［化学物理 II（専門）］（全２題／1 題選択）

以下の２題より１題を選び、解答せよ．

[**問題** 1]

質量が m **で互いに相互作用をせず、体積** V **のうち体積** u **の領域では**e **のポテンシャルエネルギーを持ち、その他の部分ではポテンシャルエネルギーが** 0 **であるような単原子分子の集合の系を考えよう．ここでは、系に含まれる粒子数は** N **で、温度** T **のカノニカル集団で系が記述されるものとする．ただし、**k **をボルツマン定数とする．**

問 A　**ある特定の** 1 **粒子が体積** u **の領域に含まれる確率** p **を、**V、u、e、k、T **を使って表せ．**

問 B　**体積** u **の領域に** n **個の粒子が含まれる確率** $f(n)$ **および体積** u **の領域に含まれる平均の粒子数を** N、n、p **を使って表せ．**

次に、$r=N/V$ **が一定および** Np **が一定という条件で、**N **を無限大にし** u/V **を** 0 **にする極限を考える．**

問 C　**この極限操作をとったときの問** B **に与えた平均粒子数を、**r、u、e、k、T **を使って表せ．**

問 D　**さらに、今考えている極限では、問** B **で扱った確率** $f(n)$ **は、**

$$f\left(n\right)=\frac{\left(Np\right)^{n}}{n!}\exp\left(-Np\right)$$

という形のポアソン分布になることを示せ．ただし、スターリングの公式

$$\ln N!=N\ln N-N$$

を用いてもよい．

問 E　**さらに、質量が** m **で互いに相互作用をせず、また、外場も存在しない単原子分子の集合の系を考える．このとき、温度** T **で体積** V、**化学ポテンシャル**m**のグランドカノニカル集団で系が記述されるとすると、系に** n **個の粒子が含まれる確率を求めよ．ただし、**

$$\sqrt{\frac{\pi}{a}}=\int dx\exp\left(-ax^{2}\right)$$

を使ってもよい．また、

$$\Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{1/2}$$

と略記せよ（h はプランク定数）．

問 F　すると、問 D と問 E の結果を比較することで、問 A から問 D で取扱ったカノニカル集団において、r=N/V が一定および Np が一定という条件で N を無限大にし u/V を 0 にする極限を取ったときには、体積 u の領域だけを取りだした部分系をグランドカノニカル集団と考えてよいことが分かる．この部分系に対する化学ポテンシャルをr、e、Λ、k、T を使って表せ．

[問題 2]

ハミルトニアン H が与えられたとき、シュレジンガー方程式は、波動関数Φとエネルギー E を用いて、

$$H|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle$$

とかける．これを満たす固有関数 Φ_α と固有値 E_α は

$$H|\Phi_\alpha\rangle = E_\alpha|\Phi_\alpha\rangle$$

で与えられる．ただし、縮退はなく、

$$\mathrm{E}_1 < \mathrm{E}_2 < \cdots < \mathrm{E}_\alpha < \cdots \quad (\alpha = 1, 2, 3, \cdots)$$

であるとする．このとき、次の問いに答えよ．

問 A　固有関数Φ_αが完全正規直交系をなすとき、任意の関数 Ψ は、これらの固有関数の線形結合で、

$$|\Psi\rangle = \sum_\alpha c_\alpha |\Phi_\alpha\rangle$$

と表せる．このとき、係数 $c_\alpha = \langle \Phi_\alpha | \Psi \rangle$ となることを示せ．

問 B　任意の関数 Ψ に関して、

$$\frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_1$$

となることを示せ．

問 C　問 B の結果から、適当な試行関数 Ψ を用いると、基底状態のエネルギーE_1の上限を求めることができることがわかる．さて、水素原子のハミルトニアンは、

$$H = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} - \frac{e^2}{r}$$

で与えられる．このとき、試行関数

$$\Psi = ae^{-br^2}$$

を用いてエネルギーの期待値 E を求めよ．ただし、関係式、

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r},\ \int_0^\infty e^{-cr^2}dr = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{c}},\ \int_0^\infty r^2 e^{-cr^2}dr = \frac{1}{4c}\sqrt{\frac{\pi}{c}},\ \int_0^\infty r^4 e^{-cr^2}dr = \frac{3}{8c^2}\sqrt{\frac{\pi}{c}},$$

$\displaystyle\int_0^\infty re^{-cr^2}dr = \frac{1}{2c}$ をもちいてよい．

問 D　エネルギーの期待値 E が最低になる条件を調べ、そのときのエネルギーがどれだけになるか求めよ．

問 E　このとき、関数 Ψ を規格化された形で求めよ．

問 F　厳密には基底状態での波動関数Φ_1は、

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{me^2}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{me^2}{\hbar^2}r\right)$$

で与えられる．この波動関数と問 E で求めた関数 Ψ の違いをわかりやすく図示せよ．特にΨの方が電子がより中心にまとまっていることを説明せよ．

問 G　問 D で得られたエネルギーと厳密解、

$$E_n = -\frac{1}{2n^2}\frac{me^4}{\hbar^2}\quad (n = 1, 2, 3, \ldots)$$

との比較から、実際に問 B の関係式が成り立っていることを示せ．

問 H　Ψ では電子がより中心にまとまっているのにエネルギーが高くなっているのはなぜか、説明せよ．