［専門科目（物理学)］（全２題)

［問題 1］以下の文章を読み，問 A ～ E に答えよ．解答用紙には導出過程も記述すること．$\hbar$ は，Planck 定数 h を用いて $\hbar = h/(2\pi)$ と表される．

一次元のポテンシャル障壁を電子が透過する確率を求めよう．ポテンシャル $V(x)$ は

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (x \leq 0) & \text{領域①} \\ V_0 & (0 < x \leq L) & \text{領域②} \\ 0 & (x > L) & \text{領域③} \end{cases} \tag{1}$$

で与えられる$(L > 0)$．質量が m の電子の一次元運動は，以下の Schrödinger 方程式により記述される．

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\Psi(x)}{\mathrm{d}x^2} + V(x)\Psi(x) = \varepsilon\Psi(x) \tag{2}$$

ここで，$\Psi(x)$ は波動関数，ε は電子のエネルギーである．ただし，$\varepsilon < V_0$ とする．領域 ①，②，③ における式(2)の一般解はそれぞれ以下のように表せる．

$$\begin{aligned} &① \quad \Psi_1(x) = A\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_1x} + B\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_1x} \\ &② \quad \Psi_2(x) = C\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_2x} + D\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_2x} \\ &③ \quad \Psi_3(x) = E\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_3x} + F\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_3x} \end{aligned} \tag{3}$$

ここで，定数 A，B，C，D，E，F は図 1 に示している波の方向に対応している．式(2)と(3)から $k_1 = k_3 = k = \boxed{\text{ア}}$ と $k_2 = \mathrm{i}\gamma = \mathrm{i}\boxed{\text{イ}}$ が求まる．

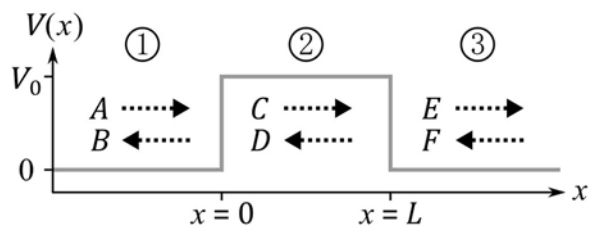

図 1　ポテンシャル $V(x)$ と式(3)で導入される定数 A ～ F に対応する波の方向.

ベクトル表記を用いて A，B と C，D の関係は以下のように書き直せる．

$$\begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = \mathrm{M}_1 \begin{bmatrix} C \\ D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha & \alpha^* \\ \alpha^* & \alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C \\ D \end{bmatrix} \tag{4}$$

$x = 0$ での境界条件 $\Psi_1(0) = \Psi_2(0)$ と $(\mathrm{d}\Psi_1(x)/\mathrm{d}x)_{x=0} = (\mathrm{d}\Psi_2(x)/\mathrm{d}x)_{x=0}$ から，2×2 の行列 M_1 の要素 α は $\alpha = \boxed{\text{ウ}}$ が求まる（α^* は α の複素共役である）．同じように C，D と E，F の関係は，$x = L$ での境界条件 $\Psi_2(L) = \Psi_3(L)$ と $(\mathrm{d}\Psi_2(x)/\mathrm{d}x)_{x=L} = (\mathrm{d}\Psi_3(x)/\mathrm{d}x)_{x=L}$ を用いて

$$\begin{bmatrix} C \\ D \end{bmatrix} = \mathrm{M}_2\mathrm{M}_3\mathrm{M}_4 \begin{bmatrix} E \\ F \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathrm{e}^{\gamma L} & 0 \\ 0 & \mathrm{e}^{-\gamma L} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \beta^* & \beta \\ \beta & \beta^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathrm{e}^{\mathrm{i}kL} & 0 \\ 0 & \mathrm{e}^{-\mathrm{i}kL} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E \\ F \end{bmatrix} \tag{5}$$

となる．M_3 の要素 β は $\beta = \boxed{\text{エ}}$ である（β^* は β の複素共役である）．よって，A，B と E，F の関係は以下のように記述できる．

$$\begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = \mathrm{M}_1\mathrm{M}_2\mathrm{M}_3\mathrm{M}_4 \begin{bmatrix} E \\ F \end{bmatrix} \tag{6}$$

