

番号 () 氏名 ()

[1] 次の文を読んで、以下の問(1)~問(4)に答えなさい。

水素型原子の場合は、原子核と電子の 2 体問題であるからシュレディンガー方程式を、数学的に厳密に解くことができる。しかし、ヘリウム原子あるいは最も小さな分子である水素分子イオン H_2^+ の場合ですら 3 体問題となり、厳密に解くことができず、何らかの近似を用いなければいけない。

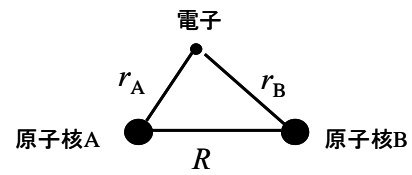


図1. 水素分子イオン H_2^+

問(1) 図1に示した水素分子イオン H_2^+ のハミルトニアンを書け。電子の質量を m ，原子核間距離を R ，電子と原子核 A との距離を r_A ，電子と原子核 B との距離を r_B ，真空の誘電率を ϵ_0 ，プランク定数を h とする。

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + V \quad \text{ここで,} \quad V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right)$$

問(2) 水素分子イオン H_2^+ の場合は、ボルン・オッペンハイマー近似を用いると、電子の波動関数およびエネルギーを数学的に厳密に計算できる。ボルン・オッペンハイマー近似とは何か説明せよ。

分子における電子の性質を調べるときは、原子核は静止しているとみなすことができる。なぜなら、原子核は電子よりずっと重いので、その動きは電子に比べるとゆっくりである。

問(3) 水素分子イオンを構成する 2 つの原子を A および B とし、原子オービタルを、それぞれ ϕ_A および ϕ_B とする。1 個の電子を、 ϕ_A にも ϕ_B にも見いだすことができるとする。水素分子イオン H_2^+ の分子オービタル Ψ を LCAO-MO で表し、規格化定数 N を計算せよ。

$$\Psi = N(\phi_A \pm \phi_B) \quad \text{④} \quad \text{等核二原子分子なので, } \Psi = c_A \phi_A \pm c_B \phi_B \quad \text{は②}$$

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$$

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = N^2 \left(\int \phi_A^2 d\tau + \int \phi_B^2 d\tau \pm 2 \int \phi_A \phi_B d\tau \right) = N^2 (1 + 1 \pm 2S) = 2N^2 (1 \pm S) = 1$$

$$\therefore N = \frac{1}{(2(1 \pm S))^{1/2}} \quad \text{ここで,} \quad S = \int \phi_A \phi_B d\tau$$

問(4) 3 体問題以上の多体問題に適用する近似計算の代表的な方法は変分法である。変分法を用いて分子のエネルギーを計算する手順を簡単に説明せよ。

- (1) 変分原理によると、任意の関数を使ってエネルギー計算すると、その計算値は真のエネルギーより決して小さくはない。
- (2) パラメータ(変数)を含むもっともらしい試行関数 $\phi^{(1)}$ を用いてエネルギー $E^{(1)}$ を計算する。
- (2) 変分原理により、 $E^{(1)}$ は真のエネルギー $E^{(0)}$ よりも必ず高いことになる。 $\phi^{(1)}$ のパラメータを変化させて $E^{(1)}$ を計算しても、必ず $E^{(1)} \geq E^{(0)}$ である。そこで、 $E^{(1)}$ が最小になるようにパラメータを決めたときの $E^{(1)}$ がもっとも真のエネルギー $E^{(0)}$ に近い値となる。

[2] 次の文を読んで、以下の問(1)～問(3)に答えなさい。

二原子分子 AB の分子オービタルとして LCAO-MO を用いる。

$$\Psi = c_A A + c_B B \quad (1)$$

ここで、A および B は、それぞれ原子 A および B の AO である。

係数 c_A および c_B を求めるには、この LCAO-MO を試行関数としてエネルギー E が最小となるように係数 c_A および c_B を選べば良い。ここで、 Ψ は規格化されているが、AO である A と B も規格化されているとする。

