量子力学

第11回目（6/27）

2AM　前期木曜2限

先進工学部マテリアル創成工学科　田村隆治

tamura☺rs.tus.ac.jp

認証コード：6533

今回の授業で身に付くこと

二原子分子の回転のエネルギー固有値の求め方を理解する。

振動と違い、回転は励起状態にあることを理解する。

第n励起状態に励起されているN_2分子の数と基底状態にあるN_2分子の数の比を計算できる。

前回の復習

一粒子の回転を表す時間に依存しないSchrödinger方程式

$$\frac{\hat{l}^2}{2I}\left|\Psi\right\rangle = E\left|\Psi\right\rangle \qquad I \equiv mr^2$$:慣性モーメント

角運動量の定義

$$\left[\hat{l}_x,\hat{l}_y\right] = i\hbar\hat{l}_z \qquad \left[\hat{l}_y,\hat{l}_z\right] = i\hbar\hat{l}_x \qquad \left[\hat{l}_z,\hat{l}_x\right] = i\hbar\hat{l}_y$$

角運動量の二乗、そのz成分の固有値

$$\hat{l}^2\left|lm\right\rangle = l(l+1)\hbar^2\left|lm\right\rangle \qquad l = 0,\frac{1}{2},1,\frac{3}{2},2,\ldots$$

$$\hat{l}_z\left|lm\right\rangle = m\hbar\left|lm\right\rangle \qquad m = -l,-l+1,\cdots,l-1,l \qquad 2l+1 \text{ 個}$$

※軌道運動の場合は後で示すようにlは整数に限られる。

参考資料

mはこれで尽くされているか

上昇演算子を作用させるとゼロになるmの値を調べる。

$$\hat{l}_+|\lambda m\rangle = 0 \qquad \lambda = l(l+1) \qquad l:m\text{の最大値}$$

左から下降演算子を掛けて

$$\hat{l}_-\hat{l}_+|\lambda m\rangle = \left(\hat{l}^2 - \hbar\hat{l}_z - \hat{l}_z{}^2\right)|\lambda m\rangle = \left(\lambda\hbar^2 - \hbar m\hbar - m^2\hbar^2\right)|\lambda m\rangle$$

$$= \hbar^2\left(\lambda - m - m^2\right)|\lambda m\rangle = 0 \qquad \therefore \lambda = m^2 + m$$

$\lambda = l(l+1)$より、$(l-m)(l+m+1) = 0$

$\therefore m = l$、もしくは、$m = -l-1$

$-l \le m \le l$なので、上昇演算子を作用してゼロになるのは$m = l$のときのみ。

従って、mの値はlから自然数を引いた値でなければならない。
でないと、$\hat{l}_+$を作用させていくとmの値が無限に増加することになる。
（lが最大値であることと矛盾する）

以上より、mの値は以下の値に限られることが結論される。

$$\boxed{m = -l, -l+1, \cdots, l-1, l}$$

$\hat{l}_z$の固有関数

角運動量z成分の演算子（極座標表示） $\boxed{\hat{l}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}}$

※導出方法は補助資料を参照のこと。

固有値方程式　$\hat{l}_z |m\rangle = m\hbar |m\rangle$

固有関数　$\Psi_m(\phi) = Ce^{im\phi}$　$\because -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \Psi_m = -i\hbar Cime^{im\varphi} = m\hbar \Psi_m$

