

# 基礎量子化学

2010年4月～8月

5月21日 第7回

## 11章 分子構造

### 原子価結合法

#### 11・1 等核二原子分子

#### 11・2 多原子分子

### 分子軌道法

#### 11・3 水素分子イオン

#### 11・4 等核二原子分子

担当教員:

福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻准教授

前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi

教科書:

アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

10章 原子構造と原子スペクトル

11章 分子構造

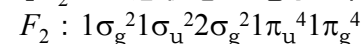
1

5月14日

(1) 自習問題11・4

$F_2$ と $F_2^+$ のどちらの方が解離エネルギーが大きいと予想されるか.

[ヒント] $F_2$ の基底状態の電子配置は次の通りで, 結合次数 $b=1$ である.



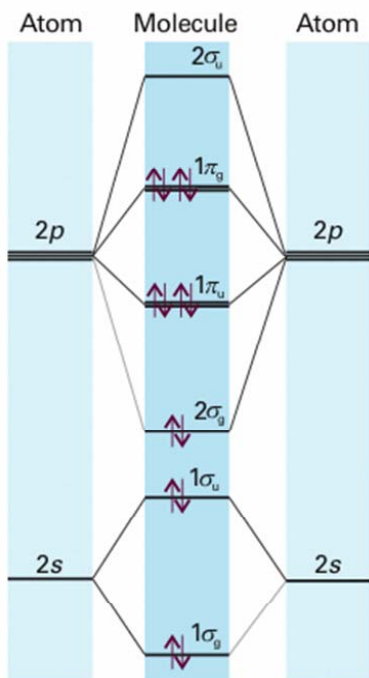
結合次数は次のようになる.

$$F_2 : (8-6)/2=1$$

$$F_2^+ : (8-5)/2=1.5$$

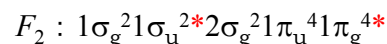
$F_2^+$ の方が結合次数が大きいので高い解離エネルギーを持つと予想される.

2



等核二原子分子 $F_2$ の分子オービタルエネルギー準位図

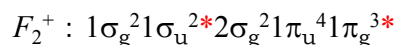
基底状態の電子配置は反結合性オービタルに\*を付けると



$n=8$ ,  $n^*=6$ であるから,

$$\text{結合次数 } b=(8-6)/2=1$$

であり, 一重結合となる. 一方,  $F_2^+$ では



$n=8$ ,  $n^*=5$ であるから,

$$\text{結合次数 } b=(8-5)/2=1.5$$

であり, 1.5重結合となる.

3

## 11・5 異核二原子分子 (c) 変分原理

399

分子オービタルをLCAO-MOで表すときの係数を求める方法.

任意の関数を使ってエネルギー計算すると, その計算値は真のエネルギーより決して小さくはない.

これを, **変分原理** という.

多原子分子の場合には, シュレディンガー方程式を厳密に解いて真の波動関数を求めることができないので, パラメータ(変数)を含むもっともらしい試行関数 $\psi^{(1)}$ を用いてエネルギー $E^{(1)}$ を計算する. 変分原理により,  $E^{(1)}$ は真のエネルギー $E^{(0)}$ よりも必ず高いことになる.  $\psi^{(1)}$ のパラメータを変化させて $E^{(1)}$ を計算しても, 必ず $E^{(1)} \geq E^{(0)}$ である. そこで,  $E^{(1)}$ が最小になるようにパラメータを決めたときの $E^{(1)}$ がもっとも真のエネルギー $E^{(0)}$ に近い値となる.

4

試行関数は何でも良いのであるが、実際には、

- (1) 真の波動関数に近い形であること.
- (2) ハミルトニアン の期待値

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$$

を求める積分計算が容易に行えること.

が望ましい.

物理法則と変分原理

物理法則は微分方程式の形で表現されることが多い. ニュートンの運動方程式やシュレディンガー方程式がその代表的な例である. ところが、一方、「何かある量が極値をとる」という言い方で物理法則を表現することがある. こういう表現をとった物理法則を一般に**変分原理**という.

歴史的には、変分法は1728年ジャン・ベルヌーイが曲線上の測地線(2点間を結ぶ最短距離)を求める問題を提出したときに始まった. これは、一般に距離[ds]を最小にする問題である. 光学では、屈折率を掛けて光学的距離を定義し、フェルマの原理の形で光線の経路が決まる.

