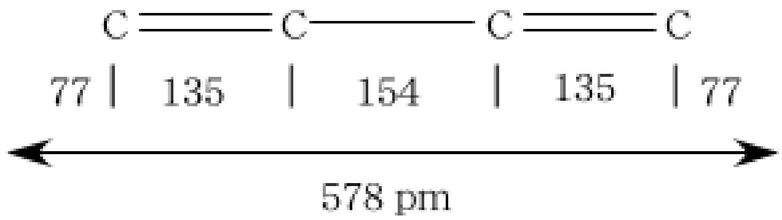
分子モデル

ブタジエン分子を直線と見立ててπ電子が分子上を自由に動けるとして箱の中の粒子モデルで近似する。単結合、二重結合、端の炭素の原子半径をそれぞれ
154, 135, 77 pm とすると動き回れる大きさは 578 pm となる。



ジエンなのでπ電子は２×２＝４個ある。この電子は低いエネルギー準位からスピンを異にして２個づつ順に詰まる。n = 2 まで詰まっていて、詰まっている一番上の準位からすぐ上の空の準位への１電子励起が最初の電子遷移（吸収）に相応する。

n = 3 ← n = 2

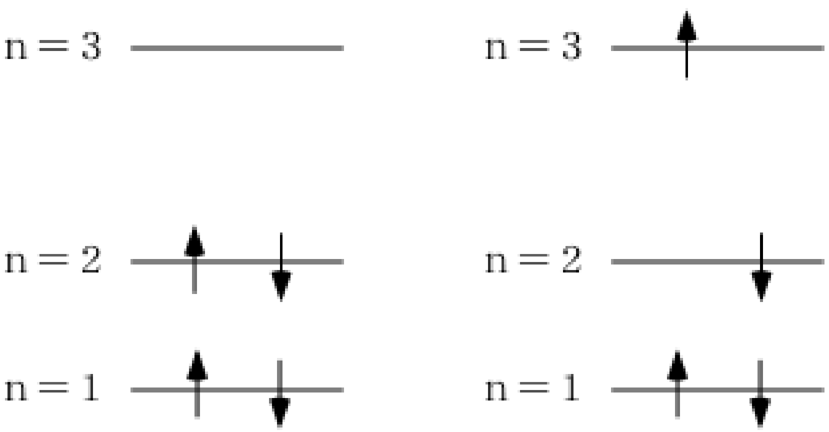
$$\Delta \boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_3 - \boldsymbol{E}_2 = \frac{\boldsymbol{h}^2}{8\,\boldsymbol{m}\,\boldsymbol{a}^2}(3^2 - 2^2)$$

$$= \frac{(6.626 \cdot 10^{-34})^2 \text{ x } 5}{8 \cdot 9.109 \cdot 10^{-31}\,(0.578 \cdot 10^{-9})^2} = 9.02 \cdot 10^{-19}\ \mathbf{J}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta \boldsymbol{E}}{\boldsymbol{h}\,\boldsymbol{c}} = \frac{9.02 \cdot 10^{-19}}{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ x } 2.998 \cdot 10^{10}} = 4.54 \cdot 10^{4}\ \mathbf{cm^{-1}}$$

$$\lambda = 1 / \tilde{\nu} = 10^{-2}\ / 4.54 \cdot 10^{4} = 2.20 \cdot 10^{-7}\ \mathbf{m} = 220\ \mathbf{nm}$$

ブタジエンの最初の吸収帯は 217 nm であるのでこの簡単なモデルがブタジエンの吸収スペクトルを説明できる。



基底状態　　　　　励起状態

３．６　波動関数の規格化

$$\psi_n^*(x)\,\psi_n(x)dx = B^*B\sin^2\frac{n\pi x}{a}\,dx \tag{3.23}$$

粒子が $x \sim x+dx$ に存在する確率

粒子は箱の外にでられないので $0 \le x \le a$ に必ず存在　→　確率１

$$\int_0^a \psi_n^*(x)\,\psi_n(x)\,dx = 1 \tag{3.24}$$

（3.23）式を（3.24）式に入れて

$$|B|^2\int_0^a \sin^2\frac{n\pi x}{a}\,dx \tag{3.25}$$

$z = n\pi x / a$ と置くと $dx = \frac{a}{n\pi}dz$

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

$$= |B|^2\frac{a}{n\pi}\frac{1}{2}\int_0^{n\pi}\left(1-\cos 2z\right)dz = |B|^2\frac{a}{2} = 1 \tag{3.26}$$

