

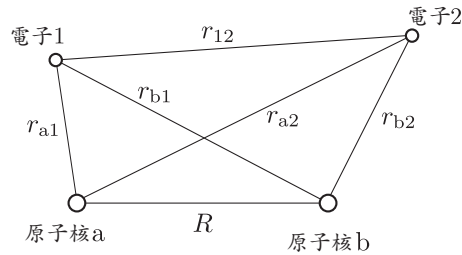
科目名	学年	番号	学籍番号	氏名
量子化学 第7回	3			

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15章（222頁～240頁）を読みなさい。

[2] 水素分子における座標を下図のようにとると、水素分子のハミルトニアンは次式のように表される。



$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{r_{b2}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$

(1)

(1) 式で表されている Hamiltonian を SI 単位系で表せ。

[3] (1) 式で表されたハミルトニアンを次のように3つに分割する。

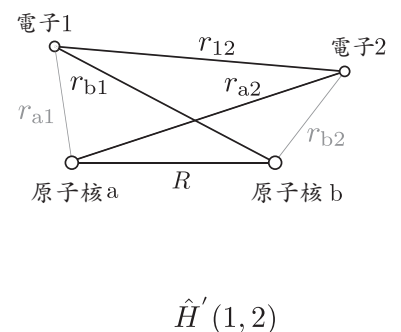
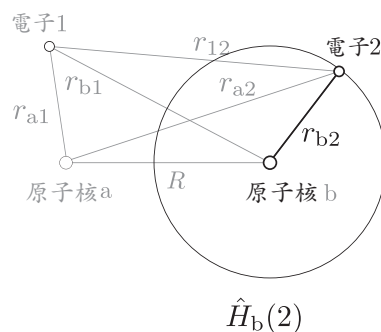
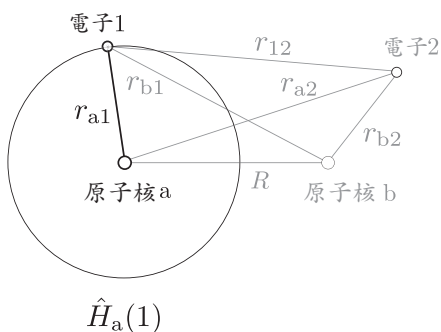
$$\begin{aligned} \hat{H}(1,2) &= \underbrace{-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{r_{a1}}}_{=\hat{H}_a(1)} \underbrace{-\frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{r_{b2}}}_{=\hat{H}_b(2)} \underbrace{-\frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}}_{=\hat{H}'(1,2)} \\ &= \hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) + \underbrace{\hat{H}'(1,2)}_{\text{摂動項}} \end{aligned}$$

(2)

ここで、 $\hat{H}_a(1)$ は電子1と原子核aの座標だけを含むから、水素原子のハミルトニアンそのものである（下図を参照せよ）。また、 $\hat{H}_b(2)$ も同様に水素原子のハミルトニアンである。摂動項を無視したハミルトニアンの固有関数を ψ_0 とし、エネルギー固有値を $E^{(0)}$ とする。すなわち、次の式が成り立つとする。

$$\left[\hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) \right] \psi_0 = E^{(0)} \psi_0$$

(3)



ハミルトニアンが変数ごとに分離されているので、固有関数 $\psi_0(1, 2)$ を、

$$\psi_0(1, 2) = \phi_a(1)\phi_b(2) \quad (4)$$

という具合に、 $\phi_a(1)$ と $\phi_b(2)$ の で表すと都合がよい。この $\phi_a(1)$ と $\phi_b(2)$ は次の波動方程式の解で、もちろん、水素原子の波動関数そのものである。

$$\hat{H}_a(1)\phi_a(1) = E_H\phi_a(1) \quad \xrightarrow{\text{この解(基底状態)は}} \quad \phi_a(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r_{a1}}, \quad E_H = E_{1s} \quad (5)$$

$$\hat{H}_b(2)\phi_b(2) = E_H\phi_b(2) \quad \xrightarrow{\text{この解(基底状態)は}} \quad \phi_b(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r_{b2}}, \quad E_H = E_{1s} \quad (6)$$

