[化学物理 II (専門)]　(全 2 題)

[問題 1]

問 A　磁気モーメント $\mathbf{M}(t)$ を持つ分子が，静磁場 $\mathbf{B}$ の下にあるときの運動方程式は $d\mathbf{M}(t)/dt = \gamma\mathbf{M}(t) \times \mathbf{B}$ と書かれる．ここで γ は磁気回転比と呼ばれる定数である．Z 方向の磁場 B_0 に対し角運動量成分 $s_x(t)$，$s_y(t)$，$s_z(t)$ に対する運動方程式を書き下しなさい．ここで磁気モーメントと角運動量 $\mathbf{s}$ の間には $\mathbf{M} = \gamma\hbar\mathbf{s}$ の関係がある．

問 B　状態 j におけるエネルギーを E_j とすると温度 T における熱平衡分布は $P_j = \mathrm{e}^{-E_j/k_BT}/Z$ と表される．ここで k_B はボルツマン定数で分配関数は $Z = \sum_j \mathrm{e}^{-E_j/k_BT}$ と定義されている．スピン粒子はアップ (+) とダウン (−) の 2 つの角運動量状態 $\mu = \pm\frac{1}{2}$ を持ち，磁場 B_0（z 方向とする）の下でのエネルギーは $E_\pm = \mp\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0$ で与えられる．熱平衡での z 方向の角運動量の期待値 s_z^{eq} を求めなさい．また、ヘルムホルツの自由エネルギー F は $F = -k_BT\log Z$ で定義される．これを用いてエントロピー S，比熱 C，内部エネルギー U を求めなさい．

問 C　量子力学ではスピンの状態は 2 状態の波動関数 $\psi(t) = \begin{pmatrix} c_-(t) \\ c_+(t) \end{pmatrix}$ で表される．z 方向の磁場 B_0 に対する対応するシュレディンガー方程式 $d\psi(t)/dt = -\frac{i}{\hbar}H\psi(t)$ は行列表示で

$$\frac{d}{dt}\begin{pmatrix} c_-(t) \\ c_+(t) \end{pmatrix} = -\frac{i}{\hbar}\begin{pmatrix} \frac{1}{2}\gamma\hbar B_0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_-(t) \\ c_+(t) \end{pmatrix}$$

である．ここで規格化により $|c_-(t)|^2 + |c_+(t)|^2 = 1$ とした．量子力学的な状態分布は波動関数とその共役関数を掛け合わせた密度演算子行列

$$\rho(t) \equiv \psi(t)\psi^\dagger(t) = \begin{pmatrix} c_-(t) \\ c_+(t) \end{pmatrix}(c_-^\dagger(t)\ c_+^\dagger(t)) = \begin{pmatrix} |c_-(t)|^2 & c_-(t)c_+^\dagger(t) \\ c_-^\dagger(t)c_+(t) & |c_+(t)|^2 \end{pmatrix}$$

の要素で定義されるので，$\rho(t)$ を用いて計算した方が物理的洞察は得やすい．スピン角運動量の期待値が $s_z(t) = (|c_-(t)|^2 - |c_+(t)|^2)/2$ に比例することから，

$$\rho(t) = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 - s_z(t) & s_x(t) + is_y(t) \\ s_x(t) - is_y(t) & 1 + s_z(t) \end{pmatrix}$$

と書こう．ここで複素数 $c_-(t)c_+^\dagger(t)$ は実数部と虚数部にわけて $s_x(t) + is_y(t)$ と書いた．密度演算子行列に対する運動方程式は $d\rho(t)/dt = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho(t)]$ である．運動方程式を $s_z(t)$，$s_y(t)$，$s_z(t)$ 各成分ごとに書き下し古典的な運動方程式 (問 A) と比較しなさい．

問 D　初期状態 $\mathbf{s}^0$ にあるスピンは，熱的相互作用により時間の経過とともに問 B で求めた熱平衡状態に向かうと考えられる．この効果を問 C で求めた s_z 成分の微分方程式に $(s_z^{eq} - s_z)/T_1$ の項を，s_x，s_y 成分の方程式にはそれぞれ $-s_x/T_2$，$-s_y/T_2$ の項を付加することにより取り入れよう．ここで T_1 と T_2 はそれぞれ縦，横方向の緩和に関係した時定数である．初期値を $(s_x(0),\ s_y(0),\ s_z(0)) = (s_x^0,\ 0,\ s_z^0)$ とし，この運動方程式（ブロッホ方程式）を解き，各成分の時間発展の様子をグラフに示しなさい．微分方程式を解くにあたり，解の形を適当に仮定して方程式を満たすよう定数を定めて解いてもよい．

