

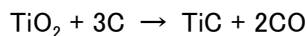
問題11：炭化チタン - ハイテク固体材料

TiC のような遷移金属の炭化物は，非常に硬く耐食性に優れ融点が高いという性質をもつことから，切削用機械に広く使われている。このような性質以外に，炭化チタンは温度にほとんど依存しない高い電気伝導度をもつことから，電子工業において重要な材料である。

11.1 結合半径を， $r(\text{Ti}^{4+}) = 74.5 \text{ pm}$ ， $r(\text{C}^{4-}) = 141.5 \text{ pm}$ としたとき，TiCはどのような構造をとると見込まれるか？

TiC は，工業的には TiO_2 を炭素によって還元することによって得られる。この反応のエンタルピー変化を直接測定することは難しいが，各単体と TiC の燃焼熱は測定できる。ある反応のエンタルピー変化はその反応経路によらない(これは熱力学第 1 法則の特殊な応用例でヘスの法則と呼ばれる)ということとエネルギー保存則を合わせて考えると，求めたい熱力学データを計算することが出来る。

11.2 TiCの工業的製法の反応エンタルピーを計算せよ：



$$\Delta H(\text{TiO}_2) = -944.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

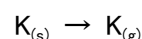
$$\Delta H(\text{CO}) = -110.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H(\text{TiC} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{CO}) = -870.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

1919 年，ボルンとハーバーは，固体をその単体から生成する反応に対して熱力学第 1 法則を適用し，はじめて固体の格子エネルギーを正確に求めることに成功した。塩化カリウムは TiC と同形で，NaCl 型の結晶構造をとる。

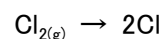
11.3 下で与えられたデータを用いて塩化カリウムをその単体から生成するときのボルン - ハーバーサイクルを構築せよ。また，塩化カリウムの格子エネルギーを計算せよ。

カリウムの昇華熱



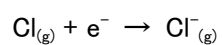
$$\Delta_{\text{sub}} H = 89 \text{ kJ mol}^{-1}$$

塩素の解離エネルギー



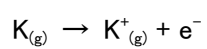
$$\Delta_{\text{diss}} H = 244 \text{ kJ mol}^{-1}$$

塩素の電子親和力



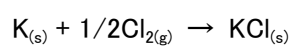
$$\Delta_{\text{EA}}H = -355 \text{ kJ mol}^{-1}$$

カリウムのイオン化エネルギー



$$\Delta_{\text{IE}}H = 425 \text{ kJ mol}^{-1}$$

KCl の生成エンタルピー



$$\Delta H = -438 \text{ kJ mol}^{-1}$$

問題12：金属ナノクラスター

ナノメートルサイズの金属クラスター(訳者注:数個から数十個の金属原子の集合体)は,金属の固まりとは異なった性質を持っている。銀ナノクラスターの電気化学的な振る舞いを調べるため,以下の様な電池を考える。

(右側の半電池(電極)が高い還元電位を示す)

- (1) $\text{Ag(s)}/\text{AgCl 飽和溶液} // 0.01 \text{ mol/l の } \text{Ag}^+ \text{水溶液}/\text{Ag(s)}$ $U_1=0.170 \text{ V}$
(2) $\text{Pt(s)}/\text{Ag(ナノクラスター)}, 0.01\text{mol/l の } \text{Ag}^+ \text{水溶液} // \text{AgCl 飽和溶液}/\text{Ag(s)}$
a) Ag_{10} クラスターするとき, $U_2 = 0.430 \text{ V}$
b) Ag_5 クラスターするとき, $U_3 = 1.030 \text{ V}$

12.1 AgCl の溶解度積を求めよ。

Ag_5 , Ag_{10} ナノクラスターは金属である銀の原子から構成されている。しかし塊状の金属とは異なる標準電極電位を持っている。

12.2 Ag_5 と Ag_{10} ナノクラスターの標準電極電位を求めなさい。

12.3 極めて小さいクラスターから塊状の銀へと粒子のサイズを変えていくことで標準電極電位が変化する理由を説明しなさい。

12.4 以下のような操作をすると,どのようなことが起こると考えられるか。

- a) Ag_{10} , Ag_5 クラスターをそれぞれ $\text{pH} = 13$ の溶液に入れた場合
b) Ag_{10} , Ag_5 クラスターをそれぞれ $\text{pH} = 5$ の溶液に入れた場合
c) 両方のクラスターと一緒に $\text{pH} = 7$ の Cu^{2+} 水溶液(0.001 mol/l)と Ag^+ 水溶液($1 \times 10^{-10} \text{ mol/l}$)のそれぞれに溶かした場合

