

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  $\text{H}_2^+$  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。

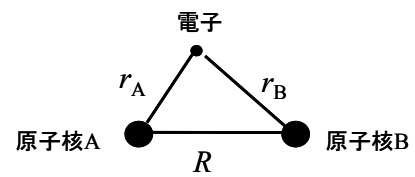


図1. 水素分子イオン  $\text{H}_2^+$

問(1) 図1に示した水素分子イオン  $\text{H}_2^+$  のシュレディンガー方程式を書け。ここで、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  $\epsilon_0$ 、プランク定数を  $\hbar$  とせよ。

問(2) 水素分子イオン  $\text{H}_2^+$  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。

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、規格化された原子オービタルを、それぞれ  $\phi_A$  および  $\phi_B$  とする。水素分子イオン  $\text{H}_2^+$  の分子オービタル  $\Psi$  を LCAO-MO で表し、規格化定数  $N$  を計算せよ。ここで、重なり積分を  $S$  とせよ。

$$S = \int \phi_A \phi_B d\tau$$

問(4) 横軸に原子核間距離  $R$  を、縦軸に水素分子イオンのエネルギー  $E$  をとって、水素分子イオンの基底状態(結合性分子オービタル) のポテンシャルエネルギー曲線を描け。ただし、縦軸は水素原子のエネルギーを基準にせよ。また、水素分子イオンの平衡結合長  $R_0$  の位置を矢印で示せ。

[2] 混成オービタルに関する以下の問(1)および問(2)に答えよ.

問(1)  $sp^3$  混成オービタルを説明せよ.

問(2) 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  $\angle H-C-H$  は正四面体角  $109.5^\circ$  であるが, アンモニア  $NH_3$  の結合角  $\angle H-N-H$  は  $107.8^\circ$ , 水  $H_2O$  の結合角  $\angle H-O-H$  は  $104.5^\circ$  と小さくなることを説明せよ.

番号 ( ) 氏名 ( )

[3] 次の文を読んで、以下の問(1)~問(4)に答えよ。

二原子分子 AB の分子オービタルとして LCAO-MO を用いる。AO と MO は、それぞれ原子オービタルと分子オービタルである。

$$\Psi = \boxed{\phantom{\Psi = c_A \phi_A + c_B \phi_B}} \quad (1)$$

ここで、A と B、および  $c_A$  と  $c_B$  は、それぞれ原子 A と B の AO および係数である。

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  $c_B$  を選ばば良い。ここで、 $\Psi$  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  $\Psi$  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  $\alpha_A$  および  $\alpha_B$ 、共鳴積分を  $\beta$  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。

$$E = \boxed{\phantom{E = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}}} \quad (3)$$

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  $\frac{\partial E}{\partial c_A} = 0$ ,  $\frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$  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  $\Psi = \boxed{\phantom{c_A \phi_A + c_B \phi_B}}$  に当てはまる式を右の枠内に記せ。

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

問(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,  $\frac{\partial E}{\partial c_A} = 0$ ,  $\frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$  として連立方程式(4)を導け.

問(4) 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.

番号 ( ) 氏名 ( )

[4] 次の文を読んで、以下の問(1)および問(2)に答えよ。

芳香族炭化水素などの共役  $\pi$  結合を含む系においては、 $\pi$  電子近似を用い、非局在化  $\pi$  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  $\phi_n$  とし、 $\pi$  分子オービタル  $\Psi$  を  $n$  個の  $\phi_n$  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  $\alpha$  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  $\beta$  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) アリルラジカル ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot$ ) の  $\pi$  オービタルのエネルギーを、Hückel 近似を用いて計算せよ。

アリルカチオンおよびアリルアニオンの永年方程式はアリルラジカルの場合と同じである。アリルカチオン、アリルラジカルおよびアリルアニオンのエネルギー準位図を描き、基底電子配置を示せ。 $\pi$  共役系に参加する  $\pi$  電子の数は、それぞれ 2 個、3 個および 4 個である。

問(2) 分子イオン  $\text{H}_3^+$  の分子オービタルを、共役  $\pi$  結合を含む系と同じように 1s オービタルの LCAO-MO を用いて書くことができる。Hückel 近似を適用して分子オービタルエネルギーを計算し、エネルギー準位図を描き、基底電子配置を記入せよ。 $\text{H}_3^+$  には直線形と正三角形の 2 つの構造が考えられるが、どちらの構造が安定か、その根拠とともに答えよ。[ヒント：直線形  $\text{H}_3^+$  の永年方程式はアリルカチオンと同じであり、正三角形  $\text{H}_3^+$  の永年方程式はシクロプロペニルカチオンと同じである。電子数は 2 個である。  $x^3 - 3x + 2 = (x-1)^2(x+2)$  ]