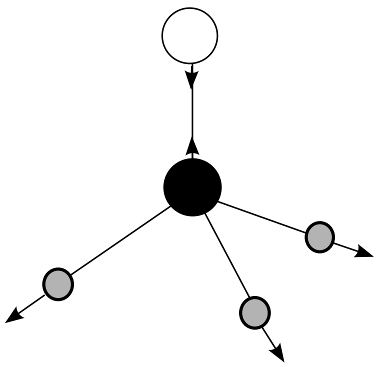
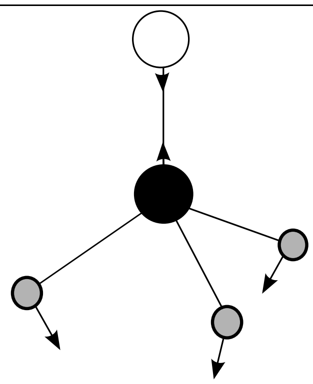
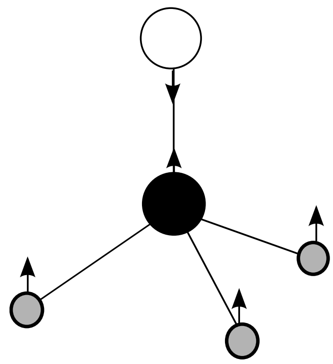
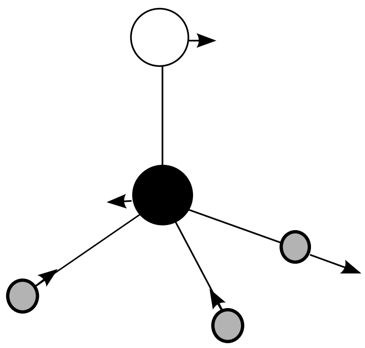
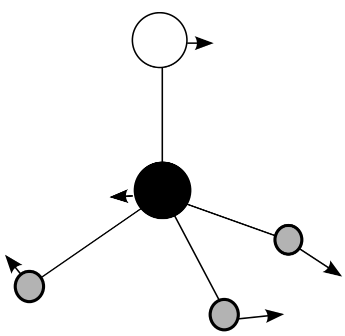
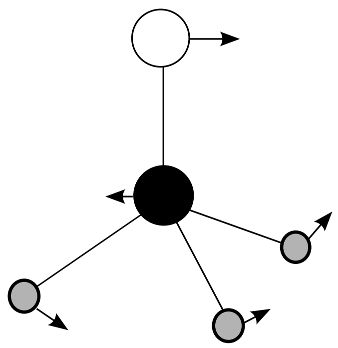
［物理化学 II（専門）］（全２題）

［問題 1］　CH_3Cl は基底状態において C_{3v} の対称性を持つ構造を有している．表 1 にはこの分子の基準振動モードに関する情報がまとめられている．以下の問 A～D に答えよ．それぞれの原子の質量数は H = 1，D = 2，C = 12，Cl = 35 とする．

表 1　CH_3Cl の基準振動モード

 ν_1 （　**ア**　） 2968 cm^{-1}	 ν_2 （　**イ**　） 1355 cm^{-1}	 ν_3 （　**ウ**　） 733 cm^{-1}
 ν_4 （　**エ**　） 3044 cm^{-1}	 ν_5 （　**オ**　） 1488 cm^{-1}	 ν_6 （　**カ**　） 1018 cm^{-1}

ここで○は塩素原子，●は炭素原子，◎ は水素原子を表す．

問 A　原子や分子内の原子の運動について下記の文章の（　　）内にあてはまる数値や数式を記せ.

原子の並進運動の自由度は原子一個につき（　**あ**　）個ある．N 個の原子からなる分子は（　**い**　）個の運動の自由度を持つが，そのうち分子全体の並進の自由度が（　**う**　）個，全体の回転の自由度は直線分子の場合（　**え**　）個，非直線分子の場合は（　**お**　）個あるため，分子内の振動の自由度は直線，非直線分子の場合，それぞれ（　**か**　）個，（　**き**　）個となる．これをもとに考えると，メチルラジカルの振動の自由度は（　**く**　）個であり，メチルラジカルに塩素原子が結合することにより（　**け**　）個の振動の自由度が増加する.

