量子化学 II（大学院講義：量子化学概論）

担当教員：林　重彦

レポート　一回目　略解

（以下の略解で用いている記号はレジュメの記号と対応しています。）

[問題１]

水素分子イオンのハミルトニアン、LCAO による波動関数は以下の通り。

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \qquad \text{（原子単位）} \tag{1}$$

$$\psi(\mathbf{r}) = c_A\phi_A(\mathbf{r}) + c_B\phi_B(\mathbf{r}) \tag{2}$$

エネルギー期待値は

$$E = \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \tag{3}$$

であるので、これに (2) を代入して

$$E = \frac{c_A^2 H_{AA} + 2c_A c_B H_{AB} + c_B^2 H_{AA}}{c_A^2 + 2c_A c_B S + c_B^2} \tag{4}$$

が得られる。

(4) を c_A と c_B で偏微分することによって得られた連立方程式を行列表示すると

$$\begin{pmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES \\ H_{AB} - ES & H_{AA} - E \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{5}$$

となり、(5) が非自明解をもつための条件である永年方程式は

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES \\ H_{AB} - ES & H_{AA} - E \end{vmatrix} = 0 \tag{6}$$

である。(6) を解くと（解く過程は省略）

$$E_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S} \tag{7}$$

を得る。(7) を (5) に代入して連立方程式を解くと

$$c_A = \pm c_B \qquad \text{((7)と複号同順)} \tag{8}$$

が得られ、それぞれについて規格化条件から

$$c_A = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} \qquad \text{（複号同順）} \tag{9}$$

と求められる。

次にハミルトニアンが (1) で表されるときの H_{AA} と H_{AB} をそれぞれ計算すると

$$\begin{aligned}
H_{AA} &= \left\langle \phi_A \middle| -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \middle| \phi_A \right\rangle \\
&= \left\langle \phi_A \middle| -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_A} \middle| \phi_A \right\rangle + \left\langle \phi_A \middle| -\frac{1}{r_B} \middle| \phi_A \right\rangle + \left\langle \phi_A \middle| \frac{1}{R} \middle| \phi_A \right\rangle \\
&= -\frac{1}{2} + J + \frac{1}{R} \\
H_{BB} &= \left\langle \phi_A \middle| -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \middle| \phi_B \right\rangle \\
&= \left\langle \phi_A \middle| -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_B} \middle| \phi_B \right\rangle + \left\langle \phi_A \middle| -\frac{1}{r_A} \middle| \phi_B \right\rangle + \left\langle \phi_A \middle| \frac{1}{R} \middle| \phi_B \right\rangle \\
&= -\frac{S}{2} + K + \frac{S}{R}
\end{aligned} \tag{10}$$

と求まる。

最後に (8)、(9) を (2) に、(10) を (7) に代入すると

$$\psi_\pm = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}}\left(\phi_A \pm \phi_B\right) \quad \text{のとき} \quad E_\pm = -\frac{1}{2} + \frac{1}{R} + \frac{J \pm K}{1 \pm S} \qquad \text{（複号同順）}$$

となり、波動関数とそれに対応するエネルギー解が導出された。

[問題２]

楕円座標を用いて計算する。各パラメータの説明はレジュメと同様であるので省略する。

$$\begin{aligned}
J(R) &= \left\langle \phi_A \middle| -\frac{1}{r_B} \middle| \phi_A \right\rangle \\
&= -\int d\mathbf{r} \frac{1}{\pi} e^{-2r_A} \frac{1}{r_B} \\
&= -\frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} d\phi \int_1^\infty d\lambda \int_{-1}^1 e^{-R(\lambda+\mu)} \frac{2}{R(\lambda-\mu)} \frac{R^3}{8}(\lambda^2 - \mu^2) d\mu \\
&= -\frac{R^2}{2}\int_1^\infty d\lambda \int_{-1}^1 (\lambda+\mu) e^{-R(\lambda+\mu)} d\mu \\
&= -\frac{R^2}{2}\int_1^\infty d\lambda \left[-\frac{1}{R}(\lambda+\mu)e^{-R(\lambda+\mu)} - \frac{1}{R^2}e^{-R(\lambda+\mu)} \right]_{-1}^1 \\
&= \frac{1}{2}\int_1^\infty d\lambda \left\{ R(\lambda+1)e^{-R(\lambda+1)} + e^{-R(\lambda+1)} - R(\lambda-1)e^{-R(\lambda-1)} - e^{-R(\lambda-1)} \right\}
\end{aligned}$$

