

量子化学Ⅱ 期末試験

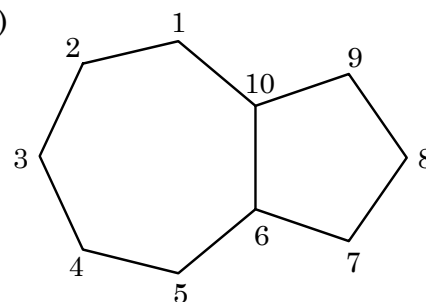
注意) 記述式問題の記述量は「解答欄の枠に入る程度」とする。たくさん書きたい人は小さな文字で書けばよいです。解答欄の枠外に書いた内容は無効です。解答用紙は未記であっても、必ず2枚とも、2枚をホッチキスで留めて、提出すること。解答に於いて、講義中に(講義資料で)使った記号は説明無しに使ってよい。下書き用紙は用意しないので、問題・解答用紙の裏を使いなさい。

設問 1 以下の問いに答えよ。

- (1) PPP 法を特徴付ける最も重要な近似の(i)名称と、(ii)内容を説明せよ。但し、「分子軌道近似」、「LCAO 近似」、「 π 電子近似」は除け(これらを書いたら減点対象とする)。
- (2) PPP 法では 2 電子原子積分($rr|rr$)を、イオン化ポテンシャル I_p と電子親和力 E_a を使った式($rr|rr$) = $I_p - E_a$ で計算する。この式の導出過程を簡潔に示せ。図や式を使ってよい。尚、($rr|rr$) は講義中に定義した。
- (3) 最低次(c^{-2})の 3 つの相対論補正項の各々について(a)(b)を述べよ。順序不同。
 - (a) 原子単位系で書いた式、及び、その呼称
 - (b) 補正の内容(役割・効果などについて)
- (4) 以下に示す(a)(b)について両者の違いを簡潔に述べよ。個々の説明は不要である。
 - (a) 古典的 DFT と Kohn-Sham DFT
 - (b) 波動関数理論(WFT)と古典的な密度汎関数理論(DFT)

設問 2

ヒュッケル法でアズレンの π 分子軌道の計算を実行し、軌道エネルギーの β の係数 x 、分子軌道係数 c_{sk} 、 π 電子密度 n_s を表に示した。原子軌道の番号は右図に示す。



分子軌道番号 k	1	2	3	4	5	n_s	
β の係数 x_k	2.3103	1.6516	1.3557	0.8870	0.4773		
原	1	0.2886	-0.1909	-0.4841	-0.2186	0.1601	0.855
子	2	0.1998	-0.4333	-0.3571	0.1598	0.3355	0.986
軌	3	-0.1730	-0.5247	0.0000	0.3603	0.0000	0.870
道	4	0.1998	-0.4333	0.3571	0.1598	-0.3355	0.986
の	5	0.2886	-0.1909	0.4841	-0.2186	-0.1601	0.855
番	6	0.4670	0.1180	0.2992	-0.3536	0.2591	1.027
号	7	0.3233	0.2678	0.2207	0.2585	0.5429	1.173
s	8	0.2799	0.3243	0.0000	0.5829	0.0000	1.047
	9	0.3233	0.2678	-0.2207	0.2585	-0.5429	1.173
	10	0.4670	0.1180	-0.2992	-0.3536	-0.2591	1.027

分子軌道は各原子の分子面外の 2p 軌道 χ_s の線形結合で表現し、

$$\phi_k = c_{1k}\chi_1 + c_{2k}\chi_2 + c_{3k}\chi_3 + \cdots + c_{10k}\chi_{10} = \sum_{s=1}^{10} c_{sk}\chi_s$$

表中の電子密度 n_s と「 β の係数 x 」の定義は次式の通りである。

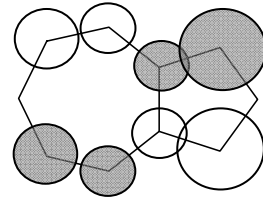
$$n_s = 2 \sum_{k=1}^5 c_{sk}^2, \quad \varepsilon_k = \alpha + x_k \beta$$

この分子のヒュッケル計算の結果について以下の問いに答えよ。

(1) 縦軸を軌道エネルギーとして、いつものような電子の占有図を、なるべく正確に描け。

(2) 共鳴エネルギーを「数値×β」で記せ。

(3) 右図の分子軌道はエネルギーの低い順に数えて何番目であるかを答えよ。



(4) 右上図の分子軌道の全ての節(node)を図中に記入せよ。節は**濃く太線**で示せ。

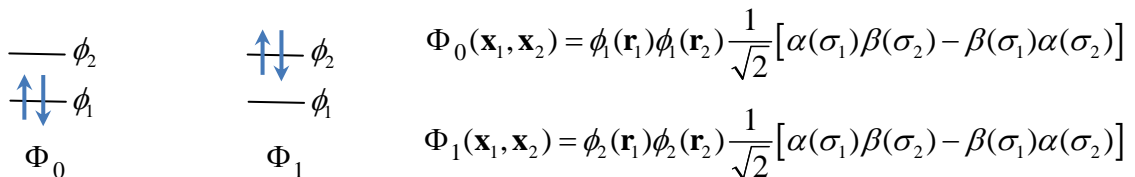
(5) アズレンの5員環と7員環を比較して、π電子密度はどちらに偏っているか。前項の表から数値的根拠を算出して、それに基づいて理由を説明せよ。

