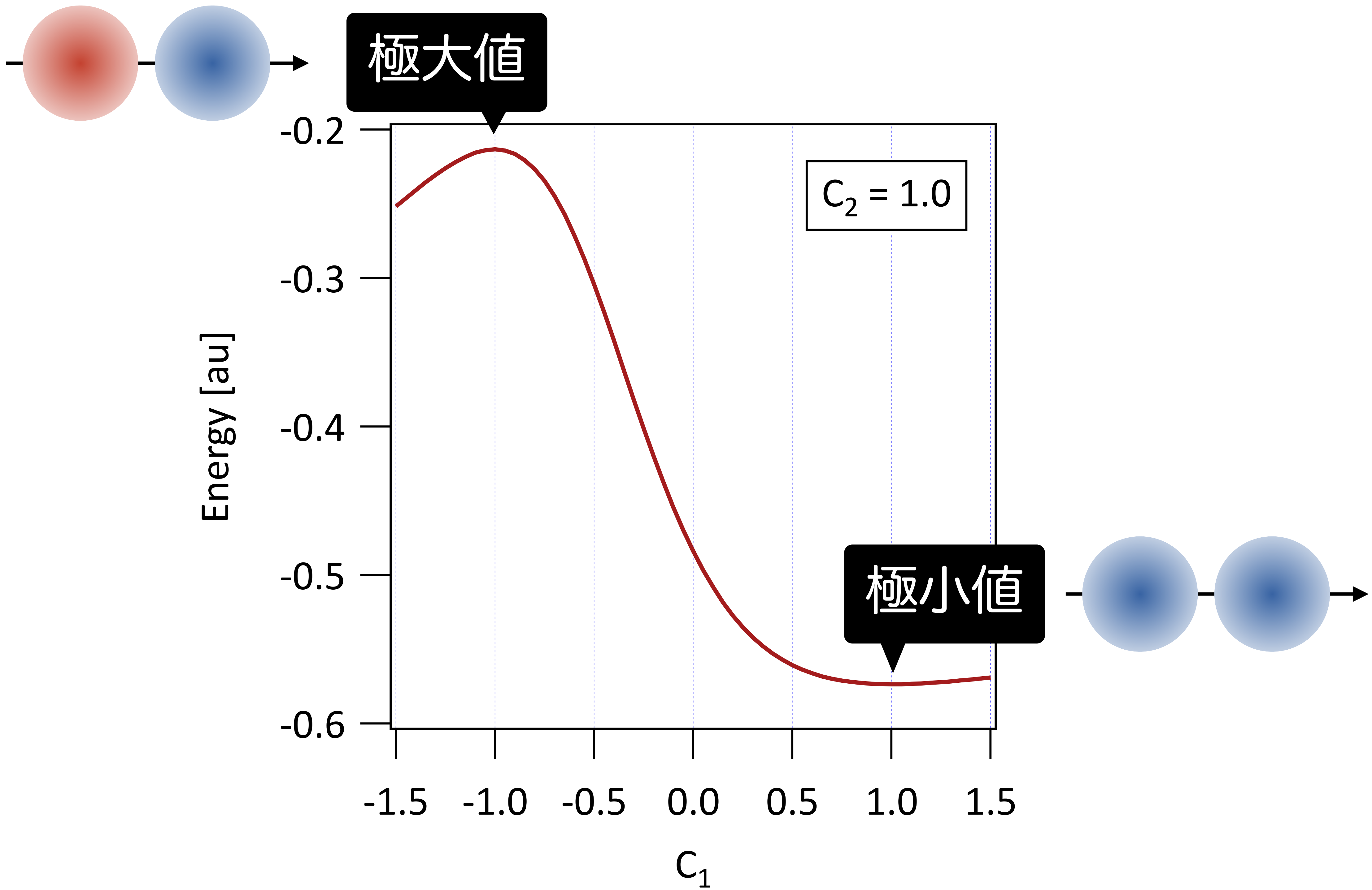
$\varepsilon = -0.561$

4) $\Psi = 1.0\,\phi_1 + 1.0\,\phi_2$

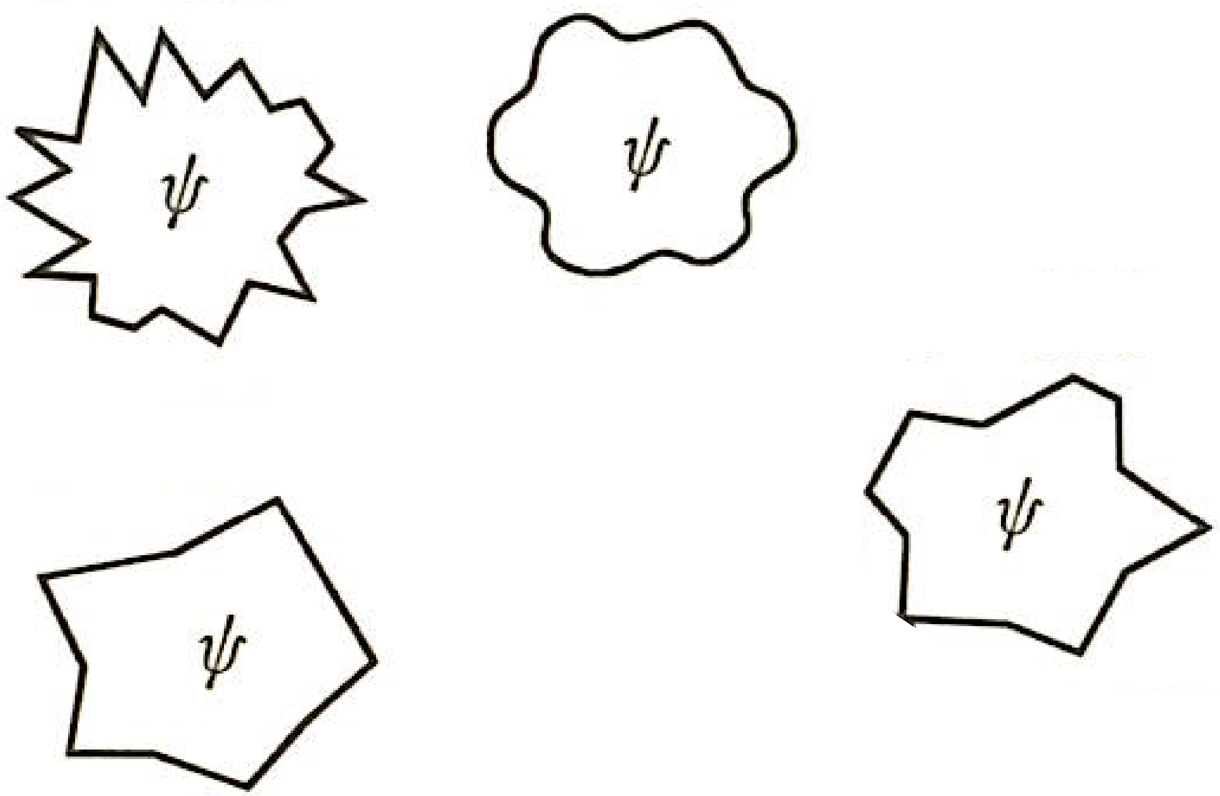


$\varepsilon = -0.574$

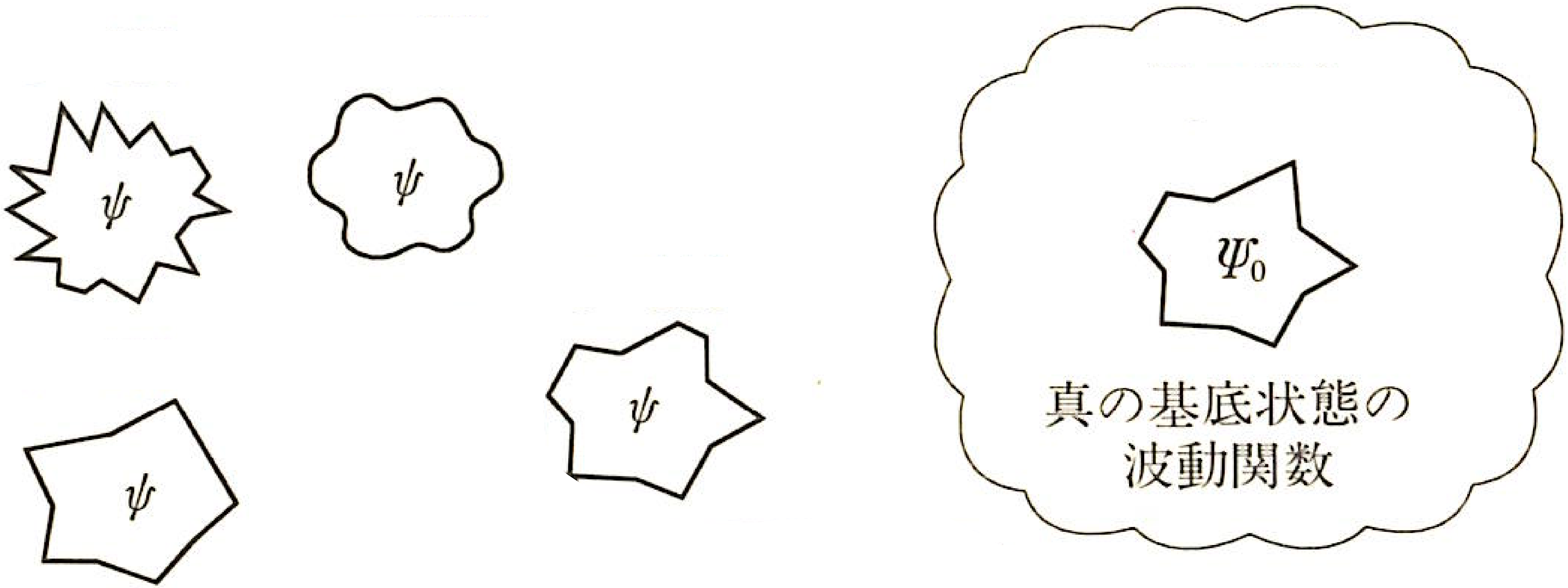
$$\varepsilon = \frac{C_1^2 H_{11} + C_2^2 H_{22} + 2C_1C_2H_{12}}{C_1^2 + C_2^2 + 2C_1C_2S}$$

