

2013 年度東大理物答案

しゃんごん (@CEY3944)

2025 年 5 月 9 日

物理学

問題 1 量子力学: 原子単位系・サイクロトロン共鳴

1-1

与えられたハミルトニアンを極座標のもと、無次元化の単位 $r = r_0\rho$, $E = -E_0\varepsilon$ を使って整理していく。

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{q^2}{4\pi\epsilon r} \right] \psi = E\psi \\ & \left[-\frac{\hbar^2}{2mr_0^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right) + \frac{L^2}{2mr_0^2} \frac{1}{\rho^2} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \frac{1}{\rho} \right] \psi = -E_0\varepsilon\psi \end{aligned} \quad (1-1.1)$$

いま、s 波状態を考えているので角度方向の分布はなく、角運動量の大きさは $L^2 = 0$ である。さらに式を整理すると

$$\left[\frac{\hbar^2}{2mr_0^2 E_0} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right) + \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0 E_0} \frac{1}{\rho} \right] \psi = -\varepsilon\psi \quad (1-1.2)$$

これが (1) 式のように無次元化させるので

$$\begin{aligned} & \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2mr_0^2 E_0} = 1 \\ \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0 E_0} = 2 \end{cases} \\ & \rightarrow \begin{cases} r_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{q^2 m} \\ E_0 = \frac{q^4 m}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \end{cases} \end{aligned} \quad (1-1.3)$$

となる。 $(r_0$ はボーア半径である。)

1-2

この間では無次元化したもので計算は行う。(1) 式に与えられた波動関数を代入すると

$$\begin{aligned} & \left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} + \frac{2}{\rho} \right) e^{-\rho} = \varepsilon e^{-\rho} \\ & 1 e^{-\rho} = \varepsilon e^{-\rho} \end{aligned} \quad (1-2.1)$$

となる。これより基底状態の無次元化したエネルギーは $\varepsilon = 1$ であるので求めるエネルギーは

$$E = -E_0 \quad (1-2.2)$$

である。また、動径座標の広がりの大きさを求めていく。まず、与えられた波動関数の規格化因子は

$$\begin{aligned} 1 &= \int_0^\infty \rho^2 d\rho |\psi(\rho)|^2 = |c|^2 \int_0^\infty d\rho \rho^2 e^{-2\rho} = \frac{1}{4} |c|^2 \\ |c| &= 2 \end{aligned} \quad (1-2.3)$$

である。これより求める量は

$$\begin{aligned} \langle \rho^2 \rangle &= \int_0^\infty \rho^2 d\rho \psi^*(\rho) \rho^2 \psi(\rho) \\ &= c^2 \int_0^\infty d\rho \rho^4 e^{-2\rho} \\ &= \frac{2}{2^5} \Gamma(5) = \frac{3}{2} \\ \sqrt{\langle r^2 \rangle} &= r_0 \sqrt{\frac{3}{2}} \end{aligned} \quad (1-2.4)$$

1-3

まず p_1, p_2 の交換関係について

$$\begin{aligned}[p_1, p_2] &= \left[p_x - \frac{qB}{2}y, p_y + \frac{qB}{2}x \right] \\ &= \frac{qB}{2}[p_x, x] - \frac{qB}{2}[y, p_y] \\ &= -i\hbar qB\end{aligned}\tag{1-3.1}$$

つぎに p_1, p_2 と p_z の交換関係だが、運動量同士は交換して、また違う成分の位置と運動量同士も交換することから

$$[p_1, p_z] = [p_2, p_z] = 0\tag{1-3.2}$$

とわかる。

1-4

$$[X, P] = [kp_2, p_1] = i\hbar qBk\tag{1-4.1}$$

より X, P が正準座標であるため、 $k = 1/qB$ と決める。次にハミルトニアンを X, P を使って書き直していくと p_1, p_2 と p_z は可換なので波動関数は x, y 成分と z 成分に分けて考えることができる。 p_z 部分の固有状態と固有エネルギーは e^{ikz} , $k^2 = 2mE_z$ 書ける。なのでハミルトニアンを X, P, E_z で書いて行くと

$$\begin{aligned}H &= \frac{1}{2m}[p_1^2 + p_2^2 + p_z^2] \\ &= \frac{1}{2m}P^2 + \frac{m}{2}\left(\frac{qB}{m}\right)^2 X^2 + E_z\end{aligned}\tag{1-4.2}$$

