

へんぶんほう 変分法 と きんじ LCAO 近似

variational method linear combination of atomic orbitals approximation

1 なぜこの方法を考えるのか

この講義の中心的な問いは、分子の波動関数を正確に解けないとき、どのように候補を作り、どの候補がよいかを判定するかである。

水素原子は電子が1個だけなので、比較的詳しく解ける。しかし、分子では複数の原子核と複数の電子が相互作用する。そのため、Schrodinger方程式を厳密に解くことは一般に難しい。

そこで完全な解を直接探すのではなく、候補を制限する。制限された候補の中で、エネルギーを最も低くする波動関数を選ぶ。この考えが変分法である。

LCAO近似は、その候補を原子軌道の線形結合として作る方法である。

→ 講義 水素原子と原子軌道 [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/水素原子と原子軌道-講義/>

→ 講義 線型結合と張る空間の基本 [lecture](#) [math](#) [linear-algebra](#)
<https://study.bem130.com/lecture/math/linear-algebra/線型結合と張る空間の基本-講義/>

2 直感的な説明

変分法は、地形の低い場所を探す方法に似ている。本当の地形を完全には歩けないので、歩く道を制限する。その道の中で一番低い場所を見つける。

このとき、道を広げれば広げるほど、本当の最低点に近づける。反対に、道が狭すぎれば、計算は簡単でも本当の低い場所を見逃す。

量子化学では、道に相当するのが試行関数の集合である。LCAO近似では、原子が持っていた原子軌道を材料にし、その混ぜ方を変えることで分子の波動関数を探す。

3 変分法の基本式

試行関数を ψ とする。 ψ は零関数ではなく、規格化可能であると仮定する。

$$\psi \neq 0$$

エネルギーの期待値は次の Rayleigh 商で与えられる。

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad E[\psi] [J; ML^2 T^{-2}]$$

分母で $\langle \psi | \psi \rangle$ による割り算をしているため、 $\langle \psi | \psi \rangle \neq 0$ が必要である。零関数を除外すれば、内積の正定値性によりこの条件は満たされる。

もし ψ が規格化されていれば、

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1$$

なので、

$$E[\psi] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$$

と読める。

→ [講義 内積空間の基本](#) [lecture](#) [math](#) [linear-algebra](#)
<https://study.bem130.com/lecture/math/linear-algebra/内積空間の基本-講義/>

4 なぜ真の最低エネルギーより低くならないのか

変分原理は、任意の規格化された試行関数について、
variational principle

$$E[\psi] \geq E_0$$

が成り立つという主張である。ここで E_0 は真の基底状態のエネルギーである。

理由を線形代数の言葉で書く。ハミルトニアンHamiltonianの規格化された固有関数eigenfunctionを $\phi_0, \phi_1, \phi_2, \dots$ とし、

エネルギー固有値を
energy eigenvalue

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$$

と並べる。試行関数を

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i$$

と展開でき、かつ規格化されているなら、

$$\sum_i |c_i|^2 = 1$$

である。このとき、

$$E[\psi] = \sum_i |c_i|^2 E_i \geq \sum_i |c_i|^2 E_0 = E_0$$

となる。つまり、試行関数を作るエネルギーは、真のエネルギー固有値energy eigenvalueの重み付き平均であり、最低値より下には行けない。

5 LCAO近似

linear combination of atomic orbitals approximation

LCAO近似では、分子の波動関数wave functionを基底関数basis functionの線形結合linear combinationとして書く。

$$\psi = \sum_{i=1}^N c_i \chi_i$$

χ_i は材料にする原子軌道atomic orbitalや補助的な関数である。三次元の一電子の波動関数wave functionとしては、典型的に次の単位をもつ。

$$\chi_i [m^{-3/2}; L^{-3/2}]$$

係数 c_i は混ぜ方を表す無次元量として扱う。

$$c_i [1; 1]$$

この近似の本質は、無限に広い候補の空間から、 χ_1, \dots, χ_N が張る有限次元の空間へ探索範囲を制限することである。

6 有限次元の固有値問題への落とし込み

cigenvalue problem

ハミルトニアンHamiltonianの行列要素を次で定義する。

$$H_{ij} = \int \chi_i^* \hat{H} \chi_j d\tau, \quad H_{ij} [\text{J}; \text{ML}^2 \text{T}^{-2}]$$