量子力学でシュレディンガー方程式の固有値問題を解くときには、(少数の場合を除いて厳密には解けないので)変分問題に帰着させて解くことが多い.

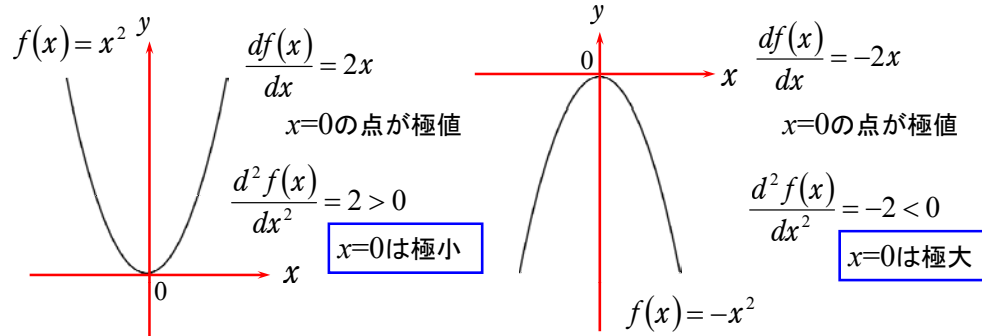
「物理のための応用数学」, 小野寺嘉孝著(裳華房)

関数の極大・極小

- (1) 1変数の微分可能な関数  $y = f(x)$  が、極値(極大値または極小値)をとるための条件は、

$$\frac{dy}{dx} = \frac{d}{dx}f(x) = 0. \tag{1}$$

この式を満たす  $x$  から決まる  $f(x)$  の値(停留値)は、 $d^2y/dx^2 > 0$  の時、極小、 $d^2y/dx^2 < 0$  の時、極大である.



関数の極大・極小

- (2) 2変数の関数  $z = f(x, y)$  のとき、

$$dz = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = 0 \tag{2}$$

したがって、

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial y} = 0. \tag{3}$$

これらの式を**停留条件**という. 式を解いて得られる  $(x, y)$  を**停留点**といい. 停留点における  $f(x, y)$  の値を**停留値**という. このようにして得られた停留値が**極大**か**極小**かを判定するには停留点における  $d^2f$  の符号を吟味する.

関数の極値を求める問題の例

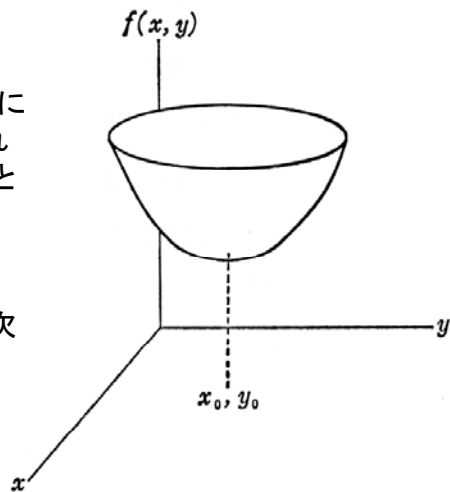
$x$ と $y$ のある関数 $f(x,y)$ の極値を求めるには、この関数の $(x,y)$ における値と、それと無限小だけ離れた点 $(x+\xi, y+\eta)$ の値とを比較する。すなわち、

$$f(x+\xi, y+\eta) - f(x, y) \quad (4)$$

を考えてみる。 $\xi$ と $\eta$ とは無限小だから2次の無限小を無視すると、

$$f(x+\xi, y+\eta) - f(x, y) = \xi \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} + \eta \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \quad (5)$$

となる。もし、 $(x,y)$ が $f(x,y)$ の最小を与える点 $(x_0, y_0)$ であったら、(2)式の右辺はその点でゼロである。また、逆に、0でない $\xi$ と $\eta$ に対して(2)式の右辺がゼロになるという条件から、 $f(x,y)$ が極値をとる点が求められる。



変分問題とは

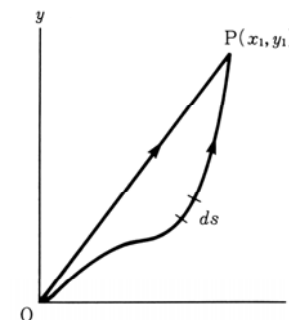
[例題1] 原点 $(0,0)$ を出発して点 $P(x_1, y_1)$ に到る最短経路を求めよ。

