

平成**年度・ナノ物質創製概説・中間試験問題

1. 真空中で孤立状態にある溶媒和クラスター負イオン、 $I_2(CO_2)_n^-$ 、 $I_2(OCS)_n^-$ に 720nm の光を照射して、クラスター中の I_2 を励起すると、I と I に解離する。しかしながら、図1に示すように溶媒である CO_2 や OCS の分子数の増大に伴って、I と I が再結合して I_2 に戻る割合が増える。図2に理論計算によって推定されたクラスターの構造を示す。I と I の再結合する割合とクラスターの構造との間に、どのような関係があるのか論じなさい。また、再結合に関して溶媒分子の果たす役割について説明しなさい。必要があれば、適宜図を用いてもよい。

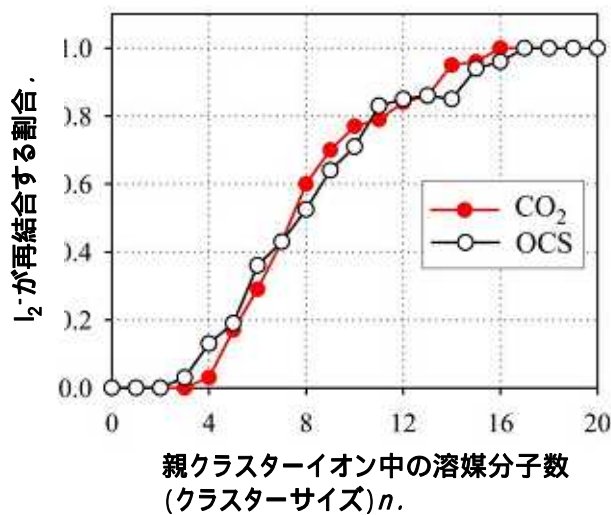


図1. $I_2(CO_2)_n^-$ 、 $I_2(OCS)_n^-$ の光誘起反応における I_2 の再結合の起こる割合。

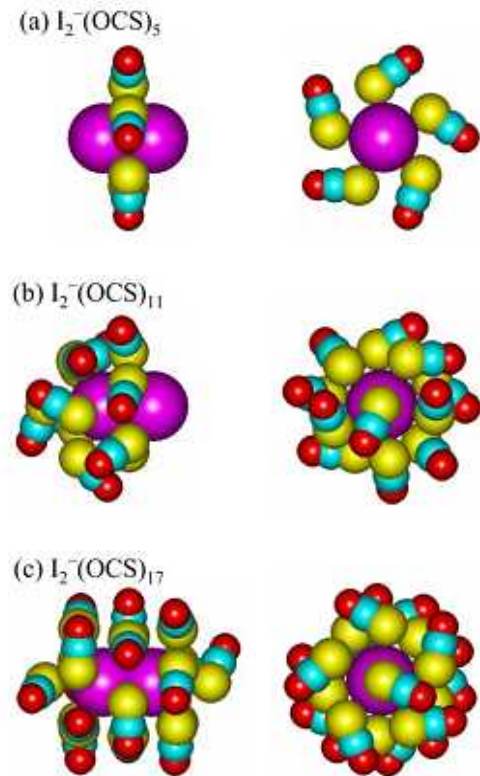


図2. 理論計算によって推定された $I_2(OCS)_n^-$ の構造。 $I_2(CO_2)_n^-$ も類似の構造を持っていると考えられる。

2. 断熱変化の仕事は次式で与えられる。

$$dW = -pdV = C_V dT \quad (1)$$

ここで、 W は仕事、 P は圧力、 V は体積、 C_V は定容熱容量、 T は温度である。

- 問1. 理想気体の状態方程式は、 $PV = nRT$ である。

これを用いて (1) 式から (2) 式を導きなさい。

$$C_V \frac{dT}{T} = -nR \frac{dV}{V} \quad (2)$$

問2. 体積が V_i から V_f と変化したときに温度が T_i から T_f と変化したとする。このとき、(2)式を用いて(3)式を示しなさい。

$$T_f = T_i \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{1/c}, \quad c = \frac{C_V}{nR} \quad (3)$$

