

2章 復習問題

☆確認

- [1] 電磁波において、光速度 c , 振動数 ν , 波長 λ の関係は？
- [2] 電磁波において、波数 $\bar{\nu}$ と波長 λ の関係は？
- [3] 光子 1 個のエネルギー E , プランク定数 h , 振動数 ν の関係は？
- [4] 物質波において、運動量 p , プランク定数 h , 波長 λ の関係は？

☆☆基本

- [1] 可視光の波長領域を 400~700 nm として、光子 1 個当りのエネルギーを [eV] 単位で求めよ。
- [2] 太陽から地表に届く光のエネルギーは、昼頃に約 1 kW m^{-2} に達する。そのうちの 45% が可視光である。可視光を波長 500 nm の光とみなして、1 s 間に地表の 1 cm^2 に届く可視光の光子の数を求めよ。ただし、ワット W とは仕事率の単位で、 $[\text{W}] = [\text{J s}^{-1}]$ 。
- [3] 金属の仕事関数を以下に示す。可視光の波長領域を 400 ~ 700 nm とすると、可視光で光電子放出の起きる金属はどれか。
Cs: 1.95 eV, Na: 2.36 eV, Cu: 4.65 eV, Pt: 5.64 eV。
- [4] 陽子と電子が 0.0529 nm (Bohr 半径) 離れているとき、位置のエネルギーを [eV] 単位で求めよ。
- [5] Bohr モデルによると、水素原子内の電子のエネルギー準位は、次式で与えられる。

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

- (1) 基礎定数を代入して、係数部分の値を [eV] 単位で示せ。
 - (2) $n=\infty$ のとき、水素原子はどのような状態にあるか？
 - (3) 基底状態にある水素原子の色は？
 - (4) 基底状態にある水素原子に $h\nu=5 \text{ eV}$ および 20 eV の光を照射すると、水素原子はどのようなになるか？
- [6] Bohr モデルの欠陥について述べよ。
 - [7] ヘリウムイオン (He^+) における電子のエネルギー準位は、次式で与えられる。

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

基底状態 ($n=1$) の He^+ を励起状態 ($n=2$) に遷移させるのに必要な光の波長 λ を求めよ。また、基底状態にある He^+ のイオン化エネルギーを求めよ。

- [8] ヘリウムイオン (He^+) の 1s 軌道の動径部分は、次式で与えられる。

$$R_{1s} = \sqrt{\frac{32}{a_0^3}} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)$$

動径分布関数 $D(r) = 4\pi r^2 R_{1s}^2$ より、電子の存在確率が最大になる半径を求めよ。

- [9] H, He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} など 1 個の原子核と 1 個の電子からなる系を水素様原子という。原子番号を Z とすると、水素様原子内の電子のエネルギー準位は、次式で与えられる。

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

水素様原子のイオン化エネルギーが、 Z とともに大きくなることを示せ。

[10] 水素様原子の 1s 軌道の動径部分は、次式で与えられる.

$$R_{1s} = \sqrt{\frac{4Z^3}{a_0^3}} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$$

動径分布関数 $D(r) = 4\pi r^2 R_{1s}^2$ より、電子の存在確率が最大になる半径が、 Z とともに小さくなることを示せ.

[11] 主量子数 $n=3$ の場合、方位量子数 l , 磁気量子数 m のとりうる値を記せ.

[12] 動径分布が原子核の近くに最も偏っている原子軌道はどれか. 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d 軌道の内から選べ.

☆☆☆発展

[1] 微分方程式,

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x)$$

において、 $\psi(x) = \exp(ikx)$ が解になっていることを確かめよ. また、エネルギー E を求めよ.

[2] 1 辺の長さが a の立方体中に閉じ込められた電子のエネルギー準位は,

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\hbar^2}{8m_e a^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (n_1=1, 2, 3, \dots \quad n_2=1, 2, 3, \dots \quad n_3=1, 2, 3, \dots)$$

で与えられる. ただし、位置エネルギーは立方体中で 0, それ以外では $+\infty$ と仮定した. エネルギー準位を図示せよ. また、 $a=1 \text{ cm}$, 0.1 nm のとき、基底状態におけるエネルギーを [eV] 単位で求めよ.

