院試にチャレンジ !!

解答・くわしい解説

問題 1 解答

1　$E_1 = hc/\lambda_1 - W$, $E_2 = hc/\lambda_2 - W$より，これらの差をとれば，仕事関数Wを消去できる．

$$E_1 - E_2 = hc(1/\lambda_1 - 1/\lambda_2)$$

したがって，$h = \lambda_1\lambda_2(E_1 - E_2)/c(\lambda_2 - \lambda_1)$を得る．

2　$E = h\nu - W$より，$W = h\nu - E = (6.63 \times 10^{-34}\mathrm{Js} \times 3.00 \times 10^{8}\mathrm{ms}^{-1})/200 \times 10^{-9}\mathrm{m} = 8.25 \times 10^{-19}\mathrm{J}$となる．

3　①　加速後の電子の速度をv，運動量をpとすると，$eV = mv^2/2 = p^2/2m$より，$p = (2meV)^{1/2}$を得る．

②　散乱後の電子の運動量をpとすると，運動量保存則より次の関係を得る．

$$\cos\theta = p\,/\,(2meV)^{1/2},\quad \sin\theta = p\,/\,(h/\lambda + h/\lambda')$$

したがって，$\tan\theta = \sin\theta\,/\,\cos\theta = h(\lambda + \lambda')\,/\,\lambda\lambda'\,(2meV)^{1/2}$を得る．

問題 2 解答

1　$E = mc^2 = pc$また$E = h\nu = hc/\lambda$より，$pc = hc/\lambda$から物質波の式$p = h/\lambda$を得る．

2　窒素分子1個の質量をmとすると，窒素分子の波長は$\lambda = h/p = h/mv$より求めることができる．$m = (14.01 \times 2 \times 10^{-3}\mathrm{kg\ mol}^{-1})/(6.022 \times 10^{23}\mathrm{mol}^{-1}) = 4.66 \times 10^{-26}\mathrm{kg}$より

$$\lambda = (6.63 \times 10^{-34}\mathrm{Js})/\{(4.66 \times 10^{-26}\mathrm{kg}) \times 2000\mathrm{ms}^{-1}\} = 7.11 \times 10^{-12}\mathrm{m}$$

ところで，体重20kgの犬が時速20kmで走るときのド・ブロイ波長を求めると，$\lambda = h/mv = (6.6 \times 10^{-34}\mathrm{Js})/(20\mathrm{kg} \times 20 \times 10^{3}\mathrm{m}/3600\mathrm{s}) = 5.9 \times 10^{-36}\mathrm{m}$となる．原子の直径が$10^{-10}$m程度であることを考えると，この波長はあまりにも短い．そのため，このような巨視的な世界では波動性は認められず，粒子性のみを考慮すればよいことになる．

問題 3 解答

①　$d^2\{\exp(-kx)\}/dx^2 = -kd\{\exp(-kx)\}/dx = k^2\exp(-kx)$より，関数$\exp(-kx)$は，演算子$d^2/dx^2$の固有関数であり，固有値は$k^2$である．

②　$d\{\exp(-kx^2)\}/dx = -kx/2\ \exp(-kx)$より，関数$\exp(-kx^2)$は，演算子$d^2/dx^2$の固有関数ではない．

③　$-id\{\exp(ikx)\}/dx = k\exp(-ikx)$より，関数$\exp(-ikx)$は，演算子$-i\ d/dx$の固有関数であり，固有値は$k$である．

④　$d^n\{\exp(-kx)\}/dx^n = -kd^{n-1}\{\exp(-kx)\}/dx^{n-1} = k^2d^{n-2}\{\exp(-kx)\}/dx^{n-2} = -k^3d^{n-3}\{\exp(-kx)\}\ /dx^{n-3} = \cdots = (-k)^n\exp(-kx)$より，関数$\exp(-kx)$は，演算子$d^n/dx^n$の固有関数であり，固有値は$(-k)^n$である．

問題 4 解答

1 $<x>=\int_0^L \Psi^* x \Psi dx = 2/L\int_0^L x \sin^2(\pi x/L)dx = 1/L\int_0^L x(1-\cos(2\pi x/L)dx = L/2$

2 $<p>=\int_0^L (\Psi^*)(-i\hbar\, d/dx)(\Psi)dx = -ih\int_0^L \sin(\pi x/L)\cos(\pi x/L)dx$
$= -ih/2\int_0^L \sin(2\pi x/L)dx = -hL/2\pi[\cos(2\pi x/L)]_0^L = 0$

3 $<x^2>=\int_0^L \Psi^* x^2 \Psi dx = 2/L\int_0^L x^2 \sin^2(\pi x/L)dx = L^2/3 - L^2/3\pi^2$

4 $<p^2>=\int_0^L \Psi^*(-i\hbar\, d/dx)^2\Psi dx = 2/L\int_0^L \sin(\pi x/L)(-i\hbar\, d/dx)^2\sin(\pi x/L)dx$
$= p^2\hbar^2/L^2$

5 $\Delta x = (<x^2>-<x>^2)^{1/2} = L(\pi^2/3-2)/2\pi$

6 $\Delta p = (<p^2>-<p>^2)^{1/2} = p\hbar/L$

7 $\Delta x \Delta p = \hbar(\pi^2/3-2)/2 \fallingdotseq 1.13 \times \hbar/2 \geq \hbar/2$

