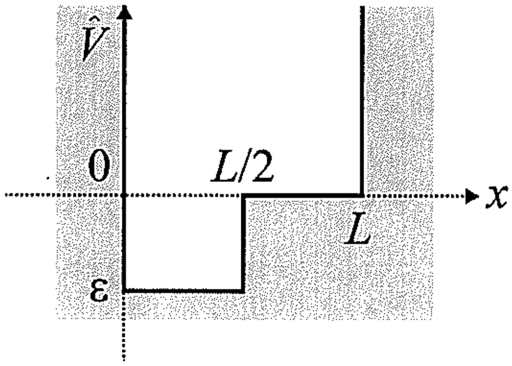
［化学物理Ⅱ（専門）］　（全2題）

［問題1］以下の文章を読み，問A～Eに答えよ．



右図のような一次元 (one dimension) の箱型ポテンシャル (box potential) で表されるナノ構造体に閉じ込められた電子を考える．このとき，電子の Hamiltonian, $\hat{H}$ は，電子の座標 (coordinate) を x とすると，次式で表されるとする．

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \tag{1}$$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{d^2}{dx^2} \tag{2}$$

$$\hat{V} = \begin{cases} \varepsilon & (0 \le x < L/2) \\ 0 & (L/2 \le x \le L) \\ \infty & (x < 0,\ x > L) \end{cases} \tag{3}$$

ここで，$\hat{T}$ は運動エネルギー (kinetic energy) 演算子，$\hbar = h/(2\pi)$ で h はプランク (Planck) 定数，m_e は電子の質量 (mass) である．$\hat{V}$ はポテンシャルエネルギー (potential energy) 演算子で，L は箱の長さ (length) を表す．また，ポテンシャル左半分のエネルギーは可変で，そのときのエネルギーを ε とする．

$\varepsilon = 0$ のとき，波動関数 (wavefunction) $\psi_n(x)$ 及びエネルギー E_n は n を1以上の整数 (integer) として以下のように表せる．

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{\pi n}{L}x\right) \tag{4}$$

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8m_eL^2} \tag{5}$$

問A　$\varepsilon \neq 0$ のときの最低エネルギー状態 (the lowest energy state) を，$\varepsilon = 0$ のときの $n=1$ 及び $n=2$ の波動関数を用いて，変分法 (variational method) で求めることを考える．試行関数 (trial function) $\Psi(x)$ を，変分パラメータ (variational parameters) c_1 及び c_2 を用いて以下のように表す．

$$\Psi(x) = c_1\psi_1(x) + c_2\psi_2(x) \tag{6}$$

試行関数によるエネルギーの期待値 (expectation value) E を c_1，c_2 及び積分 (integrals) H_{11}，H_{22}，H_{12} 及び H_{21} を用いて表せ．ここで，それぞれの積分は

$$H_{ij} = \int_0^L dx\psi_i(x)\hat{H}\psi_j(x) \tag{7}$$

のように定義される．波動関数及びハミルトニアンが実数 (real value) なので，変分パラメータ c_1 及び c_2 も実数としてよい．

問B　エネルギーの期待値 E を変分パラメータに関して変分することにより，最適な (optimal) エネルギーと波動関数が求まる．このとき，問題は次式の連立一次方程式 (simultaneous linear equations) を解くことに帰着される．

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{8}$$

ここで，行列要素は以下の式で与えられる．

$$A_{11} = H_{11} - E \tag{9}$$

$$A_{12} = H_{12} \tag{10}$$

$$A_{21} = H_{21} \tag{11}$$

$$A_{22} = H_{22} - E \tag{12}$$

上式 (9)～(12) の A_{11}，A_{12}，A_{21} 及び A_{22} を E_1 (式 (5) における $n=1$ のエネルギー)，ε 及び E のいずれかを用いて表せ．

問 C　$\varepsilon = -\dfrac{\pi\sqrt{63}}{8}E_1$ のとき，最適化された最低エネルギー状態のエネルギーを，E_1 を用いて表せ．ここで $E' = E - (H_{11} - E_1)$ とおくと解きやすい．

