

生物応用化学演習 I

無機化学演習 その2

2013年6月14日

(1) レポート課題の解答例を解説する.

(2) 演習問題を解答して下さい.

[1] 水素型原子の動径波動関数のうち, $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, および $3p$ オービタルの形を図示し, それぞれの特徴を指摘せよ.

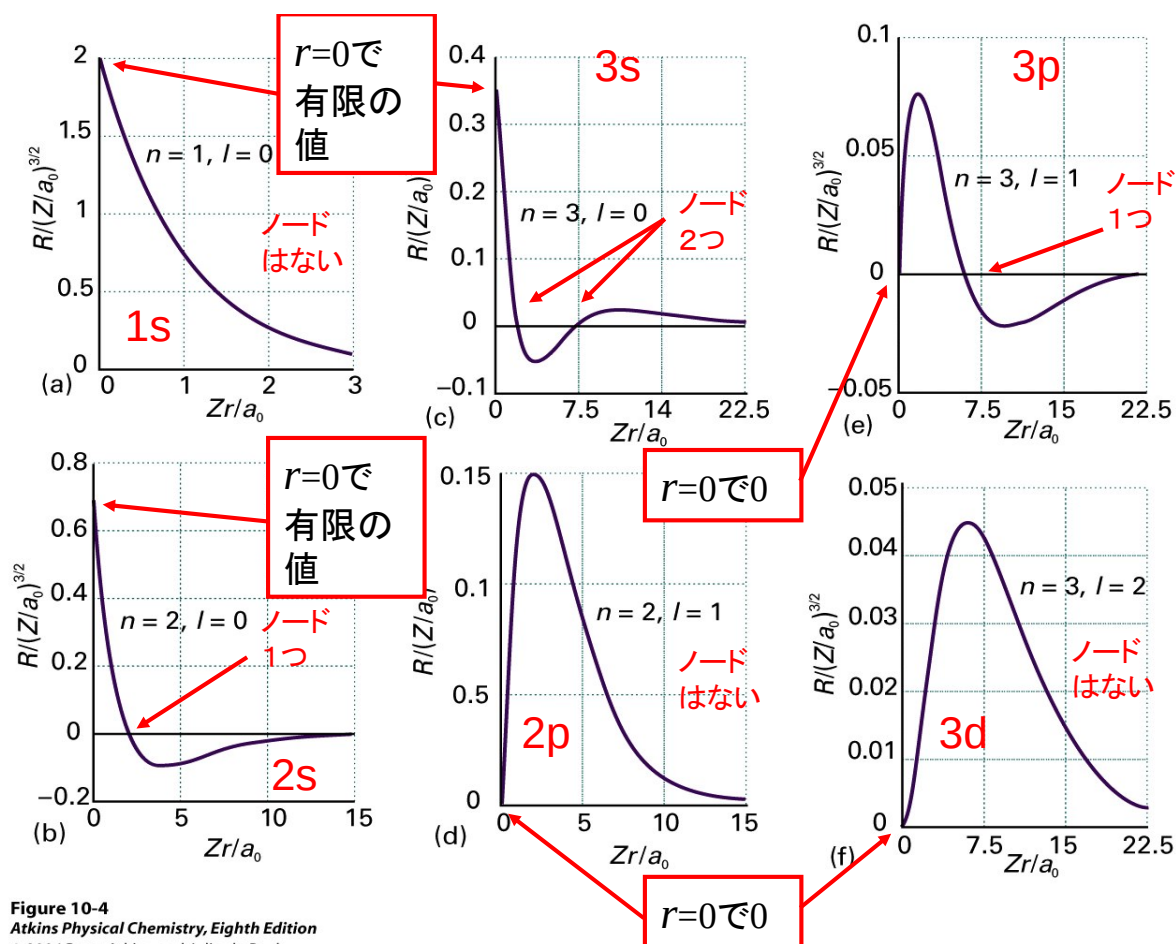
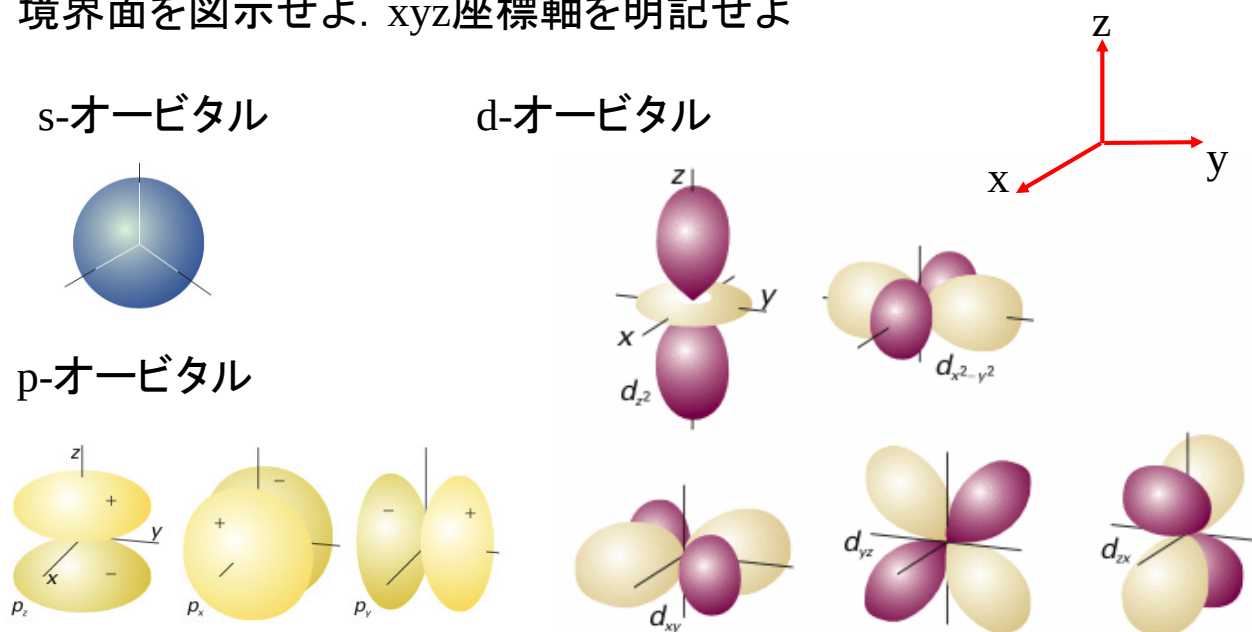


