中間テストに向けた復習の手引き

範囲: 教科書 第 1〜6 章（§2.3〜2.4 の調和振動子、発展の節 §2.2.1・§5.2・§6.3.2、発展の箱、スライドの発展の枚、§6.2 の永年方程式を除く）

この手引きの使い方　中間テストは、下の到達目標（全 22 項目のうち、目標 21 を除く 21 項目）から出題されます。目標ごとに「思い出して書く」と「自力問題」（多くの目標には「例題」も）を置き、目標のあとに「誤解の言い直し」（VII 節）と「模擬テスト」（VIII 節、25 問）を続けました。解答は巻末にまとめてあります（思い出して書くの解答は、太字が核心で、これが書ければ十分。（補足）は理解を深めるための説明）。どれも、解答を見ずに、理由まで言えるように解くことを目指してください。

進め方

(1) 目標を一つずつ進める：「思い出して書く」を教科書を閉じて書く → 例題をなぞる → 自力問題を解く。分からなければ、目標の見出しにある授業の演習（その前の例題の枚も）と、教科書の節に戻る。
(2) 誤解の言い直しを書く。
(3) 模擬テスト 25 問を 60 分で解く。
(4) 間違えた問と、理由が言えなかった問は、下の対応表でその目標に戻ってから解き直す（2 回目は、その問だけでよい）。

模擬テストと目標の対応　目標 21 は中間テストには出ません（期末で使います）。

模擬	1	2	3	4	5	6	7〜9	10・11	12	13・14	15	16
目標	1	2	3	4	6	5	7	8	9	10	12	11

模擬	17	18	19	20	21	22	23	24	25
目標	13	16	17	15	14	18	19	20	22

時間の目安　全部で 5〜7 時間（授業の内容があいまいなら 8〜10 時間）。第 4 回から中間テストまでの 3 週間で進めてください。まだ授業のない所は、その回のあとに取り組みます。

- すぐ：I〜III 節（目標 1〜13）、模擬 1〜17
- 第 4 回のあと：IV 節（目標 14〜17）、模擬 18〜21
- 第 5 回のあと：目標 18、目標 19 のうち LCAO の式と軌道の数（思い出して書く 20 の初めと終わり）、模擬 22
- 第 6 回のあと：目標 19 の S・α・β（思い出して書く 20 の中ほど、例題、問 26・27）、VI 節（目標 20〜22）、模擬 23〜25

持ち込み　関数電卓の持ち込み可（通信機能のあるものは不可）。教科書・ノートは不可。

与える定数・式（本番でも与えます）　$h = 6.63 \times 10^{-34}$ J·s、$m_e = 9.11 \times 10^{-31}$ kg、$c = 3.00 \times 10^{8}$ m/s、1 eV $= 1.60 \times 10^{-19}$ J。ド・ブロイ波長 $\lambda = h/p$、一次元の箱 $E_n = n^2h^2/(8mL^2)$、水素原子 $E_n = -13.6\ \text{eV}/n^2$、光の波長 λ [nm] $\approx 1240/(E\ [\text{eV}])$、スレーター則の遮蔽定数（同じ殻の他の電子 1 個につき 0.35、一つ内側の殻 0.85、さらに内側 1.00）。

(0) 到達目標チェックリスト

範囲の学習目標を「できるようになること」の形で並べました。本番の各問は、目標 21 を除く 21 項目のどれかを確かめる問題です。「できる」と言えない目標に印を付けて、そこから始めてください。

	目標	できるようになること	教科書
☐	1	線スペクトルを準位の差 $\Delta E = h\nu$ で、光電効果を光子 1 個のエネルギー $E = h\nu$ で説明できる	§1.1
☐	2	ド・ブロイ波長 $\lambda = h/p$ を計算し、電子が原子スケールで波として振る舞う理由を桁で言える	§1.2
☐	3	演算子・固有関数・固有値の言葉で $\hat{H}\psi = E\psi$ を説明し、与えられた関数が固有関数かどうか判定できる	§1.3

	目標	できるようになること	教科書
☐	4	波動関数 ψ と確率密度 $\lvert\psi\rvert^2$ を区別し、$\lvert\psi\rvert^2$ を電子密度（電子雲）として読み、規格化と ψ の符号の意味を説明できる	§1.3
☐	5	閉じ込めの幅と運動量のばらつきの関係（不確定性）を述べ、零点エネルギーが残る理由を説明できる	§1.3, §2.2
☐	6	境界条件から量子数が現れる筋道をたどり、量子化の起源を説明できる	§2.1
☐	7	一次元の箱の E_n を計算し、遷移の波長と、L を変えたときの変化を求められる	§2.1
☐	8	ψ_n の節の数と $\lvert\psi_n\rvert^2$ の山の位置を答え、n との関係を説明できる	§2.1
☐	9	零点エネルギー $E_1 = h^2/(8mL^2)$ が、閉じ込めの幅と粒子の質量でどう変わるかを見積もれる	§2.2
☐	10	水素原子の E_n から遷移の波長とイオン化エネルギーを計算できる	§3.1, §3.2
☐	11	量子数 (n, l, m) の入れ子の規則を述べ、軌道の数を数え上げられる	§3.2, §3.4
☐	12	軌道の動径節と角節の数を n, l から求められる	§3.4
☐	13	$\lvert\psi\rvert^2$ と動径分布関数を区別し、動径分布関数が $r = 0$ で 0 になる意味と、「殻の上を回る」描像のどこが誤りかを言える	§3.4
☐	14	軌道近似と電子相関、パウリの原理を正確に述べられる	§4.1, §4.2
☐	15	構成原理・フントの規則で電子配置を書き、遷移金属イオンで $4s$ から抜ける理由を説明できる	§4.2
☐	16	スレーター則で有効核電荷 Z_{eff} を計算できる	§4.3
☐	17	周期表の横・縦のトレンド（半径・イオン化エネルギー）を Z_{eff} と n で説明できる	§4.4
☐	18	結合の駆動力が非局在化による運動エネルギーの低下であることを、静電引力の描像と区別して説明できる	§5.1
☐	19	LCAO の式と三つの積分 S, α, β の意味・符号を述べ、N 個の AO から N 本の MO ができることを説明できる	§5.3–5.5
☐	20	変分原理 $E[\psi] \geq E_0$ を述べ、二つの試行関数の良し悪しをエネルギーで判定できる	§6.1
☐	21	永年方程式を使って、行列式 $= 0$ → E → 係数と規格化の三つの段で、E と係数を出せる（導き方は範囲外。**中間テストには出ない**）	§6.2
☐	22	反結合性軌道の上がり幅が結合性軌道の下がり幅より大きいことから、H_2 と He_2 の全電子エネルギーを分離した原子と比べ、He_2 が分子にならない理由を説明できる	§6.3

I. 量子論の言語と閉じ込め（第 1・2 章）

目標 1　光の量子性

授業 第 1 回 演習 A　教科書 §1.1

思い出して書く 1　光電効果で「光を強くしても電子 1 個の運動エネルギーは変わらない」のはなぜか。$E = h\nu$ を使って三文で説明してください。

思い出して書く 2　水素原子の発光が線スペクトル（とびとびの波長）になる理由を、エネルギー準位の言葉で一文で書いてください。

例題：光の強さと振動数は、それぞれ何を決めるか

金属に光を当てると、電子が飛び出しています。(1) 振動数を変えずに光の強さを半分にすると、飛び出す電子の数と、電子 1 個の運動エネルギーはどうなりますか。(2) 振動数を上げると、電子 1 個の運動エネルギーはどうなりますか。

① 光の正体　光は、エネルギー $h\nu$ の光子の集まり。光の強さは光子の数を、振動数は光子 1 個のエネルギー $h\nu$ を決める。

② 受け取り方　電子 1 個が受け取るのは、光子 1 個ぶん。

③ 答え　(1) 光子の数が半分になるので、飛び出す電子の数も半分になる（電子の数は光子の数に比例する）。光子 1 個の $h\nu$ は同じなので、電子 1 個の運動エネルギーは変わらない。(2) 光子 1 個の $h\nu$ が増えるので、電子 1 個の運動エネルギーが増える。

まとめ　光の強さは飛び出す電子の数を、振動数は電子 1 個の運動エネルギーを決める。

問 1　(1) 波長 400 nm の光子 1 個のエネルギーを eV で求めてください。(2) この光を金属に当てると、電子が飛び出しました。波長を変えずに光の強さを 3 倍にすると、光子 1 個のエネルギー、飛び出す電子の数、電子 1 個の運動エネルギーは、それぞれどうなりますか。

目標 2　ド・ブロイ波長と桁の感覚

授業 第 1 回 演習 B　教科書 §1.2

思い出して書く 3　ド・ブロイ波長の式を書き、電子では波動性が現れて野球のボールでは現れない理由を一文で書いてください。

例題：50 eV の電子のド・ブロイ波長

運動エネルギー 50 eV の電子のド・ブロイ波長を求めてください。

① J に直す　$E = 50 \times 1.60 \times 10^{-19} = 8.0 \times 10^{-18}$ J。

② 運動量　運動エネルギーは $E = mv^2/2 = p^2/(2m)$（$p = mv$）なので、

$$p = \sqrt{2m_e E} = \sqrt{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times 8.0 \times 10^{-18}} = 3.8 \times 10^{-24}\ \text{kg·m/s}$$

③ 波長　$\lambda = h/p = 6.63 \times 10^{-34}/(3.8 \times 10^{-24}) = 1.7 \times 10^{-10}$ m $= 0.17$ nm。

まとめ　原子間距離（約 0.1 nm）と同じ桁なので、結晶で回折が起こる。式にすると $\lambda = h/\sqrt{2m_e E}$ で、$\lambda \propto 1/\sqrt{E}$。桁は ① の換算と ② の平方根で確かめる。

問 2　運動エネルギー 1000 eV の電子のド・ブロイ波長を求め、例題の 50 eV の場合の何倍になるかを $\lambda \propto 1/\sqrt{E}$ から説明してください。

問 3　運動エネルギー 10 eV の電子のド・ブロイ波長はおよそいくらですか。0.0039・0.039・0.39・3.9 nm から選び、桁をどこで確かめたかを一文で書いてください。

目標 3　演算子・固有関数・固有値

授業 第 2 回 演習 A　教科書 §1.3

思い出して書く 4　「固有関数」「固有値」を定義し、$\hat{H}\psi = E\psi$ が「固有値問題」と呼ばれる理由を書いてください。

例題：固有関数かどうかを判定する

$\sin 2x$ と x^3 は、演算子 $\mathrm{d}^2/\mathrm{d}x^2$ の固有関数ですか。固有関数なら固有値も答えてください。

① $\sin 2x$　1 回微分で $2\cos 2x$、2 回で $-4\sin 2x$。もとの関数の -4 倍なので固有関数で、固有値は -4。

② x^3　1 回微分で $3x^2$、2 回で $6x$。形が変わるので固有関数ではない。

まとめ　作用させた結果が、もとの関数の定数倍になっているかだけを見る。その定数が固有値。

問 4　次の関数が演算子 $\mathrm{d}^2/\mathrm{d}x^2$（2 回微分）の固有関数かどうか判定し、固有関数なら固有値を答えてください。(1) e^{3x}　(2) $\cos 5x$　(3) x^4

