

## 変分法

### 目的

波動関数  $\phi$  を求める。

### 前提

ハミルトン演算子  $\hat{H}$  があらかじめわかっている。

### 背景

$E$  (つまり  $\hat{H}$  の期待値) が最小になるような波動関数  $\phi$  を求めれば、その  $\phi$  は  $\hat{H}$  の固有関数である。(大野 P.78 変分原理)

$\phi$  がどんな関数かは、わからない場合が多い。

### $\phi$ の関数形がわかっている場合

$\hat{H}$  の期待値、すなわち 
$$E = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi dx}{\int \phi^* \phi dx}$$
 を求め、 $E$  が最小になるように  $\phi$  の式のパラメータを決定する。(  $E$  を  $\phi$  で微分する。 )

### $\phi$ の関数形がわからない場合

それらしい関数の寄せ集めで  $\phi$  を作り、上と同様に係数を最適化する。(例: LCAO法)  
あるいは、コンピュータで数値的に  $E$  を最小化する。

## 変分法の導入 (Hückel法の準備)

$\phi$  は、どんな関数かがわからないので、とりあえず既知の関数  $\chi$  の線形和で書く。(Ritzの変分法 大野P.78)

$$\phi = \sum_q^n C_q \chi_q$$

ただし、 $C_q$  は未定係数。 $n$  は足し合わせる関数の個数で、いくつでも構わない。(Hückel法では  $\chi$  に原子軌道を選ぶので、 $n$  は  $\pi$  軌道の数(つまり炭素の数)となる。)

1電子のハミルトン演算子を  $\hat{h}$  と書く。

$$\hat{h} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U,$$

右辺第1項は運動量演算子、 $U$  は原子核と電子のクーロン相互作用である。  
各電子は、次の波動方程式をみたす。

$$\hat{h}\phi = \epsilon\phi$$

変分原理によれば、基底状態の  $\phi$  を得るためには、 $\epsilon$  を最小化すれば良い。(大野 P.78)

ここで調節可能なパラメータは  $C_q$  なので、すべての  $C_q$  について、 $\frac{\partial \epsilon}{\partial C_q} = 0$  となる  $C_q$  を求めれば良い。そこで、微分を実行すると、

$$\sum_{j=1}^n (H_{ij} - \epsilon S_{ij}) c_j = 0$$

という形の、 $i=1..n$  の  $n$  個の連立方程式が得られる。ただし、 $H_{ij}$  と  $S_{ij}$  は次のような式を略したものである。

$$H_{ij} = \int \chi_i^* \hat{h} \chi_j dr,$$

$$S_{ij} = \int \chi_i^* \chi_j dr$$

$H_{ij}$  と  $S_{ij}$  の意味はあとで説明する。

上の連立方程式が解を持つためには、下の永年方程式が成りたたなければいけない。

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \epsilon S_{11} & H_{12} - \epsilon S_{12} & \cdots & H_{1n} - \epsilon S_{1n} \\ H_{21} - \epsilon S_{21} & H_{22} - \epsilon S_{22} & \cdots & H_{2n} - \epsilon S_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{n1} - \epsilon S_{n1} & H_{n2} - \epsilon S_{n2} & \cdots & H_{nn} - \epsilon S_{nn} \end{vmatrix} = 0,$$

これを解くことで、エネルギー固有値、そして波動関数を求める。

## Hückel近似

変分法を用い、分子軌道を簡便に計算する方法。(大野P.100)

未知の波動関数  $\phi$ : 求めたい分子軌道

既知の波動関数  $\chi$ : 原子軌道

つまり、分子軌道を原子軌道の線形和(“LCAO”=Linear combination of atomic orbitals)で表わす。

さらに、永年方程式のすべての項を計算せず、一部省略することで近似する。

- $S_{ij}$ (重なり積分:  $i$ 番目の波動関数と $j$ 番目の波動関数の重なり程度):  
 $i \neq j$ の場合0、 $i = j$ の場合1とする。
- $H_{ij}$ :
  - $i = j$ の場合 ( $i$ 番目の原子核とのクーロン相互作用を表し、クーロン積分と呼ぶ。)  
 $H_{ij} = \alpha$  とする。
  - $i \neq j$ の場合(共鳴積分と呼ぶ。)  
直接結合している原子間は $\beta$ 、それ以外は0と近似する。

これらの近似により、 $\pi$ 電子系の場合、手で解けるほどに簡単になる。

## 摂動論

### 目的

ハミルトン演算子が少し変化した場合(外場が加わった場合など)に、波動関数やエネルギー準位がどう変化するかを近似的に見積もる。

### 前提

摂動を受ける前のハミルトニアンは既知とする。

### 背景

多項式展開。摂動が小さい場合には高次項は無視できる。

**摂動論の導入**

ハミルトン演算子 $\hat{H}_0$ に摂動 $\lambda \hat{H}'$ が加わる場合を考える。

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'$$

$\hat{H}_0$ の固有値はあらかじめわかっているものとする。

$$\hat{H}_0 \phi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \phi_i^{(0)} \quad (0)$$

