

原子の波動関数と周期表の関係(復習)

原子のシュレディンガー方程式解
+電子スピンの規則(パウリ+フント)

→周期表が作れる！

1s			s
2s			s
3s			s
4s		3d	4p
5s		4d	5p
6s	57~71 La-Lu	5d	6p
7s	89~103 Ac-Lr	6d	

	4f	5d
	5f	5d

(相対論的)量子力学から 予想される最長の周期表

まだ見つかって
いない原子の
理論的な予想も可能

計算上は
172番まで可能

ペッカ ピッコ先生

Periodic Table 1-172

Period	1																	18	Orbitals			
1	1 H	2														13	14	15	16	17	2 He	1s
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	2s2p			
3	11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	3s3p			
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	4s3d4p			
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	5s4d5p			
6	55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	6s5d6p			
7	87 Fr	88 Ra	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og	7s6d7p			
8	119	120	121-	156	157	158	159	160	161	162	163	164	139	140	169	170	171	172	8s7d8p			
9	165	166											167	168				9s9p				

6	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	4f
7	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	5f
8	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	6f

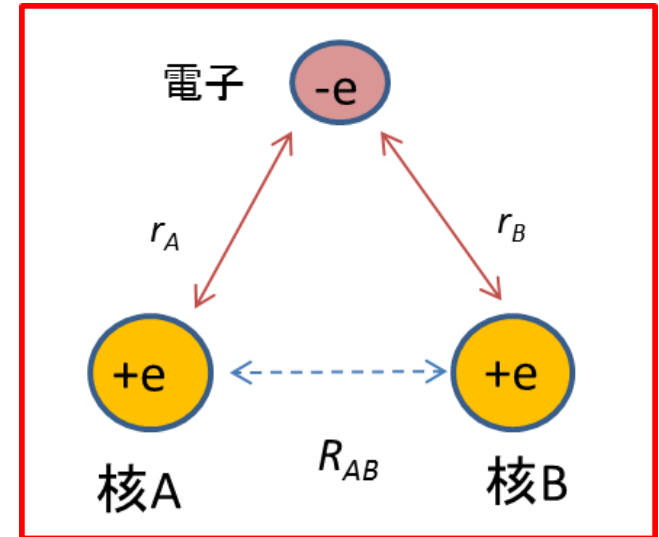
8	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	5g
---	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	----

