

6 近似法

今度は2つ以上の電子を含む系を考えます。電子は帯電しているため、互いに反発します。核間の反発はポイントチャージで表されているため計算が簡単です。しかし、電子密度は $|\psi|^2$ によって決定される分布です。2つの軌道間の反発相互作用を計算するには、この教科書の範囲外の数値積分が行われます。また、反発相互作用はハミルトニアンに追加の項を導入するため、水素様原子軌道はもはやシュレディンガー方程式の正確な解ではありません。言い換えれば、 ψ は未知のものとなり、量子力学の中心的なテーマは、 ψ を使用可能な基底関数を用いて正確に表現する方法です。この章では、シュレディンガー方程式の解を得るために不可欠な基本的な数学的概念を紹介します。

6.1 変分原理

基底状態 ψ_0 は、定義により最低エネルギー E_0 を持ちます。

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi_0 &= E_0\psi_0 \\ \int \psi_0^* \hat{H}\psi_0 dx &= E_0 \int \psi_0^* \psi_0 dx \\ \frac{\int \psi_0^* \hat{H}\psi_0 dx}{\int \psi_0^* \psi_0 dx} &= E_0\end{aligned}$$

非退化系の任意の ψ に対して、 ψ_0 以外の任意の ψ に対して

$$\frac{\int \psi^* \hat{H}\psi dx}{\int \psi^* \psi dx} = E > E_0$$

これを「変分原理」と呼びます。これは、2つ以上の電子を持つ任意の系のシュレディンガー方程式を解く方法が分からないため、化学にとって非常に役立ちます。i.e. ヘリウム原子は変分定理を使用して数値的に解かなければなりません。

6.2 変分原理の確認

6.2.1 変数標準偏差を持つガウス軌道を使用した水素原子

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

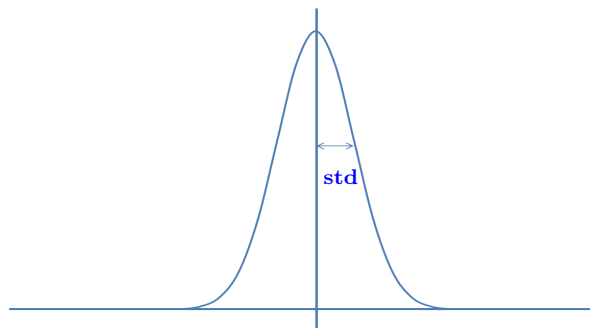


Figure 14: ガウス軌道

$\phi(r) = e^{-\alpha r^2}$ を使用します。
この後で α を最適化します。

Calc II ↓

$$4\pi \int \phi^* \hat{H} \phi r^2 dr = \frac{3\hbar^2 \pi^{3/2}}{4\sqrt{2}m_e \alpha^{1/2}} - \frac{e^2}{4\epsilon_0 \alpha}$$

$$4\pi \int \phi^* \phi r^2 dr = \left(\frac{\pi}{2\alpha} \right)^{3/2}$$

$$E(\alpha) = \frac{3\hbar^2 \alpha}{2m_e} - \frac{e^2 \alpha^{1/2}}{2^{1/2} \epsilon_0 \pi^{3/2}}$$

最小の E を最適化するために α を調整します。

$$\frac{dE}{d\alpha} = 0 = \frac{3\hbar^2}{2m_e} - \frac{e^2}{(2\pi)^{3/2} \epsilon_0 \alpha^{1/2}} \Rightarrow \alpha = \frac{m_e^2 e^4}{18\pi^3 \epsilon_0^2 \hbar^4}$$

$$E_{min} = -\underbrace{\frac{4}{3\pi}}_{\text{3}\pi} \left(\frac{m_e e^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \right) > -\frac{1}{2} \left(\frac{m_e e^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \right) = E_0 \quad //$$

-0.424 > -0.5 (既知の系の基底状態)

6.2.2 ヘリウム原子（2つの電子からなる系）で電子間の相互作用を無視した場合

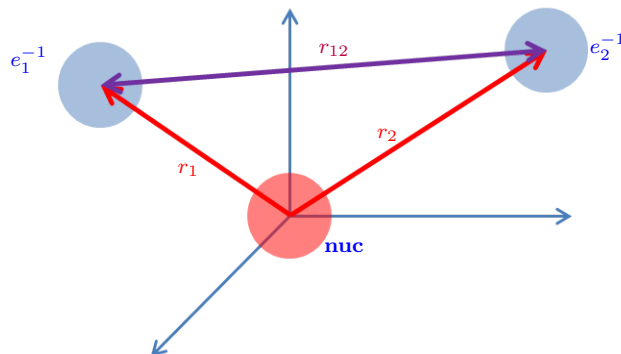


Figure 15: ヘリウム原子（2つの電子からなる系）

↓ 核電荷

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

近似解を得る最も簡単な方法は、反発を無視することです。

$$\hat{H}_{simple} = \hat{H}(1) + \hat{H}(2) + \cancel{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}}$$