問 5　次の関数が演算子 $\mathrm{d}^2/\mathrm{d}x^2$（2 回微分）の固有関数かどうか判定し、固有関数なら固有値を答えてください。(1) $\cos 6x$　(2) e^{-2x}　(3) $1/x^2$

目標 4　波動関数 ψ と確率密度 $|\psi|^2$

授業 第 1 回 演習 B　教科書 §1.3

思い出して書く 5　次の (a)〜(e) を、それぞれ一文で書いてください。(a) ψ と $|\psi|^2$ の違い　(b) 規格化の条件　(c) 高校の電子雲の絵と $|\psi|^2$ の関係　(d) ψ が負の値をとることの意味　(e) 全体の符号を変えた $-\psi$ は、ψ と別の状態か

例題：ψ の符号を逆にすると、何が変わるか

ある点で $\psi = +0.3$ とします。(1) 符号を逆にした $-\psi$ では、この点の見つかりやすさ $|\psi|^2$ はどうなりますか。(2) この点で $\psi = +0.3$ の波に、別の波を重ねます。重ねる波のこの点の値が $+0.3$ の場合と -0.3 の場合とで、重ねたあとの $|\psi|^2$ はどう違いますか。

(1) 一つの波の符号を逆にする　$(+0.3)^2 = 0.09$、$(-0.3)^2 = 0.09$ で、同じです。2 乗すると符号は消えるので、$-\psi$ は ψ と見つかりやすさが同じで、同じ状態です。エネルギーも同じで、$\hat{H}(-\psi) = -\hat{H}\psi = -E\psi = E(-\psi)$ から、固有値 E は変わりません（目標 3）。p 軌道の符号が逆の二つのローブで、電子の見つかりやすさが同じなのも、このためです。

(2) 二つの波を重ねる　波は足してから 2 乗します。同じ符号なら $(0.3+0.3)^2 = 0.36$ で強め合い、逆の符号なら $(0.3-0.3)^2 = 0$ で打ち消し合います。二重スリットの暗い縞（第 1 回）や、二つの原子の軌道を同じ符号で足すか、逆の符号で足すかの違い（第 5 回で学ぶ結合性・反結合性）は、この打ち消し合いから来ます。

まとめ　全体の符号を変えても何も変わらないが、重ねる波どうしの符号の組み合わせは結果を変える。だから符号を勝手に正に直してはいけない。

問 6　一次元の箱の $n = 2$ の波動関数 ψ_2 について答えてください。(1) ψ_2 の符号は、箱の左半分と右半分でどうなっていますか。$|\psi_2|^2$ は左右で違いますか。(2) 粒子が最も見つかりにくい場所をすべて答えてください。(3) 全体の符号を変えた $-\psi_2$ では、$|\psi|^2$ とエネルギーは ψ_2 のときと比べてどうなりますか。

目標 5　閉じ込めと運動量のばらつき（不確定性）

授業 第 2 回 演習 B・p.19　教科書 §1.3, §2.2

思い出して書く 6　電子を幅 L に閉じ込めると、なぜ運動エネルギーが 0 にならないのか。Δx と Δp の関係から三文で書いてください。

問 7　閉じ込めの幅 Δx を半分にすると、運動量のばらつき Δp の最小値（下限）と、運動エネルギーの最小値（零点エネルギー）は、それぞれ何倍になりますか。一次元の箱の $E_1 \propto 1/L^2$ と比べてください。

II. 閉じ込めと量子化（第 2 章）

目標 6　境界条件から量子数が現れる

授業 第 2 回 演習 A　教科書 §2.1

思い出して書く 7　長さ L の箱に残る波の波長 λ を、量子数 n と L で表してください。n が 1 から始まる（$n = 0$ がない）理由も一文で添えてください。

思い出して書く 8　「エネルギーが量子化される」のは電子がもともととびとびの粒子だからではありません。箱の中の電子について、正しい理由を「壁」と「半波長」の語を使って書いてください。

問 8　長さ $L = 0.90$ nm の一次元の箱に残る定在波の波長を、長いほうから 3 つ答えてください。また、波長 0.72 nm の波は残りますか。理由とともに答えてください。

目標 7　一次元の箱の計算

授業 第 2 回 演習 A　教科書 §2.1

例題：長さ 0.80 nm の箱の電子

長さ 0.80 nm の一次元の箱に入れた電子について、(1) E_1、(2) $n = 1 \to 2$ の遷移で吸収する光の波長、(3) 箱を 2 倍の 1.6 nm にしたときに吸収する光の波長を求めてください。

① E_1　$L = 8.0 \times 10^{-10}$ m を代入して、

$$E_1 = h^2/(8m_eL^2) = (6.63 \times 10^{-34})^2/\left(8 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (8.0 \times 10^{-10})^2\right) = 9.4 \times 10^{-20}\ \text{J}$$

1.60×10^{-19} で割って 0.59 eV。

② 吸収する光　$E_n = n^2E_1$ なので $E_2 = 4E_1$。$\Delta E = E_2 - E_1 = 3E_1 = 1.77$ eV、$\lambda = 1240/1.77 \approx 7.0 \times 10^2$ nm（赤）。

③ 箱を 2 倍に　$E_1 \propto 1/L^2$ なので、E_1 も ΔE も 1/4：$\Delta E = 0.44$ eV、$\lambda = 2.8 \times 10^3$ nm（赤外）。

まとめ　吸収する光は準位の差 $\Delta E = E_2 - E_1$ で決まる（E_2 や E_1 そのものを使わない）。箱を広げると準位の間隔が狭まり、吸収は長い波長へ動く。

問 9　長さ 0.30 nm の一次元の箱に入れた電子の E_1 を求め、$n = 2 \to 3$ の遷移で吸収する光の波長を求めてください。

問 10　一次元の箱の長さを (1) 3 倍、(2) 1/4 倍にすると、基底状態のエネルギー E_1 はそれぞれもとの何倍になりますか。

目標 8　波動関数の節

授業 第 2 回 p.11　教科書 §2.1

思い出して書く 9　ψ_n の内部の節の数を n で表し、節が増えるとエネルギーが上がる理由を一文で書いてください。

問 11　(1) $n = 7$ の状態について、箱の内部の節の数と、確率密度 $|\psi_7|^2$ の山（腹）の数を答えてください。両端の $\psi = 0$ を節に数えない理由も書いてください。(2) $n = 4$ の状態で粒子が最も見つかりやすい位置をすべて答え、古典的な粒子（箱の中のどこでも同じ確率）との違いを一文で書いてください。

目標 9　零点エネルギーの大きさ

授業 第 2 回 演習 B　教科書 §2.2

思い出して書く 10　零点エネルギー E_1 が、箱の長さと粒子の質量でどう変わるかを、式とともに一文で書いてください。

例題：質量が 2 倍の粒子

同じ長さの箱に、電子と、質量が電子の 2 倍の粒子を別々に入れます。重い粒子の零点エネルギーは、電子の何倍ですか。

① **式を見る**　$E_1 = h^2/(8mL^2)$ で、質量 m は分母に 1 乗で入っている。

② **答え**　質量が 2 倍なら、E_1 は 1/2 倍。

まとめ　m には平方根も 2 乗もつかない（2 乗で効くのは箱の長さ L）。軽い粒子ほど零点エネルギーは大きい。

問 12　質量が電子の 9 倍の粒子を、長さが 1/3 の箱に入れます。零点エネルギーは、もとの箱に入れた電子の何倍ですか。

III. 水素原子と原子軌道（第 3 章）

目標 10　水素原子の準位と遷移

授業 第 3 回 演習 A　教科書 §3.1, §3.2

思い出して書く 11　水素原子の E_n の式を書き、遷移の波長と、n の準位からのイオン化エネルギーを、それぞれどう計算するかを式で示してください。

例題：$n=4\to2$ の光

水素原子で、$n=4\to2$ の遷移で出る光の波長を求めてください。

① 準位の差　$\Delta E=13.6(1/2^2-1/4^2)=13.6\times3/16=2.55$ eV（小さい n を先に）。

② 波長　$\lambda=1240/2.55=486$ nm（青緑）。

まとめ　遷移の光は二つの準位の差 ΔE で決まる。電子を取り去る（イオン化）のに要るのは、電子がいる準位の $|E_n|$ で、差ではない（基底状態の 13.6 eV とも混同しない）。

問 13　(1) $n=5\to2$ の遷移で放出される光の波長を求めてください。(2) $n=2\to1$ ではどうですか。(3) $n=3$ にいる電子を取り去るのに必要な最小エネルギーはいくらですか。

目標 11　量子数の入れ子と数え上げ

授業 第 3 回 演習 B　教科書 §3.2, §3.4

思い出して書く 12　三つの量子数の許される値の規則と、それぞれが決めるものを書いてください。主量子数 n の軌道の総数と、入りうる電子の最大数も式で書いてください。

問 14　$n=4$ について、(1) 許される l とその軌道の名前、(2) 軌道の総数、(3) 入りうる電子の最大数を答えてください。

問 15　(1)「$2d$ 軌道が存在する」、(2)「$3d$ 軌道は 5 個ある」の正誤を理由つきで答えてください。(3) $n=3$ の軌道は全部で何個ですか。内訳も答えてください。

目標 12　動径節と角節

授業 第 3 回 演習 B　教科書 §3.4

思い出して書く 13　軌道の節の数を n, l で表す規則を書き、箱の中の粒子の節の数え方との対応を一文で添えてください。

問 16　$5d$、$3s$、$4f$ 軌道の動径節・角節・合計の数をそれぞれ答えてください。

問 17　次の軌道の名前（$3s$ のように）を答えてください。(1) 動径節 2 個・角節 0 個　(2) 動径節 0 個・角節 2 個　(3) 動径節 1 個・角節 1 個

目標 13　$|\psi|^2$ と動径分布関数

授業 第 3 回 演習 B　教科書 §3.4

思い出して書く 14　$1s$ 電子について、$|\psi|^2$ が最大になる場所と、動径分布関数が最大になる場所が違う理由を書いてください。

例題：同じ体積で比べるか、球殻で比べるか

水素原子の $1s$（$|\psi|^2 \propto e^{-2r/a_0}$）で、$r = 0.5a_0$ と $r = a_0$ を比べます。(1) 同じ大きさの小さな体積なら、どちらに見つかりやすいですか。(2) 厚さの同じ薄い球殻全体なら、どちらですか。

