

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。

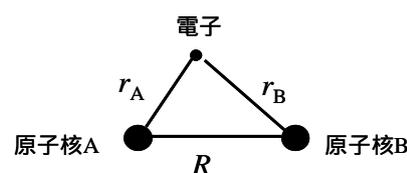


図 1 . 水素分子イオン H_2^+

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 とする。

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。

問(3) 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である変分法は変分原理に基づいている。変分原理を簡単に説明せよ。

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。

() 年入学 番号 () 氏名 ()

[2] 水素分子 H_2 の化学結合に関する次の文を読み、問(1) ~ (3)に答えよ。

分子軌道法 (MO 法) によると、LCAO-MO 近似を用いれば水素分子 ($H_a - H_b$) の分子オービタルは、 c_1 、 c_2 を任意の定数として、

$$+ = c_1 (1sa) + c_2 (1sb)$$

$$- = c_1 (1sa) - c_2 (1sb)$$

で表わされる。ここで、 $(1sa)$ および $(1sb)$ は水素原子の原子オービタルである。そして、水素分子では 2 個の $1s$ 電子が結合に関与するから、その基底電子配置は結合オービタル $+$ に 2 個の電子が入る。

簡単のために原子オービタル $(1sa)$ を $1sa$ と書き、この軌道に電子 1 が入っている状態を $1sa(1)$ と表わすことにする。さらに、水素分子は等核二原子分子であるから $c_1 = c_2$ であり、規格化定数を省略すれば、

$$+(1) = 1sa(1) + 1sb(1)$$

$$+(2) = 1sa(2) + 1sb(2)$$

と表わされる。MO 法による 2 電子波動関数 $\psi_{MO}(1, 2)$ として、これらの積を用いる。

一方、原子価結合法 (VB 法) においては、原子価電子 1、2 はそれぞれの原子の $1s$ オービタルである $1sa$ と $1sb$ に属していると考えられる。したがって、その波動関数 $\psi^{(1)}$ は

$$\psi^{(1)} = 1sa(1) \cdot 1sb(2)$$

と書ける。しかし、電子は区別できないので、

$$\psi^{(2)} = 1sa(2) \cdot 1sb(1)$$

も考慮する必要がある。

そこで、2 電子波動関数 $\psi_{VB}(1, 2)$ として、これらの和を用いる (補足: これらの差をとった関数は電子を交換すると関数の符号が変わる。波動関数は電子交換に対して不変でなければならないので、差をとった関数は除外する)。

問(1) 水素分子の 2 電子波動関数 $\psi_{MO}(1, 2)$ (MO 法) を原子軌道関数 $1sa$ および $1sb$ を用いて表わせ。

問(2) 水素分子の 2 電子波動関数 $\psi_{VB}(1, 2)$ (VB 法) を原子軌道関数 $1sa$ および $1sb$ を用いて表わせ。

問(3) 水素分子の MO 法と VB 法の特徴を説明せよ。また、 $\psi_{MO}(1, 2)$ あるいは $\psi_{VB}(1, 2)$ を真の波動関数に近づけるためにはどのような方法があるか例を挙げよ。

() 年入学 番号 () 氏名 ()

[3] 次の文を読んで問(1)~問(5)に答えよ。

二原子分子における正味の結合性の尺度は、その結合の結合次数 b である。

$$b = \boxed{}$$

ここで、 n と n^* は、それぞれ結合オービタルと反結合オービタルにある電子の数である。それゆえ、結合オービタルにある各電子対は結合次数を 1 だけ増加させ、反結合オービタルの電子対は 1 だけ減少させる。

結合次数は結合の特性を議論するための有用なパラメーターであるが、これは結合次数が結合長および結合強度と関連しているからである。

等核二原子分子のうち、酸素分子 O_2 に使うことができる分子オービタルエネルギー準位図を図 2 に示す。図の中で、接近して書かれている複数のエネルギー準位は縮退している（同じエネルギーを持っており、エネルギー準位が重なるので少しずらして描いてある）こと、 $1s$ 原子オービタルから形成される分子オービタルが省略されていること、全ての電子が描かれてはいないことに注意せよ。

問(1) 文中の $\boxed{}$ に当てはまる式を書け。

問(2) 結合次数と結合長および結合強度との関係を説明せよ。

問(3) 図 2 には一部の電子しか書き込まれていない。残りの電子を図 2 の中に書き込んで、図を完成させよ。電子は図 2 の例にならって矢印で示して記入せよ。

問(4) 酸素分子 O_2 が常磁性であることを説明せよ。

問(5) 酸素分子 O_2 の結合次数はいくらか。

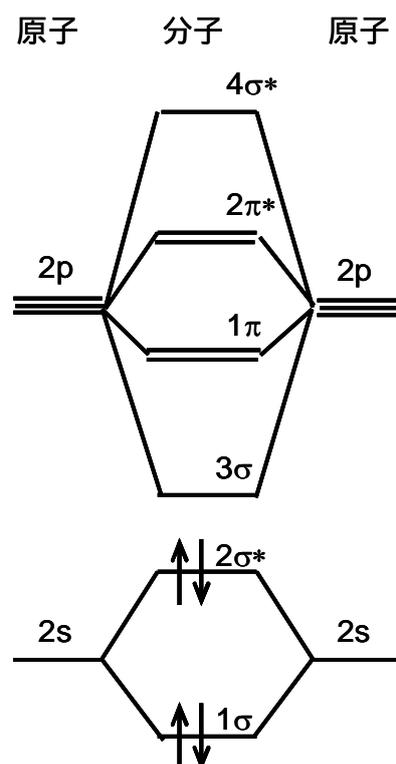


図 2 酸素分子の分子オービタルエネルギー準位図。1s 原子オービタルから形成される分子オービタルが省略されている。また、全ての電子が描かれているわけではない（問(3)参照のこと）