７章　２原子分子

[1]　２原子分子の振動

質量 m_1 と m_2 の原子が、力の定数 k のバネで繋がっているものとする。２原子の相対位置 x の運動だけを考えるために換算質量を $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ とする。エネルギーの式は、

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 = E \text{。}$$

ここで、 p は運動量。シュレーディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) + \frac{1}{2}kx^2\Psi(x) = E\Psi(x) \qquad (1)$$

便宜上、新しいパラメータ、変数、関数を導入する。

$$\alpha^4 = \frac{\hbar^2}{km}\text{、} \qquad \varepsilon = \frac{2\alpha^2 mE}{\hbar^2}\text{、} \qquad x = \alpha y\text{、} \qquad \Phi(y) = \Phi(x/\alpha) = \Psi(x) \qquad (2)$$

このとき微分演算子を含む項は、

$$\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) = \frac{1}{\alpha^2}\frac{d^2}{dy^2}\Phi(y) \qquad (3)$$

となるので、解くべき Schrodinger 方程式は次式となる。

$$\frac{d^2}{dy^2}\Phi(y) + (\varepsilon - y^2)\Phi(y) = 0 \qquad (4)$$

ここから解法ですが講義ではカットします----------興味があれば読んでください。

まず漸近解を考える。 $y \to \infty$ のおいて上の方程式は、

$$\frac{d^2}{dy^2}\Phi(y) - y^2\Phi(y) = 0 \qquad (5)$$

となる。この方程式は以下の解をもつ。

$$\Phi(y) = \exp(\pm\frac{y^2}{2}) \qquad (6)$$

波動関数が $y \to \infty$ のとき $\Phi(y) \to 0$ でなければならないことを考慮して、上式のマイナス符号のみを採用する。次に、(6)に y の関数 $H(y)$ を乗じて(4)を満たす解を作る。

$$\Phi(y) = N \cdot H(y)\exp(-\frac{y^2}{2}) \qquad (7)$$

(7)式を(4)式に代入し、両辺を $N\exp(-y^2/2)$ で割ると、$H(y)$ に関する微分方程式を得る。

$$\frac{d^2H(y)}{dy^2} - 2y\frac{dH(y)}{dy} + (\varepsilon - 1)H(y) = 0 \qquad (8)$$

$H(y)$ を y の多項式で表す。

$$H(y) = \sum a_s y^s = a_0 + a_1 y + a_2 y^2 + a_3 y^3 + \ldots \qquad (9)$$

$H(y)$ の微分は次のように即座に実行できる。

$$\frac{dH(y)}{dy} = \sum_{s=1} s a_s y^{s-1} = a_1 + 2a_2 y + 3a_3 y^2 + \ldots$$

$$\frac{d^2H(y)}{dy^2}=\sum_{s=2}s(s-1)a_s y^{s-2}=2a_2+6a_3y+\ldots$$

これらの式を(8)に代入して、y^s ($s=0,1,2,\ldots$) について整理すると、

$$[1\times 2a_2+(\varepsilon-1)a_0]\ +\ [2\times 3a_3+(\varepsilon-1-2)a_1]y$$

$$+\ [3\times 4a_3+(\varepsilon-1-2\times 2)a_2]y^2\ +\ \ldots\ =0$$

y が如何なる値でも上式が成立するためには y^s ($s=0,1,2,\ldots$) に付いている各係数がゼロでなければならない。従って、

y^0 の係数：$1\times 2a_2+(\varepsilon-1)a_0=0$　　y^1 の係数：$2\times 3a_3+(\varepsilon-1-2)a_1=0$

y^2 の係数：$3\times 4a_4+(\varepsilon-1-2\times 2)a_2=0$　　y^3 の係数：$4\times 5a_5+(\varepsilon-1-2\times 3)a_3=0$

一般に、

$$y^s\text{ の係数：}(s+1)(s+2)a_{s+2}+(\varepsilon-1-2s)a_s=0$$

となる。従って(9)式の係数 a_s は以下の漸化式に従う。

$$a_{s+2}=-\frac{(\varepsilon-1-2s)}{(s+1)(s+2)}a_s \qquad \text{(A)}$$

a_0 と a_1 の値が判れば、この漸化式を使って、$a_0\to a_2\to a_4\to\cdots$ および $a_1\to a_3\to a_5\to\cdots$ と順々に係数を決めることができる。任意定数 a_0 と a_1 は後に規格化を考慮して決める。

