

無機化学

2010年4月～2010年8月

第5回 5月12日

並進運動:箱の中の粒子

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

准教授 前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi

教科書:アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

主に8・9章を解説するとともに10章・11章・12章を概要する

1

4月28日 Quiz解答

(1).自習問題8・5 $\cos(ax)$ は, (a)d/dx, (b)d²/dx²の固有関数が

演算子を Ω , 固有関数を ψ とすると, ω をある定数として
 $\Omega\psi = \omega\psi$
 の関係が成り立つとき, ψ は Ω の固有関数であるという.

(1) $\frac{d}{dx} \cos ax = -a \sin ax$ 関数の形が変わった

$\Omega\psi \neq \omega\psi$ したがって, ψ はd/dxの固有関数ではない.

(2) $\frac{d^2}{dx^2} \cos ax = \frac{d}{dx} (-a \sin ax) = (-a^2) \cos ax$ 関数の形が同じである

$\Omega\psi = \omega\psi$ したがって, ψ はd/dxの固有関数である.

2

(2)理論的問題8・15(p.284) 次の関数のどれが演算子 $\frac{d}{dx}$ の

固有関数であるかを調べよ.

(a) e^{ikx} , (b) $\cos kx$, (c) k , (d) kx , (e) $e^{-\alpha x^2}$.

固有関数であるものについては, その固有値を求めよ.

	関数 $f(x)$	$\frac{d}{dx} f(x)$	定数 $\times f(x)$ になって いるか?	固有関数 か?	固有値
(a)	e^{ikx}	ike^{ikx}	$ik \times f(x)$	yes	ik
(b)	$\cos kx$	$-ksinkx$	$-k(\tan kx)f(x)$	no	-
(c)	k	0	$0 \times f(x)$	yes	0
(d)	kx	k	$(1/x) \times f(x)$	no	-
(e)	$e^{-\alpha x^2}$	$-2\alpha x e^{-\alpha x^2}$	$-2\alpha x \times f(x)$	no	-

3

授業内容

- 1回 元素と周期表・量子力学の起源
- 2回 古典力学の破綻・波と粒子の二重性
- 3回 シュレディンガー方程式・波動関数のボルンの解釈
- 4回 **並進運動:箱の中の粒子**・トンネル現象
- 5回 振動運動:調和振動子・回転運動:球面調和関数
- 6回 角運動量とスピン・水素原子の構造と原子スペクトル
- 7回 多電子原子の構造・典型元素と遷移元素
- 8回 原子価結合法と分子軌道法
- 9回 種々の化学結合:イオン結合・共有結合・水素結合など
- 10回 分子の対称性と結晶構造
- 11回 非金属元素の化学
- 12回 典型元素の化学
- 13回 遷移元素の化学
- 14回 遷移金属錯体の構造・電子構造・分光特性

4

(c) 演算子

与えられたオブザーバブルに対応する演算子を設定して使うことが必要であるが、この手続きは、つぎの規則で要約される。

オブザーバブル Ω は演算子 $\hat{\Omega}$ で表現され、つぎの位置と運動量の演算子からつくられる。

$$\hat{x} = x \times \quad \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$$

つまり、 x 軸方向の位置に対する演算子は(波動関数に) x を掛けることであり、 x 軸に平行な直線運動量に対する演算子は(波動関数の) x についての導関数に比例する。

演算子の交換関係

演算子を作用させる順序は重要であり、逆の順序で作用させた結果とは必ずしも一致しない。

作用させる順序を変えても結果に差が出ない場合、2つの演算子は交換するという。2つの演算子 \hat{A} と \hat{B} に対して交換子は次のように定義される。

$$[A, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

$[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ のとき、2つの演算子 \hat{A} と \hat{B} は交換するという。

①問題とする系のポテンシャルエネルギー V を導く。

系のハミルトニアン \mathcal{H} を書くことができる。

②シュレディンガー方程式 $\mathcal{H}\psi = E\psi$ を解く。

固有値である全エネルギー E を求めることができる。

③ E をシュレディンガー方程式に代入して ψ を求める。

固有関数である波動関数 ψ を求めることができる。

④任意の物理量オメガに対応する量子力学的演算子, $\hat{\Omega}$,

を波動関数 ψ に作用させ、固有値方程式 $\hat{\Omega}\psi = \omega\psi$ を解く。

任意の物理量を固有値 ω として計算で求めることができる。

$$V \rightarrow \mathcal{H} \rightarrow E \rightarrow \psi \rightarrow \hat{\Omega} \rightarrow \omega$$

量子力学によると、

(1)運動量を測定するときは、1回の観測では、重ね合わせに寄与している ψ_k に対応する固有値の1つが観測される。

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \dots = \sum c_k\Psi_k$$

(2)一連の観測で、ある特定の固有値が測定にかかる確率は、1次結合の中の対応する係数の絶対値の2乗 ($|c_k|^2$) に比例する。

(3)多数の観測の平均値は、問題にしているオブザーバブル(物理量)に対応する演算子 $\hat{\Omega}$ の期待値 $\langle \Omega \rangle$ で与えられる。

ある演算子の期待値は、次のように定義される。

$$\langle \Omega \rangle = \int \Psi^* \hat{\Omega} \Psi d\tau$$

期待値は、ある性質を多数回観測したときの加重平均である。

ハイゼンベルクの不確定性原理

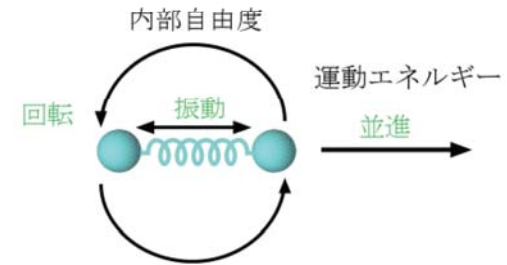
ある粒子の運動量と位置の両方を同時に、任意の精度で決定することは不可能である。

この結果を定量的に書けば、

$$\Delta p \Delta q \geq \frac{1}{2} \hbar$$

である。この式で Δp は q という軸に平行な直線運動量の“不確かさ”で、 Δq はその軸に沿った位置の不確かさである。

9章「量子論:手法と応用」では、分子全体の運動エネルギー「並進」と、分子の内部エネルギーである「振動」および「回転」を量子力学的に取り扱うことによって、波動関数とそのエネルギーを導く。この過程で自然に量子化が現れてくる。これらの波動関数は水素原子のシュレディンガー方程式を解き、1電子波動関数を導く際に現れる。