もし反応が進行したとすると,どのようなことが起こるか(定性的に答えよ)。

$$E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0.800 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0.345 \text{ V}$$

$$T = 298.15 \text{ K}$$

問題13:分子による光の吸収

分子による光の吸収は全ての光化学反応の最初の段階である。ランバート・ベールの法則の関係式より求められるモル吸光度 A は溶液中の溶質のモル濃度 c と光路長 d から求められる。

$$A = \log(P_0/P) = \epsilon cd \quad \epsilon: \text{モル吸光係数 (または消光係数)}$$

光は光子の流れとして考えることができる。それぞれの光子がもつエネルギーは次の式で与えられる。

$$E = hc/\lambda \quad h: \text{プランク定数} \quad \lambda: \text{波長} \quad c: \text{光速}$$

濃度 $c = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, モル吸光係数が $\epsilon = 1.5 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ の色素の溶液がある。その溶液に波長 514.5 nm , パワー $P_0 = 10 \text{ nW}$ の緑色レーザー光を照射する。

13.1 光路長が $1 \mu\text{m}$ である溶液にレーザーを照射した場合, 何%の光が吸収されるか。

13.2 この溶液において光子が毎秒何個吸収されるか計算せよ。

分子の吸収断面積とは, 弱い光を照射したとき, (表面にあたった全ての光子を捉えることができる理想的な太陽電池のように) 全ての入射光子を捕捉できる実効面積のことである。室温において, その分子の吸収断面積は光線にさらされている分子の表面積とほぼ一致する。モル吸光係数から分子の吸収断面積を計算するために, 光があたっている全ての分子が入射光線にたいして垂直な平面に規則的に配置されていると想定せよ。

13.3 それぞれの分子が占める面積はいくらか?

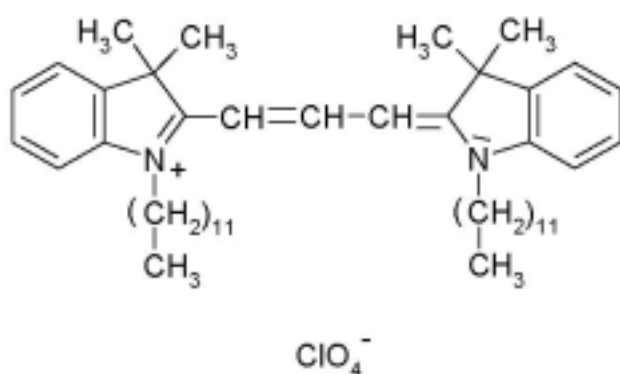
13.4 分子吸収断面積を単位 m^2 で計算せよ。

地球上の生命体にとって重要な光化学反応は光合成であり, それは吸収した光のエネルギーを化学エネルギーに変換するものである。1分子のATPを産生するには 680 nm の光子が1個必要である。自然の状況下においては, この反応には1分子のATPに対して 59 kJ のエネルギーが必要である。

13.5 光合成のエネルギー効率（光子のエネルギーの有効利用率）はいくらか？

問題14: 単分子観測

1990年代初頭の先進的研究以来,単分子検出および微量分析の分野は化学・物理から生命科学の方面へと爆発的に拡大した。非常に大きな進歩は,カルボシアニン色素,過塩素酸 1,1'-ジドデシル-3,3,3',3'-テトラメチルインド-カルボシアニン ($diIC_{12}$)の(近接場走査型光学顕微鏡による)室温下での可視化の成功によってもたらされた。この実験では,色素分子は試料の表面に塗り広げられ,蛍光シグナルによってその位置を特定された。 $diIC_{12}$ の構造が下にしめされている。



