［化学物理Ⅰ(基礎)］（全2題）

［問題 1］　次の文章を読んで，以下の問 A～E に答えよ．

電場による原子の分極について考察する．原子内の電子が，平衡位置からの変位 x に対し，ばね定数 $m\omega_0^2$ の調和ポテンシャルで束縛されている古典力学的モデルを考える．簡単のため，原子核は静止しているとする．電子の質量を m，電荷を $-e$，真空の誘電率を ε_0，プランク定数を h， $\hbar = h/2\pi$ とする．

問 A　この系に外部から静電場 E をかけたときのローレンツ力と上記の束縛力が釣り合う条件から変位 x を求め，誘起双極子モーメント p と E の比例関係 $p = \varepsilon_0 \alpha E$ により定義される分極率 α を求めよ．

問 B　水素原子のイオン化エネルギー $e^2/8\pi\varepsilon_0 a_0$ が振動子エネルギー $\hbar\omega_0$ に等しいと仮定して，α をボーア半径 a_0 で表せ．ただし，$a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/me^2$ である．

問 C　つぎに，角周波数 ω で振動する電場 $E(t) = E_0 \cos\omega t$ を考える．上記のローレンツ力と束縛力に加え，運動する電子には速度に比例する摩擦力 $-m\gamma(\mathrm{d}x/\mathrm{d}t)$ がかかるとして古典的な運動方程式を書け．γ は摩擦係数である．

問 D　上の運動方程式の定常解を求めるには，$E(t) = E_0 e^{-\mathrm{i}\omega t}$，$x(t) = x_0 e^{-\mathrm{i}\omega t}$ とおいて最終的に実部をとればよい．ただし，これらを複素数のまま扱い，$p(t) = \varepsilon_0 \alpha(\omega) E(t)$ で周波数依存分極率 $\alpha(\omega)$ を定義すると便利である．$\alpha(\omega)$ の実部と虚部を求めよ．また，これらのうち摩擦によるエネルギー散逸を表すのはどちらか，理由とともに簡潔に述べよ．

問 E　上で考慮に入れた摩擦力の物理的起源としては，どのようなものが考え得るか．固体や液体などの凝縮系の場合について簡潔に述べよ．

［問題 2］　次の文章を読んで，以下の問 A～C に答えよ.

直方体に閉じ込められた N 個の単原子分子を考える. N 個の単原子分子は，全て同一種で質量 m をもち，互いに相互作用をしないものとする. 直方体は，x，y，z 軸方向に広がっているものとする. 重力があるときに直方体の形が系の圧力に及ぼす影響を調べるために，x，y 方向と z 方向を非対称として

$$0 \le x \le L/\sqrt{\alpha}, \quad 0 \le y \le L/\sqrt{\alpha}, \quad 0 \le z \le \alpha L$$

の範囲に分子は閉じ込められているとしよう. ここで，L は正の定数である. また，α は直方体の形を表す正のパラメータである. 分子の運動量を $\left(p_x, p_y, p_z\right)$ とすると，運動エネルギーは $\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right)/2m$ で表され，座標 $\left(x, y, z\right)$ にある分子は，g を重力加速度として mgz のポテンシャルエネルギーを持つものとする. このとき，古典分配関数 Q は，一分子ごとの分配関数 q を用いて，

$$Q = \frac{1}{N!} q^N,$$
$$q = \frac{1}{h^3} \int \mathrm{d}p_x \mathrm{d}p_y \mathrm{d}p_z \mathrm{d}x \mathrm{d}y \mathrm{d}z \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_\mathrm{B}T} - \frac{mgz}{k_\mathrm{B}T} \right)$$

と書ける. ただし，h はプランク定数，k_B はボルツマン定数，T は系の温度である.

問 A　運動量 $\left(p_x, p_y, p_z\right)$ と座標 $\left(x, y, z\right)$ 上の積分を遂行し，q を k_B，T，h，m，g，L，α で表せ. ただし，$\left(p_x, p_y, p_z\right)$ の積分範囲は $-\infty < p_x < \infty$，$-\infty < p_y < \infty$，$-\infty < p_z < \infty$ で $\left(x, y, z\right)$ の積分範囲は上に与えたとおりである. また，

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\alpha x^2\right) \mathrm{d}x = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

をつかってもよい.

問 B　系の体積 V が L^3 に等しく，さらに，系のヘルムホルツ自由エネルギー A によって，系の圧力 P が $P=-\left(\dfrac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N}$ で与えられることから，P を k_B，T，m，g，L，N，α で表せ.

問 C　$\alpha \to 0$ となるとき，系の圧力 P が理想気体の状態方程式で表されることを示し，なぜそのような振る舞いが期待されるのかについて，20 字程度で論ぜよ．また，$\alpha \to \infty$ となるときの P の表式を求めよ.