量子化学１：第９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
10	水素分子の波動関数・結合次数
11	異核２原子分子
12	共役分子系
13	期末テスト

変分原理（前回の復習）

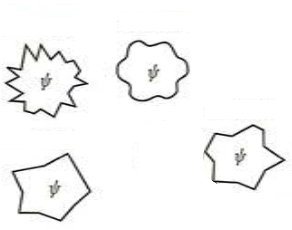
■ 変分原理

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

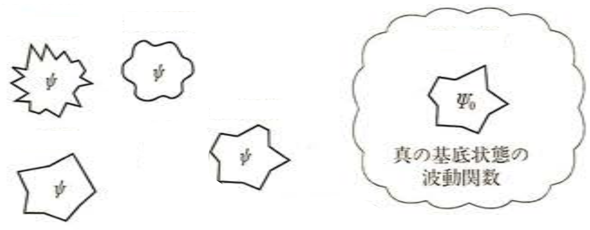
$$\varepsilon \geq E_0$$

➡ 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？



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？

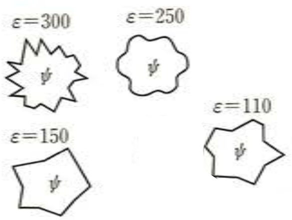


ということは，できない

↓

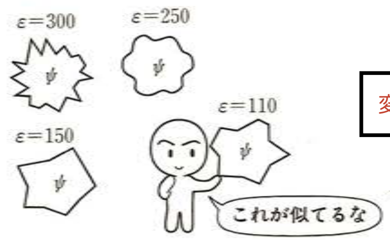
真の波動関数の姿は分からないから

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？

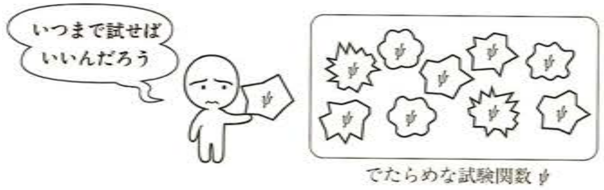


変分原理を使うと

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！

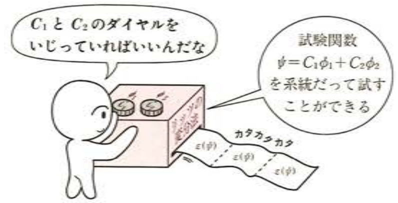
➡ 効率的に最適な ψ を見付ける方法がある！！



例）一般的な２原子分子について，分子軌道 Ψ を ２つの原子軌道 ϕ_1 と ϕ_2 の線形結合であらわすと

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

２つの係数 C_1 と C_2 の値を変えるとΨが変化するので，エネルギー ε の値が極小となるように調整する



永年方程式・水素分子

■ 水素分子イオンの分子軌道

Q）変分原理の具体的な応用例は？

A）様々な分子の波動関数やエネルギー準位を明らかにすることができる

最も簡単な例：水素分子 H_2

Q）水素分子のシュレディンガー方程式を解いて嬉しいことは何？

A）原子同士が結びついて分子を形成するときのしくみが理解できるようになる！

演習（2）

水素分子 H_2 のシュレディンガー方程式を変分法で解け。

H_2 を表す波動関数 Ψ を水素原子の1s軌道 ϕ の重ね合わせ（線形結合）で作ってみる ➡ 分子軌道

分子軌道　展開係数

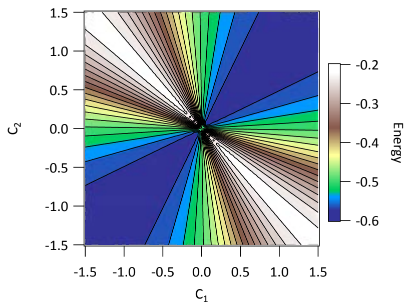
$$\Psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2$$

$$\phi_{1,2} = \sqrt{\frac{1}{\pi}}\exp\left(-r_{1,2}\right)$$

水素原子の1s軌道関数

一般的な２原子分子について，エネルギー ε は

$$\varepsilon = \frac{C_1^2H_{11} + C_2^2H_{22} + 2C_1C_2H_{12}}{C_1^2 + C_2^2 + 2C_1C_2S_{12}}$$



