［専門科目（物理化学)］（全２題）

［問題 1］ 以下の文章を読み，問 A～G に答えよ．

図 1 の点群$\mathrm{C_{2h}}$に属する$1,3-$ブタジエン分子の HOMO–1, HOMO, LUMO, LUMO+1 である分子軌道 ϕ_1~ϕ_4を，それぞれ炭素原子の$2\mathrm{p_z}$原子軌道の線型結合を用いて$\phi_i = \sum_{A=1}^{4} c_{iA}\chi_A$ のように記述する．ただし，χ_A は図 1 の炭素原子 C_A (A=1～4) の$2\mathrm{p}_z$原子軌道関数を表し，$z > 0$で正の値を，$z < 0$で負の値をとる実関数とする．Hückel 法によると係数 c_{iA} の値は，

$$\begin{pmatrix} a & b & 0 & 0 \\ b & a & b & 0 \\ 0 & b & a & b \\ 0 & 0 & b & a \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \\ c_{i3} \\ c_{i4} \end{pmatrix} = \varepsilon_i \begin{pmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \\ c_{i3} \\ c_{i4} \end{pmatrix} \tag{1}$$

なる固有方程式の固有ベクトルとして与えられる．その固有値 ε_i は式(1)から得られる永年方程式の解であり，軌道エネルギーに対応する．ただし，a および b は負の値とする．

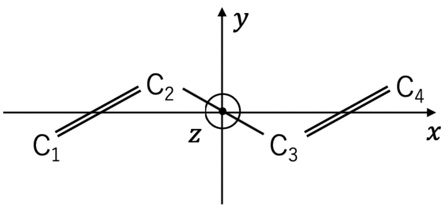

図 1　原子は全てxy平面上にあり，分子は原点について点対称である．

点群$\mathrm{C_{2h}}$の指標表

$\mathrm{C_{2h}}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\imath}$	$\hat{\sigma}_{xy}$	双極子
$\mathrm{A_g}$	1	1	1	1	
$\mathrm{B_g}$	1	–1	1	–1	
$\mathrm{A_u}$	1	1	–1	–1	z
$\mathrm{B_u}$	1	–1	–1	1	x, y

問 A　原子軌道χ_1に回転操作$\hat{C}_2$を作用させて得られる$\hat{C}_2\chi_1$を，$\{\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4\}$を用いて表せ．

問 B　点群 $\mathrm{C_{2h}}$に属する対称要素 $\hat{C}_2$, $\hat{\imath}$, $\hat{\sigma}_{xy}$について，$\{\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4\}$ を基底とする表現行列を次の (i) ~ (iv) からそれぞれ選べ．

$$\text{(i)}:\begin{pmatrix}1&0&0&0\\0&1&0&0\\0&0&1&0\\0&0&0&1\end{pmatrix}\qquad \text{(ii)}:\begin{pmatrix}-1&0&0&0\\0&-1&0&0\\0&0&-1&0\\0&0&0&-1\end{pmatrix}$$

$$\text{(iii)}:\begin{pmatrix}0&0&0&1\\0&0&1&0\\0&1&0&0\\1&0&0&0\end{pmatrix}\qquad \text{(iv)}:\begin{pmatrix}0&0&0&-1\\0&0&-1&0\\0&-1&0&0\\-1&0&0&0\end{pmatrix}$$

問 C　Hückel 法より与えられる HOMO–1, HOMO, LUMO, LUMO+1 の軌道 ϕ_1~ϕ_4 の軌道エネルギー ε_1~ε_4 を，a および b を用いてそれぞれ表せ．必要ならば，問 B の表現行列(iii)を対角行列にするユニタリ変換が

$$U^{\mathrm{T}}\begin{pmatrix}0&0&0&1\\0&0&1&0\\0&1&0&0\\1&0&0&0\end{pmatrix}U=\begin{pmatrix}-1&0&0&0\\0&-1&0&0\\0&0&1&0\\0&0&0&1\end{pmatrix},\quad U\equiv\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}-1&0&0&-1\\0&1&-1&0\\0&-1&-1&0\\1&0&0&-1\end{pmatrix}$$

により与えられることを用いてもよい．U^{T} は U の転置行列を表す.

問 D　分子軌道ϕ_1~ϕ_4に対応する点群$\mathrm{C_{2h}}$の既約表現を，指標表をもとにそれぞれ答えよ.

問 E　基底状態の電子配置から HOMO → LUMO の 1 電子遷移により生じる励起状態について，対応する点群$\mathrm{C_{2h}}$の既約表現を答えよ.

問 F　基底状態と前問 E の励起状態の間の遷移双極子モーメントについて，群論的考察からゼロ（禁制）になる成分を x, y, z の中からすべて選び答えよ．考察の過程も記すこと.

