

# 卒業研究報告

題目

量子力学に基づいた水素分子の分子軌道法的取り扱いと

Hamiltonian 近似法

---

指導教員

山本 哲也

---

報告者

山中 昭徳

---

平成 14年 2月 5日

# 高知工科大学 電子・光システム工学科

## 目次

1. はじめに	3
2. 量子力学について	4
2.1 目的	4
2.2 ド・ブロイ波	4
2.3 正弦波	4
2.5 シュレディンガーの方程式	6
2.6 波動関数	8
2.7 古典物理量と演算子	10
2.8 ハミルトニアン	11
2.9 結論	12
2.10 まとめ	12
3. 量子力学に基づいた化学結合	13
3.1 目的	13
3.2 水素分子のシュレディンガーの方程式	13
3.3 水素分子のハミルトニアン	13
3.4 ボルン・オッペンハイマー近似	14
3.5 一電子近似	15
3.6 ハートリー近似	15
3.7 波動関数に関する近似	17
3.8 分子軌道法	18
3.9 変分法と永年方式	18
3.10 計算結果のまとめ	21
3.11 考察	22
3.12 結論	23
3.13 まとめ	23
4. 水素分子のモースポテンシャル曲線における近似	24

4.1 目的	24
4.2 結合エネルギーについて	25
4.3 原子間の振動	28
4.4 近似の有効性	30
4.6 結論	30
4.7 まとめ	30
6 おわりに	31
7 謝辞	32
8 参考文献	33

## 1.はじめに

本研究は調査研究である。

本論文は3つのテーマ「量子力学について」と「量子力学に基づいた化学結合」、そして「水素分子のモースポテンシャル曲線における近似の検証」で構成されている。

「量子力学について」

量子力学について述べる。

「量子力学に基づいた化学結合」

水素分子を例として、化学結合が量子力学を用いて説明出来ることを明らかにする。

「水素分子のモースポテンシャル曲線における近似の検証」

水素分子における全電子エネルギーの水素原子間の距離依存性を表した曲線をモースポテンシャル曲線という。その曲線を近似するとき、テーラー展開を用いて二次曲線とする。この近似が良い近似であるかを検証する。

## 2. 「量子力学について」

本章ではシュレディンガーの方程式を中心に量子力学についてまとめる。

### 2.1 目的

量子力学をまとめ、その理解を深める。

### 2.2 ド・ブロイ波

光は粒子と波動という二重の性質をもっている。これを光の二重性というが、この性質が粒子にも当てはめられないかと考えたのがド・ブロイである。

すなわち、粒子が運動しているとき、その粒子の静止質量を  $m$ 、粒子の移動速度を  $v$  とするとき、その粒子の運動量は  $p = mv$  で表される。この粒子の動きを波動の面から見れば

$$E = hv, p = \frac{h}{\lambda} \quad (2-1)$$

が成り立つ。(3-1)式をアインシュタイン-ド・ブロイの関係式という。

ここで、 $E$  = エネルギー、 $\nu$  = 振動数、 $h$  = プランク定数、 $6.625 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  とした。

また、 $\lambda = \frac{h}{p}$  で表される波をド・ブロイ波という。

### 2.3 正弦波

正弦波の波の伝わる速度を  $u$ 、そのときの時間を  $t$  とするとき、伝わる方向を  $x$  のみとする 1 次元の波は

$$\phi = A \sin 2\pi\nu \left( \frac{x}{u} - t \right) \quad (2-2)$$

となる。 $A$  は振幅をあらわす。この式を  $x$ 、及び  $t$  で 2 回微分をおこなう。

$x$  で 2 回偏微分すると

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} &= -\frac{4\pi^2 v^2}{u^2} A \sin 2\pi v \left( \frac{x}{u} - t \right) \\ &= -\left( \frac{4\pi^2 v^2}{u^2} \right) \phi\end{aligned}\tag{2-3}$$

$t$  で 2 回偏微分すると

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} &= -4\pi^2 v^2 A \sin 2\pi v \left( \frac{x}{u} - t \right) \\ &= 4\pi^2 v^2 \phi\end{aligned}\tag{2-4}$$

(2-3)式に(2-4)式の結果を代入すると

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2}\tag{2-5}$$

が得られる。(2-2)式はこの解であり、また、一元方向に伝わる波に関する一般式でもある。

この式には  $x$  と  $t$  の 2 変数が含まれているので、変数分離法を用いて解く。

$\psi$  を  $x$  のみの関数と  $t$  のみの関数との積の形にする。

$$\phi(x, t) = \psi(x)T(t)\tag{2-6}$$

この式を  $x$  と  $t$  でそれぞれ 2 回微分すれば

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} &= T(t) \frac{d^2 \psi}{dx^2} \\ \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} &= \psi(x) \frac{d^2 T}{dt^2}\end{aligned}\tag{2-7}$$

となるから、これを (2-5) 式に代入すると

$$T(t) \frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{1}{u^2} \psi(x) \frac{d^2 T}{dt^2}\tag{2-8}$$

整理すると

$$\frac{1}{\psi(x)} \cdot \frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{1}{u^2 T(t)} \frac{d^2 T}{dt^2}\tag{2-9}$$

となる。ここで、上式が  $-k^2$  に等しいとおくと、

$$\frac{1}{\psi(x)} \cdot \frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{1}{u^2 T(t)} \frac{d^2 T}{dt^2} = -k^2\tag{2-10}$$

となるので

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -k^2 \psi(x)\tag{2-11}$$

$$\frac{d^2T}{dt^2} = -k^2 u^2 T(t) \quad (2-12)$$

となり、これで 2 つの常微分方程式が得られた。なお、k は任意定数だが、後の計算の都合上  $-k^2$  とおいた。

これらの解をこれから求めていく。

特性方程式は

$$z^2 = -k^2 \quad (2-13)$$

$$z^2 + k^2 = 0 \quad (2-14)$$

となるので、その根は

$$z = \pm ik \quad (i = \sqrt{-1}) \quad (2-15)$$

となる。

したがって、(2-10)式の一般解は

$$\psi(x) = A \exp(ikx) + B \exp(-ikx) \quad (2-17)$$

になる。同様の計算を(2-11)式に利用すれば

$$T(t) = C \exp(ikut) + D \exp(-ikut) \quad (2-18)$$

になり、(2-6)式の解は

$$\begin{aligned} \phi(x,t) &= \psi(x)T(t) \\ &= A_1 \exp\{ik(x-ut)\} + A_2 \exp\{-ik(x-ut)\} \\ &\quad + A_3 \exp\{ik(x+ut)\} + A_4 \exp\{-ik(x+ut)\} \end{aligned} \quad (2-18)$$