問 B　表２の指標表を参照し，表１にあるそれぞれの基準振動モードの既約表現（**ア**）〜（**カ**）を記せ.

表２　C_{3v} の指標表

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	z
A_2	1	1	−1	R_z
E	2	−1	0	(x, y)　(R_x, R_y)

問 C　水素原子を重水素原子に置き換えた CD_3Cl について考える．メチル基と塩素原子間の座標に関するポテンシャル曲線は重水素置換により変化を受けないとする．この近似のもとで ν_3 モードの波数（cm^{-1}）を有効数字３桁まで計算せよ．ここで，CH_3Cl や CD_3Cl はメチル基と塩素原子からなる２原子分子と見なし，ν_3 モードには調和振動子近似が適用されるものとする.

問 D　図１に示すように CH_3Cl 分子がある角度傾いて空間に固定されているとする．ν_1 モードに共鳴する周波数を持つ赤外光を Z 軸に沿って入射した

ところ, その吸収強度は, Y 軸に沿って入射した場合の 0.60 倍であった. CH_3Cl 分子の分子軸（三回軸）と Z 軸のなす角度（θ ）を求めよ．角度の単位は度とし有効数字２桁で答えよ．ただし，分子軸は YZ 平面内にあり，また赤外光は YZ 平面内に電場ベクトルを持つ直線偏光とする.

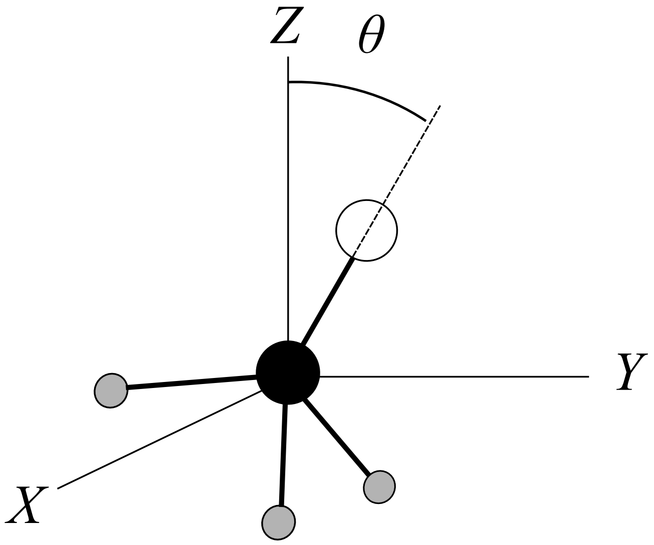


図１　空間に固定された CH_3Cl 分子

［問題２］以下の文章を読み，問 A～C に答えよ．ボルツマン定数は $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J K^{-1} とする．なお必要であれば，下記公式を利用してよい（$a > 0$）．

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2)\mathrm{d}x = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \qquad \int_{0}^{\infty} x^3 \exp(-ax^2)\mathrm{d}x = \frac{1}{2a^2}$$

温度 T の希薄な気体中の分子の運動を考える．マクスウェルの速度分布則によると，各分子の速度 $\vec{v}$ の x，y，z 方向成分 v_x，v_y，v_z の分布は互いに独立で，それぞれの分布関数は次式で与えられる．

$$f(v_\alpha) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{m v_\alpha^2}{2 k_B T}\right) \qquad \alpha = x, y, z \tag{1}$$

ここで m は分子の質量である．分子の α 方向の平均速さ $\langle |v_\alpha| \rangle$ は

$$\begin{aligned} \langle |v_\alpha| \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} |v_\alpha| f(v_\alpha) \mathrm{d}v_\alpha \\ &= \sqrt{\frac{2 k_B T}{\pi m}} \end{aligned} \tag{2}$$

であり，分子の平均速さ $\langle |\vec{v}| \rangle$ は次式で与えられる．

$$\langle |\vec{v}| \rangle = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}} \tag{3}$$

また各分子の速度分布は独立なので，分子 1 と 2 の相対速度 $\vec{\eta} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1$ の x，y，z 方向成分の分布関数 $g(\eta_\alpha)$は次式で与えられる．

$$g(\eta_\alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} f(v_{1\alpha}) f(\eta_\alpha + v_{1\alpha}) \mathrm{d}v_{1\alpha} \qquad \alpha = x, y, z \tag{4}$$

