2008 年 2 月 14 日 16:20-17:50

平成 19 年度物理化学Ⅲ期末試験問題

問１　構成原理についての以下の文章中の①～⑩に当てはまる語句・数字を答えよ。②、⑥、⑦については適切なものを選ぶこと。(20 点)

水素型原子オービタルが電子によって占有される順序はほぼそれぞれのオービタルの①の順序になっており、①が②（高い・低い）方から占有される。ここで、③の原理により、各オービタルは電子を最大③個までしか収容できず、④個電子が収容された場合、電子スピンは⑤とならねばならないことが知られている。一方、縮退した副殻のオービタルが与えられ、その 1 つを 1 つの電子が占めている場合、次の電子は⑥（同じ・異なる）オービタルを占める。さらに、複数の電子が別のオービタルを 1 個ずつ占める場合はそれらの電子スピンの向きは⑦（同じである・異なる)。これは⑧の規則として知られており「基底状態にある原子は不対電子の数が⑨になる配置をとる。」というものである。これらをもとにすると、酸素原子の電子配置は⑩となる。ただし、⑩は縮退したオービタルは区別して書き、スピンの向きが分かるように書くこと。

問２　水素型原子の 3d オービタルについて以下の問に答えよ。(20 点)

① このオービタルの主量子数、角運動量子数はそれぞれいくらか？

② このオービタルの動径波動関数は r を原子核からの距離として、$\dfrac{1}{80(30)^{1/2}}\left(\dfrac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\rho^2 e^{-\rho/6}$ で表される。節はどの位置にあるか？ただし $\rho = \dfrac{2Zr}{a_0}$ である。

③ このオービタルの最大確率の半径を求めよ。

④ $3d_{xy}$ 及び $3d_{x^2-y^2}$ オービタルの境界面を図示せよ。

問３　分子軌道に関する以下の文章において①～⑫に当てはまる適切な語句, 数値, 式を答えよ。なお, ⑧, ⑪, ⑫は括弧内の適切な語句を選べ。(20 点)

一般に，原子オービタル A と B からなる異核二原子分子の分子オービタル Ψ は，A と B に対するそれぞれの係数 c_A と c_B を用いて，Ψ = ①と書ける。この A-B 結合における原子オービタル A の割合は②であり，B の割合は③である。もし，この分子が非極性分子であれば ② = ③となり，一方，純粋なイオン結合からなる A^+B^- という化学種では，c_A = ④，c_B = ⑤となる。通常，このような 2 個の原子オービタルからは 2 個の分子オービタルが形成され，エネルギーの低い方を⑥オービタル，高い方を⑦オービタルと呼ぶ。ここで，原子オービタルのエネルギーが A < B であるならば，⑥オービタルへの寄与は原子オービタル⑧（ A・B ）の方が大きく，⑦オービタルへの寄与はその逆になる。

また，二原子分子における結合性の尺度は次式の結合次数 b で表される。

$$b = \frac{1}{2}(n - n^*)$$

ここで，n と n^* はそれぞれ⑥オービタルと⑦オービタルにある電子数である。さて，N_2 分子と N_2^+ イオンの結合次数を計算する。N_2 の電子配置は $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^2$ であるから b = ⑨となり，N_2^+ の電子配置は $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^1$ であるから b = ⑩となる。結合次数は解離エネルギーに概ね⑪（比例・反比例）するから，解離エネルギーは⑫（N_2 分子・N_2^+ イオン）の方が小さいと予想できる。

問４（選択問題）　下記の設問①または②のどちらかを解答せよ。(20 点)

① 原子価結合法を用いて，過酸化水素分子 H_2O_2 の H-O-O 結合角が 90°であることを説明せよ。

② 原子オービタル A と B からなる異核二原子分子の分子オービタル Ψ において，A と B に対するそれぞれの係数 c_A と c_B を変分原理を用いて求めよう。この 2 つの係数は永年方程式と呼ばれる次式の解として与えられる。

$$(\alpha_A - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0$$
$$(\beta - ES)c_A + (\alpha_B - E)c_B = 0$$

ここで，α はクーロン積分，β は共鳴積分と呼ばれるパラメータであり，S は重なり積分 $S = \int A^* B d\tau$ である。この永年程式を解くには，まずエネルギーE を求める必要があり，それには次の永年行列式が 0 であれば解をもつ。

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0$$

この式は E に関する二次方程式を解くことに帰着し，これから 2 個の分子オービタルのエネルギー E_+ と E_- がそれぞれ求まる。さらに，波動関数の規格化条件 $\int \Psi^2 d\tau = c_A{}^2 + c_B{}^2 + 2c_A c_B S = 1$ を満たすことにより，係数 c_A と c_B を決定できる。

さて，上記の永年行列式を 0 とする方程式を解き，エネルギー $E_\pm$ を α，β，S で表せ。答えだけではなく，計算過程も書くこと。

問５（選択問題）　下記の設問①または②のどちらかを解答せよ。(20 点)

