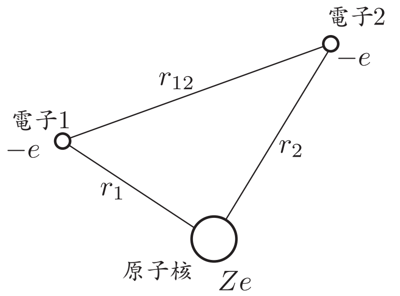
科　目　名	学年	番号	学　籍　番　号	氏　　　名
量子化学　第 2 回	3			

全問解答し，答え合わせ（自己採点）をして提出せよ。　　　　　**授業時間外の学習時間：＿＿＿＿時間＿＿＿＿分**

[1] 「詳解　量子化学の基礎」の 11 章の 11.6 節〜11.7 節（161 頁〜167 頁）を読みなさい。

[2] He 原子系のハミルトニアンは次式で表される。

$$\hat{H}(1,2) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\Delta_1 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}\right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\Delta_2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}\right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \tag{1}$$



ここで，He 原子の基底状態のエネルギーを変分法により評価する。試行関数として，

$$\varphi = \frac{1}{\pi}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 e^{-(Z/a_0)(r_1+r_2)} \tag{2}$$

を用いると，He 原子の基底状態のエネルギー期待値として次の表式を得る。

$$E_\varphi = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}\left(-Z^2 + \frac{27}{8}Z\right) \tag{3}$$

変分法より Z の値を定め，E_φ を eV（エレクトロンボルト）単位で求めよ。計算に必要な物理定数は,「詳解　量子化学の基礎」の 395 頁にある。また，J 単位から eV 単位への変換は同書 396 頁を参照せよ。

[3] Schrödinger 方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$ を満足する固有関数とエネルギー固有値のうち，基底状態の固有関数とエネルギー固有値をそれぞれ ψ_1 と E_1 として，この ψ_1 が未知であるとしよう。ここでは，この未知な波動関数 ψ_1 の近似関数 φ を，適当な関数系 $\{\chi_j\}$ で表現することにしよう。具体的には，φ を χ_j の線形結合で表現する。

$$\varphi \quad = \quad \sum_{j=1}^{n} c_j \chi_j \tag{4}$$

ただし，$\{\chi_j\}$ に $\boxed{\quad (a) \quad}$ な関数系という仮定を設ける。これは，この系を構成する任意の関数が，他の関数の線形結合で表現されないことを意味する。このように，試行関数 φ を χ_j の線形結合で準備し，その係数 c_j を調節パラメータとすると，$\chi_1, \chi_2, \cdots \chi_n$ のすべてを試行関数として試すことだけでなく，それらの任意の $\boxed{\quad (b) \quad}$ も試行関数として試したことになる。試行関数 φ を用いると，エネルギー期待値は，

$$E_\varphi = \frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi \mathrm{d}\tau}{\int \varphi^* \varphi \mathrm{d}\tau} = \frac{\int \Big(\sum_{i=1}^{n} c_i^* \chi_i^*\Big) \hat{H} \Big(\sum_{j=1}^{n} c_j \chi_j\Big) \mathrm{d}\tau}{\int \Big(\sum_{i=1}^{n} c_i^* \chi_i^*\Big) \Big(\sum_{j=1}^{n} c_j \chi_j\Big) \mathrm{d}\tau} \qquad \text{エネルギー期待値の式に (4) 式を代入した}$$

$$= \frac{\sum_{i,j=1}^{n} c_i^* c_j \overbrace{\int \chi_i^* \hat{H} \chi_j \mathrm{d}\tau}^{=:H_{ij}}}{\sum_{i,j=1}^{n} c_i^* c_j \underbrace{\int \chi_i^* \chi_j \mathrm{d}\tau}_{=:S_{ij}}} = \frac{\sum_{i,j=1}^{n} c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i,j=1}^{n} c_i^* c_j S_{ij}} \qquad H_{ij} \text{と } S_{ij} \text{を定義した} \tag{5}$$

と表される。ここで，二重和 $\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}$ を積分の外に出す際に $\sum_{i,j=1}^{n}$ と省略形で書いた。また，H_{ij} と S_{ij} は，

$$H_{ij} \quad := \quad \boxed{\quad \text{(c) 上を参照せよ} \quad} \qquad S_{ij} := \int \chi_i^* \chi_j \mathrm{d}\tau \tag{6}$$

