

2490 : Schrödinger 方程式の解き方－4－波動関数の求め方の手順

(分子の波動関数を求める基本的方法です。個々を理解すれば、一般式を理解は容易です)
 キーポイント:全電子ハミルトニアン の作り方;原子単位の導入;分子軌道の LCAO 表示;Schrödinger 方程式に分子軌道を代入し展開;定在波の条件からエネルギーと AO の係数の決定;クラメル法による連立方程式の解法;エルミート演算子

波動関数の求め方の手順を示します。(1)系のハミルトニアン (H) を作る (電子間反発項は省略); (2)分子軌道 (ψ) を LCAO 近似し, 全電子波動関数はそれらの積とする;(3)Schrödinger 方程式 $E\psi=H\psi$ に代入し, 波動関数に求められる 2480 の要件 1 (定在波であること) から ψ を求める;(4) ψ に規格化条件 (要件 5) を課す。

H_2 分子を例に具体的に説明しましょう。手順(1): H_2 分子の全電子ハミルトニアン (H^{el}) は,

$$H^{el} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \quad 1$$

ですが (2440 を参照), 電子間反発を省略し, 原子単位を導入した書き方 (2450 を参照) では,

$$H^{el} \equiv -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2B}} - \frac{1}{r_{2A}} = \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \right) + \left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{2B}} \right) \\ = h(1) + h(2)$$

2

となります。

手順(2): ψ を LCAO 近似します。基底関数は水素の 1s 原子軌道にしますが, その数学的な関数の詳細は必要ありませんので, χ_{1s-A} と χ_{1s-B} で表します。A 原子の 1s 軌道, B 原子の 1s 軌道という意味です。

$$\psi = c_1\chi_{1s-A} + c_2\chi_{1s-B} \quad 3$$

全電子波動関数 ($\Psi(1,2)$) は, $\Psi(1,2)=\psi_1(1)\psi_2(2)$ ですので, 手順 1 でもとめたハミルトニアンの Schrödinger 方程式に代入すると ($h(1)$ は $\psi_1(1)$ のみ $h(2)$ は $\psi_2(2)$ のみに作用する),

$$H^{el}\Psi(1,2) = (h(1) + h(2))\psi_1(1)\psi_2(2) = \epsilon_1\psi_1(1)\psi_2(2) + \epsilon_2\psi_2(2)\psi_1(1)$$

電子 1 と 2 ついてまとめると,

$$\epsilon_1\psi_1(1) = h(1)\psi_1(1) \quad \epsilon_2\psi_2(2) = h(2)\psi_2(2)$$

2 つの方程式が得られますが, 同じ形ですので, 一つについて解けば他についても全く同じ結果になります (2470 を参照)。電子を指定せず, $\epsilon\psi=h\psi$ の解き方を説明しましょう。この式の両辺に ψ (または ψ^*) をかけます。

$$\epsilon\psi = h\psi \quad 3$$

$$\psi\epsilon\psi \equiv \epsilon\psi^2 = \psi h\psi \quad 4$$

4 式の右辺は $h\psi^2$ とはなりませんので注意してください ($h\psi^2$ だと, ψ^2 に h という演算を施すという意味になってしまいます)。両辺を全部の空間にわたって積分します。これを可能にしているのが, 2480 の要件 4 です。

$$\int \epsilon \psi^2 d\tau = \epsilon \int \psi^2 d\tau = \int \psi h \psi d\tau \quad 5$$

$$\epsilon = \frac{\int \psi h \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} \quad 6$$

5式で ϵ は定数ですので、積分記号の外に出すことができます。エネルギー (ϵ) は6式で求めます。ここで分母は波動関数が規格化されていれば、1 となりますが、まだ規格化されていないとしましょう。5式に3式を代入します。

$$\epsilon \int (c_1 \chi_{1s-A} + c_2 \chi_{1s-B})^2 d\tau = \int (c_1 \chi_{1s-A} + c_2 \chi_{1s-B}) h (c_1 \chi_{1s-A} + c_2 \chi_{1s-B}) d\tau \quad 7$$

これを展開します。

$$\begin{aligned} \epsilon (c_1^2 \int \chi_{1s-A}^2 d\tau + 2c_1 c_2 \int \chi_{1s-A} \chi_{1s-B} d\tau + c_2^2 \int \chi_{1s-B}^2 d\tau) \\ = c_1^2 \int \chi_{1s-A} h \chi_{1s-A} d\tau + c_1 c_2 \int \chi_{1s-A} h \chi_{1s-B} d\tau + c_1 c_2 \int \chi_{1s-A} h \chi_{1s-B} d\tau + c_2^2 \int \chi_{1s-B} h \chi_{1s-B} d\tau \end{aligned} \quad 8$$