ϕと$\phi + 2\pi$は同じ位置なので、**波動関数の一価性**を要請する。

$$\Psi_m(\phi + 2\pi) = \Psi_m(\phi)$$

$$e^{im\phi} = e^{im(\phi+2\pi)} \qquad e^{2\pi mi} = 1 \qquad m: \text{整数}$$

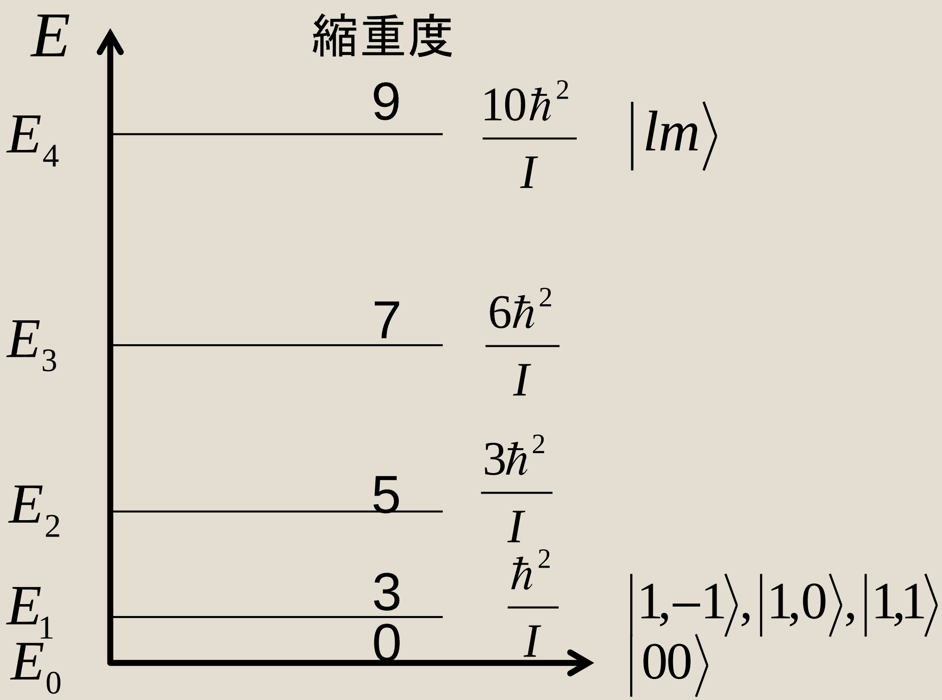
$$\hat{\boldsymbol{l}}^2 |lm\rangle = l(l+1)\hbar^2 |lm\rangle \qquad l = 0,1,2,3,\ldots$$

※位置の関数で表される古典的な軌道運動の場合は l は整数に限られる。

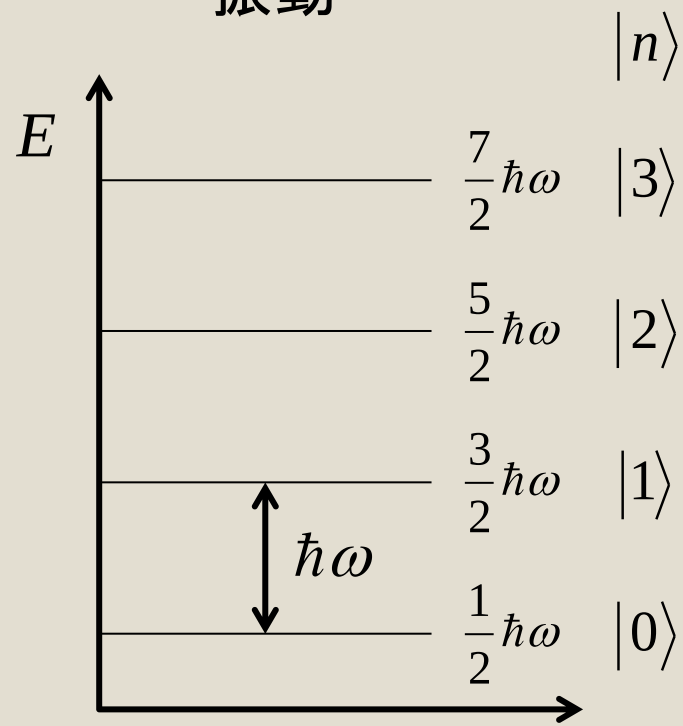
回転運動　$\hat{H} = \dfrac{\hat{l}^2}{2I}$　　$\hat{H}\left|lm\right\rangle = \dfrac{1}{2I} l(l+1)\hbar^2 \left|lm\right\rangle$

