

## 基礎量子化学 2015年4月～8月 118M講義室

6月5日1時間目 第7回 11章 分子構造

### 11・5 異核二原子分子

(c) 変分原理

(d) 二つの簡単な場合:

- (1) 等核二原子分子の場合
- (2) 異核二原子分子の場合

担当教員: 福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻  
前田史郎

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

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

1

## 2015年度 授業内容

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

2

### 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。

3

試行関数は何でも良いのであるが、実際には、

399

- (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。
- (3) 境界条件を満たしていること。

が望ましい。

4

### 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)

5

### 変分問題とは

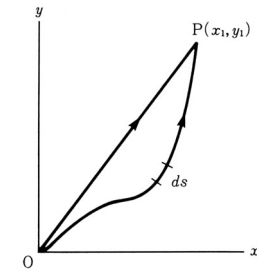
[例題1] 原点(0,0)を出発して点P( $x_1, y_1$ )に到る最短経路を求めよ。

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

$$I = \int_0^P ds \quad (1)$$

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。



6

[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、積分

$$I = \int_0^P n(x, y) ds \quad (2)$$

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

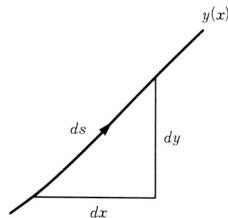
$$y = y(x) \quad (3)$$

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

$$(ds)^2 = (dx)^2 + (dy)^2 \quad (4)$$

が成り立つ。したがって、 $ds$ は次のように書ける。

$$ds = \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} dx = \sqrt{1 + y'^2} dx \quad (5)$$



7

この(5)式を(2)式に使うと、もっと見やすくはっきりした形

$$I = \int_0^{x_1} n(x, y) \sqrt{1 + y'^2} ds \quad (6)$$

に変形される。つまり、[例題2]「フェルマの原理にしたがって原点Oを出て点Pに到る光線の経路を求めよ」は、言い換えると、

「(6)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(7)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。

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{\partial f}{\partial y'} \right) - \frac{\partial f}{\partial y} = 0 \quad (7)$$

8

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  $\frac{\partial f}{\partial y} = 0$ , (7)式から

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{\partial f}{\partial y'} \right) = 0 \quad \therefore \frac{\partial f}{\partial y'} = \text{const.} \quad (8)$$

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(8)式を適用すると,

$$f(x, y') = \sqrt{1 + y'^2} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial y'} (\sqrt{1 + y'^2}) &= \frac{\partial}{\partial y'} \left\{ (1 + y'^2)^{1/2} \right\} \\ &= \frac{1}{2} (1 + y'^2)^{-1/2} \cdot 2y' \\ &= \frac{y'}{\sqrt{1 + y'^2}} \end{aligned}$$

であるから,  $\frac{y'}{\sqrt{1 + y'^2}} = \text{const}$  したがって,  $y' = \text{const}$  (10)

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O(0,0)を出発して点P(1,1)に到る最短経路を求めよ.

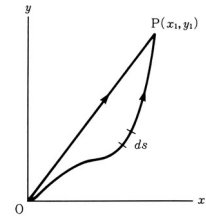
この場合, 一般解は

$$y = c_1 x + c_2 \quad (11)$$

であるが, 原点O(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,

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

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



となるので, 解は  $y = x$  という直線の式になる. 原点O(0,0)を出て点P(1,1)に到る光線の経路は, 媒質の屈折率が均一 ( $n(x,y) = \text{const}$ ) であれば原点と、点Pを結ぶ直線である.

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.