経路の途中で屈折率が均一であれば、答えは直線である。しかし、屈折率の違う媒質中を通るときには直線ではない。点 $O$ を出発して点 $P$ に到る経路は、直線の他にもいろいろある。そのすべての経路について道のりの長さを計算したときに最も近いのはどの経路であるかと尋ねているのである。

この問題を数式化して書くと、次のようになる。右図に示すように経路の微小素片 $ds$ をとって、「経路積分

$$I = \int_0^P ds \quad (6)$$

が最小となるような経路を求めよ」というのがこの問題である。



[例題2] フェルマの原理 原点 $O$ を出て点 $P$ に到る光線の経路は、点 $(x,y)$ における媒質の屈折率を $n(x,y)$ とするとき、積分

$$I = \int_0^P n(x, y) ds \quad (7)$$

を極小にする。この原理にしたがって光線の経路を求めよ。

この積分は、 $ds$ というような微小素片を使って書かれているので、そのままでは扱いにくい。そこで、点 $O$ を出て、点 $P$ に到る経路を

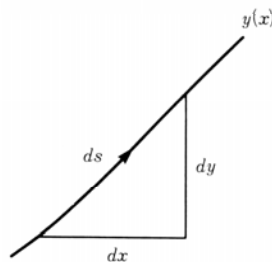
$$y = y(x) \quad (8)$$

という関数によって指定することにしよう。このとき微小素片 $ds$ は $dx, dy$ と右図のような関係にあるから

$$(ds)^2 = (dx)^2 + (dy)^2 \quad (9)$$

が成り立つ。したがって、 $ds$ は次のように書ける。

$$ds = \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} dx = \sqrt{1 + y'^2} dx \quad (10)$$



この(10)式を(6)式に使うと、もっと見やすくはっきりした形

$$I = \int_0^{x_1} n(x, y) \sqrt{1 + y'^2} ds \quad (11)$$

に変形される。つまり、[例題2]を言い換えると、

「(11)式の積分 $I$ を極小にするような関数 $y(x)$ を求めよ」ということになる。

つまり、変分問題とは、関数 $y(x)$ の形を求めるという問題なのである。

変分問題の解法は2通りに大別される。1つは、オイラー方程式(12)と呼ばれる微分方程式に帰着させて解析的に解く方法である。もう1つの解法は直接法と呼ばれ、近似的に解く方法である。

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{\partial f}{\partial y'} \right) - \frac{\partial f}{\partial y} = 0 \quad (12)$$

### オイラー方程式の変形

被積分関数  $f(x, y')$  の場合,  $f$  が  $y$  を含まないから  $\frac{\partial f}{\partial y} = 0$ , (12)式から

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{\partial f}{\partial y'} \right) = 0 \quad \therefore \frac{\partial f}{\partial y'} = \text{const.} \quad (13)$$

が得られる. これは  $y$  に関する1階常微分方程式である.

さて, [例題2]に(13)式を適用すると,

$$f(x, y') = \sqrt{1 + y'^2} \quad (14)$$

であるから,  $\frac{y'}{\sqrt{1 + y'^2}} = \text{const}$  したがって,  $y' = \text{const}$  (15)

解は直線  $y = c_1 x + c_2$  であり, 定数  $c_1$  と  $c_2$  は「点Oと点Pを通る」という条件から決まる.

[例題1]が次のようなものであったとする.

原点(0,0)を出発して点P(1,1)に到る最短経路を求めよ.

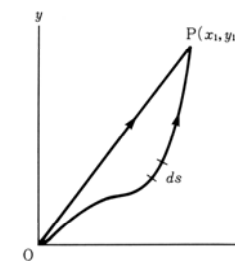
この場合, 一般解は

$$y = c_1 x + c_2$$

であるが, 原点(0,0)と点P(1,1)を通らなければならないという境界条件から,

$$\begin{cases} c_2 = 0 \\ c_1 = 1 \end{cases}$$

となるので, 解は  $y=x$  という直線の式になる.



変分問題をオイラー方程式からきちんと解いてしまえば, 問題が解ける. しかし, 大部分の微分方程式は, 3体問題以上のシュレディンガー方程式の場合がそうであるように, 解析的には解けない. このような場合に, **適当なパラメータ(変分パラメータという)を含む試行関数を設定することにより変分問題を解く手法を直接法という**. 試行関数の選び方は決まった方法があるわけではなく, いちいちの問題ごとに適切な形を考えてやる必要がある.