① 濃さ　e^{-2r/a_0} は $r = 0.5a_0$ で $e^{-1} \approx 0.37$、$r = a_0$ で $e^{-2} \approx 0.14$。同じ体積なら $0.5a_0$ のほうが約 2.7 倍見つかりやすい。

② 球殻　球殻の面積 $4\pi r^2$ は、半径が 2 倍の a_0 のほうが 4 倍。面積 × 濃さで比べると、$0.5a_0$ は $0.25 \times 0.37 \approx 0.09$、$a_0$ は $1 \times 0.14 = 0.14$ で、a_0 の球殻のほうが見つかりやすい。

まとめ　一点（同じ体積）なら濃さ $|\psi|^2$、球殻全体なら面積 × 濃さ（動径分布関数 $P(r)$）で比べる。$P(r)$ の山が a_0 になるのは、外側ほど球殻の面積が大きいから。

問 18　「水素原子の $1s$ 電子は半径 a_0 の球面の上を回っている」という主張のどこが誤りかを、$|\psi|^2$ の言葉で直してください。

問 19　水素原子の $1s$ 状態で、(1) 核から $0.3a_0$ の所と a_0 の所に同じ大きさの小さな体積をとると、電子はどちらに見つかりやすいですか。(2) 半径 $0.3a_0$ と a_0 の、厚さの同じ薄い球殻全体で比べるとどうなりますか。それぞれ理由を一文で答えてください。

IV. 多電子原子と周期律（第 4 章）

目標 14　軌道近似・電子相関・パウリの原理

授業 第 4 回 演習 A・p.7　教科書 §4.1, §4.2

思い出して書く 15　軌道近似とは何か、それが取りこぼす効果は何か、パウリの原理の正確な言明は何か、それぞれ一文で書いてください。

例題：ヘリウムの電子 2 個を、軌道近似ではどう扱うか

ヘリウム（核 $+2e$、電子 2 個）の電子を、軌道近似で扱います。注目する電子を電子 1、相手を電子 2 とします。(1) なぜ、電子 1 個ずつに分けて厳密に解けないのですか。(2) 軌道近似では、電子 2 をどう置き換えますか。(3) その置き換えで取りこぼすものは何ですか。

① 困ること　核の引力は、それぞれの電子の位置だけで決まる。電子どうしの反発は、二つの電子の距離 r_{12} で決まる。電子 1 の動きは、その瞬間に電子 2 がどこにいるかで変わるので、電子 1 個ずつに分けられない。

② 置き換え　電子 2 の位置は、測るたびに違う所に見つかる（点の雲）。その瞬間の位置を追うのをやめて、電子 2 を平均の雲にする。電子 1 は「核の引力」と「雲からの反発」を受けるだけになり、電子 1 の位置だけで決まる 1 電子の問題に戻る。この雲がつくる反発を平均場という。

③ 答え　(1) 反発が二つの電子の距離で決まり、二つの電子の動きを結びつけるから。(2) 電子 2 を平均の雲に置き換え、電子 1 はその雲（平均場）と核の中を動くとみなす。反発は無視せず、雲として入れている。(3) 二つの電子が、その瞬間の位置に応じて避け合う効果（電子相関）。

まとめ　軌道近似は、反発を「均して」入れる近似。平均場のおかげで、電子を 1 個ずつ軌道に入れて考えられる。外側の電子から見ると、平均場は「核電荷が減って見える」遮蔽になる（目標 16）。

問 20　「パウリの原理とは、一つの軌道に電子は 2 個までということだ」という言い方はどこが不完全ですか。スピンを含めて正確に言い直してください。

問 21　リチウム（核 $+3e$、$1s^2\,2s^1$）の $2s$ 電子を軌道近似で扱います。(1) $2s$ 電子から見て、$1s$ の電子 2 個はどう扱われますか。(2) $2s$ 電子が感じる核の電荷は、$+3$ と比べてどうなりますか。理由も一文で。(3) この扱いで取りこぼされるものは何ですか。

目標 15　電子配置と $4s$／$3d$ の順序

授業 第 4 回 演習 A　教科書 §4.2

思い出して書く 16　構成原理では $4s$ を $3d$ より先に埋めるのに、遷移金属のイオン化では $4s$ から先に抜けるのはなぜか。三文で説明してください。

例題：Co^{2+} の電子配置

中性の Co（$Z = 27$）は $[Ar]\,3d^7 4s^2$ です。Co^{2+} の電子配置と、不対電子の数を求めてください。

① どこから抜くか　イオン化では $4s$ から先に抜ける。$4s$ の 2 個が抜けて $[Ar]\,3d^7$。$3d$ から 2 個抜いた $[Ar]\,3d^5 4s^2$ ではない。

② 不対電子　$3d^7$ をフントの規則で 5 つの d 軌道に入れると、上向き 5 個・下向き 2 個で、不対電子は 3 個。

まとめ　中性の配置を書いてから、$4s$ を先に空にする。

問 22　中性の Mn（$Z = 25$）は $[Ar]\,3d^5 4s^2$、Zn（$Z = 30$）は $[Ar]\,3d^{10} 4s^2$ です。(1) Mn^{2+} と (2) Zn^{2+} の電子配置と、不対電子の数を答えてください。

目標 16　スレーター則と有効核電荷

授業 第 4 回 演習 B　教科書 §4.3

思い出して書く 17　Z_{eff} の定義とスレーター則の遮蔽定数の組み立て方を書き、「核電荷 − 内殻電子数」と何が違うかを一文で添えてください。

例題：ケイ素の $3p$ 電子

ケイ素（$Z = 14$、$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$）の $3p$ 電子が感じる Z_{eff} を、スレーター則で求めてください。

① 数える　対象の $3p$ 電子から見て、同じ第 3 殻の他の電子は $3s^2 3p^1$ の 3 個（各 0.35）、第 2 殻は 8 個（各 0.85）、第 1 殻は 2 個（各 1.00）。

② 足す　$\sigma = 3 \times 0.35 + 8 \times 0.85 + 2 \times 1.00 = 1.05 + 6.80 + 2.00 = 9.85$。

③ 引く　$Z_{\mathrm{eff}} = 14 - 9.85 = 4.15$。

まとめ　自分は数えず、殻ごとに重みを掛けて足す。「核電荷 − 内殻電子数」なら $14 - 10 = 4$ で値は近いが、一つ内側の第 2 殻を 0.85 でなく 1.00 ずつ（多すぎ）、同殻を 0（少なすぎ）と数えた誤差が、たまたま打ち消し合っただけ。

問 23　(1) リン P の $3p$ 電子、(2) 塩素 Cl の $3p$ 電子、(3) カリウム K の $4s$ 電子、(4) カルシウムイオン Ca^{2+}（$Z = 20$）の $3p$ 電子が感じる Z_{eff} をスレーター則で求めてください。(4) は、イオンの電子配置を先に書いてから数えます。

目標 17　周期律のトレンド

授業 第 4 回 演習 B　教科書 §4.4

思い出して書く 18　周期表を右へ進むときと下へ進むときの、原子半径とイオン化エネルギーの変化を、Z_{eff} と n の言葉で説明してください。

問 24　Na から Cl へ（横）と、Na から K へ（縦）で、原子半径が逆向きに変わる理由を、Z_{eff} の値を使って説明してください。Na の $3s$ 電子の Z_{eff} は目標 16 と同じ数え方で求め、Cl と K は問 23 の値を使います。

V. 化学結合の起源と LCAO（第 5 章）

目標 18　結合の駆動力＝非局在化

授業 第 5 回 演習 A　教科書 §5.1

思い出して書く 19　化学結合ができる過程の駆動力を、「箱の中の粒子」の結果を使って三文で説明してください。「静電引力だけ」の描像とどこが違うかも書いてください。

問 25　幅 L の箱の基底状態の運動エネルギーは、幅を $2L$ にすると何倍になりますか。この結果が「結合すると得をする」ことをどう説明するかを書いてください。

目標 19　LCAO と三つの積分

授業 第 5 回 演習 B、第 6 回 演習 B 問 1・3　教科書 §5.3–5.5

思い出して書く 20　LCAO の式を書き、S・α・β の意味と符号を一つずつ書いてください。「2 個の AO から 2 本の MO」が何を意味するかも添えてください。

例題：結合性軌道と反結合性軌道のエネルギー

$\alpha = -11.0$ eV、$\beta = -3.0$ eV の等核二原子分子で、重なり積分を無視する（$S \approx 0$）と、結合性軌道と反結合性軌道のエネルギーはいくらですか。

① **式**　第 6 回の $E_{\pm} = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$（導き方は範囲外）で $S = 0$ とおくと、$E_{\pm} = \alpha \pm \beta$。

② **代入**　結合性 $E_{+} = -11.0 + (-3.0) = -14.0$ eV、反結合性 $E_{-} = -11.0 - (-3.0) = -8.0$ eV。分裂幅は $2|\beta| = 6.0$ eV。

まとめ　β が負なので、$\alpha + \beta$ のほうが低い（結合性）。$|\beta|$ が大きいほど分裂は広い。

問 26　例題の α, β で重なり積分を $S = 0.20$ とすると、$E_{\pm} = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$ はいくらになりますか。結合性の下がり幅と反結合性の上がり幅を比べてください。

問 27　次の (1)〜(3) は、重なり積分 S・クーロン積分 α・共鳴積分 β のどれの説明ですか。符号（または値の範囲）も答えてください。(1) 二つの原子軌道が混ざる強さで、準位を上下に分裂させる　(2) 二つの原子軌道が空間で重なる度合い　(3) 原子軌道にいる電子のエネルギー（準位の高さ）

VI. 変分原理と永年方程式（第 6 章）

目標 20　変分原理

授業 第 6 回 演習 A　教科書 §6.1

思い出して書く 21　変分原理を式で書き、「二つの試行関数の良し悪しの判定」と「LCAO の係数 c_A, c_B の決め方」を一文ずつ書いてください。

例題：二つの試行関数を比べる

ある系の基底状態を二つの試行関数で近似し、$E[\psi_A] = -25.1$ eV、$E[\psi_B] = -25.6$ eV を得ました。どちらがよい近似ですか。真の値について何が言えますか。

① **変分原理**　どの試行関数のエネルギーも、真の値 E_0 を下回らない（$E[\psi] \geq E_0$）。

② **答え**　低い ψ_B がよい近似。真の値は $E_0 \leq -25.6$ eV（-25.6 eV と同じか、それより低い）。

まとめ　真の値が分からなくても、エネルギーを比べるだけで判定できる。低いほうがよい。

問 28　(1) 二つの試行関数で $E[\psi_C] = -31.4$ eV、$E[\psi_D] = -31.0$ eV を得ました。どちらがよい近似ですか。真の値について何が言えますか。(2) 真の基底状態が $E_0 = -26.0$ eV と分かっている系で、「別の試行関数で -26.4 eV を得た」という報告があります。どう判断しますか。理由とともに答えてください。