になる。ただし、 $A_1 \sim A_4$  は積分定数である。

(2-14)式において

$$k = \frac{2\pi\nu}{u} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2-19)$$

とおけば、指数部分である  $k(x-ut)$  は

$$\begin{aligned} k(x-ut) &= 2\pi\nu \left( \frac{x}{u} - t \right) \\ &= 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \end{aligned} \quad (2-20)$$

のように波長  $\lambda$  と振動数  $\nu$  で表すことが出来る。

(2-10)式に  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  を代入すれば

$$\frac{d^2\psi}{dx_2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi(x) \quad (2-21)$$

であり、右辺を左辺に移行すれば

$$\frac{d^2\psi}{dx_2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi(x) = 0 \quad (2-22)$$

になる。

## 2.4 シュレディンガーの方程式

ここでド・ブロイ波の考えを用いる。ド・ブロイ波とは、運動している粒子は必ず波を伴い、粒子の運動量  $p$  と波の波長  $\lambda$  の間にある関係には  $p = \frac{h}{\lambda}$  であることを示したものである。粒子の全エネルギー  $E$  は運動エネルギーを  $T$ 、ポテンシャルエネルギーを  $V$  とするとき

$$E = T + V = \frac{p^2}{2m} + V \quad (2-23)$$

ただし、 $p = mv$  である。

という関係があるから

$$p^2 = 2m(E - V) \quad (2-24)$$

と変形できる。この式とド・ブロイ波より

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{p^2}{h^2} = \frac{2m}{h^2}(E - V) \quad (2-25)$$

が求まり、この式(2-18)式に代入すると

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\psi(x) = 0 \quad (2-26)$$

になる。これがシュレディンガーの方程式である。 $\psi$  を波動関数と呼ぶ。

この式は時間の項が含まれていないので、時間に依存しないシュレディンガーの方程式とよばれる。なお、この式は 1 次元の場合を表しているので、2 次元及び 3 次元に対する式は

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\psi(x, y) = 0 \quad (2 \text{ 次元}) \quad (2-27)$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\psi(x, y, z) = 0 \quad (3 \text{ 次元}) \quad (2-28)$$

で表される。



これらを合わせた式は

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E-V)\psi = 0 \quad (2-29)$$

である。 $\nabla^2$ をラプラシアンという。

シュレディンガーの方程式は量子力学の基本となっている方程式であり、その解は波動関数といわれる。時間に依存しないシュレディンガーの方程式は時間とは無関係なので、解である波動関数は定常状態の波動関数であるといえる。

## 2.5 波動関数

ここで、シュレディンガーの方程式の解である波動関数の物理的意味について論じていく。

シュレディンガーの方程式の解である波動関数の物理的意味はマックス・ボルンによって与えられたことはよく知られている。ボルンは、波動力学による電子線の散乱の計算と、波動光学による回折や干渉の計算とを比較し、 $r$ と $t$ の関数として波動関数 $\psi(r,t)$ がシュレディンガーの方程式から求められたとすると

時刻 $t$ にその粒子の位置を測定した場合に、点 $r$ を含む微小体積 $dv$ 内に粒子が見出される確率は

$$|\psi(r,t)|^2 dv \quad (2-30)$$

に比例する

と考えた。

この考え方でガモフは原子核の崩壊の現象を説明することに成功し、ボルンの考えの有効性を実証した。現在、この考え方が波動関数の正しい意味づけとされていることは周知のとおりである。

$\psi$ の値が大きいところでは粒子が存在する確率が大きく、点 $r$ において $\psi = 0$ ならば、粒子はその付近には存在しないということである。シュレディンガーの方程式は、その両辺に同じ定数を掛けても成り立つから、ある $\psi$ が解ならばそれに定数を乗じたものも解である。そこで、 $\psi$ に適当な数を掛けて

$$\iiint |\psi(r,t)|^2 dr = 1 \quad (2-31)$$

のようにする。確率を示しているので、その解が1になるのは当然のことである。これを規格化という。

以上のことより、波動関数 $\psi$ について次のことが示される。

- ・波動関数  $\psi$  は一価である

$\psi$  は確率に関係した関数であるから同一の点において同時に 2 つの値をとることは許されない。したがって一価関数でなければならない。

- ・波動関数  $\psi$  は連続である

$\psi$  は波動を表しているので、連続でなければならない。

- ・波動関数  $\psi$  は有限である

もし  $\psi$  が無限大の値をとるなら、(2-31)式が成り立たなくなるだけでなく、振幅が無限大では波として成立しない。ゆえに  $\psi$  は有限である。

これらの性質はシュレディンガーの方程式を解く上で大変重要である。

またここで、公理ともいえる量子力学の仮定を挙げておく。

- 仮定 1 系の空間座標  $(x, y, z)$  を  $q$  で表し、時間を  $t$  とするとき、系の状態は必ず波動関数  $\psi$  で与えられ、さらに粒子が座標  $q$  と  $q + dq$  の間に存在する確率は

$$|\psi(q, t)|^2 dq \quad (2-32)$$

である。このことについては既に述べた。

- 仮定 2 量子力学系における物理量は必ず線形演算子で示される。古典物理学における物理量  $F$  に対する線形演算子を  $\hat{f}$  とするとき、 $F$  の観測値  $f$  と

演算子  $\hat{f}$  の間には

$$\hat{f}\psi = f\psi \quad (2-33)$$

の関係式がなりたつ。なお、演算子とは数学的な命令を表している記号のことである。

そしてそれらの演算子のうち

$$\hat{f}(\Psi + \Phi) = \hat{f}\Psi + \hat{f}\Phi \quad (2-34)$$

が成立する場合、この  $\hat{f}$  を線形演算子という。

仮定3  $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$  がいずれも系の状態を示すとき、それらの一次結合  $\Psi'$  もまた系の状態を示す。これを重ね合わせの原理という。 $\Psi'$  は以下で表される。

$$\begin{aligned}\Psi' &= c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \dots + c_n\Psi_n \\ &= \sum_{i=1}^n c_i\Psi_i\end{aligned}\tag{2-35}$$

演算子が線形なので

$$\hat{f}\Psi' = \hat{f}\left(\sum_{i=1}^n c_i\Psi_i\right) = \sum_{i=1}^n c_i(\hat{f}\Psi_i)\tag{2-36}$$

この式が成立するのは明らかである。

## 2.6 古典物理量と演算子

ここでは、演算子の中身について説明する。3.6の仮定2において、量子力学系における物理量は必ず線形演算子で示されるとした。ではその物理量が古典的な物理量とどのような対応をもっているのかを述べる。また、運動量はエネルギーとも関係するので、エネルギーについても考えていく。