$B = (\frac{2}{a})^{1/2}$　規格化定数

$$\psi_n(x) = (\frac{2}{a})^{1/2}\sin\frac{n\pi x}{a} \quad 0 \le x \le a \quad n = 1, 2, \cdots \tag{3.27}$$

粒子が $x_1 \sim x_2$ に居る確率

$$Prob(x_1 \le x \le x_2) = \int_{x_1}^{x_2}\psi^*(x)\,\psi(x)dx \tag{3.28}$$

$n=1$　粒子が箱の中央に居る確率大　n →大　確率密度一様に近づく

$n=20$ の分布　教科書　図３．４　訂正　縦軸　$1.0 \to 2/a$ とする

箱を４等分した領域で確率を求める。

$$Prob(0 \le x \le a/4) = \int_0^{a/4}\psi^*(x)\,\psi(x)dx$$

$$= \int_0^{a/4}\frac{2}{a}\sin^2\frac{n\pi x}{a}\,dx = \frac{2}{a}\left|\frac{x}{2} - \frac{a}{4n\pi}\sin\frac{2n\pi x}{a}\right|_0^{a/4} = \frac{1}{4} - \frac{1}{2n\pi}\sin\frac{n\pi}{2}$$

$$Prob(a/4 \le x \le a/2) = Prob(a/2 \le x \le 3a/4) = \frac{1}{4} + \frac{1}{2n\pi}\sin\frac{n\pi}{2}$$

n →大で全ての領域で確率が１／４に近づく

３．７　粒子の平均位置

ｘの平均値（粒子の平均位置）は

$$< x > = \int_0^a x\, \psi_n^*(x)\, \psi_n(x)\, dx \tag{3.30}$$

$$= \frac{2}{a} \int_0^a x \sin^2 \frac{n\pi x}{a}\, dx = \frac{2}{a}\frac{a^2}{4} = \frac{a}{2} \tag{3.31}$$

必要な積分を求めるのにここでは部分積分を用いてみる。u, v をそれぞれ x の関数とするとその積 u･v を x で微分すると　　$(u \cdot v)' = u' \cdot v + u \cdot v'$

移項して x で積分すると　　$\int u \cdot v'\, dx = u \cdot v - \int u' \cdot v\, dx$　と書ける。

1) $\int \sin^2(\alpha x)\, dx = \int \{1 - \cos^2(\alpha x)\}\, dx$　　$\sin^2(\theta) + \cos^2(\theta) = 1$

$= \int (1/2)\{1 - \cos(2\alpha x)\}\, dx$　　$\cos^2\theta = (1/2)(1 + \cos 2\theta)$

$= (1/2)\{x - (1/2\alpha)\sin(2\alpha x)\}$

2) $\int x \cdot \sin^2(\alpha x)\, dx = \int x \cdot (1/2)\{1 - \cos(2\alpha x)\}\, dx$

$= (1/2)\{\int x\, dx - \int x \cdot \cos(2\alpha x)\, dx\}$

$= x^2/4 - (1/2)\int x \cdot \cos(2\alpha x)\, dx$

$\int x \cdot \cos(2\alpha x)\, dx$ を求めるのに部分積分を使ってみる

$u = x,\ v' = \cos(2\alpha x)$ と置くと $u' = 1,\ v = \sin(2\alpha x)/2\alpha$

$\int x \cdot \cos(2\alpha x)\, dx = x \cdot \sin(2\alpha x)/2\alpha - \int \{\sin(2\alpha x)/2\alpha\}\, dx$

$= x \cdot \sin(2\alpha x)/2\alpha + \cos(2\alpha x)/(2\alpha)^2$

これを元の式に代入して

$\int x \cdot \sin^2(\alpha x)\, dx = x^2/4 - x \cdot \sin(2\alpha x)/4\alpha - \cos(2\alpha x)/8\alpha^2$

3) $\int x^2 \cdot \sin^2(\alpha x)\, dx = \int x^2 \cdot (1/2)\{1 - \cos(2\alpha x)\}\, dx$

$= (1/2)\{\int x^2\, dx - \int x^2 \cdot \cos(2\alpha x)\, dx\}$

$\int x^2 \cdot \cos(2\alpha x)\, dx$ を求めるのに部分積分を使ってみる

$u = x^2,\ v' = \cos(2\alpha x)$ と置くと $u' = 2x,\ v = \sin(2\alpha x)/2\alpha$

$\int x^2 \cdot \cos(2\alpha x)\,dx = x^2 \cdot \sin(2\alpha x)/2\alpha - \int 2x \cdot \sin(2\alpha x)/2\alpha\,dx$