8・5 波動関数に含まれる情報

(d)重ね合わせと期待値

$$\Psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (8 \cdot 19)$$

1次元軸上(例えば x 軸上)を直線的に運動する粒子の波動関数を $\Psi = 2A \cos kx$ であるとする。これは、(8・19)式で $A=B$ としたことに相当する。

$$\Psi = \underbrace{Ae^{ikx}}_{\text{①}} + \underbrace{Be^{-ikx}}_{\text{②}}$$

$A = B$ のとき

$$\begin{aligned} \Psi &= A(e^{ikx} + e^{-ikx}) \\ &= A(\cos kx + i \sin kx + \cos kx - i \sin kx) \\ &= 2A \cos kx \end{aligned}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} = E \Psi \quad (18)$$

(8・19)の関数は微分方程式(18)の一般解である。 [p269]

- ① $\Psi_1 = Ae^{ikx}$ は $+x$ 方向に運動量 $+k\hbar$ で運動する粒子を表わす。
- ② $\Psi_2 = Ae^{-ikx}$ は $-x$ 方向に運動量 $-k\hbar$ で運動する粒子を表わす。

①、②ともにシュレディンガー方程式の解であるから、一般解は

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$$

のように、1次結合(重ね合わせ)で表わされる。

このことは、粒子がどちらの方向に運動しているかは予測できないことを意味している。

波動関数 $\Psi = 2A \cos kx$ で表わされる粒子の運動を調べるためには、運動量演算子 \hat{p}_x を用いて固有値方程式

$$\hat{p}_x \Psi = p_x \Psi$$

を解けば、その固有値として運動量 p_x が得られる。

しかし、運動量演算子 \hat{p}_x を作用させると、

$$\hat{p}_x \Psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{2A\hbar}{i} \frac{d \cos kx}{dx} = -\frac{\hbar}{i} 2A \sin kx$$

となる。この式は固有値方程式ではないから、運動量 p_x は求められない。

このように、粒子の波動関数 Ψ が、ある物理量の演算子の固有関数でないときには、その物理量は決まった値を持たない。

しかし、いまの例の場合、運動量が完全に不定にはならない。これは波動関数 Ψ が

$$\Psi = A(e^{ikx} + e^{-ikx})$$

のように、 Ae^{ikx} と Ae^{-ikx} の1次結合であり、これらの関数は、それぞれ正または負の方向へ運動する粒子の固有関数である。

$$\hat{p}_x e^{ikx} = \frac{\hbar}{i} (ik) e^{ikx} = (k\hbar) e^{ikx}, \quad p_x = k\hbar \quad \boxed{\text{正方向}}$$

$$\hat{p}_x e^{-ikx} = \frac{\hbar}{i} (-ik) e^{-ikx} = (-k\hbar) e^{-ikx}, \quad p_x = -k\hbar \quad \boxed{\text{負方向}}$$

ここで、 $k\hbar$ と $-k\hbar$ は、それぞれ正または負方向へ運動する粒子の運動量を表わし、その大きさは同じである。

すなわち、 Ψ は Ψ^+ と Ψ^- の1次結合(重ね合わせ)で表わされる。

$$\Psi = \Psi^+ + \Psi^-$$

$$\Psi = \Psi^+ + \Psi^-$$

長期間繰り返し観測を続けると、大きさはいつも同じであるが、正方向へ運動する粒子を見出す確率と、負方向へ運動する粒子を見出す確率は等しいことになる。

その粒子を捕まえてみれば、正方向へ運動する粒子であるか、あるいは負方向へ運動する粒子であるか、が確定するが、予めそれを予測することはできない。それぞれ半分の確率であることを予測できるだけである。

これと同じ解釈が、ある演算子の固有関数の1次結合で導かれた、どんな波動関数にも当てはまる。波動関数 Ψ が運動量演算子 \hat{p}_x の固有関数 Ψ_k の1次結合(重ね合わせ)で書けるとする。すなわち、

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \dots = \sum_k c_k\Psi_k \quad (8.33)$$

ここで、 c_k は数係数であり、異なる Ψ_k は異なる運動量状態に対応する。

量子力学によると、

(1)運動量を測定するときは、1回の観測では、重ね合わせに寄与している Ψ_k に対応する固有値の1つが観測される。

(2)一連の観測で、ある特定の固有値が測定にかかる確率は、1次結合の中の対応する係数の絶対値の2乗 ($|c_k|^2$) に比例する。

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \dots = \sum_k c_k\Psi_k \quad (8.33)$$

量子力学によると、

(3)多数の観測の平均値は、問題にしているオブザーバブル(物理量)に対応する演算子 $\hat{\Omega}$ の期待値 $\langle\Omega\rangle$ で与えられる。

ある演算子の期待値は、次のように定義される。

$$\langle\Omega\rangle = \int \Psi^* \hat{\Omega} \Psi d\tau \quad (8.34)$$

期待値は、ある性質を多数回観測したときの加重平均である。

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \dots = \sum_k c_k\Psi_k \quad (8.33)$$

(まとめ)

量子力学によると、

(1)運動量を測定するときは、1回の観測では、重ね合わせに寄与している Ψ_k に対応する固有値の1つが観測される。

(2)一連の観測で、ある特定の固有値が測定にかかる確率は、1次結合の中の対応する係数の絶対値の2乗 ($|c_k|^2$) に比例する。

(3)多数の観測の平均値は、問題にしているオブザーバブル(物理量)に対応する演算子 $\hat{\Omega}$ の期待値 $\langle\Omega\rangle$ で与えられる。

ある演算子の期待値は、次のように定義される。

$$\langle\Omega\rangle = \int \Psi^* \hat{\Omega} \Psi d\tau$$

期待値は、ある性質を多数回観測したときの加重平均である。

例題8・7 期待値の計算

最低エネルギー状態にある水素原子において、原子核から電子までの距離の平均値を計算せよ。

[解法] 平均半径は、原子核からの距離に対応する演算子の期待値で、この演算子は r を掛けることである。期待値 $\langle r \rangle$ を計算するには

- (1) 規格化した波動関数を求め、
- (2) 式(42)の期待値を計算すればよい。

$$\langle \Omega \rangle = \int \Psi^* \hat{\Omega} \Psi d\tau \quad (8 \cdot 34)$$

