

学生番号 () 氏名 ()

[1] 次の文を読んで、以下の問(1)~問(3)に答えなさい。

気体水素を通して放電を行なうとき、

H₂分子が解離してエネルギー的に励起された H 原子ができて、これは

[①] 振動数の光を放出する(図 1).

スイスのバルマーは可視領域の吸収線の波数 $\tilde{\nu}$ が次式に合うと指摘した. 通常、波数は [②] あたりの波の数

であり、波長 λ の逆数である($\lambda=1/\tilde{\nu}$).

$$\tilde{\nu} \approx \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \quad n=3,4,\dots$$

この式で示される遷移は現在バルマー系列(1)といわれている. さらに、[③] 領域にも線列が発見されてライマン系列(2)となり、[④] 領域のパッシェン系列(3)が発見されるに至って、スウェーデンの分光学者リュードベリはすべての線列が次の式に合うことを認めた.

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad R_H = 109,677 \text{cm}^{-1}$$

ここで、 $n_1=1$ (ライマン系列)、 $n_1=2$ (バルマー系列)、 $n_1=3$ (パッシェン系列) であって、それぞれの場合について、 $n_2=n_1+1, n_1+2, n_1+3, \dots$ である. 定数 R_H は現在水素原子のリュードベリ定数といわれている.

光学的な線が生じるのは、原子がある一つのエネルギー準位から別のエネルギー準位へ遷移し、そのエネルギー差を [⑤] として放出するからである. この説明から、つぎのボーアの振動数条件が導かれる. すなわち、原子のエネルギーが ΔE だけ変化すれば、その差は振動数 ν の [⑤] として運び去られる.

$$\Delta E = [\text{⑥}]$$

ここで、 h はプランク定数である.

ライマン系列で最長波長を持つ遷移は $n_2=2$ の遷移である. この遷移の波数は、

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = (109,677 \text{cm}^{-1}) \times \frac{3}{4} = 82,258 \text{cm}^{-1}$$

で、したがって波長は、

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{8.2258 \times 10^6 \text{m}^{-1}} = 1.2157 \times 10^{-7} \text{m}$$

つまり、122nm で、スペクトルの [⑦] 領域にある.

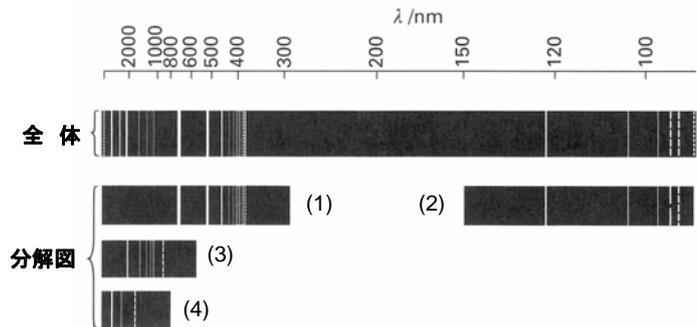


図 1. 水素原子のスペクトル. 実際のスペクトル(全体)と、これを系列(1)~(4)に分解したもの(分解図).

問(1)文中の [①] ~ [⑦] に当てはまる語句または記号を下の(1)~(4)の中から選んでその番号を () 内に記せ.

- [①] (1)連続的な, (2)離散的な, (3)同じ, (4)固有 (2)
- [②] (1)1nm, (2)1m, (3)1cm, (4)1mm (3)
- [③] (1)マイクロ波, (2)赤外, (3)可視, (4)紫外 (4)
- [④] (1)マイクロ波, (2)赤外, (3)可視, (4)紫外 (2)
- [⑤] (1)フォノン, (2)フォトン, (3)プロトン, (4)フォシヨン (2)
- [⑥] (1)h/p, (2)h/ν, (3)hν, (4)hλ (3)
- [⑦] (1)マイクロ波, (2)赤外, (3)可視, (4)紫外 (4)

問(2)バルマー系列の最短波長の遷移の波長λ/nmを有効数字3桁で求めよ. 計算を簡単にするために, R_H は $1.10 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ とする.

