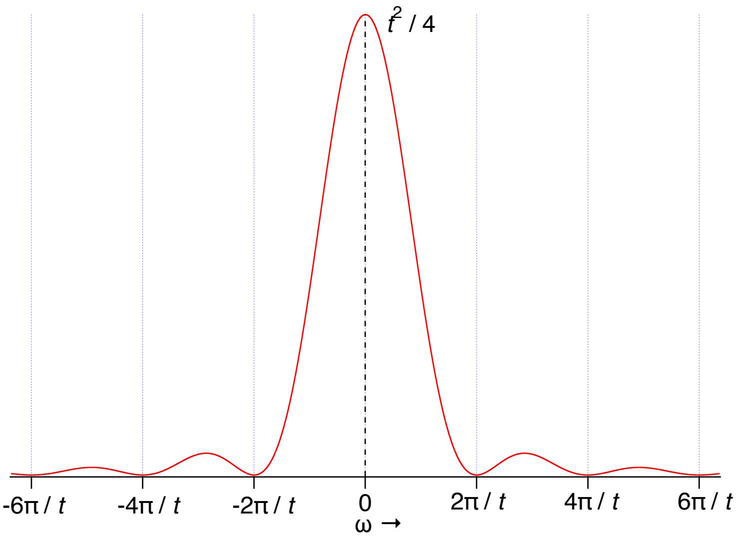
23 章章末問題

23.1 (23.18)式中の $\sin^2(\omega t/2)/\omega^2$ を縦軸に横軸を ω にしてグラフを描け
$\omega=0$ での $\sin^2(\omega t/2)/\omega^2$ はどうなるか？ 関数がゼロから増減して最初にゼロになる値を求め，その幅を求めよ。ピークを二等辺三角形として面積を求めよ。



略解　0/ 0 となるので，分子を $\omega=0$ の回りでテーラー展開して ω^2 の項までとると，$\omega^2 t^2/4$ となる。分母分子を ω^2 で割るとピークの高さは $t^2/4$ となる。
$\omega t/2 = \pm\pi$ すなわち $\omega = \pm 2\pi/t$ となる。 面積は $t^2/4(4\pi/t)/2 = \pi t/2$ となり,(23.18)は証明された。

23.2 Fermi の黄金律(golden rule)についてのべよ。
略解　摂動が時間によらず一定の場合，電子遷移は長時間経過すると一定の確率でおこる。

23.3
$\left[\hat{H}_0, e^{it\hat{H}_0 t/\hbar}\right] = 0$ を証明せよ。

略解 指数関数を展開して交換関係を求めよ。

23.4 Thomas-Reiche-Kuhn sum rule $\sum_j f_{ij} = 1$ (23.62)式を証明せよ

略解　(23.61)式 $f_{if} \equiv \dfrac{F_{if}}{F_{if}^{(0)}} = \dfrac{2m\omega_0}{e^2\hbar}\left|\left\langle \psi_f \middle| (\mathbf{e}_{\mathbf{k}\gamma}\cdot\vec{\mu}) \middle| \psi_i \right\rangle\right|^2$ を以下のように書く

今，$\hbar\omega_0 = \left|E_f - E_i\right|$ を $\hbar\omega_{fi} = \left|E_f - E_i\right|$ とおくと，

$$f_{if} = \frac{2m\omega_{fi}}{\hbar}\left|\left\langle f\middle|\hat{x}\middle|i\right\rangle\right|^2 = \frac{m\omega_{fi}}{\hbar}\left\{\left\langle f\middle|\hat{x}\middle|i\right\rangle^*\left\langle f\middle|\hat{x}\middle|i\right\rangle + \left\langle f\middle|\hat{x}\middle|i\right\rangle^*\left\langle f\middle|\hat{x}\middle|i\right\rangle\right\}$$

$$= \frac{1}{i\hbar}\left\{\left\langle i\middle|\hat{x}\middle|f\right\rangle\left\langle f\middle|\hat{p}_x\middle|i\right\rangle - \left\langle i\middle|\hat{p}_x\middle|f\right\rangle\left\langle f\middle|\hat{x}\middle|i\right\rangle\right\}$$

$$\sum_f f_{if} = \frac{1}{i\hbar}\left\langle i\middle|\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x}\middle|i\right\rangle = 1$$

