

基礎量子化学

2011年4月～8月

5月20日 第6回

11章 分子構造

分子軌道法

11・4 等核二原子分子

11・5 異核二原子分子

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13日 (1) ボルン・オッペンハイマー近似とはどういうことか説明せよ.

分子における電子の性質を調べるときは、原子核は静止しているとみなすことができる。なぜなら、原子核は電子よりずっと重いので、その動きは電子に比べるとゆっくりである。

原子核間距離を一定値 R であると仮定すると、例えば、水素分子イオン H_2^+ の1電子波動関数を厳密に解くことができる。

(2) sp^2 混成オービタル tr_3 が規格直交化されていることを示せ。ただし、原子オービタル s , p_x , p_y は規格直交化されているものとする。

$$tr_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x - \sqrt{\frac{3}{2}} p_y \right]$$

tr_1 と tr_2 の関数形が示されていないと解答できない。

2

(1) sp^2 混成オービタルが直交していることを示す.

$$tr_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}[s + \sqrt{2}p_x]$$

$$tr_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}[s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \sqrt{\frac{3}{2}}p_y]$$

$$tr_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}[s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \sqrt{\frac{3}{2}}p_y]$$

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty} tr_3 tr_2 d\tau &= \frac{1}{3} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} s^2 d\tau + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 d\tau - \frac{3}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} p_y^2 d\tau \right] \\ &= \frac{1}{3} \left[1 + \frac{1}{2} - \frac{3}{2} \right] = \frac{1}{3} \cdot \frac{2 + 1 - 3}{2} = 0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty} tr_3 tr_1 d\tau &= \frac{1}{3} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} s^2 d\tau - \int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 d\tau \right] \\ &= \frac{1}{3} [1 - 1] = 0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty} tr_2 tr_1 d\tau &= \frac{1}{3} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} s^2 d\tau - \int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 d\tau \right] \\ &= \frac{1}{3} [1 - 1] = 0\end{aligned}$$

3

(2) sp^2 混成オービタル tr_1 は規格化されている.

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty} tr_1 tr_1 d\tau &= \frac{1}{3} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} s^2 d\tau + 2 \int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 d\tau \right] \\ &= \frac{1}{3} [1 + 2] = 1\end{aligned}$$

4

2011年度 授業内容

- | | |
|--------------------|-------------------|
| 1. 水素型原子の構造とスペクトル | 9. 等核二原子分子 |
| 2. 原子オービタルとそのエネルギー | 10. 多原子分子 |
| 3. スペクトル遷移と選択律 | 11. 混成オービタル |
| 4. 多電子原子の構造 | 12. 分子軌道法 |
| 5. 一重項状態と三重項状態 | 13. 変分原理 |
| 6. ボルン・オッペンハイマー近似 | 14. ヒュッケル分子軌道法(1) |
| 7. 原子価結合法 | 15. ヒュッケル分子軌道法(2) |
| 8. 水素分子 | |

5

11・4 等核二原子分子

(d)等核二原子分子の構造

結合性MOと反結合性MOにある電子の数を、それぞれ n と n^* とすると、

$$b = \frac{1}{2}(n - n^*)$$

を結合次数という。結合次数が大きいほど、結合強度が大きく、結合は短い。

表11・2 結合長

結合	結合次数	Re/pm
C-C	1	154
C=C	2	134
C≡C	3	120
CC(ベンゼン)	1.5	140

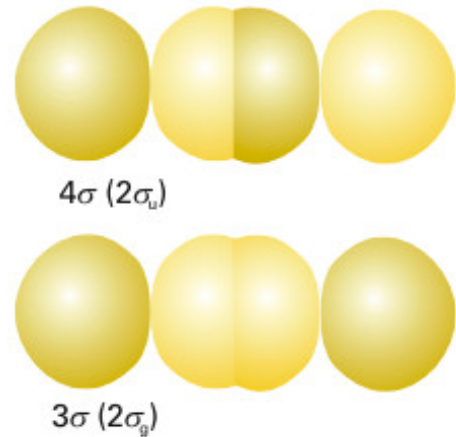
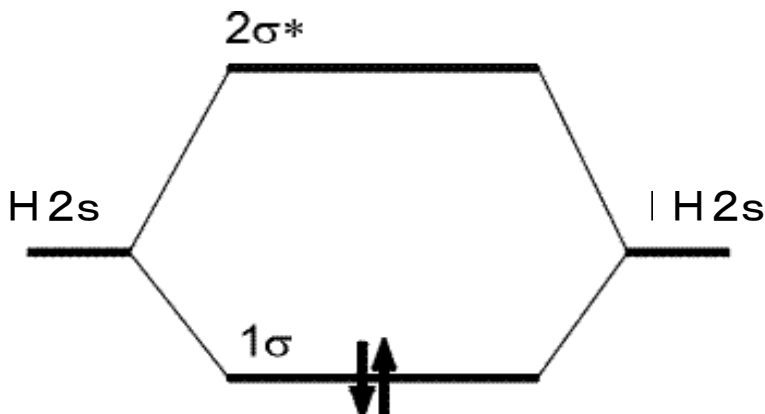
6