これで(7)式が見かけ上は決まったのだが、(9)式において s の和が無限に続くと、(7)式は $\Phi^*(y)\Phi(y)$ の積分が発散してしまい、規格化できなくなる(拘束された粒子の波動関数にならない)。これは、y^∞ がもたらす $y\to\infty$ の挙動が正しくないためである。従って、(9)式の和は無限に続かず、漸化式(A)は途中で「自然に」途切れなければならない。つまり、

s が「ある整数値」になったとき、$(\varepsilon-1-2s)=0$

でなければならない。$(\varepsilon-1-2s)$ は漸化式(A)の係数因子である。

$s=0$ で(A)が途切れるならば $\varepsilon=1$ となり、$s=1$ で(A)が途切れるならば $\varepsilon=3$ となり、$s=2$ で(A)が途切れるならば $\varepsilon=5$ となり、、、。$s=n$ で(A)が途切れたときを ε_n とすると

$$\varepsilon_n=2n+1 \qquad (n=0,1,2,3,\cdots)$$

これを(2)式に代入するとエネルギー E が決まる。

E は「整数 n」に応じた飛び飛びの値になる(量子化)。整数 n に対応したエネルギーであることを示すため、E に添字 n を付けて E_n と表記する。

$$E_n=\frac{\hbar^2}{\alpha^2 m}\left[n+\frac{1}{2}\right]=\hbar\sqrt{\frac{k}{m}}\left[n+\frac{1}{2}\right]=\frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}\left[n+\frac{1}{2}\right]=h\nu\left[n+\frac{1}{2}\right]$$

$$(n=0,1,2,\ldots)。\qquad (10)$$

ここで ν は振動数である。上式から、

◎調和振動子のエネルギーは<u>等間隔</u> $h\nu$ <u>に量子化</u>される。

◎最低エネルギー($n=0$)はゼロではなくて、

$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu \text{、} \qquad (\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}) \qquad (11)$$

となる（ゼロ点振動エネルギー）。

この結果は、Planck が黒体輻射のスペクトル分布を説明する際に導入した「不連続なエネルギーの仮説」そのものである。

[2] 発見的解法

式(4)の答えとして次式が予想される。１番目の解であるが、後々の整合性のために添字０を付す。

$$\Phi_0(y) = N\exp(-\frac{y^2}{2}) \quad --- \quad \Psi_0(x) = N\exp(-\frac{x^2}{2\alpha^2})$$

２階微分すると、

$$\frac{d^2}{dy^2}\Phi_0(y) = N\frac{d}{dy}\left[-y\exp(-\frac{y^2}{2})\right] = N\left[-\exp(-\frac{y^2}{2}) + y^2\exp(-\frac{y^2}{2})\right]$$

すると式(4)は$\varepsilon_0 = 1$で成立することがわかる。$\varepsilon_0 = 1$から式(2)を使ってエネルギーが決まる。

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2\alpha^2 m} = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\sqrt{km}}{\hbar} = \frac{\hbar}{2}\sqrt{\frac{k}{m}}$$

次にN_0を求めるために「実空間xで$\Psi_0(x)$が」規格化されていることを要求する。$y = x/\alpha$で積分するときには以下の変換が必要である。

$$\int_{-\infty}^{\infty}\Psi_0(x)^*\Psi_0(x)dx = 1 \quad \rightarrow \quad \int_{-\infty}^{\infty}\Phi_0(y)^*\Phi_0(y)(\alpha dy) = 1$$

上式の後半を使うと、

$$\int_{-\infty}^{\infty}\Phi_0(y)^*\Phi_0(y)(\alpha dy) = N_0^2\alpha\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-\frac{y^2}{2})\exp(-\frac{y^2}{2})dy = N_0^2\alpha\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-y^2)dy = N_0^2\alpha\sqrt{\pi} = 1$$

$$\therefore N_0 = \sqrt{\frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}}$$

式(4)の別の答えとして次式が予想される。２番目の解であるが、後々の整合性のために添字１を付す。

$$\Phi_1(y) = N(2y)\exp(-\frac{y^2}{2}) \quad --- \quad \Psi_1(x) = N_1\frac{2x}{\alpha}\exp(-\frac{x^2}{2\alpha^2})$$

２階微分すると、

$$\frac{d^2}{dy^2}\Phi_1(y) = N_1\frac{1}{\alpha}\frac{d}{dy}\left[\exp(-\frac{y^2}{2}) - y^2\exp(-\frac{y^2}{2})\right] = N_1\frac{1}{\alpha}\left[-3y\exp(-\frac{y^2}{2}) + y^3\exp(-\frac{y^2}{2})\right]\text{。}$$

すると式(4)は$\varepsilon_1 = 3$で成立することがわかる。$\varepsilon_1 = 3$から式(2)を使ってエネルギーが決まる。

$$E_1 = \frac{3\hbar^2}{2\alpha^2 m} = \frac{3\hbar^2}{2m}\frac{\sqrt{km}}{\hbar} = \frac{3}{2}\hbar\sqrt{\frac{k}{m}}$$

