レポート課題の解答例

第1問 (A-1)[周回軌道上の波動関数] 半径Rの円周上を周回する電子の波動関数は、

$$\phi_m(\psi) = A\exp^{im\psi}$$

で表される。規格化定数Aを求め、m=1..4に対応する電子エネルギー準位を求めよ。

(類題: 平成8年度問題8、平成14年度問題6)

波動関数の規格化条件は以下のような式となる。

$$\int \phi_m^*(\psi)\phi_m(\psi)\mathrm{d}\psi = 1$$

ただしϕ^*はϕの複素共役で、ψの積分範囲はこの問題の場合円周角である。これを計算すると、[1]

$$\int_0^{2\pi} A^2 = 1$$

つまり、$A = 1/\sqrt{2\pi}$ が得られる。
電子は円周方向にしか動けないので、1次元のハミルトン関数が適用できる:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\partial^2}{R^2\partial\psi^2}\end{aligned}$$

ただし電子質量をMとした。
これを使ってハミルトン関数の期待値を求めると、

$$\begin{aligned}E_m &= \int_0^{2\pi}\phi_m^*(\psi)\hat{H}\phi_m(\psi)\mathrm{d}\psi \\ &= \frac{m^2\hbar^2}{2MR^2}\end{aligned}$$

と求めることができる。なお、回転運動の量子数はm=0からはじまることに注意。

[1] 複素数の指数の計算が不安なら、$e^{ix} = \cos x + i\sin x$ としてから計算するとよい。

(A-2)シクロブタジエンのπ軌道にこのモデルをあてはめる。π電子は4つのCを通る円軌道上を周回するものとする。この時、基底状態からの最低電子励起エネルギーに対応する光吸収の波長を求めなさい。ただし、シクロブタジエンのC-C間距離は150 pmとする。 (類題: 平成14年度問題6、平成9年度問題8、平成18年度問題6)

m=0の準位は1つ、m=±1の準位は縮重している。π軌道の電子4つは2つが最低準位m=0に入り、残り2つはHund則により2つの縮重した軌道に1つずつ入る。もう一つ上の準位はずっと離れている(この計算の場合、準位の間隔は上に行くほど広くなる)ので、最低電子励起エネルギーは最低準位m=0にある電子をm=1準位に励起するエネルギーに相当する。m=0とm=1の準位の間隔は

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2MR^2}$$

であり、これから励起光の波長λは、λ=hc/ΔEで求められる。C-C間距離が150pmなので、周回軌道の半径はおおよそ106pm、これをRに代入するとλ=366nmが得られる。

(A-3)[分子軌道] Huckel近似を用いて、同じシクロブタジエン分子の永年方程式とその解を求め、π軌道の軌道エネルギーを第4番目の軌道まで計算しなさい。ただし、クーロン積分α、共鳴積分β、4つのC原子のp軌道の波動関数χ_1〜χ_4を用い、導出過程を示しなさい。エネルギー準位図を描き、基底状態での電子配置を推定しなさい。 (類題: 平成16年度基礎物理化学ほか多数)

オーソドックスなHuckel法の問題。シクロブタジエンのπ軌道の波動関数φが、4つの4原子のp_z軌道の波動関数χ_1〜χ_4の線形結合で近似できると考える。

$$\phi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + c_3\chi_3 + c_4\chi_4$$

ハミルトン関数の期待値$E[\phi] = \int \phi^* \hat{H} \phi \mathrm{d}v / \int \phi^* \phi \mathrm{d}v$が最小になるように、未定係数$c_1$〜$c_4$を決める。Eをcで微分し極小になるなら$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0$(i=1..4)という4つの連立方程式が成りたつ。書き下すと、

$$(H_{11} - \epsilon S_{11})c_1 + (H_{12} - \epsilon S_{12})c_2 + (H_{13} - \epsilon S_{13})c_3 + (H_{14} - \epsilon S_{14})c_4 = 0,$$
$$(H_{21} - \epsilon S_{21})c_1 + (H_{22} - \epsilon S_{22})c_2 + (H_{23} - \epsilon S_{23})c_3 + (H_{24} - \epsilon S_{24})c_4 = 0,$$
$$(H_{31} - \epsilon S_{31})c_1 + (H_{32} - \epsilon S_{32})c_2 + (H_{33} - \epsilon S_{33})c_3 + (H_{34} - \epsilon S_{34})c_4 = 0,$$
$$(H_{41} - \epsilon S_{41})c_1 + (H_{42} - \epsilon S_{42})c_2 + (H_{43} - \epsilon S_{43})c_3 + (H_{44} - \epsilon S_{44})c_4 = 0,$$

ただし、

$$
\begin{aligned}
H_{ij} &= \int \chi_i^* \hat{h} \chi_j dr, \\
S_{ij} &= \int \chi_i^* \chi_j dr
\end{aligned}
$$

題意より、$H_{ii}=\alpha$、$H_{ij}=\beta$ (i≠jでiとjが結合している場合)とし、単純Huckel近似により$S_{ij}=1$ (i=j)、=0 (i≠j)とする。
これらの連立方程式が意味のある解を持つためには、次の永年方程式が成りたたなければならない。

$$
\begin{vmatrix}
H_{11}-\epsilon S_{11} & H_{12}-\epsilon S_{12} & H_{13}-\epsilon S_{13} & H_{14}-\epsilon S_{14} \\
H_{21}-\epsilon S_{21} & H_{22}-\epsilon S_{22} & H_{23}-\epsilon S_{23} & H_{24}-\epsilon S_{24} \\
H_{31}-\epsilon S_{31} & H_{32}-\epsilon S_{32} & H_{33}-\epsilon S_{33} & H_{34}-\epsilon S_{34} \\
H_{41}-\epsilon S_{41} & H_{42}-\epsilon S_{42} & H_{43}-\epsilon S_{43} & H_{44}-\epsilon S_{44}
\end{vmatrix} = 0,
$$

永年方程式はαとβを使うと次のように簡単に書ける。

$$
\begin{vmatrix}
\alpha-\epsilon & \beta & 0 & \beta \\
\beta & \alpha-\epsilon & \beta & 0 \\
0 & \beta & \alpha-\epsilon & \beta \\
\beta & 0 & \beta & \alpha-\epsilon
\end{vmatrix} = 0
$$

これを解くと、$\epsilon_1 = \alpha + 2\beta,\ \epsilon_2 = \epsilon_3 = \alpha,\ \epsilon_4 = \alpha - 2\beta,$ の4つの解(エネルギー準位)がえられる。4つのπ電子は、1番の軌道に2つ、2、3番の縮退した軌道にそれぞれ1つずつ入る。