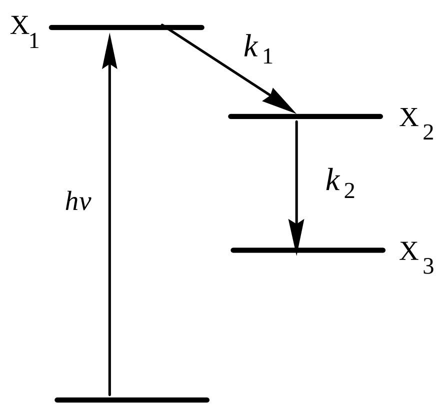
［物理化学Ｉ（基礎）］（全２題）

［問題１］

ある分子が光によって状態 X_1 に励起された後，状態 X_2 を経由して状態 X_3 に変化する過程を反応速度論的に考える．これらの過程はすべて１次反応として取り扱えるとする．また，以下では光による励起の過程は時刻 $t = 0$ で瞬間的に起こるため無視してよいとする．



問 A　状態 X_1 から状態 X_2 への速度定数を k_1，状態 X_2 から状態 X_3 への速度定数を k_2 とする．時刻 t において状態 X_1, X_2, X_3 を占める分子数をそれぞれ $X_1(t)$, $X_2(t)$, $X_3(t)$としたとき，各状態を占める分子数の時間変化を表す方程式を示せ．

問 B　最初（時刻 $t = 0$）に全ての分子が状態 X_1 に励起されたとする．速度定数 k_1 が k_2 よりも十分大きい場合 ($k_1 >> k_2$)，および逆に速度定数 k_1 が k_2 よりも十分小さい場合 ($k_1 << k_2$)について，各状態を占める分子数の時間変化を定性的に図示せよ．

問 C　初期条件 $X_1(0) = N$, $X_2(0) = 0$, $X_3(0) = 0$ の場合に微分方程式を解いてそれぞれの状態を占める分子数の時間変化を求めよ．

問 D　状態 X_2 を占める分子数が最大になる時刻と，そのときの分子数を N, k_1, k_2 の関数として求めよ．

［問題　２］

二原子分子の振動をハミルトニアン

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}\mu(2\pi\nu)^2 x^2$$

で表される調和振動子として考える．ここで μ は二原子分子の換算質量，x は平衡位置からの変位を表し，ν は古典的な振動数で s^{-1} 単位である．プランク定数 $h = 6.6\times10^{-34}$ J s，$\hbar = h/(2\pi)$ である．水素，窒素，酸素の原子量はそれぞれ 1.0，14.0，16.0 とし，アボガドロ定数は 6.0×10^{23} mol^{-1} とする．

問 A　与えられたハミルトニアンのもとで振動準位は $h\nu$ の間隔で等間隔になる．量子数 v に対する調和振動子のエネルギーの表式を書け．導出はしなくてよい．

問 B　調和振動子の振動数 ν とバネ定数ならびに換算質量 μ の間の古典的な関係式を使って，H_2 分子，O_2 分子，N_2 分子の準位間隔の比を概算し，準位間隔の大きい順に並べよ．ここでバネ定数は近似的に結合の次数に比例すると考えることにする．

問 C　振動準位 $v = 0$ と $v = 1$ の波動関数はそれぞれ $\exp(-\alpha x^2/2)$ と $x\exp(-\alpha x^2/2)$ に比例する．ここで $\alpha = 4\pi^2\mu\nu/h$ である．$v = 0$ と $v = 1$ の波動関数を規格化した形で書け．なお次の公式を使ってよい．

$$\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-x^2)dx = \sqrt{\pi}, \qquad \int_{-\infty}^{\infty}x\exp(-x^2)dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

問 D　時間に依存したシュレーディンガー方程式は波動関数 ψ に対して

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = H\psi$$

で与えられる．振動準位 $v = 0$ と $v = 1$ について，時間部分も含んだ波動関数 $\psi_0(x,t)$ と $\psi_1(x,t)$ を書け．さらに各々の振動準位の変位の確率分布の概形を定性的に書け．この確率分布が時間に対してどう振舞うか述べよ．

問 E　不確定性関係を $\Delta x \Delta p \geq \hbar$ として，ゼロ点振動エネルギーによる調和振動子の変位の大きさを見積ることができる．平衡位置を中心として伸びる方向も縮む方向も対称なので，ゼロ点振動エネルギーに対応する運動量をそのまま Δp と考えてよい．この Δp に対応する最小の Δx をm，n，h または a を使って表せ．$v = 0$ について，ここで求めた Δx の変位における確率分布を求めよ．解答は $v = 0$ の確率分布の最大値に対する相対値を有効数字二桁で答えよ．

問 F　時刻 $t = 0$ において波動関数 $y(x,t) = y_0(x,t) + y_1(x,t)$ で表される状態を生じさせた．この状態の変位の確率分布の概形を定性的に書け．さらに時刻 $t = 1/(2n)$ での確率分布の概形も書け．