

以下の問に答えよ。

【1】ハミルトニアンに関する問い。

原子単位系を用いると He 原子のハミルトニアンは

$$H = -\frac{1}{2}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

と表記できる。水素分子のハミルトニアンはどのように書けるか。

【2】単純 Hückel 法に関する問い。

ブタジエン $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ の π 結合の分子軌道を、各炭素原子の $2p_z$ 軌道 φ_i ($i=1,2,3,4$) の線形結合として $\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3 + c_4\varphi_4$ とする。規格化原子軌道を使って、結合原子間だけに交換積分と重なり積分を考える単純 Hückel 法において、分子軌道のエネルギーは次式で表される。

$$\varepsilon = \frac{(c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2)\alpha + 2(c_1c_2 + c_2c_3 + c_3c_4)\beta}{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 + 2(c_1c_2 + c_2c_3 + c_3c_4)S}$$

- 1) 上記の式の中にでてくる α 、 β 、 S は何か？ 1 電子ハミルトニアン h を用いて定義式を書き、それらの呼称、および意味するところを要領良く説明せよ。
- 2) $S = 0$ として、エネルギーを極小にする c_1 、 c_2 、 c_3 、 c_4 の式を求めよ。その結果を使ってエネルギー E を求める行列式を α と β の関数として作れ。
- 3) この永年方程式の解は、 $\varepsilon_1 = \alpha + 1.618\beta$ 、 $\varepsilon_2 = \alpha + 0.618\beta$ 、 $\varepsilon_3 = \alpha - 0.618\beta$ 、 $\varepsilon_4 = \alpha - 1.618\beta$ である。4 個 π 電子を持つ C_4H_6 の全 π 電子エネルギーを求めよ。
- 4) $S = 0$ とすることの物理・化学的な意味を記して、その影響を簡単に述べよ。

【3】近似の有効性と問題点。

- 1) ベンゼンに、単純 Hückel 法と拡張 Hückel 法を適用しようとするとき、それぞれ何個の軌道で何個の電子からなる系を取り扱うことになるか。
- 2) ベンゼン、ブタジエンは何個の電子を持ち、それらのうち、価電子・ π 電子はそれぞれ幾つか。このことに関連させて、 π 電子近似の有効性と問題点に関して簡単に述べよ。

【4】術語説明に関する問い。

以下の術語を簡単に説明せよ。

- 1) 1 電子波動関数近似
- 2) π 電子近似
- 3) Slater 行列式

【5】等核 2 原子分子についての問題。

第 2 周期の等核 2 原子分子 (N_2 , O_2 , F_2 , Ne_2) の MO に関して、知るところを記せ。

注意：冒頭に、所属研究室名、学年、学籍番号、氏名 を明記し、2cm 程度の空白を空けてから、解答せよ。