

$$G = H - TS$$

$$S = S_{tr} + S_{rot} + S_{vib} + S_{el} - nR[\ln(nN_0) - 1]$$

$$S_{tr} = nR \left\{ \frac{3}{2} + \ln \left[\left(\frac{2\pi MkT}{2} \right)^{3/2} \left(\frac{nRT}{P} \right) \right] \right\}$$

$$S_{rot} = nR \left\{ \frac{3}{2} + \ln \left[\frac{(\pi v_A v_B v_C)^{1/2}}{s} \right] \right\}$$

$$S_{vib} = nR \sum_i \left\{ (u_i e^{u_i} - 1)^{-1} - \ln(1 - e^{-u_i}) \right\}$$

$$S_{el} = nR \ln \omega_{el}$$

n = moles of molecules

R = gas constant

N_0 = Avogadro's number

M = mass of molecule

k = Boltzmann's constant

T = temperature

h = Planck's constant

P = pressure

I_A, I_B, I_C = principal moments of inertia

$v_A, v_B, v_C = h^2/8\pi I_A kT$, etc.

s = symmetry number

$u_i = hv_i/kT$

v_i = vibrational frequencies

ω_{el} = electronic ground state degeneracy

$$\Delta H(T) = H_{trans}(T) + H_{rot}(T) + \Delta H_{vib}(T) + RT$$

$$H_{trans}(T) = \frac{3}{2}RT$$

$$H_{rot}(T) = \frac{3}{2}RT$$

$$\Delta H_{vib}(T) = H_{vib}(T) - H_{vib}(0)$$

$$= Nh \sum_i^{\text{normal modes}} \frac{\nu_i}{(e^{h\nu_i/kT} - 1)}$$

$$H_{vib}(0) = \epsilon_{\text{zero-point}} = \frac{1}{2}h \sum_i^{\text{normal modes}} \nu_i$$

量子力学的調和振子

運動エネルギーは

$$T = \frac{1}{2}mv^2$$

なので、関係式 $v = \frac{p}{m}$ を使うと、

$$T = \frac{p^2}{2m}$$

ポテンシャルエネルギーは、

$$V = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}fx^2$$

なので、関係式 $f = m\omega^2$ を使うと、

$$V = (m/2)\omega^2 q^2 \quad q: \text{一般化座標}$$

したがって、古典的ハミルトニアンは、

$$H = T + V = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2 q^2 \quad (3.1)$$

量子力学に入るために、運動量 p を演算子に置換える。

$$p = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dq} = -i\hbar \frac{d}{dq} \quad (\text{後で重要}) \quad (3.2)$$

後でマイナスがほしい

ここで、

$$[p, q] = pq - qp = \frac{\hbar}{i} \quad \text{非可換 (後で重要)} \quad (3.3)$$

この関係を理解するために、両辺に ψ を作用させてみる。

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dq} (q\psi) - q \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dq} \psi \right) = \frac{\hbar}{i} \psi$$

式(3.2)を式(3.1)に代入すると、調和振子に対する Hamiltonian 演算子が得られ、Shrödinger 方程式は、

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{m}{2} \omega^2 q^2 \right\} \psi(q) = E \psi(q) \quad (3.5)$$

ここで、無次元の座標を導入する.

$$q = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \xi \quad (\text{これが決めて}) \quad (3.6)$$

すると、式(3.5)は、

$$\frac{\hbar\omega}{2} \left\{ -\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right\} \psi(\xi) = E \psi(\xi) \quad (3.7)$$

係数 1/2 は残しておく

左辺の $\left(-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right)$ は、次のように見なせる.

$$(-\alpha^2 + \beta^2) \rightarrow (-\alpha + \beta)(\alpha + \beta)$$

したがって、式(3.7)の左辺は、

$$\hbar\omega \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \left(\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \psi \quad (3.11)$$

括弧をはずし，掛算を実行すると，

$$\underbrace{\frac{\hbar\omega}{2} \left\{ -\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right\} \psi(\xi)}_{\text{I}} - \underbrace{\frac{\hbar\omega}{2} \left\{ \frac{d}{d\xi} \xi - \xi \frac{d}{d\xi} \right\} \psi(\xi)}_{\text{II} \quad \text{ゼロでない}}$$

(こうなると，おもしろい)

式(3.3)および式(3.6)より，

$$\frac{d}{d\xi} \xi - \xi \frac{d}{d\xi} = 1 \quad (3.12)$$

したがって，

$$II = -\frac{\hbar\omega}{2} \psi \quad (3.13)$$

ここで，次のようにしてみる．

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi \right) = b^+ \quad (3.14)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{d}{d\xi} + \xi \right) = b \quad (3.15)$$

