

科目名 構造化学	教員名 沖野 友哉	2月2日3時限 試験時間60分	
指定クラス 理1: 23,25,26, 文科	解答用紙 3枚	計算用紙 1枚	持ち込み 無

【全問題に関連する注意点】

- 1) 数値計算を必要とする問題においては、以下の基本定数の値を用いて、有効数字2桁で求めよ。
- 2) 答えだけではなく、途中の過程についても記載すること。

真空中の光速	$c = 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
真空の誘電率	$\epsilon_0 = 8.9 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
電気素量	$e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$
電子の静止質量	$m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Planck 定数	$h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Bohr 半径	$a_0 = 5.3 \times 10^{-11} \text{ m}$
Bohr 磁子	$\beta_B = 9.3 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$
統一原子質量単位	$D_a = 1.7 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Avogadro 数	$N_A = 6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmann 定数	$k = 1.4 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Rydberg 定数	$R_\infty = 1.1 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

【問題1】(20点)

- (1) 波長 λ が 300 nm である電磁波の (ア) 波数 $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) および (イ) エネルギー E (eV) を算出せよ。
- (2) 銅 (Cu) の仕事関数を 4.7 eV とする。このとき、ある波長 λ_0 よりも短い電磁波を照射すると、電子が飛び出す。(ア) この電子が飛び出す現象名を解答せよ。また、(イ) 波長 λ_0 (nm) を求めよ。
- (3) 次式で与える水素原子の発光スペクトルを考える。(ア) $m = 3$ の系列名を解答せよ。また、(イ) $m = 3$ 系列の発光で3番目に長い電磁波の波長 λ (nm) を求めよ。

$$\frac{1}{\lambda} = R_\infty \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n > m)$$

- (4) 時速 160 km で投げられたボール (質量: 100 g) の de Broglie 波長 λ (m) を求めよ。

【問題2】(20点)

〔1〕 水素原子の波動関数を考える。(10点)

- (1) 動径部分の波動関数 $R_{n,l}(r)$ (1s, 2s および 2p 軌道) を定性的に図示せよ。
- (2) 1s 軌道の波動関数 Ψ_{1s} は、

$$\Psi_{1s} = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

で与えられる。このとき、以下の問題に解答せよ。

(ア) 動径分布関数 $D(r)$ を求めよ。

(イ) 存在確率が最大となる r を動径分布関数 $D(r)$ を用いて求めよ。

〔2〕 原子および2原子分子の電子基底状態について、電子配置とスペクトル項 (電子状態を表す項記号) を以下の例のように解答せよ。(10点)

例1 (原子): Na: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1, {}^2S_{1/2}$

例2 (等核2原子分子): Li_2 : $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2, {}^1\Sigma$

例3 (異核2原子分子): OH: $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^3, {}^2\Pi$

(注) 分子においては、全角運動量子数 J の記載は省略してかまわない。

- (1) C
- (2) N_2
- (3) F_2
- (4) LiH
- (5) NO

【問題3】(20点)

(1) 量子論では、電磁波と電子が粒子の性質と波の性質の両方を有する。

ア) 電磁波が粒子の性質を持つことを示す実験

イ) 電磁波が波の性質を持つことを示す実験

ウ) 電子が粒子の性質を持つことを示す実験

エ) 電子が波の性質を持つことを示す実験

のうち1つを選び、具体的な例をあげて説明せよ。図および式を用いてもよい。

ア) からエ) のどれを選んだかを明示してから説明せよ。

(2) Bohrの原子模型がどのような原子模型であるかを説明するとともに、Schrödinger方程式を解くことで得られる量子論で得られる原子の性質と比較してどのような問題を有するかについて述べよ。

(3) 2原子分子の振動を調和振動子モデルで取り扱った場合に、振動エネルギー準位 E_v が振動量子数 v を用いてどのように与えられるかを示すとともに、調和振動子モデルで説明できることと説明できないことについて列挙せよ。

