



構造化学 No.7

理学部化学科 岡林潤
(スペクトル化学研究センター)
2017.1.11

【49】《水素類似原子》(【20】【22】と関連)

水素類似原子の波動関数の動径部分 R が次の方程式を満たすように、 $R(r) = Ne^{-ar}$ とおき、 E , l , および a を定めよ。

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \left\{ \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - l(l+1) \right\} R = \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) R$$

【50】《井戸型ポテンシャル中の粒子の不確定性》 (【18】【24】と関連)

1. x 軸上の区間 ($0 \leq x \leq L$) を運動する質量 m の粒子について、座標 x とその二乗 (x^2) の期待値を計算し、 x の不確定さ $\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$ を求めよ。
2. x 軸上の区間 ($0 \leq x \leq L$) を運動する質量 m の粒子について、運動量 p とその二乗 (p^2) の期待値を計算し、 p の不確定さ $\Delta p = \sqrt{\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2}$ を求めよ。
3. x 軸上の区間 ($0 \leq x \leq L$) を運動する質量 m の粒子の座標 x と運動量 p の不確定さの積 $\Delta x \Delta p$ を求めよ。基底状態について $\Delta x \Delta p$ を計算し、ハイゼンベルグの不確定性原理が満たされているかどうか調べよ。

【51】《Morse ポテンシャル》(【28】と関連)

二原子分子の断熱ポテンシャルの核間距離 R に対する振る舞いをよく表す関数として提案された次の Morse (モース) 関数 $M(R)$ について、以下の問に答えよ。

$$M(R) = D \left[e^{-2(R-R_0)/a} - 2e^{-(R-R_0)/a} \right]$$

1. D , R_0 , および a を正の量とし、 $e^{R_0/a} \gg 2$ として、 $M(R)$ のグラフの概形を図示せよ。
2. 平衡核間距離 (結合距離) R_e および、結合エネルギー D_e を求めよ。
3. 分子振動の力の定数 $k = \frac{d^2 M(R)}{dR^2} (R = R_e)$ を求め、換算質量が μ の調和振動子を仮定して、分子振動の振動数 ν を求めよ。
4. Morse ポテンシャルで表される系の振動エネルギー準位は、次式で与えられることが知られている。

$$E_n = h\nu_0 \left\{ \left(n + \frac{1}{2} \right) - x_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right\}, \quad (n = 0, 2, 3, \dots)$$

ここで、 n は振動の量子数、 ν_0 は基本振動数、 $x_e = \frac{h\nu_0}{4D}$ は非調和定数と呼ばれる。HCl 分子の赤外吸収スペクトルには、 2886 cm^{-1} に強いバンド ($n=0$ から $n=1$ への遷移)、 5668 cm^{-1} に弱いバンド ($n=0$ から $n=2$ への遷移) が観測される。以上の公式及びデータを用いて、HCl 分子の基本振動数 ν_0 、非調和定数 x_e 、および結合エネルギー D を求めよ。

【52】《異核二原子分子 CO の分子軌道》

異核二原子分子 CO の性質について以下の問に答えよ。

1. CO の分子軌道と電子配置を記せ。
2. CO は異核二原子分子なので、双極子モーメントをもつ。しかし、その値は極めて小さい (0.11 D)。しかも C 原子側が $-\delta e$ であるという。その理由は何か。
3. CO の基準振動の波数 $\nu_0 = 2140 \text{ cm}^{-1}$ を得た。C-O のバネ定数はいくらか。
4. CO はマイクロ波 (波長 $\nu = 0.260 \text{ cm}$) を吸収して $J = 0$ から $J = 1$ へ遷移する。これより C-O の原子間距離を計算せよ。

【53】《ポリエンのエネルギー準位》 (【13】と関連)

二重結合 C=C と単結合 C-C が交互につながった炭素原子数 $2n$ のポリエン $\text{C}_{2n}\text{H}_{2n+2}$ は、 $2n$ 個の π 電子をもち、それらの π 電子は低い方から順に n 番目までの準位に 2 個ずつ配置され、一次元の箱の中の粒子のように炭素骨格上を運動している。このようなポリエンは、 n 番目の準位の電子が $n+1$ 番目の準位に遷移するとき光を吸収して特有の色を示す。 $n = 4$ のポリエンの箱の長さが $L = 1 \text{ nm}$ として、吸収波長 λ を nm 単位で求めよ。

【54】《有効核電荷》

1. He の有効核電荷をスレーターの規則【26】に従って求めよ。そして、He の第 1 イオン化エネルギー、第 2 イオン化エネルギーを求めよ。水素原子の $1s$ 軌道のエネルギー $E_H = -13.6 \text{ eV}$ とする。
2. Li^{2+} のイオン化エネルギー (第 3 イオン化エネルギー) を求めよ。
3. 周期表の同属と同列での原子半径の変化について、次の傾向があるが、その理由を述べよ。
(i) アルカリ金属 (同族) では原子半径は原子番号と共に大きくなる。
(ii) 第 2 周期 (同列) の Li, Be, B, ... では原子半径は原子番号と共に小さくなる。

【55】《スピン》

「シュテルンとゲルラッハは加熱して蒸発させた Ag の微粒子を粒子線にして磁場中を通過させると、粒子線は磁場によって N 極または S 極の方向に曲げられることを 1922 年に発見した」という歴史的事実がある。

1. 粒子線にかかった力は静電気力でも、ローレンツ力でもない。なぜそういえるか。
2. 粒子線が磁場によって N 極方向もしくは S 極方向に曲げられたということは、粒子線にどのような性質があることを示しているか。
3. 《電子スピンの量子数》
1 つの電子のスピンが 2 つの値しかとれない場合、電子スピンの量子数が $1/2$ となることを示せ。