① 炭素原子の励起電子配置 $1s^2 2s^2 2p^1 3p^1$ に対する項は $^3D_3$, $^3D_2$, $^3D_1$, $^1D_2$, $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$, $^1P_1$, $^3S_1$, $^1S_0$ で表されることを説明せよ。

② a) 酸素分子の分子オービタルエネルギー図を右の例にならって描け。

b) O_2^+, O_2, O_2^-, O_2^{2-} のうち磁性を示さないと考えられるものはどれか？理由とともに述べよ。

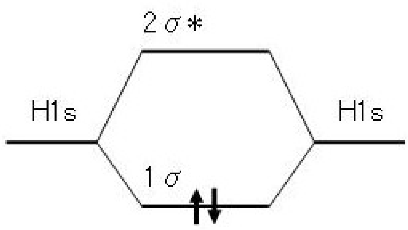

図　水素分子の分子オービタルエネルギー準位図

解答例

問１

①エネルギー、②低い、③パウリ、④2、⑤対、⑥異なる、⑦同じである、⑧フント、⑨最大、⑩例：
$1s(\downarrow\uparrow)2s(\downarrow\uparrow)2p_x(\downarrow\uparrow)\,)2p_y(\uparrow)\,)2p_z(\uparrow)$

問２

①主量子数 3、角運動量量子数 2、②r=0 の位置、③動径分布関数 $P(r)=r^2R(r)^2$ において $\dfrac{dP(r)}{dr}=0$ となる r を求めればよい。$P(r)=r^2\dfrac{1}{192000}\left(\dfrac{Z}{a_0}\right)^3\left(\dfrac{2Zr}{a_0}\right)^4 e^{-2Zr/3a_0}$ なので、

$\dfrac{d}{dr}\left(r^6 e^{-2Zr/3a_0}\right)=6r^5 e^{-2Zr/3a_0}-r^6\dfrac{2Z}{3a_0}e^{-2Zr/3a_0}=e^{-2Zr/3a_0}r^5\left(6-\dfrac{2Z}{3a_0}r\right)=0$ を求めればよく、最大確率の半径は $r=9a_0/Z$ となる。

④教科書 p384 図 13.18 の通り

問３

① $c_\mathrm{A}\mathrm{A}+c_\mathrm{B}\mathrm{B}$, ② $|c_\mathrm{A}|^2$, ③ $|c_\mathrm{B}|^2$, ④ 0, ⑤ 1, ⑥ 結合（分子）, ⑦ 反結合（分子）, ⑧ A, ⑨ 3, ⑩ 2.5, ⑪比例, ⑫N_2^+イオン　（②, ③, ⑪, ⑫は各 1 点。その他は 2 点として配点。）

問４

① p.422 の自習問題 14.2 参照。O の電子配置において $2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ が書かれ, 電子対をつくる $2p_y$ と $2p_z$ が 90° 直交することが書かれていれば OK とする。
②p. 440 の例題 14.4 の解答参照。(計算過程は右の計算式を参照)

$$(\alpha-E)^2-(\beta-ES)^2=0$$

$$(左辺)=\alpha^2-2\alpha E^2+E^2-(\beta^2-2\beta SE+S^2E^2)$$

$$=(1-S^2)E^2-2(\alpha-\beta S)E+\alpha^2-\beta^2=0$$

$$\therefore E=\frac{(\alpha-\beta S)\pm\sqrt{(\alpha-\beta S)^2-(1-S^2)(\alpha^2-\beta^2)}}{1-S^2}$$

$$=\frac{\alpha-\beta S\pm\sqrt{(\cancel{\alpha^2}-2\alpha\beta S+\beta^2S^2-(\cancel{\alpha^2}-\beta^2-\alpha^2S^2+\cancel{\beta^2S^2})}}{(1-S)(1+S)}$$

$$=\frac{\alpha-\beta S\pm\sqrt{\alpha^2S^2-2\alpha\beta S+\beta^2}}{(1-S)(1+S)}$$

$$=\frac{\alpha-\beta S\pm\sqrt{(\alpha S-\beta)^2}}{(1-S)(1+S)}$$

$$=\frac{\alpha-\beta S\pm(\alpha S-\beta)}{(1-S)(1+S)}$$

$$=\frac{\alpha\overset{①}{\pm}\beta-(\beta\overset{②}{\pm}\alpha)S}{(1-S)(1+S)}$$

$$(①,②)=(+,+)のとき,\ \frac{\alpha+\beta-(\beta+\alpha)S}{(1-S)(1+S)}=\frac{\cancel{(1-S)}(\alpha+\beta)}{\cancel{(1-S)}(1+S)}=\frac{\alpha+\beta}{1+S}$$

$$〃=(-,-)のとき,\ \frac{\alpha-\beta-(\beta-\alpha)S}{(1-S)(1+S)}=\frac{\cancel{(1+S)}(\alpha-\beta)}{(1-S)\cancel{(1+S)}}=\frac{\alpha-\beta}{1-S}$$

$$\therefore E=\frac{\alpha\pm\beta}{1\pm S}$$

問５

①　p. 408 の例題 13.7 の(c)の解答参照

②　a)p.433 の図 14.29　b) O_2^{2-}：全ての電子のスピンが対になるため。