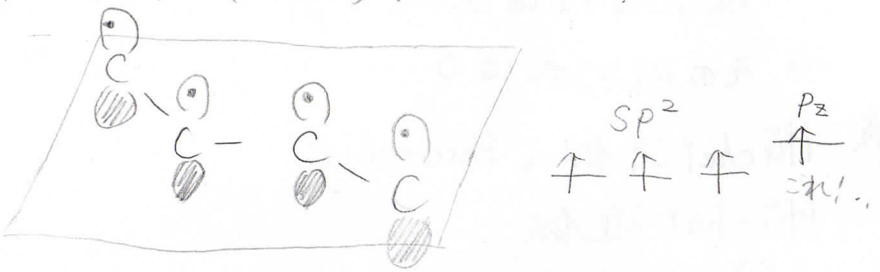
Hüchel法

☆Hüchel法でやりたいこと



π電子共役系のエネルギーを考える

炭素鎖上のπ電子共役（LCAO近似）

$$\phi_i = \sum_r c_{ri}\chi_r$$

ϕ_i：i番目の波動関数

χ_r：r番目の炭素の$2p_z$軌道

パウリの排他原理 → 電子を含むfermi粒子の波動関数は反対称（入れ替えると位相が反転）でなくてはならない

・ある電子状態 Ψ_j　$(1 \leq j \leq n!)$

i番目の電子がϕ_{N_i}の状態にいるとき、

$$\Psi_j = \prod_i \phi_{N_{i,j}}(i)$$

・全てのN_iを考えた全体の波動関数Ψ

$$\Psi = \sum_{j=1}^{n!} C_j \Psi_j$$

電子を入れ替えて$-\Psi$になるのは?

☆反対称な波動関数の一般化

スレイター行列式Ψ

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \phi_3(1) & \cdots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \phi_3(2) & \cdots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \phi_3(n) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix}$$

行列式の性質

全く同じ行があるとき0になる

行を入れ替えると逆符号になる

→ パウリの排他原理と対応

☆シュレディンガー方程式の変形

$$E\Psi = \hat{H}\Psi$$

$$\hat{H} = \sum_\mu \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_\mu^2 + V(\mu)\right) + \sum_{1\leq\mu<\nu\leq n}\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_{\mu\nu}}\right)$$

$$= \sum_\mu H(\mu) + \sum_{1\leq\mu<\nu\leq n}\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_{\mu\nu}}\right)$$

$$\approx \sum_\mu h(\mu)$$

ハミルトニアンがそれぞれの電子に関する独立な成分に分離できるものとする

$$h(\mu)\phi_i(\mu) = \varepsilon_i \phi_i(\mu)$$

ε_i：i番目のエネルギー準位

$$\varepsilon_i = \frac{\int \phi_i^* h \phi_i dV}{\int \phi_i^* \phi_i dV}$$

$$= \frac{\sum_{r=1}^{n}\sum_{s=1}^{n} C_{ri}^* C_{si} h_{rs}}{\sum_{r=1}^{n}\sum_{s=1}^{n} C_{ri}^* C_{si} S_{rs}}$$

$$\left(\begin{aligned} h_{rs} &= \int \chi_r^* h \chi_s dV \\ S_{rs} &= \int \chi_r^* \chi_s dV \end{aligned} \right)$$

$$\sum_{r=1}^{n}\sum_{s=1}^{n} C_{ri}^* C_{si} h_{rs} = \varepsilon_i \sum_{r=1}^{n}\sum_{s=1}^{n} C_{ri}^* C_{si} S_{rs}$$

あるひとつの C_{ri}^* で偏微分

$$\sum_{s=1}^{n} C_{si} h_{rs} = \varepsilon_i \sum_{s=1}^{n} C_{si} S_{rs}$$

$$\sum_{s=1}^{n} (h_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) C_{si} = 0$$

全ての r について考えた場合 → 永年方程式

$$\begin{cases} (h_{11} - \varepsilon S_{11})C_1 + (h_{12} - \varepsilon S_{12})C_2 + \cdots + (h_{1n} - \varepsilon h_{1n})C_n = 0 \\ (h_{21} - \varepsilon S_{21})C_1 + (h_{22} - \varepsilon S_{22})C_2 + \cdots + (h_{2n} - \varepsilon h_{2n})C_n = 0 \\ \vdots \\ (h_{n1} - \varepsilon S_{n1})C_1 + (h_{n2} - \varepsilon S_{n2})C_2 + \cdots + (h_{nn} - \varepsilon h_{nn})C_n = 0 \end{cases}$$

$\mathbb{C}_i = \begin{pmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ \vdots \\ C_{ni} \end{pmatrix}$ は $\mathbb{C} = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \end{pmatrix}$ の解の1つ, ε_i は ε の解の1つ

$\mathbb{C} = 0$ は規格化条件を満たさないため不適

→ 係数行列は正則行列でない

→ その行列式は0

☆ Hüchel 近似、Hüchel 法

Hüchel 近似

① $h_{rr} = \alpha$ とする (自己積分)

②

$$h_{rs} = \begin{cases} \beta & (|r-s|=1 \text{のとき}) \\ 0 & (|r-s|>1 \text{のとき}) \end{cases}$$

(共鳴積分)
隣接炭素以外は無視

③

$$S_{rs} = \begin{cases} 1 & (|r-s|=1 \text{のとき}) \\ 0 & (|r-s|>1 \text{のとき}) \end{cases}$$

$$(\alpha - \varepsilon)C_r + \beta(C_{r-1} + C_{r+1}) = 0$$

(直鎖 → $1<r<n$
単環 → $C_{n+1} = C_1$)

$x = \frac{\varepsilon - \alpha}{\beta}$ とおく $(\varepsilon = \alpha + x\beta)$

$$\begin{vmatrix} -x & 1 & 0 & \cdots & & 0 \\ 1 & -x & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & -x & 1 & 0 \cdots & 0 \\ \vdots & 0 & 1 & & & \vdots \\ & \vdots & 0 & & & 0 \\ 0 & & \vdots & & & 1 \\ & 0 & 0 & \cdots & 0 \; 1 & -x \end{vmatrix} = 0$$

x の解 $(x_1, x_2, x_3, \cdots x_n)$ とすると

エネルギー準位は $(\alpha + x_1\beta, \alpha + x_2\beta, \alpha + x_3\beta, \cdots, \alpha + x_n\beta)$ になる (Hüchel 法)