[問題 2]

問 A　下の文の下線(1)-(6)を示しなさい．また、(イ)、(ロ)を埋めなさい．途中の導出の式も省略せず記述すること．

質量 m，振動数 ω の１次元調和振動子のハミルトニアン $H = -\left(\hbar^2/2m\right)(d^2/dq^2) + m\omega^2q^2/2$ は，質量加重座標 $Q = \sqrt{m}q$ 及びその共役な運動量演算子 $\hat{P} = -i\hbar\,(d/dQ)$ を用いると，$H = \frac{1}{2}\left(\hat{P}^2 + \omega^2Q^2\right)$ という簡単な形になる．ここで，演算子 $a = \left(\omega Q + i\hat{P}\right)/\sqrt{2\hbar\omega}$ および $a^\dagger = \left(\omega Q - i\hat{P}\right)/\sqrt{2\hbar\omega}$ の積である新しい演算子 $N = a^\dagger a$（数演算子と呼ぶ）を導入する．$\hat{P}$ と Q の交換関係 $\underline{{}_{(1)}\ \left[\hat{P}, Q\right] = -i\hbar}$ から，$\underline{{}_{(2)}\ \left[a, a^\dagger\right] = 1}$，$\underline{{}_{(3)}\ [N, a] = -a}$ および $\left[N, a^\dagger\right] = a^\dagger$ となることが示せる． この数演算子を用いると１次元調和振動子のハミルトニアンは $\boxed{(イ)\qquad}$ と書き直せる．数演算子 N の固有値 n の規格化された固有状態を $|n\rangle$ とすると，$\underline{{}_{(4)}\ a\,|n\rangle\ \text{および}\ a^\dagger\,|n\rangle\ \text{はそれぞれ}\ N\ \text{の固有値}\ n-1,\ n+1\ \text{の固有関数}}$である．また $\underline{{}_{(5)}\ N\ \text{の固有値は常にゼロまたは正の整数}}$である．すなわち，$N$ の最低固有状態を $|0\rangle$ とすると，その固有値は 0 であり， $a\,|0\rangle = 0$ となる．また，励起状態は $a^\dagger\,|0\rangle$ ，$a^\dagger a^\dagger\,|0\rangle, \cdots$ となり，それぞれの固有値は１，２，$\cdots$ である．ここで，規格化された状態 $|n+1\rangle$， $|n-1\rangle$ と $a^\dagger\,|n\rangle$ ， $a\,|n\rangle$ の関係は $\underline{{}_{(6)}\ a^\dagger\,|n\rangle = \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle,\quad a\,|n\rangle = \sqrt{n}\,|n-1\rangle}$ である．以上のことから１次元調和振動子のエネルギーは $\boxed{(ロ)\qquad}$ となることが示せる．

問 B　１次元調和振動子のハミルトニアン $H = \frac{1}{2}\left(\hat{P}^2 + \omega^2Q^2\right)$ の解を変分法を用いて解くことを考える．試行関数を $\varphi(Q) = Aexp\left(-\lambda^2Q^2/2\right)$（ここで A は規格化定数，λ は変分パラメーター）として，変分法を用いて最低エネルギー状態のエネルギー及び固有関数を求めよ．ただし，ハミルトニアンを試行関数で挟んだ積分が $\langle\varphi|\,H\,|\varphi\rangle = (A^2\sqrt{\pi}/4)\left\{\omega^2/\lambda^3 + \hbar^2\lambda\right\}$ であること，および $\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-a^2x^2\right)dx = \sqrt{\pi}/a$ を用いて良い．

問 C　問 B の１次元調和振動子にさらに $V(Q) = b\omega^2Q$ という摂動が加わった状態を考える．ここで b は定数である．

問 a　問 A の結果から以下の関係式を証明せよ．

$$\langle m|\,Q\,|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}}\left[\sqrt{n+1}\,\delta_{m,n+1} + \sqrt{n}\,\delta_{m,n-1}\right]$$

問 b　２次の摂動論を用いて，摂動が加わった状態の最低エネルギーを求めよ．