固有ケット	$\left|lm\right\rangle$	$l = 0,1,2,3,\ldots$　　$m = -l, l+1, \ldots, l-1, l$
固有値	$E_l = \dfrac{1}{2I} l(l+1)\hbar^2$	$(2l+1)$ 重縮退

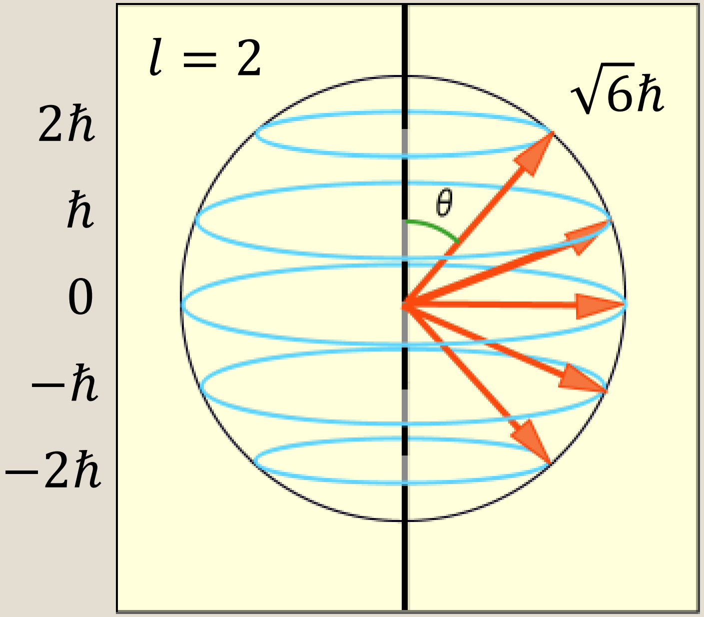
回転



振動



方向量子化



$|lm\rangle$: 角運動量二乗と角運動量z成分の同時固有状態

	固有値
角運動量二乗	$l(l+1)\hbar^2$
角運動量z成分	$m\hbar$

角運動量のx成分とy成分は不確定となる。
（測定すると固有値$m\hbar$のどれか一つが得られる）

角運動量について確定できるのはその大きさと一成分のみなので、古典的に考えると上図のようになる。角運動量ベクトルの終端が水色の円上のどこかにあり、定まらない。（測定するとどこかで見い出される）

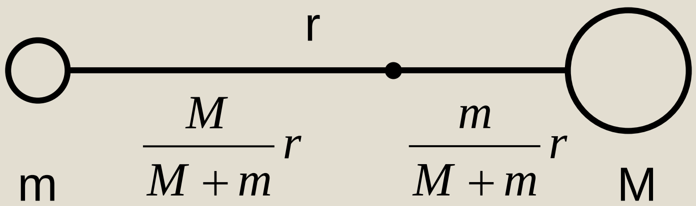
また図からわかるように、角運動量は任意の方向を向くことができない。このように角運動量の向きが離散化されることを、方向の量子化という。

2原子分子の回転

重心を中心に同じ角振動数ωで回転する2つの粒子のエネルギーの和。

エネルギー　$E = \frac{1}{2}Mr_1^2\omega^2 + \frac{1}{2}mr_2^2\omega^2 = \frac{1}{2}(I_1 + I_2)\omega^2 \equiv \frac{1}{2}I\omega^2$

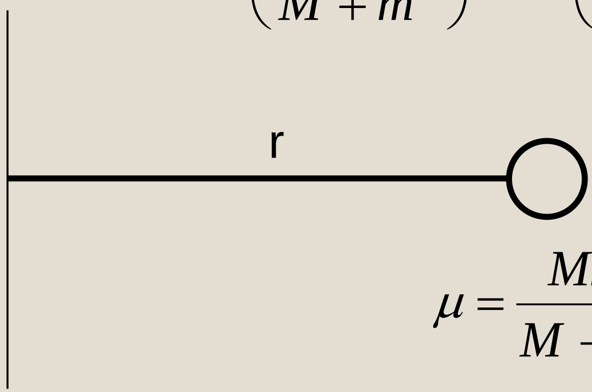
※合成慣性モーメント$I \equiv I_1 + I_2$をもった1粒子の角振動数ωの回転のエネルギーと式の形は同じ。