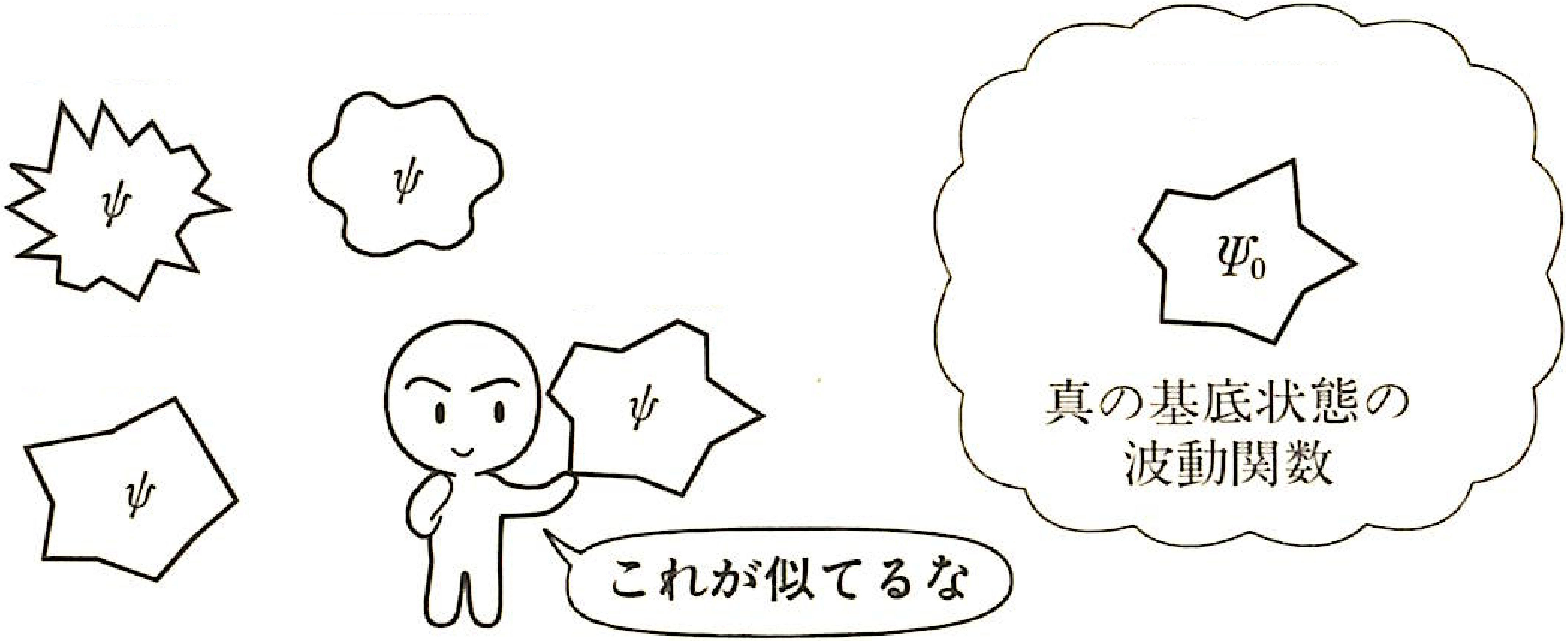


Q）ある系のシュレディンガー方程式に対応する
任意の波動関数のうち，真の波動関数に最も近い
ものはどれか？



Q）ある系のシュレディンガー方程式に対応する
任意の波動関数のうち，真の波動関数に最も近い
ものはどれか？





ということは，できない

↓

真の波動関数の姿は分からないから

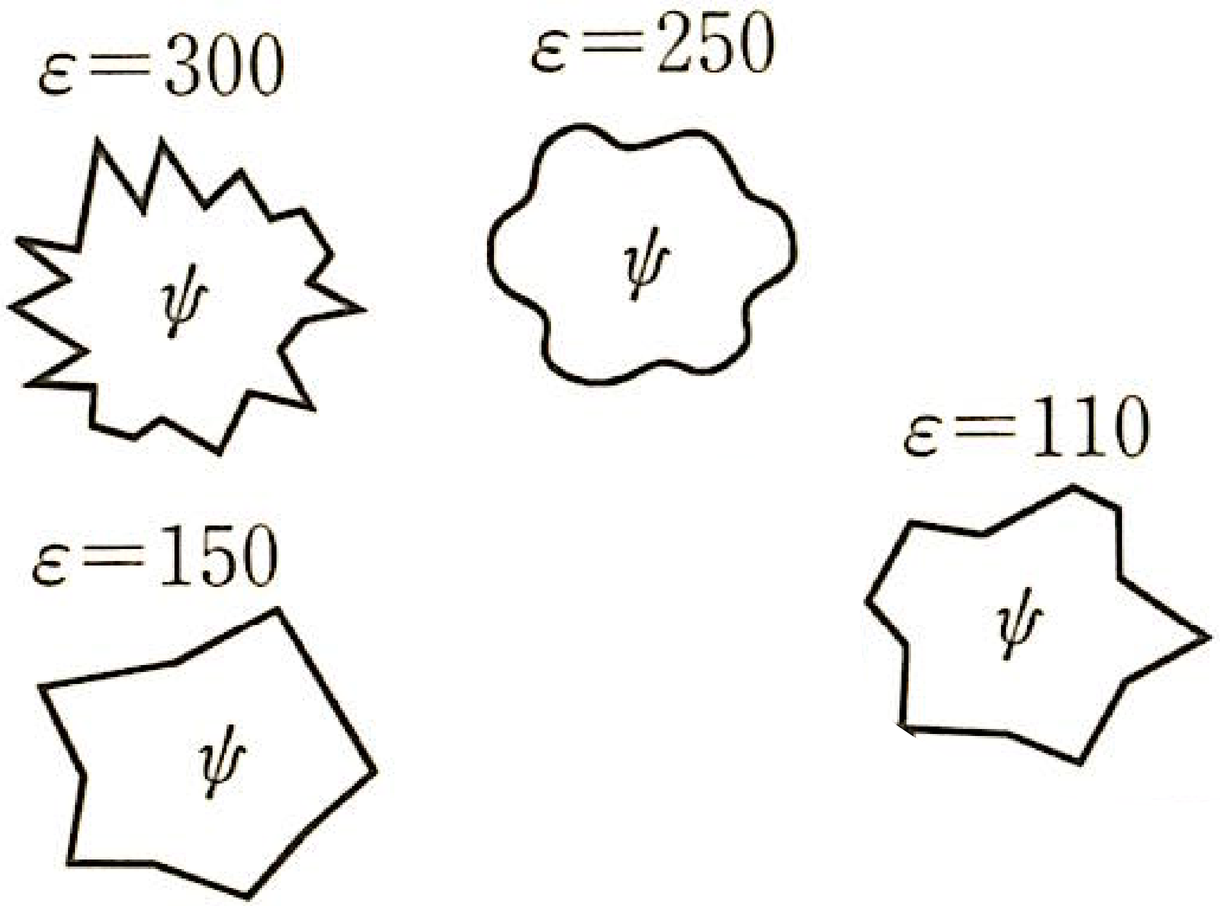
