

[化学物理 I(基礎)] (全2題)

[問題 1] スピンに関する以下の文章を読んで問 A~D に答えなさい。

スピンに関する演算子は角運動量の演算子と同じ交換関係を満たす。すなわち、

$$[s_x, s_y] = i\hbar s_z, \quad [s_y, s_z] = i\hbar s_x, \quad [s_z, s_x] = i\hbar s_y$$

を満足する。ここで i は虚数単位、 $\hbar = h/2\pi$ であり、 h はプランク定数である。また s_x , s_y , s_z はスピン角運動量演算子 s の x , y , z 成分を表す。以後、表式を簡単にするために、 $\hbar = 1$ とし、あらわに表示しないこととする。すなわち、

$$[s_x, s_y] = i s_z, \quad [s_y, s_z] = i s_x, \quad [s_z, s_x] = i s_y$$

このとき、① s^2 と s_z は可換であるので、系のスピンの状態をスピン角運動量量子数と z 方向の大きさ (スピン量子数) で表記することが可能である。ここで新たに演算子 s_+ および s_- を次のように定義する。

$$s_+ = s_x + i s_y, \quad s_- = s_x - i s_y$$

このとき、

$$[s_z, s_+] = s_+, \quad [s_z, s_-] = -s_-$$

を満足するので、② s_+ がスピン量子数を 1 増やし、 s_- が 1 減らす働きのある演算子であることがわかる。

電子はスピン量子数として $+1/2$ か $-1/2$ の値しか取れない。ここで各々の状態を規格化された波動関数として $|\alpha\rangle$ および $|\beta\rangle$ で表すことにする。このとき

$$s_z |\alpha\rangle = (1/2) |\alpha\rangle, \quad s_z |\beta\rangle = -(1/2) |\beta\rangle$$

であり、

$$\begin{aligned} s^2 |\alpha\rangle &= s(s+1) |\alpha\rangle = \frac{3}{4} |\alpha\rangle, & s^2 |\beta\rangle &= s(s+1) |\beta\rangle = \frac{3}{4} |\beta\rangle, \\ s_+ |\alpha\rangle &= 0, & s_+ |\beta\rangle &= |\alpha\rangle, & s_- |\alpha\rangle &= |\beta\rangle, & s_- |\beta\rangle &= 0 \end{aligned}$$

となる。

いま二つの電子のスピンの状態の重ね合わせを考える。系全体のスピン角運動量演算子 S は、個々の電子のスピン演算子 (s_1 , s_2) の和で次のように記述される。

$$S = s_1 + s_2 \quad \text{たとえば} \quad S_z = s_{1z} + s_{2z}$$

ここで下付の添え字は異なる電子をあらわす。このとき③ $\underline{S^2}$ と S_z , s_1^2 , s_2^2 が可換であるが、 S^2 と s_{1z} は可換でない。これらの結果から、系の状態を記述するには、系全体のスピン角運動量量子数 S と z 軸方向の値 M を指定する方法 (結合表現 $|SM\rangle$ と表記する) か、あるいは各々の電子のスピン量子数を指定する方法 (非結合表現) が可能である。結合表現としては $|1,1\rangle$, $|1,0\rangle$, $|1,-1\rangle$, $|0,0\rangle$, 非結合表現としては電子 1 と電子 2 のスピン状態の直積として $|\alpha\rangle|\alpha\rangle$, $|\alpha\rangle|\beta\rangle$, $|\beta\rangle|\alpha\rangle$, $|\beta\rangle|\beta\rangle$ のそれぞれ 4 種類が考えられる。

問 A 下線部①および②を証明せよ。

問 B 下線部③に関連して、 S^2 と S_z が可換であることを示せ。

問 C 規格化された結合表現のそれぞれを、非結合表現の適当な線形結合であらわせ。

問 D 二つの電子スピン間の交換相互作用ハミルトニアンが $-2Js_1 \cdot s_2$ で与えられるとする。ここで J は定数で、 $s_1 \cdot s_2$ は s_1 と s_2 の内積を表す。このとき、結合表現がこのハミルトニアンの固有状態になっていることを示し、各々の状態のエネルギー固有値を求めよ。