式(3.11)と式(3.7)の左辺は，式(3.13)だけちがっているのので，ずらしたエネルギーを導入する．つまり，

$$E' = E - \frac{\hbar\omega}{2} \quad (3.16)$$

すると，式(3.7)は次のようになる．

$$\hbar\omega b^+ b \psi = E' \psi \quad (3.17)$$

$$H = \hbar\omega \left(b^+ b + \frac{1}{2} \right)$$

式(3.14)，(3.15)，(3.12)より，次の交換関係が得られる．

$$bb^+ - b^+b = 1 \quad (3.18)$$

式(3.3)がもとになっている．

これを満たす演算子→Bose 演算子

$$(b^+b - bb^+ = -1)$$

<基底状態について求める>

最低エネルギー E'_0 をもつ状態を ψ_0 とすると,

$$\hbar\omega b^+ b \psi_0 = E'_0 \psi_0$$

左から, 演算子 b を掛けると,

$$\hbar\omega (bb^+ b) \psi_0 = E'_0 b \psi_0$$

式(3.18)より,

$$\hbar\omega \{1 + b^+ b\} b \psi_0 = E'_0 b \psi_0$$

$\hbar\omega b \psi_0$ を右辺に移項すると,

$$\hbar\omega b^+ b (b \psi_0) = (E'_0 - \hbar\omega) b \psi_0 \quad (3.22)$$

固有状態 $b \psi_0$ が、固有値 $E'_0 - \hbar\omega$ を持つ.

→ ψ_0 が最低エネルギー状態であるという仮定に反する.

$b \psi_0 = 0$ (3.23) のときのみ, 矛盾はなくなる.

したがって、

$$\left(\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \psi_0(\xi) = 0$$

その解は、

$$\psi_0(\xi) = C \cdot e^{-\xi^2/2}$$

基底状態の波動関数

<励起状態について求める>

◎次に、微分方程式を用いないで式(3.17)を解く。
式(3.17)に、左から b^+ を掛けると、

$$b^+ (\hbar\omega b^+ b) \psi = E' b^+ \psi$$

式(3.18)を用いると、同様にして、

$$\hbar\omega b^+ b (b^+ \psi) = (E' + \hbar\omega) b^+ \psi$$

ψ が固有関数であれば、 $b^+ \psi$ も固有関数
固有値は、 $\hbar\omega$ だけ大きい

演算子 b^+ を n 回掛けると,

$$\psi_n = (b^+)^n \psi_0$$

n 番目の励起状態

規格化された固有関数は,

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} (b^+)^n \psi_0$$

規格化因子

★ $n=0$ の場合は, 式 (3.22), (3.23) より, $E'=0$

★ ψ_0 に b^+ を n 回掛ける

→ エネルギーは, $\hbar\omega$ の n 倍だけ増加する.

したがって,

$$E' = n\hbar\omega$$

式(3.16)より,

$$E = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (3.31)$$

$\frac{1}{2}\hbar\omega$ は、ゼロ点エネルギー

式(3.11)の II の量子力学的要請に基づいている.

n 番目の状態には、 $\hbar\omega$ のエネルギー量子が n 個あると見なせる.

★ ψ_n に b^+ を作用させると量子の数は 1 つ増す

b^+ : 生成演算子

★ ψ_n に b を作用させると量子の数は 1 つ減る

b : 消滅演算子

調和振動子の波動関数

$$\psi_n(\xi) = N_n H_n(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$$

N_n : 規格化定数

H_n : Hermite の多項式

Hermite の多項式

$$H_0(\xi) = 1$$

$$H_1(\xi) = 2\xi$$

$$H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2$$

$$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi$$

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

アンモニア分子の反転運動

波動関数の重ね合わせは、局在化した波動関数を表現する。(図参照)

$$\phi_r(x) = \phi_{0^+}(x) + \phi_{0^-}(x) \quad (1)$$

左側の井戸に局在する波動関数

$$\phi_l(x) = \phi_{0^+}(x) - \phi_{0^-}(x) \quad (2)$$

右側の井戸に局在する波動関数

定常状態の波動関数は、時間依存の Schrödinger 方程式の解と、結びつけられる。

$$H(x)\psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t}$$

$$\psi(x, t) = \phi(x) \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right) = \phi(x) \exp(-i\omega t)$$

$$(\omega = E / \hbar)$$

空間部分と時間部分を分離した形

同様にして，最初の式(1)，(2)は，次のように書ける。

$$\begin{aligned}\psi_{0^+}(x, t) &= \phi_{0^+}(x) \exp(-i\omega_1 t) \\ \psi_{0^-}(x, t) &= \phi_{0^-}(x) \exp(-i\omega_2 t)\end{aligned}\quad (3)$$

