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　略解

（以下の略解で用いている記号はレジュメの記号と対応しています。）

［問題１］

(a)

$$x = -\frac{e^{2i\theta} + e^{iN\theta}}{e^{i\theta}} = -e^{i\theta} - e^{i(N-1)\theta}$$
$$= -\frac{e^{i(m-1)\theta} + e^{i(m+1)\theta}}{e^{im\theta}} = -e^{-i\theta} - e^{i\theta}$$

より　$e^{i(N-1)\theta} = e^{-i\theta}$　なので　$e^{iN\theta} = 1$

(b)

$$x_k = -e^{-i\frac{2\pi}{N}k} - e^{i\frac{2\pi}{N}k} = -2\cos\frac{2\pi k}{N}$$

［問題２］

ハートリーフォック方程式は以下のようになる

$$\hat{f}(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \hat{h}(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) + \sum_b^N \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(\mathbf{x}_2)\chi_b(\mathbf{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\chi_i(\mathbf{x}_1) - \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(\mathbf{x}_2)\chi_i(\mathbf{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\chi_b(\mathbf{x}_1) \right]$$

従って

$$\begin{aligned}
\langle \chi_i | \hat{f} | \chi_i \rangle &= \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_i \rangle + \sum_b^N \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1)\chi_b^*(\mathbf{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_b(\mathbf{x}_2) - \int d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1)\chi_b^*(\mathbf{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\chi_b(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_2) \right] \\
&= \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_i \rangle + \sum_b^N \left[\langle ib|ib \rangle - \langle ib|bi \rangle \right] \\
&= \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_i \rangle + \sum_b^N \langle ib||ib \rangle
\end{aligned}$$

［問題３］

N 電子系のエネルギーは

$$E^N \equiv \langle {}^N\Psi | \hat{H} | {}^N\Psi \rangle = \sum_a^N \langle a|\hat{h}|a \rangle + \frac{1}{2}\sum_a^N \sum_b^N \left[\langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle \right]$$

ここで、次のことに注意しておく。二電子積分の和には $\langle ab|ab \rangle + \langle ba|ba \rangle$ という項が含ま

れている。ここで、$\langle ab|ab\rangle + \langle ba|ba\rangle = \langle ab|ab\rangle + \langle ab|ab\rangle^*$ なので、この和は実部のみの寄与になる。これはエネルギーが実数である要請に対応している。実部のみを考慮すれば良いので、$\langle ab|ab\rangle = \langle ba|ba\rangle$ とできる。上記のエネルギーの表式から、スピン軌道 c に関わる部分を抜き出すと

$$
\begin{aligned}
\left\langle {}^{N}\Psi \middle| \hat{H} \middle| {}^{N}\Psi \right\rangle &= \sum_{a\neq c}^{N-1} \langle a|\hat{h}|a\rangle + \frac{1}{2}\sum_{a\neq c}^{N-1}\sum_{b\neq c}^{N-1}\left[\langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle\right] \\
&\quad + \langle c|\hat{h}|c\rangle + \frac{1}{2}\sum_{b}^{N}\left[\langle cb|cb\rangle - \langle cb|bc\rangle\right] + \frac{1}{2}\sum_{a}^{N}\left[\langle ac|ac\rangle - \langle ac|ac\rangle\right] \\
&= \left\langle {}^{N-1}\Psi_c \middle| \hat{H} \middle| {}^{N-1}\Psi_c \right\rangle + \varepsilon_c
\end{aligned}
$$

となり、イオン化ポテンシャルに関する Koopmans の定理が示せる。ここで、添字の a と b を付け替え、上記の二電子積分の対称性を用いた。電子親和力の方は、上記の議論を $N \to N+1$ と読み替え、抜き出したスピン軌道 c を付け加えたスピン軌道 r とすれば同様に示せる。

［問題４］
省略。