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 一回目

出題：06/27/2019、提出期限：07/12/2019 17:00
提出先：6 号館 154 号室前のレポートボックス

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。

[問題 1]
第二周期のすべての原子の等核二原子分子について、一価の陽イオン及び陰イオンの結合次数を求めよ。

[問題 2]
水素の 1s 原子軌道 $\phi_{H_{1S}}$ とフッ素の 2p 原子軌道 $\phi_{F_{2p}}$ から作られる分子軌道を考える。ここで、フッ素の 2p 軌道は分子軸方向を向いているとする。原子軌道は実関数で、それぞれ規格化されているとする。それらの原子軌道における一電子ハミルトニアンのエネルギーの期待値をそれぞれ $\left\langle \phi_{H_{1S}} \middle| \hat{H} \middle| \phi_{H_{1S}} \right\rangle = E_{H_{1S}}$ 及び $\left\langle \phi_{F_{2p}} \middle| \hat{H} \middle| \phi_{F_{2p}} \right\rangle = E_{F_{2p}}$ とし、$E_{H_{1S}} > E_{F_{2p}}$ であるとする。また、それらの原子軌道の間の一電子ハミルトニアンの行列要素を $\left\langle \phi_{H_{1S}} \middle| \hat{H} \middle| \phi_{F_{2p}} \right\rangle = \left\langle \phi_{F_{2p}} \middle| \hat{H} \middle| \phi_{H_{1S}} \right\rangle = V$ とする。このとき、Ritz の変分条件は、分子軌道を $\psi = c_{H_{1S}}\phi_{H_{1S}} + c_{F_{2p}}\phi_{F_{2p}}$ とし、原子軌道間の重なりは無視できるとすると、以下の連立方程式となる。

$$\begin{pmatrix} E_{H_{1S}} & V \\ V & E_{F_{2p}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{H_{1S}} \\ c_{F_{2p}} \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_{H_{1S}} \\ c_{F_{2p}} \end{pmatrix} \tag{1}$$

このとき、式 (1) を満たす自明ではない解は二つあり、そのときのエネルギーを ε_1 及び ε_2（$\varepsilon_1 > \varepsilon_2$）、対応する規格化された分子軌道を $\psi_1 = c_{H_{1S},1}\phi_{H_{1S}} + c_{F_{2p},1}\phi_{F_{2p}}$ 及び $\psi_2 = c_{H_{1S},2}\phi_{H_{1S}} + c_{F_{2p},2}\phi_{F_{2p}}$ とすると、

$$\begin{pmatrix} E_{H_{1S}} & V \\ V & E_{F_{2p}} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_{H_{1S},1} & c_{H_{1S},2} \\ c_{F_{2p},1} & c_{F_{2p},2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{H_{1S},1} & c_{H_{1S},2} \\ c_{F_{2p},1} & c_{F_{2p},2} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix} \tag{2}$$

と書ける。ここで、分子軌道の位相は実関数となるようにする（すなわち LCAO 係数は実数）。式 (2) は LCAO の行列

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} c_{H_{1S},1} & c_{H_{1S},2} \\ c_{F_{2p},1} & c_{F_{2p},2} \end{pmatrix} \tag{3}$$

を

$$\mathbf{U}^t\mathbf{U} = \mathbf{1} \tag{4}$$

（ここで $\mathbf{U}^t$ は $\mathbf{U}$ の転置行列であり、$\mathbf{1}$ は単位行列である）を満たす実ユニタリ行列であるとすると、

$$\begin{pmatrix} c_{H_{1S},1} & c_{F_{2p},1} \\ c_{H_{1S},2} & c_{F_{2p},2} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} E_{H_{1S}} & V \\ V & E_{F_{2p}} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_{H_{1S},1} & c_{H_{1S},2} \\ c_{F_{2p},1} & c_{F_{2p},2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix} \tag{5}$$

と表せる。これは、ハミルトニアンを表す行列が対称行列であり、ユニタリ行列により対角化することができるという線形代数の定理を表している。Ritz の変分解を得ることが、ハミルトニアンの行列を対角化するユニタリ行列を見出すことに帰着される。

(a) 式 (2) から式 (5) の導出を示せ。

(b) 分子軌道 ψ_1 と ψ_2 が直交していることを実ユニタリ行列の定義式 (4) より示せ。

(c) LCAO 行列を、変数 θ を用いて

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ \sin\theta & -\cos\theta \end{pmatrix} \tag{6}$$