摂動が加わったあとのハミルトン演算子の固有値はこれとは異なり、下の式で表せる。

$$\hat{H} \phi_i = E_i \phi_i \quad (1)$$

$\lambda$ が小さければ、 $E_i$ も  $\phi_i$ も、それぞれ $E_i^{(0)}$ や  $\phi_i^{(0)}$ に近いので、これらを $\lambda$ で級数展開する。

$$\phi_i = \phi_i^{(0)} + \lambda \phi_i^{(1)} + \lambda^2 \phi_i^{(2)} + \dots$$

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots$$

これらを(1)に代入すると、

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}')(\phi_i^{(0)} + \lambda \phi_i^{(1)} + \dots) = (E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \dots)(\phi_i^{(0)} + \lambda \phi_i^{(1)} + \dots)$$

この式は任意の $\lambda$ で成り立つ恒等式なので、各次数の係数を左右辺で比較すると、

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \phi_i^{(0)} &= E_i^{(0)} \phi_i^{(0)}, \\ \hat{H}_0 \phi_i^{(1)} + \hat{H}' \phi_i^{(0)} &= E_i^{(0)} \phi_i^{(1)} + E_i^{(1)} \phi_i^{(0)} \\ &\vdots \end{aligned} \quad (2)$$

$\phi_i^{(1)}$ と  $E_i^{(1)}$ は未知なので、これらの連立方程式から求める。

まず、未知の波動関数  $\phi_n^{(1)}$ を、既知の波動関数  $\phi_i^{(0)}$ の線形和で表す。(  $\phi_i^{(0)}$ と  $\phi_j^{(0)}$ は直交しているので、任意の関数を  $\phi_i^{(0)}$ で一意に展開できる。)

$$\phi_n^{(1)} = \sum_i a_i \phi_i^{(0)}$$

これを(2)に代入する。

$$\hat{H}_0 \sum_i a_i \phi_i^{(0)} + \hat{H}' \phi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \sum_i a_i \phi_i^{(0)} + E_n^{(1)} \phi_n^{(0)} \quad (3)$$

$H_0$ の固有値は式(0)ですでにわかっているの、左辺第1項は固有値で書き直せる。さらに式(3)に左から  $\phi_n^{(0)*}$ をかけて積分すると、

$$a_n E_n^{(0)} + \int \phi_n^{(0)*} \hat{H}' \phi_n^{(0)} dx = a_n E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$$

左辺第2項を $H'_{nn}$ と表すと、 $E_n^{(1)}=H'_{nn}$ が得られる。

式(3)に左から $\phi_j^{(0)*}$ をかけて積分すると、(ただし $j \neq n$ とする)

$$H'_{jn} + a_j E_j^{(0)} = E_n^{(0)} a_j$$

従って、

$$a_j = \frac{H'_{jn}}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (4)$$

が求められる。

---

まとめ： ハミルトン演算子 $\hat{H}_0$ に小さい摂動 $\lambda \hat{H}$ が加わると、

### エネルギー準位

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)}$$

ただし、

$$E_n^{(1)} = H'_{nn} = \int \phi_n^{(0)*} \hat{H}' \phi_n^{(0)} dx$$

n番目のエネルギー準位への補正項  $E_n^{(1)}$ は、摂動ハミルトニアン $\hat{H}'$ の、 $\phi_n^{(0)}$ における期待値(平均値)である。波動関数の節のところに摂動を加えても、準位はほとんど変化しないが、波動関数の腹のところに摂動を加えると変化が大きくなる。

### 波動関数

$$\begin{aligned} \phi_i &= \phi_i^{(0)} + \lambda \phi_i^{(1)} \\ &= \phi_i^{(0)} + \lambda \sum_{i \neq n} a_i \phi_i^{(0)} \end{aligned}$$

ただし、

$$a_j = \frac{H'_{jn}}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (4)$$

摂動後のn番目の波動関数には、 $i(\neq n)$ 番目の波動関数から $a_i \lambda$ ずつ加算される。  
nに近い準位からの寄与ほど大きい。(準位が近いほど式(4)の分母が小さくなる。)

## 過去の問題 (変分・摂動関連のみ抜粋)

	基礎物理化学	専門物理化学	物理
平成8年度		問8 円周上の電子+摂動磁場 C	
平成9年度		問8 アリルラジカル ABC	
平成10年度	第2ページ[(CH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] Hückel B	問8 振動子の量子状態+摂動 AC 問9 時間依存のシュレディ ンガー方程式+摂動 D	
平成11年度		問8 アリルアニオン +Hückelと摂動 BC 水素原子 +摂動論 AC	
平成12年度			
平成13年度	第2ページ 箱の中の粒子、 摂動		
平成14年度		問6 ベンゼン 摂動論 AC	
平成15年度		問6 H <sub>2</sub> <sup>+</sup> 変分法 E	
平成16年度	第2ページ エチレン Hückel 法 B		
平成17年度			
平成18年度		問6 アリルカチオン 摂動 +Huckel ABC	
平成19年度		問6 H <sub>3</sub> Hückel B	問9 箱の中の粒子+摂動(3) C
平成20年度			
平成21年度		問6 ブタジエン、 摂動 +Huckel ABC	

