量子化学１：第８回

■ 後半（第８回〜第１３回）のスケジュール

8	分子軌道と変分原理
9	永年方程式・水素分子イオン
10	結合次数
11	異核２原子分子
12	共役分子系
13	期末テスト

■ 成績評価について

この科目の後半部分（第８〜１３回）の成績は、
前半（第１〜７回）と同様に、
manaba で毎回実施する「小テスト」と
第１３回に実施する「期末テスト」に
基づいて評価します

小テストは、期限内（授業から１週間以内）に
忘れずに実施・提出してください！

分子軌道とは？

復習：水素原子の量子力学

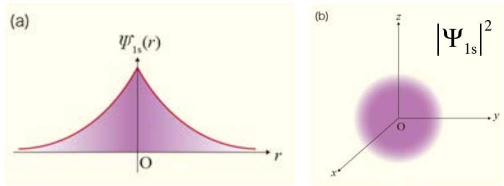
水素原子のシュレディンガー方程式を解くことで，電子の 波動関数 ψ と エネルギー E が求まる

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V\right]}_{\mathbf{H}\ \text{ハミルトニアン}}\psi = \underbrace{E}_{\text{エネルギー}}\overbrace{\psi}^{\text{波動関数}}$$

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）水素原子の 1s 原子軌道 Ψ_{1s} の形は？
A）

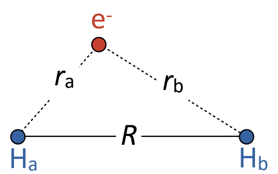
$$\Psi_{1s}(r)=\sqrt{\frac{1}{\pi}}\exp(-r)$$



波動関数　　存在確率密度

１．原子はなぜ分子を形成するのか？

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？

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

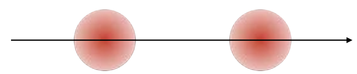
H_2^+ を表す波動関数 Ψ を水素原子の 1s 軌道 ϕ の線形結合（足し引き）で作ってみる ➡ 分子軌道

$$\overbrace{\Psi_\pm}^{\text{分子軌道}} = C_\pm\left(\phi_a \pm \phi_b\right)$$

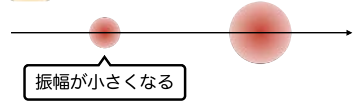
$$\boxed{\phi_{a,b}=\sqrt{\frac{1}{\pi}}\exp\left(-r_{a,b}\right)}$$

