化学物理学　レポート課題　（担当：山本　智）

１．問題は３問あります。３問とも解答してください。
２．レポートはA4の用紙を用いて作成して下さい。表紙に「化学物理学レポート」と明記し、氏名、学籍番号、学科を記して下さい。解答は２枚目以降からお願いします。
３．最後に講義に対する意見、感想、提案を書いて下さい。参考にしたいと思います。
４．提出先は１号館２階の物理教務です。
５．締切は2012年２月８日　午後５時（厳守)。
６．郵送の場合は上記締切日時までに必着のこと。電子メール、FAXは不可。

第１問　H^-イオンはプロトンと電子２個からなる系である。この基底電子状態をヘリウム原子の場合と同様にして考えよう。
(1) この系のハミルトニアンを書け。
(2) 水素原子の1s軌道の波動関数を$\phi(a)$ (ここでaは電子の番号)として、全波動関数の空間部分を$\phi=\phi(1)\phi(2)$と近似してみよう。このとき、H^-イオンの基底電子状態のエネルギーを求めよ。
(3) 次に、変分法によって波動関数を改良してみよう。ひとつの電子からみると、他の電子は核電荷をシールドする役割を果たすことに着目し、水素原子の1s軌道の波動関数に含まれる核電荷を変分パラメーターとする。エネルギーを最小にするように、そのパラメーターを決定せよ。
(4) 水素原子に電子が付着してH^-イオンを生成するときの安定化エネルギーは詳しい計算によると0.75 eVである(H^-イオンの方がエネルギーが低い)。(3) で求めた値を用いて安定化エネルギーを計算して比較せよ。

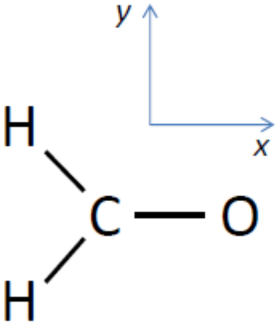
第２問　ホルムアルデヒド分子（H_2CO）はC_{2v}の対称性を持つ分子である。この分子の分子軌道を考える。原子軌道として、炭素、酸素原子の1s, 2s, 2px, 2py, 2pz軌道、および、水素原子の1s軌道を考慮し、これら12個の原子軌道の１次結合として分子軌道を表すことを考える。
(1) 12個の原子軌道を基底として、C_{2v}点群の対称操作に対する可約表現の指標を求めよ。
(2) 上記の可約表現を規約表現に分解し、どのような対称種に属する分子軌道がそれぞれ何個あるかを調べよ。
(3) Slater型軌道を用いてSCF計算を行った結果、12個の分子軌道について各原子軌道の一次結合の係数が表のようになった。12個の分子軌道が属する対称種をそれぞれ示せ。
(4) HOMOおよびLUMOの分子軌道の概形を定性的に図示せよ。
(5) HOMOに入っている電子１個をLUMOに移した電子励起状態（１重項）を考える。こ

の電子状態が属する対称種を示せ。また、電子基底状態からこの電子励起状態への電子遷移が光学的に許容されるか検討せよ。（実際の分子では、この電子励起状態では分子構造が非平面になり対称性が低下する。本問ではこのことは考慮せず、仮想的に分子は電子励起状態においても平面構造をとるものとする。）

表：　H_2CO 分子の LCAO-MO-SCF 計算

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
O 1s	-0.996	0.000	0.212	0.098	0.000	0.867	0.000	0.000	0.000	-0.020	0.000	-0.111
O 2s	-0.019	0.005	-0.759	-0.445	0.000	-0.500	0.000	0.000	0.000	0.114	0.000	0.914
O 2px	-0.005	0.001	-0.170	0.172	0.000	0.692	0.000	0.000	0.000	0.175	0.000	0.926
O 2py	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.426	0.000	0.000	-0.880	0.000	0.000	0.325	0.000
O 2pz	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.629	0.000	0.808	0.000	0.000	0.000
C 1s	0.000	-0.996	0.111	-0.168	0.000	-0.025	0.000	0.000	0.000	0.163	0.000	0.088
C 2s	0.006	-0.024	-0.284	0.586	0.000	0.097	0.000	0.000	0.000	-1.404	0.000	-0.720
C 2px	-0.005	0.000	0.158	0.229	0.000	-0.460	0.000	0.000	0.000	-0.540	0.000	1.156
C 2py	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.556	0.000	0.000	0.184	0.000	0.000	-1.255	0.000
C 2pz	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.653	0.000	-0.789	0.000	0.000	0.000
H1 1s	0.000	0.006	-0.026	0.243	-0.274	-0.153	0.000	0.348	0.000	0.992	0.954	-0.087
H2 1s	0.000	0.006	-0.026	0.243	0.274	-0.153	0.000	-0.348	0.000	0.992	-0.954	-0.087
Energy/au	-20.59	-11.36	-1.369	-0.837	-0.675	-0.571	-0.470	-0.385	0.247	0.615	0.746	0.821

（注）各列（1-12）がそれぞれの MO を表す。各 MO に対する原子軌道の係数が示されている。au は atomic unit でエネルギーの場合は $e^2/a_0 = 27.212$ eV である（a_0 はボーア半径）。別名 hartree とも言う。



図：表における座標系の定義

第 3 問　距離 R だけ離れた中性分子同士に働く分散力エネルギーは London の式

$$E = -\frac{3}{4}\frac{I\alpha^2}{R^6}$$

与えられる。ここに I はイオン化ポテンシャル、α は分極率である。いま、2 つの水素分子を考える。この 2 つの水素分子が真空の自由空間に置かれたとすると、分散力（電磁気力）と重力が働く。距離が小さいところでは分散力が主要になり、距離が大きいところでは重力が勝る。 2 つの力の大きさが同じになる距離を求めよ。ただし、水素分子のイオン化ポテンシャルは 15.5 eV、分極率は 0.82 x 10^{24} cm^3 とする。分極率の異方性は考えなくてよい。万有引力定数は 6.7 x 10^{-11} Nm^2kg^{-2} を用いよ。