

量子力学

第9回目 (6/13)

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 : ****

今回の授業で身に付くこと

分子の振動は基底状態にあることを理解する。

多数の粒子があれば、物理量が正確に求まることを理解する。

固体の比熱が絶対零度でゼロになることを理解する。

教室の窒素分子に関して、基底状態の割合を正確に計算できる。

地球温暖化の原因が分かる。

一次元調和振動の固有状態

$$\text{固有関数: } |n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle$$

$$\text{固有値: } E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

n=0~5のときの存在確率

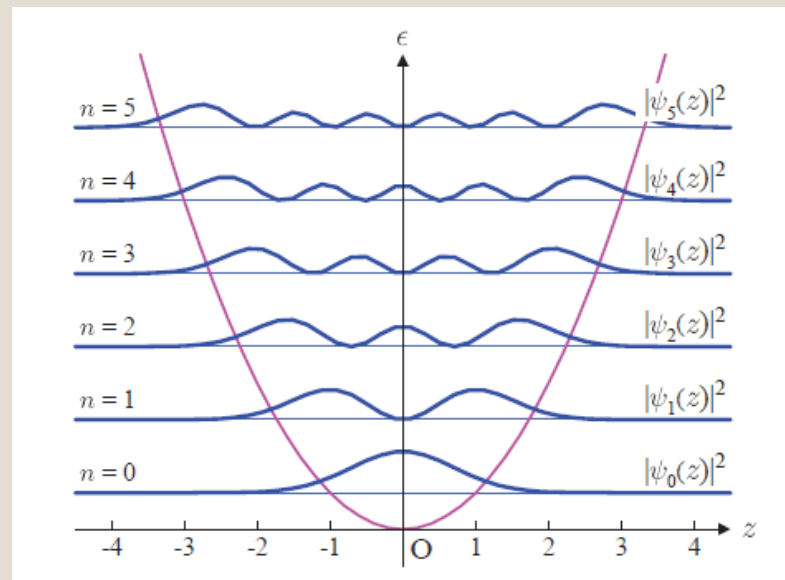
基底状態 $\Psi_0(x) = e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$

第一励起状態 $\Psi_1(x) = x e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$

第二励起状態 $\Psi_2(x) = \left(x^2 - \frac{\hbar}{2m\omega}\right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$

第三励起状態 $\Psi_3(x) = \left(x^3 - \frac{3\hbar}{2m\omega}x\right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$

※ただし、規格化していない。



※エネルギーが高くなるにつれ、粒子の存在確率が外部に広がっていく様子がわかる。

第9回目で学ぶ内容

一粒子の調和振動の応用として、2原子分子および固体の振動について学ぶ。

これまでのまとめ

一次元調和振動子

エネルギー固有関数: $|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle$

エネルギー固有値: $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad n = 0, 1, 2, \dots$

粒子が固有状態 n をとる確率

$$P(E_n) = \frac{1}{z} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \quad \text{確率なので、} \sum_{n=0}^{\infty} P(E_n) = 1$$

$$\text{従って、} \quad z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)$$

※ z は一粒子分配関数とよばれる。分配関数については後で説明する。

一次元調和振動子の場合

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(n + 1/2)\hbar\omega}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right) = \frac{\exp(-\hbar\omega/2k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)}$$

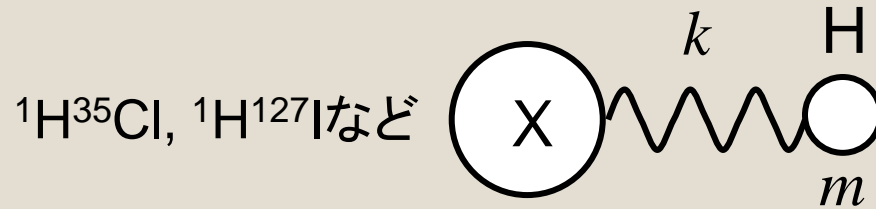
$$\therefore \frac{1}{z} = \frac{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)}{\exp(-\hbar\omega/2k_B T)} = e^{\hbar\omega/2k_B T} (1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) \quad \text{※等比数列の和}$$

$$\text{状態}|n\rangle\text{をとる確率:} \quad P(E_n) = (1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) e^{-n\hbar\omega/k_B T}$$