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

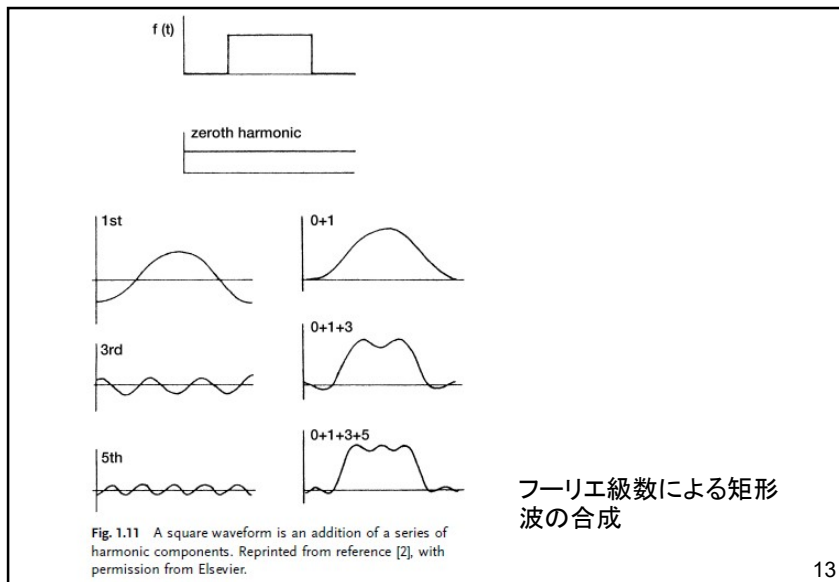
$$y(x) = \sum_{j=0}^n c_j \phi_j \quad (12)$$

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,

$$\frac{\partial I}{\partial c_j} = 0 \quad (j = 0, 1, 2, \dots) \quad (13)$$

とにおいて得られる連立方程式を解いて  $c_j$  を決める.

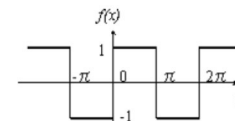
例えば,  $\phi_j(x)$  として三角関数をとればフーリエ級数になる.  $\phi_j(x) = x^j$  とすれば多項式になる. 得られる  $y(x)$  はオイラー方程式を解いて得られる厳密解に一致しない. しかし,  $n$  を増せば厳密解にいくらでも近づく. また, 近似解であっても, 解析的な形で  $y(x)$  が表現されているので都合が良い.



13

### 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:

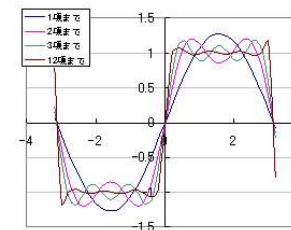
$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin nx$$

となり、その係数は

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

である。

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



14

### レーリー・リッツの変分法

試関数を、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。

$$\Phi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 + \dots + c_n\phi_n \quad (14)$$

エネルギーEの期待値を求めると、

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

$$= \frac{\sum_i \sum_j c_i^* H_{ij} c_j}{\sum_i \sum_j c_i^* S_{ij} c_j} \quad (15) \quad \text{ここで、} \begin{cases} H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau \\ S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau \end{cases}$$

15

(15)を整理すると、

$$E \sum_i \sum_j c_i^* S_{ij} c_j = \sum_i \sum_j c_i^* H_{ij} c_j \quad (16)$$

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、

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} \sum_i \sum_j c_i^* S_{ij} c_j + E \sum_j S_{ij} c_j = \sum_j H_{ij} c_j \quad (17)$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} = 0 \quad \text{であるから、} \quad \sum_j (H_{ij} - ES_{ij}) c_j = 0 \quad (18)$$

16

$$\sum_j (H_{ij} - ES_{ij}) c_j = 0 \quad (j=1,2, \dots, n) \quad (19)$$

(19)を永年方程式という。永年方程式を行列式の形で書くと、

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & & & \\ \dots & & & \\ H_{n1} - ES_{n1} & & H_{nm} - ES_{nm} & \dots \end{vmatrix} = 0 \quad (20)$$

$H_{ij}$ ,  $S_{ij}$ の値が計算できればこの永年方程式を解いて、エネルギー固有値を得ることができる。

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

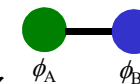
17

根拠11・3 変分原理を異核二原子分子に当てはめること

400

二原子分子ABの分子オービタルとして LCAO-MO を用いる。

$$\psi = c_A \phi_A + c_B \phi_B$$



ここで、 $\phi_A$ および $\phi_B$ 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 $\phi_A$ と $\phi_B$ 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。

