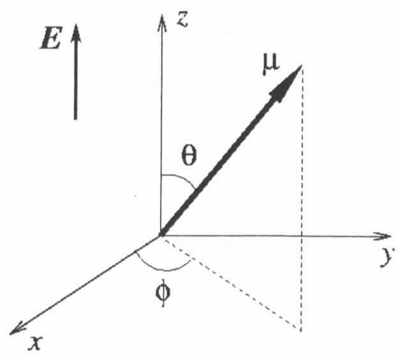
［化学物理Ⅱ（専門）］　（全2題）

［問題1］

次の文章を読んで，以下の問A～Dに答えよ.



永久電気双極子を持つ分子が粘性媒質中にあるときの，外部電場への応答を調べる．分子の並進運動は無視し，配向運動のみを考える．原点に置いた分子の双極子の大きさをμ, 向きを極座標 (θ, ϕ) で表す．z軸に沿った方向の外部電場 $E(t)$をかけたときの分子の配向運動の応答を，粘性媒質中の拡散運動モデルで近似すると，分布関数 $f(\theta, t)$ の時間変化は次式に従うとしてよい.

$$\frac{\zeta}{kT}\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\left(\frac{\partial f}{\partial\theta} + \frac{\mu E(t)\sin\theta}{kT}f\right)\right] \tag{1}$$

ただし，軸対称性により角度ϕへの依存性は一様となるので，分布関数は電場と双極子のなす角θと時間tのみの関数であるとした．ζは回転運動の摩擦係数，kはボルツマン定数，Tは絶対温度である.

問 A　まず，時間に関して一定の静電場$\vec{E}_0$をかけたとする．十分時間が経った後には，系は熱平衡に至る．このとき，双極子と電場の相互作用エネルギー $-\vec{\mu}\cdot\vec{E}_0$ によるボルツマン分布の形を$f(\theta, t)$について仮定し，それが式(1)の定常解となっていることを示せ．（規格化定数はAと置き，求めなくてよい.）

以下、$\mu E/kT$が小さいとして，分布関数はこれの1次の項までを考える.

問 B　静電場の下で熱平衡に至った後のある時刻($t = 0$とする)に電場を取り除いたとする．（すなわち，$t > 0$ で $E(t) = 0$）この後の分布関数の緩和を

$$f(\theta,t) = A\left(1 + \frac{\mu E_0}{kT}\cos\theta \cdot \Gamma(t)\right) \tag{2}$$

と表すとき, 時間依存因子$\Gamma(t)$の満たすべき微分方程式とその解を求めよ. 得られた解に基づき, $t \to \infty$ でどのような状態へ緩和するかを説明せよ.

問 C　次に、時間的に振動する交流電場$E(t) = E_0 e^{i\omega t}$ をかけたとするとき, 分布関数は

$$f(\theta,t) = A\left(1 + \frac{\mu E_0}{kT}\cos\theta \cdot \Phi(\omega) e^{i\omega t}\right) \tag{3}$$

で与えられるとする.（ここで, 周波数ωに依存する因子 $\Phi(\omega)$ は緩和関数と呼ばれる.） $\mu E/kT$ の 2 次以上の項は無視し, $\Phi(\omega)$ を求めよ. その際に, $\tau = \zeta / 2kT$ と置いて, τ で表すことのできる部分はτで表せ.

問 D　式(3)を用いて, 電場方向の双極子モーメントの平均値 $\bar{m}$ を求めよ. また, $\bar{m} = \alpha(\omega)E$ から分極率$\alpha(\omega)$を求めよ. その大きさ$|\alpha(\omega)|$のグラフの概形をωの関数として図示し, 高周波数領域での振舞いを分子運動の立場から定性的かつ簡潔に説明せよ.

［問題 2］

次の文章を読んで，以下の問 A〜D の空欄（ア）〜（セ）を埋め，問 E に答えよ．

ハミルトニアン

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}Kx^2$$

で記述される分子の振動モードを考える．x，M，K はそれぞれ振動モードの座標，質量，弾性定数である．モードの振動数は $\omega = \sqrt{K/M}$ で与えられる．以下では，$\varphi_n(x)$ を $\hat{H}\varphi_n(x) = (n+1/2)\hbar\omega\varphi_n(x)$，$\int dx\varphi_m^*(x)\varphi_n(x) = \delta_{mn}$ を満たす固有関数とする．ここで $n, m = 0,1,2,3\cdots$ であり，$\delta_{m,n}$ は $n = m$ で 1，それ以外で 0 である．

