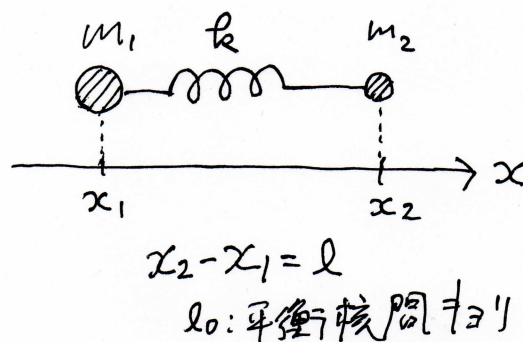


T1771

調和振動子
(量子力学的な)



- ポテンシャルはフックの法則に従う

$$V(x) = \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} k (l - l_0)^2$$

(1) 不定数
力の定数

- すると、一次元の調和振動子のシュレーディンガー方程式は

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \right] \psi = E\psi$$

換算質量

$$\therefore \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - \frac{1}{2} k x^2) \psi(x) = 0 \quad (5.26)$$

この微分方程式は、定係数をもたないのて、2.2節 p.45 下からの様に解くことはできない。

→ 一般的な解法はない、個別の問題に

いやあ
こゝでは

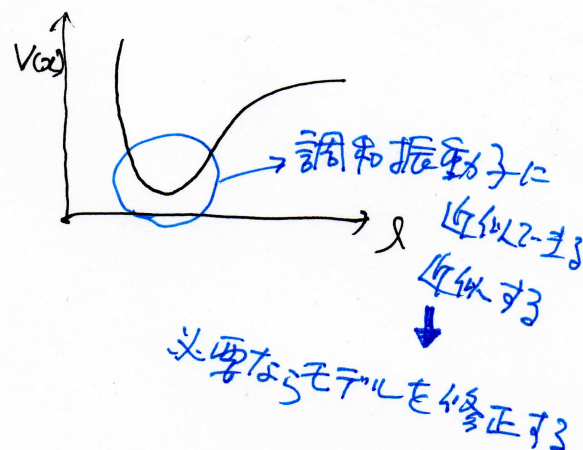
→ 具体的に どうするか？

別2 考えなければいけない。

→ 教科書では省略 → 参考書を参照

少し上級の

参考書を参照



・ 行儀のよい有限な解を求めたい

(一価・有限連続)

求めると → 離散的な
エネルギー固有値

$$E_v = \hbar \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

非負の整数 non-negative integer

量子数: $v = 0, 1, 2, 3, \dots$

$$= \hbar \omega \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

$$= h \nu \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

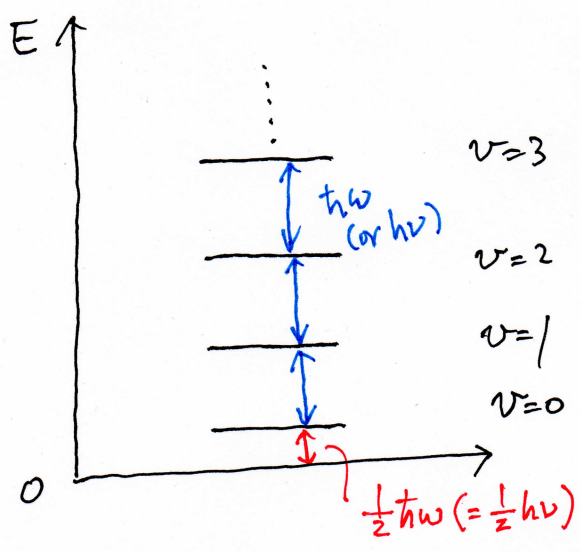
$$\left(\because \omega = \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}, \nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \right)$$

角振動数
角周波数

振動数
周波数

⇒ エネルギー準位は
 $\hbar \omega$ (または $h \nu$) の
等間隔

図 5.7 まちい



- ・ エネルギーは量子化されている
↳ 量子数 v
- ・ エネルギー準位の間隔は等間隔である
↳ $E_v = \hbar \omega \left(v + \frac{1}{2} \right)$
 $\Delta E = E_{v+1} - E_v = \hbar \omega$
- ・ 最低エネルギー ($v=0$) のとき
 $E_0 \neq 0$: 有限の値
 $\frac{1}{2} \hbar \omega$... 零点エネルギー
||
零点振動

・ エネルギーがゼロであるためには、

古典的エネルギーでいえる

$$\frac{p^2}{2\mu} + \frac{kx^2}{2} = 0$$

だから、こうなるためには $p=0, x=0$ でなければならぬ

↳ 不確定性原理に反する

二原子分子の赤外線吸収スペクトル (第13章 p.531)

(3)

二原子分子のポテンシャルを調和振動子モデルとして考える。

振動エネルギー準位

$$E_v = \hbar \omega (v + \frac{1}{2}) = h \nu (v + \frac{1}{2}) \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

$$= \hbar \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} (v + \frac{1}{2}) = h \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} (v + \frac{1}{2})$$

