

問2. シュレディンガーの猫と化学

多くの化学現象は、物理学の理論により説明できる。化学における重要な理論は量子力学であり、それは観測された化学的周期性を考察する基礎となる。量子力学の基礎の1つに重ね合わせの原理がある。重ね合わせの原理によると：

ある量子系において、波動関数 Ψ_1 と Ψ_2 で表される状態1と状態2がそれぞれ存在するならば、この量子系はこれらの混合状態として以下の波動関数で表される。

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2,$$

ここで、係数 c_1 と c_2 は純粋な状態1と状態2の混合状態へのそれぞれの寄与を示す。”

係数を掛けたいくつかの波動関数の和や差は、これらの波動関数の重ね合わせ(線形結合)と呼ばれる。

混合状態において、量子系は、2つの純粋な状態が同時に存在している。混合状態にある系で測定を行うと、この測定が系をどちらか一方の純粋な状態へ移動させる。我々は固有の最終状態を決して予測できない。それは確率則によって決定される。測定後の任意の最終状態の存在確率は、対応する係数の絶対値の二乗に比例する：

$$p_1 \sim |c_1|^2, \quad p_2 \sim |c_2|^2.$$

むろん、系をいずれかの状態に発見する確率は1である：

$$p_1 + p_2 = 1.$$

重ね合わせの原理は量子系にのみ適用でき、マクロな系には有効ではない。このことを説明するため、シュレディンガーは以下の思考実験を行った。電子(粒子)の侵入を検知するガイガーカウンター(放射線検出器)を考える。この検出器は、粒子を検知すると毒の入ったグラスを破壊する装置と接続されている。グラスのそばには一匹の生きた猫がいる。もし、粒子が検出器に侵入したならば、猫は毒に侵される。しかし、もし検出器により測定を行わず、したがって粒子が検知された状態と検知されない状態の混合状態にあるならば、猫は生という状態と死という状態の重ね合わせの状態にあることになる。むろん、一匹の猫が生きていて、かつ死んでいるということはない。

化学において、重ね合わせの原理は、混成、共鳴、分子軌道に用いられる。

混成理論における重ねあわせの原理

1. sp^3 混成原子軌道は、1つのs軌道と3つのp軌道の線形結合で表される:

$$\Psi_{sp^3} = c_1\Psi_s + c_2\Psi_{p_x} + c_3\Psi_{p_y} + c_4\Psi_{p_z}$$

i) 混成軌道に対する全ての軌道からの寄与が等価であると仮定して、係数 c_1-c_4 の絶対値を求めよ。

ii) 同様に、 sp^2 混成軌道に対して、係数 $c_1 - c_3$ の絶対値を求めよ。

分子軌道理論における重ねあわせの原理

2. H_2^+ 分子イオンの基底状態における分子軌道は以下のように表される:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{1s}^a + \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{1s}^b,$$

ここで、 a と b は水素原子を示す。

原子 a の $1s$ 軌道に電子が存在する確率を求めよ。

共鳴理論における重ねあわせの原理

3. 共有結合は部分的にイオン性を持つ。したがって、ハロゲン化水素の結合の波動関数は、イオン性($\Psi_{\text{H}^+\text{Hal}^-}$)状態と共有結合性($\Psi_{\text{H:Hal}}$)状態の二つの波動関数の線形結合で表される:

$$\Psi_{\text{HHal}} = c_{\text{cov}} \Psi_{\text{H:Hal}} + c_{\text{ion}} \Psi_{\text{H}^+\text{Hal}^-}$$

ポーリングの名著「化学結合論」(1947)によると、HCl 分子の化学結合において 17% がイオン性であるとされている。

HCl における c_{cov} と c_{ion} の絶対値を求めよ。

4. ベンゼンの波動関数の 1 つは、2 つのケクレ構造と 3 つのデュワー構造の波動関数の線形結合で表される:

$$\Psi_{\text{C}_6\text{H}_6} = \sqrt{\frac{2}{5}} \Psi_{\text{K}_1} + \sqrt{\frac{2}{5}} \Psi_{\text{K}_2} + \frac{1}{\sqrt{15}} \Psi_{\text{D}_1} + \frac{1}{\sqrt{15}} \Psi_{\text{D}_2} - \frac{1}{\sqrt{15}} \Psi_{\text{D}_3}$$

ベンゼンの電子状態に対するケクレ構造の寄与の合計を求めよ。

(訳者注: 上式右辺の第 4 項と第 5 項の間は、+ (プラス) 記号が入るべきである。)

化学反応において、分子の構造は時間とともに変化するため、分子の電子状態は時間の関数となる。分子の構造は、時間に依存する係数を伴う初期状態と最終状態の波動関数の重ね合わせにより表されることがある。

ある分子が、波動関数 Ψ_1 と波動関数 Ψ_2 の二つの純粋な状態の間を振動数 ω で振動すると仮定する。分子は、始め($t = 0$)片方の純粋な状態にあり、半周期後($t = \pi/\omega$)にはもう一方の純粋な状態にある。

5. 分子の電子構造を示す上記の波動関数の重ね合わせの時間に依存する係数を求めよ。また、1/4 周期における全波動関数(波動関数の重ね合わせ)を示せ。