

物理化学（専門）訂正

[問題 2]

問 C 4行目

「・・・・モデルで説明しよう。」

のあとに

「ここでは簡単化のため、振動を 2 原子分子の振動として考える。

また、 q は長さの次元をもつ。」

を追記。

[専門科目 (物理化学)] (全 2 題)

[問題 1] 以下の文章を読み, 問 A~H に答えよ.

図 1 の実線は, ある物質の温度 T_1 , T_X における圧力(p)と体積(V)の関係を表す曲線 (等温線) である. 温度 T_1 で A 点に対応する気体が圧縮されると, 通常 $B \rightarrow C \rightarrow D$ の順に液化が進行する. 一方, ^(あ)液体の表面張力が大きい物質の場合, B 点から過飽和状態 (M 点) を経由して, 液化が進行する.

物質の温度 T が上昇して T_X を超えると, その等温線は van der Waals 状態方程式

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right) \cdot (V - nb) = nRT$$

で近似的に表される. ここで a, b はそれぞれ分子間引力, 排除体積に関する定数である. また, n は物質量 (mol), R は気体定数 ($8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) である. T_X において X 点は等温線の変曲点となっている.

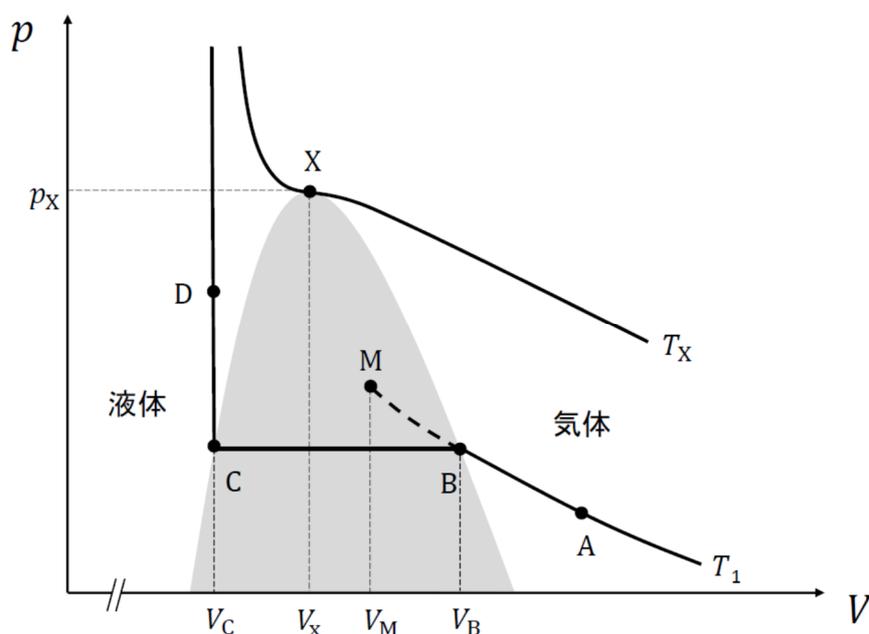


図 1: ある物質の温度 T_1 , T_X における $p - V$ 等温線. 灰色で示した領域では平衡状態において気体と液体が共存する.

問 A B → C の過程で物質のエントロピーとギブスエネルギーはどのように変化するか。次の中からそれぞれ選べ。

{増加する, 減少する, 変化しない}

問 B A → B → C → D の過程に対応する物質のエントロピー S の変化として, 最も適切なグラフを図 2 の (ア) ~ (エ) より一つ選んで答えよ。

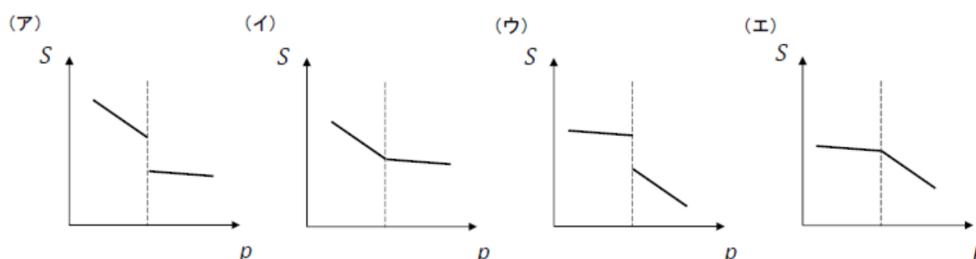


図 2

問 C M 点から, この物質の温度と体積を一定に保ちながら液化させた. このとき生じた液体の体積を, V_B, V_C, V_M のうちの必要な記号を用いて表せ。