原子軌道は規格化されていますので、 $\int \chi_{1s-A}^2 d\tau = \int \chi_{1s-B}^2 d\tau = 1$ です。 $\int \chi_{1s-A} \chi_{1s-B} d\tau$ は原子軌道 χ_{1s-A} と χ_{1s-B} の重なり積分です(2260の脚注を参照)。それを S_{12} とします(1,2の添字は、原子軌道1と2を指します)。8式の右辺の積分記号は目障りですので、他の記号に置き換えましょう。まず、 $\int \chi_{1s-A} h \chi_{1s-A} d\tau$ です。その詳細は、

$$\int \chi_{1s-A} h \chi_{1s-A} d\tau \equiv \int \chi_{1s-A} \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \right) \chi_{1s-A} d\tau = \alpha \quad 9$$

で、もし、ハミルトニアンの中の $\frac{1}{r_{1B}}$ がなければ1s軌道のエネルギーになります。その値を α とします。

同様に、 $\int \chi_{1s-B} h \chi_{1s-B} d\tau$ もB原子の1s軌道に関するもので α に置き換えます。

つぎに、交差項ですが χ_{1s-A} と χ_{1s-B} は水素原子の1s軌道ですので、交換しても同じ値です²⁾。

$$\int \chi_{1s-A} h \chi_{1s-B} d\tau = \int \chi_{1s-B} h \chi_{1s-A} d\tau = \beta \quad 10$$

それを β で置き換えます。 S , α , β を用いて8式を書きなおします。

$$\epsilon (c_1^2 + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2) = \alpha c_1^2 + 2\beta c_1 c_2 + \alpha c_2^2 \quad 11$$

ここに、定在波であることの要件1を課します。定在波は変動に対し安定な波です。“何の変動か”ということが問題になりますが、11式で変動するものは c_1 , c_2 のみです。もし、 c_1 が正の方へ変化することで ϵ が低下するなら c_1 はますますその方向へ移っていきます(図1のAの場合)。波が安定であることは、 c (c_1 or c_2)の微小変化に対し ϵ が変化しないことです(図1のB, C, Dの場合)。

この状態を“停留値をとる”といいます。つまり、 $\frac{\partial \epsilon}{\partial c_1} = \frac{\partial \epsilon}{\partial c_2} = 0$ 。 ϵ は、 c に対して2次関数です

のでBまたはCの条件を、11式に課すということになります¹⁾。

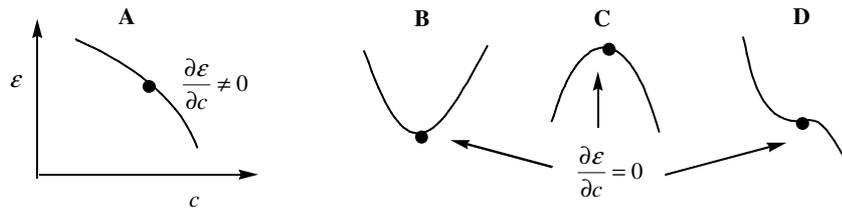


図 1. 波が定在波であるためには c の変化に対し ε は B, C, (D) である.

これを, 11 式に適用し c_1, c_2 について整理します. 部分微分法 ($(mn)'=m'n+mn'$) を用います.

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_1} (c_1^2 + 2c_1c_2S_{12} + c_2^2) + \varepsilon(2c_1 + 2S_{12}c_2) = 2\alpha c_1 + 2\beta c_2$$

$$(\alpha - \varepsilon)c_1 + (\beta - S_{12}\varepsilon)c_2 = 0 \quad 13$$

13 式へは $\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_1}$ が 0 であることを用いています. 同様に c_2 について微分して,

$$(\beta - S_{12}\varepsilon)c_1 + (\alpha - \varepsilon)c_2 = 0 \quad 14$$

となり, 結局 13 式, 14 式の連立方程式を解く問題に帰します.

S_{12} はある値 (原子核間の距離によりますがだいたい 0.2 ぐらい) をとりますが, 13, 14 の連立方程式を簡単にするため $S_{12}=0$ とおきます (このようにしても, 結果には大きな影響がないことがわかっています). そうすると,

$$\begin{aligned} (\alpha - \varepsilon)c_1 + \beta c_2 &= 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - \varepsilon)c_2 &= 0 \end{aligned} \quad 15$$

この連立方程式となり, さらに両辺を $(\alpha - \varepsilon)$ で割り,

$$\frac{(\alpha - \varepsilon)}{\beta} = \lambda \quad 16$$

とします.

$$\begin{aligned} \lambda c_1 + c_2 &= 0 \\ c_1 + \lambda c_2 &= 0 \end{aligned} \quad 17$$

結局, 17 式の連立方程式を解く問題になりました. この方程式は, 方程式が 2 つで未知数が 3 つ (c_1, c_2, λ) ですので, もう一つ足りません. それを満たすのが規格化の条件です. 規格化条件は,

$$\begin{aligned} \int \psi^2 d\tau &= \int (c_1\chi_{1s-A} + c_2c_1\chi_{1s-B})d\tau = c_1^2 \int \chi_{1s-A}^2 d\tau + 2c_1c_2 \int \chi_{1s-A}\chi_{1s-B}d\tau + c_2^2 \int \chi_{1s-B}^2 d\tau \\ &= c_1^2 + 2c_1c_2S_{12} + c_2^2 = c_1^2 + c_2^2 = 1 \end{aligned} \quad 18$$

となります (原子軌道関数は規格化され, 重なり積分は 0 としたから).