○周期表第2周期の二原子分子

初歩的な取り扱いでは、内側の電子は無視し、原子価殻のオービタルを使って分子オービタルを作る。第2周期では、原子価殻は2sと2pである。

エネルギーの異なる2sと2p_zを別々に取り扱うことができる。

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi = c_{A2s} \psi_{A2s} \pm c_{B2s} \psi_{B2s} \quad (1\sigma \text{と} 2\sigma^*) \\ \psi' = c_{A2pz} \psi_{A2pz} \pm c_{B2pz} \psi_{B2pz} \quad (3\sigma \text{と} 4\sigma^*) \end{array} \right.$$

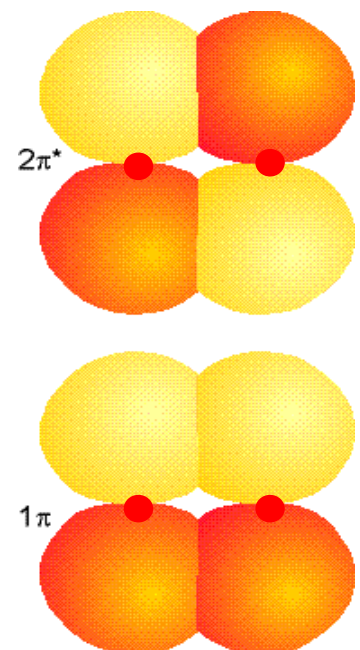


7

(b) πオービタル

次に、結合軸に垂直な2p_xと2p_yオービタルを考える。これらは、側面どうしで重なり合ってπオービタルを作る。

πオービタルは、最大の重なりが結合軸を離れたところで起こるので、σオービタルよりも結合性が弱くなる。したがって、σオービタルの方が、エネルギーが低く、分子オービタルのエネルギー準位は右図のようになると考えられる。



