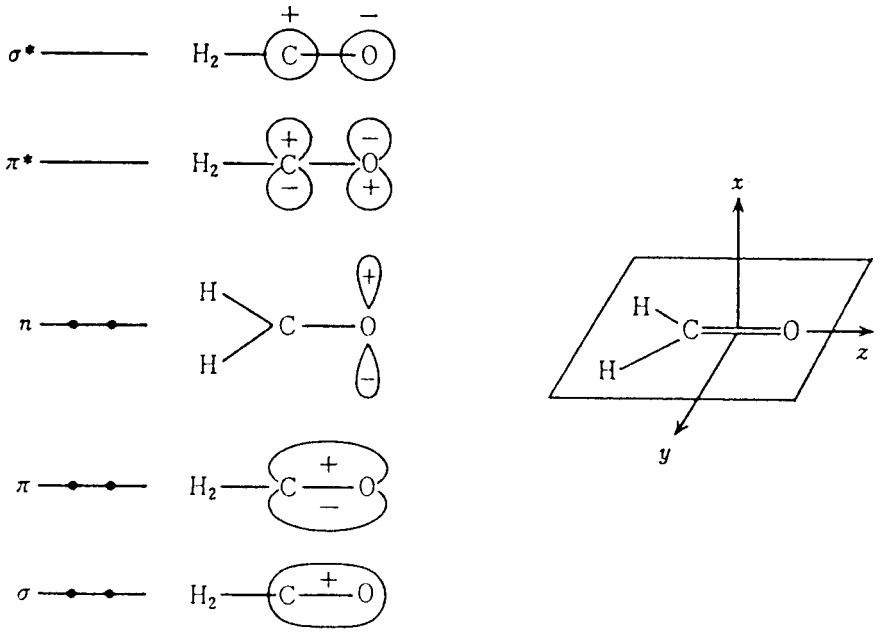
[量子化学 II]　（全 1 題）

[問題 1]

ホルムアルデヒド分子は C_{2v} の点群に属すると仮定して、その励起状態と分光学的性質について考える。分子軌道として下の図に示すように、炭素と酸素原子の価電子の原子軌道から構成される $\sigma, \pi, n, \pi^*, \sigma^*$の軌道を考える。励起状態は σ, π および n の軌道にある電子の一電子励起で得られる $n\pi^*, \pi\pi^*$ などの状態で与えられる。いま、励起状態を、励起に関わる二つの軌道を一つづつ電子が占める二電子系として近似的に取り扱う。 下記の図および指標表を参考にして問に答えよ。



C_{2v}対称性の指標表

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	−1	−1	R_z
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x

問 A. 通常、励起状態の電子状態を取り扱うには、系の波動関数を Born - Oppenheimer 近似を用いて書き表わす。Born -Oppenheimer 近似とはどのような近似かを説明せよ。

問 B. ホルムアルデヒドの 1 電子励起状態を全て列挙し、それらが分子の点群のどの既約表現に属するかを答えよ。

問 C. 光による基底状態から励起状態への電子遷移のうちで、どの遷移が許容で、どの遷移が禁制であるか答えよ。また、許容な遷移についてはどのような偏光の光に対して許容であるかも示せ。

問 D. 励起状態には電子スピンの多重度に関して、一重項状態と三重項状態がある。i および j の分子軌道、ϕ_i およびϕ_j 、に一つずつ電子が入った励起状態に対して、一重項および三重項状態の電子の波動関数を与えよ。

問 E. 二つの電子間のクーロン相互作用 (e^2/r_{12}) のために一重項状態と三重項状態のエネルギーは分裂する。この分裂の大きさを与えよ。

問 F. 三重項状態においては、二つの電子間に磁気的相互作用が存在する。この相互作用を与えるハミルトニアン H_gは次式で与えられる。

$$H_g = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2)$$

ここで、S_x, S_y, S_zは二電子系の全スピンに対する演算子で、各々の電子のスピン演算子を $\mathbf{S}_1$および $\mathbf{S}_2$とすれば、$\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$である。一つの電子に対するスピン演算子の行列は次式で与えられる。

$$S_x = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad S_y = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \qquad S_z = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

a) 問 D で与えた三重項の三つのスピン状態に対して、S_x, S_y, S_zの行列を与えよ。

b) 三重項状態の三つのスピン状態は H_gによりどのように分裂するか。