化学物理学 解答例 2013 年 2 月 13 日

Problem 1

(1) 水素原子の $n=2$ の波動関数 $\Psi_{2ml}(r,\theta,\phi)=\eta_{2l}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)$

動径方向

$$2\mathrm{s}\ (n=2,\ l=0)\quad \eta_{20}(r)=\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}$$

$$2\mathrm{p}\ (n=2,\ l=1)\quad \eta_{21}(r)=\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}$$

角度方向

$$\mathrm{s}\ (l=0,\ m=0)\qquad Y_{00}(\theta,\phi)=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$\mathrm{p}_z\ (l=1,\ m=0)\qquad Y_{10}(\theta,\phi)=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

$$\mathrm{p}_x,\ \mathrm{p}_y(l=1,\ m=\pm1)\qquad Y_{1\pm1}(\theta,\phi)=\mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\phi}$$

固有値は $E=-\left.\dfrac{e^2}{2a_0}\dfrac{1}{n^2}\right|_{n=2}=-\dfrac{e^2}{8a_0}$

(2) ハミルトニアンの第 3 項を H' とおく．$H'=\dfrac{2e^2}{r}$．この H' を摂動論で扱う．

まず，角度方向を考えると，球面調和関数の積の積分は，

$$\int Y_{lm}Y_{l'm'}d\Omega=\delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

だから，$l=l'$，$m=m'$ のときだけ non-zero になる．

動径方向を積分する．2s$(l=0)$ のとき，

$$\begin{aligned}
\int_0^{a_1}\eta_{20}^*(r)H'\eta_{20}(r)\cdot r^2dr &= \frac{2e^2}{8a_0^3}\int_0^{a_1}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)^2e^{-r/a_0}rdr\\
&=\frac{e^2}{4a_0}\int_0^{a_1}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)^2\frac{r}{a_0}e^{-r/a_0}\frac{dr}{a_0}\\
&=\frac{e^2}{4a_0}\int_0^{1/3}(2-t)^2te^{-t}dt\\
&=\frac{e^2}{4a_0}\int_0^{1/3}(t^3-4t^2+4t)e^{-t}dt\\
&=\frac{e^2}{2a_0}\left[1-e^{-a}\left(1+a-\frac{a^2}{2}+\frac{a^3}{2}\right)\right]_{a=1/3}\\
&=\frac{e^2}{2a_0}\left(1-\frac{35}{27}e^{-1/3}\right)
\end{aligned}$$

2p$(l=1)$ のとき，

$$\begin{aligned}
\int_0^{a_1}\eta_{21}^*(r)H'\eta_{21}(r)\cdot r^2dr &= \frac{2e^2}{24a_0^3}\int_0^{a_1}\left(\frac{r}{a_0}\right)^2e^{-r/a_0}rdr\\
&=\frac{e^2}{12a_0}\int_0^{a_1}\left(\frac{r}{a_0}\right)^2\frac{r}{a_0}e^{-r/a_0}\frac{dr}{a_0}\\
&=\frac{e^2}{12a_0}\int_0^{1/3}t^3e^{-t}dt\\
&=\frac{e^2}{2a_0}\left[1-e^{-a}\left(1+a+\frac{a^2}{2}+\frac{a^3}{6}\right)\right]_{a=1/3}\\
&=\frac{e^2}{2a_0}\left(1-\frac{113}{81}e^{-1/3}\right)
\end{aligned}$$

途中で，$r/a_0 = t$ と置換した．$\displaystyle\int_0^a t^n e^{-t} dt$ は，部分積分で計算できる．

$$\int_0^a te^{-t} dt = 1-(1+a)e^{-a}, \quad \int_0^a t^2 e^{-t} dt = 2-(2+2a+a^2)e^{-a}$$

$$\int_0^a t^3 e^{-t} dt = 6-(6+6a+3a^2+a^3)e^{-a}$$

以上により，

$$H = \begin{bmatrix} -\frac{e^2}{2a_0}\left(\frac{5}{4}-\frac{35}{27}e^{-1/3}\right) & & & \\ & -\frac{e^2}{2a_0}\left(\frac{5}{4}-\frac{113}{81}e^{-1/3}\right) & & \\ & & -\frac{e^2}{2a_0}\left(\frac{5}{4}-\frac{113}{81}e^{-1/3}\right) & \\ & & & -\frac{e^2}{2a_0}\left(\frac{5}{4}-\frac{113}{81}e^{-1/3}\right) \end{bmatrix}$$

(3)　2s 軌道と 2p 軌道のエネルギーの差は，

$$\Delta E = \frac{e^2}{2a_0}\left(\frac{113}{81}-\frac{35}{27}\right)e^{-1/3}$$

$$= \frac{e^2}{2a_0} \times 0.0707 \simeq 13.6 \times 0.0707 \sim 0.962 \text{ eV}$$