問題 5 解答

区間Lの中に波が安定に存在するには，定常波$2L = n\lambda$でなければならない．よって，$\lambda = 2L/n$を得る．物質波の式より，$p = h/\lambda$なので，$E = p^2/2m = h^2/2m\lambda^2 = n^2h^2/8mL^2$を得る．

問題 6 解答

1 $\int |\Psi(x,\ y,\ z)|^2 d\tau$

2 $r\sin\theta\cos\phi$

3 $r\sin\theta\sin\phi$

4 $r\cos\theta$

5 $r\,d\theta$

6 $r\sin\theta\,d\phi$

7 $r^2\sin\theta\,d\theta\,d\phi$

8 $0 \sim \infty$

9 $0 \sim \pi$

10 $0 \sim 2\pi$

11 $\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi|^2 r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta\, d\phi$

院試にチャレンジ!!

解答・くわしい解説

問題 1 ■解答

1 $-\hbar^2/2m\ d^2\Psi(x)/dx^2 = E\Psi(x)$

2 $\Psi(0)=0,\ \Psi(L)=0$

3 $\Psi(L)=A\sin nkL=0$より，$nkL=n\pi$の関係を得る．したがって，$k=\pi/L$を得る．

4 $\int_0^L|\Psi(x)|^2dx=A^2\int_0^L\sin^2 n\pi x/L\ dx=1$より，$A=(2/L)^{1/2}$を得る．

5 1のシュレーディンガー方程式を変形し，$d^2/dx^2\ \Psi(x)=-2mE/\hbar^2\Psi(x)$を得る．左辺である$d^2/dx^2\Psi(x)$を実行し，右辺と同じになればよい．ここで，$\Psi(L)=(2/L)^{1/2}\sin n\pi\ x/L$として$x$についての2階微分を実行すると，$-n^2\pi^2\Psi(x)$を得る．これが右辺と同じになればよいので，$-n^2\pi^2\Psi(x)=-2mE/\hbar^2\Psi(x)$より，$n^2\pi^2=2mE/\hbar^2$を得る．したがって，$E=n^2h^2/8mL^2$を得る．

6 量子数．$n=0$では$\Psi_0=0$となり，波動関数が存在しないことになる．また，$n=1.5$では，区間Lの中に存在する波は定常波でなくなるため，安定に存在することができない．

7 2.2節の要点・解説を参照．

8 有限，一価，連続

9 $E_1=h^2/8mL^2$，$E_2=4h^2/8mL^2$より，$\Delta E=E_2-E_1=3h^2/8mL^2$を得る．

10 $\Delta E=3h^2/8mL^2$より，$L=(3h^2/8m\ \Delta E)^{1/2}$を得る．したがって$L=[3\times(6.63\times10^{-34}\mathrm{Js})^2/\{8\times(9.11\times10^{-31}\mathrm{kg})\times(1.6\times10^{-19}\mathrm{J})\}]^{1/2}=1.1\times10^{-9}\mathrm{m}$を得る．
また，Lの値が2倍になると，$\Delta E'=n\Delta E=3nh^2/8mL^2$より，$L=(3nh^2/8m\ \Delta E)^{1/2}=(n)^{1/2}\Delta E$を得る。

11 $\Delta E=E_3-E_1=h\nu$なので，$\nu=(E_3-E_1)/h=h/mL^2=(6.63\times10^{-34}\mathrm{Js})/\{(9.11\times10^{-31}\mathrm{kg})\times(1.0\times10^{-9}\mathrm{m})^2\}=7.3\times10^{14}\mathrm{Hz}$を得る．

12 2.2節の問題5の解答・解説を参照．

13 $\Psi_m=(2/L)^{1/2}\sin(m\pi x/L)$，$\Psi_n=(2/L)^{1/2}\sin(n\pi x/L)$ とする．ここで$m\neq n$である．

$$\int_0^L(2/L)^{1/2}\sin(m\pi x/L)(2/L)^{1/2}\sin(n\pi x/L)dx$$
$$=1/L\int_0^L\{\cos(m-n)\pi x/L-\cos(m+n)\pi x/L\}dx=0$$

14 粒子の存在確率は波動関数の二乗で表される．その極値を得るには，波動関数の二乗の微分が0になる点を求めればよい．

$$\{|\Psi|^2\}'=[\{\sin(3\pi x/L)\}^2]'=[1/2\{1-\cos(6\pi x/L)\}]'=6\pi/L\sin(6\pi x/L)$$

よって，$6\pi x/L=n\pi$のときに，$\{|\Psi|^2\}'=0$になるので，$x=L/6,\ L/3,\ L/2,\ 2L/3,\ 5L/6,\ L$を得る．各$x$の値を$|\Psi|^2$に代入し，その値を求めると

$|\Psi(L/6)|^2=\{\sin(\pi/2)\}^2=0.49$,
$|\Psi(L/3)|^2=\{\sin(\pi)\}^2=0$,
$|\Psi(L/2)|^2=\{\sin(3\pi/2)\}^2=0.49$,
$|\Psi(2L/3)|^2=\{\sin(2\pi)\}^2=0$,
$|\Psi(5L/6)|^2=\{\sin(5\pi/2)\}^2=0.49$,
$|\Psi(L)|^2=\{\sin(3\pi)\}^2=0$