で定義した。とくに，S_{ij} を χ_i と χ_j の $\boxed{\quad (d) \quad}$ 積分という。次に，変分法の考えによって E_φ が最小になる c_i^* を求めていこう。ところで，いまのようにエネルギー期待値が分数 $E_\varphi = \eta/\xi$ で表されている場合，変分原理から次の関係を得る。

$$\frac{\partial E_\varphi}{\partial c_i^*} = \frac{\eta' \xi - \eta \xi'}{\boxed{\quad (e) \quad}} = 0 \qquad \text{分数の微分をした}$$

$$\xrightarrow{\text{これより}} \quad \eta' = \frac{\eta}{\xi}\xi' = E_\varphi \xi' \qquad \eta' \text{について整理した} \tag{7}$$

ここで，η' と ξ' は分子と分母の c_i^* による微分を表し，次のように計算される。

$$\eta' \quad = \quad \frac{\partial}{\partial c_i^*}\left(\sum_{i,j=1}^{n} c_i^* c_j H_{ij}\right) = \sum_{j=1}^{n} c_j H_{ij}, \qquad \xi' = \frac{\partial}{\partial c_i^*}\left(\sum_{i,j=1}^{n} c_i^* c_j S_{ij}\right) = \sum_{j=1}^{n} \boxed{\quad (f) \quad} \tag{8}$$

ただし，$i = 1, 2, \cdots, n$ 　　　　　ただし，$i = 1, 2, \cdots, n$

これを (7) 式に代入すると次式を得る。

$$\sum_{j=1}^{n} c_j H_{ij} - E_\varphi \sum_{j=1}^{n} c_j S_{ij} = 0$$

$$\sum_{j=1}^{n} (H_{ij} - E_\varphi S_{ij})\, c_j = 0 \qquad \text{ただし，} i = 1, 2, \cdots, n \qquad \text{整理した} \tag{9}$$

これでエネルギー期待値を極小にする条件が得られた。これを展開すると，次のように書ける。

$$\begin{cases} (H_{11}-E_\varphi S_{11})\,c_1+(H_{12}-E_\varphi S_{12})\,c_2+\cdots+(H_{1n}-E_\varphi S_{1n})\,c_n &=0 \\ (H_{21}-E_\varphi S_{21})\,c_1+\left(\boxed{\quad(\mathrm{g})\quad}\right)c_2+\cdots+(H_{2n}-E_\varphi S_{2n})\,c_n &=0 \\ (H_{31}-E_\varphi S_{31})\,c_1+(H_{32}-E_\varphi S_{32})\,c_2+\cdots+(H_{3n}-E_\varphi S_{3n})\,c_n &=0 \\ \qquad\qquad\vdots \\ (H_{n1}-E_\varphi S_{n1})\,c_1+(H_{n2}-E_\varphi S_{n2})\,c_2+\cdots+\left(\boxed{\quad(\mathrm{h})\quad}\right)c_n &=0 \end{cases} \tag{10}$$

これは，c_j についての同次連立 1 次方程式である。**同次方程式**(どうじほうていしき)とは，定数項が $\boxed{(\mathrm{i})\ \text{数値}}$ の方程式をいう。明らかに，$c_1=c_2=\cdots=0$ というのが解のひとつであり，これを $\boxed{\quad(\mathrm{j})\quad}$ な解というが，これは物理的に意味のある解ではない（波動関数が 0 になってしまうから）。これが，$c_1=c_2=\cdots=0$ 以外の解を持つためには，連立方程式の係数で作られる**行列式**(ぎょうれつしき)D が 0 でなければならない。

$$D \;=\; \begin{vmatrix} H_{11}-E_\varphi S_{11} & H_{12}-E_\varphi S_{12} & \cdots & H_{1n}-E_\varphi S_{1n} \\ H_{21}-E_\varphi S_{21} & \boxed{(\mathrm{g})\ \text{再出}} & \cdots & H_{2n}-E_\varphi S_{2n} \\ H_{31}-E_\varphi S_{31} & H_{32}-E_\varphi S_{32} & \cdots & H_{3n}-E_\varphi S_{3n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{n1}-E_\varphi S_{n1} & H_{n2}-E_\varphi S_{n2} & \cdots & \boxed{(\mathrm{h})\ \text{再出}} \end{vmatrix} = 0 \tag{11}$$