$$=\frac{1}{2}\left[-(\lambda+1)e^{-R(\lambda+1)}-\frac{1}{R}e^{-R(\lambda+1)}-\frac{1}{R}e^{-R(\lambda+1)}+(\lambda-1)e^{-R(\lambda-1)}+\frac{1}{R}e^{-R(\lambda-1)}+\frac{1}{R}e^{-R(\lambda-1)}\right]_1^{\infty}$$
$$=\frac{1}{2}\left(2e^{-2R}+\frac{2}{R}e^{-2R}-\frac{2}{R}\right)$$
$$=e^{-2R}\left(1+\frac{1}{R}\right)-\frac{1}{R}$$

[問題３]

問題１で導いた E_+が結合性軌道である。これを R で微分したものに $R=2.493$ を代入して有効数字 4 桁程度で 0 になっていることを確認する。（この問題に限ってプライム記号は R に関する微分を表す。次の問題４における定義とは異なる。）

$$\frac{dE_+}{dR}=-\frac{1}{R^2}+\frac{(J'+K')(1+S)-(J+K)S'}{(1+S)^2}=0$$

がエネルギー曲線の極小値を与える R の関係式である。ここで

$$J'=\frac{dJ}{dR}=-2e^{-2R}\left(1+\frac{1}{R}+\frac{1}{2R^2}\right)+\frac{1}{R^2}$$
$$K'=\frac{dK}{dR}=R\mathrm{e}^{-R}$$
$$S'=\frac{dS}{dR}=-\frac{1}{3}R(1+R)e^{-R}$$

である（計算は省略)。それぞれに $R=2.493$ を代入して

$J\approx-0.39155$　$K\approx-0.28874$　$S\approx0.45999$　$J'\approx0.14065$　$K'\approx0.20608$　$S'\approx-0.23994$

これらを上の式に代入すれば

$\frac{dE_+}{dR}\approx1.140\times10^{-5}\approx0$ となるので $R=2.493$ で極小値になっていると確認できた。

[問題４]

以下では $\phi_I(\mathbf{r}_i)$ を単に $\phi_I(i)$ と略記する($I=A,B,\ i=1,2$)。また、エネルギーは波動関数の空間部分によって決まるので、スピン部分は省略する。水素分子のハミルトニアンは

$$\hat{H}=-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\frac{1}{2}\nabla_2^2-\frac{1}{r_{A1}}-\frac{1}{r_{A2}}-\frac{1}{r_{B1}}-\frac{1}{r_{B2}}+\frac{1}{r_{12}}+\frac{1}{R}$$
$$=\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\frac{1}{r_{A1}}\right)+\left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2-\frac{1}{r_{B2}}\right)+\left(-\frac{1}{r_{A2}}-\frac{1}{r_{B1}}+\frac{1}{r_{12}}+\frac{1}{R}\right)$$
$$=\hat{H}_A(1)+\hat{H}_B(2)+\hat{H}'(1,2)$$

まず VB のエネルギーから計算する。VB の一重項基底電子状態の波動関数は

$$\psi_{VB}=\frac{1}{\sqrt{2+2S^2}}\left[\phi_A(1)\phi_B(2)+\phi_B(1)\phi_A(2)\right]$$