となり，$x=L/6$，$L/2$，$5L/6$の位置で，電子の存在確率が極大値を与える．

15　ある区間における電子の見い出す確率は，波動関数の二乗を，その区間について積分することにより求めることができる．

$$\int_0^{\frac{L}{4}}\{(2/L)^{1/2}\sin(\pi x/L)\}^2 dx = 1/L\int_0^{\frac{L}{4}}\{1-\cos(2\pi x/L)\}dx$$
$$= 1/L\,[x - L/2\pi\sin(2\pi x/L)]_0^{\frac{L}{4}} = 0.09$$

したがって，確率$P = 9\%$である．

問題 2 解答

1　変数分離

2　$(2/a)^{1/2}\sin(n_x\pi x/a)(2/b)^{1/2}\sin(n_y\pi y/b)$

3　$E_{n_x,\,n_y} = h^2/8m(n_x{}^2/a^2 + n_y{}^2/b^2)$

4　$2/L\ \sin(\pi x/L)\sin(2\pi y/L)$

5　$2/L\ \sin(2\pi x/L)\sin(\pi y/L)$

6　$E_{1,2} = 5h^2/8mL^2$

7　$E_{2,1} = 5h^2/8mL^2$

8　縮退

問題 3 解答

1　① $E_{1,1} = 2h^2/8ma^2 = h^2/4ma^2$

② $E_{1,2} = 5h^2/8ma^2 = 5h^2/8ma^2$

③ $E_{1,3} = 10h^2/8ma^2 = 5h^2/4ma^2$

④ $E_{2,1} = 5h^2/8ma^2 = 5h^2/8ma^2$

⑤ $E_{2,2} = 8h^2/8ma^2 = h^2/ma^2$

⑥ $E_{2,3} = 13h^2/8ma^2 = 13h^2/8ma^2$

⑦ $E_{3,1} = 10h^2/8ma^2 = 5h^2/4ma^2$

⑧ $E_{3,2} = 13h^2/8ma^2 = 13h^2/8ma^2$

⑨ $E_{3,3} = 18h^2/8ma^2 = 9h^2/4ma^2$

縮退したエネルギーの組：$E_{1,2} = E_{2,1}$，$E_{1,3} = E_{3,1}$，$E_{2,3} = E_{3,2}$

2　① $E_{1,1} = h^2/8m(1^2/(2b)^2 + 1^2/b^2) = (5/4b^2)h^2/8m$

② $E_{1,2} = h^2/8m(1^2/(2b)^2 + 2^2/b^2) = (17/4b^2)h^2/8m$

③ $E_{1,3} = h^2/8m(1^2/(2b)^2 + 3^2/b^2) = (37/4b^2)h^2/8m$

④ $E_{2,1} = h^2/8m(2^2/(2b)^2 + 1^2/b^2) = (8/4b^2)h^2/8m$

⑤ $E_{2,2} = h^2/8m(2^2/(2b)^2 + 2^2/b^2) = (20/4b^2)h^2/8m$

⑥ $E_{2,3} = h^2/8m(2^2/(2b)^2 + 3^2/b^2) = (40/4b^2)h^2/8m$

⑦ $E_{3,1} = h^2/8m(3^2/(2b)^2 + 1^2/b^2) = (13/4b^2)h^2/8m$

⑧ $E_{3,2} = h^2/8m(3^2/(2b)^2 + 2^2/b^2) = (25/4b^2)h^2/8m$

⑨ $E_{3,3} = h^2/8m(3^2/(2b)^2 + 3^2/b^2) = (45/4b^2)h^2/8m$

縮退したエネルギーの組は無い．辺の長さが$a = 2b$となったことで，$a = b$のときに縮退していたエネルギー準位の縮退が解けたことになる．

3　① $E_{1,1,1} = h^2/8ma^2(1^2 + 1^2 + 1^2) = 3h^2/8ma^2$

② $E_{1,1,2} = h^2/8ma^2(1^2 + 1^2 + 2^2) = 6h^2/8ma^2$

③ $E_{1,2,1} = h^2/8ma^2(1^2 + 2^2 + 1^2) = 6h^2/8ma^2$

④ $E_{2,1,1} = h^2/8ma^2(2^2 + 1^2 + 1^2) = 6h^2/8ma^2$

縮退したエネルギーの組：$E_{1,1,2} = E_{1,2,1}$，$E_{2,1,1}$

4 ① $E_{1,1,1} = h^2/8ma^2(1^2 + 1^2 + 1^2) = 3h^2/8ma^2$

② $E_{1,1,2} = h^2/8ma^2(1^2/(2c)^2 + 1^2/(2c)^2 + 2^2/c^2) = (18/4)h^2/8mc^2$

③ $E_{1,2,1} = h^2/8ma^2(1^2/(2c)^2 + 2^2/(2c)^2 + 1^2/c^2) = (9/4)h^2/8mc^2$

④ $E_{2,1,1} = h^2/8ma^2(2^2/(2c)^2 + 1^2/(2c)^2 + 1^2/c^2) = (9/4)h^2/8mc^2$

縮退したエネルギーの組：$E_{1,2,1}$，$E_{2,1,1}$

$E_{1,1,2}$のエネルギー準位の縮退が解けた。

問題 4 解答

1	$-\hbar^2/2m\ d^2\Psi/dx^2 = E\Psi$
2	$(2mE)^{1/2}/\hbar$
3	$-\hbar^2/2m\ d^2\Psi/dx^2 = (E - V_0)\Psi$
4	$\{2m(E - V_0)\}^{1/2}/\hbar$
5	Ψ_2
6	$d\Psi_2/dx$
7	C
8	ik_2C
9	$(k_1 - k_2)/(k_1 + k_2)$
10	$2k_1/(k_1 + k_2)$

院試にチャレンジ!!

