［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．ただし単位系には原子単位系を用いた．また，解答用紙には結果だけではなく計算過程も記述すること．
必要ならば次の積分公式を用いよ．

$$\int_0^\infty r^n e^{-Ar} dr = \frac{n!}{A^{n+1}} \quad (n, A > 0), \qquad \int_0^\pi d\theta \sin\theta \cos^2\theta = \frac{2}{3}$$

水素原子における電子の運動を考える．原子核は原点に固定されたものとし，系の Hamilton 演算子は極座標 (r, θ, ϕ)を用いて次式で与えられる．

$$H_0 = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\Lambda}{r^2}\right) - \frac{1}{r}$$

ただし Λ は Legendre 演算子を表し，球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ が Λ の固有方程式 $\Lambda\, Y_{l,m}(\theta, \phi) = -l(l+1) Y_{l,m}(\theta, \phi)$ を満たす． H_0 の固有状態は $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$ のように動径関数 $R_{n,l}(r)$と$Y_{l,m}(\theta, \phi)$の積の形で表され，量子数 n, l, m はそれぞれ $1 \le n$, $0 \le l < n$, $-l \le m \le l$ を満たす．固有エネルギー E_n は n のみに依存し，もっとも低いエネルギー準位 E_1の固有状態は

$$\Psi_{1,0,0} = N\, e^{-r}$$

ただ 1 個なのに対し， 2 番目に低いエネルギー準位 E_2には

(1) $\Psi_{2,0,0} = \dfrac{1}{2}\sqrt{\dfrac{1}{2\pi}}\left(1 - \dfrac{r}{2}\right) e^{-\frac{r}{2}}$　　(2) $\Psi_{2,1,-1} = \dfrac{1}{8}\sqrt{\dfrac{1}{\pi}}\, r e^{-\frac{r}{2}} \sin\theta\, e^{-i\phi}$

(3) $\Psi_{2,1,0} = \dfrac{1}{4}\sqrt{\dfrac{1}{2\pi}}\, r e^{-\frac{r}{2}} \cos\theta$　　(4) $\Psi_{2,1,1} = \dfrac{1}{8}\sqrt{\dfrac{1}{\pi}}\, r e^{-\frac{r}{2}} \sin\theta\, e^{+i\phi}$

の 4 個の固有状態が縮退している．ただし①N は規格化定数を表す．以降では簡単のため $n = 2$に属する上記の 4 個の状態 $\Psi_{2,0,0}$，$\Psi_{2,1,-1}$，$\Psi_{2,1,0}$，$\Psi_{2,1,1}$をそれぞれ $\Psi^{(1)}$, $\Psi^{(2)}$, $\Psi^{(3)}$, $\Psi^{(4)}$と書く．

次に，z 軸の正方向へ電場 $F\ (> 0)$を印加した場合のエネルギー準位の分裂を考える．Hamilton 演算子は次式により与えられる．

$$H = H_0 - Fz \ = H_0 - Fr\cos\theta$$

Fが十分に小さい場合を考え，エネルギー準位が分裂した後の 4 個の状態$\widetilde{\Psi}^{(1)}$, $\widetilde{\Psi}^{(2)}$, $\widetilde{\Psi}^{(3)}$, $\widetilde{\Psi}^{(4)}$ をそれぞれ

$$\widetilde{\Psi}^{(k)} = c_1^k\Psi^{(1)} + c_2^k\Psi^{(2)} + c_3^k\Psi^{(3)} + c_4^k\Psi^{(4)}$$

と，電場を印加する前の 4 個の固有状態の線形和により近似的に表わす．Ritz の変分法によると，係数ベクトル$\mathbf{c}^k = (c_1^k, c_2^k, c_3^k, c_4^k)^{\mathrm{T}}$ とその固有エネルギー $\tilde{E}_k$ は

$$\mathrm{H}_{i,j} = \left\langle\Psi^{(i)}\middle|H\middle|\Psi^{(j)}\right\rangle = \delta_{ij}E_2 - \left\langle\Psi^{(i)}\middle|Fr\cos\theta\middle|\Psi^{(j)}\right\rangle$$

を行列要素とする次の 4 行 4 列の行列の固有値問題の固有ベクトル・固有値として求められる．ただしδ_{ij}は Kronecker のデルタを表す．また，行列の非対角要素は②$\Psi^{(1)}$と$\Psi^{(3)}$の間の行列要素 $\mathrm{H}_{1,3}$ と$\mathrm{H}_{3,1}$を除いて全て 0 である．

$$\begin{pmatrix} \mathrm{H}_{1,1} & 0 & \mathrm{H}_{1,3} & 0 \\ 0 & \mathrm{H}_{2,2} & 0 & 0 \\ \mathrm{H}_{3,1} & 0 & \mathrm{H}_{3,3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathrm{H}_{4,4} \end{pmatrix}\mathbf{c}^k = \tilde{E}_k\mathbf{c}^k$$

よって縮退していたエネルギー準位は電場の印加により $\boxed{\text{ア}}$ 個に分裂し，分裂後の最高準位と最低準位のエネルギー差は$\Delta = \boxed{\text{イ}}$ である．