と表され、これは規格化されているので

$$E_{VB}=\langle\psi_{VB}|\hat{H}|\psi_{VB}\rangle$$

$$=\frac{1}{2+2S^2}\left\{\langle\varphi_A(1)\varphi_B(2)|\hat{H}|\varphi_A(1)\varphi_B(2)\rangle+\langle\varphi_A(2)\varphi_B(1)|\hat{H}|\varphi_A(2)\varphi_B(1)\rangle\right.$$

$$\left.+\langle\varphi_A(1)\varphi_B(2)|\hat{H}|\varphi_B(1)\varphi_A(2)\rangle+\langle\varphi_A(2)\varphi_B(1)|\hat{H}|\varphi_B(2)\varphi_A(1)\rangle\right\}$$

$$=\frac{1}{2+2S^2}\left\{2\langle\varphi_A(1)\varphi_B(2)|\hat{H}|\varphi_A(1)\varphi_B(2)\rangle+2\langle\varphi_A(1)\varphi_B(2)|\hat{H}|\varphi_B(1)\varphi_A(2)\rangle\right\}$$

$$=\frac{1}{1+S^2}\left\{\langle\varphi_A(1)\varphi_B(2)|\hat{H}_A(1)+\hat{H}_B(2)|\varphi_A(1)\varphi_B(2)\rangle+\langle\varphi_A(1)\varphi_B(2)|\hat{H}'(1,2)|\varphi_A(1)\varphi_B(2)\rangle\right.$$

$$\left.+\langle\varphi_A(1)\varphi_B(2)|\hat{H}_A(1)+\hat{H}_B(2)|\varphi_B(1)\varphi_A(2)\rangle+\langle\varphi_A(1)\varphi_B(2)|\hat{H}'(1,2)|\varphi_B(1)\varphi_A(2)\rangle\right\}$$

$$=\frac{1}{1+S^2}\left\{2E_{1S}+\left(J+J+J'+\frac{1}{R}\right)+2E_{1S}S^2+\left(KS+KS+K'+\frac{S^2}{R}\right)\right\}$$

$$=2E_{1S}+\frac{1}{R}+\frac{2J+2KS+J'+K'}{1+S^2}$$

これで VB のエネルギー表式が求まった。

（※注　レジュメ No.3 の P.4 にある J_{VB},K_{VB} はこの問題における J,K とは定義が異なるので注意が必要です。この略解では VB に対してもレジュメ No.2 の P.5 における J,K を用いています。）

次に MO のエネルギーを計算する。MO の一重項基底状態の波動関数は

$$\psi_{MO}=\frac{[\phi_A(1)+\phi_B(1)][\phi_A(2)+\phi_B(2)]}{2(1+S)}$$

$$=\frac{\{\phi_A(1)\phi_B(2)+\phi_B(1)\phi_A(2)\}+\{\phi_A(1)\phi_A(2)+\phi_B(1)\phi_B(2)\}}{2(1+S)}$$

$$=\frac{\sqrt{2(1+S^2)}}{2(1+S)}\left(\psi_{\mathrm{cov}}+\psi_{ion}\right)$$

と表され、これも規格化されているので

$$E_{MO}=\langle\psi_{MO}|\hat{H}|\psi_{MO}\rangle$$

$$=\frac{2(1+S^2)}{4(1+S)^2}\langle\psi_{\mathrm{cov}}+\psi_{ion}|\hat{H}|\psi_{\mathrm{cov}}+\psi_{ion}\rangle$$

$$=\frac{1+S^2}{2(1+S)^2}\left\{\langle\psi_{\mathrm{cov}}|\hat{H}|\psi_{\mathrm{cov}}\rangle+\langle\psi_{ion}|\hat{H}|\psi_{ion}\rangle+2\langle\psi_{ion}|\hat{H}|\psi_{\mathrm{cov}}\rangle\right\}$$