$$\omega_1 = E_1 / \hbar, \quad \omega_2 = E_2 / \hbar$$

E_1, E_2 は，それぞれ $v=0^+$ と $v=0^-$ の固有エネルギー

式(3)より，

$$\begin{aligned}|\psi_{0^+}(x, t)|^2 &= \psi_{0^+}^*(x, t) \psi_{0^+}(x, t) \\ &= \phi_{0^+}^*(x) e^{i\omega_1 t} \cdot \phi_{0^+}(x) e^{-i\omega_1 t} \\ &= |\phi_{0^+}(x)|^2\end{aligned}$$

同様にして，

$$|\psi_{0^-}(x, t)|^2 = |\phi_{0^-}(x)|^2$$

時間依存の因子は，打ち消し合う。

式(3)の和をとると,

$$\begin{aligned}\psi_0(x,t) &\equiv \psi_{0^+}(x,t) + \psi_{0^-}(x,t) \\ &= \phi_{0^+}(x)e^{-i\omega_1 t} + \phi_{0^-}(x)e^{-i\omega_2 t}\end{aligned}$$

この状態において、電子の見いだされる確率は,

$$|\psi_0(x,t)|^2 dx = \left| \phi_{0^+}(x)e^{-i\omega_1 t} + \phi_{0^-}(x)e^{-i\omega_2 t} \right|^2 dx \quad (4)$$

絶対値の2乗の部分を実算すると,

$$\begin{aligned}& \left(\phi_{0^+}^*(x)e^{i\omega_1 t} + \phi_{0^-}^*(x)e^{i\omega_2 t} \right) \left(\phi_{0^+}(x)e^{-i\omega_1 t} + \phi_{0^-}(x)e^{-i\omega_2 t} \right) \\ &= \left| \phi_{0^+} \right|^2 + \left| \phi_{0^-} \right|^2 + \phi_{0^+}^* \phi_{0^-} e^{i(\omega_1 - \omega_2)t} + \phi_{0^-}^* \phi_{0^+} e^{i(\omega_2 - \omega_1)t} \\ &= \left| \phi_{0^+} \right|^2 + \left| \phi_{0^-} \right|^2 + 2(\phi_{0^+} \phi_{0^-}) \cos \omega t \quad (5)\end{aligned}$$

ここで,

$$e^{i\omega t} + e^{-i\omega t} = 2 \cos \omega t, \quad \omega = \omega_2 - \omega_1 = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}$$

オイラーの定理より

次の恒等式

$$(x + y)^2 \cos^2 \theta + (x - y)^2 \sin^2 \theta = x^2 + y^2 + 2xy \cos 2\theta$$

($1 = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta$, $\cos 2\theta = \cos^2 \theta - \sin^2 \theta$ を利用)

と式(5)を用いると, 式(4)の $|\psi_0(x, t)|^2$ は,

$$|\psi_0(x, t)|^2 = (\phi_{0^+} + \phi_{0^-})^2 \cos^2 \frac{\omega t}{2} + (\phi_{0^+} - \phi_{0^-})^2 \sin^2 \frac{\omega t}{2}$$

式(1), (2)の $\phi_r(x)$, $\phi_l(x)$ を用いると,

$$|\psi_0(x, t)|^2 = \phi_r^2(x) \cos^2 \frac{\omega t}{2} + \phi_l^2(x) \sin^2 \frac{\omega t}{2}$$

時間 t に関する変化は, 図を参照

● $t=0$ のとき,

$$|\psi_0(x, 0)|^2 = \phi_r^2(x)$$

右側の井戸に局在する状態を表す

● t が増加すると,

$\phi_r^2(x)$ の寄与が減少し, $\phi_l^2(x)$ の寄与が増加する.

- $t = \pi/\omega$ のとき,

$$\left| \psi_0 \left(x, \frac{\pi}{\omega} \right) \right|^2 = \phi_l^2(x)$$

左側の井戸に局在する状態を表す

- $t = 2\pi/\omega$ のとき, 再びアンモニアは, 右側の井戸に戻ってくる.

(変化の様子は, 図参照)

定常状態を表す固有関数を 2 つ重ね合わせると,
座標空間に見いだす確率は, 時間と一緒に変化する.

