

基礎物理化学 A 期末試験問題 (2012年度)

1. 一次元の箱の中の粒子の問題 ($0 < x < L$ で $V(x) = 0$, $x \leq 0$, $x \geq L$ で $V(x)$ は $+\infty$ に発散) を量子力学的に考察する。量子数を n とし、最低エネルギー状態 ($n = 1$) および第一励起状態 ($n = 2$) について、粒子が $3L/8 \leq x \leq 5L/8$ の範囲に見出される確率を P_1, P_2 とする。
 - (a) P_1, P_2 を求めよ。途中の計算を明示すること。また、 $1/\pi \simeq 0.32$, $\sqrt{2} \simeq 1.4$ として、これらを小数点以下 2 桁まで概算せよ。
 - (b) P_1 と P_2 の大小と、波動関数の構造 (概形) との関係について簡潔に議論せよ。必要ならば図を用いてよい。
2. 二原子分子の分子軌道 $\varphi(\mathbf{r})$ を二つの原子軌道関数 $\phi_A(\mathbf{r}), \phi_B(\mathbf{r})$ および変分パラメータ c_A, c_B を用いて $\varphi(\mathbf{r}) = c_A\phi_A(\mathbf{r}) + c_B\phi_B(\mathbf{r})$ と表す。 $\phi_A(\mathbf{r}), \phi_B(\mathbf{r})$ は実数値関数であり、規格化されているとする。
 - (a) $\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle$ を $c_A, c_B, H_{AA}, H_{BB}, H_{AB}$ を用いて表せ。ただし、 $H_{AB} = \langle \phi_A | \hat{H} | \phi_B \rangle$ などとする。また、 $H_{AB} = H_{BA}$ としよ。
 - (b) $\langle \varphi | \varphi \rangle$ を c_A, c_B, S_{AB} を用いて表せ。ただし、 $S_{AB} = \langle \phi_A | \phi_B \rangle$ とする。
 - (c) 分子軌道エネルギーの期待値を E とし、その変分条件から導かれる連立方程式を求め、行列の形で表せ。
 - (d) $c_A \neq 0$ かつ $c_B \neq 0$ の解が存在するための条件を書け。
 - (e) 二つの分子軌道エネルギー解は H_{AA} と H_{BB} の外側にあることを示し、その意味について述べよ。
3. アリル陽イオン ($C_3H_5^+$) の π 分子軌道を Hückel 法によって計算し、その概形と軌道エネルギー図を描け。使用する変数やパラメータの定義を与え、途中の計算を明示すること。

以上。