宿題４　　　　　　　　　　　　　提出期限　５月７日

問１．分子モデルを用いてヘキサトリエン及びオクタテトラエンの第一励起状態の電子配置を示し、最初の電子遷移の波数と波長を求めよ。

ホームページ４／３０のページのポリエンを参照のこと

問２．半径 a の円周上を運動するように制限された質量 m の粒子に対するシュレーディンガー方程式は次式で示される。

$$\frac{d^2\psi(\theta)}{d\theta^2} + \frac{2IE}{\hbar^2}\psi(\theta) = 0 \qquad 0 \le \theta \le 2\pi$$

ここに $I = ma^2$ は慣性モーメント、 θ は運動の角度を表す。解を

$$\psi(\theta) = Ae^{in\theta}$$

と置いて、これを直接上のシュレーディンガー方程式に代入してエネルギー固有値を求めよ。

境界条件 $\psi(\theta) = \psi(\theta+2\pi)$ を適応して $n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$ であることを示せ。

（オイラーの公式を使うと良い）

波動関数を規格化せよ。

結果をベンゼンの自由電子モデルに適応し、基底状態と第一励起状態の電子配置を示し、最初の電子遷移の波数と波長を求めよ。ベンゼンの結合長は $a = 140\ pm$ であり、π電子の数は６である。

直接代入すると

$$\frac{d^2 Ae^{in\theta}}{d\theta^2} + \frac{2IE}{\hbar^2}Ae^{in\theta} = (in)^2 Ae^{in\theta} + \frac{2IE}{\hbar^2}Ae^{in\theta}$$

$$= \left\{-n^2 + \frac{2IE}{\hbar^2}\right\} Ae^{in\theta} = 0$$ より

$$E = \frac{n^2\hbar^2}{2I} = \frac{n^2\hbar^2}{2ma^2}$$ を得る。

境界条件に代入して

$$Ae^{in\theta} = Ae^{in(\theta+2\pi)} = Ae^{in\theta}e^{in2\pi}$$ より

$\cos 2n\pi + i\sin 2n\pi = 1$　を得るよって $\cos 2n\pi = 1$, $\sin 2n\pi = 0$

これより $n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$ と求まる。規格化は

$$\int_0^{2\pi}\psi(\theta)^*\psi(\theta)\,d\theta = \int_0^{2\pi} A^* e^{-in\theta} Ae^{in\theta}d\theta = A^*A\int_0^{2\pi}d\theta = A^*A\,2\pi = 1$$

より　$A = (2\pi)^{-1/2}$　と求まる。規格化された波動関数は

$$\psi(\theta) = (2\pi)^{-1/2}e^{in2\pi} \qquad n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

ベンゼンの自由電子モデル

π電子は６個なので下から順に詰めると基底状態を表す。 $n=\pm 1$ 準位にいる電子の１つを $n=\pm 2$ 準位に移動させたのが第一励起状態である。ボーアの振動数条件を使って遷移の波数と波長は

