

[物理化学標準]

水素原子の 1s 波動関数 $\psi(r)$ は次の方程式を満たす(原子単位).

$$\left[-\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{1}{r} \right] \psi(r) = E_{1s} \psi(r)$$

(1) 波動関数は $\psi(r) = Ne^{-r}$ と書ける. 規格化定数 N を求めよ.

(2) 運動エネルギーの期待値を $\langle T \rangle$, ポテンシャルエネルギーの期待値を $\langle V \rangle$ と書くとき,

$$\begin{aligned} \langle T \rangle &= \frac{1}{2} \\ \langle V \rangle &= -1 \end{aligned}$$

となることを示し, 原子におけるビリアル定理 $2\langle T \rangle + \langle V \rangle = 0$ を確かめよ. ただし計算の過程も示せ.

つぎに, ボルン-オッペンハイマー近似の下で, 2原子分子の電子基底状態を考える. この状態を表わす規格化された電子波動関数 $\Psi_{\text{el}}(q_1, \dots, q_{3n}; Q_1, \dots, Q_6)$ は次のシュレーディンガー方程式を満たす.

$$\hat{H}_{\text{el}} \Psi_{\text{el}}(q_1, \dots, q_{3n}; Q_1, \dots, Q_6) = U_{\text{el}}(Q_1, \dots, Q_6) \Psi_{\text{el}}(q_1, \dots, q_{3n}; Q_1, \dots, Q_6)$$

ただし, $\{q_j\}$ ($1 \leq j \leq 3n$) は n 個の電子のデカルト座標を表し, $\{Q_\alpha\}$ ($1 \leq \alpha \leq 6$) は2つの原子核のデカルト座標を表す. 電子ハミルトニアンは

$$\hat{H}_{\text{el}} = \hat{T}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{el}}$$

で与えられるものとする. \hat{T}_{el} は電子の運動エネルギー, \hat{V}_{el} は電子間, 核間, 電子-核間のクーロンポテンシャルの和である. ここで, 演算子 \hat{O} の電子状態に関する平均値を $\langle \hat{O} \rangle_{\text{el}}$ と書くとき,

$$2\langle \hat{T}_{\text{el}} \rangle_{\text{el}} + \langle \hat{V}_{\text{el}} \rangle_{\text{el}} + \sum_{\alpha=1}^6 Q_\alpha \langle \frac{\partial \hat{V}_{\text{el}}}{\partial Q_\alpha} \rangle_{\text{el}} = 0$$

なる関係式が成立している.

(3) 断熱ポテンシャル U_{el} の核座標微分に関して次式が成り立つことを示せ.

$$\left\langle \frac{\partial \hat{V}_{\text{el}}}{\partial Q_\alpha} \right\rangle = \frac{\partial U_{\text{el}}}{\partial Q_\alpha}$$

(4) 2つの原子核のデカルト座標をそれぞれ, X_a, Y_a, Z_a と X_b, Y_b, Z_b , 核間距離を $R = [(X_a - X_b)^2 + (Y_a - Y_b)^2 + (Z_a - Z_b)^2]^{1/2}$ とするとき,

$$\sum_{\alpha=1}^6 Q_\alpha \left\langle \frac{\partial \hat{V}_{\text{el}}}{\partial Q_\alpha} \right\rangle = R \frac{dU_{\text{el}}}{dR}$$

となることを示せ.

(5) $R \rightarrow \infty$ における断熱ポテンシャルを $U_{\text{el}}(\infty)$, 平衡核間距離 R_{eq} における断熱ポテンシャルを $U_{\text{el}}(R_{\text{eq}})$ ($< U_{\text{el}}(\infty)$) とする. また, 2原子の接近による化学結合形成に伴う電子の持つ運動エネルギー, ポテンシャルエネルギーの変化量をそれぞれ $\Delta T, \Delta U$ とする. U_{el} を使って $\Delta T, \Delta U$ を求めよ. なお, $R(dU_{\text{el}}/dR)|_{R \rightarrow \infty} = 0$ を仮定してよい.

(6) 設問(5)で得られた2つのエネルギーの変化量 $\Delta T, \Delta U$ が簡潔に表現された図を作図せよ. また, 図の内容を「化学結合形成による安定化エネルギー」という言葉を使って100字程度で説明せよ.