この試行関数のエネルギーはハミルトニアン \hat{H} の期待値である。

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int |\Psi|^2 d\tau} \quad (2)$$

(1)式の分子オービタル Ψ を(2)式に代入してエネルギーを計算しよう。ここで、重なり積分を S 、クーロン積分を α_A および α_B 、共鳴積分を β とする。

$$S = \int AB d\tau, \quad \alpha_A = \int A \hat{H} A d\tau, \quad \alpha_B = \int B \hat{H} B d\tau, \quad \beta = \int A \hat{H} B d\tau = \int B \hat{H} A d\tau$$

エネルギー期待値 E は次の(3)式のように求められる。

$$E = \frac{c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S} \quad (3)$$

エネルギー E の極小値は、(3)式を係数 c_A および c_B で微分した導関数 = 0 とおくことによって求められる。

(3)式を c_A および c_B で微分し $\frac{\partial E}{\partial c_A} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$ とすると、次の連立方程式(4)が求まる。

$$\begin{cases} c_A(\alpha_A - E) + c_B(\beta - ES) = 0 \\ c_B(\alpha_B - E) + c_A(\beta - ES) = 0 \end{cases} \quad (4)$$

行列の形に書くと、

$$\begin{pmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = 0 \quad (5)$$

この方程式が意味のある解を持つためには、係数である行列式 = 0 でなければならない ($c_A = c_B = 0$ は $\Psi = 0$ となるので無意味である)。そうすると、次の(6)式が得られる。

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0 \quad (6)$$

これを永年方程式という。

問(1) (1)式の分子オービタル Ψ を(2)式に代入して、式(3)のエネルギー期待値 E を導け。

(1)式を(2)式に代入する。

$$\begin{aligned} \text{分母} &= \int (c_A A + c_B B)^2 d\tau \\ &= c_A^2 \int A^2 d\tau + c_B^2 \int B^2 d\tau + 2c_A c_B \int AB d\tau \\ &= c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S \end{aligned}$$

$$\text{したがって、} E = \frac{c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S}$$

$$\begin{aligned} \text{分子} &= \int (c_A A + c_B B) \hat{H} (c_A A + c_B B) d\tau \\ &= c_A^2 \int A \hat{H} A d\tau + c_B^2 \int B \hat{H} B d\tau + c_A c_B \int A \hat{H} B d\tau + c_A c_B \int B \hat{H} A d\tau \\ &= c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta \end{aligned}$$

問(2) エネルギー E の極小値は, (3)式を係数 c_A および c_B で微分した導関数=0とおくことによって求められる。

(3)式を c_A および c_B で微分し, $\frac{\partial E}{\partial c_A} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$ として連立方程式(4)を導け。

$$(3)式を書き直すと, \quad E(c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S) = c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta \quad \text{①}$$

$$\text{①式を } c_A \text{ で偏微分し, } \frac{\partial E}{\partial c_A} \text{ をゼロとする.} \quad \frac{\partial E}{\partial c_A} (c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S) + E(2c_A + 2c_B S) = 2c_A \alpha_A + 2c_B \beta$$

$$E(c_A + c_B S) = c_A \alpha_A + c_B \beta \quad \therefore c_A(\alpha_A - E) + c_B(\beta - ES) = 0$$

$$\text{①式を } c_B \text{ で偏微分し, } \frac{\partial E}{\partial c_B} \text{ をゼロとする.} \quad \frac{\partial E}{\partial c_B} (c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S) + E(2c_B + 2c_A S) = 2c_B \alpha_B + 2c_A \beta$$

$$\text{したがって,} \quad E(c_B + c_A S) = c_B \alpha_B + c_A \beta \quad \therefore c_B(\alpha_B - E) + c_A(\beta - ES) = 0$$

$$\begin{cases} c_A(\alpha_A - E) + c_B(\beta - ES) = 0 \\ c_B(\alpha_B - E) + c_A(\beta - ES) = 0 \end{cases}$$

