

[物理化学基礎]

以下の問(1), (2)に答えよ. 本問において, 必要であれば光速 c , Planck 定数 $h, \hbar (= h/2\pi)$ を用いよ. i は虚数単位である.

- (1) 図1に示した xy 平面内にある原点 O との距離 r を一定に保った円軌道上を運動する質量 m の粒子を考える. x 軸に対する円軌道上の粒子の方位角を θ とする. 粒子の定常状態の Schrödinger 方程式は, (式1) で示した Hamiltonian \hat{H} を用いて (式2) で与えられる.

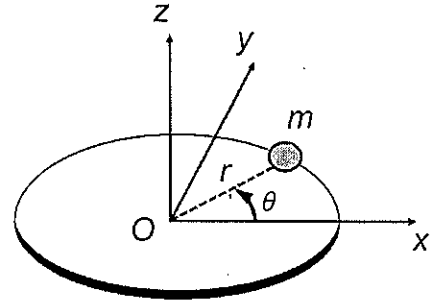


図1. 半径 r の円軌道上を運動する質量 m の粒子

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d^2}{d\theta^2} \quad (\text{式1})$$

$$\hat{H}\Psi(\theta) = E\Psi(\theta) \quad (\text{式2})$$

ここで, $\Psi(\theta)$ は波動関数, E はエネルギーである. 以下の問(a)~(d)に答えよ.

- (a) 波動関数が $\Psi(\theta) = Ne^{im_l\theta}$ の形を持つとき, エネルギー E が $E = \hbar^2 m_l^2 / 2mr^2$ となることを示せ. ここで, m_l は任意の実数, N は規格化因子である.
- (b) 波動関数 $\Psi(\theta)$ は, 一価関数であることから, ある境界条件を満たす. この境界条件を示せ. また, 境界条件によって量子化された m_l のとりうる値が $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ となることを示せ.
- (c) この質点の角運動量は z 軸方向を向き, z 軸周りの角運動量 l_z は (式3) で与えられる.

$$l_z = xp_y - yp_x \quad (\text{式3})$$

ここで, p_x, p_y はそれぞれ x, y 軸に平行な直線運動量の成分である. 直交座標 (x, y) から極座標 (r, θ) への変換における座標微分演算子は (式4), (式5) で与えられる.

$$\frac{\partial}{\partial x} = \cos\theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (\text{式4})$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin\theta \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (\text{式5})$$

このとき, l_z の微分演算子を, 極座標を用いて表せ. また, m_l を量子数とした波動関数 $\Psi_{m_l}(\theta)$ に対する角運動量演算子 \hat{l}_z の固有値を求めよ.

- (d) \hat{H} と \hat{l}_z が可換であることを示せ.

(2) π 電子の数が $4M + 2$ 個の芳香族分子 (M は正の整数) において, π 結合のみを考慮した場合の分子軌道のエネルギー構造は, 問(1) で考えた半径 r の円軌道上を運動する自由電子モデルを用いて定性的に考えることができる. 以下の問(e)~(g)に答えよ.

- (e) ベンゼンの6つの π 電子からなる分子軌道について, 全ての占有軌道と LUMO の軌道エネルギーを, 電子運動の半径 r_b , 電子質量 m_e を用いて表せ. また, それらのエネルギー準位を図示せよ. それぞれのエネルギー準位に対応する m_l の値を示せ. さらに, HOMO と LUMO がどのエネルギー準位に対応するか示せ.
- (f) ベンゼンの HOMO と LUMO の間の光学遷移波長を r_b , m_e を用いて表せ. 求め方も示せ.
- (g) ベンゼンの電子運動の半径 $r_b = 140$ pm とすると, HOMO と LUMO の間の光学遷移波長は, 210 nm と見積もられる. 一方, 図2に示した π 電子共役系のポルフィリンにおいて, HOMO と LUMO の間の光学遷移は Soret バンドとして知られている. ポルフィリンの 18 電子が π 分子軌道に寄与し, 電子運動の半径 $r_p = 350$ pm と仮定した場合, Soret バンドの波長を有効数字2桁で求めよ. 求め方も示せ.