Figure 10-4
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図10・4 原子番号Zの水素型原子の動径波動関数

3

[2]水素型原子の原子オービタルのうち, s, p, dオービタルの境界面を図示せよ. xyz座標軸を明記せよ



4

[3]水素型原子の1sオービタルの動径分布関数 $P_{1s}(r)$ は次式(1)で表される.

$$P_{1s}(r) = \frac{4Z^3}{a_0^3} r^2 e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \quad (1)$$

基底状態の水素原子で, 電子が見出される確率が最も高い最大確率の半径を求めよ.

343

極大点では $\frac{dP(r)}{dr} = 0$ である.

$$\begin{aligned} \frac{dP(r)}{dr} &= \frac{4Z^3}{a_0^3} \left(2re^{-\frac{2Zr}{a_0}} + r^2 \left(-\frac{2Z}{a_0} \right) e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \right) \\ &= \frac{4Z^3}{a_0^3} e^{-\frac{2Zr}{a_0}} 2r \left(1 - \frac{Z}{a_0} r \right) \\ &= 0 \end{aligned}$$

水素原子, すなわち $Z=1$ のときは $r=a_0$ (ボーア半径)で極大となる.

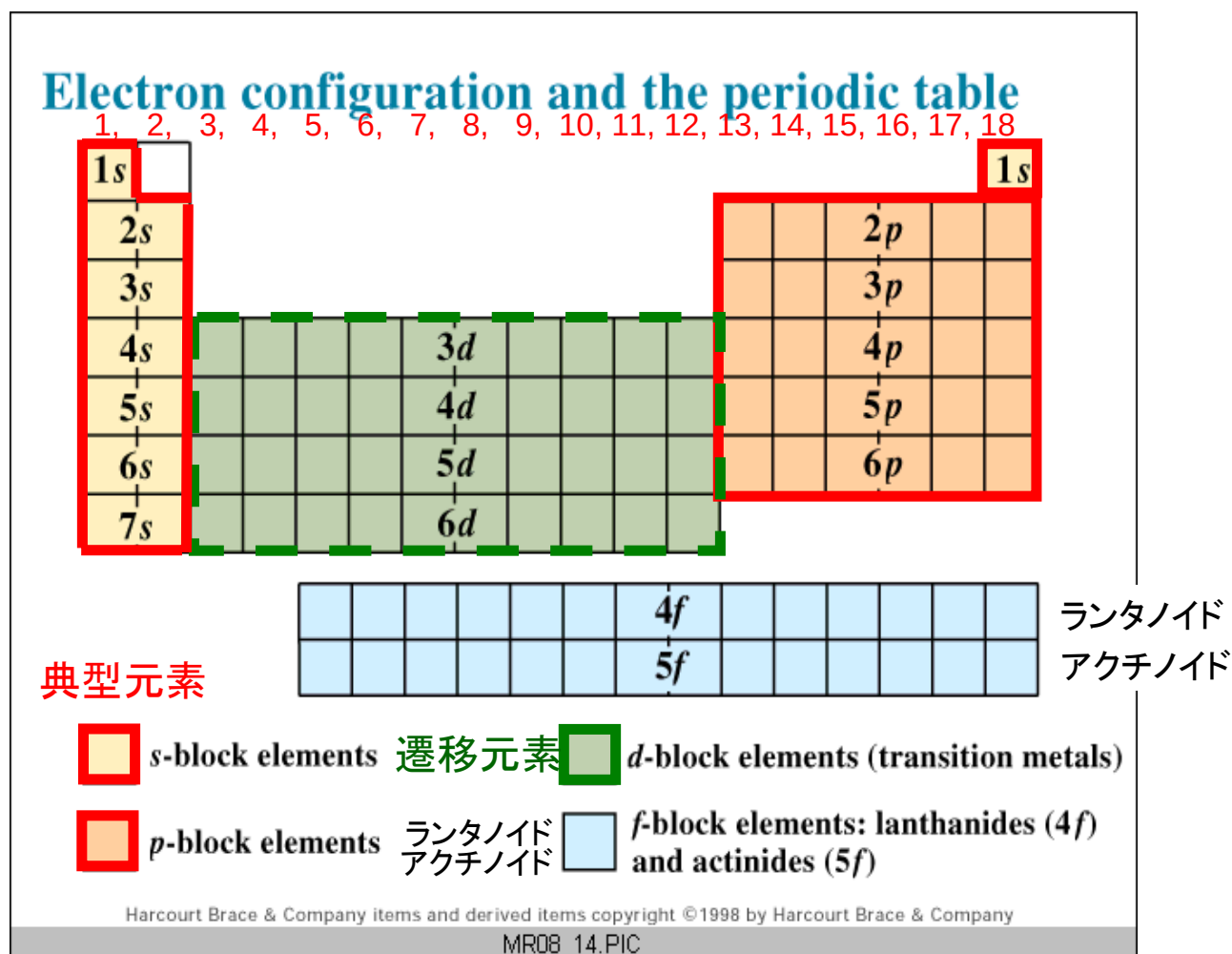
基底状態の水素原子で, 電子が見出される確率が最も高い最大確率の半径はボーア半径 a_0 である. [例題10・3]

[4] 周期表の元素は、典型元素、遷移元素、ランタノイド、アクチノイドの4グループに分類できる。典型元素、遷移元素、ランタノイドの特徴を挙げて、なぜこのように分類されるのか説明せよ。周期表の概形を描き、それぞれのグループが周期表のどの部分にあたるのか、周期表に記入せよ。