最後の課題！
一番簡単な分子： H_2^+ 分子を解く

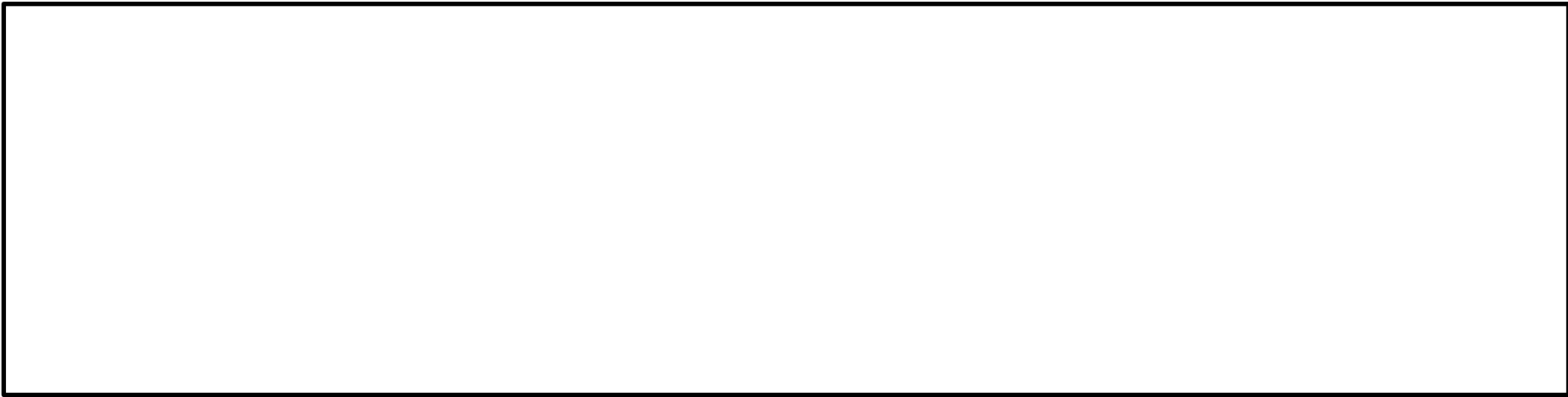
H₂⁺分子のシュレディンガー方程式

- ・原子核は電子より約2000倍重いので、固定して考える (ボルン-オッペンハイマー近似)
- ・電子のシュレディンガー方程式のみ考える (1電子)

H₂⁺分子の図



シュレディンガー方程式



近似解の求め方

これは3粒子系 → 厳密には解けない。☹
よりよい近似解を求めよう！
どうやって？

- 変分原理

- LCAO近似

の考え方をを用いる

変分原理の準備: エネルギーの定義

シュレディンガー方程式

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$d\tau \equiv dx dy dz$$

として省略

の両辺に左から Ψ^* をかけて全空間で積分

$$\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = E \int \Psi^* \Psi d\tau \quad \left[\begin{array}{l} \text{規格化されていたら} \\ \text{右辺はEそのもの} \end{array} \right]$$

シュレディンガー解以外の一般の関数 $\tilde{\Psi}$ にも
エネルギーを定義

$$\tilde{E} \equiv$$



変分原理とは

$$E_{\text{真}} \equiv \frac{\int \Psi_{\text{真}}^* \hat{H} \Psi_{\text{真}} d\tau}{\int \Psi_{\text{真}}^* \Psi_{\text{真}} d\tau} < \tilde{E} \equiv \frac{\int \tilde{\Psi}^* \hat{H} \tilde{\Psi} d\tau}{\int \tilde{\Psi}^* \tilde{\Psi} d\tau}$$

シュレディンガー方程式の

真の解のエネルギーは

他のいかなる関数のエネルギーよりも

必ず低い

 エネルギーが低い方がよりよい解

LCAO近似とは

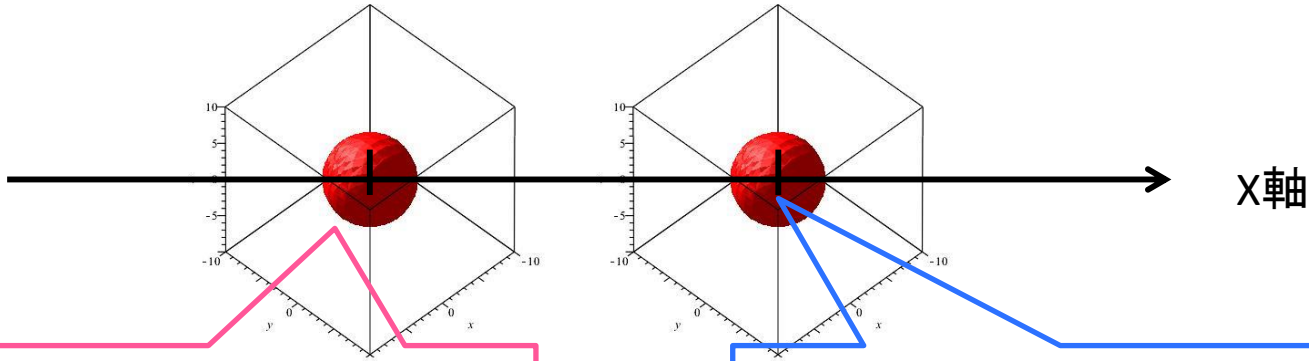
分子の波動関数はどうなるのか？

→原子の波動関数みたいなものでは

原子の波動関数(原子軌道)
の足し合わせ(線形結合)で記述

Linear Combination of Atomic Orbital
略して LCAO 近似法

LCAO近似: 具体的には?