解答・くわしい解説

問題 1 解答

1　質量m_1の質点の運動方程式：$m_1 d^2x_1/dt^2 = k(x_2 - x_1 - r_0)$
　　質量m_2の質点の運動方程式：$m_2 d^2x_2/dt^2 = -k(x_2 - x_1 - r_0)$

2　$m_1 d^2x_1/dt^2 + m_2 d^2x_2/dt^2 = d^2(m_1x_1 + m_2x_2)$
$= (m_1 + m_2)d^2\{(m_1x_1 + m_2x_2)/(m_1 + m_2)\}/dt^2 = 0$

3　1の解答の式を変形して
$d^2x_1/dt^2 = k(x_2 - x_1 - r_0)/m_1$，$d^2x_2/dt^2 = -k(x_2 - x_1 - r_0)/m_2$より
$d^2x_2/dt^2 - d^2x_1/dt^2 = -k(1/m_1 + 1/m_2)(x_2 - x_1 - r_0) = -k(x_2 - x_1 - r_0)/\mu$
ここで，$x = x_2 - x_1 - r_0$とすると
左辺：$d^2x_2/dt^2 - d^2x_1/dt^2 = d^2(x_2 - x_1)/dt^2 = d^2(x + r_0)/dt^2 = d^2x/dt^2$
右辺：$-k(x_2 - x_1 - r_0)/\mu = -kx/\mu$
したがって，$d^2x/dt^2 = -kx/\mu$より，$\mu\, d^2x/dt^2 = -kx$を得る．

4　バネのポテンシャルエネルギー$V(x)$と力$F(x)$の関係は，$F(x) = -dV(x)/dx$であるので，$V(x) = -\int F(x)\,dx + C$を得る．ここで，$F(x) = -kx$から，$V(x) = kx^2/2 + C$を得る．バネの変位が0のとき$V(0) = 0$とすれば，$C = 0$になるので，$V(x) = kx^2/2$となる．

問題 2 解答

1　$\int_0^{2\pi} |A\exp(in\phi)|^2 d\phi = A^2\int_0^{2\pi} \exp(-in\phi)\exp(in\phi)d\phi = A^2[\phi]_0^{2\pi} = 1$，$A = 1/(2\pi)^{1/2}$

2　$-\hbar^2/2mr^2 d^2/d\phi^2\Psi = E\Psi$より，$\Psi = 1/(2\pi)^{1/2}\exp(in\phi)$を代入し左辺の微分を実行する．
$-\hbar^2/2mr^2 d^2/d\phi^2\Psi = n^2\hbar^2/2mr^2\{1/(2\pi)^{1/2}\exp(in\phi)\} = n^2\hbar^2/2mr^2\Psi$となるので
$E = n^2\hbar^2/2mr^2$

3　$A\exp(in\phi) = A\exp(in(\phi + 2\pi)) = A\exp(in\phi)\exp(2in\pi)$より，$\exp(2in\pi) = 1$でなければならない．ここで，$\exp(2in\pi) = \{\exp(i\pi)\}^{2n} = (-1)^{2n}$より
$n = 0$，± 1，± 2，± 3，…

4　一つの軌道に電子が2個まで入ることができるので，ベンゼンの六つのπ電子は，$n = 0$，± 1までの三つの軌道に配置される．したがって，HOMO軌道のエネルギーは縮退しており，E_1とE_{-1}になる．
また，LUMO軌道のエネルギー準位も縮退しており，E_2とE_{-2}になる．$E_n = n^2\hbar^2/2mr^2$であることから
$\Delta E = |E_{\mathrm{LUMO}} - E_{\mathrm{HOMO}}| = 4\hbar^2/2mr^2 - \hbar^2/2mr^2 = 3\hbar^2/2mr^2$
$= \{3\times(6.63\times10^{-34}\mathrm{Js}/2\times3.14)^2\}/\{2\times(9.11\times10^{-31}\mathrm{kg})\times(130\times10^{-12}\mathrm{m})^2\}$
$= 1.09\times10^{-18}\mathrm{J}$

問題 3 解答

1　A：$F = -kx$
　　B：調和振動子

2 $I = mr^2$ より，$r = (I/m)^{1/2} = (8.0 \times 10^{-48}\,\mathrm{kg\,m^2}/1.6 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg})^{1/2} = 7.1 \times 10^{-10}\,\mathrm{m}$

3 $B = h/8\pi^2 I$

$I = h/8\pi^2 B$ より，$r = (I/m)^{1/2} = (h/8\pi^2 Bm)^{1/2}$

4 回転エネルギーは，$E_J = (J(J+1))\hbar^2/2I$ であるので，例えば，$J = 0 \sim 4$ については，$E_0 = 0$，$E_1 = \hbar^2/I$，$E_2 = 3\hbar^2/I$，$E_3 = 6\hbar^2/I$，$E_4 = 10\hbar^2/I$ である．

