

量子化学 II (大学院講義: 量子化学概論)

担当教員: 林 重彦

レポート 三回目

出題: 01/19/2012、提出期限: 01/26/2012 期末試験終了時

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。

表記はレジюмеに準じます。

[問題 1]

環状ポリエンのヒュッケル解を考える。分子軌道を $\psi = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu} \phi_{2pZ,\mu}$ とすると、Ritz の変分条件

は以下のようになる。

$$\begin{array}{rcccc} xC_1 + C_2 & & & +C_N & = 0 \\ C_1 + xC_2 + C_3 & & & & = 0 \\ & \dots & & & \\ & & C_{m-1} + xC_m + C_{m+1} & & = 0 \\ & & & \dots & \\ & & & C_{N-2} + xC_{N-1} + C_N & = 0 \\ C_1 & & & +C_{N-1} + xC_N & = 0 \end{array}$$

ここで、解は環に沿った周期解となるため、 $c_m = Ce^{im\theta}$ (ここで C は定数) とおける。

(a) 一行目の式 $xC_1 + C_2 + C_N = 0$ 及び m 行目の式 $C_{m-1} + xC_m + C_{m+1} = 0$ より、 $e^{iN\theta} = 1$ となることを示せ。

(b) 前問で示した関係式により、 $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ として、 $\theta = 2\pi k / N$ となることがわかる。

軌道エネルギー ε_k が、 $\varepsilon_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi k}{N}$ となることを示せ。

[問題 2]

ハートリーフォック方程式により得られるスピン軌道の軌道エネルギー $\varepsilon_i = \langle \chi_i | \hat{f} | \chi_i \rangle$ が

$$\varepsilon_i = \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_i \rangle + \sum_b^N \langle ib | | ib \rangle$$

となることを示せ。

[問題 3]

Koopmans の定理

$$\text{IP} = {}^{N-1}E_c - {}^N E = \langle {}^{N-1}\Psi_c | \hat{H} | {}^{N-1}\Psi_c \rangle - \langle {}^N\Psi | \hat{H} | {}^N\Psi \rangle = -\varepsilon_c$$

$$\text{EA} = {}^N E - {}^{N+1}E_r = \langle {}^N\Psi | \hat{H} | {}^N\Psi \rangle - \langle {}^{N+1}\Psi_r | \hat{H} | {}^{N+1}\Psi_r \rangle = -\varepsilon_r$$

を示せ。

[問題 4]

スピン軌道に関するハートリーフォック方程式から、スピン変数を積分して消去することにより、制限的閉殻電子配置の空間軌道に関するハートリーフォック方程式を導け。

[おまけ] 授業内容及びレポートの質問、感想、要望などがあればどうぞ。