

物理化学Ⅲ中間試験解答

1. 全波動関数が $\psi = \frac{2}{3}e^{ikx} + \frac{1}{3}e^{-ikx} + \frac{2}{3}e^{-2ikx}$ で表される粒子について次の文章中の①～⑨に当てはまる数値もしくは記号を答えよ。

この合成関数は運動量の大きさが①、②、③でそれぞれ④、⑤、⑥向きに進む波の重ね合わせからなっており、繰り返しこの粒子の運動量の観測を行うとそれぞれが⑦対⑧対⑨の割合で検出できることを示している。

解答：① kh 、② $-kh$ 、③ $-2kh$ 、④ 右、⑤ 左、⑥ 左、⑦ 4、⑧ 1、⑨ 4

解説波の重ねあわせに関する問題です。運動量は重ね合わせに用いたそれぞれの波の固有値で表されます。x 軸に沿った波なので方向は右か左（または正か負）しかありません。確率は係数の 2 乗に比例します。

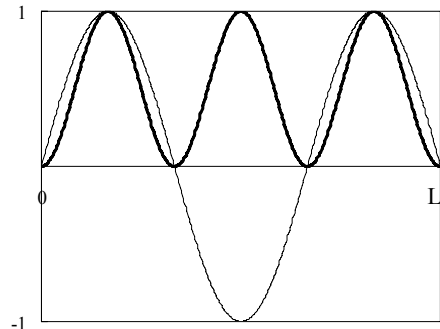
2. $x=0$ と $x=L$ に貫入不能な壁がある 1 次元の箱の中にある粒子の波動関数を $\phi(x)$ とする。

- ① $\phi(x)$ が満たすべき境界条件はどのようなものかを述べよ。
- ② 許される波動関数のうちエネルギーが 3 番目に小さいものの波長はいくらか？
- ③ ②の波動関数と粒子の存在確率の概形を描け。また、この場合に節はいくつあるか。

解答：① $\phi(0)=0$ 及び $\phi(L)=0$ ② $\frac{2L}{3}$ 、③ 右図、節の数は

2 つ

解説：条件のところは有限、1 価、連続、導関数も連続と書いた人が多数いました。これは一般的な条件ですが、この場合は具体的に書く必要があります。この条件をもとにして両端が 0 になるものを順に書いていくと $n=3$ のものがかかります。



太線：確率
細線：波動関数

3. $H^{35}Cl$ における振動について以下の間に答えよ。ただし、プランク定数 $6.63 \times 10^{-34} Js$ 、光の速度 $3.0 \times 10^8 m/s$ とする。

- ① この分子の実効質量を求めよ。なお、アボガドロ数には 6.0×10^{23} を用いよ。
- ② この振動の力の定数が $400 N/m$ であるとき、振動準位の間隔（エネルギー差）を求めよ。ただし質量には①の実効質量を用いよ。
- ③ このエネルギー準位の間隔はどのような波長の光に相当するか？

解答：① $\mu = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} = \frac{1 \times 35}{(1 + 35) \times 6 \times 10^{23}} = 1.62 \times 10^{-24} (g)$ ② 振動のエネルギー間隔は $\hbar\omega = \hbar\sqrt{\frac{k}{m}}$

で表される。(m には実効質量を用いる。) 従って、 $\frac{6.63 \times 10^{-34}}{2\pi} \sqrt{\frac{400}{1.62 \times 10^{-27}}} = 5.24 \times 10^{-20} J$ ③

$\Delta E = h\nu = hc/\lambda$ から、 $5.24 \times 10^{-20} = \frac{3 \times 10^8 \times 6.63 \times 10^{-34}}{\lambda}$ より $\lambda = 3.8 \times 10^{-6} \text{ m}$ すなわち $3.8 \mu\text{m}$ (赤外線領域の光)

解説：実効質量が電子と原子核の場合にしか使えないと勘違いしている人が多数いました。この組み合わせに限らず分子やその他のものでも使用されます。また、この場合は振動のエネルギーに関する問題ですが、並進のエネルギーの式を用いた人が見られました。並進・回転・振動のエネルギーについて整理してください。振動の準位間の遷移を利用した分光法は赤外吸収及び Raman 分光があり今後利用する人が多いと思います。

4. 3次元の回転では、赤道面に加え両極にまたがる通路をたどる際にも周期境界条件を満たす際があるため量子数には l 、 m_l の2つが現れる。

- ① これらはそれぞれどのような値をとりうるか？
- ② これにより回転の方向が制限される空間量子化という現象が起こるが、 $l=4$ では方向は何種類に制限されるか？
- ③ 以上に加えて、電子は自分自身の軸まわりでも運動している。この運動をなんと呼んでいるか？
- ④ ④の運動では中心点のまわりを回転しているものと同じ境界条件を満足する必要はないが、その角運動量は量子化されている。何種類に制限されているか？

解答：① l は $0, 1, 2, 3, \dots$ 、 m_l は $-l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, 1$ ② m_l の数 $(2l+1)$ で決まるので、9種類
 ③ スピン ④ 2種類

解説： l 、 m_l の種類とスピンについては原子の電子構造に関係しているので正確に理解しておいてください。

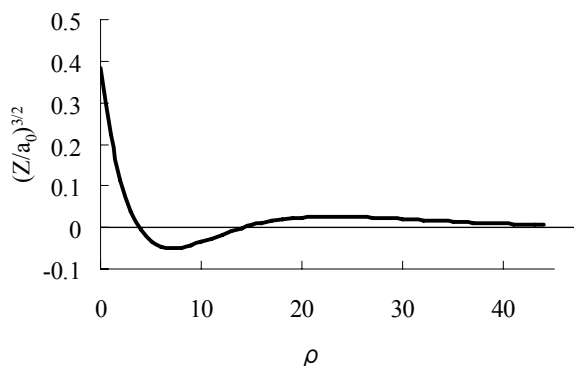
5. 水素型原子の波動関数のうち $n=3$ 、 $l=0$ のものの動径波動関数は

$$R_{3,0} = \frac{1}{9(3)^{3/2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (6 - 2\rho + \frac{1}{9}\rho^2) e^{-\rho/6}$$

で表される。

- ① この波動関数の概形を描け。
- ② 最も電子の存在確率が高くなるのはどの位置か？

解答：①右図 ② $x=0$ の位置



解説：これも波動関数と確率についてです。

波動関数の式が与えられているので、概形を書くには、数点を実際に計算すればよいです。この場合2次関数×減衰の指数関数で、2次関数の頂点は $\rho=3$ にあるので、 $\rho=0$ で波動関数=のあと減少し、いったん負になった後、極小値をとり増加し正になるが、 ρ が無限大で波動関数は0

に近づくのでもう一度極大値を持つ、したがって、確率最大の場所は3点に可能性がある。そのあたりを計算し比較することで $\rho=0$ で極大となることがわかります。