目標 21　永年方程式の使い方：行列式 $= 0 \to E \to$ 係数と規格化

授業 第 6 回 演習 B　教科書 §6.2

この目標は中間テストには出ません（期末テストで使います）。第 6 回の中心なので置いていますが、時間がなければ飛ばして、ほかの目標と模擬テストを先に仕上げてください。

思い出して書く 22　永年方程式を使って E と係数を出す手順を、三つの段に分けて書いてください（等核二原子の場合）。

問 29　原子軌道 7 個で LCAO を組むと、永年行列式は何行何列で、分子軌道は何本できますか。また、永年方程式の解 $c_A = c_B = \cdots = 0$ を使わない理由を一文で書いてください。

問 30　目標 19 の問 26（$\alpha = -11.0$ eV、$\beta = -3.0$ eV、$S = 0.20$）の二準位で、結合性軌道 ψ_+ と反結合性軌道 ψ_- の規格化された係数 c_A, c_B を、三つの段の手順で求めてください。

目標 22　反結合性軌道の電子と $\mathrm{He_2}$

授業 第 6 回 演習 B　教科書 §6.3

思い出して書く 23　$\mathrm{H_2}$ は安定なのに $\mathrm{He_2}$ が分子にならない理由を、σ と σ^* の準位の並び方と全電子エネルギーを使って三文で説明してください。

例題：He_2 型（電子 4 個）は安定か

$\alpha = -10.4$ eV、$\beta = -3.4$ eV、$S = 0.20$ の二準位に、電子を 4 個（He_2 型）入れます。分離した原子より安定ですか、不安定ですか。全電子エネルギー（電子の入った軌道のエネルギーの和。電子どうし・核どうしの反発は入れない単純な見積もり）で比べてください。

① 準位　$E_+ = (\alpha+\beta)/(1+S) = -13.8/1.20 = -11.5$ eV（下がり幅 1.1 eV）、$E_- = (\alpha-\beta)/(1-S) = -7.0/0.80 = -8.75$ eV（上がり幅 1.65 eV）。$1 \pm S$ は掛けずに割る。

② 分子　σ に 2 個、σ^* に 2 個（パウリの原理）：$2E_+ + 2E_- = 2(-11.5) + 2(-8.75) = -40.5$ eV。

③ 分離した原子　4 個とも原子軌道（エネルギー α）にいるので $4\alpha = -41.6$ eV。

まとめ　分子のほうが 1.1 eV 高く、不安定。下がり（2×1.1）より上がり（2×1.65）が大きいのは、$S > 0$ では上がり幅のほうが大きいから。

問 31　例題の準位に電子を (1) 1 個、(2) 2 個入れたときの全電子エネルギーを、分離した原子（電子がすべて α）と比べてそれぞれ何 eV 安定かを求め、どちらの結合が強いかを答えてください。

VII. 誤解の言い直し

各章の「よくある誤解」を、誤った主張の形で並べました。どこが誤りか、正しくはどう言うかを、それぞれ二文以内で書いてください。本番の誤答肢の多くは、ここに挙げた誤解から作られています。文面を覚えるより、なぜ誤りかを自分の言葉で言えるようにすると、選択肢を見分けられます。

誤 1「光を強くすれば、光電効果で飛び出す電子 1 個の運動エネルギーは大きくなる」（目標 1）

誤 2「波動関数 ψ の値がそのまま、その位置で電子が見つかる確率である」（目標 4）

誤 3「電子雲とは、1 個の電子がちぎれて薄く広がったものである」（目標 4）

誤 4「ψ の符号は物理的意味をもたないので、負の領域は正に直してよい」（目標 4）

誤 5「電子はもともととびとびのエネルギーしかとれない粒子なので、エネルギーが量子化される」（目標 6）

誤 6「基底状態では粒子は静止しており、運動エネルギーは 0 である」（目標 5）

誤 7「n 番目の状態の波動関数は箱の内部に n 個の節をもつ」（目標 8）

誤 8「重い粒子ほど、零点エネルギーは大きい」（目標 9）

誤 9「$1s$ 電子は核から距離 a_0 の殻の上だけに存在する」（目標 13）

誤 10「動径分布関数が $r = 0$ で 0 なので、$1s$ 電子は核の位置には決して見つからない」（目標 13）

誤 11「p 軌道の正のローブ（青）には、負のローブ（橙）より電子が多く見つかる」（目標 4）

誤 12「原子軌道とは、電子が核のまわりを回る道筋のことである」（目標 13）

誤 13「s 軌道が球対称なのは、主量子数 n が最小だからである」（目標 12）

誤 14「多電子原子の電子配置は、電子どうしの反発を無視して、水素原子の軌道に下から順に電子を詰めたものである」（目標 14）

誤 15「$3d$ 軌道は $4s$ 軌道より常にエネルギーが高いので、Fe^{2+} の配置は $[\mathrm{Ar}]3d^4 4s^2$ である」（目標 15）

誤 16「有効核電荷は、核電荷から内殻の電子の数を引いた値に等しい」（目標 16）

誤 17「同じ周期を右へ進むと電子が増えて遮蔽が完全になるので、Z_{eff} は変わらない」（目標 17）

誤 18「化学結合ができるのは、電子が二つの核のあいだに集まって核どうしを静電的にのり付けするからである」（目標 18）

誤 19「共鳴積分 β は正の量なので、二つの準位のうち $\alpha+\beta$ のほうが上（反結合性）に来る」（目標 19）

誤 20「試行関数をうまく選べば、真の基底状態より低いエネルギーが出ることもある」（目標 20）

誤 21「反結合性軌道は使われない軌道で、電子が入っても結合の強さには影響しない」（目標 22）

誤 22「結合性軌道と反結合性軌道は、α をはさんでつねに同じ幅だけ上下に分かれる」（目標 22）

VIII. 模擬テスト（25 問）

本番と同じ四択で、25 問・60 分です。教科書を閉じて、時間を計って解いてください。1 ページ目の「与える定数・式」は見てかまいません。 採点したら、正解した問も含めて、巻末の説明で「ほかの肢がなぜ誤りか」を自分の言葉で言えるか確かめてください。

1　金属に光を当てると電子が飛び出している。振動数を変えずに、光の強さを 2 倍にすると、どうなるか。

(a) 飛び出す電子の数が増え、電子 1 個の運動エネルギーは変わらない
(b) 電子 1 個の運動エネルギーが 2 倍になり、飛び出す電子の数は変わらない
(c) 電子 1 個の運動エネルギーも、飛び出す電子の数も変わらない
(d) 飛び出す電子の数も、電子 1 個の運動エネルギーも 2 倍になる

2　運動エネルギー 400 eV の電子のド・ブロイ波長 $\lambda = h/\sqrt{2m_e E}$ はおよそいくらか。

(a) 0.0061 nm　(b) 0.061 nm　(c) 0.61 nm　(d) 6.1 nm

3　次の関数のうち、演算子 $\mathrm{d}^2/\mathrm{d}x^2$ の固有関数であるものを選べ。

(a) x^4　(b) $x^2 + 1$　(c) $\ln x$　(d) $\sin 4x$

4　$2p_z$ 軌道の上下の二つのローブは、ψ の符号が逆である。電子の見つかりやすさについて、正しいものを選べ。

(a) 二つのローブで同じ。見つかりやすさは $|\psi|^2$ で決まるから
(b) 正のローブのほうが見つかりやすい。ψ が大きい値をとるから
(c) 負のローブには見つからない。ψ が負の所には電子がいないから
(d) 負のローブでは、電子が見つかる確率が負の値になる

5　長さ $L = 0.60$ nm の一次元の箱に閉じ込めた電子の波として、残ることのできる波長を選べ。

(a) 0.25 nm　(b) 0.35 nm　(c) 0.40 nm　(d) 0.50 nm

6　一次元の箱を短くすると、零点エネルギーはどうなるか。正しいものを選べ。

(a) 0 になる。狭い箱では、電子が止まっていられるから
(b) 小さくなる。動ける範囲が狭いと、電子が動きにくいから
(c) 変わらない。零点エネルギーは粒子の質量だけで決まるから
(d) 大きくなる。狭いほど、運動量のばらつきが大きくなるから

以下の設定で答えよ。

長さ $L = 0.40$ nm の一次元の箱に電子 1 個を入れる（次の 2 問）。

7　基底状態のエネルギー E_1 はおよそいくらか。

(a) 0.06 eV　(b) 0.59 eV　(c) 2.4 eV　(d) 9.4 eV

8　$n = 1 \to 2$ の遷移で吸収する光の波長はおよそいくらか。

(a) 132 nm　(b) 175 nm　(c) 526 nm　(d) 700 nm

9　一次元の箱の長さを半分にすると、基底状態のエネルギーはもとの何倍になるか。

(a) 1/4 倍　(b) 1/2 倍　(c) 2 倍　(d) 4 倍

10　一次元の箱の $n = 5$ の波動関数が、箱の内部にもつ節の数はいくつか。

(a) 3　(b) 4　(c) 5　(d) 6

11　一次元の箱の $n = 2$ の状態の電子が、最も見つかりやすい位置はどこか。

(a) 箱の長さの 1/4 と 3/4 の位置
(b) 箱の中央（$L/2$ の位置）
(c) 両端の壁のすぐそば
(d) 箱の中のどこでも同じ確率

12　同じ長さの箱に、電子と、質量が電子の 100 倍の粒子を別々に入れる。重い粒子の零点エネルギーは、電子の何倍か。

(a) 1/100 倍　(b) 1 倍　(c) 100 倍　(d) 10000 倍

13　水素原子で、$n = 3$ から $n = 1$ へ落ちるときに放出される光の波長はおよそいくらか。

(a) 91 nm　(b) 103 nm　(c) 122 nm　(d) 821 nm

14　水素原子の $n = 5$ にいる電子を取り去るのに必要な最小のエネルギーはいくらか。

(a) 0.54 eV　(b) 2.7 eV　(c) 13.1 eV　(d) 13.6 eV

15　$6d$ 軌道がもつ動径節と角節の数として、正しいものを選べ。

(a) 動径節 4 個、角節 1 個
(b) 動径節 5 個、角節 0 個
(c) 動径節 3 個、角節 3 個
(d) 動径節 3 個、角節 2 個

16　$n = 5$ で許される (n, l, m) の組（軌道）は、全部でいくつか。

(a) 5　(b) 9　(c) 25　(d) 50

17　水素原子の $1s$ 状態で、確率密度 $|\psi|^2$ が最大になる場所はどこか。

(a) 核から a_0 離れた球面の上
(b) 核から遠く離れた所（核の位置では 0 になるので）
(c) どこでも同じ（$1s$ は球対称なので）
(d) 核の位置（$r = 0$）

18　マグネシウム（$Z = 12$、$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$）の $3s$ 電子が感じる有効核電荷 Z_{eff} をスレーター則で求めるといくらか。