問3. 金属クラスターの生成方法には、加熱蒸発法、レーザー蒸発法、高速イオンスパッタ法などがある。上式で、もしも $V_f \rightarrow 0$ ならば $T_f \rightarrow 0$ となるはずである。このことを考慮して、真空中に金属クラスターを生成する方法のひとつを選んで、簡単に説明しなさい。適宜図を用いてもよい。

3. 水素原子のシュレーディンガー方程式は以下のように与えられる。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{Ze^2}{r} \right] \psi = E \psi$$

これをしばらく変形すると、同径方向に関して、以下のようなラゲールの陪多項式が得られる。

$$\rho \frac{d^2 u}{d\rho^2} + (2l + 2 - \rho) \frac{du}{d\rho} + (n - l - 1)u = 0$$

上式は、 $n - l - 1 = 0, 1, 2, \dots$ のときに解を持つ。 n を主量子数、 l を方位量子数、 m を磁気量子数という。また、 $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ に対して、 s, p, d, f, g, \dots という記号を用いる。さらに、 $m = -l, -l + 1, \dots, l$ である。以上のことに基づいて、下の水素原子の量子数とエネルギーに関する表を、解答用紙に完成させて記述しなさい。

表 1. 水素原子の量子数とエネルギー

n	l	m	E
1	s	0	E_1
2	s	0	E_2
2	p	-1, 0, 1	
3			E_3
3			
3			
4			E_4
4			
4			
4			

4. アルカリ金属であるナトリウムクラスター Na_n の質量スペクトルを図1に示す。この図の横軸はクラスターを構成する原子数、縦軸はクラスターのシグナル強度をそれぞれ表す。下記の問いに答えなさい。

