化学 A　4 択問題　 解説

(1) 電子の存在確率

答え:　4　$\int_0^L |\psi(x)|^2\, dx$

$0 \leq x \leq L$の範囲に波動関数$\psi(x)$で表される電子が存在する確率は、波動関数の絶対値の 2 乗の値を考える範囲全体での積分で表されます。

複素数の波動関数$\psi(x)$について、$\psi(x)$の複素共役を$\psi^*(x)$とすると、
$\int_0^L |\psi(x)|^2\, dx = \int_0^L \psi^*(x)\, \psi(x) dx$　になります。

$\int_0^L \left(\psi(x)\right)^2 dx$ ではないことは説明できますか？

(2) ハミルトニアン

答え:　3　$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$

ハミルトン演算子(ハミルトニアン、Hamiltonian)は運動エネルギーとポテンシャルエネルギー(位置エネルギー)の和 (つまり、力学的エネルギー)に対応しています。

運動エネルギー: $K = \frac{p_x^2}{2m} = \frac{1}{2m}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$

ポテンシャル(位置)エネルギー: $V(x)$

なので、ハミルトン演算子(ハミルトニアン)　$\hat{H}$　は

$$\hat{H} = K + V(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$$

になります。

(3) 物理量の期待値

答え:　1　　$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\, x\psi(x) dx$

演算子が $\hat{A}$で表される物理量Aの期待値は波動関数の複素共役と波動関数ではさんで積分した、

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\, \hat{A}\psi(x) dx$$

で表されます。

$f(x)$の確率分布でのxの期待値は、値x にその値を取る確率$f(x)$をかけた

$$< x > = \int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx = \sum_i x p_i \quad (p_i, \text{値}x\text{をとる確率})$$

になること。また、確率分布$f(x)$は波動関数では絶対値の 2 乗の$\psi^*(x)\psi(x)$で表されることに対応しています。

位置xの演算子はxなので、$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\, x\psi(x) dx$ が位置の期待値になります。

他の物理量、例えば、

x方向の運動量　(演算子)　$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$

角運動量のx成分　(演算子)　$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$

なども同様に計算できます。(式で表すとどうなるでしょう？)

(4) 規格直交化

答え:　1　$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\, \psi(x) dx = 1\ (i = j), 0 (i \neq j)$

規格直交化 = 規格化 + 直交化

規格化された波動関数: 全範囲のどこかに存在する確率が 1 になる。

$a \leq x \leq b$に存在する確率は、波動関数の絶対値の 2 乗$|\psi(x)|^2 = \psi^*(x)\psi(x)$を用いて、

$$\int_a^b \psi^*(x)\,\psi(x)dx$$

により計算できます。
規格化された波動関数は全範囲($-\infty \leq x \leq \infty$)の存在確率が 1 になる、すなわち、

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\,\psi(x)dx = 1$$

が成り立ちます。

直交化された波動関数; 異なる波動関数と複素共役の積を積分すると 0 になる。
異なる i, j (すなわち、異なる 2 つの波動関数)に対し、

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(x)\,\psi_j(x)dx = 0$$

となります。直交: ベクトルの内積が 0 になる
直交化条件の積分は、2 つの波動関数$\psi_i(x)$ と $\psi_j(x)$ の内積に対応しています。

(5)　px 軌道
答え:　3　(x 軸方向に伸びているもの)
軌道の形:

s 軌道　　　　p 軌道　　　　d 軌道
(軌道の形の理解の仕方については以下も参考にしてみてください
https://twitter.com/sla_tomosodachi/status/1531533687199780869)

p 軌道は 1 つの軸に沿った方向に広がる形を取っています。
その方向が x 軸, y 軸, z 軸になっているものがそれぞれp_x, p_y, p_z軌道です。

p 軌道では原点で位相が反転していることにも注意。

(6)　π 結合

<u>答え:　1</u>

同位相の波動関数が重なることで、共有結合ができます。

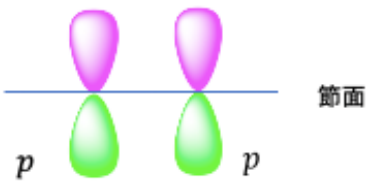
共有結合は結合した軌道の節面(重ねてできる波動関数の値が 0 になる面)の数で分類され、節面が少ない方から、σ 結合(節 0)、π 結合(節 1)、δ 結合(節 2)、ϕ 結合(節 3) ... となります。

節 0　　σ 結合

(例えば) s 軌道と s 軌道　　　　p 軌道と p 軌道

節 1　　π 結合

(例えば) p 軌道と p 軌道



他の選択肢のものも何軌道になっているか確認してみましょう。

(7)　結合の強さ

答え:　1　HC ≡ CH（三重結合）

共有結合ができると、その軌道に入っている電子のエネルギーが減少し、が安定化されます。結合ができる際にできる結合性軌道に入っている電子の数が多くなるほど共有結合による安定化の影響を大きく受けます。一方で、結合性軌道と同時にできるエネルギー準位の高い反結合性軌道に電子が入ると結合が不安定化されます。

結合の安定性に対応している結合の強さは、共有結合の結合性軌道に入る電子数と反結合性軌道に入る電子数から求められる「結合次数」から考えられ、「結合次数」は

$$\text{結合次数} = \frac{1}{2}\left[\left(\text{結合性軌道の電子数}\right) - \left(\text{反結合性軌道の電子数}\right)\right]$$

から計算されます。

「n重結合」はこの結合次数を表しており、結合次数が 1 のものは単結合、結合次数が 2 のものは二重結合、結合次数が 3 のものは三重結合です。

選択肢 4 の He 原子同士のような結合次数が 0 になる場合は、共有結合に由来する結合はできておらず、ファンデルワールス力による弱い結合になっています。

(8)　1,3-ブタジエン

<u>答え:　安定な順に　1, 3, 4, 2</u>

Huckel 軌道法でブタジエンの π 電子からできる軌道を計算すると、節面の数が異なる 4 つの軌道が得られます。

ブタジエンの π 電子が作る軌道の安定性を考えるために、π 電子は 4 つの C 鎖に閉じ込められた、1 次元の井戸型ポテンシャルに閉じ込められた電子として見てみます。1 次元の井戸型ポテンシャルの結果を用いると、

長さ L の 1 次元の井戸型ポテンシャルに閉じ込められた電子

波道関数: $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\frac{n\pi x}{L}$　(n: 自然数,　　$0 \leq x \leq L$)

電子の固有エネルギー: $E_n = \frac{h^2}{8mL}n^2$　(n: 自然数)

より、自然数nの値が増加し、エネルギーが高くなっていくにつれて節面($\psi_n(x) = 0$)の数が増えていくことが確かめられます。
(節面の数が自然数nに対し、$n-1$個になっていることを確かめてみましょう)

このことを用いて、軌道の安定な順は、節面の少ない順に並べることで得られ、
節 0　(選択肢 1) 、節 1　(選択肢 3)、節 2　(選択肢 4)、節 3 (選択肢 2)
となります。