[問題 2] 次の文章を読んで、問 A～D に答えなさい。

一次元の高分子の弾性を考える。高分子は、左右の向きを持つ N 個の単量体が繋がって構成され、伸張長を L (右向きを正) とする。それぞれの単量体は長さ a で高分子鎖に沿った電気双極子モーメント μ を持つ。このような一次元の高分子を模式的に表したのが図 1 である。図の高分子鎖上の矢印が電気双極子モーメントの向きを表している。単量体の電気双極子モーメント μ は小さく、単量体間の双極子-双極子相互作用は無視する。一方、高分子には外部静電場 E が

かかっており、それぞれの単量体の電気双極子モーメント μ は E と相互作用する。このとき、右向きの電気双極子モーメントを持つ単量体の相互作用エネルギーは $V = -\mu E$ である。外部静電場 E がなければ、単量体の左右の向きのエネルギーは等しい。高分子は温度 T の平衡状態にある。

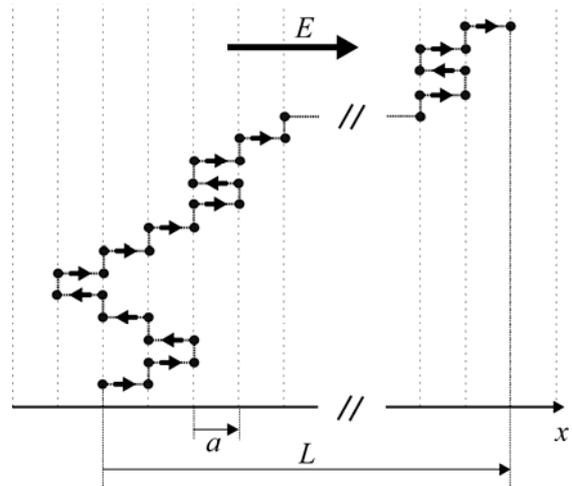


図 1: 一次元の高分子鎖の模式図。 x 軸 (横) 方向の伸張長 L は、単量体の左右の向きにより決まる。縦方向の伸張は考慮しない。

問 A 右向き及び左向きの単量体の数をそれぞれ n_+ 及び n_- とする。ここで $N = n_+ + n_-$ である。高分子の伸張長 L を n_+ 、 n_- 、及び a を用いて表せ。

問 B 高分子の伸張長が L のとき、外部静電場との相互作用によるエネルギー V_{ext} を μ 、 E 、 a 、及び L を用いて表せ。

問 C 伸張長が L のときの高分子の微視的状态数 $W(L)$ 及び分配関数 $Z(L)$ を N 、 L 、 a 、 μ 、 E 、 T 、及びボルツマン定数 k_B などを用いて表せ。

問 D 伸張長 L が最大長 $L_{\max} = Na$ より十分小さいとき ($L \ll L_{\max}$), 高分子の弾性はフックの法則に従う. すなわち, その張力 τ は

$$\tau = -\frac{\partial F(L)}{\partial L} = -\kappa(L - L_{\text{eq}})$$

のように, $L - L_{\text{eq}}$ に比例する. ここで, $F(L)$ は高分子の長さが L のときのヘルムホルツ自由エネルギー, κ はばね定数, 及び L_{eq} は高分子の平衡伸張長である.

以下の問 (ア) ~ (ウ) に答えよ. ここで, N は非常に大きな数であるとして, スターリングの公式を用いよ. すなわち, $\ln n! = n \ln n - n$ ($n \gg 1$ のとき). また, 近似式 $\ln(1+x) \cong x$ ($|x| \ll 1$) を用いてもよい.

(ア) ばね定数 κ を N , a , T 及び k_B を用いて表せ.

(イ) 温度 T が上昇したとき, ばね定数 κ はどのように変化するか, 理由を付して述べよ.

(ウ) 電場 E を強くしたとき, 平衡伸張長 L_{eq} はどう変化するか, 理由を付して述べよ.