よって，$\dfrac{\Delta E[\mathrm{J}]}{hc} \sim 7760 \text{ cm}^{-1}$ となる．

(4)　ポテンシャルの形を改良する方法と，与えられたポテンシャルでパラメータを改良する方法の 2 つが考えられる．後者について例を示す．

実際には，内側の 1s 軌道の電子 2 つによるシールドが，$a_1 = a_0/3$ よりも外側まで効いていることが考えられる．

そこで内側の電子の軌道を $r = a_0/3$ よりも少し大きい $r = a_0/2$ に変えてエネルギーの差を見積もってみる．

$$E_s = \frac{e^2}{2a_0}\left[1-e^{-a}\left(1+a-\frac{a^2}{2}+\frac{a^3}{2}\right)\right]_{a=1/2}$$

$$E_p = \frac{e^2}{2a_0}\left[1-e^{-a}\left(1+a+\frac{a^2}{2}+\frac{a^3}{6}\right)\right]_{a=1/2}$$

だから

$$\Delta E = E_p - E_s = \frac{e^2}{2a_0}\left[a^2-\frac{a^3}{3}\right]_{a=1/2}$$

$$= \frac{e^2}{2a_0} \times 0.126 \sim 1.718 \text{ eV}$$

よって，$\dfrac{\Delta E[\mathrm{J}]}{hc} \sim 13860 \text{ cm}^{-1}$ となり，観測値に近づく．

外側までシールドが効いている原因としては，たとえば

(i) 2 個の 1s 電子に対する有効核電荷が小さくなっていること（He の例を参照）

(ii) a_1 は 1s の波動関数が e^{-1} に落ちるところなので，実際にはその外側にも波動関数が拡がっていることが挙げられる．

Problem 2

(1) $(\Delta x_i, \Delta y_i, \Delta z_i)$, $i = 1,2,3,4$ を基底として，それぞれの指標を計算する．

$$C_3 \ :\ \underbrace{+1}_{\Delta z_1} + \underbrace{2\cos 120^\circ}_{\Delta x_1, \Delta y_1} = +1 + 2\cdot\left(-\frac{1}{2}\right) = 0$$

$$C_2 \ :\ \underbrace{+2}_{\Delta x_1, \Delta x_2} + \underbrace{(-4)}_{\Delta y_1, \Delta z_1, \Delta y_2, \Delta z_2} = -2$$

$$\sigma_h \ :\ \underbrace{+8}_{\Delta x_i, \Delta y_i} + \underbrace{(-4)}_{\Delta z_i\,(i=1,2,3,4)} = 4$$

$$S_3 \ :\ \underbrace{-1}_{\Delta z_1} + \underbrace{2\cos 120^\circ}_{\Delta x_1, \Delta y_1} = -1 + 2\cdot\left(-\frac{1}{2}\right) = -2$$

$$\sigma_v \ :\ \underbrace{+4}_{\Delta x_1, \Delta z_1, \Delta x_2, \Delta z_2} + \underbrace{(-2)}_{\Delta y_1, \Delta y_2} + = 2$$

可約表現 Γ の指標は，まとめると次の表のようになる．

	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ	12	0	-2	4	-2	2

(2) (1) で求めた指標と，D_{3h} の指標表をもとに，規約表現を求める．

$$a(A_1') = \frac{1}{12}\left[1\cdot1\cdot12 + 1\cdot2\cdot0 + 1\cdot3\cdot(-2) + 1\cdot1\cdot4 + 1\cdot2\cdot(-2) + 1\cdot3\cdot2\right] = 1$$
$$a(A_2') = \frac{1}{12}\left[1\cdot1\cdot12 + 1\cdot2\cdot0 - 1\cdot3\cdot(-2) + 1\cdot1\cdot4 + 1\cdot2\cdot(-2) - 1\cdot3\cdot2\right] = 1$$
$$a(E') = \frac{1}{12}\left[2\cdot1\cdot12 - 1\cdot2\cdot0 + 0\cdot3\cdot(-2) + 2\cdot1\cdot4 - 1\cdot2\cdot(-2) + 0\cdot3\cdot2\right] = 3$$
$$a(A_1'') = \frac{1}{12}\left[1\cdot1\cdot12 + 1\cdot2\cdot0 + 1\cdot3\cdot(-2) - 1\cdot1\cdot4 - 1\cdot2\cdot(-2) - 1\cdot3\cdot2\right] = 0$$
$$a(A_2'') = \frac{1}{12}\left[1\cdot1\cdot12 + 1\cdot2\cdot0 - 1\cdot3\cdot(-2) - 1\cdot1\cdot4 - 1\cdot2\cdot(-2) + 1\cdot3\cdot2\right] = 2$$
$$a(E'') = \frac{1}{12}\left[2\cdot1\cdot12 - 1\cdot2\cdot0 + 0\cdot3\cdot(-2) + 2\cdot1\cdot4 + 1\cdot2\cdot(-2) + 0\cdot3\cdot2\right] = 1$$