■ 変分原理

任意の波動関数 ψ に対応するエネルギー ε は，正確な波動関数 Ψ_0 から求めたエネルギー E_0 の値よりも必ず大きな値になる

$$\varepsilon \geq E_0$$

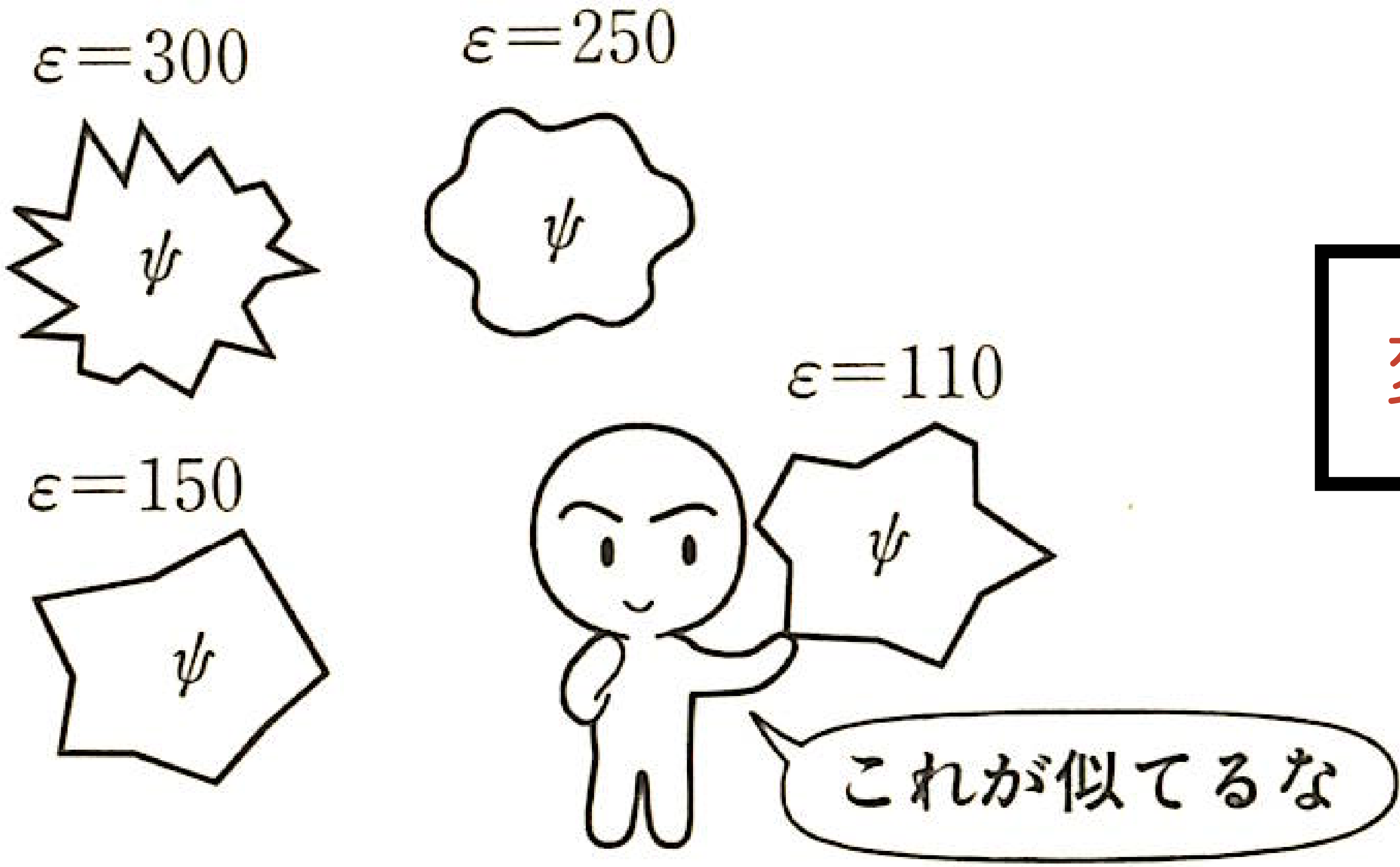
➡ エネルギーの値 ε ができるだけ小さくなるような波動関数 ψ を見付けることができれば，その ψ は真の波動関数 Ψ_0 の良い近似になっている！

