

## 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 略解

[問題 1]

結合次数は次表の通り。

	一価の陽イオン	一価の陰イオン
Li <sub>2</sub>	0.5	0.5
Be <sub>2</sub>	0.5	0.5
B <sub>2</sub>	0.5	1.5
C <sub>2</sub>	1.5	2.5
N <sub>2</sub>	2.5	2.5
O <sub>2</sub>	2.5	1.5
F <sub>2</sub>	1.5	0.5
Ne <sub>2</sub>	0.5	(0.5)*

\* 形式上は 3s からなる  $\sigma$  軌道に電子が入ると考えられるので 0.5 になるが、Ne の電子親和力は負に非常に大きく (3s 軌道に入るので) 電子を受け取らないため、結合は形成しないと考えられる。

[問題 2]

(a) 式 (2) に左から  $\mathbf{U}^t$  をかけて式 (4) に注意すると式 (5) を得る。

(b) 原子軌道は規格化されており、またそれぞれの重なりは無視できるとしているので、

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = c_{H_{1s},1} c_{H_{1s},2} + c_{F_{2p},1} c_{F_{2p},2}$$

となる。一方、式 (4) より、

$$\begin{aligned} \mathbf{U}^t \mathbf{U} &= \begin{pmatrix} c_{H_{1s},1} & c_{F_{2p},1} \\ c_{H_{1s},2} & c_{F_{2p},2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{H_{1s},1} & c_{H_{1s},2} \\ c_{F_{2p},1} & c_{F_{2p},2} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} c_{H_{1s},1} c_{H_{1s},1} + c_{F_{2p},1} c_{F_{2p},1} & c_{H_{1s},1} c_{H_{1s},2} + c_{F_{2p},1} c_{F_{2p},2} \\ c_{H_{1s},1} c_{H_{1s},2} + c_{F_{2p},1} c_{F_{2p},2} & c_{H_{1s},2} c_{H_{1s},2} + c_{F_{2p},2} c_{F_{2p},2} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

なので、 $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = c_{H_{1s},1}c_{H_{1s},2} + c_{F_{2p},1}c_{F_{2p},2} = 0$  となる。

(c)

$$\begin{aligned} \mathbf{U}^t \mathbf{U} &= \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \sin^2 \theta + \cos^2 \theta & 0 \\ 0 & \sin^2 \theta + \cos^2 \theta \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

(d) 式 (5) の左辺は、ユニタリ行列に式 (6) を用いると

$$\begin{aligned} &\begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{H_{1s}} & V \\ V & E_{F_{2p}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} E_{H_{1s}} \cos^2 \theta + E_{F_{2p}} \sin^2 \theta + V \sin 2\theta & \frac{1}{2}(E_{H_{1s}} - E_{F_{2p}}) \sin 2\theta - V \cos 2\theta \\ \frac{1}{2}(E_{H_{1s}} - E_{F_{2p}}) \sin 2\theta - V \cos 2\theta & E_{H_{1s}} \sin^2 \theta + E_{F_{2p}} \cos^2 \theta - V \sin 2\theta \end{pmatrix} \end{aligned}$$

となる。非対角項が 0 なので、

$$\frac{1}{2}(E_{H_{1s}} - E_{F_{2p}}) \sin 2\theta - V \cos 2\theta = 0$$

より示される。

(e)

$$V = \frac{1}{2}(E_{H_{1s}} - E_{F_{2p}}) \tan 2\bar{\theta}$$

に注意すると、

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon_1 &= E_{H_{1s}} \cos^2 \bar{\theta} + E_{F_{2p}} \sin^2 \bar{\theta} + \frac{1}{2}(E_{H_{1s}} - E_{F_{2p}}) \tan 2\bar{\theta} \sin 2\bar{\theta} \\ &= \frac{1}{2}(E_{H_{1s}} - E_{F_{2p}}) (\cos 2\bar{\theta} + \tan 2\bar{\theta} \sin 2\bar{\theta} - 1) \end{aligned}$$

