

以下の水素分子の量子化学に関する設問に答えなさい。

I-a 次の文中の①～⑧に入る適切な語句を以下の[A]～[J]から選びなさい。右下図は、水素分子の座標である。

[A] 平均場, [B] 原子軌道, [C] 原子, [D] 核-電子, [E] 分子軌道,
[F] 電子, [G] ボルン・オッペンハイマー, [H] 核,
[I] シュレーディンガー, [J] 運動エネルギー

水素分子のハミルトニアン $\hat{H}_{\text{Total}}$ は,

$$\hat{H}_{\text{Total}} = \hat{T}_{\text{n}} + \hat{T}_{\text{e}} + \hat{V}_{\text{nn}} + \hat{V}_{\text{ne}} + \hat{V}_{\text{ee}}$$

の式で書かれる。原子核と電子の①演算子は、それぞれ

$$\hat{T}_{\text{n}} = -\frac{\hbar^2}{2M}(\Delta_{\text{A}} + \Delta_{\text{B}}), \hat{T}_{\text{e}} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2)$$

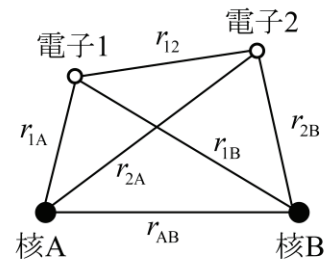
と表される。 M と m は、それぞれ核と電子の質量である。 Δ_1 は、電子1の空間座標に関する微分演算子(ラプラシアン)を意味する。ハミルトニアンの中の他の項は、

$$\hat{V}_{\text{nn}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\text{AB}}}, \hat{V}_{\text{ne}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{1\text{A}}} + \frac{1}{r_{1\text{B}}} + \frac{1}{r_{2\text{A}}} + \frac{1}{r_{2\text{B}}} \right), \hat{V}_{\text{ee}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

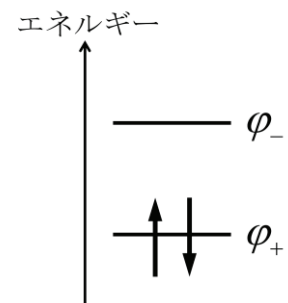
と表される。 e は電気素量, $\hbar = h/2\pi$ は換算プランク定数, h はプランク定数, ϵ_0 は真空の誘電率である。 $\hat{V}_{\text{nn}}$ は②間相互作用を表し, $\hat{V}_{\text{ne}}$ は③間相互作用を表し, $\hat{V}_{\text{ee}}$ は④間相互作用を表す。ここで、電子波動関数 Ψ が核の速度に依存しないと仮定する。この⑤近似の下で、⑥方程式は、 $\hat{H}_{\text{Total}}$ から $\hat{T}_{\text{n}}$ を除いたハミルトニアン $\hat{H} = \hat{T}_{\text{e}} + \hat{V}_{\text{nn}} + \hat{V}_{\text{ne}} + \hat{V}_{\text{ee}}$ を用いて、以下のように表される。

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

ここで、 E は水素分子のエネルギーである。⑥方程式は、分子軌道を⑦の線形結合で表す⑧法で近似的に解くことができる。

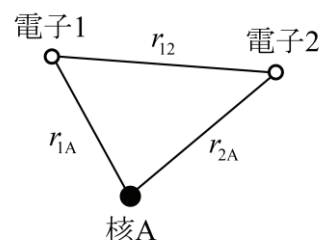


I-b 水素原子の 1s 原子軌道を用いて、⑧法で水素分子の基底状態の計算を行って、水素分子の二つの分子軌道 (φ_+ と φ_-) が得られた。これらの分子軌道から、基底状態の電子配置は、電子のスピンを考慮して、右図のように図示される。パウリの排他原理に基づいて、他の可能な電子配置を全て図示しなさい。



以下では、多電子原子と多原子分子の基底状態のエネルギーを計算する。設問 I-b の計算方法では、水素分子が二個の水素に解離した極限のエネルギー E_{limit} を正確に計算できない。規格化した原子軌道 $a(1) = \sqrt{\sigma^3/\pi} \exp(-\sigma r_{1A})$ (σ はパラメータ, r_{1A} は核 A と電子 1 の間の距離) を用いたとき, E_{limit} の計算値は, 解離極限におけるイオン性⁽¹⁾と非イオン性⁽²⁾の水素分子のエネルギーの平均値になる(このとき, イオン性⁽¹⁾の水素分子は $\text{H}^+ + \text{H}^-$ であり, 非イオン性⁽²⁾の水素分子は $\text{H} + \text{H}$)。一方, 正確な E_{limit} は, 二つの非イオン性⁽²⁾の水素原子 (H) のエネルギーの和である。このことに関連する以下の設問に答えなさい。

