

## [量子化学Ⅱ] (全1題)

## [問題1]

系の正確なハミルトニアン  $H$  が、ゼロ次近似ハミルトニアン  $H_0$  と摂動ハミルトニアン  $H'$  の和  $H_0+H'$  で表されるとする。ここで  $H_0$  の規格化された固有関数  $\varphi_i$  は  $H_0$  に対してエネルギー固有値  $E_i$  を持ち、各エネルギー固有値は縮退していないものとする。適宜  $H_{mn} = \int \varphi_m^* H \varphi_n d\tau$  及び  $H'_{mn} = \int \varphi_m^* H' \varphi_n d\tau$  といった記法を用い、以下の問に答えよ。また問C、問D及び問Fは小数点第一位まで解答せよ。

問A 変分原理によれば、関数  $\Psi$  について  $\mathcal{E} = \int \Psi^* H \Psi d\tau / \int \Psi^* \Psi d\tau$  が停留値を持つとき、 $\Psi$  はシュレディンガー方程式  $H\Psi = \mathcal{E}\Psi$  の正確な解と等価である。 $\Psi$  を有限個の  $\varphi_i$  の線形結合  $\Psi = \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i$  で近似したとき  $\mathcal{E} = \int \Psi^* H \Psi d\tau / \int \Psi^* \Psi d\tau$  に変分法を適用して  $c_i$  が満たすべき連立方程式を示せ。

問B 問Aで求めた連立方程式から得られる永年方程式を二準位系について解いてエネルギーの表式を求めよ。

問C 二酸化炭素分子( $\text{CO}_2$ )の対称伸縮振動( $\nu_1$ )の第一振動励起状態 $|v_1=1\rangle$ と変角振動( $\nu_2$ )の第二振動励起状態 $|v_2=2\rangle$ について考える。ゼロ次近似ハミルトニアン  $H_0$  について求めたエネルギーを波数単位( $\text{cm}^{-1}$ )で表すと、振動基底状態 $|v=0\rangle$  を  $0 \text{ cm}^{-1}$  として、 $|v_1=1\rangle$  が  $1345.3 \text{ cm}^{-1}$ 、 $|v_2=2\rangle$  が  $1328.5 \text{ cm}^{-1}$  であった。しかしながら $|v=0\rangle$ からのラマン散乱を観測して得られたエネルギー値は  $1388.3 \text{ cm}^{-1}$  と  $1285.5 \text{ cm}^{-1}$  であった。問Bで求めた式から、ゼロ次固有状態 $|v_1=1\rangle$ と $|v_2=2\rangle$ の間の相互作用エネルギー $H'_{12}(>0)$ を求めよ。ここで $|v_1=1\rangle$ を $\varphi_1$ 、 $|v_2=2\rangle$ を $\varphi_2$ 、また $H'_{11}=H'_{22}=0 \text{ cm}^{-1}$ とする。

問D 状態 $|i\rangle$ から状態 $|j\rangle$ へのラマン散乱強度は、 $\alpha$  をラマン散乱遷移の演算子とすれば $|\langle j|\alpha|i\rangle|^2$  と表される。いま $|v=0\rangle$ からのラマン散乱強度はゼロ次固有状態 $|v_1=1\rangle$ と $|v_2=2\rangle$ について

$$|\langle v_1=1|\alpha|v=0\rangle|^2 \neq 0$$

$$|\langle v_2=2|\alpha|v=0\rangle|^2 = 0$$

であるとする。問Aの連立方程式の解を用いて、 $1388.3 \text{ cm}^{-1}$  のラマン散乱強度に対する  $1285.5 \text{ cm}^{-1}$  のラマン散乱強度の比  $I_{1285}/I_{1388}$  を求めよ。

(量子化学Ⅱ・2枚中の2枚目)

- 問E この二準位系に摂動論を適用する。 $\lambda$ を摂動パラメータとして $H = H_0 + \lambda H'$ 、 $\Psi_i = \varphi_i + \lambda c_{ij} \varphi_j$  ( $i, j = 1, 2$ )として $H \Psi_i = \mathcal{E}_i \Psi_i$ の固有値 $\mathcal{E}_i$ について二次の摂動エネルギーまでの表式を求めよ。
- 問F 問Eで求めた摂動論の式と問Cで求めた相互作用エネルギー $H'_{12}$ とを用いて、 $H = H_0 + H'$ のもとでの二酸化炭素分子の $|v_1=1\rangle$ と $|v_2=2\rangle$ の二つの準位間のエネルギー差を計算せよ。問Cと同様に $H'_{11} = H'_{22} = 0 \text{ cm}^{-1}$ とする。摂動論で求めた結果が問Cの設問中の実測値のエネルギー差と異なる理由を、できるだけ具体的に説明せよ。