[化学物理 I (基礎)] (全 2 題)

[問題 1] 状態がそれぞれ $\boldsymbol{\psi}_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$, $\boldsymbol{\psi}_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$ の列ベクトル (column vector) で表されるスピン (spin) 系を考えよう. この系を記述する Hamiltonian は 2 × 2 の正方行列 (square matrix) $\mathbf{H}$ で表され, Schrödinger 方程式は, 波動関数 $\boldsymbol{\Psi}(t) = c_1(t)\boldsymbol{\psi}_1 + c_2(t)\boldsymbol{\psi}_2$ に対し

$$\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{\Psi}(t) = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathbf{H}\boldsymbol{\Psi}(t) \tag{1}$$

と書ける. ここで $\hbar = h/2\pi$, h は Planck 定数である. この場合, 共役 (conjugate) な波動関数は行ベクトル (row vector) $\boldsymbol{\psi}_1^\dagger = [1\ \ 0]$, $\boldsymbol{\psi}_2^\dagger = [0\ \ 1]$ で表され, $c_j^\dagger(t)$ を $c_j(t)$ ($j = 1, 2$) の複素共役 (complex conjugate) とすると $\boldsymbol{\Psi}^\dagger(t) = c_1^\dagger(t)\boldsymbol{\psi}_1^\dagger + c_2^\dagger(t)\boldsymbol{\psi}_2^\dagger$ と書かれる. 以下の問 A～G に答えよ.

問 A 密度行列 (density matrix) は $\boldsymbol{\rho}(t) \equiv \boldsymbol{\Psi}(t)\boldsymbol{\Psi}^\dagger(t)$ と定義される. $\boldsymbol{\rho}(t)$ の要素を $c_j(t)$, $c_j^\dagger(t)$ ($j = 1, 2$) を用いて2×2行列の形で表せ.

問 B スピン双極子モーメント (spin dipole moment) 演算子 $\boldsymbol{\mu} = \begin{bmatrix} 0 & \mu \\ \mu & 0 \end{bmatrix}$ の期待値 (expectation value) は, $\bar{\mu}(t) = \boldsymbol{\Psi}^\dagger(t)\boldsymbol{\mu}\boldsymbol{\Psi}(t) = \mathrm{Tr}\{\boldsymbol{\mu}\boldsymbol{\rho}(t)\}$ で表される. $\mathrm{Tr}\{\mathbf{M}\}$ は正方行列 $\mathbf{M}$ の対角成分の和 (trace) である. $\bar{\mu}(t)$ を μ, $c_j(t)$, $c_j^\dagger(t)$ ($j = 1, 2$) を用いて表せ.

問 C Hamiltonian が

$$\mathbf{H} = \hbar\omega \begin{bmatrix} 1 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 1 \end{bmatrix} \tag{2}$$

で与えられる場合を考えよう. この対角成分 (diagonal elements) および非対角成分 (off-diagonal elements) の物理的意味を説明せよ.

問 D (2)式の Hamiltonian の固有値を $\hbar\omega_1$, $\hbar\omega_2$ とするとき, ω_1, ω_2 および対応する固有ベクトル $\bar{\boldsymbol{\psi}}_1$, $\bar{\boldsymbol{\psi}}_2$ を求めよ. 固有ベクトルは規格化 (normalize) しておくこと. ただし $\omega > 0$, $\omega_1 < \omega_2$ とする.

問E　(2)式の Hamiltonian を

$$\mathbf{H}' \equiv \mathbf{U}^{-1}\mathbf{H}\mathbf{U} = \hbar\begin{bmatrix}\omega_1 & 0 \\ 0 & \omega_2\end{bmatrix}$$

と対角化するユニタリー(unitary) 行列 $\mathbf{U}$ とその逆行列 $\mathbf{U}^{-1}$ を求めよ．

$\mathbf{U}\mathbf{U}^{-1} = \mathbf{U}^{-1}\mathbf{U} = \begin{bmatrix}1 & 0 \\ 0 & 1\end{bmatrix}$ と規格化すること.

問F　対角化した Hamiltonian に対する波動関数を $\mathbf{\Psi}'(t) = \mathbf{U}^{-1}\mathbf{\Psi}(t)$ とする．初期条件 $c_1(0) = 1$，$c_2(0) = 0$ に対し，$\mathbf{H}'$ に対する Schrödinger 方程式を解き $\mathbf{\Psi}'(t)$ を列ベクトルの形で表せ.

問G　問 F の解より $\mathbf{\Psi}(t)$ を求め $\overline{\mu}(t)$ を計算せよ. 結果は Euler の公式 $e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$ を用いて簡略化せよ.

［問題 2］ 理想気体（ideal gas）について次の二つの場合を考える.

(1) 体積(volume) V の容器中に質量(mass) m の粒子が N 個含まれている場合,

(2) 体積 V の容器に2種類の粒子 A, B が含まれている場合.（それぞれの質量は $m_A = m_B = m$, 粒子数は $N_A + N_B = N$ とする.）

以下の問 A~E に答えよ.

問 A まず(1)の場合を考える. この古典的分配関数(partition function)は

$$Z_1 = \frac{1}{N!h^{3N}} \iint \exp\left[-\frac{1}{k_B T} H(\mathbf{p},\mathbf{q}) \right] \mathbf{dqdp}$$

で定義される. ここで T は温度, k_B は Boltzmann 定数, h は Planck 定数である. また $\mathbf{p}$, $\mathbf{q}$ は N 個の気体粒子それぞれの3次元空間での運動量(momentum)と座標(coordinate), $H(\mathbf{p},\mathbf{q})$ は Hamiltonian, $\iint \mathbf{dqdp}$ は全粒子に関する多重積分を表している. (1)に対する分配関数 Z_1, ヘルムホルツエネルギー(Helmholtz energy) F_1 を N, V, T, m, h, k_B 等を用いて表せ. ここで Gauss 積分は $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$, Stirling の公式は $\ln N! = N \ln N - N$ である.

問 B (1)の場合のエントロピー(entropy) S_1, 内部エネルギー(energy) U_1, 圧力(pressure) P_1 を N, V, T, m, h, k_B 等を用いて表せ.

問 C 次に(2)の場合を考える. この場合の分配関数 Z_2 とヘルムホルツエネルギー F_2 を N_A, N_B, V, T, m, h, k_B 等を用いて表せ.

問 D (2)についてのエントロピー S_2 を N_A, N_B, V, T, m, h, k_B 等を用いて表せ.

問 E 問 B と問 D で計算したエントロピー S_1, S_2 を比較し, その違いについて議論せよ.