(a) 2.00　(b) 2.85　(c) 3.20　(d) 12.0

19　第 2 周期を Li から F へ右に進むときの全体の傾向として、正しいものを選べ。

(a) 原子半径は大きくなり、イオン化エネルギーは小さくなる
(b) 原子半径もイオン化エネルギーも、ほとんど変わらない
(c) 原子半径は小さくなり、イオン化エネルギーは大きくなる
(d) 原子半径は小さくなり、イオン化エネルギーも小さくなる

20　中性の Ti（$Z = 22$）の電子配置は $[\mathrm{Ar}]3d^2 4s^2$ である。Ti^{2+} の基底状態の電子配置として正しいものを選べ。

(a) $[\mathrm{Ar}]3d^2$
(b) $[\mathrm{Ar}]4s^2$
(c) $[\mathrm{Ar}]3d^1 4s^1$
(d) $[\mathrm{Ar}]3d^4$

21　多電子原子の軌道近似で取りこぼされる効果（電子相関）として、正しいものを選べ。

(a) 電子と核のあいだにはたらく静電引力
(b) 電子が動くことによる運動エネルギー
(c) 内側の電子が核の電荷をさえぎる遮蔽
(d) 電子どうしが互いの位置に応じて避け合う効果

22　電子が 1 個の原子から 2 個の原子にまたがって広がれるようになり、閉じ込めの幅がおよそ 2 倍になったとする。一次元の箱の模型で見積もると、電子の運動エネルギーはおよそ何倍になるか。

(a) 1/4 倍　(b) 1/2 倍　(c) 2 倍　(d) 4 倍

23　クーロン積分 $\alpha = -10.0$ eV、共鳴積分の大きさ $|\beta| = 2.0$ eV の等核二原子分子で、重なり積分を無視する（$S = 0$）。結合性軌道のエネルギーはいくらか。

(a) -14.0 eV　　(b) -12.0 eV　　(c) -10.0 eV　　(d) -8.0 eV

24　ある原子の基底状態に三つの試行関数 ψ_A・ψ_B・ψ_C を使ってエネルギーを計算すると、$E[\psi_A] = -30.2$ eV、$E[\psi_B] = -30.9$ eV、$E[\psi_C] = -30.5$ eV だった。最もよい近似はどれか。

(a) ψ_A。エネルギーが最も高いので、真の値に最も近いから
(b) ψ_C。三つの値の真ん中なので、真の値に最も近いと考えられるから
(c) ψ_B。どれも真の値を下回らないので、最も低いものが真の値に最も近いから
(d) 真の値が分からないので、どれが最もよいかは決められない

25　$S > 0$ の等核二原子で、σ と σ^* に電子が 2 個ずつ入る（He_2 型）。全電子エネルギーを分離した原子と比べたときの説明として正しいものを選べ。

(a) σ と σ^* に同じ数だけ入るので、全電子エネルギーは分離した原子とちょうど同じになる
(b) σ^* は使われない軌道なので、σ の 2 個のぶんだけ分離した原子より低くなる
(c) σ^* の 2 個の上がりが σ の 2 個の下がりより大きいので、分離した原子より高くなる
(d) σ の 2 個の下がりが σ^* の 2 個の上がりより大きいので、分離した原子より低くなる

巻末解答

まず自分で書いてから照らし合わせてください。合っているかどうかより、**自分の書いた筋道のどこが解答と違うか** を見つけることが復習です。

思い出して書く

1. 光は振動数 ν に比例するエネルギー $E = h\nu$ をもつ塊（光子）としてやりとりされる。電子 1 個が受け取れるのは光子 1 個分なので、飛び出す電子の運動エネルギーは $h\nu - W$（W は電子を金属から引き出すのに要る最小のエネルギー、仕事関数）で決まり、光の強さ（光子の数）は飛び出す電子の **数** を決める。光子 1 個の $h\nu$ が W に届かなければ、いくら強くしても電子は出ない。
2. 原子の中の電子のエネルギーはとびとびの準位しかとれず、光子 1 個のエネルギー $h\nu$ が二つの準位の差に等しい光だけが出入りするから（準位が連続なら、連続スペクトルになるはず）。光子のエネルギーそのものは、どんな値でもとれる（白熱電球の光は連続）。とびとびなのは原子の準位のほう。
3. $\lambda = h/p = h/(mv)$。電子は質量が小さいので、数十〜数百 eV に加速した程度でも波長が 0.1 nm 程度になり、原子の大きさと同じ桁になる。日常の物体は λ が 10^{-34} m の桁で、波の性質は現れない。
4. 演算子は、関数に作用させて別の関数をつくる操作（例：$\mathrm{d}/\mathrm{d}x$）。ハミルトニアン $\hat{H}$ は、エネルギーを表す演算子。演算子 $\hat{A}$ を関数に作用させた結果が、もとの関数の定数倍 $\hat{A}\psi = a\psi$ になるとき、ψ を固有関数、a を固有値という。$\hat{H}\psi = E\psi$ は「ハミルトニアンを作用させても形が変わらない特別な波 ψ を探す」問題で、そのときの定数 E が許されるエネルギー。
5. (a) ψ そのものは確率ではなく、ある位置で電子が見つかる確率密度は $|\psi|^2$。(b) $|\psi|^2$ を全空間で積分すると 1（規格化）。(c) 化学では $|\psi|^2$ を電子密度とも読み、高校の電子雲の絵はこの濃淡を描いたもの。(d) ψ は負の値もとり、その符号は二つの波を重ねるとき（結合性・反結合性、第 5 回）に効く。(e) 同じ状態。$|-\psi|^2 = |\psi|^2$ で、エネルギーも同じ（符号が効くのは、重ねる波どうしの符号）。
6. **閉じ込めると運動量にばらつき Δp が残るので（不確定性）、運動エネルギーは 0 にならない。これが零点エネルギーで、幅が狭いほど Δp も零点エネルギーも大きい。**（補足）位置を幅 Δx に閉じ込めた波は、さまざまな波長の波を重ねて作るしかなく、$\Delta x\,\Delta p \geq \hbar/2$（$\hbar = h/2\pi$）。運動量の平均が 0 でもばらつきがあり、$\Delta p$ は $1/\Delta x$ に比例して大きくなるので、運動エネルギーは閉じ込めの幅の 2 乗に反比例して大きくなる（箱の $E_1 = h^2/(8mL^2)$ と同じ依存性）。別の言い方：止まった粒子（$p = 0$）の波は平らで、両端で 0 にできない。箱に入るいちばんゆるやかな波（半波長 1 つ）でも曲がっていて、運動エネルギーをもつ。
7. 両端の壁で $\psi = 0$ なので、箱の長さは半波長の整数倍：$L = n\lambda/2$、すなわち $\lambda = 2L/n$（$n = 1, 2, 3, ...$）。$n = 0$ は $\psi = 0$（どこにも電子がいない）になるので除く。負の n は符号が変わるだけで同じ状態。
8. 両端の壁で $\psi = 0$ に戻れない波は残れない。残るのは、箱の長さ L が半波長の整数倍（$L = n\lambda/2$）になる波だけ。波長がとびとびになるので、エネルギーもとびとびになる。量子化は「電子がもともととびとび」だからでも、仮定として置いたからでもなく、閉じ込めの境界条件から出てくる。
9. $\psi_n = \sqrt{2/L}\sin(n\pi x/L)$ は箱の内部に $n-1$ 個の節（$\psi = 0$ の点）をもつ。節が増えるほど箱に入る半波長の数が増え、波長 $\lambda = 2L/n$ が短くなる。$\lambda = h/p$ より運動量が大きくなるので、運動エネルギーが上がる（細かく曲がる波ほど運動エネルギーが高い）。両端の $\psi = 0$ は境界条件で、節には数えない。
10. $E_1 = h^2/(8mL^2)$。箱が狭いほど（L が小さいほど）、粒子が軽いほど（m が小さいほど）大きい。温度とは関係なく、冷やしても 0 にならない。電子は軽いので零点エネルギーが大きく、量子の効果がはっきり出る。
11. $E_n = -13.6\ \mathrm{eV}\ /n^2$。$n$ が大きいほど 0 に近づく。遷移の光子エネルギーは $\Delta E = 13.6(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$（$n_1 < n_2$。小さい n を先に）、波長は $\lambda = 1240/\Delta E$。n の準位から取り去るのに要する最小エネルギーは $|E_n| = 13.6/n^2$（電子を取り去った状態が $E = 0$）。遷移は準位の差、イオン化は $|E_n|$ で、取り違えないこと。
12. $n = 1, 2, 3, ...$；$l = 0, 1, ..., n-1$；$m = -l, ..., +l$（$2l+1$ 個）。n が大きさとエネルギー、l が形（s, p, d）、m が向き。主量子数 n の軌道の総数は $1 + 3 + 5 + \cdots = n^2$、電子はスピンを含めて最大 $2n^2$ 個。
13. 動径節＝核を中心とする球面の節、角節＝核を通る平面（または円錐）の節。動径節 $n - l - 1$ 個、角節 l 個、合計 $n-1$ 個。箱の中の粒子で節が $n-1$ 個だったのと同じ数え方。s 軌道は角節 0 で球対称。
14. **一点（同じ大きさの体積）で比べると濃さ $|\psi|^2$ で、$1s$ では核（$r = 0$）が最大。薄い球殻全体で比べると、面積 $4\pi r^2$ × 濃さ（動径分布関数 $P(r) = 4\pi r^2|\psi|^2$）で、$r = a_0$ が最大。**（補足）$P(r)$ が $r = 0$ で 0 になる

のは球殻が小さいためで、核に電子がいないという意味ではない。電子は殻の上だけにいるのではなく、核の近くから外側まで連続的に広がる。

15. **軌道近似は、ほかの電子の反発を平均の場（電子の雲）に均して入れ、電子 1 個ずつの軌道で考える近似。取りこぼすのは、電子どうしが互いの位置に応じて避け合う効果（電子相関）。パウリの原理は「一つの原子の中で、4 つの量子数 (n, l, m, m_s) がすべて同じ電子は 2 個以上存在できない」。**（補足）その結果、1 つの軌道 (n, l, m) にはスピンが逆の 2 個までしか入れない。

16. **$3d$ に電子が入ると $3d$ が $4s$ より低くなるので、遷移金属のイオン化では上側になった $4s$ から先に抜ける。**（補足）中性原子で電子を詰める段階では $4s$ が $3d$ より低く、先に埋まる。軌道の順序は電子の数で動き、固定の梯子ではない（なぜ下がるかは第 4 回の発展）。

17. $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$。$\sigma$ は対象電子から見て、同じ殻の他の電子 1 個につき 0.35、一つ内側の殻 0.85、さらに内側 1.00 を足す。「核電荷 − 内殻電子数」ではない。内殻は完全には遮蔽せず、同殻は弱くしか遮蔽しない。

