

平成20実施

2

問1 質量 m の粒子に対する時間に依存しない一次元の Schrödinger 方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + U(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (1)$$

と表記できる。ここで、 Ψ は波動関数、 x は粒子の位置、 $\hbar = h/2\pi$ (h はプランク定数)、 U はポテンシャル、 E は系のエネルギーである。以下の問に答えよ。

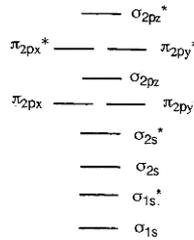
- (a) 粒子が区間 $0 \leq x \leq a$ の直線上を運動する場合を考える。すなわち、 $0 \leq x \leq a$ では、 $U(x) = 0$ 、それ以外では、 $U(x) = \infty$ となる井戸型ポテンシャルを考える。このときの Ψ と E を求めよ。ただし、 Ψ は規格化条件を満たすものとする。必要なら、つぎの公式を利用せよ。

$$e^{i\alpha} = \cos \alpha + i \sin \alpha, \quad e^{2n\pi i} = 1 \quad (n \text{ は整数}), \quad \sin^2 x = \frac{1 - \cos 2x}{2}$$

- (b) エチレン C_2H_4 にある波長の光を照射すると、基底状態から第一励起状態へ遷移する。(a)の結果を利用して、この光の波長を算出する式を誘導せよ。ただし、エチレン分子の二重結合長を a 、光速度を c とする。

3

問1 等核二原子分子 C_2 の分子軌道のエネルギー準位は右図のように表される。これに関して以下の問に答えよ。



- (a) 右図を用いて C_2 の電子配置を記せ。スピンを矢印で記すこと。
- (b) C_2 と C_2^{2-} とでは、どちらの結合が強いと考えられるか。結合次数をもとに説明せよ。ただし C_2^{2-} の分子軌道の準位は C_2 のそれと同じであるとする。

平成19実施

2

問1 アリルラジカル ($CH_2=CH-\dot{C}H_2$) の π 電子の分子軌道を $\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3$ と表す。ただし、 $\phi_1 \sim \phi_3$ は、 π 電子を有する各炭素原子の $2p_z$ 軌道で、 $c_1 \sim c_3$ はその係数である。炭素の番号は、左から順に 1, 2, 3 とする。アリルラジカルの Hückel 分子軌道計算について以下の問いに答えよ。

- (a) Hückel 分子軌道法を用いて分子軌道エネルギーを計算せよ。ただし、炭素原子の $2p_z$ 軌道のクーロン積分を α 、隣接する $2p_z$ 軌道間の共鳴積分を β とする。必要ならば、下記に示される行列式の計算式を参考にせよ。

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22}a_{33} + a_{21}a_{32}a_{13} + a_{31}a_{23}a_{12} - a_{31}a_{22}a_{13} - a_{21}a_{12}a_{33} - a_{11}a_{23}a_{32}$$

- (b) (a)のエネルギーに対応する分子軌道を求めよ。
- (c) 各炭素原子の π 電子密度と隣接する炭素間の π 結合次数を計算せよ。

問2 エチレン(C_2H_4) と 1,3-ブタジエン(C_4H_6) にたいしてHückel分子軌道法で求められた π 電子のエネルギー準位(E_i)と波動関数(ψ_i)は以下のようなになる。ここで、 ϕ_i ($i=1\sim 4$) は i 番目の C 原子の $2p_z$ 軌道を表す。以下の問いに答えよ。

エチレン

$$E_1 = \alpha + \beta, \quad \psi_1 = a\phi_1 + b\phi_2$$

$$E_2 = \alpha - \beta, \quad \psi_2 = a\phi_1 - b\phi_2$$

1,3-ブタジエン

$$E_1 = \alpha + 1.618\beta, \quad \psi_1 = c\phi_1 + d\phi_2 + d\phi_3 + c\phi_4$$

$$E_2 = \alpha + 0.618\beta, \quad \psi_2 = d\phi_1 + c\phi_2 - c\phi_3 - d\phi_4$$

$$E_3 = \alpha - 0.618\beta, \quad \psi_3 = d\phi_1 - c\phi_2 - c\phi_3 + d\phi_4$$

$$E_4 = \alpha - 1.618\beta, \quad \psi_4 = c\phi_1 - d\phi_2 + d\phi_3 - c\phi_4$$

ただし、 $a, b, c, d > 0$ であり、 α はクーロン積分、 β は隣接炭素原子間の共鳴積分である。

- 1,3-ブタジエンに対する永年方程式を $x = (\alpha - E)/\beta$ を用いて表せ。
- 1,3-ブタジエンの ψ_i が規格化されているとき、係数 c, d の間に成り立つ関係式を示せ。
- 1,3-ブタジエンの非局在化エネルギー ΔE_π を求めよ。ただし、非局在化エネルギーは π 電子が非局在化している場合と局在化している場合の π 電子エネルギーの差と定義する。
- 1,3-ブタジエンの炭素 1 ~ 4 の π 電子密度 $\rho_1 \sim \rho_4$ が 1 になることを示せ。
- 1,3-ブタジエンの炭素 1 - 2 間、炭素 2 - 3 間の π 結合次数 p_{12}, p_{23} を係数 c, d を使って表せ。
- 1,3-ブタジエンとエチレンからシクロヘキセンが生成する反応において、どのようなかたちの HOMO-LUMO 相互作用がおこるか、分子軌道の絵を書いて説明せよ。