ひとつの選び方としては, 何か適当な関数系  $\{\phi_j(x)\}$  を使って

$$y(x) = \sum_{j=0}^n c_j \phi_j \quad (16)$$

とおくというのがある(リッツの方法). この場合には, 係数  $c_j$  が変分パラメータであり,

$$\frac{\partial I}{\partial c_j} = 0 \quad (j = 0, 1, 2, \dots) \quad (17)$$

とおいて得られる連立方程式を解いて  $c_j$  を決める.

例えば,  $\phi_j(x)$  として三角関数をとればフーリエ級数になる.  $\phi_j(x) = x^j$  とすれば多項式になる. 得られる  $y(x)$  はオイラー方程式を解いて得られる厳密解に一致しない. しかし,  $n$  を増せば厳密解にいくらでも近づく. また, 近似解であっても, 解析的な形で  $y(x)$  が表現されているので都合が良い.

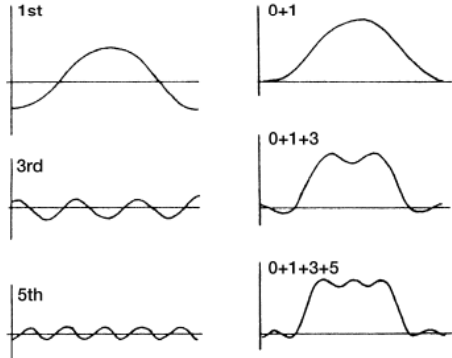
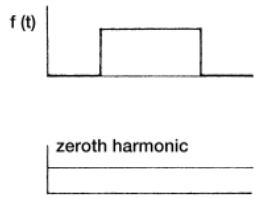
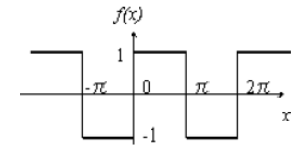


Fig. 1.11 A square waveform is an addition of a series of harmonic components. Reprinted from reference [2], with permission from Elsevier.

フーリエ級数による矩形波の合成

フーリエ級数による矩形波の合成



$$f(x) = \begin{cases} -1 & (-\pi < x < 0) \\ 1 & (0 < x < \pi) \end{cases}, \quad f(x+2\pi) = f(x)$$

f(x)が周期2πの周期関数でかつ奇関数の場合は、f(x)のフーリエ級数はフーリエ・サイン級数:

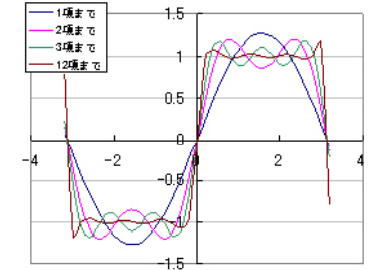
$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin nx$$

となり、その係数は

$$b_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \sin nx dx$$

である。

$$f(x) = \frac{4}{\pi} \left( \sin x + \frac{1}{3} \sin 3x + \frac{1}{5} \sin 5x + \dots \right)$$



レーリー・リッツの変分法

試行関数を、パラメータ(変分パラメータという)を含む適当な関数系  $\{\phi_j\}$  を使って展開し、その係数を変分法で最適化する。

$$\Phi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3 + c_4 \phi_4 + \dots + c_n \phi_n \quad (1)$$

エネルギーEの期待値を求めると、

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} = \frac{\int (c_1 \phi_1 + \dots)^* \hat{H} (c_1 \phi_1 + \dots) d\tau}{\int (c_1 \phi_1 + \dots)^* (c_1 \phi_1 + \dots) d\tau}$$

$$= \frac{\sum_i \sum_j c_i^* H_{ij} c_j}{\sum_i \sum_j c_i^* S_{ij} c_j} \quad (2) \quad \text{ここで, } \begin{cases} H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau \\ S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau \end{cases}$$

(2)を整理すると、

$$E \sum_i \sum_j c_i^* S_{ij} c_j = \sum_i \sum_j c_i^* H_{ij} c_j \quad (3)$$

このEを最小にするためには、各変数 $c_i$ について、

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0 \quad \text{または} \quad \frac{\partial E}{\partial c_i^*} = 0$$

