

● クーロン積分 α が符号が負の値で、エネルギーの次元をもつ、ということがよくわかりません。p29 の 2.27 式で計算すると負の値であるとわかるとありましたが、負のエネルギーの次元というのがピンときませんでした。

→ 何を基準としてゼロに選ぶかだけです。通常的位置エネルギーの場合は基準面の高さをゼロとして考えることが多いので、位置エネルギーの絶対値 mgh が、基準面からの高さ h に比例します。凹んだところは負のエネルギーになり、山などの頂上では海面に比べて位置エネルギーの大きさが正になっています。電子のエネルギーを考えると、どこからも束縛されていない状態を基準としてゼロにしていますから、原子核に束縛された電子はすべて負の位置エネルギーを持ちます。

● 係数の方程式と永年方程式の関係について、係数の方程式と永年方程式が必要十分であるのではなく、この係数の方程式が ($\varphi = 0$ となる) 自明な解、 $c_1 = c_2 = 0$ ではない解をもつための必要十分条件が永年方程式 (行列式 = 0) なのではないかと思いました。

→ その通りです。教科書にもそのように説明していると思います。

● なんでそんなに教科書まちがっているんですかね。

→ コピペで添え字を直し忘れたのではないのでしょうか。想像にすぎませんが。

● 教科書 2.45 式と 2.46 式の添え字の件で、 H_{21} と書かれていないのは間違いだと授業中に指摘がありましたが、 H_{21} はこれらの式より前に定義されていないように思えました。水素分子の場合、 $H_{21} = H_{12}$ ということでよいのではないのでしょうか。HCl などの非対称の二原子分子ではまた違ってくるのでしょうか。

→ 教科書の執筆者が意図して今の添え字にした可能性ももちろん否認めません。とはいえ、私自身は、 H_{ij} ($i \neq j$) を定義した時点で、 H_{21} も、 H_{12} も同時に定義されると考えるのが普通だと思います。なお、非対称の二原子分子でも、 H_{ij} と H_{ji} は同じ値になるとは思います。

● 教科書の行列式の添え字の記述を訂正するという話がありましたが、 H_{21} も共鳴積分 β として同じ、という考えで合っていますか。

→ $H_{21} = H_{12} = \beta$ で等しいです。結果として等しい値になりますが、もとの行列式中では、この添え字は、要素の位置 (行と列) を表していますから、意味は違っていると考えて訂正を求めたのが私の立場です。

● 水素分子において、 H_{12} と H_{21} は異なるものですか。

→ 上にも述べたように、対照なので等しくなります。

● 永年方程式ででてくるクーロン積分はどのようなことを意味しているのでしょうか。

● 共鳴積分が安定化を表すことがよくわかりません。

→ ヒュッケル法で軌道のエネルギーを求めてみると、たとえばエテンの結合性の π 軌道のエネルギーは、 $\alpha + \beta$ になります。もとの p 軌道のエネルギーは α です。新たにできた結合性の相互作用の結果生じた安定化の大きさが β です。前者は、クーロン積分の定義 $\int \varphi_1 \hat{H} \varphi_1 d\tau$ から自明です。

● 共鳴積分 β はどうやって HMO 法に決めるのか。

→ HMO 法は、ヒュッケル分子軌道法、でしょうか。 β は経験的パラメータ、すなわち実験から決まる値です。水素分子で計算した場合は、シグマ結合の強さであり、エテンの π 系で計算した場合はパイ結合の強さになります。

● ヒュッケル法は、エネルギー値の定量性に欠けるが、定性的な議論には問題ないというのはなぜか。

→ 近似をしていますので、絶対値は正しい値にはなりません。たとえばエテンにくらべて共役系の広がったブタジエンでは HOMO-LUMO 間のエネルギー差が小さくなるなどの変化の仕方は説明できる、というだけです。

