

4 簡単な量子力学モデルと解

量子力学の公理を再確認したので、これらをいくつかの簡単なシステムに適用する時がきました。これを行うことで、量子力学から生じるいくつかの興味深い結果を見つけるかもしれません。量子力学に潜入する前に、物理化学にとって重要ないくつかの物理的な概念をカバーします。

4.1 量子力学はいつ重要か？

量子力学は、分子の電子の性質にとって確かに重要です。なぜなら、ボーアのモデルは電子の波の性質をド・ブロイ関係を通じて組み込んでいるからです。電子の波動性は二重スリット実験で実証されており、興味がある読者はオンラインのビデオを探すことができます。そのため、波力学と同じ基盤を共有するシュレディンガーの公式を適用するのは妥当です。この教科書の第1部のかなりの部分は電子の状態に関わります。ただし、電子状態を解くだけでは問題の一部であり、物理化学の究極の目標である化学反応をモデル化するには十分ではありません。

量子力学の公理は電子だけでなく、原子核にも適用されるため、一般にシュレディンガー方程式は単純な原子の問題でも解くのは難しいです。一方、電子の質量 (0.00055 AMU) は分子内の任意の原子の質量 (≥ 1 AMU) よりもはるかに小さいため、電子は分子内の任意の原子よりもはるかに速く動きます。一般的に、分子内の原子核と電子の運動を分離できると安全です。この近似法はボルン・オッペンハイマー近似と呼ばれ、問題を大幅に単純化します。核と電子の動きを分離した後、通常、関心のある分子に関連する電子の部分を最初に解決し、次に原子核の動きに進みます。結局のところ、化学反応は原子の再配置にすぎないため、化学反応を熱力学的な観点から考えるには、生成物と反応物の振動、回転、および並進のすべてを考慮に入れる必要があります。

3N 個の原子からなる分子を考えてみましょう。各原子は x、y、および z 方向に移動できるため、総自由度は 3N です。すべての原子が同じ方向に移動した場合、重心が移動します。したがって、重心の移動には 3 つの自由度が必要です。分子が非線形である場合、分子は x、y、または z 軸の周りに回転できます。回転モードには 3 つの自由度が必要です。残りの自由度 (3N-6) は振動モードと考えられます。分子が線形である場合、分子は 2 つの軸の周りにしか回転できません。回転モードには 2 つの自由度が必要です。残りの自由度 (3N-5) は振動モードと考えられます。プランクが指摘したように、エネルギーは量子化されています。ただし、一部のモードの量子状態間のエネルギーギャップは非常に小さく、問題を簡素化するために古典的に近似できます。この章でいくつかをカバーします。

4.2 ボックス内の粒子 (P.I.B.)

4.2.1 1次元シュレディンガー方程式 (1次元 P.I.B.)

シュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi + V(x)\psi = E\psi$$

↓

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi + q\psi = 0 (0 \leq x \leq a)$$

$$q = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

前の常微分方程式を思い出しましょう。

$$y'' + py' + qy = 0$$

↑

∅

$y = e^{sx}$ と推測します。

$$s^2 e^{sx} + q e^{sx} = 0$$

$$s^2 + q = 0$$

$$s = \pm \sqrt{q}i = \pm \frac{(2mE)^{1/2}}{\hbar} i = \pm ki$$

したがって、解は次の通りです。

$$\psi = C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx}$$

$$= (C_1 + C_2) \cos(kx) + i(C_1 - C_2) \sin kx \because e^{iax} = \cos(ax) + i \sin(ax)$$

$$= A \cos(kx) + B \sin(kx)$$

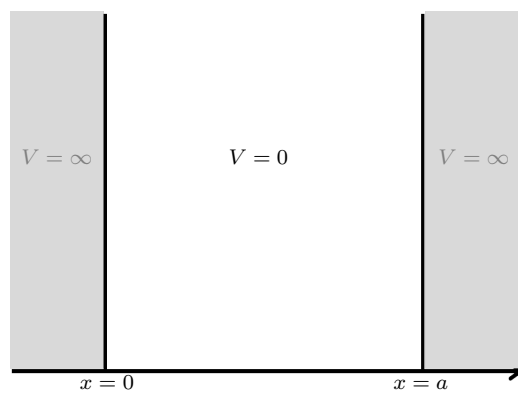


Figure 6: ボックス内の粒子のポテンシャル

境界条件を適用すると、

$$\psi(0) = \psi(a) = 0 \Rightarrow A = 0$$

$$\psi(a) = B \sin(ka) = 0$$

$$ka = n\pi$$

↓

$$\text{したがって、} \psi(x) = B \sin(kx) \quad \frac{(2mE)^{1/2}}{\hbar} a = n\pi (n = 0, 1, 2, \dots)$$

