

【注意】必要な定数があれば、その旨明記して使用して良い。

### 問題 1.

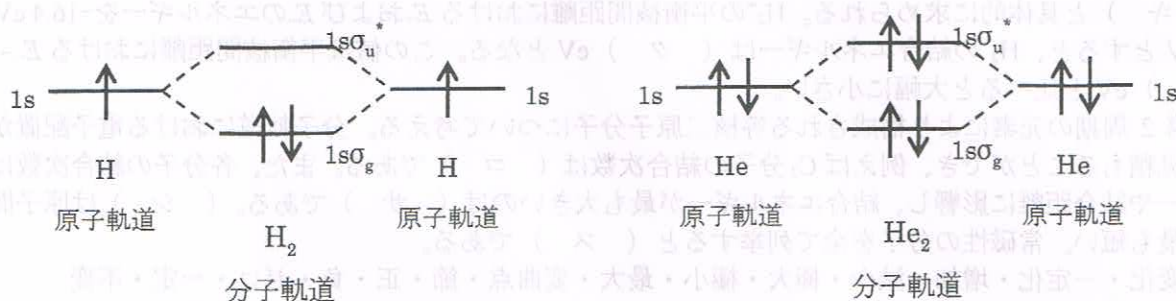
(1) 水素分子 ( $H_2$ ) とヘリウム分子 ( $He_2$ ) の結合次数を求めなさい。

(2)  $Li_2$ ,  $C_2$ ,  $O_2$  の中で常磁性の分子を答えなさい。また、その電子配置を下記の例にならひ書きなさい。例  $B_2$ :  $(1s\sigma_g)^2(1s\sigma_u^*)^2(2s\sigma_g)^2(2s\sigma_u^*)^2(\sigma_g 2p)^2(2p\pi_u)^2$

- 解答 -

(1) 等核二原子分子では、たがいの原子軌道が混ざり分子軌道が形成されます。

その分子軌道は  $H_2$  と  $He_2$  では以下のように  $1s$  軌道が結合性軌道 ( $1s\sigma_g$ ) と反結合性軌道 ( $1s\sigma_u^*$ ) に分かれます。



結合性軌道はもとの原子軌道より安定化され、逆に反結合性軌道は非安定化されています。結合の強さは結合性軌道と反結合性軌道の差によるもので、それを表す指標として結合次数があり、以下のように定義されます。

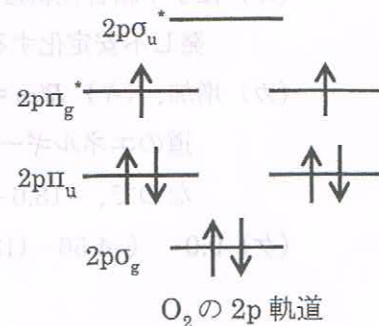
$$\text{結合次数} = \frac{(\text{結合性軌道にある電子の数} - \text{反結合性軌道にある電子の数})}{2}$$

したがって、これに適用すると  $H_2$  と  $He_2$  の結合次数はそれぞれ 1 と 0 になります。

(2) 分子軌道に平行スピンの並びことで、磁性の向きがそろい常磁性を示します。

$Li_2$ ,  $C_2$ ,  $O_2$  の分子軌道を描くと  $O_2$  のみが右図のように 2 つの平行したスピンの  $2p\pi_g^*$  に配置されているので、 $O_2$  は常磁性の分子になります。またその電子配置は以下になります。

$O_2$ :  $(1s\sigma_g)^2(1s\sigma_u^*)^2(2s\sigma_g)^2(2s\sigma_u^*)^2(2p\sigma_g)^2(2p\pi_u)^4(2p\pi_g^*)^2$



問題 2. 以下の文章を読み、(ア) および (イ) には文中の記号を含む式、(ウ) ~ (カ) には下記の【語句】の中から適切な語句、(キ) には有効数字 3 桁の数値、(ク) および (ケ) には有効数字 2 桁の数値、(コ) には適切な数値、(サ) ~ (ス) には適切な化学式を、それぞれ入れなさい。

