

[物理化学Ⅱ (専門)] (全2題)

[問題 1]

電子励起した希ガス原子の状態ならび反応性に関して、以下の問A～Fに答えよ。

He 原子の最安定な電子配置は $(1s)^2$ であり、Ne 原子では と示される。Ne で2番目に安定な電子配置は である。実際の原子の波動関数は、電子の奇数回の置換に対して である。また、2つの電子が全く同一の状態を占めることはできない (の排他原理)。これら要請を満たすために、原子の電子状態は 行列式で示される(a)。この行列式は、全電子に関する およびスピンの大きさ(LおよびS)によって分類できる(b)。

の電子配置に対応する Ne 原子の電子励起状態のうち、あるものはすばやく電子基底状態に失活するが、残りは比較的長い寿命を有する(c)。後者は準安定状態と呼ばれ、大きな電子励起エネルギーを持つ。準安定希ガス原子(A*)は、分子(M)と衝突すると、次式で示すように分子をイオン化して自身は電子基底状態(A)へもどる。



この過程(ペニングイオン化)に際し、余剰エネルギーは電子の運動エネルギー(E_{ek})として放出されるので、 E_{ek} を測定することによって分子のイオン化エネルギー等を決定することができる(d)。つまり、 スペクトル測定と類似の情報を与える。

問 A ～ の空欄に当てはまる語句もしくは数式を記せ。

問 B 下線部(a)に関して、He 原子の最安定電子配置に対する 行列式は

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} 1s(1)1s(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

である。ここで1, 2は電子の番号、 α, β は電子スピン関数を示す。では、Ne 原子の の電子配置に対応する 行列式はどのようなになるか、全て示せ。ただし、開殻の原子軌道に入る2個の電子のみ考慮すれば良い。

問 C 電子スピン \mathbf{s} は角運動量演算子の一種である。一般の角運動量 \mathbf{j} とその固有関数 $|j, m\rangle$ に関する以下の性質を参考にして、 \mathbf{s} に関する等式を完成せよ。ただし、電子スピン関数 α, β は、それぞれ $|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle, |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ に対応する。

$$\mathbf{j}^2|j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2|j, m\rangle \quad \mathbf{j}_z|j, m\rangle = m\hbar|j, m\rangle$$

$$\mathbf{j}^\pm|j, m\rangle = (\mathbf{j}_x \pm i\mathbf{j}_y)|j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}\hbar|j, m \pm 1\rangle$$

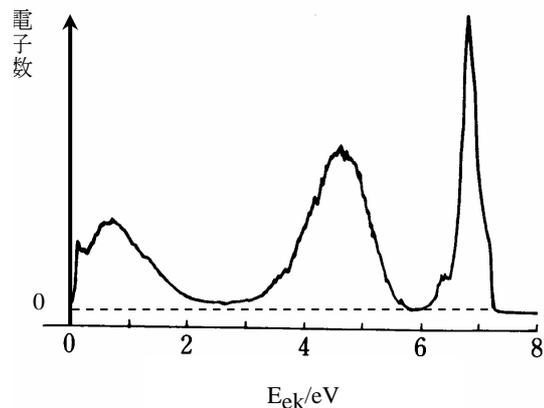
$$\mathbf{s}^2\alpha = \boxed{a} \quad \mathbf{s}^2\beta = \boxed{b} \quad \mathbf{s}_z\alpha = \boxed{c} \quad \mathbf{s}_z\beta = \boxed{d}$$

$$\mathbf{s}^+\alpha = \boxed{e} \quad \mathbf{s}^+\beta = \boxed{f} \quad \mathbf{s}^-\alpha = \boxed{g} \quad \mathbf{s}^-\beta = \boxed{h}$$

問 D 下線部(b)に関して、全電子スピンを考える。問Bで求めた各行列式に対して、2個の電子のスピンを $\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2$ とし、 $\mathbf{S}^2 = (\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2)^2 = \mathbf{s}_1^2 + 2\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 + \mathbf{s}_2^2$ を各行列式に作用させた結果を示せ。さらに、行列式の適当な線形結合を取ることで、 \mathbf{S}^2 の固有関数および S の値を求めよ。