(6) ヒュッケル近似を使い(i) (ii)に答えよ。(i) 次式のAを c_{sk} で示せ。(ii) 前項の表の数値を使って、Aの値を計算せよ。

$$A = \int \phi_1 \phi_3 dv$$

設問3

水素分子のσ軌道 ϕ_1 とσ*軌道 ϕ_2 のみを考慮した2電子励起CI法について検討する。分子軌道は規格化されており、Hartree-Fock方程式を満たす。電子配置 Φ_K の番号は以下のように定義する。



エネルギー演算子 \hat{H} をととして、CI波動関数 Φ_{CI} とCIエネルギー E_{CI} は次式となる。但し、波動関数とエネルギー演算子は実数であることを仮定している。

$$\Phi_{CI} = d_0\Phi_0 + d_1\Phi_1, \quad E_{CI} = \frac{\int \Phi_{CI} \hat{H} \Phi_{CI} dv}{\int \Phi_{CI} \Phi_{CI} dv}$$

CI方程式の記述に必要な積分は次式の通りである。

$$\int \Phi_K \hat{H} \Phi_L dv = H_{KL} \quad (K, L = 0, 1)$$

エネルギー最小の E_{CI} は次式となる。

$$E_{CI} = \frac{H_{00} + H_{11} - \sqrt{(H_{11} + H_{00})^2 - 4(H_{00}H_{11} - H_{01}^2)}}{2} \quad (\star)$$

以下の問いに答えよ。

(1) d_K と E_{CI} を決めるCI方程式を、 d_K と E_{CI} と H_{KL} を使って書け。但し、 $K, L = 0, 1$ 。

(2) 設問中の(★)式を導け。

(3) $|x| \ll 1$ のとき $\sqrt{1+x} \approx 1+x/2$ を使って、 E_{CI} の近似式を作り、電子相関エネルギーとなる部分を枠で囲め。但し、次式を仮定する。

$$\frac{H_{01}^2}{(H_{11} - H_{00})^2} \ll 1$$

(4) H_{01} を h_1 と h_2 と $(ij|kl)$ のみを含む式で示せ。但し、

$$h_k = \int \phi_k(\mathbf{r}) \hat{h}(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (ij|kl) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_l(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

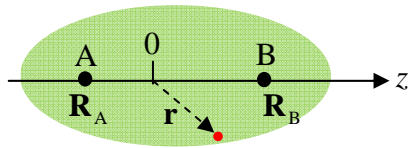
である。 \hat{H} は次式とする。

$$\hat{H} = \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \hat{h}(\mathbf{r}_2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

(5) 電子相関を考慮した方法で計算すると、化学結合距離は、Hartree-Fock 法で計算した結合エネルギーよりも長くなることが多い。この理由を述べよ。

設問 4

分子軸を Z 方向に置いた 1 電子系の直線 2 原子分子 A-B を考える。



電子の位置座標を \mathbf{r} 、原子 A、B の原子核の座標 $\mathbf{R}_A = (0, 0, z_A)$ 、 $\mathbf{R}_B = (0, 0, z_B)$ とする。分子のエネルギー E を \mathbf{R}_A で微分すると、原子核 A に働く力 $\mathbf{f}_A = (0, 0, f_{zA})$ を得る。つまり、

$$\mathbf{f}_A = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_A} \text{ である。この式の } z_A \text{ 成分だけを取りだして書くと } f_{zA} = -\frac{\partial E}{\partial z_A} \text{ となる。}$$

安定構造でない分子の場合、 \mathbf{f}_A は分子構造が安定な構造へ変化する力を与えている。

$\psi(\mathbf{r})$ を電子の波動関数、 Z_A を A の原子番号とし、原子核を電子密度分布 $\rho(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})^* \psi(\mathbf{r})$ の中に浮かんでいるプラス電荷 eZ_A だと考えると、電子分布からその原子核が受ける力 \mathbf{f}'_A は、

$$\mathbf{f}'_A = e^2 Z_A \int \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_A}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^3} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - e^2 Z_A Z_B \sum_{B \neq A} \frac{\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|^3}$$

となる。上式右辺の第 2 項は他の原子核から原子核 A が受けるクーロン反発力である。

一方、1 電子系分子 A-B における電子状態のシュレーディンガー方程式は次式である。

$$\hat{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

$$\hat{H}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} - \frac{e^2 Z_B}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} + \frac{e^2 Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|}$$

以下の問いに答えよ。

(1) 以下の微分式を計算せよ。誤魔化さず 1 ステップごとの計算過程を書くこと。

$$\frac{d}{dz} \frac{1}{\sqrt{z^2 + a^2}} \quad (z \text{ と } a \text{ は実数})$$

(2) Hellmann-Feynman 定理が成立すれば、 $\mathbf{f}_A = \mathbf{f}'_A$ であることを示せ。Hellmann-Feynman 定理を使った箇所を明記すること。