原子核Aの位置に
1s関数を置く

$$\phi_A = A_{1s} \exp(-r_A/a_0)$$

$$\left[r_A = \sqrt{(x - X_A)^2 + y^2 + z^2} \right]$$

原子核Bの位置にも
1s関数を置く

$$\phi_B = A_{1s} \exp(-r_B/a_0)$$

$$\left[r_B = \sqrt{(x - X_B)^2 + y^2 + z^2} \right]$$

$$\Psi_{\text{分子}}(x, y, z) = c_A \phi_A + c_B \phi_B$$

- 二つの関数に未知数の係数, c_A, c_B をつけて足す
(注) 核(中心)が2つあるため極座標は使えないよ

LCAO近似: エネルギー計算

$$E \equiv \frac{\int \Psi_{\text{分子}}^* \hat{H} \Psi_{\text{分子}} d\tau}{\int \Psi_{\text{分子}}^* \Psi_{\text{分子}} d\tau} = \frac{\int (c_A \phi_A + c_B \phi_B)^* \hat{H} (c_A \phi_A + c_B \phi_B) d\tau}{\int (c_A \phi_A + c_B \phi_B)^* (c_A \phi_A + c_B \phi_B) d\tau}$$

今回は簡単のため、 c_A, c_B は**実数**で選ぶ。
(つまり $c_A^* = c_A, c_B^* = c_B$) 上の項を展開すると

$$= \frac{c_A^2 \boxed{\phantom{c_A^2 \int \phi_A^* \hat{H} \phi_A d\tau}} + c_B^2 \boxed{\phantom{c_B^2 \int \phi_B^* \hat{H} \phi_B d\tau}} + c_A c_B \boxed{\phantom{c_A c_B \int \phi_A^* \hat{H} \phi_B d\tau}}}{c_A^2 \boxed{} + c_B^2 \boxed{} + c_A c_B \boxed{}}$$

個別の積分は計算可能な量

- ϕ_A, ϕ_B は、あらかじめ分かっている関数
- \hat{H} もわかっている演算子

$$\int \phi_A^* \hat{H} \phi_A d\tau = \int \phi_B^* \hat{H} \phi_B d\tau = \alpha$$

$$\int \phi_A^* \hat{H} \phi_B d\tau = \int \phi_B^* \hat{H} \phi_A d\tau = \beta$$

$$\int \phi_A^* \phi_A d\tau = \int \phi_B^* \phi_B d\tau = 1$$

$$\int \phi_A^* \phi_B^* d\tau = \int \phi_B^* \phi_A d\tau = S$$

わかっている
演算子や
関数を含む
積分計算



Maple様なら
余裕で計算可能！
いったん結果を
文字 α, β, S で表す。

LCAO近似: エネルギー表現

$$E = \frac{c_A^2 \square + c_B^2 \square + c_A c_B \cdot \square}{c_A^2 + c_B^2 + c_A c_B \cdot \square}$$

この E を最小にするような、 c_A, c_B を求めればよい。最小値問題ならば...

$$\square = 0, \quad \square = 0 \quad \text{が必要条件！}$$

微分のためのテクニック

そのまま微分すると分母の扱いが面倒
いったん分母を左辺に移項し、両辺を c_A で偏微分

$$\left(c_A^2 + c_B^2 + c_A c_B \cdot 2S \right) E = c_A^2 \alpha + c_B^2 \alpha + c_A c_B \cdot 2\beta$$

