化学数学　試験　(全5題)

問題1

次の分子の属する点群の記号を記せ。

(1)ピリジン

(2)ナフタレン

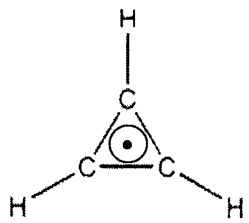
(3)1－クロロナフタレン

(4)クロロホルム

(5)N_2O

問題2

図に示すような平面状のシクロプロピルラジカル分子のπ電子系について考察する。



(1)この分子が仮に C_{3v} の点群に属するとする。いま炭素原子の分子面に垂直な p 軌道を表す規格化された波動関数をそれぞれ P_1, P_2, P_3 とする。これらの p 軌道を基底と考え、すべての対象操作についてこの基底が張る表現の指標を求めよ。

(2)この基底関数が張る対象種が A_1+E となることを示せ。

(3)基底関数の P_1, P_2, P_3 の適切な線形結合を作ることにより、A_1 および E に属する規格化された基底関数を作成せよ。

(4)(3)で求めた基底関数は D_{3h} の指標表のどの既約表現に属するか答えよ。

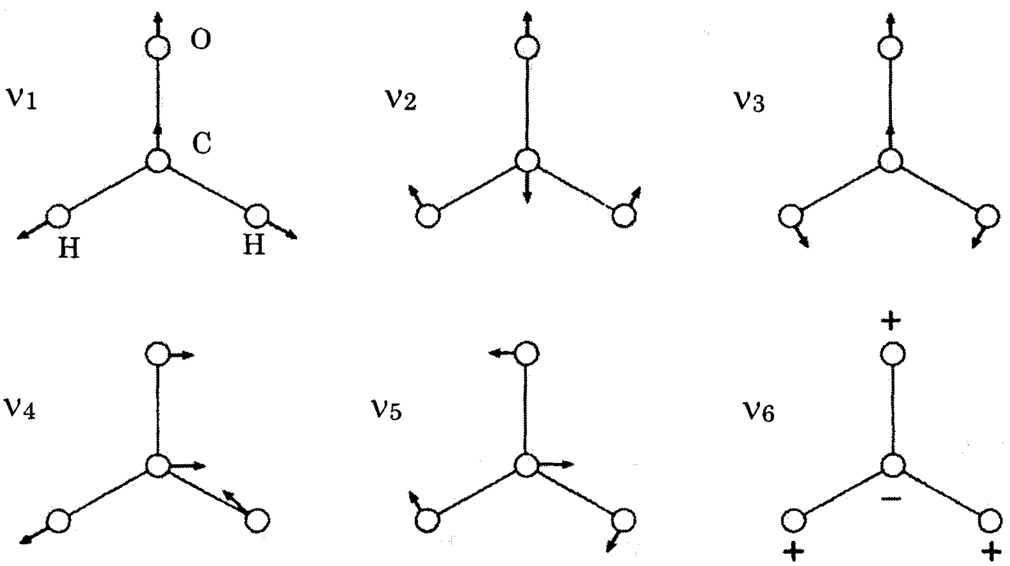
(5)(3)で求めた基底関数を利用して Hückel 近似によりシクロプロピルラジカルのπ電子系のエネルギー準位を α および β を用いて表せ。ただし、クーロン積分 α、共鳴積分 β を相互作用ハミルトニアン H をもちいて通常のように次式で定義する。

$\alpha = \int P_i H P_i d\tau$ 、 $\beta = \int P_i H P_j d\tau$ （ただし、i と j は隣り合った分子）。

問題3

図はホルムアルデヒドの基準振動を模式的に表したものである。ホルムアルデヒド

は C_{2v} に属する。以下の問いに答えよ。



(1) 指標表を用いて、おのおのの振動モードの属する規約表現を求めよ。ただし、分子の属する平面を$\sigma_v{}'$とする。

(2) 基準振動のうち、どれが赤外活性であり，どれがラマン活性な振動であるか答えよ。

問題 4　一次元空間上での拡散の問題を考える。時刻 t における座標 x の濃度を $c(x,t)$ であらわすとき、次の拡散方程式が成り立つ。

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial^2 x} \qquad ①$$

D は拡散係数である。また、時刻 0 では原点にすべての粒子が存在すると仮定する。すなわち

$$c(x,0) = c_0\delta(x)$$

ただし、c_0 は定数である。ここで、$c(x,t)$ の座標軸 x に関するフーリエ変換、ならびに逆フーリエ変換を次式で定義する。

$$\tilde{c}(k,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-ikx)c(x,t)dx$$

$$c(x,t)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\exp(ikx)\tilde{c}(k,t)dk$$

このとき、以下の問いに答えよ。

(1) ①の微分方程式を $\tilde{c}(k,t)$ に関する微分方程式に書き換えよ。

(2) (1)の結果を利用して任意の時刻 $t>0$ に対する $c(x,t)$ の表式を求めよ。 ただし、

$\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-\alpha x^2)dx=\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$ を用いてよい。

問題 5　　バネに取り付けられた質量 m の質点の一次元での運動を考える。質点が速度に比例する摩擦力をうける場合、時刻 t における質点の変位（平衡位置からのずれ）を $f(t)$ とすると次式が成り立つ。

$$m\frac{d^2f}{dt^2}=-kf(t)-R\frac{df}{dt}$$

ここで、k はバネ定数で、R は摩擦定数である。$\alpha=k/m$、$\beta=R/m$ としたとき、上式は

$$\frac{d^2f}{dt^2}+\beta\frac{df}{dt}+\alpha f(t)=0$$

とあらわされる。ただし、$f(0)=1$, $\left.\frac{df}{dt}\right|_{t=0}=0$ とする。このとき、ラプラス変換をもちいて $f(t)$ を求めよ。ただし、$\beta^2<4\alpha$ とし、最終結果は次式で定義した ω を用いて、β、ω、t で 整理せよ。

$$\omega^2=\alpha-\frac{\beta^2}{4}$$

必要があれば添付のラプラス変換に関する表を用いてよい。

指標表

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'	h=4	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	xz
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	h=6	
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	$(x, y);(R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy);(xz, yz)$

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
A_1'	1	1	1	1	1	1
A_2'	1	1	−1	1	1	−1
E	2	−1	0	2	−1	0
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1
E'	2	−1	0	−2	1	0

ラプラス変換対応表

$$F(s) = \mathcal{L}[f(x)] = \int_0^\infty \exp(-sx)f(x)dx$$

$f(x)$	$F(s)$
1	$1/s$
x	$1/s^2$
$\exp(ax)$	$1/(s-a)$
$\sin kx$	$k/(s^2+k^2)$
$\cos kx$	$s/(s^2+k^2)$
$\exp(ax)\sin kx$	$k/((s-a)^2+k^2)$
$\exp(ax)\cos kx$	$(s-a)/((s-a)^2+k^2)$