となる。これはまさに原点が E_z 分だけずれた振動数 $\omega = qB/m$ の 1 次元の調和振動子である。古典的描像では ω はサイクロトロン振動数で磁場による荷電粒子の円運動の角速度を表している。

1-5

まず P' について、

$$\begin{aligned}[P', X] &= \left[p_x + \frac{qB}{2}y, \frac{p_y}{qB} + \frac{x}{2} \right] = \frac{1}{2}[p_x, x] + \frac{1}{2}[y, p_y] = 0 \\ [P', P] &= \left[p_x + \frac{qB}{2}y, p_x - \frac{qBy}{2} \right] = 0\end{aligned}\tag{1-5.1}$$

というように X, P と可換であることがわかる。

次に $X' = ap_y + bx$ において、 X, P と可換、 P' と正準交換関係を満たすように a, b を決める。

$$\begin{aligned}[X', X] &= \left[ap_y + bx, \frac{p_y}{qB} + \frac{x}{2} \right] = 0 \\ [X', P] &= \left[ap_y + bx, p_x - \frac{qBy}{2} \right] = -\frac{qBa}{2}[p_y, y] + b[x, p_x] = \frac{i\hbar qBa}{2} + i\hbar b = 0 \\ [X', P'] &= \left[ap_y + bx, p_x + \frac{qBy}{2} \right] = \frac{qBa}{2}[p_y, y] + b[x, p_x] = -\frac{i\hbar qBa}{2} + i\hbar b = i\hbar\end{aligned}\tag{1-5.2}$$

なのでこれより

$$a = -\frac{1}{qB} \quad b = \frac{1}{2}\tag{1-5.3}$$

とわかる。したがって X' は

$$X' = -\frac{1}{qB}p_y + \frac{1}{2}x\tag{1-5.4}$$

1-6

調和振動子の基底状態 ψ_0 は消滅演算子

$$A = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}X + i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}P \quad (1-6.1)$$

を使って $A\psi_0 = 0$ と書ける。 X を対角化する規定、つまり ψ_0 を X で表示したときの波動関数を求める。あとで次元を復活させることにして、 $A\psi_0 = 0$ は

$$\left(x + \frac{d}{dx}\right)\psi(x) = 0 \quad (1-6.2)$$

と書ける。ここで $X = \sqrt{m\omega/\hbar}x$ のことである。この線形微分方程式を解くと

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-x^2/2} \\ \psi(X) &= \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \exp\left(-\frac{\hbar X^2}{2m\omega}\right) \end{aligned} \quad (1-6.3)$$

となる。

また X と X' は可換であるので独立に考えることができる。 $X' = a$ というのはつまり X' を基底状態 ψ_0 に作用させると固有値が a であるということを表しているので

$$\begin{aligned} X'\psi_0 &= a\psi_0 \\ \left[\frac{i\hbar}{qB} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{x}{2}\right]\psi_0(x, y) &= a\psi_0(x, y) \end{aligned} \quad (1-6.4)$$

となる。この偏微分方程式を変数分離で解くと、 ψ_0 には y の依存性は無いことがわかる。つまりこのときの a は ψ_0 の位置の半分を表している？

感想

無次元化、極座標ラプラシアン・角運動量、調和振動子を知ってるかを問われてたのかなという感じ。設問 6 の後半は全くわからん。

問題 2 統計力学: 半導体のフェルミ準位

2-1

この系シュレディンガー方程式をフーリエ変換すると

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(x,y) &= E\psi(x,y) \\ \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2)\tilde{\psi}(k_x, k_y) &= E\tilde{\psi}(k_x, k_y) \end{aligned} \quad (2-1.1)$$