また、重なり積分overlap integralを次で定義する。

$$S_{ij} = \int \chi_i^* \chi_j d\tau, \quad S_{ij} [1; 1]$$

$d\tau$ は体積要素であり、

$$d\tau [\text{m}^3; \text{L}^3]$$

である。したがって、 S_{ij} は無次元量になる。

係数 c_i を変えると、試行関数そのものが変わる。したがって、Rayleigh 商も係数の関数になる。

$$E(\mathbf{c}) = \frac{\mathbf{c}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{c}}{\mathbf{c}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{c}}$$

ここで分母は波動関数の規格化に対応する。

$$\mathbf{c}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{c} = \langle \psi | \psi \rangle$$

非零の試行関数を考えるため、

$$\mathbf{c}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{c} \neq 0$$

が必要である。さらに、基底関数が線形独立で、内積が正定値なら、 $\mathbf{c} \neq 0$ に対して $\mathbf{c}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{c} > 0$ である。

この Rayleigh 商が停留する条件を求める。言い換えると、

$$\mathbf{c}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{c} = 1$$

という規格化条件を課した制約付き最小化を考える。このとき E は制約条件に対応する Lagrange 乗数と

して現れ、停留点では Rayleigh 商の値と一致する。

複素係数では、 \mathbf{c} と \mathbf{c}^* を独立に動かす形で考え、 \mathbf{c}^* に関する停留条件を見る。

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{c}^*} (\mathbf{c}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{c} - E \mathbf{c}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{c}) = 0$$

この条件から、次の一般化固有値問題が出る。

$$\mathbf{H} \mathbf{c} = E \mathbf{S} \mathbf{c}$$

成分で書けば、

$$\sum_j H_{ij} c_j = E \sum_j S_{ij} c_j$$

もし基底関数が正規直交していれば、

$$\mathbf{S} = \mathbf{I}$$

であり、式は通常の固有値問題

$$\mathbf{H} \mathbf{c} = E \mathbf{c}$$

もど きていかんすう かま けいすうくうかん ないせき きろく
 に戻る。したがって、 S は「基底関数どうしがどれだけ重なっているか」を係数空間の内積として記録する
 ぎょうれつ
 行列である。

ひじめい けいすう え
 である。非自明な係数 $c \neq 0$ を得るには、

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

ひつよう ていねんほうていしき
 が必要である。これを永年方程式という。

かぎやく secular equation きていかんすう せんけいじゅうぞく とくい けいすう ひょうげん
 ここで S が可逆であることは重要である。もし基底関数が線形従属なら、 S は特異になり、係数の表現に
 じょうちようせい しょう ばあい きていかんすう せいり ひつよう
 冗長性が生じる。その場合は基底関数を整理する必要がある。

→ 講義 固有値と固有ベクトル [lecture](#) [math](#) [linear-algebra](#)
<https://study.bem130.com/lecture/math/linear-algebra/固有値と固有ベクトル-講義/>

7 具体例: 同種二原子分子の 2 軌道モデル

おな しゅるい げんし げんしきどう と
 同じ種類の原子 A, B から 1 つずつ原子軌道を取る。
 atomic orbital

$$\phi_A, \phi_B$$

もつと たんじゅん こうほ どういそう わ ぎゃくいそう き
 最も単純な候補は、同位相の和と逆位相の差である。

$$\psi_+ = N_+(\phi_A + \phi_B), \quad \psi_- = N_-(\phi_A - \phi_B)$$

きかくかていすう かま
 N_+ と N_- は規格化定数である。重なりを
 normalization constant

$$S = \int \phi_A^* \phi_B d\tau, \quad S [1; 1]$$

とすると、

$$N_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}, \quad N_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