- 永年方程式は、 σ 結合をしている炭素同士の番号に注目するという考え方でよいですか。
→ ヒュッケル法では、固定された分子の骨格 (σ 結合によりできている) に対し、p 軌道を基底として考えて、これらの LCAO で π 系の分子軌道を作っていくわけです。従って、質問者氏の「 σ 結合をしている炭素同士の番号」というのが、分子の骨格で、その上にある p 軌道だ、とおっしゃるのであれば OK です。
- 永年方程式で、なぜ σ 結合がないところは、共鳴積分を 0 と置くのでしょうか。 β の間にはどのように σ 結合が存在しているのか、イメージができなかったので、教えてください。
→ ベンゼンの共鳴構造を書くとき、通常の二重結合の位置として、12-間、34-間、56-間と、23-間、45-間、61-間の共鳴、つまり 2 つのケクレ構造の共鳴として表すことができますが、更に、14-間、23-間、56 間などに結合性があるようなデュワーベンゼンや、14-間、25-間、36-間に結合性があるようなプリズマン構造などが共鳴の寄与としてゼロではない、という話も聞いたことがあると思います。
このように実際には相互作用がゼロではないとしても、大胆に近似して、遠隔位 p 軌道間の相互作用は無視して共鳴積分をゼロとし、12-間、23-間、34-間、45-間、56 間、61-間のみ共鳴積分を β と置くのがヒュッケル法です。
- (自分で考えるように言った) シクロブタジエンの永年方程式は (式) で合っていますか。
→ OK.
- シクロヘキサンのヒュッケル近似は、これであっていますか。(式)
→ 質問が間違っています。まず、シクロヘキサンではありません。また、永年方程式はヒュッケル近似をした結果描かれるものではありませんが、ヒュッケル近似そのものを表しているわけではありません。
- $\int \phi \hat{H} \phi \, d\tau$ を $\hat{H} \int \phi^2 \, d\tau$ としてはいけない理由が少しわからなかった。
→ 演算子は数値の掛け算とはことなり、順序を入れ換えることができません。
たとえばですが、 \hat{K} を d/dx としてみましよう。 $(2x^2)\hat{K}(2x^2) = 2x^2 \times d(2x^2)/dx = 2x^2 \times (4x) = 8x^3$ です。
一方で、 $\hat{K}(2x^2)^2 = \hat{K}(4x^4) = 16x^3$ で、さきほどの答えと違いますね。
- E も c_1 も c_2 も 1 値が不定であるため、E を最小のものだけに絞ることで c_1 , c_2 を 1 つだけの値にするということでしょうか。
→ 絞るというより、「より真実に近い分子軌道では、よりエネルギーが小さくなる」という仮定に基づき、E の最小値を求めることで c_1 , c_2 を決めるのが変分原理です。
- $S = 0$ とできた理由の説明に理解がおいつきませんでした。再度お願いします。
→ ヒュッケル近似では、原子軌道が距離的に離れていて、重なり積分がゼロとみなせる (原子軌道同士が直交している) と近似するので、そう置くというだけです。その方が計算が簡単になります。ただし、基底が互いに直交していない場合は、 $S=0$ と置くことができません。
- ヒュッケル近似したものとしていないものとはどれくらい差があるのか。
→ 実際に計算して比較してみてください、としか言いようがありませんが、敢えて言うなら、ヒュッケル近似は、円周率をおよそ 3 として扱っちゃうくらいラフな近似です。
- ヒュッケル近似は隣接していない原子間の相互作用は無視するとあるが、無視せずに考えることは可能ですか。
→ 可能ですが、計算量が多くなるだけです。この授業では、量子化学計算についてまとめることが主題ではありませんので扱いません。

● ヒュッケル近似はだいぶ荒い近似に見えるのですが、たとえば重なり積分 S をすべてゼロ（同じ軌道間の場合は 1）にしたとしても定性的な議論にそんなに影響がないということなのですか。

→ 影響があるかないかという二元論では説明できません。影響があってもっと精密な近似が必要ならそのように計算して下さい、としか言えません。どんな計算をしても、結局は計算法ごとに限界がありますから、「これはどのような近似の下での計算の結果で、だから、このようなことが言えると思われる」、というような使い方になるだけです。

● 結合長を同じだけのばさないと、何をまちがえてしまうのか。

● 図 2.10 で、結合長まで延長するようにと書いていましたが、なぜそのようにするのかわかりません。

→ 授業中にも理由は説明したはずですが、炭素の結合を表す図に、FEM 法で分子軌道を重ねて描こうとするとき、その節の位置は炭素の両端から結合 1 本分の距離だけ離れたところに置かなくてはならないのです。

● 永年方程式と呼ぶ語源はなんなのか。

→ 永年方程式は secular equation に対する訳語です。secular のはじめにでてくる意味は「世俗の」などの意味なのですが、In scientific use では、天文学的規模の長い時間を掛けて生じるようなプロセス、という意味もあるらしいです。<https://eow.alc.co.jp/search?q=secular> などを参照のこと。

なお、コトバンク (<https://kotobank.jp/word/永年方程式>) では、「永年方程式という用語は、天体力学で扱われる惑星軌道の長期にわたる変化を定める永年摂動に由来する。」という一文があり、永年摂動は「太陽系の天体に見られる摂動のうち、軌道要素が時間とともに一方的に増大あるいは減少していくもの。」とのこと。つまり、長い時間を掛けて生じるようなプロセスなのでしょう。電子が原子核の回りで定常波をつくり orbital を形成している様子と重ねて名付けられたのかもしれませんが。分子軌道を原子軌道の線形結合で表したときの軌道係数の方程式そのもの、あるいは、この軌道係数の方程式が有意解をもつための条件である行列方程式のことを永年方程式（授業では、この後者の意味で説明しました）と名付けられています。