電子が $x = -\infty$ から $+x$ の方向へ入射する場合を考えると，$F = 0$ となる．このとき，式(4)，(5) および (6) を用いると，A と E の関係は

$$A = E\left(\boxed{\text{オ}} \right)\mathrm{e}^{\mathrm{i}kL} \tag{7}$$

と表される．ここで $|\alpha^*\beta + \alpha\beta^*|^2 = 1$ が成り立っており，式(7) を用いると，ポテンシャル障壁の透過率 T は以下のようになる．

$$T = \left|\frac{E}{A}\right|^2 = \left[1 + \alpha\alpha^*\beta\beta^*\left(\boxed{\text{カ}} \right)\right]^{-1} \tag{8}$$

すでに求めた α，β，k および γ を用いると，$\alpha\alpha^*\beta\beta^* = V_0^2/\left(\boxed{\text{キ}} \right)$ であることが分かる．

問 A　空欄 $\boxed{\text{ア}}$，$\boxed{\text{イ}}$ に入る適切な数式を m，ε，$\hbar$，V_0 のうち必要なものを用いて答えよ．

問 B　空欄 $\boxed{\text{ウ}}$，$\boxed{\text{エ}}$ に入る適切な数式を k，γ を用いて答えよ．

問 C　空欄 $\boxed{\text{オ}}$ に入る適切な数式を α，β，L，γ を用いて答えよ．

問 D　空欄 $\boxed{\quad カ \quad}$ に入る適切な数式を L，γ を用いて答えよ．必要ならば $(\mathrm{e}^{2x}+\mathrm{e}^{-2x})/2=\cosh(2x)=1+2\sinh^2(x)$ を用いよ．

問 E　空欄 $\boxed{\quad キ \quad}$ に入る適切な数式を ε，V_0 を用いて答えよ．

［問題 2］以下の文章を読み，問 A ～ C に答えよ．解答用紙には導出過程も記述すること．なお，Boltzmann 定数を k_{B}，Planck 定数を h とする．

質量が m である N 個の分子から構成される系が温度 T，体積 V で平衡状態にあるとする．i 番目の分子の x 軸，y 軸，z 軸方向の運動量成分をそれぞれ $p_{i,\mathrm{x}}$，$p_{i,\mathrm{y}}$，$p_{i,\mathrm{z}}$，座標を $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$で表すと，$j$ 番目の分子との分子間相互作用 $U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ の項を含めたハミルトニアンは

$$\hat{H} = \sum_{i}^{N} \frac{p_{i,\mathrm{x}}^2 + p_{i,\mathrm{y}}^2 + p_{i,\mathrm{z}}^2}{2m} + \sum_{i>j}^{N} U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \tag{1}$$

により表すことができる．

まずは, 分子間相互作用がない場合について考えてみよう．この系のカノニカル分配関数 $Z(T,V,N)$ は，式(1)で $U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = 0$ としたハミルトニアンから出発して分配関数の運動量に関する積分 $X(T,N)$ ，および座標 $\mathbf{r}_i$ に関する積分 $Y(V,N)$を用いて $Z(T,V,N) = X(T,N)Y(V,N)/(N!\,h^{3N})$ と表せる．運動量に関する積分 $X(T,N)$ は，Gauss 関数の積分公式

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

を用いて容易に計算することができ

$$X(T,N) = \prod_{i}^{N} \iiint \mathrm{d}p_{i,\mathrm{x}} \mathrm{d}p_{i,\mathrm{y}} \mathrm{d}p_{i,\mathrm{z}} \exp\left(-\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T} \frac{p_{i,\mathrm{x}}^2 + p_{i,\mathrm{y}}^2 + p_{i,\mathrm{z}}^2}{2m}\right) = \boxed{\quad ア \quad}$$

を得る．一方，座標 $\mathbf{r}_i$ に関する積分 $Y(V,N)$ は

$$Y(V,N) = \prod_{i}^{N} \int \mathrm{d}^3\mathbf{r}_i = V^N$$

となり，カノニカル分配関数 $Z(T,V,N)$ は

$$Z(T,V,N) = \frac{1}{N!\,h^{3N}} X(T,N)Y(V,N) = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \boxed{\quad ア \quad} V^N$$