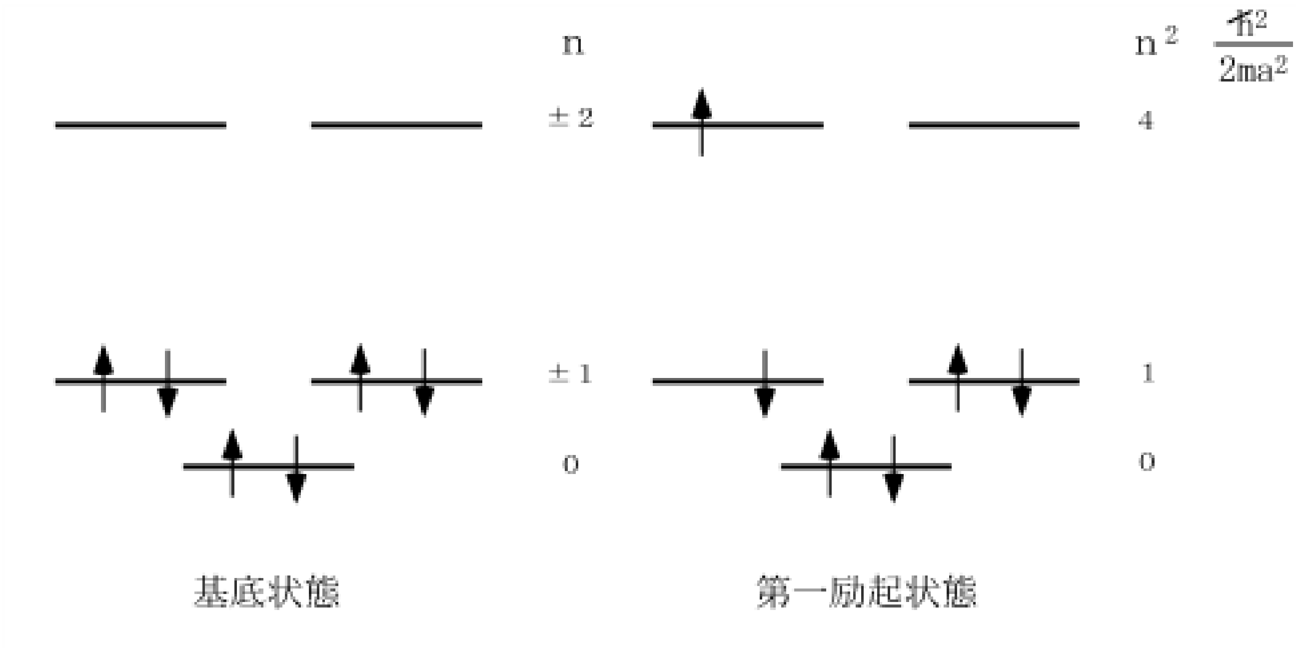
$$h\nu = hc\tilde{\nu} = \Delta E = \frac{(\pm 2)^2\hbar^2}{2ma^2} - \frac{(\pm 1)^2\hbar^2}{2ma^2} = \frac{3\hbar^2}{2ma^2}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{3\hbar}{4\pi c m a^2} = \frac{3 \text{ x } 1.055 \cdot 10^{-34}}{4 \text{ x } 3.142 \text{ x } 2.998 \cdot 10^{10} \text{ x } 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ x } (0.140 \cdot 10^{-9})^2}$$

$$= 4.71 \cdot 10^4 \ \ \mathrm{cm}^{-1}$$

$\lambda = 1/\tilde{\nu} = 10^{-2} / 4.71 \cdot 10^4 = 2.13 \cdot 10^{-7}$ m $= 213$ nm　　と求まる。

ベンゼンの電子配置を示す。



問３．箱の中の粒子の問題を壁が $-a$ と a にあるとして解く。一般解を

$$\psi(x) = c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx}$$

と置いて、これを直接次のシュレーディンガー方程式に代入してエネルギー固有値を求めよ。

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) = 0 \qquad -a \le x \le a$$

境界条件を適応して波動関数を求めよ（きちんと場合分けをすること）。

波動関数を規格化せよ。

全ての状態で位置の平均値が $\langle x \rangle = 0$ と成ることを示せ。

全ての状態で運動量の平均値が $\langle p_x \rangle = 0$ と成ることを示せ。

位置の二乗の平均値 $\langle x^2 \rangle$ と分散及び標準偏差 σ_x を求めよ。

運動量の二乗の平均値 $< p_x^2 >$ と分散及び標準偏差 σ_{p_x} を求めよ。
これらの結果を基にして不確定性原理を示せ。

$\psi(x)$ を直接シュレーディンガー方程式に代入すると

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) = (ik)^2 c_1 e^{ikx} + (-ik)^2 c_2 e^{-ikx} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x)$$

$$= -k^2\psi(x) + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) = (-k^2 + \frac{2mE}{\hbar^2})\psi(x) = 0$$

$(-k^2 + \frac{2mE}{\hbar^2})\psi(x) = 0$ が得られる。

x の値にかかわらず上式が成り立つには $-k^2 + \frac{2mE}{\hbar^2} = 0$ より

$E = \frac{k^2\hbar^2}{2m}$ が直接得られる。

境界条件は壁の外には粒子はいないので壁の位置での波動関数の連続性から

$\psi(-a) = 0$ 及び $\psi(a) = 0$ である。与えられた波動関数に代入して

$\psi(-a) = c_1 e^{-ikx} + c_2 e^{ikx} = 0$

$\psi(a) = c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx} = 0$

この２つの式の和と差を取ると

$\psi(a) + \psi(-a) = (c_1 + c_2)(e^{ikx} + e^{-ikx}) = 0$ 　　1)

