

構造化学(加納教官)2008 年度 冬学期期末試験解答

詳細版

作成者 : I

☆ こちらは詳細版で、長ったらしく(笑)書いてあります。嫌な人は簡略版を見て下さい。

☆ I 個人が作成したものであり、間違っている可能性は多々あります。

☆ 間違いなどを発見したら I まで連絡をよろしくお願いします。

☆ 今年度の試験は 2 月 9 日(水)2 限(10:55~)にあります。遅刻しないようにしましょう！

☆ それでは、構造化学の試験はまだまだ先ですが、がんばりましょう！！

問 1 一次元の調和振動子について以下の問いに答えよ。

問 1-1 $\Psi(x) = \exp(-ax^2)$ が $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}k\hat{x}^2$ の固有関数になるように a を求めよ。

問 1-2 問 1-1 で求めた固有関数を用いて \hat{H} の期待値を求めよ。

[解答]

問 1-1

$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ 、 $\hat{x} = x$ を $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}k\hat{x}^2$ に代入して以下の式を得る。

$$\hat{H}\Psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2 \right] \exp(-ax^2) = \left[\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}(-2a)^2 + \frac{1}{2}k \right\} x^2 - \frac{\hbar^2}{2m}(-2a) \right] \Psi$$

Ψ が \hat{H} の固有関数になるとは、 $\hat{H}\Psi$ が Ψ の定数倍になるということなので、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(-2a)^2 + \frac{1}{2}k = 0。 \quad \text{即ち } a = \frac{\sqrt{mk}}{2\hbar} \text{ を得る。}$$

$$(a = \frac{\sqrt{mk}}{2\hbar} \text{ のとき、 } \hat{H}\Psi = \frac{\hbar^2 a}{m} \Psi = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{m}} \Psi \text{ となる。 : 固有値 } \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{m}})$$

問 1-2

問 1-1 で求めた固有関数はエネルギー固有状態を表す波動関数である。

エネルギー固有状態のエネルギー期待値は、当然ながら、その固有値に等しいので、以下を得る。

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

[解説] 調和振動子についての問題。波動関数の形が与えられているため簡単です。確実に取りましょう。

問 1-1 この問題では $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ さえ覚えていれば、後は計算するだけです。

問 1-2 この問題は下の式のように普通に計算してもよいです。(ただし、波動関数 Ψ が規格化されていないことに注意しましょう。)

$$\langle \hat{H} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{H} \Psi dx / \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi dx = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \frac{\hbar^2 a}{m} \Psi dx / \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi dx = \frac{\hbar^2 a}{m} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

(ただし、 Ψ^* は Ψ の複素共役とします。)

問2 一辺の長さが L である二次元の箱中に、質量 m の粒子があるとする。 $x = 0, L$ 及び $y = 0, L$ においてポテンシャルエネルギーが無限大(∞)となり、粒子は箱の中($0 < x < L$ かつ $0 < y < L$)に閉じ込められているとして、以下の問いに答えよ。

問2-1 箱の中($0 < x < L$ かつ $0 < y < L$)の粒子の Schrödinger 方程式を書け。

問2-2 問2-1の式を、境界条件として、

$$\Psi(0, y) = \Psi(L, y) = \Psi(x, 0) = \Psi(x, L) = 0$$

を用いて解くことで、エネルギー固有値、規格化された波動関数を求めよ。(一次元のときの解を既知のものとして用いてもよい。)

問2-3 問2-2で得られたエネルギー固有値を用いて、エネルギー準位を図示せよ。

固有エネルギーの異なる準位を、最低エネルギー準位を含め、低いものから四つ示せ。

[解答]

問2-1

二次元の自由粒子であるからハミルトニアン $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right)$ であるので下のようになる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \Psi(x, y) = E \Psi(x, y)$$

問2-2

$\Psi(x, y) = X(x)Y(y)$ と変数分離すると、 $-\frac{\hbar^2 Y(y)}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} X(x) - \frac{\hbar^2 X(x)}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} Y(y) = E X(x)Y(y)$ 。

よって $-\frac{\hbar^2}{2m X(x)} \frac{\partial^2}{\partial x^2} X(x) - \frac{\hbar^2}{2m Y(y)} \frac{\partial^2}{\partial y^2} Y(y) = E$ となる。

左辺第一項は x に、第二項は y にのみ依存するから、それぞれの項が定数であることが分かる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} X(x) = C_x X(x), \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} Y(y) = C_y Y(y) \quad (\text{ただし } C_x + C_y = E)$$

これらは一次元箱中の自由粒子の Schrödinger 方程式と同じ形をしている。

そこで、その解の形を思い出せば、

$\Psi_{n_x, n_y}(x, y) = \alpha \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right)$ と書けることが分かる。(αは規格化定数、 n_x, n_y は正の整数)

