無機化学資料　若林玄悦「化学結合の基礎」（第二版）より

付録 4　変　分　法

Schrödinger 方程式

$$H\psi = E\psi \tag{1}$$

を満たす厳密な解 $\psi_0, \psi_1, \psi_2\cdots\cdots$ が存在し，それらに対応してエネルギー $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq\cdots\cdots$ があるとする．これらの解のうちもっとも低いエネルギー E_0 をもつ状態 ψ_0 は基底状態である．このエネルギーは次のように求められる．(1)式の両辺に ψ_0 をかけて全空間にわたって積分すると*

$$\int\psi_0 H\psi_0 \mathrm{d}v = \int\psi_0 E_0 \psi_0 \mathrm{d}v = E_0\int\psi_0^2 \mathrm{d}v \tag{2}$$

したがって

$$E_0 = \frac{\int\psi_0 H\psi_0 \mathrm{d}v}{\int\psi_0^2 \mathrm{d}v} \tag{3}$$

(1)式の厳密な解がわかっていないときには，次のようにして変分原理(variation principle)を用いて近似的な波動関数とそのエネルギーを求めることができる．

変分原理とは，「任意の波動関数を用いてエネルギーを計算するとき，得られた値は真のエネルギーより小さくはならない」というものであり，この任意の関数を試みの関数(trial function)といい，この試みの関数の係数を変化させて最終的にエネルギー最小のものを得ようとする．この関数が最もよく状態を表している関数となる．

いまテキスト中にあるように二原子分子について考えてみよう．試みの関数を二つの原子軌道関数 $\phi(\mathrm{A}), \phi(\mathrm{B})$ の一次結合として表す．

$$\psi = c_\mathrm{A}\phi(\mathrm{A}) + c_\mathrm{B}\phi(\mathrm{B}) \tag{4}$$

この軌道のエネルギーは(3)式にしたがって

$$E = \frac{\int\psi H\psi \mathrm{d}v}{\int\psi^2 \mathrm{d}v} \tag{5}$$

となる．E の値を最小にする試みの関数の中の係数 c_A, c_B を見つけなければならない．つまり，c_A, c_B を変数として

* ψ_0 は一般的には複素関数であり，そのように取扱うときは(1)式の両辺にかける関数は複素共役関数 ψ_0^* である．

$$\frac{\partial E}{\partial c_\mathrm{A}} = 0 \quad \text{および} \quad \frac{\partial E}{\partial c_\mathrm{B}} = 0 \tag{6}$$

を満たす係数 c_A, c_B を見つけることによって解ける．

(5)式の分母は

$$\begin{aligned}\int\psi^2 \mathrm{d}v &= \int(c_\mathrm{A}\phi(\mathrm{A}) + c_\mathrm{B}\phi(\mathrm{B}))^2 \mathrm{d}v \\ &= c_\mathrm{A}^2\int\phi(\mathrm{A})^2 \mathrm{d}v + c_\mathrm{B}^2\int\phi(\mathrm{B})^2 \mathrm{d}v + 2c_\mathrm{A}c_\mathrm{B}\int\phi(\mathrm{A})\phi(\mathrm{B})\mathrm{d}v \\ &= c_\mathrm{A}^2 + c_\mathrm{B}^2 + 2c_\mathrm{A}c_\mathrm{B}S \end{aligned} \tag{7}$$

となる．ここで，原子軌道 $\phi(\mathrm{A}), \phi(\mathrm{B})$ はすでに規格化されており，また第3項の積分は重なり積分 S で表される．

(5)式の分子は

$$\begin{aligned}\int\psi H\psi \mathrm{d}v &= \int(c_\mathrm{A}\phi(\mathrm{A}) + c_\mathrm{B}\phi(\mathrm{B}))H(c_\mathrm{A}\phi(\mathrm{A}) + c_\mathrm{B}\phi(\mathrm{B}))\mathrm{d}v \\ &= c_\mathrm{A}^2\int\phi(\mathrm{A})H\phi(\mathrm{A})\mathrm{d}v + c_\mathrm{B}^2\int\phi(\mathrm{B})H\phi(\mathrm{B})\mathrm{d}v \\ &\quad + 2c_\mathrm{A}c_\mathrm{B}\int\phi(\mathrm{A})H\phi(\mathrm{B})\mathrm{d}v \end{aligned} \tag{8}$$

