

基礎物理化学 A 試験 (全3題 1枚)

問題1 次の各問に答えよ。

問A 水素様イオンにおける電子の波動関数 $\psi_{n,l,m}$ は主量子数 n 、方位量子数 l 、磁気量子数 m を含む。これらの量子数の取り得る値の条件を述べよ。(導出しなくてよい。)

問B O原子 ($Z=8$) と Mn原子 ($Z=25$) の基底状態電子配置と不対電子数を下の例にならって示せ。

例 B原子 ($Z=5$): 基底状態電子配置は $1s^2 2s^2 2p^1$ 、不対電子数は1。

問C 核電荷 $+Ze$ の水素様イオンにおける電子のエネルギー固有値は、定数 R を用いて、 $E_n = -RZ^2/n^2$ と表すことができる (n は主量子数)。H原子の第1イオン化エネルギーを 13.6 eV とすると、Li原子の第3イオン化エネルギーはいくらか?

問D Be_2 分子が安定に存在しないのはなぜか、分子軌道のエネルギー準位図を示して簡潔に説明せよ。

問E 仕事関数 6 eV の金属に、波長 100 nm の紫外光を照射したとき、放出される電子の最大運動エネルギーはいくらか、 eV 単位で答えよ。また、その速度を m s^{-1} 単位で答えよ。いずれも有効数字1桁とする。

(光速 $c_0 = 3 \times 10^8\text{ m s}^{-1}$ 、プランク定数 $h = 7 \times 10^{-34}\text{ J s}$ 、電子の質量 $m_e = 1 \times 10^{-30}\text{ kg}$ 、素電荷 $e = 2 \times 10^{-19}\text{ C}$ とせよ。)

問題2 質量 m の粒子がポテンシャル $V(x) = \frac{1}{2}\alpha x^2$ 中に束縛されて x 方向に運動している (一次元調和振動子)。ハミルトニアンは、

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T} + \hat{V} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}\alpha x^2\end{aligned}$$

と表される。これに対する固有関数は一般に (規格化定数) \times (x の多項式) $\times \exp(-\beta x^2)$ と表される。

問A 関数 $\psi_0(x) = A \exp(-\beta x^2)$ 、 $\psi_1(x) = Bx \exp(-\beta x^2)$ がハミルトニアン \hat{H} の固有関数になることを示せ。また、 ψ_0 、 ψ_1 が物理的な状態関数となるように β を定めよ。

($\psi_0(x)$ は節を持たず、 $\psi_1(x)$ は一つの節を持つ。各々、基底状態、第一励起状態の固有関数である。)

問B 固有関数 $\psi_0(x)$ 、 $\psi_1(x)$ に対応するエネルギー固有値を、 $\nu \equiv \frac{1}{2\pi} \sqrt{(\alpha/m)}$ を用いて表せ。

問題3 水素原子3個が直鎖状に結合した仮想的分子H-H-Hの分子軌道をLCAO近似で考えてみよう。分子内のH原子を端から順番に原子1、原子2、原子3とし、各原子の1s原子軌道 ϕ_1 、 ϕ_2 、 ϕ_3 の線形結合によって、分子軌道 ψ を近似する。

$$\psi = \sum_{i=1}^3 c_i \phi_i$$

ここで、 c_i 、 ϕ_i は全て実数とする。また、

$$H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau$$

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau$$

とにおいて、さらに、

$$H_{ij} = \begin{cases} \alpha & (i=j) \\ \beta & (|i-j|=1) \\ 0 & (|i-j|>1) \end{cases}$$

$$S_{ij} = \begin{cases} 1 & (i=j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases}$$

とおくことにする^{註1}。 $\alpha < 0$ 、 $\beta < 0$ である。

問A ψ のエネルギー期待値 $\epsilon \equiv \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau / \int \psi^* \psi d\tau$ を、 c_i 、 α 、 β で表せ。

問B ϵ が極値を取る条件から、 ϵ 、 c_i の満たすべき方程式(永年方程式)を導け。

問C 永年方程式から ϵ の3つの解を求め、エネルギーの低い順番に並べよ。

問D ϵ の3つの解の各々に対応する $c_1 : c_2 : c_3$ の比を、下の例にならって答えよ。

例 等核2原子分子の場合：

$$\epsilon = \dots \text{に対して } c_1 : c_2 = 1 : 1, \epsilon = \dots \text{に対して } c_1 : c_2 = 1 : -1$$

補足 3×3の行列

$$M = \begin{pmatrix} A & B & C \\ P & Q & R \\ X & Y & Z \end{pmatrix}$$

の行列式は $AQZ + BRX + CPY - ARY - BPZ - CQX$ で与えられる。

^{註1} 本来は、 $|i-j|=1$ の時には $0 < S_{ij} < 1$ とすべきだが、この問題では計算を簡単にするために、全ての $i \neq j$ の場合に $S_{ij} = 0$ とおく。