$\hat{H} \Psi_{n_x, n_y}(x, y) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \alpha \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} (n_x^2 + n_y^2) \Psi_{n_x, n_y}(x, y)$ より、

$$\text{エネルギー固有値 } E_{n_x, n_y} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} (n_x^2 + n_y^2)。$$

また、 $\iint_{0 < x, y < L} |\Psi_{n_x, n_y}(x, y)|^2 dx dy = \frac{\alpha^2 L^2}{4}$ 。これが1になるので $\alpha = \frac{2}{L}$ 。

よって、規格化された波動関数 $\Psi_{n_x, n_y}(x, y) = \frac{2}{L} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right)$ 。

問 2-3 (図は省略する)

問 2-2 で求めたエネルギー固有値の式より、エネルギー準位は低い方から以下ようになる。

$$E_{1,1} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{mL^2} \quad (\text{縮退度}1)$$

$$E_{1,2} = E_{2,1} = \frac{5\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \quad (\text{縮退度}2)$$

$$E_{2,2} = \frac{4\hbar^2 \pi^2}{mL^2} \quad (\text{縮退度}1)$$

$$E_{1,3} = E_{3,1} = \frac{5\hbar^2 \pi^2}{mL^2} \quad (\text{縮退度}2)$$

[解説] 井戸型ポテンシャル(2次元)の問題。境界条件を与えるなど誘導が丁寧。

問 2-1 超基本です。出来なかったら反省すべきかもしれません(笑)

問 2-2 括弧書きから、1次元のときの解をアレンジしたものだと分かるでしょう。ただ、3次元の場合でも同じような解の形になるので解の形は覚えておいてもよいかもしれません。

参考までに3次元の場合の(規格化された)波動関数とエネルギー固有値を挙げておきます。

$$\Psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{3}{2}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right) \quad E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

波動関数の規格化は他のモデル(調和振動子など)でも求められることが多い(と思います)ので出来るようになっておきましょう。

問 2-3 1次元のときと、2・3次元のときで波動関数の形は似ていますが、1次元ではエネルギー準位に縮退を生じませんが、2、3次元では生じることがあるなどの違いがあることが分かります。

念のため、縮退(degeneracy)とは、ある固有値に関する固有空間の次元が1よりも大きくなることです。その次元を縮退度と称します。

—————以下、おまけ(この問題との関連は薄い)—————

物理量 O は複素 Hilbert 空間 \mathcal{H} に作用する Hermite 演算子 \hat{O} で表されます。ここで、複素 Hilbert 空間とは、完備な複素計量空間のことです。(Cauchy 列が収束するとき完備であるといいます。) \mathcal{H} は(自乗可積分な)波動関数を元として持ちます。線形代数で、固有値とか Hermite 行列とか出てきましたが、それと大体同じ感じです(無限次元なだけ)。

Hermite 行列は対角化可能であることを習いましたが、実は Hermite 演算子もそうです。つまり、 \mathcal{H} はある物理量 O に対応する演算子 \hat{O} の狭義固有空間の直和で表現できます ($\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i$)。ある状態を示す波動関数 Ψ をこの直和で表現すると $\Psi = \sum_i \psi_i$ ($\psi_i \in \mathcal{H}_i$) になるとき、物理量 O を観測して値 λ_i (λ_i は \mathcal{H}_i に対応する \hat{O} の固有値)が得られる確率は $\|\psi_i\|^2 / \|\Psi\|^2$ となります (Born の確率規則)。ここで $\|\Psi\|$ はノルムを表し、 $\int |\Psi|^2 dq$ で与えられます。

以上のように線形代数も応用できます。この辺りのことを正しく(上に書いたのは大雑把な中身です)詳しく知りたければ、清水名著『量子論の基礎』(サイエンス社)を読んでください。とても読みやすく、いい本です。

—————おまけ終了—————

問3 水素原子の基底状態にある電子の波動関数は

$$\Psi_{1s} = \frac{\exp(-\frac{r}{a_b})}{\sqrt{\pi a_b^3}}$$

で示される。ただし a_b は Bohr 半径である。

問3-1 電子の存在する確率が最も高い距離 r を求めよ。

問3-2 電子と原子核の距離 r の期待値 $\langle r \rangle$ を求めよ。

問3-3 電子が原子核から距離 $\langle r \rangle$ の内側にいる確率を求めよ。

[解答]

問3-1

動径分布関数 $D(r)$ を求め、その極大点を求める。

与えられた波動関数は球対称なので

$$D(r) = 4\pi r^2 |\Psi_{1s}|^2 = \frac{4r^2 \exp(-\frac{2r}{a_b})}{a_b^3}$$

$$\frac{d}{dr} D(r) = \frac{4(2r - \frac{2}{a_b} r^2) \exp(-\frac{2r}{a_b})}{a_b^3} \text{ より、} 0 < r < a_b \text{ で } \frac{d}{dr} D(r) > 0, a_b < r \text{ で } \frac{d}{dr} D(r) < 0 \text{ なので、}$$