ここでも $u = x,\ v' = \sin(2\alpha x)$ と置くと $u' = 1,\ v = -\cos(2\alpha x)/2\alpha$

$= x^2 \cdot \sin(2\alpha x)/2\alpha - (1/\alpha)\{-x \cdot \cos(2\alpha x)/2\alpha$

$+ \int \cos(2\alpha x)/2\alpha\,dx\}$

$= x^2 \cdot \sin(2\alpha x)/2\alpha + x \cdot \cos(2\alpha x)/2\alpha^2 - \sin(2\alpha x)/4\alpha^3$

これを元の式に代入して

$\int x^2 \cdot \sin^2(\alpha x)\,dx = x^3/6 - (x^2/4\alpha - 1/8\alpha^3)\sin(2\alpha x)$

$- x \cdot \cos(2\alpha x)/4\alpha^2$

位置の二乗の平均値は

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2}{a}\int_0^a x^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{a}\,dx$$

$$= \frac{2}{a}\left(\frac{a^3}{6} - \frac{a}{4(n\pi)^2/a^2}\right) = a^2\left(\frac{1}{3} - \frac{1}{2n^2\pi^2}\right) \qquad (3.32)$$

４月３０日の授業はここまで以下は予定

シュレーディンガー方程式

$$\hat{H}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x) \qquad (3.34)$$

この両辺に左から $\psi_n^*(x)$ を掛けて積分すると

$$\int \psi_n^*(x)\hat{H}\psi_n(x)\,dx = \int \psi_n^*(x)E_n\psi_n(x)\,dx$$

$$= E_n\int \psi_n^*(x)\psi_n(x)\,dx = E_n \qquad (3.35)$$

物理量 s の平均値は物理量に対応する演算子 $\hat{S}$ を用いて次のように書けよう

$$\langle s \rangle = \int \psi_n^*(x)\hat{S}\psi_n(x)\,dx \qquad (3.36)$$

これを用いると箱の中の粒子の運動量と運動量の二乗の平均値は

$$
\begin{aligned}
< p_x > &= \frac{2}{a}\int_0^a \sin\frac{n\pi x}{a}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\sin\frac{n\pi x}{a}\,dx \\
&= \frac{-2i\hbar}{a}\int_0^a \sin\frac{n\pi x}{a}\,\frac{n\pi}{a}\cos\frac{n\pi x}{a}\,dx \\
&= -\frac{2n\pi i\hbar}{a^2}\int_0^a \frac{1}{2}\sin\frac{2n\pi x}{a}\,dx \\
&= -\frac{n\pi i\hbar}{a^2}\left[\frac{a}{2n\pi}\cos\frac{2n\pi x}{a}\right]_0^a = 0 \qquad (3.38)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
< p_x^2 > &= \frac{2}{a}\int_0^a \sin\frac{n\pi x}{a}\left(-\hbar^2\frac{d^2}{dx^2}\right)\sin\frac{n\pi x}{a}\,dx \qquad (3.39) \\
&= -\frac{2\hbar^2}{a}\,\frac{-n^2\pi^2}{a^2}\int_0^a \sin^2\frac{n\pi x}{a}\,dx \\
&= \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{a^3}\left[x-\frac{a}{2n\pi}\sin\frac{2n\pi x}{a}\right]_0^a = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{a^2} = \frac{n^2h^2}{4a^2}
\end{aligned}
$$

３．８　不確定性原理

ｘの分散は

$$
\begin{aligned}
\sigma_x^2 &= < x^2 > - < x >^2 \\
&= a^2\left(\frac{1}{3}-\frac{1}{2n^2\pi^2}\right)-\frac{a^2}{4} = \left(\frac{a}{2n\pi}\right)^2\left(\frac{n^2\pi^2}{3}-2\right)
\end{aligned}
$$

標準偏差は

$$\sigma_x = \frac{a}{2n\pi}\left(\frac{n^2\pi^2}{3}-2\right)^{1/2} \qquad (3.40)$$

運動量の分散は

$$\sigma_{p_x}{}^2 = < p_x > - < p_x^2 > = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{a^2} \qquad (3.41)$$

$$\sigma_{p_x} = \frac{n\pi\hbar}{a}$$

$$\sigma_x\sigma_{p_x} = \frac{\hbar}{2}\left(\frac{n^2\pi^2}{3}-2\right)^{1/2} \qquad (3.42)$$

この式の平方根の中は１よりも小さくないので

$$\sigma_x\sigma_{p_x} > \frac{\hbar}{2} \qquad (3.43)$$