

量子化学 I
2023 年本試験 解答と解説

井上 翔太

2023 年 2 月 19 日

本稿について

- 2023 年度本試験の問題を一部改変して作成しました.
- マゼンタの箇所をタップすると, 対応する数式/図/表/脚注等の箇所へ移動できます.
- 解説のうち, 解答に相当する部分は赤色で書いてあります.
- Napier 数 e , 虚数単位 i はブロック体です. とくに e については, 電気素量 e と混同しないこと.

【物理定数表】

真空中の光速	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$
Planck 定数	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
電子の静止質量	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
電気素量	$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
真空中の誘電率	$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$
Bohr 半径	$a_0 = 5.292 \times 10^{-11} \text{ m}$
Hartree エネルギー	$E_h = 4.360 \times 10^{-18} \text{ J}$

大問 I

半径が R のサーキット上にある電子における Schrödinger 方程式と、その解である波動関数 ψ_k 、およびエネルギー E_k は以下のように与えられる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{d\varphi^2} \psi_k(\varphi) = E_k \psi_k(\varphi), \quad (\text{I-1})$$

$$\psi_k(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ik\varphi}, \quad (\text{I-2})$$

$$E_k = \frac{k^2 \hbar^2}{2m_e R^2}. \quad (\text{I-3})$$

ただし k は整数である。以下の問いに答えよ。

- (1) この系の運動量演算子は $\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$ で与えられる。これを用いて、 k が角運動量量子数であることを示せ。
- (2) ベンゼンの 6 つの π 電子のふるまいは、この系を用いて解析することができる。エネルギー準位図を示し、 \uparrow または \downarrow を用いて電子を適切に占有させよ。
- (3) (2) のエネルギー準位図について、 $k = \pm 1$ の軌道から $k = \pm 2$ の軌道への電子励起に由来する吸収波長 [nm] を見積もれ。ただし、 $R = 150 \text{ pm}$ とする。

(1)

Bohr の量子化条件から、角運動量の大きさ L は以下のように量子化されることがわかっている：

$$L (= mvr) = n\hbar, \quad n \text{ は整数} \quad (\text{I-4})$$

また、運動量演算子があたえる角運動量の大きさ L を計算するには、固有値方程式：

$$\hat{p}\psi_k(\varphi) = L\psi_k(\varphi) \quad (\text{I-5})$$

を計算すればよい。こうして得られた L が (I-4) のように \hbar の整数倍となっていることを確かめる。

$$\begin{aligned}
 \hat{p}\psi_k(\varphi) &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ik\varphi} \right) \\
 &= -i\hbar \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{\partial}{\partial\varphi} e^{ik\varphi} \right) \\
 &= -i\hbar \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (ike^{ik\varphi}) \\
 &= k\hbar \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ik\varphi} = k\hbar\psi_k(\varphi).
 \end{aligned}$$

よって、角運動量の大きさ L は \hbar の整数倍であるから、 k は角運動量の大きさを決める量子数である。

あるいは、 L の期待値：

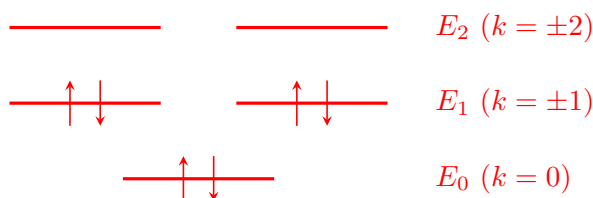
$$L = \int_0^{2\pi} \psi_k(\varphi) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \psi_k(\varphi) d\varphi \quad (\text{I-6})$$

を計算しても同様の結果を得る。

(2)

(I-3) からわかるように、ある k に対応するエネルギーの大きさ E_k は、 k の符号に依存しない (たとえば $k = +1$ でも $k = -1$ でも、 E_k は同じ値をとる)。よって、この系では $k = 0$ の場合を除いて、2つの軌道が同じ E_k に紐づいている (たとえば $k = +1$ の軌道と $k = -1$ の軌道は、おなじ E_k をもつ)。このことを縮退という。