よりエネルギー分散は

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2) \quad (2-1.2)$$

とわかる。また固有状態も $\psi(x, y) = e^{i(k_x x + k_y y)}$ とわかる。周期境界条件より n_x, n_y を整数として

$$\begin{aligned} \psi(x, y) &= \psi(x + L, y) = \psi(x, y + L) \\ \rightarrow 1 &= e^{ik_x L} = e^{ik_y L} \\ \rightarrow k_x &= \frac{2\pi}{L}, k_y = \frac{2\pi}{L}n_y \end{aligned} \quad (2-1.3)$$

というように波数は離散化される。同様にエネルギーも

$$\varepsilon = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}(n_x^2 + n_y^2) \quad (2-1.4)$$

のように量子化する。

いま考えているのはフェルミ粒子の系であるので、パウリの排他原理よりフェルミ粒子は低いエネルギー準位から埋まっていく。今のエネルギー分散の式よりこれは $n_x - n_y$ 平面の原点に近い順から格子点が埋まっていくのと同じで、十分多い量のフェルミ粒子を考えているので格子点の数は円の面積を数えるのと同じである。よって面積 N の円の半径は $r^2 = N/\pi = n_{xmax}^2 + n_{ymax}^2$ であるので、求めるエネルギーは

$$E = \frac{2\pi\hbar^2}{mL^2}N \quad (2-1.5)$$

2-2

$$\begin{aligned} \Xi(T, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_k\}} e^{-\beta(E_N - \mu N)} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_k\}} e^{-\beta \sum_k (\varepsilon_k - \mu) n_k} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_k\}} \prod_k e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)n_k} \\ &= \prod_k \sum_{n=0,1} e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)n} = \prod_k (1 + e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}) \end{aligned} \quad (2-2.1)$$

2-3

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_k\}} N e^{-\beta(E_N - \mu N)} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_k\}} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} e^{-\beta(E_N - \mu N)} = \frac{1}{\beta \Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_k \ln[1 + e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}] = \sum_k \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)}} = \sum_k f(\varepsilon_k) \end{aligned} \quad (2-3.1)$$

より (2) 式がいえる。

また、 ε_k の分散関係の表式を使ってこの式をさらに整理していく。

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \sum_k \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)}} = \frac{L^2}{4\pi^2} \int d^2k \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)}} = \frac{L^2}{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{k dk}{1 + e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)}} = \frac{mL^2}{2\pi\hbar^2} \int_0^{\infty} \frac{d\varepsilon}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu)}} \\ &= \frac{mL^2}{2\pi\hbar^2} \left[-\frac{\ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)})}{\beta} \right]_0^{\infty} = \frac{mL^2}{2\pi\hbar^2\beta} \ln(1 + e^{\beta\mu}) \end{aligned} \quad (2-3.2)$$

2-4

フェルミ分布関数は $\varepsilon = \mu$ を中心に幅 $k_B T$ のオーダーで 1 から 0 へと変化する。 $\varepsilon - \mu \leq -k_B T$ の領域ではフェルミ粒子が詰まっていて、フェルミ粒子が相互作用によって散乱しようにも、散乱後の状態が埋まっていて遷移することができないためずっと同じ状態を保っている。比熱はエネルギーのゆらぎであるためこのようなフェルミ粒子は比熱への寄与を与えない。 $\varepsilon - \mu \geq k_B T$ の領域ではそもそもフェルミ粒子がほとんど存在しないため比熱には寄与しない。フェルミ面近傍にある粒子は散乱することができるため比熱に寄与することができる。そしてその数のことを考えると 2 次元系であるため状態密度 D は一定であることから、幅 $k_B T$ の領域にあるフェルミ粒子の数は $D k_B T$ となる。比熱はキャリアの数に比例することから、比熱も温度に比例するといえる。

2-5

熱ゆらぎによってエネルギーが負の状態から正の状態へと励起する。その分布はフェルミ分布を考えると $\beta \rightarrow \infty$ の極限を考える系であるので

$$\begin{aligned} f(\varepsilon_{1k}) &= \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon_{1k} - \mu)}} \simeq \exp\left[\beta\left(\Delta + \frac{\hbar^2}{2m} + \mu\right)\right] \\ f(\varepsilon_{2k}) &= \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon_{2k} - \mu)}} \simeq \exp\left[-\beta\left(\Delta + \frac{\hbar^2}{2m} - \mu\right)\right] \end{aligned} \quad (2-5.1)$$

