

問題 A

以下の問、A1 から A3 に答えよ。必要に応じて、別紙資料の数値・式を参照せよ。

- A1. ある Co(II) [二価コバルト] 錯体の磁化率の測定から磁気モーメントが $3.87 \mu_B$ であることが分かった (μ_B はボーア磁子)。磁気モーメントは主に電子スピンによるとして、Co の不対電子数を推定せよ。
- A2. 以下の (1)–(3) の遷移は (a)–(c) のどの波長領域に現れるか? 記号 (a)–(c) で答えよ。
 (1) CO 分子の純回転遷移
 (2) Na 原子の D 線 (3s 軌道電子が 3p 軌道に励起) 遷移
 (3) CO₂ 分子の変角振動遷移
 波長領域: (a) 400~800 nm, (b) 1~50 μm , (c) 200 μm ~100mm
- A3. ヨウ素分子 I₂ の振動の波数は 215 cm^{-1} である。温度 309 K の熱平衡状態において、振動量子数 $v=2$ の状態は振動基底状態 ($v=0$ の状態) に対して何%程度存在するか? ただし、309 K において $kT=215 \text{ cm}^{-1}$ (k はボルツマン定数) であり、回転定数は振動状態に依存しないとする。

問題 B

以下の 7 問 (B1~B7) から 3 問を選択して答えよ。必要に応じて別紙資料を参照せよ。選択した問題番号を明記すること。4 問以上解答した場合は得点の高いものから 3 問が採用される。

- B1. 剛体回転子近似のもとで H³⁵Cl 分子 (回転定数 10.4 cm^{-1}) の 299 K のボルツマン平衡における回転量子数 $J=4$ の状態の回転基底状態 ($J=0$) に対する存在比を求めよ。この温度において $kT=208 \text{ cm}^{-1}$ である (k はボルツマン定数)。
- B2. 以下の (1)–(4) の分子振動について赤外活性・ラマン活性を判別し、回答例のように活性を、不活性を × で答えよ。
 回答例 ... (0) 赤外、ラマン ×
 (1) O₃ (二等辺三角形) ν_3 (反対称伸縮)
 (2) F₂ 伸縮振動
 (3) NH₃ (アンモニア/ピラミッド型) ν_1 (全対称伸縮 = 3 つの N-H 結合が同時に伸縮)
 (4) HCCH (アセチレン/直線) ν_1 (対称伸縮 = 2 つの C-H 結合が同時に伸縮)
- B3. 金属原子 M の水素化物ラジカル MH の回転量子数 $J=1$ の状態から $J=2$ の状態への吸収が、波数 33.8 cm^{-1} に観測された。M-H 結合距離を単位 Å で求めよ ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)。M の質量は大きく、M-H の換算質量は 1.0 amu であるとせよ。また、 $\frac{\hbar}{4\pi c_0} = 16.9 \text{ amu Å}^2 \text{ cm}^{-1}$ を用いよ。
- B4. 調和振動子近似では、振動基底状態 (振動量子数 $v=0$ の状態) から $v=2$ の状態への赤外吸収は禁制である。このことを、二原子分子の振動を例にとり、振動座標 x ($x=r-r_e$, r : 核間距離, r_e : 平衡核間距離) に沿った双極子モーメントと振動波動関数の特徴を示した上で説明せよ。
- B5. F 原子には、基底状態 ($^2P_{3/2}$, 多重度 4) より 404 cm^{-1} エネルギーの高い励起状態 ($^2P_{1/2}$, 多重度 2) が存在する。以下の温度のボルツマン平衡における、励起状態の基底状態に対する存在比を求めよ (k はボルツマン定数)。
 (1) 291 K ($kT=202 \text{ cm}^{-1}$), (2) 581 K ($kT=404 \text{ cm}^{-1}$)
- B6. 濃度 50 mmol dm^{-3} に調整された、コバルト錯体水溶液の紫外吸収を測定した。光路長 1cm の吸収セルを用いた時の波長 300 nm における透過率は 10% であった。この波長におけるこの錯体のモル吸光係数 (底を 10 とする) を $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [= $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$] の単位で求めよ。
- B7. 古典近似では、二原子分子の純回転遷移の吸収・発光は分子回転周波数と一致する周波数に、二原子分子の回転ラマンシフトは分子回転周波数の 2 倍の周波数に現れる。この理由を、純回転遷移は双極子モーメント、回転ラマン散乱は分極率による遷移であることから説明せよ。

別紙資料

1. 対数・指数・平方根

x	0.1	0.2	0.5	0.7	1.5	2.0		
自然対数 $\ln(x)$	-2.30	-1.61	-0.69	-0.36	0.41	0.69		
x	-2.0	-1.5	-1.0	-0.5	0.5	1.0	1.5	2.0
指数関数 $\exp(x)$	0.135	0.223	0.368	0.607	1.65	2.72	4.48	7.39
x	0.1	0.5	1.5	2.0	3.0	5.0	15.0	
平方根 \sqrt{x}	0.316	0.707	1.225	1.414	1.732	2.236	3.873	

2. 重要な式

ランベルト-ベール則 (底 10) : $I = I_0 10^{-\varepsilon c l}$, (底 e) : $I = I_0 e^{-\sigma c l}$

2 粒子 (質量 m_1, m_2) の換算質量 : $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

調和振動子の振動数 : $\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k_f}{\mu} \right)^{1/2}$

調和振動子のエネルギー準位 : $G(\nu) = (\nu + \frac{1}{2}) h \nu$, $\nu = 0, 1, 2, \dots$

二原子分子の慣性モーメント : $I = \mu r^2$

二次元剛体回転子のエネルギー準位 : $F(J) = B J(J+1)$, $J = 0, 1, 2, \dots$

回転定数 (エネルギー単位) : $B = \frac{\hbar^2}{2I}$, (波数単位) : $B = \frac{\hbar}{4\pi c_0 I}$

二次元剛体回転子の量子数 J の準位の多重度 : $g_J = 2J + 1$

ボルツマン分布 : $n_i \propto g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)$

反応 $A \rightarrow B$ の平衡定数 : $K_c = \frac{Q_B}{Q_A} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$

電子状態(多重度 g_{elec}) の分配関数 : $Q_{elec} = g_{elec}$

調和振動子近似の振動分配関数 : $Q_{vib} = \frac{1}{1 - \exp(-h\nu/kT)}$

二次元剛体回転子の回転分配関数 : $Q_{rot}^{2D} = \frac{kT}{\sigma B}$

三次元並進分配関数 : $Q_{trans}^\circ = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2}$, (相対並進) : $Q_{trans}^\circ = \left(\frac{2\pi \mu k T}{h^2}\right)^{3/2}$

誘電率 (デバイの式) とモル分極 : $\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{\rho P_m}{M}$, $P_m = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$

磁気モーメントのスピンオンリー式 : $\mu = g_e [S(S+1)]^{1/2} \mu_B$, $g_e = 2.00$

合成スピン量子数 : $S = \left| \sum_i s_i \right| = \frac{1}{2} \times \text{不対電子数}$