構造化学　No.6

理学部化学科　岡林潤
（スペクトル化学研究センター）
2016.12.21

【41】《異核二原子分子》
異核二原子分子 CN, CO, NO における結合の次数を推定し, 磁性の有無を検討せよ.

【42】《双極子モーメント》
HF, HCl, HBr, および HI の双極子モーメント [D] は, 1.98, 1.03, 0.79 および 0.38 であり, 結合距離 [nm] は, 0.0917, 0.121, 0.141, および 0.160 である. これらの分子における結合のイオン性を求めよ. また, 双極子モーメントの値と電気陰性度の差を比較せよ. 電気陰性度は、H, F, Cl, Br, I の順に 2.1, 4.0, 3.0, 2.8, 2.5 である.

【43】《双極子モーメント》

1. H_2O と H_22S の双極子モーメントは 1.85 D, 0.95 D である. 分子の結合角はそれぞれ 104.5° と 92.2° であるとすると, H-O と H-S の双極子モーメントの大きさはいくらか. また, その大小の持つ意味は何か. なお, 原子間距離は H-O で 0.0958 nm, H-S で 0.1328 nm である.

2. ジクロロベンゼンには, オルト ($o-$), メタ ($m-$), パラ ($p-$) の 3 種類の異性体が存在する. $o-$ ジクロロベンゼンの双極子モーメントは 2.25 D である. $m-$ と $p-$ の双極子モーメントを求めよ.

3. シス型ジクロロエチレン $C_2H_2Cl_2$ の双極子モーメントは 1.89 D である. 結合角 Cl-C-C は 120° とし, C-H の双極子モーメントは無視すると, C-Cl の双極子モーメントはいくらか. また, トランスジクロロエチレンの双極子モーメントはいくらか.

【44】《異核二原子分子 HF の化学結合》

1. 異核二原子分子 HF について, 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. 結合次数はいくらか. ただし, H $1s$ と F $2p$ 軌道間で混成が起こるとする.

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=3.36×10^{30} C·m とする. 電子の電荷を 1.6×10^{19} C とする. 答えは概算でよい.

【45】《Hückel 近似》
Hückel 近似では, すべてのクーロン積分が等しく (α), 隣接した原子間の共鳴積分だけが等しく (β), それ以外の共鳴積分は 0 とし, 重なり積分もすべて 0 とする. Hückel 近似によって, エチレンの π 電子のエネルギーの近似値をあらわす 2×2 の永年方程式をつくり, π 電子のエネルギーを α, β を用いて表せ. また, ブタジエンの π 電子のエネルギーを表す永年方程式を求め, エネルギーを α, β を用いて表せ.

【46】《調和振動子の固有エネルギー》
調和振動子の Schrödinger 方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2\right)\psi(x)=E\psi(x)$$

の波動関数は, エルミート多項式 $H_n(x)$ を含む解となり, エネルギーとして次式を得る.

$$E_n=h\nu_0\left(n+\frac{1}{2}\right),\quad \nu_0=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{m}{k}}$$

1. 変数を整理して, $\alpha=\frac{2mE}{\hbar^2}$ および $\beta=\frac{1}{\hbar}\sqrt{mk}$ とし, $\sqrt{\beta}x$ を新しい変数とすれば, Schrödinger 方程式は次式となることを示せ.

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+\left(\frac{\alpha}{\beta}-x^2\right)\psi(x)=0$$

2. $\psi(x)=u(x)e^{-x^2/2}$ とおいて $u(x)$ の方程式を導き, この方程式の定数 $\alpha/\beta-1=2n$ とおけば, 次のエルミートの方程式となることを示せ.

$$\frac{d^2u(x)}{dx^2}-2x\frac{du(x)}{dx}+2nu(x)=0$$

3. 得られた方程式はエルミート多項式を満足することを $n=0,1,2,3$ について確かめよ.

$$H_n(x)=(-1)^n e^{x^2}\frac{d^n}{dx^n}\left(e^{-x^2}\right)$$

4. エネルギー E_n を, α と β の関係を用いて導出せよ.

【47】《1 次元調和振動子についての変分法》
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, エネルギー固有値を求めよ. ただし, 必要に応じて, 次の積分公式を用いよ.

$$\int_{-\infty}^{\infty}x^{2n}e^{-ax^2}dx=1\cdot3\cdot5\cdots(2n-1)\left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}(2a)^{-n},\qquad n=0\text{ のときは }\int_{-\infty}^{\infty}e^{-ax^2}dx=\left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$$

【48】《電場中の調和振動子》
質量 m, 電気量 q の電荷が力の定数 k の一次元調和振動子として, 強度 ϵ の電場（電界）に沿って x 軸と並行に運動している. この振動子のエネルギー準位を求めよ. ただし, 電場がないときの固有振動数を ν とする.

○ 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）