

※解答の順序は問わない。

問1 水素原子の電子のエネルギー固有関数は

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$$

で与えられる。ここで n は主量子数、 l は方位量子数、 m は磁気量子数、 $R_{nl}(r)$ は動径波動関数、 $Y_l^m(\theta, \phi)$ は球面調和関数である。図 1.1 はそのエネルギー準位を模式的に示したものである。

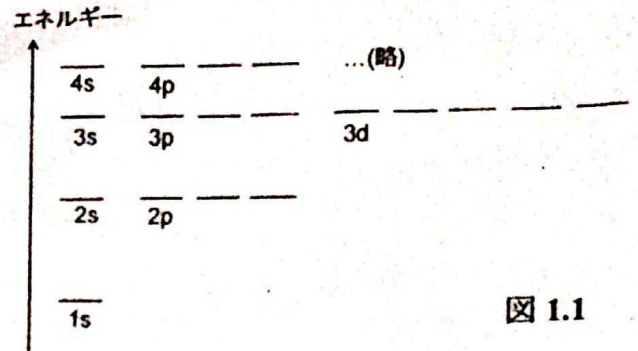
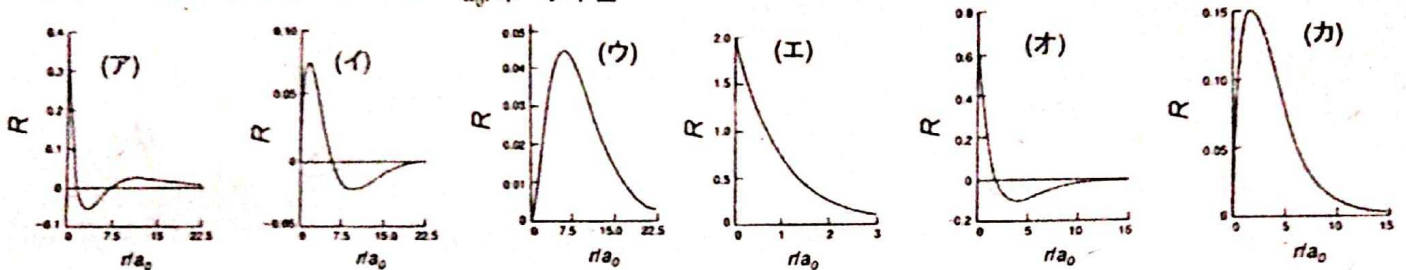


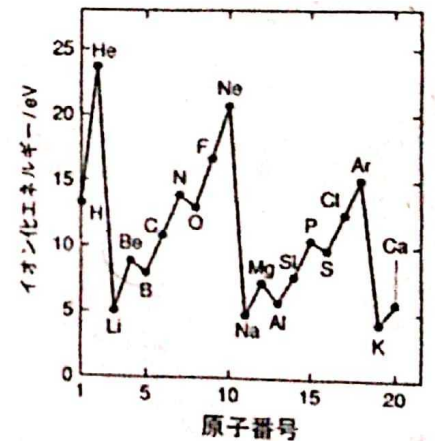
図 1.1

- 準位 3s, 3p, 3d を表すそれぞれ 1, 3, 5 個の波動関数について、とり得る (n, l, m) の組み合わせを列举せよ。
- 下図は $R_{nl}(r)$ を図示したものである。(ア)~(カ)は 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d のどれか、それぞれ答えよ。

$R_{nl}(r) \propto r^l \exp(-r/na_0) L_{n-l-1}^{2l+1}(2r/na_0)$ $L_{n-l-1}^{2l+1}(x)$: ラゲール多項式
 a_0 : ボア半径



- d 軌道のうち $|m| = 2$ に対応する軌道を表す実数化した波動関数 2 つについて、空間的な概形を図示せよ (波動関数の正負および座標軸を明示せよ)。
- もし水素原子の核の正電荷が大きくなったとすると図 1.1 のエネルギー準位はどのように変化するか。簡潔に答えよ。
- 多電子原子(例えばヘリウム原子)では「原子核の電荷が異なること」に加え、「遮蔽(しゃへい)効果」により図 1.1 における準位の上下関係は変化する。s 軌道と p 軌道では「遮蔽効果」の影響がどのように異なるか。理由とともに答えよ。
- 結果的に多電子原子では図 1.1 の準位の上下関係がどのように変化するか。図示せよ。
- 右図は各原子のイオン化エネルギーを示したものである。次の傾向を示す理由を説明せよ。
 「Be→B では原子番号が大きくなるにもかかわらず、イオン化エネルギーは少し小さくなる」

