７章　２原子分子

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。

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

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。

変数を$x=\alpha y$とすると$dx=\alpha dy$、これより

$$<\frac{\hat{p}^2}{2m}> = -\frac{\hbar^2}{2m}\int_{-\infty}^{\infty}\Phi_n(y)\frac{d^2}{\alpha^2 dy^2}\Phi_n(y)\alpha dy = -\frac{\hbar^2}{2m\alpha}\int_{-\infty}^{\infty}\Phi_n(y)\frac{d^2}{dy^2}\Phi_n(y)dy$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m\alpha}N_n^2\int_{-\infty}^{\infty}\left[H_n(y)e^{-y^2/2}\right]\left[\frac{d^2}{dy^2}H_n(y)e^{-y^2/2}\right]dy$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m\alpha}N_n^2\int_{-\infty}^{\infty}\left[H_n(y)e^{-y^2/2}\right]\frac{d}{dy}\left[H_n'(y)e^{-y^2/2} - yH_n(y)e^{-y^2/2}\right]dy$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m\alpha}N_n^2\int_{-\infty}^{\infty}\left[H_n(y)e^{-y^2/2}\right]\left[H_n''(y) - 2yH_n'(y) + y^2H_n(y) - H_n(y)\right]e^{-y^2/2}dy$$

(15)式を使うと、

$$<\frac{\hat{p}^2}{2m}> = -\frac{\hbar^2}{2m\alpha}N_n^2\int_{-\infty}^{\infty}\left[H_n(y)e^{-y^2/2}\right]\left[-2nH_n(y) + y^2H_n(y) - H_n(y)\right]e^{-y^2/2}dy$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m\alpha}\left[\int_{-\infty}^{\infty}(2n+1)\Phi_n(y)\Phi_n(y)dy - \int_{-\infty}^{\infty}\Phi_n(y)y^2\Phi_n(y)dy\right]$$

上式の括弧内の第２項はすでに例題として計算した。括弧内の第１項は(13)式より$(2n+1)/\alpha$である。

$$<\frac{\hat{p}^2}{2m}> = \frac{\hbar^2}{2m\alpha}\left[\frac{2n+1}{\alpha} - \frac{\hbar}{k\alpha^3}\sqrt{\frac{k}{m}}(n+\frac{1}{2})\right] = \frac{\hbar^2}{2m\alpha^2}\left[2n+1-(n+\frac{1}{2})\right] = \frac{\hbar}{2}\sqrt{\frac{k}{m}}\left[n+\frac{1}{2}\right] = \frac{1}{2}E_n$$

(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。

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

拘束された系の定常状態もしくは長時間の平均値では、ポテンシャルが$V(x)=ax^b$ならば、aに関係なく$2<T>=b<V>$となります。従って、この分子振動(調和振動)では$V(x)=ax^2$なので$<T>=<V>$となります。水素原子系では$V(r)=ar^{-1}$であるので$2<T>=-<V>$です。箱型ポテンシャルは$V(r)=ar^{\infty}$と考えられます。自由粒子は(無限遠方から飛んで来た粒子が無限遠方へ飛び去って行く場合は)、「拘束された系」にならないでの、ビリアル定理は成立しません。

問題２：(A) 水素分子の振動状態のエネルギー間隔は、$4401\,\mathrm{cm}^{-1}$ 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。

$$4401\,\mathrm{cm}^{-1} \rightarrow \lambda = \frac{1}{4401}\,\mathrm{cm} = \frac{10^{-2}}{4401}\,\mathrm{m} \rightarrow \nu = \frac{c}{\lambda} = 3.0\times10^{8}\times\frac{4401}{10^{-2}}\,\mathrm{s}^{-1}$$

$$\Delta E = h\nu = \hbar\sqrt{\frac{k}{m}} \rightarrow \nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$$ より計算すればよい。

$$k = (2\pi)^2 m\nu^2 = (2\times3.14)^2\times\frac{1.67\times10^{-27}}{2}\times\left[3.0\times10^{8}\times\frac{4401}{10^{-2}}\right]^2 = 574\ \mathrm{N/m}$$

574 ニュートンパーメーター

(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。

重水素の質量 m_d は水素の質量(≈プロトン質量) m_p の 2 倍とすると $m_d = 2m_p$、

換算質量は次式となる。

$$m = \frac{m_p m_d}{m_p + m_d} = \frac{m_p(2m_p)}{m_p + (2m_p)} = \frac{2m_p^2}{3m_p} = \frac{2}{3}m_p$$

元の水素分子の換算質量は、

$$m = \frac{m_p m_p}{m_p + m_p} = \frac{m_p^2}{2m_p} = \frac{1}{2}m_p$$

である。換算質量は 4/3 倍になった。従って、振動数は $\sqrt{3/4} = \sqrt{3}/2$ 倍となる。