14.1 $diIC_{12}$ 分子のどの部分が蛍光を発するのか,次の中から選べ。

- 1 ベンゼン環
- 2 ドデシル側鎖
- 3 五員環についた4つのメチル基
- 4 二つのベンゼン環をつなぐC-N鎖
- 5 過塩素酸イオン

分子一つ一つによる蛍光のスポットを顕微鏡下で別々に観測するためには,分子の表面密度は十分に低くなければならない。試料表面 $1\mu m^2$ につき,10個以下が適当である。 $diIC_{12}$ のメタノール溶液 $10\mu L$ を,きわめて清浄なガラスのカバーライドにおく。この滴は直径4mmの円形の面積を占める。

14.2 $1\mu m^2$ あたり10分子にするためには,溶液の濃度は何Mにすれば良いか。(試料表面にたらしめた色素分子の溶液の滴から溶媒が蒸発することで色素分子は試料表面に移る。色素分子は溶液の滴が覆っていた全領域に均等に存在するとする。)

試料に波長543.5nmの緑色のHe-Neレーザーを照射する。

励起強度は，照射部(直径100nm)に毎秒 3×10^{10} 個の光子が当たるように調節する。

14.3 この時の励起強度を求めよ。

単一分子からの蛍光シグナルを計算によって予測するには，吸収断面積が重要なパラメータとなる。このパラメータは，入射した全ての光子を捕捉する，実効的な分子の面積とみなせる。室温下では，この値はおよそ色素分子のサイズに相当する。

14.4 上記のような条件で光を照射された $diIC_{12}$ 分子は毎秒 2.3×10^6 個の光子を吸収する。 $diIC_{12}$ 分子の吸収断面積を μm^2 単位で計算せよ。(直径100nmの領域に光が一様に照射されているとする。)

蛍光量子効率，すなわち，吸収された光子に対する，放出される蛍光光子の平均数は $diIC_{12}$ の場合0.7である。(光子10個が吸収されるとき，蛍光として放出される光子は7個である。)実験装置(残存する励起光をさえぎるフィルターを含む)による，蛍光光子の捕集効率は20%であり，高感度光検出器による光子の検出効率は分子の発する蛍光波長の領域にわたって55%である。