Q）ある系のシュレディンガー方程式に対応する任意の波動関数のうち，真の波動関数に最も近いものはどれか？



変分原理を使うと

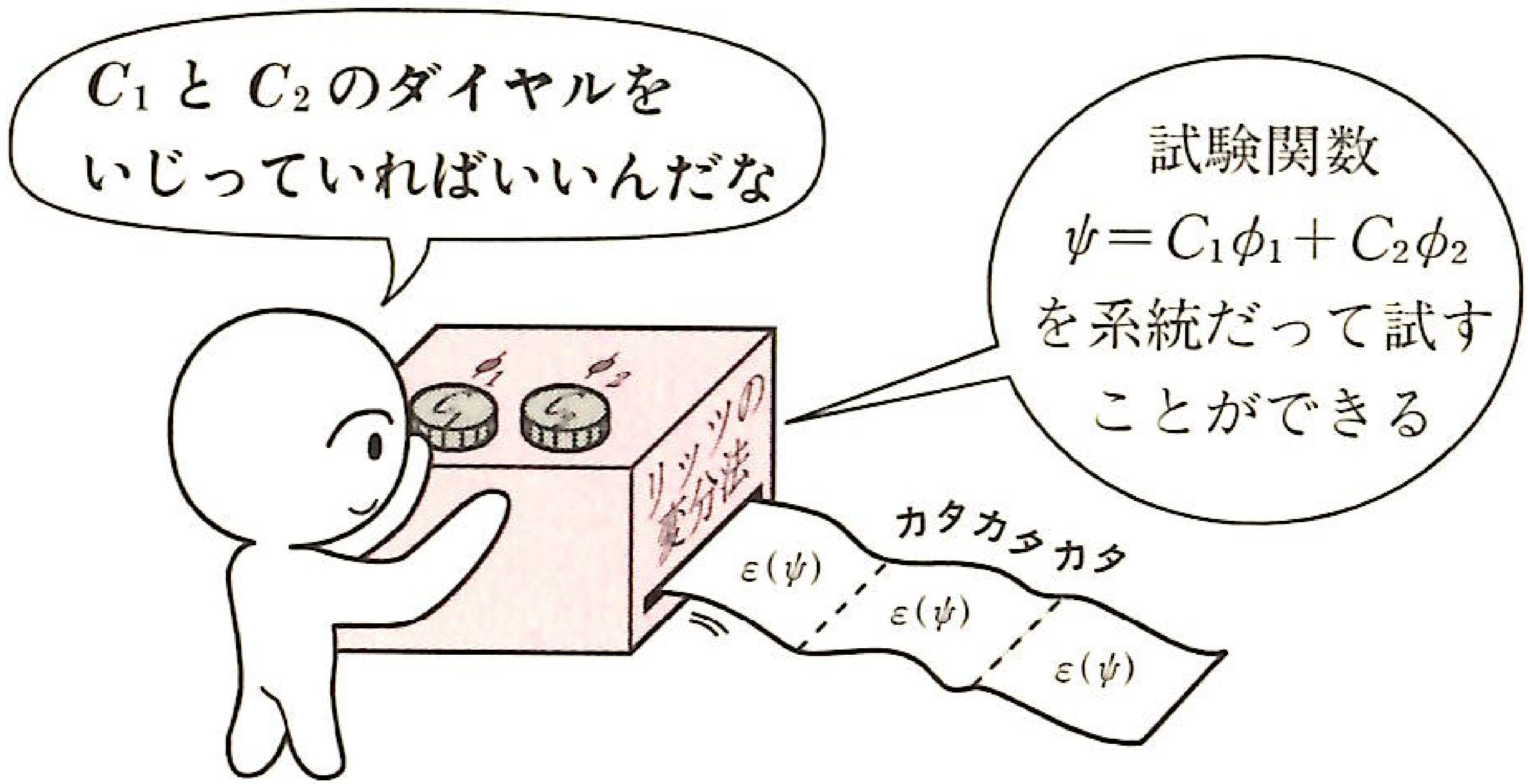
Q）ある系のシュレディンガー方程式に対応する
任意の波動関数のうち，真の波動関数に最も近い
ものはどれか？



