13　変分法による共鳴

13.1　変分法再訪

変分原理により、

$$W = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi dr}{\int \psi^* \psi dr} \geq E_0$$

ψ を原子軌道の線形結合（LCAO）の線形結合として表現します。

$$\psi = \sum_{i=1}^{n} c_i f_i \quad \text{（実数の原子軌道を使用します。} f^* = f)$$

$$\begin{aligned}
\int \psi^* \hat{H} \psi dr &= \int \left(\sum c_i f_i\right) \hat{H} \left(\sum c_j f_j\right) dr \\
&= \sum_{i,j} c_i c_j \underbrace{\int f_i^* \hat{H} f_j dr}_{\text{これを} H_{ij} \text{と表記}} \\
&= \sum_{i,j} c_i c_j H_{ij}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\int \psi^* \psi dr &= \int \left(\sum_i c_i f_i\right) \left(\sum_j c_j f_j\right) dr \\
&= \sum_{i,j} c_i c_j \underbrace{\int f_i f_j dr}_{\text{これを} S_{ij} \text{と呼びます}} \\
&= \sum_{i,j} c_i c_j S_{ij}
\end{aligned}$$

最小化します　$W = \frac{\sum_{i,j} c_i c_j H_{ij}}{\sum_{i,j} c_i c_j S_{ij}}$

$\Downarrow$

$\frac{\partial W}{\partial c_k} = 0$　$k = 1, 2, \cdots, n$ に対してすべて。

$$W \left[\sum_{i,j} c_i c_j S_{ij}\right] = \sum_{i,j} c_i c_j H_{ij}$$

$$\frac{\partial}{\partial c_k} \left[\sum_{i,j} c_i c_j S_{ij}\right] = \frac{\partial}{\partial c_k} \left\{\sum_{i,j} c_i c_j H_{ij}\right\}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial c_k}W\right)[\quad] + W\sum_{i,j}\left(\frac{\partial c_i}{\partial c_k}\right)c_jS_{ij} + W\sum_{i,j}c_i\left(\frac{\partial c_j}{\partial c_k}\right)S_{ij}$$
$$= \sum_{i,j}\left(\frac{\partial c_i}{\partial c_k}\right)c_jH_{ij} + \sum_{i,j}c_i\left(\frac{\partial c_j}{\partial c_k}\right)H_{ij}$$

<u>注意</u>

$$\frac{\partial c_i}{\partial c_k} = \begin{cases} 1 & i=k \\ 0 & i\neq k \end{cases} \qquad \sum_i\sum_j \underbrace{c_i\left(\frac{\partial c_j}{\partial c_k}\right)S_{ij}}_{j=k\text{以外では }0}$$

$$\text{最小値で } \frac{\partial W}{\partial c_k} = 0 \qquad \| \qquad \sum_i c_iS_{ik}$$

$$\underbrace{W\sum_j c_jS_{kj}}_{\text{項を分離}\uparrow\ \text{上昇}\nearrow} + \underbrace{W\sum_i c_iS_{ik}} = \sum_j c_jH_{kj} + \sum_i c_iH_{ik}$$

これを書くことができます

$$W\sum_j c_jS_{kj} + W\sum_j c_jS_{jk} = \sum_j c_jH_{kj} + \sum_j c_jH_{jk}$$

また、次のことに注意してください

$$S_{kj} = S_{kj} \& H_{kj} = H_{jk}$$

$$\cancel{2}W\sum_j c_jS_{kj} = \cancel{2}\sum_j c_jH_{kj}$$
$$\sum_j c_jH_{kj} - Wc_jS_{kj} = 0$$
$$\sum_{j=1}^{n}\left(H_{kj} - WS_{kj}\right)c_j = 0$$

これは実際には n 個の方程式です。なぜなら、$\frac{\partial}{\partial c_k}$ $m \neq k$ を取る代わりに $\frac{\partial}{\partial c_k}$ を取ることができたからです。

$$\begin{array}{ccccccccc}
(H_{11}-WS_{11})\,c_1 & + & (H_{12}-WS_{12})\,c_2 & + & \cdots & + & (H_{1n}-WS_{1n})\,c_n & = & 0 \\
(H_{21}-WS_{21})\,c_1 & + & (H_{22}-WS_{22})\,c_2 & + & \cdots & + & (H_{2n}-WS_{2n})\,c_n & = & 0 \\
\vdots & & & & \ddots & & \vdots & & \\
(H_{n1}-WS_{n1})\,c_1 & + & (H_{n2}-WS_{n2})\,c_2 & + & \cdots & + & (H_{nn}-WS_{nn})\,c_n & = & 0
\end{array}$$

14　行列表記において

$$
① \cdots \quad \underbrace{\begin{bmatrix} H_{11}-WS_{11} & H_{12}-WS_{12} & \cdots & H_{1n}-WS_{1n} \\ H_{21}-WS_{21} & H_{22}-WS_{22} & \cdots & H_{2n}-WS_{2n} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ H_{n1}-WS_{n1} & H_{n2}-WS_{n2} & \cdots & H_{nn}-WS_{nn} \end{bmatrix}}_{\text{det must be } \phi} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = [\phi]
$$

