

水素原子と水素分子に関する以下の設問に答えなさい。必要ならば、以下の定数の値を用い、計算結果は有効数字2桁で求めること。真空中の光速 $c_0 = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 、プランク定数 $h = 6.33 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 。

I-a 以下の ① ～ ⑥ に入る言葉、人物名、数値を記入しなさい。

水素原子の電子エネルギー準位は、デンマークの物理学者の名を冠した ① の原子模型によって、② を n として、次の式で与えられることが示される。

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2}$$

ここで m_e は電子の静止質量、 e は素電荷、 ϵ_0 は真空の誘電率である。 $|E_1|$ は $n=1$ の水素原子から電子が無限に離れた状態に引き離すのに必要なエネルギーに対応し、③ エネルギーと呼ばれ、 $2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$ の値を持つ。水素放電管の発光スペクトルには、輝線スペクトルが含まれ、特に可視域（波長が約④ nm から約⑤ nm）から近紫外域の波長に現れる一連の輝線は⑥ 系列と呼ばれる。

I-b 水素原子の② が $n=a$ の準位から $n=b$ の準位に遷移する際に放出される光の波長 λ の逆数を与える式を導きなさい。

I-c ⑥ 系列の輝線のうちで、最も長波長になる波長を求めなさい。また、 $n=b$ への遷移の輝線の波長は $n=a$ とともにどのように変化するか、説明しなさい。

水素分子イオン H_2^+ の電子状態を原子軌道の線形結合による分子軌道法 (LCAO MO 法) で考える。原子核の位置は固定するものとする。

水素原子 A, B に対する原子軌道をそれぞれ χ_A , χ_B , 電子のハミルトニアンを H とする。 χ_A , χ_B は規格化されているものとする。系の LCAO MO を ψ と書く。 ψ は原子軌道に対する係数を c_A , c_B とし、 $\psi = c_A\chi_A + c_B\chi_B$ と表される。

I-d 系の電子エネルギー E を c_A , c_B , および以下の積分

$$H_{ij} = \int \chi_i H \chi_j d\mathbf{r} \quad (i, j = A, B)$$

$$S = \int \chi_A \chi_B d\mathbf{r}$$

を用いて表しなさい。

I-e E に対する上の問題の結果に変分原理を適用することで、係数 c_A , c_B と E に関する以下の連立方程式が得られる。

$$c_A(H_{AA} - E) + c_B(H_{AB} - SE) = 0$$

$$c_A(H_{AB} - SE) + c_B(H_{BB} - E) = 0$$

この連立方程式を解いて、固有エネルギー E およびそれに対応する c_A , c_B を求めなさい。 c_A , c_B は ψ が規格化されるように選ぶこと。

I-f 問 I-e で得られた 2 組の $\{c_A, c_B\}$ から生成する分子軌道を ψ_1 , ψ_2 とする。 ψ_1 と ψ_2 の対称性の違い、またそれと固有エネルギーとの関係を説明しなさい。 H_{ij} はすべて負の値であるとしてよい。

(終わり)

水の相転移に関する以下の問に答えなさい。

II-a 空欄 ① ～ ⑦ に入る語句および数値を記しなさい。

水は常温常圧 (300 K, 1013 hPa) においては液相の状態にある。常圧下では、
① K 以下では固相の状態がより安定で氷となり、② K 以上では気相の状態が安定で水蒸気となる。気相・液相・固相のうち 2 相が共存する状態を ③ ,
3 相が共存する状態を ④ とよぶ。水の場合は 273.16 K, 612 Pa である。気相と液相の間の ③ は蒸発曲線とよばれ、④ と ⑤ を結ぶ。水の ⑤ は 647.14 K, 22.064 MPa で、気相と液相の ⑥ が同一となるため両者が混じりあう超臨界水という状態となる。液相と固相の間の ③ は融解曲線とよばれる。水の場合、融解曲線の係数が例外的に負となる。気相と固相の間の ③ は ⑦ とよばれる。

II-b α 相 (体積 V_α) から β 相への相転移 (体積 V_β) を考える。相転移に関わる相の一つが気相の場合、他の相の体積が気相のそれと比べ無視できるので理想気体の状態方程式を用いてクラペイロンの式を次のように変形できる。 P , T , R , ΔH はそれぞれ圧力, 温度, 気体状数, モルエントロピー変化である。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_\beta - V_\alpha)} = \frac{P \Delta H}{RT^2}$$

④ 付近のモル蒸発エンタルピーは 45.049 [kJ mol⁻¹], モル昇華エンタルピーは 51.12 [J K⁻¹ mol⁻¹] である。圧力 - 温度の相図の ④ 付近における蒸発曲線, および ⑦ のそれぞれの傾きを求めなさい。ただし, 気体状数 R は 8.314 [J K⁻¹ mol⁻¹] とする。

II-c 常圧下における氷の融点を 1 K 下げるにはいくらの圧力 [MPa] をかければよいかクラペイロンの式を用いて計算しなさい。常圧下 0 °C 付近の水および氷の密度はそれぞれ, 1.000 [g cm⁻³], 0.917 [g cm⁻³], 融解エンタルピーは 6.01 [kJ mol⁻¹] とする。なお, 有効数字は 2 桁とする。

分子振動に関する以下の問いに答えなさい。

II-d 以下の文中の ⑧ ～ ⑬ に入る適切な語句、数値、数式を記しなさい。

二原子分子の振動について考察する。2つの原子間の化学結合をばねと見立て、そのばね定数を k とし ⑧ の法則が成り立つと近似する。これを調和近似と呼ぶ。2つの原子の質量をそれぞれ m_1, m_2 とし、その換算質量 M は ⑨ で与えられる。振動の振動数 ω は

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{M}} \quad (\text{i})$$

で与えられる。例えば、HCl の場合 $k = 516 \text{ Nm}^{-1}$ であり、その振動数は ⑩ Hz となる。ここで H の質量を $1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$ 、Cl の質量を $5.89 \times 10^{-26} \text{ kg}$ とする。古典的な振動の場合、そのエネルギーは連続的な値をとることができるが、量子論では振動エネルギーは離散的な値しかとれず、以下のようなになる

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (\text{ii})$$

ここで n は ⑪ と呼ばれ、 $n = 0$ の状態を ⑫ 状態、 $n = 1, 2, \dots$ の状態を ⑬ 状態と呼ぶ。

II-e 調和近似で与えられるポテンシャルエネルギー曲線を模式的に図示しなさい。また式(ii)で与えられる振動エネルギー準位を $n = 0, 1, 2$ について図示しなさい。またエネルギー準位の間隔についても明示しなさい。

II-f 調和近似で与えられるポテンシャル中における波動関数は変位座標を x として

$$\psi_n(x) \propto H_n(x) e^{-x^2} \quad (\text{iii})$$

で与えられ、 H_n はエルミート多項式で、 $n = 0, 1, 2$ について以下の通りである。

n	H_n
0	1
1	$2x$
2	$4x^2 - 2$

この波動関数の形を問 II-e のポテンシャルエネルギーの図へ描き加えなさい。それを基に調和近似においては $\Delta n = 1$ の遷移のみ許容される理由を考察しなさい。なお、遷移については電気双極子近似が成り立つことを仮定する。

(終わり)