

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。

(a) フェナントレン

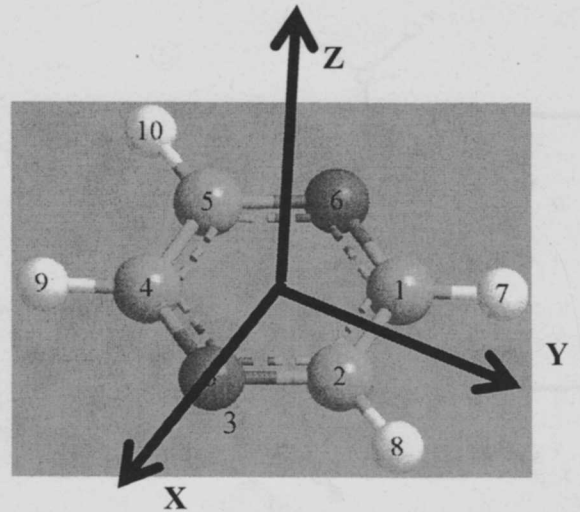
(b) ベンゼン

(c) N_2O

(d) メタン

(e) CO_2

問題2 図に示すようなピラジン分子($C_4N_2H_4$)の π 電子系について考察する。ピラジン分子は本来 D_{2h} 点群に属するが、仮にもう少し対称性の低い D_2 点群に属するものとする。右図のように座標軸をとり、分子に番号付けを行う。この時以下の設問に答えよ。



(1) ピラジンの π 結合を形成する4個のC原子(番号1, 2, 4, 5)と2個のN原子(番号3, 6)の P_z 軌道($P_1 \sim P_6$ とする)を基底と考える。この時、この基底の表現行列の指標をもとめよ。

(2) P_1 から P_6 を基底とする表現が、以下の既約表現に簡約されることを示せ。

$$A_1 + 2B_1 + 2B_2 + B_3$$

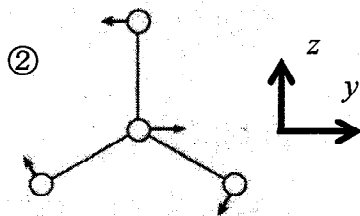
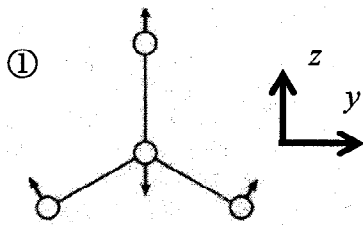
(3) (2)で求めた各々の既約表現に適合した基底関数を、 P_1 から P_6 までの適当な線形結合として規格化して求めよ。ただし、 P_1 から P_6 まではそれぞれ規格化されているものとする。

(4) (3)で得られた基底関数を用いて、Hückel近似によりピラジンの π 電子のエネルギー準位を求めよ。ただし、N原子を含む共鳴積分ならびにN原子上のクーロン積分をそれぞれ $\beta_{CN} = \beta$ 、 $\alpha_N = \alpha + \beta$ として計算せよ。ただし、 β は隣接するC原子間の共鳴積分、 α はC原子上のクーロン積分を表すものとする。

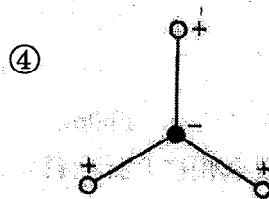
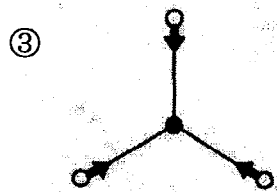
(5) (4)の結果を参考に D_{2h} の対称性のもとで π 電子系のみを考えたとき、ピラジンの基底状態から第一電子励起状態への遷移は光学的に許容かどうか答えよ。

問題3 図は様々な分子の基準振動を模式的に表したものである。(+, -は紙面に対して垂直な方向への運動を示す。)

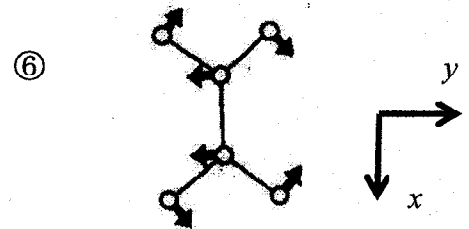
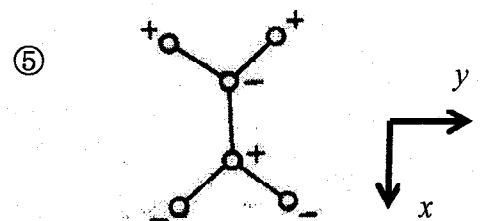
ホルムアルデヒド
(HCO_2)



三酸化イオウ
(SO_3)



エチレン
(C_2H_4)



- (1) 指標表を用いて、図に示す分子の振動モードが属する既約表現をそれぞれ求めよ。
- (2) 図に示した振動モードのうち赤外活性のものとラマン活性なものをそれぞれ番号で挙げよ。

問題4 次の関数のフーリエを求めよ

ただし、関数の $f(x)$ フーリエ変換 $F(k)$ は次式で定義されるものとする。

$$F(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ikx) f(x) dx$$

(1) $f(x) = \begin{cases} \exp(-\alpha x) & x \geq 0 \quad (\alpha > 0) \\ 0 & x < 0 \end{cases}$

(2) $f(x) = \exp(-\alpha x^2) \quad (\alpha > 0)$

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

問題5 関数 $f(x)$ のラプラス変換を $\mathcal{L}[f(x)]$ で表すことにする。すなわち

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

このとき以下の問いに答えよ。必要に応じてラプラス変換対応表を用いよ。

(1) ラプラス変換の定義式より、以下の等式をそれぞれ証明せよ。

$$-\frac{dF(s)}{ds} = \mathcal{L}[xf(x)]$$

$$F(s-a) = \mathcal{L}[e^{ax}f(x)]$$

(2) $F(s)$ が以下の式で与えられるとき、ラプラス変換（あるいは逆変換）を用いて $f(x)$ を求めよ。

$$F(s) = \ln\left(\frac{s+2}{s-3}\right)$$

(3) 次の積分方程式をラプラス変換（あるいは逆変換）を用いて $y(t)$ について解け。

$$y(t) = e^{-t} + 2 \int_0^t e^{-3\tau} y(t-\tau) d\tau$$

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

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$h=4$	
A_1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	-1	-1	z, R_z	xy
B_2	1	-1	1	-1	y, R_y	xz
B_3	1	-1	-1	1	x, R_x	yz

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	$h=8$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1		z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1		x

D_{3h}	E	σ_h	$2C_3$	$2S_3$	$3C_2'$	$3\sigma_v$	$h=12$	
A_1'	1	1	1	1	1	1		$z^2, x^2 + y^2$
A_2'	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
A_1''	1	-1	1	-1	1	-1		
A_2''	1	-1	1	-1	-1	1	z	
E'	2	2	-1	-1	0	0	(x, y)	$(xy, x^2 - y^2)$
E''	2	-2	-1	1	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

ラプラス変換対応表

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