



構造化学 No.4

理学部化学科 岡林潤
(スペクトル化学研究センター)
2016.11.16

【24】 《不確定性原理》

ハミルトニアン $\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2$ (1次元) に対して, 波動関数 $\psi(x) = (2a/\pi)^{1/4} e^{-ax^2}$ (ただし $a = \frac{\sqrt{mk}}{2\hbar}$) を考える. このとき, 位置 x の不確定さ Δx と運動量 $p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ の不確定さ Δp の積 $\Delta x \Delta p$ を求めよ. ([18] の式を用いよ.)

【25】 《ビリアル比》

水素原子の 1s 波動関数 $\psi_{1s} = \pi^{-1/2} a_0^{-3/2} e^{-r/a_0}$ について, 位置エネルギーの期待値 $\langle U \rangle$ と運動エネルギーの期待値 $\langle K \rangle$ をそれぞれ計算し, ビリアル比 $= -\langle U \rangle / \langle K \rangle$ の値を求めよ.

【26】 《有効核電荷》

有効核電荷 $\bar{Z} = Z - s$ を定める s は, 静電遮蔽効果の大きさを表わすため遮蔽定数と呼ばれる. 遮蔽定数 s は, スレーターの規則 (1930 年) の重要な部分だけを採用して, 簡略化した次の規則を使うと簡単に求められる.

[遮蔽定数算出則]

- (i) 静電遮蔽の原因は, 着目する電子に対する他の電子のクーロン斥力であり, 遮蔽定数 s は他の電子からの寄与を合計して求める.
- (ii) 遮蔽効果の大きさは, 原子核に対し, 各電子が着目した電子より内側を運動するか外側を運動するかによって決まるので, 各軌道の相対的位置関係を, 内側から外側へと / で区切ってグループ分けして示す.
 $/1s/(2s, 2p)/(3s, 3p)/3d/(4s, 4p)/4d/4f/(5s, 5p)/5d/5f/$
 ns と np は, 同程度の位置にあることを考慮して同じグループとする.
- (iii) 着目した電子より内側の軌道の電子は, 完全な遮蔽効果を与えるとして, その寄与を 1 とする.
- (iv) 着目した電子と同じグループの軌道の電子は, 不完全な遮蔽効果を示すので, その寄与を 1/3 とする.
- (v) 着目した電子より外側の軌道の電子は遮蔽効果がないので寄与を 0 とする.

以上の規則を用いて, 原子番号 $Z = 1$ から $Z = 18$ までの基底状態の原子の最外殻にある電子に対する遮蔽定数 s を求めて, 有効核電荷 $Z - s$ の周期性を調べ, 原子のイオン化エネルギーの周期性の特徴を説明せよ.

【27】 《電子親和力》

原子番号 $Z = 1$ から $Z = 18$ までの基底状態の原子に電子 1 個が追加されたと仮定して, その追加された電子に対し, 【21】 の遮蔽定数算出則を用いて遮蔽定数 s を求めて有効核電荷 $Z - s$ の周期性を調べ, 原子の電子親和力の周期性の特徴を説明せよ.

【28】 《Lennard-Jones ポテンシャル》

レナード・ジョーンズ (J.E. Lennard-Jones) は、分子間のポテンシャルエネルギー曲線をよく表す実験式として、整数 n と m (通常, $n = 12$, $m = 6$ とする) および定数 D と σ を含む次の形の式 (レナード・ジョーンズポテンシャルという) を提案した.

$$U(r) = D \left[\frac{m}{n-m} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \frac{n}{n-m} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right]$$

この式を用いて、平衡核間距離 r_e および結合エネルギー $D_e (= U(\infty) - U(r_e))$ を求めよ.

【29】 《水素原子に対する変分法》

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.

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

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.

【30】 《Hückel 近似》

二つの原子軌道 ϕ_A と ϕ_B の線形結合で表わした分子軌道 $\psi = C_A \phi_A + C_B \phi_B$ をヒュッケル (Hückel) 近似 (重なり積分 $S = 0$ とする近似) を用いて考える.

1. 2行2列の永年方程式において、クーロン積分 $\alpha_A = \alpha_B = \alpha = -9$ eV, 共鳴積分 $\beta_{AB} = \beta_{BA} = \beta = -4$ eV であるとして、軌道エネルギー ϵ を求めよ.
2. 1. で求めた ϵ のうちエネルギーの低い方について C_A と C_B の関係式を書き、 C_A と C_B の比を求めよ.
3. 2. の結果に規格化条件を適応して C_A と C_B を決定し、分子軌道 $\psi = C_A \phi_A + C_B \phi_B$ を求めよ.

○ 今回のレポートの締切は12月7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/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)