構造化学 2005 (村田教員)

[1] (1) $\psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-r/a_0\right)$

$$\int_0^\infty D_{1s}(r)dr = \int_{-\infty}^\infty\int_{-\infty}^\infty\int_{-\infty}^\infty |\psi_{1s}|^2 dxdydz$$

ここで $dxdydz = r^2\sin\theta\, dr d\theta d\phi$ より $(0 \leq r \leq \infty,\ 0 \leq \theta \leq \pi,\ 0 \leq \phi \leq 2\pi)$

$$\int_0^\infty D_{1s}(r)dr = \int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi}\left\{\frac{1}{\pi}\cdot\left(\frac{1}{a_0}\right)^3\cdot\exp\left(-2r/a_0\right)\right\}r^2\sin\theta\, d\phi d\theta dr$$

$$\therefore D_{1s}(r) = \int_0^\pi\int_0^{2\pi}\frac{1}{\pi a_0^3}\exp\left(-2r/a_0\right)r^2\sin\theta\, d\phi d\theta$$

$$= \int_0^\pi \frac{2}{a_0^3}\exp\left(-2r/a_0\right)r^2\sin\theta\, d\theta$$

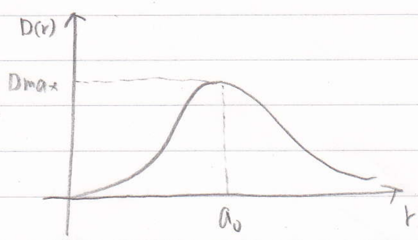
$$= \frac{2}{a_0^3}\exp\left(-2r/a_0\right)r^2\left[-\cos\theta\right]_0^\pi$$

$$= \frac{4r^2}{a_0^3}\exp\left(-2r/a_0\right)$$ //

(2) $$\frac{dD(r)}{dr} = \frac{8r}{a_0^3}\exp\left(-2r/a_0\right) - \frac{2}{a_0}\cdot\frac{4r^2}{a_0^3}\exp\left(-2r/a_0\right)$$

$$= \frac{8r}{a_0^3}\left(1-\frac{r}{a_0}\right)\cdot\exp\left(-2r/a_0\right)$$

よって $r = a_0$ で極大値をとる. 概形は下図.



ここで $D_{max} = \frac{4}{a_0}e^{-2}$ //

(3) 水素類似原子のボーア半径に相当する $r_Z = \frac{a_0}{Z}$ $\left(\because a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2}n^2 で e^2 = Ze\cdot e となったため\right)$

$$\therefore D_{1s(Z)}(r) = \frac{4r^2Z^3}{a_0^3}\exp\left(-2Zr/a_0\right)$$ ← a_0 を $\frac{a_0}{Z}$ でおきかえただけです. //

No. 2

Date

〔2〕

(1) $E_n = -\dfrac{m_e Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}$ $(n=1,2,3\cdots)$