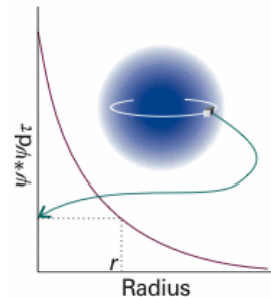


図10・13

水素原子の1sオービタルの波動関数 ψ_{1s} は次のように書ける。

$$\psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-r/a_0}$$

ここで、 a_0 はボーア半径 52.9 pm ($52.9 \times 10^{-12} \text{ m}$) である。 r の期待値 $\langle r \rangle$ を計算し、平方根を取ればよい。

r の期待値 $\langle r \rangle$ は次のように書ける。

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty \Psi^* r \Psi d\tau$$

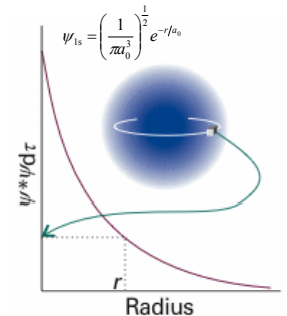


図10・13

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \int_0^\infty \Psi^* r \Psi d\tau = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left\{ \int_0^\infty (e^{-r/a_0})^* r (e^{-r/a_0}) d\tau \right\} \\ &= \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left(\int_0^\infty (e^{-r/a_0}) r (e^{-r/a_0}) d\tau \right) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left(\int_0^\infty r (e^{-2r/a_0}) d\tau \right) \\ &= \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left(\int_0^\infty r (e^{-2r/a_0}) r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi \right) \quad \boxed{d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi} \\ &= \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left\{ \int_0^\infty r^3 (e^{-2r/a_0}) dr \right\} \left(\int_0^\pi \sin \theta d\theta \right) \left(\int_0^{2\pi} d\phi \right) \quad \boxed{\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}} \\ &= \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left(\frac{3! a_0^4}{2^4} \right) [-\cos \theta]_0^\pi [\phi]_0^{2\pi} = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left(\frac{3 \times 2 \times 1 \times a_0^4}{2^4} \right) \times 2 \times 2\pi \\ &= \frac{3}{2} a_0 \quad \boxed{\therefore \langle r \rangle = \frac{3}{2} a_0} \quad a_0 = 52.9 \text{ pm} \text{ であるから, } \langle r \rangle = 79.4 \text{ pm} \text{ となる.} \end{aligned}$$

この結果からつぎのことがいえる。もし、核から電子までの距離を非常に多数回測定すれば、その平均値は 79.4 pm となるであろう。しかし、個々の観測ではそれぞれ異なっていて予測のつかない結果が得られるはずである。これは、波動関数が r に対応する演算子 \hat{r} の固有関数ではないからである。

$$\hat{r} \Psi = r \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-r/a_0} = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} r e^{-r/a_0}$$

(演算子) × (関数) ≠ (定数因子) × (同じ関数)

したがって、 Ψ は \hat{r} の固有関数ではない。

水素原子において、原子核から電子までの根平均二乗距離 $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ を求めよ。 $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ は距離 r の二乗 r^2 の平均の平方根である。

水素原子の1sオービタルの波動関数 ψ_{1s} は次のように書ける。

$$\psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-r/a_0}$$

ここで、 a_0 はボーア半径52.9pmである。 r^2 の期待値 $\langle r^2 \rangle$ を計算し、平方根を取ればよい。 $\langle r^2 \rangle$ は次のように書ける。

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^\infty \Psi^* r^2 \Psi d\tau$$

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle &= \int_0^\infty \Psi^* r^2 \Psi d\tau = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left\{ \int_0^\infty (e^{-r/a_0})^* r^2 (e^{-r/a_0}) d\tau \right\} \\ &= \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left(\int_0^\infty (e^{-r/a_0}) r^2 (e^{-r/a_0}) d\tau \right) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left(\int_0^\infty r^2 (e^{-2r/a_0}) d\tau \right) \\ &= \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left(\int_0^\infty r^2 (e^{-2r/a_0}) r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi \right) \quad \boxed{d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi} \\ &= \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left\{ \int_0^\infty r^4 (e^{-2r/a_0}) dr \right\} \left\{ \int_0^\pi \sin \theta d\theta \right\} \left\{ \int_0^{2\pi} d\phi \right\} \quad \boxed{\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}} \\ &= \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left(\frac{4! a_0^5}{2^5} \right) \left[-\cos \theta \right]_0^\pi \left[\phi \right]_0^{2\pi} = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left(\frac{4 \times 3 \times 2 \times 1 \times a_0^5}{32} \right) \times 2 \times 2\pi \\ &= 3a_0^2 \quad \boxed{\therefore \langle r^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{3} a_0 = 91.6 \text{ pm}} \end{aligned}$$

8・6 不確定性原理

波動関数が Ae^{ikx} であれば、この波動関数で表わされる直線運動量はある決まった状態をとる、すなわち運動量 $p_x = +\hbar k$ で右方向に動いている。しかし、この波動関数で表される粒子の位置はまったく予測できない。つまり、①運動量が厳密に指定されていれば、その粒子の位置を予測することは不可能である。

これは、量子力学の最も有名な結果の1つである

ハイゼンベルクの不確定性原理

ある粒子の運動量と位置の両方を同時に、任意の精度で決定することは不可能である。

の特別な場合の半分である。

さて、あとの半分は何かというと、

②ある粒子の位置が正確にわかっていると、その粒子の運動量については何もいえない。

ということである。

この議論は、波動関数を固有関数の重ね合わせで表すという考えに基づいており、つぎのように展開する。

もし粒子がある決まった位置にあることがわかっているならば、その波動関数はその位置で大きく、他のあらゆるところで0でなければならない。

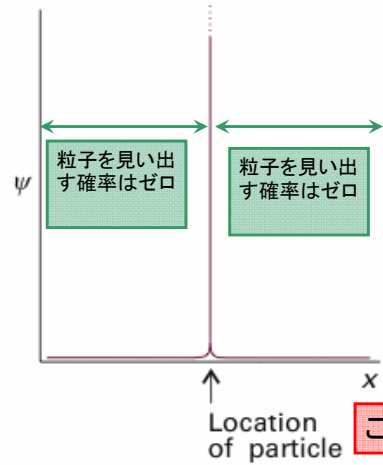


図8・30 はっきり決まった位置にある粒子の波動関数は鋭く上がった関数で、其の粒子の位置以外のあらゆる場所で振幅が0である。

この位置で粒子が見つかる確率は1

このような波動関数は、たくさんの調和(sinやcos)関数、またはこれらと等価な e^{ikx} 型の関数をたくさん重ね合わせれば作れる。いかえれば、たくさんの異なる直線運動量に対応する波動関数の一次結合をつくることによって、はっきりと局在した波動関数を作ることができる。