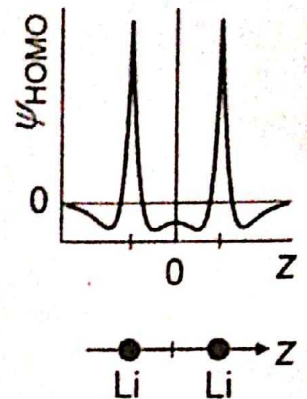


問2 分子に関する次の問いに答えよ。

- 酸素分子 O_2 の基底状態について、①分子軌道のエネルギーダイアグラム図と電子配置をかけ (σ と π および u と g の記号を用いて各分子軌道を命名すること)。②結合次数を調べよ。③磁性の有無を答えよ。
- 次の文の [ア] ~ [エ] に当てはまる分子軌道の名称 [前問で用いたもの] を答えよ。
 O_2 では、[ア] のエネルギーは [イ] のエネルギーより小さいが、 N_2 ではそれらの軌道のエネルギーの大小関係が逆転する。 N_2 における大小関係の逆転は [ウ] と [エ] が相互作用して混

ざり合った結果として説明できる。

- (3) 前問の N_2 における軌道エネルギーの大小関係の逆転は O_2 ではおこらないのはなぜか。端的に説明せよ。
- (4) N_2 などの同格 2 原子分子には分極はないが、 HF などの異核 2 原子分子には分極が生じる。この理由を分子軌道の観点から説明せよ。
- (5) 分子軌道のうち、電子が詰まっている軌道の中で最もエネルギーが高い軌道を HOMO (highest occupied molecular orbital), 電子が詰まっていない軌道のうち最もエネルギーの低い軌道を LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) という。右の図は Li_2 の HOMO の波動関数を原子の結合方向 z に沿ってプロットした図である。これに習い、 HCl の LUMO の波動関数を z に沿ってプロットした図の概形を示せ。なお、 H の第一イオン化エネルギーは 13.6 eV , Cl の第一イオン化エネルギーは 13.0 eV , Cl の原子番号は 17 である。



問3 1次元の空間において調和振動子ポテンシャル

$$U(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

のもとで運動する質量 m の粒子の運動を調べよう。ただし次の公式を利用してよい:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

- (1) この系は分子振動とみなせる。分子振動と最も関係の深い事柄を次の(ア)~(カ)の中から1つ選べ。
 (ア) AM ラジオ, (イ) FM ラジオ, (ウ) レントゲン写真,
 (エ) 電子レンジ, (オ) レーザーポインタ, (カ) 電気こたつ
- (2) 基底状態の波動関数 $\varphi_0(x)$ は

$$\varphi_0(x) = C_0 \exp\left(-\frac{b^2 x^2}{2}\right), \quad b = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$$

で与えられる。ただし、 C_0 は規格化定数である。この波動関数をシュレーディンガー方程式に代入し、基底状態のエネルギー固有値を求めよ。

(3) 一般に、調和振動子のシュレーディンガー方程式の解は

$$\varphi_n(x) = C_n H_n(bx) \exp\left(-\frac{b^2 x^2}{2}\right), \quad b = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$$

によって与えられる。ここで $n=0, 1, 2, \dots$ はエネルギーを指定する量子数であり、 $n=0$ は基底状態を指す。 C_n は規格化定数、 $H_n(\xi)$ はエルミート多項式と呼ばれる関数である。 $H_1(\xi), H_2(\xi), H_3(\xi)$ に合うものをそれぞれ次のうちから選べ。

- (ア) 1 (イ) 2ξ (ウ) $4\xi^2 - 2$ (エ) $8\xi^3 - 12\xi$ (オ) $16\xi^4 - 48\xi^2 - 12$

- (4) $n=0, 1, 2, 3$ について固有関数 $\varphi_n(x)$ の概形を描け。
 (5) 基底状態の波動関数 $\varphi_0(x)$ を規格化し、 C_0 を求めよ。
 (6) 基底状態において、位置の期待値と運動量の期待値を求めよ。