[3] 水素原子の 1s 軌道は次式で与えられる.

$$\psi = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

この関数が規格化されていることを示せ. 必要なら、次の積分公式を使え.

$$\int_0^{\infty} x^n \exp(-ax) dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

また、極座標で表された関数の全空間での積分は次式で与えられる.

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} f(r, \theta, \phi) r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$$

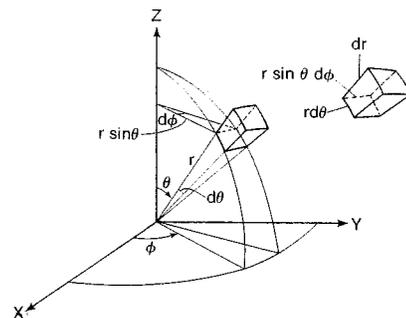
なお、 $r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$ は体積要素を表す(右図参照).

[4] 上問[3]の式を使って、 $\psi(x, y, z)$ の値を x 軸上の点についてプロットせよ.

[5] 水素原子の $2p_z$ 軌道は次式で与えられる.

$$\psi = \sqrt{\frac{1}{32\pi a_0^5}} r \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \cos\theta$$

$\psi(x, y, z)$ の値を z 軸上の点についてプロットせよ.



2章 復習問題略解

☆確認

[1] $c = \lambda\nu$.

[2] $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$.

[注] 右辺の分子の1を1 cmとすると、 $\bar{\nu}$ の単位は cm^{-1} 。1 cmの長さに含まれる波の数を表す。また、場合によっては、波数は $k=2\pi/\lambda$ と定義されることもある。

[3] $E = h\nu$.

[4] $p = \frac{h}{\lambda}$.

☆基本

[1] $\lambda=300 \text{ nm}$ のとき、

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8}{400 \times 10^{-9}} = 4.966 \times 10^{-19} \text{ J}$$
$$= 3.10 \text{ eV}.$$

同様に、 $\lambda=700 \text{ nm}$ のとき、 $E=1.77 \text{ eV}$ 。

[2] $\lambda=500 \text{ nm}$ のとき、光子1個のエネルギーは、

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8}{500 \times 10^{-9}} = 3.973 \times 10^{-19} \text{ J}$$

また、 $1 \text{ kW m}^{-2} = 0.1 \text{ W cm}^{-2} = 0.1 \text{ J s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 。光子の数を N とすると、

$$N = \frac{0.1 \times 0.45}{3.973 \times 10^{-19}} = 1.13 \times 10^{17} \text{ 個 s}^{-1} \text{ cm}^{-2}.$$

[注] この値は $11.3 \text{ 個 s}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ に相当する。大気中の分子には毎秒当り数10個の光子が衝突している。われわれは、まさに光子の海の中で生活しているといえる。

[3] [1]の結果を利用すると、CsとNa。

[4] 位置のエネルギーを V とすると、

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{4\pi \times 8.854 \times 10^{-12} \times 0.0529 \times 10^{-9}} = -4.363 \times 10^{-18} \text{ J}$$
$$= -27.2 \text{ eV}.$$

[注] $+e$ と $-e$ が 1 \AA 離れているとき、 $V=-14.4 \text{ eV}$ と覚えておこう。

[5] (1) 代入して、 -13.60 eV 。

(2) イオン化状態。詳しくは、プリント p.9 参照。

(3) 基底状態にある水素原子を励起するには、少なくとも、

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 13.60 \times \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = 10.20 \text{ eV}$$