注) 積の微分公式で2項出る

$$\boxed{} E + \boxed{} \frac{\partial E}{\partial c_A}$$

$$= \boxed{}$$

後で $\frac{\partial E}{\partial c_A} = 0$ を代入

偏微分後の式

$$\boxed{} E = \boxed{}$$

c_A, c_B でまとめ直す

$$\boxed{} c_A + \boxed{} c_B = 0$$

同様に c_B の偏微分からは

$$\boxed{} c_A + \boxed{} c_B = 0 \text{ が得られる}$$

2式を連立する (行列表現)

$$\boxed{} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$c_A = c_B = 0$ といった自明解以外を持つためには

$$\boxed{}$$

の行列式がゼロ

つまり $\boxed{} = 0$

行列の話の例

例1

$$\begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 4 & 5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{cases} 2c_A + 3c_B = 0 \\ 4c_A + 5c_B = 0 \end{cases} \rightarrow \begin{matrix} c_A = c_B = 0 \\ \text{しかありえない} \end{matrix}$$

$c_A = c_B = 0$ だと、分子の波動関数がゼロになり不適。

例2

$$\begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 4 & 6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{cases} 2c_A + 3c_B = 0 \\ 4c_A + 6c_B = 0 \end{cases} \rightarrow \begin{matrix} c_A = -\frac{3}{2}c_B \\ \text{ならばOK} \end{matrix}$$

このようになるには、『逆行列が存在しない』
もしくは『行列式がゼロ』である必要がある。

エネルギーと係数が求まる

行列式 $(E - \alpha)^2 - (E \cdot S - \beta)^2 = 0$ より

Case1(2乗を+で開く場合)

$$E - \alpha = \underline{E \cdot S - \beta} \text{ (*) のとき } E = \square$$

また

$$(E - \alpha) c_A + (E \cdot S - \beta) c_B = 0 \text{ に(*)を代入}$$

$$(E - \alpha) c_A + \square c_B = 0$$

$$c_A = \square$$

エネルギーと係数が求まる

行列式 $(E - \alpha)^2 - (E \cdot S - \beta)^2 = 0$ より

Case2(2乗を一で開く場合)

$E - \alpha = \pm (E \cdot S - \beta)$ (**)
のとき

$$E = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$$

また

$(E - \alpha)c_A + (E \cdot S - \beta)c_B = 0$ に(**)を代入

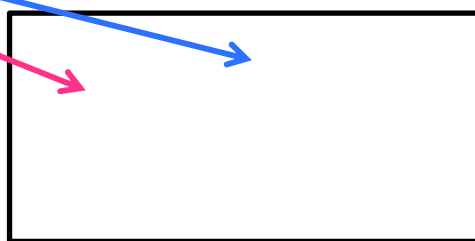
$(E - \alpha)c_A - \boxed{}c_B = 0$ $c_A = \boxed{}$

分子軌道を描いてみよう

$$\Psi_{\text{分子}}(x, y, z) = c_A \phi_A + c_B \phi_B = c_A (\phi_A \pm \phi_B)$$

違う色の等値面図
(波動関数正負逆)

$$E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$



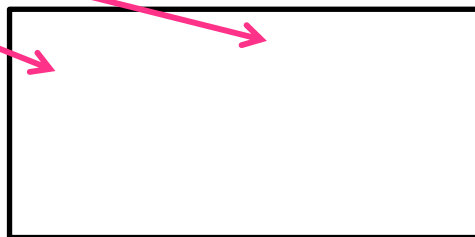
$$c_A = -c_B$$

2つの1s軌道を
逆の符号に
なるよう足す

不安定 ができる

同じ色の等値面図

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$$



$$c_A = c_B$$

2つの1s軌道を
同じ符号で足す

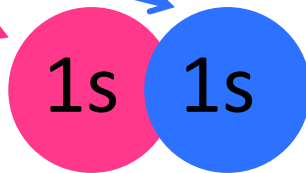
安定 がない

実際のGaussianの分子軌道図

$$\Psi_{\text{分子}}(x, y, z) = c_A \phi_A + c_B \phi_B = c_A (\phi_A \pm \phi_B)$$