気体の数密度をρ，気体分子を直径 d の剛体球であるとし，分子間の衝突について考えてみよう．分子は (4) 式で与えられる相対速度分布を持って運動しているので，図 1 に示すように分子の中心から d を半径とする球を考えると，1 個の分子あたりの衝突頻度 Z_a は次式で与えられる．

$$Z_a = 4\sqrt{\frac{\pi k_B T}{m}} d^2 \rho \tag{5}$$

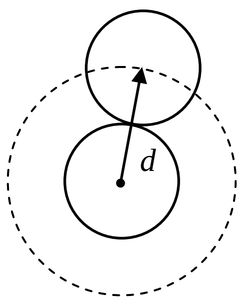


図 1 分子の衝突

また引き続く衝突の間に進む平均距離 λ は次式で表される.

$$\lambda = \frac{\langle|\vec{v}|\rangle}{Z_{\mathrm{a}}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 \rho} \tag{6}$$

問 A　分子の平均速さ $\langle|\vec{v}|\rangle$ を与える (3) 式が, (1) 式から導出できることを示せ.

問 B　(4) 式を用いて分布関数 $g(\eta_\alpha)$を導け. また $\langle|\vec{\eta}|^2\rangle = 2\langle|\vec{v}|^2\rangle$ になることを示せ.

問 C　希薄な気体中の分子の拡散運動を考える. 分子は衝突ごとに速度の向きと大きさをランダムに変えながら運動していくとしよう. 時刻 $t = 0$ で $\vec{r}_0 = \vec{0}$ にある 1 個の分子に注目し, その分子が i 回目の衝突をする位置を $\vec{r}_i$ とする. 引き続く衝突の間の変位を $\Delta\vec{r}_i = \vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i$ とすると, n 回目の衝突の際の位置 $\vec{r}_n$ は次式で表わされる（図 2 を参照).

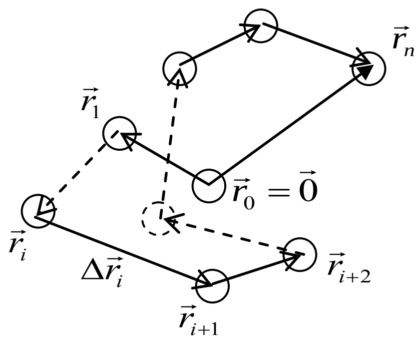


図 2 分子のランダムな運動の概念図

$$\vec{r}_n = \sum_{i=0}^{n-1} \Delta\vec{r}_i \tag{7}$$

衝突間の移動距離の２乗 $|\Delta\vec{r}_i|^2$ の平均を簡単のため λ^2 に等しいとおこう. $\Delta\vec{r}_i$ の平均 $\langle\Delta\vec{r}_i\rangle$ は（ **I** ）, $i \neq j$ の場合 $\Delta\vec{r}_i \cdot \Delta\vec{r}_j$ の平均 $\langle\Delta\vec{r}_i \cdot \Delta\vec{r}_j\rangle$ は（ **II** ）と考えられる. したがって n 回目の衝突までの移動距離の２乗の平均 $\langle|\vec{r}_n|^2\rangle$ は λ^2 の（ **III** ）倍に等しく, n 回衝突するのに要する時間は（ **IV** ）なので, 時間 t の間の移動距離 $r(t)$ の２乗の平均 $\langle r(t)^2\rangle$ は次式で与えられる.

$$\langle r(t)^2 \rangle = Z_{\mathrm{a}} \lambda^2 t \tag{8}$$

(i)　文中の（ **I** ）～（ **IV** ）に適切な数値，数式を入れよ．

(ii)　温度 300 K，圧力 5.0 kPa のアルゴンの気体は理想気体の状態方程式に従い，アルゴン原子が質量 $m = 6.6\times10^{-26}$ kg で直径 $d = 0.35$ nm の剛体球と見なせるとする．本文の記述に従って，以下の(a)～(c)について，有効数字２桁で求めよ．

(a)　アルゴン原子の平均速さ $\langle |\vec{v}| \rangle$.

(b)　アルゴン原子 1 個あたりの衝突頻度 Z_a.

(c)　あるアルゴン原子の 100 秒後の根平均２乗変位 $\sqrt{\langle r(t)^2 \rangle}$.