変分原理を使うと

Q）私たちは何を探していたのか？

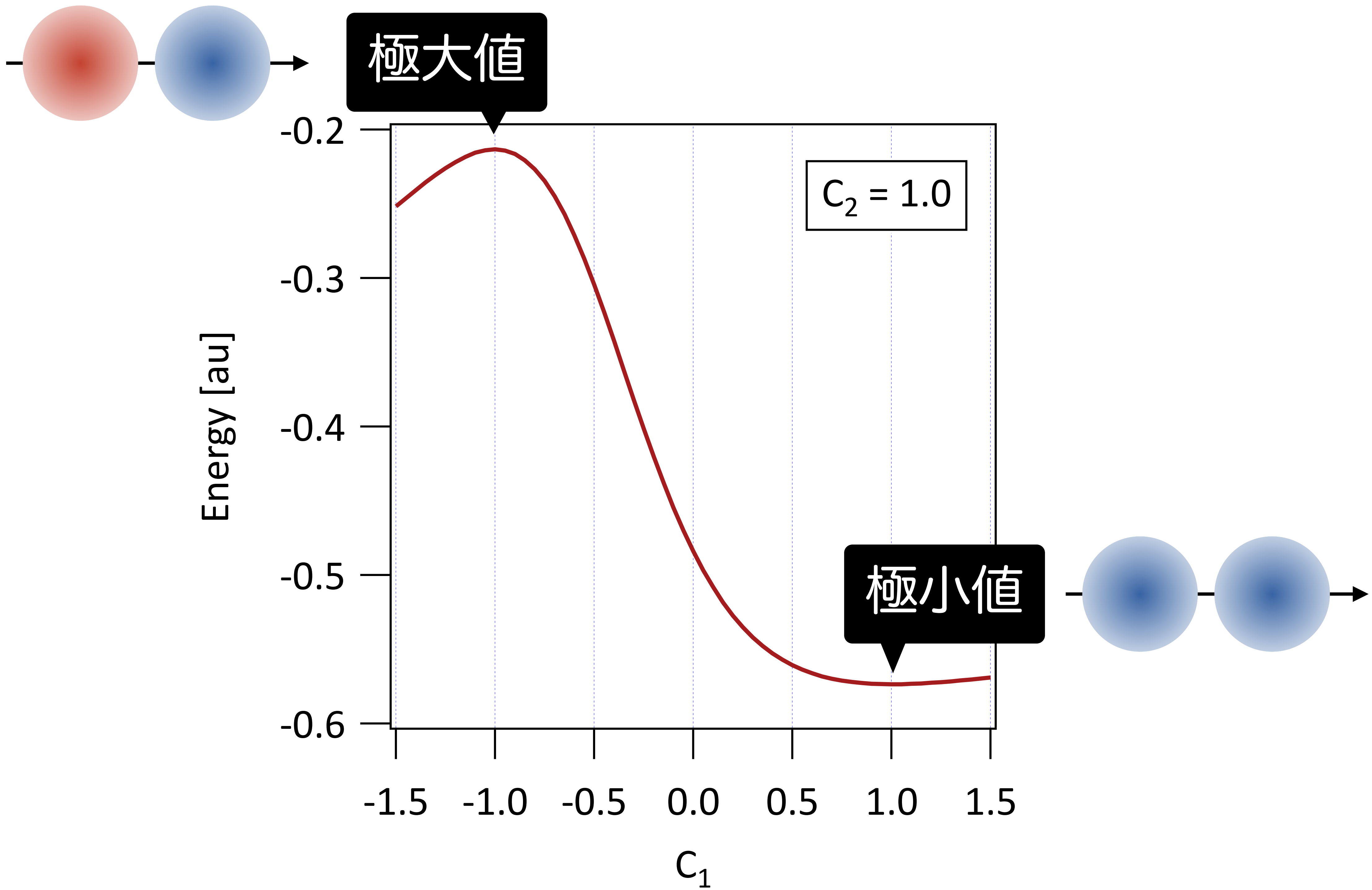
$$\psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2$$