波動関数の規格化は、

$$\int_{-\infty}^{\infty}\Psi_1(x)^*\Psi_1(x)dx = 1$$

より、

$$\int_{-\infty}^{\infty}\Phi_1(y)^*\Phi_1(y)(\alpha dy)=4N_1^2\alpha\int_{-\infty}^{\infty}y\exp(-\frac{y^2}{2})y\exp(-\frac{y^2}{2})dy=4N_1^2\alpha\int_{-\infty}^{\infty}y^2\exp(-y^2)dy=N_1^2\alpha 4\frac{\sqrt{\pi}}{2}=1$$

$$\therefore N_1=\sqrt{\frac{1}{2\alpha\sqrt{\pi}}}$$

◎波動関数の広がり、古典論との対応、振動数、について話すこと。

[3] まとめ

一般に、波動関数とエネルギーは、整数$n=0,1,2,3,\cdots$に対応して、次式である。

$$\Phi_n(y)=N_n\exp(-y^2/2)H_n(y)、\qquad E_n=\left[n+\frac{1}{2}\right]\hbar\sqrt{\frac{k}{m}} \tag{12}$$

エネルギーは、以下のように書かれることが多い。

$$E_n=\left[n+\frac{1}{2}\right]h\nu,\qquad \nu=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$$

規格化定数N_nは、$\Psi_n(x)^*\Psi_n(x)$がxの全空間で積分したときに1になるようにするので、$x=\alpha y$と$dx=\alpha dy$を考慮して、

$$\int_{-\infty}^{\infty}\Psi_n(x)^*\Psi_n(x)dx=\int_{-\infty}^{\infty}\Phi_n(y)^*\Phi_n(y)(\alpha dy)=1 \qquad より \qquad N_n=\left[\frac{1}{2^n n!\alpha\sqrt{\pi}}\right]^{1/2} \tag{13}$$

(13)式の積分計算は(17)式を参照してください。

多項式$H_k(y)$はHermite(エルミート)多項式と呼ばれており、

$$H_0(y)=1 \qquad H_1(y)=2y$$

$$H_2(y)=4y^2-2 \qquad H_3(y)=8y^3-12y$$

$$H_4(y)=16y^4-48y^2+12 \qquad H_5(y)=32y^5-160y^3+120y \qquad \cdots \quad 。 \tag{14}$$

$H_0(y)$、$H_2(y)$、$H_4(y)$、…は偶関数、$H_1(y)$、$H_3(y)$、$H_5(y)$、…は奇関数である。エルミート多項式が満たす重要な式を示しておく。

$$H_k''-2yH_k'+2kH_k=0 \quad (15)、\qquad H_{k+1}=2yH_k-2kH_{k-1} \quad (16)、$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}H_k(y)H_m(y)\exp(-y^2)dy=\begin{cases}0 & (k\neq m)\\ \sqrt{\pi}2^k k! & (k=m)\end{cases} \tag{17}$$

$n=0$のとき、

$$\Phi_0(y)=N_0\exp(-y^2/2)H_0(y)=\sqrt{\frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}}\exp(-y^2/2)$$

$$\Psi_0(x) = \Phi(\frac{x}{\alpha}) = N_0 \exp(-y^2/2) H_0(y) = \sqrt{\frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}} \exp(-x^2/2\alpha^2)$$

$$E_0 = \frac{1}{2}\frac{\hbar^2}{\alpha^2 m} = \frac{1}{2}\hbar\sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2}h\nu$$

$n=1$ のとき、

$$\Phi_1(y) = N_1 \exp(-y^2/2) H_1(y) = \sqrt{\frac{1}{2\alpha\sqrt{\pi}}}(2y)\exp(-y^2/2)$$

$$\Psi_1(x) = \Phi_1(\frac{x}{\alpha}) = \sqrt{\frac{2}{\alpha\sqrt{\pi}}}\frac{x}{\alpha}\exp(-x^2/2\alpha^2) = \sqrt{\frac{2}{\alpha^3\sqrt{\pi}}}x\exp(-x^2/2\alpha^2)$$

$$E_1 = \frac{3}{2}\frac{\hbar^2}{\alpha^2 m} = \frac{3}{2}\hbar\sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{3}{2}h\nu$$

$n=2$ のとき、波動関数だけ示すと次式である。

$$\Psi_2(x) = \Phi_2(\frac{x}{\alpha}) = \sqrt{\frac{1}{2\alpha\sqrt{\pi}}}(\frac{2x^2}{\alpha^2}-1)\exp(-x^2/2\alpha^2)$$

積分公式、初日の資料にもあるが再掲する。n は正の整数である。

$$\int_0^\infty \exp(-ax^2)dx = \frac{1}{2}\left[\frac{\pi}{a}\right]^{1/2}$$

$$\int_0^\infty x^{2n}\exp(-ax^2)dx = \frac{1\cdot 3\cdot 5\cdots(2n-1)}{2^{n+1}a^n}\left[\frac{\pi}{a}\right]^{1/2}$$

$$\int_0^\infty x^{2n+1}\exp(-ax^2)dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

