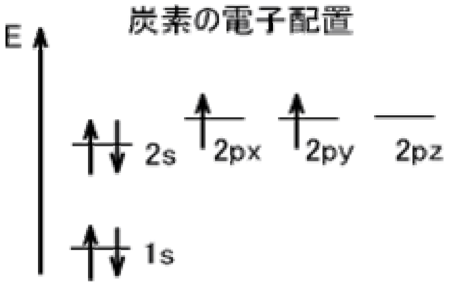
2009年度冬学期・構造化学(山崎教官)　学期末試験問題解答例

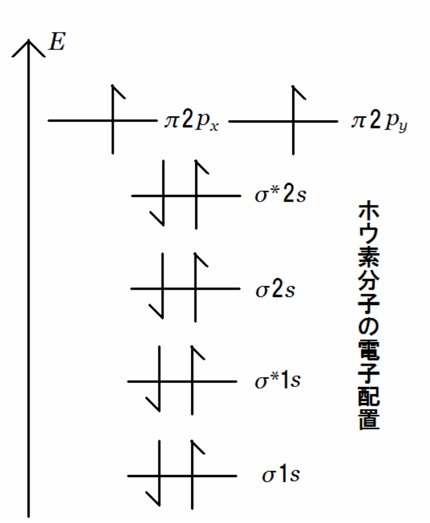
作成者：Uyan(2009-S1-37)

※投げやり注意

問題1－1

(1)主　(2)方位(or 角運動量) (3)方位(or 角運動量) (4)磁気 (5)主量子数 (6)－2 (7)縮退 (8)パウリの排他 (9)フント (10)下図 (11)2　(12)3　(13)下図 (14)1





問題1－2

炭素原子の2s軌道1つと2p軌道3つが重ね合わさって，sp^3混成軌道4つができている電子配置と考える事ができる. これら4つの軌道は炭素原子を中心とした正四面体の頂点方向にそれぞれ伸びていて，各々が水素原子とσ結合をつくり，軌道のエネルギーは4つとも等しい. □

問題1－3

4つの水素原子はそれぞれ炭素と1つずつ電子を出し合って2個の電子を共有している. これはヘリウム原子と同じ配置で安定. また，炭素原子の最外殻電子数は8であり，オクテット則を満たして安定な配置となっている. □

問題2－1

原子核(電荷e)と電子(電荷$-e$)の間に働くクーロン力の大きさは $\left|\frac{1}{4\pi\varepsilon}\cdot\frac{(-e)\cdot e}{r^2}\right| = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon r^2}$,

半径r，速度vで円運動する質量mの電子に働く遠心力は $\frac{mv^2}{r}$.

よってつりあいの式は $\frac{e^2}{4\pi\varepsilon r^2} = \frac{mv^2}{r}$. □

問題 2－2

円運動なので位置ベクトル$\mathbf{r}$と運動量ベクトル$m\mathbf{v}$は直交している．よって角運動量の大きさは

$L = r \cdot mv$．ボーアはこれが$L_n = r \cdot mv = \dfrac{h}{2\pi} \cdot n \quad (n = 1, 2, 3, \cdots)$ と量子化されていると仮定した．□

問題 2－3

$r \cdot mv = \dfrac{h}{2\pi} \cdot n \Leftrightarrow v = \dfrac{nh}{2\pi mr}$ 　を釣合いの式に代入して

$\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon r^2} = \dfrac{m}{r} \cdot \dfrac{n^2h^2}{4\pi^2m^2r^2} \Leftrightarrow r = \dfrac{4\pi\varepsilon}{e^2} \cdot \dfrac{mn^2h^2}{4\pi^2m^2} = \dfrac{\varepsilon h^2}{\pi me^2} \cdot n^2$．　ボーア半径はこのうちで最小のもので，$n$＝1

としたときの $r_1 = \dfrac{\varepsilon h^2}{\pi me^2}$ である．□

問題 2－4

水素原子の全エネルギーは $E_n = \dfrac{mv^2}{2} + \dfrac{(-e) \cdot e}{4\pi\varepsilon r} = \dfrac{mv^2}{2} - \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon r}$．つりあいの式$\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon r^2} = \dfrac{mv^2}{r}$ より

これは $E_n = \dfrac{mv^2}{2} - \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon r} = \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon r}\right) - \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon r} = -\dfrac{e^2}{8\pi\varepsilon r} = -\left(\dfrac{me^4}{8\varepsilon^2h^2}\right) \cdot \dfrac{1}{n^2}$ となる．