- I-c 設問 I-a の⑤近似の下での水素原子の陰イオン H^- のハミルトニアン $\hat{H}$ を書きなさい。右図は, H^- の座標である。設問 I-a の $\hat{H}$ を参考にしなさい。



- I-d 原子軌道 a と I-c で得た $\hat{H}$ を用いて, H^- のエネルギー E_{hydride} を計算する。 H^- の規格化した電子波動関数を $\Psi = a(1)a(2)$ として, E_{hydride} は, 次式で表される。

$$E_{\text{hydride}} = \iint \Psi \hat{H} \Psi dv_1 dv_2 = \iint a(1)a(2) \hat{H} a(1)a(2) dv_1 dv_2 \quad (\text{式 1})$$

下記の全空間に関する積分の結果を使用して, 原子単位で $E_{\text{hydride}} = \sigma^2 - 11\sigma/8$ (式 2) が得られる。(式 1) から (式 2) に至る計算過程を示しなさい。原子単位では, $\hat{H}$ について, $m=1$, $e=1$, $\hbar=1$, $1/4\pi\epsilon_0=1$ とすることができる。

$$\begin{aligned} \iint a(1)a(2) \left(-\frac{1}{2} \Delta_1 \right) a(1)a(2) dv_1 dv_2 &= \frac{\sigma^2}{2}, \quad - \iint a(1)a(2) \frac{1}{r_{1A}} a(1)a(2) dv_1 dv_2 = -\sigma, \\ \iint a(1)a(2) \frac{1}{r_{12}} a(1)a(2) dv_1 dv_2 &= \frac{5\sigma}{8} \end{aligned}$$

- I-e 原子軌道 a のパラメータ σ を 1 として, 解離極限におけるイオン性⁽¹⁾の水素分子 ($\text{H}^+ + \text{H}^-$) のエネルギーを計算しなさい。エネルギーの原子単位は, ハートリーである。水素原子の陽イオン H^+ のエネルギーは, 0.0000 ハートリーである。さらに, 水素原子 H のエネルギーを -0.5000 ハートリーとして, 正確な E_{limit} に対する E_{limit} の計算値の誤差を示しなさい。計算結果は, 小数点以下 2 桁で示しなさい。
- I-f 変分原理に基づいて原子軌道 a の σ を決定し, H^- のエネルギーを計算しなさい。計算結果は, 小数点以下 2 桁で示しなさい。

(終わり)

以下の溶液中多原子分子の電子スペクトルについての問題に答えなさい。

II-a 以下の文章の①～⑧に入る語句を以下から選択し、答えなさい。

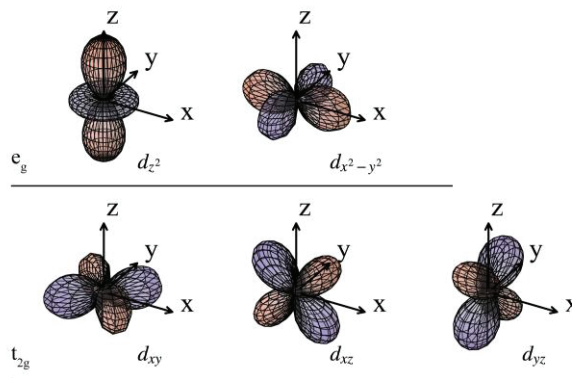
内部転換、鏡像関係、スピン-軌道相互作用、振動、ストークスシフト、系間交差、シュタルク効果、ゼーマン分裂、蛍光、りん光、溶媒和

溶液中の一重項多原子分子は、電子遷移に伴い、しばしば吸収スペクトルに複数のピークが観測される。これは、電子状態の遷移と同時に起こる①の励起に由来するもので、①構造と呼ばれる。励起された分子は、種々の緩和過程を経て最も安定な励起一重項状態に到達し、やがて②を放出して基底状態に戻る。このとき、吸収スペクトルと②スペクトルを比較すると、ピーク波長にずれが見られるが、これは③と呼ばれ、④などによるエネルギーの散逸に由来する。さらに、吸収スペクトルと②スペクトルは、互いに構造の似た⑤にあることが多く、特に構造変化の少ない小分子において顕著である。また、励起された分子は三重項状態に無輻射遷移し、その後基底状態に戻る際、⑥を発する場合がある。スピン多重度の異なる状態への遷移を⑦といい、このような遷移は⑧が存在する場合に起こりうる。