が必要。[1]の結果から、可視光では励起できないことが分かる。つまり、基底状態にある水素原子は可視光を吸収することができず、その色は無色透明となる。

(4) 上問より、 $h\nu=5 \text{ eV}$ の場合、光は吸収されず、水素原子に変化はない。

また、 $h\nu=20 \text{ eV}$ の場合、水素原子はイオン化される。

[6] 仮定に根拠がない。また、多電子原子に適用できない。

[7] $n=1$ と $n=2$ のエネルギー差は、

$$E_2 - E_1 = \frac{m_e e^4}{2\epsilon_0^2 h^2} \times \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{3m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$$

光速度を c とすると、 $E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ より、 $\lambda = \frac{8\epsilon_0^2 h^3 c}{3m_e e^4}$ 。

[8]

$$D(r) = 4\pi r^2 R^2 = \frac{128\pi}{a_0^3} r^2 \exp\left(-\frac{4r}{a_0}\right)$$

$$\frac{dD(r)}{dr} = \frac{128\pi}{a_0^3} \left(2r - \frac{4r^2}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{4r}{a_0}\right) = 0$$

よって、 $r=a_0/2$ のとき、最大となる。

[注] 動径分布関数は、この間のように $4\pi r^2 R^2$ と定義されることもある。

[9] イオン化エネルギーを I とすると、

$$I = E_\infty - E_1 = E_n = \frac{m_e Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$$

I は Z^2 に比例して大きくなる。

[10]

$$D(r) = 4\pi r^2 R^2 = \frac{16\pi Z^3}{a_0^3} r^2 \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right)$$

$$\frac{dD(r)}{dr} = \frac{16\pi Z^3}{a_0^3} \left(2r - \frac{2Zr^2}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) = 0$$

よって、 $r=a_0/Z$ のとき最大。存在確率が最大になる半径は Z とともに小さくなる。

[11] $(l, m) = (2, -2), (2, -1), (2, 0), (2, 1), (2, 2), (1, -1), (1, 0), (1, 1), (0, 0)$ 。

[12] 1s。

☆発展

[1] 微分して整理すると、

$$E = \frac{h^2 k^2}{8\pi m_e}$$

[注] この微分方程式は、位置エネルギーがゼロの空間(自由空間という)での Schrödinger 方程式。確認問題[2]より、 $k=2\pi/\lambda$ 。また、確認問題[4]より、 $\lambda=p/h$ 。これらを代入すると、

$$E = \frac{p^2}{2m_e}$$

となる。これは電子の運動エネルギーにほかならない。

[2] 図参照。

$n_1 = n_2 = n_3 = 1$ のとき基底状態。基礎定数を代入すると、

$a=1 \text{ cm}$ のとき、 $1.128 \times 10^{-14} \text{ eV}$ 。 $a=0.1 \text{ nm}$ のとき、 112.8 eV 。

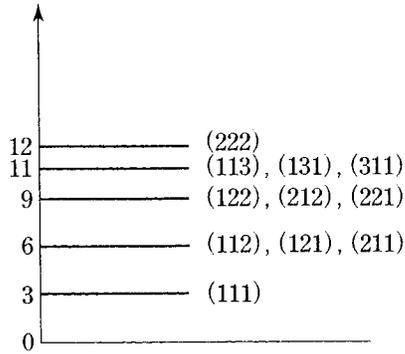


図. 縦軸の単位は $h^2/8m_e a^2$. ()内は n_1, n_2, n_3 の値.

[注] この間から以下のことが判る.

(1) 巨視的なサイズの立方体では, 電子のエネルギー(運動エネルギー)は実質上, 連続的になる. つまり, 微視的な世界に特有な効果(量子効果)が消える. 最近のナノテクノロジーのナノとは(nm)のことで, 量子効果が本質的な役割を果たす.

(2) 基底状態でも, 電子の運動エネルギーはゼロにならない. これをゼロ点エネルギーという. 言い換えれば, 箱に閉じ込められた電子は静止することができない. 何とも不思議!

