［専門科目　（物理化学）］（全２題）

［問題 1］以下の文章を読んで, 以下の問 A，B に答えよ．必要であれば，気体定数 R を8.31 J $K^{-1}mol^{-1}$とし，数値解は有効数字3桁で，単位のある物理量には単位をつけて答えよ．

問 A　酸化銀の分解に関する

$$Ag_2O\ (s)\ \rightleftharpoons\ 2Ag\ (s) + (1/2)\ O_2\ (g)$$

の反応を考える．2つの温度445 K，455 K で平衡状態の酸素の圧力を測定すると，それぞれ0.560 bar，0.800 bar であった．この状態の酸素は理想気体であるとして，以下の(a)～(d)に答えよ．

(a) 445 K での圧平衡定数を求めよ．

(b) 445 K での標準反応ギブズエネルギー$\Delta_r G°$を求めよ．

(c) この温度範囲で標準反応エンタルピー$\Delta_r H°$が一定であるとした場合，この反応の $\Delta_r H°$を求めよ．

(d) 酸化銀を酸素圧力1.00 bar の条件で室温から温度を上げていった．酸化銀が酸素を放出し始める温度を求めよ．

問 B　ある分子の基底(G)状態を A 状態に光励起すると，図1に示すように，1次の速度定数 k_A と k_i でそれぞれ G 状態と B 状態へ遷移を起こし，B 状態からは 1次の速度定数 k_B で G 状態へ戻る．励起光強度は誘導放出が無視できるほど弱いとして，以下の(a)～(d)に答えよ．

(a) $k_i = 0$の場合，G 状態を連続光で k_G[G]の速度で励起した時，定常状態になったときの A 状態の濃度$[A]_1$を求めよ．ただし[G]は G 状態の濃度を表す．

(b) 上記の励起で定常状態に達したのち，図2のように時刻 $t = 0$で瞬間的に光強度を上げて G 状態の励起速度を k_G’ [G]にすると，A 状態の定常

状態濃度が新しい値$[\mathrm{A}]_2$に変化した．$[\mathrm{A}]_1$から$[\mathrm{A}]_2$へ変わる際の時間変化を表す式を求めよ．

(c) 次に$k_\mathrm{i} \neq 0$で$k_\mathrm{B} = 0$の場合を考える．G 状態を連続光で$k_\mathrm{G}[\mathrm{G}]$の速度で励起した時，B 状態が蓄積する速度 $\mathrm{d}[\mathrm{B}]/\mathrm{d}t$ を[G]を用いて表せ．ただし，この時の A 状態の濃度は十分小さく定常状態近似が使えるものとする．

(d) 時刻 $t = 0$でパルス的に A 状態を濃度$[\mathrm{A}]_0$で生成させたのちの，A 状態の濃度$[\mathrm{A}(t)]$の時間変化 $\mathrm{d}[\mathrm{A}(t)]/\mathrm{d}t$ を表す微分方程式を記し，その関数を求めよ．また，B 状態の濃度$[\mathrm{B}(t)]$ の時間変化 $\mathrm{d}[\mathrm{B}(t)]/\mathrm{d}t$ を表す微分方程式を記せ．ただし，k_A，k_i，k_B とも0とは限らないとする．