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2m}\hat{\mathbf{p}}^2 + \hat{V}(\hat{\mathbf{r}})$$

$$\hat{\mathbf{r}}\hat{H}_0 - \hat{H}_0\hat{\mathbf{r}} = \frac{1}{2m}\left(\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}^2 - \hat{\mathbf{p}}^2\hat{\mathbf{r}}\right)$$

$$\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}^2 - \hat{\mathbf{p}}^2\hat{\mathbf{r}} = \left(\hat{x}\mathbf{i} + \hat{y}\mathbf{j} + \hat{z}\mathbf{k}\right)\left(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2\right) - \left(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2\right)\left(\hat{x}\mathbf{i} + \hat{y}\mathbf{j} + \hat{z}\mathbf{k}\right)$$

$$= \left(\hat{x}\hat{p}_x^2 + \hat{x}\hat{p}_y^2 + \hat{x}\hat{p}_z^2\right)\mathbf{i} + \left(\hat{y}\hat{p}_x^2 + \hat{y}\hat{p}_y^2 + \hat{y}\hat{p}_z^2\right)\mathbf{j} + \left(\hat{z}\hat{p}_x^2 + \hat{z}\hat{p}_y^2 + \hat{z}\hat{p}_z^2\right)\mathbf{k} - \left(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2\right)\left(\hat{x}\mathbf{i} + \hat{y}\mathbf{j} + \hat{z}\mathbf{k}\right)$$

$$= \left[\left(\hat{p}_x\hat{x} + i\hbar\right)\hat{p}_x + \hat{p}_y^2\hat{x} + \hat{p}_z^2\hat{x}\right]\mathbf{i} + \left[\hat{p}_x^2\hat{y} + \left(\hat{p}_y\hat{y} + i\hbar\right)\hat{p}_y + \hat{p}_z^2\hat{y}\right]\mathbf{j} + \left[\hat{p}_x^2\hat{z} + \hat{p}_y^2\hat{z} + \left(\hat{p}_z\hat{z} + i\hbar\right)\hat{p}_z\right]\mathbf{k}$$

$$-\left(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2\right)\left(\hat{x}\mathbf{i} + \hat{y}\mathbf{j} + \hat{z}\mathbf{k}\right)$$

$$= \left[\hat{p}_x\left(\hat{p}_x\hat{x} + i\hbar\right) + i\hbar\hat{p}_x\right]\mathbf{i} + \left[\hat{p}_y\left(\hat{p}_y\hat{y} + i\hbar\right)\hat{p}_y + i\hbar\hat{p}_y\right]\mathbf{j} + \left[\hat{p}_z\left(\hat{p}_z\hat{z} + i\hbar\right)\hat{p}_z + i\hbar\hat{p}_z\right]\mathbf{k}$$

$$-\left(\hat{p}_x^2\hat{x}\mathbf{i} + \hat{p}_y^2\hat{y}\mathbf{j} + \hat{p}_z^2\hat{z}\mathbf{k}\right) = 2i\hbar\hat{\mathbf{p}}$$

$$\hat{\mathbf{r}}\hat{H}_0 - \hat{H}_0\hat{\mathbf{r}} = \frac{1}{2m}\left(\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}^2 - \hat{\mathbf{p}}^2\hat{\mathbf{r}}\right) = \frac{i\hbar}{m}\hat{\mathbf{p}}$$

$$\frac{i\hbar}{m}\left\langle f\middle|\hat{\mathbf{p}}\middle|i\right\rangle = \left\langle f\middle|\hat{\mathbf{r}}\hat{H}_0 - \hat{H}_0\hat{\mathbf{r}}\middle|i\right\rangle = \hbar\omega_{if}\left\langle f\middle|\hat{\mathbf{r}}\middle|i\right\rangle$$

$$im\omega_{fi}\left\langle f\middle|\hat{x}\middle|i\right\rangle = \left\langle f\middle|\hat{p}_x\middle|i\right\rangle$$