14.5 1個の $diIC_{12}$ 分子が照射領域に存在したとして，10ミリ秒間あたり，平均何個の蛍光光子が実際に光検出器によって検出されるか。

蛍光画像は，試料表面上の照射領域をラスタ走査することによって構成される。

14.6 単一の色素分子に対応する蛍光スポットの直径はどのくらいであると予想されるか。正しいものをマークせよ。

1. 1ピクセル
2. 543.5nm
3. 100nm
4. 200nm
5. 約 $1 \mu m$

問題15: 四面体型分子の赤外分光

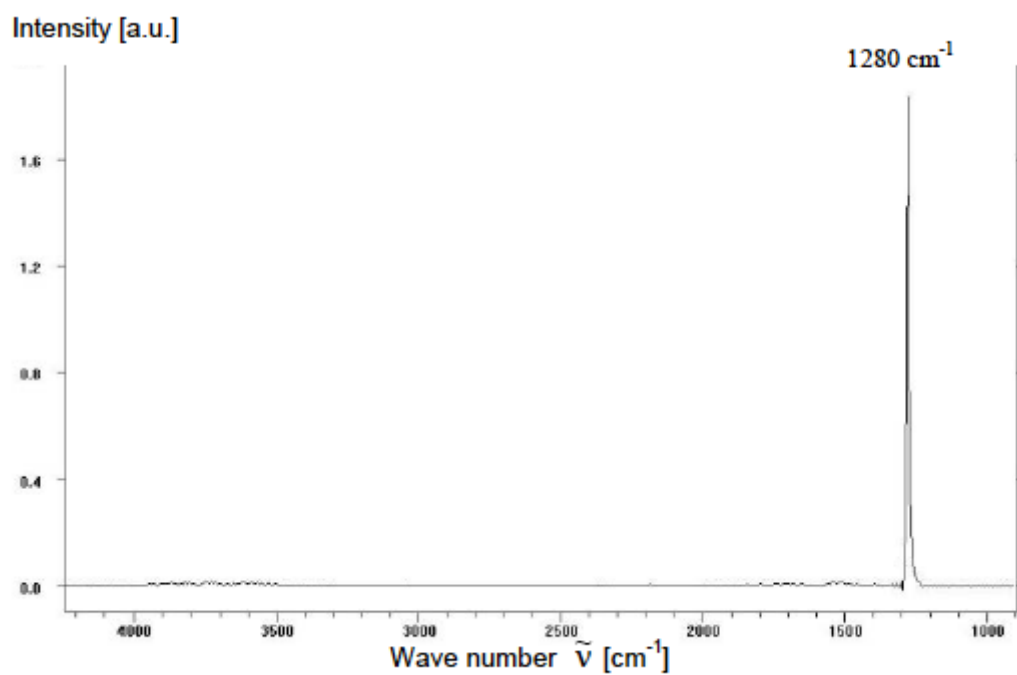


図1 CF₄の赤外スペクトル 縦軸は強度、横軸は波数

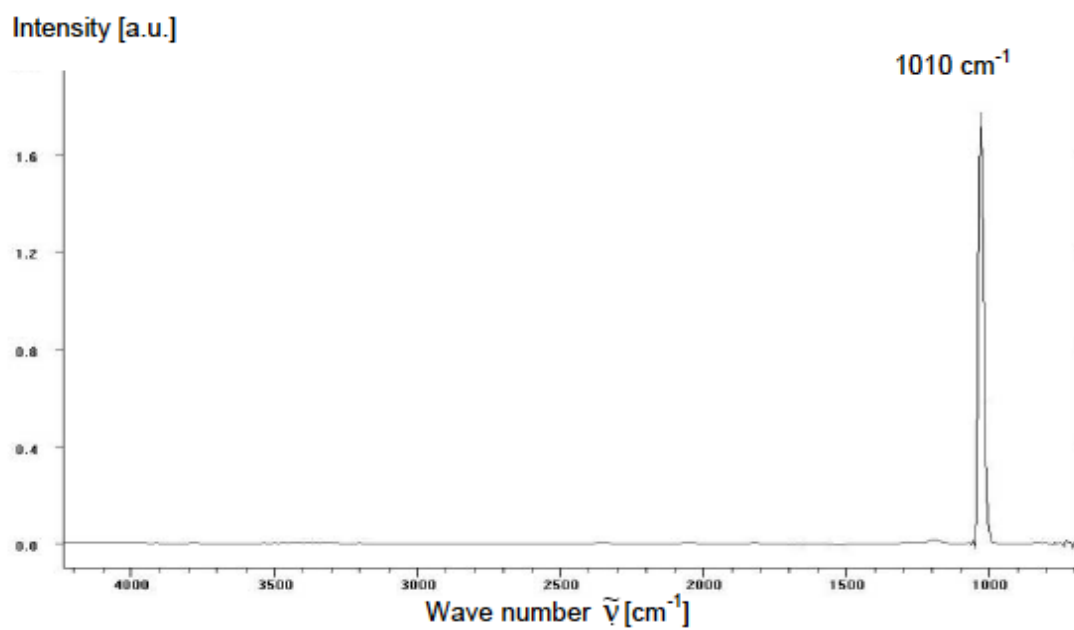


図2 SiF₄の赤外スペクトル 縦軸は強度、横軸は波数

赤外スペクトルは、分子が振動していることを示唆するものである。そしてその振動数は、原子どうしをつなぎとめて
いる結合の力の定数 k と、換算質量 μ に依存している。

XY_4 型の分子振動の中で、最も高い振動数をもつ振動の換算質量は

$$\mu = \frac{3m_X m_Y}{3m_X + 4m_Y} \text{ で与えられる。またこのとき振動数は } 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ で与えられる。}$$

15.1 CF_4 と SiF_4 の力の定数を求め、互いの大きさの違いを比較せよ。

CF_4 と SiF_4 の生成熱はそれぞれ 1222kJ/mol と -1615kJ/mol である。

15.2 生成熱と、問題15.1で求めた力の定数とはどのような関係があるか。

炭素とケイ素の蒸発エンタルピーはそれぞれ 717kJ/mol と 439kJ/mol である。

15.3 これらの値を考慮に入れた上で、再度、生成熱と振動数との関係について述べよ。