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

18

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

400

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

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

19

分子

400

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

ここで、

$$\begin{cases} \alpha_A = \int \phi_A \hat{H} \phi_A d\tau, & \text{クーロン積分} \\ \alpha_B = \int \phi_B \hat{H} \phi_B d\tau, & \text{クーロン積分} \\ \beta = \int \phi_A \hat{H} \phi_B d\tau = \int \phi_B \hat{H} \phi_A d\tau & \text{共鳴積分} \\ ( S = \int \phi_A \phi_B d\tau & \text{重なり積分} ) \end{cases}$$

20

したがって、エネルギー期待値 $E$ は、

400

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

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、

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

21

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

400

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

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

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

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

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

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

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

22

したがって、次の連立方程式(永年方程式)を解けばよい。

400

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

行列の形に書くと、

$$\begin{pmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = 0 \quad \text{永年方程式 (secular equation)}$$

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、

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

23

数値例11・2 変分原理の応用(1)

401

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。

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

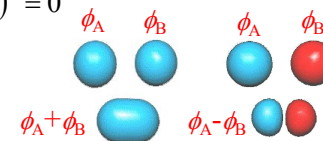
$$(\alpha - E)(\alpha - E) - (\beta - ES)^2 = 0$$

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

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

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

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



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

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

24

[別解1]

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

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

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

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

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

[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.

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

$$\therefore x = \pm 1$$

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

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

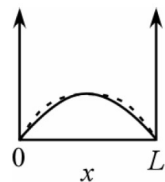
$$E - ES = \alpha \mp \beta$$

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

[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。

これは、真の波動関数が分からないときに、境界条件を満たす任意の波動関数を用いてエネルギー計算しても良いか?、という問題である。

[別解3] ([別解1]とよく似ている)

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

$$\{(\alpha - E) + (\beta - ES)\} \{(\alpha - E) - (\beta - ES)\} = 0$$

第1項がゼロであるとすると,

$$(1) (\alpha - E) + (\beta - ES) = 0$$

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

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

第2項がゼロであるとすると,

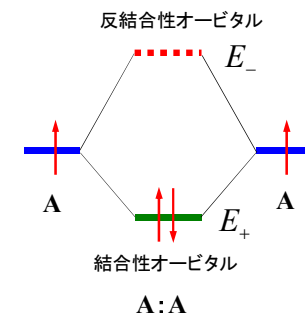
$$(2) (\alpha - E) - (\beta - ES) = 0$$

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

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

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

$$a^2 - b^2 = (a+b)(a-b)$$



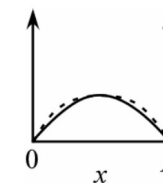
厳密解  $\Psi_1(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right), \quad E_{1,true} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$

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1行1列となり, 以下のように簡単な形で書ける.

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

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

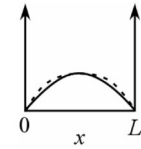
$$\therefore E = \frac{5 \hbar^2}{mL^2}$$

29

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.

30

[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 $\psi_n$ とする. ハミルトニアン $\mathcal{H}$ 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.

$$\mathcal{H}\psi_n = E_n\psi_n \quad \text{①}$$

$$\phi = \sum_n c_n \psi_n \quad \text{②}$$

31

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.

$$f(x) = a_0 \phi_0(x) + a_1 \phi_1(x) + a_2 \phi_2(x) + \dots + a_n \phi_n(x) + \dots$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} a_n \phi_n(x)$$

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。

$$\begin{aligned} \int \phi^* \phi d\tau &= \int \left( \sum_n c_n^* \psi_n^* \right) \left( \sum_m c_m \psi_m \right) d\tau \\ &= \sum_{n,m} c_n^* c_m \int \psi_n^* \psi_m d\tau \\ &= \sum_{n,m} c_n^* c_m \delta_{nm} && \text{クロネッカーのデルタ記号} \\ &= \sum_n c_n^* c_n && \delta_{nm} = \begin{cases} 0 & \text{for } n \neq m \\ 1 & \text{for } n = m \end{cases} \\ &= \sum_n |c_n|^2 \\ &= 1 && (\phi \text{ は規格化されているので } 1 \text{ になる}) \quad \textcircled{3} \end{aligned}$$

