

氏名	番号
----	----

設問 1

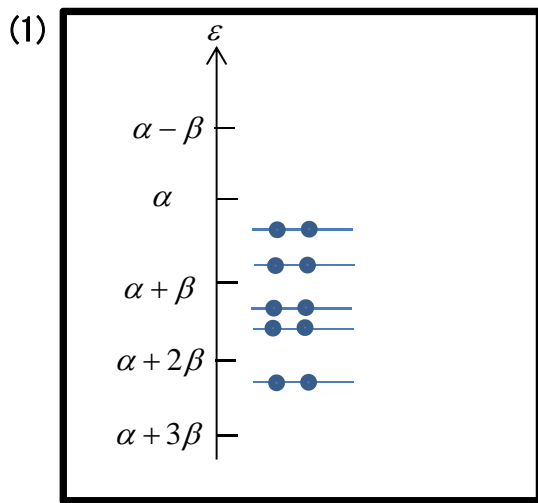
(1) (i) 名称 NDO近似 (微分重なり無視の近似)
 (ii) 内容
 2電子積分の被積分関数において、異なる原子軌道が同じ積分変数を持つ場合 (これを微分重なりと呼ぶ)、その積分をゼロとみなす近似。

(2) sp^2 混成の CH_3 の π 軌道のみを考える。 $I_p = E(C) - E(C^+)$, $E_a = E(C) - E(C^-)$, 炭素のエネルギーを積分で表現すると、 $E(C) = h$, $E(C^-) = h + J$, $E(C^+) = 0$ となる。 $J = (rr|rr)$ である。 これらを相互に代入すると $(rr|rr) = I_p - E_a$ となる。

(a) 式・呼称 $-\frac{\hat{p}^4}{8c^2}$ 1個目 運動量補正項	2個目 $\frac{Z}{2c^2} \frac{1}{r^3} \hat{S} \cdot \hat{L}$ スピン-軌道相互作用項	3個目 $4\pi \frac{Z}{8c^2} \delta(\mathbf{r})$ ダーウィン項
(b) 内容 $p^2/2$ の運動エネルギー項を補正する。	電子スピン角運動量と軌道角運動量に由来する磁気的な相互作用エネルギー。	電子と原子核がすれちがう時の相互作用エネルギー。

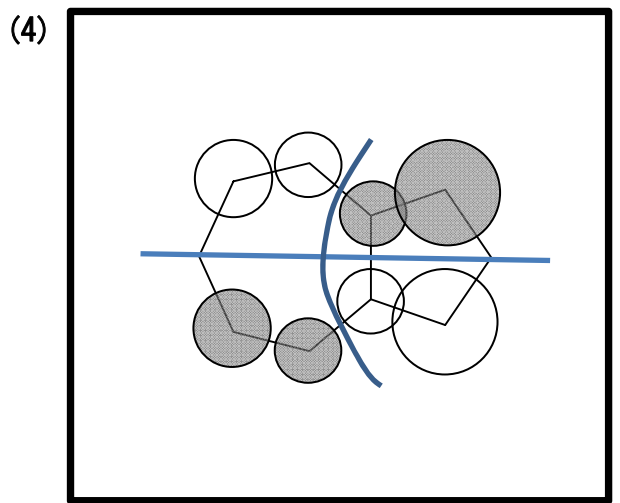
(4) (a) 古典的DFTはエネルギー項を全て電子密度で表現し、Kohn-Sham DFTは運動エネルギー項については分子軌道を使った式にする。
 (b) 古典的DFTはエネルギー項を全て電子密度で表現し、波動関数理論では、エネルギー項を、エネルギー演算子の期待値、もしくはシュレーディンガー方程式などの固有値として与える。

設問 2



(2)
$$2 \times (6.6819\beta - 5\beta) = 3.3638\beta$$

(3) 番号
5



(5) どちらに偏っているか? 理由
 5員環
 7員環の電子密度の和は 6.606、本来は 7 電子のはずなので、0.606 の電子不足、5員環の電子密度の和は 5.447、本来は 5 電子のはずなので、0.447 の電子過剰、従って、5員環の方に電子が偏っていると考えられる。

(6) 式
$$A = \int \phi_1 \phi_3 dv = \sum_{s=1}^{10} \sum_{t=1}^{10} c_{s1} c_{t3} \int \chi_s \chi_t dv = \sum_{s=1}^{10} c_{s1} c_{s3}$$

数値
$$A = 0.2886 * (-0.4841) + 0.1998 * (-0.3571) + (0.1998) * (0.3571) + 0.2886 * 0.4841 - 0.1703 * 0.00000 + 0.4670 * 0.2992 + 0.3233 * 0.2207 + 0.2799 * 0.00000 + 0.3233 * (-0.2207) + 0.4670 * (-0.2992) = 0$$