あとは Pauli の排他原理を考えて、1つの軌道に2つずつ電子を占有させていけばよい。



(3)

となりあう軌道間の遷移における吸収波長 λ は、軌道間のエネルギー差に反比例する。

$$E_{k+1} - E_k = \frac{hc}{\lambda} (= h\nu). \quad (\text{I-7})$$

よって、 $k = 1$, $k + 1 = 2$ として、(I-3) からエネルギー差 $E_2 - E_1$ を計算すればよい。

$$\begin{aligned} E_2 - E_1 &= \frac{4\hbar^2}{2m_e R^2} - \frac{\hbar^2}{2m_e R^2} \\ &= \frac{3\hbar^2}{2m_e R^2} = \frac{hc}{\lambda}. \end{aligned}$$

これを λ について解くと、

$$\lambda = hc \frac{2m_e R^2}{3\hbar^2}.$$

$R = 150 \text{ pm} = 150 \times 10^{-12} \text{ m}$ であるから、

$$\begin{aligned} \lambda &= 6.626 \times 10^{-34} \cdot 2.998 \times 10^8 \cdot \frac{2 \times 9.109 \times 10^{-31} \cdot (150 \times 10^{-12})^2}{3 \times (6.626 \times 10^{-34} / (2\pi))^2} \\ &\simeq 2.44 \times 10^{-7} \text{ m} = 244 \text{ nm}. \end{aligned}$$

大問 II

Na の電子配置：



について，以下の問いに答えよ．

- (1) 3 つの電子配置のそれぞれについて，考えられる LS 項記号 $^{2S+1}L_J$ をすべて書き出せ．
- (2) 各項記号に対応するエネルギーの大きさの序列を Hund の規則にしたがって求め，エネルギー準位図にして表せ．
- (3) 「電子双極子遷移の選択則」について説明し，許容遷移にあたるものをすべて書き出せ．また，鈍系列三重線とよばれる遷移はどれか示せ．

(1)

LS 項記号を求めるには，系の i 番目の電子における角運動量 l_i, s_i の総和として L, S を求め，さらに摂動として $J = |L + S|, |L + S - 1|, \dots, |L - S|$ (1 刻み) を求める．ただし今回は 1 電子であるから， l_i, s_i はそのまま L, S となる．

$[\text{Ne}](3s)^1$:

$$\left. \begin{aligned} L = 0 &\longrightarrow S, \\ S = 1/2 &\longrightarrow \text{スピン多重度} = 2, \\ |L + S| = 1/2, |L - S| = 1/2 &\longrightarrow J = 1/2. \end{aligned} \right\} \quad {}^2S_{1/2}$$

$[\text{Ne}](3p)^1$:

$$\left. \begin{aligned} L = 1 &\longrightarrow P, \\ S = 1/2 &\longrightarrow \text{スピン多重度} = 2, \\ |L + S| = 3/2, |L - S| = 1/2 &\longrightarrow J = 3/2, 1/2. \end{aligned} \right\} \quad {}^2P_{3/2}, {}^2P_{1/2}$$

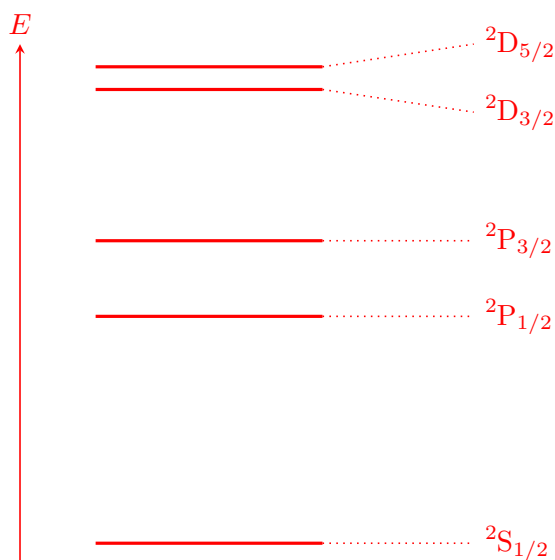
[Ne](3d)¹:

$$\left. \begin{array}{l} L = 2 \longrightarrow D, \\ S = 1/2 \longrightarrow \text{スピン多重度} = 2, \\ |L + S| = 5/2, |L - S| = 3/2 \longrightarrow J = 5/2, 3/2. \end{array} \right\} \quad {}^2D_{5/2}, {}^2D_{3/2}$$

Hund の規則は、ある項記号の角運動量の値 (L, S, J) に対して、

1. S が大きいほどエネルギーは大きい
2. L が大きいほどエネルギーは大きい
3. J が大きいほど：
 - A. 半閉殻未満ならばエネルギーが大きい
 - B. 半閉殻以上ならばエネルギーが小さい

と述べる。今回はすべての項記号が $S = 1/2$ であるから、エネルギーの序列は L, J によって決定される。また、いずれの電子配置もすべて半閉殻未満である。以上から、エネルギー準位図は以下のようなになる。

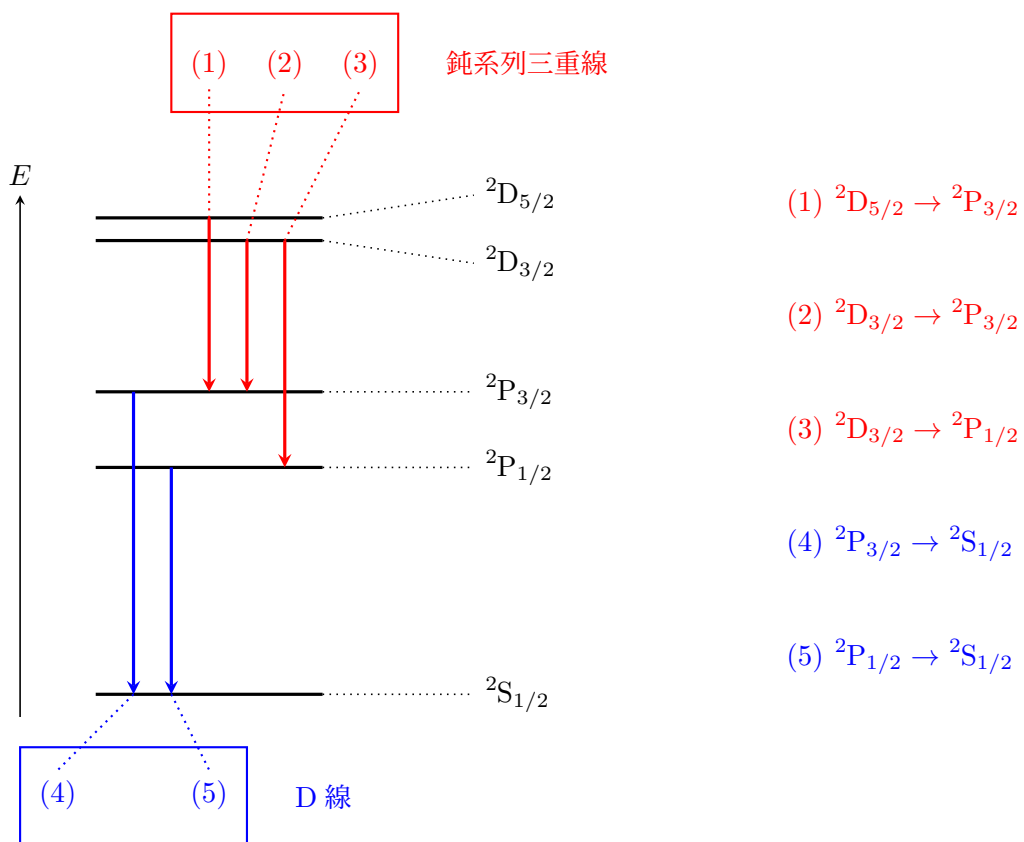


(3)

「電気双極子遷移の選択則」は、 (L, S, J) で指定される異なるエネルギー間の遷移について、つぎのすべてを満たすもののみが許容遷移であると述べる.