8

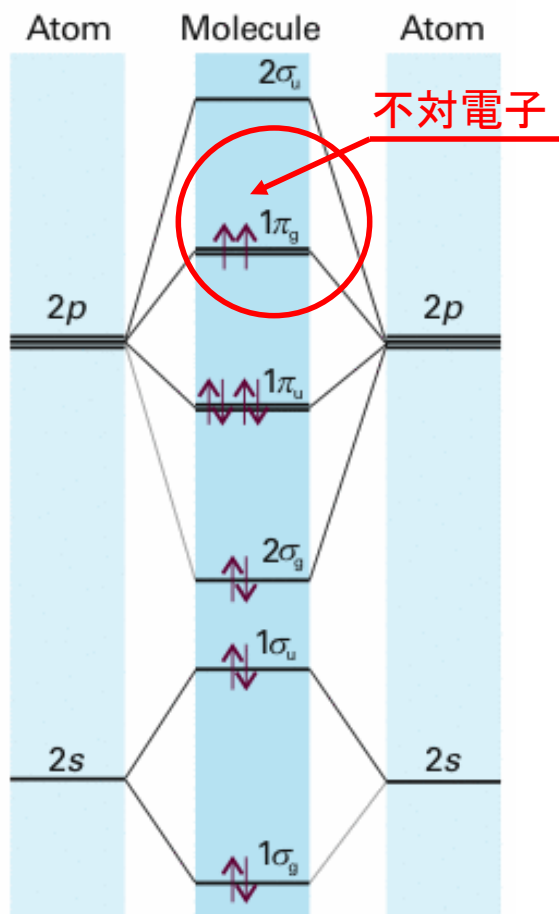


図11・31 等核二原子分子O₂の分子軌道エネルギー準位図

この準位図は、O₂とN₂に対して当てはまる。O₂では不対電子が2つできる。

O₂では2sと2pを別々に取り扱っているが、いつもそうできるとは限らず、エネルギーがこの図のような順序であるという保証はない。

実験と詳細な計算によって、図11・32のように、この順番が第2周期の途中で入れ替ることが示される。

第2周期のN₂までの二原子分子では、図11・33のエネルギー準位図が当てはまる。

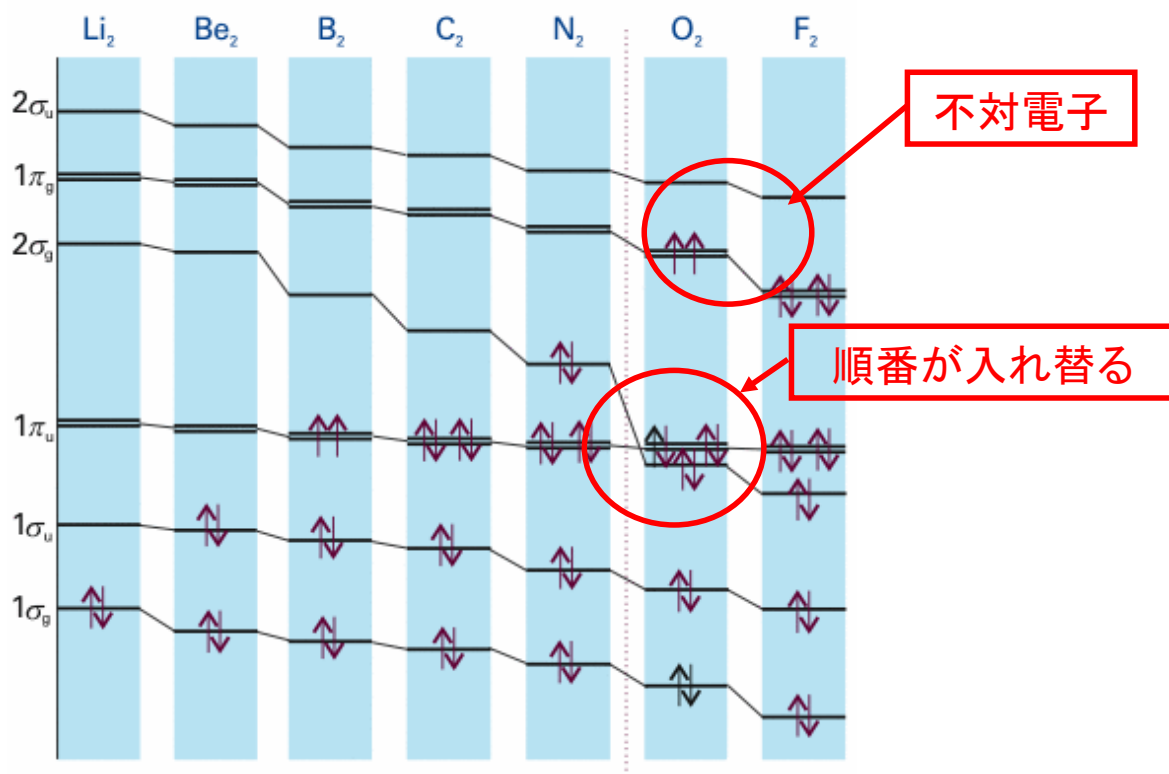
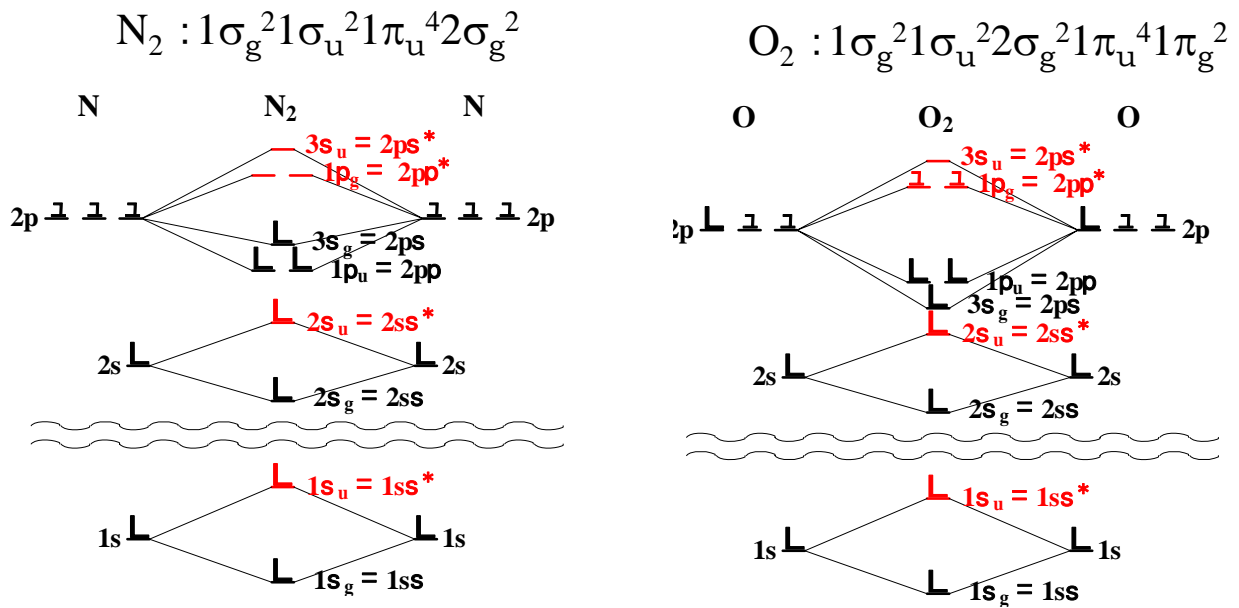


