物 理 化 学 I

Hückel 法に基づき，Li_2分子の 2*s* 電子の分子軌道$|\psi\rangle$を議論しよう。二個の Li 原子の 2*s* 軌道（$|\phi_A\rangle$および$|\phi_B\rangle$）を線形結合し，下式のように$|\psi\rangle$を表す。

$$|\psi\rangle = c_A|\phi_A\rangle + c_B|\phi_B\rangle \tag{1}$$

c_Aおよびc_Bは係数である。以下の問いに答えなさい。ただし，分子軌道および原子軌道はすべて実数表現である。

I－a

式(1)を用いて，分子軌道の重なり積分$\langle\psi|\psi\rangle$ $(= \int \psi\psi d\tau)$ の表式を示しなさい。ただし，以下に与えられる 2*s* 軌道の重なりを考慮すること。

$$\langle\phi_X|\phi_Y\rangle = \begin{cases} 1, & X = Y \\ 0, & X \neq Y \end{cases} \tag{2}$$

XおよびYは，AまたはBを表す。

I－b

系のハミルトニアンHを用いて，$|\psi\rangle$に対応するエネルギーEは，

$$E = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \tag{3}$$

と与えられる。式(3)を用いて，エネルギーEの表式を示しなさい。ただし，以下に与えられる 2*s* 軌道のハミルトニアン行列要素を考慮すること。

$$\langle\phi_X|H|\phi_Y\rangle = \begin{cases} \alpha, & X = Y \\ \beta, & X \neq Y \end{cases} \tag{4}$$

I－c

係数c_Aおよびc_Bを定めるために，以下に定義されるLを最小化するようなc_Aおよびc_Bを求めることを考える。

$$L = \langle\psi|H|\psi\rangle - \lambda(\langle\psi|\psi\rangle - 1) \tag{5}$$

λは乗数とよばれるものである。Lを最小化することで，$\langle\psi|\psi\rangle = 1$という拘束条件を課して，エネルギー$E$は最小化される。

拘束条件$\langle\psi|\psi\rangle = 1$は，波動関数の$\boxed{①}$条件と呼ばれる。また，$\boxed{②}$原理に基づき，$E$を最小化することで最良の$|\psi\rangle$が求められる。

$\boxed{①}$および$\boxed{②}$に当てははまる語句を答えなさい。

I－d

係数c_A，c_B，要素α，βおよび乗数λを用いて，Lの表式を示しなさい。そして，Lのc_Aおよびc_Bに関する偏微分，すなわち$\partial L/\partial c_A$および$\partial L/\partial c_B$を求めなさい。ただし，

$$\partial\lambda/\partial c_A = \partial\lambda/\partial c_B = 0 \tag{6}$$

を考慮すること。

I－e

Lの最小化の条件は，下式に与えられる。

$$\frac{\partial L}{\partial c_{\mathrm{A}}} = \frac{\partial L}{\partial c_{\mathrm{B}}} = 0 \tag{7}$$

この条件式を，下式のように行列とベクトルを用いて表すことができる。

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_{\mathrm{A}} \\ c_{\mathrm{B}} \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} c_{\mathrm{A}} \\ c_{\mathrm{B}} \end{pmatrix} \tag{8}$$

H_{11}，H_{12}，H_{21}，H_{22}は要素α，βを用いてどのように与えられるか，答えなさい。

I－f

I－bの結果を用いて，式(8)から $\lambda = E$ であることを証明しなさい。

I－g

I－fで証明される $\lambda = E$ という関係と式(8)から，エネルギーEは以下の方程式を解くことで求められる。

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \tag{9}$$

エネルギーEに関する解は二つあるが，要素α，βを用いてそれぞれ求めなさい。

I－h

以下の$\boxed{\text{A}}$～$\boxed{\text{F}}$に当てはまる語句または数式を答えなさい。

Li_2分子は，基底状態では閉殻系であり，二つの 2*s* 電子は，エネルギーの低い分子軌道$|\psi\rangle$に二重占有する電子配置をとる。この電子配置は，$\boxed{\text{A}}$重項状態と呼ばれる。この場合，二つの 2*s* 電子が与える総エネルギーは，$\boxed{\text{B}}$と与えられる。ただし，要素αおよびβはともに負の実数とする。また，結合による安定化エネルギーの絶対値は，$\boxed{\text{C}}$と見積もられる。

同じスピンの電子は，$\boxed{\text{D}}$原理から同じ分子軌道を占有できない。したがって，二つの同じスピンの 2*s* 電子は，エネルギーの低い分子軌道と高い分子軌道にそれぞれ単独占有する開殻系となる。この電子配置は，$\boxed{\text{E}}$重項状態と呼ばれ，その二電子の総エネルギーは$\boxed{\text{F}}$である。

物　理　化　学 II

II－a

以下の文章の $\boxed{\text{A}}$ ～ $\boxed{\text{D}}$ に当てはまる適切な語句，および $\boxed{①}$ ～ $\boxed{③}$ に当てはまる関係式を答えなさい。

熱力学では系の持つ全エネルギーを内部エネルギーUという。内部エネルギーは系を構成する分子の $\boxed{\text{A}}$ エネルギーと $\boxed{\text{B}}$ エネルギーの総和であるが，低圧の気体は $\boxed{\text{A}}$ エネルギーの寄与が大きい。系に熱を与えたり系に対し仕事を行うと内部エネルギーは変化する。内部エネルギーは系の最終的な $\boxed{\text{C}}$ だけで決まる $\boxed{\text{C}}$ 関数であるが，熱と仕事はどのような $\boxed{\text{D}}$ を通るかに依存する $\boxed{\text{D}}$ 関数である。系に与えられた熱を dQ，系に対して行われた仕事を dW としたときの内部エネルギーの変化 dU との関係式は $\boxed{①}$ で表される。また系のエンタルピーHは，内部エネルギーU，圧力P，体積Vを用いて関係式 $\boxed{②}$ で定義される。さらに系のギブス自由エネルギーGは，エンタルピーH，エントロピーS，絶対温度Tを用いて関係式 $\boxed{③}$ で定義される。

II－b

ファンデルワールスの状態方程式（式(1)）に従う 1 mol の気体を考える。ただしPは圧力，Vは体積，Rは気体定数，Tは絶対温度，a, bは正の定数である。

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT \qquad (1)$$

（1）理想気体 1 mol の状態方程式 $PV = RT$ を補正する項，a/V^2 および b の意味をそれぞれ簡潔に説明しなさい。

（2）等温かつ可逆的に体積 V_1 から体積 V_2 に変化する時の仕事を表す式を導きなさい。

（3）等温かつ可逆的に体積 V_1 から体積 V_2 に変化する時のギブス自由エネルギー変化を表す式を導きなさい。

（4）横軸を体積，縦軸を圧力として表した等温線は，臨界点では水平となり変曲点を示す。臨界点を通る等温線を模式的に描きなさい。臨界点の位置を黒丸で示すこと。

（5）臨界点における圧力，体積，および絶対温度を a, b, R のいずれかもしくは全てで表す式をそれぞれ導き，臨界点における圧縮因子 Z（式(2)）の値を求めなさい。

$$Z=\frac{PV}{RT} \qquad (2)$$