- $\Delta S = 0$
- $\Delta L = 0, \pm 1$
- $\Delta J = 0, \pm 1$

よって、以下のものが許容遷移である.



このうち、鈍系列三重線は、 $D \rightarrow P$ ($L = 2 \rightarrow L = 1$) の3つの遷移である.

大問 III

原子軌道の形状は、角関数（球面調和関数） $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ によって表現される。たとえば p_x , p_y , p_z 軌道は、 $l = 1$ の角関数：

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad (\text{III-1})$$

$$Y_{1,1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi} \quad (\text{III-2})$$

$$Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi} \quad (\text{III-3})$$

を用いて、

$$Y(p_x) = \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_{1,1} + Y_{1,-1}] \quad (\text{III-4})$$

$$Y(p_y) = \frac{1}{\sqrt{2i}} [Y_{1,1} - Y_{1,-1}] \quad (\text{III-5})$$

$$Y(p_z) = Y_{1,0} \quad (\text{III-6})$$

と表すことができる。このとき、 $Y(p_x)$, $Y(p_y)$ の極座標表示を求めよ。ただし、 φ 部分は Euler の公式を用いて実数関数として表せ。

Euler の公式：

$$e^{i\varphi} = \cos \varphi + i \sin \varphi \quad (\text{III-7})$$

の両辺の複素共役*1をとると、

$$e^{-i\varphi} = \cos \varphi - i \sin \varphi \quad (\text{III-8})$$

を得る。(III-7) と (III-8) の辺々を足すと、

$$\begin{array}{r} e^{i\varphi} = \cos \varphi + i \sin \varphi \\ +) \quad e^{-i\varphi} = \cos \varphi - i \sin \varphi \\ \hline e^{i\varphi} + e^{-i\varphi} = 2 \cos \varphi \end{array} \quad (\text{III-9})$$

同様に、辺々を引くと、

$$\begin{array}{r} e^{i\varphi} = \cos \varphi + i \sin \varphi \\ -) \quad e^{-i\varphi} = \cos \varphi - i \sin \varphi \\ \hline e^{i\varphi} - e^{-i\varphi} = 2i \sin \varphi \end{array} \quad (\text{III-10})$$

*1 $\varphi \rightarrow -\varphi$ に対して、 $\cos \varphi = \cos(-\varphi)$ および $-\sin \varphi = \sin(-\varphi)$ が成り立つことを用いてもよい。

となる。この関係を用いて、実際に (III-4), (III-5) を計算すればよい。

p_x 軌道:

$$\begin{aligned} Y(p_x) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_{1,1} + Y_{1,-1}] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 2 \cdot \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \cos \varphi \\ &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi. \end{aligned}$$

p_y 軌道:

$$\begin{aligned} Y(p_y) &= \frac{1}{\sqrt{2i}} [Y_{1,1} - Y_{1,-1}] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2i}} \cdot \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta (e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2i}} \cdot 2i \cdot \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \sin \varphi \\ &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi. \end{aligned}$$

大問 IV

角関数 $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ は、軌道角運動量演算子 \hat{l}^2 および \hat{l}_z のそれぞれについて、以下のような固有値方程式を満たす：

$$\hat{l}^2 Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) \quad (\text{IV-1})$$

$$\hat{l}_z Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) = \hbar m_l Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) \quad (\text{IV-2})$$