方程式の数はそろったので, 解き方はいろんな方法があります. 大きな分子にも単純な形で適用できるクラメル法を用いて解きましょう. クラメルの方法とは, 連立方程式をとく一般的方法で, 2 元なら

$$a_1x + b_1y = c_1$$

$$a_2x + b_2y = c_2$$

の解は,

$$x = \frac{\begin{vmatrix} c_1 & b_1 \\ c_2 & b_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \end{vmatrix}}, \quad y = \frac{\begin{vmatrix} a_1 & c_1 \\ a_2 & c_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \end{vmatrix}}$$

で与えられます. たとえば,

$$3x + 4y = 2$$

$$x + 2y = 3$$

の解は,

$$x = \frac{\begin{vmatrix} 2 & 4 \\ 3 & 4 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 3 & 4 \\ 1 & 2 \end{vmatrix}} = \frac{2 \cdot 2 - 4 \cdot 3}{3 \cdot 2 - 4 \cdot 1} = \frac{-8}{2} = -4 \quad y = \frac{\begin{vmatrix} 3 & 2 \\ 1 & 3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 3 & 4 \\ 1 & 2 \end{vmatrix}} = \frac{3 \cdot 3 - 2 \cdot 1}{3 \cdot 2 - 4 \cdot 1} = \frac{7}{2} = 3.5$$

3 元の連立方程式

$$a_1x + b_1y + c_1z = d_1$$

$$a_2x + b_2y + c_2z = d_2$$

$$a_3x + b_3y + c_3z = d_3$$

なら, 解は,

$$x = \frac{\begin{vmatrix} d_1 & b_1 & c_1 \\ d_2 & b_2 & c_2 \\ d_3 & b_3 & c_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_2 \end{vmatrix}} \quad y = \frac{\begin{vmatrix} a_1 & d_1 & c_1 \\ a_2 & d_2 & c_2 \\ a_3 & d_3 & c_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_2 \end{vmatrix}} \quad z = \frac{\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & d_1 \\ a_2 & b_2 & d_2 \\ a_3 & b_3 & d_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_2 \end{vmatrix}}$$

となります. 同様にして n 元の連立方程式をとることができます. 行列式のほどこき方は数学の参考書を見てください.

この方法を用いて, 17 式を解きましょう. そうすると,

$$c_1 = \frac{\begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 0 & \lambda \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \lambda & 1 \\ 1 & \lambda \end{vmatrix}} = \frac{0 \cdot \lambda - 0 \cdot 1}{\begin{vmatrix} \lambda & 1 \\ 1 & \lambda \end{vmatrix}} = \frac{0}{\begin{vmatrix} \lambda & 1 \\ 1 & \lambda \end{vmatrix}}$$

分子が 0 になってしまいます. c_2 についても全く同じです. このような場合解がある条件は, 分母が 0 となることです (不定形にする).

$$\begin{vmatrix} \lambda & 1 \\ 1 & \lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 - 1 = 0 \quad 19$$

これより, $\lambda = \pm 1$ が得られます. それぞれの値について, 17 式に代入しさらに規格化条件 (18 式) ϵ, c_1, c_2 を決定するのです.

$\lambda = -1$ の場合, 16 式より ϵ の値が得られます. それを ϵ_1 とします.

$$\epsilon_1 = \alpha + \beta$$

λ の値を 17 式のどちらかに代入すると $c_1 = c_2$ となります. それを 18 式に代入すると,

$$c_1 = c_2 = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \quad 20$$

を得ます. 符号はどちらをとっても意味は変わりませんが, ふつう正の符号を採用します.

同じようにして $\lambda = 1$ の場合について計算します. 結果をまとめると, エネルギーは λ を 16 式に代入して, ϵ の値として表示します.

$\lambda = -1$

$$\epsilon_1 = \alpha + \beta \quad \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{1s-A} + \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{1s-b} \quad 21$$

$\lambda = 1$

$$\epsilon_2 = \alpha - \beta \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{1s-A} - \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{1s-b} \quad 22$$

これが, H_2 分子の電子のエネルギー準位と分子軌道になります.

-
- 1) 多くのテキストには “ ϵ を最小にするため c で偏微分する” と書かれていますが, 必ずしも正しくはありません (2 次微分の符号による判定がないため). 正しくは, “定常波の波動関数を求める” という事です.
 - 2) このように演算子に対して関数を交換しても変わらないときその演算子を **エルミート演算子 (Hermitian operator)** とよびます. 一般に分子のハミルトニアンはエルミート演算子です.