$\bar{\theta}$  で微分すると

$$\frac{\partial \Delta \varepsilon_1}{\partial \bar{\theta}} = (E_{H_{1s}} - E_{F_{2p}}) \frac{\sin 2\bar{\theta}}{\cos^2 2\bar{\theta}}$$

定義域  $(-\pi/4, \pi/4)$  では  $\bar{\theta} > 0$  のとき微分は正、 $\bar{\theta} < 0$  のとき微分は負、 $\bar{\theta} = 0$  の

とき  $\Delta \varepsilon_1 = 0$  なので、 $\Delta \varepsilon_1 \geq 0$  であり、また  $|\Delta \varepsilon_1|$  が  $|\bar{\theta}|$  の単調増加の関数であると示される。

(f)

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} c_{H_{1S},1} & c_{H_{1S},2} \\ c_{F_{2p},1} & c_{F_{2p},2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \bar{\theta} & \sin \bar{\theta} \\ \sin \bar{\theta} & -\cos \bar{\theta} \end{pmatrix}$$

なので、

$$\begin{pmatrix} c_{H_{1S},1} \\ c_{F_{2p},1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \bar{\theta} \\ \sin \bar{\theta} \end{pmatrix}$$
$$\begin{pmatrix} c_{H_{1S},2} \\ c_{F_{2p},2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \bar{\theta} \\ -\cos \bar{\theta} \end{pmatrix}$$

となる。従って、定義域  $(-\pi/4, \pi/4)$  では、エネルギーの高い状態で  $|c_{H_{1S},1}|^2 > |c_{F_{2p},1}|^2$ 、

及び低い状態で  $|c_{H_{1S},2}|^2 < |c_{F_{2p},2}|^2$  となる。

[問題 3]

(a) 一行目の式より

$$x = -\frac{c_2}{c_1} = -\frac{\sin 2\theta}{\sin \theta} = -2 \cos \theta$$

$m$  行目の式より

$$x = -\frac{c_{m-1} + c_{m+1}}{c_m} = -\frac{\sin(m-1)\theta + \sin(m+1)\theta}{\sin m\theta} = -2 \cos \theta$$

(b)  $N$  行目の式より

$$x = -\frac{c_{N-1}}{c_N} = -\frac{\sin(N-1)\theta}{\sin N\theta} = -2 \cos \theta$$

これが成り立つためには、

$$\sin(N-1)\theta = 2 \sin N\theta \cos \theta$$

指数関数で表すと、

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

従って、 $e^{i(N+1)\theta} - e^{-i(N+1)\theta} = 0$  なので  $e^{i2(N+1)\theta} = 1$  となる。

(c) 決まっていないのは、規格化定数  $C$  だけである。規格化条件  $\langle \psi | \psi \rangle = 1$  より、

$$\sum_{m=1}^N C^2 \sin^2 m\theta = 1$$

ここで、左辺は

$$\sum_{m=1}^N \sin^2 m\theta = \sum_{m=1}^N \left( \frac{e^{im\theta} - e^{-im\theta}}{2i} \right)^2 = -\frac{1}{4} \left( \sum_{m=1}^N e^{i2m\theta} + \sum_{m=1}^N e^{-i2m\theta} - 2 \sum_{m=1}^N 1 \right)$$

となる。ここで、 $\sum_{m=1}^N e^{i2m\theta}$  は初項と項比が  $e^{i2\theta}$  の等比数列の和であるから、上問 (b) の結

果を用いて

$$\sum_{m=1}^N e^{i2m\theta} = \frac{e^{i2\theta}(1 - e^{i2N\theta})}{1 - e^{i2\theta}} = \frac{e^{i2\theta} - 1}{1 - e^{i2\theta}} = -1$$

となるので ( $\sum_{m=1}^N e^{-i2m\theta}$  も同様)、

$$\sum_{m=1}^N \sin^2 m\theta = \frac{N+1}{2}$$

となる。従って、

$$C = \sqrt{\frac{2}{N+1}}$$

となる。