量子化学 I

担当教員：林 重彦

期末試験

07/28/2011（木） 2限目 理学部6号館201教室

注意点：解答はすべて過程を明確に記述して下さい。答えだけでは不正解にします。
単位は、問題も解答も原子単位を用いてください。

持ち込み可： 配布したプリント、直筆ノート、提出したレポート、電卓

[問題 1] 以下の文を読んで問 A～C に答えよ。

ヘリウム(He)原子のエネルギーと電子間反発について、変分法に基づき考察する。二つの電子(i = 1,2)の試行関数を以下のような水素型原子の 1s 軌道の波動関数とする。

$$\psi_{1s}(\mathbf{r}_i) = \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-Z\mathbf{r}_i} \tag{1}$$

ここで、Z を変分パラメータとする。

まず、電子の一つが、仮想的に原子核の上に位置しているとする。そのとき、核電荷は核上の電子に $\boxed{(ア)}$ され、もう片方の電子の波動関数は式 (1) の形で、$Z = \boxed{(イ)}$ となる。一方、実際には、一つの電子が原子核上に静止していることはありえず、原子核のまわりで分布を持つ。原子核上に静止していた電子の分布が拡がっていくにつれて、核電荷の $\boxed{(ア)}$ は <u>(い) ① 大きくなり、② 小さくなり、③ 変化せず</u>、もう片方の電子の波動関数の拡がりは <u>(ろ) ① 大きくなる ② 小さくなる ③ 変化しない。</u>

次に、二つの電子は等価であるので、両者とも同じ Z をもつ式 (1) となるとしよう。そのとき、その二電子の試行関数は以下のようになる。

$$\Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \psi_{1s}(\mathbf{r}_1,Z)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2,Z) \tag{2}$$

ハミルトニアンは、

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \hat{H}_{H(Z)}(\mathbf{r}_1) + \hat{H}_{H(Z)}(\mathbf{r}_2) + \hat{V}_{He-Z}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) + \frac{1}{r_{12}} \tag{3}$$

$\hat{H}_{H(Z)}(\mathbf{r})$ は核電荷が Z のときの水素型原子のハミルトニアンであり、$\hat{V}_{He-Z}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$ はその水素型原子とヘリウム(Z = 2)の核引力の補正項である。すなわち、

$$\hat{V}_{He-Z}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \frac{Z-2}{r_1} + \frac{Z-2}{r_2} \tag{4}$$

である。また、式 (3) の右辺最終項は電子間反発である。それぞれの成分の期待値は Z の関数として

$$E_Z^0(Z) = \left\langle \Psi \middle| \left(\hat{H}_{H(Z)}(\mathbf{r}_1) + \hat{H}_{H(Z)}(\mathbf{r}_2)\right) \middle| \Psi \right\rangle = \boxed{(ウ)} \tag{5}$$

$$V_{He-Z}(Z) = \left\langle \Psi \middle| \hat{V}_{He-Z}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \middle| \Psi \right\rangle = \boxed{(エ)} \tag{6}$$

$$V_{12}(Z) = \left\langle \Psi \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \Psi \right\rangle = \frac{5}{8}Z \tag{7}$$

となる。エネルギーの期待値 $E(Z) = \left\langle \Psi \middle| \hat{H}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \middle| \Psi \right\rangle$ を Z で変分することにより、最適解は $Z_{\min} = 27/16 < 2$ となり、ヘリウムイオン(He^+)の水素型原子波動関数に比べて拡がりが

(は) ① 大きくなる ② 小さくなる ③ 変化しない。

それぞれの成分の期待値を考察する。電子間反発のないときの期待値

$$E^0_{He}(Z) = E^0_Z(Z) + V_{He-Z}(Z) \tag{8}$$

は Z に関する 2 次式であり、その変分の最適解は $Z_{He} = \boxed{(オ)}$ である。従って、その $E^0_{He}(Z)$ の最適解から Z を変化させたときには $E^0_{He}(Z)$ の値は (に) ① Z に対して単調増加する ② Z に対して単調減少する ③ 必ず大きくなる ④ 必ず小さくなる ⑤ 変化しない。$Z = Z_{He}$ のとき、電子間反発を考慮したエネルギーの期待値は、$E(Z_{He}) = \boxed{(カ)}$ となる。

一方、電子間反発により波動関数が変化し、$E(Z)$ の最適解の $Z = Z_{\min}$ では、$Z = Z_{He}$ のときに比べて電子間反発が (ほ) ① 増加 ② 減少する。すなわち、

$$\Delta V_{12} = V_{12}(Z_{\min}) - V_{12}(Z_{He}) = \boxed{(キ)} \tag{9}$$

である。この波動関数の変化による電子間反発の (ほ) ① 増加 ② 減少は、それに伴う $E^0_{He}(Z)$ の (へ) ① 増加 ② 減少

$$\Delta E^0_{He} = E^0_{He}(Z_{\min}) - E^0_{He}(Z_{He}) = \boxed{(ク)} \tag{10}$$

