［化学物理II（専門）］（全2題）

［問題 1］　量子力学で用いられる演算子に関して，次の文章を読んで以下の問 A～E に答えよ．

$\hat{x}=x$ を座標演算子，及び $\hat{p}=-\mathrm{i}\hbar\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ を運動量演算子とし，それらは交換関係 $\left[\hat{x},\hat{p}\right]=\hat{x}\hat{p}-\hat{p}\hat{x}=\mathrm{i}\hbar$ で結ばれている．ここで，$\hbar$ はプランク定数を 2π で割ったもの，及び i は虚数単位である．

次の変換で，演算子 $\hat{a}$ を定義する．

$$\hat{a}\equiv\rho\left[\exp\left(\mathrm{i}\theta_x\right)\hat{x}+\exp\left(\mathrm{i}\theta_p\right)\hat{p}\right] \tag{1}$$

ここで，ρ，θ_x，及び θ_p は実定数である．ただし，$\rho>0$ である．演算子 $\hat{a}$ は交換関係

$$\left[\hat{a},\hat{a}^\dagger\right]=2\rho^2\hbar\equiv\delta \tag{2}$$

を満たすとする．ここで，$\hat{a}^\dagger$ は $\hat{a}$ のエルミート共役演算子，及び δ は正の実定数である．

問 A　θ_x と θ_p の関係を示せ．

問 B　$\hat{\Gamma}=\hat{a}^\dagger\hat{a}$ とする．$\varphi_\gamma(x)$ を，固有値 $\gamma=n\delta$ をとるエルミート演算子 $\hat{\Gamma}$ の固有関数とする．ここで n は負でない整数である．さて，$\hat{a}\varphi_\gamma(x)$ 及び $\hat{a}^\dagger\varphi_\gamma(x)$ も $\hat{\Gamma}$ の固有関数である．それぞれの固有値を求めよ．

問 C　$\varphi_0(x)$ を，$\gamma=0$ のときの $\hat{\Gamma}$ の固有関数とする．ここで，$\varphi_0(x)$ のノルム $\left\langle\varphi_0\middle|\varphi_0\right\rangle$ は 1 に規格化されているとする．すなわち，

$$\left\langle\varphi_0\middle|\varphi_0\right\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}x\varphi_0^*(x)\varphi_0(x)=1 \tag{3}$$

ここで，$\varphi_0^*(x)$ は $\varphi_0(x)$ の複素共役である．

（ア）$\hat{a}\varphi_0(x)$ のノルム $\left\langle\hat{a}\varphi_0\middle|\hat{a}\varphi_0\right\rangle$ 及び $\hat{a}^\dagger\varphi_0(x)$ のノルム $\left\langle\hat{a}^\dagger\varphi_0\middle|\hat{a}^\dagger\varphi_0\right\rangle$ を求めよ．

（イ）問 B，及び（ア）の結果より，固有値 γ が負となる固有状態が生じない理由を説明せよ．

問 D　ハミルトン演算子

$$\hat{H} = b\left(\hat{p}^2 + \hat{x}^2\right) \tag{4}$$

で記述される力学系を考える．ここで b は正の実定数である．$\hat{H}$ を b, $\hat{\Gamma}$, $\hbar$, 及び δ で表せ．

問 E　式 (4) の系に外部ポテンシャル $\hat{V} = g\hat{x}$ が加わった．ここで g は実定数である．このとき，基底状態（$\gamma = 0$）のエネルギーを，一次及び二次の摂動論により求めよ．一次の摂動エネルギー $E^{(1)}$ 及び二次の摂動エネルギー $E^{(2)}$ は次のように与えられる．

$$E^{(1)} = V_{00} \tag{5}$$

$$E^{(2)} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\left|V_{0m}\right|^2}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{6}$$

ここで，V_{mn} は，$\gamma = m\delta$ 及び $\gamma = n\delta$ の固有状態間の外部ポテンシャルの行列要素

$$V_{mn} = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x \varphi_{m\delta}^{*}(x) \hat{V} \varphi_{n\delta}(x) \tag{7}$$

であり，$E_m^{(0)}$ は $\gamma = m\delta$ の $\hat{H}$ の固有値である．

［問題 2］ $f^{(2)}(x)>0$ である関数 $f(x)$ に対して，以下の問 A～F に答えよ．ただし，関数 $f(x)$ に対して， $f^{(1)}(x)$ は 1 階微分， $f^{(2)}(x)$ は 2 階微分を表す．