というように書ける。 ε_{1k} のフェルミ粒子が抜ける数は $-\mu$ を原点とする反転したボルツマン分布、 ε_{2k} のフェルミ粒子がある数は μ を原点とするボルツマン分布になる。

2-6

設問 3 と同様の計算ができる。ただし、分布関数はボルツマン分布、エネルギーの積分範囲は Δ からになっていることに注意する。まず、負のエネルギー状態のフェルミ粒子の数 $\bar{N}_1(T)$ は絶対零度のときの数から抜けた数を引いたものである

$$\bar{N}_1(T) = \bar{N}_1(0) - \frac{ML^2}{2\pi\hbar^2} \int_{-\infty}^{-\Delta} d\varepsilon e^{\beta(\varepsilon + \mu(T))} = N_1(0) - \frac{ML^2}{2\pi\hbar^2\beta} e^{-\beta(\Delta + \mu(T))} \quad (2-6.1)$$

つぎに励起によって生じた正のエネルギー状態のフェルミ粒子の数 $\bar{N}_2(T)$ を同様の計算をして

$$\bar{N}_2(T) = \frac{mL^2}{2\pi\hbar^2\beta} e^{-\beta(\beta - \mu(T))} \quad (2-6.2)$$

となる。フェルミ粒子の数は温度によらず保存するので

$$\begin{aligned} \bar{N}_1(0) &= \bar{N}_1(T) + \bar{N}_2(T) \\ 0 &= -\frac{ML^2}{2\pi\hbar^2\beta} e^{-\beta(\Delta + \mu(T))} + \frac{mL^2}{2\pi\hbar^2\beta} e^{-\beta(\Delta - \mu(T))} \\ e^{2\beta\mu(T)} &= \frac{M}{m} \\ \mu(T) &= \frac{1}{2} k_B T \ln \frac{M}{m} \end{aligned} \quad (2-6.3)$$

感想

半導体のフェルミ準位の温度特性とか物性の人が有利だなと思う。電子・正孔を電子・陽電子に読み替えて、質量が微妙に違うと仮定して計算してみようとか、素核宇の人のやる教科書の章末問題にはなさそう。

問題 3 電磁気学

3-1

(3) のファラデーの式の両辺の回転をとって

$$\begin{aligned}\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) &= -\nabla \times \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \\ \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} &= -\mu \frac{\partial}{\partial t} \left(\mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right) \\ \left(\nabla^2 - \epsilon \mu \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \mathbf{E} &= \frac{\mu}{\epsilon} \nabla \rho + \mu \frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t}\end{aligned}\tag{3-1.1}$$

いまは誘電体中を考えるので電荷密度 ρ と電流密度 \mathbf{j} はない。

誘電体中の誘電率と透磁率を入れて

$$\left(\nabla^2 - \epsilon_d \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \mathbf{E} = 0\tag{3-1.2}$$

与えられた電場の表式を代入して

$$(-k^2 + \epsilon_d \mu_0 \omega^2) \mathbf{E} = 0.\tag{3-1.3}$$

有限振幅の波が存在する条件より、分散関係は

$$-k^2 + \epsilon_d \mu_0 \omega^2 = 0 \Rightarrow \omega = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_d \mu_0}} k\tag{3-1.4}$$

また位相速度 c は

$$c = \frac{\omega}{k} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_d \mu_0}}\tag{3-1.5}$$

3-2

導体では $\rho = 0$, $\mathbf{j} = \sigma_m \mathbf{E}$ より (1-1) 式は

$$\left(\nabla^2 - \epsilon_m \mu_d \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \mathbf{E} = \sigma_m \mu \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}\tag{3-2.1}$$

となる。

3-3

(3) 式の両辺を境界を横切るような幅 l 厚さ w の長方形 S で積分する。

$$\begin{aligned}\int_S d\mathbf{S} \cdot \nabla \times \mathbf{E} &= - \int_S d\mathbf{S} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \oint_{\partial S} d\mathbf{l} \cdot \mathbf{E} &= - \frac{\partial}{\partial t} \int_S d\mathbf{S} \cdot \mathbf{B}\end{aligned}\tag{3-3.1}$$

