

[物理化学Ⅱ (専門)] (全2題)

[問題1] 次の文章を読み、以下の問A~Cに答えよ。必要であれば表1に示す指標表を参照せよ。

大気中にある酸素分子(O₂)とオゾン分子(O₃)は、その性質が大きく異なっている。O₂分子は波長200 nm付近に強い吸収帯をもつが、これより長波長領域には強い吸収帯がないので、紫外・可視領域の太陽光を透過する。一方、O₃分子は紫外領域に強い吸収帯をもち、人体に有害な紫外線が地表に届くのを遮断する。したがって、成層圏オゾン層の存在は極めて重要である。また、O₂分子の分子振動は赤外不活性であるが、O₃分子の振動は赤外活性であり、オゾンは地球全体の熱収支にも影響を及ぼしている。

問A (a) 電子遷移の確率は、次の遷移双極子モーメントで決まる。

$$\mu_e = \langle \phi'_n | \mathbf{er} | \phi''_0 \rangle$$

ここで、 ϕ''_0 および ϕ'_n はそれぞれ遷移前後の状態の電子波動関数、 $\mathbf{er} (\mathbf{r} = (x, y, z))$ は電気双極子モーメント演算子である。電子遷移が許容であるかどうかをどのように判定するかを、次の5つのキーワードをすべて用いて200字程度で説明せよ。

キーワード { 遷移双極子モーメント, 既約表現, 全対称, 電気双極子モーメント演算子, 点群 }

(b) O₂ 分子は $D_{\infty h}$ の点群に属し、基底状態は ${}^3A_{2g} ({}^3\Sigma_g^-)$ で表される。O₂ 分子の200 nm付近の紫外吸収の遷移双極子モーメントは結合軸と平行である。この吸収はどの電子励起状態に対する遷移であるかを次の選択肢から選び、記号で答えよ。

{ あ. ${}^1A_{1g} ({}^1\Sigma_g^+)$ い. ${}^1A_{1u} ({}^1\Sigma_u^+)$ う. ${}^3A_{1g} ({}^3\Sigma_g^+)$ え. ${}^3A_{1u} ({}^3\Sigma_u^+)$ }
 { お. ${}^1A_{2g} ({}^1\Sigma_g^-)$ か. ${}^1A_{2u} ({}^1\Sigma_u^-)$ き. ${}^3A_{2g} ({}^3\Sigma_g^-)$ く. ${}^3A_{2u} ({}^3\Sigma_u^-)$ }

- 問B O_3 分子は C_{2v} の点群に属する。 O 原子の $2p_x$ 軌道は分子面に垂直である。その $2p_x$ 軌道からは図1に示されるような3つの分子軌道が作られるが、紫外領域の吸収はⅡの軌道からⅢの軌道への電子励起に対する遷移である。

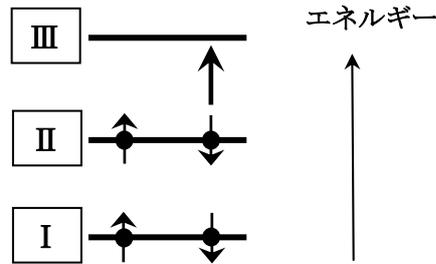
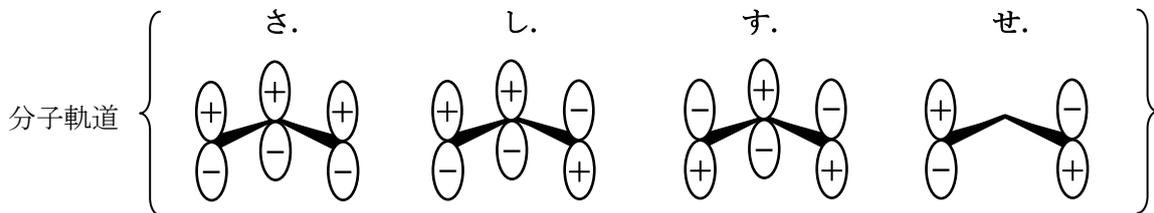


図1. O_3 分子の分子軌道とエネルギー準位

- (a) Ⅰ～Ⅲに適切な O_3 分子の分子軌道と既約表現をそれぞれの選択肢から選び、記号で答えよ。



既約表現 { た. A_1 ち. A_2 つ. B_1 て. B_2 }

- (b) O 原子の3つの $2p_x$ 軌道から作られる O_3 分子の3つの分子軌道のエネルギー固有値を、拡張ヒュッケル近似法を用いて求めよ。次に、紫外領域の光吸収の遷移波長 (nm) を、計算の過程も示しながら有効数字3桁で求めよ。ただし、クーロン積分の値 α は3つの O 原子で同じであり、共鳴積分の値 β は直接結合している O 原子間で $\beta = -20,000 \text{ cm}^{-1}$ 、両端の O 原子間で $\beta = 0 \text{ cm}^{-1}$ とする。

