［化学物理 II（専門）］　（全２題）

［問題 1］以下の文章を読み，問 A～D に答えよ．

電場の中に置かれた物体が電気的に分極する現象を，摂動論を用いて近似的に取り扱うことにする．以下では，基底状態（主量子数 $n=1$）にある水素原子を考えよう．水素原子では，①電子が陽子の作る強い内部電場を受けている．そこに，z 軸方向に一様で弱い外部電場 F をかけたとすると，摂動ハミルトニアン H' は eFz で与えられる．この摂動ハミルトニアンによる一次の摂動エネルギーは 0 であり，②二次の摂動が最低次のエネルギー変化を与える．以下必要であれば，摂動がないときの波動関数

$$\psi^{(0)}_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta,\varphi),$$

$$R_{10} = 2a_0^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right), \quad R_{20} = (2a_0)^{-\frac{3}{2}} \left(2-\frac{r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right),$$

$$R_{21} = (2a_0)^{-\frac{3}{2}} \frac{r}{\sqrt{3}a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right),$$

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta, \quad Y_1^{\pm 1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\exp(\pm i\varphi)$$

およびエネルギー準位

$$E_n^{(0)} = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0}\frac{1}{n^2}$$

を用いてよい．ここで図 1 に示したように，r, θ, φ はそれぞれ極座標表示における原点からの距離，極角，方位角を表し，l, m はそれぞれ方位量子数，磁気量子数である．また e は電気素量，ε_0 は真空の誘電率，a_0 はボーア半径であり，以下の数値を用いること．

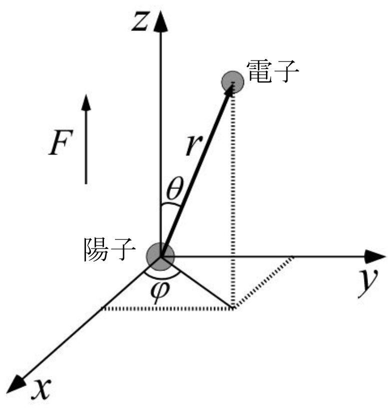

図 1 水素原子の極座標表示

$a_0 = 5.3\times10^{-11}$ m，$e = 1.6\times10^{-19}$ C，$\varepsilon_0 = 8.9\times10^{-12}$ CV^{-1}m^{-1}

問 A　下線部①に関して，電子の位置（陽子からボーア半径だけ離れているとする）に陽子がつくる内部電場の強度（単位 $\mathrm{Vm^{-1}}$）を有効数字 2 桁で求めよ．

問 B　下線部②に関して，第一励起状態（$n = 2$）の寄与のみを考慮すると二次の摂動エネルギーは

$$E_1^{(2)} = \sum_{(l,m)} \frac{\left|\left\langle \psi_{2lm}^{(0)} \middle| H' \middle| \psi_{100}^{(0)} \right\rangle\right|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}}$$

と表せる．$\left\langle \psi_{2lm}^{(0)} \middle| H' \middle| \psi_{100}^{(0)} \right\rangle$ が 0 とならない（l，m）の組を示せ．

問 C　二次の摂動エネルギーを

$$E_1^{(2)} = -\frac{1}{2}\alpha F^2$$

の形に整理し，α を a_0，ε_0 を用いて表わす．この場合の式として適切なものを以下の選択肢より選び，その番号を答えよ．

① $\alpha = \dfrac{2^{19}}{3^{11}}\pi a_0^2 \varepsilon_0$　　　② $\alpha = \dfrac{2^{21}}{3^{11}}\pi a_0^3 \varepsilon_0$

③ $\alpha = \dfrac{2^{21}}{3^{9}}\pi a_0^3 \varepsilon_0$　　　④ $\alpha = \dfrac{2^{19}}{3^{9}}\pi a_0^2 \varepsilon_0$

途中の計算も示すこと．なお，必要であれば以下の積分公式を用いてもよい．

$$\int_0^\infty dr\, r^n \exp(-\lambda r) = \frac{n!}{\lambda^{n+1}} \qquad (\lambda > 0)$$