水素原子の1s軌道関数

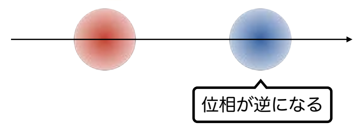
例）Ψ ＝ 1.0 ϕ_1 ＋ 1.0 ϕ_2



例）Ψ ＝ 0.5 ϕ_1 ＋ 1.0 ϕ_2



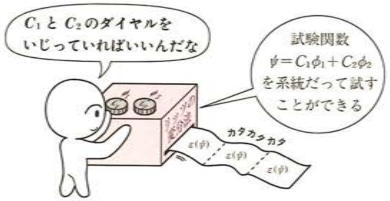
例）Ψ ＝ 1.0 ϕ_1 − 1.0 ϕ_2



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

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

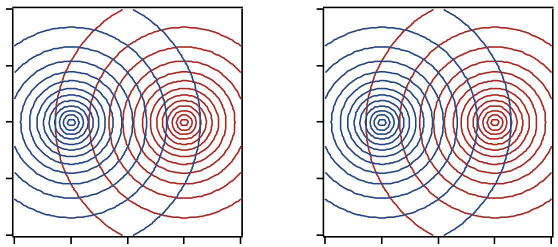
２つの係数の値を変えると波動関数 Ψ が変わる



10

水素分子イオン H_2^+ の分子軌道 $\Psi_\pm$ を図示すると…

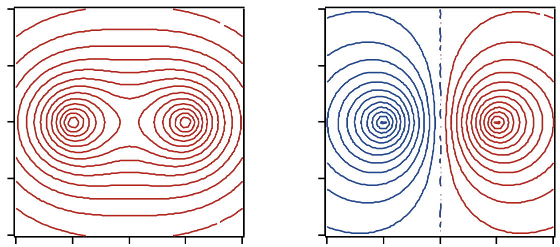
ϕ_a, ϕ_b　　ϕ_a, ϕ_b



11

水素分子イオン H_2^+ の分子軌道 $\Psi_\pm$ を図示すると…

$\Psi_+ = C_+(\phi_a + \phi_b)$　　$\Psi_- = C_-(\phi_a - \phi_b)$

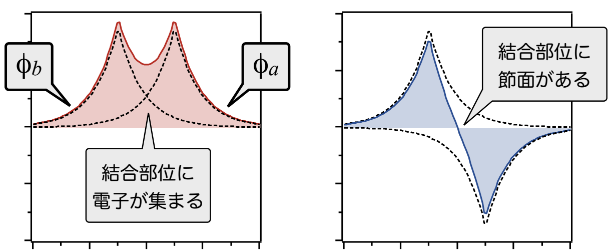


結合性軌道　　反結合性軌道

12

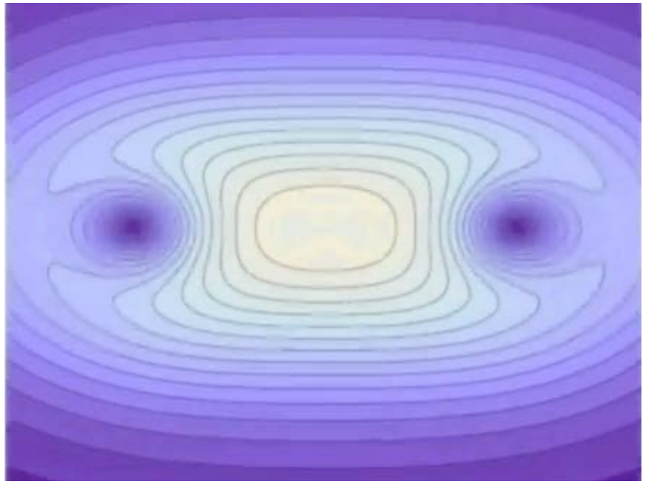
水素分子イオン H_2^+ の分子軌道 $\Psi_\pm$ を図示すると…

$\Psi_+ = C_+(\phi_a + \phi_b)$　　$\Psi_- = C_-(\phi_a - \phi_b)$

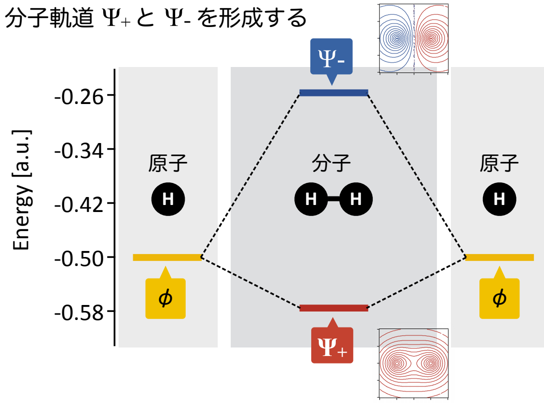


結合性軌道　　反結合性軌道

13

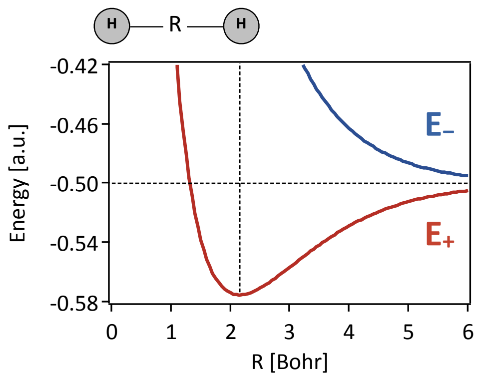


1s 軌道 ϕ を持った２個の原子が相互作用することで
分子軌道 Ψ_+ と Ψ_- を形成する



15

水素分子イオン H_2^+ のエネルギーと原子間距離の関係



16

Q）シュレディンガーの方程式を解くことで原子や分子
の性質が全て分かるか？

A）

17

Q）水素原子以外のシュレディンガー方程式は難しそう
だけど，がんばれば解けるよね？

A）

18

Q）それでもあきらめずに シュレディンガー方程式 を
解くための最も一般的な方法は？

A）

分子のシュレディンガー方程式を解く

■ 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

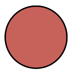
$$\psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2$$

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

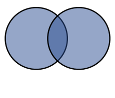
$$\varepsilon = \frac{\int \psi^* H \psi \, \mathrm{d}\tau}{\int \psi^* \psi \, \mathrm{d}\tau}$$

線形結合で表した分子軌道ψを代入すると

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



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



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

$$= C_1^2 + C_2^2 + 2C_1C_2S_{12}$$

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

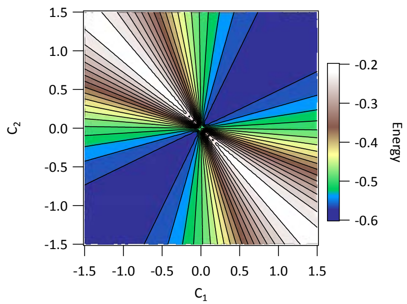
$$H_{nm} = \int \phi_n^* H \phi_m \, \mathrm{d}\tau$$