(11) 式は $\boxed{\quad(\mathrm{k})\quad}$ とよばれ，次のように略記する場合もある。

$$\left|\boxed{\quad(\ell)\quad}\right| \;=\; 0 \tag{12}$$

永年方程式を展開すると E_φ の n 次の方程式が得られるので，この方程式は重根も含めて n 個の解を持つ。これを小さい順に列挙すると，次のようになる。

$$E_{\varphi_1} \le E_{\varphi_2} \le E_{\varphi_3} \cdots \le E_{\varphi_n} \tag{13}$$

ここで，E_{φ_i} は φ_i によるエネルギー期待値を表す。真のエネルギー固有値を $E_1, E_2, E_3, \cdots E_n$ と表すと，

$$E_1 \le E_{\varphi_1},\quad E_2 \le E_{\varphi_2},\quad E_3 \le E_{\varphi_3}, \cdots, E_n \le E_{\varphi_n} \tag{14}$$

という関係を満たす。つまり，E_{φ_1} は基底状態のエネルギーの近似値であり，E_{φ_2}，E_{φ_3} などは励起状態のエネルギーの近似値となる。これでエネルギーの近似値が求まったから，次は波動関数を求める。これには，E_{φ_1} を (10) 式に代入し，c_j $(j=1,2,\cdots n)$ を決めればよい。しかし，これだけでは c_j の「比」しか決まらない。そこで，$\boxed{\quad(\mathrm{m})\quad}$ 条件を用いることにより c_j の絶対値を決める。このようにして基底状態の波動関数が得られる。励起状態に関してもまったく同じで，$E_{\varphi_k} (k \ge 2)$ を (10) 式に代入し c_j $(j=1,2,\cdots n)$ の比を決めて，$\boxed{(\mathrm{m})\ \text{再出}}$ 条件で絶対値を決めるという手順に従う。このような手続き，すなわち「波動関数を適当な関数の線形結合で表し，その係数を変分原理に基づいて決定する方法」を $\boxed{(\mathrm{n})\ \text{人名}}$ の変分法とよぶ。

解答

[1]　なし

[2]　エネルギーが最小になる条件は $\partial E/\partial Z = 0$ であるので，これより Z は，

$$\frac{\partial E}{\partial Z} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}\left(-2Z + \frac{27}{8}\right) = 0 \quad \xrightarrow{\text{これより}} \quad Z = \frac{27}{16} \tag{15}$$

となる。これを (3) 式に代入すると，

$$\begin{aligned} E_\varphi &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}\left(-Z^2 + \frac{27}{8}Z\right) \\ &= -\frac{(1.602 \times 10^{-19}\ \mathrm{C})^2}{4\pi \times 8.854 \times 10^{-12}\ \mathrm{F/m} \times 5.291 \times 10^{-11}\ \mathrm{m}}\left(-\left(\frac{27}{16}\right)^2 + \frac{27}{8}\left(\frac{27}{16}\right)\right) = -1.24 \times 10^{-17}\ \mathrm{J} \end{aligned} \tag{16}$$

を得る。これを eV に換算すると，$E(\mathrm{eV}) = \dfrac{-1.24 \times 10^{-17}\ \mathrm{J}}{1.602 \times 10^{-19}\ \mathrm{J/eV}} = -77.5\ \mathrm{eV}$ を得る。

[3]　(a)：一次独立　(b)：線形結合　(c)：$\int \chi_i^* \hat{H} \chi_j \mathrm{d}\tau$　(d)：重なり　(e)：ξ^2　(f)：$c_j S_{ij}$
(g)：$H_{22} - E_\varphi S_{22}$　(h)：$H_{nn} - E_\varphi S_{nn}$　(i)：0　(j)：自明　(k)：永年方程式　(ℓ)：$H_{ij} - E_\varphi S_{ij}$
(m)：規格化　(n)：Ritz（リッツ）

今日の講義でわからないことがあれば，お伝えください。また，講義に対する要望があればお書きください。感想などでも結構です。もちろん，成績等には一切関係ありません。

✎ **記述欄**