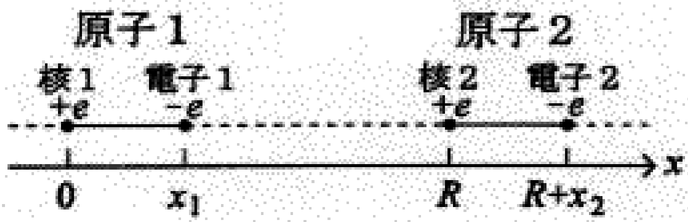
［量子化学Ⅱ］（全１題）

［問題１］

二つの水素原子間のファンデルワールス力を一次元モデルで考える。図に示したように核1と核2の距離をR、電子1と核1の距離をx_1、電子2と核2の距離をx_2、電子と核の電荷を各々$-e$と$+e$とする。電子や核の間の力のうち、電子1と核1の間の力と電子2と核2の間の力は、電子と核の距離に比例する復元力$F_1=-m\omega^2 x_1$と$F_2=-m\omega^2 x_2$で各々近似し、それ以外の力はクーロン力として取り扱うものとする。以下の問に答えよ。



（参考１）　一次元調和振動子の量子数nの準位のエネルギーは$E_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)$で与えられる。

（参考２）　一次元調和振動子の演算子xに対する行列要素の値は、次の場合以外はゼロである。ここで$|n\rangle$は一次元調和振動子の量子数nの準位の固有関数を表す。

$$\langle n+1|\,x\,|n\rangle=\langle n|\,x\,|n+1\rangle=\left[\frac{\hbar}{2m\omega}(n+1)\right]^{1/2}$$

問１　　無摂動系$(R=\infty)$のハミルトニアン$\mathcal{H}_0$と相互作用ハミルトニアン$\mathcal{H}'$を書け。ただし、核の質量Mは電子の質量mに比べて十分に重く、核は電子に対して静止していると見なせるものとする。

問２　　無摂動系の固有関数は二つの一次元調和振動子の固有関数の積で表される。原子1の量子数をn_1、原子2の量子数をn_2として状態$|n_1\,n_2\rangle$の無摂動系でのエネルギーを書け。

問３　　$R\gg|x_1|,|x_2|$として$\mathcal{H}'$を展開して$\frac{1}{R}$の最低次の項で表せ。

問４　　問３で得られた$\mathcal{H}'$を摂動として扱い、無摂動系の基底状態$|00\rangle$に対する補正エネルギーを求めよ。また補正エネルギーは引力性か斥力性か答えよ。

問５　問４と同じ結果は基準振動解析の方法によっても得られる。適当な座標変換を全ハミルトニアンに施すことで得られる二つの基準振動の振動数が、$\omega_s = \left(\omega^2 - \frac{2e^2}{mR^3} \right)^{1/2}$ と $\omega_a = \left(\omega^2 + \frac{2e^2}{mR^3} \right)^{1/2}$ であることを示せ。

問６　問５の座標変換によってこの系の固有関数は、問５に示した振動数 ω_s と ω_a の二つの調和振動子の固有関数の積で表される。基底状態のエネルギーを求めよ。ただし $1 \gg \frac{e^2}{m\omega^2 R^3}$ とする。