2.3において古典物理学における波動方程式が(2-5)式で表され、その一つの解が

$$\phi(x, t) = A \exp 2\pi i \left( \frac{x}{\lambda} - \nu t \right)\tag{2-37}$$

で示されることを述べた。この式に(2-1)を代入すれば

$$\phi(x, t) = A \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (px - Et) \right\}\tag{2-38}$$

が得られる。ただし、 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  とした。

ここで、(2-38)式を  $x$  及び  $t$  で微分する。

$x$  で微分すれば

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{ip}{\hbar} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (px - Et) \right\}$$

$$= \frac{ip}{\hbar} \phi \quad (2-39)$$

$t$  で微分すれば

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial t} &= -\frac{iE}{\hbar} A \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(px - Et)\right\} \\ &= \frac{iE}{\hbar} \phi \end{aligned} \quad (2-40)$$

となる。

そして、(2-38)式,(2-39)式は

$$-i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial x} = p\phi \quad (2-41)$$

$$i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} = E\phi \quad (2-42)$$

と変形できる。これらの式から、運動量  $p$  は  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$  に、エネルギー  $E$  は  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$  にそれぞれ

対応していることが分かった。  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$  は運動量  $p$  の演算子であり、  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$  はエネルギー  $E$  の

演算子である。ただし、エネルギー  $E$  の演算子は、時間を含んでいるため、非定常状態のときのみ有効である。

## 2.7 ハミルトニアン

運動エネルギーは  $T = \frac{1}{2}mv^2$  で表されるが、運動量  $p = mv$  との間には、  $p$  を

$$v = \frac{p}{m} \quad (2-43)$$

と変形させたものを  $T$  に代入させると

$$T = \frac{p^2}{2m} \quad (2-44)$$

という関係があることがわかる。ここで  $p$  を前述の  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$  で表された演算子を用いると

$$\begin{aligned} T &= \frac{p^2}{2m} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \end{aligned}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (2-45)$$

となる。ただし、 $p$  を 3 次元として考えた。これは運動エネルギー  $T$  に対する演算子になる。

力学において、運動している質量が  $m$  である物質が持つ全エネルギーは、運動エネルギーと位置エネルギーの和で表すことができる。運動エネルギーを  $T$ 、位置エネルギーを  $V$  とすると、全エネルギーに対応する演算子は  $\hat{H}$  で表され、

その形は

$$\hat{H} = T + V \quad (2-46)$$

で示される。

ここで、 $T$  を(2-45)式で書き直すと

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \quad (2-47)$$

になる。この  $\hat{H}$  をハミルトニアンという。なお、これ以降では位置エネルギーをポテンシャルエネルギーとして話を進めていく。

(2-42)式を  $\hat{H}$  で書き直せば

$$\hat{H}\phi = E\phi \quad (2-48)$$

となる。これは非定常状態なので、定常状態のときの波動関数を  $\psi$  で置き換えると

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2-49)$$

が成立する。非定常状態に話を戻すとする。(2-42)と(2-49)とを式変形すると

$$\hat{H}\phi = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \phi = i\hbar \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) \quad (2-50)$$

となる。この式を、時間を含むシュレディンガーの方程式という。

## 2.8 結論

量子力学とは、極小世界における粒子の振舞を、古典物理学の正弦波から求めた波動方程式にドブロイ波を適用することによって説明できる。

## 2.9 まとめ

原子や分子といった極小の世界での波の伝わり方を式で表したのがシュレディンガーの方程式である。その式は古典物理学の波動方程式にドブロイ波を適用すると求められる。このことから、シュレディンガーの方程式は連続性を持っていることが分かる。

### 3. 「量子力学に基づいた化学結合」

ここでは量子力学の基本的方程式であるシュレディンガーの方程式を用いて水素分子の化学結合について説明していく。ここでは時間に依存しないシュレディンガーの方程式を主に用いる。

#### 3.1 目的

化学結合を量子力学を用いて説明できることを明らかにする。

#### 3.2 水素分子のシュレディンガーの方程式

水素分子におけるシュレディンガーの方程式は、2つの電子の座標を各々1,2 とすると

$$\hat{H}\psi(1,2) = E\psi(1,2) \quad (3-1)$$

となる。

#### 3.3 水素分子のハミルトニアン

水素分子の構造を模式化したものが図 3.3.1 である。

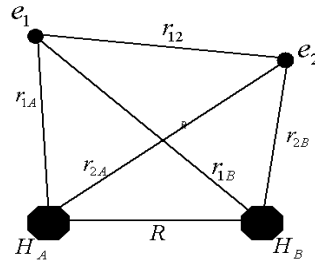


図 3.3.1 水素分子のハミルトニアンに含まれる水素原子核と電子の間の距離の定義

構成している水素原子核、そしてその原子核に属する電子の距離を、図のように定義すると、水素分子のハミルトニアン  $\hat{H}$  は

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \quad (3-2)$$

より

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_A^2 + \nabla_B^2) - \frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \\ & - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} \\ & - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2B}} \\ & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \end{aligned} \quad (3-3)$$

で表される。ここで  $M$  は水素原子核の質量を、 $m_e$  は電子質量を、添字の  $A$  と  $B$  は各水素原子核を、添字の  $1$  と  $2$  は各電子を表している。右辺第 1 項目は 2 つの核の運動エネルギーを、第 2 項目は 2 つの電子の運動エネルギーを、後の項をクーロンポテンシャルといい、負号を持つ第 3 項目から第 6 項目までは原子核と電子とのクーロン力による引力作用を、最後の正の 2 項は水素原子核間及び電子間のクーロン力による反発作用を表している。なお、クーロン力  $F$  はクーロンの法則より導かれ以下の式で与えられる。

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (3-4)$$

ただし、 $Q_1, Q_2$  は真空中に置いた電荷を、 $r$  は電荷間の距離を、 $\epsilon_0$  は真空誘電率を表している。 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$  とした。

### 3.4 ボルン・オッペンハイマー近似

ここで、核の質量は $1.672 \times 10^{-27} \text{ kg}$  であり、電子の質量は $9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$  である。両者を比較してみると水素核は電子よりも約 1840 倍重いことがわかる。この事実から、水素核は電子から見たときほぼ停止している状態であるといえ、この考え方を(3-3)式に適用する。なお、この近似方法をボルン・オッペンハイマー近似という。適用すれば、核は停止していると考えているので、原子核の運動エネルギーの項は0となり、原子間におけるRの項は定数となる。

よって、(3-3)式は

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \\ & -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} \\ & -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2B}} \\ & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + \text{定数} \end{aligned} \quad (3-5)$$