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。

$$E[\phi] = \frac{\langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle \quad \textcircled{4}$$

②を④に代入する。

$$E[\phi] = \int \left( \sum_n c_n^* \psi_n^* \right) \mathcal{H} \left( \sum_m c_m \psi_m \right) d\tau \quad \textcircled{5}$$

$\psi_n$  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。

$$\mathcal{H} \psi_n = E_n \psi_n \quad \textcircled{6}$$

34

⑥を⑤に代入する。

$$\begin{aligned} E[\phi] &= \int \left( \sum_n c_n^* \psi_n^* \right) \mathcal{H} \left( \sum_m c_m \psi_m \right) d\tau && \mathcal{H} \psi_n = E_n \psi_n \\ &= \int \left( \sum_n c_n^* \psi_n^* \right) \left( \sum_m c_m E_m \psi_m \right) d\tau \\ &= \sum_{n,m} c_n^* c_m E_m \int \psi_n^* \psi_m d\tau \\ &= \sum_{n,m} c_n^* c_m E_m \delta_{nm} && \delta_{nm} = \begin{cases} 0 & \text{for } n \neq m \\ 1 & \text{for } n = m \end{cases} \\ &= \sum_n c_n^* c_n E_n \\ &= \sum_n |c_n|^2 E_n && \textcircled{7} \end{aligned}$$

35

⑦の両辺から  $E_0$  を引く。

$$\begin{aligned} E[\phi] - E_0 &= \sum_n |c_n|^2 E_n - E_0 && \textcircled{3} \text{ 式から, } \sum_n |c_n|^2 = 1 \\ &= \sum_n |c_n|^2 E_n - \sum_n |c_n|^2 E_0 \\ &= \sum_n |c_n|^2 (E_n - E_0) && \textcircled{8} \end{aligned}$$

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、

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

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。

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 $\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle$ の計算が解析的に行える関数 $\phi$ を用いるのが望ましい。

37

永年方程式を解いてエネルギー $E_{\pm}$ が求まったら、次のステップは波動関数 $\psi_{\pm}$ を求めることである。そのためには係数 $C_i$ を求める必要がある。

一次結合の係数 $C_i$ の値を求めるには、永年方程式から求めた2つのエネルギー $E_{\pm}$ を用いて永年方程式を解く。

低い方のエネルギー $E_-$  → 結合分子オービタルの係数 $C_i$

高い方のエネルギー $E_+$  → 反結合オービタルの係数 $C_i^*$

しかしながら、永年方程式からは係数の比を求める式しか得られないので、各々の値を決めるためにはもう一つの式が必要である。

この式を得るには、最良の波動関数も規格化されていなければならないという規格化条件を課す。この条件は、この計算の最終段階で、

$$\int \Psi^2 d\tau = c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S = 1$$

が成り立たなければならない、ということである。

38

数値例11・3 変分原理の応用(2)

401

等核二原子分子ならば $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$ とすると、

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

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

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

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

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

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

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

39

(1) 結合性オービタル( $E_+$ )では、

永年方程式

402

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

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

$$c_A \left( \alpha - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \right) + c_B \left( \beta - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \cdot S \right) = 0$$

$$\frac{c_A \alpha (1 + S) - c_A (\alpha + \beta) + c_B \beta (1 + S) - c_B (\alpha + \beta) S}{1 + S} = 0$$

$$c_A \alpha (1 + S) - c_A (\alpha + \beta) + c_B \beta (1 + S) - c_B (\alpha + \beta) S = 0$$

$$c_A S \alpha - c_B S \alpha + c_A \beta + c_B \beta = 0$$

$$(S \alpha - \beta) c_A + (\beta - S \alpha) c_B = 0$$

$$\therefore \frac{c_A}{c_B} = 1$$

40

(2) 反結合性オービタル( $E_-$ )では,

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

$$c_A \left( \alpha - \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \right) + c_B \left( \beta - \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \cdot S \right) = 0$$