問 G　Hückel 法では，変分法から導かれる固有方程式について，異なる原子軌道の重なり積分 $S_{AB}\left(\equiv\int\chi_A\chi_B\mathrm{d}\mathbf{r}, \mathbf{r}\right.$ は電子座標，$\left.A\neq B\right)$ をゼロとすることで式(1)を得る．これに対し，隣接する軌道($|A-B|$=1)について $S_{AB}=S(\neq 0)$ とし，それ以外($|A-B|$>1) は$S_{AB}=0$ とした場合に，固有方程式から導かれる永年方程式を記せ.

［問題 2］　以下の文章を読み，問 A〜F に答えよ．

気相の H_2 分子が二つの H 原子に解離し，金属中の空隙に侵入するとしよう（図 1）．①気相の H_2 分子は理想気体として扱い，H_2 分子（$H_2(g)$）と金属中の H 原子（H(s)）には，絶対温度 T，圧力 p のもとで次の平衡が成り立っているとする．

$$H_2(g) \rightleftarrows 2H(s) \tag{1}$$

式(1)の平衡下での $H_2(g)$ と $H(s)$ の化学ポテンシャルをそれぞれ μ_{H_2}，μ_H とすると，両者の間に式(2)が成り立つ．

$$\boxed{\quad（ア）\quad} \tag{2}$$

金属中に N 個の空隙が存在し，そのうち N_H 個に H 原子が吸蔵されており，$N > N_H \gg 1$ である場合を考える． H 原子を吸蔵した金属の Gibbs エネルギーとエントロピーをそれぞれ G_M，S_M とすると，G_M の微分は

$$dG_M = V_M dp - \boxed{（イ）} + \mu_H dn_H \tag{3}$$

と表される．ただし，V_M は金属の体積，n_H は $H(s)$ の物質量である．μ_H は G_M の偏微分から

$$\mu_H = \boxed{\quad（ウ）\quad} \tag{4}$$

で与えられ，これより水素の充填率 $x_H = N_H/N$ と p の間に

$$p = \alpha(T) \cdot \left(\boxed{（エ）} \right)^2 \tag{5}$$

が成り立つことが導かれる．$\alpha(T)$ は温度に依存する関数である．

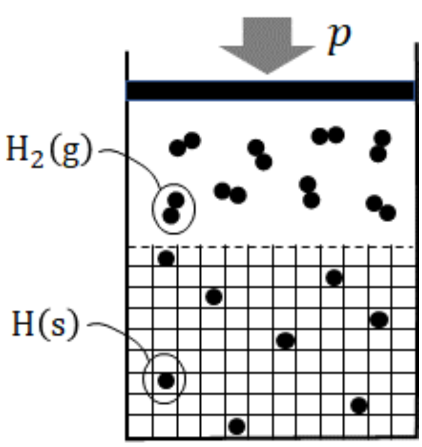

図 1　金属中への水素吸蔵の模式図
黒丸は水素原子を表し，下部のマスは金属中の空隙を表す．

問 A　空欄 $\boxed{（ア）}$ に入る $\mu_{\mathrm{H_2}}$ と μ_{H} の間の関係式を記せ.

問 B　下線部①に注意して，$\mu_{\mathrm{H_2}}$を$\mathrm{H_2(g)}$の標準化学ポテンシャル$\mu^{\circ}_{\mathrm{H_2}}$，標準圧力 p°，気体定数 R，T および p を用いて表せ.

問 C　空欄 $\boxed{（イ）}$ に入る S_{M} を用いた式を答えよ.

問 D　S_{M} は，N_{H} に依存する部分 S_{H} と，N_{H} に依存しない部分に分けられる．また，S_{H} は金属中の N 個の空隙から N_{H} 個の $\mathrm{H(s)}$ 吸蔵サイトを選ぶ場合の配置エントロピーで与えられるとする．S_{H} をN_{H}，N および Boltzmann 定数 k_{B} を用いた式で表せ.

問 E　H 原子を吸蔵した金属のエンタルピーをH_{M} として，次の H_{M} の偏微分係数を

$$\left(\frac{\partial H_{\mathrm{M}}}{\partial n_{\mathrm{H}}}\right)_{p,T} = h_{\mathrm{H}}$$

とおく．問 D の結果を用いて，空欄 $\boxed{（ウ）}$ に入る適切な式をh_{H}，N_{H}，N，R および T を用いて表せ．ただし正の整数 $K\ (\gg 1)$ について成り立つ Stirling の式

$$\ln K! \cong K\ln K - K$$

を用い，導出の過程も記せ.

問 F　空欄 $\boxed{（エ）}$ には x_{H} の関数が入る．前問までの結果を用いて，空欄 $\boxed{（エ）}$ に入る適切な式を記せ．ただし h_{H} は p には依存しないとして，導出の過程も記せ.