(1) 水素分子イオン( $\text{H}_2^+$ )の電子の波動関数は 2 つの水素原子 ( $\text{H}_\text{A}$  および  $\text{H}_\text{B}$ ) の波動関数の重ね合わせ (線形結合) として表すことができる。それぞれ 1 に規格化された 1s 波動関数である  $\phi_\text{A}$  および  $\phi_\text{B}$  を使うと、結合性軌道  $\psi_+$  は  $N_+$  をその規格化定数として (ア) と表すことができ、また、反結合性軌道  $\psi_-$  についても同様に表現できる。 $\phi_\text{A}$  と  $\phi_\text{B}$  の重なり積分  $S_\text{AB}$  を用いてこの規格化定数を表現すると、 $N_+ =$  (イ) となる。ここで  $S_\text{AB}$  は、具体的には以下のような表式を取り、0 から 1 の値をもつことが知られている。

$$S_\text{AB} = \left( 1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2} \right) e^{-\frac{R}{a_0}} \quad (a_0: \text{ボーア半径}, R: \text{核間距離}) \dots\dots\dots (\text{A})$$

$\psi_+$  および  $\psi_-$  に対応する水素分子イオンのエネルギーをそれぞれ  $E_+$  および  $E_-$  とする。ただし、常に  $E_+ < E_-$  とする。核間距離  $R$  を無限遠から近づけると、水素原子の 1s 軌道のエネルギー  $E_{1s}$  を基準にすれば、 $E_- - E_{1s}$  は単調に (ウ) し、いかなる  $R$  でも  $E_- - E_{1s}$  は (エ) の値をとる。一方、 $E_+ - E_{1s}$  は平衡核間距離において (オ) をとり、さらに近づけると (カ) する。平衡核間距離  $R = 2a_0$  における重なり積分  $S_\text{AB}$  の値は式 (A) より (キ) と具体的に求められる。 $\text{H}_2^+$  の平衡核間距離における  $E_+$  および  $E_-$  のエネルギーを  $-16.4 \text{ eV}$  および  $-4.56 \text{ eV}$  とすると、 $\text{H}_2^+$  の結合エネルギーは (ク)  $\text{eV}$  となる。この値は平衡核間距離における  $E_- - E_{1s}$  の値 (ケ)  $\text{eV}$  と比べると大幅に小さい。

(2) 周期表第 2 周期の元素により構成される等核二原子分子について考える。分子軌道における電子配置から結合次数を見積もることができ、例えば  $\text{C}_2$  分子の結合次数は (コ) である。また、各分子の結合次数は結合エネルギーや結合距離に影響し、結合エネルギーが最も大きいのは (サ) である。(シ) は原子間の結合距離が最も短い。常磁性の分子を全て列挙すると (ス) である。

【語句】不変化・一定化・増加・減少・極大・極小・最大・変曲点・節・正・負・ゼロ・一定・不変

解答欄

- (ア)  $N_+(\phi_\text{A} + \phi_\text{B})$ : 線形結合で表されるので、ある係数 (規格化定数) を掛けた和で表される。
- (イ)  $1/\sqrt{2+2S_\text{AB}}$ : 規格化条件より、 $\int |\psi_+|^2 dv = 1$  を計算すると  $N_+$  が得られる。
- (ウ) 増加: 反結合性軌道は元の水素原子のエネルギーより不安定で、核間距離が縮まっても安定化しない。
- (エ) 正: 水素原子のエネルギーより不安定なので正
- (オ) 極小: 結合性軌道は核間距離が近づくほど水素原子のエネルギーより安定化するが、近づきすぎると反発し不安定化する。
- (カ) 増加、(キ)  $R/a_0 = 2.00$  を式 (A) に代入して計算すると、0.586、(ク) 2.8: 結合エネルギーは元の軌道のエネルギーと分子軌道のエネルギーの差で表される。元の軌道のエネルギーは  $E(1) = -13.6 \text{ eV}$  なので、 $-13.6 - (-16.4) = 2.8$
- (ケ) 9.0 ( $-4.56 - (-13.6) = 9.0$  有効数字 2 桁)
- (コ) 2: 結合次数は (分子軌道中の結合性軌道に入っている電子数 - 反結合性軌道に入っている電子数) / 2 で表されるので、 $\text{C}_2$  の電子配置より結合次数は 2 次
- (サ)  $\text{N}_2$ 、(シ)  $\text{N}_2$ : 結合次数が大きいほど結合エネルギーは大きく、結合距離は短くなる。
- (ス)  $\text{B}_2$ 、 $\text{O}_2$ : 分子軌道の電子配置から、 $\text{B}_2$  と  $\text{O}_2$  では異なる向きのスピンを持つ電子が同数でないため磁性を持つ。