

物理化学I

【全2ページ】

I - a

(1) 以下の①から⑥の式を完成しなさい。

シュレディンガー方程式は、 H をハミルトニアン、 $\psi(r)$ を波動関数、 E を固有エネルギーとして、 $H\psi(r) = E\psi(r)$ と表せる。この式の左から $\psi^*(r)$ をかけて位置 r で積分すると、 $E = \text{①}$ が得られる。

次に、分子軌道 ψ を原子軌道の線形結合で表すことを考える。2つの原子軌道 ϕ_1, ϕ_2 の場合、 $\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$ となる。 c_1, c_2 と $H_{11} = \int \phi_1^* H \phi_1 dr$, $H_{22} = \int \phi_2^* H \phi_2 dr$, $H_{12} = \int \phi_1^* H \phi_2 dr = \int \phi_2^* H \phi_1 dr$, $S = \int \phi_1^* \phi_2 dr$ を用いてエネルギー E を書き直すと、 $E = \text{②}$ が得られる。ただし、原子軌道関数とその係数はそれぞれ実関数と実数で、原子軌道関数は規格化されているとする。

変分原理から $\text{③} = 0$, $\text{④} = 0$ となり、以下の永年方程式(i)が得られる。

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES \\ H_{12} - ES & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{i})$$

等核二原子分子である水素分子の場合、この式をクーロン積分 α と共鳴積分 β を使って書くと、 $\text{⑤} = 0$ となる。系のエネルギーと軌道 ψ は永年方程式と規格化条件 $\int \psi^* \psi dr = \text{⑥} = 1$ から得られる。

(2) プロトン化水素分子 H_3^+ の分子軌道は、3つの水素原子1s軌道の線形結合で記述することができる。 H_3^+ の構造としては、仮に直線形構造を考える。ただし、隣り合う原子間距離は一定とする。ここで、重なり積分は0、隣り合う原子で常に $\beta < 0$ かつそれ以外は0となることを仮定する。この分子について、上の近似を適用した3行3列の永年方程式(ii)は以下のようなになる。空欄に α, β もしくは数字を入れてこの式を完成させよ。

$$\begin{vmatrix} \square - E & \square & \square \\ \square & \square - E & \square \\ \square & \square & \square - E \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{ii})$$

(3) 上記(ii)の永年方程式を解いて、エネルギー準位を求め、電子配置とともに図示せよ。

(4) 最もエネルギーの低い状態に対応する分子軌道 ψ を原子軌道 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 の線形結合で表せ。

I - b

(1) 以下の[A]~[F]に入る適切な語句、数値を記しなさい。なお孤立分子系について考える。

直線形三原子分子である二酸化炭素 (CO_2) の構造式は $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ で表され、その点群は [A] に属し、振動の自由度の数は [B] である。図 1 は CO_2 の基準振動モードを示しており、それぞれ [C] 振動、[D] 振動、[E] 振動と呼ばれる。[E] 振動では、 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ の角度が紙面の面内に変化する場合と、紙面に垂直な方向に変化する場合の 2 つがあり、2 重に [F] している。

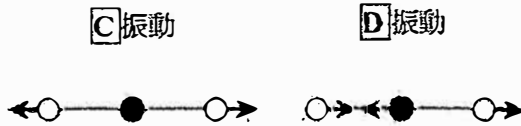
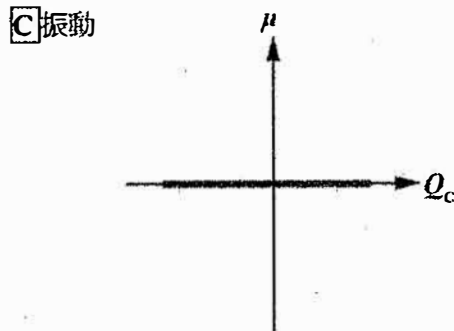


図 1

(2) $\text{C}=\text{O}$ の結合は、C 原子と O 原子の電気陰性度が異なるため電気双極子モーメント μ をもつ。 CO_2 のそれぞれの基準振動 [D]、[E] に伴う電気双極子モーメントの変化を各基準座標 (Q_D 、 Q_E とする) に対して模式的に図示せよ (例では赤線で示した)。

例)



(3) 赤外吸収スペクトルの選択律について簡潔に説明せよ。それに基づいて CO_2 ではどの基準振動が赤外吸収スペクトルに観測されるか答えよ。