$$= B \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

$$E = \frac{\pi^2 n^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

$$\downarrow (\hbar = \frac{h}{2\pi})$$

$$= \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

まだ B を見つける必要があります。

条件 $\int \psi^* \psi dx = 1$

$$1 = |B|^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx$$

$$= \frac{|B|^2}{n\pi} \int_0^{n\pi} \sin^2 z dz \quad z = \frac{n\pi x}{a}$$

$$= |B|^2 \frac{a}{n\pi} \left(\frac{n\pi}{2}\right) = |B|^2 \frac{a}{2}$$

$$B = \sqrt{\frac{2}{a}} \quad \text{したがって、} \psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

0 が抜けているのはなぜですか？ →

HW

$\psi_n = \sqrt{2/a} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$ を $n = 20$ までプロットして下さい

E_n VS n のグラフをプロット。

宿題

10 cm^3 のボックス内に閉じ込められたヘリウム原子を考えます。この原子は x-方向の運動しかできません。統計力学（この書の第 II 部で議論されています）によれば、x-軸に沿った平均運動は $k_B T$ によって与えられます。室温では、 n の平均値を求めます。そして、 n 状態と $n+1$ 状態とのエネルギーギャップを求めます。このエネルギーギャップが化学の問題にとって重要であるかどうかについて議論してください。

実習 1

付録を参照してください。

4.3 3-D Shrödinger Equation (3-D P.I.B.)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = E\psi \quad (1)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = E\psi \quad (2)$$

まず $\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$ と仮定します。

$$E = E_x + E_y + E_z \quad (3)$$

その後、

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} X(x) &= E_x X(x) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} Y(y) &= E_y Y(y) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} Z(z) &= E_z Z(z) \end{aligned}$$

その解は次のようになります。

$$X(x) = A_x \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right), Y(y) = A_y \sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right), Z(z) = A_z \sin\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right)$$

$$A_x A_y A_z = \left(\frac{8}{abc}\right)^{1/2}, E_n = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

HW $\psi = XYZ$ である場合これらが正しい事を証明せよ

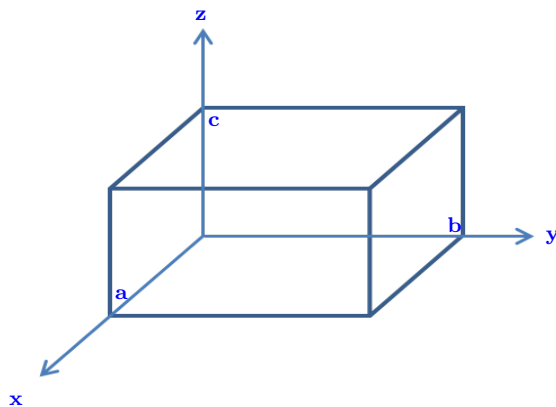


Figure 7: 3次元のボックス内の粒子

4.4 調和振動子

4.4.1 古典的

調和振動子では、復元力は次のように与えられます。

$$f = -k(l - l_0) = -kx$$

ニュートンの運動方程式 $f = ma$ により、次の関係が成り立ちます。

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + kx = 0$$

同じ常微分方程式の技術を用いて、次の関係を得ます。

$$x = c_1 \sin(\omega t) + c_2 \cos(\omega t) = A \sin(\omega t + \phi)$$

ここで、 $\omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2}$ です。物理学 I から

$$f(x) = -\frac{\partial V}{\partial x} \Rightarrow V = \frac{1}{2}kx^2$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + V = \frac{m}{2} \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2}kx^2 = E$$

もし $x(t) = A \cos(\omega t)$ を選ぶならば、次の関係が成り立ちます。

$$E = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2 \cos^2(\omega t) + \frac{1}{2}kA^2 \sin^2(\omega t)$$

$\omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2}$ なので、 $E = \frac{kA^2}{2} (\sin^2(\omega t) + \cos^2(\omega t))$ です。

$$\frac{kA^2}{2} \leftarrow \text{時間に関してエネルギーは一定です。}$$

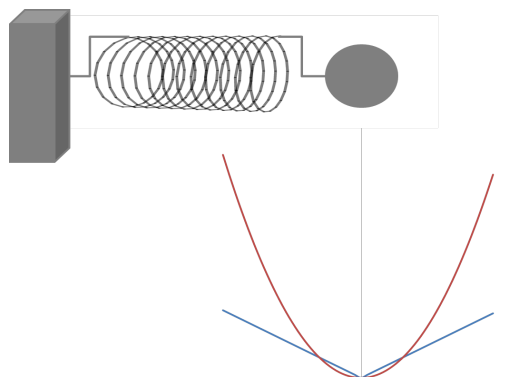


Figure 8: 調和振動子

4.5 重心と帰納質量 (2 体問題から 1 体問題へ)