である。ここでは $1+S$ と $1-S$ で割っているため、 $S=1$ や $S=-1$ では使えない。実際には、異なる中心
 たくりつ きかくかきどう あつか かぎ
 にある独立な規格化軌道を扱う限り、ふつう $-1 < S < 1$ であり、分母は零にならない。

かかん でんしみつど ふ ふた かく でんし どうじ ひ あんていか
 ψ_+ は核間の電子密度を増やししやすい。したがって、二つの核を電子が同時に引きつけ、安定化しやすい。
 electron density

けつごうせいきどう
 これが結合性軌道である。

かくか bonding orbital つく でんしみつど へ はんけつごうせいきどう
 ψ_- は核間に節を作り、電子密度を減らしやすい。これは反結合性軌道である。
 electron density antibonding orbital

8 何が変わり、何が保たれるか

へんぶんほう か しこうかんすう かたち けいすう たも ぶつりてき ゆる じょうたい じょうけん
 変分法 で変えるのは、試行関数の形や係数である。保つべきものは、物理的に許される状態の条件であ
 variational method state

る。
 たも じょうけん きかくかかのうせい きょうかいじょうけん たいしょう たいしょうせい み こうほ
 保つ条件には、規格化可能性、境界条件、対象の対称性がある。これらを満たさない候補は、エネルギー
 boundary condition symmetry energy
 ひく み ぶつりてき いみ うしな
 が低く見えても物理的な意味を失う。

きんじ か げんしきどう ま かた たも ざいりょう きていかんすう は
 LCAO 近似 で変えるのは、原子軌道の混ぜ方である。保たれるのは、材料にした基底関数の張る
 linear combination of atomic orbitals approximation atomic orbital basis function
 くうかん なか かい きが せいやく
 空間の中で解を探すという制約である。

9 限界

変分法は強力だが、選んだ候補の集合の外にある形は表せない。したがって、基底関数が少なすぎる

と精度が不足する。

基底関数を増やすと、表現力は上がる。一方で、行列が大きくなり、計算は重くなる。この精度と計算量

の交換関係が、量子化学計算の基本である。

10 見分け方

式に

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

が出たら、候補の波動関数をエネルギーで評価していると読む。

式に

$$\psi = \sum_i c_i \chi_i$$

が出たら、無限次元の問題を、係数 c_i の有限次元の問題へ変換していると読む。

式に

$$Hc = ESc$$

が出たら、重なり積分を含む一般化固有値問題として読む。

11 一言でいうと

変分法は、許される候補の中でエネルギーを低くする波動関数を探す方法である。LCAO近似は、その候補を原子軌道の線形結合として作り、永年方程式を通じて有限次元の固有値問題へ落とす方法である。

12 演習リンク

→ [問題演習](#) [量子化学基本演習](#) [exercise](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/exercise/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/量子化学基本演習-問題演習/>

→ [問題演習](#) [量子化学標準演習](#) [exercise](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/exercise/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/量子化学標準演習-問題演習/>

13 関連リンク

→ [講義](#) [量子化学ポータル](#) [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/量子化学ポータル-講義/>

→ [講義](#) [波動関数と確率解釈](#) [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/波動関数と確率解釈-講義/>

→ [講義](#) [水素原子と原子軌道](#) [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/水素原子と原子軌道-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](#) [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](#) [線型結合と張る空間の基本](#) [lecture](#) [math](#) [linear-algebra](#)
<https://study.bem130.com/lecture/math/linear-algebra/線型結合と張る空間の基本-講義/>

→ [講義](#) [内積空間の基本](#) [lecture](#) [math](#) [linear-algebra](#)
<https://study.bem130.com/lecture/math/linear-algebra/内積空間の基本-講義/>

→ [講義](#) [固有値と固有ベクトル](#) [lecture](#) [math](#) [linear-algebra](#)
<https://study.bem130.com/lecture/math/linear-algebra/固有値と固有ベクトル-講義/>