を上回り、その結果、$E(Z_{\min})$ は $E(Z_{He})$ より (と) ① 高い ② 低いエネルギーとなる。

問 A 問題中の(ア)～(ク)にあてはまる適切な語句、数値、及び式を答えよ。本問題に関しては、式の導出過程の解説は必要ではない。

問 B 問題中の下線部(い)～(と)から適切な語句の番号を答えよ。

問 C 一価のリチウムイオン(Li^+)について、最適な Z とそのエネルギーを上記と同様の変分法で求めよ。

[問題 2] 以下の問 A～C に答えよ。

問 A 原子中における $2s^12p^1$ の二電子の取りうる状態は、項の記号を用いて ${}^1P_1(3)$、${}^3P_2(5)$、${}^3P_1(3)$、${}^3P_0(1)$ と表せる。ここで括弧内は縮重している状態の数を表す。これにならい、$2p^13p^1$ の二電子の取りうる状態を項の記号を用いてすべて表せ。

問 B ${}^3D_1$ 及び ${}^1D_2$ 状態のスピン部分の波動関数を、α 及び β スピンの波動関数 $\alpha(\sigma_i)$ 及び $\beta(\sigma_i)$ ($i = 1, 2$) を用いて全て挙げよ。ただし、スピン軌道相互作用は十分小さく、スピン部分の波動関数はスピン角運動量の自乗の演算子の固有関数で表せるとする。

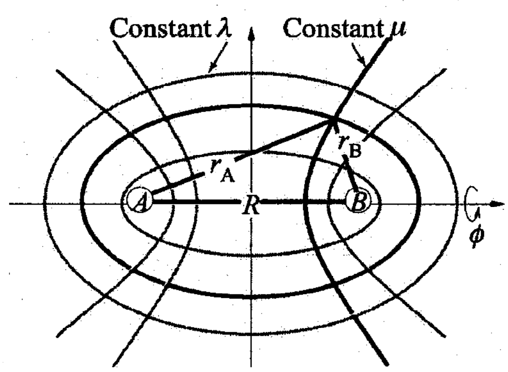
[問題 3]　以下の文を読み、問 A～C に答えよ。

Heitler-London 法による水素分子のエネルギー計算にあらわれる、各原子上の水素型原子軌道 $\phi_A(\mathbf{r})$ 及び $\phi_B(\mathbf{r})$ の間の積分を、楕円座標を用いて求める。$\phi_I(\mathbf{r})$ （$I = A, B$）は

$$\phi_I(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_I} \tag{11}$$

とする。ここで、r_I は原子核 I からの距離である。

楕円座標は、左図のような座標系であり、



$$\lambda = \frac{r_A + r_B}{R} \tag{12}$$

$$\mu = \frac{r_A - r_B}{R} \tag{13}$$

及び結合軸周りの回転を表す ϕ が変数となる。

このとき、積分の微小空間要素は

$$d\mathbf{r} = \frac{R^3}{8}\left(\lambda^2 - \mu^2\right) d\lambda d\mu d\phi \tag{14}$$

となる。積分範囲は、$1 \le \lambda < \infty,\quad -1 \le \mu \le 1,\quad 0 \le \phi \le 2\pi$ となる。

問 A 次の積分

$$J(R) = -\int d\mathbf{r} \phi_A(\mathbf{r}) \frac{1}{r_B} \phi_A(\mathbf{r}) \tag{15}$$

を R の関数として表せ。

問 B 次の積分

$$K(R) = -\int d\mathbf{r} \phi_A(\mathbf{r}) \frac{1}{r_A} \phi_B(\mathbf{r}) \tag{16}$$

を R の関数として表せ。

問 C Valence-bond 法におけるクーロン積分 $\tilde{J}_{VB}(R)$ 及びクーロン積分 $\tilde{K}_{VB}(R)$ （ただし電子間反発は除く）を考える。それらは、原子 A 及び B が等価であるに注意すると、$J(R)$、$K(R)$、及び重なり積分 $S(R)$ を用いて以下のように表せる。

$$\tilde{J}_{VB}(R) = -2J(R) + \frac{1}{R} \tag{17}$$

$$\tilde{K}_{VB}(R) = -2S(R)K(R) + \frac{S(R)}{R} \tag{18}$$

$$S(R) = e^{-R}\left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right) \tag{19}$$

平衡核間距離付近である $R = 2.000$ のときの、$\tilde{J}_{VB}(R)$ 及び $\tilde{K}_{VB}(R)$ の値を求めよ。
$e = 2.718$ である。

[おまけ] 授業の感想などがあれば記して下さい。