このとき、(III-4), (III-5), (III-6) 式で与えられる p_x, p_y, p_z 軌道のそれぞれに対して \hat{l}^2, \hat{l}_z を作用させることで、それらが \hat{l}^2, \hat{l}_z の固有関数であるかを調べよ。また、対応する固有値がある場合は併せて求めよ。

$Y(p_x), Y(p_y), Y(p_z)$ のそれぞれに \hat{l}^2, \hat{l}_z を作用させた結果がもとの関数になるかどうかを調べる。このとき、方位量子数と磁気量子数の値に気を付けながら計算を進める。たとえば $Y_{1,0}$ に演算子が作用した場合、 $(l, m_l) = (1, 0)$ として計算を進める。演算子には線形性が成り立つことに注意。

p_x 軌道 / \hat{l}^2 :

$$\begin{aligned} \hat{l}^2 Y(p_x) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{l}^2 [Y_{1,1} + Y_{1,-1}] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\hat{l}^2 Y_{1,1} + \hat{l}^2 Y_{1,-1}] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [2\hbar^2 Y_{1,1} + 2\hbar^2 Y_{1,-1}] \\ &= 2\hbar^2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_{1,1} + Y_{1,-1}] = 2\hbar^2 Y(p_x) \end{aligned}$$

よって $Y(p_x)$ は \hat{l}^2 の固有関数であり、固有値は $2\hbar^2$ 。

p_y 軌道 / \hat{l}^2 :

$$\begin{aligned}\hat{l}^2 Y(p_y) &= \frac{1}{\sqrt{2i}} \hat{l}^2 [Y_{1,1} - Y_{1,-1}] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2i}} [\hat{l}^2 Y_{1,1} - \hat{l}^2 Y_{1,-1}] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2i}} [2\hbar^2 Y_{1,1} - 2\hbar^2 Y_{1,-1}] \\ &= 2\hbar^2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2i}} [Y_{1,1} - Y_{1,-1}] = 2\hbar^2 Y(p_y)\end{aligned}$$

よって $Y(p_y)$ は \hat{l}^2 の固有関数であり, 固有値は $2\hbar^2$.

p_z 軌道 / \hat{l}^2 :

$$\begin{aligned}\hat{l}^2 Y(p_z) &= \hat{l}^2 Y_{1,0} \\ &= 2\hbar^2 Y_{1,0} = 2\hbar^2 Y(p_z)\end{aligned}$$

よって $Y(p_z)$ は \hat{l}^2 の固有関数であり, 固有値は $2\hbar^2$.

p_x 軌道 / \hat{l}_z :

$$\begin{aligned}\hat{l}_z Y(p_x) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{l}_z [Y_{1,1} + Y_{1,-1}] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\hat{l}_z Y_{1,1} + \hat{l}_z Y_{1,-1}] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\hbar Y_{1,1} - \hbar Y_{1,-1}] \\ &= \hbar \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_{1,1} - Y_{1,-1}]\end{aligned}$$

よって $Y(p_x)$ は \hat{l}_z の固有関数ではない。

p_y 軌道 / \hat{l}_z :

$$\begin{aligned}\hat{l}_z Y(p_y) &= \frac{1}{\sqrt{2i}} \hat{l}_z [Y_{1,1} - Y_{1,-1}] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2i}} [\hat{l}_z Y_{1,1} - \hat{l}_z Y_{1,-1}] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2i}} [\hbar Y_{1,1} + \hbar Y_{1,-1}] \\ &= \hbar \cdot \frac{1}{\sqrt{2i}} [Y_{1,1} + Y_{1,-1}]\end{aligned}$$

よって $Y(p_y)$ は \hat{l}_z の固有関数ではない。

p_z 軌道 / \hat{l}_z :

$$\begin{aligned}\hat{l}_z Y(p_z) &= \hat{l}_z Y_{1,0} \\ &= 0 \cdot Y_{1,0} = 0 \cdot Y(p_z)\end{aligned}$$