$D(r)$ は $r = a_b$ で極大をとる。

問3-2

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty r D(r) dr = \int_0^\infty \frac{4r^3 \exp(-\frac{2r}{a_b})}{a_b^3} dr = \frac{4}{a_b^3} \left[\left(-\frac{a_b r^3}{2} - \frac{3a_b^2 r^2}{4} - \frac{3a_b^3 r}{4} - \frac{3a_b^4}{8} \right) \exp(-\frac{2r}{a_b}) \right]_0^\infty$$

$$\text{よって、} \langle r \rangle = \frac{3}{2} a_b.$$

問3-3

$Prob(R \leq r \leq R + dr) = D(R)dr$ より

$$Prob(r \leq \langle r \rangle) = \int_0^{\langle r \rangle} D(r) dr$$

よって、

$$Prob(r \leq \langle r \rangle) = \int_0^{\langle r \rangle} \frac{4r^2 \exp(-\frac{2r}{a_b})}{a_b^3} dr = \frac{4}{a_b^3} \left[\left(-\frac{a_b r^2}{2} - \frac{a_b^2 r}{2} - \frac{a_b^3}{4} \right) \exp(-\frac{2r}{a_b}) \right]_0^{\frac{3}{2} a_b} = 1 - \frac{17}{2} e^{-3}$$

$$\left(1 - \frac{17}{2} e^{-3} \approx 0.57681 \right)$$

[解説] 動径分布関数を扱った問題です。計算ミスをしないうちに注意しましょう。

問3-1 冬休みのレポートでも似た問題がありました。動径分布関数の式を作ることができれば簡単でしょう。

問3-2 これも、動径分布関数の式を作ることができれば立式するのは簡単でしょう。計算ミスをしないうちにしましょう。

問3-3 これも同じく、動径分布関数の式を作ることができれば立式するのは簡単でしょう。計算ミスをしないうちにしましょう。

[注意]

この問題ではs軌道の波動関数だったので、球対称(角度成分に依存しない)で、動径分布関数の式を出すのが楽でした。しかし、一般の球対称でない場合でもできるようにしておいた方が良いでしょう。

*1 動径分布関数の立式

$$D(r) = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi|^2 r^2 \sin \theta d\theta d\varphi$$

(直交座標 ↔ 極座標の変換公式 $dxdydz = r^2 \sin \theta drd\theta d\varphi$ から分かります。)

*2 水素原子の他の軌道の動径分布関数とその極大点、電子と原子核の距離の期待値

$$D(r) = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi_{n,l,m}|^2 r^2 \sin \theta d\theta d\varphi = r^2 |R_{n,l}|^2 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{l,m}|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = r^2 |R_{n,l}|^2$$

上で、 $\Psi = R_{n,l} Y_{l,m}$ で、 $R_{n,l}$ 、 $Y_{l,m}$ はそれぞれ動径、角度の関数です。

規格化されており、 $\int_0^\infty r^2 |R_{n,l}|^2 dr = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{l,m}|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1$ を満たします。

また、 n, l, m はそれぞれ主量子数、方位量子数、磁気量子数と称され、どの軌道であるかを示しています。

$$R_{n,l} = -\left(\frac{2}{na_b}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n\{(n+l)!\}^3}} \exp\left(-\frac{r}{na_b}\right) r^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_b}\right) \text{ (L は Laguerre の陪多項式)}$$

$$L_n^k(x) = \frac{d^k}{dx^k} \left\{ e^x \frac{d^k}{dx^k} (x^n e^{-x}) \right\} \text{ であるから (Rodrigues の公式)}$$

$$l = n - 1 \text{ のとき (1s, 2p, 3d, 4f など), } L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_b}\right) = -(2n-1)! \text{ となり, } D(r) = C_n r^{2n} \exp\left(-\frac{2r}{na_b}\right).$$

$$\text{ただし, } C_n = \frac{1}{2n} \left(\frac{2}{na_b}\right)^{2n+1}$$

$$\frac{d}{dr} D(r) = \left(\frac{2n}{r} - \frac{2}{na_b}\right) D(r) \text{ となるので } r = n^2 a_b \text{ で } D(r) \text{ は最大値をとります。}$$

$$\text{一方、詳細は省きますが、} \langle r \rangle_{n,l} = \frac{3a_b}{2} \left\{ n^2 - \frac{l(l+1)}{3} \right\} \text{ となるのが計算でき、}$$

s → p → d → f となるに従って $\langle r \rangle$ が小さくなっていくことが確認できます。

問4 基底状態における N_2 , O_2 分子と N_2^+ , O_2^+ 分子の解離エネルギーは以下の表のとおりである。 N_2 の結合は N_2^+ の結合よりも強いものに対して、 O_2 の結合は O_2^+ の結合よりも弱いのは何故か。それぞれの分子と分子イオンの電子配置と結合次数を用いて説明せよ。