ハミルトニアン　$\hat{H} = \frac{\hat{l}^2}{2I}$　$I = I_1 + I_2$

合成慣性モーメント

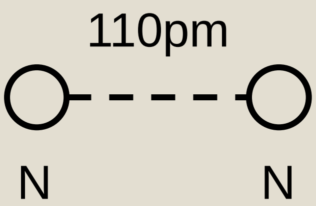
$$I = M\left(\frac{m}{M+m}r\right)^2 + m\left(\frac{M}{M+m}r\right)^2 = \frac{Mm^2 + mM^2}{(M+m)^2}r^2 = \frac{Mm}{M+m}r^2 \equiv \mu r^2$$



$$\mu = \frac{Mm}{M+m}$$

換算質量$\mu = Mm/(M+m)$をもった1個の粒子の回転と等価。

N_2分子の回転



$$E_l = \frac{l(l+1)}{2}\frac{\hbar^2}{I}$$

換算質量(原子量単位)

$$\mu = \frac{14\times 14}{14+14} = \frac{14}{2} = 7 \qquad \mu = 7\times\frac{10^{-3}}{6.02\times 10^{23}} = 1.16\times 10^{-26}\ \mathrm{kg}$$

$$I = \mu R^2 = 1.16\times 10^{-26}\times\left(110\times 10^{-12}\right)^2 = 1.40\times 10^{-46}\ \mathrm{kg\cdot m^2}$$

$$E_1 = \frac{\hbar^2}{I} = \frac{\left(1.055\times 10^{-34}\right)^2}{1.40\times 10^{-46}} = 7.93\times 10^{-23}\ \mathrm{J} = 0.495\,\mathrm{meV}$$

N_2分子の振動のエネルギー間隔: $\hbar\omega = 0.291\ \mathrm{eV}{=}291\ \mathrm{meV}$

熱エネルギー(室温): $300k_B = 0.0258\ \mathrm{eV}{=}25.8\ \mathrm{meV}$

※振動のエネルギー間隔は熱エネルギーより1桁大きいのに対し、回転のエネルギー間隔は2桁も小さい。従って、室温でも十分励起される。

一粒子分配関数

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta E_n)$$

※和はすべての状態nについての和

※同じエネルギーをもつ状態が複数あるときは、縮退しているという。

※縮退がある場合は、縮退した状態すべてについて和をとる。

一粒子の回転運動の場合

$$z = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp(-\beta E_l)$$

$$z = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left(-\frac{l(l+1)\hbar^2\beta}{2I}\right) \qquad \because E_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$$

2原子分子気体（1 mol ）の場合

分配関数 $Z = z^{N_A}$

エネルギー $E = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = -N_A \frac{\partial}{\partial\beta}\ln z$

定積比熱 $C_v = \frac{dE}{dT}$

2原子分子の回転

l=lの状態をとるN_2分子の数をN_l、l=0の状態をとるN_2分子の数をN_0としたとき、N_l/N_0はいくらか。

$$\frac{N_l}{N_0} = \frac{(2l+1)\frac{1}{Z}\exp(-\beta E_l)}{\frac{1}{Z}\exp(-\beta E_0)} = (2l+1)e^{-\beta E_l} \qquad E_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$$

$$Z \equiv \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\exp(-\beta E_l)$$ 分配関数

例題: N_2分子においてN_{10}/N_0を求めよ。

$$E_{10} = \frac{10(10+1)}{2}\frac{\hbar^2}{I} \qquad \frac{\hbar^2}{I} = 0.495\ \mathrm{meV} \qquad 300k_B = 25.8\ \mathrm{meV}$$

$$\frac{N_{10}}{N_0} = 21e^{-\frac{10\cdot 11}{2}\cdot\frac{0.495}{25.8}} = 7.31$$