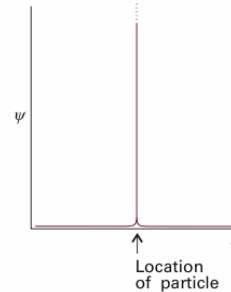


図8・30 はっきり決まった位置にある粒子の波動関数は鋭く上がった関数で、其の粒子の位置以外のあらゆる場所で振幅が0である。

この関数をデルタ関数 δ という。

わずかな数の調和関数を重ね合わせると、ある範囲の場所に広がった波動関数になる。

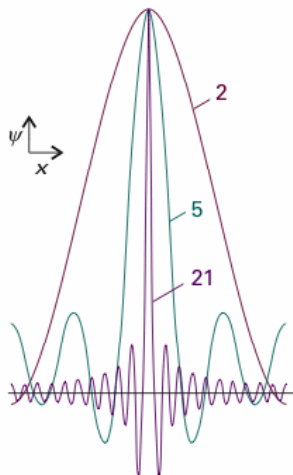


図8・31 位置がはっきり決まらない粒子の波動関数は、はっきりした波長の波動関数の重ね合わせとみなせる。これらの関数は互いに干渉して強めあったり弱めあったりする。多数の波を重ねると位置は正確になるが、運動量の確かさを犠牲にする。完全に局在した粒子の波動関数をつくるには無限個の波が必要である。

しかし、重ね合わせる関数の数が増えるにつれて、個々の波の正負の部分の間の干渉がますます完全になっていくため、波動関数はどんどん鋭くなる。無限個の成分を使ったときには、図8・30のように、波動関数は鋭くて幅が無限にせまいスパイクになるが、これが**粒子の完全な局在**にあたる。

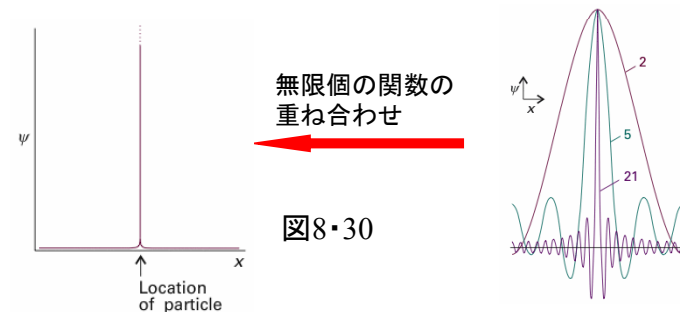


図8・30

図8・31

しかし、粒子が完全に局在するという事は、粒子の運動量に関するすべての情報を失ってしまったことになる。なぜかという、運動量を測定すると、重ね合わせの中にある無限個の波のどれか一つに相当する結果が得られるが、どの一つが測定されるかを予測することはできない。それゆえ、もし粒子の位置が正確にわかるとすると(つまり、**波動関数が無限個の運動量固有関数の重ね合わせであれば**)、その運動量は完全に予測不可能となる。

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \dots = \sum_k c_k\Psi_k \quad (8\cdot33)$$

この結果を定量的に書けば、

$$\Delta p\Delta q \geq \frac{1}{2}\hbar \quad (8\cdot36a)$$

である。この式で Δp は q という軸に平行な直線運動量の“不確かさ”で、 Δq はその軸に沿った位置の不確かさである。これらの“不確かさ”は、平均値からの根平均二乗偏差、

$$\Delta p = \left\{ \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 \right\}^{1/2} \quad \Delta q = \left\{ \langle q^2 \rangle - \langle q \rangle^2 \right\}^{1/2} \quad (8\cdot36b)$$

である。粒子の位置について完全に確かであれば($\Delta q=0$)、式(8・36a)が満たされるのは $\Delta p=\infty$ のときだけで、このことから、運動量について完全に不確定であるということになる。

逆に、運動量が正確にわかっている($\Delta p = 0$)、位置は完全に不確定($\Delta q = \infty$)でなければならない。式(8・36a)

$$\Delta p\Delta q \geq \frac{1}{2}\hbar$$

に現れる p と q は空間の同じ方向を向いている。したがって、 x 軸上の位置と x 軸に平行な運動量とは不確定関係で制限されているけれども x 方向の位置と y または z 方向の運動とを同時に設定することについては何の制限もない。

Table 8.2* Constraints of the uncertainty principle

Variable 2	Variable 1					
	x	y	z	P_x	P_y	P_z
x						
y						
z						
P_x						
P_y						
P_z						

* Pairs of observables that cannot be determined simultaneously with arbitrary precision are marked with a white rectangle; all others are unrestricted.

表8・2

同時に任意の精度では決定できない一対のオブザーバブルに白い矩形の印をつけてある。ほかはすべて無制限である。

例題8・8 不確定性原理の応用

質量1.0gの弾丸の速さが $1 \times 10^{-6} \text{ms}^{-1}$ の精度で分かっている。その位置の不確かさの下限を計算せよ。

[解法] $m\Delta v$ から Δp を求めよ。ただし、 Δv は速さの不確かさである。つぎに、不確定性原理の式を使って位置の不確かさ Δq を求めなさい。有効数字が1桁であることに注意！

[例解] 位置の不確かさの下限の値は次のようになる。

$$\Delta p \Delta q = \frac{1}{2} \hbar$$

$$\Delta q = \frac{\hbar}{2\Delta p} = \frac{\hbar}{2m\Delta v} = 5 \times 10^{-26} \text{ m}$$

不確かさは、巨視的な大きさの物体においては無視できる。

37

自習問題8・10

長さが $2a_0$ の一次元領域における電子の速さの不確かさの下限を示せ。簡単のために、 m 、 \hbar 、ボーア半径 a_0 を次の値とする。

$$\text{プランク定数 } \hbar = 10^{-34} \text{ Js} = 10^{-34} \text{ kgm}^2\text{s}^{-1}$$

$$\text{電子の質量 } m = 10^{-30} \text{ kg}$$

$$\text{ボーア半径 } a_0 = 5 \times 10^{-11} \text{ m.}$$

$$\left[\begin{array}{l} 1\text{J} = 1\text{Nm} \quad (1\text{ニュートンの力で、ある物体を1m動かすのに必要な仕事}) \\ = 1 \text{ kgms}^{-2}\text{m} \quad (1\text{Nは1kgの物体に}1\text{ms}^{-2}\text{の加速度を与える力}) \\ = 1 \text{ kgm}^2\text{s}^{-2} \end{array} \right]$$

38

[解答例]

