II　次の問題１～３のうち２問を選択して答えよ．解答はそれぞれ所定の用紙に書け．

問題１　異核二原子分子の分子軌道について以下の問に答えよ．

問１　C_A と C_B をパラメーターとする試行関数

$$\Psi = C_A\phi_A + C_B\phi_B$$

を用い，変分法によって分子軌道を求めたとき，それに対応する分子軌道エネルギーは，

$$E_\pm = \frac{\alpha_A + \alpha_B - 2\beta S \pm \sqrt{(\alpha_A + \alpha_B - 2\beta S)^2 - 4(1-S^2)(\alpha_A\alpha_B - \beta^2)}}{2(1-S^2)}$$

となることを示せ．ただし，ϕ_A と ϕ_B は異核二原子分子の各々の原子の原子軌道（実関数）とし，

$$\alpha_A = \int \phi_A \hat{h} \phi_A d\tau \qquad \alpha_B = \int \phi_B \hat{h} \phi_B d\tau$$

$$\beta = \int \phi_A \hat{h} \phi_B d\tau = \int \phi_B \hat{h} \phi_A d\tau \qquad S = \int \phi_A \phi_B d\tau = \int \phi_B \phi_A d\tau$$

$$\int \phi_A \phi_A d\tau = \int \phi_B \phi_B d\tau = 1$$

である．また，$\hat{h}$ は分子軌道 Ψ を占めている電子に対する１電子実効ハミルトニアンである．

問２　問１で求めた分子軌道エネルギーは，S を無視し，$\alpha_A > \alpha_B$ ，$\beta^2 << (\alpha_A - \alpha_B)^2$ を仮定することにより，

$$E_+ = \alpha_A + \frac{\beta^2}{\alpha_A - \alpha_B} \quad , \qquad E_- = \alpha_B - \frac{\beta^2}{\alpha_A - \alpha_B}$$

と近似できることを示せ．また，このことより，安定な分子軌道の形成にはどのような因子が重要と言えるかを考察せよ．

問題２　反応（2A → B）に関する次の問１～７に答えよ．

問１　右の表の標準モル生成エンタルピー($\Delta\overline{H}_{\mathrm{f}}^{\circ}$)と標準モルエントロピー($\overline{S}^{\circ}$)のデータを用いて，300 K におけるこの反応の標準エンタルピー変化と標準エントロピー変化を求めよ．

	$\Delta\overline{H}_{\mathrm{f}}^{\circ}$ / kJ mol^{-1} at 300 K	$\overline{S}^{\circ}$ / J K^{-1} mol^{-1} at 300 K
A	− 50	130
B	− 150	220

問２　300 K におけるこの反応の標準 Gibbs 自由エネルギー変化を求めよ．

問３　この反応は A に関して２次反応であり，300 K では完全に進行する（逆反応は無視できる）とする．A の減少の速度式（微分式）を書け．ただし，速度定数を $2k$ とせよ．

問４　問３の速度式を積分して，次式を導け．

$$\frac{1}{[\mathrm{A}]}-\frac{1}{[\mathrm{A}]_0}=2kt$$

ただし，$[\mathrm{A}]_0$ は A の初濃度である．

問５　A の濃度が初濃度の半分になるまでの時間（$t_{1/2}$）を表す式を求めよ．

問６　A の初濃度が 1.0×10^{-3} mol dm^{-3} であるとき，$t_{1/2}$ = 50 s であった．速度定数 $2k$ を求めよ．

問７　A の初濃度が 2.0×10^{-3} mol dm^{-3} であるとき，反応開始から 50 秒および 150 秒後の A と B の濃度比（[B]/[A]）を求めよ．ただし，$t = 0$ のとき $[\mathrm{B}]_0 = 0$ であるとする．

問題 3　（　　　）の中に人名，用語，数，式等を記入し以下の文章を完成させよ．なお，人名，用語ともに日本語もしくは原語表記のどちらでもよい．

1924～25 年にフランスの（　　ア　　）が発表した論文において，Einstein によって提唱された光の二重性が，粒子に対しても成立するとの考えが提唱された．この考えでは，粒子の運動量の大きさ p と，その粒子の波の波長 λ との間に（　　イ　　）の関係が成立するものとされた．このような粒子の波は（　　ウ　　）とよばれることになる．V ボルトの電圧で加速された陰極線では，電子（質量 m，電荷 $-e$）の得るエネルギーは eV であり，そのとき電子の運動エネルギー ε は $\varepsilon = \dfrac{p^2}{2m}$ で与えられるので，λ は m, e, V, h などを使って（　　エ　　）のように与えられる．

1926 年の‘奇跡の 6 ヶ月’と呼ばれる 6 ヶ月間で，量子論の基本方程式が（　　ア　　）のアイデアに基づいて提案された．この方程式は，以下のように，古典的な波の方程式から導くことが可能である．速度 v で伝わる波の方程式は，$\nabla^2\psi - \dfrac{1}{\mathrm{v}^2}\dfrac{\partial^2}{\partial t^2}\psi = 0$ で与えられるので，位置 $\boldsymbol{r}$，時刻 t における振動数 ν の波の波動関数を $\psi(\boldsymbol{r},t) = \phi(\boldsymbol{r})\exp(-2i\pi\nu t)$ とおくと，$\phi(\boldsymbol{r})$ に対する方程式として，（　　オ　　）を得ることができる．これに，$\mathrm{v} = \nu\lambda$ と（　　イ　　）の関係を使って，$\phi(\boldsymbol{r})$ の満たす方程式を導くことができる．さらに，$\varepsilon = \dfrac{\boldsymbol{p}^2}{2\boldsymbol{m}} + \boldsymbol{V}(\boldsymbol{r})$ であるから，$\phi(\boldsymbol{r})$ の満たす方程式は m，∇^2, $\hbar$, $V(\boldsymbol{r})$, ε などを使って（　　カ　　）の形に整理することができる．ここで $V(\boldsymbol{r})$ は位置エネルギーである．この方程式には，時間が含まれていないので時間に依存しない（　　キ　　）方程式と呼ばれる．この方程式を基礎とする量子論は，同じ時期に Heisenberg によって生みだされた行列力学と同一であることが証明された．Heisenberg は，粒子の運動量の不確定さ Δp と位置の不確定さ Δx の間に（　　ク　　）の関係があるとする不確定性原理の提唱者としても有名である．波動関数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ の解釈として現在受け入れられているのは，ドイツ人物理学者 Max Born によって示された（　　ケ　　）が，($\boldsymbol{r}$, t) における粒子の存在確率を与えるというものである．粒子が 0 から a の一次元空間内に閉じ込められているとき，その粒子の波動関数は $\varphi(x) = A\sin\dfrac{n\pi x}{a}$ の形で与えられる（$0 \le x \le a$，$n = 1, 2, 3, \ldots$）．上記の解釈に基づくと，0 から a の範囲に粒子が存在する確率を 1 とするためには，A を（　　コ　　）にする必要がある．この操作を規格化といい，A を規格化定数という．