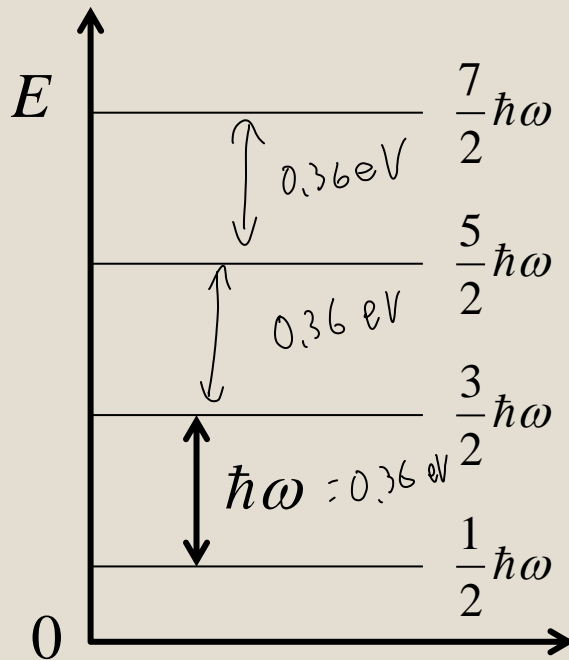
$$\text{基底状態}|0\rangle\text{をとる確率:} \quad P(E_0) = 1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}$$

※絶対零度では粒子は基底状態(エネルギー最低状態)にある。有限の温度では、粒子は励起状態をしめるようになる。

XH分子の振動



エネルギー固有値



$$k = 500 \text{ N/m} \quad \hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$m = 1.7 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

X原子を十分重いと見なし、一粒子の調和振動として扱おう。

エネルギー間隔

$$\hbar\omega = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} = 5.7 \times 10^{-20} \text{ J} = 0.36 \text{ eV}$$

室温

$$300k_B = 4.1 \times 10^{-21} \text{ J} = 0.026 \text{ eV} \quad \left(\frac{1}{k_B T} \right)$$

粒子が基底状態
 $|0\rangle$ にいる確率

$$P(E_0) = 1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} = 1 - e^{-\frac{5.7 \times 10^{-20}}{4.1 \times 10^{-21}}} = 0.999999$$

室温で励起され
- 振動し
↓
室温で励起されない

室温で励起されている分子は、100万分子のうち1分子。一般に、分子振動は室温では基底状態にあると考えて問題ない。

H₂O分子の振動

※フォトンを受け取って基底状態から第一励起状態に遷移する条件を考える。光は電場の振動なので、吸収が起こるためには正負の電荷の重心がずれる振動である必要がある。

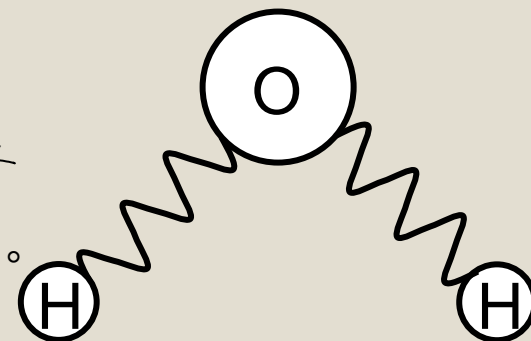
エネルギー保存則

フォノンのエネルギー $h\nu_{\text{phonon}}$
 = フォトンのエネルギー $h\nu_{\text{photon}}$

$\therefore \nu_{\text{phonon}} = \nu_{\text{photon}}$ $(\nu = \frac{c}{\lambda})$

吸収波長 $\lambda = \frac{c}{\nu_{\text{photon}}} = \frac{c}{\nu_{\text{phonon}}} = 2\pi c \sqrt{\frac{m}{k}}$

$\therefore \lambda = 2\pi \times 3.0 \times 10^8 \sqrt{\frac{1.7 \times 10^{-27}}{500}} = 3.48 \times 10^{-6} = 3.5 \mu\text{m}$ **赤外線**



O原子が十分重いと近似

$k \approx 500 \text{ N/m}$

$m = 1.7 \times 10^{-27} \text{ kg}$

$\therefore \nu_{\text{photon}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$