という新しい記号を用いると

$$\int \psi^* H \psi \, \mathrm{d}\tau = C_1^2 H_{11} + C_2^2 H_{22} + 2C_1C_2H_{12}$$

以上から，エネルギーεは

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



演習（１）

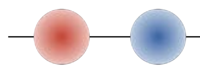
$$\varepsilon = \frac{C_1^2 H_{11} + C_2^2 H_{22} + 2C_1C_2H_{12}}{C_1^2 + C_2^2 + 2C_1C_2S}$$

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	

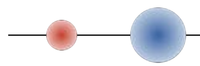
変分原理を使おう

1）Ψ ＝ －1.0 ϕ_1 ＋ 1.0 ϕ_2



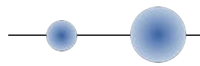
ε = -0.213

2）Ψ ＝ －0.5 ϕ_1 ＋ 1.0 ϕ_2



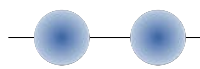
ε = -0.304

3）Ψ ＝ 0.5 ϕ_1 ＋ 1.0 ϕ_2



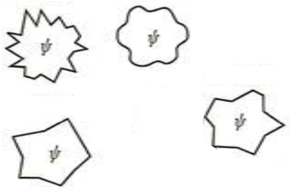
ε = -0.561

4）Ψ ＝ 1.0 ϕ_1 ＋ 1.0 ϕ_2

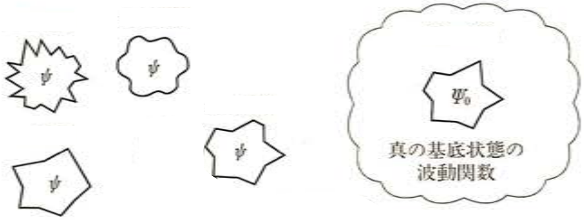


ε = -0.574

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

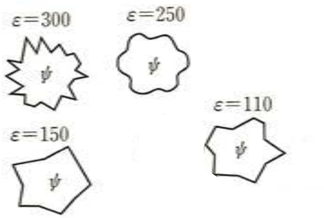
■ 変分原理

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

$$\varepsilon \geq E_0$$

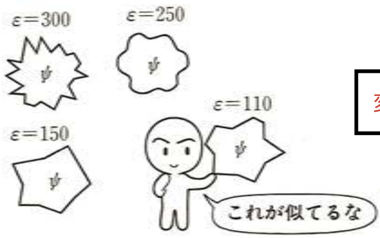
➡ エネルギーの値 ε ができるだけ小さくなるような波動関数 ψ を見付けることができれば，その ψ は真の波動関数 Ψ_0 の良い近似になっている！

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

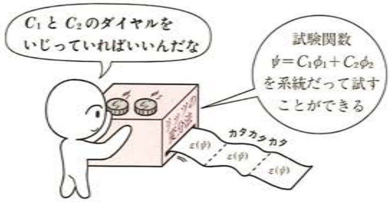
Q）ある系のシュレディンガー方程式に対応する
任意の波動関数のうち，真の波動関数に最も近い
ものはどれか？



変分原理を使うと

Q）私たちは何を探していたのか？

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



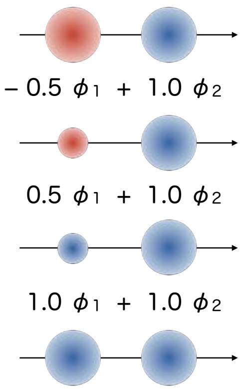
➡ エネルギーの値 ε ができるだけ小さくなるような波動関数 ψ を見付けることができれば，その ψ は真の波動関数 Ψ_0 の良い近似になっている！

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）$\Psi = 1.0\ \phi_1 + 1.0\ \phi_2$ $\varepsilon = -0.574$

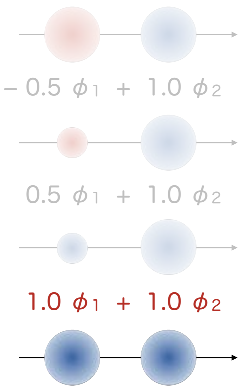


1）$\Psi = -1.0\ \phi_1 + 1.0\ \phi_2$ $\varepsilon = -0.213$

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）$\Psi = 1.0\ \phi_1 + 1.0\ \phi_2$ $\varepsilon = -0.574$



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！！