

実施日：平成 18 年 7 月 31 日（月）

量子力学Ⅱ

クラス B 担当：伊藤利道、杉野隆、森勇介

【1】シュレーディンガー方程式は、平面波、水素原子や調和振動子の場合には厳密に解けるが、多くの場合、いかに実際に則した近似解を求めるが重要となる。近似解を求める方法としては摂動法や変分法等、様々なものが考え出されている。

変分法の一つである原子軌道の一次結合（Linear Combination of Atomic Orbital: LCAO）を用いて水素分子の波動関数とエネルギー固有値を求めよう。2 個の水素原子の 1s 軌道の波動関数をそれぞれ $\phi_{1sA}(\mathbf{r})$ 、 $\phi_{1sB}(\mathbf{r})$ とし、水素分子の波動関数 $\Psi(\mathbf{r})$ はこれらの原子軌道の一次結合で以下のように表わされるとする。

$$\Psi(\mathbf{r}) = u_A \cdot \phi_{1sA}(\mathbf{r}) + u_B \cdot \phi_{1sB}(\mathbf{r})$$

ただし、 u_A 、 u_B は複素数

$$\text{また、} \int \phi_{1sA}(\mathbf{r})^* \cdot \phi_{1sA}(\mathbf{r}) dV = 1, \int \phi_{1sA}(\mathbf{r})^* \cdot \phi_{1sB}(\mathbf{r}) dV = 0$$

(1-1) $\Psi(\mathbf{r})$ のエネルギー E は $\phi_{1sA}(\mathbf{r})$ 、 $\phi_{1sB}(\mathbf{r})$ 、 u_A 、 u_B とその共役複素数である u_A^* 、 u_B^* 、そしてこの系のハミルトニアン H を用いてどのように表現できるか？

ここで、記述を簡単にするために、以下の形式を用いても良い。

$$\int \phi_{1sA}(\mathbf{r})^* \cdot \phi_{1sA}(\mathbf{r}) dV = \langle \phi_{1sA} | \phi_{1sA} \rangle = \langle s_A | s_A \rangle$$

$$\int \phi_{1sA}(\mathbf{r})^* \cdot H \cdot \phi_{1sA}(\mathbf{r}) dV = \langle \phi_{1sA} | H | \phi_{1sA} \rangle = \langle s_A | H | s_A \rangle$$

(1-2) エネルギー E が最小になるようにした場合、 u_A 、 u_B を求める方程式はどのように表せるか？

(1-3) $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ と規格化した場合、 u_A 、 u_B を求め、さらに、そのときのエネルギー E の固有値を 2 つ求めよ。

(1-4) この結果から、なぜ化学結合した水素分子の状態方が原子の状態よりも安定なのか説明せよ。

ただし、 $\langle s_A | H | s_A \rangle = \langle s_B | H | s_B \rangle < 0$ 、 $\langle s_A | H | s_B \rangle = \langle s_B | H | s_A \rangle < 0$ 、とする。

【2】以下の設問に答えよ。

(2-1) 半導体とはどのような物質なのか量子力学的に化学結合の観点から説明せよ

(2-2) 黒鉛とダイヤモンドの違いを化学結合の観点から説明せよ

【3】シュレーディンガー方程式は、水素原子のように質量 m の電子が1つポテンシャル $V(r)$ ($V(r) \propto -1/r$) の力場内にあるときや、ポテンシャルが定数の場合では厳密に解けて、その固有関数は、 $V(r) \propto -1/r$ では主量子数 n 、方位量子数 l 、磁気量子数 m と呼ばれる保存量で特徴付けられる。

(3-1) 主量子数 n 、方位量子数 l 、磁気量子数 m とはそれぞれ何を表すのか説明せよ

(3-2) 水素原子の s 軌道、 p 軌道、 d 軌道について、主量子数 n 、方位量子数 l 、磁気量子数 m を用いて記述せよ

【4】量子力学の講義で学んだことを述べよ