しかし、(4) 式は次の 2 点で水素分子の波動関数として不満足である。

- 粒子の が考慮されていない。
- (スピン関数も含めて) 反対称性を満足していない。

粒子の を考慮するためには、 $\phi_a(1)\phi_b(2)$ と同じ重みで $\phi_a(2)\phi_b(1)$ を考慮すればよい。そこで、これらの線形結合をとり、これを新たに $\psi_0(1, 2)$ とする。

$$\psi_0(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S^2}} \left(\text{input type="text" value="(c)"} \right) \quad (7)$$

ただし $(2 \pm 2S^2)^{-1/2}$ は 定数で、 S は 積分 $S = \int \phi_a\phi_b d\tau$ である。ここで、位置座標 r とスピン座標 σ を合わせて τ で表した。また、反対称性の要請を満足するには、(7) 式の軌道に次のようにスピン関数を組み合わせるとよい。

$${}^1\Psi(\tau_1, \tau_2) = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S^2}} \left(\phi_a(\mathbf{r}_1)\phi_b(\mathbf{r}_2) + \phi_a(\mathbf{r}_2)\phi_b(\mathbf{r}_1) \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\text{input type="text" value="(f)"} \right) \quad (8)$$

$${}^3\Psi(\tau_1, \tau_2) = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S^2}} \left(\phi_a(\mathbf{r}_1)\phi_b(\mathbf{r}_2) - \phi_a(\mathbf{r}_2)\phi_b(\mathbf{r}_1) \right) \begin{cases} \alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\text{input type="text" value="(g)"} \right) \\ \text{input type="text" value="(h)"} \end{cases} \quad (9)$$

[4] 常法に従い、次式でエネルギー期待値を求める。ただし、

$${}^{1,3}E = \int {}^{1,3}\Psi^*(\tau_1, \tau_2) \hat{H} {}^{1,3}\Psi(\tau_1, \tau_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (10)$$

において、 \hat{H} にスピン座標が含まれていないから、スピン座標に関する積分は となる。細かい計算過程は省略するが、エネルギー期待値の表記が次のようになる。

$$\begin{aligned} {}^{1,3}E &= \frac{1}{1 \pm S^2} [2E_H + J \pm (2E_H S^2 + K)] \\ &= 2E_H + \frac{J \pm K}{1 \pm S^2} \quad \text{ただし, } + : {}^1E, - : {}^3E \end{aligned} \quad (11)$$

ここで、 J は 積分とよばれ、次式で定義される。

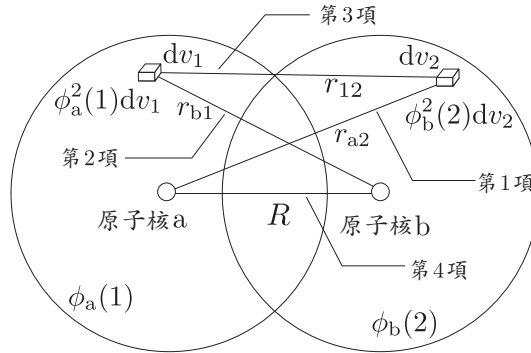
$$J := \int \phi_a(1)\phi_b(2) \hat{H}'(1, 2) \phi_a(1)\phi_b(2) dv_1 dv_2 \quad (12)$$

ここで、 K は 積分とよばれ、次式で定義される。

$$K := \int \phi_a(2)\phi_b(1) \hat{H}'(1, 2) \phi_a(1)\phi_b(2) dv_1 dv_2 \quad (13)$$

