［物理化学II（専門）］（全2題）

［問題 1］

気相中で孤立した水分子の基準振動モードについて考える．振動の励起には比較的低い量子数のみが関係し，調和振動子近似が有効であると仮定する．以下の問 A~E に答えよ．

問 A　水分子の基準振動モードには ν_1，ν_2，ν_3（通常の帰属によれば，振動数の大小関係は $\nu_3 > \nu_1 > \nu_2$）の3種類がある．それぞれのモードについて，振動形の概略を原子の運動方向に矢印（→）をつけて図示せよ．また，振動の名称と対称性も併記せよ．

問 B　ν_1 モードについて軽水と重水の振動数の比を求めるための式を示し，その値を有効数字2桁まで求めよ．

問 C　振動数が ν の調和振動子のエネルギー固有値 ε_n は次式で与えられる．

$$\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\,h\nu \qquad (n = 0,1,2,\ldots\ ;\ h\ \text{はプランク定数})$$

よって，ゼロ点振動エネルギーを除いたときのカノニカル分配関数 q は次式で与えられる．

$$q = e^{\beta h\nu/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_n}$$

$$(\beta = 1/k_{\mathrm{B}}T\ ;\ k_{\mathrm{B}}\ \text{はボルツマン定数，}T\ \text{は絶対温度})$$

気相中の水分子の ν_1 モードの波数は $3660\ \mathrm{cm^{-1}}$ であるが，このモードの分配関数 q_1 の 300 K における値を有効数字3桁まで求めよ．なお，この温度では，c を光速度として，$k_{\mathrm{B}}T/hc = 209\ \mathrm{cm^{-1}}$ である．

問 D　ゼロ点振動エネルギーを除いたν_1振動エネルギーのアンサンブル平均値 $\langle\varepsilon_1\rangle$ は次の式から求められる．

$$\langle\varepsilon_1\rangle = -\frac{1}{q_1}\left(\frac{\partial q_1}{\partial\beta}\right)_V \qquad (V\ \text{は容器の体積})$$

この公式から次の式が得られることを示せ．

$$\langle\varepsilon_1\rangle = \frac{h\nu_1}{e^{\beta h\nu_1}-1}$$

さらに，この式を使って，振動のエネルギーに比較して十分高い温度では，振動に関するエネルギー等分配則，すなわち「振動モードに依らず１自由度当たりのエネルギーは k_BT である」が，近似的に成り立つことを示せ．

問 E　問Ｃのカノニカル分配関数 q の式の中で，n に関する和を積分で置き換えることが近似的に許されるとする．そして，２原子分子の２体問題を１体問題に帰着させると，質量 m と力の定数 κ により特徴づけられる１次元の古典的調和振動子に対する古典的分配関数 $q_{\mathrm{vib}}{}^{\mathrm{classical}}$ を導くことができる．
古典力学では，H をハミルトニアン（＝ 運動量 p に関する部分と位置 r でのポテンシャルエネルギーの和）として，分配関数の計算を位相空間における $e^{-\beta H}$ の積分，

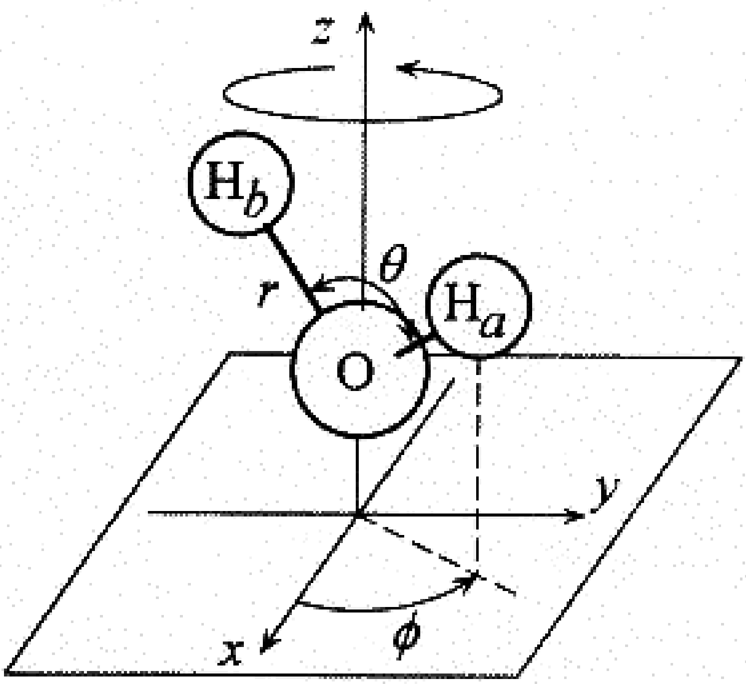
$$q_{\mathrm{vib}}{}^{\mathrm{classical}} = \int_{(\text{運動量空間})}\int_{(\text{座標空間})} e^{-\beta H}\,\mathrm{d}p\ \mathrm{d}r$$