図11・32 周期表第2周期元素の等核二原子分子の軌道エネルギーの変化

第1周期および第2周期二原子分子のMO



(注: 上の図のエネルギー準位の高さは模式的に描かれているので, 実際の相対的なエネルギーの高低を示しているわけではない.)

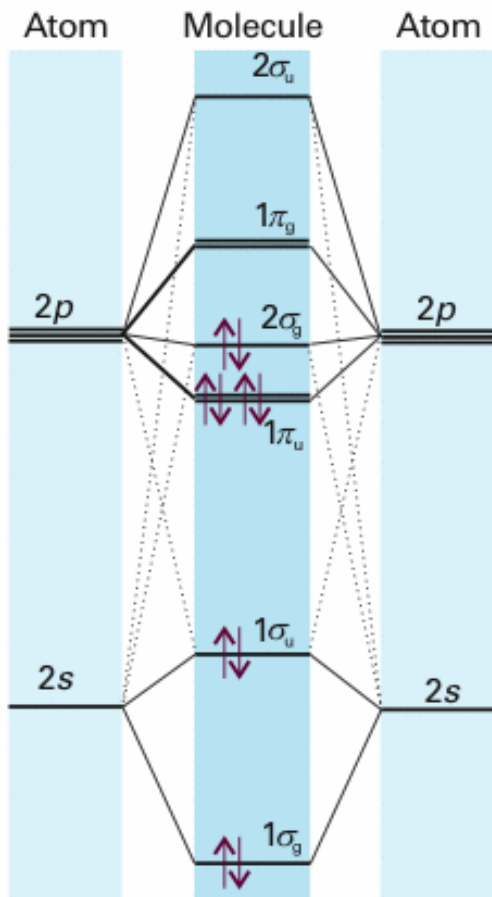


図14・31 第2周期のN₂までの等核二原子分子の分子軌道エネルギー準位図
電子配置はN₂の場合を示してある. 核電荷の小さなN₂までは2sと2pの軌道の混ざり合いを考慮しなければならない.

基底状態の電子配置は

$$N_2 : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$$

である.

n=8, n*=2であるから,

$$\text{結合次数 } b = (8-2)/2 = 3$$

であり, 三重結合となる.

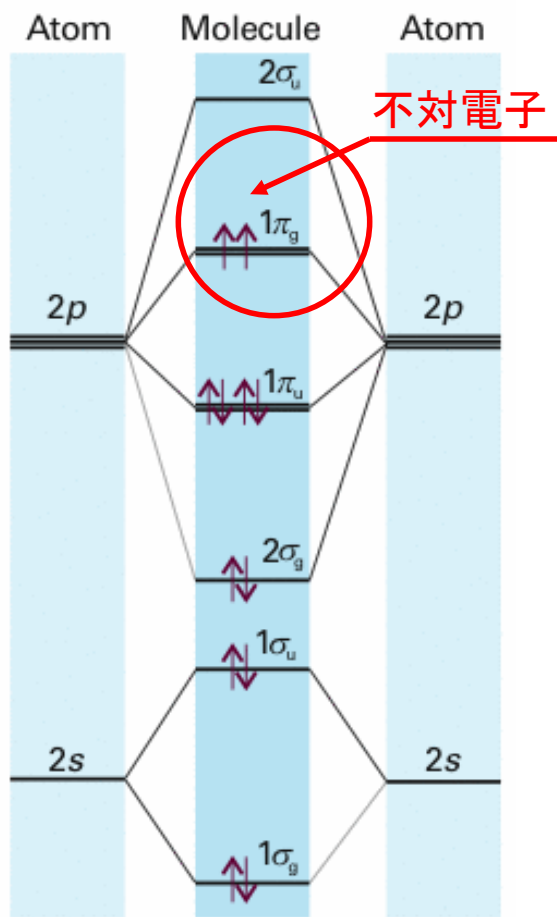
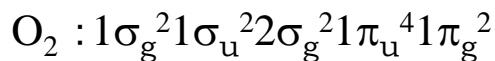