$$f_{if} = \frac{2m\omega_{fi}}{\hbar}\left|\left\langle f\middle|\hat{x}\middle|i\right\rangle\right|^2 = \frac{m\omega_{fi}}{\hbar}\left\{\left\langle f\middle|\hat{x}\middle|i\right\rangle^*\left\langle f\middle|\hat{x}\middle|i\right\rangle + \left\langle f\middle|\hat{x}\middle|i\right\rangle^*\left\langle f\middle|\hat{x}\middle|i\right\rangle\right\}$$

$$= \frac{1}{i\hbar}\left\{\left\langle i\middle|\hat{x}\middle|f\right\rangle\left\langle f\middle|\hat{p}_x\middle|i\right\rangle - \left\langle i\middle|\hat{p}_x\middle|f\right\rangle\left\langle f\middle|\hat{x}\middle|i\right\rangle\right\}$$

$$\sum_f f_{if} = \frac{1}{i\hbar}\left\langle i\middle|\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x}\middle|i\right\rangle = 1$$

23.5

例えば水素原子の 1s→2p 遷移を，エネルギーがこの遷移に等しい光(直線偏光)で偏光方向が z 方向であるとして，振動子強度を計算すると $f_{1s\to 2p}=0.42$ となることを示せ。[電気双極子遷移の場合 1 に近い値をとる。(小出昭一郎 量子力学 II　13 章 例題)]

略 解　(23.61) 式 $f_{if}\equiv\dfrac{F_{if}}{F_{if}^{(0)}}=\dfrac{2m\omega_0}{e^2\hbar}\left|\left\langle\psi_f\left|(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\gamma}\cdot\vec{\mu})\right|\psi_i\right\rangle\right|^2$ において，

$\mathbf{e}_{\mathbf{k}\gamma}\cdot\vec{\mu}=-ez=-er\cos\theta$ となる。

直線偏光が z 方向であり，始状態が 1s であるので，終状態は磁気量子数がゼロの $2\mathrm{p}_z$ となる。(20.49)式より，

$$\left|1s\right\rangle=\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}e^{-r/a_0},\left\langle 2p_z\right|=\frac{1}{\sqrt{32\pi a_0^5}}re^{-r/(2a_0)}\cos\theta$$

$$\left\langle 2p_z\right|-er\cos\theta\left|1s\right\rangle=-e\int_0^\infty r^2\,\mathrm{d}r\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi\int_0^\pi\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\frac{1}{\sqrt{32\pi a_0^5}}re^{-r/(2a_0)}\cos\theta r\cos\theta\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}e^{-r/a_0}$$

$$=-\frac{e}{2\sqrt{2}a_0^4}\int_0^\infty r^4e^{-3r/(2a_0)}\,\mathrm{d}r\int_0^\pi\sin\theta\cos^2\theta\,\mathrm{d}\theta$$

となる。

$$\frac{\mathrm{d}\cos\theta}{\mathrm{d}\theta}=-\sin\theta,\sin\theta\mathrm{d}\theta=-\mathrm{d}\cos\theta,\cos\theta=X,\cos 0=1,\cos\pi=-1$$

$$\int_0^\pi\sin\theta\cos^2\theta\,\mathrm{d}\theta=\int_1^{-1}X^2(-1)\,\mathrm{d}X=\int_{-1}^1X^2\,\mathrm{d}X=\left[\frac{1}{3}X^3\right]_{-1}^1=\frac{2}{3}$$

部分積分を使うと $(fg)'=f'g+fg'$, $\int fg'=fg-\int f'g$, $f=r^4$, $g'=e^{-ar}$, $g=(-1/a)\,e^{-ar}$

$$\int_0^\infty r^4e^{-ar}\mathrm{d}r=\left[r^4\frac{-1}{a}e^{-ar}\right]_0^\infty-\int_0^\infty 4r^3\frac{-1}{a}e^{-ar}\mathrm{d}r=\frac{4}{a}\int_0^\infty r^3e^{-ar}\mathrm{d}r=\ldots=\frac{4}{a}\frac{3}{a}\frac{2}{a}\frac{1}{a}\left[\frac{-1}{a}e^{-ar}\right]_0^\infty$$