同様に $J = 0 \sim 4$ についての軌道間エネルギー差 $\Delta E = E_{J+1} - E_J = (J+1)\hbar^2/I$ は，$E_1 - E_0 = \hbar^2/I$，$E_2 - E_1 = 2\hbar^2/I$，$E_3 - E_2 = 3\hbar^2/I$，$E_4 - E_3 = 4\hbar^2/I$ である．このエネルギー差 $\Delta E_J = E_J - E_{J-1}$ が，スペクトルの観測される位置に対応する．したがってスペクトル間の幅は，エネルギー差間の差 $\Delta E_J - \Delta E_{J-1}$ の値が対応することになる．

$\Delta E_1 - \Delta E_0 = \hbar^2/I$，$\Delta E_2 - \Delta E_1 = \hbar^2/I$，$\Delta E_3 - \Delta E_2 = \hbar^2/I$，$\Delta E_4 - \Delta E_3 = \hbar^2/I$ となり，いずれも同じ $\hbar^2/I$ となる．したがって，回転スペクトルの吸収は等間隔で観測されることになる．

5 ① エネルギーは，剛体回転子として扱った場合のものであり，実際に回転している分子中では，原子は遠心力を受けており分子構造を歪ませて，慣性モーメントを変化させようとする．この遠心歪により結合が伸び，慣性モーメントが増加する．この回転歪は回転定数を減少させ，エネルギー準位間の差を小さくする．そのため，この回転歪の効果をとり入れるため，遠心歪定数 D が導入される．

② $BJ = 20.794$，$DJ^2 = 0.00164$（J＋1），$B = 10.591$ より，$D = 0.000123$ を得る．

6 ヒント：波数 $\tilde{\nu} \times 10^2$ ＝振動数 ν/光の速度 c

2粒子系の振動の振動数 ν と力の定数 k との間には $\nu = 1/2\pi(k/\mu)^{1/2}$ の関係があるので

$\tilde{\nu} = 1/2\pi c(k/\mu)^{1/2}$

7 換算質量 $\mu = m^2/2m = (1.6 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg})^2/(2 \times 1.6 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg}) = 8.0 \times 10^{-28}\,\mathrm{kg}$ より $k = (2\pi c\tilde{\nu})^2\mu = (2 \times 3.14 \times 3.0 \times 10^8\,\mathrm{ms^{-1}} \times 4.4 \times 10^5\,\mathrm{m^{-1}})^2 \times 8.0 \times 10^{-28}\,\mathrm{kg} = 550\ \mathrm{Nm^{-1}}$

8 $\tilde{\nu} = 1/2\pi c(k/\mu)^{1/2}$ より，波数は，換算質量が大きくなると減少し，力の定数が大きくなると増加する．

H_2，HD，D_2 の換算質量は，それぞれ，$8.31 \times 10^{-28}\,\mathrm{kg}$，$1.11 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg}$，$1.67 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg}$ となり，$H_2 < HD < D_2$ の順である．また，力の定数を求めると，それぞれ，$571\ \mathrm{Nm^{-1}}$，$574\ \mathrm{Nm^{-1}}$，$576\ \mathrm{Nm^{-1}}$ となり，大きな違いは認められないので，換算質量の大きさが波数に影響している．

N_2，NO，O_2 について，窒素原子と酸素原子の原子量を N：14.01，O：16.00 として，換算質量を求めると，それぞれ，$1.16 \times 10^{-26}\,\mathrm{kg}$，$1.24 \times 10^{-26}\,\mathrm{kg}$，$1.32 \times 10^{-26}\,\mathrm{kg}$ となる．また，力の定数は，それぞれ，$2290\ \mathrm{Nm^{-1}}$，$1600\ \mathrm{Nm^{-1}}$，$1170\ \mathrm{Nm^{-1}}$ となる．N_2，NO，O_2 については，換算質量よりも力の定数（結合の強さ）のほうが波数に影響していることを示している．

9 並進運動＞振動運動＞回転運動

マイクロ波：分子回転エネルギー

赤外線：分子振動エネルギー

紫外線：電子遷移エネルギー

問題 4 解答

1 $\Delta E = E_1 - E_0 = 2885.9\ \mathrm{cm^{-1}}$，$\Delta E = E_2 - E_1 = 2782.1\ \mathrm{cm^{-1}}$，$\Delta E = E_3 - E_2 = 2679.0\ \mathrm{cm^{-1}}$，$\Delta E = E_4 - E_3 = 2576.1\ \mathrm{cm^{-1}}$

2 $(v, \Delta E) = (1/2, 2885.9)$，$(3/2, 2782.1)$，$(5/2, 2679.0)$，$(7/2, 2576.1)$ の点について，最小二乗計算すると $\Delta E = -103.2v + 2937$ を得る．$\Delta E = 0$ のときの v を求めると，$v =$

28.5 を得る.

よって，$D_0 = (28.5 \times 2937)/2 = 41900\ \mathrm{cm^{-1}} = (41900 \times 10^2 \mathrm{m^{-1}}) \times (3.00 \times 10^8 \mathrm{ms^{-1}}) \times (6.63 \times 10^{-34} \mathrm{Js}) = 8.33 \times 10^{19} \mathrm{J} = 501 \mathrm{kJmol^{-1}}$ を得る.