(3) 箱のサイズが小さくなるほど, 運動エネルギーが大きくなる. 擬人的に表現すれば, 電子のような質量の小さい粒子は閉所恐怖症で, 狭い空間に閉じ込められると暴れ出すと言えよう.

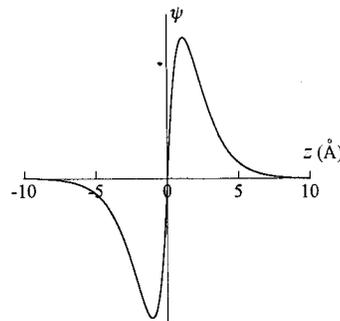
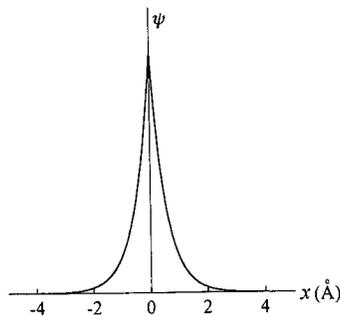
[3] 直交座標の体積要素は, $dv = dx dy dz$. 極座標の体積要素は, $dr d\theta d\phi$ ではなく, $r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$. 全空間での積分は, $r: 0 \rightarrow +\infty, \theta: 0 \rightarrow \pi, \phi: 0 \rightarrow 2\pi$ で行う.

$$\int_0^\infty r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) dr = \frac{2!}{\left(\frac{2}{a_0}\right)^3} = \frac{a_0^3}{4}, \quad \int_0^\pi \sin\theta d\theta = 2, \quad \int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi \text{ より,}$$

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^\infty r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{1}{\pi a_0^3} \times \frac{a_0^3}{4} \times 2 \times 2\pi = 1$$

[4] 下図左参照.

[5] 下図右参照.



付録1 原子軌道のエネルギーと空間的な広がり.

表1. 原子軌道のエネルギー(計算値). 1 a.u.=27.212 eV.

	1s	2s	2p	3s	3p
H	-0.5				
He	-0.9180				
Li	-2.4777	-0.1963			
Be	-4.7327	-0.3093			
B	-7.6953	-0.4947	-0.3099		
C	-11.326	-0.7056	-0.4334		
N	-15.629	-0.9453	-0.5676		
O	-20.669	-1.2443	-0.6319		
F	-26.383	-1.5725	-0.7300		
Ne	-32.772	-1.9304	-0.8504		
Na	-40.479	-2.7970	-1.5181	-0.1821	
Mg	-49.032	-3.7676	-2.2821	-0.2530	
Al	-58.501	-4.9107	-3.2183	-0.3934	-0.2100
Si	-68.812	-6.1565	-4.2560	-0.5399	-0.2970
P	-79.970	-7.5110	-5.4009	-0.6964	-0.3916
S	-92.004	-9.0043	-6.6825	-0.8796	-0.4374
Cl	-104.88	-10.608	-8.0725	-1.0731	-0.5065
Ar	-118.61	-12.322	-9.5715	-1.2774	-0.5910

表2. 原子軌道の空間的な広がり(計算値). 1 a.u.=0.529 Å.

	1s	2s	2p	3s	3p
H	1.50				
He	0.927				
Li	0.573	3.874			
Be	0.415	2.649			
B	0.326	1.977	2.205		
C	0.268	1.589	1.714		
N	0.228	1.332	1.410		
O	0.119	1.142	1.232		
F	0.176	1.001	1.084		
Ne	0.158	0.892	0.965		
Na	0.143	0.779	0.798	4.209	
Mg	0.131	0.690	0.685	3.253	
Al	0.120	0.620	0.601	2.559	3.434
Si	0.111	0.563	0.535	2.207	2.752
P	0.104	0.516	0.483	1.933	2.323
S	0.097	0.476	0.441	1.721	2.061
Cl	0.091	0.442	0.406	1.556	1.842
Ar	0.086	0.412	0.375	1.422	1.663

藤永 茂「分子軌道法」岩波(1980).