

理学部 4 学期 量子化学 試験問題

実施日時：平成 11 年 3 月 1 日（火）16：20～17：50

答案用紙：1 枚（両面） 問題用紙：1 枚、ノートなど持ち込み不可

以下の問題に解答せよ。問題 1 は共通問題であり全員が解答すること。問題 2、問題 3、問題 4 は、選択問題であり、3 つの中から 2 つを選択すること。

問題 1：水素様原子の電子についての波動関数を $\Psi(r, \theta, \phi)$ と表すとき、 $\Psi(r, \theta, \phi)$ は動径方向についての波動関数 $R(r)$ と角度部分を表す波動関数 $Y(\theta, \phi)$ の積として、 $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$ と書くことができる。ここで、 $R(r)$ は、動径方向に関するシュレーディンガーの式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + V(r) \right\} R(r) = ER(r) \quad (1)$$

を満たす。ただし、ここで $V(r)$ は

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \quad (2)$$

である。式中で用いた記号などは、授業において使用したものに準じている。例えば、 Z は核の電荷を表わしている。

ここで、1s 軌道の動径方程式の解が定数 α を用いて、 $R(r) = Ae^{\alpha r}$ となることを知って以下の問に答えよ。ただし、定数 A は規格化定数である。

- (1) 1s 軌道の α を求めよ。（注意： A を用いて α を表しても、正解とはしない。）
- (2) 1s 軌道の固有エネルギーを求めよ。
- (3) 水素原子の場合のイオン化ポテンシャルを式で（数値ではなく、記号で）表わせ。
- (4) 水素様原子が 1s の状態にあるとき $r \sim r + dr$ に電子を見出す確率を式で表わせ。ただし、規格化定数 A はそのまま用いてよい。（規格化の計算を行って、 A を求めることは要求しない。）
- (5) (4) の確率が最大となる r の値を式で表わせ。
- (6) 水素様原子の p 軌道や d 軌道では、 $r = 0$ において波動関数の値は $R(0) = 0$ となる。それはなぜか。

問題 2：演算子 \hat{A} が任意の 2 つの関数 f_1 と f_2 に対して

$$\int f_1^* \hat{A} f_2 d\tau = \int (f_2^* \hat{A} f_1)^* d\tau \quad (3)$$

であるとき、演算子 \hat{A} を Hermite 演算子という。このことをふまえてつぎの問に答えよ。

- (1) 座標演算子 x は Hermite 演算子か。また、それはなぜか。
- (2) 運動量演算子 $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ は Hermite 演算子か。また、それはなぜか。
- (3) Hermite 演算子の固有値は実数となることを示せ。
- (4) Hermite 演算子の異なる固有値に対応する固有関数は互いに直交することを示せ。

問題 3：

- (1) マイクロ波を吸収すると分子は回転励起状態へと励起される。二原子分子のマイクロ波領域の吸収スペクトルを観測することによって、その分子構造が決定できることを説明せよ。
- (2) $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ の回転スペクトルを測定したところ、 $J=1 \leftarrow 0$ の遷移が、115.27GHz に観測された。CO を剛体回転子とみなして、回転定数 B を cm^{-1} 単位で表わせ。また、回転定数から核間距離 $r(\text{\AA})$ を求める手続きを説明せよ。数値を求める必要はない。
- (3) CO の平衡核間距離 r_e は、(2) で得られる r に比べて大きいか、小さいか。理由とともに答えよ。

問題 4 :

- (1) 水素分子イオン (H_2^+) の基底状態波動関数を表わす分子軌道は、水素原子の $1s$ 軌道の波動関数の一次結合 (線型結合) として、

$$\psi^+ = C^+ \{ \phi_{1s}(A) + \phi_{1s}(B) \}, \text{ または } \psi^- = C^- \{ \phi_{1s}(A) - \phi_{1s}(B) \}$$

- と近似できる。ここで、A および B は 2 つのプロトンを区別して指定するための記号であり、 C^+ 、 C^- は規格化定数である。 ψ^+ と ψ^- のうち結合性軌道はどれか、また、反結合性軌道はどれか。それぞれ理由を付けて答えよ。
- (2) (1) の結合性軌道のエネルギーと反結合性軌道のエネルギーの、AB 間の距離 (核間距離) R に関する依存性を R を横軸にとって定性的に図示せよ。
- (3) (2) で求めた結合性軌道にある水素分子イオンは R の方向に振動運動 (AB 間の距離が振動する運動) をすることが可能である。そして、振動エネルギーは離散的な値を取ることが期待される。(2) で図示した「結合性軌道のエネルギーの R 依存性」がすでに分かっているものと仮定して、計算によって振動エネルギーを求めるための手続きを説明せよ。
- (4) 一般に、2 原子分子 AB について、実験によってその「結合性軌道のエネルギーの R 依存性」に関する情報を得ることができる。どのような実験を行えばよいか。
- (5) (4) で得られた実験結果から「結合性軌道のエネルギーの R 依存性」に関する情報を得るにはどのような手続きが必要か。