2 体系の重心は以下のように定義されます。

$$\mathbf{X} = \frac{m_1 \mathbf{x}_1 + m_2 \mathbf{x}_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_1 \mathbf{x}_1 + m_2 \mathbf{x}_2}{M}$$

運動方程式 (運動量の変化の合計) により、次の関係が得られます。

$$\frac{d^2}{dt^2} (M \mathbf{X}) = \frac{d^2}{dt^2} (m_1 \mathbf{x}_1 + m_2 \mathbf{x}_2) = 0$$

したがって、重心 \mathbf{X} は静止しています。

ニュートンの運動方程式

$$\begin{aligned} m_1 \frac{d^2 \mathbf{x}_1}{dt^2} &= k (\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1 - l_0) \\ m_2 \frac{d^2 \mathbf{x}_2}{dt^2} &= -k (\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1 - l_0) \end{aligned}$$

ここで、 $\mathbf{x} = \mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1 - l_0$ とおくと、

$$\frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = \frac{d^2 \mathbf{x}_2}{dt^2} - \frac{d^2 \mathbf{x}_1}{dt^2} = -k \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \mathbf{x} = -k \mathbf{x} \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right)$$

$\mu \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} + k \mathbf{x} = 0$ となり、ここで $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ です。

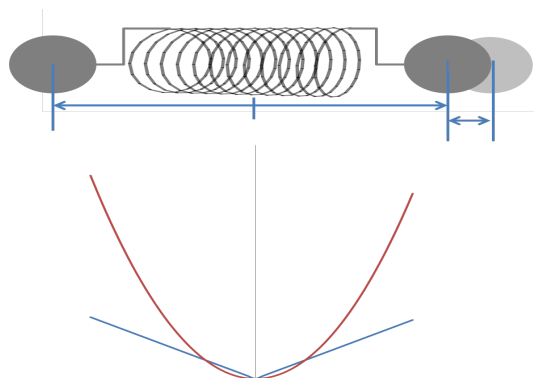


Figure 9: 単純な調和振動子

4.6 調和振動子の量子力学的バージョン

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2}kx^2 \right) \psi = 0$$

この解はすでに数学者によって見つかっています。

$$\psi_v(x) = N_v \underbrace{H_v(\alpha^{1/2}x)}_{\text{Hermite 多項式}} e^{-\alpha x^2/2}$$

ここで、 α は Hermite 多項式と呼ばれます。

$$\alpha = - \left(\frac{k\mu}{\hbar^2} \right)^{1/2}$$

$$N_v = \frac{1}{(2^v v!)^{1/2}} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4}$$

実験室 2

付録を参照

実験室の結果を使用して、調和振動子のエネルギーは以下のように与えられます。

$$E_v = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots$$

宿題

H_2 分子を考えます。実験で振動のエネルギーギャップが 4401 cm^{-1} と測定されています。この系のゼロポイントエネルギーは何ですか？この分子の力定数は何ですか？エネルギーギャップは化学的問題にとって重要ですか？調和振動子近似の明白な弱点は何ですか？

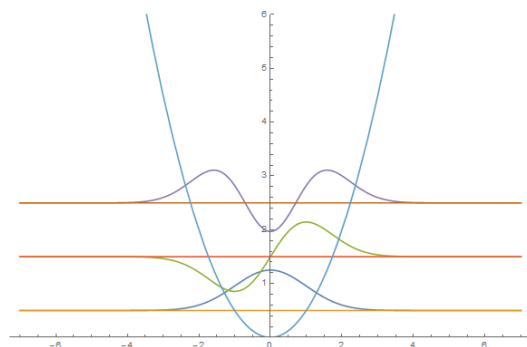


Figure 10: 調和振動子の解

4.7 より現実的なポテンシャル

我々は調和振動子は大きな結合距離で無限のポテンシャルを持ち、分子はどれだけ強く振動しても壊れないと学びました。これは化学にとって非常に貧弱な近似であり、より正確なモデルが導入されるべきです。

4.7.1 モースポテンシャル

モースポテンシャルのポテンシャルエネルギーは次のように与えられます。

$$E_v = D \left(1 - e^{-\alpha(l-l_o)} \right)^2$$

ここで、 $\alpha = \sqrt{\frac{k_e}{2D_e}}$ です。 D_e は古典的な井戸の深さを表します。調和振動子は井戸の底の近くでモースポテンシャルに似ています。