W は探索空間で見つけられる最小エネルギーであることに注意してください。$E = W$ と近似します。

↑
近似 #0

$$
\begin{vmatrix} H_{11}-ES_{11} & \cdots & H_{1n}-ES1n \\ \vdots & & \vdots \\ H_{n1}-ES_{n1} & \cdots & H_{nn}-ES_{nn} \end{vmatrix} = 0
$$

↖
連立方程式

この行列式は Es の n 次多項式であり、ゼロに等しくなければなりません。したがって、この点で Es の値を取得することができます。興味を持つ読者は Es を解く方法を見つけるために他の物理化学の教科書を参照する必要があります。ただし、n 次の多項式の解を見つけることは難しくなります。したがって、分子が大きくなるにつれて、このアプローチは非常に難しくなります。

14.1 共役 π 結合系の場合

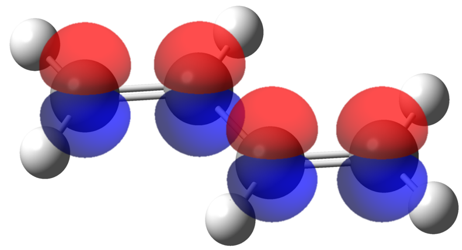

Figure 39: ブタジエンの p_z 軌道

これらの π 結合は、各炭素原子の占有 p_z 軌道によって形成されます。
近似 #1
他のすべての原子軌道は π 結合に寄与しません（この例では 4 つの軌道しか使用しません)。したがって、②内の対角項は次の通りです。

$$\begin{aligned} H_{AA} &= \int p_{z_A} \hat{H} p_{z_A} dr \quad \text{すべて同じ値を持つ} \\ &= \alpha \cdots E_{p_{z_A}} \quad \text{これを } \alpha \text{ と呼ぶ} \end{aligned}$$

近似 #2
p_z 軌道は直接結合していない場合、重なりません。
すなわち

$$\begin{aligned} H_{13} &= \int f_1 \hat{H} f_3 dr = E_{p_z} \int p_{z_A} p_{z_C} dr & &= \phi \\ & & &\Uparrow \\ S_{13} &= \int f_1 f_3 dr = \int p_{z_A} p_{z_C} dr & &= \phi \end{aligned}$$

これで、直接接続された原子に対するいくつかの合理的でない近似がやってきます。

$$\begin{aligned} H_{12} = \int f_1 \hat{H} f_2 dr \quad &= \int p_{z_A} \hat{H} p_{z_B} dr & &= E_{p_z} \int p_{z_A} p_{z_B} dr \\ &= E_{p_z} S_{12} & &= "B" \\ &\quad \uparrow \quad \nwarrow & &\text{これを"B" と呼びます} \\ &\text{通常は小さな \#} \\ &\text{大きな \#} \end{aligned}$$

S_{12} だけが通常小さな # なので、これは次の通りです。

$$S_{12} = \phi$$

これで②は次のようになります。

$$
②' \cdots \begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{bmatrix}
$$

↓
③

$$
\Updownarrow \text{等価}
$$

$$
\begin{bmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{bmatrix} = 0
$$

この問題の行列は「三重対角」行列と呼ばれます。多くの科目でよく遭遇します。固有値（ベクトル）を求める方が通常のエルミート行列よりも簡単 です。

（ 数学の人には簡単
このクラスの人には難しい ）

i.e. ③に対して QR 分解が最も基本的なものです。//

14.2 フックル理論（非公式アプローチ）

以前の形式的なアプローチでは、ある時点で C & E を得ます（必要なら数学の授業を受けてください)。そして、<u>ショートカットアプローチ</u> を紹介します。
<u>ルール</u>

$$
\begin{aligned}
\text{Let } H_{ii} &= \alpha \\
H_{ij} &\begin{cases} = \beta \leftarrow \text{connected directly} \\ = 0 \leftarrow \ \text{not connected ''} \end{cases} \\
S_{ij} &\begin{cases} = 1 \leftarrow i = j \\ = 0 \leftarrow i \neq j \end{cases}
\end{aligned}
$$

したがって、②' は次のようになります。

$$
\begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{bmatrix}
$$

$\otimes$ by [— c —]

$$
\begin{bmatrix} - & c & - \end{bmatrix} \begin{bmatrix} & & \\ & H & \\ & & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} | \\ c \\ | \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} - & c & - \end{bmatrix} \begin{bmatrix} | \\ c \\ | \end{bmatrix} = E
$$

$\begin{bmatrix} | \\ c \\ | \end{bmatrix}$ が直交した集合に属している限り、これは正しいエネルギーを得ることができます。

これらが正規直交基底であることを確認し、それらが固有ベクトルである場合、正しいエネルギーが得られます。そうでなければ、いくつかのエラーが発生します。これらのエラーは、固有ベクトルに似た場合には小さくなりがちです。これを③に差し込んで対角要素を見てみてください。つまり、$\alpha = -5\text{eV}$、$\beta = -1\text{eV}$ とした場合、以下に示す正しい答えと比較してエラーがどれくらいかを確認してください。

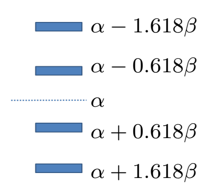

Figure 40: ブタジエンの軌道エネルギー

次に示す方法で、ハックル法で E を実際に計算できます。

<u>実験室 10</u>
付録を参照してください