

[物理化学 II(専門)] (全2題)

[問題 1] 1,3-ブタジエン(1,3-butadiene, $\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$)の電子スペクトル(electronic spectrum)に関する以下の問 A~F に答えよ.

問 A 1,3-ブタジエンの四つの π 分子軌道(molecular orbital)を φ_i ($i = 1, 2, 3, 4$) とする. ただし, 軌道エネルギー(orbital energy)の低い方から順に番号を付ける. 図 1 には φ_1 と φ_4 を示してある. (この問 A ではシス(cis)体とトランス(trans)体を区別しない.) これらにならい, 他の二つの分子軌道の概形を描け.



図 1 ブタジエンの π 分子軌道 φ_1 (左) と φ_4 (右)

問 B 1,3-ブタジエンのシス体とトランス体の構造と座標軸の定義を図 2 に示す. 表 1 は点群(point group) C_{2h} と C_{2v} の指標表(character table)である. これらをもとに, シス体とトランス体の各々について, 分子軌道 $\varphi_1 \sim \varphi_4$ が属する既約表現(irreducible representation)の記号を示せ.

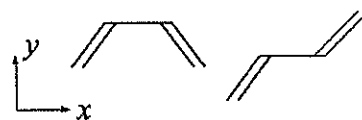


図 2 シス体とトランス体

表 1 C_{2h} と C_{2v} の指標表

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
A_g	1	1	1	1
B_g	1	-1	1	-1
A_u	1	1	-1	-1
B_u	1	-1	-1	1

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v^{(yz)}$	$\sigma_v^{(xz)}$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

問 C 分子軌道 $\varphi_1 \sim \varphi_4$ に電子を占有させて得られる以下の $\Psi_A \sim \Psi_D$ の電子配置 (electron configuration) について、各々の属する既約表現の記号を示せ。問 B と同様、シス体とトランス体に分けて示すこと。考え方の道筋も簡潔に述べよ。

$$\begin{array}{ll} \Psi_A : (\varphi_1)^2 (\varphi_2)^2 & \Psi_B : (\varphi_1)^2 (\varphi_2)^1 (\varphi_3)^1 \\ \Psi_C : (\varphi_1)^1 (\varphi_2)^2 (\varphi_3)^1 & \Psi_D : (\varphi_1)^2 (\varphi_2)^1 (\varphi_4)^1 \end{array}$$

問 D 図 2 の x, y, z 各軸に平行なベクトルは、どの既約表現に属するか、 C_{2h} と C_{2v} 各々の場合について示せ。

問 E 次の (ア) ~ (ウ) で示される 1 光子吸収による電子励起は許容(allowed)か禁制(forbidden)か、シス体とトランス体の各々の場合について理由と共に示せ。

$$(ア) \Psi_A \rightarrow \Psi_B \quad (イ) \Psi_A \rightarrow \Psi_C \quad (ウ) \Psi_A \rightarrow \Psi_D$$

問 F 電子スペクトルにおいては、以上で考察した電子的因子に加え、フランク-コンドン因子 (Franck-Condon factor) と呼ばれる量が強度を決定する。このことについて、「ボルン-オッペンハイマー近似 (Born-Oppenheimer approximation)」という語句を使い簡潔に説明せよ。必要ならば数式を用いてもよい。

[問題 2] 次の文章を読んで、以下の問 A~F に答えよ。ただし、 k_B はボルツマン定数(Boltzmann constant), T は温度(temperature)である。

図 1 は大気・燃焼化学で重要な反応 $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$ の速度定数 (rate constant) k を $1000/T$ に対して片対数プロット(semi-log plot) したものである。

この図は、①速度定数がアレニウス式(Arrhenius equation)に従わないことを示している。この結果から、反応は図 2 に示すように HOCO の高振動状態(highly vibrationally excited states) HOCO* を経て進行するものと推定された。実際、HOCO* から $\text{H} + \text{CO}_2$ への遷移状態(transition state)のエネルギーや構造を適切に仮定すると、図の非アレニウス挙動が説明できることがわかった。