と表す。式 (6) が式 (4) を満たすことを示せ。つまり、式 (6) は実ユニタリ行列である。

(d) 式 (6) を用いてハミルトニアンの行列を対角化する。式 (5) を満たす式 (6) の θ が

$$\bar{\theta} = \frac{1}{2}\tan^{-1}\frac{2V}{E_{H_{1S}} - E_{F_{2p}}} \tag{7}$$

となることを示せ。（ヒント： 式 (5) 右辺の非対角行列要素は 0 である）。$\bar{\theta}$ の定義域は $(-\pi/4, \pi/4)$ となる。原子間距離の変化により、$E_{H_{1S}}$ 及び $E_{F_{2p}}$ は原子軌道のエネルギーのため固定された値だが、V は変化する。従って、$\bar{\theta}$ は V の関数とみなせる。式 (7) は、$\bar{\theta}$ の大きさが、V が大きい、また原子軌道のエネルギー差が小さいとより大きくなることを示している。従って $\bar{\theta}$ が表す原子軌道の「混ざり方」は、原子軌道間の波動関数の重なりが大きいほど大きく、また近接した準位の軌道間ほど大きいことを表している。

(e) 分子軌道と原子軌道のエネルギー差を

$$\Delta\varepsilon_1 = \varepsilon_1 - E_{H_{1s}} \tag{8}$$

$$\Delta\varepsilon_2 = \varepsilon_2 - E_{H_{2p}} \tag{9}$$

とする。$\Delta\varepsilon_1 \geq 0$ であり、また $|\Delta\varepsilon_1|$ が $|\bar{\theta}|$ の単調増加の関数であることを示せ。$\Delta\varepsilon_2 \leq 0$ で $|\Delta\varepsilon_2|$ が $|\bar{\theta}|$ の単調減少の関数であることも同様に示される。これは、原子軌道間の相互作用 V により、分子軌道のエネルギーの差は、原子軌道のエネルギーの差より必ず大きくなる(準位がより避けあう)ことを意味している。また、$\bar{\theta}$ が表す原子軌道間の混合の度合いが大きい程、分子軌道のエネルギー変化が大きくなることを示している。これは、原子軌道を二つの相互作用する分子の分子軌道と読み替え、上問 (d) の考察を考慮すると、化学反応性や分子間相互作用における HOMO 及び LUMO の重要性(フロンティア軌道理論)を表している。

解法のヒント: ε_1 を $\bar{\theta}$ の関数として表す。$V = 0$ のとき $\bar{\theta} = 0$ に注意して、$\Delta\varepsilon_1$ を $\bar{\theta}$ で微分し、関数の振る舞いを調べよ。このとき、V が $\bar{\theta}$ の関数であることを忘れないように。

(f) 分子軌道の LCAO の係数は、エネルギーが低い分子軌道に対してはエネルギーの低い原子軌道の寄与が大きく、エネルギーが高い分子軌道に対してはエネルギーの高い原子軌道の寄与が大きいことを確かめよ。

[問題 3]

鎖状ポリエンのヒュッケル解を考える。分子軌道を $\psi = \sum_{\mu=1}^{N} c_m \phi_{2pz\mu}$ とすると、Ritz の変分条件は以下のようになる。

$$
\begin{aligned}
&xc_1 + c_2 = 0\\
&c_1 + xc_2 + c_3 = 0\\
&\cdots\\
&c_{m-1} + xc_m + c_{m+1} = 0\\
&\cdots\\
&c_{N-2} + xc_{N-1} + c_N = 0\\
&c_{N-1} + xc_N = 0
\end{aligned}
$$

ここで、解は一次元の箱の中の粒子の類推から、$c_m = C\sin m\theta$ (ここで C は定数)とおける。

(a) 一行目の式 $xc_1 + c_2 = 0$ 及び m 行目の式 $c_{m-1} + xc_m + c_{m+1} = 0$ について、$x = -2\cos\theta$ となることを示せ。一行目〜$(N-1)$行目について成り立つ。

(b) N 行目の式 $c_{N-1} + xc_N = 0$ に対しても $x = -2\cos\theta$ が成り立つためには

$e^{i2(N+1)\theta} = 1$ となることを示せ。

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

軌道エネルギー ε_k 及び波動関数 ψ_k が、

$$\varepsilon_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi k}{N+1}$$

$$\psi_k = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_{m=1}^{N} \sin\left\{\frac{\pi k m}{N+1}\right\} \phi_{2pzm}$$

となることを示せ（ヒント： $\sin m\theta$ を指数関数で表すと、等比級数の公式が使える）。

[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。