[5] (j) 再出 積分を展開すると次のようになる。下図を参考にして、各項が何を表しているのか考察せよ。

$$\begin{aligned}
 J &= \int \phi_a(1)\phi_b(2)\hat{H}'(1,2)\phi_a(1)\phi_b(2)dv_1dv_2 \\
 &= -\int \frac{\phi_b^2(2)}{r_{a2}}dv_2 - \int \frac{\phi_a^2(1)}{r_{b1}}dv_1 + \int \frac{\phi_a^2(1)\phi_b^2(2)}{r_{12}}dv_1dv_2 + \frac{1}{R}
 \end{aligned}
 \tag{14}$$



[6] 交換積分について展開する。

$$\begin{aligned}
 K &= \int \phi_a(1)\phi_b(2)\hat{H}'(1,2)\phi_a(2)\phi_b(1)dv_1dv_2 \\
 &= -S \int \frac{\phi_b(2)\phi_a(2)}{r_{a2}}dv_2 - S \int \frac{\phi_a(1)\phi_b(1)}{r_{b1}}dv_1 + \int \frac{\phi_a(1)\phi_b(1)\phi_b(2)\phi_a(2)}{r_{12}}dv_1dv_2 + \frac{S^2}{R}
 \end{aligned}
 \tag{15}$$

交換積分は、 $\phi_a(1)\phi_b(1)$ や $\phi_a(2)\phi_b(2)$ で表される (ℓ) に依存することがわかる。

[7] 水素分子の基底状態における $1,3E$ の原子間距離依存性を考える。 ϕ として水素原子の $1s$ 軌道を用い、重なり積分 S , Coulomb 積分 J , 交換積分 K の原子間距離 R 依存性を計算すると以下の結果を得る。

$$S = e^{-R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right) \tag{16}$$

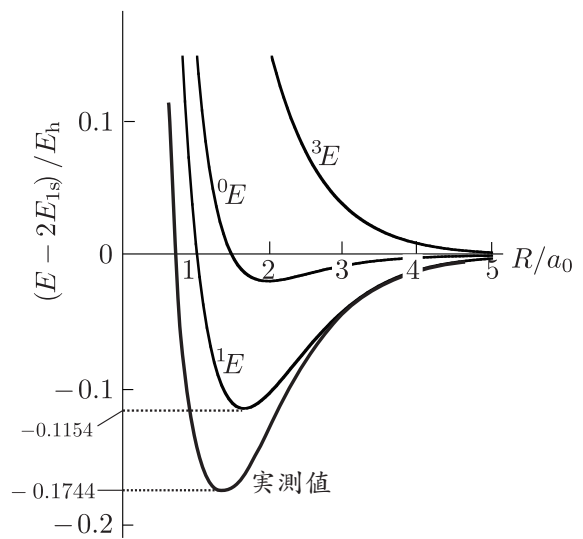
$$J = e^{-2R} \left(\frac{1}{R} + \frac{5}{8} - \frac{3}{4}R - \frac{R^2}{6} \right) \tag{17}$$

$$K = -e^{-2R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right) \left(\frac{5}{3}R + 1 - \frac{1}{R} \right) + \text{第3項} \tag{18}$$

$$\begin{aligned} \text{第3項} &= \frac{1}{5} \left[\left(\frac{25}{8} - \frac{23}{4}R - 3R^2 - \frac{1}{3}R^3 \right) e^{-2R} + \frac{6}{R} (S^2(\gamma + \ln R) + S_1^2 E_i(-4R) - 2S \cdot S_1 E_i(-2R)) \right] \\ \text{ただし, } S &= \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right) e^{-R}, \quad S_1 = \left(1 - R + \frac{R^2}{3} \right) e^R \\ E_i(-x) &= \int_{\infty}^x \frac{1}{u} e^{-u} du = \gamma + \ln x - x + \frac{x^2}{2 \cdot 2!} - \frac{x^3}{3 \cdot 3!} + \dots \\ \gamma &= 0.577\ 221\ 566\ 490\ 153\ 3\dots\dots \end{aligned} \tag{19}$$