➡ エネルギーの値 ε ができるだけ小さくなるような波動関数 ψ を見付けることができれば，その ψ は真の波動関数 Ψ_0 の良い近似になっている！

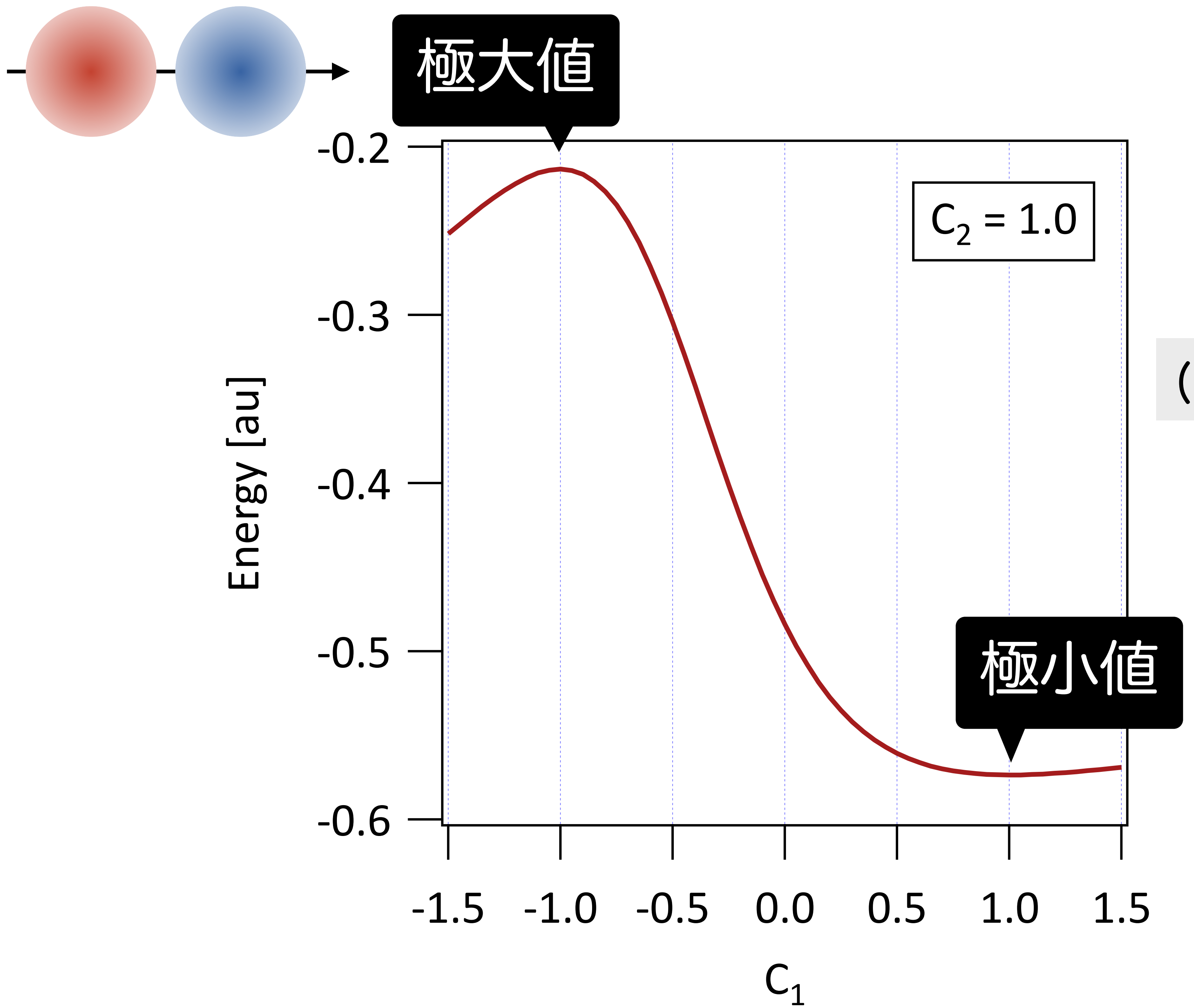
演習（2）のつづき

真の波動関数に最も近くなる係数は？

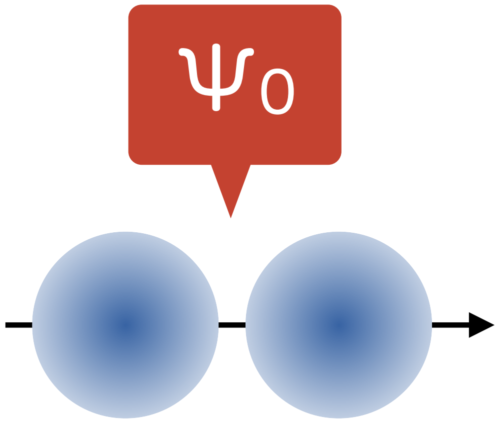


演習（2）【解答偏】

真の波動関数に最も近くなる係数は？



$(C_1, C_2) = (1.0, 1.0)$



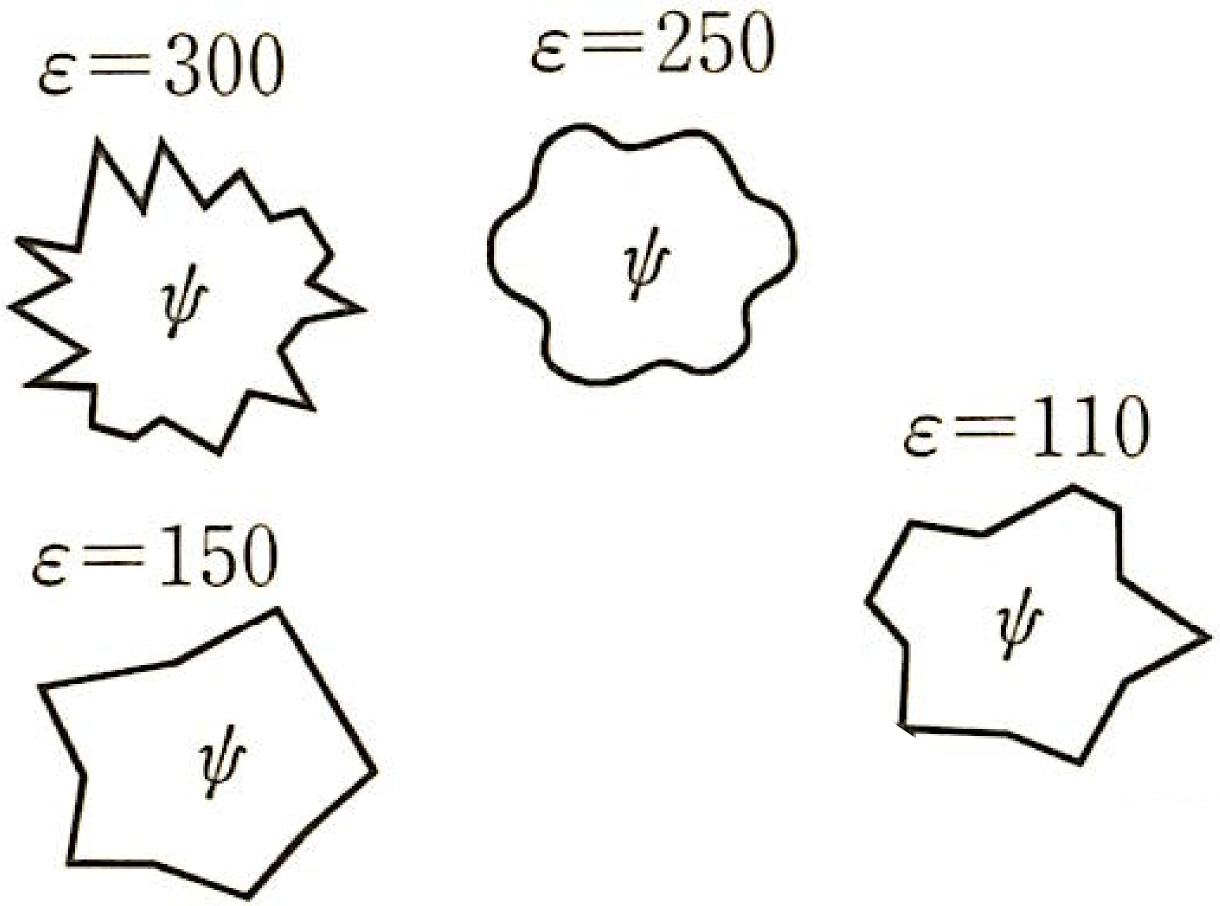
➡ 演（2）問2

復習：永年方程式・永年行列式

➡ 演習プリント（3）

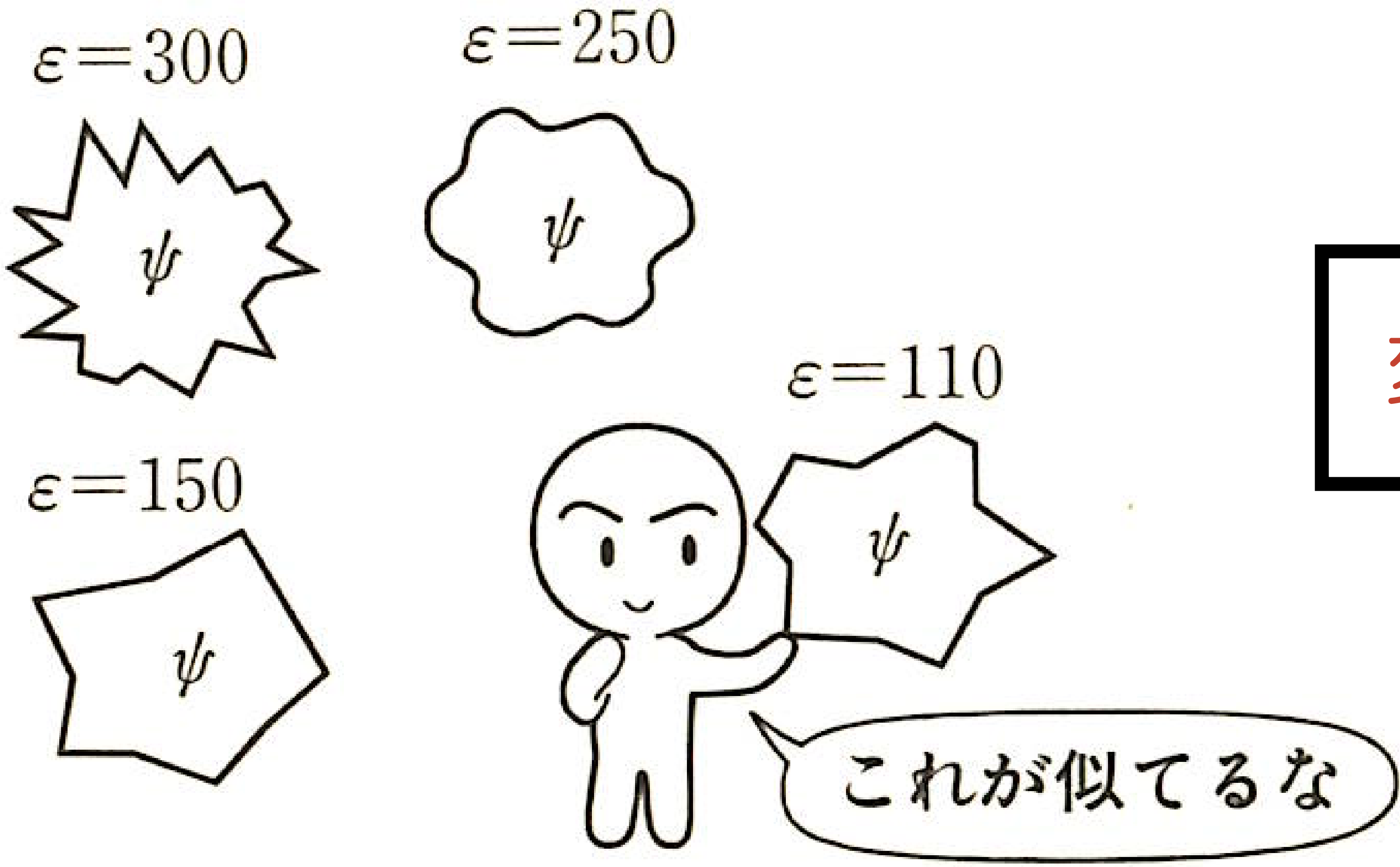
➡ 演習プリント（4）

Q）ある系のシュレディンガー方程式に対応する任意の波動関数のうち，真の波動関数に最も近いものはどれか？



変分原理を使うと

Q）ある系のシュレディンガー方程式に対応する任意の波動関数のうち，真の波動関数に最も近いものはどれか？

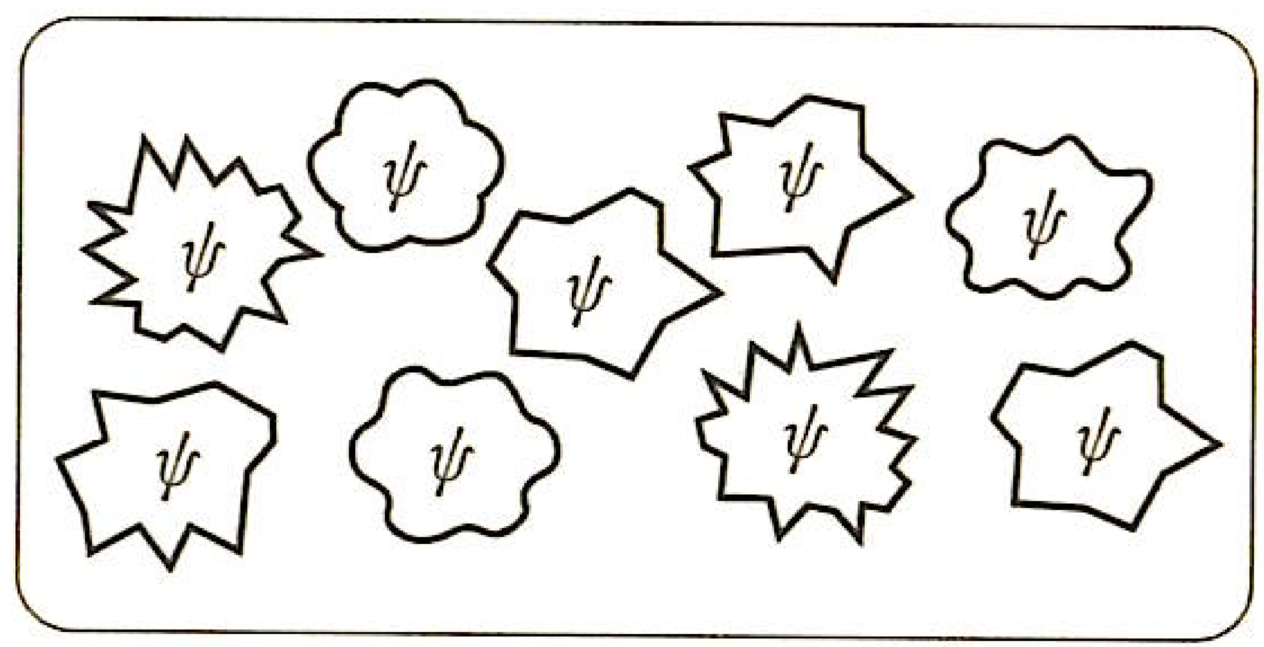


変分原理を使うと

Q） 真の波動関数を探すとき，C_1 や C_2 などの係数をでたらめに代入して ε を計算し，その値が小さいことをただ祈るばかりなのか？

A） そんな非効率的なことはしない！

➡ 効率的に最適な ψ を見付ける方法がある！！

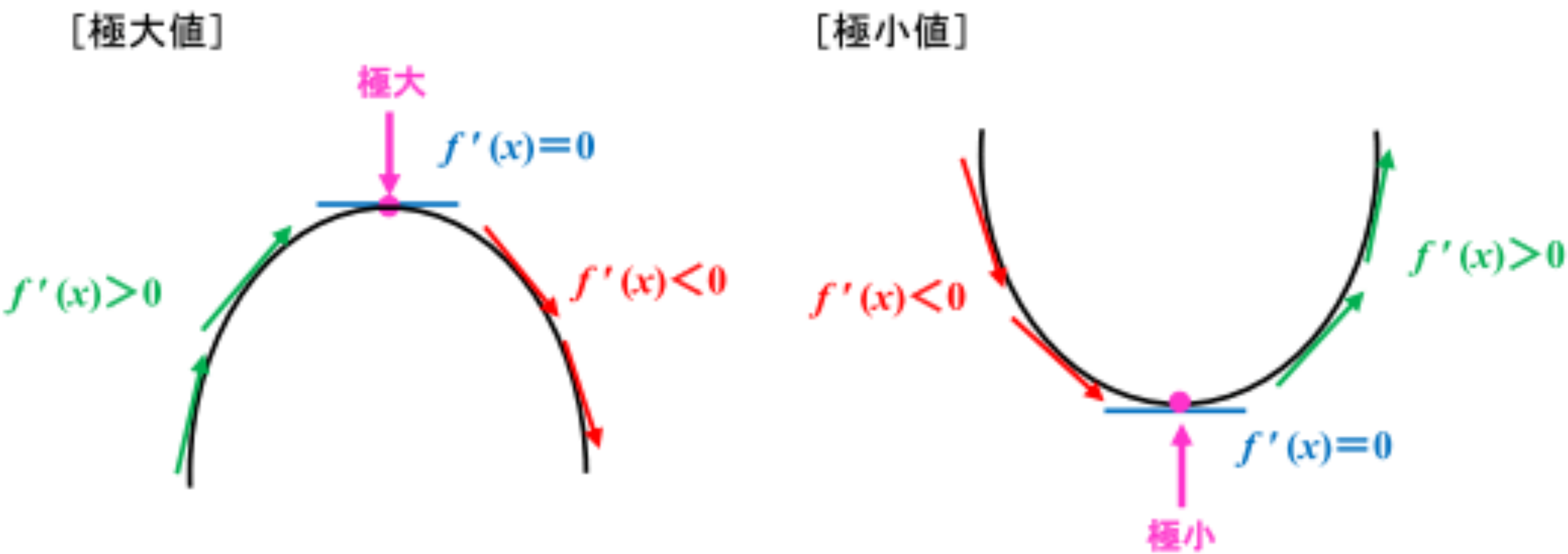


でたらめな試験関数 ψ

Q）真の波動関数を探すとき，C_1 や C_2 などの係数をでたらめに代入して ε を計算し，その値が小さいことをただ祈るばかりなのか？

A）そんな非効率的なことはしない！

➡ 効率的に最適な ψ を見付ける方法がある！！



エネルギーεは

$$\varepsilon = \frac{C_1^2 H_{11} + C_2^2 H_{22} + 2C_1C_2H_{12}}{C_1^2 + C_2^2 + 2C_1C_2S}$$

εがC_1とC_2を変えたときに極小値となる条件は

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial C_1} = 0, \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial C_2} = 0$$

エネルギーεの式を変形すると

$$\varepsilon \times \left(C_1^2 + C_2^2 + 2C_1C_2S\right)$$
$$= C_1^2 H_{11} + C_2^2 H_{22} + 2C_1C_2H_{12}$$

この式をC1およびC2で偏微分すると

