量子化学 I ComprehensionCheck

山内薫御大の量子化学で今まで出題された ComprehensionCheck の問題と解答です。ミスなどあればお申し付けください。

問題 1　π 電子の共役系が箱型ポテンシャルとみなせるのはなぜか。

解答 電子が共役系分子全体で非局在化しているため、共役系内のポテンシャルが 0、それ以外では ∞ と近似的にみなすことができるから。

問題 2　振動数 ν の光エネルギー ε をプランク定数 h と ν を用いてあらわせ。また h, c(光速), λ(波長) を用いた場合はどうか。

解答

$$\varepsilon = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

問題 3　波数 cm^{-1} の意味は何か。また、何と読むか。

解答 1cm 当りに含まれる波の個数。読み方は *centimeter minus one* や *kayser*。

問題 4　β カロテンの共役鎖の長さを L とすると電子状態のエネルギーが

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2}n^2 \;\; (n = 1, 2, 3, \cdots)$$

であらわされることを示せ。

解答 β カロテンの共役系を長さ L の箱型ポテンシャルとみなすと、ポテンシャルは

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (0 \leq x \leq L) \\ \infty & (otherwise) \end{cases}$$

とおける。さて、このポテンシャルについて Schrödinger 方程式を書くと $0 \leq x \leq L$ においては、電子の質量を m、プランク定数 h に対して $h/2\pi = \hbar$、電子のエネルギーを E、電子の波動関数を $\psi(x)$ とすると

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = E\psi(x)$$

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

であらわされる。これは 2 階の定数係数線形微分方程式だから

$$\beta = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

とすると $\psi(x) = a_1 \cos \beta x + a_2 \sin \beta x$ となる。ここで、境界条件

$$\psi(0) = \psi(L) = 0$$

を考える。

$x = 0$ では

$$\psi(0) = a_1 \cos 0 + a_2 \sin 0 = a_1 = 0$$

となるので $a_1 = 0$。$x = L$ においては

$$\begin{aligned} \psi(L) &= a_2 \sin \beta L = 0 \\ \sin \beta L &= 0 \\ \beta L &= n\pi \quad (n = 1, 2, 3, \cdots) \end{aligned}$$

となり、エネルギーはここで量子化される。上式に β を代入すると

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{2mE_n}{\hbar^2}} &= n\pi \\ E_n &= \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2 \\ &= \frac{h^2}{8mL^2} n^2 \end{aligned}$$

となる。

問題 5　人工衛星から観測した地球から放射される赤外域のスペクトルは単なる吸収スペクトルではない。この事を説明せよ。

解答 667cm^{-1} 付近には太くて強いピークが上向に出ている。これは励起状態から基底状態へと遷移するときに放射されるものである。またその両端は変角振動が励起した状態からさらに高いエネルギーを持つ 2 つの準位への赤外吸収に対応するものである。

問題 6　分子構造を決定する方法には二つある。その方法の名前を挙げ、要点を述べよ。

解答 分子構造は電子回折法と分光法によって決定される。
分光法は分光学の理論に基づいて決定され、束縛状態の観測に用いられる。つまり、特定の状態におけるエネルギーを観測する事で構造を決定する。これは特定の分子はそれ固有の周波数の光を吸収し、1 つの分子種に帰属されるピークが等しい周波数の感覚で規則正しく並んでいるために可能となる。
電子回折法は散乱状態の観測に用いられる。電子線を固体試料に照射すると回折像が観測され、その回折幅は分子内の原子間距離に依存し、原子間距離が長くなると幅が小さくなると言う原理から構造が決定される。この観測法においては散乱状態の分布をフーリエ変換する事で原子間距離が得られる。
これら二つの方法の違いとしては、分光法による観測は特定状態の構造を観測する事に向いているが、回折法では様々な状態の分子状態の全体像をつかんだ青写真が得られることになる。