図11・31 等核二原子分子O₂の分子軌道エネルギー準位図

基底状態の電子配置は



である。 $n=8$, $n^*=4$ であるから、

$$\text{結合次数 } b = (8-4)/2 = 2$$

であり、二重結合となる。

電子は異なる軌道にあるので、スピンは平行であり、不対電子を2つ持ち、O₂分子は常磁性である。そのため、正味のスピン角運動量は $S=1$ であり、 $2S+1=3$ 、すなわち、三重項状態にある。

分子	電子配置	結合次数 b	結合解離エンタルピー $\Delta H^\circ / \text{kJmol}^{-1}(\dagger)$
N ₂	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$	3	945
O ₂	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$	2	497
F ₂	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4$	1	155
Ne ₂	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4 2\sigma_u^2$	0	-

仮想的なネオン分子の結合次数はゼロであり、実際には分子を作らず、単原子分子として存在することと一致する。

†: 表11.3a (p A53)

例題 11・2 分子とイオンの相対的な結合強度を調べる

N_2^+ と N_2 では、どちらが解離エネルギーが大きいか。

[解答] 電子配置と結合次数 b は以下のとおりである。

$$N_2 : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2 \quad b=(8-2)/2=3$$

$$N_2^+ : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g \quad b=(7-2)/2=2(1/2)$$

カチオンの方が結合次数が小さいので、解離エネルギーも小さいと予想される。

実際の解離エネルギーは、 N_2 で 945kJmol^{-1} 、 N_2^+ では 842kJmol^{-1} であり、 N_2^+ の方が小さい。

15

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。

16

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(Hamiltonian)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 $\int ds$ 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.

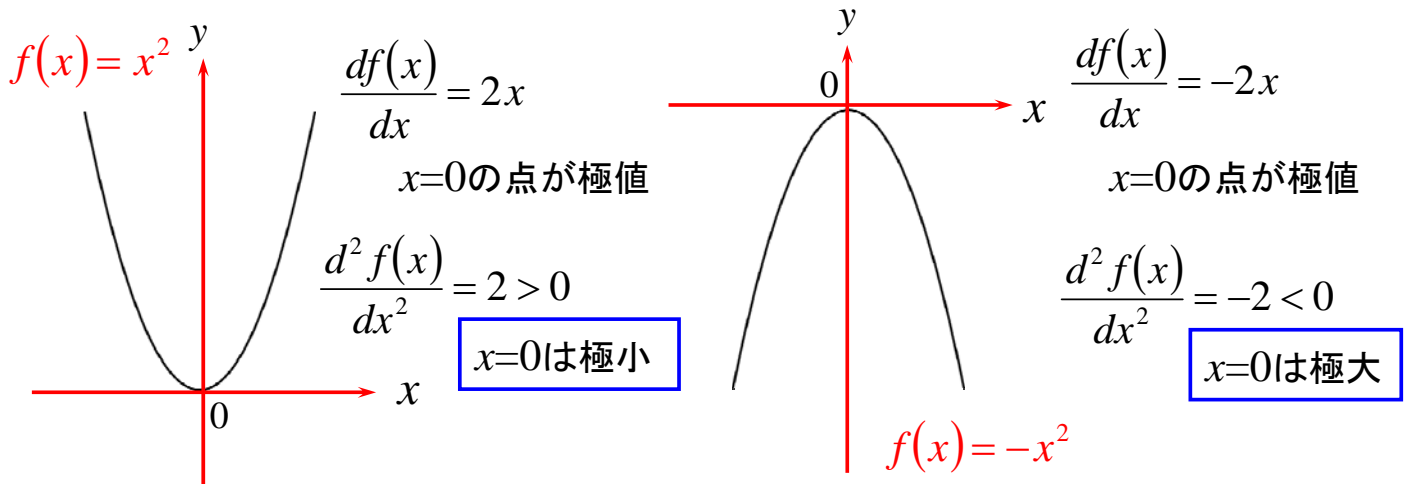
「物理のための応用数学」, 小野寺嘉孝著(裳華房)

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、

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

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。



19

関数の極大・極小

(2) 2変数の関数 $z = f(x, y)$ のとき、

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

したがって、

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

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。

20

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、

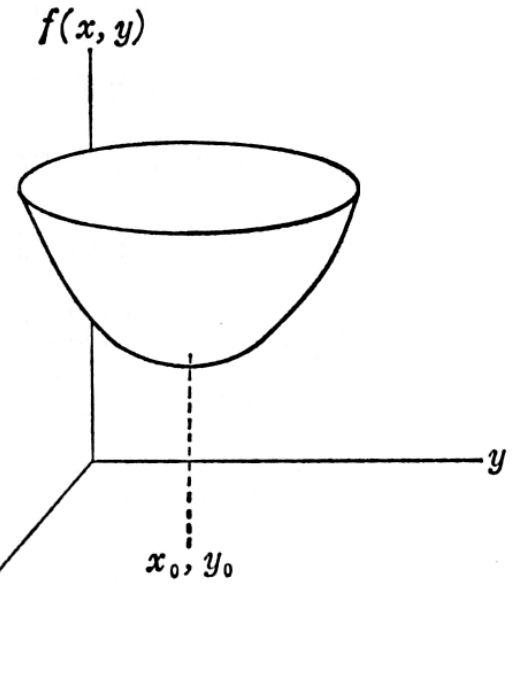
$$f(x+\xi, y+\eta) - f(x, y) \quad (4)$$