よって，

$$\Gamma = A_1' + A_2' + 3E' + 2A_2'' + E''$$

(3) 並進運動の可約表現 Γ_{trans} の指標は

	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_{trans}	3	0	-1	1	-2	1

よって，規約表現は

$$\Gamma_{trans} = E' + A_2''$$

回転運動の可約表現 Γ_{rot} の指標は

	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_{rot}	3	0	-1	-1	2	-1

よって，規約表現は

$$\Gamma_{rot} = A_2' + E''$$

(4) (2)，(3) の結果から振動モードの規約表現 $\Gamma_{vib} = \Gamma_{tot} - \Gamma_{trans} - \Gamma_{rot}$ が計算できる．まとめると，

	Γ_{trans}	Γ_{rot}	Γ_{vib}	Γ_{tot}
A_1'			1	1
A_2'		1		1
E'	1		2	3
A_1''				0
A_2''	1		1	2
E''		1		1

よって，

$$\Gamma_{vib} = A_1' + 2E' + A_2''$$

赤外活性になるのは，x，y，z のいずれかと対称性が同じになるとき（Γ_{trans} と同じ対称種のとき）だから，E' と A_2'' の振動モードが赤外活性になる．

Problem 3

(1) Huckel 法により計算する．いま，

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha$$
$$\beta_{12} = \beta_{23} = \beta_{31} = \beta$$

と仮定する．波動関数を

$$\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + c_3\chi_3$$

とすると，

$$\mathcal{E} = \frac{\int \psi^* h \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{(c_1^2 + c_2^2 + c_3^2)\alpha + 2(c_1c_2 + c_2c_3 + c_3c_1)\beta}{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2}$$

変分 $\dfrac{\partial \mathcal{E}}{\partial c_i} = 0$ を計算すると，

$$\begin{bmatrix} \alpha - \mathcal{E} & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - \mathcal{E} & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - \mathcal{E} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{bmatrix} = \mathbf{0}$$

c_i が non-zero であるためには，det（この行列）$= 0$ でなくてはならない．

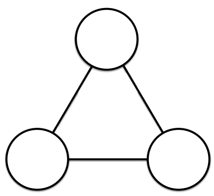
$$\det(\text{この行列}) = (\alpha - \mathcal{E})\left[(\alpha - \mathcal{E})^2 - \beta^2\right] - \beta\left[\beta(\alpha - \mathcal{E}) - \beta^2\right] + \beta\left[\beta^2 - \beta(\alpha - \mathcal{E})\right] = 0$$
$$(\alpha - \mathcal{E})^3 - 3\beta^2(\alpha - \mathcal{E}) + 2\beta^3 = 0$$
$$(\alpha - \mathcal{E} - \beta)^2(\alpha - \mathcal{E} + 2\beta) = 0$$

よって，

$$\mathcal{E} = \alpha - \beta(\text{重解}),\ \alpha + 2\beta$$

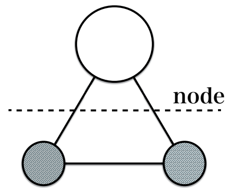
(2) (i) $\mathcal{E} = \alpha + 2\beta$ のとき

$$c_1 : c_2 : c_3 = 1 : 1 : 1$$
$$\psi = \frac{1}{\sqrt{3}}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3)$$



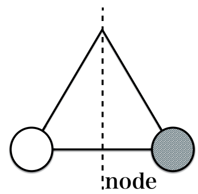
(ii) $\mathcal{E} = \alpha - \beta$ のとき

$$c_1 : c_2 : c_3 = 2 : -1 : -1$$
$$\psi = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\chi_1 - \chi_2 - \chi_3)$$



(iii) $\mathcal{E} = \alpha - \beta$ のとき

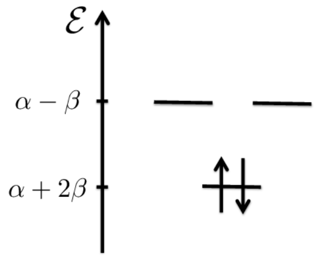
$$c_1 : c_2 : c_3 = 0 : 1 : -1$$
$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_2 - \chi_3)$$



(3) エネルギーの低い軌道から順に電子が入っていくので，

2 つの電子が（$\alpha + 2\beta$）の軌道に入る．

$$E_3 = 2 \cdot (\alpha + 2\beta) = 2\alpha + 4\beta$$



(4) 同様に Huckel 法で，

$$\begin{vmatrix} \alpha - \mathcal{E} & \beta \\ \beta & \alpha - \mathcal{E} \end{vmatrix} = 0$$
$$(\alpha - \mathcal{E} - \beta)(\alpha - \mathcal{E} + \beta) = 0$$

よって，

$$\mathcal{E} = \alpha + \beta,\ \alpha - \beta$$

エネルギーの低い軌道から順に電子が入っていくので，

2 つの電子が（$\alpha + \beta$）の軌道に入る．

よって，

$$E_2 = 2 \cdot (\alpha + \beta) = 2\alpha + 2\beta$$

となる．$\beta < 0$ なので（3）と比べると，2β だけ損をしていることになる．