問題 7　$H^{35}Cl$ は $\tilde{\nu}_{IR} = 2886cm^{-1}$ の赤外光を吸収して $n = 0$ から $n = 1$ に励起された。力の定数 k を求める手続きを説明せよ。

解答 調和振動子のエネルギーは

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

であらわされる。したがって、$n = 0 \to n = 1$ の遷移エネルギーは

$$\Delta_{0\to 1} = \hbar\omega$$

であり、ω と k の間には

$$k = m\omega^2$$

の関係がある。ここで、吸収された光の波数とエネルギーには

$$E = hc\tilde{\nu}$$

の関係がある事をあわせると、吸収された光の波数から力の定数 k を決定できる。

問題 8　Hermite の多項式 $H_4(\xi)$ を

$$H_{n+1}(\xi) = 2\xi H_n(\xi) - 2nH_{n-1}(\xi)$$

を用いて $H_3(\xi), H_2(\xi)$ より求めよ。そして、調和振動子の $n = 4$ のグラフを書け。

解答 $H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2, H_3(\xi) = 8\xi^2 - 12\xi$ で、$n = 3$ の時

$$H_4(\xi) = 2\xi H_3(\xi) - 2 \times 3H_2(\xi)$$

となるので

$$H_4(\xi) = 2\xi(8\xi^3 - 12\xi) - 2 \times 3(4\xi^2 - 2) = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12$$

問題 9

(1)　$\frac{d}{dx}$ は Hermite 演算子か。
(2)　$-\imath\hbar\frac{d}{dx}$ は Hermite 演算子か。

解答

(1)

$$\begin{aligned}
\langle\psi_n|\tfrac{d}{dx}|\psi_n\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty}\psi_n^*\frac{d}{dx}\psi_m dx &= [\psi_n^*\psi_m]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty}\psi_m\frac{d}{dx}\psi_n^* dx \\
&= -\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_m\frac{d}{dx}\psi_n^* dx \\
&= -\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_m\left(\frac{d}{dx}\psi_n\right)^* dx \\
&= -\left\{\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_m^*\frac{d}{dx}\psi_n\right\}^* \\
&= -\langle\psi_m|\tfrac{d}{dx}|\psi_n\rangle^*
\end{aligned}$$

となるので、Hermite 演算子ではない。

(2)

$$
\begin{aligned}
\langle\psi_n|-\imath\hbar\tfrac{d}{dx}|\psi_m\rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty}\psi_n^*\left(-\imath\hbar\frac{d}{dx}\right)\psi_m dx \\
&= -\imath\hbar\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_n^*\frac{d}{dx}\psi_m dx \\
&= -\imath\hbar\left\{[\psi_n^*\psi_m]_{-\infty}^{\infty}-\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_m\frac{d}{dx}\psi_n^* dx\right\} \\
&= \imath\hbar\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_m\frac{d}{dx}\psi_n^* dx \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty}\psi_n\left(-\imath\hbar\frac{d}{dx}\psi_n\right)^* dx \\
&= \left\{\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_m^*\left(-\imath\hbar\frac{d}{dx}\psi_n\right)dx\right\}^* \\
&= \langle\psi_m|-\imath\hbar\tfrac{d}{dx}|\psi_n\rangle
\end{aligned}
$$

となるので、Hermite 演算子である。

問題 10　倍音振動が観測される理由を説明せよ。

解答 分子が赤外光を吸収して $n=0\to n=1$ に遷移する確率は $|\langle 0|\mu|1\rangle|^2$ に比例する。ここで、双極子モーメント μ は 1 次の項まで展開すると

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dx}\right)x$$

となる。$\langle 0|\mu_0|1\rangle = \mu_0\langle 0|1\rangle = 0$ より、遷移確率は $\langle 0|x|1\rangle$ を計算する事となる。
本来なら、$\langle m|x|n\rangle$ は

$$\langle m|x|n\rangle = \begin{cases}\sqrt{\frac{n}{2\beta}} & (m=n-1)\\ \sqrt{\frac{n+1}{2\beta}} & (m=n+1)\\ 0 & (otherwise)\end{cases}$$