室温では、N_2分子の多くが回転の励起状態にある。
（振動は基底状態）

参考資料

HI分子の回転

三次元で自由に回転している^{1}H^{127}Iの最初の4つの回転のエネルギー準位をeV単位で求めよ。ただし、R=160pmである。

換算質量（原子量単位）

$$\frac{127\times 1}{127+1}=\frac{127}{128} \qquad \mu=\frac{127}{128}\times\frac{10^{-3}}{6.02\times 10^{23}}=1.65\times 10^{-27}\,kg$$

$$I=\mu R^2=1.65\times 10^{-27}\times\left(160\times 10^{-12}\right)^2=4.22\times 10^{-47}\ \mathrm{kg\cdot m^2}$$

回転のエネルギー

$$\boxed{E_l=l(l+1)\frac{\hbar^2}{2I}}$$

$$E_0=0$$

$$E_1=\frac{\hbar^2}{I}=\frac{(1.055\times 10^{-34})^2}{4.22\times 10^{-47}}=2.64\times 10^{-22}\ \mathrm{J}=\frac{2.64\times 10^{-22}}{1.6\times 10^{-19}}=1.65\ \mathrm{meV}$$

$$E_2=\frac{3\hbar^2}{I}=4.95\ \mathrm{meV} \qquad E_3=\frac{6\hbar^2}{I}=9.90\ \mathrm{meV}$$

第11回目のまとめ

以下の内容を良く消化して、説明できるようにしましょう。

一粒子の回転を表す時間に依存しないSchrödinger方程式

$$\frac{\hat{l}^2}{2I}\left|\Psi\right\rangle = E\left|\Psi\right\rangle \qquad I \equiv mr^2$$:慣性モーメント

角運動量の二乗およびそのz成分の固有値

$$\hat{l}^2\left|lm\right\rangle = l(l+1)\hbar^2\left|lm\right\rangle \qquad l = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \ldots$$

$$\hat{l}_z\left|lm\right\rangle = m\hbar\left|lm\right\rangle \qquad m = -l, -l+1, \cdots, l-1, l \qquad 2l+1$$ 個

※一粒子の回転のエネルギー固有値は $E_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$ となる。

※軌道運動の場合はlは整数に限られる。

レポート課題（40分）

１．1モルの２原子分子の回転による比熱が高温極限でRとなることを証明せよ。

分配関数　　$Z = z^{N_A}$

$$z = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left(-\frac{l(l+1)\hbar^2\beta}{2I}\right)$$

※ヒント：βが十分小さいとして、lに関する和を積分にせよ。

２．エネルギー等分配則をもとに、比熱がRになる理由を述べよ。

ヒント>>tamura☺rs.tus.ac.jpまで

※提出方法

〆切：7/3(水)　　提出先：LETUS

フォーマット：手書き・ワープロいずれも可

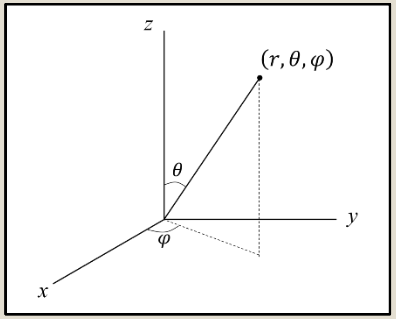
ファイル形式：PDF　　ファイル名書式：”82xxxxx材料太郎.pdf”

角運動量z成分演算子の極座標表示

補助資料

極座標表示

$$x = r\sin\theta\cos\phi$$
$$y = r\sin\theta\sin\phi$$
$$z = r\cos\theta$$



$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sin\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\sin\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}$$

$$l_z = i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$= i\hbar r\sin\theta\left(\sin\theta\sin\phi\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\sin\phi\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sin^2\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right.$$

$$\left. - \sin\theta\sin\phi\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\cos\theta\sin\phi\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\cos^2\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$$