問 D　上問 C で求めた最適化された最低エネルギー状態の c_1 及び c_2 を求めよ．このとき，波動関数は規格化 (normalized) されているとする．すなわち $c_1^2 + c_2^2 = 1$．

問 E　$\varepsilon \neq 0$ のときは電子分布 (electron distribution) の偏りが生じる．上問 C 及び D で求めた最適化された最低エネルギー状態を占める一電子に対して，$0 \le x < L/2$ 及び $L/2 \le x \le L$ の領域 (regions) に見出される確率 (probability of finding the electron) をそれぞれ求め，その結果に基づき，どちらの領域に電子がより多く分布するかを答えよ．

［問題 2］以下の文章を読み，問 A～F に答えよ．

固有状態(eigen state)が列ベクトル (column vector) $|0\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$, $|1\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$で表される二準位系(two-level system)を考える．それに共役 (conjugate) な行ベクトル (row vector) は $\langle 0| = [0 \quad 1]$，$\langle 1| = [1 \quad 0]$ である．Hamiltonian はこの状態に対し $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ で定義されているとしよう．ここで

$$\hat{H}_0 = \begin{bmatrix} \varepsilon & 0 \\ 0 & -\varepsilon \end{bmatrix}, \quad \hat{V} = \begin{bmatrix} 0 & \mu \\ \mu & 0 \end{bmatrix} \tag{1}$$

と定義されており ε はエネルギー，μ は相互作用の強さを表す定数である．以下で温度(temperature)を T，Boltzmann 定数を k_{B} とすると，$\beta = 1/k_{\mathrm{B}}T$ であり，熱平衡状態(thermal equilibrium state)での密度演算子行列(density operator matrix)は $\hat{\rho}^{eq} = \mathrm{e}^{-\beta \hat{H}}$ で与えられる．ここで任意の演算子行列 $\hat{A}$ に対して $\mathrm{e}^{\hat{A}} \equiv \hat{I} + \sum_{n=1}^{\infty} \hat{A}^n / n!$ であり（$\hat{I}$ は単位演算子行列），$\hat{\rho}^{eq}$ の規格化は行わない．

$\hat{\rho}^{eq}$ を β の関数みなすと $\hat{\rho}^{eq}(\beta)$ はシュレディンガー方程式(Schrödinger equation)と同形の微分方程式(differential equation)

$$\frac{\partial \hat{\rho}^{eq}(\beta)}{\partial \beta} = -\hat{H}\hat{\rho}^{eq}(\beta) \tag{2}$$

を満たし，$\hat{V}$ が小さいなら波動関数と同様の摂動展開で $\hat{\rho}^{eq}(\beta)$ を評価できる．

問 A　まず無摂動(nonperturbative)状態での密度演算子行列 $\hat{\rho}_0^{eq} \equiv \mathrm{e}^{-\beta \hat{H}_0}$ を考えよう．$\hat{\rho}_0^{eq}$ は行列表示で

$$\hat{\rho}_0^{eq} = \begin{bmatrix} \rho_{00} & 0 \\ 0 & \rho_{11} \end{bmatrix} \tag{3}$$

と書かれる．ρ_{00}，ρ_{11} を求めよ．

問B　無摂動状態での分配関数(partition function)　$Z_0 = tr\{e^{-\beta \hat{H}_0}\} = \rho_{00} + \rho_{11}$ を求め，そのヘルムホルツ自由エネルギー(Helmholtz free energy) F，エントロピー(entropy) S，内部エネルギー(internal energy) U を分配関数 Z_0 より計算せよ．

問C　摂動(perturbation)を含んだ場合，密度演算子行列は

$$\frac{\partial \hat{\rho}^{eq}(\beta)}{\partial \beta} = -\left(\hat{H}_0 + \hat{V}\right)\hat{\rho}^{eq}(\beta) \tag{4}$$

