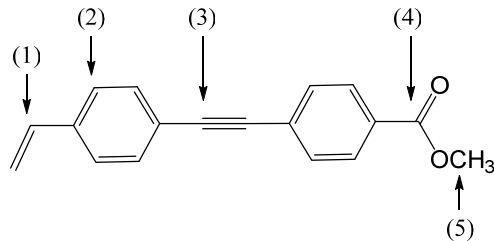


材料量子力学 期末試験問題 2019 年 6 月

- 1 つぎの(1)～(5)の炭素は sp^3 、 sp^2 、 sp 混成軌道のうちのどれをとると考えられるか。



- 2 つぎの図は周期表の概略を表したものである。下の問に答えよ。

H			He
			ア
イ			
ウ	エ		オ
	カ		

- (1) H、He の電子は $1s$ 軌道に入る。ア～カに示した位置の元素の原子価電子が入る原子軌道はそれぞれ何か、同様に答えよ。
 (2) ウ、エ、オ、カにはそれぞれ何個の元素が入るか、答えよ。

- 3 つぎの4つの化学種に関する以下の問いに答えよ。

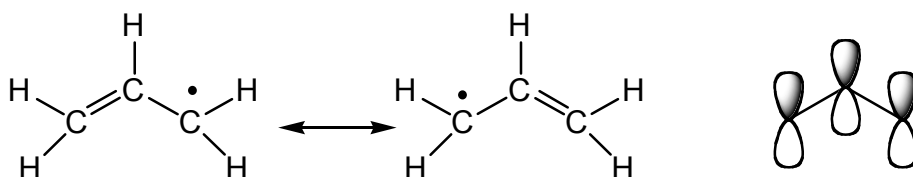
O_2 、 O_2^+ 、 O_2^- 、 O_2^{2-}

- (1) 4つの化学種の結合次数を求めよ。
 (2) 4つの化学種を結合長の増加する順に並べよ。
 (3) このうち反磁性であるものはどれか。

- 4 つぎのア～カに適当な言葉または数字を入れて文章を完成せよ。

HCl 分子の極性結合について考える。水素原子の $1s$ 軌道 χ_{1s} と塩素原子の $3p_z$ 軌道 χ_{3p_z} によって分子軌道を $c_1\chi_{1s} + c_2\chi_{3p_z}$ と表し、エネルギーを最小にするようにエネルギーレベルを求める。 χ_{1s} は χ_{3p_z} よりも[ア 浅い or 深い]ところにあるため、 $\phi_1 = c\chi_{1s} + \chi_{3p_z}$ ($0 < c \ll 1$) で表されるエネルギーの低い[イ]軌道に電子が[ウ]個入り、 $\phi_2 = \chi_{1s} - c\chi_{3p_z}$ で表されるエネルギーの高い[エ]軌道に電子が[オ]個入る。したがって電子は[カ H or Cl]の方に片寄る。

- 5 アリル(allyl)ラジカル C_3H_5 は下図のようにプロペンの二重結合の隣の炭素にラジカルが発生したものであり、ラジカルは二重結合と共役して分子全体に非局在化している。この分子の分子軌道を π 電子のみを考えたヒュッケル法で考える。3つの炭素それぞれの上に上下に伸びた π 性の 2p 軌道 χ を考え、クーロン積分を $\alpha = \int \chi_1 H \chi_1 d\tau$ 、結合した炭素間の共鳴積分を $\beta = \int \chi_1 H \chi_2 d\tau$ とし、重なり積分 $S = \int \chi_1 \chi_2 d\tau$ はゼロとする。



- (1) π 軌道のエネルギーを求める 3×3 の永年方程式を書け。
- (2) この永年方程式を解いてエネルギーレベルを求め、図示せよ。
- (3) アリルラジカルはこれに 3 個の π 電子が入ったことに相当する。結合エネルギーを求め、二重結合 1 個(エチレン)の結合エネルギー 2β と比較せよ。
- (4) カチオン(2 個の π 電子が入った場合)やアニオン(4 個の π 電子が入った場合)になった場合の結合エネルギーを求め、これらの状態の安定性をラジカルと比較せよ。

解答 平均点 89.5 (100 点満点に換算)

1 (1) sp^2 (2) sp^2 (3) sp (4) sp^2 (5) sp^3

2 (1) ア 2p イ 3s ウ 4s エ 3d オ 4f

(2) ウ 2 エ 10 オ 6 カ 14 (15)

3 (1) 2, 2.5, 1.5, 1 (2) $O_2^+ < O_2 < O_2^- < O_2^{2-}$ (3) O_2^{2-}

4 ア 浅い イ 結合 ウ 2 エ 反結合 オ 0 カ Cl

5

(1)

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

(2) $\alpha - \sqrt{2}\beta$

—

α

↑

$\alpha + \sqrt{2}\beta$

↑↓

(3) $2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + \alpha - 3\alpha = 2\sqrt{2}\beta$ だから 2β より $\alpha - \beta$ $\equiv$ $\equiv$ $\equiv$ も大きく非局在化を起こして安定化している。

(4) アニオン $2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + 2\alpha - 4\alpha = 2\sqrt{2}\beta$ $\alpha + 2\beta$ $\equiv$ $\equiv$ $\equiv$
カチオン $2(\alpha + \sqrt{2}\beta) - 2\alpha = 2\sqrt{2}\beta$ カチオン ラジカル アニオン

だからラジカル、アニオン、カチオンは、すべて安定性は同じ。(この近似の範囲内では。)