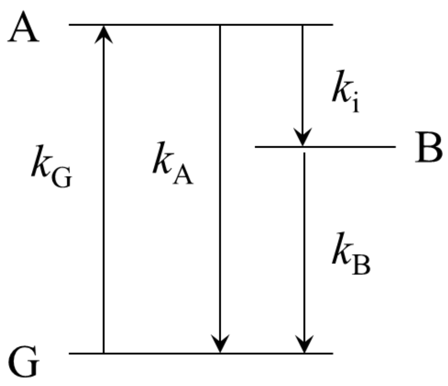

図1　G 状態を速度定数 k_G で励起したのちの遷移を表すスキーム

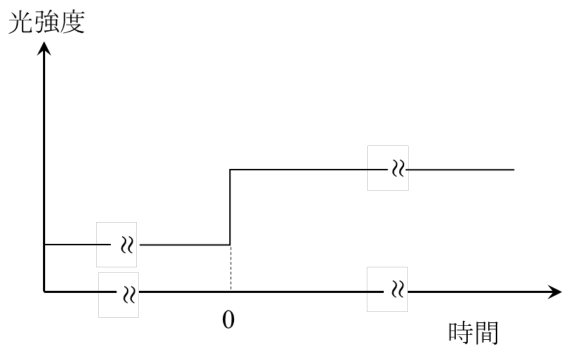

図2　光強度の時間変化

［問題 2］ 外部電磁場が無く孤立した等核二原子分子について，2 つの原子の原子軌道(AO)の線形結合で分子軌道(MO)を作成し，分子の電子状態について考察する．以下の問 A～E に答えよ．

問 A　電子 1 個と原子核 1 個から成る水素型原子の AO のうち，$2p_x$ 軌道，$2p_y$ 軌道と呼ばれる AO は極座標（図 1）を用いて次式で表される．

$$\chi_{2\mathrm{px}}(x,y,z) = C_{2\mathrm{p}} r \exp\left[-\frac{Z}{2a_0} r\right] \sin\theta\cos\phi \tag{1}$$

$$\chi_{2\mathrm{py}}(x,y,z) = C_{2\mathrm{p}} r \exp\left[-\frac{Z}{2a_0} r\right] \sin\theta\sin\phi \tag{2}$$

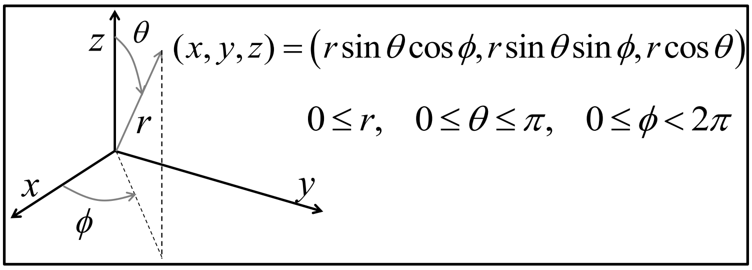

図 1　直交座標と極座標の関係

Z は原子番号，a_0 はボーア半径，$C_{2\mathrm{p}}$ は規格化定数である．$\chi_{2\mathrm{px}}$ と $\chi_{2\mathrm{py}}$ の両方と量子力学的に直交し，かつ縮退している水素型原子の AO を一つだけ，式(1)や式(2)に倣って(r,θ,ϕ)の関数で記せ．規格化は必要ない．

問 B　分子中の 2 つの原子の $2p_x$ 軌道の表現($\chi_{2\mathrm{px,L}}$ と $\chi_{2\mathrm{px,R}}$)は, 原子核の位置(左の原子核を L, 右の原子核を R とする)に応じて, 図 2 のようになる．$2p_y$ 軌道の場合も，$\chi_{2\mathrm{py,L}}$ と $\chi_{2\mathrm{py,R}}$ が図 2 と同様に定義される．$\chi_{2\mathrm{px,L}}$ と $\chi_{2\mathrm{px,R}}$ の値は $x > 0$ で正, $x < 0$ で負である．同様に, $\chi_{2\mathrm{py,L}}$ と $\chi_{2\mathrm{py,R}}$ は $y > 0$ で正, $y < 0$ で負である．次式(3)の MO (F_+)は z 軸(分子軸)方向の角運動量演算子 $\hat{l}_z$ (式(4))の固有関数である．

$$F_{+} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\left(\chi_{2\mathrm{px,L}} - \chi_{2\mathrm{px,R}}\right) + i\left(\chi_{2\mathrm{py,L}} - \chi_{2\mathrm{py,R}}\right)\right\} = \frac{1}{\sqrt{2}} f\left(r,\theta\right)\exp\left[i\phi\right] \tag{3}$$

$$\hat{l}_z \equiv \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\phi} \tag{4}$$

i は虚数単位，$f\left(r,\theta\right)$ は ϕ を含まない関数である．演算子 $\hat{l}_z$ に関して，この関数 F_+ の固有値を答えよ．