求める速さの不確かさを Δv とする。 $\Delta x \cdot \Delta p \geq (1/2)\hbar$ であり、下限は等号の場合である。したがって、 $\Delta x \cdot \Delta p = (1/2)\hbar$ となる。ここで、 $\Delta p = m\Delta v$ であるから、

$$m\Delta x \cdot \Delta v = \hbar / 2$$

よって、

$$\Delta v = \hbar / 2m\Delta x$$

$$a_0 = 5 \times 10^{-11} \text{ m} \text{ したがって、 } 2a_0 = 10^{-10} \text{ m}$$

$$\Delta v = \hbar / 2m\Delta x = 10^{-34} \text{ kgm}^2\text{s}^{-1} / 2 \times 10^{-30} \text{ kg} \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$= 5 \times 10^5 \text{ ms}^{-1}$$

(=500 kms^{-1} ; 教科書に示されている解答は、 $a_0 = 52.9 \text{ pm}$ として計算したものと考えると有効数字3桁で合っている)

39

ハイゼンベルクの不確定性原理と演算子の交換関係

ある2つのオブザーバブルAとBに対応する演算子 \hat{A} と \hat{B} が交換可能(可換)ならば、すなわち $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ のとき、オブザーバブルAとBを同時に精確に決定することができる。つまり、AとBが同時にある固有値(確定値)を取りうるような固有関数(状態)が存在する。これはハイゼンベルクの不確定性原理の別の表現である。

40

例: 位置と運動量の演算子である \hat{x} と $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$ の交換関係を調べよ。

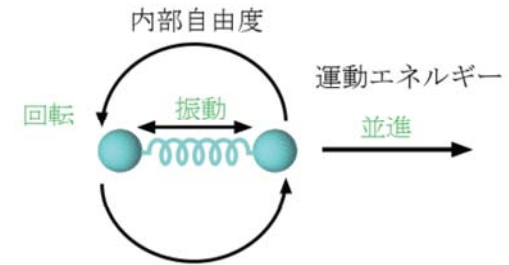
$$[\hat{x}, \frac{\hat{d}}{dx}] = \hat{x} \frac{\hat{d}}{dx} - \frac{\hat{d}}{dx} \hat{x} = -\hat{1} \quad \text{であることは調べてあるので、}$$

\hat{x} と \hat{p}_x は交換可能ではない。すなわち、同時に、ある確定値をとり得ない。

9章 量子論:手法と応用

量子力学にしたがって系の性質を見出すためには、その目的にかなったシュレディンガー方程式を解く必要がある。

12章では、「並進」、「振動」、「回転」を量子力学的に取り扱うことによって、波動関数とそのエネルギーを導く。この過程で自然に量子化が現れてくる。



○並進運動

1次元の自由運動のシュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi \quad \text{(自由運動とはポテンシャルエネルギーがゼロの運動であることをいう)}$$

あるいは、簡潔に表現すると、 $\mathcal{H}\psi = E\psi$ である。

ここで、 $\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$ である。

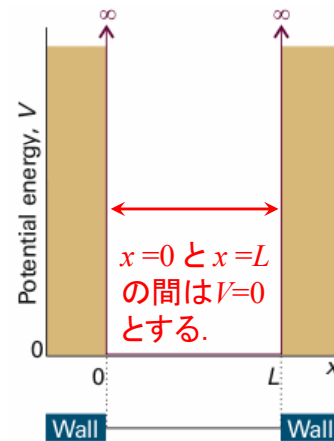
そして、一般解は

$$\Psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad E = \frac{k^2\hbar^2}{2m}$$

である。

9・1 箱の中の粒子(a particle in a box)

図9・1のようなポテンシャルにしたがう自由粒子、すなわち1次元の箱の中の粒子の問題を量子力学的に取り扱う。



質量mの粒子は、 $x=0$ と $x=L$ にある2つの無限の高さを持つ壁の間に閉じ込められている。簡単のために、この間のポテンシャルエネルギーはゼロとする。

図9・1 通り抜けることができない壁のある、1次元領域にある粒子。 $x=0$ と $x=L$ の間でポテンシャルエネルギーはゼロとする。

「箱の中の粒子」の問題は何の役に立つのか？

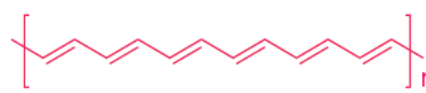
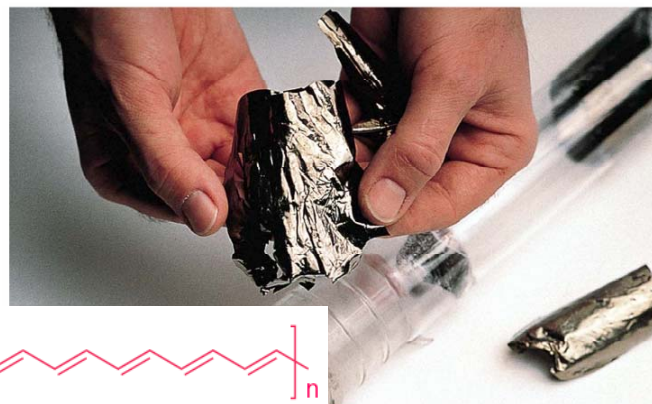


二重結合と単結合が交互に連なったポリエンでは、炭素原子の数が増えると、光の吸収極大が長波長側にずれてくる。炭素鎖が長くなると、青、緑、赤色の可視光を吸収するので色が着いて見える。炭素鎖が非常に長くなると可視光を全て反射するので金属光沢を持つようになる。これが、2000年にノーベル化学賞を受けた白川英樹博士が発見したポリアセチレン(CH)_xである。

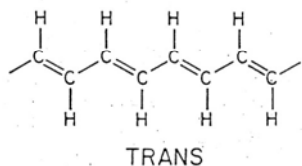
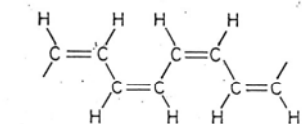
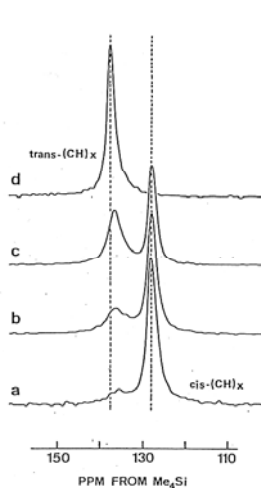
着色して見える物質は、ポリエンのようにπ共役系が分子内に拡がった構造を持っており、構造と物性の間の関係を調べることは、「箱の中の粒子」の問題の応用である。

45

有機物導電体:ポリアセチレン (CH)_x



46



Cis- and trans-polyacetylene (CH)_x

15.0 MHz ¹³C CPMAS spectra of partially isomerized (CH)_x: (a) and (d) are the spectra of nearly pure cis-(CH)_x and trans-(CH)_x, respectively; (b) and (c) are the spectra of (CH)_x of initially high cis content thermally treated for 10 and 40 min, respectively, at 120°C in a vacuum.