次のように, 固有状態を重ね合わせた状態を波束 (wave packet) という.

$$\phi_{wp}(r, t) = \sum_i a_i \phi_i(r, t)$$

時間発展 (右 → 左 → 右) → 反転運動を表せる

周期 T は,

$$T = \frac{2\pi}{\omega} = \frac{2\pi\hbar}{E_2 - E_1} = \frac{h}{\Delta E}$$

ΔE は, $\nu=0^+$ と $\nu=0^-$ の準位のエネルギー間隔

実験値 : 0.79 cm^{-1}

したがって,

$$T \cong 42 \text{ ps}$$

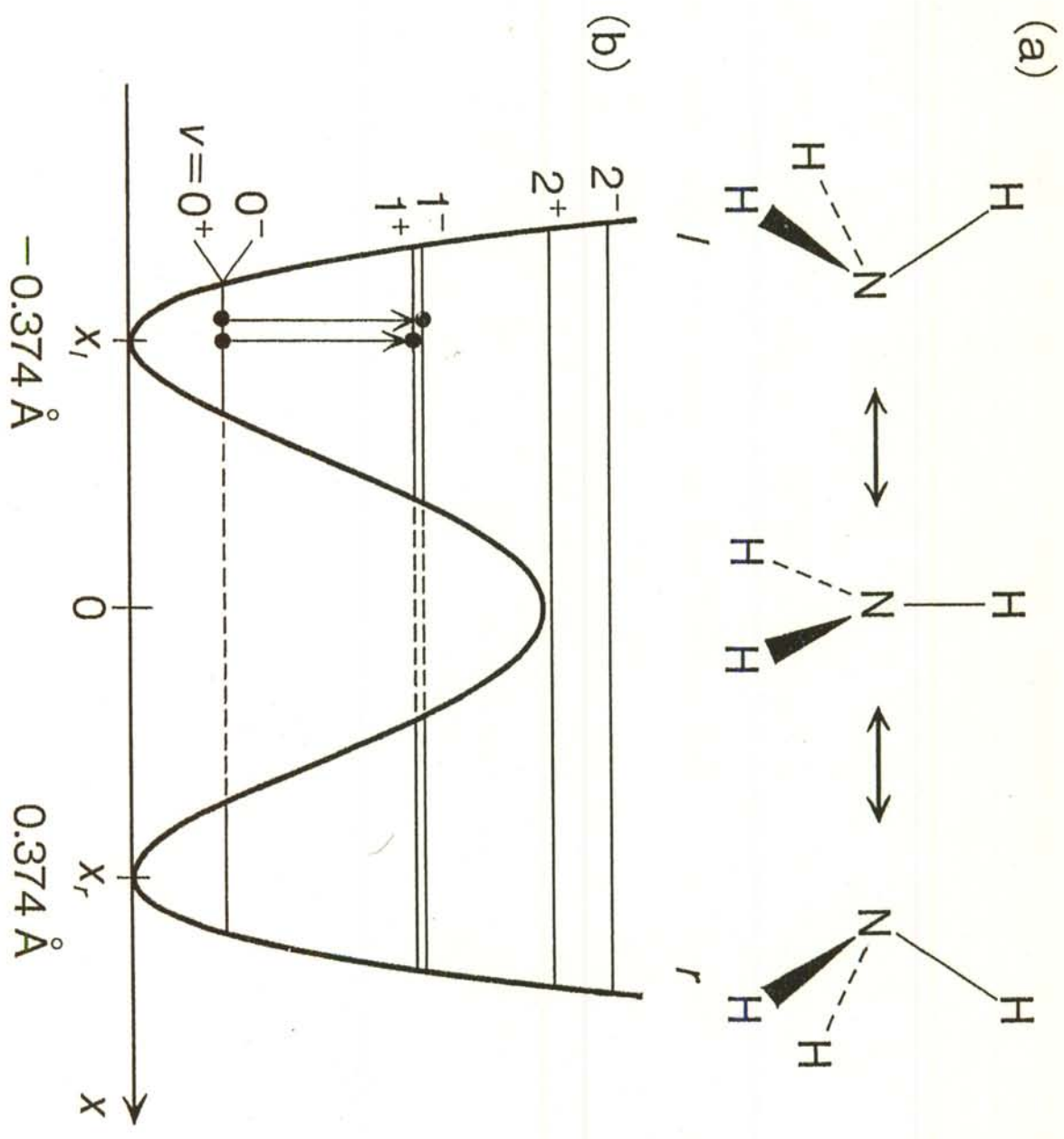


図 2.13 アンモニアの反転運動(a)と2極小ポテンシャル(b)

