

問題1 水素原子の1sオービタルの波動関数は $\psi = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-r/a_0}$ で表される。この時、以下の①～④

に答えよ。

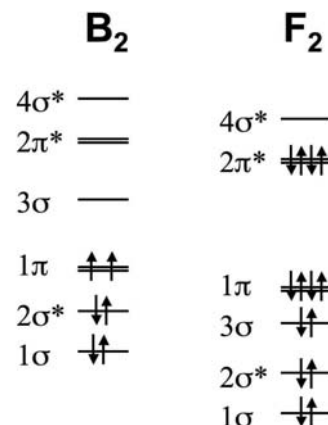
- ① この波動関数 ψ の概形を描け
- ② 微小体積 $d\tau$ 中に電子を見いだす確率を ψ 、 $d\tau$ を用いて表せ。
- ③ 電荷密度の90%が含まれる領域を水素原子の大きさと定義すると水素原子の半径はどのようにすれば求められるか？ただし、 $d\tau = r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi$ を用いどのような方程式を解けばよいかを書くこと(計算不要)。
- ④ 1sオービタルの境界面を表す図を描け。

問題2 以下の多電子原子の電子配置についての文章を読み、①、②、⑥～⑧はいずれかを選び、③～⑤、⑨～⑫に適当な語句・記号を書き込め。

シュレーディンガー方程式を解くことによって水素型原子では2sオービタルのエネルギーは2pオービタルのエネルギー(① よりも高い/と等しい/よりも低い)ことがわかる。一方、多電子原子では2sオービタルにある電子は2pオービタルにある電子よりも原子核の近くに見いだされる確率が(② 高い/低い)。これを2s電子は2p電子よりも内殻に大きく(③)しているという。また、このため2s電子は2p電子よりも核電荷から弱い(④)しか受けない。ここで、ある半径以内の位置にある電子のあらゆる位置にわたって平均すると原子核の全電荷をZeから $Z_{eff}e$ に引き下げる働きをし、この Z_{eff} を(⑤)と呼んでいる。この時電子は(④)された核電荷のもとにあるが、(③)の効果と(④)のため、2s電子は2p電子よりも原子核に(⑥ 強く/弱く)束縛されることになる。またこのため多電子原子における2sオービタルのエネルギーは2pオービタルのエネルギー(⑦ よりも高い/と等しい/よりも低い)。これと同様の理由から一般に副殻のエネルギーは(⑧ $s < p < d < f$ / $s > p > d > f$)の順になり構成原理から、この順に従って電子を配置すればよい。ただし、4sと(⑨)のエネルギーはほぼ等しくなるため、電子の占有順の逆転が見られる。また、電子はある与えられた副殻のオービタルのどれか1つを二重に占有する前にまず異なるオービタルを占めるがこれは(⑩)を避けるためである。さらに、基底状態にある原子は(⑪)の数が(⑫)になる配置をとるというフントの規則を適用することで多電子原子の電子配置を確定できる。

問題3 N_2 と O_2 の分子オービタルに関して、以下の設問①～②に答えよ。

① 2sオービタルと2pオービタルが混成してできる B_2 と F_2 の分子オービタルと電子配置は右図で表される。これにならって、 N_2 と O_2 の分子オービタルと電子配置を表せ。



② 次の(ア)～(エ)に適切な語句を書け。ただし、(ウ)～(オ)は N_2 または O_2 から選択せよ。

N_2 の結合次数は(ア)であり、 O_2 の結合次数は(イ)である。この結合次数と結合解離エネルギー(D_e)には相関があり、 $D_e = 493.6 \text{ kJ/mol}$ は

(ウ)で、 941.6 kJ/mol は(エ)であると判断できる。また、常磁性のあるのは(オ)である。

問題4 (選択問題) 分子軌道法に関する次の問4A, 4Bのうち, どちらか一方を選択しなさい。

問4A HF分子の分子オービタルはLCAO法で,

$$\psi = c_{H1s} \psi_{H1s} + c_{F2p} \psi_{F2p} \cdots (4A-1)$$

とおくことができる。これに基づいてシュレーディンガー方程式を解くと、エネルギーと ψ が求められ、それぞれ $c_{H1s} = 0.19, 0.98$ 、 $c_{F2p} = 0.98, -0.19$ および $E = -18.8\text{eV}, -13.4\text{eV}$ が得られる。これについて以下の①～④に答えよ。なお、それぞれの原子オービタルのエネルギーは $H1s$ が -13.6eV 、 $F2p$ が -18.6eV である。

- ① オービタルエネルギー準位図を描きそれぞれのオービタルにラベルをつけよ。
- ② HF分子のHおよびF原子上の部分電荷を求めよ。
- ③ HF分子をイオン化するために必要な最小のエネルギーは何eVか?
- ④ HClの分子オービタルを表1に示す塩素原子のオービタルのエネルギーを参考に、式4A-1のように組み立てよ。

表1 塩素の原子オービタルのエネルギー

オービタル	1s	2s	2p	3s	3p
エネルギー/eV	-2850	-289	-220	-22.9	-13.8

問4B 永年方程式に関して、以下の設問①～③を答えよ。

- ① 共役分子ブタジエン $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ の π オービタル ψ は分子面に垂直な $C2p$ オービタルのLCAOとして、 $\psi = c_A A + c_B B + c_C C + c_D D$ で表わせる。ここで、 $A \sim D$ は4個の炭素原子におけるそれぞれの $C2p$ オービタルで、 $c_A \sim c_D$ は $A \sim D$ それぞれにかかる係数である。この ψ を求めるには、変分原理を使って永年方程式を解くことになり、その永年行列式は(4B-1)式で表わされる。ここで、 α はクーロン積分、 β は共鳴積分、 S は重なり積分、 E はエネルギーである。