A 分子を単純なモデルで近似する(9,10,11,14,18)

B Hückel法により電子エネルギー順位を求める(9,10,11,16,18,19)

C 摂動によるエネルギー変化を求める(8,9,10,11,14,18,19)

D 摂動による波動関数の変化を求める(10)

E 変分法(15)

## 宿題の解答例

## 第1問

箱の大きさをLとする。

基底状態の電子エネルギーは、(摂動がない場合):  $\frac{h^2}{8mL^2}$

それに対し、箱の高さ方向に  $\frac{L}{2}mg$  だけカサ上げされる。

$L=1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ とすると、

前者は  $\frac{(6.62 \times 10^{-34})^2}{8 \cdot 9.1 \times 10^{-31} \times 10^{-18}} = 0.6 \times 10^{-19}$ 、

後者は  $\frac{10^{-9}}{2} \cdot 10^{-31} \cdot 9.8 = 4.9 \times 10^{-40}$ 。

20ケタ異なる。

## 第2問

(1)ガウス積分の練習問題。規格化条件は

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \psi_1 dx = A^2 \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-2ax^2) dx = 1。$$

右辺の積分を二乗し、極座標に変換する。

$$\begin{aligned} I^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-A(x^2 + y^2)) dx dy \\ &= \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \exp(-Ar^2) r dr d\theta \\ &= \frac{2\pi}{-2A} \int_0^{\infty} (-2Ar) \exp(-Ar^2) dr = \frac{\pi}{-A} [\exp(-Ar^2)]_0^{\infty} = \frac{\pi}{A}。 \end{aligned}$$

$$\text{だから、} I = \sqrt{\frac{\pi}{A}}。$$

これを最初の式に代入すると、

$$A^2 \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2a}} = 1、\text{ よって } A = \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}}。$$

(2)規格化条件は、

$$\int_{-\infty}^{\infty} B^2 x^2 \exp(-2bx^2) dx = 1$$

これも上と同じようにガウス積分に還元できるが、面倒なので公式を使うと、

$$B^2 = \sqrt{\frac{32b^2}{\pi}} \text{ が得られる。}$$

## ガウス積分の公式

$$\int_0^{\infty} x^4 \exp(-ax^2) dx = \frac{3}{8a^2} \sqrt{\frac{\pi}{a}},$$

$$\int_0^{\infty} x^2 \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{4a} \sqrt{\frac{\pi}{a}},$$

$$\int_0^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}。$$

(3)(1)で規格化してあるので、 $E = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \hat{H} \psi_1 dx$  を求め、パラメータaで微分して極値を求める。

$$\text{ただし } \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2$$

以下省略。

解は

$$a = \frac{\sqrt{mk}}{2\hbar}$$

$$E_1 = \frac{\hbar}{4\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$(4) \psi_2 = Bxe^{-bx^2},$$

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi_2 &= -\frac{\hbar^2}{2m} B(2bx)(3-2bx^2)e^{-bx^2} + \frac{1}{2} kx^2 Bxe^{-bx^2} \\ &= Be^{-bx^2} x \left( \frac{2b\hbar^2}{2m} (3-2bx^2) + \frac{1}{2} kx^2 \right). \end{aligned}$$

これをSchrödinger方程式に入れて、Eを求める。

$$\begin{aligned} E &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^* \hat{H} \psi_2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} B^2 e^{-2bx^2} x^2 \left( \frac{3b\hbar^2}{m} + \left( -\frac{b\hbar^2 2b}{m} + \frac{k}{2} \right) x^2 \right) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} P x^2 e^{-2bx^2} dx + \int_{-\infty}^{\infty} Q x^4 e^{-2bx^2} dx \end{aligned}$$

$$\text{ただし、} P = B^2 \frac{3b\hbar^2}{m}, Q = B^2 \left( -\frac{2\hbar^2 b^2}{m} + \frac{k}{2} \right)$$

これらをガウス積分の公式に入れると、

$$E = \frac{3k}{8b} + \frac{3\hbar^2 b}{2m}$$

と求められる。Eが極小になるようなbを求めると、

$$\frac{\partial E}{\partial b} = 0 \text{ より、} b = \frac{\sqrt{mk}}{2\hbar}. \text{ その時のエネルギーは、} \frac{3\hbar}{4\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \text{ となる。}$$

(5) 2倍

$$(6) \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \psi_2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} x \exp(-(a+b)x^2) dx \text{ は奇関数の積分なので0。}$$



## 講師からのアドバイス(秘)

担当教員がいれかわっているので、出題傾向は変化しつつある。今年は菱川先生が担当するかもしれない。

Huckel法で、その場で解ける分子の種類は限られている。

手を動かし、教科書にある手順通りに、何回か計算してみる。得られた答に対して、自分なりの説明を試みる。

公式や法則性を覚える必要はあまりない。