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

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

波動関数

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

エネルギー

ハミルトニアン

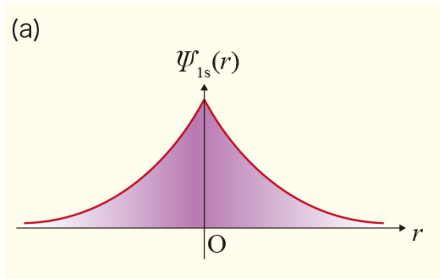
Q）ハミルトニアンとは？

A）系を構成する要素の運動と相互作用を記述したもの

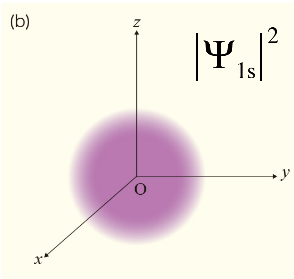
Q）水素原子の 1s 原子軌道 Ψ_{1s} の形は？

A）

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



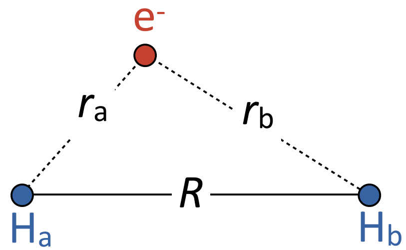
波動関数



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

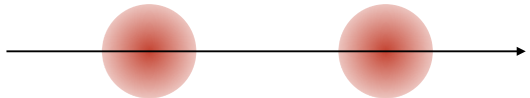
分子軌道

$$\Psi_{\pm} = C_{\pm}(\phi_a \pm \phi_b)$$

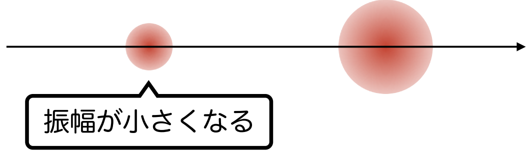
$$\phi_{a,b} = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \exp(-r_{a,b})$$

水素原子の1s軌道関数

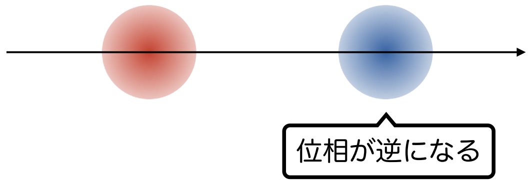
例）Ψ ＝ 1.0 ϕ_1 ＋ 1.0 ϕ_2



例）Ψ ＝ 0.5 ϕ_1 ＋ 1.0 ϕ_2



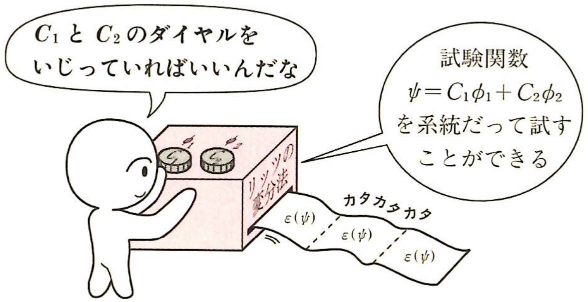
例）Ψ ＝ 1.0 ϕ_1 − 1.0 ϕ_2



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

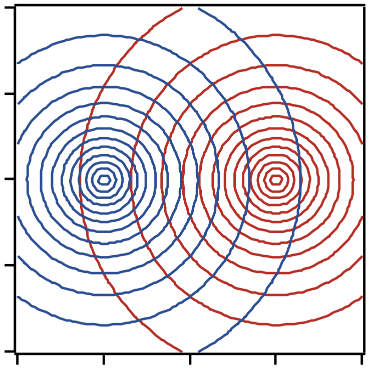
$$\Psi_{\pm} = C_a\phi_a \pm C_b\phi_b$$