分子又は分子イオン	N_2	N_2^+	O_2	O_2^+
解離エネルギー(kJmol^{-1})	712	612	490	625

[解答]

結合次数は結合性軌道にある電子の数から反結合性軌道にある電子の数を引いたものの半分と定義された。

2つの原子の1s軌道(計2つ)から結合性軌道1つと反結合性軌道1つ、2s軌道(計2つ)から結合性軌道1つと反結合性軌道1つ、2p軌道(計6つ)から結合性軌道3つと反結合性軌道3つが作られる。

ここで、1sからの結合性軌道のエネルギー<1sからの反結合性軌道のエネルギー<2sからの結合性軌道のエネルギー<2sからの反結合性軌道のエネルギー<2pからの結合性軌道のエネルギー<2pからの反結合性軌道のエネルギーである。

電子はエネルギーの低い軌道から順に2つずつ詰まっていくので、

14個の電子をもつ N_2 分子では10個が結合性軌道、4個が反結合性軌道、

13個の電子をもつ N_2^+ 分子では9個が結合性軌道、4個が反結合性軌道、

16個の電子をもつ O_2 分子では10個が結合性軌道、6個が反結合性軌道、

15個の電子をもつ O_2^+ 分子では10個が結合性軌道、5個が反結合性軌道にそれぞれ入る。

従って、 N_2 分子の結合次数=3、 N_2^+ 分子の結合次数=2.5、 O_2 分子の結合次数=2、 O_2^+ 分子の結合次数=2.5。

一般に、結合次数が高いほど、結合力(解離エネルギー)は大きいので、 N_2 の結合は N_2^+ の結合よりも強く、 O_2 の結合は O_2^+ の結合よりも弱いことが推論される。

[解説] 等核二原子分子についての問題。結論とヒントを与えてくれているのでやりやすいはず。

解答に書いた通りです(と思います)。基礎現代化学でも似たことをやりました。復習しておくといいかも? 試験ではエネルギー準位の図を書いた方が良くもありません。

次のページはオマケです。個人的に覚えにくかった、又は重要だと思ったところをまとめました。

★構造化学で出てきた種々の定数・物理量の次元

物理量は次元を持ち、MKSA単位系では長さ(L)、質量(M)、時間(T)、電流(I)を基本量として用いる。

$$\begin{aligned}
 c(\text{光速})、v(\text{速度}): [LT^{-1}] \\
 h(\text{Planck 定数})、\hbar: [L^2MT^{-1}] \\
 e(\text{電気素量}): [TI] \\
 \epsilon_0(\text{真空中の誘電率}): [L^{-3}M^{-1}T^4I^2] \\
 R(\text{Rydberg 定数})、\kappa(\text{波数}): [L^{-1}] \\
 a_b(\text{Bohr 半径})、\lambda(\text{波長}): [L] \\
 m_e(\text{電子の質量})、\mu(\text{換算質量})、m(\text{質量}): [M] \\
 p(\text{運動量}): [LMT^{-1}] \\
 E(\text{エネルギー}): [L^2MT^{-2}] \\
 \nu(\text{周波数; 振動数}): [T^{-1}] \\
 \nabla(\text{ナブラ}): [L^{-1}](\text{演算子も次元を持つ!!}) \\
 \Delta(\text{ラプラシアン}): [L^{-1}]
 \end{aligned}$$

★物理量と演算子の対応関係表(代表的なもののみ)

$$\begin{aligned}
 E(\text{エネルギー}): -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U \\
 p_x(\text{運動量の}x\text{成分}): \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} \\
 \mathbf{p}(\text{運動量}): \frac{\hbar}{i}\nabla \\
 x(\text{座標の}x\text{成分}): x \\
 \mathbf{r}(\text{座標}): \mathbf{r} \\
 L_x(\text{軌道角運動量の}x\text{成分}): \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \\
 \mathbf{L}(\text{軌道角運動量}): \frac{\hbar}{i}\mathbf{r} \times \nabla
 \end{aligned}$$

★Planck 定数について $\sim h$ と \hbar を混同しないために \sim

* h が出てくる式

Planck の公式 $\rho(\nu)d\nu = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \times \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu$ 、de Broglie の式 $\lambda = \frac{h}{p}$ 、Einstein の式 $E = h\nu$ など多数

* \hbar が出てくる式

Schrödinger 方程式 $\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U\right)\Psi = E\Psi$ 、Heisenberg の不確定性関係 $\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$ など多数