※水分子には変角振動があり、その吸収波長はより長波長にある。人体の大部分(約60%)を占めるのは水なので、人間を温める目的には赤外線が最も適している。

分子が吸収する赤外線の波長は力の定数 k で決まる。

※**赤外分光法**: 赤外線の吸収波長から分子を同定する手法

2原子分子の並進と振動

2原子の運動エネルギー

位置の微分

$$E_K = \frac{m_1 \dot{x}_1^2}{2} + \frac{m_2 \dot{x}_2^2}{2}$$

変数変換

$$x_G = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2}$$

$$x = x_1 - x_2$$

$$\dot{x}_G = \frac{m_1 \dot{x}_1 + m_2 \dot{x}_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_1 \dot{x}_1 + m_2 (\dot{x}_1 - \dot{x})}{m_1 + m_2} = \dot{x}_1 - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \dot{x}, \therefore \dot{x}_1 = \dot{x}_G + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \dot{x}$$

$$\dot{x}_2 = \dot{x}_1 - \dot{x} = \dot{x}_G - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \dot{x}$$

$$E_K = \frac{m_1}{2} \left(\dot{x}_G + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \dot{x} \right)^2 + \frac{m_2}{2} \left(\dot{x}_G - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \dot{x} \right)^2 = \frac{m_1 + m_2}{2} \dot{x}_G^2 + \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \dot{x}^2$$

$$= \frac{M}{2} \dot{x}_G^2 + \frac{\mu}{2} \dot{x}^2$$

$$M \equiv m_1 + m_2$$

$$\mu \equiv \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

換算質量

2原子の運動エネルギー

✳

$$E_K = \frac{M}{2} \dot{x}_G^2 + \frac{\mu}{2} \dot{x}^2$$

ハミルトニアン

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dx_G^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V(x - x_0)$$

x_0 : 平衡距離

時間に依存しないS.E.

$$\hat{H}\Psi(x_G, x) = E\Psi(x_G, x)$$

2原子分子の並進と振動

変数分離形を仮定 $\Psi(x_G, x) = \phi(x_G)\varphi(x)$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dx_G^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V(x - x_0) \right] \phi(x_G)\varphi(x) = E\phi(x_G)\varphi(x)$$

変形して、

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{\phi(x_G)} \frac{d^2}{dx_G^2} \phi(x_G) = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\varphi(x)} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) - V(x - x_0) + E$$

$\begin{matrix} \nearrow & \nwarrow \\ E_1 & E_2 \end{matrix}$

左辺は x_G のみの関数、右辺は x のみの関数。あらゆる x_G, x について成り立つためには、両辺とも定数でなければならない。そこで定数を E_1 とおく。

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dx_G^2} \phi(x_G) = E_1 \phi(x_G)$$

質量 $M=m_1+m_2$ の粒子の並進運動

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V(x - x_0) \right] \varphi(x) = E_2 \varphi(x) \quad \text{換算質量}\mu\text{を持った1粒子の振動}$$

$$\because E_2 \equiv E - E_1$$

※エネルギー固有値 E は、並進の固有値 E_1 と振動の固有値 E_2 の和となる。

$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$
 \downarrow
 $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

2原子分子の並進と振動

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dx_G^2} \phi(x_G) = E_1 \phi(x_G)$$

固有関数: $\phi = e^{ikx_G} \quad -\infty < k < \infty$
 エネルギー固有値: $E_1 = \frac{\hbar^2 k^2}{2M}$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V(x - x_0) \right] \varphi(x) = E_2 \varphi(x) \quad E_2 \equiv E - E_1$$

変数変換 $x' \equiv x - x_0$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx'^2} + V(x') \right] \varphi(x' + x_0) = E_2 \varphi(x' + x_0) \quad \because dx' = dx$$

$\Psi(x') \equiv \varphi(x' + x_0)$ とおき、次いで変数 x' を x にもどすと、 $\hbar\omega$ へんが

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \Psi(x) = E_2 \Psi(x) \quad \star \text{ただし、} \underbrace{V(\ddot{x})}_{\text{ポテンシャル}} = \frac{1}{2} \underbrace{\mu}_{\text{換算質量}} \omega^2 (x - x_0)^2$$

※これは一粒子の時間に依存しないS.E.に他ならない。ポテンシャル

エネルギー固有値: $E_2 = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

全エネルギー: $E = E_1 + E_2 = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} + \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$

※2原子分子の振動エネルギーの固有値は、換算質量 μ をもった1粒子の振動エネルギーの固有値に等しい。

N₂分子の振動

$$\text{換算質量} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

力の定数: $k = 2290 \text{ N/m}$ 原子量: 14

$$\text{換算質量} \quad \frac{14 \times 14}{14 + 14} = 7 \quad \mu = \frac{7 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} = 1.16 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \sqrt{\frac{2290}{1.16 \times 10^{-26}}} = 4.44 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{エネルギー間隔: } \hbar\omega = 4.66 \times 10^{-20} \text{ J} = 0.291 \text{ eV} \quad \because \hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$\because k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$\text{※参考: 熱エネルギー(室温)} \quad 300k_B = 4.14 \times 10^{-21} \text{ J} = 0.0258 \text{ eV}$$