２つの係数の値を変えると波動関数 Ψ が変わる

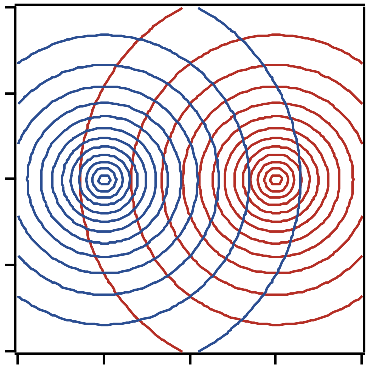


水素分子H_2 の分子軌道 $\Psi_{\pm}$ を図示すると…

ϕ_a, ϕ_b

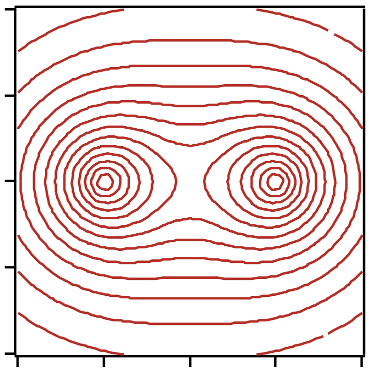


ϕ_a, ϕ_b



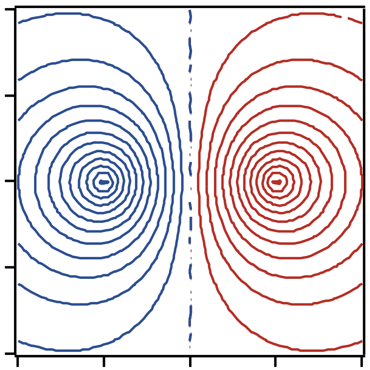
水素分子 H_2 の分子軌道 $\Psi_{\pm}$ を図示すると…

$$\Psi_{+} = C_{+}(\phi_a + \phi_b)$$



結合性軌道

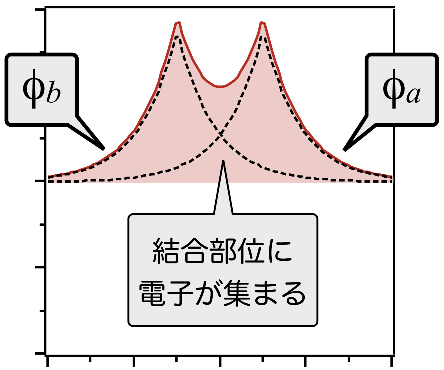
$$\Psi_{-} = C_{-}(\phi_a - \phi_b)$$



反結合性軌道

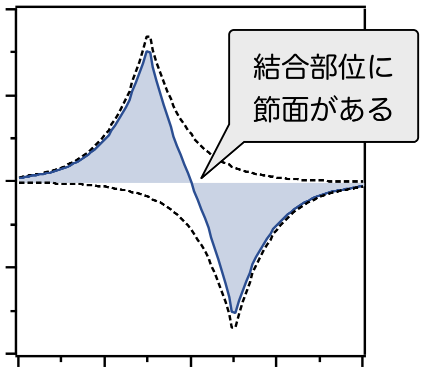
水素分子 H_2 の分子軌道 $\Psi_{\pm}$ を図示すると…

$$\Psi_{+} = C_{+}(\phi_a + \phi_b)$$



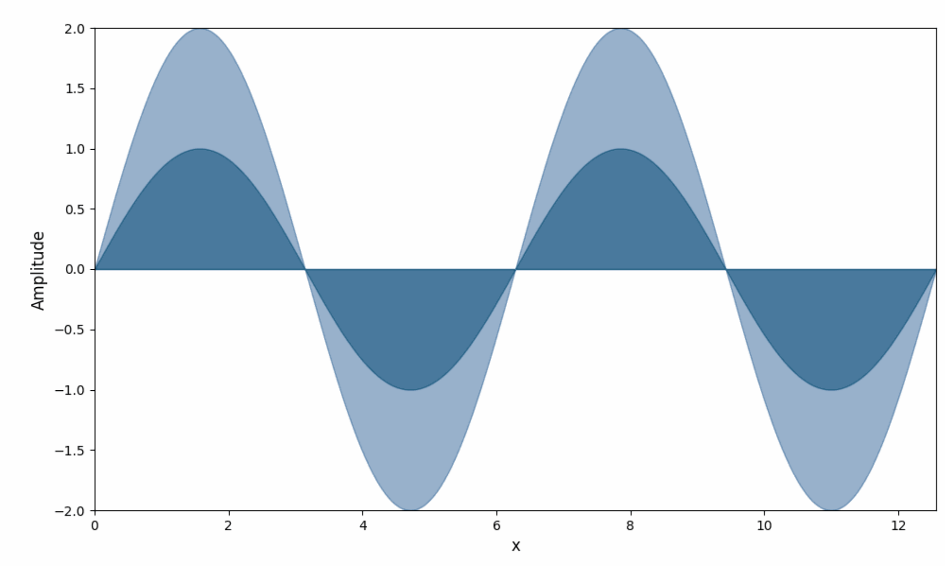
結合性軌道

$$\Psi_{-} = C_{-}(\phi_a - \phi_b)$$

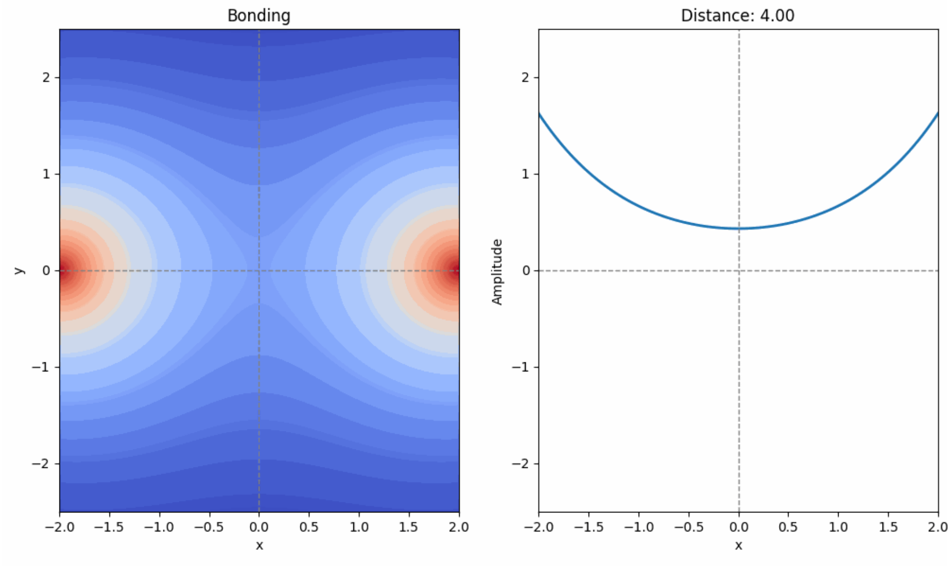


反結合性軌道

🌊2つの 波 が重なって、強めあう・弱めあう



🌀2つの 軌道 が重なって、強めあう・弱めあう