$\psi(-a) - \psi(a) = (c_1 - c_2)(e^{-ikx} - e^{ikx}) = 0$ 　　2)

1) で $c_1 + c_2 \neq 0$ なら $e^{ikx} + e^{-ikx} = 2\cos k a = 0$ で無ければ成らないので

$k a = \frac{n\pi}{2}$ 　　$n = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \cdots$ 　　3)

が得られる。

$c_1 + c_2 = 0$ の時には差の式で $c_1 - c_2 = 0$ の時には $c_1 = c_2 = 0$ となって無意味な解となるので除く。すると $e^{-ikx} - e^{ikx} = 2i\sin k a = 0$ より

$k a = \frac{n\pi}{2}$ 　　$n = 0, \pm 2, \pm 4, \pm 6, \cdots$ 　　4)

が得られる。領域が 0 から a の時に調べたように $n = 0$ は無意味な解であり、$n < 0$ の場合は固有関数の定数倍となることから除く。すると結果は sin 関数と cos 関数が交互に固有関数として得られる。規格化定数をそれぞれ A, B と取ると解は

$$\psi(x) = \begin{cases} A\cos(n\pi x/2a) & n = 1, 3, 5, \cdots \\ B\sin(n\pi x/2a) & n = 2, 4, 6, \cdots \end{cases}$$

規格化を行なおう

$$\int_{-a}^{a}\psi(x)^*\,\psi(x)\,dx = \left\{ \begin{matrix} A^*A \\ B^*B \end{matrix} \int_{-a}^{a} \begin{matrix} \cos^2(n\pi x/2a) \\ \sin^2(n\pi x/2a) \end{matrix}\, dx \right\}$$

$$= \left\{ \begin{matrix} A^2 \\ B^2 \end{matrix} \right. \frac{1}{2} \int_{-a}^{a} \{ 1 \pm \cos(n\pi x / a) \} dx \Big\}$$

$$= \left\{ \begin{matrix} A^2 \\ B^2 \end{matrix} \frac{1}{2} \left[x \pm \frac{a}{n\pi} \sin \frac{n\pi x}{a} \right]_{-a}^{a} \right\} = \left\{ \begin{matrix} A^2 \\ B^2 \end{matrix} \right\} \frac{1}{2} 2a = 1$$

より $A = B = a^{-1/2}$ と求まり、 規格化された波動関数は次のように表す。

$$\psi(x) = a^{-1/2} \begin{cases} \cos(n\pi x / 2a) & n = 1, 3, 5, \cdots \\ \sin(n\pi x / 2a) & n = 2, 4, 6, \cdots \end{cases}$$

$< x > = 0$ を示す

$$< x > = \int_{-a}^{a} \psi(x)^* x \psi(x)\, dx = \frac{1}{a} \int_{-a}^{a} x \left\{ \begin{matrix} \cos^2 (n\pi x / 2a) \\ \sin^2 (n\pi x / 2a) \end{matrix} \right\} dx$$

$$= \frac{1}{2a} \int_{-a}^{a} x \{ 1 \pm \cos(n\pi x / a) \} dx$$

$$= \frac{1}{2a} \left\{ \left[\frac{x^2}{2} \right]_0^{2a} \pm \left\{ \left[x \frac{a}{n\pi} \sin \frac{n\pi x}{a} \right]_0^{2a} - \int_0^{2a} \frac{a}{n\pi} \sin \frac{n\pi x}{a} dx \right\} \right\}$$

$$= \frac{1}{2a} \left| \frac{x^2}{2} \pm \left\{ x \frac{a}{n\pi} \sin \frac{n\pi x}{a} + \left(\frac{a}{n\pi}\right)^2 \cos \frac{n\pi x}{a} \right\} \right|_{-a}^{a}$$

$$= \frac{1}{2a} \left[\frac{a^2 - a^2}{2} \pm \left\{ 0 - 0 + \left(\frac{a}{n\pi}\right)^2 (\cos n\pi - \cos n\pi) \right\} \right] = 0$$