となる。

ところで、ハミルトニアンの中には電子間同士のクーロンポテンシャル $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$ があるため、ハミルトニアンを厳密に解くことができない。よって、この電子間同士のクーロンポテンシャルについて近似をおこなう。近似方法として、一電子近似を使う。

### 3.5 一電子近似

一電子近似とは何かを説明する。

多電子を取り扱う際、その中の一つの電子に着目して、他の電子との相互作用を時間によらないポテンシャルに置き換え、核の引力ポテンシャルと合わせたポテンシャル中を



注目した電子が運動するものとし、この運動についてシュレディンガーの方程式で解くと、方程式の固有関数として運動状態を表す電子の軌道が定まる。

これらの軌道に電子をつめていくと、電子配置が定まる。一電子近似とは、ある決まった電子配置に基づいて考える多電子系の波動関数をつくることである。

今回はハートリー近似を用いてこの一電子近似を行う。

### 3.6 ハートリー近似

ハートリー近似とは、計算しようとする電子以外の電子について、それらの電子の作る平均の場を求めておき、その場の中を目的とする電子が動き回るといふ近似計算方法のことである。

次に電子 1 に関する波動関数  $\phi(1)$  を計算するにあたり、電子反発項を

$$V(r_1) = e^2 \int \frac{|\phi(2)|^2}{r_{12}} dv_2 \quad (3-6)$$

とにおいて電子 2 による平均の場を求め、その固定された平均値の中で電子 1 がどのようにふるまうかを考えた。電子 2 に関しても同様に考えると

$$V(r_2) = e^2 \int \frac{|\phi(1)|^2}{r_{12}} dv_1 \quad (3-7)$$

となる。これで、ポテンシャル  $V(r_1)$  及び  $V(r_2)$  はそれぞれ  $r_1, r_2$  のみの関数となる。すると、ハミルトニアン  $\hat{H}$  は次のように電子 1 のみに関する部分と電子 2 に関する部分に分離できる。

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{h}_1 + \hat{h}_2 \\ \hat{h}_1 &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a1}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}} + V(r_1) \\ \hat{h}_2 &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a2}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b2}} + V(r_2) \end{aligned} \quad (3-8)$$

以上の式を用いてエネルギーを求めれば

$$E = \frac{\iint \phi(1)\phi(2)\hat{H}\phi(1)\phi(2)dv_1dv_2}{\iint \phi(1)\phi(2)^2 dv_1dv_2} \quad (3-9)$$

となる。ここで、 $\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2$  より、 $\hat{H}$  に代入すると

$$E = \frac{\int \int \phi(1)\phi(2) \{ \hat{h}_1 + \hat{h}_2 \} (1)\phi(2) dv_1 dv_2}{\int \int \phi(1)\phi(2)^2 dv_1 dv_2} \quad (3-10)$$

分子を展開すると

$$= \frac{\int \phi(1)\hat{h}_1\phi(1)dv_1 \int \phi(2)^2 dv_2 + \int \phi(1)^2 dv_1 \int \phi(2)\hat{h}_2\phi(2)dv_2}{\int \int \phi(1)^2 \phi(2)^2 dv_1 dv_2} \quad (3-11)$$

分母について整理すると

$$= \frac{\int \phi(1)\hat{h}_1\phi(1)dv_1 \int \phi(2)^2 dv_2}{\int \phi(1)^2 dv_1 \int \phi(2)^2 dv_2} + \frac{\int \phi(1)^2 dv_1 \int \phi(2)\hat{h}_2\phi(2)dv_2}{\int \phi(1)^2 dv_1 \int \phi(2)^2 dv_2} \quad (3-12)$$

約分すると

$$= \frac{\int \phi(1)\hat{h}_1\phi(1)dv_1}{\int \phi(1)^2 dv_1} + \frac{\int \phi(2)\hat{h}_2\phi(2)dv_2}{\int \phi(2)^2 dv_2} \quad (3-13)$$

電子 1 と電子 2 に分けられたので

$$= \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad (3-14)$$

と置くことができる。

以上により  $\hat{H}$  は各電子に関する演算子のみの和の形にすることができるので、電子 1 に関しては

$$\hat{h}_1\phi(1) = \varepsilon_1\phi(1) \quad (3-15)$$

電子 2 に関しては

$$\hat{h}_2\phi(2) = \varepsilon_2\phi(2) \quad (3-16)$$

が成り立つ。

また、電子 1、電子 2 各のエネルギーに関する計算は(3-14)式より

$$\varepsilon_j = \frac{\int \phi(j)\hat{h}_j\phi(j)dv_j}{\int \phi(j)^2 dv_j}, j=1,2 \quad (3-17)$$

を行えば良いということになる。

### 3.7 波動関数に関する近似

波動関数を近似する際、重ね合わせの原理が大変重要になってくる。ここで、もう一度重ね合わせの原理を示すと、

$\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$  がいずれも系の状態を示すとき、それらの一次結合  $\Psi'$  もまた系の状態を示す。これを重ね合わせの原理という。  $\Psi'$  は以下で表される。

$$\begin{aligned}\Psi' &= c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \dots + c_n\Psi_n \\ &= \sum_{i=1}^n c_i\Psi_i\end{aligned}\tag{3-18}$$

であった。  $\Psi$  を波動関数とすると、どのような複雑な波動関数でもいくつかの波動関数の足し合わせにより、再現できるということである。

### 3.8 分子軌道法

この重ね合わせの原理を用いることによって、電子の軌道、すなわちシュレディンガーの方程式に含まれる波動関数が、ある軌道の集まりによって近似できる。この近似方法の一つに分子軌道法がある。分子軌道法は電子軌道を分子全体にかかる軌道として考える近似方法である。水素分子の波動関数を分子軌道法によって表すと

$$\psi(1,2) = C_1\phi(1) + C_2\phi(2)\tag{3-19}$$

になる。  $\phi(1), \phi(2)$  は水素原子の原子軌道関数であり、  $C_1, C_2$  は係数である。

### 3.9 変分法と永年方程式

1 電子近似により求めた各電子に関するシュレディンガーの方程式を一般化すると

$$h\phi = \varepsilon\phi\tag{3-20}$$

になるが、この式と(3-17)式により

$$\varepsilon = \frac{\int \phi \hat{h} \phi dv}{\int \phi^2 dv}\tag{3-21}$$

ただし  $\varepsilon$  についても一般化した。

ここで(3-19)を代入すれば

$$= \frac{\int C_1\phi(1) + C_2\phi(2)\hat{h}\{(C_1\phi(1) + C_2\phi(2))\} dv}{\int \{C_1\phi(1) + C_2\phi(2)\}^2 dv} \quad (3-22)$$

$$= \frac{C_1^2 h_{11} + 2C_1 C_2 h_{12} + C_2^2 h_{22}}{C_1^2 S_{11} + 2C_1 S_{12} + C_2^2 S_{22}} \quad (3-23)$$