3　$\Delta E = E_{v+1} - E_v = \{\alpha(v + 1 + 1/2) - \beta(v + 1 + 1/2)^2\} - \{\alpha(v + 1/2) - \beta(v + 1/2)^2\}$
$= \alpha - 2\beta(v + 1) = -2\beta v + \alpha - 2\beta$

2 の $\Delta E = -103.2v + 2937$ より，$\alpha = 3040$，$\beta = 51.6$ を得る.

院試にチャレンジ!!

解答・くわしい解説

問題 1 解答

1 主　2 同じ　3 縮退（縮重）　4 遮蔽　5 方位　6 高
7 2s　8 2p　9 低　10 有効核電荷

問題 2 解答

1　He^+の原子番号$Z=2$より，$E=-2^2e^2/8\pi\varepsilon_0a_0=-e^2/2\pi\varepsilon_0a_0$，$Li^{2+}$では，$E=-3^2e^2/8\pi\varepsilon_0a_0=-9e^2/8\pi\varepsilon_0a_0$

2　$H_0=-h^2/8\pi^2m\nabla_1^2-h^2/8\pi^2m\nabla_2^2-Ze^2/4\pi\varepsilon_0r_1-Ze^2/4\pi\varepsilon_0r_2+e^2/4\pi\varepsilon_0r_{12}$

3　右辺をZで微分した値を0と置けば，Zの極小値を得ることができる．
$\{e^2/4\pi e_0a_0(Z^2-27Z/8)\}'=0$，$2Z-27/8=0$，よって$Z=1.69$

4　多電子原子中の電子は，他の電子により原子核の正電荷が遮蔽されるため，電子が実際に感じる原子核の電荷は，原子核がもつ電荷より小さくなる．

問題 3 解答

1　主量子数$n=2$のときの方位量子数l，磁気量子数m_lの組(n, l, m_l)➡
$(2, 0, 0)$, $(2, 1, 0)$, $(2, 1, 1)$, $(2, 1, -1)$

主量子数$n=3$のときの方位量子数l，磁気量子数m_lの組(n, l, m_l)➡
$(3, 0, 0)$, $(3, 1, 0)$, $(3, 1, 1)$, $(3, 1, -1)$, $(3, 2, 0)$, $(3, 2, 1)$, $(3, 2, -1)$,$(3, 2, 2)$, $(3, 2, -2)$

主量子数$n=4$のときの方位量子数l，磁気量子数m_lの組(n, l, m_l)➡
$(4, 0, 0)$, $(4, 1, 0)$, $(4, 1, 1)$, $(4, 1, -1)$, $(4, 2, 0)$, $(4, 2, 1)$, $(4, 2, -1)$, $(4, 2, 2)$, $(4, 2, -2)$, $(4, 3, 0)$, $(4, 3, 1)$, $(4, 3, -1)$, $(4, 3, 2)$, $(4, 3, -2)$, $(4, 3, 3)$, $(4, 3, -3)$

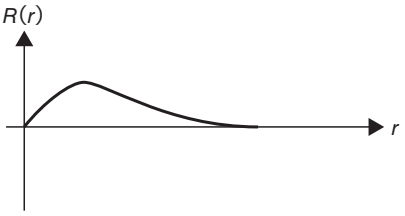
2　$\int_0^\infty\int_0^{2\pi}\int_0^\pi |A\exp(-r/a_0)|^2r^2\sin\theta\,dr\,d\phi\,d\theta$
$=A^2\int_0^\infty r^2\exp(-2r/a_0)\,dr\Big]_0^{2\pi}d\phi\int_0^\pi\sin\theta\,d\theta$
$=A^2\pi a_0^3=1$より，$A=1/(\pi)^{1/2}(1/a_0)^{3/2}$

3　p軌道およびd軌道は，原点を含む節面が存在するため．

4　$R_{2,0}=1/2(2)^{1/2}(1/a_0)^{3/2}(2-r/a_0)\exp(r/2a_0)$の$2-r/a_0$部分が0の場合，$R_{2,0}=0$となる．この部分は多項式因子と呼ばれる．$2-r/a_0=0$とすると，$r=2a_0$を得る．

5　1sや2s軌道は，角度に依存せず，距離のみに依存することから，距離rのすべての点で同じ値をとるので，球対称であることがわかる．

6



問題 4 解答

1 0　2 $|\Psi|^2 r_2\, dr$　3 最大確率半径　4 a_0

問題 5 解答

1 $(H+H')\Psi = E\Psi$

2 $(H+H')\Psi = E\Psi$へ，$\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$を代入すると

$$(H+H')(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = E(c_1\psi_1 + c_2\psi_2)$$

ここへ両辺に左からψ^*_1を掛け積分すると

$$\int\psi^*_1(H+H')(c_1\psi_1 + c_2\psi_2)d\tau = \int\psi^*_1 E(c_1\psi_1 + c_2\psi_2)d\tau$$

ここで，左辺の積分を整理すると次のようになる．

$$c_1\int\psi^*_1 H\psi_1\, d\tau + c_2\int\psi^*_1 H\psi_2\, d\tau + c_1\int\psi^*_1 H'\psi_1\, d\tau + c_1c_2\int\psi^*_1 H'\psi_2\, d\tau$$
$$= c_1\varepsilon_1 + c_2\alpha$$

