

学生番号 () 氏名 ()

[1] 次の文を読んで、以下の問1～問5に答えなさい。

原子の電子構造、すなわち原子核のまわりの電子の配置を説明するために、量子力学をどのように使うかを学ぶ際に出会う概念は、原子、分子の構造や反応を理解するために非常に重要であり、したがって、広い範囲にわたって化学に応用される。二つの型の原子を区別することが必要である。水素型原子は [①] で、この例としては [②] などがある。多電子原子は [③] で、水素以外のすべての中性原子がこれに含まれる。したがって、電子を2個しかもたない He でさえ、多電子原子である。

原子の電子構造を決定するための主な実験手段の一つは [④] であって、これは物質によって吸収または放出される電磁放射線の検出と解析を行う。スペクトル強度を、原子または分子によって放出または吸収される放射線の振動数 (ν)、波長 (λ)、または波数 ($\tilde{\nu}$) の関数として記録したものを [⑤] という。原子の [⑤] は、一連の線、つまりはっきり決まった放出あるいは吸収のピークから成っている。

問1. 水素型原子とはどういうものか、文中の [①] にあてはまる文章を記せ。

原子番号がZの1電子原子またはイオン

問2. 水素型原子の例として文中の [②] にあてはまるものを3つ記せ。

H, He⁺, Li²⁺ など

問3. 多電子原子とはどういうものか、文中の [③] にあてはまる文章を記せ。

2個以上の電子をもつ原子やイオン

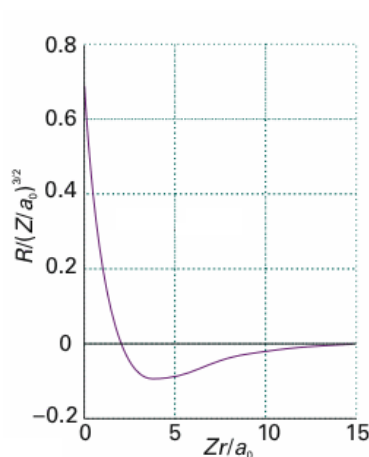
問4. 文中の [④] および [⑤] にあてはまる語句を記せ。

④ [分光学] ⑤ [スペクトル]

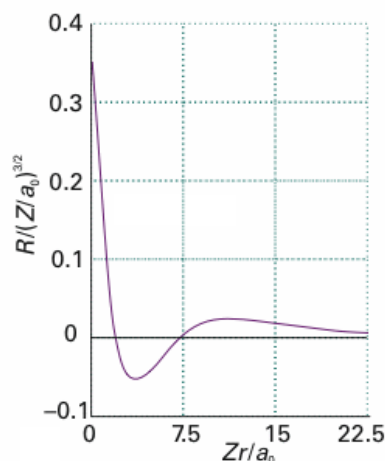
問5. 波数 ($\tilde{\nu}$) とは何か、波長 (λ) との関係を示して説明せよ。また、通常用いられる単位は何か。

波数 ($\tilde{\nu}$) とは [$1/\lambda$, 1cmあたりの波の数] である。通常用いられる単位 [cm^{-1}]

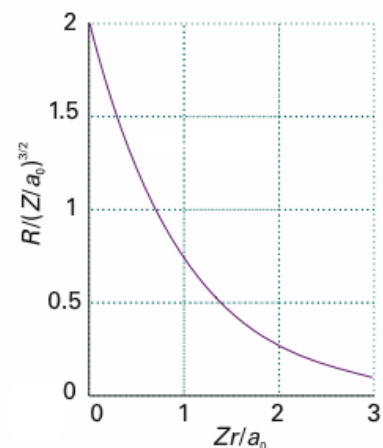
[2] 下図は、原子番号Zの水素型原子の最初のいくつかの動径波動関数Rである。次の問1および問2に答えなさい。ここで、rは原子核からの距離 (半径)、 a_0 はボーア半径である。



(a)



(b)



(c)

問1. (a), (b), (c)はそれぞれ何というオービタルの動径波動関数であるか記号で答えよ。[例] 3d

(a) **2s**

(b) **3s**

(c) **1s**

原子核の位置に存在確率を持つので **s** オービタルである。ノードの数 **n-1** 個から **n** が決まる。

問2. 上の図の(a)と(b)に見られる動径波動関数の値がゼロになる点を何というか答えよ。

ノード (節) (ノードがなければ **n=1**, 1個あれば **n=2**, 2個あれば **n=3** である)

[3] 次の文を読んで、以下の問1～問3に答えなさい。

水素型原子とは異なり、多電子原子では **2s** オービタルと **2p** オービタルは縮退していない。ある与えられた殻において、**s** オービタルは一般に **p** オービタルよりもエネルギーの低いところにある。

多電子原子中の電子は存在する他の全ての電子からのクーロン反発を受ける。もし電子が原子核から距離 r のところであれば、それが受ける反発力は、原子核の位置にあつて半径 r の球の内部にある電子の全電荷に等しい大きさを持つ負の点電荷で表すことができる。この負の点電荷は電子のあらゆる位置にわたって平均すると、原子核の全電荷を Ze から $Z_{\text{eff}}e$ に引き下げる働きをする。 Z_{eff} を [①] という。このとき、電子は [②] された核電荷のもとにあり、 Z と Z_{eff} の差を [②] 定数 σ という。すなわち、 $Z_{\text{eff}} = [③]$ である。 [②] 定数は **s** 電子と **p** 電子で異なる。これは、両者の動径分布が異なるためである。