となる。

ただし

$$\begin{aligned} h_{11} &= \int \phi_1 \hat{h} \phi_1 dv \\ h_{22} &= \int \phi_2 \hat{h} \phi_2 dv \\ h_{12} &= \int \phi_1 \hat{h} \phi_2 dv \\ S_{12} &= S_{22} = \int \phi_1 \phi_2 dv \end{aligned} \quad (3-24)$$

とした。

ここで、

$h_{11}$  及び  $h_{22}$  をクーロン積分、 $h_{12}$  を共鳴積分、 $S_{12}$  及び  $S_{22}$  を重なり積分という。

(3-23)式について係数に関してまとめて整理すると

$$C_1^2 (h_{11} - \varepsilon S_{11}) + 2C_1 C_2 (h_{12} - \varepsilon S_{12}) + C_2^2 (h_{22} - \varepsilon S_{22}) = 0 \quad (3-25)$$

が得られる。

ここで変分法により

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_1} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_2} = 0 \quad (3-26)$$

とおくと

$$C_1 (h_{11} - S_{11} \varepsilon) + C_2 (h_{12} - S_{12} \varepsilon) = 0 \quad (3-27)$$

$$C_1(h_{12} - S_{12}\varepsilon) + C_2(h_{22} - S_{22}\varepsilon) = 0 \quad (3-28)$$

この連立方程式を解くために行列式で書くと

$$\begin{vmatrix} h_{11} - \varepsilon S_{11} & h_{12} - \varepsilon S_{12} \\ h_{12} - \varepsilon S_{12} & h_{22} - \varepsilon S_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (3-29)$$

となる。(3-29)式を永年方程式という。ここで、クレイマーの公式を用いた。

$$(h_{11} - \varepsilon S_{11})(h_{22} - \varepsilon S_{22}) - (h_{12} - \varepsilon S_{12})^2 = 0 \quad (3-30)$$

ここで

$$\begin{aligned} h_{11} &= h_{22} = \alpha \\ h_{12} &= \beta \\ S_{11} &= S_{22} = 1 \\ S_{12} &= S \end{aligned} \quad (3-31)$$

とおくと、

(3-30)式は

$$(\alpha - \varepsilon)^2 - (\beta - \varepsilon S)^2 = 0 \quad (3-32)$$

となる。ゆえに

$$\alpha - \varepsilon = \pm(\beta - \varepsilon S) \quad (3-33)$$

が導かれる。

ここでエネルギー  $\varepsilon$  は二つの解が得られるので、それぞれ  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  とおくと

$$\varepsilon_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad (3-34)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad (3-35)$$

が得られる。 $\alpha, \beta$  共に負なので  $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$  となる。

(3-34)式を(3-27)式に代入すれば

$$C_1 = C_2 \quad (3-36)$$

同じく(3-35)式を(3-28)式に代入すれば

$$C_1 = -C_2 \quad (3-37)$$

ここで、規格化条件を用いる。(2-31)式を再び書くと

$$\iiint |\psi(r, t)|^2 dr = 1 \quad (3-38)$$

$$\iiint dr = \int d\tau \quad (3-39)$$

とすると

$$\int |\psi(r,t)|^2 d\tau = 1 \quad (3-40)$$

となる。

ここで(3-19)式を代入すると

$$\int \psi \cdot \psi d\tau = \int \{C_1\phi(1) + C_2\phi(2)\} \cdot \{C_1\phi(1) + C_2\phi(2)\} d\tau = 1 \quad (3-41)$$

波動関数が実関数だとすると

$$\int \{C_1\phi(1) + C_2\phi(2)\}^2 d\tau = 1 \quad (3-42)$$

より

$$(C_1)^2 \int \chi_1^2 d\tau + C_1 C_2 \int \chi_1 \cdot \chi_2 d\tau + (C_2)^2 \int \chi_2^2 d\tau = 1 \quad (3-43)$$

ここで、 $\phi(1) = \chi_1, \phi(2) = \chi_2$  とおいた。

また、 $\int \chi_1^2 d\tau = \int \chi_2^2 d\tau = 1, \int \chi_1 \cdot \chi_2 d\tau = S$  とおくと

$$(C_1)^2 + C_1 C_2 S + (C_2)^2 = 1 \quad (3-44)$$

(3-36)式を(3-44)に代入すると

$$C_1 = C_2 = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} \quad (3-45)$$