電磁波(赤外線)の吸収は、ボーアの振動数条件

$$E_{v'} - E_v = \Delta E = h \nu$$

観測値

選択則 は

$$v' - v = \Delta v = \pm 1$$

即ち、隣接した準位間の遷移のみが許容なので

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = \hbar \omega \left\{ (v+1 + \frac{1}{2}) - (v + \frac{1}{2}) \right\}$$

$$= \hbar \omega$$

(したがって、吸収される電磁波(赤外線)の振動数は

$$\underline{\nu_{obs} = \frac{1}{2\pi} \omega = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \rightarrow \text{基本振動数}} \\ \text{(observed)}$$

現実の二原子分子では、基本振動数は 10^3 cm^{-1} の赤外線領域

(例) $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ の場合: $\tilde{\nu}_{obs} = 2.886 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$

$$(\nu = c \tilde{\nu})$$

光速度
振動数
波数

$$k = (2\pi c \tilde{\nu}_{obs})^2 \cdot \mu$$

$$= \dots = 480.7 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-1}$$

§45.3

④

$^{75}\text{Br}^{19}\text{F}$ の場合: $\tilde{\nu}_{\text{obs}} = 380 \text{ cm}^{-1}$

$$k = (2\pi c \tilde{\nu}_{\text{obs}})^2 \mu$$

$$= \dots = 128.97 \text{ Nm}^{-1}$$

- 二原子分子の力の定数 ... およそ 10^2 Nm^{-1}

表5.1 p.182 ... 基本振動数, 力の定数, (結合長)

赤外線吸収 ... 結合の強さ: k 力の定数

↑

$\left\{ \begin{array}{l} \text{ホーアの振動数条件 } \Delta E = h\nu \\ \text{選択律 } \Delta v = \pm 1 \\ \text{分子の双極子モーメントが振動により変化する} \end{array} \right.$

$\rightarrow \overset{\delta+}{\text{H}}\overset{\delta-}{\text{Cl}}, \text{BrF} \dots \text{赤外線を吸収する}$
 $\quad \quad \quad \text{N}_2, \text{O}_2 \dots \text{赤外線を吸収しない}$

調和振動子の波動関数

$$\psi_n(x) = N_n H_n(\alpha^{1/2} x) e^{-\alpha x^2/2} \quad (5.35)$$

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

$$N_n = \frac{1}{(2^n n!)^{1/2}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \quad : \text{規格化定数}$$

$H_n(\alpha^{1/2} x)$: エルミート多項式
(表5.2, p.183)

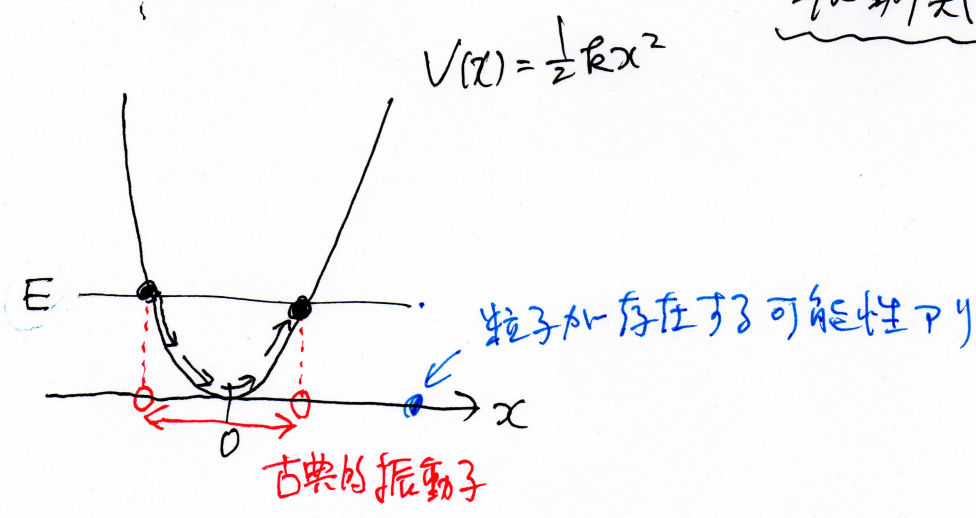
$$\begin{aligned} H_0(\xi) &= 1 & H_1(\xi) &= 2\xi \\ H_2(\xi) &= 4\xi^2 - 2 & H_3(\xi) &= 8\xi^3 - 12\xi \\ &\vdots \end{aligned}$$

調和振動子の波動関数 表5.3, 図5.8

無限遠!

$$\begin{aligned} \psi_0(x) &= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} \\ \psi_1(x) &= \sqrt{2} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} x e^{-\alpha x^2/2} \\ &\vdots \end{aligned}$$

ポテンシャルの外まで
粒子の存在確率がある
||
波動関数のみ出し



期末レポート課題 (Moodle) 書面で提出
截止 2/09(水) 郵送可 (消印有効)