ハミルトニアン各部分は、単一の電子座標にのみ依存するため、水素様原子の単純な積はこのハミルトニアンの固有関数です。すなわち、 $\phi_0(r_1, r_2) = \psi_{1s}(r_1)\psi_{1s}(r_2)$

ここで、 $\psi_{1s}(r) = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$, $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$

これらの単純な積波動関数はしばしば Hartree 積波動関数と呼ばれます。

HW 上記の \hat{H}_{simple} の固有関数が $\phi_0(r_1, r_2)$ であることを確認してください。Mathematica 等のコンピュータプログラム支援を受けて、次のように得られます。

$$E = \int \int \phi_0^*(r_1, r_2) \hat{H} \phi_0(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = -2.75 a.u.$$

ハミルトニアンが本来のハミルトニアンでないことに注意してください。そのため、変分原理の定理に当てはめる事は出来ません。しかし、もしこの軌道を本来のハミルトニアンに使った場合、エネルギーは正確な波動関数の固有値 (-2.90 a.u.) よりも高いはずですが、変分定理は違反されていません。

6.3 連立方程式

これまで、試行波動関数（単純なハートリー積）が固有関数であることと変分原理を満たすことを確認しました。ハートリー積は、一般化学で学んだ電子配置の等価であるかもしれません。³ たとえば、ヘリウム原子の電子配置は aufbau 原理に従って $1s\alpha(1)1s\beta(2)$ です。単一の水素様原子軌道は多電子原子系の軌道の良い表現ではないため、水素様原子軌道を線形結合したもので軌道を表現することがあります。では電子が 2 個ある系について考えてみましょう。

このとき、 ψ をもっと柔軟にします。

$$\phi = \sum_{n=1}^N C_n f_n \leftarrow \text{いくつかの関数の線形結合（すなわち、水素様原子軌道）}$$

↑

この例では ψ の予想

Case

$$\phi = C_1 f_1 + C_2 f_2$$

$$\begin{aligned} \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau &= \int (C_1 f_1 + C_2 f_2)^* \hat{H} (C_1 f_1 + C_2 f_2) d\tau \\ &= C_1^2 \int f_1^* \hat{H} f_1 d\tau + C_1 C_2 \int f_1^* \hat{H} f_2 d\tau + C_2 C_1 \int f_2^* \hat{H} f_1 d\tau + C_2^2 \int f_2^* \hat{H} f_2 d\tau \\ &= C_1^2 H_{11} + 2C_1 C_2 H_{12} + C_2^2 H_{22} \\ \int \phi^* \hat{S} \phi d\tau &= C_1^2 S_{11} + 2C_1 C_2 S_{12} + C_2^2 S_{22} \end{aligned}$$

そして、変分原理により、

$$E(C_1, C_2) = \frac{C_1^2 H_{11} + 2C_1 C_2 H_{12} + C_2^2 H_{22}}{C_1^2 S_{11} + 2C_1 C_2 S_{12} + C_2^2 S_{22}} = \frac{(\textcircled{1})}{(\textcircled{2})}$$

↓
rewrite

↓

$$\textcircled{1} = E \textcircled{2}$$

E は C_J によって最小化される。すべての J に対して $\frac{\partial E}{\partial C_J} = 0$ 。

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

↓ 行列形式で

$$\begin{bmatrix} H_{11} - E S_{11} & H_{12} - E S_{12} \\ H_{12} - E S_{12} & H_{22} - E S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} =$$

これは、 C_1 & C_2 の両方が 0 であるか、行列の行列式が 0 であることを意味します。

³ これはおそらく、一般化学のレベルで教えられる電子配置の最悪の解釈です。次のセクションで紹介されるもっと良い（好意的な）電子配置の解釈があります。

これは、両方の C_1 と C_2 が 0 である、つまり絶対に意味がないことを意味します、または

$$\det \begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

$$\uparrow A = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \det A = ad - bc \leftarrow \text{は } E \text{ の多項式です}$$

$$= 0 \quad \text{i.e. } aE^2 + bE + c = 0$$

システムのエネルギー E を求めるのが目的です。

Case

$$\phi = \sum_{n=1}^N C_n f_n$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1N} - ES_{1N} \\ H_{12} - ES_{12} & & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ H_{1N} - ES_{1N} & \cdots & \cdots & H_{NN} - ES_{NN} \end{vmatrix} = 0$$

勿論、 E 以外は全て計算可能なので、この多項式を解く事によって E を求めます。(連立方程式)。