HW モースポテンシャルの底の近くで調和ポテンシャルが同一であることを示してください。ヒント: 指数を展開してください。

許容される振動エネルギー（一部）は次のようになります。

$$E_v = \hbar v_o \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{\left(\hbar v_o \left(v + \frac{1}{2} \right) \right)^2}{4D_e}$$

ここで、 $v_o = \alpha \sqrt{\frac{2D_e}{m}} = \sqrt{\frac{k_e}{m}}$ です。

エネルギーギャップは v が大きくなるにつれて狭くなります。これは調和振動子がこの正しい振る舞いを予測できないことを意味します。

4.7.2 レナード・ジョーンズポテンシャル

このポテンシャル（6-12 ポテンシャルとも呼ばれます）はその単純さから、化学の問題をモデル化するための人気のある選択肢です。

$$V_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

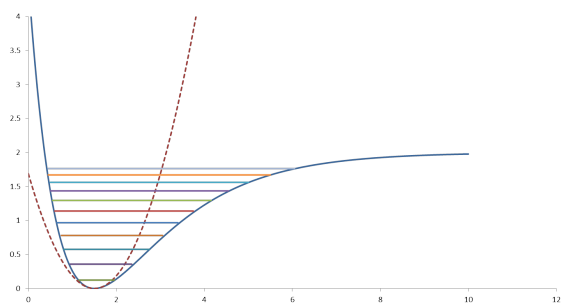


Figure 11: モースポテンシャルのエネルギーレベル

HW 問核距離 r に関する導関数を取り、底を見つけるためにゼロを解いてください。そこでの井戸の深さは何ですか？

4.8 剛体回転

4.8.1 円運動中の質量

円運動 \perp to x at $\vec{r} = \vec{x}$

$$\begin{aligned}
 L_z &= \vec{r} \times \vec{p} \\
 &= xp_y - yp_x \\
 &= xp_y \\
 &\downarrow |v| \text{ 一定の大きさ} \\
 &= xmv \\
 &= rmv \\
 &= mr^2 \frac{v}{r} \\
 &\downarrow \text{慣性モーメント } I = mr^2 \\
 &= I \frac{v}{r} = I\omega
 \end{aligned}$$

ν_{rot} = 回転の周波数

$$v = 2\pi r \nu_{\text{rot}} \Rightarrow \frac{v}{r} = 2\pi \nu_{\text{rot}} = \omega \leftarrow \text{角速度}$$

この式は、線形運動の運動量と似ているべきです。

$$\begin{array}{ccc}
 p = m \vec{v} & L_z = I\omega \\
 \uparrow \swarrow & \uparrow \swarrow \\
 \text{質量} & \text{速度} & \text{慣性} & \text{角速度}
 \end{array}$$

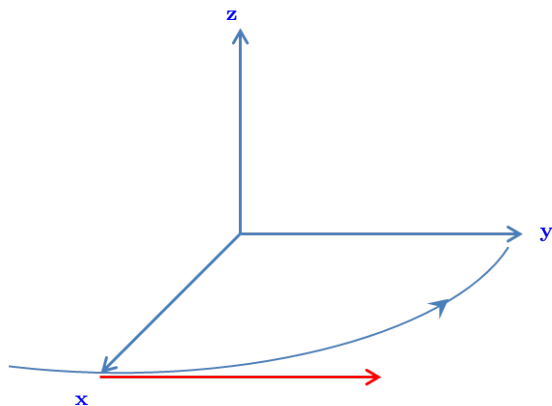


Figure 12: 円環状の軌道

4.8.2 Circular Motion に関連する運動エネルギー

クラシカルバージョン

$$T_{\text{linear}} = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2}mv^2$$

$$T_{\text{ang}} = \frac{L_z^2}{2I} = \frac{1}{2}I\omega^2$$

量子力学バージョン

ショートカット

なぜなら、 $L_z = \pm pr = \pm \frac{\hbar r}{\lambda}$ (ド・ブロイによる $p = \frac{\hbar}{\lambda}$ から) であると仮定します。
境界条件から、

$$2\pi r = m_l \lambda \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

$$L_z = \frac{m_l \hbar}{2\pi} = m_l \hbar$$

したがって、円運動の K.E. は次のようになります。

$$E = \frac{L_z^2}{2I} = \frac{(m_l \hbar)^2}{2I}$$

ロングバージョン

粒子が円軌道に従うと仮定します。

xy -平面上 (ポテンシャル $V(x) = 0$ なし)