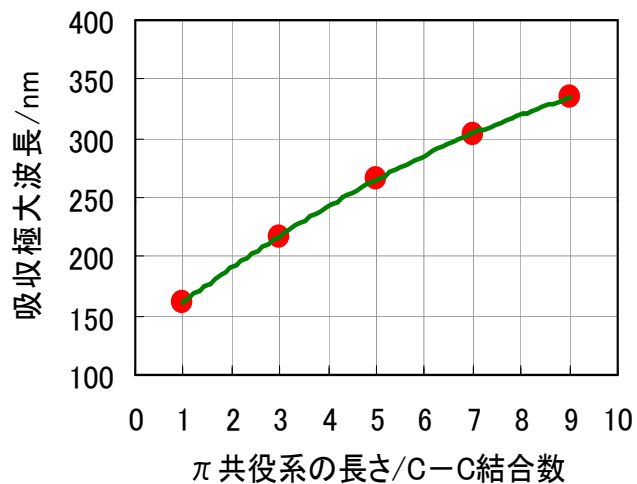
寺尾武彦・前田史郎・山辺時雄・赤木一夫・白川英樹,
Chem. Phys. Lett., 103, 347(1984)

47

	π共役系の長さ (C-C結合の数)	最大吸収波長 (実測値)
	1	162nm
	3	217nm
	5	266nm
	7	304nm
	9	334nm

48

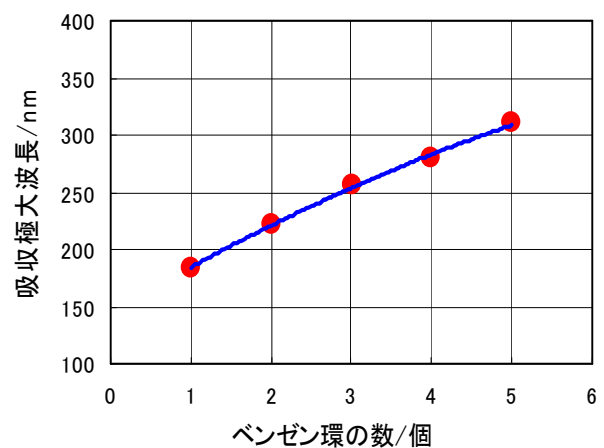
π 共役系の長さ と 吸収極大波長の関係



π共役系の長さ (ベンゼン環の数) 最大吸収波長 (実測値)

ベンゼン	<chem>c1ccccc1</chem>	1	184nm
ナフタレン	<chem>c1ccc2ccccc2c1</chem>	2	221nm
アントラセン	<chem>c1ccc2cc3ccccc3cc2c1</chem>	3	256nm
ナフタセン	<chem>c1ccc2cc3cc4ccccc4cc3cc2c1</chem>	4	280nm
ペンタセン	<chem>c1ccc2cc3cc4cc5ccccc5cc4cc3cc2c1</chem>	5	310nm
ピレン	<chem>c1ccc2c(c1)ccc3ccccc32</chem>		240nm

ベンゼン環の数 と 吸収極大波長の関係

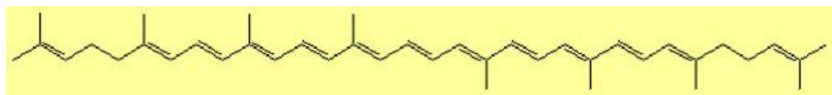


トマトはどうして赤く見えるの？



2004年度前期 「くらしの化学」より

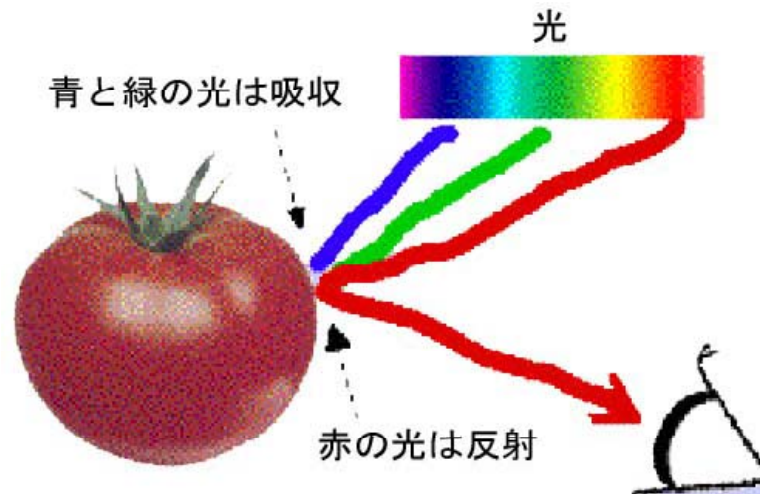
赤いトマトにはカロチノイド系色素のリコピンが含まれていて、赤く見えます。



リコピン

カロチノイドは二重結合が連なったポリエン構造をしています。

- ①ポリエンが長くなると青い光を吸収して、赤と緑の光を反射しますので、黄色に見えます。
- ②ポリエンがさらに長くなってリコピンのようにになると、青と緑の光を吸収して、赤い光だけを反射するようになり、赤く見えます。



○シュレディンガー方程式

287

壁の間の領域でポテンシャルエネルギーはゼロであるので、シュレディンガー方程式は「自由粒子」のものと同じになり、一般解も同じである。

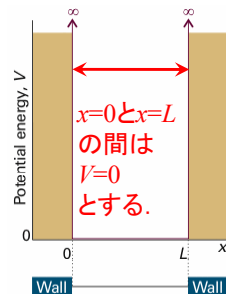
シュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi$$

