模範解答例

化学（化学結合論）定期試験用紙　　津田

平成１９年 ８月 ２日

番号	氏名

／100

問題１．水素原子の発光スペクトルについて出来るだけ詳しく説明しなさい（20点）。

水素原子の発光は電子があるエネルギーの高い状態Aからエネルギーの低い状態Bに移ったとき（例えばp軌道からs軌道に電子が移ったとき）に起こる。このとき、状態Aでの電子のエネルギーをE_A、状態BでのそれをE_Bとすると、発生する光の振動数νは$\nu = \frac{E_A - E_B}{h}$となる。また、この光の波長$\lambda$は$\frac{1}{\lambda} = \frac{R_\infty}{m^2} - \frac{R_\infty}{n^2}$を満たし、この式はリュードベリによって示された。ただしR_∞はリュドベリ定数、mとnは正の整数で、m<nである。具体的にm, nを設定すると、m=1, n=2, 3, 4, ……の場合、ライマン系列と呼ばれ、遠紫外域の光を記述することになる。　また、1本だと思われていたスペクトル線は、実は複数のスペクトル線が非常に近くに集まったもので、これは電子のスピンの違いによる

問題２．ド・ブロイ＝アインシュタインの関係式を書き、その意味について説明しなさい（20点）。

関係式：$E = hf$, $P = \frac{h}{\lambda}$（Eは物質のもつエネルギー、hはプランク定数、fは振動数、Pは運動量、λは波長とする

意味：$E = hf$について…　アインシュタインは光電効果により光子はhfのエネルギーをもつという光の粒子性を述べた。また、ド・ブロイは電子のエネルギーはhfという大きさで局在しているという考えから電子の波動性を考え、それがアインシュタインの光の粒子性の考えと一致。そういった過程からも分かる通り、光はhfというエネルギーをもつ光子が存在し、物質にもミクロな世界ではhfというエネルギーが局在しているということが分かった

。問題２のつづき

$p = \frac{h}{\lambda}$について……ド・ブロイは物質波の存在を示した際にミクロな世界での物質の運動量は、プランク定数を波長λで割ったものであると述べた。さらに、この式は、電子軌道上に定常波が存在する条件である$2\pi r = n\lambda$（rは軌道半径、nは正の整数とする）と組み合わせると、$rp = \frac{nh}{2\pi}$となり、これは、ボーアの量子条件と一致した。このことからもこの式の正しいと いえる

問題３．ボーアの唱えた原子構造理論の正しい点と間違っている点について説明しなさい（20点）。

ボーアの原子構造理論の正しい点はエネルギーに関してである。

ある軌道でのエネルギーは、$E = -\frac{m_e e^4}{8\pi\varepsilon^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$と表わされる。これは、電子が円軌道を回ると仮定したとき、（力学的エネルギー＋位置エネルギー）で求まる。

間違った点は、その構造である。彼は電子が原子核の周りを円運動するとしている。実際はそんなことはないので、これはあやまり。

問題４．$H\psi = E\psi$という式について出来るだけ詳しく説明しなさい（20点）。

文字の説明から。Eは、その粒子がもつエネルギー全体である。この方程式の固有値

ψは、波動関数である。この式の固有関数。

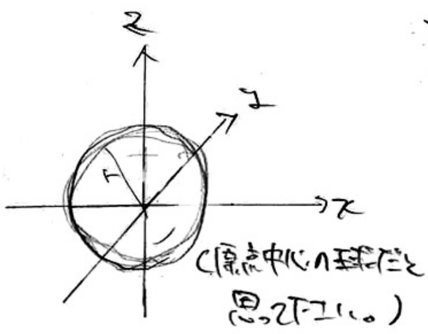
Hは、ハミルトニアンと呼ばれる演算子で、$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(r)$（t 時間を含まない場合）。

前の項が運動エネルギー、後ろが位置エネルギーについてのもの。$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

式の意味としては、そのままですが、ψという関数をHという演算子で処理すると、ψにEをかけた値になるということ。$\psi = a\exp(\frac{i}{\hbar}(pr - Et))$と一般におけて、$i\hbar\frac{d\psi}{dt} = E\psi = H\psi$が導かれる。

$i\hbar\frac{d\psi}{dt} = H\psi$というのは、一般にシュレディンガー方程式と呼ばれるものだが、これはボーアの量子条件を

問題５．量子化学的計算によって導かれる電子の軌道を図を描いて説明しなさい（20点）。



シュレーディンガーによると、波動関数$\psi(r)$の絶対値の2乗がその電子の軌道半径rに存在する確率密度を表す。

つまり、電子の軌道は左図でいう球の表面だけにいるわけではなく、あくまでその時その時の確率で電子は存在しているわけで、統計的に寄せ集めると、まるで左図のような球状の形になる。

（つまり、電子は左図の球の表面だけにいるのではない。

また、ここでの波動関数$\psi(r)$は規格化されている必要があるので、$\int|\psi(r)|dxdydz = 1$をみたさなければならない。(ある瞬間に電子はどこかに必ずいるので)