II-b 中心対称を持つ系における電子遷移の選択則として知られる、ラポルテの選択律を説明せよ。また、次のうち遷移許容なものを答えなさい。ただし、電子状態のパリティは g: 偶対称, u: 奇対称とする。

(i) $g \rightarrow g$ (ii) $g \rightarrow u$ (iii) $u \rightarrow g$

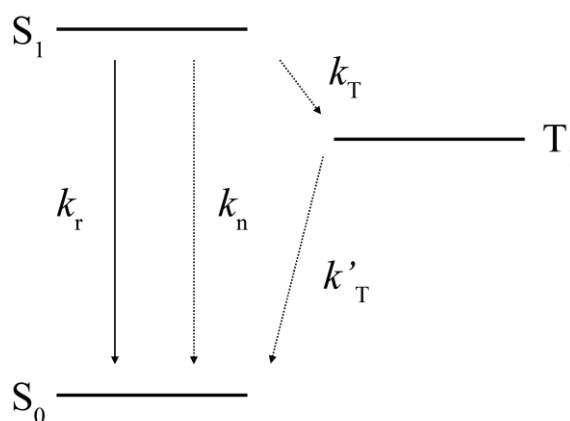
II-c 右図に示すように、 $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 等の正八面体 d 金属錯体の 5 つの d 軌道は e_g 及び t_{2g} で表される 2 つの組に分裂する。これらはどのように分裂するか、配位子場開裂定数 Δ_o を用いて図示しなさい。



II-d 遷移金属錯体の $d-d$ 遷移について、正四面体と正八面体ではどちらの遷移強度が強く観測されるか、理由とともに答えなさい。

光合成では、クロロフィル (Chl) という分子が光吸収やエネルギー移動等の役割を担う。本設問では、この分子のはたらきについて考察する。Chl は葉っぱをエタノール等に漬けることで抽出することが可能であり、実測された発光寿命 $\tau_0 = 1.0 \text{ ns}$ ($= 1.0 \times 10^{-9} \text{ s}$) という特徴をもつ。また、励起後の過程 (速度定数) として、一重項状態からの発光 (k_f)、無輻射緩和 (k_n)、三重項状態への遷移 (k_T)、三重項状態からの発光を伴わない緩和 (k'_T) を考慮する。有効数字は 2 桁で答えなさい。

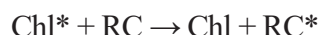
- II-e 定常光を用いて発光を観測することを考える。吸収される光子数が $I_{\text{abs}} = 3.0 \times 10^{17} \text{ photons} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ のとき、放出される光子数が $\nu = 6.0 \times 10^{16} \text{ photons} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。発光の量子収率 ϕ_0 を求めなさい。



- II-f S_1 状態のクロロフィル濃度 $[\text{Chl}^*]$ の生成・失活速度を I_{abs} 及び上記の速度定数を用いて示しなさい。

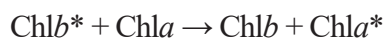
- II-g 定常状態近似を用いることで、 k_r を求めなさい。ただし、 $1/\tau_0 = (k_r + k_n + k_T)$, $\nu = k_r [\text{Chl}^*]$ の関係を用いて良い。

- II-h エタノール中に抽出された Chl は発光を示すのに対し、葉っぱには光を照射しても蛍光はほとんど観測されない。これは、Chl で吸収された光エネルギーが反応中心(RC)という光電変換に相当する過程を行うタンパク質複合体によって消光されるためである。この反応を単純に



と表すことを考える。消光反応の速度定数を $k_{\text{RC}} = 1.0 \times 10^{11} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ としたとき、Chl の発光量子収率が 0.01 となるのに必要な RC の濃度を見積もりなさい。ただし、RC が存在しない時の発光の量子収率 ϕ_0 を用いて良い。

- II-i 実際の葉っぱの内部においては、RC の濃度はもっと低いにもかかわらず、発光はほとんど観測されない。これは、次に表されるようなある Chl から他の Chl (ここではそれぞれを Chlb, Chla とする) への励起エネルギー移動が連鎖的に起こることで、反応中心へエネルギーが効率よく集められるためである。



こういった励起エネルギー移動の効率(E_T)は、分子間の距離 r と分子の組み合わせに特有のパラメーター R_0 によって次のように表される。

$$E_T = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6}$$

$R_0 = 6.0 \text{ nm}$, $r = 3.0 \text{ nm}$ のとき、エネルギー移動効率を求めなさい。

(終わり)