ここで、 $E_i(-x)$ を Euler の指数積分、 γ を Euler の定数という。交換積分はきれいな形にはまとまらないものの、重なり積分、Coulomb 積分、交換積分の表式が得られたので、これで $1,3E$ の原子間距離依存性が求められる。これを見ると次の点に気づく。

- $R \rightarrow \infty$ で $1,3E \rightarrow$ となる。
- $R \rightarrow 0$ で $1,3E \rightarrow$ となる。
- $1E$ は極小を持つが、 $3E$ は極小を持たない。



[8] 上図中の $0E$ は、粒子の同等性を考慮しない波動関数である (4) 式: $\psi_0(1,2) = \phi_a(1)\phi_b(2)$ でエネルギー期待値を計算した結果である。この計算は、次のように $0E = 2E_H + J$ という結果を与える。これを導出せよ。

[9] 前図によると、粒子の同等性を考慮しないと非常に浅い極小しか持たないことがわかる。これでは、たとえ極小を示す R で水素分子が形成されたとしても、すぐに してしまう。これと比較して、エネルギー ^{-1}E の R 依存性では深い極小が現れる。この比較から、

- H 原子どうしが接近して、ある距離で「安定な」 H_2 分子が生成するのは、粒子の同等性という純粋に量子力学的効果を考慮した結果である。

と理解できる。この結果は Heitler と London によって示されたので、この方法を 法とよぶ。また、原子価の概念に対応するので原子価結合げんしかけつごうほう法もしくは、原子価結合の英語表記 Valence Bond の頭文字をとって 法ともよばれる。

[10] 任意の A4 用紙に以下の設問 (a)(b) に対する解答を印刷し、この宿題プリントと一緒に綴じて提出せよ。

- (i) 重なり積分 S と Coulomb 積分 J の R 依存性を $R = 0 \sim 5$ の範囲でプロットせよ。
- (ii) 交換積分 K の R 依存性を $R = 0 \sim 5$ の範囲でプロットせよ。

ただし、重なり積分 S 、Coulomb 積分 J 、交換積分 K の R 依存性は、(16) 式 ~ (19) 式を参照せよ。

ヒント

エクセル等の表計算ソフトを用い、 $R = 0 \sim 5$ を 0.1 間隔で刻み、 S と J を計算し、グラフ化するのがよい。

注意

交換積分の計算は思いのほか面倒な作業であり、以下に示す点に注意しなければいい結果を得ることができない。1 つめは、計算に用いる Euler 定数の桁数である。例えば、Euler の定数を 4~5 桁程度で計算するといい結果は得られない。いい結果を得るためには、上に示した 15 桁全て計算に用いなければならない。数表ハンドブックなどの専門書には 50 桁程度の表記もあるが、残念ながらエクセルには小数点以下 15 桁までしか扱えないという制限がある。2 つめの留意点は Euler の指数積分 $E_i(-x)$ の評価である。Euler の指数積分の評価には級数展開 $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-x)^n}{n \cdot n!}$ を用いるが、 $n = 10$ 程度の展開では全くいい結果は得られない(類家はこれに気づくまで、結構悩んで無駄な時間を過ごした)。 $R/a_0 = 5$ 程度までの範囲でいい結果を得ようとした場合、 $n = 70$ 程度の級数展開が必要になる。

解答

[1] なし

$$[2] \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a1}} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b2}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a2}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

[3] (a) : 積 (b) : 同等性 (c) : $\phi_a(1)\phi_b(2) \pm \phi_a(2)\phi_b(1)$ (d) : 規格化 (e) : 重なり
(f) : $\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_1)$ (g) : $\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) + \alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_1)$ (h) : $\beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2)$

[4] (i) : 1 (j) : Coulomb (クーロン) (k) : 交換

[5] (14) 式の第 1 項目は核 a と電子雲 $\phi_b^2(2)$ とのあいだの Coulomb エネルギーを表し, 第 2 項目は核 b と電子雲 $\phi_a^2(1)$ とのあいだの Coulomb エネルギーを表している。第 3 項は電子雲 $\phi_a^2(1)$ と $\phi_b^2(2)$ のあいだの Coulomb (反発) エネルギーを表し, 第 4 項は核間の Coulomb (反発) エネルギーを表している。