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\cancel{\frac{\partial^2}{\partial r^2}} + \cancel{\frac{1}{r}} \cancel{\frac{\partial}{\partial r}} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \\ &\quad \quad \quad \emptyset \quad \quad \quad \emptyset \end{aligned}$$

$$\text{したがって、} \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d^2}{d\phi^2} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\phi^2}$$

$$\rightarrow I = mr^2$$

シュレディンガー方程式は次のようになります。

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\phi^2} \psi = E\psi$$

↓ これは 1-D シュレディンガー方程式と同一です。

$$\frac{d^2}{d\phi^2} \psi + \frac{2IE}{\hbar^2} \psi = 0$$

$$\downarrow m_l^2 = \frac{2IE}{\hbar^2}$$

$$\frac{d^2}{d\phi^2} \psi + m_l^2 \psi = 0$$

↓ 以前のページからです。これはあなたには必要ありませんが、代数を単純化します。

$$\psi(\phi) = Ae^{im_l \phi}$$

注意 $\psi(\phi) = \psi(\phi + 2\pi)$ は、 m_l が整数であることを強制します。

今、 $\psi(\phi)$ は正規化されなければなりません。

$$\begin{aligned}\int_0^{2\pi} \psi^*(\phi)\psi(\phi)d\phi &= |A|^2 \int_0^{2\pi} e^{-im_l\phi} e^{im_l\phi} d\phi \\ &= |A|^2 \int_0^{2\pi} d\phi \\ &= |A|^2 2\pi \\ \Rightarrow \psi &= \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{im_l\phi}\end{aligned}$$

宿題（リング上の粒子） 正規化された ψ を使用して、回転エネルギーの式を導出してください。
その後、半径 1.44\AA のベンゼンリング上を移動する電子を考えてください。基底状態から第 1 励起状態への励起エネルギーは何ですか？

4.8.3 剛体回転体 (2 体問題から 1 体問題へ)

運動エネルギー

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \\ &= \frac{1}{2} (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2) \omega^2 \\ &= \frac{1}{2} I \omega^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I &= m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \\ &= \mu r^2 \end{aligned}$$

ここで、 $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ および $r = r_1 + r_2$ 。

宿題

$I = \mu r^2$ を確認してください。

(ヒント: $m_1 r_1 = m_2 r_2 \leftarrow$ 重心。単に代入して計算してみてください。)

$T = \frac{L^2}{2I}$ 、ここで $L = I\omega$ 。

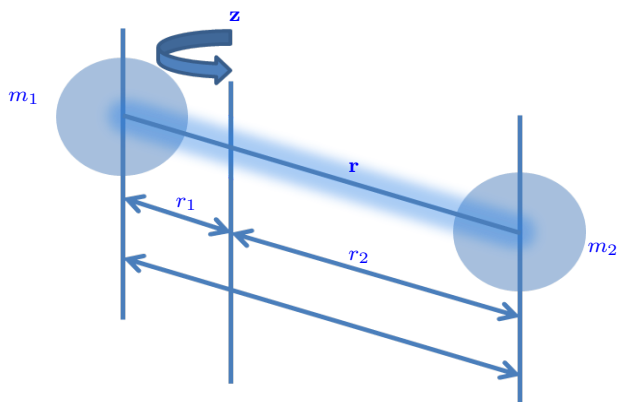


Figure 13: 剛体回転体

4.8.4 剛体回転体 (3 次元量子力学)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V$$

剛体回転体において r は一定なので、球座標系を使用すべきです。

前の

ページから ↑

Calc II および III より、

$$\begin{aligned}\nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \\ &\downarrow r \text{ const} \\ &= \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)\end{aligned}$$

式 1

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right]$$

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$ と仮定します。

それから、

$$\hat{H}Y(\theta, \phi) = EY(\theta, \phi)。$$

この解 (球面調和関数 Y_l^m) は既に数学者によって表にされています (表を参照)。

宿題

この式に解を代入して、 $E = \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1)$ を確認してください。

上記の Schrödinger 方程式は、 $\beta = \frac{2IE}{\hbar^2}$ を設定することでわずかに簡略化できます。

$$\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + (\beta \sin^2 \theta) Y = 0。$$

宿題

HCl 分子の z 軸周りの回転を考えてください。結合長として 1.27 \AA を使用し、基底状態から第 1 励起状態までのエネルギー間隔は何ですか (kJ/mol)? 回転エネルギーの量子化は重要に見えますか? (答えは「はい」です)

★ 球面調和関数は各 l の値に対して $2l+1$ の解を提供します。これは、各 l の回転準位に対して $2l+1$ の重複した状態が利用可能であることを意味します。重複度が l に関して増加するのは、単に $\frac{dE}{dl}$ を取ることで観察できます。