



構造化学 No.5

理学部化学科 岡林潤
(スペクトル化学研究センター)
2016.12.7

【31】 《結合次数》

次の分子またはイオンの結合次数を調べよ。

(1) B₂ (2) C₂ (3) O₂ (4) H₂⁺ (5) He₂⁺ (6) HeH⁺ (7) N₂⁺ (8) O₂⁺

【32】 《電子配置》

次のうち、常磁性を示すものをすべて選べ。

Li₂, B₂, C₂, N₂, O₂, N₂⁺, O₂⁺, F⁻

【33】 《軌道間相互作用》

軌道エネルギーがそれぞれ α_A , α_B の原子軌道 ϕ_A , ϕ_B からなる異核二原子分子の分子軌道を考える。 $\alpha_A > \alpha_B$ とし、 $\beta (< 0)$ は共鳴積分である。以下の問に答えよ。

- 分子軌道 $\psi = C_A\phi_A + C_B\phi_B$ についての 2 行 2 列の永年方程式を求めよ。重なり積分 $S_{AB} = 0$ としてよい。(Hückel 近似を用いる。)
- 結合性軌道, 反結合性軌道のエネルギーを求めよ。
- $\beta^2 \ll (\alpha_A - \alpha_B)^2$ のときの安定化エネルギー Δ を求めよ。必要ならば, $x \ll 1$ に対して, $(1+x)^{\frac{1}{2}} \simeq 1 + \frac{1}{2}x$ を用いよ。

【34】 《軌道エネルギーの幅》

1 次元ポリエン H₂C=CH-(CH=CH)_k-CH=CH₂ の π 電子の分子軌道エネルギーは

$$E_n = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{n\pi}{N+1}\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots, N$$

で与えられる。ここで, N は炭素原子数, α は炭素 $2p$ 軌道のエネルギー, β は共鳴積分を表わす。 $N \gg 1$ のとき, この系のエネルギーは密になりエネルギーは帯状 (バンド状) になる。このときのバンド幅 ΔE を求めよ。

【35】 《角運動量演算子》

角運動量演算子を \hat{L} とすると、極座標表示を用いて次式で表現される。

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) - \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right], \quad \hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi}$$

水素原子の波動関数の角度部分球面調和関数 $Y(\theta, \phi)$ は次式を満たすことを示せ。

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y(\theta, \phi), \quad \hat{L}_z Y(\theta, \phi) = m_l \hbar Y(\theta, \phi)$$

なお, l , m_l は方位量子数、磁気量子数である。

【36】

N_2 , O_2 , O_2^+ について, 電子配置を示して, 以下の 1. ~ 4. の各量の大小関係を答えよ. 理由も記すこと.

1. 結合次数 P
2. 解離エネルギー (結合エネルギー) D
3. 結合の長さ R
4. 磁気モーメント M

【37】 《波動関数の直交性》

水素類似原子の波動関数 ψ_{2s} と ψ_{2p_x} は直交することを示せ.

【38】 《イオン半径》

Na^+ と F^- のイオン半径について考える. これらは希ガス Ne と同じ電子配置をしている. 以下の設問に答えよ. なお, NaF 結晶のイオン間距離は $d = 0.231 \text{ nm}$ である.

1. Na^+ と F^- のイオンの有効核電荷 Z_{eff} はいくらか.
2. Na^+ と F^- のイオン半径比は有効核電荷に反比例するとすれば, どのような関係が成立するか. 核イオン半径を r_{Na^+} , r_{F^-} とせよ.
3. NaF 結晶のイオン間距離 d が各イオン半径の和に等しいとすれば, どのような関係が成立するか.
4. Na^+ と F^- のイオン半径を計算せよ.

【39】 《有効核電荷》

原子のイオン化エネルギー I_P (eV) と有効核電荷 Z_{eff} の間には, 近似的に

$$I_P = 13.6 \left(\frac{Z_{\text{eff}}}{n} \right)^2$$

の関係が成立することが知られている. ここで n は, 軌道の主量子数である. Be 原子の $2s$ 軌道の電子のイオン化エネルギーが 9.83 eV であるとき, 有効核電荷はいくらか.

【40】 《解離エネルギー》

原子 A のイオン化エネルギーを I_P , 原子 B の電子親和力を E_A , 分子 AB の結合エネルギーを D と表わすと, 二原子分子 AB を 1 価の陽イオン A^+ と 1 価の陰イオン B^- に分けるのに必要なエネルギーはいくらか.

-
- 今回のレポートの締切は 12 月 21 日 (水) 14:55.
 - 表紙は不要です. 氏名の記入を忘れずに.
 - コメント, 感想, 質問等も記載してください.
 - <http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/spectrum/lecture15.html> に解答を載せます.
(理学部化学科の web → スペクトルセンター web → 講義)