問(1) 文中の [①] ~ [④] に当てはまる語句、記号または式を記せ。

[① 実効 (有効) 核電荷], [② 遮蔽], [③ $Z - \sigma$]

問(2) 多電子原子では、ある与えられた殻において、**s** オービタルは一般に **p** オービタルよりもエネルギーの低いところにある理由を説明せよ。

s 電子の方が同じ殻の **p** 電子よりも原子核の近くに見出される確率が高いという意味で内殻に大きく浸透している。**s** 電子は **p** 電子よりも内側に存在確率が高いので弱い遮蔽しか受けない。浸透と遮蔽の2つの効果が組み合わさった結果、**s** 電子は同じ殻の **p** 電子よりもきつく束縛されるようになるためにエネルギーの低いところにある。

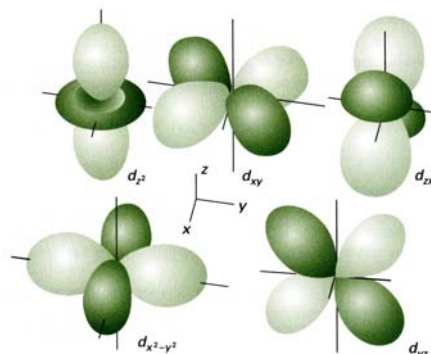
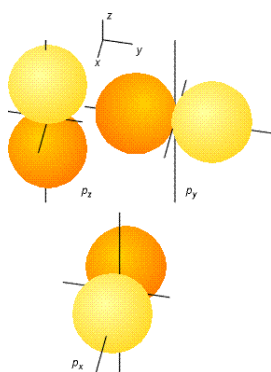
問(3) リチウム **Li** の最外殻電子の [①] は $Z_{\text{eff}}=1.3$ と小さな値である。このことから、リチウムは低い第一イオン化エネルギーを持ち、その最外殻の電子は容易に取り除けることを説明せよ。

Li の核電荷は3であるにもかかわらず、実効核電荷 $Z_{\text{eff}}=1.3$ と非常に小さいことは、核の電荷が内殻によって良く遮蔽されていることを意味しており、最外殻の電子は容易に取り除ける。

[4] **p** オービタルと **d** オービタルの概形を描け。

[p オービタル]

[d オービタル]



[5] 次の文を読んで、以下の問1～問3に答えよ。

二原子分子 AB の分子オービタル Ψ として LCAO-MO を用い、変分法を利用して Ψ のエネルギー E を求めよう。ここで、AO と MO は、それぞれ原子オービタルと分子オービタルを意味している。

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

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 およびその係数である。

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 E 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期待値 $\langle E \rangle$ 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。

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

エネルギー期待値 $\langle E \rangle$ (これ以降は単に E と書くことにする) は次の(3)式のように求められる。

$$E = \boxed{\hspace{2cm}} \quad (3)$$

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 でそれぞれ微分し $\frac{\partial E}{\partial c_A} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$ 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、次の永年方程式(6)が得られる。

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

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。

問 2 連立方程式(4)を導け.

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.

[6] 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 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。簡単のために、 p 行 q 列の要素で代表して書くことにする。

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

- (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。

- (5) ヘテロ原子を含む場合も(1)~(4)と同じように計算できるが、クーロン積分 α および共鳴積分 β のパラメータとして、それぞれのヘテロ原子に適したパラメータを用いる。

問1 アリルラジカル ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot$) (π 電子の数は3個) の π オービタルのエネルギーをHückel近似を用いて計算せよ。次に、求めたエネルギーを連立方程式(1)に代入し、規格化条件を適用して係数 c_1 , c_2 , c_3 を求め、分子オービタルダイヤグラムを描け。

問2 ホルムアルデヒド HCHO の $\text{C}=\text{O}$ 結合は、エチレンの $\text{C}=\text{C}$ 結合と同じように Hückel 近似を適用して分子オービタルを求めることが出来る (π 電子の数は 2 個)。ただし、ヘテロ原子である酸素原子を含むので、酸素原子のクーロン積分 $\alpha_{\text{O}} = \alpha + 1.000 \beta$ とせよ。また、 $\text{C}=\text{O}$ 結合の共鳴積分 $\beta_{\text{C}=\text{O}}$ は $\text{C}=\text{C}$ 結合と同じ値 β を用いよ。次の(1)~(3)に答えよ。

(1) Hückel 近似を適用して分子オービタルエネルギーを計算せよ。

(2) 求めたエネルギーを連立方程式(1)に代入し、規格化条件を適用して係数 c_1 および c_2 を求め、分子オービタルダイアグラムを描け。

$$[\sqrt{5} = 2.236, \sqrt{\frac{1}{1+1.618^2}} = 0.526, \sqrt{\frac{1}{1+0.618^2}} = 0.851 \text{ である。}]$$

(3) 酸素原子および炭素原子の π 電子密度を計算せよ。電子密度はどちらの原子の方が大きいか、またそれはなぜか説明せよ。

$$[\text{電子密度 } q_a = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu}^2 \quad]$$