問(3) 永年方程式(6)を解くことにより, 等核二原子分子の結合オービタルエネルギー E_+ と反結合オービタルのエネルギー E_- を求めよ。ここで, 等核二原子分子であるので, $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$ と書くことができる。

$$\begin{aligned} (\alpha - E)(\alpha - E) - (\beta - ES)^2 &= 0 & \text{\{別解\}} \quad (\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 &= 0 \\ \alpha^2 - 2\alpha E + E^2 - \beta^2 - E^2 S^2 &= 0 & (\alpha - E) &= \pm(\beta - ES) \\ (1 - S^2)E^2 - 2(\alpha - \beta S)E + \alpha^2 - \beta^2 &= 0 & E - \alpha \pm (\beta - ES) &= 0 \\ E_{\pm} &= \frac{\alpha - \beta S \pm \sqrt{(\alpha - \beta S)^2 - (1 - S^2)(\alpha^2 - \beta^2)}}{1 - S^2} & E(1 \mp S) &= \alpha \mp \beta \\ &= \frac{\alpha - \beta S \pm (\beta - \alpha S)}{1 - S^2} = \frac{\alpha(1 \mp S) \pm \beta(1 \mp S)}{(1 - S)(1 + S)} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S} & E_{\pm} &= \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S} \end{aligned}$$

[3] 次の文を読んで問(1)~問(4)に答えよ。

芳香族炭化水素などの共役 π 結合を含む系においては, π 電子近似を用い, 非局在化 π 分子オービタル(MO)のエネルギーをHückel (ヒュッケル) 近似を適用して計算できる。計算の手順は次のようである。

(1) 炭素原子の2pオービタルを ϕ_n とし, π 分子オービタル Ψ を n 個の ϕ_n のLCAO-MOで書き表わす。

(2) 変分法を用いて次式(1)の連立方程式を得る。 p 行 q 列の要素で代表して書く (以下同じ)。

$$\sum (H_{pq} - ES_{pq}) c_q = 0 \quad (1)$$

(3) この方程式が物理的に意味のある解を持つためには, 次の永年方程式(2)が成立しなければならない。

$$|H_{pq} - ES_{pq}| = 0 \quad (2)$$

(4) 永年方程式(2)に含まれている数多くの積分計算を簡単にするためにHückel近似を用いる。

① $H_{jj} = \alpha$, 全ての j に対するクーロン積分をパラメータ α とする。

② $H_{jk} = \beta$, 結合を作っている原子 j と k の間の共鳴積分をパラメータ β とする。

③ $H_{jk} = 0$, 結合を作っていない原子 j と k の間の共鳴積分を0とする。

④ $S_{jj} = 1$, 原子オービタル(AO)が規格化されていれば1である。

⑤ $S_{jk} = 0$, 異なる原子 j と k の間の重なり積分を0とする。

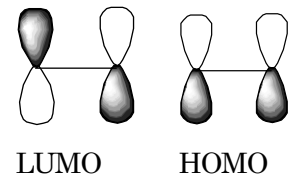
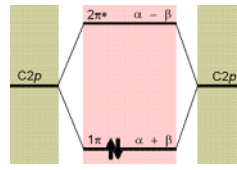
問(1) π 電子近似とは, どのようなことか説明せよ。

π 電子を他の電子(σ 電子)と分離して, π 電子系だけを取り出してエネルギー等を計算する方法。

問(2) エチレンの π オービタルのエネルギーを、Hückel 近似を用いて計算しなさい。そして、エネルギー準位図を描き、基底電子配置を示せ。また、エチレンの π 分子オービタル(MO)の HOMO および LUMO の概形を立体的に図示せよ。

永年方程式は次のようになる。

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$



Hückel 近似を用い、原子 A と原子 B は等価であるから、 $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$, $\beta_{AB} = \beta_{BA} = \beta$ とすると、

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0, \quad (\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0, \quad E^2 - 2\alpha E + \alpha^2 - \beta^2 = 0$$

$$\therefore E = \alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - (\alpha^2 - \beta^2)} = \alpha \pm \beta$$