となるので、倍音振動、すなわち $n=0$ から $n=2,3\cdots$ への遷移は起こらない。
ところが、実際には倍音振動が観測される。これは、$|n\rangle$ が調和振動子の場合で行った計算結果であるが実際の分子振動においては調和振動子項以外の寄与がある。この寄与はエネルギーが高くなればなるほど大きくなる。そのため、調和振動子以外の寄与により倍音振動が観測される事となる。

問題 11　O_2,N_2 は赤外光を吸収して $n=0\to n=1$ となるか。

解答 遷移の確率において本質的に重要になるのは

$$\left(\frac{d\mu}{dx}\right)\langle 0|x|1\rangle$$

となる。確かに、O_2 や N_2 のような対称な二原子分子においても $\langle 0|x|1\rangle \neq 0$ である。ところが、対称二原子分子の場合、分子が振動しても双極子モーメントは変わらないので

$$\frac{d\mu}{dx} = 0$$

となるので、遷移はしない。

問題 12 $\langle n|x^4|n\rangle$ を計算せよ。

解答

$$\begin{aligned}
\langle n|x^4|n\rangle &= \frac{1}{\beta^2}\langle n|\xi^4|n\rangle \\
&= \frac{1}{\beta^2}\langle n|\tfrac{a+a^\dagger}{\sqrt{2}}\tfrac{a+a^\dagger}{\sqrt{2}}\tfrac{a+a^\dagger}{\sqrt{2}}\tfrac{a+a^\dagger}{\sqrt{2}}|n\rangle \\
&= \frac{1}{4\beta^2}\langle n|aaa^\dagger a^\dagger + aa^\dagger a^\dagger a + aa^\dagger aa^\dagger + a^\dagger a^\dagger aa + a^\dagger aaa^\dagger + a^\dagger aa^\dagger a|n\rangle
\end{aligned}$$

ここで

$$aaa^\dagger a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}aaa^\dagger|n+1\rangle = \sqrt{n+1}\sqrt{n+2}aa|n+2\rangle = (n+2)\sqrt{n+1}a|n+1\rangle = (n+2)(n+1)|n\rangle$$

$$aa^\dagger a^\dagger a|n\rangle = \sqrt{n}aa^\dagger a^\dagger|n-1\rangle = naa^\dagger|n\rangle = n\sqrt{n+1}a|n+1\rangle = n(n+1)|n\rangle$$

$$aa^\dagger aa^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}aa^\dagger a|n+1\rangle = (n+1)aa^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}(n+1)a|n+1\rangle = (n+1)^2|n\rangle$$

$$a^\dagger a^\dagger aa|n\rangle = \sqrt{n}a^\dagger a^\dagger a|n-1\rangle = \sqrt{n}\sqrt{n-1}a^\dagger a^\dagger|n-2\rangle = \sqrt{n}(n-1)a^\dagger|n-1\rangle = n(n-1)|n\rangle$$

$$a^\dagger aaa^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}a^\dagger aa|n+1\rangle = (n+1)a^\dagger a|n\rangle = (n+1)\sqrt{n}a^\dagger|n-1\rangle = n(n+1)|n\rangle$$

$$a^\dagger aa^\dagger a|n\rangle = \sqrt{n}a^\dagger aa^\dagger|n-1\rangle = na^\dagger a|n\rangle = n\sqrt{n}a^\dagger|n-1\rangle = n^2|n\rangle$$

となる。従ってこれらを足し合わせると

$$\langle n|x^4|n\rangle = \frac{1}{4\beta^2}(6n^2+6n+3)\langle n|n\rangle = \frac{3}{4\beta^2}(2n^2+2n+1)$$