$$\underbrace{\frac{\partial \varepsilon}{\partial C_1}}_{0}\left(C_1^2+C_2^2+2C_1C_2S\right)+\varepsilon\left(2C_1+2C_2S\right)=2C_1H_{11}+2C_2H_{12}$$

$$\underbrace{\frac{\partial \varepsilon}{\partial C_2}}_{0}\left(C_1^2+C_2^2+2C_1C_2S\right)+\varepsilon\left(2C_2+2C_1S\right)=2C_2H_{22}+2C_1H_{12}$$

極小値の条件から

$$\varepsilon\left(2C_1+2C_2S\right)=2C_1H_{11}+2C_2H_{12}$$

$$\varepsilon\left(2C_2+2C_1S\right)=2C_2H_{22}+2C_1H_{12}$$

整理すると

$$\begin{cases} C_1\left(H_{11}-\varepsilon\right)+C_2\left(H_{12}-\varepsilon S\right)=0 \\ C_1\left(H_{12}-\varepsilon S\right)+C_2\left(H_{22}-\varepsilon\right)=0 \end{cases}$$

この連立方程式を永年方程式とよぶ

Q）永年方程式の答えは $C_1 = 0$，$C_2 = 0$ でも良いか？

A）だめ。$\psi = 0$ となり，物理的に意味がない

永年方程式が物理的に意味がある解を持つための条件は行列式を用いて次のようにあらわすことができる

（➡ 線形代数を少し復習（or 勉強）してみよう）

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} - \varepsilon S \\ H_{12} - \varepsilon S & H_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

この行列式のことを永年行列式とよぶ。

この行列式から ε についての２次方程式を導き，それを解くと ε についての２つの解 ε_0 と ε_1 が得られる

$$\varepsilon_0 < \varepsilon_1$$

永年行列式から

$$\begin{vmatrix} H_{11}-\varepsilon & H_{12}-\varepsilon S \\ H_{12}-\varepsilon S & H_{22}-\varepsilon \end{vmatrix}$$

$$=\left(H_{11}-\varepsilon\right)\left(H_{22}-\varepsilon\right)-\left(H_{12}-\varepsilon S\right)^2$$

$$=\underbrace{\left(1-S^2\right)}_{a}\varepsilon^2\underbrace{-\left(H_{11}+H_{22}-2H_{12}S\right)}_{b}\varepsilon+\underbrace{H_{11}H_{22}-H_{12}^2}_{c}=0$$