従って、 $\varepsilon_1$  に対応する波動関数  $\psi_1$  は

$$\psi_1 = \frac{\chi_1 + \chi_2}{\sqrt{2+2S}} \quad (3-46)$$

一方、(3-37)式を(3-46)に代入すると

$$C_1 = \frac{1}{\sqrt{2-2S}} \quad (3-47)$$

$$C_2 = \frac{-1}{\sqrt{2-2S}} \quad (3-48)$$

従って  $\varepsilon_2$  に対応する波動関数  $\psi_2$  は

$$\psi_2 = \frac{\chi_1 - \chi_2}{\sqrt{2-2S}} \quad (3-49)$$

となる。

### 3.10 計算結果のまとめ

以上をまとめると、

エネルギーは

$$\varepsilon_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

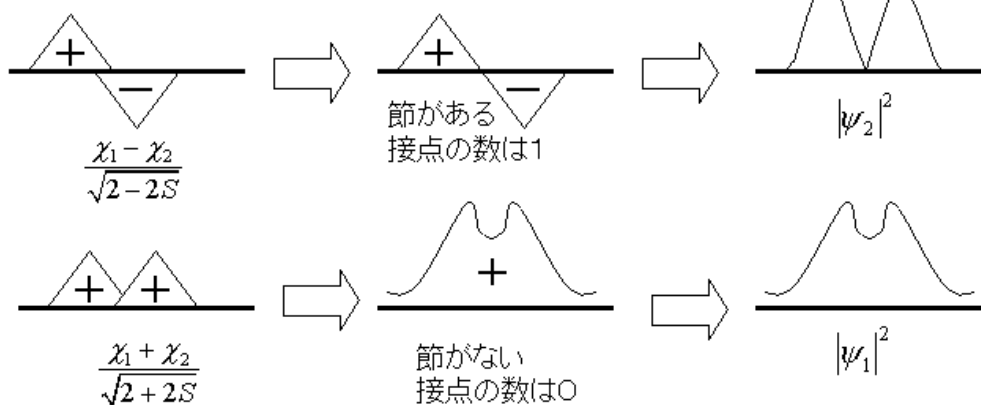
波動関数は

$$\psi_1 = \frac{\chi_1 + \chi_2}{\sqrt{2 + 2S}}$$

$$\psi_2 = \frac{\chi_1 - \chi_2}{\sqrt{2 - 2S}}$$

となる。 $\psi_1$ を結合性軌道といい、 $\psi_2$ を反結合性軌道という。これらの軌道の模式図を以下に示す。

反結合性軌道  $\psi_2$



結合性軌道  $\psi_1$

図 3.10.1 水素分子における軌道関数の模式図

量子化学 波動方程式の理解 丸善株式会社 井上晴夫 著  
p.114 図 6.6 水素分子軌道関数の形 参照

### 3.11 考察

結合性軌道は二つの原子軌道関数の足し算になっているので、二つの水素原子核の間には波動関数が0になる点がない。波としていえば二つの水素原子の間に節はないということである。波動関数の2乗は二つの水素原子核の間に電子が十分に存在することを表している。

一方の反結合性軌道の原子軌道関数は引き算になっているので二つの水素原子核の間で波動関数が0になり、その符号が反転していることがわかる。波としてでいえば二つの水素原子核の間に節があることを示しているということである。波動関数の2乗は二つの水素原子核の間に間には電子が存在しないことを表しており、結合形成には寄与しない分子軌道であることがわかる。

以上で量子力学から考えた化学結合が説明できた。

### 3.12 結論

化学結合は量子力学に基づいて説明できる。

### 3.13 まとめ

量子力学に基づいた水素分子の化学結合をまとめた。その際、原子核をボルン・オッペンハイマー近似を用いて止まっているものとし、定数として考えた。

また、電子間の反発項により、波動関数を厳密に解くことが出来ず、よってここでも、波動関数に対してハートリー近似を用いることにより波動関数を求めた。この考え方は分子軌道法の考え方の一つとされている。



## 4. 「水素分子のモースポテンシャル曲線における近似の検証」

以下では、モースポテンシャル曲線の近似範囲について考察する。

### 4.1 目的

モースポテンシャル曲線をテラー展開を用いて近似した二次曲線は、よい近似といえるかを検証する。

### 4.2 結合エネルギーについて

前章では水素分子のハミルトニアンを考える際、原子間距離  $R$  を固定した。そのため、原子核に依る電子の動きも固定され、電子の持つエネルギーは一定だった。ここでは、二つの水素核の距離を少しずつ変化させたとき、電子のエネルギーがどのように変化するかを考察する。その変化をグラフで表すと次のようになる。

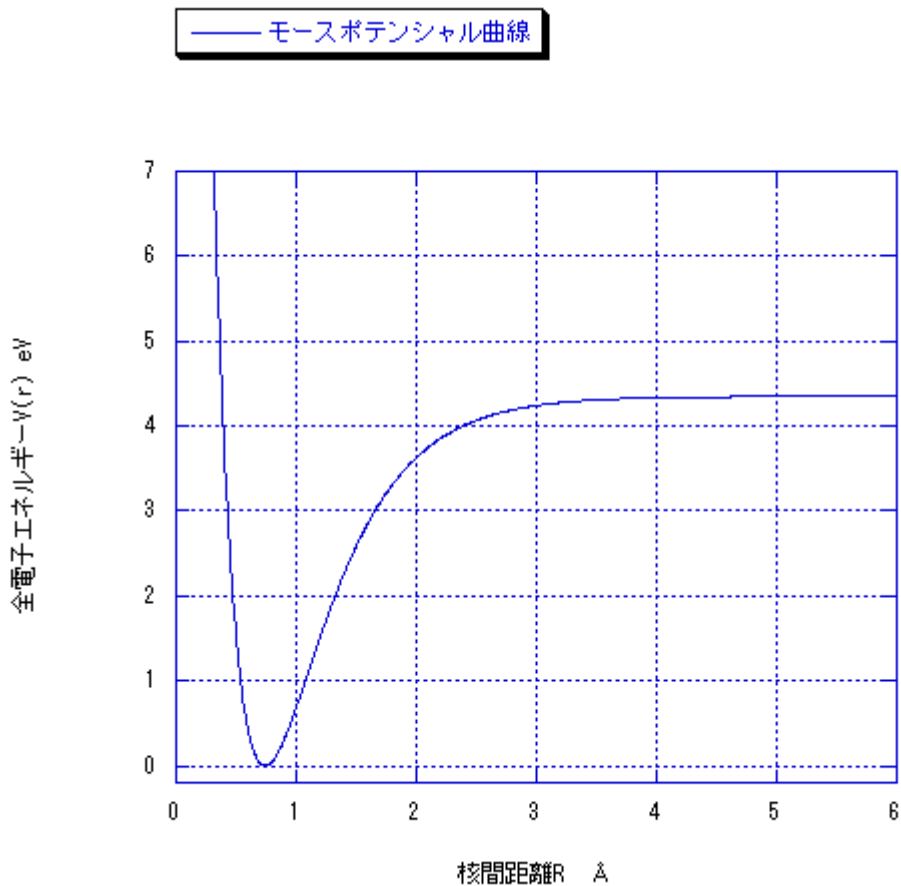


図 4.2.1 水素分子のモースポテンシャル曲線

このグラフをモースポテンシャル曲線という。その曲線は以下の式で与えられる。

$$V(R)=D\{1-\exp[-a(R-R_e)]\}^2 \quad (4-1)$$

$D$  は結合エネルギーに零点振動エネルギーを加えたもの、 $A$  は曲線の湾曲する度合いである曲率、 $R$  は原子間の距離であり、この図では、横軸に相当する。 $R_e$  は平衡核間距離である。なお、この図を描くのに以下のパラメータを使用した。

$$D = 4.35 \text{ eV}、A = 1.94 \text{ }、R_e = 0.74$$

#### 4.3 原子間の振動

この曲線の極小点付近では原子間同士の振動が起こっている。極小点を谷としてみた場合、原子をボールとして考え、無限大の方からボールを転がすと、丁度谷である極小点を中心にボールがいたり来たりすることは想像に難くない。

この動きが原子の振動を意味している。原子間は結合エネルギーによって結ばれているが、ここで、原子間同士が結合エネルギーというバネによって結ばれ、そのバネで互いに振動しているとする。