全エネルギー E_π は $E_\pi = 2\alpha + 2\beta$ である。

問(3) シクロブタジエンの π オービタルのエネルギーを、Hückel 近似を用いて計算しなさい。そして、エネルギー準位図を描き、基底電子配置を示せ。

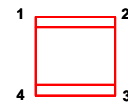
シクロブタジエンに Hückel 近似を適用する。

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

$$x^2(x^2 - 4) = 0$$

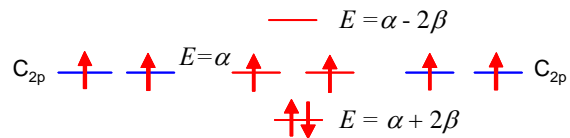
$$\therefore x = 0 \text{ (重根)}, x = \pm 2$$

$$\left. \begin{array}{l} (\alpha - E)/\beta = x \text{ であるから} \\ \left\{ \begin{array}{l} E = \alpha, \alpha \\ \frac{(\alpha - E)}{\beta} = \pm 2, \quad \therefore E = \alpha \pm 2\beta \end{array} \right. \end{array} \right\}$$



各要素を β で割って、 $(\alpha - E)/\beta = x$ とおくと、

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x^4 - 4x^2 = x^2(x^2 - 4)$$

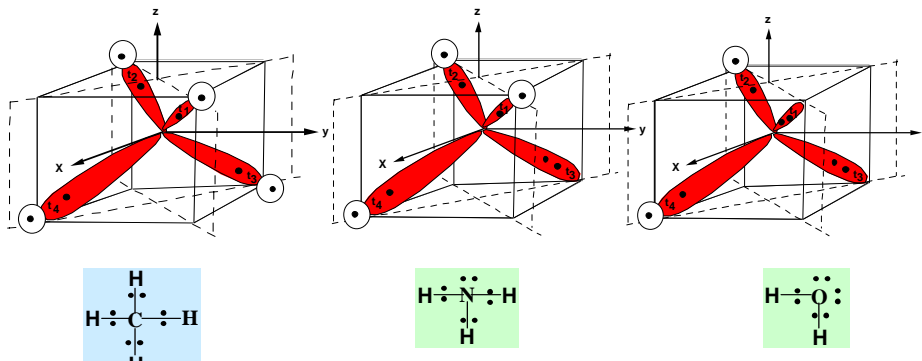


$$\text{全エネルギー } E_\pi \text{ は } E_\pi = 2(\alpha + 2\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 4\beta$$

問(4) シクロブタジエンの非局在化エネルギーはいくらか。

$$E_\pi(\text{ブタジエン}) - 2 \times E_\pi(\text{エチレン}) = 4\alpha + 4\beta - 2(2\alpha + 2\beta) = 0 \quad \text{非局在化安定化エネルギーはゼロである。}$$

[4] メタン CH_4 , アンモニア NH_3 , 水 H_2O の分子構造は中心原子である炭素原子, 窒素原子, 酸素原子が sp^3 混成オービタルをとっていると考えるとうまく説明できる。メタン CH_4 の結合角 $\angle\text{H}-\text{C}-\text{H}$ は正四面体角 109.5° であるが、アンモニア NH_3 の結合角 $\angle\text{H}-\text{N}-\text{H}$ は 107.8° , 水 H_2O の結合角 $\angle\text{H}-\text{O}-\text{H}$ は 104.5° と小さくなることを説明せよ。



メタンでは、結合電子対(bp)の反発のために、電子対が互いに最も遠ざかるような配置、すなわち正四面体の頂点方向に向かうので、結合角 $\angle\text{H}-\text{C}-\text{H}$ は正四面体角 109.5° である。アンモニアでは非共有電子対(lp)が1つ、水ではlpが2つある。電子対の反発は $bp-bp < bp-lp < lp-lp$ の順に強くなるので、アンモニアでは正四面体角よりも少し小さくなって $\angle\text{H}-\text{N}-\text{H}$ は 107.8° , 水ではさらに小さくなって $\angle\text{H}-\text{O}-\text{H}$ は 104.5° となる。