固有状態 n の占有確率

$$P(E_n) = (1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) e^{-n\hbar\omega/k_B T}$$

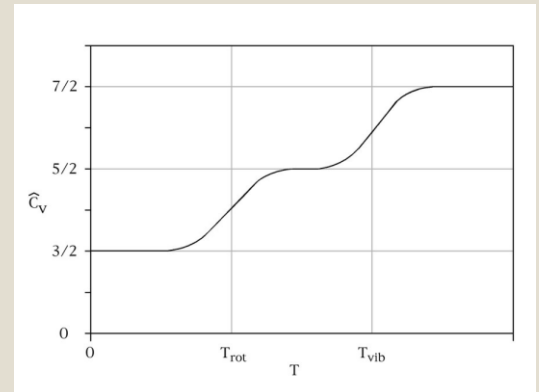
基底状態と第一励起状態の占有確率

$$P(E_0) = 1 - e^{-\hbar\omega/k_B T} = 1 - e^{-\frac{0.291}{0.0258}} = 0.99999$$

$$P(E_1) = (1 - e^{-0.291/0.0258}) e^{-0.291/0.0258} = 0.00001$$

第一励起状態にある分子は、10万分子に1分子。

室温では、N₂分子は振動の基底状態にある。



※図は2原子分子気体の定積モル比熱

分子振動と地球温暖化の関係

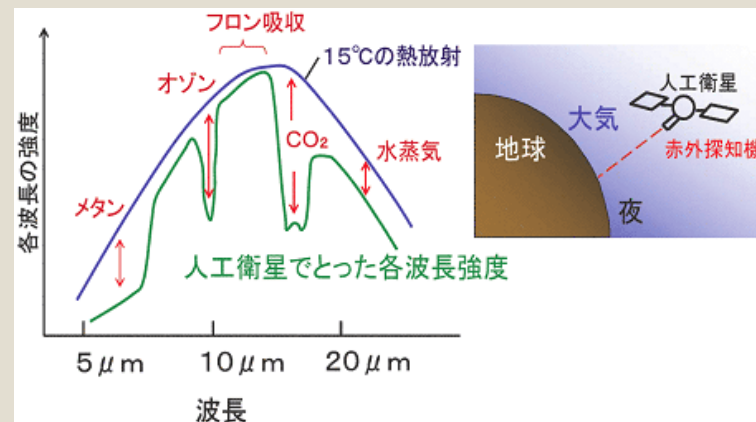
地球の温度: 太陽放射から受けるエネルギーと地球放射の収支で決まる。

地球放射のピーク波長

(地球全体の平均温度15°Cとする)

ウィーンの変位則より、

$$\lambda_m = \frac{2.90 \times 10^{-3}}{273 + 15} = 10 \mu\text{m}$$



CO₂分子の振動

※振動は基底状態にあるので、赤外線吸収して第一励起状態に遷移する。

※4つの振動モードのうち、赤外線を吸収できるのは3つのモードである。

吸収する赤外線の波長

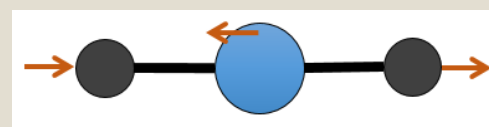
逆対称伸縮振動(2349 cm⁻¹)

$$\lambda = \frac{1}{2349 \times 100} = 4.26 \times 10^{-6} \text{ m} = 4.26 \mu\text{m}$$

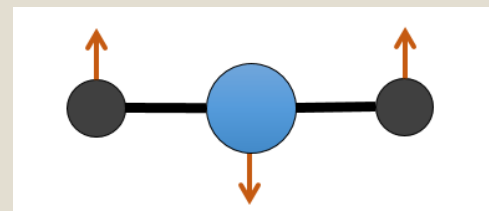
変角振動(667 cm⁻¹)

$$\lambda = \frac{1}{667 \times 100} = 1.50 \times 10^{-5} \text{ m} = 15.0 \mu\text{m}$$

このうち、CO₂分子の変角振動が地球温暖化の原因である。



逆対称伸縮振動



変角振動(二重縮退)

固体の比熱(再考)

※補足資料

【統計力学】温度 T の体系がエネルギー E_n の量子状態をとる確率は、

$$P(E_n) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \quad \text{で与えられる。} \quad Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)$$

エネルギー期待値 $E = \sum_{n=0}^{\infty} E_n P(E_n)$ ただし、 $P(E_i) = \frac{\exp(-E_i/kT)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}$