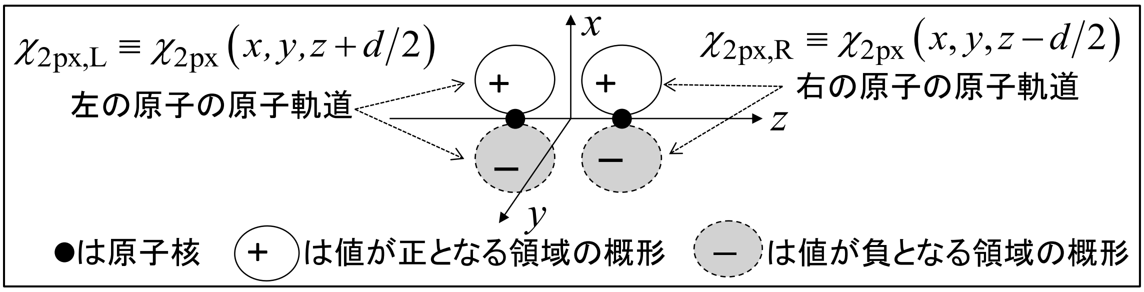

図 2　z 軸上の(0, 0, $-d/2$)と(0, 0, $+d/2$)に置かれた 2 つの原子核と AO.

問 C　F_+ と縮退し，かつ，$\hat{l}_z$ の固有関数である次の MO (F_-)を定義する．

$$F_{-} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\left(\chi_{2\mathrm{px,L}} - \chi_{2\mathrm{px,R}}\right) - i\left(\chi_{2\mathrm{py,L}} - \chi_{2\mathrm{py,R}}\right)\right\} = \frac{1}{\sqrt{2}} f\left(r,\theta\right)\exp\left[-i\phi\right] \tag{5}$$

式(5)中の $f\left(r,\theta\right)$ は式(3)のものと同一である．F_- が座標反転操作: $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$ によって受ける変化は次のどれかを記号で答えよ．

【g：不変，　u: 正負の符号だけ変化，　z: どちらでもない】

問 D　2 つの電子が F_+ または F_- を占有する次の 2 つの電子状態を考える．

$$\text{状態 a:}\quad F_-(1)F_-(2) \tag{6}$$

$$\text{状態 b:}\quad F_+(1)F_-(2)+F_+(2)F_-(1) \tag{7}$$

式(6)，(7)で 1, 2 はそれぞれ電子 1 と電子 2 の座標を示す．2 つの電子の z 軸周りの角運動量を与える演算子は式(8)で与えられる．

$$\hat{L}_z \equiv \hat{l}_{z,1}+\hat{l}_{z,2} \equiv \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\phi_1}+\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\phi_2} \tag{8}$$

状態 a と状態 b が示す z 軸周りの角運動量($\hat{L}_z$ の固有値)を符号も明示して答えよ．

問 E　等核二原子分子 (C_2, N_2, O_2, F_2) について, 6 つの 2p 原子軌道（$\chi_{\mathrm{2px,L}}$, $\chi_{\mathrm{2py,L}}$, $\chi_{\mathrm{2pz,L}}$, $\chi_{\mathrm{2px,R}}$, $\chi_{\mathrm{2py,R}}$, $\chi_{\mathrm{2pz,R}}$）から形成される MO の相対的エネルギー準位は図 3 のアまたはイで示される. 4 つの分子のうち次に該当する分子を全て列挙せよ．該当する分子が無ければ「無し」と明記せよ．ただし，特に記さなければ，電気的中性で基底状態に限定した性質について答えよ．

(a) 電子が占有する最もエネルギーが高い MO (HOMO)が式(3)または式(5)で表される．

(b) 1 価の正イオンになると分子振動の固有周波数が低くなる．

(c) 常磁性である．

(d) 次式(9), (10)で表される縮退した 2 つの MO が HOMO に該当する．

$$F'_+ \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\left(\chi_{\mathrm{2px,L}}+\chi_{\mathrm{2px,R}}\right)+i\left(\chi_{\mathrm{2py,L}}+\chi_{\mathrm{2py,R}}\right)\right\} \tag{9}$$

$$F'_- \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\left(\chi_{\mathrm{2px,L}}+\chi_{\mathrm{2px,R}}\right)-i\left(\chi_{\mathrm{2py,L}}+\chi_{\mathrm{2py,R}}\right)\right\} \tag{10}$$