ここでは，$\varepsilon_1\psi_1 = H\psi_1$より，$\varepsilon_1 = \int\psi_1^* H\psi_1\, d\tau$である．また，$\psi_1$と$\Psi_2$は異なるエネルギー固有値の固有関数であることからお互いに直交するので，$\int\psi_1^* H\psi_2\, d\tau = 0$である．また，この後に出てくる積分$\int\psi_1^*\psi_2\, d\tau$も同様に$0$となる．

次に，右辺の積分を整理すると次のようになる．

$$c_1\int\psi^*_1 E\psi_1\, d\tau + c_2\int\psi^*_1 E\psi_2\, d\tau = c_1 E\int\psi^*_1\psi_1\, d\tau + c_2 E\int\psi^*_1\psi_2\, d\tau = c_1 E$$

したがって，$c_1\varepsilon_1 + c_2\alpha = c_1 E$を得る．

同様に，両辺に左からψ^*_2を掛け積分を行い，式を整理すると

$$c_1\alpha + c_2\varepsilon_2 = c_2 E$$

3 連立方程式$c_1\varepsilon_1 + c_2\alpha = c_1 E$，$c_1\alpha + c_2\varepsilon_2 = c_2 E$を行列式で表すと次のようになる．

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_1 - E & \alpha \\ \alpha & \varepsilon_2 - E \end{vmatrix} \begin{vmatrix} c_1 \\ c_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \end{vmatrix}$$

ここで，$c_1 = c_2 = 0$でない条件でのEの値は次のようになる．

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_1 - E & \alpha \\ \alpha & \varepsilon_2 - E \end{vmatrix} = 0$$

よって，Eについての二次方程式が得られる．

$$E^2 - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)E + \varepsilon_1\varepsilon_2 - \alpha^2 = 0$$

4 $E = [(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \pm \{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + 4\alpha^2\}^{1/2}]/2$

5 $E = [(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \pm \{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + 4\alpha^2\}^{1/2}]/2$の平方根の中について整理する．

$\{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + 4\alpha^2\}^{1/2} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\{1 + 4\alpha^2/(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2\}^{1/2}$とする．

ここで，$1 > x$のとき，$(1+x)^{1/2} \fallingdotseq 1 + x/2$より

$$(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\{1 + 2\alpha^2/(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2\}$$

したがって

$$E_+ = [(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\{1 + 2\alpha^2/(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2\}]/2 = \varepsilon_1 + \alpha^2/(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$$
$$E_- = [(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) - (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\{1 + 2\alpha^2/(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2\}]/2 = \varepsilon_1 - \alpha^2/(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$$

$\alpha^2/(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) > 0$であるので，エネルギー準位の高い$E_+$は，高いエネルギー準位$\varepsilon_1$よりも高くなり，エネルギー準位の低い$E_-$は，低いエネルギー準位$\varepsilon_2$よりも低くなる．したがって，$E_+ > \varepsilon_1 > \varepsilon_2 > E_-$の順となる．この結果は，摂動で相互作用しあう準位どうしはお互いに反発し合い，エネルギー準位が交差しないことを示している．

問題 6 解答

1 **Li**原子と**Na**原子では，**Na**原子のほうが原子核の電荷が大きいため有効核電荷が大きくなる．しかし，最外殻電子と原子核に働くクーロン力は距離にも比例するので，高周期元素のほうが，実際のクーロン力は小さくなる．そのため，第一イオン化エネルギーは低周期元素である**Li**原子のほうが大きい．同様の傾向は，**Ne**原子と**Ar**原子との間にも認められる．

2 同周期のアルカリ金属と不活性ガスでは，原子核と最外殻電子との距離に大きな違いはないが，不活性ガスのほうが原子核の電荷が大きくなる．そのため不活性ガスのほうがクーロン力が大きくなるので，イオン化エネルギーは高くなる．

3 $\mathbf{75.6 = 13.6(}Z_{\mathrm{eff}}\mathbf{/1)^2}$より，$\mathbf{Z_{eff} = (75.6/13.6)^{1/2} = 2.36}$を得る．
また，リチウムの原子核の電荷$\boldsymbol{Z}$は**+3**であるから，遮蔽定数σは，$\sigma = \boldsymbol{Z} - \boldsymbol{Z_{\mathrm{eff}}} = \mathbf{3 - 2.36 = 0.64}$と求まる．

院試にチャレンジ!!