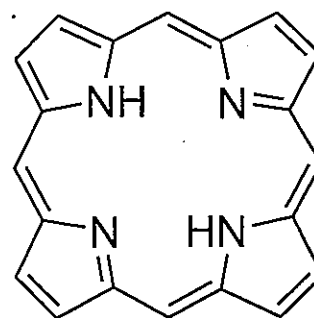


図2. ポルフィリンの分子構造

Answer the following problems (1) and (2). You may use the speed of light c , the Planck constant h , and the reduced Planck constant $\hbar (= h/2\pi)$. i denotes the imaginary unit.

- (1) Consider the orbital motion of a particle with mass m around O as illustrated in Fig. 1. The orbital radius and azimuthal angle with respect to the x axis are given by r and θ , respectively. The Hamiltonian and the Schrödinger equation in steady state are given, respectively, by

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d^2}{d\theta^2} \quad (\text{eq 1})$$

$$\hat{H}\Psi(\theta) = E\Psi(\theta), \quad (\text{eq 2})$$

where $\Psi(\theta)$ is the wave function and E is the energy. Answer the problems (a) through (d).

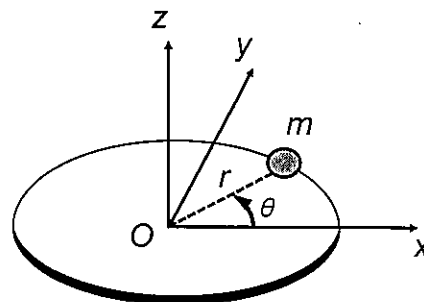


Figure 1. A particle with the mass m moving along the orbit with the radius r

- (a) Show that the energy E is given by $E = \hbar^2 m_l^2 / 2mr^2$ if the wave function is $\Psi(\theta) = Ne^{im_l\theta}$: m_l and N denote a dimensionless parameter and a normalization factor, respectively.
- (b) The wave function $\Psi(\theta)$ is a single-valued function and satisfies a certain boundary condition. Find the boundary condition. Also show that the values of m_l are $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ by the quantization using the boundary condition.
- (c) The orbital angular momentum operator along the z axis is given by

$$l_z = xp_y - yp_x, \quad (\text{eq 3})$$

where p_x and p_y denote linear momenta along the x and y axes, respectively. The transformation of the differential operator from the Cartesian coordinates (x, y) to the polar coordinates (r, θ) is given by

$$\frac{\partial}{\partial x} = \cos\theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (\text{eq 4})$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin\theta \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos\theta \frac{\partial}{\partial \theta}. \quad (\text{eq 5})$$

Find the differential operator expression of l_z in polar coordinates. Also find the eigenvalue when you operate the angular momentum operator \hat{l}_z on $\Psi_{m_l}(\theta)$, where the m_l denotes the quantum number of the wave function.

- (d) Show that \hat{H} commutes with \hat{l}_z .

(2) The energy of the π molecular orbitals of aromatic molecules with $4M + 2$ electrons (M is the positive integer) can be qualitatively described in terms of the motion of a particle in an orbit. Answer the problems (e) through (g).

(e) Find the energies of all the occupied orbitals and LUMO of benzene using the orbital radius of the electron motion in benzene, r_b , and the mass of electron, m_e . Draw schematic energy diagram and the corresponding quantum numbers m_l of those orbitals. Also, indicate which energy level corresponds to HOMO and LUMO.

(f) Find the transition wavelength between HOMO and LUMO of benzene by using r_b and m_e .

(g) The wavelength of the optical transition from HOMO to LUMO of benzene is calculated to be 210 nm if we assume $r_b = 140$ pm. As shown in Fig. 2, porphyrin can be considered to be an electron conjugated system, and the optical transition from HOMO to LUMO is known as the Soret band. If we assume that 18 electrons contribute to the π molecular orbitals of porphyrin, and the orbital radius r_p is $r_p = 350$ pm, find the wavelength of the Soret band to two significant figures.

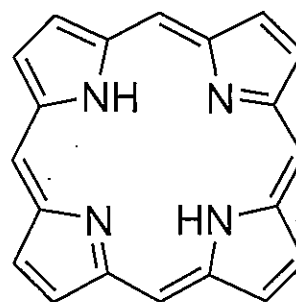


Figure 2. The molecular structure of porphyrin