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）分かる！ただし，解ければね…

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）解けない！厳密に解けるのは He^+ とH_2^+ だけ

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）変分原理を使おう！

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

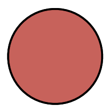
$$\psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2$$

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

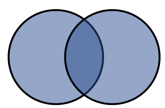
$$\varepsilon = \frac{\int \psi^* H \psi \, \mathrm{d}\tau}{\int \psi^* \psi \, \mathrm{d}\tau}$$

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

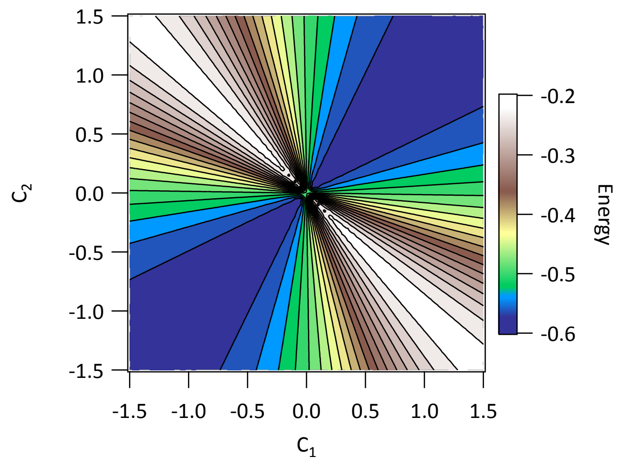
$$H_{nm} = \int \phi_n^* H \phi_m \, \mathrm{d}\tau$$

