

## [量子化学 I] (全3題)

## [問題1]

量子力学に関する以下の記述を読み、下の問に答えよ。

古典力学に従う体系の場合、ある時刻におけるその系の位置と運動量を定めるとその後の系の状態は一義的に定まる。これは古典力学における (A) と呼ばれる。一方、電子や光子のような量子の場合、その位置と運動量を任意の誤差で同時に決定することはできず、それらの測定誤差をそれぞれ  $\Delta x, \Delta p_x$  とすると (B) で与えられる誤差がつきまとう。この関係を (C) という。こうして、量子論的状态の記述は決定論的記述から (D) 的記述へと移行する。この量子の状態を記述する方程式は  $H\psi = \epsilon\psi$  の形をした微分方程式でありシュレーディンガー方程式と呼ばれる。ここで、 $H$  は古典力学におけるハミルトニアンを (E) で置き換えて得られる演算子である。この方程式の解として得られる  $\psi(\tau)$  の絶対値の二乗はその系が  $\tau$  に存在する (D) 密度に比例し、また、その系のエネルギーの期待値  $\langle \epsilon \rangle$  は  $H$  と  $\psi$  を使って (F) で与えられる。

問1 (A)、(C)、(D) に適当な言葉を入れよ。

問2 (B)、(E)、(F) に適当な式を入れよ。

## [問題2]

分子軌道法に関する以下の記述を読み、(A) ~ (D) に適切な式を入れよ。

二つの原子軌道  $\chi_a$  と  $\chi_b$  からなる単純ヒュッケル分子軌道を考える。分子軌道  $\phi = C_a\chi_a + C_b\chi_b$  に対するエネルギー  $\epsilon$  が極小値をとる条件は (A) であるから、クーロン積分を  $\alpha = \int \chi_a h \chi_a d\tau$  ( $h$  は一電子ハミルトニアン)、共鳴積分を  $\beta = \int \chi_a h \chi_b d\tau$  として (B) なる連立方程式が得られる。ここで、 $(\epsilon - \alpha)/\beta = \lambda$  と置くと、 $C_a \neq 0, C_b \neq 0$  であるための条件として (C) なる永年方程式が得られる。従って、これを解くことによって得られる分子軌道と軌道エネルギーは (D) となる。

(量子化学 I・ 2枚中の2枚目)

[問題3]

n個の炭素 (n: 偶数) からなる直鎖型ポリエンの $\pi$ 分子軌道をヒュッケル法により求めると、クーロン積分を $\alpha$ 、共鳴積分を $\beta$ 、原子 $r$ 上の原子軌道を $\chi_r$ として、 $j$ 番目 ( $j=1,2,\dots,n$ )の分子軌道 $\varphi_j$  および軌道エネルギー $\varepsilon_j$ に対する以下の表現が得られる。

$$\varphi_j = \sum_{r=1}^n N \left( \sin \frac{rj\pi}{n+1} \right) \chi_r$$

$$\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{j\pi}{n+1}$$

問1 規格化定数 $N$ を求めよ。

問2 ポリエン系分子の基底状態から第一励起状態への吸収スペクトルは、系の長さが長くなるにつれて、長波長側にシフトすることが知られている。このことをヒュッケル法の結果を用いて説明せよ。