



## 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) B<sub>2</sub> (2) C<sub>2</sub> (3) O<sub>2</sub> (4) H<sub>2</sub><sup>+</sup> (5) He<sub>2</sub><sup>+</sup> (6) HeH<sup>+</sup> (7) N<sub>2</sub><sup>+</sup> (8) O<sub>2</sub><sup>+</sup>

### 【32】 《電子配置》

次のうち、常磁性を示すものをすべて選べ。

Li<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, F<sup>-</sup>

### 【33】 《軌道間相互作用》

軌道エネルギーがそれぞれ  $\alpha_A$ ,  $\alpha_B$  の原子軌道  $\phi_A$ ,  $\phi_B$  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  $\Delta$  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 H<sub>2</sub>C=CH-(CH=CH)<sub>k</sub>-CH=CH<sub>2</sub> の  $\pi$  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,  $\alpha$  は炭素  $2p$  軌道のエネルギー,  $\beta$  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  $\Delta E$  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】

$\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^+$  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  $\psi_{2s}$  と  $\psi_{2p_x}$  は直交することを示せ.

【38】 《イオン半径》

$\text{Na}^+$  と  $\text{F}^-$  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.  $\text{Na}^+$  と  $\text{F}^-$  のイオンの有効核電荷  $Z_{\text{eff}}$  はいくらか.
2.  $\text{Na}^+$  と  $\text{F}^-$  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  $r_{\text{Na}^+}$ ,  $r_{\text{F}^-}$  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.  $\text{Na}^+$  と  $\text{F}^-$  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  $Z_{\text{eff}}$  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  $9.83 \text{ eV}$  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  $\text{A}^+$  と 1 価の陰イオン  $\text{B}^-$  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)