$w \rightarrow 0$ とすると右辺は接線成分である x 方向だけ生き残り、右辺は 0 となるので誘電体中の電場を E_d , 導体中の電場を E_m のように書くと

$$\begin{aligned}\int_0^l dx (E_{mx} l - E_{dx}) &= 0 \\ E_{mx} &= E_{dx} \\ E_{i0} + E_{r0} &= E_{m0}\end{aligned}\tag{3-3.2}$$

とわかる。(4) 式も同じ領域で積分する。真電流・変位電流ともに $w \rightarrow 0$ を考えると積分の値が消えるので、同様に磁場の水平成分 $H_{d//}$ と $H_{m//}$ の間には

$$H_{d//} = H_{m//}\tag{3-3.3}$$

の関係がある。

誘電体中の磁場は (3) 式の左辺に入射波の電場の式を入れることで

$$\begin{aligned}\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} &= -i\mathbf{k} \times \mathbf{E} \\ \mathbf{H} &= \frac{k}{\mu_0\omega} E_0 e^{i(kz-\omega t)} \mathbf{e}_y\end{aligned}\quad (3-3.4)$$

とわかる。なので磁場の水平成分に関する境界条件を電場で書き直すと

$$\begin{aligned}\frac{k}{\mu_0\omega}(E_{i0} - E_{r0}) &= \frac{k_m}{\mu_0\omega} E_{m0} \\ k(E_{i0} - E_{r0}) &= k_m E_{m0}.\end{aligned}\quad (3-3.5)$$

3-4

設問 2 で得られた方程式の内、左辺に時間微分は変位電位に由来する。なのでこれを無視して、電場の式を入れると

$$\begin{aligned}-k_m^2 \mathbf{E} &= -i\sigma_m \omega \mu_0 \mathbf{E} \\ k_m^2 &= i\sigma_m \omega \mu_0\end{aligned}\quad (3-4.1)$$

いま z 方向に進むと電場は減衰する状況を考えているので、これを満たすように k_m の 2 乗を外すと

$$k_m = \sqrt{\frac{\sigma_m \omega \mu_0}{2}} (1 + i) \quad (3-4.2)$$

よって電場は

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{m0} \exp\left(-\sqrt{\frac{\sigma_m \omega \mu_0}{2}} z\right) \exp\left(i\sqrt{\frac{\sigma_m \omega \mu_0}{2}} z - i\omega t\right). \quad (3-4.3)$$

3-5

導体の電気伝導度は大きいため、 $\sqrt{\omega\epsilon_d/\sigma_m}$ は微小量とみなせる。設問 3 で得られた境界条件を連立して E_{m0} を消去していく。

$$\begin{aligned}k_m(E_{i0} + E_{r0}) &= k(E_{i0} - E_{r0}) \\ \frac{E_{r0}}{E_{i0}} &= \frac{k - k_m}{k + k_m} = \frac{\sqrt{\epsilon_d\mu_0\omega} - \sqrt{\sigma_m\omega\mu_0}e^{i\pi/4}}{\sqrt{\epsilon_d\mu_0\omega} + \sqrt{\sigma_m\omega\mu_0}e^{i\pi/4}} = -\frac{1 - \sqrt{\omega\epsilon_d/\sigma_m}e^{-i\pi/4}}{1 + \sqrt{\omega\epsilon_d/\sigma_m}e^{-i\pi/4}} \\ &\simeq -\left(1 - \sqrt{\frac{\omega\epsilon_d}{\sigma_m}}e^{-i\pi/4}\right)^2 \simeq -\left(1 - 2\sqrt{\frac{\omega\epsilon_d}{\sigma_m}}e^{-i\pi/4}\right) \\ \left|\frac{E_{r0}}{E_{i0}}\right|^2 &= \left(1 - 2\sqrt{\frac{\omega\epsilon_d}{\sigma_m}}e^{-i\pi/4}\right)\left(1 - 2\sqrt{\frac{\omega\epsilon_d}{\sigma_m}}e^{i\pi/4}\right) \simeq 1 - \sqrt{\frac{8\omega\epsilon_d}{\sigma_m}}\end{aligned}\quad (3-5.1)$$

