

## [量子化学 I] (全 1 題)

## [問題 1]

ハミルトニアン  $H_0$  のもとで  $H_0\phi_j^0 = E_0\phi_j^0$  ( $j=1, 2$ ) で表される二重縮退した状態を考える。 ( $\langle\phi_1^0|\phi_2^0\rangle=0$ )

問 1 上記の系に、時間によらない相互作用  $H_1$  が働く場合の定常状態のエネルギーと波動関数  $\psi$  を求めよ。ただし、  
 $\langle\phi_1^0|H_1|\phi_1^0\rangle=\langle\phi_2^0|H_1|\phi_2^0\rangle=0$ ,  $\langle\phi_1^0|H_1|\phi_2^0\rangle=V$   
 とする。

問 2 次に時間に依存する摂動  $H'(t)$  が上記の系に働く場合を考える。ただし、時刻  $t=0$  以前において  $H'(t)=0$ 、 $t=0$  以後は  $H'(t)=H_1$  ( $H_1$  は一定) とする。摂動のかかる前の状態の時間に依存する Schrodinger 方程式は

$$H_0\phi_j(t) = -\hbar \frac{\partial \phi_j(t)}{\partial t} \quad (j=1, 2)$$

で表されるのでその波動関数  $\phi_j(t)$  は (1) という時間変化をする。摂動がかかった後、 $H_1$  により  $\psi(t) = a_1(t)\phi_1 + a_2(t)\phi_2$  という状態になったとすると、 $\partial a_1(t)/\partial t$  および  $\partial a_2(t)/\partial t$  の満たすべき微分方程式は (2) および (3) となる。この連立方程式を初期条件  $a_1(0)=1$ 、 $a_2(0)=0$  を用いて解くと、

$$a_1(t) = (4), \quad a_2(t) = (5)$$

と求められる。(1) から (5) の括弧の中に適当な式を入れよ。

問 3 一般に 1 つの励起状態からの発光強度は 1 次反応の式に従い減衰する。いま、上記の系における  $\phi_1^0$ 、 $\phi_2^0$  を励起状態とみなし、 $t=0$  において  $\phi_1^0$  だけが占有されているとし、一次の減衰を表す項  $-ka_1(t)$ 、 $-ka_2(t)$  をそれぞれ (2)、(3) 式に含めて表せるとする。 $a_1(t)$ 、 $a_2(t)$  の時間変化を表す微分方程式を書き表せ。

問 4 その発光が  $\phi_1^0$  だけから起きるとしたら、その発光強度  $I(t)$  はどのような時間変化を示すか、定性的に図示し、説明せよ。