を考えてみる。 ξ と η 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) であつたら、(2)式の右辺はその点でゼロである。また、逆に、0でない ξ と η 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。

21



変分問題とは

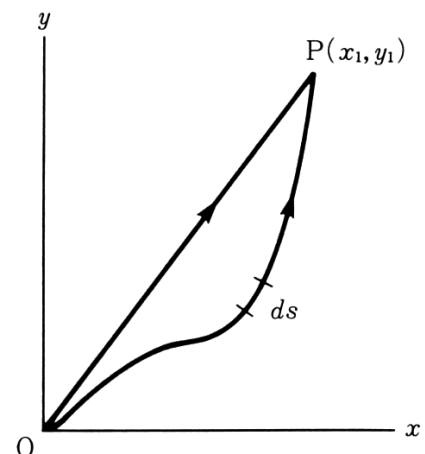
[例題1] 原点 $(0,0)$ を出発して点 $P(x_1, y_1)$ に到る最短経路を求めよ。

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。



22

[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

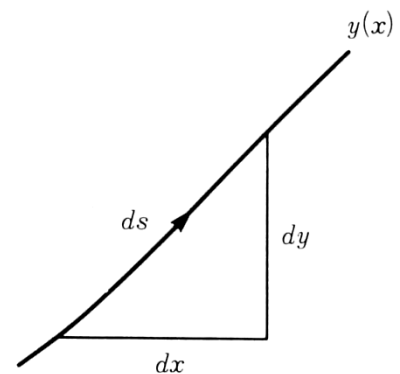
$$y = y(x) \quad (8)$$

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。

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



23

この(10)式を(6)式に使うと、もっと見やすくてはっきりした形

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

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。

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

24

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.

25

[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.

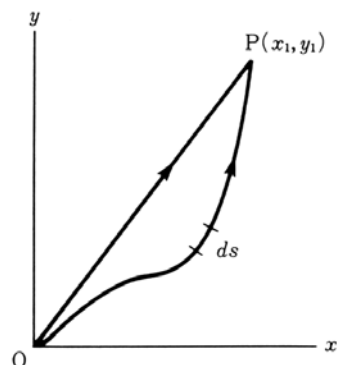
この場合, 一般解は

$$y = c_1 x + c_2$$

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.



26

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。

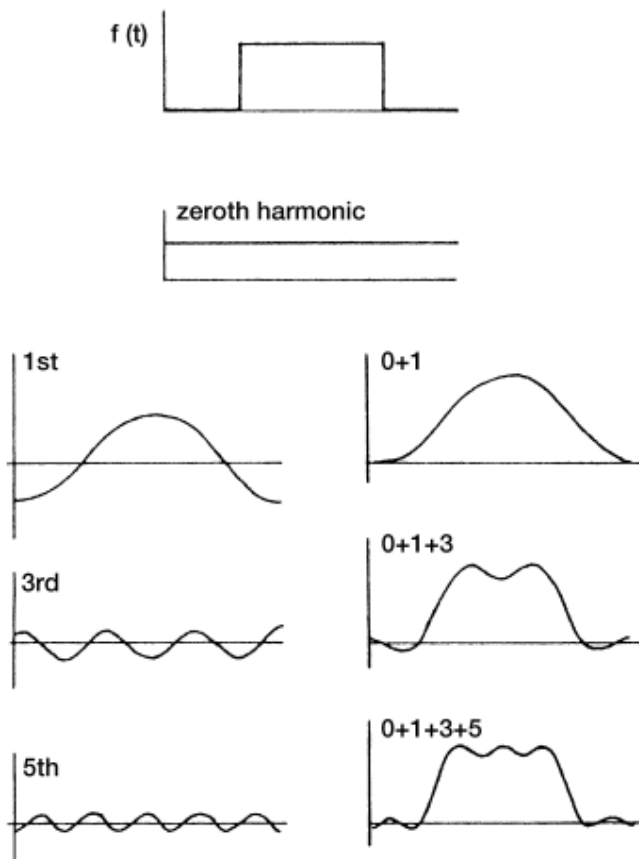
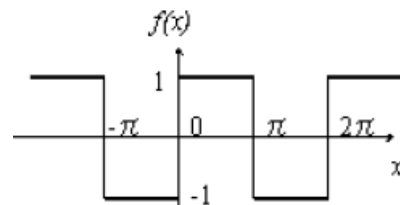


Fig. 1.11 A square waveform is an addition of a series of harmonic components. Reprinted from reference [2], with permission from Elsevier.