$< p_x > = 0$ を示す

$$< p_x > = \int_{-a}^{a} \psi(x)^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x)\, dx$$

$$= \frac{-i\hbar}{a} \int_{-a}^{a} \left\{ \begin{matrix} \cos(n\pi x / 2a) \\ \sin(n\pi x / 2a) \end{matrix} \right\} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \begin{matrix} \cos(n\pi x / 2a) \\ \sin(n\pi x / 2a) \end{matrix} \right\} dx$$

$$= \frac{-i\hbar}{a} \frac{n\pi}{2a} \int_{-a}^{a} \left\{ \begin{matrix} \cos(n\pi x / 2a) \\ \sin(n\pi x / 2a) \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} -\sin(n\pi x / 2a) \\ \cos(n\pi x / 2a) \end{matrix} \right\} dx$$

$$= \frac{\pm i\hbar}{a} \frac{n\pi}{4a} \int_{-a}^{a} \sin(n\pi x / a)\, dx = \frac{\pm i\hbar}{a} \frac{n\pi}{4a} \frac{a}{n\pi} \left| -\cos \frac{n\pi x}{a} \right|_{-a}^{a} = 0$$

位置について

$$< x^2 > = \frac{1}{a}\int_{-a}^{a} x^2 \left\{ \begin{matrix} \cos^2(n\pi x/2a) \\ \sin^2(n\pi x/2a) \end{matrix} \right\} dx$$

$$= \frac{1}{2a}\int_{-a}^{a} x^2 \{1 \pm \cos(n\pi x/a)\}\, dx$$

$$= \frac{1}{2a}\left[\left|\frac{x^3}{3}\right| \pm \frac{a}{n\pi}\left\{\left|x^2 \sin\frac{n\pi x}{a}\right| - \int_{-a}^{a} 2x \sin\frac{n\pi x}{a}\, dx\right\}\right]$$

$$= \frac{1}{2a}\left|\frac{x^3}{3} \pm \frac{a}{n\pi}\left\{x^2 \sin\frac{n\pi x}{a} + \frac{2a}{n\pi}\, x \cos\frac{n\pi x}{a} - \frac{2a^2}{n^2\pi^2}\sin\frac{n\pi x}{a}\right\}\right|_{-a}^{a}$$

$$= \frac{1}{2a}\left[\frac{a^3}{3} + \frac{a^3}{3} \pm \frac{a}{n\pi}\left\{0 - \frac{2a}{n\pi}(\pm a \pm a) - 0\right\}\right] = \frac{a^2}{3} - 2\left(\frac{a}{n\pi}\right)^2$$

分散は　$\sigma_x^2 = < x^2 > - < x >^2 = \frac{a^2}{3} - 2\left(\frac{a}{n\pi}\right)^2 - 0 = \frac{a^2}{3} - 2\left(\frac{a}{n\pi}\right)^2$

標準偏差は　$\sigma_x = \left\{\frac{a^2}{3} - 2\left(\frac{a}{n\pi}\right)^2\right\}^{1/2} = \frac{a}{n\pi}\left\{\frac{n^2\pi^2}{3} - 2\right\}^{1/2}$

運動量について

$$p_x^2\,\psi(x) = -\hbar^2\left(\frac{n\pi}{2a}\right)^2\{-\psi(x)\} = \hbar^2\left(\frac{n\pi}{2a}\right)^2\psi(x)$$

$$< p_x^2 > = \hbar^2\left(\frac{n\pi}{2a}\right)^2$$

分散は　$\sigma_{p_x}{}^2 = < p_x^2 > - < p_x >^2 = \hbar^2\left(\frac{n\pi}{2a}\right)^2$

標準偏差は　$\sigma_{p_x} = \hbar\frac{n\pi}{2a}$

位置と運動量の標準偏差から

$$\sigma_x\sigma_{p_x} = \frac{a}{n\pi}\left\{\frac{(n\pi)^2}{3} - 2\right\}^{1/2}\hbar\frac{n\pi}{2a} > \frac{a}{n\pi}\frac{\hbar n\pi}{2a} = \frac{\hbar}{2}$$

が得られ、カッコの中は全てのnに対して１よりも大きいから（箱の中の粒子の）不確定性原理が得られる。