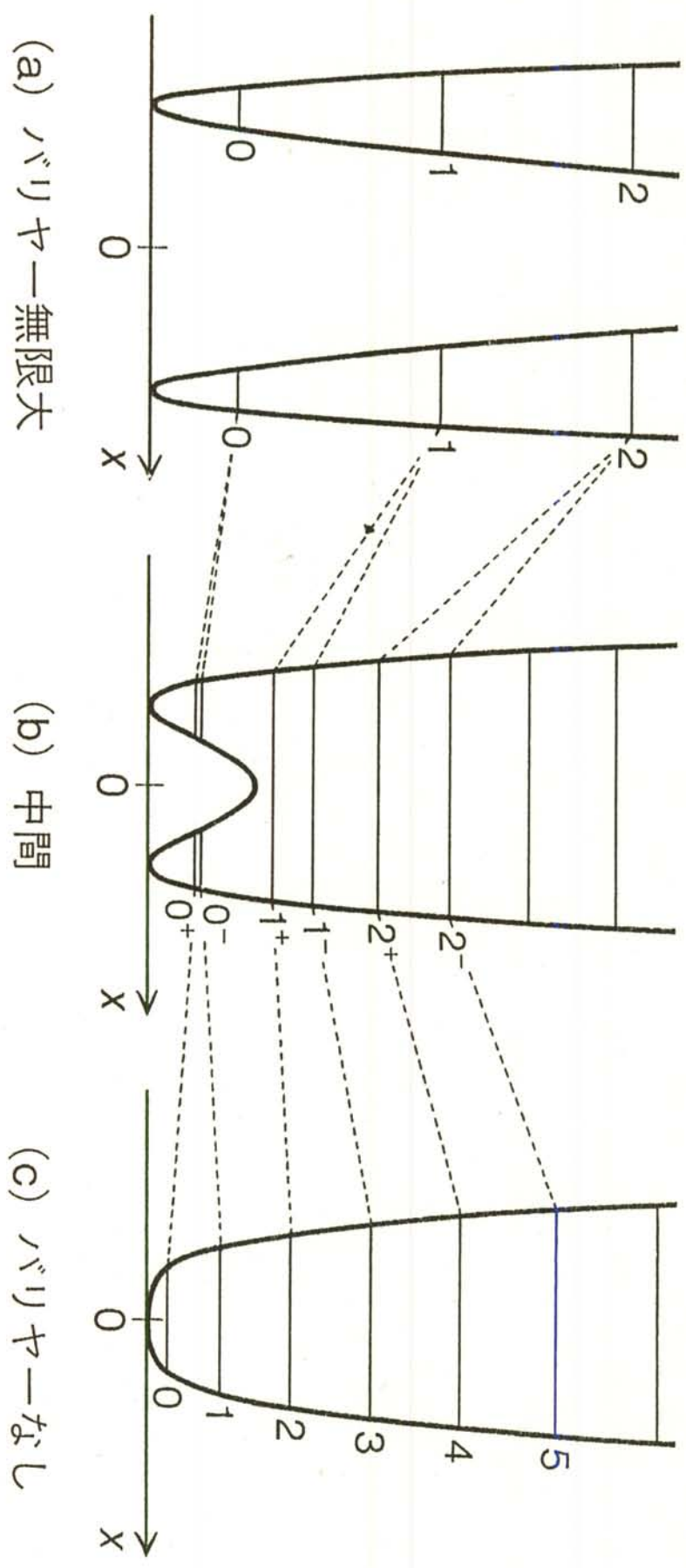


図2.15 バリヤーの高さの変化に伴うエネルギー準位の分裂