問 A　関係式 $Z_{mn} = \int dx\varphi_m^*(x)\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}}\varphi_n(x) = \boxed{\quad（ア）\quad}$ より，分配関数 Z は $Z = \sum_{n=0}^{\infty} Z_{nn} = \boxed{\quad（イ）\quad}$ と計算される．ここで，$\beta = 1/kT$ で k はボルツマン定数，T は温度である．

問 B　双極子モーメント $\mu(x) = qx$（ここで q は電荷である）の熱平衡での期待値 $\langle\mu(x)\rangle$ は，$\langle\mu(x)\rangle \equiv \frac{q}{Z}\sum_{n=0}^{\infty}\int dx\varphi_n^*(x)x\,\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}}\varphi_n(x)$ で定義される．関係式

$$\int dx\varphi_m^*(x)x\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{\hbar}{M\omega}}\left(\sqrt{\frac{n}{2}}\delta_{m,n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}}\delta_{m,n+1}\right)$$

を用いると $\int dx\varphi_m^*(x)x\,\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}}\varphi_n(x) = \boxed{\quad（ウ）\quad}$ より，$\langle\mu(x)\rangle = \boxed{\quad（エ）\quad}$ である．

問 C　双極子モーメントの 2 体相関関数 $I(t) = \langle\mu(x(t))\mu(x)\rangle$ は，$I(t) \equiv \frac{q^2}{Z}\sum_{n=0}^{\infty}\int dx\varphi_n^*(x)\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}x\,\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}x\,\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}}\varphi_n(x)$ で定義されている．この式を完全性の条件式 $\sum_{m=0}^{\infty}\varphi_m(x)\varphi_m^*(x') = \boxed{\quad（オ）\quad}$ を用いて書きかえると $I(t) = \frac{q^2}{Z}\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{\infty}\int dx\int dx'\varphi_n^*(x)\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}x\,\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\varphi_m(x)\varphi_m^*(x')x'\,\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}}\varphi_n(x')$ となる．問 B の結

果と $\int dx\varphi_n^*(x)\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\,x\,\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\,\varphi_m(x)=\boxed{\quad(カ)\quad}$ より $I(t)$ を n の和の形で書くと，

$$I(t)=\frac{q^2}{Z}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\hbar(n+1)}{2M\omega}\times\boxed{\quad(キ)\quad}+\frac{q^2}{Z}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\hbar n}{2M\omega}\exp(i\omega t)\exp\left[-\beta\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)\right]$$ となる．

ここで $\delta_{n,m-1}\bullet\delta_{m,n+1}$ 等を含んだ和を取るにあたり $n\geq 0$， $m\geq 0$ で定義されている事に注意せよ．公式 $\sum_{n=0}^{\infty}(n+1)\mathrm{e}^{-(n+1)\alpha}=\sum_{n=1}^{\infty}n\,\mathrm{e}^{-n\alpha}=\frac{1}{\left(\mathrm{e}^{\alpha/2}-\mathrm{e}^{-\alpha/2}\right)^2}$ を用いて n の和をとり，

問 A の Z の値を代入すれば $I(t)=\frac{\hbar q^2}{2M\omega}\left[\boxed{\quad(ク)\quad}\times\cos\omega t-i\sin\omega t\right]$ となる．

問 D　2 つのモード 1，2 が線形の相互作用している場合を考えよう．ハミルトニアンは

$$\hat{H}'=-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{1}{2}Kx^2-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{1}{2}Ky^2+Jxy$$

で与えられ， $K>J>0$ と仮定する． $X=x+y$， $Y=x-y$ とおけば，このハミルトニアンは

$$\hat{H}'=-\boxed{(ケ)}\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\boxed{(コ)}X^2-\frac{\hbar^2}{2(M/2)}\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+\boxed{(サ)}Y^2$$

と変換される．ゆえにこの系の固有エネルギー $E_{n_X n_Y}$ は

$$E_{n_X n_Y}=\left(n_X+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_X+\left(n_Y+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_Y\qquad(n_X,n_Y=0,1,2,3\cdots)$$

で与えられる．ここで，$\omega_X=\boxed{(シ)}$， $\omega_Y=\boxed{(ス)}$ である． ω_X と ω_Y を用いてこの系の分配関数を表すと $Z=\boxed{\quad(セ)\quad}$ となる．

問 E　問 D のモデルにおいてモード 1 は双極子モーメントを持つが，モード 2 は双極子モーメントを持たない場合（光学的に不活性な場合）の系の双極子モーメントが $\mu(x,y)=qx$ で与えられるとする．この場合の双極子モーメントの相関関数 $I(t)=q^2\langle x(t)x\rangle$ を X と Y を使って表し $I(t)$ を求めよ．