平成１９年度物理科学研究科５年一貫制博士課程

構造分子科学専攻・機能分子科学専攻

入 学 者 選 抜 試 験 筆 記 試 験 問 題

専 門 科 目（１２０分）

※下記科目から，任意の３題を選択して解答すること

物理化学Ⅰ，物理化学Ⅱ

有機化学Ⅰ，有機化学Ⅱ

無機化学Ⅰ，無機化学Ⅱ

生物化学Ⅰ，生物化学Ⅱ

物 理 学 Ⅰ，物 理 学 Ⅱ

物 理 学 Ⅲ，物 理 学 Ⅳ

物理化学 I

水素分子 H_2 の分子軌道Ψを、水素原子の 1s 原子軌道関数ψを用いて

$$\Psi = c_1\psi(1) + c_2\psi(2) \tag{1}$$

のように表したとき、シュレディンガー方程式に対する最善の係数 c_1、c_2 は変分原理を用いて求めることができる。変分原理とは、"任意の波動関数を用いて得られたエネルギーの期待値は、真のエネルギーより小さくならない" というものであり、ここでは、

$$\left(\frac{\partial E}{\partial c_1}\right)_{c_2} = 0,\ \left(\frac{\partial E}{\partial c_2}\right)_{c_1} = 0 \tag{2}$$

の条件を満たすことに相当する。

下記の問に順を追って答えながら、変分原理を用いて分子軌道としての最善の係数 c_1、c_2 を求めなさい。ここで、原子軌道関数ψは規格化された実関数であるとする。

I－a

エネルギーの期待値EをハミルトニアンHと分子軌道Ψを用いて表しなさい。

I－b

式(1)をI－aの結果に代入することにより、Eを係数 c_1、c_2 とクーロン積分α、共鳴積分β、重なり積分 S を用いて表しなさい。ここで、α、β、S はそれぞれ

$$\alpha = \int \psi^*(1) H \psi(1) d\tau \tag{3}$$

$$\beta = \int \psi^*(1) H \psi(2) d\tau \tag{4}$$

$$S = \int \psi^*(1) \psi(2) d\tau \tag{5}$$

で定義される。なお $\int d\tau$ は全空間にわたる積分を表し、α、βは負の値を、また S は正の値をとる。

Ｉ－ｃ

式(2)をＩ－ｂの結果に適用することにより、α、β、S、E で表された c_1 と c_2 に対する連立同次１次方程式を求めなさい。

Ｉ－ｄ

Ｉ－ｃで求めた連立同次１次方程式が $c_1 = c_2 = 0$ 以外の解を持つためには、方程式の係数行列が０でなければならない。この条件を用いて E の取り得る可能な値をすべて求めなさい。

Ｉ－ｅ

Ｉ－ｄで求めた E の値それぞれに対して、同次１次方程式の解として得られる係数 c_1、c_2 の間の関係式と Ψ に対する規格化条件から c_1、c_2 の値を決定し、最善な分子軌道 Ψ を求めなさい。

Ｉ－ｆ

これらの結果から、二つの水素原子の間に形成される化学結合について簡潔に論じなさい。

物　理　化　学　II

次の設問に答えなさい。

I－a

簡単のため原子を剛体球とみなしたとき、単体原子が接触して構成されている単純立方構造，体心立方構造，面心立方構造の最近接原子数および充填率をそれぞれ求めなさい。ただし、有効数字は２桁とする。

I－b

（1）同じ半径 R の剛体球が接している正八面体構造の空隙に、半径 r の剛体球を入れた場合、その比 r/R の最大値を求めなさい。

（2）同じ半径 R の剛体球が接している立方体の空隙に、半径 r の剛体球を入れた場合、その比 r/R の最大値を求めなさい。

（3）Na^+，Cs^+，Cl^-のイオン半径がそれぞれ 95pm，174pm，167pm である。一般にイオン性結晶では、正負のイオンができるだけ多く接触している構造をとりやすい。このことをふまえた上で、それぞれ NaCl 型構造と CsCl 型構造が安定化することを説明しなさい。下記の図は、NaCl 型構造と CsCl 型構造の模式図である。配置を分かりやすくするために、イオン半径を正確には示していないことに注意すること。