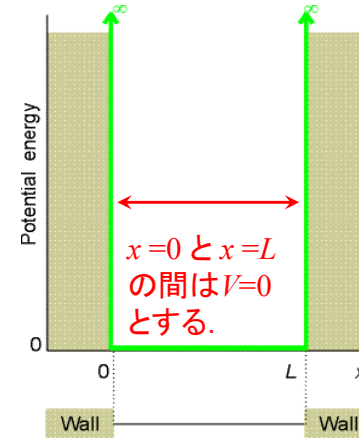
まず $c_i^*$ で偏微分すると、

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} \sum_i \sum_j c_i^* S_{ij} c_j + E \sum_j S_{ij} c_j = \sum_j H_{ij} c_j \quad (3)$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} = 0 \quad \text{であるから,} \quad \sum_j (H_{ij} - ES_{ij}) c_j = 0 \quad (4)$$

9・1 箱の中の粒子

図9・1のようなポテンシャルにしたがう自由粒子、すなわち1次元の箱の中の粒子の問題を量子力学的に取り扱う。



質量 $m$ の粒子は、 $x=0$ と $x=L$ にある2つの無限の高さを持つ壁の間に閉じ込められている。簡単のために、この間のポテンシャルエネルギーはゼロとする。

図9・1 通り抜けることができない壁のある、1次元領域にある粒子。 $x=0$ と $x=L$ の間でポテンシャルエネルギーはゼロとする。

$$\sum_j (H_{ij} - ES_{ij}) c_j = 0 \quad (j=1,2,\dots,n) \quad (5)$$

(5)を永年方程式という。永年方程式を行列式の形で書くと、

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & \ddots & & \\ & & \ddots & \\ H_{n1} - ES_{n1} & & & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (6)$$

$H_{ij}$ ,  $S_{ij}$ の値が計算できればこの永年方程式を解くことができる。

$$\begin{cases} H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau \\ S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau \end{cases}$$

(a)許される解

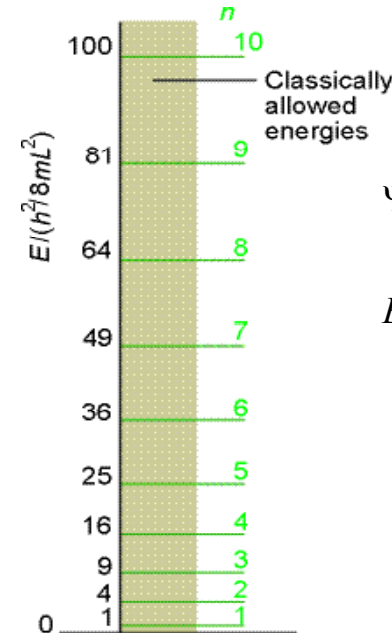
壁の間の領域でポテンシャルエネルギーはゼロであるので、シュレディンガー方程式は「自由粒子」のものと同じになり、一般解も同じである。

ハミルトニアン

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

シュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi$$



$$\Psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n=1,2,\dots$$

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}$$

図9・2 箱の中の粒子に対して許されるエネルギー準位。エネルギー準位が $n^2$ の形で増加するから、準位間隔が量子数の増加とともに増加することに注意せよ。

(d) 解の性質

波動関数  $\psi_n$  は、

(1) 定在波である。 → 量子化

(2)  $n-1$  個の節 (node) を持つ(3) ゼロ点エネルギー  $E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$  を持つ

(粒子のとり得る最低エネルギーはゼロではない)

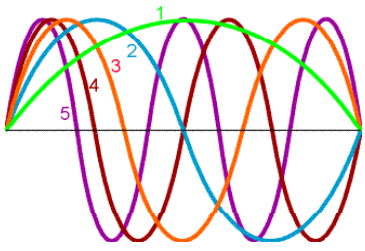
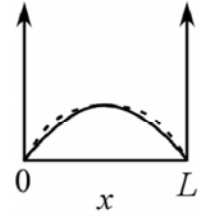


図9.3 箱の中の粒子の最初の5つの規格化した波動関数の例。各波動関数は定在波である。

[例題] 1次元の箱の中に閉じ込められた粒子の問題において、シュレディンガー方程式を解いて得られる基底状態 (最もエネルギーが低い状態) の厳密解は、

$$\Psi_1(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)$$

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

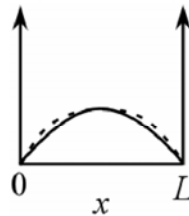


である。試行関数として2次関数  $\phi_1(x) = c_1 x(x-L)$  を用いて得られるエネルギーが厳密解のエネルギーとどのくらい差があるか求めよ。