[6] (ℓ): 重なり電荷分布

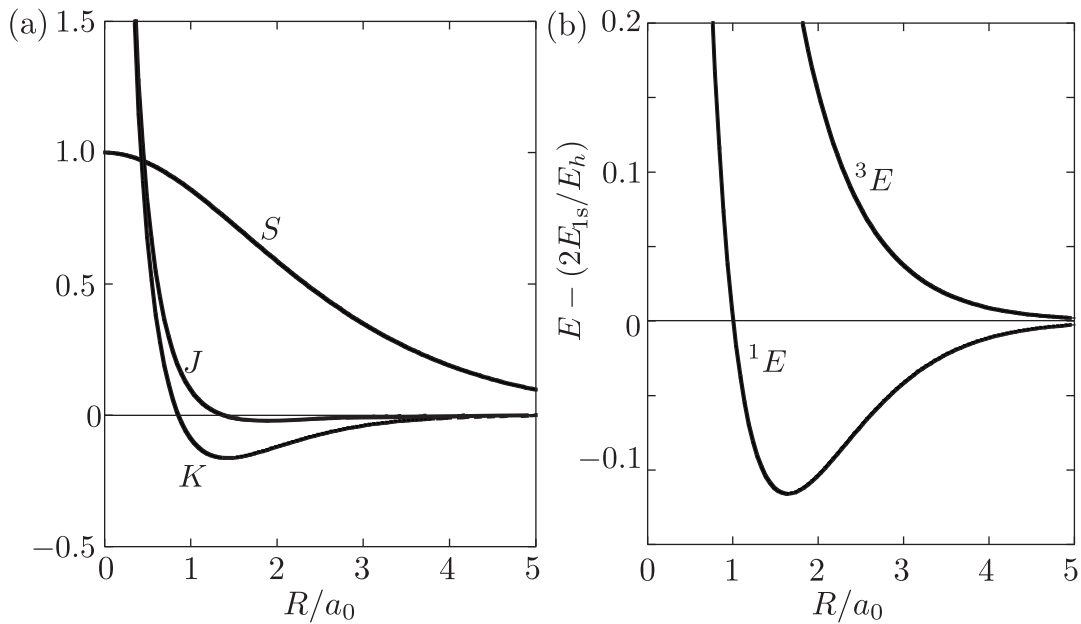
[7] (m): $2E_{1s}$ (n): ∞

[8]

$$\begin{aligned}
 {}^0E &= \int \psi_0^*(1,2) \hat{H} \psi_0(1,2) dv_1 dv_2 = \int \phi_a(1) \phi_b(2) \hat{H} \phi_a(1) \phi_b(2) dv_1 dv_2 \\
 &= \int \phi_a(1) \phi_b(2) \left[\hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) + \hat{H}'(1,2) \right] \phi_a(1) \phi_b(2) dv_1 dv_2 \\
 &= \underbrace{\int \phi_a(1) \phi_b(2) \hat{H}_a(1) \phi_a(1) \phi_b(2) dv_1 dv_2}_{=E_H} + \underbrace{\int \phi_a(1) \phi_b(2) \hat{H}_b(2) \phi_a(1) \phi_b(2) dv_1 dv_2}_{=E_H} \\
 &\quad + \underbrace{\int \phi_a(1) \phi_b(2) \hat{H}'(1,2) \phi_a(1) \phi_b(2) dv_1 dv_2}_{=J} \\
 &= 2E_H + J
 \end{aligned}
 \tag{20}$$

[9] (o): 解離 (p): Heitler-London (ハイトラー・ロンドン) (q): VB

[10] (a) 重なり積分 S , Coulomb 積分 J , 交換積分 K の R 依存性と (b) 水素分子のエネルギー 1E と 3E の R 依存性



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