3-6

透過した光はすべてジュール熱となって消えるということを使って計算することができる。

$$\begin{aligned}\left\langle \int_0^\infty \mathbf{j} \cdot \mathbf{E} dz \right\rangle &= \sigma_m \int_0^\infty \langle |E_m|^2 \rangle = \sigma_m \int_0^\infty \left\langle \left| \frac{E_m}{E_i} \right|^2 |E_i|^2 \right\rangle dz \\ &= \sigma_m \left\langle 1 - \left| \frac{E_r}{E_i} \right|^2 \right\rangle \langle |E_i|^2 \rangle = \sqrt{8\sigma_m\omega\epsilon_d} \langle |E_i|^2 \rangle\end{aligned}\quad (3-6.1)$$

感想

設問 3 で (4) 式を使った接続条件というのがだいぶ厄介だった。はじめ電場だし電束密度の境界じょうけんだから (4) 式じゃなくて (1) 式の間違えじゃないかと思ったが、偏光の向きの境界面に垂直な成分は無いので、電束密度の境界条件は意味がないんだなあと。素直に (4) の磁場の接続条件を導いてそのままにしておいたら、条件式が足りなくて設問 5 で困ってしまった。なので磁場に関する境界条件を電場に直すと、それは電場が滑らかにつながるという境界条件だったのであとはそれを使って計算すると無事設問 5 が解けて一安心。境界で電場は滑らかにつながるというのは覚えておこう。

問題 4 物性実験: X 線・前期量子論

4-1

知らないです……

4-2

エネルギーについて

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (4-2.1)$$

より、 K_α 線の持つエネルギーは

$$E = \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 3.0 \times 10^8 \text{ m/s}}{0.72 \text{ \AA} \times 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}} = 17.2 \text{ keV}. \quad (4-2.2)$$

周波数について、

$$\nu = \frac{h}{\lambda} \quad (4-2.3)$$

より、 K_α 線の振動数は

$$\nu = \frac{3.0 \times 10^8 \text{ m/s}}{0.72 \text{ \AA}} = 6.25 \times 10^{18} \text{ Hz} \quad (4-2.4)$$

4-3

運動エネルギーとクーロンポテンシャルをあわせた電子のエネルギーは

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (4-3.1)$$

円運動していることから向心力は

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (4-3.2)$$

と表せるのでこれを使い、電子の全エネルギーの速度を半径で書き直すと

$$E = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (4-3.3)$$

となる。

4-4

ボーアゾンマーフェルトの量子化条件により円運動の角運動量 $L = mvr$ は

$$nh = \oint d\theta L = 2\pi mvr \quad (4-4.1)$$

この式から r と v を消去するように整理すると

$$E_n = -\frac{e^4 m}{(4\pi\epsilon_0)^2 (\hbar/2\pi)^2} \frac{Z^2}{2n^2} = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{Z^2}{n^2} \quad (4-4.2)$$

となる。(大問 1 でやったのを流用できるし、何なら設問 6 に書いてある)

4-5

$\Delta E = h\nu$ より遷移した準位を $n_1 > n_2$ とすると

$$\begin{aligned}\nu &= \frac{me^4 Z^2}{8\epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \\ \sqrt{\nu} &= Z \sqrt{\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)}\end{aligned}\tag{4-5.1}$$

つまり $\sqrt{\nu}$ と Z は比例する。

4-6

設問 5 より、主量子数が 1 と 2 のエネルギー準位間の遷移の時の $\sqrt{\nu}$ と Z の比例定数は $1 \text{ Ry}^{1/2}$ の $\sqrt{3/4h}$ 倍になる。
いま、その傾きをグラフから求めると

$$\begin{aligned}1 \text{ Ry}^{1/2} \times \sqrt{\frac{3}{4h}} &= \frac{23-6}{47-13} \times 10^8 \text{ Hz}^{1/2} \\ 1 \text{ Ry} &= 2.2 \times 10^{-18} \text{ J} = 13.75 \text{ eV}\end{aligned}\tag{4-6.1}$$