$Z=1$におけるイオン化エネルギーであるから

$$E_\infty - E_1 = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0 h^2}$$

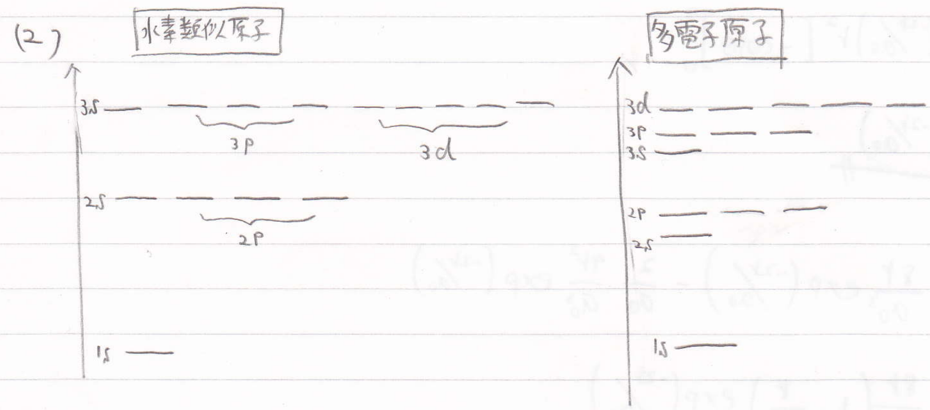
(2) $Z=2$の水素類似原子を考えることに等しい。よって

$$\underset{Z=2}{E_\infty} - \underset{Z=2}{E_1} = \frac{4m_e e^4}{8\varepsilon_0 h^2}$$

これは水素原子のイオン化エネルギーの4倍

〔3〕(1) 多電子原子における電子間の斥力を、原子核の見かけの電荷が減少したものとして近似したモデルのこと。このとき、見かけの電荷 $Z = Z - S$ を有効核電荷、Sを遮蔽定数という。

(2)



理由：方位量子数 l が大きくなるほど軌道は原子核から遠くに分布するため、多電子系において電子間相互作用の影響が大きくなるから。

〔4〕一般に、主量子数 n に対し l, m のとりうる値は

$$\begin{cases} l = 0,1,2\cdots, n-1 \\ m = -l, -(l-1), \cdots (l-1), l \end{cases} \rightarrow (2l+1)\text{種}$$

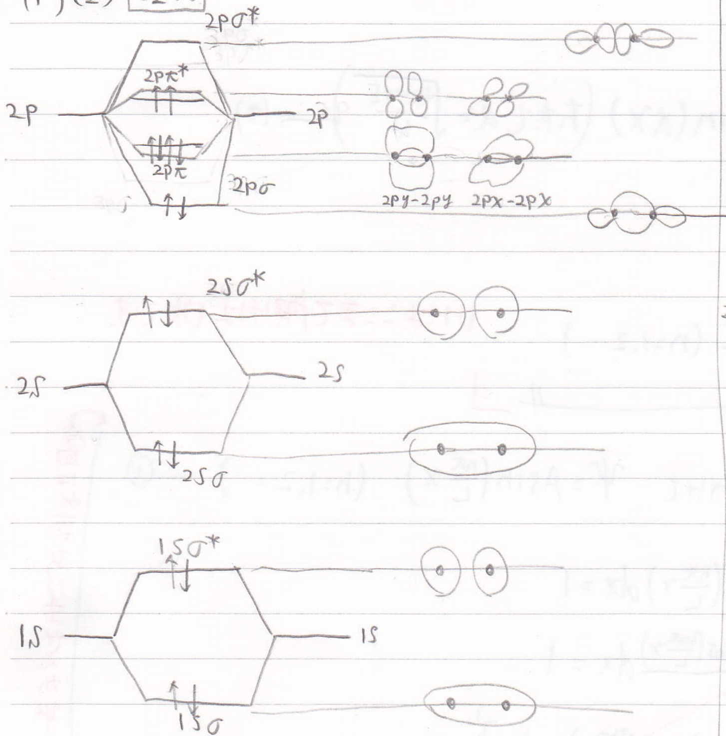
ここで異なる (n,m,l) の組に対し電子は(パウリの排他律より)2つずつ収容される。

よってある n に対し規定される軌道に入りうる電子の最大数は

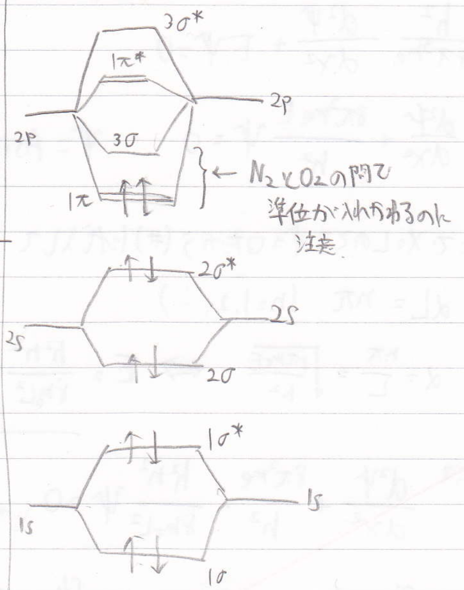
$$2\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = 2n^2(\text{個})$$

[5]

(1)(2) O_2分子　　MOの概形



(4) B_2分子.