問 D M 点から, 今度は温度と圧力を一定に保ちながら液化させた. このとき生じた液体の体積を, V_B, V_C, V_M のうちの必要な記号を用いて表せ。
ただし, 液体の体積は圧力に依存しないとする。

問 E 下線部 (あ) に関して, 以下の物質を 293 K における表面張力が大きい順に並べよ。

{水, エタノール, 水銀, ヘキサン}

問 F X 点の名称を答えよ。

問 G p_X, V_X をそれぞれ X 点の圧力, 体積とするとき, a, b を p_X, V_X, n だけを用いてそれぞれ表せ。

問 H 1 mol のネオンについて X 点の値は $p_X = 2.7 \times 10^6 \text{ Pa}$, $V_X = 4.2 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ である. 問 G の結果を用いて T_X を求めよ. 有効数字は 2 桁とする。

[問題 2] 次の文章を読み, 問 A ~ D に答えよ.

M 個の炭素原子からなる中性の共役ポリエン (図 1, l を正の整数として $M = 4l + 2$ とする) の π 電子軌道 ψ_n (n は正の整数) を $\psi_n = \sum_{j=1}^M C_{n,j} \varphi_j$ と表し, 変分原理を用いれば最適な $C_{n,j}$ を決定できる. ここで φ_j は j 番目の炭素原子の $2p_z$ 軌道である. 一電子有効ハミルトニアンを \hat{h} として,

$$\iiint \varphi_k^* \hat{h} \varphi_j dx dy dz = \begin{cases} \alpha & (k = j) \\ \beta (< 0) & (|k - j| = 1) \\ 0 & (|k - j| > 1) \end{cases}, \quad \iiint \varphi_k^* \varphi_j dx dy dz = \begin{cases} 1 & (k = j) \\ 0 & (k \neq j) \end{cases}$$

と近似すると, 最適な $C_{n,j}$ は次の連立方程式 (1) - (3) の解として得られる.

$$\begin{cases} (\alpha - \epsilon_n)C_{n,1} + \beta C_{n,2} = 0 & (1) \\ \vdots \\ \beta C_{n,j-2} + (\alpha - \epsilon_n)C_{n,j-1} + \beta C_{n,j} = 0 & (2) \\ \vdots \\ \beta C_{n,M-1} + (\alpha - \epsilon_n)C_{n,M} = 0 & (3) \end{cases}$$

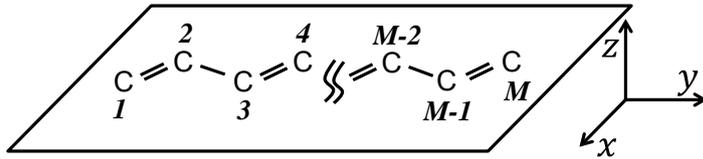


図 1 : 共役ポリエンの模式図.
水素原子は省略している. 番号は炭素原子のラベルを表す. 分子は xy 平面内にあり, 直鎖方向を y 軸とする.

問 A 最適な $C_{n,j}$ は次式で与えられる.

$$C_{n,j} = \sqrt{\frac{2}{M+1}} \sin\left(\frac{jn\pi}{M+1}\right)$$

これを用いて π 電子軌道エネルギー ϵ_n が

$$\epsilon_n = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{n\pi}{M+1}\right)$$

と表されることを導け.

問B $M = 6$ のポリエンが点群 C_{2h} の対称性

を有するとして、最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) の既約表現を記せ。また、HOMO \rightarrow LUMO の電気双極子遷移は、電

場ベクトルが図1の z 軸に平行な直線偏光に対して許容となりうるか否か、理由と共に述べよ。必要であれば、表1の指標表を用いよ。

表1 C_{2h} の指標表

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h	
A_g	1	1	1	1	R_z
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y
A_u	1	1	-1	-1	z
B_u	1	-1	-1	1	x, y