よって エネルギーが最も低いのはn＝１，２番目に低いのはn＝2 の準位であり，この間を遷移する際

に放出されるエネルギーは $E_2 - E_1 = -\left(\dfrac{me^4}{8\varepsilon^2h^2}\right) \cdot \dfrac{1}{2^2} - \left(-\left(\dfrac{me^4}{8\varepsilon^2h^2}\right) \cdot \dfrac{1}{1^2}\right) = \dfrac{3me^4}{32\varepsilon^2h^2}$ である．□

問題 3－1

規格化定数を正の実数N_+として，結合性軌道の波動関数は$\psi_+ = N_+(\chi_A + \chi_B)$ と表せる．□

問題 3－2

結合性軌道の規格化条件を考える．$\psi_+ = N_+(\chi_A + \chi_B)$は正の実関数であるから，

$1 = \int \psi_+ \overline{\psi_+}\, d\tau = \int {\psi_+}^2\, d\tau = {N_+}^2 \int ({\chi_A}^2 + 2\chi_A\chi_B + {\chi_B}^2)\, d\tau$ となる．χ_A ,χ_B は原子軌道関数だから規格

化されていて，$1 = \int {\chi_A}^2\, d\tau = \int {\chi_B}^2\, d\tau$ を満たしている．そして，重なり積分の定義は$\gamma = \int \chi_A\chi_B\, d\tau$．

ゆえに　$1 = {N_+}^2 \int ({\chi_A}^2 + 2\chi_A\chi_B + {\chi_B}^2)\, d\tau = {N_+}^2(1 + 2\gamma + 1)$ だから，$N_+ = \dfrac{1}{\sqrt{2\gamma + 2}}$ である．□

問題 3－3

求めるエネルギー固有値をE_+とする．定義より $\mathbf{H}\psi_+ = E_+\psi_+$ であるが，この両辺に左からψ_+を掛け

て全空間で積分すると $\int \psi_+ \mathbf{H} \psi_+ d\tau = \int \psi_+ E_+ \psi_+ d\tau = E_+ \int \psi_+{}^2 d\tau = E_+ \quad (\because E_+ = const)$ となる.

クーロン積分の定義は $\alpha = \int \chi_A \mathbf{H} \chi_A d\tau = \int \chi_B \mathbf{H} \chi_B d\tau$ であり,(最後の等式についてはコメント参照)

共鳴積分の定義は $\beta = \int \chi_A \mathbf{H} \chi_B d\tau = \int \chi_B \mathbf{H} \chi_A d\tau$ だから,(同じく気になる人はコメント参照)

$$E_+ = \int \psi_+ \mathbf{H} \psi_+ d\tau = N_+{}^2 \int (\chi_A + \chi_B) \mathbf{H} (\chi_A + \chi_B) d\tau = \frac{1}{2+2\gamma} \int \left(\chi_A \mathbf{H} \chi_A + \chi_A \mathbf{H} \chi_B + \chi_B \mathbf{H} \chi_A + \chi_B \mathbf{H} \chi_B \right) d\tau$$

$$= \frac{1}{2+2\gamma} (\alpha + \beta + \beta + \alpha) = \frac{\alpha + \beta}{1+\gamma}$$

である.□

コメント

問題 1ー1･･･前半は基本,後半は教科書第 14 章の話.(6)は少し怪しい気がします.比例という言葉を厳密に考えると誤りですし.私は(8)に構成原理と書いてしまったんですが「構成原理⊃パウリの排他律＋フントの規則」っぽい(よく調べてない←投げやり)のでパウリの排他律が自然かと.

問題 1ー2,1―3･･･たぶん教科書には載ってない話で,基礎現代化学でやったのを思い出して書いたんですが果たしてどんなもんだか.もっと綺麗な解答の書き方があるはずです.

問題 2･･･教科書第 4 章のストーリー通り.まさか山崎さんの試験でまともに計算することになるとは.

問題 3･･･教科書第 12 章で出てきた話.定義を覚えていればそんなに難しくない.

クーロン積分と共鳴積分の定義で用いた等式 $\int \chi_A \mathbf{H} \chi_A d\tau = \int \chi_B \mathbf{H} \chi_B d\tau$ と $\int \chi_A \mathbf{H} \chi_B d\tau = \int \chi_B \mathbf{H} \chi_A d\tau$ を一応補足しておきます.なぜこれらの値が等しくなるかといえば χ_A, χ_B は原点の位置のみが違う全く形が同じ関数だから,全空間で積分すれば等しくなるからです.(詳しい形は教科書にも書いてあります)

おわりに

試験後の解放感に浸りながらテキトーに書いている解答ですのでもし変なところがあったらそれは今読んでいるあなたの方が正しいということです.それではさようなら.