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{\infty} \right) = \frac{109677}{4}$$

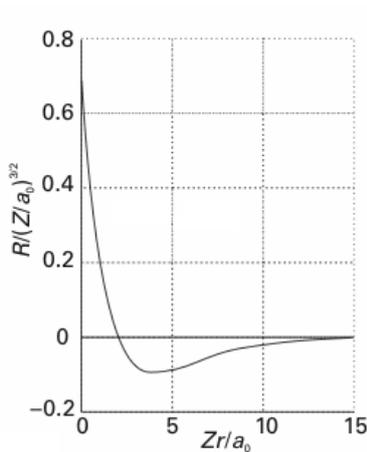
$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{4}{1.10 \times 10^7} (\text{m}) = 3.64 \times 10^{-7} (\text{m}) = 364(\text{nm})$$

問(3)原子のイオン化エネルギー*I*は, その原子の基底状態, すなわち最低エネルギー状態から電子を取り除くのに必要な最小のエネルギーである. 水素原子のイオン化エネルギー*I*/*J*を有効数字2桁で求めよ. 計算を簡単にするために, R_H は $1.10 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, プランク定数 $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}$, 光速 $c = 3.0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ とする. (ヒント: 光のエネルギーは, 波数を $\tilde{\nu}$ とすると, $hc\tilde{\nu}$ で与えられる) **ライマン系列の最短波長の遷移のエネルギーを求める問題です. 1行目の式がないと0点.**

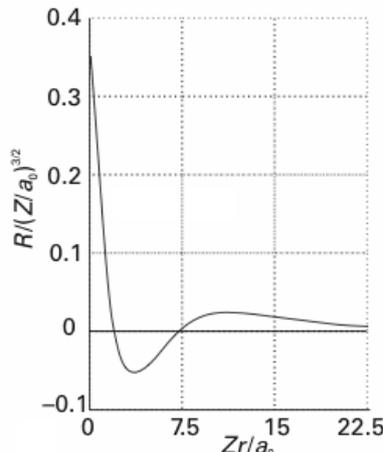
$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty} \right) = R_H$$

$$E = hc\tilde{\nu} = hcR_H = 6.6 \times 10^{-34} \times 3.0 \times 10^8 \times 1.10 \times 10^7 (\text{J}) = 2.18 \times 10^{-18} (\text{J}) = 2.2 \times 10^{-18} (\text{J})$$

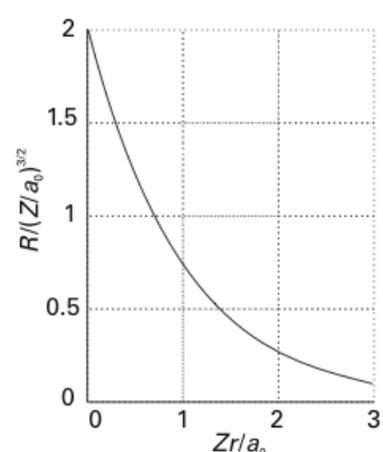
[2] 下図は, 原子番号*Z*の水素型原子の最初のいくつかの動径波動関数*R*である. 次の問1および問2に答えなさい. ここで, *r*は原子核からの距離(半径), a_0 はボーア半径である.



(a) [2 s]



(b) [3 s]



(c) [1 s]

問1. (a), (b), (c)はそれぞれ何というオービタルの動径波動関数であるか例にならって記号を [] 内に記入せよ. [例] [3d]

問2. 上の図の(a)と(b)に見られる動径波動関数の値がゼロになる点を何というか答えよ.

[ノード]

学生番号 () 氏名 ()

[3] 次の文を読んで、以下の問(1)~問(3)に答えなさい。

水素型原子とは異なり、多電子原子では $2s$ オービタルと $2p$ オービタルは縮退していない。ある与えられた殻において、 s オービタルは一般に p オービタルよりもエネルギーの低いところにある。