■ 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

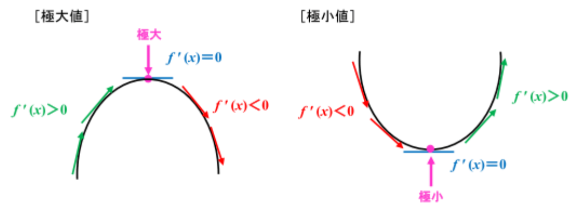
$$\varepsilon \geq E_0$$

➡ 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！

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

ε がC_1とC_2を変えたときに極小値となる条件は

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



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

変形すると

$$\varepsilon \times \left(C_1^2 + C_2^2 + 2C_1C_2S\right)$$
$$= C_1^2 H_{11} + C_2^2 H_{22} + 2C_1C_2H_{12} \quad \cdots ①$$

この式 ① を C_1 と C_2 に関して偏微分すると

$$\underbrace{\frac{\partial \varepsilon}{\partial C_1}}_{0}\left(C_1^2 + C_2^2 + 2C_1C_2S_{12}\right) + \varepsilon\left(2C_1 + 2C_2S_{12}\right) = 2C_1H_{11} + 2C_2H_{12}$$

$$\underbrace{\frac{\partial \varepsilon}{\partial C_2}}_{0}\left(C_1^2 + C_2^2 + 2C_1C_2S_{12}\right) + \varepsilon\left(2C_2 + 2C_1S_{12}\right) = 2C_2H_{22} + 2C_1H_{12}$$

極小値の条件から

$$\varepsilon\left(2C_1 + 2C_2S_{12}\right) = 2C_1H_{11} + 2C_2H_{12}$$

$$\varepsilon\left(2C_2 + 2C_1S_{12}\right) = 2C_2H_{22} + 2C_1H_{12}$$

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

$$\varepsilon_0 < \varepsilon_1$$

Q）ところで，なぜ「永年」方程式と呼ぶのか？

A）そもそも，長期（永年）にわたって安定に運動する天体を解析するために使われていた方法だから

補足

■ 永年方程式の解が永年行列式から得られる理由

永年方程式

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

の２つの式を次のように変形すると

$$C_1 \frac{H_{11} - \varepsilon}{H_{12} - \varepsilon S_{12}} + C_2 = 0$$

$$C_1 \frac{H_{12} - \varepsilon S_{12}}{H_{22} - \varepsilon} + C_2 = 0$$

２つの式の差分を取り，C_1 について整理すると

$$C_1\left(\frac{H_{11} - \varepsilon}{H_{12} - \varepsilon S_{12}} - \frac{H_{12} - \varepsilon S_{12}}{H_{22} - \varepsilon}\right) = 0$$

同様に

$$C_2\left(\frac{H_{12} - \varepsilon S_{12}}{H_{11} - \varepsilon} - \frac{H_{22} - \varepsilon}{H_{12} - \varepsilon S_{12}}\right) = 0$$

C_1 と C_2 がゼロではないとすると

$$\frac{H_{11} - \varepsilon}{H_{12} - \varepsilon S_{12}} = \frac{H_{12} - \varepsilon S_{12}}{H_{22} - \varepsilon}, \quad \frac{H_{12} - \varepsilon S_{12}}{H_{11} - \varepsilon} = \frac{H_{22} - \varepsilon}{H_{12} - \varepsilon S_{12}}$$

$$\therefore \left(H_{11} - \varepsilon\right)\left(H_{22} - \varepsilon\right) = \left(H_{12} - \varepsilon S_{12}\right)\left(H_{12} - \varepsilon S_{12}\right)$$

行列式の性質

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = ad - bc$$

を使って整理すると

$$\left(H_{11} - \varepsilon\right)\left(H_{22} - \varepsilon\right) - \left(H_{12} - \varepsilon S_{12}\right)\left(H_{12} - \varepsilon S_{12}\right) = 0$$

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

したがって，この行列式を解けば，永年方程式について物理的に意味のある解 ε を求めることができる

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

$$\varepsilon_0 < \varepsilon_1$$

ここで，物理的な本質に集中するために，本当だったら面倒な積分に苦しむことになる S_{nm}, H_{nm} を次のように置き換えてしまう（以降，積分の計算は気にしない）

$$\int \phi_n^* \phi_m \, d\tau = S_{nm} = \begin{cases} 1 & (n=m) \\ S & (n \neq m) \end{cases}$$

$$\int \phi_n^* H \phi_m \, d\tau = H_{nm} = \begin{cases} \alpha & (n=m) \\ \beta & (n \neq m) \end{cases}$$

先ほどの永年方程式を α，β，S を使って書き直すと

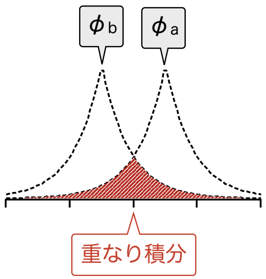
$$\begin{cases} C_1(H_{11}-E)+C_2(H_{12}-ES_{12})=0 \\ C_1(H_{12}-ES_{12})+C_2(H_{22}-E)=0 \end{cases}$$