//

(3) 常磁性とは、スピンの方向が同じ不対電子が複数収容されている分子に磁場を印加することで、その分子が磁性を示す性質のこと。

(5) 結合次数：$N_2=3$　$O_2=2$　$F_2=1$

結合性軌道に収容される電子数はN_2, O_2, F_2で共通だが(ともに10コ)

反　　　　　：　$N_2<O_2<F_2$の順である。(順に4コ, 6コ, 8コ)

これが大きいほど分子の結合エネルギーは小さくなり、結合距離は大きくなる。

よってそれぞれ大小関係は

結合エネルギー：$N_2>O_2>F_2$
結合距離：$N_2<O_2<F_2$　//

[6]

(1) $\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\frac{d^2\psi}{dx^2} + E\psi = 0$

$\Leftrightarrow \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m_e E}{h^2}\psi = 0 \qquad \psi = A\sin(\alpha x)\ \left(ただし\ \alpha = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e E}{h^2}}\right)$ — (#)

ここで $x=L$ のとき $\psi=0$ だから (#) に代入して

$\alpha L = n\pi \quad (n=1,2,\cdots)$

$\alpha = \frac{n\pi}{L} = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e E}{h^2}} \Leftrightarrow E = \frac{h^2 n^2}{8m_e L^2} \quad (n=1,2\cdots)$ //

(1)はここまで解けばOKです。

よって $\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2}\cdot\frac{h^2 n^2}{8m_e L^2}\psi = 0$ とかけて $\psi = A\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (n=1,2,\cdots)$ —①

ここで $\int_0^L |\psi|^2 dx = 1$ だから $A^2\int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right)dx = 1$

$\Leftrightarrow A^2\int_0^L \frac{1-\cos\left(\frac{2n\pi}{L}x\right)}{2}dx = 1$

$\Leftrightarrow A^2\left[\frac{1}{2}x - \frac{1}{2}\sin\left(\frac{2n\pi}{L}x\right)\cdot\frac{L}{2n\pi}\right]_0^L = 1$

$\Leftrightarrow \frac{L}{2}A^2 = 1 \quad \therefore A = \pm\left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}}$ —②

①②より $\psi = \pm\left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\frac{n\pi x}{L}$ //

今回は必要ありませんがψの導出方法です。

(2)

$\psi(x,y,z) = \phi(x)\phi(y)\phi(z)$ と変数分離することで

$\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\Delta + E\psi = 0$ は解ける。

$\therefore E = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \begin{cases} n_x = 1,2\cdots \\ n_y = 1,2\cdots \\ n_z = 1,2\cdots \end{cases}$ //

同様の考え方で $\psi(x,y,z) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{3}{2}}\sin\left(\frac{n_x\pi x}{L}\right)\cdot\sin\left(\frac{n_y\pi y}{L}\right)\cdot\sin\left(\frac{n_z\pi z}{L}\right)$ です。

(3) 基底状態 … $(n_x,n_y,n_z) = (1,1,1)$

このとき $E_1 = \frac{3h^2}{8mL^2}$

最低励起状態 … $(n_x,n_y,n_z) = (1,1,2),(2,1,1),(1,2,1)$

このとき $E_2 = \frac{6h^2}{8mL^2}$ より $\frac{E_2}{E_1} = 2$ 倍 //

またどの (n_x,n_y,n_z) の組に対しても E_2 は等しいので3重に縮重 //