

変分法

1.2 節 P.29 の項目「ハミルトニアンとエネルギー」では、波動関数とハミルトニアンの形が分かればエネルギーが求まることを述べた。問題の系のハミルトニアンを H 、波動関数を ψ とすると、

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (1)$$

である。この時、仮に波動関数が Schrödinger の方程式の近似解であっても、上式を使って近似的なエネルギーの値を求めることが出来た。ただし、その大きさは、正しい解で求められるエネルギーの値よりも常に大きい値となった。これは、正しい波動関数は、その系にとって最も有利で妥当な形の核や電子の分布を示すわけであるから、当然と言えば当然である。もちろん、一群の正しい解の中では、量子数の最も小さなものが最低のエネルギーを与える。

このような原理を用いて、Schrödinger の方程式が解析的に解けない系についても、近似的なエネルギーを求めることが可能となる。近似的な解として、パラメーター $\{a, b, c, \dots\}$ を含む試行関数 $\psi(a, b, c, \dots)$ を用意し、(1)式が出来ただけ低いエネルギーを与えるように $\{a, b, c, \dots\}$ の組を決めてやることで、厳密解に近い波動関数とエネルギーが求められる。そのためには変分を用いて、

$$\frac{\partial E}{\partial a} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial b} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial c} = 0, \dots \quad (2)$$

などが満たされるように $\{a, b, c, \dots\}$ の値を決めればよい。このような Schrödinger の方程式の近似解法は「変分法」として知られており、現実の化学種の電子状態計算にとって欠かせない方法である。

1. 2つの関数の一次結合を試行関数とする場合

特定の系に対して変分法を用いて近似的な解を求める場合に、一つの変分パラメーターを持つ一つの関数で近似する方法を上を示したが、2つ以上の変分パラメーターと2つ以上の関数からなる試行関数を用いる場合が多い。これは、例えば、水素分子を考える場合には、各々の水素原子の 1s 原子波動関数を足し合わせたものを第一近似として用いることが自然だからである。以下には、まず一般的に、2つの関数の一次結合試行関数について考えてみよう。

系のハミルトニアンを H 、 ϕ_1 と ϕ_2 の線型結合の試行関数を

$$\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 \quad (3)$$

とすると、

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\int (c_1^* \phi_1^* + c_2^* \phi_2^*) H (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2) d\tau}{\int (c_1^* \phi_1^* + c_2^* \phi_2^*) (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2) d\tau}$$

$$= \frac{c_1 * c_1 \int \varphi_1 * H \varphi_1 d\tau + (c_1 * c_2 \int \varphi_1 * H \varphi_2 d\tau + c_1 c_2 * \int \varphi_1 * H \varphi_2 d\tau) + c_2 * c_2 \int \varphi_2 * H \varphi_2 d\tau}{c_1 * c_1 \int \varphi_1 * \varphi_1 d\tau + (c_1 * c_2 \int \varphi_1 * \varphi_2 d\tau + c_1 c_2 * \int \varphi_1 * \varphi_2 d\tau) + c_2 * c_2 \int \varphi_2 * \varphi_2 d\tau}$$

簡単のために、変分パラメーター、関数ともに実数であるとする、

$$E = \frac{\int (c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2) H (c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2) d\tau}{\int (c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2) (c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2) d\tau}$$

$$= \frac{c_1^2 \int \varphi_1 H \varphi_1 d\tau + 2c_1 c_2 \int \varphi_1 H \varphi_2 d\tau + c_2^2 \int \varphi_2 H \varphi_2 d\tau}{c_1^2 \int \varphi_1^2 d\tau + 2c_1 c_2 \int \varphi_1 \varphi_2 d\tau + c_2^2 \int \varphi_2^2 d\tau}$$

略記するために

$$H_{ij} = \int \varphi_i H \varphi_j d\tau, \quad S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j d\tau \quad (4)$$

などと書くと、

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}} \quad (5)$$

と表せる。

変分法で最適のパラメーターを決めるためには

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0 \quad (6)$$

の2つの条件から出てくる連立方程式を用いて c_1 、 c_2 を決める。(5)式を

$$(c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}) E = c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22} \quad (7)$$

と変形した後、両辺を c_1 で微分すると、

$$(2c_1 S_{11} + 2c_2 S_{12}) E + (c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}) \frac{\partial E}{\partial c_1} = 2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12}$$

が得られるが、 $\partial E / \partial c_1 = 0$ であるので、

$$(2c_1 S_{11} + 2c_2 S_{12}) E = 2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12} \quad (8)$$

書き直すと、

$$c_1 (H_{11} - S_{11} E) + c_2 (H_{12} - S_{12} E) = 0 \quad (9)$$

$\partial E / \partial c_2 = 0$ の条件から同様に、

$$c_1 (H_{12} - S_{12} E) + c_2 (H_{22} - S_{22} E) = 0 \quad (10)$$

これら2つの式(連立1次方程式)から c_1 、 c_2 を決める。 H_{ij} 、 S_{ij} などは積分値であるので定数と考えればよい。実際には E の値も決めねばならないので変数は3つという事になるが、最初に選んだ試行関数 ψ が規格化されているという条件、

$$\int \psi * \psi d\tau = \int (c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2) * (c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2) d\tau = 1$$

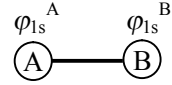
を、 ψ が実数関数である場合には、書き直して、

$$c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22} = 1 \quad (11)$$

となるので、これが3つ目の式を提供し、解くことができる。

2. 水素分子イオン (H_2^+) を変分法で解く

変分法を用いて水素分子イオンの分子軌道を導いてみよう。 H_2^+ は、距離 R 離れた2つのプロトンに1個の電子が入ったものであるから、その波動関数は、各々のプロトンの周りに広がるはずの水素原子の1s軌道を組み合わせることで表現できると考えられる。



$$\psi = c_1 \varphi_{1s}^A + c_2 \varphi_{1s}^B \quad (12)$$

φ_{1s}^A および φ_{1s}^B が規格化されているものと考え、 $S_{11} = S_{22} = 1$ であるので、前節の式(9)–(11)は、

$$c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - S_{12}E) = 0 \quad (13)$$

$$c_1(H_{12} - S_{12}E) + c_2(H_{22} - E) = 0 \quad (14)$$

$$c_1^2 + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 = 1 \quad (15)$$

となる。 $H_{11} = H_{22}$ であることを考慮して、前の2つの式から

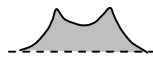
$$(H_{11} - E)^2 - (H_{12} - S_{12}E)^2 = 0 \quad (16)$$

これより2つのエネルギーの値、

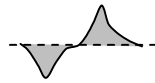
$$E_+ = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}, \quad E_- = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}} \quad (17)$$

が得られる。 H_{12} 、 H_{11} は負の値であるので、 E_+ の方が E_- よりも安定である。 E の値を式(13)に代入して c_1 と c_2 との比を求め、(15)式と組み合わせると、 c_1 と c_2 の値が求まる。かくして波動関数は

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{12}}} (\varphi_{1s}^A + \varphi_{1s}^B) \quad (18)$$



$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{12}}} (\varphi_{1s}^A - \varphi_{1s}^B) \quad (19)$$



となることが分かった。安定な方の電子軌道 ψ_+ は2つの1s軌道の和の形をしており、不安定な軌道は差の形となっている。このようにして求めた水素分子イオンの分子軌道を3.2.4節の水素分子の波動関数に用いている。