

物理化学I

I - a

以下の文中の A ~ J に入る適切な語句, 数値, 図を記しなさい。空気の屈折率は 1.0 とする。 D では計算の過程も記し, 有効数字は 4 桁で答えなさい。

アセチレン (エチン) 分子 (C_2H_2) は, 対称中心を持つ直線分子で, 構造式は A のように表される。この分子には, B 個の振動モードがあり, C 組の 2 重縮重した振動モードを含んでいる。アセチレンのラマンスペクトルを波長 500.0 nm の励起光源を用いて測定したところ, 601.4 nm, 554.8 nm, 518.9 nm に散乱光のピーク波長が現れた。554.8 nm に現れるラマン散乱は, 分子内振動モードの振動数 (波数) D cm^{-1} に対応する。この振動モードの概形を図示すると E のようになり, F 振動に帰属される。また 601.4 nm, 518.9 nm のラマン散乱は, 同様にそれぞれ G 振動, H 振動に帰属され, それらの概形を図示すると I , J のようになる。

I - b

ある色素分子 P の溶液のラマン散乱スペクトルを, その分子が吸収する波長 λ の励起光源を用いて計測した。励起光源は溶液全体を一樣に照射しているものと仮定する。波長 λ_R に強いラマン散乱光が観測されたが, その強度が時間とともに減少することが見出された。入射光の強度を 100 mW とした場合に, 波長 λ_R のラマン散乱光の強度が半減するのに 50 秒かかった。入射光強度を 50 mW とした場合には, ラマン散乱光強度が半減するのに要した時間は 100 秒であった。また分子 P の濃度を 2 倍にしても, ラマン散乱強度が半減するのに要する時間は, 100 mW の場合, 50 mW の場合ともに, 変わらなかった。ラマン散乱強度 R は散乱を与える分子 P の濃度 $[P]$ と入射光強度 I に比例する (その比例係数を σ とする) ものとして, 以下の問いに答えなさい。

(1) この分子のラマン散乱光が時間とともに減少するのは, 何が原因と考えられるか, 述べなさい。

(2) 入射光強度が 100 mW の時, 及び 50 mW の時の, P の濃度 $[P]$ に関する反応速度式を書きなさい。ただし, 入射光が 100 mW, 50 mW の時の反応速度定数を, それぞれ $k(100)$, $k(50)$ と書く。

(3) $k(100)$ と $k(50)$ の値を有効数字 2 桁で求めなさい。適切な単位を付すこと。必要なら, $\log_2 = 0.69$ の値を用いてよい。

(4) 反応速度定数 k と入射光強度 I はどのような関係にあると推測されるか述べ, 推測される

$k(I)$ の関数形を記しなさい。

(5) (2) と (4) の結果を総合して、ラマン散乱強度 R の時間に関する微分方程式を立て、それを解いて R の時間変化を表す式を導きなさい。溶液中の P の初期濃度を $[P]_0$ とし、 σ , I を含んだ形で表すこと。さらに、入射光強度 I を 100 mW, 25 mW とした時の $R(t)$ の概形を、一つのグラフに比較して図示しなさい。

物 理 化 学 II

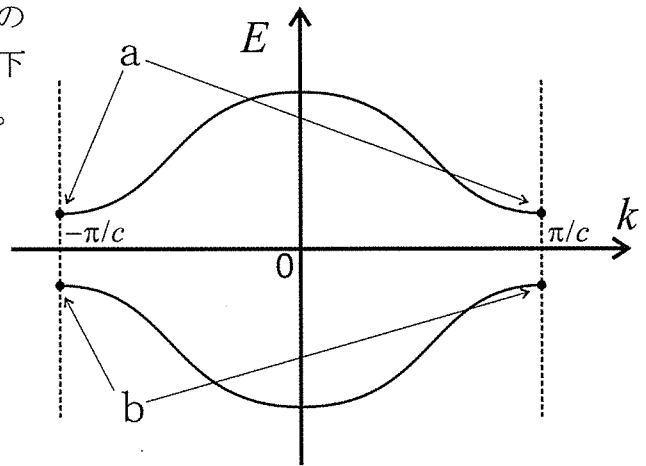
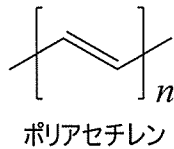
固体中の電子状態について、次の設問に答えなさい。

II - a

金属と半導体の違いについて、電子のエネルギーバンドに基づいて説明しなさい。

II - b

バンド内の電子は、その波数 k ($= p/\hbar$; p は運動量、 $\hbar = h/2\pi$ で h はプランク定数) に依存したエネルギー E を有しており、 E と k との関係をバンド分散と呼ぶ。例えば、十分に長いポリアセチレンの伝導バンドおよび価電子バンドの分散は、炭素の $2p_z$ 軌道のエネルギーを基準 (ゼロ) とした場合、下図のようになる。ただし、 c は格子間隔である。下図には k が $-\pi/c$ から π/c の範囲しか表示していないが、これはバンド分散が同じ関数の繰り返し (周期関数) であるため、この範囲の外側は省略して描いてあることによる。以下の設問では電子系は一次元と仮定してよい。



(1) 電子の有効質量 m が

$$m = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right)} \quad (\text{式 1})$$

で与えられるとすると、点 a での有効質量 m_a および点 b での有効質量 m_b の間にはどのような関係があるか。ただし伝導バンドと価電子バンドは k 軸に対して上下対称とする。

(2) 電子の運動方程式が

$$m \left(\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{\vec{v}}{\tau} \right) = -e\vec{E} \quad (\text{式 2})$$

で与えられるとすると、初速度 0 の状況で静電場 \vec{E} が与えられた後、十分長い時間が経過した時の終端速さ v_t を求めなさい。また、電子の移動度 $\mu = |v_t|/|\vec{E}|$ を求めなさい。ただし、 \vec{v} は電子の速度、 τ (> 0) は緩和時間、 e (> 0) は電荷素量とする。

(3) 点 b での電子の振る舞いと、点 a での電子の振る舞いとの違いを説明しなさい。

II-c

上で述べたポリアセチレンに微量の臭素を添加すると、電気伝導性はどうか説明しなさい。ただし付加反応などの有機化学的反応の影響は無視して良い。