バネの場合の振動を式で表すと、バネの復元力を  $F$  としたとき、フックの法則より

$$F = -k(R - R_e) \quad (4-2)$$

で表される。ここで、 $R_e$  をバネの自然長、 $R$  をバネをのばしたときの長さ、 $k$  をバネ定数とした。

結合のバネを自然長さ  $R_e$  から  $R$  の長さまでバネの復元力に逆らって変化させるのに必要なエネルギー  $V$  は

$$V = \int_{R_e}^R -F dR = \int_{R_e}^R -k(R - R_e) dR = \frac{k}{2} (R - R_e)^2 \quad (4-3)$$

で表される。

また、二つの原子をそれぞれ  $a, b$  とし、その質量を  $M_a, M_b$  とすると、各原子についてニュートンの運動方程式を立てると、

原子  $a$  については

$$-k(R - R_e) = M_a \frac{d^2 R_a}{dt^2} \quad (4-4)$$

原子  $b$  については

$$-k(R - R_e) = M_b \frac{d^2 R_b}{dt^2} \quad (4-5)$$

になる。ここで、 $R_a, R_b$  は重心から各原子への距離を表したものとする。

$R_a + R_b = R, M_a R_a = M_b R_b$  の関係より、 $R_a$  と  $R_b$  は以下の式で表される。

$$R_a = \frac{M_b}{M_a + M_b} R \quad (4-6)$$

$$R_b = \frac{M_a}{M_a + M_b} R \quad (4-7)$$

(5-6)式、(5-7)式を(5-4)式、(5-5)式に代入すれば

$$\mu = \frac{M_a M_b}{M_a + M_b} -k(R - R_e) = \frac{M_a M_b}{M_a + M_b} \frac{d^2 R}{dt^2} = \mu \frac{d^2 R}{dt^2} \quad (4-8)$$

が得られる。 $\mu$  を換算質量という。この式から原子間の振動を考える際、それぞれの原子の動きを別々に考える必要がなくなったことが明らかになる。換算質量をもった質点一個の動きについてのみ考えれば良いということになった。

原子を振動をさせているのは結合エネルギーだったが、その結合エネルギーはハミルトニアンで与えられる。この原子間の振動をハミルトニアンに適用させると、換算質量を有した質点の運動エネルギーと振動の動きを位置エネルギーとしたポテンシャルエネルギーとの和によって表される。よって、ハミルトニアンは

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\mu V^2 + (\text{全電子エネルギー} = \text{ポテンシャルエネルギー}) \quad (4-9)$$

になる。第一項目は換算質量を有する質点の運動エネルギーを表し、全電子エネルギーは換算質量を有する質点が運動する際のポテンシャルエネルギーを表している。

モースポテンシャル曲線を表しているモースポテンシャル関数がそのまま全電子エネルギーにあてはめることが出来る。このとき(4-9)式は

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\mu V^2 + \text{モースポテンシャルエネルギー関数} \quad (4-10)$$

となる。このハミルトニアンを用いてシュレディンガーの方程式を解くことは、複雑である。谷付近の振動のみを議論する場合、(5-1)式に含まれる指数関数部分について平衡核間距離の近傍で一次までテーラー展開させ、その値を用いることで2次曲線として近似する。

$$V(R) = D \left\{ 1 - \exp \left[ -a(R - R_e) \right] \right\}^2 \quad (4-11)$$

において、

指数関数の  $x = 0$  におけるテーラー展開は

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots + \frac{x^n}{n!} + \dots \quad (4-12)$$

で表され、 $x = -a(R - R_e)$  とおき、この式の一次までを代入すれば

$$\begin{aligned} V(R) &= D \left\{ 1 - \exp \left[ -a(R - R_e) \right] \right\}^2 \\ &\cong D \left\{ 1 - \left[ 1 + (-a(R - R_e)) \right] \right\}^2 \\ &= D \cdot a^2 (R - R_e)^2 \end{aligned} \quad (4-13)$$

となる。

この操作により、モースポテンシャル曲線を2次曲線として近似できた。この式をモースポテンシャル曲線とともにプロットしたのが図である。ここで、各パラメータは

図 4.2.1 と同じものを用いた。次に近似できる範囲について調査する。

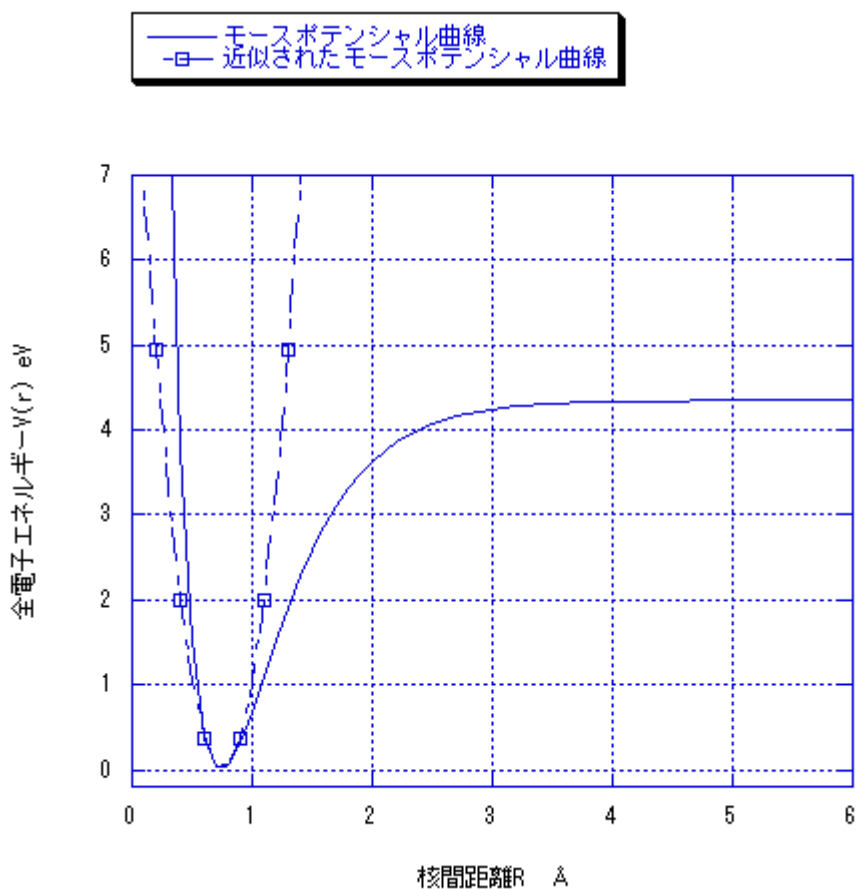


図 4.3.1 水素モーソポテンシャル曲線と近似された水素モーソポテンシャル曲線との関係

#### 4.4 近似の有効性

図 4.3.1 から二次曲線でほとんど一致している範囲はエネルギーにして  $1\text{ eV}$  以下であることが容易に理解できるが、二次曲線として近似したものが、本当に良い近似であることがいえるのかを次に調査した。