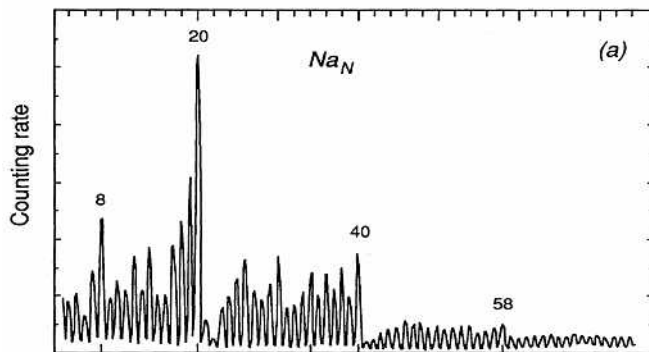


図1. ナトリウムクラスター、 Na_n の質量スペクトル

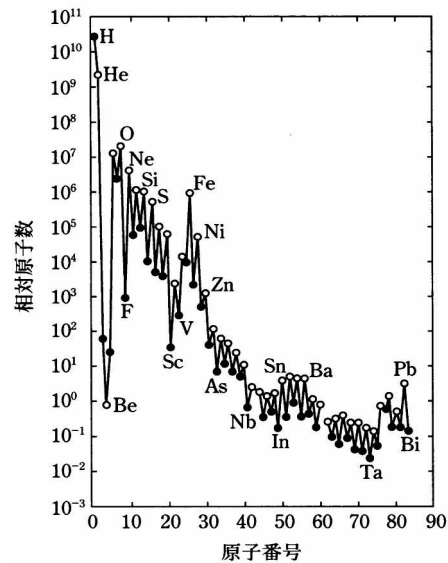


図2. 元素の太陽系存在度

- 問1. アルカリ金属クラスター中の価電子はジェリウムモデルに基づくクーロンポテンシャル内に分布していると考えられる。では、ジェリウムモデルとはどのようなものか。簡単に説明しなさい。
- 問2. ジェリウムポテンシャル中の量子準位はエネルギーの低い順から $1s, 1p, 1d, 2s, 1f, 2p, 1g, \dots$ となる。これは原子軌道の準位に類似しているが、方位量子数の制限がない。その理由について簡単に説明しなさい。適宜数式をも用いること。
- 問3. 価電子はエネルギーの低い準位から順番に充填する。全電子数が何個の場合に電子構造が閉殻となるか。
- 問4. 図1の質量スペクトルでは、クラスターを構成する原子数 n が $8, 20, 40, 58$ の場合に強度が大きい。このことから、 n が $8, 20, 40, 58$ のクラスターでは結合エネルギーが大きく、安定であると考えられる。その理由について説明しなさい。適宜図を用いてもよい。
- 問5. 元素の太陽系存在度を図2に示す。この図から原子番号が $2, 8, 28, 82$ である He, O, Ni, Pb のときにその近傍の元素よりも存在度が大きいことが分かる。これはなぜか。その理由について説明しなさい。適宜図を用いてもよい。
- 問6. 図1と図2とを比較して、アルカリ金属クラスターと原子核の質量スペクトルの分布に関する類似点と相違点とを論じなさい。

5. 水銀クラスター負イオンの光電子スペクトルを図3に示す。この図の横軸は電子の束縛エネルギー、図中のnはクラスターサイズ(構成粒子数)を表す。このスペクトルについて、以下の問に答えなさい。

問1. 光電子分光法の原理について、図を用いて説明しなさい。

問2. 固体の金属と絶縁体の違いは何か。「エネルギーバンド」、「価電子帯」、「伝導帯」、「バンドギャップ」等の語句を用いて、簡単に説明しなさい。

水銀原子の最外殻軌道 $(6s)^2(6p)^0$ であり、準閉殻構造を成している。一方、水銀の液体・固体では、価電子帯(s帯)と伝導帯(p帯)とは完全に混成している。

問3. 図の光電子スペクトルには低エネルギー領域に小さなバンドと、高エネルギー領域に大きなバンドが観測されている。これらのバンドはそれぞれどのような状態にある電子によるものか。簡単に答えなさい。

問4. 図の光電子スペクトルの測定によって、水銀クラスターの電子構造に関して結局どのようなことが分かったのか。簡単に説明しなさい。

6. タンパク質の階層構造には、1次構造、2次構造、3次構造、4次構造がある。それらについて、それぞれ50字程度で説明しなさい。必要があれば、適宜図を用いてもよい。

- (1) 1次構造とは・・・
- (2) 2次構造とは・・・
- (3) 3次構造とは・・・
- (4) 4次構造とは・・・

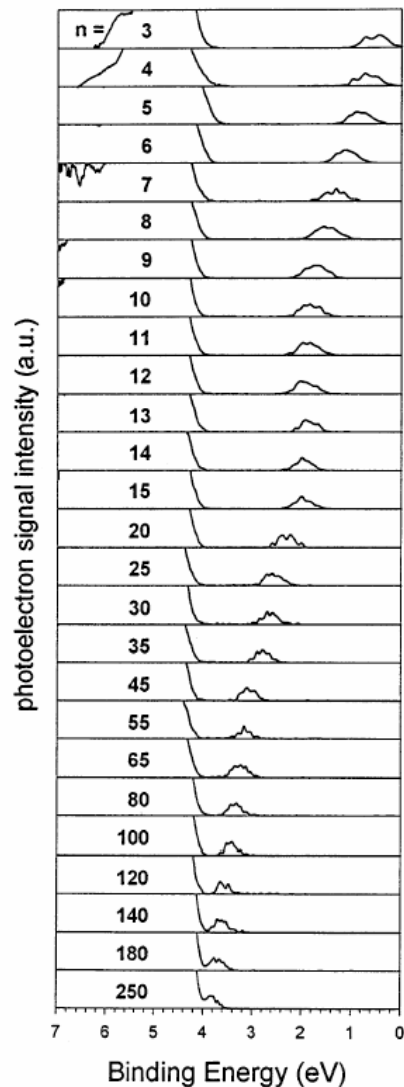


図3.水銀クラスター負イオンの光電子スペクトル