【56】《クーロン積分 α と共鳴積分 β 》 (【30】【33】と関連)
 水素分子イオンにおけるクーロン積分 α と共鳴積分 β の間には、次の関係式が近似的に成り立つ。

$$\beta_{AB} = K \cdot S_{AB}(\alpha_A + \alpha_B)/2$$

ただし、 K は定数、 S_{AB} は A と B 原子間の重なりを表す。水素分子イオンの二つのエネルギー準位の
 間隔 $\epsilon_{\text{antibonding}} - \epsilon_{\text{bonding}} = |\alpha|$ となるように K の値を定めよ。ここで、 $S_{AB} = 1/2$, $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$
 とする。

【57】《等核二原子分子》

1. F_2 と F_2^+ のどちらの結合が強いか。分子軌道への電子配置をもとに答えよ。
2. 炭素の二原子分子 C_2 は存在することができるか。分子軌道を用いて考察せよ。
3. カーバイドイオン (C_2^{2-}) は窒素分子 N_2 と等電子的で、同じ電子配置をもち、結合次数も 3
 である。しかし、カーバイドイオンの結合長 (0.119 nm) は窒素分子の結合長 (0.110 nm) より
 も少し長い。それはなぜか、説明せよ。
4. 硫黄蒸気の研究から、硫黄の二原子分子 (S_2) が存在することが知られている。硫黄分子の結
 合次数を求め、磁性について述べよ。
5. B_2 , C_2 , N_2 の等核二原子分子では、 $3\sigma_g$ と $1\pi_u$ の準位において逆転が起こる。一方、 N_2 , O_2 ,
 F_2 では起こらない。その理由を説明せよ。

【58】《異核二原子分子》

1. 1 eV は何 J/mol か。
2. F_2 の $1s$ 電子と HF の $1s$ 電子のイオン化エネルギーの実測値はそれぞれ 66,981 MJ/mol と
 67.217 MJ/mol である。 $1s$ 電子は結合に関与していないにもかかわらずイオン化エネル
 ギーが異なるのはなぜか、説明せよ。
3. 窒素分子 (N_2) と一酸化窒素 (NO) では、どちらの第一イオン化エネルギーが大きいのか。理由
 とともに述べよ。
4. HF と HCl の結合のイオン性は 42% と 18% である。一方、水溶液の酸性度は HF が弱酸性
 で、HCl が強酸性である。結合のイオン性と酸性度との関係について述べよ。

【59】《電気陰性度》

電気陰性度に関する以下の設問に答えよ。

1. ポーリングの電気陰性度 χ_P の考え方は、

$$|\chi_A - \chi_B|^2 \propto D(AB) - \frac{1}{2}(D(AA) + D(BB))$$

とした。ここで、 $D(AB)$ は異核二原子分子 AB の結合エネルギーであり、 $D(AA)$, $D(BB)$ は
 A_2 と B_2 の共有結合のエネルギーである。この考え方の妥当性を述べよ。

2. マリケンの電気陰性度 χ_M の定義は、イオン化ポテンシャル (I_p) と電子親和力 (E_A) から

$$\chi_M = \frac{1}{2}(I_p + E_A)$$

とした。この考え方の妥当性を述べよ。

3. χ_P と χ_M の間には次の比例関係がある。ハロゲン元素 F と Cl の χ_P は、4.0, 3.0 (ポーリング) である。F の χ_M が 12.3 のとき、Cl の χ_M を求めよ。
4. 結合のイオン性と電気陰性度 χ_P の間には次式が成立する。

$$\text{結合のイオン性 (\%)} = 16|\chi_A - \chi_B| + 3.5|\chi_A - \chi_B|^2$$

H の電気陰性度 χ_P は、 $\chi_H = 2.1$ である。HF, HCl のイオン性を上式により求めよ。結果を【42】【44】と比較せよ。

【60】

- 《解離エネルギー》ハロゲンの二原子分子の F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 の解離エネルギーは、この順に小さくなる。なぜか。
- 《回転運動を表わす波動関数の直交性》二次元の回転運動をする粒子の波動関数 $\psi(\phi) = \exp(im_l\phi)$ において、量子数 m_l の異なる波動関数は直交することを示せ。
- 《回転運動のエネルギー》二次元の回転運動をする粒子に許される波長は $\lambda = 2\pi r/m_l$ である。ドブロイの物質波の式と組み合わせて、この粒子のエネルギーを表わす式を導け。ただし、慣性モーメント $I = mr^2$ とする。
- 《遷移金属元素の金属結合》遷移元素は、金属結合をつくる。金属の性質が現れる理由を電子配置との関係から説明せよ。
- 《電子親和力》カルシウム (Ca) 原子の電子親和力 (-186 kJmol^{-1}) がカリウム (K) 原子 ($+48 \text{ kJmol}^{-1}$) よりもずっと小さいのはなぜか。
- 《多電子系のエネルギー準位》電子を 1 個だけ持つ原子と多電子原子のエネルギー準位の違いを説明せよ。
 - H_2^+ と H_2 とでは、核間距離 (陽子間の距離) はどちらの方が長いと考えられるか。理由とともに答えよ。
(ii) H_2^+ の結合エネルギーは 267 kJmol^{-1} , H_2 の結合エネルギーは 452 kJmol^{-1} である。 H_2 では結合に関与する電子が 2 倍になるにもかかわらず、結合エネルギーが 2 倍にならないのはなぜか。

○ 今回は、レポート提出の必要はありません。

○ <http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/spectrum/lecture16.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)