厳密解  $\Psi_1(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right), \quad E_{1,true} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$

試行関数  $\phi_1(x) = c_1 x(x-L)$

[手順1] 試行関数を規格化する。



$$\int_0^L \phi_1^2(x) dx = c_1^2 \int_0^L x^2(x-L)^2 dx = \frac{c_1^2 L^5}{30} = 1$$

$$\therefore c_1 = \pm \sqrt{\frac{30}{L^5}}$$

[手順2] 永年方程式を解く。

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad \text{であるから,}$$

$$H_{11} = \int_0^L \phi_1 \mathcal{H} \phi_1 dx = c_1^2 \int_0^L x(x-L) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) x(x-L) dx = \frac{5\hbar^2}{mL^2}$$

$$S_{11} = \int_0^L \phi_1^2 dx = 1$$

永年方程式は以下ようになる。

$$H_{11} - ES_{11} = 0$$

$$\frac{5\hbar^2}{mL^2} - E = 0$$

$$\therefore E = \frac{5\hbar^2}{mL^2}$$

誤差を求めると,

$$E - E_{\text{true}} = \frac{5\hbar^2}{mL^2} - \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} = \frac{\hbar^2}{mL^2} \left( 5 - \frac{\pi^2}{2} \right)$$

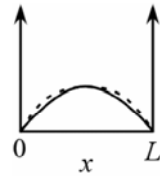
$$\therefore \frac{E - E_{\text{true}}}{E_{\text{true}}} = \frac{2mL^2}{\pi^2\hbar^2} \frac{\hbar^2}{mL^2} \left( 5 - \frac{\pi^2}{2} \right) = \frac{2}{\pi^2} \left( 5 - \frac{\pi^2}{2} \right) = 0.013$$

真の解  $\psi_1(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)$  ではなく,

試行関数  $\phi_1(x) = c_1 x(x-L)$

を用いることによって, エネルギーを1.3%過大評価したことになる.

真の波動関数が分からなくても, 真のエネルギー  $E_0$  に非常に近い値  $E[\phi]$  を求めることができる. ここで,  $E[\phi] \geq E_0$  である.



変分原理

$$E[\phi] \geq E_0$$

任意の関数  $\phi$  を用いてエネルギー期待値  $E[\phi]$  を計算すると, 必ず基底状態エネルギー  $E_0$  よりも, 大きいか等しい.

したがって, パラメータを含む関数  $\phi$  を用いて,  $\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle$  を計算し, 最小値をとる条件でパラメータを決めれば良い. 試行関数として, 積分の計算が解析的に行える関数  $\phi$  を用いるのが望ましい.

[変分法の証明]

系のハミルトニアンを  $H$  とし, その固有値を  $E_n$ , 固有関数を  $\psi_n$  とする. ハミルトニアン  $H$  の固有関数  $\psi_n$  は完全系  $\{\psi_n\}$  を作るので, 任意の規格化された関数  $\phi$  は, この固有関数の線形結合で表すことができる.

$$\phi = \sum_n c_n \psi_n \quad \text{①}$$

完全系とは?

正確な定義は数学のテキストに譲るとして, 大雑把にいうと, 次のような規格直交関数系  $\phi_n(x)$  があるとき,

$$\{\phi_0(x), \phi_1(x), \phi_2(x), \dots, \phi_n(x)\}, \quad \int \phi_n^*(x) \phi_m(x) d\tau = \delta_{nm}$$

任意の関数  $f(x)$  をこの関数系  $\phi_n(x)$  の無限級数で展開できるならば, この関数系  $\phi_n(x)$  を完全系という.

$$\begin{aligned} f(x) &= a_0 \phi_0(x) + a_1 \phi_1(x) + a_2 \phi_2(x) + \dots + a_n \phi_n(x) + \dots \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} a_n \phi_n(x) \end{aligned}$$

完全直交関数系の例としては, 任意の波形のフーリエ級数による展開などがある.