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:

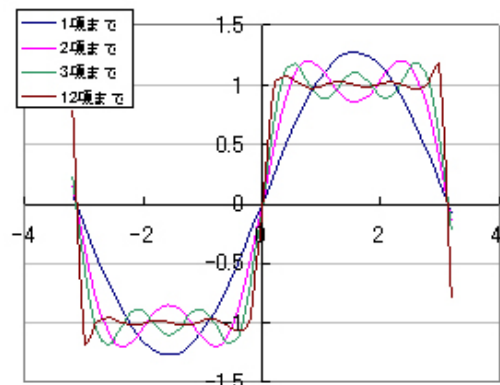
$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin nx$$

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。

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

エネルギー E の期待値を求めると、

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} = \frac{\int (c_1\phi_1 + \cdots)^* \hat{H} (c_1\phi_1 + \cdots) d\tau}{\int (c_1\phi_1 + \cdots)^* (c_1\phi_1 + \cdots) d\tau}$$
$$= \frac{\sum_i \sum_j c_i^* H_{ij} c_j}{\sum_i \sum_j c_i^* S_{ij} c_j} \quad (2) \quad \text{ここで, } \begin{cases} H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau \\ S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau \end{cases}$$

31

(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、

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

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

32

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

(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、

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

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。

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

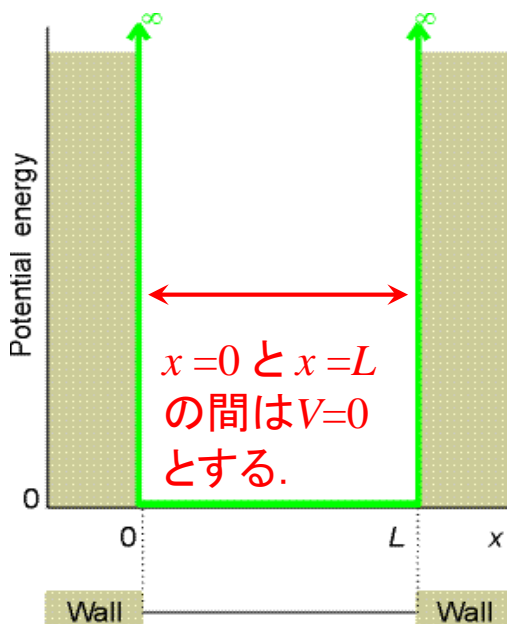
33

9・1 箱の中の粒子

復習

287

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。

34

(a)許される解

復習

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。

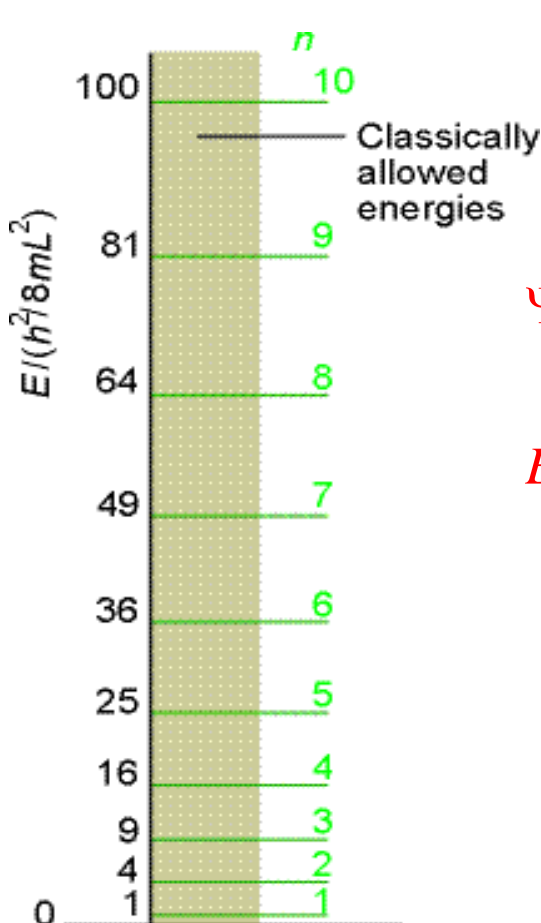
ハミルトニアン

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

シュレディンガー方程式

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

35



289

復習

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

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

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。

36

(d) 解の性質

波動関数 ψ_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)

