

[量子化学 I] (全 1 題)

[問題 1]

リチウム原子の電子構造についての以下の問に答えよ。なお、電子の質量 m 、プランク定数 h 、電気素量 e の間に関係 $m = \hbar = e = 1$ が成り立つ単位系 (原子単位系) を用いよ。

A) リチウム原子は 3 個の電子を持っているが、各々の電子の運動は原子核の正電荷 Z と残りの 2 個の電子が作る場

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + V_{elec}(r)$$

の下で運動していると考えることができる。右辺の第 2 項は、2 個の電子が原子核の電荷を遮蔽する役割を果たしているとして、

$$V_{elec}(r) = \frac{\sigma}{r}$$

と近似することができる。ここで σ は遮蔽定数と呼ばれる。リチウム原子では 2 個の電子が主量子数 $n = 1$ の状態にあり、もう 1 個の電子は $n = 2$ の状態にある。これらの電子の運動をボーアの原子模型を用いて考える。

問 1. ボーアの原子模型を用いたときの主量子数 n をもつ電子のエネルギー E_n と円運動の半径 r_n を主量子数 n 、原子核の電荷 Z 、遮蔽定数 σ を用いて表せ。

問 2. $n = 1$ の状態の電子に対する遮蔽定数 σ を 0.3 としたときの電子の円運動の半径は、ボーア半径 a_0 (水素原子の場合の $n = 1$ の状態の半径) の何倍になるか。

問 3. $n = 2$ の状態にある電子のイオン化エネルギーは 5.7 eV であったとする。 $n = 2$ の状態の電子に対する遮蔽定数 σ を求めよ。なお、水素原子のイオン化エネルギーは 13.6 eV である。

問 4. リチウム原子の実際のイオン化エネルギーは、2S 状態の方が 2P 状態より少し大きい。その理由を 30 字程度で述べよ。

B) リチウム原子の電子波動関数 Ψ は、各々の電子に対する波動関数を $\psi_1(1)$ 、 $\psi_2(2)$ 、 $\psi_3(3)$ とするとその積

$$\Psi = \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)$$

で表すことができる。しかし、電子は見分けがつかないため電子 1 と 2 を置き換えたもの $\psi_1(2)\psi_2(1)\psi_3(3)$ も考えることができる。電子は (イ) 粒子であるため、このような 2 個の電子の置き換えに対して波動関数は符号を変えなければならない。この電子の置換に対する対称性を満足させるためには、波動関数を

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \epsilon_i \hat{P}_i \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3) \quad (\text{カッコの中の数字は電子の番号を表す})$$

と表せばよい。ここで、 \hat{P}_i は電子を置換する演算子で 3 電子の場合は、独立な置換の数 N は (口) 通りある。また、 ϵ_i は置換に対するパリティで、偶置換の場合は (ハ)、奇置換の場合は (ニ) となる。ここで与えられた、波動関数は行列式を用いて表すことができるが、それは (ホ) 行列式と呼ばれる。

問 5. 上の (イ) ~ (ホ) に適切な語句または数字を入れよ。

問 6. 1 個の電子の状態を表す波動関数 (1 電子関数) は電子の空間における分布を表す関数 (原子軌道関数) $\varphi(i)$ とスピンの状態を表す関数、 $\alpha(i)$ または $\beta(i)$ 、の積で表すことができる。リチウム原子の基底状態の電子波動関数 Ψ を、3 つの 1 電子関数

$$\varphi_{1s}(i)\alpha(i), \quad \varphi_{1s}(i)\beta(i), \quad \varphi_{2s}(i)\alpha(i)$$

を用いて具体的に書き下せ。ただし、規格化因子は考えなくてもよい。

C) 原子軌道関数は、原子内の 1 個の電子に対するシュレディンガー方程式

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{(Z - \sigma)}{r} \right\} \varphi = E \varphi$$

の固有関数で表されたとする。リチウムの $2p_z$ 原子軌道は、原子核の位置を原点とする極座標 (r, θ, ϕ) を用いて、

$$\varphi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z - \sigma}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \rho e^{-\frac{\rho}{a_0}} \cos \theta$$

$$\rho = \frac{Z - \sigma}{a_0} r$$

で表される。この $2p_z$ 原子軌道関数を用いて以下の問に答えよ。

問 7. $2p_z$ 原子軌道関数の軌道角運動量の大きさ l と z 成分 m_l の値はいくらか。

問 8. $2p_z$ 原子軌道に対する動径分布関数

$$D(r) = \int |\varphi_{2p_z}|^2 r^2 \sin \theta d\theta d\phi$$

が最大値を持つ距離 r を求めよ。