任意の規格化された関数 $\phi$ を、この関数系 $\{\psi_n\}$ の線形結合で表す。

$$\begin{aligned} \int \phi^* \phi d\tau &= \int \left( \sum_n c_n^* \psi_n^* \right) \left( \sum_m c_m \psi_m \right) d\tau \\ &= \sum_{n,m} c_n^* c_m \int \psi_n^* \psi_m d\tau \\ &= \sum_{n,m} c_n^* c_m \delta_{nm} \\ &= \sum_n c_n^* c_n \\ &= \sum_n |c_n|^2 \\ &= 1 \end{aligned} \tag{2}$$

クロネッカーのデルタ記号

$$\delta_{nm} = \begin{cases} 0 & \text{for } n \neq m \\ 1 & \text{for } n = m \end{cases}$$

33

この関数 $\phi$ に対して、そのエネルギー期待値を $E[\phi]$ とする。

$$E[\phi] = \frac{\langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle \tag{3}$$

①を③に代入する。

$$E[\phi] = \int \left( \sum_n c_n^* \psi_n^* \right) \mathcal{H} \left( \sum_m c_m \psi_m \right) d\tau \tag{4}$$

$\psi_n$ は系のハミルトニアン $\mathcal{H}$ の固有関数であるからシュレディンガー方程式を満足する。

$$\mathcal{H} \psi_n = E_n \psi_n \tag{5}$$

34

⑤を④に代入する。

$$\begin{aligned} E[\phi] &= \int \left( \sum_n c_n^* \psi_n^* \right) \mathcal{H} \left( \sum_m c_m \psi_m \right) d\tau \\ &= \int \left( \sum_n c_n^* \psi_n^* \right) \left( \sum_m c_m E_m \psi_m \right) d\tau \\ &= \sum_{n,m} c_n^* c_m E_m \int \psi_n^* \psi_m d\tau \\ &= \sum_{n,m} c_n^* c_m E_m \delta_{nm} \\ &= \sum_n c_n^* c_n E_n \\ &= \sum_n |c_n|^2 E_n \end{aligned} \tag{6}$$

$$\mathcal{H} \psi_n = E_n \psi_n$$

$$\delta_{nm} = \begin{cases} 0 & \text{for } n \neq m \\ 1 & \text{for } n = m \end{cases}$$

35

⑥の両辺から $E_0$ を引く。

$$\begin{aligned} E[\phi] - E_0 &= \sum_n |c_n|^2 E_n - E_0 && \text{②式から, } \sum_n |c_n|^2 = 1 \\ &= \sum_n |c_n|^2 E_n - \sum_n |c_n|^2 E_0 \\ &= \sum_n |c_n|^2 (E_n - E_0) \end{aligned} \tag{7}$$

ここで、 $E_0$ は基底状態のエネルギーである。そして、 $E_n$ は励起状態のエネルギーであるから、 $E_n > E_0$ である。したがって、

$$E[\phi] - E_0 \geq 0$$

したがって、

$$E[\phi] \geq E_0$$

36

変分原理

$$E[\phi] \geq E_0$$

任意の関数 $\phi$ を用いてエネルギー期待値 $E[\phi]$ を計算すると、必ず基底状態エネルギー $E_0$ よりも、大きいか等しい。

したがって、パラメータを含む関数 $\phi$ を用いて、 $\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle$ を計算し、最小値をとる条件でパラメータを決めれば良い。試行関数として、積分の微分が解析的に行える関数 $\phi$ を用いるのが望ましい。

37

根拠11・3 変分原理を異核二原子分子に当てはめること

二原子分子ABの分子オービタルとして LCAO-MO を用いる。

$$\psi = c_A A + c_B B$$

ここで、AおよびBは、それぞれ原子AおよびBのAOである。

このLCAO-MOを試行関数としてエネルギー $E$ が最小となるように係数 $c_A$ および $c_B$ を選べば良い。ここで、 $\psi$ は規格化されているが、AOであるAとBも規格化されているとする。

この試行関数のエネルギーはハミルトニアン $\hat{H}$ の期待値である。

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int |\Psi|^2 d\tau}$$

38

400

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int |\Psi|^2 d\tau}$$

$$\begin{aligned} \text{分母} &= \int (c_A A + c_B B)^2 d\tau \\ &= c_A^2 \int A^2 d\tau + c_B^2 \int B^2 d\tau + 2c_A c_B \int AB d\tau \\ &= c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S \end{aligned}$$

ここで、 $S = \int AB d\tau$  は **重なり積分** である。

39

400

分子

$$\begin{aligned} &= \int (c_A A + c_B B) \hat{H} (c_A A + c_B B) d\tau \\ &= c_A^2 \int A \hat{H} A d\tau + c_B^2 \int B \hat{H} B d\tau + c_A c_B \int A \hat{H} B d\tau + c_A c_B \int B \hat{H} A d\tau \\ &= c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta \end{aligned}$$