問 A　$K(0)=K(1)=0$ であり， $K^{(2)}(x)<0$ を満たす 2 階微分可能な連続関数 $K(x)$ について， $K(x)\geq 0$ が $0<x<1$ で成り立つことを，図を描いて説明せよ．

問 B　2 つの x_1， x_2 について， $0\leq\lambda\leq 1$ の範囲内の任意の λ に対して，

$$\lambda f(x_1)+(1-\lambda)f(x_2)\geq f\left(\lambda x_1+(1-\lambda)x_2\right)$$

が成り立つことを証明せよ．

問 C　$f(x)=\exp(ax)$ としたとき，問 B の結果が成り立つことを，略図を用いて示せ．ただし， a は 0 でない任意の実数である．

問 D　n 個の値の組 $(x_1,\ldots,x_n)$ について，

$$\sum_{i=1}^{n}\lambda_i=1$$

を満たす確率分布 $(\lambda_1,\ldots,\lambda_n)$ に対して，

$$\sum_{i=1}^{n}\lambda_i f(x_i)\geq f\left(\sum_{i=1}^{n}\lambda_i x_i\right)$$

が成り立つことを数学的帰納法によって証明せよ． $n=2$ の場合は，問 B で既に証明されているので， n での成立を仮定したときの $n+1$ の場合の証明だけでよい．この関係式は，$(x_1,\ldots,x_n)$ の平均値での f の値は，$(f(x_1),\ldots,f(x_n))$ の平均値より大きくならないことを意味する．

問 E　2 つの系 X，Y を考える．X，Y ともに n 個の状態からなり，系 X では，それらの状態のエネルギーは n 個の値の組 $(E_1,\ldots,E_n)$ であり，系 Y の n 個の状態のエネルギーは $(E_1+u_1,\ldots,E_n+u_n)$ としよう． n 個の値の組 $(u_1,\ldots,u_n)$ が，X から Y に変化した時の， n 個の状態におけるエネルギー変化を表す．たとえば，X を純溶媒，Y を溶質と溶媒からなる溶液系とみると，

$(E_1,\ldots,E_n)$ は n 個の状態での溶媒部分のエネルギー，$(u_1,\ldots,u_n)$ が溶質－溶媒相互作用である．カノニカル分布では，系 Y での $(u_1,\ldots,u_n)$ の平均 $\langle u\rangle_{\mathrm{Y}}$ は

$$\langle u\rangle_{\mathrm{Y}}=\frac{\displaystyle\sum_{i=1}^{n}u_i\exp\left(-\frac{E_i+u_i}{k_{\mathrm{B}}T}\right)}{\displaystyle\sum_{i=1}^{n}\exp\left(-\frac{E_i+u_i}{k_{\mathrm{B}}T}\right)}$$

である．これは，溶液系における平均の溶質－溶媒相互作用である．ただし，k_{B} はボルツマン定数，T は系の温度である．また，系 X のヘルムホルツ自由エネルギー A_{X} および系 Y のヘルムホルツ自由エネルギー A_{Y} は，それぞれ，

$$A_{\mathrm{X}}=-k_{\mathrm{B}}T\ln\left(\sum_{i=1}^{n}\exp\left(-\frac{E_i}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\right)\qquad A_{\mathrm{Y}}=-k_{\mathrm{B}}T\ln\left(\sum_{i=1}^{n}\exp\left(-\frac{E_i+u_i}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\right)$$

と表される．問 D の結果を用いて，

$$\langle u\rangle_{\mathrm{Y}}\le A_{\mathrm{Y}}-A_{\mathrm{X}}$$

が成立することを証明せよ. この式は, 溶質の挿入による自由エネルギー変化は, 溶液系における平均の溶質－溶媒相互作用より小さくないことを表している.

問 F　問 E で $\langle u\rangle_{\mathrm{Y}}\le A_{\mathrm{Y}}-A_{\mathrm{X}}$ を証明したが，実際に，等号が成り立つのは，$(u_1,\ldots,u_n)$ がすべて等しい場合に限ることを，$n=2$ のときに証明せよ．ただし，$T>0$ とする．