



構造化学 期末試験

担当: 岡林潤

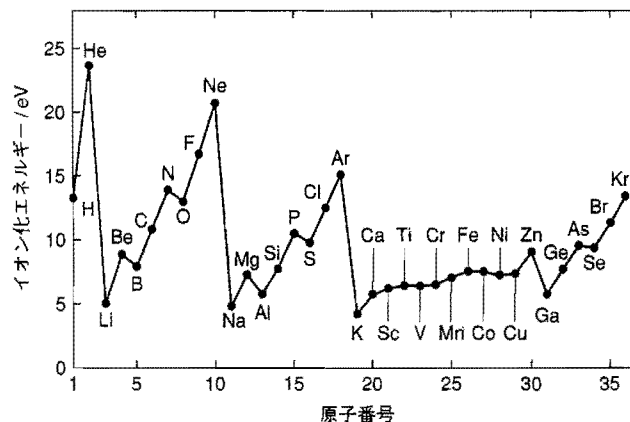
2014.2.10

以下の【1】から【6】に答えよ。解答の順序は問わない。

【1】

以下について説明せよ。式を用いる場合は、講義で用いた文字をそのまま使用してよい。

1. 「原子内の電子はその軌道がド・ブローイ波の波長の整数倍であるときに限ってどのような放射波も放出せず、円軌道を描いて回る」というのがボーアの定常状態の仮定であった。このとき、どのような軌道が許されるか。
2. 有効核電荷とは何か。
3. 電気陰性度とは何か。
4. 水素原子について、動径分布関数と期待値の違いは何か。
5. プランク定数を求める方法を述べよ。
6. 二原子分子の結合長を求める方法を述べよ。
7. 下記に、原子番号に対する原子のイオン化エネルギーのグラフを示す。図中で、第二周期では (Be と B), (N と O), 第三周期では (Mg と Al), (P と S) において大きさの逆転が生じている。その理由を述べよ。



【2】

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

[3]

水素原子の波動関数として $\psi = e^{-ar}$ を仮定して、変分法を用いて a を最適化して、エネルギー固有値を以下の手順に従って求めよう。必要に応じ、次の積分公式を用いよ。

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

1. $\int \psi^* \psi d\tau$ の値を a を用いて表わせ。ただし、極座標表示では、 $d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$ である。
2. $\int \psi^* \mathcal{H} \psi d\tau$ の値を a を用いて表わせ。
3. エネルギー $\epsilon(a) = \int \psi^* \mathcal{H} \psi d\tau / \int \psi^* \psi d\tau$ を a で偏微分することにより、 a の最適値およびエネルギーを求めよ。

[4]

一次元井戸型ポテンシャル (幅 a) を使って、ブタジエンの π 電子が吸収する電磁波を調べよう。ただし、電子の質量を m とし、 $k > 0$ とする。

1. 電子が 0 から a の範囲にあるときの Schrödinger 方程式を求めよ。
2. 一般解 $\Psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ において、 A と B の関係、 k の満たすべき条件を求めよ。
3. プランク定数 h , m , a , 自然数 n を用いて、エネルギー固有値を式で表せ。
4. ブタジエンの 4 つの π 電子について、エネルギー準位図を示せ。
5. π 電子が吸収する電磁波の最小のエネルギーを式で表せ。そして、その波長を記せ。
6. その電磁波の波長はエチレンの場合と比べて長いか短い？ また、その理由を簡潔に記せ。

[5]

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。以下の間に答えよ。

1. 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。)
2. 結合性軌道、反結合性軌道のエネルギーを求めよ。
3. $\beta^2 \ll (\alpha_A - \alpha_B)^2$ 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。

[6]

異核二原子分子 HF の化学結合について、以下の設問に答えよ。

1. H, F の原子軌道とそれから形成される分子軌道との関係を図に示せ。
2. 原子間距離 0.096 nm の HF の双極子モーメントは 1.98 D である。電荷の偏りとイオン性はいくらか。ただし、 $1D = 3.36 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ とする。電子の電荷を $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ とする。答えは概算でよい。