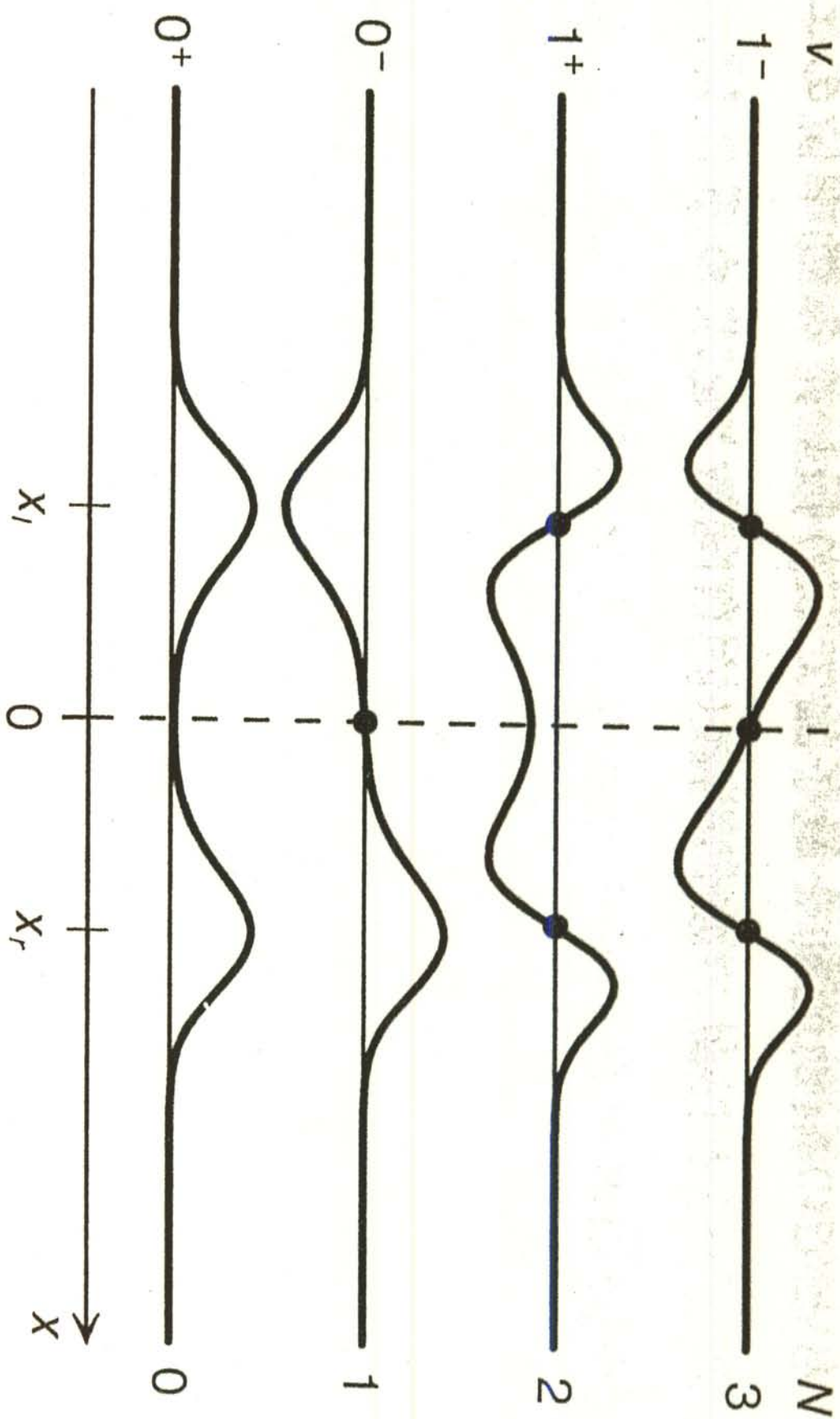


図2.14 アンモニアの反転運動の振動波動関数. ゼロ点(節)の位置を・で示した.

