2011 冬 化学物理学レポート解答例

山本研究室

2012 年 2 月 16 日

1

1.1

m を電子の質量として、

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

1.2

ハミルトニアンの電子反発項を H'、その他を H_0 と置くと、

$$\psi = \psi_{1s}(1)\cdot\psi_{1s}(2) = \frac{1}{\pi}\left(\frac{1}{a_0}\right)^3 e^{-\frac{1}{a_0}(r_1+r_2)}$$

$$E_0 = \int \psi_0 H_0 \psi_0 d\tau = -\frac{2e^2}{2a_0^2} = -2\times 13.6\ \mathrm{eV} = -27.2\ \mathrm{eV}$$

$$E' = \int \psi_0 H' \psi_0 d\tau$$

$$= \frac{e^2}{\pi^2}\left(\frac{1}{a_0}\right)^6 \int\int \frac{\exp\left[-\frac{2}{a_0}(r_1+r_2)\right]}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

$r_1 = a_0R_1, r_2 = a_0R_2, r_{12} = a_0R_{12}$とすると、

$$= \frac{e^2}{\pi^2}\frac{1}{a_0}\int\int \frac{e^{-2(R_1+R_2)}}{R_{12}} d\tau_1' d\tau_2'$$

$$\left(d\tau_1' = \frac{1}{a_0^3}d\tau_1, d\tau_2' = \frac{1}{a_0^3}d\tau_2\right)$$

$\frac{1}{R_{12}}$ を Legendre 展開する。$\frac{1}{R_{12}}$ の展開項のうち、$l=0, m=0$ のみが上記の積分で残るので、

$$E' = \frac{e^2}{\pi^2}\frac{1}{a_0}\int_0^\infty\int_0^\infty \frac{e^{-2R_1}e^{-2R_2}}{R_>} R_1^2R_2^2 dR_1 dR_2 (4\pi)^2$$

R_2 が $0 \to R_1$ のとき $r_> = R_1$ であり、E_2 が R_1 より大きければ $r_> = R_2$ なので

$$\begin{aligned} E' &= \frac{16e^2}{a_0}\int_0^\infty e^{-2R_1}\left[\frac{1}{R_1}\int_0^{R_1} e^{-2R_2}R_2^2 dR_2 + \int_{R_1}^\infty e^{-2R_2}R_2 dR_2\right]R_1^2 dR_1 \\ &= \frac{5}{8}\frac{e^2}{a_0} \\ E &= E_0 + E' = -\frac{e^2}{2a_0}\left[2-\frac{5}{4}\right] = -13.6\ \mathrm{eV}\times\frac{3}{4} = -10.2\ \mathrm{eV} \end{aligned}$$

1.3

変分法による最適化

$$\psi_0 = \frac{1}{\pi}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 e^{-Z(r_1+r_2)/a_0}$$

として Z を最適化する。

1.2 と同様に計算して、

$$E = -\frac{e^2}{2a_0}\left[-2Z^2 + 4Z - \frac{5}{4}Z\right] = -\frac{e^2}{2a_0}\left[-2Z^2 + \frac{11}{4}Z\right]$$

$Z = \frac{11}{16}$ のときに E は最小となり、

$$-\frac{121}{128}\left(\frac{e^2}{2a_0}\right) = -12.9\ \mathrm{eV}$$

核電荷がシールドされているように見えている。

1.4

H^- のエネルギーは、$-13.6 - 0.75 = -14.35$ eV であり、計算値は 89.9% を説明している。しかし、$\mathrm{H} + \mathrm{e}$ のエネルギー -13.6 eV よりは高く、H^- の安定性はこの近似では説明できない。

2

C_{2v} の指標表は右のとおり。

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(xy)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

可役表現の指標は、

E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(xy)$
12	2	6	8

2.1

$$\Gamma(A_1) = \frac{1}{4}(12+2+6+8) = 7$$
$$\Gamma(A_2) = \frac{1}{4}(12+2-6-8) = 0$$
$$\Gamma(B_1) = \frac{1}{4}(12-2+6-8) = 2$$
$$\Gamma(B_2) = \frac{1}{4}(12-2-6+8) = 3$$

2.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A_1	A_1	A_1	A_1	B_2	A_1	B_1	B_2	B_1	A_1	B_2	A_1

2.3

電子の数は 16 個なので、8 番目までうまる。8 番目の MO が HOMO で 9 番目が LUMO。

2.4

HOMO→LUMO 遷移を考えると、遷移後は B_2 軌道に 1 ヶ、B_1 軌道に 1 ヶ電子が入っているので電子状態の対称性は

$$B_1 \times B_2 = A_2$$

基底状態は A_2

双極子モーメントの対称性は A_1 (y 方向), B_1 (z 方向), B_2 (x 方向) なので、

$$\int \psi_f \mu \psi_i d\tau \not\ni A_1$$

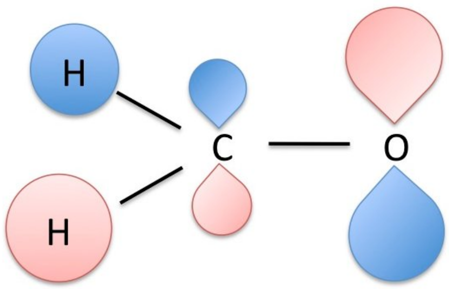

図 1　HOMO

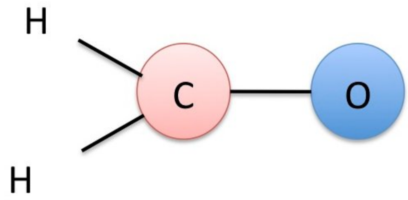

図 2　LUMO (z 軸方向の p 軌道)

よって光学的に禁制となる。

3

分子間力は、

$$E = -\frac{3}{4}\frac{\mathrm{I}\alpha^2}{R^6}$$
$$F = \frac{18}{4}\frac{\mathrm{I}\alpha^2}{R^7} = \frac{9}{2}\frac{\mathrm{I}\alpha^2}{R^7}$$

$$I = 15.5\ \mathrm{eV} = 1.602 \times 10^{-19} \times 15.5\ \mathrm{J}$$
$$\alpha^2 = (0.82 \times 10^{-24})^2\ \mathrm{cm}^6 = (0.82 \times 10^{-24})^2 10^{-12}\ \mathrm{m}^6$$

$$F = \frac{9}{2} \times \frac{1.6202 \times 10^{-19} \times 15.5 \times 0.82^2 \times 10^{-60}}{R^7} = \frac{7.6 \times 10^{-78}}{R^7}$$

重力は、

$$F = \frac{6.7 \times 10^{-11} \cdot 2 \times 2 \times 10^{-6}}{R^2(6.02 \times 10^{23})^2} = \frac{7.4 \times 10^{-64}}{R^2}$$

この二つから、

$$\frac{7.6 \times 10^{-78}}{R^7} = \frac{7.4 \times 10^{-64}}{R^2}$$
$$R^5 = 1.03 \times 10^{-14}$$

$$R \sim 1.6 \times 10^{-3}\ \mathrm{m} \quad (1.6\ \mathrm{mm})$$