２次方程式の解法を思い出すと

$$\varepsilon=\frac{-b\pm\sqrt{b^2-4ac}}{2a}$$

εについて２次方程式を解くと

$$\varepsilon = \frac{\left(H_{11} + H_{22} - 2H_{12}S\right) \pm \sqrt{\left(H_{11} + H_{22} - 2H_{12}S\right)^2 - 4\left(1 - S^2\right)\left(H_{11}H_{22} - H_{12}^2\right)}}{2\left(1 - S^2\right)}$$

ここで得られるεの２つの解がψのエネルギーである

演習（2）のつづき

➡ 演（2）問3

$$\varepsilon = \frac{\left(H_{11} + H_{22} - 2H_{12}S\right) \pm \sqrt{\left(H_{11} + H_{22} - 2H_{12}S\right)^2 - 4\left(1 - S^2\right)\left(H_{11}H_{22} - H_{12}^2\right)}}{2\left(1 - S^2\right)}$$

この式を解いて得られるエネルギーの値を求めよ。

復習：変分原理（2）

演習（2）【解答偏】

$$\varepsilon = \frac{\left(H_{11}+H_{22}-2H_{12}S\right) \pm \sqrt{\left(H_{11}+H_{22}-2H_{12}S\right)^2 - 4\left(1-S^2\right)\left(H_{11}H_{22}-H_{12}^2\right)}}{2\left(1-S^2\right)}$$

この式を解いて得られるエネルギーの値を求めよ。

ε_0 = -0.574

ε_1 = -0.213

➡ 演（2）問3

適当な C_1 と C_2 で計算した結果を思い出すと…

演習（2）【解答編】

$$\varepsilon = \frac{\left(H_{11} + H_{22} - 2H_{12}S\right) \pm \sqrt{\left(H_{11} + H_{22} - 2H_{12}S\right)^2 - 4\left(1 - S^2\right)\left(H_{11}H_{22} - H_{12}^2\right)}}{2\left(1 - S^2\right)}$$

この式を解いて得られるエネルギーの値を求めよ。

ε_0 = -0.574

ε_1 = -0.213

C_1	C_2	ε
-1.0	1.0	**-0.213**
-0.5	1.0	-0.304
0.5	1.0	-0.561
1.0	1.0	**-0.574**

演習（2）【解答編】

適当な C_1 と C_2 で計算した結果を思い出すと…