

[基礎科目 (物理化学)]

[問題 1] 原子の二準位間 (縮重はないものとする) の遷移による電磁波の吸収と放出を考える (図 1). 他の準位は無視でき, 原子と電磁波は熱平衡にあるものとする. 下記の文章の空欄 [ア] ~ [ケ] に入る適切な語句, 数式, 数字を答えよ. ただし, $\rho(\nu)$ は振動数 ν の電磁波のエネルギー密度, k_B は Boltzmann 定数, T は温度, h は Planck 定数, c は光速である.

電磁波の放出には, [ア] 放出と [イ] 放出があり, それらの速度定数は各々 A および $B_{21}\rho(\nu_{12})$ で与えられる. 電磁波の吸収の速度定数は $B_{12}\rho(\nu_{12})$ である. 二準位間のエネルギー差は $h\nu_{12}$ に等しいとする. 励起状態と基底状態の分布数をそれぞれ N_2 および N_1 と表すと, 次の速度方程式が成り立つ.

$$\frac{dN_2}{dt} = \text{[ウ]} N_2 + \text{[エ]} N_1 \quad (1)$$

ここで, N_2 に対する定常状態近似を仮定すると, 式(1)は

$$\rho(\nu_{12}) = \text{[オ]} \quad (2)$$

と変形できる. $N_2 = N_1 \exp\left(-\frac{h\nu_{12}}{k_B T}\right)$ であるから, 式(2)は

$$\rho(\nu_{12}) = A / [\text{[カ]} B_{12} - \text{[キ]} B_{21}] \quad (3)$$

と書き換えられる. この式を Planck の黒体輻射の式

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} \quad (4)$$

と比較すると,

$B_{12} = \text{[ク]} B_{21}$ および $A = \text{[ケ]} B_{21}$ であることが分かる.

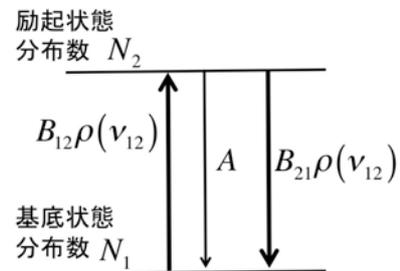


図 1 原子による電磁波の吸収と放出

[問題 2] 水素原子に関する以下の問 A, B に答えよ.

問 A 水素原子の電子状態は主量子数 (n), 角運動量子数 (l), 磁気量子数 (m) によって指定される. 各量子数が取り得る値の範囲を答えよ.

問 B 水素原子の 1s と 3d の波動関数の動径部分を次の中から選び, それぞれ記号で答えよ. 式中の C_j はそれぞれ異なる規格化定数を表し, 変数 ξ は原子核と電子の距離 (r) をボーア半径で割ったものである.

$$(ア) R(r) = C_1 \exp(-\xi) \quad (イ) R(r) = C_2 \exp(-\xi^2)$$

$$(ウ) R(r) = C_3 \xi^2 \exp\left(-\frac{\xi}{3}\right) \quad (エ) R(r) = C_4 \xi^2 \exp\left(-\frac{\xi^2}{3}\right)$$

$$(オ) R(r) = C_5 (6 - \xi) \xi \exp\left(-\frac{\xi}{3}\right) \quad (カ) R(r) = C_6 (6 - \xi) \xi \exp\left(-\frac{\xi^2}{3}\right)$$

[問題 3] 二原子分子に関する以下の問 A, B に答えよ. ただし, 分子振動は常に調和振動子で近似できるものとする.

問 A H_2 の振動量子数 $v=0$ と $v=1$ 準位のエネルギー差は 4395 cm^{-1} である. これにもとづいて, 重水素原子 (D) を含む HD 分子の $v=0$ と $v=1$ 準位のエネルギー差を cm^{-1} 単位で予測せよ. ただし, H と D の原子量を 1.008 ならびに 2.014 とし, H_2 と HD の力の定数は等しいものとする.

問 B 二原子分子の電子状態 X から Y への電子遷移に伴う振動励起を考える. X と Y の平衡核間距離が等しく, Y の分子振動数は X の値と異なるものとする. この時, X の振動基底状態から Y の各振動状態への遷移強度分布がどうなるかを図 2 にならって振動量子数 4 まで図示せよ.

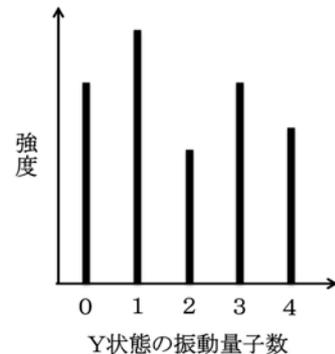


図 2 遷移強度のグラフの例