$$\frac{c_A \alpha (1 - S) - c_A (\alpha - \beta) + c_B \beta (1 - S) - c_B (\alpha - \beta) S}{1 - S} = 0$$

$$c_A \alpha (1 - S) - c_A (\alpha - \beta) + c_B \beta (1 - S) - c_B (\alpha - \beta) S = 0$$

$$c_A S \alpha + c_B S \alpha - c_A \beta - c_B \beta = 0$$

$$(S \alpha - \beta) c_A - (\beta - S \alpha) c_B = 0$$

$$\therefore \frac{c_A}{c_B} = -1$$

永年方程式

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

402

41

$$\begin{cases} \Psi_+ = c_A(\phi_A + \phi_B), & E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \\ \Psi_- = c_A(\phi_A - \phi_B), & E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \end{cases}$$

規格化を行うと,  $\int \Psi_+^2 d\tau = c_A^2 \int \phi_A^2 d\tau + c_A^2 \int \phi_B^2 d\tau + 2c_A^2 \int \phi_A \phi_B d\tau$   
 $= 2c_A^2 + 2c_A^2 S$   
 $= 1$

$$\therefore c_A = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$$

$$\int \Psi_-^2 d\tau = c_A^2 \int \phi_A^2 d\tau + c_A^2 \int \phi_B^2 d\tau - 2c_A^2 \int \phi_A \phi_B d\tau$$

$$= 2c_A^2 - 2c_A^2 S$$

$$= 1$$

$$\therefore c_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

402

42

したがって,

$$\begin{cases} \Psi_+ = \frac{\phi_A + \phi_B}{\sqrt{2(1+S)}}, & E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \\ \Psi_- = \frac{\phi_A - \phi_B}{\sqrt{2(1-S)}}, & E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \end{cases}$$

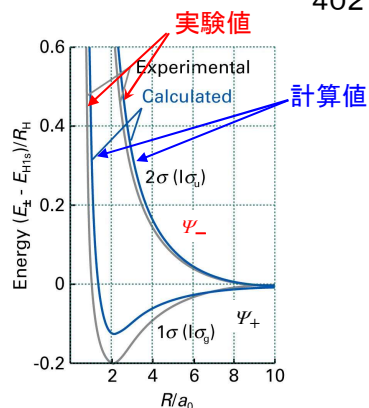
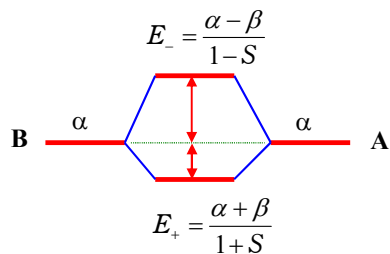


Figure 11-16  
 General Physical Chemistry, Eighth Edition  
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図11-16 水素分子イオンの分子ポテンシャルエネルギー曲線の計算結果と実験結果

43

(d) 二つの簡単な場合

(1) 等核二原子分子の場合. 数値例11-3に示したとおりである.

(2) 異核二原子分子の場合で, 重なり積分 $S=0$ と近似できるとき.

永年方程式

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

重なり積分 $S=0$ とすると, (等核二原子分子のときは $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$ とした)

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta \\ \beta & \alpha_B - E \end{vmatrix} = (\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - \beta^2$$

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

$$= 0$$

402

44

403

$$\begin{cases} \Psi_- = -A \sin \zeta + B \cos \zeta, & E_- = \alpha_A - \beta \cot \zeta & (11 \cdot 34a) \\ \Psi_+ = A \cos \zeta + B \sin \zeta, & E_+ = \alpha_B + \beta \cot \zeta & (11 \cdot 34b) \end{cases}$$

ここで,

$$\zeta = \frac{1}{2} \arctan \frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A}$$

$$2\zeta = \arctan \frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A}$$

$$\tan(2\zeta) = \frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A}$$

参考書: 大岩正芳, 初等量子化学(第2版), 化学同人(1988) p173-175

45

403

$|\alpha_B - \alpha_A| \gg 2|\beta|$ , すなわち2つのオービタルのエネルギー差が非常に大きいとき,

$$\tan(2\zeta) = \frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A} \ll 1$$