$$=\frac{4\times3\times2\times1}{a^5}$$

$$a=\frac{3}{2a_0},\int_0^\infty r^4e^{-ar}\mathrm{d}r=\frac{4\times3\times2\times1}{3^5}(2a_0)^5$$

$$-\frac{e}{2\sqrt{2}a_0^4}\frac{4\times3\times2\times1}{3^5}(2a_0)^5\frac{2}{3}=-\frac{e}{2\sqrt{2}a_0^4}\frac{512}{243}a_0^5=-\frac{e}{\sqrt{2}}\frac{256}{243}a_0$$

(23.61)式は

$$f_{1s\to 2p_z}=\frac{2m\omega_0}{e^2\hbar}\left(-\frac{e}{\sqrt{2}}\frac{256}{243}a_0\right)^2=\frac{m\omega_0}{\hbar}\left(\frac{256}{243}\right)^2 a_0^2$$

となる。(20.38) 式より 1s と $2p_z$ のエネルギー差を，ボーア半径を(20.37)式で与えられれば

$$\hbar\omega_0=-(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{1^2})\frac{me^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2},\omega_0=\frac{3}{4}\frac{me^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^3},a_0^2=\frac{(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^4}{m^2e^4}$$

$$f_{1s\to 2p_z}=\frac{m}{\hbar}\frac{3}{4}\frac{me^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^3}\left(\frac{256}{243}\right)^2\frac{(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^4}{m^2e^4}=\frac{3}{8}\left(\frac{256}{243}\right)^2=0.416\simeq 0.42$$

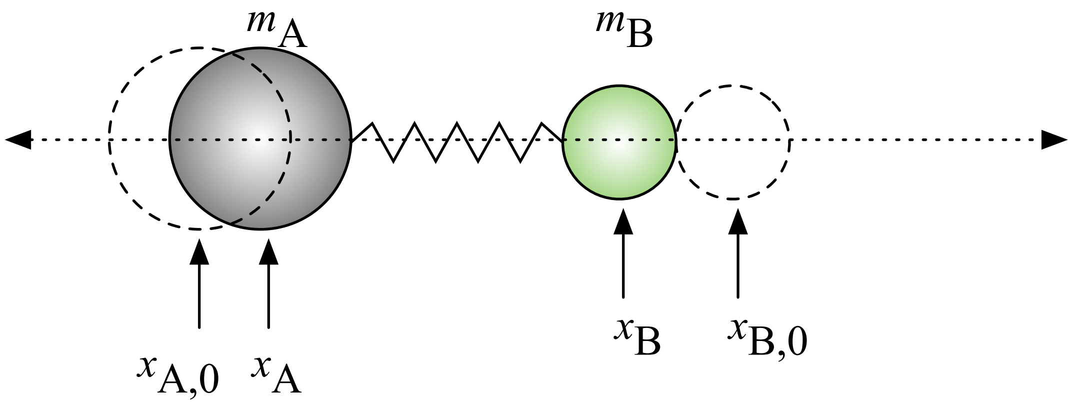
となる。，このように電気双極子遷移の振動子強度は 1 にちかい値をもつ。

23.6

分子振動の古典論に関する以下の問いに答えよ。

質量 m_A の A 原子と質量 m_B の B 原子からなる 2 原子分子 AB を考える。A-B 結合のバネ定数を k とする。

1）A 原子の位置座標を x_A，平衡位置を $x_{A,0}$，B 原子の位置座標を x_B，平衡位置を $x_{B,0}$ とする。A-B 結合長さが平衡原子間距離より短ければ斥力，長ければ引力が働く。その力の大きさは，原子間距離の平衡原子間距離からのずれとばね定数 k に比例する。
   a) A-B 平衡原子間距離を求めよ。解答：$x_{B,0}$ - $x_{A,0}$
   b) A-B 原子間距離を求めよ。解答：x_B - x_A
   c) 原子間距離の平衡原子間距離からのずれを,A,B 原子の変位 $u_A \equiv x_A - x_{A,0}$, $u_B \equiv x_B - x_{B,0}$ を用いてもとめよ。また，下図の場合その符号を求めよ。
   解答：$x_B - x_A - (x_{B,0} - x_{A,0}) = (x_B - x_{B,0}) - (x_A - x_{A,0}) = u_B - u_A < 0$
   d) 下図の場合原子間距離は平衡原子間距離より短いので, A 原子にはマイナス方向の斥力 F_A，B 原子にはプラス方向の斥力 F_B が働いている。F_A，F_B を k, u_B , u_A であらわせ。