問 E 下線部(c)に関して、この理由を簡潔に説明せよ。その際、緩和の過程と問Dの結果のどの状態に対応するかを示せ。

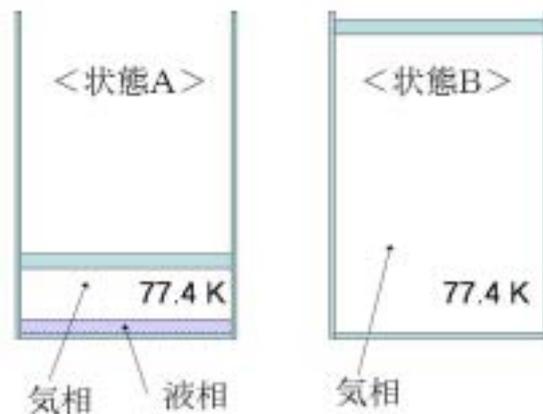
問 F 下線部(d)に関して、準安定 He (励起エネルギー19.8 eV) による H_2O のイオン化を考える。電子の運動エネルギーに対して放出される電子数をプロットすると、右図のようになる。この図から、 H_2O の最低イオン化ポテンシャルを求めよ。また、複数のピークが観測される理由について説明せよ。



[問題2]

液体および気体の窒素に関わる次の問に答えよ。気体窒素は理想気体とみなせ。

問A 下図のように窒素が容器内に存在し、全体の温度が 77.4 K で液相と気相が平衡状態にある (状態A)。液体部分の質量は 4.40 g であり、滑らかに動く重さの無視できるふたが内部と外部を隔てており、外気圧は $1.01 \times 10^5 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$ である。状態Aの容器全体を 77.4 K に保ったまま準静的に熱を伝えて、全ての窒素がちょうど気体になる状態Bへと変化させた。この変化に必要な熱は何 J か。ただし窒素以外の部分の熱容量は無視せよ。蒸発エンタルピーは $5.58 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ 、アボガドロ定数は $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、ボルツマン定数 (k_B) は $1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ 、窒素原子の原子量は 14.0 とせよ。



問B 気体窒素と液体窒素の間の平衡を考えることにより、沸点の圧力依存性を表す次の式を導け。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}$$

ただし、 ΔH_m はモル蒸発エンタルピー、 ΔV_m は蒸発に伴う 1 モルあたりの体積変化とする。

問C 問Bの式を用いて、窒素の沸点が 79.0 Kとなる圧力を求めよ。ただし、蒸発エンタルピーを一定値とせよ。

問D 温度と体積が (T_1, V_1) である気体窒素を、可逆的断熱変化で (T_2, V_2) である状態へ変化させた。この時成り立つ次の関係式における X の値を求めよ。

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^X = \frac{V_1}{V_2}$$

ただし、窒素分子の並進運動と回転運動のみを考え、各運動の1つの自由度ごとに1分子あたりで $(1/2)k_B T$ の平均エネルギーを持つと仮定せよ。

問E 窒素の分子内振動エネルギー準位が E_0, E_1, E_2, \dots であるとする。1個の窒素分子を考えたとき、振動エネルギー E_i の状態をとる確率 p_i は、

$$p_i = \frac{\exp[-\beta E_i]}{q_{vib}(T)},$$

$$q_{vib}(T) = \sum_i \exp[-\beta E_i], \quad \beta = 1/(k_B T)$$

である。ただし、 T は温度で、 $q_{vib}(T)$ は分子分配関数の振動部分である。分子1個の振動エネルギーの期待値 $\langle E_{vib} \rangle$ はどう表されるか。

問F 気体窒素について、100 K と 1000 K における定積モル比熱を比べた場合、大小関係はどうなるか。理由とともに述べよ。ただし、窒素の分子内振動周波数は $7.07 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 、プランク定数は $6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ である。