問 A　下線①に関して，規格化定数N を固有状態 $\Psi_{1,0,0}$ の規格化条件 $\int_0^\infty dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta\, r^2 \sin\theta\ \left|\Psi_{1,0,0}\right|^2 = 1$ から求めよ．

問 B　エネルギー準位 E_1を Hamilton 演算子の期待値から計算せよ．必要ならば $\frac{\partial}{\partial r}e^{-r} = -e^{-r}$ および $\Lambda e^{-r} = 0$ を用いよ．

問 C　下線②に関して，行列要素 $\mathrm{H}_{1,2}$ が 0 になることを示せ．

問 D　下線②に関して，行列要素 $\mathrm{H}_{1,3}$ を計算せよ．

問 E　空欄 $\boxed{\text{ア}}$, $\boxed{\text{イ}}$ に入る適切な数字と式をそれぞれ答えよ．

［問題 2］以下の文章を読み，問 A，B に答えよ．

固有状態が列ベクトルの波動関数

$$\psi_- = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}, \qquad \psi_+ = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \tag{1}$$

で表されるスピン系を考える．それぞれに共役な行ベクトルの波動関数は $\psi_-^\dagger = \begin{bmatrix} 0 & 1 \end{bmatrix}$，$\psi_+^\dagger = \begin{bmatrix} 1 & 0 \end{bmatrix}$である．この系を温度$T$の熱浴と相互作用させ，スピン系が常に熱平衡状態が保たれるように，ゆっくり（準静的に）外場を印加して駆動する，3 ストローク（過程）の熱機関（1 サイクルの周期 3τ）を考える．自由度 2 のスピン系の分配関数はハミルトニアンの固有値をε_i （$i=1,2$），逆温度を $\beta = 1/k_\mathrm{B}T$（k_Bは Boltzmann 定数)とすると$Z=\sum_{i=1}^{2}\exp[-\beta\varepsilon_i]$，その自由エネルギーは $F=-(\ln Z)/\beta$，内部エネルギーは $U=-\partial(\ln Z)/\partial\beta$，エントロピーは $S=-(\partial F/\partial T)$で与えられる．なお，$\sinh(x)=\left(\mathrm{e}^{x}-\mathrm{e}^{-x}\right)/2$，$\cosh(x)=\left(\mathrm{e}^{x}+\mathrm{e}^{-x}\right)/2$，$\tanh(x)=\sinh(x)/\cosh(x)$，$\coth(x)=\cosh(x)/\sinh(x)$である．

1 ストローク目（$0 \le t < \tau$）として，スピン系の対角成分に働く磁場 $B(t)$（簡略化のため次元はエネルギーとする）を印加する．ハミルトニアンは行列表示で

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} B(t) & 0 \\ 0 & -B(t) \end{bmatrix} \tag{2}$$

と表される．準静的過程なので系は各時間において，式 (2)のハミルトニアンで規定される熱平衡状態にある．よって 1 ストローク目におけるスピン系の分配関数は，$Z_1 = \boxed{\quad ア \quad}$で表される．このエントロピーは $S_1 = \boxed{\quad イ \quad}$と計算される．この時$F$や$U$などは状態量であるから，外場の初期値を$B(0)=B_0$，終値を$B(\tau)=B_1$とすると，増加した内部エネルギーは $\Delta U_1 = \boxed{\quad ウ \quad}$で与えられる．スピン系に行われた仕事$W_1$は，この準静的過程で増加した自由エネルギーに等しく（熱力学第二法則 : Kelvin-Planck の表現），$W_1 = -\boxed{\quad エ \quad}+\boxed{\quad オ \quad}$である．

系に生じた熱をδQ_1とすると，1 ストローク区間での熱力学第一法則は

$$\Delta U_1 = \delta Q_1 + W_1 \tag{3}$$

と書かれる．これより，エントロピーの変化 ΔS_1と，式 (3)より求めた δQ_1の間には$\Delta S_1 = \boxed{\text{カ}}\ \delta Q_1$の関係があることが確認される．

2，3 ストローク目では，さらに非対角成分に働く電場$E(t)$（簡略化のため次元はエネルギーとする）を印加する．この時，系のハミルトニアンは

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} B(t) & E(t) \\ E(t) & -B(t) \end{bmatrix} \tag{4}$$

で与えられる．$B(t)$と$E(t)$を準静的に印加し，スピン系が各時間において式 (4)のハミルトニアンで規定される熱平衡状態にあるとすると，その分配関数は$\boxed{\text{キ}}$となる．

2 ストローク目($\tau \le t < 2\tau$)において，磁場は定数 $B(t) = B_1$に固定するが，電場は $E(\tau) = 0$ から $E(2\tau) = E_1$ へと準静的に増加する．この区間での仕事は$W_2 = -\dfrac{1}{\beta}\ln\left[2\cosh\left(\beta\sqrt{B_1^2 + E_1^2}\right)\right] + \dfrac{1}{\beta}\ln\left[2\cosh(\beta B_1)\right]$である．

