

りょうしかがく ひょうじゅんえんしゅう
量子化学 標準演習
standard exercises in quantum chemistry

つか こうぎ
1 使う講義

→ **講義** 演算子と観測量 [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/演算子と観測量-講義/>

→ **講義** 多電子問題と Born-Oppenheimer 近似 [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/多電子問題と Born-Oppenheimer 近似-講義/>

→ **講義** 変分法と LCAO 近似 [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/変分法と LCAO 近似-講義/>

→ **講義** 分子軌道法の入口 [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/分子軌道法の入口-講義/>

もんだい いち きたいち
2 問題1: 位置の期待値
expectation value

$0 < x < L$ の りゅうしばこ 粒子箱で、規格化された はどうかんすう 波動関数
particle in a box wave function

$$\psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi x}{L}$$

かんが を考える。 L [m; L] とする。

- (1) い 位置の きたいち 期待値 $\langle x \rangle$ を求めよ。
(2) こた 答えの たんい 単位と かくにん 次元を確認せよ。

かいせつ
2.1 解説

い 位置の えんざんし 演算子は、位置表示では x を掛ける作用である。したがって、
operator

$$\langle x \rangle = \int_0^L \psi_1^*(x) x \psi_1(x) dx$$

けいさん を計算する。

$$\langle x \rangle = \int_0^L \frac{2}{L} \sin^2 \frac{\pi x}{L} x dx$$

$\sin^2(\pi x/L)$ は箱の中央 $L/2$ に対して たい 対称である。そのため、へいきんいち 平均位置は中央になる。
ちゅうおう

$$\langle x \rangle = \frac{L}{2}$$

たんい 単位は

$$L \text{ [m; L]}$$

なので、

$$\frac{L}{2} \text{ [m; L]}$$

である。い 位置の きたいち 期待値として せいごう 整合している。
expectation value

3 問題2: Hermitian演算子と実数の期待値

Hermitian operator

複素内積を
complex inner product

$$\langle u, v \rangle = u^\dagger v$$

とする。Hermitian行列 A が
Hermitian matrix

$$A^\dagger = A$$

を満たすとき、任意の複素ベクトル v に対して

$$v^\dagger A v$$

が実数であることを示せ。

3.1 解説

複素数 z が実数であることを示すには、

$$z^* = z$$

を示せばよい。ここで

$$z = v^\dagger A v$$

と置く。 z は 1×1 の行列、つまり複素数である。

$$z^* = (v^\dagger A v)^\dagger = v^\dagger A^\dagger v$$

Hermitian行列なので $A^\dagger = A$ である。したがって、

$$z^* = v^\dagger A v = z$$

となる。よって $v^\dagger A v$ は実数である。

この問題は、観測量にHermitian演算子に対応させる理由を確認する問題である。測定値は実数なので、期待値が実数になる構造が必要である。

4 問題3: Born-Oppenheimer近似で固定するもの

Born-Oppenheimer approximation

二原子分子を考える。核間距離を

$$R [m; L]$$

とする。Born-Oppenheimer近似では、電子のSchrodinger方程式を解くとき、 R をどのように扱うか。また、 R を変えると何が変わるかを説明せよ。

4.1 解説

Born-Oppenheimer近似では、電子の問題を解く間、原子核の配置を固定する。二原子分子なら、核間距離 R を固定した定数として扱う。

$$\hat{H}_{\text{elec}}(R)\psi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}}(R)\psi_{\text{elec}}$$

R を変えると、電子が感じるポテンシャルエネルギーが変わる。そのため、ハミルトニアン、許される波動関数、エネルギーが変わる。

一方で、固定した R ごとにハミルトニアンの固有値問題を解くという構造は保たれる。

5 問題4: 2 軌道 LCAO の永年方程式

2つの基底関数 χ_1, χ_2 を用い、重なり積分が

$$S_{11} = S_{22} = 1, \quad S_{12} = S_{21} = S$$

であるとする。また、

$$H_{11} = H_{22} = \alpha, \quad H_{12} = H_{21} = \beta$$

とする。 $Hc = ES$ から永年方程式を作れ。

5.1 解説

非自明な係数 $c \neq 0$ を得るには、

$$\det(H - ES) = 0$$

が必要である。いま

$$H - ES = \begin{pmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{pmatrix}$$

なので、

$$\det(H - ES) = (\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2$$

である。したがって、永年方程式は

$$(\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$$

である。

この問題では、 S が 0 でない場合、重なり積分がエネルギーの式に入ることを確認している。 $S = 0$ なら通常の直交基底に近い形になり、式は単純になる。

6 問題5: 結合次数

次の分子または分子イオンについて、単純な 1s 分子軌道の模型で結合次数を求めよ。

1. H_2
2. H_2^+
3. He_2

6.1 解説

結合次数は

$$\frac{N_b - N_a}{2}$$

である。 N_b は結合性軌道の電子数、 N_a は反結合性軌道の電子数である。

H_2 では、

$$\sigma_{1s}^2$$

なので、 $N_b = 2, N_a = 0$ である。

$$\text{bond order} = 1$$

H_2^+ では、

$$\sigma_{1s}^1$$

なので、 $N_b = 1, N_a = 0$ である。

$$\text{bond order} = \frac{1}{2}$$

He_2 では、

$$\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2}$$

なので、 $N_b = 2, N_a = 2$ である。

$$\text{bond order} = 0$$

したがって、単純な分子軌道法では、 H_2 は結合を作り、 H_2^+ はそれより弱い結合を作り、 He_2 は安定な結合を作りにくいと読める。

7 講義リンク

→ 講義 演算子と観測量 [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/演算子と観測量-講義/>

→ 講義 多電子問題と Born-Oppenheimer 近似 [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/多電子問題と Born-Oppenheimer 近似-講義/>

→ 講義 変分法と LCAO 近似 [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/変分法と LCAO 近似-講義/>

→ 講義 分子軌道法の入口 [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/分子軌道法の入口-講義/>

→ 講義 複素内積とユニタリ行列 [lecture](#) [math](#) [linear-algebra](#)
<https://study.bem130.com/lecture/math/linear-algebra/複素内積とユニタリ行列-講義/>