18. 右へ：加わる電子は同じ殻で 0.35 しか遮蔽しないので Z_{eff} が増え、半径は縮み、イオン化エネルギーは増える。下へ：n が増えて価電子が外側の殻に入る。Z_{eff} も少し増える（Li 1.30 → Na 2.20）が、半径 $r \sim n^2 a_0 / Z_{\text{eff}}$（$a_0$ はボーア半径 0.053 nm。第 4 回の見積もりの式）では n^2 の増え方が勝つので半径は増え、価電子が遠くなるのでイオン化エネルギーは減る。

19. 二つの核が近づくと電子は両核にまたがって広がれる（非局在化）。広い箱に入るのと同じで、波の傾きがゆるみ、運動エネルギーが下がる。これが結合ができる主因（駆動力）。電子と相手の核の静電引力（のり）も働いて安定化を助けるが、それだけでは、核間距離を変えたときのエネルギーの谷（極小）ができない（第 5 回で H_2^+ について確かめた）。核どうし・電子どうしの反発は、近づくと増える損。

20. **$\psi = c_A\chi_A + c_B\chi_B$。$S$＝二つの原子軌道の重なり（ふつうは $0 < S < 1$）、α＝原子軌道にいる電子のエネルギー（負）、β＝二つの軌道が混ざる強さ（負。準位を分裂させる）。2 個の AO からは、同符号の組（結合性）と逆符号の組（反結合性）の 2 本の MO ができる。**（補足）$\psi = c_A\chi_A + c_B\chi_B$。重なり積分 $S = \int \chi_A \chi_B \, d\tau$ は二つの軌道の重なり（ふつうは $0 < S < 1$。遠ざけると 0 に近づく）、クーロン積分 $\alpha = \int \chi_A \hat{H} \chi_A \, d\tau$ は原子軌道にいる電子のエネルギー（負）、共鳴積分 $\beta = \int \chi_A \hat{H} \chi_B \, d\tau$ は二つの軌道が混ざる強さ（負）。β が準位を結合性・反結合性に分裂させる。同符号で組めば結合性、逆符号で反結合性。「2 個の AO から 2 本の MO」は、同符号の組 $\chi_A + \chi_B$（結合性）と逆符号の組 $\chi_A - \chi_B$（反結合性）の 2 通りができ、反結合性の軌道も必ず一緒にできるということ（N 個の AO からは N 本の MO で、数は保存する）。

21. 試行関数 ψ のエネルギーの期待値 $E[\psi] = \int \psi \hat{H} \psi \, d\tau / \int \psi^2 \, d\tau$ は、どれも真の基底状態のエネルギー E_0 以上（$E[\psi] \geq E_0$。等号は ψ が真の基底状態のとき）。だから二つの試行関数では、エネルギーの低い方がよい近似で、真の値を知らなくても比べられる。E_0 より低い値が出たら計算の誤り。係数は $E[\psi]$ が最小になるように決める。

22. 永年方程式は、係数を少し動かしても E が変わらない（E の傾き 0）条件を式にしたもの（導き方は範囲外）。使い方は次の三段。① 永年行列式 $= 0$、つまり $(\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$ を E について解く（原子軌道の数だけ E が出る。2 個なら $E_\pm = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$）。② その E を永年方程式 $(\alpha - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0$ に戻すと、係数の比が出る（E_+ なら $c_A = c_B$、E_- なら $c_A = -c_B$）。③ 規格化 $\int \psi^2 \, d\tau = 1$ で大きさを決める（$c = 1/\sqrt{2(1 \pm S)}$）。

23. **$S > 0$ では σ^* の上がり幅が σ の下がり幅より大きい。H_2 は 2 個とも σ に入り、全電子エネルギー $2E_+$ が分離した原子の 2α より低いので安定。He_2 は σ と σ^* に 2 個ずつ入り、上がりが下がりを上回るので分子にならない。**（補足）$E_\pm = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$。$S > 0$ では分母の違いで、反結合性 σ^* の上がり幅が結合性 σ の下がり幅より大きい。H_2 は 2 個とも σ で、全電子エネルギー $2E_+$ が分離した原子の 2α より低く安定。He_2（電子 4 個）は σ^* にも 2 個入り（パウリの原理）、$2E_+ + 2E_-$ が 4α より高くなる → 分子にならない。

自力問題

問 1　(1) $E = 1240/400 = 3.1$ eV。(2) 光子 1 個のエネルギー：変わらない（3.1 eV。振動数で決まる）。飛び出す電子の数：3 倍に増える（光子の数が 3 倍）。電子 1 個の運動エネルギー：変わらない（受け取るのは光子 1 個ぶん）。

問 2　$E = 1.6 \times 10^{-16}$ J、$p = \sqrt{2m_e E} = 1.7 \times 10^{-23}$ kg·m/s、$\lambda = 0.039$ nm。エネルギーが 20 倍なら p は $\sqrt{20} \approx 4.5$ 倍、λ は 1/4.5 倍。

問 3　$E = 10 \times 1.60 \times 10^{-19} = 1.6 \times 10^{-18}$ J、　$p = \sqrt{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times 1.6 \times 10^{-18}} = 1.7 \times 10^{-24}$ kg·m/s、　$\lambda = 6.63 \times 10^{-34}/(1.7 \times 10^{-24}) = 3.9 \times 10^{-10}$ m $= 0.39$ nm。桁は、平方根の中の指数（$10^{-48} \to 10^{-24}$）と、m から nm への換算で確かめる。

問 4　(1) e^{3x}：1 回微分で $3e^{3x}$、2 回で $9e^{3x}$。固有関数で、固有値 9。(2) $\cos 5x$：$-5\sin 5x$、$-25\cos 5x$。固有関数で、固有値 -25。(3) x^4：$4x^3$、$12x^2$。形が変わるので固有関数ではない。

問 5　(1) $\cos 6x$：1 回微分で $-6\sin 6x$、2 回で $-36\cos 6x$。固有関数で、固有値 -36。(2) e^{-2x}：$-2e^{-2x}$、$4e^{-2x}$。固有関数で、固有値 4。(3) $1/x^2$：$-2/x^3$、$6/x^4$。形が変わるので固有関数ではない。

問 6　(1) $\psi_2 = \sqrt{2/L}\sin(2\pi x/L)$ は、左半分で正、右半分で負（$x = L/2$ で符号が変わる）。$|\psi_2|^2$ は左右で同じ（左右対称）。(2) 内部の節 $x = L/2$ と、両端の壁 $x = 0, L$（$|\psi_2|^2 = 0$）。(3) $|-\psi_2|^2 = |\psi_2|^2$ で、見つかりやすさの分布は同じ。$\hat{H}(-\psi_2) = E_2(-\psi_2)$ で、エネルギーも同じ E_2。同じ状態。

問 7　$\Delta p \gtrsim \hbar/(2\Delta x)$ なので、Δx を半分にすると Δp の下限は 2 倍、運動エネルギーの最小値 $(\Delta p)^2/2m$ は 4 倍。箱の $E_1 \propto 1/L^2$ と同じ依存性。

問 8　両端で 0 になる波だけが残るので、箱の長さは半波長の整数倍：$L = n\lambda/2$、すなわち $\lambda = 2L/n$。長いほうから 1.8、0.90、0.60 nm（$n = 1, 2, 3$）。0.72 nm の波は半波長が 0.36 nm で、$0.90/0.36 = 2.5$ が整数でないので、右の壁で 0 に戻れず残らない。

問 9　$E_1 = (6.63 \times 10^{-34})^2 / \left(8 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (3.0 \times 10^{-10})^2\right) = 6.7 \times 10^{-19}$ J $= 4.2$ eV（例題からの比でも出せる：L が 3/8 なので $(8/3)^2 \approx 7.1$ 倍）。$n = 2 \to 3$ は $E_3 - E_2 = (9-4)E_1 = 5E_1 = 21$ eV、$\lambda = 1240/21 \approx 59$ nm（紫外）。

問 10　$E_1 \propto 1/L^2$。(1) L を 3 倍：$1/3^2 = 1/9$ 倍（下がる）。(2) L を 1/4 倍：$4^2 = 16$ 倍（上がる）。2 乗を忘れて「1/3 倍」「4 倍」としないこと。箱を広げるほど準位は下がる。

問 11　(1) 節は $n - 1 = 6$ 個、山は 7 個。両端の $\psi = 0$ は壁の条件で、どの状態にも（$n = 1$ にも）同じようにあって状態を区別しないので、節には数えない。内部の節だけを数えると $n - 1$ になる。(2) $|\psi_4|^2 \propto \sin^2(4\pi x/L)$ は $x = L/8, 3L/8, 5L/8, 7L/8$ で最大（山 4 つ）、節 $x = L/4, L/2, 3L/4$ と両端で 0。古典的な粒子なら一様だが、量子力学では山と節が交互に並ぶ。

問 12　$E_1 \propto 1/(mL^2)$。質量 9 倍で 1/9 倍、長さ 1/3 で 9 倍。合わせて 1 倍（電子ともとの箱と同じ）。

問 13　(1) $\Delta E = 13.6(1/4 - 1/25) = 2.86$ eV、$\lambda = 434$ nm（紫）。(2) $\Delta E = 13.6(1 - 1/4) = 10.2$ eV、$\lambda = 122$ nm（紫外）。(3) $|E_3| = 13.6/9 = 1.5$ eV。(2) の 10.2 eV（準位の差）と (3) の $|E_n|$（取り去るエネルギー）の違いに注意。

問 14　(1) $l = 0, 1, 2, 3$（4s, 4p, 4d, 4f）。(2) $1 + 3 + 5 + 7 = 16 = n^2$ 個。(3) $2n^2 = 32$ 個。

問 15　(1) 誤り。l は $n - 1$ までなので、$n = 2$ では $l = 0, 1$（$2s$・$2p$）だけで、$2d$（$l = 2$）はない。(2) 正しい。$l = 2$ で $m = -2, ..., +2$ の 5 個。(3) $n = 3$ の軌道は $3^2 = 9$ 個（$3s$ 1 個、$3p$ 3 個、$3d$ 5 個）。

問 16　$5d$：動径節 $5 - 2 - 1 = 2$ 個、角節 2 個、合計 4 個。$3s$：動径節 2 個、角節 0 個、合計 2 個。$4f$：動径節 0 個、角節 3 個、合計 3 個。同じ n でも l が大きいほど動径節が減り、角節に置き換わる。

問 17　(1) 角節 $l = 0$ なので s 軌道、動径節 $n - l - 1 = 2$ から $n = 3$：$3s$。(2) 角節 $l = 2$ なので d 軌道、動径節 $n - 2 - 1 = 0$ から $n = 3$：$3d$。(3) 角節 $l = 1$ で p 軌道、動径節 $n - 1 - 1 = 1$ から $n = 3$：$3p$。どれも節の合計は $n - 1 = 2$。