問 C (a) O_2 分子のような等核二原子分子では、分子振動が赤外不活性である理由を説明せよ。

(b) O_3 分子の対称伸縮振動は赤外活性である。この振動準位のエネルギーを近似的に調和振動子モデルで考える。 O_3 分子のこの振動モードの力の定数を 287 N m^{-1} 、実効質量を $6.68 \times 10^{-27} \text{ kg}$ 、光速を $3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ とし、赤外吸収の遷移波数を有効数字 3 桁で求めよ。

表 1. (a) $D_{\infty h}$, (b) C_{2v} の指標表

(a)

$D_{\infty h}$	E	$\infty C_2'$	$2C_\phi$	i	$\infty \sigma_v$	$2S_\phi$	$h = \infty$
$A_{1g}(\Sigma_g^+)$	1	1	1	1	1	1	x^2+y^2, z^2
$A_{1u}(\Sigma_u^+)$	1	-1	1	-1	1	-1	z
$A_{2g}(\Sigma_g^-)$	1	-1	1	1	-1	1	R_z
$A_{2u}(\Sigma_u^-)$	1	1	1	-1	-1	-1	
$E_{1g}(\Pi_g)$	2	0	$2\cos\phi$	2	0	$-2\cos\phi$	R_x, R_y xz, yz
$E_{1u}(\Pi_u)$	2	0	$2\cos\phi$	-2	0	$2\cos\phi$	x, y
$E_{2g}(\Delta_g)$	2	0	$2\cos 2\phi$	2	0	$2\cos 2\phi$	x^2-y^2, xy
$E_{2u}(\Delta_u)$	2	0	$2\cos 2\phi$	-2	0	$-2\cos 2\phi$	
:	:	:	:	:	:	:	

(b)

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	$h = 4$
A_1	1	1	1	1	z x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x yz

[問題 2] 化学反応の遷移状態は、反応に様々な影響を与える。このことを、原子 **A**, **B**, **C** (それぞれの質量を m_A , m_B , m_C とする) が直線上に束縛された 1 次元の仮想的な 3 原子反応 $\mathbf{AB} + \mathbf{C} \rightarrow \mathbf{A} + \mathbf{BC}$ を対象として考えよう。以下の問 A~D について答えよ。問 C, D については計算の過程も示せ。

問A この仮想的な反応では3原子が常に直線上に束縛されているため、ポテンシャルエネルギーは、**AB** 原子間距離(R_{AB})と **BC** 原子間距離(R_{BC})の二つの変数のみに依存する。そこで、これらの変数を y 軸と x 軸にとり、ポテンシャルの等高線図を描け。さらに、図中に遷移状態の位置を **X** で示せ。

ただし、 $\mathbf{AB} + \mathbf{C} \rightarrow \mathbf{A} + \mathbf{BC}$ は大きな発熱性を有する直接反応 (反応中間体を形成しない) で、反応のエネルギー障壁が存在するものとする。また、反応の遷移状態は始原系に近い構造を持つとする。描画の際には、**AB** と **C** が無限に離れた場合のポテンシャルエネルギーをゼロとし、エネルギーが正の部分の等高線を実線で、負の部分を破線(---)で表せ。

問B 逆反応 $\mathbf{A} + \mathbf{BC} \rightarrow \mathbf{AB} + \mathbf{C}$ について、反応分子 **BC** の振動励起が反応を促進するか、あるいは抑制するかを答えよ。その理由を説明するために、振動励起された分子 **BC** と **A** の核の運動軌跡の一例を、問 A で答えたポテンシャルの等高線図の中に描け。ここでは衝突エネルギーが反応障壁をわずかに超える程度を想定する。

問C $\mathbf{AB} + \mathbf{C} \rightarrow \mathbf{A} + \mathbf{BC}$ 反応の速度定数を遷移状態 (活性錯合体) 理論にしたがって表現せよ。反応のポテンシャルエネルギー障壁 (始原系と遷移状態の零点振動状態間のエネルギー差) の高さを E_0 , 反応分子 **AB** の伸縮振動の周波数を ν_{AB} , 遷移状態 \mathbf{ABC}^\ddagger における (反応座標以外の) 振動の周波数を ν とする。ただし、質量 m の粒子の 1 次元並進運動の分配関数が $q_{\text{trans}} = (2\pi m k_B T)^{1/2} / h$ であることを参考にせよ。ここで k_B はボルツマン定数, T は温度, h はプランク定数である。

問 D 化学反応速度の温度変化を表現する式としてアレニウスの式

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

がよく知られる. ここで, A (頻度因子) や E_a (活性化エネルギー) は各反応について個別に求められる定数であるが, 全ての温度で同一ではなく, それぞれの温度範囲において決定する必要がある. k_B はボルツマン定数である.

(a) $k(T) = \alpha T^n \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right)$ とする (ただし, α , n , E_0 は定数). この場合に, 活

性化エネルギー E_a を求めよ。

(b) 問 C において, $v_{AB} = v$ である場合の活性化エネルギー E_a を求めよ。