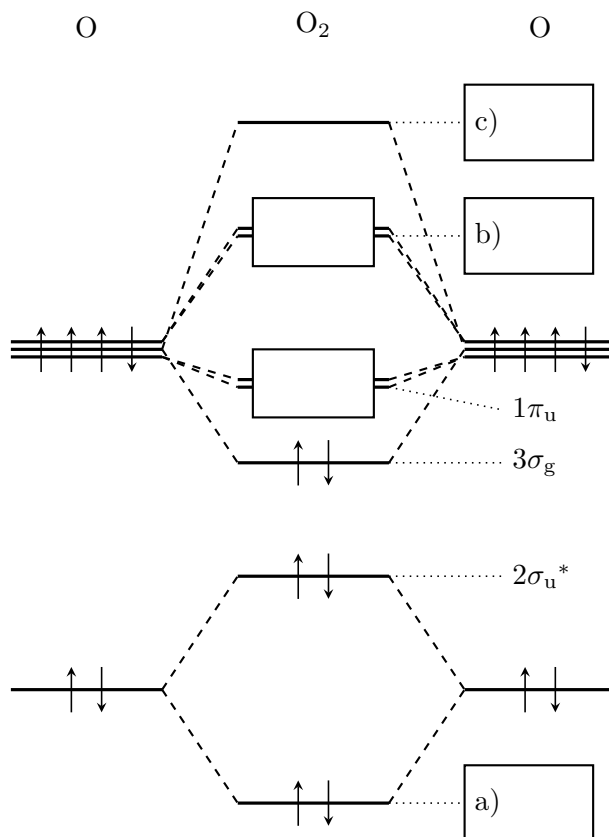
よって $Y(p_z)$ は \hat{l}_z の固有関数であり，固有値はゼロ。

まとめると以下のようなになる。

	p_x 軌道	p_y 軌道	p_z 軌道
\hat{l}^2	$2\hbar^2$	$2\hbar^2$	$2\hbar^2$
\hat{l}_z	固有値なし	固有値なし	ゼロ

大問 V

- (1) 下図は、2つの酸素原子の原子軌道から、酸素分子の分子軌道が形成されるようすを示した図 (MO ダイアグラム) の一部である。



このとき、空欄 a), b), c) には適切な軌道の記号 (反結合性軌道ならば * をつけよ) を記し、そのほかの空欄には \uparrow , \downarrow を用いて電子を占有させよ。

- (2) O_2 , O_2^- , O_2^+ 分子について、その結合次数をそれぞれ示し、O-O 結合の結合長が長い順に並べよ。

(1)

分子軌道は、以下の要素で指定できる。

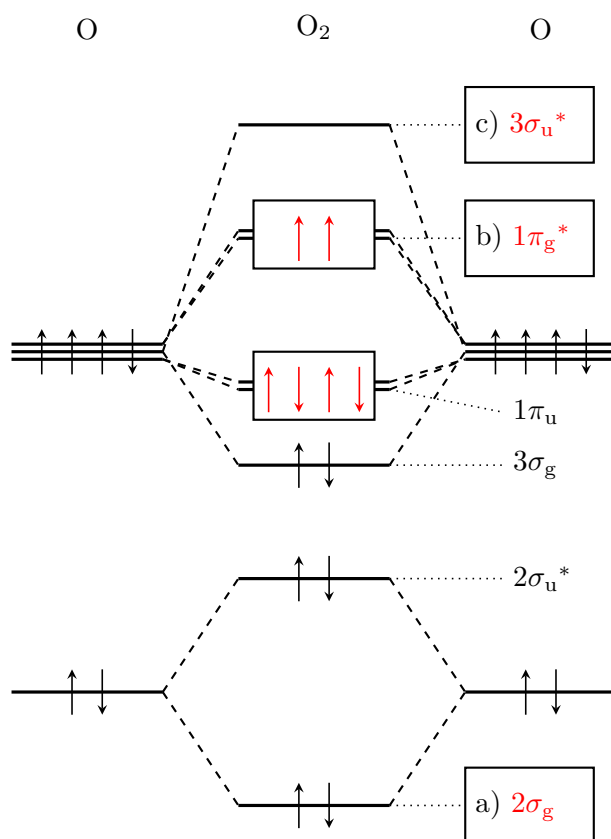
- 軌道の番号: 1, 2, 3, 4, ...
- 軌道の名称: σ , π , δ , ϕ , ...
- パリティ: g (gerade, 反転対称) または u (ungerade, 反転非対称)
- 結合性: 結合性軌道 または 反結合性軌道