問 18　誤り（ボーア模型の描像）。$|\psi|^2$ は核で最大で、$r = a_0$ の内側にも外側にも値をもつので、電子は決まった球面の上を回っているのではなく、核の近くから外側まで広がって見つかる。a_0 は、薄い球殻で比べたときに最も見つかりやすい距離（動径分布関数の山）にすぎない。

問 19　(1) $0.3a_0$ の所。同じ大きさの体積なら濃さ $|\psi|^2$ で比べ、$1s$ の $|\psi|^2$ は核で最大で、r とともに減る。(2) a_0 の球殻。薄い球殻全体で見つかる確率は動径分布関数 $P(r)$ で、$1s$ では $r = a_0$ で最大。球殻の面積 $4\pi r^2$ が、外側ほど大きいため。電子は a_0 の殻の上だけにいるのではなく、核の近くから外側まで広がっている。

問 20　不完全。「2 個まで」の理由が抜けている。正確には「一つの原子の中で、4 つの量子数がすべて同じ電子は 2 個以上存在できない」。同じ軌道 (n, l, m) ならスピン $m_s = \pm 1/2$ の 2 通りしかないので、結果として 2 個が上限になる。

問 21　(1) $1s$ の電子 2 個は、その広がりがつくる平均の雲（平均場）として扱う。反発は無視せず、雲として入れる。(2) $+3$ より小さく見える。$1s$ の雲が核の正電荷の一部を隠す（遮蔽）から。$2s$ は雲の内側にもしみ込むので、$+1$ までは下がらない（有効核電荷）。(3) 電子どうしが、その瞬間の位置に応じて避け合う効果（電子相関）。

問 22　(1) $\mathrm{Mn^{2+}}$：$4s$ の 2 個が抜けて $[\mathrm{Ar}]\,3d^5$、不対電子 5 個。(2) $\mathrm{Zn^{2+}}$：$[\mathrm{Ar}]\,3d^{10}$、不対電子 0。

問 23　(1) P（$Z=15$）$3p$：$\sigma = 4\times0.35 + 6.80 + 2.00 = 10.2$、$Z_{\mathrm{eff}} = 4.8$。(2) Cl（$Z=17$）$3p$：$\sigma = 6\times0.35 + 6.80 + 2.00 = 10.9$、$Z_{\mathrm{eff}} = 6.1$。(3) K（$Z=19$、$[\mathrm{Ar}]4s^1$）$4s$：同殻なし、一つ内側（$n=3$）8 個 $\times$ 0.85、さらに内側 10 個 $\times$ 1.00、$\sigma = 16.8$、$Z_{\mathrm{eff}} = 2.2$（Na の $3s$ も 2.2。問 24 で求める）。(4) $\mathrm{Ca^{2+}}$ は $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$。$3p$ から見て同じ殻の他の電子 7 個 $\times$ 0.35、第 2 殻 8 個 $\times$ 0.85、第 1 殻 2 個 $\times$ 1.00、$\sigma = 11.25$、$Z_{\mathrm{eff}} = 20 - 11.25 = 8.75$。同じ電子配置の Ar（$18 - 11.25 = 6.75$）より、核電荷が 2 大きいぶん強く引かれる。

問 24　Na→Cl では同殻の電子が増えるだけで Z_{eff} は $2.2 \to 6.1$ と大きく増え、価電子が強く引かれて半径が縮む。Na→K では Z_{eff} は 2.2 でほぼ同じだが、価電子が $n=3$ から $n=4$ へ遠ざかるので半径が増える。

問 25　$E_1 \propto 1/L^2$ なので L が 2 倍なら運動エネルギーは $1/4$ に下がる。原子二つにまたがって電子が広がると、閉じ込めの幅がおよそ倍になり、運動エネルギーが大きく下がる。これが結合の得。

問 26　$E_+ = (\alpha+\beta)/(1+S) = -14.0/1.2 = -11.7$ eV、$E_- = (\alpha-\beta)/(1-S) = -8.0/0.8 = -10.0$ eV。結合性は α から 0.7 eV 下がり、反結合性は 1.0 eV 上がる。$S>0$ では反結合性の上がり幅のほうが大きい（非対称）。

問 27　(1) 共鳴積分 β。負の量（遠ざけると 0 に近づく）。(2) 重なり積分 S。ふつうは $0<S<1$。(3) クーロン積分 α。負の量。

問 28　(1) 低い ψ_C がよい近似。真の値は -31.4 eV と同じか、それより低い。(2) ありえない。変分原理から、真の E_0 はどの試行関数のエネルギーよりも低いか等しい。$E_0 = -26.0$ eV なら、-26.4 eV は E_0 を下回るので、計算の誤りか、ハミルトニアンの取り違えを疑う。

問 29　7 行 7 列（7×7）の行列式で、分子軌道は 7 本（E が 7 個）。$c_A = c_B = \cdots = 0$ は $\psi = 0$（電子がどこにもいない）になり、波動関数として使えないから。

問 30　① $E_\pm = (\alpha\pm\beta)/(1\pm S)$ で、$E_+ = -11.7$ eV、$E_- = -10.0$ eV（問 26）。② E_+ を永年方程式に戻すと $c_A = c_B$、E_- を戻すと $c_A = -c_B$。③ 規格化 $\int \psi^2\,\mathrm{d}\tau = c_A^2 + c_B^2 + 2c_Ac_BS = 1$ から、ψ_+ は $c_A = c_B = 1/\sqrt{2(1+S)} = 1/\sqrt{2.40} \approx 0.645$。$\psi_-$ は $c_A = 1/\sqrt{2(1-S)} = 1/\sqrt{1.60} \approx 0.791$、$c_B = -c_A \approx -0.791$。

問 31　(1) 電子 1 個（$\mathrm{H_2^+}$ 型）：$E_+ = -11.5$ eV 対 $\alpha = -10.4$ eV で 1.1 eV 安定。(2) 電子 2 個（$\mathrm{H_2}$ 型）：$2E_+ = -23.0$ eV 対 $2\alpha = -20.8$ eV で 2.2 eV 安定。2 個のほうが結合が強い（σ^* が空のうちは、σ の電子が多いほど低い）。この見積もりは電子どうしの反発を入れないのでちょうど 2 倍になるが、実際の谷の深さは $\mathrm{H_2^+}$ が約 2.8 eV、$\mathrm{H_2}$ が約 4.7 eV で、2 倍より小さい。

誤解の言い直し

誤 1　光子 1 個のエネルギーは振動数で決まる $h\nu$。光の強さは光子の数なので、飛び出す電子の数は増えるが、電子 1 個の運動エネルギーは変わらない。

誤 2　ψ の値は確率ではなく、$|\psi|^2$ が確率密度。ψ は負の値もとる。

誤 3　電子雲の絵は $|\psi|^2$（電子密度）の濃淡。電子は測定すれば 1 個まるごと 1 か所に見つかり、測定を繰り返したときの見つかり方の分布が雲の濃淡になる。

誤 4　全体の符号を変えた $-\psi$ は同じ状態だが、一つの ψ の中の正の領域と負の領域の相対的な符号は変えられない（変えると別の関数になる）。この相対的な符号が、軌道どうしを重ねたときの結合性・反結合性を決める。

誤 5　量子化は閉じ込め（境界条件）の帰結。壁で $\psi = 0$ となる波、つまり半波長が箱にちょうど整数個入る波だけが残るので、波長とエネルギーがとびとびになる。

誤 6　閉じ込めがある限り零点エネルギー $E_1 \neq 0$ が残り、粒子は静止できない。位置と運動量が同時に定まると不確定性原理に反する。

誤 7　ψ_n の内部の節は $n-1$ 個で、$n=1$ には節がない。両端の $\psi=0$ は境界条件で、節には数えない。

誤 8　零点エネルギー $E_1 = h^2/(8mL^2)$ は質量に反比例し、重い粒子ほど小さい。軽い電子で大きく、電子で量子の効果がはっきり出るのはこのため。

誤 9　$|\psi|^2$ は核の近くから外側まで連続的に広がる。a_0 は動径分布関数が最大になる「最も見つかりやすい距離」で、その内側にも外側にも電子は見つかる。

誤 10 動径分布関数が $r=0$ で 0 になるのは、球殻の面積 $4\pi r^2$ が 0 に近づくため。$1s$ の $|\psi|^2$ は核の位置で最大で、核の近くにも電子は見つかる。

誤 11 見つかりやすさは $|\psi|^2$ で、符号は 2 乗すると消えるので、上下のローブで電子の見つかりやすさは同じ。色（符号）の違いは、軌道どうしが重なるときに効く。

誤 12 原子軌道は、原子の中の電子 1 個の波動関数 $\psi(r,\theta,\varphi)$ で、電子の通り道でも、電子を入れる容器でもない。軌道の絵は ψ の値や $|\psi|^2$ が一定以上の領域を描いたもの。

誤 13 s が球対称なのは、$l=0$（角運動量 0）で、角度部分が向きによらず一定だから（角節もない）。n とは無関係で、$2s$ も $3s$ も球対称。

誤 14 反発は無視せず、ほかの電子の広がりがつくる平均の場に均して入れている（取りこぼすのは、電子どうしが互いの位置に応じて避け合う効果＝電子相関だけ）。この平均の場による遮蔽で $2s$ と $2p$ のエネルギーが分かれるので、水素原子の準位の順そのままに詰めるのではない。

誤 15 順序は固定の梯子ではなく、$3d$ に電子が入ると $3d$ が $4s$ より低くなる。だからイオン化では $4s$ から抜け、$\mathrm{Fe^{2+}}$ は $[\mathrm{Ar}]3d^6$。

誤 16 内殻は完全には遮蔽せず（0.85 など）、同殻の電子も弱く遮蔽する（0.35）。$Z_{\mathrm{eff}}=Z-\sigma$ の σ はスレーター則で組み立てる。

誤 17 同じ周期を右へ進むと、加わる電子は同殻で弱くしか遮蔽しないので Z_{eff} は増える。半径は縮み、イオン化エネルギーは増える。

誤 18 電子と相手の核の静電引力（のり）も働いて安定化を助けるが、それだけでは結合の谷ができない。主因は、電子が両核にまたがって波の傾きがゆるみ、運動エネルギーが下がること（非局在化）。

誤 19 β は負の量なので、$\alpha+\beta$ が下の結合性軌道、$\alpha-\beta$ が上の反結合性軌道。$|\beta|$ が大きいほど分裂は広がり、結合性軌道はより低くなる。

誤 20 変分原理により、どの試行関数のエネルギーも真の基底状態 E_0 を下回らない。E_0 より低い値が出たら、計算の誤りを疑う。

誤 21 反結合性軌道の電子のエネルギーは α より高く、結合性軌道の電子による安定化を打ち消す。$S>0$ では上がり幅のほうが大きいので、$\mathrm{He_2}$ は分子にならない。