解答・くわしい解説

問題 1 解答

1 [1] 25/21　[2] 2　[3] 3　[4] 4　[5] 5

2 $m=6$，$n=2$を代入し，波長を求めると410 nmを得る．

3 リュードベリ定数

4 ① $-e^2/4\pi\varepsilon_0 r$

② $n^2\varepsilon_0 h^2/\pi me^2$

③ $-me^2/8n^2\varepsilon_0 h^2$

④ $-me^2/8\varepsilon_0 h^2$

問題 2 解答

[1] 励起　[2] ±1　[3] 0, ±1　[4] 主　[5] 0　[6] 0　[7] 0

[8] 禁制　[9] 1　[10] 許容　[11] 1　[12] 3　[13] 許容　[14] 禁制

問題 3 解答

1 ① $\Delta l=0$なので禁制

② $\Delta l=1$なので許容

③ $\Delta l=2$なので禁制

④ $\Delta l=1$なので許容

⑤ $\Delta l=2$なので禁制

⑥ $\Delta l=3$なので禁制

⑦ $\Delta l=2$なので禁制

⑧ $\Delta l=1$なので許容

2 ① 1S

② 1S, 1P, 1D

③ 1S, 3P, 2D, 1F

④ 1S, 1P, 1D, 1F, 1G

⑤ 1S, 3P, 5D,4F, 3G, 2H, 1I

⑥ 1P, 1D, 1F, 1G, 1H

3 $J=L+S$，$L+S-1$，$|L-S|$である．

① 項の記号Sより，$L=0$，スピン多重度$S=1$より，スピン角運動量$S=0$である．したがって，全角運動量$J=0$となり，可能な状態は$^1S_0$のみである．

② 項の記号Pより，$L=1$，スピン多重度$S=2$より，スピン角運動量$S=1/2$である．したがって，全角運動量$J=3/2, 1/2$となり，可能な状態は$^2P_{3/2}$と$^2P_{1/2}$である．

4 Dは全軌道角運動量$\vec{L}=2$であることを，左上の1はスピン多重度$\vec{S}=1$であることを，右下の2 は，全角運動量$\vec{J}=2$であることを示している．スピン多重度は$2\vec{s}+1$で表される．ここで，$\vec{s}$はスピン角運動量であり，この場合は$\vec{s}=0$であることを示している．

5 ① 許容
② 禁制（スピン角運動量量子数が変化）
③ 禁制（スピン角運動量量子数が変化）
④ 許容
⑤ 許容
⑥ 許容

問題 4 解答

1 0　2 1/2　3 $^2S_{1/2}$　4 1　5 3/2　6 1/2
7 $^2P_{1/2}$　8 $^2P_{3/2}$　9 スピン軌道相互作用　10 スピン-軌道カップリング
11 $hcA/2\{1/2(1/2+1)-1(1+1)-1/2(1/2+1)\}=-hcA$
12 $hcA/2\{3/2(3/2+1)-1(1+1)-1/2(1/2+1)\}=hcA/2$
13 589.76 nm = 16956.2 cm^{-1}, 589.16 nm = 16973.4 cm^{-1}なので，$\Delta\tilde{\nu}=17.2$ cm^{-1}である．$hc\Delta\tilde{\nu}=hcA/2-(-hcA)=3hcA/2$より，$\Delta\tilde{\nu}=3A/2$なので，A = 11.5 cm^{-1}を得る．

問題 5 解答

1 $1/\lambda=R_H(n_1^2-n_2^2)$より，$R_H=1/\lambda(n_1^2-n_2^2)$を用いて$R_H$を求める．
$(1s)^2(3d)^1$から$(1s)^2(2p)^1$への遷移では，$\lambda=610.36$ nm，$n_1=2$，$n_2=3$より，$R_H=1.18\times10^7m^{-1}$を得る．
$(1s)^2(4d)^1$から$(1s)^2(2p)^1$への遷移では，$\lambda=460.29$ nm，$n_1=2$，$n_2=4$より，$R_H=1.16\times10^7m^{-1}$を得る．
$(1s)^2(4d)^1$から$(1s)^2(2p)^1$への遷移では，$\lambda=413.23$ nm，$n_1=2$，$n_2=5$より，$R_H=1.15\times10^7m^{-1}$を得る．

2 d軌道は水素型であることから，そのエネルギー準位は$E=-R_H/n^2$で表される．
したがって
$n=3$のとき，$E_3=-1.18\times10^5cm^{-1}/3^2=1.31\times10^4cm^{-1}$
$n=4$のとき，$E_4=-1.18\times10^5cm^{-1}/4^2=7.38\times10^3cm^{-1}$
$n=5$のとき，$E_5=-1.18\times10^5cm^{-1}/5^2=4.72\times10^3cm^{-1}$

3 $(1s)^2(2p)^1$軌道のエネルギーをEとし，$(1s)^2(3d)^1$のエネルギーをE_3とすると，$E-E_3=1/610.36$ nmである．$E_3=1.31\times10^4$ cm^{-1}であるから，$E=1/610.36$ nm$+E_3=1/610.36$ nm$+1.31\times10^4$ $cm^{-1}=1.63\times10^4$ $cm^{-1}+1.31\times10^4$ cm^{-1} $=2.94\times10^4$ cm^{-1}を得る．

4 $(1s)^2(2s)^1$軌道のエネルギーをEとし，$(1s)^2(2p)^1$のエネルギーをE_{2p}とすると，$E-E_{2p}=1/670.78$ nmである．$E_{2p}=2.94\times10^4cm^{-1}$であるから，$E=1/670.78$ nm$+E_{2p}=1/670.78$nm$+2.94\times10^4$ $cm^{-1}=1.49\times10^4cm^{-1}+2.94\times10^4cm^{-1}=4.43\times10^4cm^{-1}$ を得る．
ここで，cm^{-1}単位を$kJmol^{-1}$単位へ換算する．$E=hc\tilde{\nu}$より，$E=(6.63\times10^{-34}Js)\times(3.00\times10^8ms^{-1})\times(4.43\times10^6m^{-1})\times(6.02\times10^{23}mol^{-1})=530$ $kJmol^{-1}$