※一粒子の場合は観測値は期待値と一致しない。しかし、粒子数が多いと観測値は期待値と一致する。なぜか。サイコロを十分多数回振れば出る目の平均値は厳密に3.5になる(従って、合計値は正確に $3.5 \times (\text{振った回数})$ となる)。粒子数が増加するにつれ、分散(期待値からのずれ)をいくらでもゼロに近づけることができる(大数の法則)。以上より、多粒子系の観測量は正確に期待値に等しい。従って今後、いちいち期待値と断らないことにする。

分配関数

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta E_n) \quad \because \beta \equiv \frac{1}{k_B T}$$

エネルギー

$$E = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-\beta E_n} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

定積比熱

$$C_v = \frac{dE}{dT}$$

※系の大きさが一定と考えればよい。

※分配関数 Z からエネルギーや比熱が計算できる。

N 個の独立した調和振動子からなる系

i 番目の調和振動子の量子数を n_i とすると、全エネルギーは、

$$E_{n_1, n_2, n_3, \dots, n_N} = \sum_{i=1}^N E_{n_i} \quad \text{ただし、} E_{n_i} = \left(n_i + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$$

※互いに独立した振動子を考えているので、全エネルギーはそれぞれの振動子のエネルギーの和になる。

分配関数はすべての状態に関する和をとることで求まる。

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_N=0}^{\infty} \exp(-\beta E_{n_1, n_2, n_1, \dots, n_N}) \\ &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \exp(-\beta E_{n_1}) \sum_{n_2=0}^{\infty} \exp(-\beta E_{n_2}) \dots \sum_{n_N=0}^{\infty} \exp(-\beta E_{n_N}) = z^N \end{aligned}$$

$$\text{ただし、} z \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta E_n) \quad \text{一個の振動子の分配関数}$$

系のエネルギーは、

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z \quad \text{ただし、} z = \frac{\exp(-\hbar \omega / 2 k_B T)}{1 - \exp(-\hbar \omega / k_B T)}$$

固体の比熱(再考):アインシュタイン模型

※補足資料

1モル(N_A 個)の原子からなる固体を考え、各原子はx,y,z方向に同じ角振動数 ω で調和振動を行うものとする。

※原子間の相互作用を考えないこのモデルはアインシュタイン模型とよばれる。

$3N_A$ 個の調和振動子があるので、分配関数は、

$$Z = z^{3N_A} \quad \text{ただし、} z = \frac{\exp(-\hbar\omega/2k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)}$$

固体の振動エネルギーは、

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -3N_A \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z = -3N_A \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega\beta}{2}\right)}{1 - \exp(-\hbar\omega\beta)} \\ &= -3N_A \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \exp\left(-\frac{\hbar\omega\beta}{2}\right) - \ln(1 - \exp(-\hbar\omega\beta)) \right] \\ &= 3N_A \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{\hbar\omega\beta}{2} + \ln(1 - \exp(-\hbar\omega\beta)) \right] = 3N_A \left[\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega \exp(-\hbar\omega\beta)}{1 - \exp(-\hbar\omega\beta)} \right] = \frac{3N_A}{2} \hbar\omega + \frac{3N_A \hbar\omega}{\exp(\hbar\omega\beta) - 1} \end{aligned}$$

固体の定積比熱は、

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{dE}{dT} = \frac{d\beta}{dT} \frac{d}{d\beta} \left[\frac{3N_A}{2} \hbar\omega + \frac{3N_A \hbar\omega}{\exp(\hbar\omega\beta) - 1} \right] = \frac{1}{k_B T^2} \frac{3N_A (\hbar\omega)^2 \exp(\hbar\omega\beta)}{(\exp(\hbar\omega\beta) - 1)^2} \quad \because \beta \equiv \frac{1}{k_B T} \\ &= \boxed{3N_A k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar\omega/k_B T)}{(\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1)^2}} \end{aligned}$$

アインシュタインの比熱の式

第9回目のまとめ

以下の内容を良く消化して、人に説明できるようにしましょう。

一次元調和振動子

エネルギー固有関数: $|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle$

エネルギー固有値: $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad n = 0, 1, 2, \dots$

レポート課題(20分)

1. アインシュタインの比熱式において、 $T \rightarrow \infty$ と $T \rightarrow 0$ のときの値を求めよ。
2. $T \rightarrow \infty$ のときの比熱の値はどのように理解できるか。

ヒント>>tamura☺rs.tus.ac.jpまで

※提出方法

〆切:6/19(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"