で置き換えてから，量子論の結果と一致するように補正因子を導入する．
①上の調和振動子に対する古典的分配関数 $q_{\mathrm{vib}}{}^{\mathrm{classical}}$ を，振動数 ν と温度 T の関数として導け．なお，ガウス積分 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ap^2}dp = \sqrt{\dfrac{\pi}{a}}$, $(a>0)$ を使ってよい．
②また，量子論的分配関数q_{vib} と古典的分配関数 $q_{\mathrm{vib}}{}^{\mathrm{classical}}$ の比が高温近似の下では，ある普遍定数となることを証明せよ．
③このような方法で得られた比（補正因子）の意味を簡潔に説明せよ．

［問題２］

図のように，平坦な表面に吸着した水分子の回転運動を考えよう．水分子の２回対称軸（ z ）は表面に垂直であり，分子はこの z 軸周りに回転するとする．回転の角度は ϕ で表わす．また，水分子中の２つの水素を a，b と呼び，O-H 結合間距離を r，$\angle(H_aOH_b)$を θ，水素原子の質量を m とする．

以下の問Ａ～Ｅに答えよ．計算の過程などについても簡潔に説明を加えること．



問 A 水分子が自由に回転する場合の古典力学的ハミルトニアンは，

$$H = \frac{p_z^2}{2I} \tag{1}$$

と表わされる．ここで，p_z は水分子の z 軸周りの回転角運動量，I は水の z 軸周りの慣性モーメントである．p_z を量子力学的演算子として表現すると，

$$p_z = -i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\phi} \tag{2}$$

となる．このことより，(1)に対応する量子力学的ハミルトニアンは，

$$\hat{H} = -B\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\phi^2} \tag{3}$$

である．ϕ に依らない定数 B を，r と θ を含む式で表わせ．

また，実際の水分子の構造 ($m = 1.67 \times 10^{-27}$ kg, $r = 0.0957$ nm, $\theta = 104°$) から，B をエネルギー単位(J)および波数単位(cm^{-1})で示せ．ただし $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J s, $c = 3.00 \times 10^{10}$ cm/s である．

問 B 波動関数は ϕ を 360°回転しても不変であることに留意し，問Ａで得たハミルトニアンの固有値と波動関数を求めよ．また，エネルギー準位を図示せよ．

問 C 式(3)のハミルトニアンは、以下の変換に対して不変である.

①回転の方向の逆転（$\phi \to -\phi$）.

②等価な水素 a, b の交換. この変換は, 水分子を z 軸周りに 180°回転すること（$\phi \to \phi + \pi$）に対応する.

③上記２つを続けて行うもの. つまり, （$\phi \to \pi - \phi$）.

以上より, 水分子の回転運動は, C_{2v} 点群と同様の指標表（下記）で表わされる対称性をもつ. 基底状態から第２励起状態までの対称種を示せ.

水分子の回転に対する指標表

	ϕ	$-\phi$	$\phi+\pi$	$\pi-\phi$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	−1	−1
B_1	1	−1	1	−1
B_2	1	−1	−1	1

問 D 平面が平坦でなく水分子が自由に回転できない場合を考える. このとき, 以下のようなポテンシャルが式(3)のハミルトニアンに加わるとする.

$$V(\phi) = V_0 \cos 2\phi = \frac{V_0}{2}\left(e^{2i\phi} + e^{-2i\phi}\right) \tag{4}$$

ポテンシャルの係数 V_0 (>0) が小さいとしてエネルギー変化量を１次の摂動論を用いて見積もり, 問Ｂのエネルギー準位図がどのように変化するかを示せ.

問 E この問題で考えたような水分子の回転運動が実際に起こっているかどうか調べるには, どのような測定をしたらよいか. アイデアを５０字程度にまとめてみよ. 現在の測定技術で可能かどうかは考慮しなくてよい.