化学テスト問題

以下について説明せよ。

- 一次元箱中の一粒子の量子状態
- 水素原子の量子状態
- 量子遷移に対する選択率
- Pauliの原理
- Hundの規則
- 水素分子カチオン(陽イオン)の分子軌道
- 酸素分子の量子状態
- カノニカル集団における内部エネルギーと圧力
- 理想気体
- Maxwellの分布
- 実在気体
- 熱力学の第一法則とエンタルピー
- 熱容量
- ヘルムホルツの自由エネルギー
- エントロピー
- 可逆過程と不可逆過程
- 熱力学の第二法則
- ギブスの自由エネルギー

↑量子力学
↓熱力学

1. 一次元箱中の一粒子の量子状態について

シュレディンガーの波動力学では運動中の粒子は空間時間内を動く点として記述されず、むしろ空間的に広がりをもった確率分布のように表される。

一次元箱中の一粒子の量子状態について。

〈自由粒子の場合〉 ポテンシャルエネルギーは存在しないので、$V(r)=0$

シュレディンガー方程式より

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{\partial^2}{\partial r^2}\phi(r)=\phi(r)E$$

つまり ϕ は2回微分して元の形に戻るような関数なので、$\phi(r)=e^{\lambda r}$ と仮定

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\lambda^2 e^{\lambda r}=e^{\lambda r}E \quad \therefore E=-\frac{\hbar^2}{2m}\lambda^2 \quad \lambda=\pm\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE}$$

古典的力学の運動と同じならば $E=\frac{p^2}{2m}$ ∴ $p=\pm\sqrt{2mE}$ なので、$\lambda=\pm\frac{ip}{\hbar}$

以上より、自由粒子の波動関数は、$\phi(r,p)=e^{\pm\frac{ip}{\hbar}r}$ である

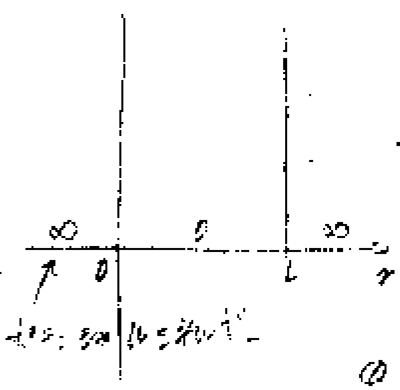
ここで、この波動関数と、その複素共役をかけたものが粒子を見い出す確率なので

$$\phi(r,p)\phi^*(r,p)=e^{\pm\frac{ip}{\hbar}r}e^{\mp\frac{ip}{\hbar}r}=1$$

すなわち、自由粒子において ① 運動量と位置は同時に決まらない。
② (連続的に)連続スペクトルをもつ と言える。

〈一次元箱中において〉

一次元箱ということは粒子は並進しかできないので自由粒子の問題と同等と考える。このとき、



$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\phi(r)=\phi(r)E \quad (0\leqq r\leqq L)$$

$(\phi(0),\ \phi(L)=0)$

ここで、$\phi(r)=\sin\frac{n\pi r}{L}r$ と仮定すれば、

$$E_n=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi^2}{L^2}\right)n^2 \quad (n=1,2,3\cdots$$

量子数

このことから言えること。

① 古典とは異なり粒子の量子系は離散的な順位を持つ。

② 零点振動が0に相当である部分があってエネルギーが……