多電子原子中の電子は存在する他の全ての電子からのクーロン反発を受ける。もし電子が原子核から距離 r のところであれば、それが受ける反発力は、原子核の位置にあつて半径 r の球の内部にある電子の全電荷に等しい大きさを持つ負の点電荷で表すことができる。この負の点電荷は電子のあらゆる位置にわたって平均すると、原子核の全電荷を Ze から Z_{eff} に引き下げる働きをする。 Z_{eff} を [①] 核電荷という。このとき、電子は [②] された核電荷のもとにあり、 Z と Z_{eff} の差を [②] 定数 σ という。すなわち、

$$Z_{\text{eff}} = [③]$$

である。[②] 定数は s 電子と p 電子で異なる。これは、両者の動径分布が異なるためである。

問(1) 文中の [①] ~ [③] に当てはまる語句、記号または式を下の(1)~(4)の中から選んでその番号を () 内に記せ。

[①] (1)理想, (2)不完全, (3)実効, (4)補正 (3)

[②] (1)補正, (2)実効, (3)浸透, (4)遮蔽 (2)

[③] (1) $Z + \sigma$, (2) $Z - \sigma$, (3) $Ze + \sigma$, (4) $Ze - \sigma$ (1)

問(2) 多電子原子では、ある与えられた殻において、 s オービタルは一般に p オービタルよりもエネルギーの低いところにある理由を説明せよ。

s 電子の方が同じ殻の p 電子よりも原子核の近くに見出される確率が高いという意味で内殻に大きく浸透している。 s 電子は p 電子よりも内側に存在確率が高いので弱い遮蔽しか受けない。浸透と遮蔽の2つの効果が組み合わさった結果、 s 電子は同じ殻の p 電子よりもきつく束縛されるようになるためにエネルギーの低いところにある。

問(3) リチウム Li の最外殻電子の [①] 核電荷は $Z_{\text{eff}}=1.3$ と小さな値である。このことから、リチウムは低い第一イオン化エネルギーを持ち、その最外殻の電子は容易に取り除けることを説明せよ。

Li の核電荷は 3 であるにもかかわらず、実効核電荷 $Z_{\text{eff}}=1.3$ と非常に小さいことは、核の電荷が内殻によって良く遮蔽されていることを意味しており、最外殻の電子は容易に取り除ける。

[4] 次の文を読み、表1の空欄①～⑧にあてはまる適当な数値または文字式を記入せよ。

水素型原子の1電子波動関数 $\Psi(r, \theta, \varphi)$ は、次式のように3つの量子数 n, l, m_l で定義される。

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = NR_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

ここで、 N は規格化定数、 Y は球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\varphi)$ である。3つの量子数の名称と取り得る値は表1の通りである。また、表には4番目の量子数 m_s も示してある。

表1. 量子数 n, l, m_l, m_s の名称と取り得る値

記号	名称	取り得る値
n	① 主量子数	② 1, 2, 3, …
l	③ 方位量子数	④ 0, 1, …, $n-1$
m_l	⑤ 磁気量子数	⑥ $-l, -l+1, \dots, l-1, l$
m_s	⑦ スピン量子数	⑧ $+1/2, -1/2$

[5] 原子のプディングモデルと惑星型モデルについて概略図を描いて説明せよ。また、原子構造が惑星型モデルであることを実験的に証明したラザフォードの散乱実験について概略図を描いて説明せよ。(注意事項：原子構造や散乱実験以外の説明を書いても採点しません。)

原子のプディングモデル： 原子は広がった分布を持つ正電荷の中に負電荷を持つ電子が運動している構造を持つというモデル。このモデルは小粒のフルーツが入ったプディングに例えられてプディング・モデルと呼ばれる。

原子の惑星型モデル： 中心に正電荷を持つ核があり、その周囲を電子が回転運動するというモデル。このモデルは太陽系になぞらえて惑星モデルと呼ばれる。

ラザフォードの散乱実験： ラザフォードはアルファ線の金箔での散乱を観察した。その結果アルファ線の大部分は金箔を透過するが、一部が大きな角度で散乱される現象を見いだした。アルファ線が金の原子と衝突する場合、大部分は核から離れたところを通過するので散乱角は小さい。しかし、ごく一部は核のすぐ近傍を通過するので、正電荷同士の強い電氣的斥力が働いて軌道が大きく曲げられ散乱角が大きくなる。これらのことから、原子の中心には正の電荷を持つ小さな重い原子核が存在すると結論付けた。