ここで、

$$\left\{ \begin{array}{ll} \alpha_A = \int A \hat{H} A d\tau, & \text{クーロン積分} \\ \alpha_B = \int B \hat{H} B d\tau, & \text{クーロン積分} \\ \beta = \int A \hat{H} B d\tau = \int B \hat{H} A d\tau & \text{共鳴積分} \end{array} \right.$$

(  $S = \int AB d\tau$       重なり積分 )

40

したがって、エネルギー期待値 $E$ は、

$$E = \frac{c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S} \quad (11 \cdot 28)$$

エネルギー $E$ の極小値は、係数 $c_A$ および $c_B$ で微分した導関数=0から求められる。

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$$

(27)式を書き直すと、

$$E(c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S) = c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta \quad \textcircled{1}$$

①式を $c_A$ で偏微分し、 $\frac{\partial E}{\partial c_A}$  をゼロとする。

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} (c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S) + E(2c_A + 2c_B S) = 2c_A \alpha_A + 2c_B \beta$$

$$E(c_A + c_B S) = c_A \alpha_A + c_B \beta$$

$$c_A(\alpha_A - E) + c_B(\beta - ES) = 0$$

①式を $c_B$ で偏微分し、 $\frac{\partial E}{\partial c_B}$  をゼロとする。

$$\frac{\partial E}{\partial c_B} (c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S) + E(2c_B + 2c_A S) = 2c_B \alpha_B + 2c_A \beta$$

$$E(c_B + c_A S) = c_B \alpha_B + c_A \beta$$

$$c_B(\alpha_B - E) + c_A(\beta - ES) = 0$$

したがって、次の連立方程式(永年方程式)を解けばよい。

$$\begin{cases} c_A(\alpha_A - E) + c_B(\beta - ES) = 0 \\ c_B(\alpha_B - E) + c_A(\beta - ES) = 0 \end{cases} \quad (11 \cdot 25)$$

行列の形に書くと、

$$\begin{pmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = 0$$

この方程式が意味のある解を持つためには、係数である行列式=0でなければならない( $c_A=c_B=0$ は $\psi=0$ となるので無意味である)。

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0 \quad (11 \cdot 29)$$

展開すると、

$$(\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - (\beta - ES)^2 = 0$$

数値例11・2 変分原理の応用(1)

式(11・29)を解くことにより、等核二原子分子の結合オービタルと反結合オービタルのエネルギー $E$ を求めることができる。等核二原子分子であるので、 $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$ と書くことができる。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = (\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$$

$$(\alpha - E)(\alpha - E) - (\beta - ES)^2 = 0$$

$$\alpha^2 - 2\alpha E + E^2 - \beta^2 - E^2 S^2 = 0$$

$$(1 - S^2)E^2 - 2(\alpha - \beta S)E + \alpha^2 - \beta^2 = 0$$

$$E_{\pm} = \frac{\alpha - \beta S \pm \sqrt{(\alpha - \beta S)^2 - (1 - S^2)(\alpha^2 - \beta^2)}}{1 - S^2}$$

$$= \frac{\alpha - \beta S \pm (\beta - \alpha S)}{1 - S^2} = \frac{\alpha(1 \mp S) \pm \beta(1 \mp S)}{(1 - S)(1 + S)} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

ふつう、 $\beta < 0$ であるから、 $E_+ < E_-$ である。

数値例11・2 変分原理の応用(1)

[別解1]

$$(\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$$

$$(\alpha - E) = \pm(\beta - ES)$$

$$E - \alpha \pm (\beta - ES) = 0$$

$$E(1 \mp S) = \alpha \mp \beta$$

$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

[別解2]

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

各要素を $\beta - ES$ で割り  $\frac{\alpha - E}{\beta - ES} = x$  とおく.

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = x^2 - 1 = 0$$

$$\therefore x = \pm 1$$

$$\frac{\alpha - E}{\beta - ES} = \pm 1$$

$$\alpha - E = \pm \beta \mp ES$$

$$E \mp ES = \alpha \mp \beta$$

$$\therefore E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

45

5月21日, 番号, 氏名

(1)変分原理とは何か, 簡単に説明せよ.

(2)変分法の解法のうち, 直接法とはどんな方法か簡単に説明せよ.

(3)直接法のうち, リッツの方法について簡単に説明せよ.

(4)質問, 感想, 意見など.

46