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

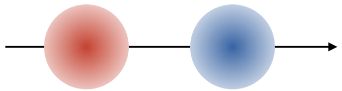
演習（1）【解答編】

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

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。

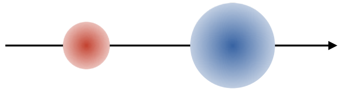
C_1	C_2	ε
-1.0	1.0	**-0.213**
-0.5	1.0	**-0.304**
0.5	1.0	**-0.561**
1.0	1.0	**-0.574**

1）$\Psi = -1.0\,\phi_1 + 1.0\,\phi_2$



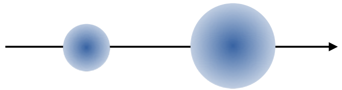
ε = -0.213

2）$\Psi = -0.5\,\phi_1 + 1.0\,\phi_2$



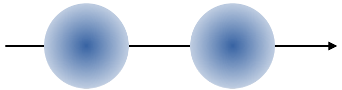
ε = -0.304

3）$\Psi = 0.5\,\phi_1 + 1.0\,\phi_2$



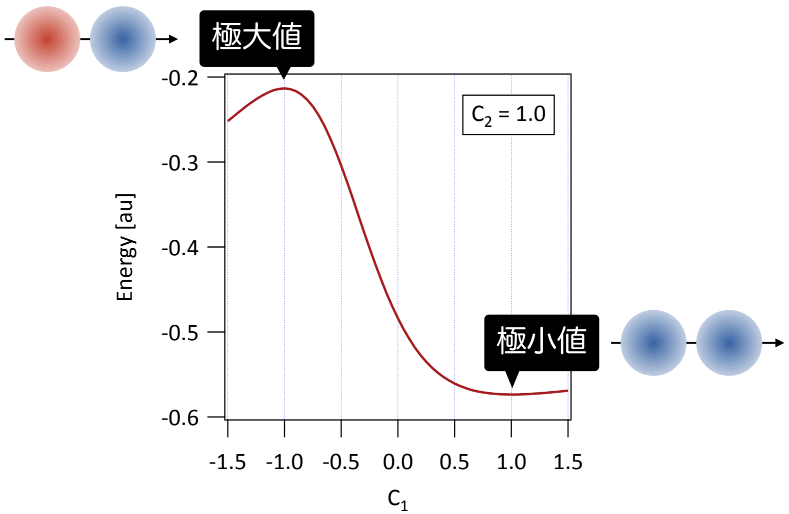
ε = -0.561

4）$\Psi = 1.0\,\phi_1 + 1.0\,\phi_2$

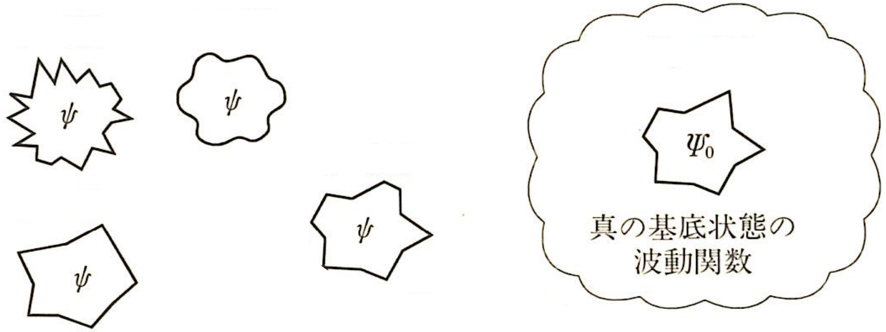


ε = -0.574

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



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

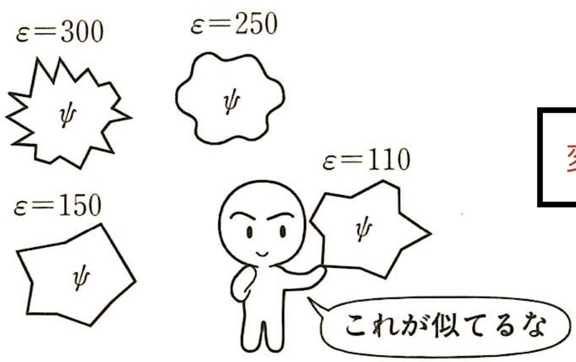
■ 変分原理

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！

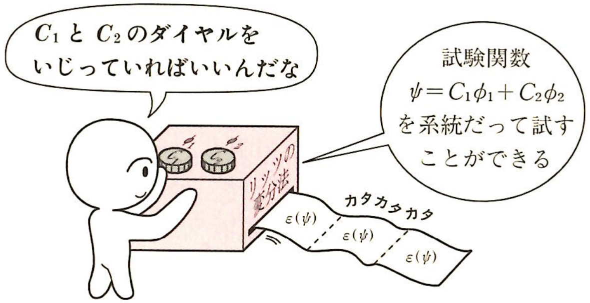
Q）ある系のシュレディンガー方程式に対応する
任意の波動関数のうち，真の波動関数に最も近いものはどれか？



変分原理を使うと

