# ［化学物理 I（基礎）］（全 2 題）

[問題 1]

以下の文章を読み、下線部(1)-(6)を証明せよ。

行列要素の間に $A_{ik}{}^{*} = A_{ki}$ の関係がある行列 **A** はエルミート行列とよばれる。(1)エルミート行列 **A** は、ユニタリー行列 **U** を用いて、$\mathbf{B}=\mathbf{U}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{U}$ の変換を行うと、行列 **B** もエルミート行列になる。また、(2)エルミート行列 **A** を用いてユニタリー行列を exp(i**A**)のように表現することができる。

エルミート行列は、ユニタリー変換により対角化することができるが、(3)そのときの固有値は実数となり、(4)異なる固有値に対する固有ベクトルは直交する。今、(5)２つのエルミート行列 **A**、**B** の間に $\mathbf{AB}-\mathbf{BA}=\mathbf{0}$ の関係があるとき、行列 **A**、**B** は同じ固有ベクトルをもつ。また、(6)$\mathbf{AB}-\mathbf{BA}=\mathbf{C}\neq\mathbf{0}$ の場合、行列 **C** の固有値は虚数となる。

［問題 2］

面積 $S$ の表面に吸着している単原子分子の系を考えよう。単原子分子は同種であり、互いに相互作用をしないものとする。表面は $m$ 個の領域に分かれ、$i$ 番目（$i=1\ldots m$）の領域の面積が $s_i$ であり、$i$ 番目の領域にある分子は $\varepsilon_i$ の吸着エネルギーを持つものとする。系は、温度を $T$ とするカノニカル集団で記述されるものとして、下記の問に答えよ。ボルツマン定数を $k_B$ とする。

問 A　吸着状態にある特定の 1 分子が、$i$ 番目の領域に存在する確率 $f_i$ を求めよ。

問 B　$\sum_{i=1}^{m} g_i = 1$ を満たすような吸着分子の任意の分布 $\{g_1\ldots g_m\}$ について、自由エネルギー関数 $A(g_1\ldots g_m)$ を

$$A\left(g_1\ldots g_m\right)=\sum_{i=1}^{m}\varepsilon_i g_i + k_BT\sum_{i=1}^{m} g_i \ln\left(\frac{g_i}{s_i}\right)$$ と定義したとき、

$$A\left(g_1\ldots g_m\right)=A\left(f_1\ldots f_m\right)-k_BT\sum_{i=1}^{m} g_i \ln\left(\frac{f_i}{g_i}\right)$$ を証明せよ。

問 C　$\sum_{i=1}^{m} g_i = 1$ を満たすような任意の分布 $\{g_1\ldots g_m\}$ について、$A\left(g_1\ldots g_m\right)\geq A\left(f_1\ldots f_m\right)$ を証明せよ。また、等式が成り立つのは、全ての $i$（$i=1\ldots m$）について、$f_i = g_i$ が成立する場合に限ることを証明せよ。なお、証明に当たっては、関係

$$x\ln x - x + 1 \geq 0 \quad \left(x \geq 0\right)$$

を用いよ。

問 D　多数の吸着状態がある場合の近似として 2 状態モデルを考え、$f_i$ に対して、

$$\frac{f_i}{s_i}=\begin{cases}F_1 & (i=1)\\ F_2 & (i=2\cdots m)\end{cases}$$　但し、$s_1F_1+\left(S-s_1\right)F_2=1$

の形を近似的に採用したとき、最良の $F_1$ と $F_2$ は、



$$\square_1 s_1 F_1 + F_2 \sum_{i=1}^{m} \square_i s_i + k_B T\left[ s_1 F_1 \ln\left(F_1\right) + \left(S \square s_1\right) F_2 \ln\left(F_2\right)\right]$$

を最小化することによって、求めることができる。最良の $F_1$ と $F_2$ が

$$\square k_B T \ln\left(\frac{F_1}{F_2}\right) = \square_1 \square \frac{\sum_{i=2}^{m} \square_i s_i}{S \square s_1}$$

を満たすことを示せ。また、右辺の物理的意味を述べよ。