

[物理化学Ⅱ(専門)](全2題)

[問題1]

基底状態が一重項である分子 M を周波数 ν の光で励起すると[過程(a)], 励起一重項状態 $^1M^*$ に遷移する. 生成した $^1M^*$ は, (b)–(f) の過程により基底状態 1M に失活する.



ここで, ν と ν_p は蛍光とりん光の周波数, Q は $^1M^*$ を基底状態に無輻射的に失活させる消光剤, $^3M^*$ は励起三重項状態を表す.

これらの過程について, 以下の問に答えよ. ただし, (b), (c), (d), (e), (f) の速度定数をそれぞれ k_f , k_{nr} , k_q , k_T , k_p とし, 過程(d)は2分子過程で起こるものとする.

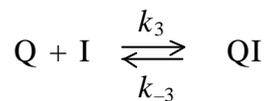
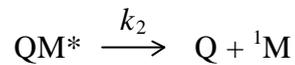
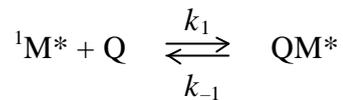
問 A 十分に短いパルスの光で 1M を励起した後の, 蛍光の減衰速度定数を求めよ.

問 B 過程(a)で励起された分子のうち, 蛍光を発する分子の割合を蛍光量子収率と呼ぶ. 定常的に光照射されている場合の蛍光量子収率 F_f を, 消光剤の濃度 $[Q]$ と k_f , k_q , F_0 を用いて表せ. ただし, F_0 は Q のないときの蛍光量子収率とする.

問 C りん光の量子収率を求めよ.

問 D 重原子を含まない分子においては，通常，消光剤が無くともりん光寿命は蛍光寿命に比べて長い．その理由を説明せよ．

問 E Q による ${}^1M^*$ の消光過程(d)を調べた結果，実際は以下のような機構で進行することがわかった．



ここで、I は Q と結合して消光作用を起こさなくさせる分子である．このとき、 ${}^1M^*$ の失活速度を、消光剤の全濃度 $[Q]_0$ 、I の濃度 $[I]$ と $k_1, k_{-1}, k_2, k_3, k_{-3}$ および $[{}^1M^*]$ を用いて表せ．ただし、過程(b), (c)による ${}^1M^*$ の失活速度は十分遅く、また、 QM^* ならびに QI について定常状態を仮定して良いものとする．

[問題 2]

地球の平均表面温度は，太陽光の照射エネルギーのみで決まるならば 255 K のはずであるが，地表からの熱放射を大気中の分子が吸収するため，実際は 288 K である．このいわゆる温室効果について，以下の問に答えよ．ここで， $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ， $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ， $c = 3.00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$ ，アボガドロ定数は $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とする．

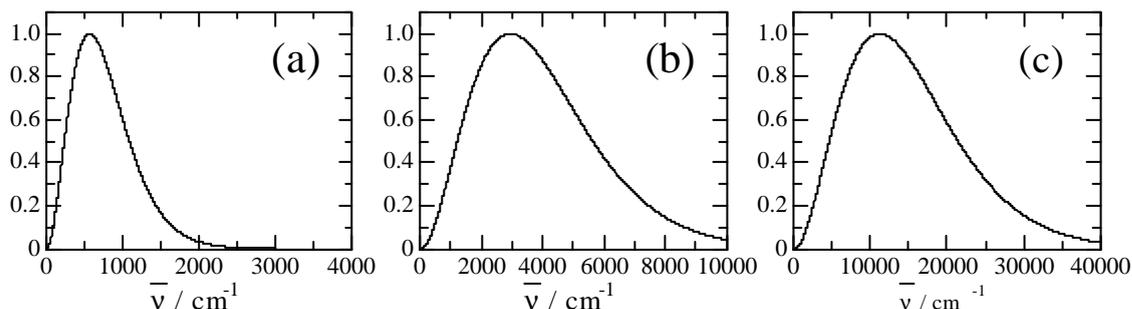
問 A 温室効果は大気分子の振動遷移による．ここでは，電子の運動・振動・回転のエネルギーの大きさを，以下のように見積もってみよう．(ア)から(オ)に入れるのに適当な式または数字を答えよ．導出過程も記してよい．

Δr の幅の領域を動く質量 m の粒子の運動エネルギーは，不確定性原理から $\Delta p \Delta r \approx \hbar$ と考えて， $(\Delta p)^2 / 2m \approx$ と示せる．エネルギーを波数 $\bar{\nu}$ の単位で表すと， $E = hc\bar{\nu}$ より $1 \text{ J} =$ cm^{-1} である．電子の質量を陽子の $1/2000$ ， Δr を 0.1 nm とすると，運動エネルギーは cm^{-1} となる．

分子振動に関しても式 (ア) を適用する．換算質量 m が質量数 1，振幅 Δr が 0.01 nm とすると，運動エネルギーは (ウ) の 倍となる．

分子回転のエネルギーは $\hbar^2 / 2mr^2$ で見積もる．換算質量 m を質量数 1，結合距離 r を 0.1 nm とすると (ウ) の 倍である．

問 B 温度 T の黒体が波数 $\bar{\nu}$ の電磁波を放射する確率 $u(\bar{\nu})$ は， $\bar{\nu}^3 / [\exp(hc\bar{\nu}/kT) - 1]$ に比例する．下図(a)–(c)の中から，温度 288 K に相当する $u(\bar{\nu})$ を選べ．理由も述べよ．ただし，図は最大値が 1 となるように規格化されている．なお， $(3-x)e^x = 3$ の解は $x = 0$ および 2.82144 であることを用いよ．



問 C 地表付近の主な大気成分分子と，その基準振動数ならびに既約表現を表 1 に示す．表中の振動のうち，電気双極子遷移が許容なものすべてを選び理由とともに記せ．必要ならば C_{2v} 点群と $D_{\infty h}$ 点群の指標表（表 2 と 3）を用いよ．

表 1 地表での主な大気成分分子とその基準振動数

分子種	割合	基準振動数 / cm^{-1} (帰属と既約表現)
N_2	78 %	2330 (Σ_g^+)
O_2	21 %	1556 (Σ_g^+)
H_2O	1 %	3756 (逆対称伸縮 B_1) 3652 (対称伸縮 A_1) 1595 (変角 A_1)
CO_2	0.03 %	2349 (逆対称伸縮 Σ_u^+) 1388 (対称伸縮 Σ_g^+) 667 (変角 Π_u)

注：水の割合は条件により大きく変化する．ここでは典型的な値を示す．

表 2 C_{2v} 点群の指標表

C_{2v}	E	C_2	$\mathbf{s}_x(xz)$	$\mathbf{s}_x(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	x
B_2	1	-1	-1	1	y

表 3 $D_{\infty h}$ 点群の指標表 (抜粋)

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^F$...	$\infty\mathbf{s}_x$	i	$2S_{\infty}^F$...	∞C_2	
Σ_g^+	1	1	...	1	1	1	...	1	
Σ_u^+	1	1	...	1	-1	-1	...	-1	z
Π_g	2	$2\cos F$...	0	2	$-2\cos F$...	0	
Π_u	2	$2\cos F$...	0	-2	$2\cos F$...	0	x, y

注： $\Pi_g \times \Pi_g = \Pi_u \times \Pi_u = \Sigma_g^+ + \Sigma_g^- + \Delta_g$ である．

問 D 問 C で答えた振動遷移のうち，温度 288 K の地表からの放射に対して温室効果が大きいものを二つ選び，理由を述べよ．ただし，表 1 に示した組成を用い，すべての分子の振動で許容遷移の遷移強度は同程度とする．