[化学物理 I (基礎)]　(全 2 題)

[問題 1]

分子が振動数 ω の光を吸収したときの吸収スペクトルの強度 $I(\nu)$ は，フェルミの黄金律を用いて

$$I(\nu) \propto \nu \sum_{k=0}^{\infty} |< \psi_k^b \mid \mu \mid \psi_0^a >|^2 \, \delta(E_0^a + \hbar\omega - E_k^b)$$

で表される．ここで，ψ_0^a は電子基底状態にある初期状態の振動波動関数，ψ_k^b は電子励起状態の k 番目の振動固有関数である．$\delta(x)$ はディラックのデルタ関数で，E_0^a，E_k^b は ψ_0^a，ψ_k^b に対するエネルギー，$\hbar = h/2\pi$ はプランクの定数である．また，μ は，電子遷移双極子モーメントで，２原子分子の場合，原子核間の距離 R の実関数になる．今，ディラックの δ 関数が

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ixt} dt$$

で表されることを用いると，上の式は

$$
\begin{aligned}
& \sum_{k=0}^{\infty} |< \psi_k^b \mid \mu \mid \psi_0^a >|^2 \, \delta(E_0^a + \hbar\omega - E_k^b) && (1) \\
= \; & \sum_{k=0}^{\infty} \{\int_0^{\infty} \psi_0^a(R)^* \mu(R) \psi_k^b(R) dR\}^* \{\int_0^{\infty} \psi_k^b(R')^* \mu(R') \psi_0^a(R') dR'\} \delta(E_0^a + \hbar\omega - E_k^b) && (2) \\
= \; & \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \psi_0^a(R)^* \mu(R) \sum_{k=0}^{\infty} e^{-\frac{i}{\hbar} E_k^b t} \psi_k^b(R) \psi_k^b(R')^* \mu(R') \psi_0^a(R') \\
\times \; & e^{\frac{i}{\hbar}(E_0^a + \hbar\omega)t} dt dR dR' && (3) \\
= \; & \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \psi_0^a(R)^* \mu(R) \sum_{k=0}^{\infty} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_b t} \psi_k^b(R) \psi_k^b(R')^* \mu(R') \psi_0^a(R') \\
\times \; & e^{\frac{i}{\hbar}(E_0^a + \hbar\omega)t} dt dR dR' && (4) \\
= \; & \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \psi_0^a(R)^* \mu(R) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_b t} \mu(R) \psi_0^a(R) e^{\frac{i}{\hbar}(E_0^a + \hbar\omega)t} dt dR && (5) \\
= \; & \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \{\int_0^{\infty} \phi(R,0)^* \phi(R,t) dR\} e^{\frac{i}{\hbar}(E_0^a + \hbar\omega)t} dt && (6) \\
= \; & \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} C(t) e^{\frac{i}{\hbar}(E_0^a + \hbar\omega)t} dt && (7)
\end{aligned}
$$

と変形され，波動関数（波束）ϕ の自己相関関数 $C(t)$ のフーリエ変換により表すことができる．ここで，$\hat{H}_b$ は，励起状態での振動運動についてのハミルトン演算子である．この式の変形についての以下の問に答えよ．

問 A　上の取り扱いは電子と原子核の運動を分離することができるとするボルン・オッペンハーマー近似（断熱近似）に基づいている．分子については，この近似が良く成り立っていると考えられるが，その理由について 50 字以内で簡潔に述べよ．

問 B　(4) 式及び (6) 式を導くとき，時間に依存するシュレディンガーの波動方程式

$$i\hbar\frac{\partial\phi}{\partial t} = \hat{H}\phi$$

に対して，時刻 $t=0$ の波動関数が $\phi(0)$ で与えられたとき，時刻 t における波動関数は,

$$\phi(t) = \exp(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t)\phi(0) \tag{8}$$

で与えられることと，ϕ がハミルトン演算子 $\hat{H}$ の固有関数 ψ_k であるとき,

$$\exp(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t)\psi_k = \exp(-\frac{i}{\hbar}E_k t)\psi_k \tag{9}$$

であることを用いている．(8) 式と (9) 式が成り立つことを示せ.

問 C　$\phi(R,t)$ が実関数のとき，$C(-t) = C(t)^*$ であることを示せ．また，この関係を用いて $C(t) = \exp(-\Gamma t)$ の場合の積分

$$\int_{-\infty}^{\infty} C(t)\exp[i\omega t]dt$$

を実行せよ.

[問題 2]

誘電率 ε の連続媒体の中に半径 a の球形の真空の空洞があり，その中心に大きさ μ の電気双極子を置いたとする．このとき，媒体は電気双極子による電場で分極し，その分極によって電気双極子に働く電場が生じる．これを反応場 (reaction field) と呼ぶ．以下の問に答えよ．なお，真空の誘電率を ε_0 とする．

問 A　静止している電荷分布 $\rho(\mathbf{r})$ による空間内の点 $\mathbf{r} = (x, y, z)$ におけるポテンシャル $\phi(\mathbf{r})$ はポアッソンの方程式

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\varepsilon}\rho(\mathbf{r})$$

によって与えられる．ポアッソンの方程式が成り立つことを，以下の関係式

$$\mathrm{div}\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}), \quad \mathbf{D}(\mathbf{r}) = \varepsilon\mathbf{E}(\mathbf{r}), \quad \mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\mathrm{grad}\ \phi(\mathbf{r})$$

を用いて示せ．ここで，$\mathbf{E}$ は電場，$\mathbf{D}$ は電束密度（電気変位）である．

問 B　真空中に z 軸の方向を向いた電気双極子を置いたとき，双極子からの距離 r，z 軸との角度 θ の点におけるポテンシャルが

$$\phi = \frac{\mu \cos\theta}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

で与えられることを示せ．なお，電気双極子は，$z = \pm d/2 \quad (r \gg d)$ に $\pm q$ の電荷を置いたとしたとき，$\mu = qd$ となる．

問 C　電荷が存在しない点でのポテンシャルは，ラプラスの方程式

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = 0$$

で与えられ，上述の問題は空洞表面での解の境界条件，即ち，(1) ポテンシャルが連続であることと (2) 電束密度 $\mathbf{D}$ の法線成分が連続であることを用いて解くことができる．いま，空洞の内部と外部のポテンシャルが

$$\begin{aligned}
\phi &= Ar\cos\theta + \frac{\mu\cos\theta}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \qquad (r \le a) \\
\phi &= \frac{B\cos\theta}{4\pi\varepsilon r^2} \qquad (r \ge a)
\end{aligned}$$

で与えられた時，上の境界条件 (1)，(2) を具体的に書き下し，係数 A，B を μ，a，ε_0 および ε を用いて表せ．

問 D　この問題で，媒質を溶媒，球を溶質分子と見なすことができる．溶媒と溶質分子の相互作用エネルギーを求めよ．