(4) 分子軌道法をもとに考えた場合に、ベリリウム分子 (Be_2) が安定に存在できないことについて、「結合性軌道」、「反結合性軌道」、「解離エネルギー」の3つの用語を含めて説明せよ。

(5) ヘリウム原子の電子基底状態の固有エネルギー E_{He} は、有効核電荷 Z' を用いて $E_{\text{He}} = -13.6Z'^2$ で与えられる。有効核電荷 Z' を求める手法として、(ア) 変分法と (イ) 摂動法が知られている。どちらかを選んで、有効核電荷 Z' の求め方を説明せよ。実際に Z' を求める必要はない。

【問題4】(20点)

一次元の箱型ポテンシャルでは、有限の範囲 ($0 \leq x \leq L$) では位置エネルギー U が0となり、粒子が自由に動くことができるのに対して、それ以外の範囲では、 U が無限大となり粒子が存在できない。この一次元箱型ポテンシャルは、共役二重結合をつくる π 電子を量子論で取り扱うときに近似的に利用される。

以下、 $0 \leq x \leq L$ の範囲で Schrödinger の波動方程式を書き下す。Schrödinger の波動方程式は波動関数を $\Psi(x)$ 、エネルギー固有値を E 、電子質量を m_e 、換算 Planck 定数を \hbar として、以下のとおり記述できる。

$$\left(\hspace{10em} \text{ア} \hspace{10em} \right)$$

上記の Schrödinger の波動方程式と解くと、電子の波動関数 $\Psi_n(x)$ は、

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (\text{A})$$

となる。このとき、エネルギー固有値 E_n は次式で与えられる。

$$E_n = \frac{\hbar^2}{8m_e L^2} n^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (\text{B})$$

ここで、 \hbar は Planck 定数である。このとき、以下の問題に解答せよ。

(1) 式 (ア) に入る Schrödinger の波動方程式を解答せよ。具体的に運動エネルギーの演算子を直交座標系で書き下して解答すること。

(2) $\Psi_2(x)$ および $|\Psi_3(x)|^2$ を $0 \leq x \leq L$ の範囲で定性的に図示せよ。

(3) 波動関数 $\Psi_2(x)$ と $\Psi_3(x)$ が直交することを具体的に計算することで示せ。

(4) *trans*-1,3,5,7-オクタテトラエンは直鎖状の共役二重結合を有する分子であり、 $n = 4$ が HOMO、 $n = 5$ が LUMO となる。このとき、(ア) HOMO から LUMO への励起に必要なエネルギー $\Delta E = E_5 - E_4$ (eV) および、(イ) 対応する電磁波の波長 λ (nm) を算出せよ。ただし、*trans*-1,3,5,7-オクタテトラエンを直線であると近似し、両端の炭素原子間の距離 L を 9.8 \AA とする。

【問題 5】 (20 点)

(1) 水素原子の外部磁場中のエネルギー準位は、

$$E = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} + \beta_B m B_z$$

で与えられる。

(ア) 磁束密度 $B_z = 2.0 \text{ T}$ の磁場を z 方向に印加したとき、 $2p$ 軌道の Zeeman 効果による準位の分裂エネルギー (外部磁場が無い場合からのエネルギー変化量) $\Delta E \text{ (J)}$ を算出せよ。

(イ) ΔE が外部磁場が無い場合の $1s$ 軌道および $2p$ 軌道のエネルギー差 $\Delta E_{1s2p} = E_{2p} - E_{1s}$ と比べて極めて小さいことを確認するため、比率 $\Delta E / \Delta E_{1s2p}$ を算出せよ。なお、必要であれば、 $E_{1s} = -13.6 \text{ eV}$ であることを用いよ。

(2) $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子の結合距離 r は、 $r = 1.1 \text{ \AA}$ である。

(ア) 慣性モーメント I を算出し、単位とともに解答せよ。

(イ) 回転定数 $\tilde{B} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ を算出せよ。

(3) 一酸化窒素 ($^{14}\text{N}^{16}\text{O}$) 分子の基本振動の波数は 1876 cm^{-1} である。このとき、力の定数 k を算出し、単位とともに解答せよ。