典型元素の基底電子配置は、原子番号の順に、 ns^2np^x ($x=1 \rightarrow 6$) と規則的である。

一方、遷移元素では、 nd^xns^2 ($x=1 \rightarrow 10$) にはなっていない。最初に ns 電子が入った後、 nd 電子が順番に入っていくが、 $3d^44s^2$ ではなく $3d^54s$ 、 $3d^94s^2$ ではなく $3d^{10}4s$ となる。4d 電子も同様である。

ランタノイド元素では、最初に $6s$ 電子が入った後、セリウムから順に $4f$ 軌道に電子が1個ずつ詰まっていき、イッテルビウムで $4f$ 軌道が14個の電子に占有されて全て埋まる。最外殻である $5d$ 軌道と $6s$ 軌道の電子の詰まり方が良く似ているため、ランタノイドの各元素は性質がよく似ている。



[5] 次の文を読み, 下の問1および問2に答えよ.

エネルギー E をもって一次元で運動している質量 m の粒子に対する, 時間に依存しないシュレディンガー方程式は, 次式(2)で表される.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + V(x) \Psi = E \Psi \quad (2)$$

ここで, 第1項は運動エネルギー, 第2項はポテンシャルエネルギーを表している. $V(x)$ は点 x における粒子のポテンシャルエネルギーである. (2)式はハミルトニアン $\mathcal{H}$ を用いて, $\mathcal{H} \psi = E \psi$ という形に書くことができる.

図1のようなポテンシャル V にしたがう質量 m の粒子の運動を考えよう. これは, 1次元の限られた領域を運動する粒子の「箱の中の粒子」の問題と呼ばれている.

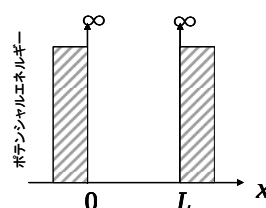


図1. 1次元の領域 $0 \leq x \leq L$ に閉じ込められた粒子のポテンシャルエネルギー

$x = 0$ と $x = L$ に, 無限の高さを持つ壁があり, この粒子はこれらの壁の間に閉じ込められているとする. ポテンシャルエネルギー V は次のように表わされる.

$$\begin{cases} x < 0, & x > L & \text{で} & V = \infty, \\ 0 \leq x \leq L & & \text{で} & V = 0 \end{cases}$$

粒子は壁の間に閉じ込められているので, 波動関数 ψ は, $x < 0$, $x > L$ の領域では $\psi = 0$ である.

問1. 1次元の領域 $0 \leq x \leq L$ に閉じ込められた粒子の, 領域におけるハミルトニアン(ハミルトン演算子) $\mathcal{H}$ を書け.

壁の間の領域でポテンシャルエネルギーはゼロであるので, シュレディンガー方程式は「自由粒子」のものと同じであり, 第1項の運動エネルギーの項だけで表される.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} = E \Psi$$

問2. 1次元の領域 $0 \leq x \leq L$ に閉じ込められた粒子のシュレディンガー方程式を解くと, この粒子の波動関数 Ψ は次式(3)で与えられる. この粒子のエネルギー E を計算せよ. 答えだけ書いてあっても零点です. 波動関数 Ψ から計算する過程の式を全部示さない.

$$\Psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n=1,2,\dots \quad (3)$$

[解答例]

シュレディンガー方程式に代入してエネルギーを求めればよい.

$$\mathcal{H}\Psi_n(x) = E\Psi_n(x)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}\Psi_n(x) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi_n(x) \\ &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \left\{-\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\right\} \\ &= \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2} \Psi_n(x) = \left(\frac{\hbar^2}{4\pi^2}\right) \left(\frac{n^2 \pi^2}{2mL^2}\right) \Psi_n(x) \\ &= \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \Psi_n(x) \end{aligned}$$

$$E = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}$$