パリティについては軌道のもつ結合性とは必ずしも対応しない (gerade だからといって結合性軌道であるとは限らない) が, σ 軌道と π 軌道については通常,

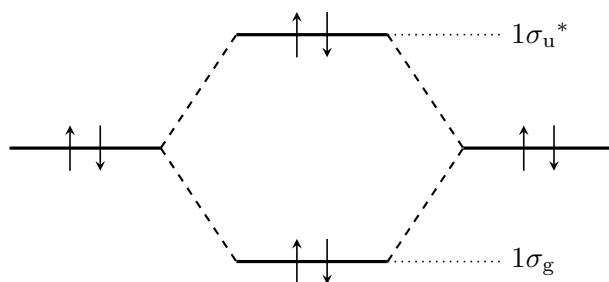
- $\sigma_g \longleftrightarrow$ 結合性軌道
- $\sigma_u \longleftrightarrow$ 反結合性軌道
- $\pi_g \longleftrightarrow$ 反結合性軌道
- $\pi_u \longleftrightarrow$ 結合性軌道

である.

電子については, π 軌道が 2 重縮退していることに注意して, $1\pi_u$ には 4 つの電子を $1\pi_g^*$ にはのこり 2 つの電子を入れる. ただし, $1\pi_g^*$ は縮退した 2 つの軌道に 1 つずつ電子を入れる (Hund の規則).



このとき, $2\sigma_g$ および $2\sigma_u^*$ 軌道の下に, 酸素原子の $1s$ 軌道に由来する $1\sigma_g$ および $1\sigma_u^*$ 軌道が存在していることに注意せよ.



結合次数を求める場合は、この軌道に含まれる電子も当然勘案せねばならない。

(2)

結合次数は、以下の式で計算できる。

$$(\text{結合次数}) = \frac{(\text{結合性軌道を占める総電子数}) - (\text{反結合性軌道を占める総電子数})}{2} \quad (\text{V-1})$$

よって、

$$\text{O}_2 \quad \frac{(2 + 2 + 2 + 4) - (2 + 2 + 2)}{2} = 2.$$

O_2^- および O_2^+ を考えるときは、 O_2 の分子軌道において完全に占有されていない軌道のうち最もエネルギーの低い $1\pi_g^*$ が重要である。すなわち、 O_2^- ならば $1\pi_g^*$ に 1 電子を加え、 O_2^+ ならば $1\pi_g^*$ から 1 電子を減らせばよい。このことを考えると、 O_2^- 、 O_2^+ の結合次数はそれぞれ

$$\text{O}_2^- \quad \frac{(2 + 2 + 2 + 4) - (2 + 2 + 3)}{2} = 1.5.$$

$$\text{O}_2^+ \quad \frac{(2 + 2 + 2 + 4) - (2 + 2 + 1)}{2} = 2.5.$$

である。O-O 結合長は、結合次数が小さいものほど長い（ちょうど C-C 単結合をもつエタンの結合長が、C=C 二重結合をもつエチレンのそれよりも長いように）。よって、

$$\text{結合長の長い順に} \quad \text{O}_2^- > \text{O}_2 > \text{O}_2^+$$

となる。

以上