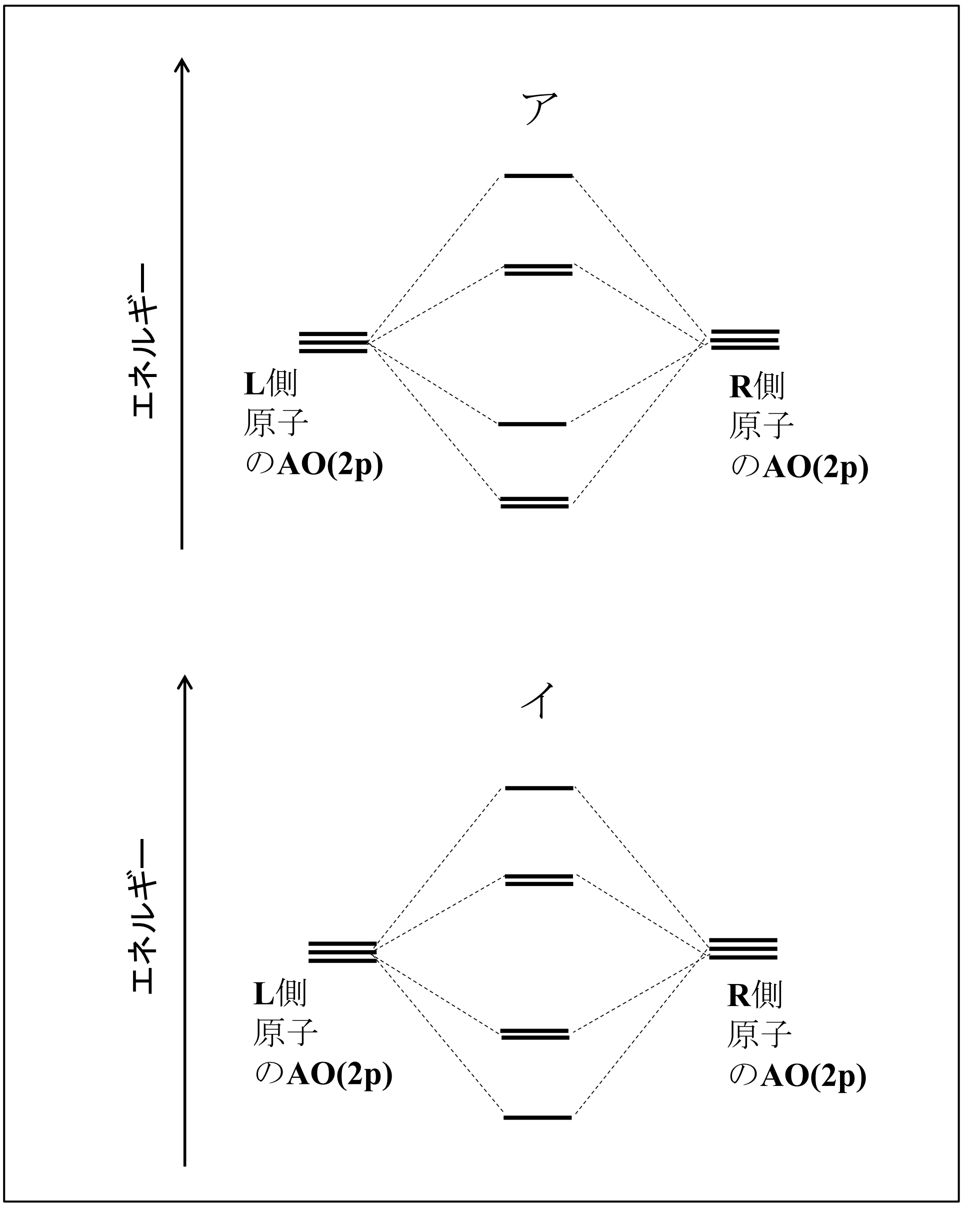

図 3　等核二原子分子(C_2, N_2, O_2, F_2)において 6 つの AO (2p)から形成される MO の相対的エネルギー準位図.