と表せる．ここから，Helmholtz エネルギー $F(T,V,N) = -k_{\mathrm{B}}T \ln Z\,(T,V,N)$ および①エントロピー $S = -(\partial F/\partial T)_{V,N}$ を計算することができる．

次に，分子間相互作用 $U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ がある系について考察しよう．この系のカノニカル分配関数 $Z'(T,V,N)$ は $Z'(T,V,N) = X(T,N)Y'(T,V,N)/(N!\,h^{3N})$ と表せる．運動量に関する積分 $X(T,N)$ は分子間相互作用がない場合と等しい．一方，座標に関する積分 $Y'(T,V,N)$ は近似的に

$$Y'(T,V,N) \approx V^N\left(1+\frac{N^2B(T)}{2V}\right)$$

とできる．ただし，$B(T)$ は温度の関数であり

$$B(T) \;=\; 4\pi\int_0^\infty \mathrm{d}r\,\left[\exp\left(-\frac{U(r)}{k_\mathrm{B}T}\right)-1\right]r^2 \tag{2}$$

である．これより，分子間相互作用がある系のカノニカル分配関数 $Z'(T,V,N)$ は

$$Z'(T,V,N) = \frac{1}{N!\,h^{3N}}X(T,N)Y'(T,V,N) = Z(T,V,N)\,\left(1+\frac{N^2B(T)}{2V}\right)$$

と表せる．圧力 $P = -(\partial F/\partial V)_{T,N}$ なる関係式を用いると，分子間相互作用が小さいとして，次のN 分子当たりの状態方程式を得ることができる．

$$P = \frac{Nk_\mathrm{B}T}{V}\left(1-\frac{NB(T)}{2V}\right) \tag{3}$$

式(2)で表される $B(T)$ を代入することで，分子間相互作用 $U(r)$ が熱力学量へ及ぼす影響を明らかにすることができる．

問 A　空欄 $\boxed{\text{ア}}$ に入る適切な数式を答えよ．

問 B　下線①に関して，分子間相互作用がない系のエントロピーS を N，V，h，m，k_B，T を用いて表せ. Stirling の式 $\ln N! \approx N\ln N - N$ を用いてよい．さらに，このエントロピー S が示量性（相加性）を満たすことを説明せよ．

問 C　分子間相互作用 $U(r)$ の具体的な表式として，次の Sutherland ポテンシャルを考えよう．

$$U(r) = \begin{cases} +\infty & r < r_0 \\ -U_0 \left(\dfrac{r_0}{r}\right)^6 & r \geq r_0 \end{cases}$$

このとき (a) ～ (d) に答えよ． $|x| \ll 1$ のときに $\mathrm{e}^x \approx 1 + x$ および $\ln(1 + x) \approx x$ という近似を用いてよい．

(a) 式(2)で定義される $B(T)$ を r_0，U_0，k_B，T を用いて表せ．分子間相互作用は小さいとしてよい．

(b) 次の式(4)で表される Maxwell の関係式を導出せよ．

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{4}$$

(c) 式(3)の状態方程式で記述できる系を，温度一定の条件下で準静的に体積を変化させる過程を考える．(a)の結果と式(4)より，エントロピーの微小変化 $\mathrm{d}S$ は次の式で表されることを示せ．

$$\mathrm{d}S = \frac{Nk_\mathrm{B}}{V}\left(1 + \frac{4}{3}\pi r_0^3 \cdot \frac{N}{2V}\right)\mathrm{d}V$$

(d) (c)で考えた過程において，体積 V_1 から V_2 まで変化させるときのエントロピー変化 ΔS は次の式で表されることを示せ．

$$\Delta S = Nk_\mathrm{B} \ln \frac{V_2 - \frac{4}{3}\pi r_0^3 \cdot \frac{N}{2}}{V_1 - \frac{4}{3}\pi r_0^3 \cdot \frac{N}{2}} \tag{5}$$

$\frac{4}{3}\pi r_0^3 \cdot \frac{N}{2}$ は V_1 および V_2 と比べて圧倒的に小さいとしてよい．