



構造化学 期末試験

担当: 岡林潤
2015.2.6

以下の【1】から【5】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. 水素原子について、電子の運動方程式、エネルギー保存の式、ボーアの量子条件の式を記せ。これらを用いて、エネルギーが下記の式になるときの X を求めよ。 n は正の整数を表す。

$$E = X \cdot \frac{1}{n^2}$$

2. 時間に依存しない1次元波動方程式

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} + \frac{\omega^2}{v^2}\phi(x) = 0$$

と、ドブロイの関係式から、1次元のシュレディンガー方程式を導け。

3. 有効核電荷とは何か。
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. s , p , d 軌道の波動関数の形をそれぞれ図に描き、関数型も示せ。(答えのみでよい)
6. 二原子分子の結合長を求める方法を述べよ。
7. 等核二原子分子 N_2 , O_2 について、エネルギー図、電子配置、結合次数、磁性の有無について、それぞれ述べよ。
8. 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。

【2】

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。

[3]

1次元調和振動子の基底状態の波動関数として、 $\psi(x) = e^{-ax^2}$ ($a > 0$) を仮定し、エネルギー期待値が最小になるように、変分法によって定数 a を最適化し、以下の順序によってエネルギー固有値を求める。ただし、必要に応じて、次の積分公式を用いよ。

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1) \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} (2a)^{-n}, \quad n=0 \text{ のときは } \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$$

1. ハミルトニアン (演算子) \mathcal{H} を記せ。
2. $\int \psi^* \psi dx$ の値を a を用いて表わせ。
3. $\int \psi^* \mathcal{H} \psi dx$ の値を a を用いて表わせ。
4. エネルギー $\epsilon(a) = \int \psi^* \mathcal{H} \psi dx / \int \psi^* \psi dx$ が a に関して最小となることから、 a の最適値およびエネルギーを求めよ。

[4]

水素原子の基底状態の波動関数は $\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0}$ で表わされる。ここで、ボーア半径 $a_0 = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2}$ とする。必要があれば以下の公式を用いよ。

$$\int_0^{\infty} r^n e^{-ar} dr = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

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

1. r の期待値を求めよ。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. 動径方向の Schrödinger 方程式を記せ。
3. $\mathcal{H}\Psi_{1s}$ を演算することにより、エネルギー固有値を求めよ。結果を【1】1. と比較せよ。

[5]

異核二原子分子 CO および NO の化学結合について、以下の設問に答えよ。

1. 分子軌道によるエネルギー図、電子配置をそれぞれの分子について記せ。
2. 双極子モーメントの向きを分子軌道に基づいて論ぜよ。
3. 双極子モーメントの値は、NO よりも CO の方がはるかに小さくなる。その理由を論ぜよ。
4. 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か。理由とともに述べよ。

○ 時間が余った人は、講義への要望などを自由に記載してください。