$x \ll 1$ のとき,  $\tan x \approx x$ であることを使うと,

$$\zeta \approx \frac{|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A}$$

と書ける. したがって ( $\tan x \approx x$ であるから),

$$\tan \zeta \approx \frac{|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A}$$

$$\therefore \cot \zeta = \frac{1}{\tan \zeta} \approx \frac{\alpha_B - \alpha_A}{|\beta|}$$

46

根拠11・4 結合性と反結合性の効果

ふつう  $\beta < 0$  であるから,  $\frac{\beta}{|\beta|} = -1$

したがって,

$$\begin{cases} E_+ = \alpha_B + \frac{\beta}{|\beta|} (\alpha_B - \alpha_A) \approx \alpha_B - (\alpha_B - \alpha_A) = \alpha_A & E_+ \approx \alpha_A \\ E_- = \alpha_A - \frac{\beta}{|\beta|} (\alpha_B - \alpha_A) \approx \alpha_A + (\alpha_B - \alpha_A) = \alpha_B & E_- \approx \alpha_B \end{cases}$$

このように, エネルギー差が大きいときには, 分子オービタルは原子オービタルと少ししか違わない. したがって, 結合効果や反結合効果はいずれも小さいと考えてよい.

つまり, 結合と反結合の効果が最大になるのは, 寄与する2つのオービタルが非常に似たエネルギーを持つときである.

47

403

エネルギー差が大きいとき,  $\zeta \ll 1$  なので

$$\cos \zeta \approx 1, \quad \sin \zeta \approx 0$$

であるから(11・34)式は次のように書ける. 分子オービタルはそれぞれの原子オービタルとほとんど同じである.

$$\begin{cases} \Psi_+ = \phi_A, & E_+ = \alpha_A \\ \Psi_- = \phi_B, & E_- = \alpha_B \end{cases}$$

エネルギー差が大きいとき, HFの場合, 近似的に次のように表わせる.

$$\begin{cases} \Psi_+ \approx \Psi(F_{2p}), & E_+ \approx E(F_{2p}) \\ \Psi_- \approx \Psi(H_{1s}), & E_- \approx E(H_{1s}) \end{cases}$$

Figure 11-36  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図11・36 HFの分子オービタル

48

例題11・3 HFの分子オービタル

$\alpha_H = -13.6\text{eV}$ ,  $\alpha_{F2p} = -17.4\text{eV}$ とすると,  
 $\beta = -1.0\text{eV}$ のとき

$$\tan(2\zeta) = \frac{2|\beta|}{\alpha_F - \alpha_H} = \frac{2.0}{-17.4 + 13.6} = 0.53$$

したがって,  $2\zeta = \tan^{-1} 0.53 = 27.9$

(34)式に代入すると

$$\begin{cases} E_+ = -17.6\text{eV}, & \Psi_+ = 0.24\chi_H + 0.97\chi_F \\ E_- = -13.4\text{eV}, & \Psi_- = 0.97\chi_H - 0.24\chi_F \end{cases}$$

(第8版では $\alpha_{F2p}$ の値が図11・36と違っている。第9版は同じ)

結合オービタルにある2個の電子はほとんど $\psi(F2p)$ に見いだされる。

つまり, H-Fの結合は, ほぼイオン結合 ( $H^+ : F^-$ )と考えると良い。

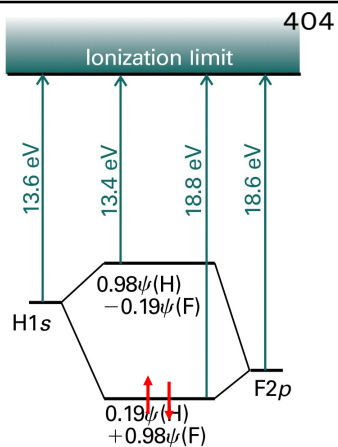


Figure 11-36  
 Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

404

49

6月5日-1, 学生番号, 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, レーリー・リッツの方法について簡単に説明せよ.

(4) 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.

50