3 ストローク目($2\tau \le t < 3\tau$)においては，2 つの外場を準静的に同時に$B(2\tau) = B_1$，$E(2\tau) = E_1$から$B(3\tau) = B_0$，$E(3\tau) = 0$へと変化させる．この区間の仕事は$W_3 = -\boxed{\text{ク}} + \boxed{\text{ケ}}$である．よって，3 ストロークからなる，この熱サイクルでなされる仕事は$W_1 + W_2 + W_3 = \boxed{\text{コ}}$である．

外場 E と B を印加された系に対する電気感受率と磁気感受率は，その分配関数 Z を用いて $\chi = \dfrac{\partial}{\partial E}\dfrac{1}{\beta}\ln Z$ と $M = \dfrac{\partial}{\partial B}\dfrac{1}{\beta}\ln Z$ より計算される．よって式 (4)で記述される 2，3 ストローク目における電気感受率と磁気感受率は $\chi = \boxed{\text{サ}}$ と $M = \boxed{\text{シ}}$ と評価される．1 ストローク目に対しては，それぞれ $\chi = \boxed{\text{ス}}$ および $M = \boxed{\text{セ}}$ となる．

蒸気熱機関は $P-V$ 線図に代表される熱力学的仕事線図で解析される．これにならって，この 3 ストロークの熱機関の $B-M$ 線図の概形を描いたものが図 1 である．ここで，矢印は時間とともにサイクルの回る方向を示す．同様に $E-\chi$ 線図の概形を描くと $\boxed{\text{I}}$ となる．線で囲まれた部分は 1 サイクルで行われた仕事に対応しており，回る方向によって仕事の正負が決まる．それぞれの仕事を W_{B-M} および $W_{E-\chi}$ とすると，全仕事は $W_{B-M} + W_{E-\chi} = \boxed{\text{ソ}}$ となる．

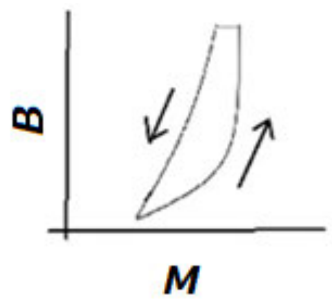

図 1　$B-M$ 線図の概形

問 A　空欄 $\boxed{\text{ア}}$ 〜 $\boxed{\text{ソ}}$ に入る適切な数式を，以下の(a) 〜 (w)の選択肢から選び答えよ．同じ選択肢を何度使ってもよい．

(a) $\cosh\left(\beta B(t)\right)$, (b) $\sinh\left(\beta B(t)\right)$, (c) $2\cosh(\beta B(t))$, (d) $2\sinh\left(\beta\sqrt{B^2(t)+E^2(t)}\right)$,

(e) $-k_{\mathrm{B}}\left\{\beta B(t)\tanh\left(\beta B(t)\right)+\ln\left[2\cosh\left(\beta B(t)\right)\right]\right\}$, (f) $-\tanh(\beta B_1)+\tanh(\beta B_0)$,

(g) $-B_1\coth(\beta B_1)+B_0\coth(\beta B_0)$, (h) $-k_{\mathrm{B}}\left\{\beta B(t)\tanh\left(\beta B(t)\right)-\ln\left[2\cosh\left(\beta B(t)\right)\right]\right\}$,

(i) $2\cosh\left(\beta\sqrt{B^2(t)+E^2(t)}\right)$, (j) $\tanh\left(\beta B(t)\right)$, (k) 0, (l) $\dfrac{1}{\beta}\ln\left[2\sinh(\beta B_1)\right]$,

(m) $\dfrac{1}{\beta}\ln\left[2\cosh(\beta B_1)\right]$, (n) $\dfrac{1}{\beta}\ln\left[2\cosh(\beta B_0)\right]$, (o) $-B_1\tanh(\beta B_1)+B_0\tanh(\beta B_0)$,

(p) $\dfrac{1}{\beta}\ln\left[2\sinh\left(\beta\sqrt{B_1^2+E_1^2}\right)\right]$, (q) $\dfrac{1}{\beta}\ln\left[2\cosh\left(\beta\sqrt{B_1^2+E_1^2}\right)\right]$, (r) $k_{\mathrm{B}}\beta$, (s) T,

(t) $\dfrac{B(t)}{\sqrt{B^2(t)+E^2(t)}}\tanh\left(\beta\sqrt{B^2(t)+E^2(t)}\right)$, (u) $\dfrac{E(t)}{\sqrt{B^2(t)+E^2(t)}}\tanh\left(\beta\sqrt{B^2(t)+E^2(t)}\right)$,

(v) $\sqrt{B^2(t)+E^2(t)}\coth\left(\beta\sqrt{B^2(t)+E^2(t)}\right)$, (w) $\dfrac{E(t)}{\sqrt{B^2(t)+E^2(t)}}\coth\left(\beta\sqrt{B^2(t)+E^2(t)}\right)$

問 B　空欄 $\boxed{\text{I}}$ に入る適切な熱力学的仕事図の概形を以下の(a) 〜 (e) から選び答えよ．それぞれ縦軸はE，横軸はχであり，矢印はサイクルの回る方向を示す．