

2021 年度 構造化学 試験問題 担当講師 中田真秀

注意: ノート、教科書など持ち込み不可、導出過程、それに関して知っていることなどは、加対象となるので必ず残すこと。評価は全体を正規化し、調整することがある。

1. ハミルトニアンを原子単位で(10 点=5 点, 5 点)

1-1. ヘリウム原子について原子単位系を用いハミルトニアンを書き下せ。ただし、原子核は停止しているし、原子核の運動量演算子を省くこと。

1-2. ヘリウム原子の図を書き、1-1.のハミルトニアンの各項を説明せよ。

2. 箱の中の粒子(25点=3 点, 3 点, 7 点, 7 点, 5 点)

長さが L である1次元の箱の中に質量 m の粒子が閉じ込められていとし、箱の中でポテンシャルは0、箱の外ではポテンシャルが ∞ の場合を考える。

2-1. シュレーディンガー方程式をたてよ。

2-2. 固有値、固有関数をすべて求めよ。固有関数は規格化せよ。境界値条件は $\psi(0) = \psi(L) = 0$ とせよ。

2-3. 量子力学では波動関数は $\int_0^L \psi^*(x)\psi(x) dx < \infty$ となる必要がある。では

$\psi(0) = \psi(L) = 0$ という条件はどこから来るのだろうか。条件がないと仮定しよう。運動量演算子 $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$ について、 $\psi_p(x) = \hat{p}\psi(x)$ と運動量演算子を作用さ

せる。このとき $\int_0^L \psi_p(x)^* \psi_p(x) dx = \infty$ となる例を一つあげよ。

2-4. $\int_0^L \psi^*(x)\psi(x) dx < \infty$ を満たす関数空間から、2-3. のような関数を取り除いたとする。そして $\xi_\alpha(x) = Ae^{\alpha x}$ という波動関数を考える。 α は任意の複素数、 A は規格化定数である。このとき、運動量演算子の固有値を求め、この空間は物理的にあり得ないことを説明せよ。

2-5. $\int_0^L \psi^*(x)\psi(x) dx < \infty$ と $\psi(0) = \psi(L)$ を満たすような関数空間を使うとこの系で運動量演算子のエルミート性(正しくは自己共役性)が成り立つことを示せ。

(註: ある関数空間のもとで、エルミート性が成り立つこと演算子のことを自己共役演算子と呼ぶ。つまり、量子力学では、絶対自乗可積分な関数の空間での演算子のエルミート性だけではなく、物理的な要請から関数空間に制限が付くときは、その空間内での自己共役演算子を考える必要がある。今回はさらにハミルトニアンについても自己共役になるような関数空間を設定する必要がある)

3. 変分法(35 点=9点, 8 点, 8 点, 8 点, 2点)

以下の公式を必要に応じて使うこと。

$$\nabla^2 f(r) = r^{-2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) f(r), \quad \int_0^\infty dr r^2 e^{-2r} = \frac{1}{4}$$

$$\int_0^\infty dr r^{2m} e^{-\alpha r^2} = \frac{(2m)! \pi^{1/2}}{2^{2m+1} m! \alpha^{m+1/2}}$$

$$\int_0^\infty dr r^{2m+1} e^{-\alpha r^2} = \frac{m!}{2\alpha^{m+1}}$$

- 3-1. 変分法について説明せよ。
- 3-2. 原子単位で水素原子の基底状態の規格化された波動関数は $\psi_{1s}(r) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} 2e^{-r}$ である。これを試行波動関数としたときの全エネルギーは -0.5 であることを確認せよ。
- 3-3. 規格化していない $\psi(r, \alpha)_{approx} = e^{-\alpha r^2}$ を試行波動関数として用いる。このとき、
- 3-3a. 核-電子引力項について α を使った式で表わせ。導出過程は残すこと。
- 3-3b. 試行波動関数を規格化する式について α を使った式で表わせ。導出過程は残すこと。
- 3-3c. 運動量項は、 $\frac{3\sqrt{2}}{8}\pi\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$ である。全エネルギーを α を使った式で書き表し、最小値を求め、これと -0.5 を比較せよ。導出過程は残すこと。

4. 分子軌道法 (30 点=5 点, 5 点, 5 点, 5 点, 5 点, 5 点)
以下必要に応じて表 1 を参照せよ

- 4-1. 極座標系 r, θ で $r = Y(\theta)$ という関数について $Y(\theta) = 1$ のとき、デカルト座標系 (x, y) に説明とともにプロットせよ。
- 4-2. 極座標系 r, θ で $r = Y(\theta)$ という関数について $Y(\theta) = \cos(\theta)$ のとき、デカルト座標系 (x, y) に説明とともにプロットせよ。
- 4-3. 1s, 2s, 2px, 2py, 2pz 軌道について、2 つの原子軌道の重ね合わせが分子軌道として存在する場合、しない場合などの分類を説明とともに行え。
- 4-4. O₂ の電子構造をエネルギーダイアグラムとともに議論せよ。
- 4-5. NO の電子構造をエネルギーダイアグラムとともに議論せよ。
- 4-6. CH の電子構造をエネルギーダイアグラムとともに議論せよ。

表 1: 原子の軌道エネルギー (原子単位) 藤永茂 分子軌道法 p.194

Z	原子	1s	2s	2p
1	H	-0.5	-	-
2	He	-0.9180	-	-
3	Li	-2.4777	-0.1963	-
4	Be	-4.7327	-0.3093	-
5	B	-7.6953	-0.4947	-0.3099
6	C	-11.326	-0.7056	-0.4334
7	N	-15.629	-0.9453	-0.5676
8	O	-20.669	-1.2443	-0.6319
9	F	-26.383	-1.5725	-0.7300
10	Ne	-32.772	-1.9304	-0.8504

5. 感想 (0 点; 加対象外)

以上