問 D　外部電場の源として陽子を水素原子の遠方に置き，この外部電場の中での水素原子の分極を考える．外部電場を与える陽子と水素原子との距離を R とし，$R >> a_0$ が満たされており，陽子のつくる外部電場は水素原子の位置において一様であるとする．$\left|E_1^{(2)}\right| / \left|E_1^{(0)}\right| = 10^{-4}$ となるときの R を，a_0 を単位として有効数字 2 桁で表した式として適切なものを以下の

選択肢より選び，その番号を答えよ．

① $R = 7.3a_0$　② $R = 13a_0$　③ $R = 21a_0$　④ $R = 43a_0$

途中の計算も示すこと．

［問題 2］以下の文章を読み，問 A～C に答えよ．

図 2 で示されるゴム弾性装置を用いてゴムの伸張を測定する．ゴムの片方の端を天井に吊るし，他方の端に質量 m の質点を付けてゴム長 L を測定する．ゴム自身の質量は無視し，ゴムの伸張は，$L_0 \le L < L_1$ の範囲に留まるとする．ここで，L_0 は ゴムの自然長である．重力加速度を g とする．

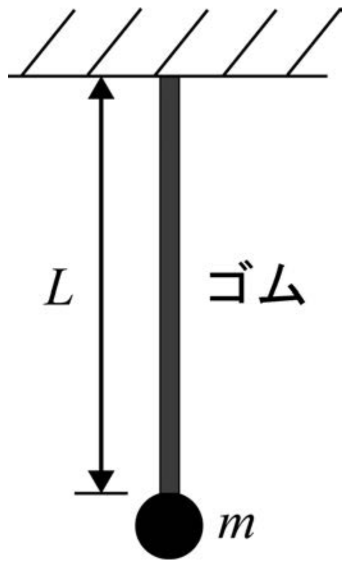

図 2　ゴム弾性装置

このゴムのエントロピー S は，内部エネルギー U とゴム長 L の関数である．エントロピーの微小変化 dS は

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_L dU + \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_U dL \qquad (1)$$

と表せる．ここで，括弧の添字は，偏微分の際に一定に保つ変数である．式 (1) 中の微分係数は

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_L = \frac{1}{T}, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_U = -\frac{f}{T} \qquad (2)$$

であり，T および f はゴムの温度および張力である．

ここで，内部エネルギーが次式のように温度のみに依存するゴムを考える．

$$U = cL_0T \qquad (3)$$

ここで，c は正の定数である．さらに，張力 f は $L_0 \le L < L_1$ の間で次のフックの法則を満たすものとする

$$f = bT\frac{L - L_0}{L_1 - L_0} \qquad (4)$$

ここで，b は正の定数である．

仕事の符号は，ゴムになされた仕事を正とする．また熱の出入りの符号も，系に入る熱の符号を正とする．

問 A　温度変化によるゴムの伸張の変化に関して以下の問に答えよ．

（a）温度が T から T' に変化したときのゴムの平衡長の変化 ΔL_{eq} を，b, g, L_0, L_1, m, T, T' を用いて表せ．

（b）温度上昇（$T' > T$）により，ゴムの平衡長はどうなるか，以下の選択肢より，適切な語句の番号を答えよ．

①大きくなる　②小さくなる　③変化しない

問 B　ゴムを自然長 L_0 から平衡長まで準静的に等温伸張する．このときの温度を T_i とする．以下の問に答えよ．

（a）ゴムになされた仕事 W を，b, g, L_0, L_1, m, T_i を用いて表せ．

（b）等温伸張過程では，系の設定温度が高くなると，ゴムに出入りする熱の絶対値はどうなるか，以下の選択肢より適切な語句の番号を答えよ．

①大きくなる　②小さくなる　③変わらない

問 C　ゴムを自然長 L_0 から平衡長まで準静的に断熱伸張する．自然長での初期温度を T_i とし，以下の問に答えよ．

（a）エントロピーの変化量 ΔS を求めよ．

（b）ゴムの温度 T を，ゴム長 L の関数として，b, c, L_0, L_1, L, T_i を用いて表せ．

（c）この断熱伸張でのゴムの平衡長は，問 B の等温伸張でのゴムの平衡長に比べてどうなるか，以下の選択肢より適切な語句の番号を答えよ．

①長くなる　②短くなる　③変化しない