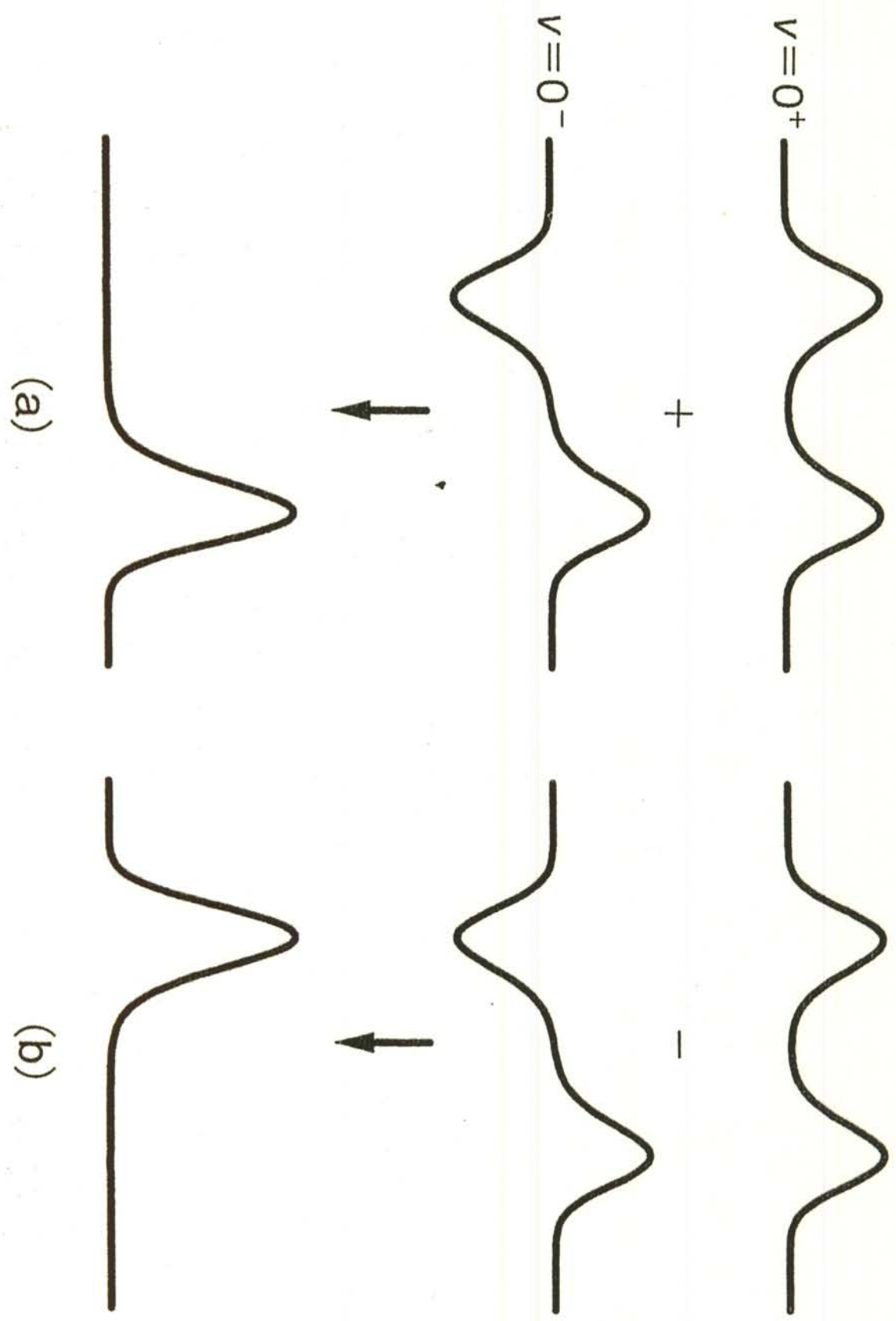


図 2.16 アンモニアの波動関数 $v=0^+$ と $v=0^-$ の重ね合わせ

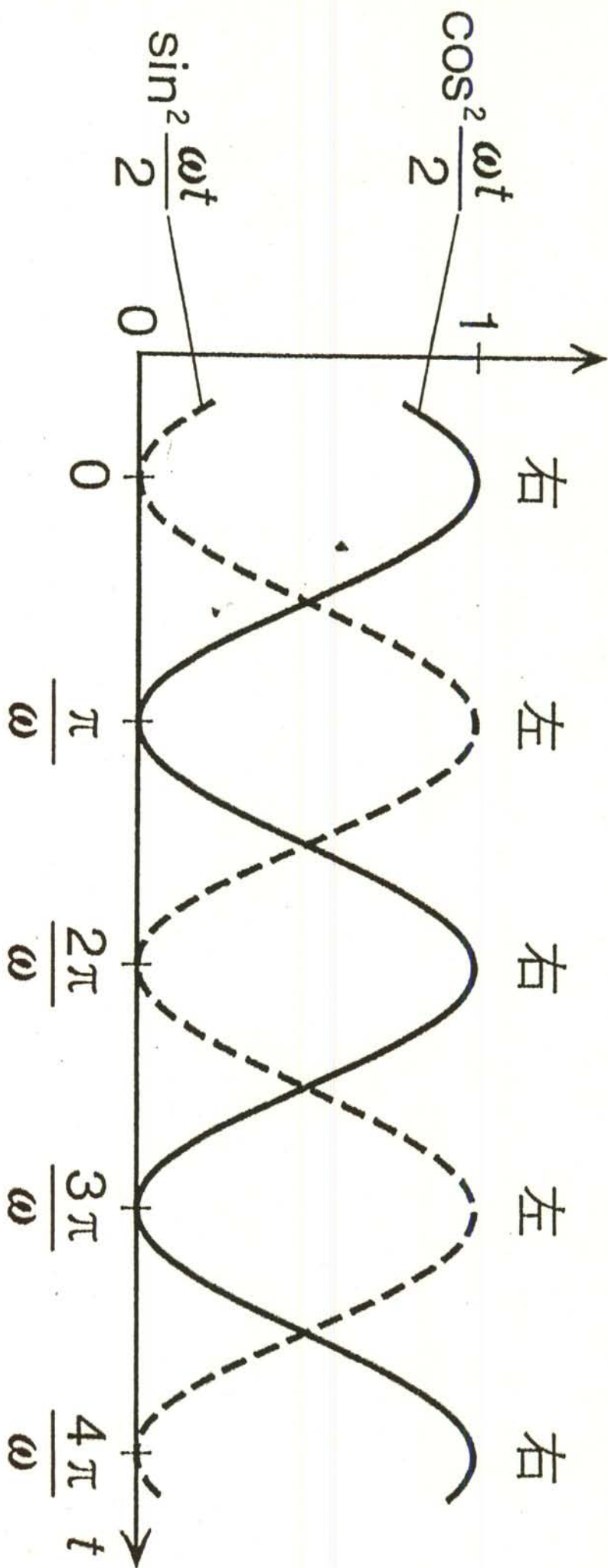


