

学生番号 () 氏名 ()

[1] 次の文を読んで、以下の問1～問4に答えなさい。

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。

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。

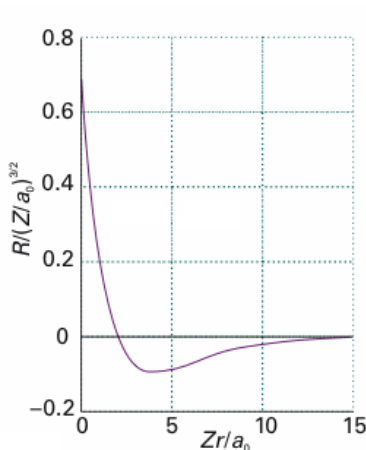
問2. 水素型原子の例として文中の [②] にあてはまるものを3つ記せ。

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。

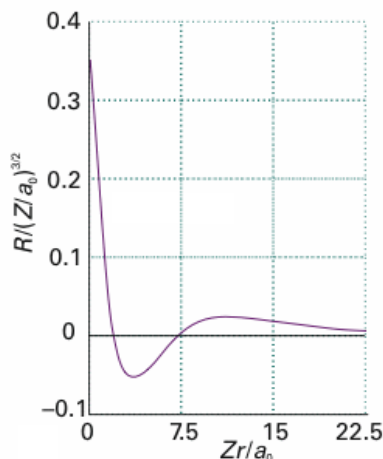
問4. 波数 ($\tilde{\nu}$) とは何か、波長 (λ) との関係を示して説明せよ。また、通常用いられる単位は何か。

波数 ($\tilde{\nu}$) とは [] である。通常用いられる単位 []

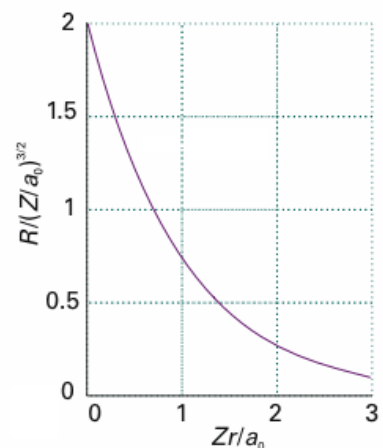
[2] 下図は、原子番号Zの水素型原子の最初のいくつかの動径波動関数Rである。次の問1および問2に答えなさい。ここで、rは原子核からの距離(半径)、 a_0 はボーア半径である。



(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 [] 内に記号を記せ。[例] [4s]

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。

番号 () 氏名 ()

[5] 次の文を読んで、以下の問1～問5に答えよ。

二原子分子 AB の分子オービタル Ψ として LCAO-MO (Linear Combination of Atomic Orbitals - Molecular Orbital: 原子オービタルの1次結合による分子オービタル) 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 は規格化されていて、さらに 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。

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

エネルギー期待値 $\langle E \rangle$ (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。

$$E = \boxed{} \quad (3)$$

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 $\frac{\partial E}{\partial c_A} = 0$, $\frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$ 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。

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

一方、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 列の行列要素で代表して書くことにする.

$$\sum_q (H_{pq} - ES_{pq}) c_q = 0 \quad (7)$$

- (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(8)が成立しなければならない.

$$|H_{pq} - ES_{pq}| = 0 \quad (8)$$

- (4) 永年方程式(8)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 (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 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3 π 電子近似とは、どのようなことか説明せよ。

問4 エチレンの分子軌道ダイヤグラムを図1に示す。Hückel 近似を用いてエチレンの π オービタルのエネルギーを計算しなさい。

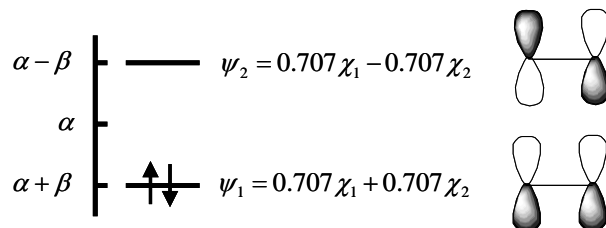


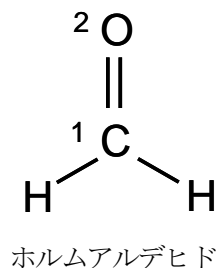
図1. エチレンの分子軌道ダイヤグラム

問5 ホルムアルデヒド HCHO の C=O 結合は、エチレンの C=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できる (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 $\alpha_o = \alpha + 1.000 \beta$ とせよ。また、C=O 結合の共鳴積分 β_{c-o} は C=C 結合と同じ値 β を用いる。ホルムアルデヒドの分子軌道 ψ_1 と ψ_2 を次の式(9)に示す。

$$\begin{aligned} \psi_2 &= 0.851\chi_1 - 0.526\chi_2 \\ \psi_1 &= 0.526\chi_1 + 0.851\chi_2 \end{aligned} \quad (9)$$

次の(1)~(3)に答えよ。

(1)ホルムアルデヒドの共鳴構造式を示せ。



(2)Hückel 近似を適用してホルムアルデヒドの永年方程式を示せ。

(2)分子オービタルエネルギーを計算せよ.

(3) 図1のエチレンにならって、ホルムアルデヒドの分子軌道ダイアグラムを描け.

(4)酸素原子および炭素原子の π 電子密度を計算せよ. π 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, ホルムアルデヒドの共鳴構造式に基づいて説明せよ.

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