各項をそれぞれ計算すると

$$\langle\psi_{\mathrm{cov}}|\hat{H}|\psi_{\mathrm{cov}}\rangle = E_{VB}$$

$$= 2E_{1S} + \frac{1}{R} + \frac{2J+2KS+J'+K'}{1+S^2}$$

$$= \frac{2}{1+S^2}\left\{E_{1S}(1+S^2) + \frac{1+S^2}{2R} + J + KS + \frac{J'+K'}{2}\right\}$$

$$\langle\psi_{ion}|\hat{H}|\psi_{ion}\rangle = \frac{1}{2(1+S^2)}\langle\varphi_A(1)\varphi_A(2)+\varphi_B(1)\varphi_B(2)|\hat{H}|\varphi_A(1)\varphi_A(2)+\varphi_B(1)\varphi_B(2)\rangle$$

$$= \frac{1}{2(1+S^2)}\left\{\langle\varphi_A(1)\varphi_A(2)|\hat{H}|\varphi_A(1)\varphi_A(2)\rangle + \langle\varphi_B(1)\varphi_B(2)|\hat{H}|\varphi_B(1)\varphi_B(2)\rangle\right.$$

$$\left. + \langle\varphi_A(1)\varphi_A(2)|\hat{H}|\varphi_B(1)\varphi_B(2)\rangle + \langle\varphi_B(1)\varphi_B(2)|\hat{H}|\varphi_A(1)\varphi_A(2)\rangle\right\}$$

$$= \frac{1}{1+S^2}\left\{\langle\varphi_A(1)\varphi_A(2)|\hat{H}|\varphi_A(1)\varphi_A(2)\rangle + \langle\varphi_A(1)\varphi_A(2)|\hat{H}|\varphi_B(1)\varphi_B(2)\rangle\right\}$$

$$= \frac{1}{1+S^2}\left(2E_{1S} + 2J + I + \frac{1}{R}\right) + \frac{1}{1+S^2}\left(2E_{1S}S^2 + 2KS + K' + \frac{S^2}{R}\right)$$

$$= \frac{2}{1+S^2}\left\{E_{1S}(1+S^2) + \frac{1+S^2}{2R} + J + KS + \frac{I+K'}{2}\right\}$$

$$\langle\psi_{ion}|\hat{H}|\psi_{\mathrm{cov}}\rangle = \frac{1}{2(1+S^2)}\langle\varphi_A(1)\varphi_A(2)+\varphi_B(1)\varphi_B(2)|\hat{H}|\varphi_A(1)\varphi_B(2)+\varphi_B(1)\varphi_A(2)\rangle$$

$$= \frac{1}{2(1+S^2)}\left\{\langle\varphi_A(1)\varphi_A(2)|\hat{H}|\varphi_A(1)\varphi_B(2)\rangle + \langle\varphi_A(1)\varphi_A(2)|\hat{H}|\varphi_B(1)\varphi_A(2)\rangle\right.$$

$$\left. + \langle\varphi_B(1)\varphi_B(2)|\hat{H}|\varphi_A(1)\varphi_B(2)\rangle + \langle\varphi_B(1)\varphi_B(2)|\hat{H}|\varphi_B(1)\varphi_A(2)\rangle\right\}$$

$$= \frac{2}{1+S^2}\langle\varphi_A(1)\varphi_A(2)|\hat{H}|\varphi_A(1)\varphi_B(2)\rangle$$

$$= \frac{1}{1+S^2}\left(4E_{1S}S + \frac{2S}{R} + 2K + 2JS + 2L\right)$$

と計算される。これら３つを上の式に代入しまとめると

$$E_{MO} = \frac{1}{(1+S)^2}\left\{2E_{1S}(1+S)^2 + \frac{(1+S)^2}{R} + 2(J+K)(1+S) + \frac{I+J'+2K'+4L}{2}\right\}$$

$$= 2E_{1S} + \frac{1}{R} + \frac{2(J+K)}{1+S} + \frac{I+J'+2K'+4L}{2(1+S)^2}$$

これで MO のエネルギー表式が求まった。

VB と MO のエネルギー表式の違いについては、例えば、後者には I と L という二電子積分が現れている。これらは、イオン配置から出てくる項で、I は解離極限でも 0 に収束せず値を持つため、MO 表現での解離極限の破綻を表している。