化学生命工学演習第一　石田担当分　　　その５補充

大学院平成１６年入学者用　一般選抜専門科目Ｂ【２】より改編

エチレン $CH_2{=}CH_2$ のπ結合の分子軌道を次のように炭素原子ｐ軌道の一次結合として作る。

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

原子軌道は規格化されているとし、さらに $c_i\ (i=1,2)$ は実数とする。

分子軌道エネルギー　$E = \dfrac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$　は、

積分　$H_{ii} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_i d\tau$　，$H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau$　とヒュッケル分子軌道の仮定を用いると、

$$E = \frac{(c_1^2 + c_2^2)\alpha + 2c_1c_2\beta}{c_1^2 + c_2^2} \qquad (1)$$

で与えられる。ここで、$\alpha = H_{11} = H_{22}$, $\beta = H_{12} = H_{21}$ である。

これについて以下の設問に答えよ。

問１　H_{ii} と H_{ij} の名称を述べよ。

問２　ヒュッケル分子軌道法の中で用いられるいくつかの仮定について説明せよ。

問３　問２の仮定を用いて (1) 式を導出せよ。ただし、導出過程においてそれらの仮定をどこで使ったかが判るように示すこと。

問４　エネルギー E を極小とするために係数 c_1, c_2 が満たすべき条件式を求めよ（ヒント：２つある）。さらに求めた条件式から、$(c_1, c_2) \neq (0, 0)$ の解を与える永年方程式を導け。

問５　永年方程式を解いて、分子軌道エネルギーを全て求めよ。

問６　２個のπ電子のあるエチレンの全エネルギーはいくらか。

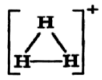
エチレンでは $2p_z$ を、水素分子で 1s を用いることを除けば、両者は本質的に同等の取り扱いである。後者の計算については、平尾ら著「無機化学」p.53–55 を参照されたい。

この題材は、「なぜ等核の H と H とがイオン性以外の要因で結合できるのか」（本問題では C と C のπ結合）という命題に答えを与えた、もっとも重要な量子化学の成果の一つである。

全員、左の設問の中で、永年方程式の導出（問 3,4）を体験して理解すること！

２　H_3^+について、下図に示すような 距離の等しい直線構造 (A) と正三角形構造 (B)を考える。各原子の 1s オービタルを ϕ_i (i = 1,2,3)、H_3^+のハミルトニアンを $\hat{H}$、分子軌道エネルギーを E とする。Hückel 分子軌道法を使って、以下の問いに答えよ。

（注：この系の分子軌道は、炭素化合物 π電子の Hückel 分子軌道を計算するのと同じ方法で計算できる）

$[H-H-H]^+$ ⋯(A)　　 ⋯(B)

問１　積分 $H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau$　(i = 1,2,3; j = 1,2,3) ⋯ (1)
のうちで クーロン積分 α をすべて書け。

問２　直線構造 (A) について考える。(1)の中で 共鳴積分 β のうち、0 以外のものをすべて書け。

問３　正三角形構造 (B) について考える。(1)の中で 共鳴積分 β のうち、0 以外のものをすべて書け。

問４　(A) と (B) それぞれに対する永年行列式を、$x = (\alpha - E)/\beta$ を用いて表せ。

問５　問４の２つの永年行列式を解いて、(A) と (B) それぞれについて、分子軌道エネルギーを全て求めよ。

問６　H_3^+について、(A) と (B) の全電子エネルギーを計算して、どちらが安定かを決定せよ。

問７　中性の H_3 について、(A) と (B) の全電子エネルギーを計算して、どちらが安定かを決定せよ。