Q）私たちは何を探していたのか？

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



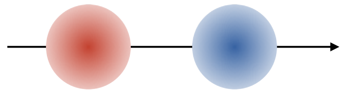
➡ エネルギーの値 ε ができるだけ小さくなるような波動関数 ψ を見付けることができれば，その ψ は真の波動関数 Ψ_0 の良い近似になっている！

演習（1）のつづき

４つの係数の組のうち，真の波動関数に最も近いものはどの係数だと推測できるか？

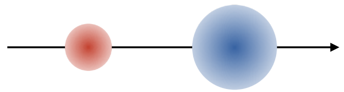
C_1	C_2	ε
-1.0	1.0	**-0.213**
-0.5	1.0	**-0.304**
0.5	1.0	**-0.561**
1.0	1.0	**-0.574**

1）$\Psi = -1.0\ \phi_1 + 1.0\ \phi_2$



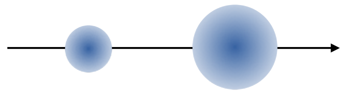
$\varepsilon = -0.213$

2）$\Psi = -0.5\ \phi_1 + 1.0\ \phi_2$



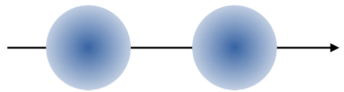
$\varepsilon = -0.304$

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）$\Psi = -1.0\ \phi_1 + 1.0\ \phi_2$

$\varepsilon = -0.213$

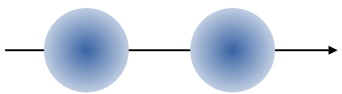
2）$\Psi = -0.5\ \phi_1 + 1.0\ \phi_2$

$\varepsilon = -0.304$

3）$\Psi = 0.5\ \phi_1 + 1.0\ \phi_2$

$\varepsilon = -0.561$

4）$\Psi = 1.0\ \phi_1 + 1.0\ \phi_2$

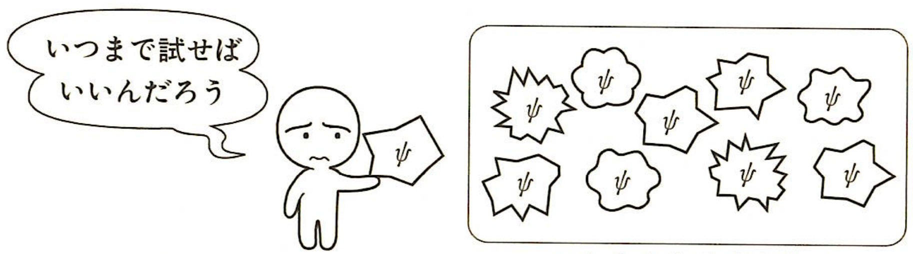


$\varepsilon = -0.574$

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！！



でたらめな試験関数 ψ