［基礎科目（物理化学）］

［問題］ 以下の問 A 〜 D に答えよ．

問 A　以下の (a) および (b) に答えよ．ただし，熱力学的諸量を次の記号で表す．

内部エネルギー：U，エンタルピー：H，Helmholtz エネルギー：A，

Gibbs エネルギー：G，エントロピー：S，温度：T，圧力：P，体積：V

(a) 下記の関係式の空欄 $\boxed{\text{あ}}$ ～ $\boxed{\text{お}}$ に入る適切な記号（正負の符号を含む）を答えよ．

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \boxed{\text{あ}} \times \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = \boxed{\text{い}}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = \boxed{\text{う}}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_V = -S \times \left(\frac{\partial \boxed{\text{え}}}{\partial P}\right)_V + \boxed{\text{お}}$$

(b) 単原子理想気体を断熱膨張させる場合，$TV^{\gamma-1}$が保存されることを示せ．ただし，$\gamma = C_P/C_V$は定圧モル比熱（C_P）と定容モル比熱（C_V）の比である．

問 B　平面正三角形構造である $C_3H_3^+$ のπ電子軌道エネルギーを Hückel 法で求め，基底電子状態と第一励起電子状態のエネルギーをクーロン積分(α)と共鳴積分($\beta < 0$)で表せ．導出過程も示すこと．次の行列式の展開公式を用いて良い．

$$\begin{vmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{vmatrix} = aei + bfg + cdh - ceg - afh - bdi$$

問 C　$C_3H_3^+$が属する点群の指標表を下に示す．(a) ～ (d) の問いに答えよ．

	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	−1	1	1	−1		
E'	2	−1	0	2	−1	0	(x,y)	(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

(a)　この点群の名称を答えよ．

(b)　$2C_3$，σ_h，$3\sigma_v$の対称操作はどのようなものか．それぞれ簡潔に答えよ．

(c)　基底電子状態でπ電子が占有する軌道の対称性（既約表現）を答えよ．

(d)　$C_3H_3^+$の基底電子状態から 1 光子紫外吸収（電気双極子遷移）が許容となる励起電子状態の既約表現を全て答えよ．

問 D　次のようなポテンシャルに束縛された質量mの粒子を考える．

$$V(x)=\begin{cases}\infty & (x<0)\\ V_0x/a & (0\le x\le a)\\ \infty & (a<x)\end{cases}$$

$V_0=0$の時の基底状態の固有値と（規格化された）固有関数は,

$$E_1^{(0)}=\frac{h^2}{8ma},\qquad \psi_1^{(0)}(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi x}{a}$$

である．ただし，hは Planck 定数である．　V_0x/a が摂動とみなせる場合，一次摂動論によって基底状態のエネルギーを計算の過程を含めて答えよ．

必要であれば，次の式を用いて良い．

$$\int_0^a x\cos\frac{2\pi x}{a}dx=0$$