

[物理化学基礎]

以下の問 (1), (2) に答えよ。

- (1) 分子の電子軌道の解析から、分子の幾何学的構造を推定することができる。ここでは、分子の軌道エネルギーと分子構造を、1電子描像のもとで考える。二原子分子の1電子軌道関数は、近似的にそれぞれの原子の原子軌道関数の1次結合を用いて(式1)のように表す。

$$\Psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 \quad (\text{式1})$$

ここで、 $\chi_n$ ,  $c_n$ はそれぞれ  $n$  番目 ( $n=1, 2$ ) の原子の原子軌道関数と係数を表わし、 $\chi_1$ ,  $\chi_2$ は実関数とする。また、分子の1電子軌道関数 $\Psi$ は実関数であり、規格化されていないとする。以下の問(a)~(d)に答えよ。

- (a) (式1) で与えられた分子の1電子軌道関数を用いて、分子の有効1電子ハミルトニアン演算子 $\hat{H}$ のエネルギー期待値 $E$ が(式2)のように表せることを示せ。ただし、 $\int d\tau$ は座標  $x, y, z$  について $-\infty$ から $+\infty$ まで積分することを意味する。また、 $S_{ij}$ は重なり積分、 $H_{ii}$ はクーロン積分、 $H_{ij}$ は共鳴積分を表す。

$$\begin{aligned} \text{重なり積分:} & \quad \int \chi_i \chi_j d\tau = S_{ij} = S_{ji} \\ \text{クーロン積分:} & \quad \int \chi_i \hat{H} \chi_j d\tau = H_{ii} \quad (i=j \text{ のとき}) \\ \text{共鳴積分:} & \quad \int \chi_i \hat{H} \chi_j d\tau = H_{ij} = H_{ji} \quad (i \neq j \text{ のとき}) \end{aligned}$$

$$E = (c_1^2 H_{11} + c_2^2 H_{22} + 2c_1 c_2 H_{12}) / (c_1^2 S_{11} + c_2^2 S_{22} + 2c_1 c_2 S_{12}) \quad (\text{式2})$$

- (b) Hückel 分子軌道法では、(式2) で与えられるエネルギー期待値 $E$ を以下の仮定のもとで評価する。

(仮定1) クーロン積分 $H_{ii}$ は、すべての  $i$  について  $H_{ii} = \alpha$  とする。  $\alpha$  は実数値とする。

(仮定2) 重なり積分 $S_{ij}$ は、 $i=j$  のとき  $S_{ij} = 1$ ,  $i \neq j$  のとき  $S_{ij} = 0$  とする。

(仮定3) 原子  $i$  と  $j$  が直接結合している場合は共鳴積分  $H_{ij} = \beta$ , 結合していない場合は  $H_{ij} = 0$  とする。  $\beta$  は負の実数値とする。

このとき、問(a)で求めたエネルギー期待値 $E$ を $\alpha, \beta$ と原子軌道関数の係数 $c_1, c_2$ を用いて表せ。

- (c) Hückel 分子軌道法では、係数 $c_1, c_2$ に対する変分法を使って、軌道エネルギーを求める。問(b)で求めたエネルギー期待値 $E$ に変分原理を適用し、永年方程式を導け。途中の過程も示せ。

(d) 問(c)で導いた永年方程式を解いて得られた Hückel 分子軌道エネルギーは、 $\alpha - \beta$  と  $\alpha + \beta$  となる (図 1 参照)。この結果を、二つの 1s 軌道からなる水素分子の電子基底状態に適用した場合、2 個の水素原子のエネルギーと水素分子の全エネルギーを比較し、結合による安定化エネルギー  $\Delta E$  を  $\alpha, \beta$  などを用いて表せ。

(2) Hückel 分子軌道を用いて、三つの水素原子からなる  $H_3$  分子の構造について考える。水素原子の 1s 軌道関数を Hückel 分子軌道の基底関数として用いる。以下の問(e)~(g)に答えよ。

(e)  $H_3$  が直線型の幾何学的構造をもつと仮定した場合、永年方程式は (式 3) のように表わせる。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{式 3})$$

$H_3$  が正三角型の幾何学的構造をもつと仮定した場合、その永年方程式を示せ。

(f)  $H_3$  が直線型の幾何学的構造をもつと仮定した場合、永年方程式 (式 3) を解いて Hückel 分子軌道エネルギーは  $E = \alpha \pm \sqrt{2}\beta, \alpha$  となる。 $H_3$  が正三角型の幾何学的構造をもつと仮定して、Hückel 分子軌道エネルギーを求めよ。計算の過程も示せ。また、図 1 に示したように Hückel 分子軌道エネルギー準位図をその特徴がわかるように描け。

(g) (f)で求めた Hückel 分子軌道エネルギーを使って、 $H_3^+, H_3, H_3^-$ の安定構造について検討する。直線型、正三角型の幾何学的構造における全エネルギーを  $H_3^+, H_3, H_3^-$ それぞれの場合について求めよ。また、 $H_3^+, H_3, H_3^-$ それぞれの場合について、直線型、正三角型のどちらの幾何学的構造が安定になるかを理由とともに示せ。ただし、問(f)で求めた Hückel 分子軌道エネルギーにおける  $\alpha, \beta$  の値は、直線型と正三角型で同じ値をとるものとする。

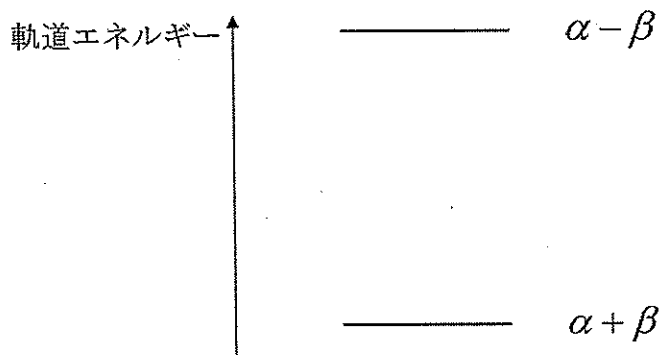


図 1. Hückel 分子軌道エネルギー準位図