化学第二 講義プリント　４－Ａ	担当　真島

物理定数　プランク定数h＝6.626×10^{-34}[J・s]、光速 c=2.998×10^{8}[m/s]、
電気素量 e=1.602×10^{-19}[C]

演習問題３の略解

略解３－１　スピンの違いによるエネルギー差

$h\nu = eV$ と $\nu = \dfrac{c}{\lambda}$ より、$V[\mathrm{eV}] = \dfrac{hc}{e\lambda} = \dfrac{6.626\times10^{-34}[\mathrm{Js}]\times2.998\times10^{8}[\mathrm{m/s}]}{1.602\times10^{-19}[\mathrm{C}]\times\lambda[\mathrm{nm}]\times10^{-9}} = \dfrac{1239.8}{\lambda}$

したがって、$\dfrac{1239.8}{588.990} - \dfrac{1239.8}{589.592} = 2.15[\mathrm{meV}]$

※ポイント　ナトリウム Na の第一イオン化エネルギーは 4eV なので、スピンの効果は1000分の1程度

略解３－２　多電子原子では波動関数のエネルギー準位が分裂し、縮退数が小さくなる理由

他の電子によりクーロン力（クーロンポテンシャル）が変化（遮へい効果）するため、軌道ごとにエネルギー差があらわれるため。

※ポイント　波動方程式におけるポテンシャルエネルギーの変化は、全エネルギーを変化させる。

略解3-3-1　遮へい効果が無い多電子原子の最外殻電子の全エネルギー

遮へい効果の無い多電子原子の最外殻電子の全エネルギーは、原子核の陽子 Z 個で最外殻（主量子数n）に電子が一つある場合（Z-1 価の陽イオン）に相当するので、電子の全エネルギーは

$$E_n(Z) = -\frac{me^4Z^2}{8{\varepsilon_0}^2h^2n^2} = Z^2E_n(1) = \frac{Z^2}{n^2}E_1(1)$$

となる。$E_n(Z)$は、主量子数がnで原子番号 Z の Z-1 価の陽イオンの全エネルギーに相当する。

略解3-3-2　遮へい効果がある多電子原子の有効核陽子数

遮へい効果がある多電子原子の最外殻電子の全エネルギー（実際の原子に相当）は、第一イオン化エネルギーと符号が逆で絶対値が等しいので

$E_{ion}(Z) = -\dfrac{{Z_{eff}}^2}{n^2}E_1(1)$より、

$Z_{eff} = n\sqrt{-\dfrac{E_{ion}(Z)}{E_1(1)}}$ となる。

略解3-3-2　水素 H とヘリウム He の第一イオン化エネルギーの大小関係

水素は主量子数 n=1、原子番号 Z=1、ヘリウムは主量子数 n=1、原子番号 Z=2 であるので、問 3-3-1 の解答より、陽子数が増えたことにより、遮へい効果を考えないとHeの第一イオン化エネルギーは水素の4倍になると予想され、第一イオン化エネルギーは増大する。

※ポイント　実際の第一イオン化エネルギーは、水素が 13.6eV、He が 25eV である。これらの値より有効核陽子数を求めると、$Z_{eff} = 1\sqrt{\dfrac{25}{13.6}} = 1.35$となり、実際の陽子数2よりもかなり小さいことが分かる。

【エネルギーの正負】 一般にイオン化エネルギーは一般に正の値で記し、全エネルギーは負の値なので、両者は符号が逆となる。イオン化エネルギーを正とするのは、そのエネルギーを与えると電子が飛び出すという考え方があるため。

化学第二 講義プリント　４－B	担当　**真島**

略解3-3-3　ヘリウム He とリチウム Li の第一イオン化エネルギーの大小関係

リチウムは主量子数 n=2、原子番号 Z=3 であるので、遮へい効果を考えないと Li の第一イオン化エネルギーは水素の $\frac{9}{4}$ 倍（$\frac{9}{4}E_1(1)$）になると予想される。このように、主量子数がヘリウムよりも大きくなり第一イオン化エネルギーを減少させる効果は、陽子数が3に増えて第一イオン化エネルギーを増大させる効果よりも大きく、結果として、ヘリウムの第一イオン化エネルギー（$4E_1(1)$）よりもリチウムの第一イオン化エネルギーは小さくなる。

※ポイント　実際の第一イオン化エネルギーは、水素が 13.6eV、Li が 5.5eV である。これらの値より有効核陽子数を求めると、$Z_{eff} = 2\sqrt{\frac{5.5}{13.6}} = 1.27$ となり、実際の陽子数3よりも小さく、ヘリウムよりも小さいことが分かる。

演習問題その４

4-1. 不活性ガスであるクリプトン Kr 原子の電子配置を例にならい書きなさい

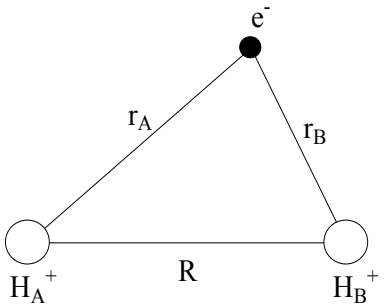
（例　アルゴン Ar $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ）

4-2.　水素分子イオン H_2^+は、核間距離が一定であるという仮定をすることにより、波動関数を解析的に解くことが可能な唯一の<u>分子</u>である。

それでは、何故<u>他の全ての分子</u>では、波動関数を解析的に解くことができないのか説明せよ。

4－3　水素分子イオン H_2^+の波動関数を $\Psi = c_1\psi_A + c_2\psi_B$ とし、シュレディンガーの波動方程式を $\boldsymbol{H}\Psi = E\Psi$ とするとき次の問いに答えよ。

ただし、c_1、c_2 は変分パラメータ（変数）であり、ψ_A、ψ_B は水素原子 A、B の電子の波動関数 $\psi_A = \psi_B = \left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{r}{a}\right)$（規格化済み）である。



また、動径 r は、ψ_A の場合は原子Aの原子核から電子までの距離、ψ_B の場合は原子Bの原子核から電子までの距離にそれぞれ相当する。

さらに、水素分子イオンのハミルトニアンは、

$$\boldsymbol{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$$

の4つの項であらわされる。

問. 水素分子イオンのエネルギーの期待値を次のパラメータを用いてあらわせ。

c_1、c_2、$H_{AA} = \int \psi_A{}^* \mathbf{H} \psi_A dv$、

$H_{BB} = \int \psi_B{}^* \mathbf{H} \psi_B dv$、$H_{AB} = \int \psi_A{}^* \mathbf{H} \psi_B dv$、$H_{BA} = \int \psi_B{}^* \mathbf{H} \psi_A dv$、

$S = \int \psi_A{}^* \psi_B dv = \int \psi_B{}^* \psi_A dv$

【原子(atom)と元素(chemical element)の違い】

原子は、物質は原子によって構成されるという原子説(atomic hypothesis)に由来する。

一方、元素は同一原子番号を有する原子からなる実在物質の要素をあらわす。