となる．この式中にある積分をある定数で表してもよいとすると，つまり

$$\int\phi(\mathrm{A})H\phi(\mathrm{A})\mathrm{d}v = \alpha_\mathrm{A}, \qquad \int\phi(\mathrm{B})H\phi(\mathrm{B})\mathrm{d}v = \alpha_\mathrm{B},$$

$$\int\phi(\mathrm{A})H\phi(\mathrm{B})\mathrm{d}v = \beta$$

とすると，

$$\int\psi H\psi \mathrm{d}v = c_\mathrm{A}^2\alpha_\mathrm{A} + c_\mathrm{B}^2\alpha_\mathrm{B} + 2c_\mathrm{A}c_\mathrm{B}\beta \tag{9}$$

となる．α_A, α_B はクーロン積分とよばれており，負の値であって電子が原子軌道関数 $\phi(\mathrm{A})$ あるいは $\phi(\mathrm{B})$ を占めたときのその電子のエネルギーであると解釈できる．β は共鳴積分といわれ，この値は二つの原子が結合していて $\phi(\mathrm{A})$ と $\phi(\mathrm{B})$ 軌道の間に重なりがあるときには負の値になるが，軌道の重なりがないときには $\beta = 0$ である．

(7)と(8)式から

$$E = \frac{c_\mathrm{A}^2\alpha_\mathrm{A} + c_\mathrm{B}^2\alpha_\mathrm{B} + 2c_\mathrm{A}c_\mathrm{B}\beta}{c_\mathrm{A}^2 + c_\mathrm{B}^2 + 2c_\mathrm{A}c_\mathrm{B}S} \tag{10}$$

この E を c_A, c_B を変数として微分して(6)式の関係を使えば

$$\begin{aligned}(\alpha_\mathrm{A} - E)c_\mathrm{A} + (\beta - ES)c_\mathrm{B} &= 0 \\ (\beta - ES)c_\mathrm{A} + (\alpha_\mathrm{B} - E)c_\mathrm{B} &= 0\end{aligned} \tag{11}$$

が得られ，これらを永年方程式(secular equation)という．$c_\mathrm{A} = c_\mathrm{B} = 0$ であれば，これら二つの式は満足されるが，このとき ψ は常にゼロとなってしまう．したがって，

c_A と c_B が同時にゼロにならない解を持つ条件は

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0 \tag{12}$$

の永年行列式がゼロになるときである．この行列式を展開すれば E の二次式となりエネルギーが得られる．

水素分子のような等核二原子分子においては $\alpha_A = \alpha_B$ であり，そのとき得られるエネルギーは

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}, \quad E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \tag{13}$$

であり，これら二つの解は原子軌道から得られる結合性分子軌道と反結合性分子軌道のエネルギーに対応している．変分原理からすれば，これが最良のエネルギーになる．

(4)式における係数 c_A, c_B を求めるには，(13)式のエネルギーの値を用いて(11)式の永年方程式を解く．E_+ からは結合性分子軌道の係数が得られ，E_- からは反結合性分子軌道の係数が得られる．ただし，ここでは c_A/c_B の比として得られ，そのおのおのを求めるためには，もう一つの関係が必要である．つまり，もっともよい関数 ψ は規格されていなければならない．

$$\int \psi^2 \mathrm{d}v = c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S = 1 \tag{14}$$

等核二原子分子に対しては，結合性および反結合性分子軌道関数とそのエネルギーは

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\phi_A + \phi_B), \quad E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$$

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\phi_A - \phi_B), \quad E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \tag{15}$$

となる．