一般解

$$\Psi_k(x) = C \sin kx + D \cos kx,$$

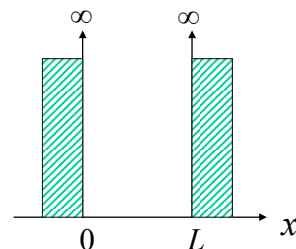
$$E_k = \frac{k^2 \hbar^2}{2m}$$

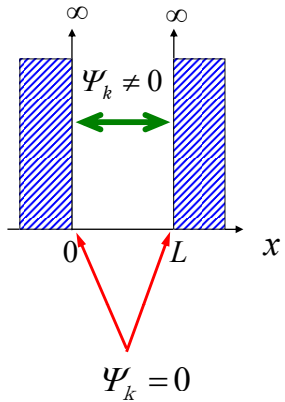


(a) 許される解

287

- 自由粒子 E_k のあらゆる値が許される。
古典力学の結果と一致する。
- 束縛粒子 粒子がある領域に閉じ込められているときは、一定の境界条件を満たす波動関数しか許されない。 E_k がとり得る値が不連続になる(量子化される)。





$$\begin{cases} x < 0, x > L & \text{で } V = \infty \\ 0 \leq x \leq L & \text{で } V = 0 \end{cases}$$

とする。

$x < 0, x > L$ の領域では $\Psi = 0$

境界条件

$$\begin{cases} \Psi_k(0) = 0 \\ \Psi_k(L) = 0 \end{cases}$$

一般解

$$\Psi_k(x) = C \sin kx + D \cos kx, \quad E_k = \frac{k^2 \hbar^2}{2m}$$

$\Psi_k^{(1)}(x) = D \cos kx$ は $\Psi_k^{(1)}(0) \neq 0$ であるから除外される。

$\Psi_k^{(2)}(x) = C \sin kx$ は $kL = n\pi, n = 1, 2, \dots$ のとき、

$\Psi_k^{(2)}(0) = \Psi_k^{(2)}(L) = 0$ であり

境界条件を満たす。

$$\begin{aligned} kL &= n\pi \\ \therefore k &= \frac{n\pi}{L} \end{aligned}$$

したがって、解は

$$\Psi_n(x) = C \sin \frac{n\pi x}{L}, \quad n = 1, 2, \dots$$

$$E_n = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} = \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 \frac{\hbar^2}{2m} = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}$$

(b)規格化

規格化条件 $\int_0^L \Psi^2 dx = 1$

$$\int_0^L \Psi_n^2(x) dx = C^2 \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = \frac{C^2 L}{2}$$

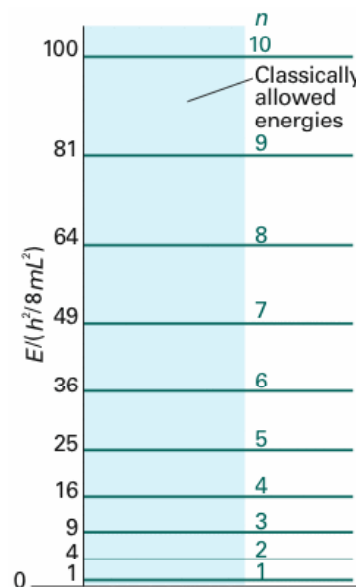
したがって、

$$C = \left(\frac{2}{L} \right)^{1/2}$$

◎ $0 < x < L$ の領域に閉じ込められた粒子の波動関数とエネルギー

$$\Psi_n(x) = \left(\frac{2}{L} \right)^{1/2} \sin \left(\frac{n\pi x}{L} \right), \quad n = 1, 2, \dots$$

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}$$



◎ $0 < x < L$ の領域に閉じ込められた粒子の波動関数とエネルギー

$$\Psi_n(x) = \left(\frac{2}{L} \right)^{1/2} \sin \left(\frac{n\pi x}{L} \right), \quad n = 1, 2, \dots$$

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}$$

図9・2 箱の中の粒子に対して許されるエネルギー準位. エネルギー準位が n^2 の形で増加するから, 準位間隔が量子数の増加とともに増加することに注意せよ.

(c) 解の性質

波動関数 ψ_n は、

(1) 定在波である。 → 量子化

(2) $n-1$ 個の節 (node) を持つ

(3) ゼロ点エネルギー $E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$ を持つ

(粒子のとり得る最低エネルギーはゼロではない)

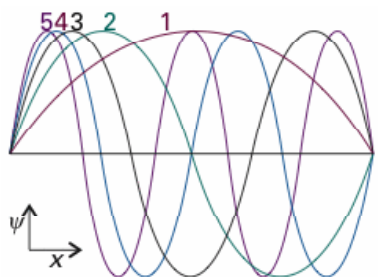


図9.3 箱の中の粒子の最初の5つの規格化した波動関数の例。各波動関数は定在波である。

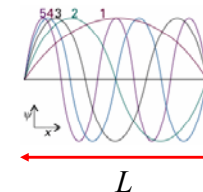
根拠9.1 箱の中の粒子のエネルギーの導出

ド・ブローイの関係式と波動関数の境界条件から、箱の中の粒子のエネルギーを求めよ。

[解法] 箱にちょうどはまるには、距離 L が半波長の n 倍でなければならない。

$$L = n \times \frac{1}{2} \lambda \quad n = 1, 2, \dots$$

$$\lambda = \frac{2L}{n} \quad n = 1, 2, \dots$$



波長 λ と運動量 p の間にはド・ブローイの関係式が成り立つ。

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{nh}{2L}$$

したがって、許されるエネルギーは

$$E_n = \frac{p^2}{2m} = \frac{n^2 h^2}{4L} \frac{1}{2m} = \frac{n^2 h^2}{8mL}$$

(d) 直交性

量子力学では、異なるエネルギーに対応する波動関数は直交する (オブザーバブルはエルミート演算子で表すことができる。エルミート演算子の異なる固有値に対応する固有関数は互いに直交している)。2つの波動関数の積の積分がゼロになるとき、この2つの波動関数は直交しているという。

(直交条件)
$$\int \Psi_n^* \Psi_{n'} d\tau = 0$$

ここで、 Ψ_n と $\Psi_{n'}$ は異なるエネルギーに対応する波動関数である。

補遺9.1 ディラックの表記法

直交条件のブラケット表示 (ディラック表示)

$$\int \Psi_n^* \Psi_{n'} d\tau = 0 \quad \Rightarrow \quad \langle n | n' \rangle$$

ブラ $\langle n |$ 波動関数 Ψ_n の複素共役 Ψ_n^*

ケット $| n' \rangle$ 波動関数 $\Psi_{n'}$

ブラケット
$$\langle n | n' \rangle = \int \Psi_n^* \Psi_{n'} d\tau = 0$$

○ブラケット表記による規格化条件

$$\langle n | n' \rangle = 1 \quad \Rightarrow \quad \int \Psi_n^* \Psi_{n'} d\tau = 1$$