4-7

感想

設問 1 で知らね～ってなるけど、それ以降はすごい簡単。設問 7 もわからんけど、この年で 1 番やりやすい選択問題なんじゃないかな。

問題 5 熱力学: 化学反応論

5-1

ギブスの自由エネルギーを全微分して

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = -pdV + TdS + pdV + Vdp - TdS - SdT = Vdp - SdT \quad (5-1.1)$$

と示せる。途中熱力学第 1 法則

$$dU = -pdV + TdS \quad (5-1.2)$$

を使った。

5-2

平衡状態であるので、ギブスの自由エネルギーの変化は無く $dG = 0$ 、定温定圧条件なので $dp = 0$, $dT = 0$ である。いま考えている反応では $dn_A = dn_B = -dn_{AB}$ である。これらを使ってギブスの自由エネルギーの微分の式を整理すると

$$\begin{aligned} dG &= Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_{AB} dn_{AB} \\ 0 &= (\mu_A + \mu_B - \mu_{AB}) dn_A \end{aligned} \quad (5-2.1)$$

これより化学ポテンシャルの間には

$$\mu_A + \mu_B - \mu_{AB} = 0 \quad (5-2.2)$$

の関係が成り立っている必要がある。

5-3

重量モル濃度を化学ポテンシャルで表すと

$$RT \ln m_i = \mu_i - \mu_i^0 \quad (5-3.1)$$

である。これを使い、平衡定数の式である (2) 式を変形していく。

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) &= \frac{m_{AB}}{m_A m_B} \\ \Delta G^0 &= RT(\ln m_A + \ln m_B - \ln m_{AB}) \\ &= \mu_A - \mu_A^0 + \mu_B - \mu_B^0 - \mu_{AB} + \mu_{AB}^0 \\ &= \mu_{AB}^0 - \mu_A^0 - \mu_B^0 \end{aligned} \quad (5-3.2)$$

5-4

f があるときの反応自由エネルギー $\Delta G_n(f)$ は前問より

$$\Delta G_n(f) = \mu_n^0(f) - \mu_{n-1}^0(f) - \mu_1^0(f) = \mu_n^0 - \mu_{n-1}^0 - \mu_1^0 + N_A f d = \Delta G_n^0 + N_A f d \quad (5-4.1)$$

である。これより平衡定数は

$$K_n(f) = \exp\left(-\frac{\Delta G_n(f)}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G_n^0 + N_A f d}{RT}\right) = K_n(0) \exp\left(-\frac{N_A f d}{RT}\right) \quad (5-4.2)$$

と表せる。

5-5

$K_n(f)$ と $K_n(0)$ の比を自由エネルギーで表したものと、重量モル濃度で表したものを等号で結ぶと

$$\begin{aligned}\frac{K_n(f)}{K_n(0)} &= \frac{K_n(0) \exp\left(-\frac{N_A f d}{RT}\right)}{K_n(0)} = \frac{1/m_1(f)}{1/m_1(0)} \\ \exp\left(-\frac{N_A f d}{RT}\right) &= \frac{2.0 \times 10^{-7}}{2.0 \times 10^{-5}} \\ f d &= 8.3 \ln 10 \times 10^{-23} \text{ J}\end{aligned}\tag{5-5.1}$$

$d = 2.7 \text{ nm}$ と考えると

$$f = 7.0 \times 10^{-12} \text{ N}\tag{5-5.2}$$

となる。

5-6

ゆらぎは周囲の溶媒が熱運動して、タンパク質と散乱することによって生じるもので、温度を下げるとゆらぎは小さくなる。このゆらぎによってタンパク質の自由エネルギーは平衡点で固定されなくなるため、タンパク質は平衡点その近傍の状態をとるようになる。これによりタンパク質は単に $dG = 0$ となる局所安定状態から抜け出すことができ、自由エネルギーが最小となる大域的な安定状態へと遷移できるようになるため、ゆらぎは重要である。

感想

化学をちゃんとやったことないので怖かった。設問 5 の重合に伴う仕事効率の値というのがなにを指しているのかわからなかった。