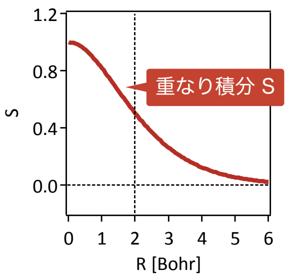
$$\Downarrow$$

$$\begin{cases} C_1(\alpha-E)+C_2(\beta-ES)=0 \\ C_1(\beta-ES)+C_2(\alpha-E)=0 \end{cases}$$

α をクーロン積分，β を共鳴積分，S を重なり積分と呼び，原子間距離 R に応じて変化する

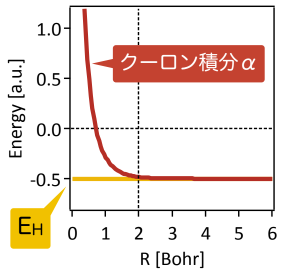
重なり積分 S は基底関数 ϕ_a と ϕ_b が重なった部分を積分したものである

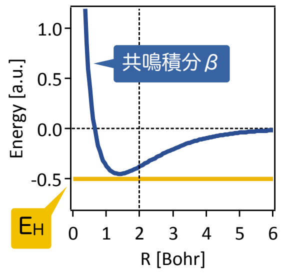




クーロン積分 α と共鳴積分 β を図示すると…

※ E_H: 水素原子のエネルギー（–13.6 eV = –0.5 a.u.）





永年方程式が物理的に意味のある解を持つためには下記の永年行列式を満たす必要がある

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta-ES \\ \beta-ES & \alpha-E \end{vmatrix} = 0$$

これを解くと

$$\underbrace{(\alpha-E)^2}_{X} - \underbrace{(\beta-ES)^2}_{Y} = 0$$

$$\left[\underbrace{(\alpha-E)}_{X}+\underbrace{(\beta-ES)}_{Y}\right]\left[\underbrace{(\alpha-E)}_{X}-\underbrace{(\beta-ES)}_{Y}\right]=0$$

$$[(1+S)E-(\alpha+\beta)][(1-S)E-(\alpha-\beta)]=0$$

$$\left[E-\frac{\alpha+\beta}{1+S}\right]\left[E-\frac{\alpha-\beta}{1-S}\right]=0$$

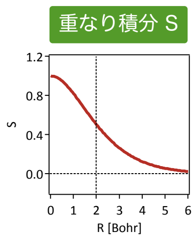
したがってエネルギー ε について２つの値 E_0 と E_1 が得られる。$E_0 < E_1$ とすると，$\beta < 0$ なので

$$E_0 = \frac{\alpha+\beta}{1+S}, \quad E_1 = \frac{\alpha-\beta}{1-S}$$

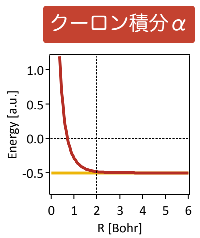
E_0 は基底状態 Ψ_0 に対するエネルギー，E_1 は励起状態 Ψ_1 に対するエネルギーを表す

演習（3）

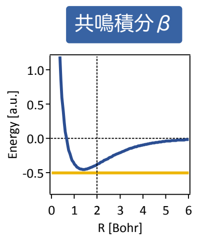
R = 2.0 Bohr のとき，H_2 の基底状態 Ψ_0 と励起状態 Ψ_1 に対するエネルギー E_0 と E_1 を求めよ。



S = 0.5026



α = –0.4840 a.u.



β = –0.3785 a.u.

演習の解答

$$E_0 = \frac{\alpha+\beta}{1+S} = \frac{(-0.4840)+(-0.3785)}{1.0+(0.5026)} = -0.5740 \text{ a.u.}$$

$$E_1 = \frac{\alpha-\beta}{1-S} = \frac{(-0.4840)-(-0.3785)}{1.0-(0.5026)} = -0.2121 \text{ a.u.}$$

同様に，原子間距離 R を変化させながらエネルギー E
の変化を計算すると

R	α	β	S	E_0	E_1
2.0	-0.484	-0.378	0.503		
4.0	-0.500	-0.094	0.124		
6.0	-0.500	-0.016	0.023		
8.0	-0.500	-0.002	0.004		

原子間距離 R を徐々に変化させながら水素分子
のエネルギー E_0 と E_1 を求めて図示すると