基礎物理化学A試験（全3題　1枚）

問題1　次の各問に答えよ。

問A　水素様イオンにおける電子の波動関数 $\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$ は主量子数 n、方位量子数 l、磁気量子数 m を含む。これらの量子数の取り得る値の条件を述べよ。（導出しなくてよい。）

問B　Si原子 $(Z = 14)$ とRh原子 $(Z = 45)$ の基底状態電子配置と不対電子数を下の例にならって示せ。

例　B原子 $(Z = 5)$：基底状態電子配置は $1s^2 2s^2 2p^1$、不対電子数は1。

問C　O_2 分子の分子軌道のエネルギー準位図を図示し、基底状態の O_2 分子の結合次数、不対電子数を答えよ。また、O_2^{2-} イオンの結合次数、不対電子数を答えよ。

問題2　質量 m の粒子が一次元井戸型ポテンシャル

$$V(x) = \begin{cases} \infty & (x < 0, a < x) \\ v & (0 \leqq x \leqq a) \end{cases}$$

（ただし、v は定数）に束縛されて x 方向に運動している。ハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T} + \hat{V} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x) \end{aligned}$$

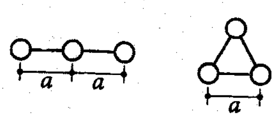
と表される。

問A　$0 \leqq x \leqq a$ において、波動関数 $\psi(x) = A\sin\alpha x + B\cos\alpha x$ が、シュレディンガー方程式 $\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$ の解であることを示せ。

問B　$x < 0, a < x$ では $\psi(x) = 0$ である。波動関数の連続性の条件から α を定めよ。また、規格化された固有関数、エネルギー固有値を示せ。

問題3　H_3^+ 分子イオンとは、陽子3個と電子2個が束縛状態を作った分子イオンであり、大惑星の高層大気における様々な現象や、宇宙空間での「分子進化」において重要な役割を果たしている。H_3^+ 分子イオンは、どのような構造（原子の並び方）をとるのが安定だろうか？

本問では、H_3^+ 分子イオンの分子軌道をLCAO近似で考え、直線状に配列した構造Iと正三角形状に配列した構造IIのいずれが安定であるか調べる。



構造I　構造II

3つのH原子核を原子核1、原子核2、原子核3とし、各原子核を中心とする $1s$ 原子軌道 ϕ_1、ϕ_2、ϕ_3 の線形結合によって、分子軌道 ψ を近似する。

$$\psi = \sum_{i=1}^{3} c_i \phi_i$$

ここで、c_i、ϕ_i は全て実数とする。また、

$$\begin{aligned} H_{ij} &\equiv \int \phi_i \hat{H} \phi_j d\tau \\ S_{ij} &\equiv \int \phi_i \phi_j d\tau \end{aligned}$$

とおいて、さらに、これを以下のようにおくことにする[1]。$\alpha < 0$、$\beta < 0$ である。

$$H_{ij} = \begin{cases} \alpha & (i = j) \\ \beta & (i \neq j\text{、かつ、原子核 } i \text{ と } j \text{ が隣接している場合}) \\ 0 & (i \neq j\text{、かつ、原子核 } i \text{ と } j \text{ が隣接していない場合}) \end{cases}$$

$$S_{ij} = \begin{cases} 1 & (i = j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases}$$

以下の問A～Dでは、水素原子核3個が正三角形状に並んだ構造IIについて、分子軌道を求める。

問A　構造IIに対して、ψ のエネルギー期待値 $\epsilon \equiv \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau / \int \psi^* \psi d\tau$ を、c_1、c_2、c_3、α、β で表せ。

問B　構造IIに対して、ϵ が極値を取る条件から、ϵ、c_1、c_2、c_3、の満たすべき方程式（永年方程式）を導け。

問C　構造IIに対して、永年方程式から ϵ の3つの解を求め、エネルギーの低い順番に並べよ。

（ヒント：「行列式=0」の両辺を β^3 で除して、$\lambda \equiv (\epsilon - \alpha)/\beta$ とおくと見通しが良い。）

問D　構造IIに対して、最低エネルギーの解に対応する c_1、c_2、c_3 を定めよ。

（ヒント：$\int \psi^* \psi d\tau = 1$ に留意せよ。）

問E　構造Iでは、分子軌道に縮重はなく、3つの軌道エネルギーは α、$\alpha \pm \sqrt{2}\beta$ となる。H_3^+ 分子イオンの構造Iと構造IIではどちらがより安定と考えられるか、理由を付けて答えよ。

また、H_3 分子の構造としては、構造Iと構造IIのどちらがより安定と考えられるか、理由をつけて答えよ。

補足　3×3の行列

$$M = \begin{pmatrix} A & B & C \\ P & Q & R \\ X & Y & Z \end{pmatrix}$$

の行列式は $AQZ + BRX + CPY - ARY - BPZ - CQX$ で与えられる。

[1] 本来は、$|i - j| = 1$ の時には $0 < S_{ij} < 1$ とすべきだが、この問題では計算を簡単にするために、全ての $i \neq j$ の場合に $S_{ij} = 0$ とおく。