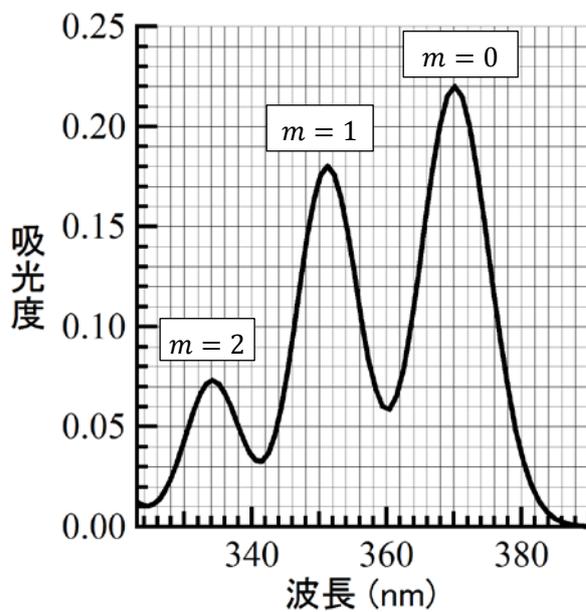


図2 各ピークのラベルは対応する電子励起状態の振動量子数 m を表す。

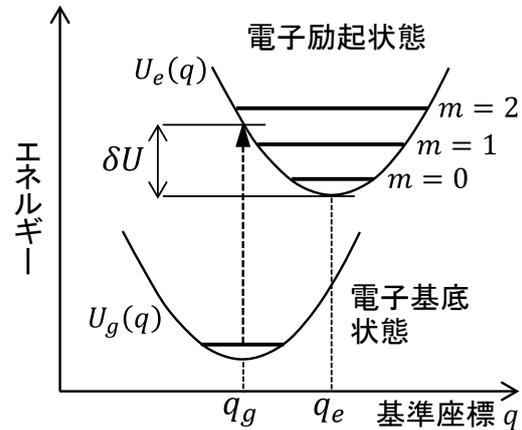


図3 $U_g(q)$ は電子基底状態、 $U_e(q)$ は電子励起状態の振動ポテンシャル。それぞれの平衡位置を q_g 、 q_e とする。図中の振動準位間隔は模式的なものである。破線矢印は垂直遷移を表す。

問C $M = 6$ のポリエンの電子スペクトルを測定すると図2が得られた。このスペクトルに現れている三つのピークは電子励起状態の振動構造である。これを図3に示す一次元調和ポテンシャル $U_g(q)$ 、 $U_e(q)$ を使ったモデルで説明しよう。 $U_g(q)$ と $U_e(q)$ において振動数 ν および換

算質量 μ は等しいとする. 遷移の始状態, 終状態の振動量子数をそれぞれ $0, m$ として, 対応する振動波動関数を $\eta_0(q), \chi_m(q)$ とすると, Franck-Condon 因子は

$$\left| \int \eta_0^*(q) \chi_m(q) dq \right|^2 = \frac{\xi^m}{m!} \cdot e^{-\xi} \quad (4)$$

で与えられる. ただし, $U_g(q), U_e(q)$ の平衡位置をそれぞれ q_g, q_e として, ξ は $\xi = (q_e - q_g)^2 \cdot (2\pi^2\mu\nu/h)$ と定義される.

(a) 図 2 の $m = 0, m = 1$ ピークの高さ (吸光度) を有効数字 2 桁で読み取り, これらの比が式 (4) に従うと仮定して ξ の値を求めよ.

(b) $\delta U = U_e(q_g) - U_e(q_e)$ で定義される図 3 の δU が $h\nu \cdot \xi$ で与えられることを導き, 前問の結果を用いて δU の値 (eV 単位) を有効数字 2 桁で求めよ. ただし $h\nu$ の値は図 2 の $m = 0, m = 1$ ピークの波長 (それぞれ 370 nm と 351 nm) から推定せよ. 必要に応じて以下の値を用いよ.

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\text{光速 } c = 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{プランク定数 } h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

問D 簡単のため $m = 0$ ピークの波長が HOMO と LUMO のエネルギー差 ΔE で与えられるとしよう. 問Aの ϵ_n の式を用いて ΔE の M 依存性を与える式を導け. さらに $M = 6$ のポリエンの $m = 0$ ピーク波長 (370 nm) を用いて, $M = 18$ の $m = 0$ ピーク波長 (nm 単位) を有効数字 2 桁で予測せよ.