図 2.17 アンモニアの反転運動を表わす係数の変化

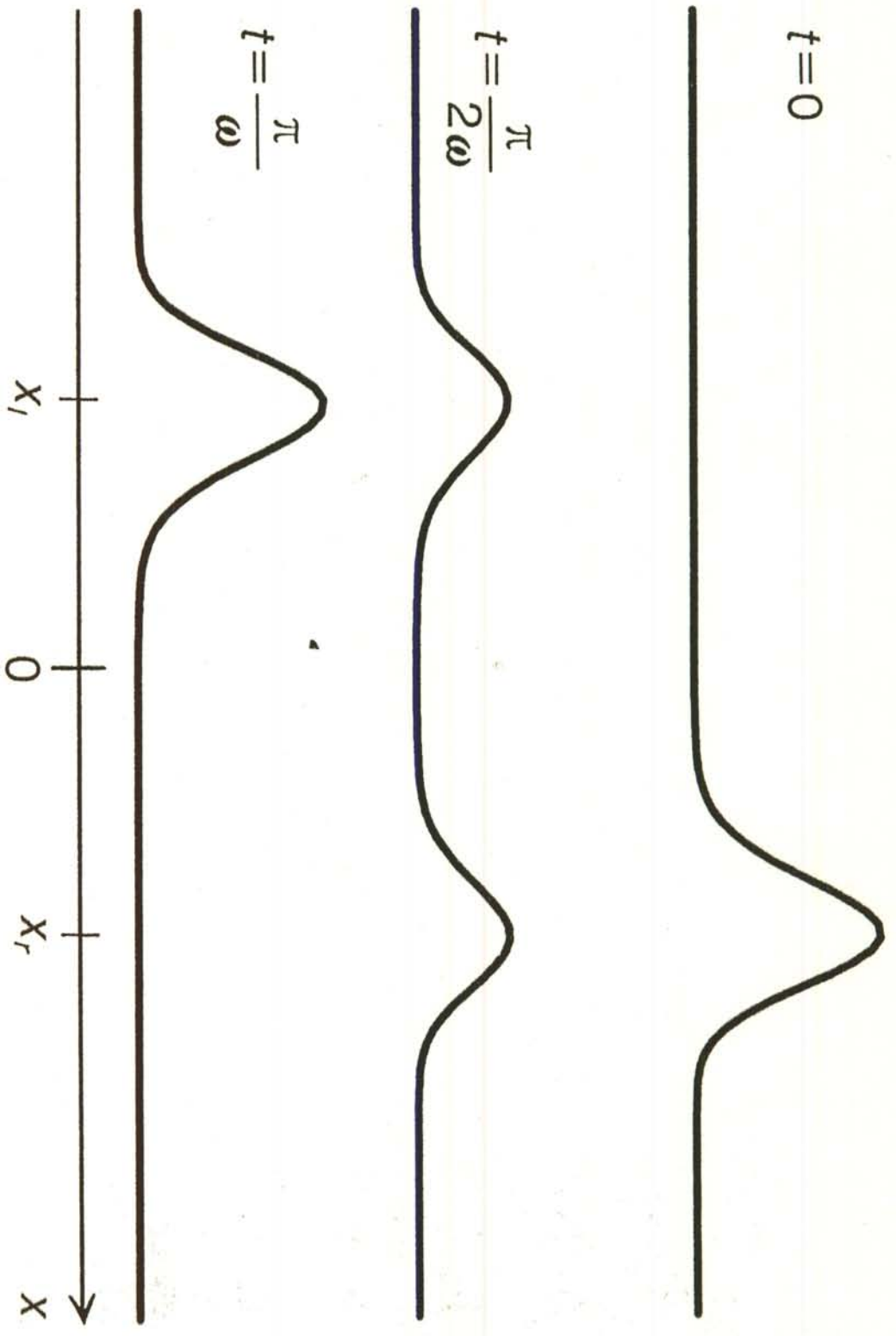


図2.18 $|\psi_0(x, t)|^2$ のプロット