物理化学Ⅰ試験問題 (7/26)　　　まず最初に答案に学籍番号と氏名を書くこと!

1. Hermite 演算子について次の問いに答えよ.
   ① どのような性質を持つ演算子か，数式を用いて説明せよ.
   ② 観測可能な物理量を求める演算子が Hermite であるべき理由を述べよ.

2. 水素原子の電子波動関数が持つ量子数を全てあげ，名称，記号，大きさの範囲を答えよ.

3. 長さ L の 1 次元の箱の中に閉じ込められた電子に関する Schrödinger 方程式を解き，固有値と固有関数を求めよ. ポテンシャルは下記のとおり.

$$\begin{cases} V = 0 & \left(-\dfrac{L}{2} < x < \dfrac{L}{2}\right) \\ V = \infty & \left(x \le -\dfrac{L}{2} \ \ and \ \ x \ge \dfrac{L}{2}\right) \end{cases}$$

4. 3 の問題で箱の壁のポテンシャルを有限の大きさにすると，次の 3 つにどのような変化が起こるか簡潔に答えよ.
   ① 束縛状態の波動関数
   ② 束縛状態の個数
   ③ 束縛状態のエネルギー固有値

5. 古典力学では角運動量 L は次のベクトルで表される.

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

   ① L_x, L_y, L_z をデカルト座標系での位置(x, y, z)と運動量(p_x, p_y, p_z)で表せ.
   ② $p_x = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$ などを用いて，L_x, L_y, L_z を演算子に書き換えよ.
   ③ 上記 3 つの間の交換関係を記せ.
   ④ L_x, L_y, L_z を球座標(spherical coordinate)に書き換えよ.

6. 1 次元調和振動子について，$\psi = C\exp\left(-\alpha x^2\right)$ を基底状態の波動関数に対する試行関数として，変分原理によって α を求めよ. 必要に応じて下記の積分公式を用いて良い.

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \qquad (n \text{ positive integer})$$

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{4a}\right)^{1/2}$$

$$\int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1\cdot 3\cdot 5\cdots(2n-1)}{2^{n+1}a^n}\left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} \qquad (n \text{ positive integer})$$

$$\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}} \qquad (n \text{ positive integer})$$

7. 水素分子の全波動関数は，電子（電子スピンを含む）・振動・核スピン・回転運動の波動関数のかけ算である．

$$\Psi = \psi_{el}\psi_{vib}\psi_{nuc}\psi_{rot}$$

陽子はフェルミ粒子であるため，水素分子の中で2つの陽子を交換すると全波動関数の符号は反転しなければならない．陽子の交換は，原子核の座標$(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$を$(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)$に交換することに対応する．この変換に対して，$\psi_{el}$と$\psi_{vib}(|x_1 - x_2|)$は不変である．$\psi_{nuc}$には2つの陽子の核スピンが反平行状態と平行状態の2種類があり，それぞれの核スピン状態をとる水素を「パラ水素」と「オルト水素」と呼ぶ．通常の条件では，核スピン状態の変換は非常に遅いため，「パラ水素」と「オルト水素」は全く別の分子と見なして良いからである．原子核の座標の交換を行うと，オルト水素のψ_{nuc}の符号は不変，パラ水素では反転する．したがって，全波動関数の符号が反転するために，オルト水素は核の座標交換について符号が変わるψ_{rot}，パラ水素は符号が変わらないψ_{rot}を持たねばならない．

二原子分子のψ_{rot} (=球面調和関数)は下記のとおりである．

$$Y_l^m(\theta,\phi) = (-1)^{(m+|m|)/2}\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}\,P_l^{|m|}(\cos\theta)\,e^{im\phi}$$

$$P_n^m(\zeta) \equiv (1-\zeta^2)^{\frac{|m|}{2}}\frac{d^{|m|}}{d\zeta^{|m|}}P_n(\zeta) \qquad \text{(associated Legendre function)}$$

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!}\frac{d^n}{dx^n}(x^2-1)^n \qquad \text{(Legendre polynomial)}$$

球面調和関数で，$(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$を$(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)$にすることは核間軸の方向を反対にすること，すなわち(θ, ϕ)を$(\pi-\theta, \pi+\phi)$にすることに対応する．この変換に対する球面調和関数の変化を考え，パラ水素とオルト水素の回転状態にどのような回転量子数が許されるか答えよ．