量子化学テキスト

1変分原理

任意の波動関数を使ってエネルギーを計算すると、その計算値は真のエネルギーより決して小さくはならない。

この原理を利用してパラメータが２つの場合の永年方程式の導出と解を行う。シュレディンガー方程式より $H\Psi=E\Psi$ ここでΨが規格化されていないと考えると波動関数のエネルギーEは

$$E=\int\Psi^*H\Psi d\tau/\int\Psi^*\Psi d\tau$$

（ただし実関数なので$\Psi^*=\Psi$）

と表示される。Ψは極性結合を表す次式

$$\Psi=c_AA+c_BB$$

で表す。Eを最小にするc_A、c_Bを決定するための条件は

$$\partial E/\partial c_A=0 \text{ かつ } \partial E/\partial c_B=0$$

である。

Eの分母と分子をc_A、c_Bを含む式で書き直すと

$\int\Psi^*\Psi d\tau = c_A^2+c_B^2+2c_Ac_BS$

（ただし　Sは重なり積分$S=\int ABd\tau$を表す。）

$\int\Psi^*H\Psi d\tau = c_A^2\alpha_A+c_B^2\alpha_B+2c_Ac_B\beta$

$\int AHAd\tau=\alpha_A$　$\int BHBd\tau=\alpha_B$　$\int AHBd\tau=\int BHAd\tau=\beta$

ここでパラメータαをクーロン積分、βを共鳴積分という。

αは電子がその軌道を占めたときのエネルギーに対応する。また、一般的にβは負である。上の２式を使ってEを書き直すと

$$E = (c_A{}^2\alpha_A + c_B{}^2\alpha_B + 2\,c_Ac_B\beta)/(c_A{}^2 + c_B{}^2 + 2\,c_Ac_BS)$$

これを $(c_A{}^2 + c_B{}^2 + 2\,c_Ac_BS)E = (c_A{}^2\alpha_A + c_B{}^2\alpha_B + 2\,c_Ac_B\beta)$書き直して

両辺をc_Aとc_Bで偏微分すれば次の２式を得る。

$$(\alpha_A - E)\,c_A + (\beta - ES)c_B = 0$$

$$(\beta - ES)c_A + (\alpha_B - E)c_B = 0$$

これを永年方程式といい、この**永年方程式**が意味をもつためには

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

この行列式を**永年行列式**という。

等核２原子分子（$\alpha_A = \alpha_B = \alpha$）について、行列式をとくと

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = (\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$$

から

$$E\pm = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$$

2ヒュッケル近似

単結合と２重結合が交互につながっている共役分子を考え、分子面に垂直な炭素の２Pz 軌道だけからなるπオービタルのみを考える。その場合、波動関数Ψは LCAO で表すと

エチレン　　　　　　　　　$\Psi = c_A A + c_B B$

ブタジエン　　　　　　　　$\Psi = c_A A + c_B B + c_C C + c_D D$

永年行列式の規模が大きくなると計算するのが煩雑になるので

ヒュッケル近似を導入する。

1　すべての重なり積分を０とする。

2　隣接しない原子間の共鳴積分βは０。

3　すべての共鳴積分βは等しい。

この近似を導入すると永年行列式は次のような構造に単純化する。

1　対角要素は$\alpha - E$

2　隣接する原子同士の要素はβ

3　上記以外の要素は０

永年行列式の例

エチレン　$E_{\pm} = \alpha \pm \beta$

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix}$$

ブタジエン

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix}$$

シクロブタジエン

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix}$$

3 線形代数の復習（行列式）

3-1 行基本変形

$\det A = \det(a_1,a_2,a_3,,,,a_n)$を各列の関数として見ると

n 重線形性

(1) $\det(a_1,a_2,a_3,,,a_i+b_i,,,a_n) = \det(a_1,a_2,a_3,,,a_i,,,a_n) + \det(a_1,a_2,a_3,,,b_i,,,a_n)$
(2) $\det(a_1,a_2,a_3,,,ka_i,,,a_n) = k\det(a_1,a_2,a_3,,,a_i,,,a_n)$

交代性

(1) $\det(a_1,a_2,a_3,,,a_i,,,a_j,,,a_n) = -\det(a_1,a_2,a_3,,,a_j,,,a_i,,,a_n)$

$a_j = a_i$ のとき、$\det(a_1,a_2,a_3,,,a_i,,,a_j,,,a_n) = 0$

(2) 行列の１つの列に他の列の実数倍を加えても変化しない。

$\det(a_1,a_2,a_3,,,a_i+ka_j,,,a_n) = \det(a_1,a_2,a_3,,,a_i,,,a_n)$

3-2 余因子

定義　n 次の正方行列 $A=(a_{ij})$から i 行と j 列を除いて得られる n-1 次の行列に$(-1)^{i+j}$をかけたものを

$$\tilde{a}_{ij} = (-1)^{i+j} \begin{vmatrix} a_{11} & & a_{1j} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ a_{i1} & \cdots & a_{ij} & \cdots & a_{jn} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{nj} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix}$$

（上の網かけの部分を取り除く）

を余因子行列という。

符号

$$\begin{vmatrix} + & - & + & - & + & \cdots \\ - & + & - & + & - & \cdots \\ + & - & + & - & + & \cdots \\ - & + & - & + & - & \cdots \\ \vdots & & & & & \end{vmatrix}$$

3-3 余因子展開

n 次の正方行列 $A=(a_{ij})$に対して

(1) $\det A = a_{1j}\tilde{a}_{1j} + a_{2j}\tilde{a}_{2j} + \ldots + a_{nj}\tilde{a}_{nj}$ $(1 \le j \le n)$
(2) $\det A = a_{i1}\tilde{a}_{i1} + a_{i2}\tilde{a}_{i2} + \ldots + a_{in}\tilde{a}_{in}$ $(1 \le i \le n)$

が成立する。(1)を j 列による展開、(2)を i 行による展開という。

3-4 その他　しっていると便利な公式

(1) $\det(AB) = \det(BA) = (\det A)(\det B)$

(2) A、B が n 次の正方行列のとき

$$\begin{vmatrix} A & B \\ B & A \end{vmatrix} = [\det(A+B)][\det(A-B)]$$

(3) $\det(A) = \det({}^tA)$

4永年行列式の解法

炭素長が N のときの永年行列式の固有値（重解は軌道の縮退に相当）

直鎖ポリエン

エチレン（N＝2）　$E=\alpha\pm\beta$

アリールラジカル（N＝3）　$E=\alpha$、$\alpha\pm\sqrt{2}\beta$

ブタジエン（N＝4）　$E=\alpha\pm1.62\beta$、$\alpha\pm0.62\beta$

（一般解）炭素長が N のとき　$E_k=\alpha+2\beta\cos[(k\pi)/(N+1)]$

環状ポリエン

シクロプロピルラジカル　（N＝3）$E=\alpha-\beta$（２重解）、$\alpha+2\beta$

シクロブタジエン（N＝4）　$E=\alpha\pm2\beta$、α（２重解）

シクロペンチルラジカル（N＝5）

$E=\alpha-1.61\beta$（２重解）、$\alpha+0.61\beta$（２重解）、$\alpha+2\beta$

ベンゼン　$E=\alpha\pm2\beta$、$\alpha\pm\beta$（２重解）

（一般解）炭素長が N のとき $E_k=\alpha+2\beta\cos[(2k\pi)/(N)]$