解答：$F_B = -k(u_B - u_A)$,　$F_A = -F_B = k(u_B - u_A)$

2）u_A, u_B をもちいて，A 原子, B 原子の運動方程式をたてよ。

解答:　$F_A = k(u_B - u_A) = m_A\, d^2u_A/dt^2$

$F_B = -k(u_B - u_A) = m_B\, d^2u_B/dt^2$

3）u_A, u_B は振動解 $u_A = u_{A,0}\, e^{-i\omega t}$,　$u_B = u_{B,0}\, e^{-i\omega t}$ をもつとして運動方程式をとけ。ここで ω は調和振動の角振動数である。

解答:　$k(u_{B,0} - u_{A,0})\, e^{-i\omega t} = -m_A\, \omega^2 u_{A,0}\, e^{-i\omega t}$

$-k(u_{B,0} - u_{A,0})\, e^{-i\omega t} = -m_B\, \omega^2 u_{B,0}\, e^{-i\omega t}$

$$\begin{pmatrix} m_A\omega^2 - k & k \\ k & m_B\omega^2 - k \end{pmatrix}\begin{pmatrix} u_{A,0} \\ u_{B,0} \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} m_A\omega^2 - k & k \\ k & m_B\omega^2 - k \end{vmatrix} = (m_A\omega^2 - k)(m_B\omega^2 - k) - k^2 = 0$$

$$m_A m_B \omega^4 - (m_A + m_B)k\omega^2 + k^2 - k^2 = 0$$

$$\omega^2 = \frac{m_A + m_B}{m_A m_B}k = \frac{k}{m_{red}}, m_{red} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}, \omega = \sqrt{\frac{k}{m_{red}}}$$

$$\left[m_A \frac{k}{m_A m_B}(m_A + m_B) - k\right]u_{A,0} + ku_{B,0} = 0, u_{B,0} = -\left[\frac{m_A + m_B}{m_B} - 1\right]u_{A,0}$$

$$u_{B,0} = -\frac{m_A}{m_B}u_{A,0}$$

ここで m_{red} は換算質量である。

4）A 原子は B 原子より電気陰性度が大きく負に帯電し-δe の電荷をもち，B 原

子は$+\delta e$の電荷をもち，分子が振動しても変化しないとする。ここでeは電気素量である。平衡原子間距離の時の双極子モーメントもとめ，振動による誘起双極子モーメントを求めよ。
解答：双極子は負電荷から正電荷に向かうベクトルで，平衡原子間距離の時どの大きさμ_0は，$\mu_0 = \delta e(x_{B,0} - x_{A,0})$となる。また，振動しているときの双極子モーメント$\mu = \delta e(x_B - x_A)$となるので，振動による誘起双極子モーメント$\delta\mu$は，$\delta\mu = \mu - \mu_0 = \delta e[(x_B - x_{B,0}) - (x_A - x_{A,0})] = \delta e(u_B - u_A) = \delta e(u_{B,0} - u_{A,0})\, e^{-i\omega t} =$
$\delta e(-m_A / m_B - 1)\, u_{A,0}e^{-i\omega t} = -\delta e[(m_A + m_B) / m_B]\, u_{A,0}e^{-i\omega t} = -\delta e(m_A / m_{red})\, u_{A,0}e^{-i\omega t}$

5）$u_{A,0}e^{-i\omega t} = q$とすると，$d\mu/dq$ はゼロとならず赤外活性であることを示せ。
解答　$d\mu/dq = -\delta e(m_A / m_{red}) \neq 0$となり，(23.66)より赤外活性となる。