調査の方法として、もとのモーソポテンシャル曲線と近似された二次曲線での  $1\text{ eV}$  以下のプロットされた数値を比較した。その数値の誤差が  $10^{-2} \sim 10^{-1}\text{ eV}$  の範囲であれば近似として有効な範囲といえる。結果を表 4.4.1 に示す。

表 4.4.1 モースポテンシャル曲線と近似された二次曲線との誤差

核間距離	モース曲線	二次曲線	誤差	核間距離	モース曲線	二次曲線	誤差
0.6003	0.42154	0.31951	0.10203	0.75038	0.001727	0.001762	-3.51E-05
0.6053	0.38794	0.29704	0.09091	0.75538	0.003758	0.003872	-0.000114
0.61031	0.35604	0.27538	0.08066	0.76038	0.006537	0.0068	-0.000263
0.61531	0.3258	0.25455	0.07125	0.76538	0.010043	0.010548	-0.000505
0.62031	0.29717	0.23453	0.06263	0.77039	0.014254	0.015115	-0.000861
0.62531	0.27011	0.21534	0.05477	0.77539	0.019149	0.020502	-0.001353
0.63032	0.24459	0.19696	0.04763	0.78039	0.024708	0.026708	-0.002
0.63532	0.22056	0.17941	0.04115	0.78539	0.03091	0.033734	-0.002824
0.64032	0.19799	0.16267	0.03532	0.7904	0.037736	0.041579	-0.003843
0.64532	0.17684	0.14675	0.03009	0.7954	0.045167	0.050243	-0.005076

0.65033	0.15707	0.13165	0.02541	0.8004	0.053184	0.059727	-0.006543
0.65533	0.13864	0.11738	0.02127	0.8054	0.061768	0.07003	-0.008262
0.66033	0.12153	0.10392	0.01761	0.81041	0.070902	0.081153	-0.010251
0.66533	0.10569	0.091275	0.01441	0.81541	0.080568	0.093095	-0.012526
0.67034	0.091091	0.079455	0.01164	0.82041	0.09075	0.10586	-0.015106
0.67534	0.077704	0.068453	0.00925	0.82541	0.10143	0.11944	-0.018006
0.68034	0.065495	0.058272	0.00722	0.83042	0.11259	0.13384	-0.021244
0.68534	0.054431	0.048909	0.00552	0.83542	0.12422	0.14906	-0.024835
0.69035	0.044482	0.040366	0.00412	0.84042	0.1363	0.1651	-0.028794
0.69535	0.035618	0.032642	0.00298	0.84542	0.14882	0.18195	-0.033137
0.70035	0.02781	0.025738	0.00207	0.85043	0.16175	0.19963	-0.037878
0.70535	0.021027	0.019653	0.00137	0.85543	0.1751	0.21813	-0.043033
0.71036	0.015244	0.014388	0.00086	0.86043	0.18883	0.23745	-0.048615
0.71536	0.01043	0.009942	0.00049	0.86543	0.20294	0.25758	-0.054638
0.72036	0.006561	0.006315	0.00025	0.87044	0.21742	0.27854	-0.061115
0.72536	0.003609	0.003508	0.0001	0.87544	0.23225	0.30031	-0.06806
0.73037	0.001549	0.00152	2.87E-05	0.88044	0.24742	0.32291	-0.075485
0.73537	0.000354	0.000351	3.17E-06	0.88544	0.26292	0.34632	-0.083404
0.74037	2.24E-06	2.24E-06	-1.61E-09	0.89045	0.27872	0.37055	-0.091828
0.74537	0.00046768	0.00047258	-4.89E-06	0.89545	0.29484	0.3956	-0.10077

この表から、求めるべき近似として成り立つ範囲は、核間距離で表すと 0.6 ~ 0.89 の範囲であることが分かった。

モースポテンシャル曲線の式は(4-1)式を用いた。また、近似された二次曲線の式は(4-13)式を用いた。

誤差は(4-1)式での値から(4-13)式での値を引くことによって求めた。

各パラメータは以下を使用した。

$$D = 4.35 \text{ eV} \quad A = 1.94 \quad R_e = 0.74$$

また、表で扱った数値の単位は以下のとおりである。

核間距離：      モース曲線： eV,    二次曲線： eV    誤差： eV

## 5.6 結論

モースポテンシャル曲線をテーラー展開を用いて近似した二次曲線は、

核間距離 0.6 ~ 0.89 の範囲でよい近似といえる。

## 5.7 まとめ

核間距離を変化させてハミルトニアンエネルギーを順にとっていくとその曲線はモース曲線になった。

その曲線の式は  $V(R)=D\{1-\exp[-a(R-R_e)]\}^2$  で与えられる。

原子間の振動について考えるとき、原子間の質量は換算質量  $\mu = \frac{M_a M_b}{M_a + M_b}$  を用いて考える。

許容誤差範囲での核間距離は 0.6 ~ 0.89 であった。この距離の間でのみ、近似が有効であることが分かった。

## 5.おわりに

本研究では量子力学に基づいた化学結合とはどういったものをまとめた。それは、シュレディンガーの方程式を適用し、ボルン・オッペンハイマー近似やハートリー近似といった近似方法により説明できることがわかった。そして、計算によって電子の結合状態を把握できることを知ったが、化学結合を理解するにはかなりの数学の知識が要求されることを実感した。

最後にこの研究が私にとって貴重な経験であったことを明記しておわりとする。



## 6.謝辞

今回の論文を書くにあたり、指導教員である山本哲也教授には最後まで丁寧なご指導を賜りました。誠に感謝致します。

また、M1である浜小路欣大さんには日々、的確な助言と励ましの言葉を頂きました。ありがとうございました。お二人には改めてここに記すことで謝辞と致します。そして、山本研究室の研究員である、楠葉英樹さん、汐月康則さん、西村岳史さんからは、同じ研究員としてみた視点からの率直な意見や指摘を私にくださいました。彼らがいたからこそ、私は諦めずにここまでがんばって来れたのだと思います。

最後に、論文を書くことができる環境をつくってくださったすべての方達にこの論文を捧げます。

ほんとうにありがとうございました。

## 7.参考文献

1.量子化学 波動方程式の理解 丸善株式会社 井上晴夫 著

2.第二版 初等量子化学 その計算と理論 (株)化学同人 大岩正芳 著

3.量子力学(改訂版) 株式会社裳華房 小出昭一郎 著

4.物理化学 上 分子論的アプローチ 株式会社東京化学同人

Donald A.McQuarrie John D.Simon 共著

千原秀昭 江口太郎 齋藤一弥 訳