氏名

番号

設問 3

(1)

$$\begin{bmatrix} H_{00} & H_{01} \\ H_{10} & H_{11} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_0 \\ d_1 \end{bmatrix} = E_{Cl} \begin{bmatrix} d_0 \\ d_1 \end{bmatrix}$$

or

$$\begin{bmatrix} H_{00} - E_{Cl} & H_{01} \\ H_{10} & H_{11} - E_{Cl} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_0 \\ d_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

(2)

前問(1)の2つ目の式が有意な解を持つためには、行列式がゼロでなければならないので、 $(H_{00} - E_{Cl})(H_{11} - E_{Cl}) - H_{01}H_{10} = 0$ 従って、 E の2次方程式 $E_{Cl}^2 - (H_{00} + H_{11})E_{Cl} + (H_{00}H_{11} - H_{01}H_{10}) = 0$ を得て、解の公式から所望の式を得る。但し $H_{01} = H_{10}$ を考慮し、エネルギーが低い解を選んだ。

(3)

電子相関エネルギーとなる部分を枠で囲め

$$\begin{aligned} E_{Cl} &= \frac{H_{00} + H_{11} - \sqrt{(H_{11} + H_{00})^2 - 4(H_{00}H_{11} - H_{01}^2)}}{2} \\ &= \frac{H_{00} + H_{11} - \sqrt{(H_{11} - H_{00})^2 + 4H_{01}^2}}{2} = \frac{H_{00} + H_{11} - (H_{11} - H_{00})\sqrt{1 + \frac{4H_{01}^2}{(H_{11} - H_{00})^2}}}{2} \\ &= \frac{H_{00} + H_{11} - (H_{11} - H_{00}) + \frac{1}{2} \frac{4H_{01}^2}{(H_{11} - H_{00})}}{2} = H_{00} - \boxed{\frac{H_{01}^2}{(H_{11} - H_{00})}} \end{aligned}$$

(4)

$$\begin{aligned} H_{01} &= \int \phi_1(\mathbf{r}_\mu)\phi_1(\mathbf{r}_\nu) \left[h(\mathbf{r}_\mu) + h(\mathbf{r}_\nu) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|} \right] \phi_2(\mathbf{r}_\mu)\phi_2(\mathbf{r}_\nu) d\mathbf{r}_\mu d\mathbf{r}_\nu \\ &= \int \phi_1(\mathbf{r}_\mu)h(\mathbf{r}_\mu)\phi_2(\mathbf{r}_\mu) d\mathbf{r}_\mu \int \phi_1(\mathbf{r}_\nu)\phi_2(\mathbf{r}_\nu) d\mathbf{r}_\nu + \int \phi_1(\mathbf{r}_\mu)\phi_2(\mathbf{r}_\mu) d\mathbf{r}_\mu \int \phi_1(\mathbf{r}_\nu)h(\mathbf{r}_\nu)\phi_2(\mathbf{r}_\nu) d\mathbf{r}_\nu \\ &\quad + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \phi_1(\mathbf{r}_\mu)\phi_1(\mathbf{r}_\nu) \frac{1}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|} \phi_2(\mathbf{r}_\mu)\phi_2(\mathbf{r}_\nu) d\mathbf{r}_\mu d\mathbf{r}_\nu \\ &= (12|12) \end{aligned}$$

スピン部分は規格直交性から1か0。

赤色部分は直交性からゼロ。

(5) 反結合性軌道が混ざるから。(電子の相関を考慮したら電子の分布が広がるから、という解答も可)

設問 4

(1)

$$\frac{d}{dz} \frac{1}{\sqrt{z^2 + a^2}} = \frac{d}{d(z^2)} (z^2 + a^2)^{-\frac{1}{2}} \cdot \frac{dz^2}{dz} = -\frac{1}{2} (z^2 + a^2)^{-\frac{3}{2}} \cdot 2z = -\frac{z}{(z^2 + a^2)\sqrt{z^2 + a^2}}$$

(2)

$$\begin{aligned} \mathbf{f}_A &= -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_A} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_A} \int \psi(\mathbf{r}) \hat{H}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = -\int \frac{d\psi(\mathbf{r})}{d\mathbf{R}_A} \hat{H}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int \psi(\mathbf{r}) \frac{d\hat{H}(\mathbf{r})}{d\mathbf{R}_A} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int \psi(\mathbf{r}) \hat{H}(\mathbf{r}) \frac{d\psi(\mathbf{r})}{d\mathbf{R}_A} d\mathbf{r} \\ &= -\int \psi(\mathbf{r}) \frac{d\hat{H}(\mathbf{r})}{d\mathbf{R}_A} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= -\int \psi(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_A} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} - \frac{e^2 Z_B}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} + \frac{e^2 Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|} \right] \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int \psi(\mathbf{r}) \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_A} \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_A} \frac{e^2 Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|} \right] \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int \left[\frac{e^2 Z_A (\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^3} - \frac{e^2 Z_A Z_B (\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A)}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|^3} \right] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2 Z_A (\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^3} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{e^2 Z_A Z_B (\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A)}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|^3} \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned}$$