[4] 例題＆設問

例題：標準的な２原子分子の力の定数は $k = 100\,\mathrm{N/m}$ 程度である。換算質量が $m = 10^{-27}\,\mathrm{kg}$ (水素分子程度)とすると、量子化されたエネルギー間隔 $h\nu$ は、

$$h\nu = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{6.63\times10^{-34}(\mathrm{Js})}{2\times3.14}\sqrt{\frac{100(\mathrm{N/m})}{10^{-27}(\mathrm{kg})}} \approx 6\times10^{-20}(\mathrm{J}) \approx 0.4(\mathrm{eV})$$

となる。これは化学にとって重要なエネルギー領域である。光の波長に換算すると。

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = 2\pi c\sqrt{\frac{m}{k}} = 2\times3.14\times3\times10^{8}\sqrt{\frac{10^{-27}(\mathrm{kg})}{100(\mathrm{N/m})}} \approx 6\times10^{-6}(\mathrm{m}) = 6000(\mathrm{nm})$$

この波長は赤外線の領域である。

力の定数	(N/m)
H_2	510
HCl	478
HBr	408
HI	291
O_2	1142
N_2	2243
CO	1857

参考まで。

例題：調和振動子におけるポテンシャルエネルギーの期待値 $<V>=<kx^2/2>$ を計算せよ。
期待値(平均値)の計算では実空間 x の波動関数 $\Psi_0(x)$ を使う。

$$<V>=<\frac{1}{2}kx^2>=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi_n(x)\frac{1}{2}kx^2\Psi_n(x)dx \qquad (18)$$

上述した種々の公式を使うためにスケールされた変数 y に統一する。 $x=\alpha y$ 、 $dx=\alpha dy$ より

$$<V>==\frac{\alpha^3 k}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\Phi_n(y)y^2\Phi_n(y)dy$$

漸化式と積分公式を使うと、

$$<V>=\frac{\alpha^3 k}{2}N_n^2\int_{-\infty}^{\infty}[yH_n(y)]\cdot[yH_n(y)]\exp(-y^2)dy$$

$$=\frac{\alpha^3 k}{2}N_n^2\int_{-\infty}^{\infty}[\frac{1}{2}H_{n+1}(y)+nH_{n-1}(y)]\cdot[\frac{1}{2}H_{n+1}(y)+nH_{n-1}(y)]\exp(-y^2)dy$$

$$=\frac{\alpha^3 k}{2}N_n^2\int_{-\infty}^{\infty}[\frac{1}{4}H_{n+1}(y)H_{n+1}(y)+n^2H_{n-1}(y)H_{n-1}(y)]\exp(-y^2)dy$$

$$=\frac{\alpha^3 k}{2}N_n^2(\frac{1}{4}\sqrt{\pi}2^{n+1}(n+1)!+n^2\sqrt{\pi}2^{n-1}(n-1)!)=\frac{1}{2}\hbar\sqrt{\frac{k}{m}}(n+\frac{1}{2})=\frac{1}{2}E_n$$

問題１：(A) 調和振動子における運動エネルギーの期待値$<\hat{p}^2/2m>$を計算せよ。

$$<\frac{\hat{p}^2}{2m}> = -\frac{\hbar^2}{2m}<\frac{d^2}{dx^2}> = -\frac{\hbar^2}{2m}\int_{-\infty}^{\infty}\Psi_n(x)\frac{d^2}{dx^2}\Psi_n(x)dx = \ldots \qquad (19)$$

全エネルギーE_nと運動エネルギー及びポテンシャルエネルギーの期待値には、当然、

$$E_n = <\frac{\hat{p}^2}{2m}> + <V> \qquad (20)$$

という関係が存在する。$<V>$は前項の例題で導いたので、運動エネルギーの期待値は(20)式から算出できるが、練習のため(15)(16)(17)式から計算してみよう。

(B) 調和振動子の運動エネルギー及びポテンシャルエネルギーの期待値には以下のような比の関係が成立する(ビリアル定理)。カッコ内を「数値」で埋めよ。

$$<\frac{\hat{p}^2}{2m}> : <V> = 1 : \boxed{}$$

問題２：(A) 水素分子の振動状態のエネルギー間隔は、4401cm^{-1}の光子エネルギーに相当する。cm^{-1}はカイザーと読み、波長をcm単位で表した数値の逆数である。水素分子の力の定数を計算せよ。答えの概数は前ページに記載されている。

(B) 水素分子(H_2)の一方のHを重水素(D:質量がHのほぼ２倍)に置き換えた分子HDの伸縮振動の振動数はH_2の何倍になるかを計算せよ。但し、力の定数は変化しないとする。