誤 22 $E_\pm=(\alpha\pm\beta)/(1\pm S)$ の分母が違うので、$S>0$ では反結合性軌道の上がり幅のほうが大きい（比は $(1+S)/(1-S)$）。上下に同じ幅で分かれるのは $S=0$ とみなしたときだけ。

模擬テスト

1a	**2b**	**3d**	**4a**	**5c**	**6d**	**7c**	**8b**	**9d**	**10b**	**11a**	**12a**	**13b**	**14a**	**15d**	**16c**	**17d**	**18b**	**19c**	**20a**	**21d**
22a	**23b**	**24c**	**25c**																

1 a　(a) が正しい。光の強さは光子の数、光子 1 個のエネルギー $h\nu$ は振動数で決まる。電子 1 個は光子 1 個ぶんを受け取るので、光を強くすると飛び出す電子の数が増えるが、1 個の運動エネルギーは変わらない。(b) (d) は光の強さが電子 1 個に渡るエネルギーを決めるとみる誤り、(c) は光の強さの役割（光子の数）を見落とす誤り。　（確かめている目標: 目標 1）

2 b　$E=400\ \mathrm{eV}=6.4\times10^{-17}\ \mathrm{J}$、$p=\sqrt{2m_eE}=\sqrt{2\times9.11\times10^{-31}\times6.4\times10^{-17}}=1.08\times10^{-23}\ \mathrm{kg\cdot m/s}$、$\lambda=h/p=6.1\times10^{-11}\ \mathrm{m}=0.061\ \mathrm{nm}$。ほかの肢は桁の取り違え（eV を J に直すところと、平方根をとるところで桁を確かめる）。　（確かめている目標: 目標 2）

3 d　$\mathrm{d}^2/\mathrm{d}x^2$ を作用させて、形が変わらず定数倍になるのは $\sin 4x$ だけ：$4\cos 4x\to-16\sin 4x$（固有値 -16）。x^4 は $12x^2$、x^2+1 は 2、$\ln x$ は $-1/x^2$ で、どれも 2 回微分しても、もとの関数の定数倍に戻らない。　（確かめている目標: 目標 3）

4 a　(a) が正しい。見つかりやすさは $|\psi|^2$ で、符号は 2 乗で消えるので、二つのローブで同じ。(b)(c) は ψ の符号を見つかりやすさと読む誤り、(d) は ψ の値を確率とみる誤り（確率は負にならない）。符号が効くのは、二つの波を足し合わせるとき。　（確かめている目標: 目標 4）

5 c　壁で $\psi=0$ になる波だけが残るので、箱の長さは半波長の整数倍：$\lambda=2L/n=1.2/n\ \mathrm{nm}$（1.2、0.60、0.40、0.30、…）。0.40 nm は $n=3$。ほかは $1.2/\lambda$ が 4.8、3.4、2.4 で整数にならず、壁で 0 に戻れない。この「とびとびの波長だけが残る」ことが、エネルギーがとびとびになる理由。　（確かめている目標: 目標 6）

6 d　(d) が正しい。閉じ込めの幅 Δx を小さくすると、運動量のばらつき Δp の下限が大きくなり（不確定性）、運動エネルギーの下限（零点エネルギー）が上がる。$E_1 = h^2/(8mL^2)$ でも L が小さいほど大きい。(a) 閉じ込めると静止できない、(b) 向きの取り違え、(c) L にもよる。（確かめている目標: 目標 5）

7 c　$E_1 = h^2/(8m_eL^2) = (6.63\times10^{-34})^2/\left(8\times9.11\times10^{-31}\times(4.0\times10^{-10})^2\right) = 3.77\times10^{-19}$ J $= 2.36$ eV。(a) は h の代わりに $\hbar$ を使った値、(b) は L を 2 倍にした値（E_1 の 1/4）、(d) は $E_2 = 4E_1$。（確かめている目標: 目標 7）

8 b　$\Delta E = E_2 - E_1 = 3E_1 = 7.07$ eV、$\lambda = 1240/7.07 = 175$ nm（紫外）。(a) は E_2 を、(c) は E_1 をそのまま ΔE にした誤り。(d) は L を 2 倍にした値（ΔE が 1/4、波長が 4 倍）。（確かめている目標: 目標 7）

9 d　$E_1 \propto 1/L^2$ なので、L を 1/2 にすると $2^2 = 4$ 倍。(b)(c) は 2 乗を落とした値、(a) は向きの取り違え。箱を狭くするほど準位は上がる。（確かめている目標: 目標 7）

10 b　箱の内部の節の数は $n-1=4$。両端の $\psi=0$ は壁の条件で、節には数えない。(a) は 1 個少ない、(c) は n と混同、(d) は両端も数えた値。（確かめている目標: 目標 8）

11 a　$|\psi_2|^2 \propto \sin^2(2\pi x/L)$ は $x = L/4$ と $3L/4$ で最大。中央 $L/2$ は節で、$|\psi_2|^2 = 0$ の見つからない所（(b) は節を山と取り違えた誤り）。壁でも 0。古典的な粒子なら (d) だが、量子力学では山と節が交互に並ぶ。（確かめている目標: 目標 8）

12 a　$E_1 = h^2/(8mL^2)$ は m に反比例（1 乗）するので 1/100 倍。平方根も 2 乗もつかない。(b) は質量によらないとみる誤り、(c) は重いほど大きいとみる誤り（誤 8）、(d) はそれにさらに 2 乗をつけた誤り。（確かめている目標: 目標 9）

13 b　$\Delta E = 13.6(1/1^2 - 1/3^2) = 12.1$ eV、$\lambda = 1240/12.1 \approx 103$ nm（紫外）。(a) は 13.6 eV をそのまま使った値、(c) は $2\to1$ の値、(d) は $|E_3| = 1.51$ eV だけを使った値。（確かめている目標: 目標 10）

14 a　取り去った状態が $E=0$ なので、要るのは $|E_5| = 13.6/5^2 = 0.54$ eV。(b) は 2 乗を落とした 13.6/5、(c) は $5\to1$ の遷移のエネルギー（準位の差）との取り違え、(d) は基底状態 $n=1$ から取り去るエネルギーとの混同。（確かめている目標: 目標 10）

15 d　$6d$ は $n=6$、$l=2$。動径節 $n-l-1=3$ 個、角節 $l=2$ 個、合計 5 個。(a) は l を 1 と取り違えた場合、(b) は l を 0 と取り違えた場合。(c) は合計が $n-1$ を超える。（確かめている目標: 目標 12）

16 c　$l = 0,1,2,3,4$ のそれぞれに m が $2l+1$ 個ずつあり、合計 $1+3+5+7+9 = 25$ 個（$= n^2$）。(a) は l の種類の数、(b) は最後の副殻（$l=4$）の $2l+1$ だけ、(d) はスピンを含めた電子の定員 $2n^2$。（確かめている目標: 目標 11）

17 d　(d) が正しい。$1s$ の $|\psi|^2 \propto e^{-2r/a_0}$ は核で最大で、外へ行くほど減る。(a) は動径分布関数 $P(r)$（薄い球殻全体で見つかる確率）の山で、$|\psi|^2$ の最大ではない。(b) は $|\psi|^2$ が核で 0 とみる誤り。$r=0$ で 0 になるのは動径分布関数のほう（誤 10）。(c) 球対称は「向きによらない」ということで、距離にはよる。（確かめている目標: 目標 13）

18 b　$3s$ 電子から見て同殻の他の電子 1 個（0.35）、第 2 殻 8 個（0.85）、第 1 殻 2 個（1.00）。$\sigma = 9.15$、$Z_{\text{eff}} = 2.85$。(a) は「核電荷 − 内殻電子数」の誤り。(c) は同殻の $3s$ 電子（0.35）を数え落とした値（$12-8.8$）。(d) は σ を引き忘れて核電荷をそのまま答えた値。（確かめている目標: 目標 16）

19 c　(c) が正しい。右へ進むと核電荷が 1 ずつ増えるが、加わる電子は同じ殻で 0.35 しか遮蔽しないので Z_{eff} が増える。電子は強く引かれて半径は縮み、取り去りにくくなる（イオン化エネルギーは増える）。(a) は下へ進むときの傾向、(b) は遮蔽が完全とみる誤り、(d) は半径とイオン化エネルギーのつながりの取り違え。（確かめている目標: 目標 17）

20 a　イオン化では $4s$ から先に抜けるので、$[\mathrm{Ar}]3d^24s^2$ から $4s$ の 2 個が抜けて $[\mathrm{Ar}]3d^2$。(b) は $3d$ から抜く誤り、(c) は $4s$・$3d$ から 1 個ずつ抜く誤り、(d) は $4s$ の 2 個を $3d$ へ移した誤り（電子の数を確かめる）。（確かめている目標: 目標 15）

21 d　(d) が正しい。軌道近似は、電子どうしの反発を捨てずに、ほかの電子の平均的な広がりがつくる場に均して入れる。遮蔽 (c) はこの平均の場で表されている。取りこぼすのは、電子どうしがその瞬間の位置に応じて避け合う効果で、これを電子相関という。(a)(b) は 1 電子の軌道の中にそのまま入っている。（確かめている目標: 目標 14）

22 a　箱の運動エネルギーは $E_1 \propto 1/L^2$ なので、幅が 2 倍なら 1/4 倍に下がる。電子が二つの核にまたがって広がると、波の傾きがゆるやかになって運動エネルギーが下がる。これが結合ができる主因。(b) は 2 乗を落とした値、(c)(d) は「広がると速く動ける」とみる向きの取り違え。（確かめている目標: 目標 18）

23 b　共鳴積分 β は負の量なので $\beta = -2.0$ eV。$S = 0$ の結合性軌道は $\alpha + \beta = -12.0$ eV で、α より低い。(d) は β を正の量とした誤り（反結合性軌道 $\alpha - \beta$ の値）、(c) は分裂を忘れた値、(a) は分裂幅 $2|\beta|$ をそのまま α から引いた誤り。（確かめている目標: 目標 19）

24 c　(c) が正しい。変分原理 $E[\psi] \geq E_0$ により、どの試行関数のエネルギーも真の値を下回らない。だから最も低い ψ_B が真の値に最も近く、真の値は -30.9 eV と同じか、それより低い。(a) は向きの取り違え、(b) は真ん中の値をとる誤り、(d) は真の値を知らなくても比べられることを知らない。（確かめている目標: 目標 20）

25 c　(c) が正しい。$E_{\pm} = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$ で、$S > 0$ では $1 - S < 1 + S$ のため上がり幅のほうが大きい。$2E_{+} + 2E_{-}$ は 4α より高い。(a) は $S = 0$ とみなしたとき（上下が同じ幅）の答え。(b) 反結合性軌道に入った電子はエネルギーを上げる。(d) は上がり幅と下がり幅の大小が逆。（確かめている目標: 目標 22）