[量子化学Ⅰ]（全 1 題）

[問題 1]　以下の文章を読み、空欄にあてはまる適切な式、ことば、数字を答えよ。必要があれば次の値を用いよ。プランク定数 $h = 6.6\times10^{-34}$ Js、光速 $c = 3.0\times10^{8}$ ms^{-1}、電子の質量 $m = 9.1\times10^{-31}$ kg、電子の電荷 $e = 1.6\times10^{-19}$ C、円周率 $\pi = 3.14$。

問 A　半径 a の円周上を自由に動いている電子を考える。この系は、2 次元の極座標表示 $x = r\cos\varphi$, $y = r\sin\varphi$ において、動径 r を r = a（一定）とした場合に相当し、電子の運動はφのみの 1 次元で記述できる。電子の質量、エネルギー、波動関数をそれぞれ、m, E, ψ(φ)、また、プランク定数を 2πで割った値を　ħ とすると、電子の運動を表す Schrödinger 方程式は [1] である。電子の波動関数はこの方程式を具体的に解くことによって次のように与えられる。

$$\psi(\varphi) = (2\pi)^{-1/2} \exp(ik\varphi)$$

波動関数は [2] であるという要請から、k の取り得る値は [3] に制限される。これにより、電子のエネルギー準位は [4] となり、とびとびの値しかとることができない。

問 B　ベンゼンのπ電子を、半径 a = 0.14 nm の円周上を動く自由電子と考える。π電子の数は [5] 個である。π電子のつまっている軌道のうち最もエネルギーの高い軌道（最高被占軌道）は k = [6] であり、[7] 重に縮退している。一方、電子のつまっていない軌道のうちエネルギーの最も低い軌道（最低空軌道）は k = [8] であり、[9] 重に縮退している。この分子では最高被占軌道と最低空軌道のエネルギー差は [10] 電子ボルトとなり、この準位間の遷移を引き起こす電磁波の波長は [11] nm と見積もることができる。

問C　ベンゼン環の1、4位に窒素原子をもつピラジン分子を考える。π電子の数は［12］個である。π電子を自由電子モデルで記述し、φ = π/2、3π/2 の位置に以下のようなポテンシャル V(φ) が加わった系として近似的に取り扱う。

$$V(\varphi) = -\pi\varepsilon \{ \delta(\varphi-\pi/2) + \delta(\varphi-3\pi/2) \}, \qquad (\varepsilon > 0).$$

ここで、関数 δ(φ-c)，(c は積分範囲中に含まれる定数) は、次の性質をもつ。

$$\text{任意の関数 } f(\varphi) \text{ に対し、} \quad \int_a^b f(\varphi)\delta(\varphi-c)d\varphi = f(c), \qquad (a \leqq c \leqq b).$$

このポテンシャルにより、ベンゼンの場合に縮退していたエネルギー準位が分裂する。いま、縮退した準位だけを考えて永年方程式［13］を作り、エネルギー準位を計算すると、ピラジンの最高被占軌道と最低空軌道のエネルギーはそれぞれ、［14］、［15］となる。また、それらの準位に対応する波動関数は［16］、［17］である。

ピラジン分子に x、または、y 軸方向に電場の振幅をもつ電磁波が加わったとすると、吸収による遷移の強度は遷移モーメント、

$$\langle\mu_i\rangle_{mn} = \int_0^{2\pi} \psi_m^*(\varphi)\mu_i\psi_n(\varphi)d\varphi, \qquad (\text{但し、} \mu_i = ex, \text{または、} ey)$$

の2乗に比例する。今の場合、ピラジン分子の半径はベンゼンの場合と同じだとすると、x 軸、y 軸方向の遷移モーメントの値はそれぞれ、［18］、［19］となる。