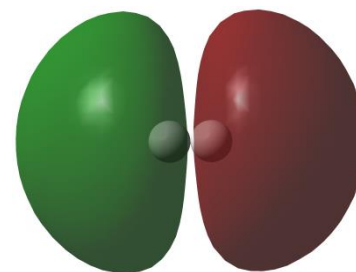
違う色の等値面図
(波動関数正負逆)

$$E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$



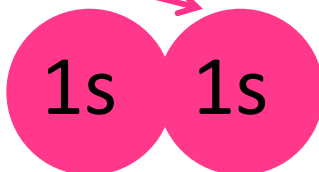
$$c_A = -c_B$$

不安定 節ができる



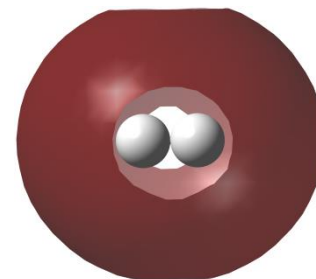
同じ色の等値面図

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$$



$$c_A = c_B$$

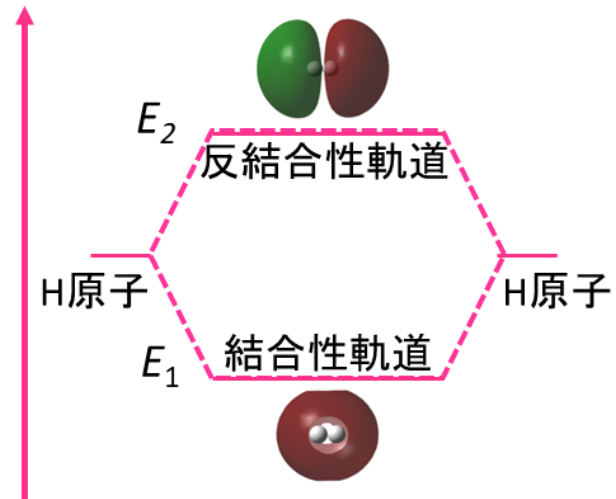
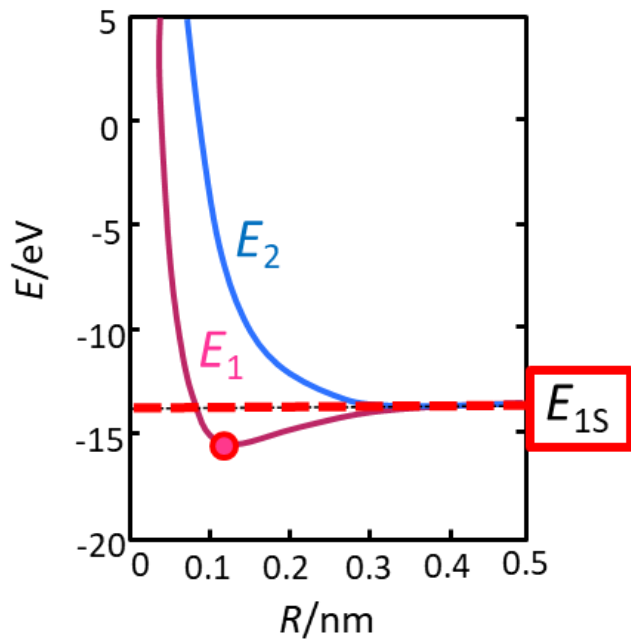
安定 節がない



E_1 は E_2 よりエネルギーが低い

$$c_A = c_B \text{ のとき } E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$$

$$c_A = -c_B \text{ のとき } E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$



- E_1 には、エネルギーが極小となる R が存在
→ 安定な分子構造がある(結合性軌道)
- R 無限大 → E_1, E_2 ともH原子の1sエネルギー

まとめ

✓ 一般の分子には1s関数だけではなく
p,d,...関数の線形結合を用いる。



✓ その時、使った関数の数だけ、
行列の次元が増える。



✓ Gaussianがやっていることはザックリいえば、

$$\int \phi_A^* \hat{H} \phi_A d\tau = \int \phi_B^* \hat{H} \phi_B d\tau = \alpha \quad \text{のような積分計算と、}$$

行列式=0を解き、エネルギーを求め、
波動関数の等値面表示をする。

