

[化学物理Ⅱ(専門)] (全2題)

[問題1] シュレディンガーの波動方程式に関して、次の文章を読んで以下の問 A~D に答えよ。

質量 m の粒子の x 軸上の一次元運動に関するシュレディンガーの波動方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + U(x)\Psi(x) = E\Psi(x)$$

と表される。ここで、プランク定数を $\hbar (= h/2\pi)$ 、粒子が感じるポテンシャルエネルギーを $U(x)$ とする。

シュレディンガーの波動方程式の解をいくつかの場合について考察しよう。まず自由粒子 $U(x) = 0$ の場合、この二階の微分方程式の一般解は虚数単位 i と正の波数 k を用いて

$$\Psi(x) = A \exp(ikx) + B \exp(-ikx)$$

と与えられるので、 $E = \boxed{\text{イ}}$ という条件を得る。

次に、

$$U(x) = 0 \quad (0 \leq x \leq a) \\ = \infty \quad (x < 0, x > a)$$

と表される井戸型ポテンシャルの場合を考える。 $0 \leq x \leq a$ では自由粒子と同等であり、 $0 \leq x \leq a$ の領域外で粒子は存在できないことを考えると、そのエネルギー固有値は正の整数 n を用いて

$$E = \boxed{\text{ロ}}$$

となり量子化される。またこの場合の解は規格化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x)\Psi(x)dx = 1$$

より、正の整数 n を用いて

$$\Psi(x) = \boxed{\text{ハ}}$$

と求められる。

最後に、調和振動子ポテンシャル

$$U(x) = \frac{1}{2} \kappa x^2$$

下の粒子を考える. このポテンシャルの下でのシュレディンガー方程式の基底状態の解は,

$$\sigma = \frac{\sqrt{m\kappa}}{2\hbar} \text{ を用いて}$$

$$\Psi(x) = \left(\frac{2\sigma}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \exp(-\sigma x^2)$$

と求まるので, その基底エネルギーは \hbar , κ , および m を用いて

$$E = \boxed{\quad \quad \quad}$$

と求まる.

問 A $\boxed{\quad \quad \quad}$ イ \sim $\boxed{\quad \quad \quad}$ ニ に入るべき適当な式を求めよ.

問 B 調和振動子ポテンシャル下の基底エネルギー $\boxed{\quad \quad \quad}$ ニ の特徴を古典的な調和振動子の場合と比較して論じよ.

問 C シュレディンガー方程式が厳密に解ける系は限られている. より複雑な系では摂動論によって近似解を求める場合が多い. 今, 全ポテンシャル $U(x)$ を非摂動部分 $U_0(x)$ と摂動部分 $\Delta U(x)$ に分けて

$$U(x) = U_0(x) + \Delta U(x)$$

と書く. これに伴い, シュレディンガー方程式の解も $\Psi(x) = \Psi_0(x) + \Delta\Psi(x)$, 固有エネルギーも $E = E_0 + \Delta E$ とそれぞれ非摂動部分と摂動部分に分けて書く. このとき, 摂動の二次以上の項を無視し, ΔE を与える表式を積分形で導け.

問 D 問 C において, 調和振動子ポテンシャルに次の様なポテンシャルで表される摂動が作用した場合を考えよう.

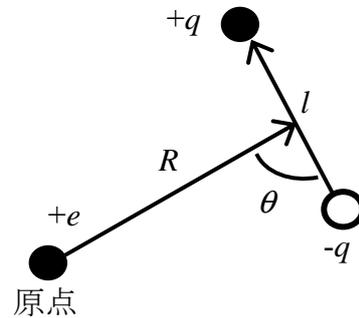
$$\Delta U(x) = \frac{\alpha}{3} x^4$$

この時, ΔE を \hbar , κ , m , α のみを用いて表せ. ここで, 次の積分公式を用いてよい.

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^4 \exp(-\gamma x^2) dx = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma^5}} \quad (\text{ただし } \gamma \text{ は正の実数})$$

[問題2] 以下の文章を読んで問A～Eに答えよ。

図のように、3つの点電荷からなる系を考えよう。+eが原点にあるとする。+qと-qの電荷の距離を l 、+qと-qの電荷の midpoint と原点の距離を R 、原点から+qと-qの midpoint を結ぶベクトルと-qから+qへのベクトルのなす角度を θ とする。



問A +e電荷と+q電荷の相互作用エネルギーおよび+e電荷と-q電荷の相互作用エネルギーの総和を、+e、+q、-q、 l 、 R 、 θ 、および真空中の誘電率 ϵ_0 を用いて表せ。

問B $R \gg l$ の条件で、問Aの解が

$$-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{eql \cos\theta}{R^2}$$

と近似できることを示せ(双極子近似)。ただし、 $|x| \ll 1$ のとき

$$\frac{1}{\sqrt{1+x}} \approx 1 - \frac{1}{2}x$$

と近似されることを用いてよい。

問C 問Aの解を厳密解 V_1 、問Bの解を近似解 V_2 と呼ぼう。 $l = 1 \text{ \AA}$ 、 $\theta = 0$ としたとき、 $R = 2 \text{ \AA}$ における厳密解と近似解の間の相対誤差 $|(V_1 - V_2)/V_1|$ を求め百分率で表せ。また、 e と q が電気素量に等しいとき、絶対誤差 $|V_1 - V_2|$ を有効数字1桁で概算し、 kcal mol^{-1} 単位で表せ。ただし電気素量をもつ2つの電荷が、 1 \AA 離れているとき、それらの間の相互作用エネルギーが $332 \text{ kcal mol}^{-1}$ であることを用いよ。

問D +qと-qの2つの電荷の組は、極性分子の最も簡単なモデルである。また、+e電荷はイオンの電荷中心と見ることができる。この場合、 l は極性分子内の原子間距離で、 R はイオン-極性分子間の距離なので、 $l < 2R$ と仮定してよい。 $l < 2R$

の仮定の下で、 θ が 0 または π に近いとき、厳密解の絶対値は、近似解の絶対値より小さくならないことを証明せよ。これは3つの電荷が直線的に位置するときに双極子近似を用いると、イオン-極性分子間相互作用は過少評価される傾向があることを意味する。

問 E θ が $\pi/2$ に近い場合、厳密解の絶対値は、近似解の絶対値より大きくなりなことを証明せよ。