を満たす．$\hat{V}_I(\beta) \equiv e^{\beta \hat{H}_0}\hat{V}e^{-\beta \hat{H}_0}$，$\hat{\rho}_I^{eq}(\beta) \equiv e^{\beta \hat{H}_0}\hat{\rho}^{eq}(\beta)$ とおくと(4)式が

$$\frac{\partial \hat{\rho}_I^{eq}(\beta)}{\partial \beta} = -\hat{V}_I(\beta)\hat{\rho}_I^{eq}(\beta) \tag{5}$$

となることを示せ．

問D　$\beta = 0$ での初期値を $\hat{\rho}_I^{eq}(0)$ として(5)式を形式的に積分(integrate)すると

$$\hat{\rho}_I^{eq}(\beta) = \hat{\rho}_I^{eq}(0) - \int_0^{\beta} d\beta_1 \hat{V}_I(\beta_1)\boxed{\quad a \quad}$$

となる．左辺を右辺 $\boxed{\quad a \quad}$ に代入すると

$$\hat{\rho}_I^{eq}(\beta) = \hat{\rho}_I^{eq}(0) - \int_0^{\beta} d\beta_1 \hat{V}_I(\beta_1)\hat{\rho}_I^{eq}(0) + \int_0^{\beta} d\beta_1 \int_0^{\beta_1} d\beta_2 \hat{V}_I(\beta_1)\hat{V}_I(\beta_2)\boxed{\quad b \quad}$$

この操作をさらに繰り返すと

$$\hat{\rho}_I^{eq}(\beta) = \hat{\rho}_I^{eq}(0) - \int_0^{\beta} d\beta_1 \hat{V}_I(\beta_1)\hat{\rho}_I^{eq}(0) + \int_0^{\beta} d\beta_1 \int_0^{\beta_1} d\beta_2 \hat{V}_I(\beta_1)\hat{V}_I(\beta_2)\boxed{\quad c \quad}$$
$$- \int_0^{\beta} d\beta_1 \int_0^{\beta_1} d\beta_2 \int_0^{\beta_2} d\beta_3 \hat{V}_I(\beta_1)\hat{V}_I(\beta_2)\hat{V}_I(\beta_3)\boxed{\quad d \quad}$$

この操作を続けると解は $\hat{V}$ の級数として表せる．

ここで，$\hat{\rho}^{eq}(0) = \boxed{e}$ であることを考慮し，上式をもとの表示に戻すと

$$\hat{\rho}^{eq} = \boxed{f} - \int_0^{\beta} d\beta_1 e^{-(\beta-\beta_1)\hat{H}_0}\hat{V}e^{-\beta_1 \hat{H}_0} + \int_0^{\beta} d\beta_1 \int_0^{\beta_1} d\beta_2 e^{-(\beta-\beta_1)\hat{H}_0}\hat{V}\boxed{\quad g \quad}\hat{V}e^{-\beta_2 \hat{H}_0} + \cdots$$

となる．$\boxed{\quad a \quad}$ ～ $\boxed{\quad g \quad}$ に適切な式を入れよ．

問E　問Dの1次の摂動項は変数変換により

$$\hat{\rho}_1^{eq} = -\int_0^\beta d\lambda\, e^{-\lambda \hat{H}_0} \hat{V} e^{-(\beta-\lambda)\hat{H}_0}$$

の形に書かれることを示し，この項を(1)の行列に対して評価せよ．

問F　熱平衡状態で演算子 $\hat{A}$ に対する期待値は

$$\left\langle \hat{A} \right\rangle = \frac{tr\left\{\hat{A}\,\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}}\right\}}{tr\left\{\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}}\right\}} = \frac{tr\left\{\hat{A}\hat{\rho}^{eq}\right\}}{tr\left\{\hat{\rho}^{eq}\right\}}$$

で定義される． $\hat{A} = \begin{bmatrix} 0 & \alpha \\ \alpha & 0 \end{bmatrix}$ として，問Eの結果を用いて $\left\langle \hat{A} \right\rangle$ を $\hat{V}$ の1次摂動の項まで評価して計算せよ．