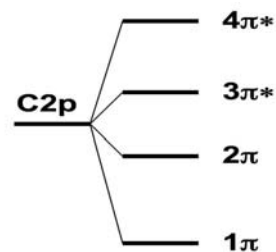
$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES & \beta - ES & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E & \beta - ES & \beta - ES \\ \beta - ES & \beta - ES & \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \beta - ES & \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (4B-1)$$

この永年方程式を厳密に解くことは難しいが、ヒュッケル近似で簡略化することができる。ヒュッケル近似したブタジエンの永年行列式を書け。

- ② ①でヒュッケル近似したブタジエンの永年行列式は、数学的処理によって(4B-2)式で表わされる 2×2 行列式の式に変換できる。これを解いて、エネルギー E を α および β を使って表せ。なお、 $\sqrt{5} = 2.24$ 、 $\sqrt{2.62} = 1.62$ 、 $\sqrt{0.38} = 0.62$ である。

$$(\alpha - E)^2 \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} - \beta(\alpha - E) \begin{vmatrix} \beta & \beta \\ 0 & \alpha - E \end{vmatrix} - \beta^2 \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} + \beta^2 \begin{vmatrix} 0 & \beta \\ 0 & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (4B-2)$$

③ (4B-2)式を解いて得られるエネルギー E の値は、右図に示す4個の π オービタル (1π , 2π , $3\pi^*$, $4\pi^*$) にそれぞれ対応する。②で求めた E がどのオービタルに対応するか示せ。



問題5 (①は全員解答し、②A、②Bから1問選択して解答すること) アルゴン Ar の最外殻軌道にある電子を1個取り去って1価のイオン Ar^+ とするとき、この電子配置に関する以下の設問に答えよ。

① Ar^+ の電子配置を下例にならって表せ。

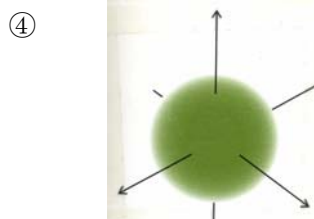
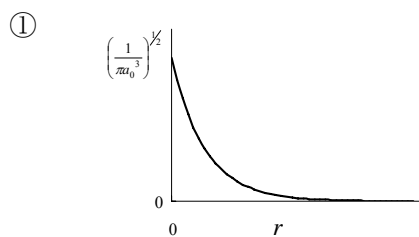
例：炭素 C の電子配置 = $1s^2 2s^2 2p^2$

②A この Ar^+ のスペクトル項をすべて求めよ。なお、計算過程も示すこと。

②B Ne の第1イオンイオン化エネルギーと Ar の第1イオン化エネルギーを比べた場合どちらが大きいか? 理由とともに答えよ。

解答例

問題 1



② $\int \psi^* \psi d\tau$

③ $\int_0^r \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0} r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi = 0.9$ となる r を求めればよい。

問題 2

- ①と等しい、②高い、③浸透、④遮蔽、⑤実効核電荷、⑥強く、⑦よりも低い、⑧ $s < p < d < f$ 、⑨3d、⑩電子間の反発、⑪不對電子、⑫最高

問題 3

① (テキスト p. 433, 図 14.30)

② N_2 の結合次数は (ア : 3) であり, O_2 の結合次数は (イ : 2) である。この結合次数と結合解離エネルギー (D_e) には相関があり, $D_e = 493.6 \text{ kJ/mol}$ は (ウ : O_2) で, 941.6 kJ/mol は (エ : N_2) であると判断できる。また, 常磁性の分子は (オ : O_2) である。

問題 4A

① p 438 の図 14.37、②それぞれの原子オービタルの係数の 2 乗から H : 0.96+、F : 0.96-、③18.8eV、

④ $\psi = c_{H_{1s}} \psi_{H_{1s}} + c_{Cl_{3p}} \psi_{Cl_{3p}}$ (エネルギーの近接した Cl の 3p オービタルのみを考慮すれば充分である。)

問 4B

① (テキスト p.448, 例題 14.7)

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

② (テキスト p.448, 例題 14.7)

$$E = \alpha \pm 1.62\beta, \quad \alpha \pm 0.62\beta$$

③ (テキスト p.448, 図 14.42)

$$4\pi^* = \alpha - 1.62\beta$$

$$3\pi^* = \alpha - 0.62\beta$$

$$2\pi = \alpha + 0.62\beta$$

$$1\pi = \alpha + 1.62\beta$$

問題 5

① $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

②A 最外殻のみ考えると、 $3p^1$ として扱える。電子が1個だけだから $s = 1/2$ で、p軌道だから $l = 1$ 。よって、 $S = s = 1/2$ で、多重度 $2S+1 = 2$ 。 $L = l = 1 (=P)$ だから、 $J = L + S = 3/2, 1/2$ 。したがって、スペクトル項 $^{2S+1}L_J$ は $^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}$ 。

②B Neの方 どちらも閉殻構造となった原子の最外殻の電子を取り除くため実効核電荷はほぼ等しいと考えられるが、Neの2p電子の方がより原子核に近い分幾分強く束縛されており原子核から取り除きにくくなる。