# ［化学物理Ｉ(基礎)］（全2題）

［問題 1］

一次元での自由粒子に対する波動方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \qquad (1)$$

で与えられる．ここで, $m$ は質量, $E$ はエネルギーを表す. $\hbar = h/2\pi$ で $h$ はプランク定数である．この波動関数の解は

$$\psi(x) = A\exp(ikx) + B\exp(-ikx) \qquad (2)$$

と表すことができる．ここで, $A, B$ は定数, $i$ は虚数単位である．このとき以下の問 A～D に答えよ．

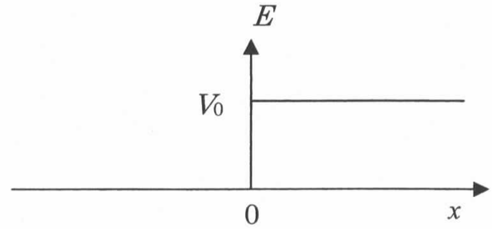
問 A　式(2)が式(1)の解であるとき, $k$ と $E$ の間に成り立つ関係式を示せ.

問B　式(2)の第一項および第二項はそれぞれ $x$ 軸の正の方向および負の方向へ運動する粒子に対応することを示せ.

問C　いま $x > 0$ の領域に高さ $V_0$ のポテンシャルエネルギーの壁が無限遠までできたとする．$E > V_0$ の場合, エネルギー $E$ で $x$ の $-\infty$ から正の方向に飛んできた粒子が, $x$ の負の方向へ跳ね返ってくる確率を計算しよう．このとき波動関数は次のように二つの領域に分けて記述される．

$$\psi(x) = A\exp(ikx) + B\exp(-ikx) \qquad (x < 0)$$

$$\psi(x) = C\exp(ik'x) \qquad (x > 0)$$




これらの式を利用して, 反射率を計算し, $E$, $V_0$ を用いて表せ.

問 D　$E < V_0$ の場合，粒子が $x > 0$ の領域にしみだす距離の平均を求めよ.

［問題 2］

粒子数 $N$, 体積 $V$, 温度 $T$ が規定されているカノニカルアンサンブルを考える．以下の問 A～D に答えよ．ただし，$k_B$ はボルツマン定数，$\beta = 1/k_B T$ とする．

問 A　この系のエネルギー準位が $E_n$ ($n$ = 1, 2, 3...)と離散的に与えられているとすると，系の分配関数 $Z(N, V, T)$は次式で定義される．

$$Z(N,V,T) = \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-\beta E_n)$$

定義にしたがって，系の平均エネルギー$\langle E \rangle$，ならびにそのゆらぎの大きさの二乗平均$\left\langle (E - \langle E \rangle)^2 \right\rangle$がそれぞれ次式で与えられることを示せ．

$$\langle E \rangle = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{V,N}, \qquad \left\langle (E - \langle E \rangle)^2 \right\rangle = k_B T^2 C_V$$

($C_V$は定積熱容量である.)

問 B　考えている粒子系が，一次元（$0 \le x \le L$）の領域に閉じ込められた質量 $m$ の理想気体であると仮定する．量子論的に考えると，一個の粒子のエネルギー固有値はどのようになるか．エネルギー固有値$\varepsilon_n$ ($n$ = 1, 2, 3,…)を $m$, $L$, $\hbar$および $n$ を用いて表せ．ただし，$\hbar = h/2\pi$で $h$ はプランク定数である．

問 C　問 B で考えた系に対して, $Z(N, V, T)$ を $N$, $\beta$, および $\varepsilon_n$ を用いて表せ．

問 D　いま $L$ が十分大きく，粒子系を古典的に扱えるものと仮定する．問 C の分配関数の古典極限を計算し，$\langle E \rangle = Nk_B T/2$ となることを示せ．(必要ならば，$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2)dx = \sqrt{\pi/\alpha}$ を使ってよい.)