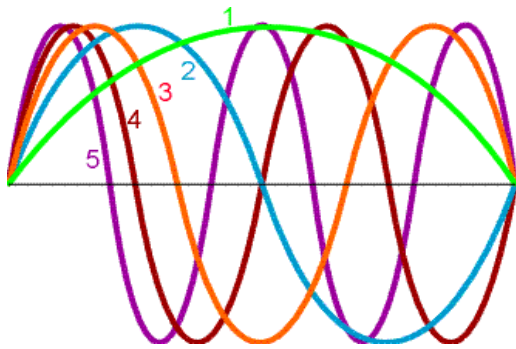


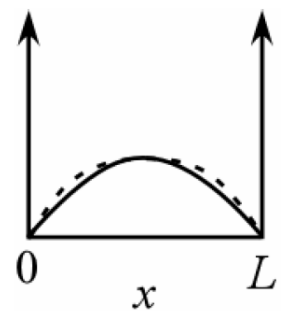
図9・3 箱の中の粒子の最初の5つの規格化した波動関数の例。各波動関数は定在波である。

37

[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、

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

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

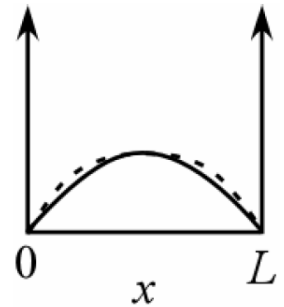


である。試行関数として2次関数 $\phi_1(x) = c_1 x(x-L)$ を用いて得られるエネルギーが厳密解のエネルギーとどのくらい差があるか求めよ。

38

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

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.

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

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

39

[手順2] 永年方程式を解く.

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

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

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

永年方程式は以下のようなになる.

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

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

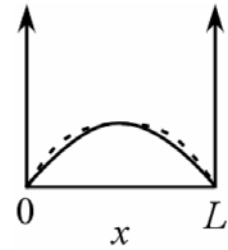
$$\therefore E = \frac{5\hbar^2}{mL^2}$$

40

誤差を求めると,

$$E - E_{1true} = \frac{5\hbar^2}{mL^2} - \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} = \frac{\hbar^2}{mL^2} \left(5 - \frac{\pi^2}{2} \right)$$

$$\therefore \frac{E - E_{1true}}{E_{1true}} = \frac{2mL^2}{\pi^2\hbar^2} \frac{\hbar^2}{mL^2} \left(5 - \frac{\pi^2}{2} \right) = \frac{2}{\pi^2} \left(5 - \frac{\pi^2}{2} \right) = 0.013$$



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.

41

変分原理

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

任意の関数 ϕ 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 ϕ 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 ϕ を用いるのが望ましい.

42

[変分法の証明]

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

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

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

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

クロネッカーのデルタ記号

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

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。

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

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

①を③に代入する。

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

ψ_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。

$$\mathcal{H} \psi_n = E_n \psi_n \quad \textcircled{5}$$

⑤を④に代入する.

$$\begin{aligned} E[\phi] &= \int \left(\sum_n c_n^* \psi_n^* \right) \mathcal{H} \left(\sum_m c_m \psi_m \right) d\tau && \boxed{\mathcal{H}\psi_n = E\psi_n} \\ &= \int \left(\sum_n c_n^* \psi_n^* \right) \left(\sum_m c_m E_m \psi_m \right) d\tau \\ &= \sum_{n,m} c_n^* c_m E_m \int \psi_n^* \psi_m d\tau \\ &= \sum_{n,m} c_n^* c_m E_m \delta_{nm} && \boxed{\delta_{nm} = \begin{cases} 0 & \text{for } n \neq m \\ 1 & \text{for } n = m \end{cases}} \\ &= \sum_n c_n^* c_n E_n \\ &= \sum_n |c_n|^2 E_n && \textcircled{6} \end{aligned}$$

47

⑥の両辺から E_0 を引く.

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

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,

$$\boxed{E[\phi] \geq E_0}$$

48

変分原理

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

任意の関数 ϕ 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 ϕ 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 ϕ を用いるのが望ましい。

49

400

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、 ψ 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。

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

50

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

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

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

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,

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

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、

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

53

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

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

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

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

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

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

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

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

54

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 $\frac{\alpha - E}{\beta - ES} \equiv x$ とおく.

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

$$\therefore x = \pm 1$$

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

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

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

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

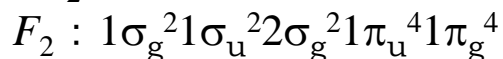
57

5月20日, 学生番号, 氏名

(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.



(2) 変分原理とは何か, 簡単に説明せよ.

(3) 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.

(4) 直接法のうち, リッツの方法について簡単に説明せよ.

(5) 本日の授業内容についての質問, 意見, 感想, 苦情, 改善提案などを書いてください.

58