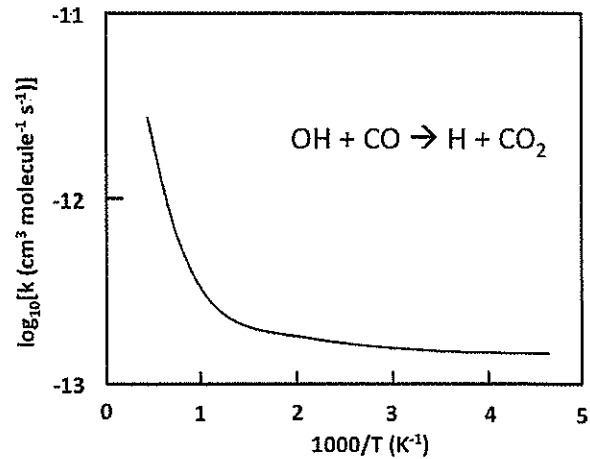


図 1 反応速度定数の温度変化

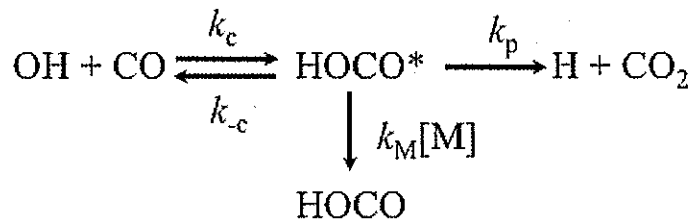


図 2 反応機構。ここで HOCO は内部エネルギーの低い安定分子、 $[\text{M}]$ は衝突相手の分子濃度を表す。HOCO* にはトランス(trans)体とシス(cis)体があるが、異性化障壁が低いため、区別しなくて良い。

問 A ①の下線部は、図1のどんな特徴から結論されるか、必要な数式と共に答えよ。

問 B 質量 m_1 , m_2 の2つの粒子の速度(velocity)が、温度 T におけるマックスウェル-ボルツマン分布(Maxwell-Boltzmann distribution)に従う時、2粒子間の相対速度分布もマックスウェル-ボルツマン分布になることを示せ。規格化因子も含めて解答すること。

問 C 問Bの結果をもとに、COとOHを直径(diameter) d_1 と d_2 , 質量 m_1 , m_2 の剛体球と見なし、衝突した分子対が全てHOCO*になると仮定して、 k_c を d_1 , d_2 , m_1 , m_2 , k_B と T を使って表せ。
必要に応じて次の公式を参考にせよ。(n は正の整数)

$$\int_0^{\infty} x^{2n} \exp(-ax^2) dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1} \exp(-ax^2) dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

$$\int_0^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \left(\frac{\pi}{4a}\right)^{1/2}$$

問 D 図2を参照し、OHとHOCO*の濃度([OH]と[HOCO*])の時間変化を表す反応速度式(rate equations)をそれぞれ示せ。そして[HOCO*]に定常状態近似(steady state approximation)を適用することによって、

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_q[\text{OH}][\text{CO}]$$

の k_q を k_c , k_{-c} , k_p , k_M と $[\text{M}]$ のみで表せ。

問 E 問 D の結果から, 低圧 (low pressure)での k_q には k_p/k_{-c} の比が重要であることが分かる. 各々の反応経路の遷移状態 TS_p および TS_c のゼロ点振動準位のエネルギー E_p と E_c , TS_p と TS_c における電子, 振動, 回転の分配関数 q_p^{elec} , q_p^{vib} , q_p^{rot} , q_c^{elec} , q_c^{vib} , q_c^{rot} および $k_B T$ のみで k_p/k_{-c} を表せ. ただし, q_p^{vib} と q_c^{vib} は反応座標方向以外の全ての分子振動を含む.

問 F 振動回転励起された CO_2 分子は電磁波の放出によって緩和するが, CO_2 の回転遷移や振動遷移の中には禁制なものがある. 純回転遷移と 3 つの基準振動モードの振動遷移について, 一光子遷移が許容か禁制か理由を付して答えよ.