○ブラケット表記による直交規格化条件

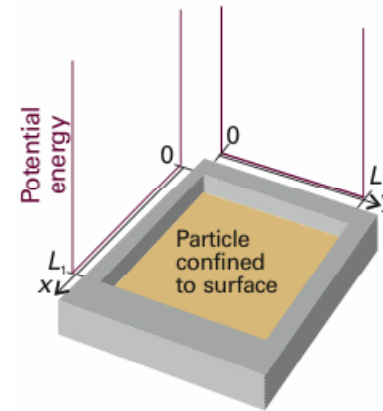
$$\langle n | n' \rangle = \delta_{nn'}$$

ここで、 $\delta_{nn'}$ はクロネッカーのデルタ記号である。

$$\delta_{nn'} = \begin{cases} 0 & n \neq n' \\ 1 & n = n' \end{cases}$$

9・2 二次元および多次元における運動

箱の中の粒子の二次元版を考える。粒子が二次元平面内の、 $0 < x < L_1$ および $0 < y < L_2$ の領域に閉じ込められている。この領域内ではポテンシャルエネルギーはゼロ、それ以外は ∞ である。



波動関数は x と y の関数でありシュレディンガー方程式は次式となる。

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

9.6 二次元の四角い井戸。粒子は貫入できない壁で仕切られた面内に閉じ込められている。

○二次元における運動のシュレディンガー方程式

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

(a)変数の分離

変数分離できる理由は(根拠9・3)に示されている。

$$\Psi(x, y) = X(x)Y(y)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 X}{dx^2} = E_X X, \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 Y}{dy^2} = E_Y Y, \quad E = E_X + E_Y.$$

$$X_{n_1}(x) = \left(\frac{2}{L_1} \right)^{1/2} \sin \left(\frac{n_1 \pi x}{L_1} \right), \quad Y_{n_2}(y) = \left(\frac{2}{L_2} \right)^{1/2} \sin \left(\frac{n_2 \pi y}{L_2} \right).$$

波動関数

$$\Psi_{n_1 n_2}(x, y) = \frac{2}{(L_1 L_2)^{1/2}} \sin \left(\frac{n_1 \pi x}{L_1} \right) \sin \left(\frac{n_2 \pi y}{L_2} \right),$$

$$0 \leq x \leq L_1, \quad 0 \leq y \leq L_2,$$

エネルギー

$$E_{n_1 n_2} = \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} \right) \frac{\hbar^2}{8m}.$$

根拠9・3 二次元の箱の中の粒子への変数分離法の応用

波動関数が2つの関数 X, Y の積に分割できることを示す第一段階として、次のように書けることに注目する。

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 XY}{\partial x^2} = Y \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 XY}{\partial y^2} = X \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2}$$

そうすると、式(9・10)は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(Y \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + X \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} \right) = EXY$$

となる。両辺を XY で割り、得られた式を整理すれば、次の式が得られる。

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}$$

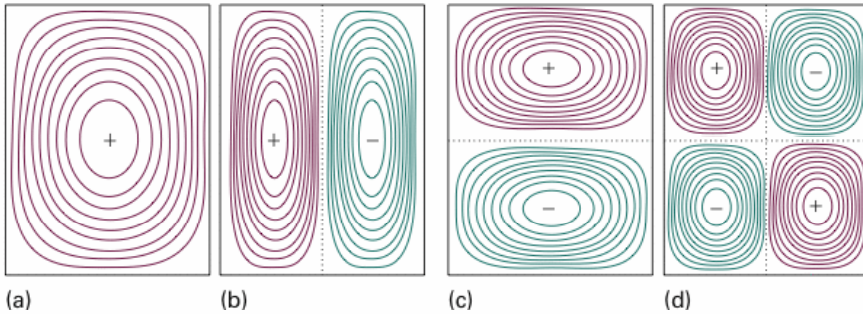
$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}$$

左辺の第1項は x だけの関数、第2項は y だけの関数であるが、右辺は定数である。任意の x, y について、この等式が成り立つためには、左辺の第1項、第2項ともに定数でなければならない。前者を $-2mE_X/\hbar^2$ 、後者を $-2mE_Y/\hbar^2$ 、 $E_X + E_Y = E$ とすれば次式となる。

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -\frac{2mE_X}{\hbar^2} \quad \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = -\frac{2mE_Y}{\hbar^2}$$

これらを書き換えれば、(9・11)式の2つの常微分方程式、つまり変数が1つの微分方程式になる。

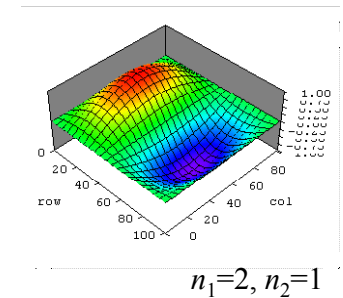
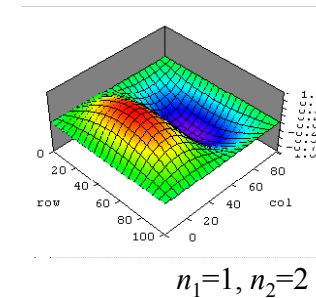
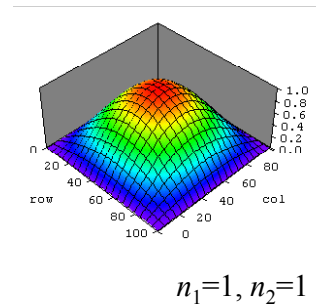
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 X}{dx^2} = E_X X, \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 Y}{dy^2} = E_Y Y, \quad E = E_X + E_Y.$$

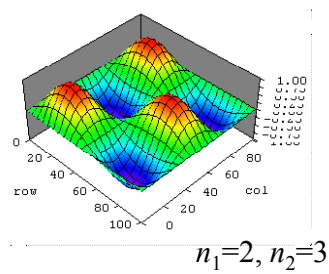
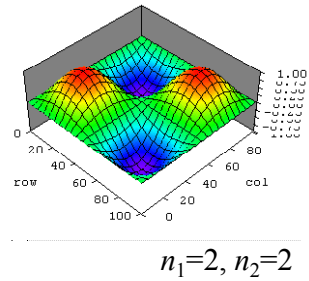
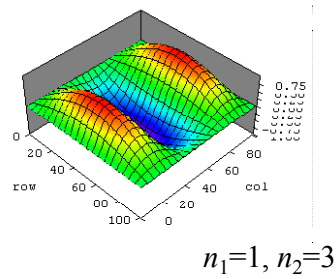
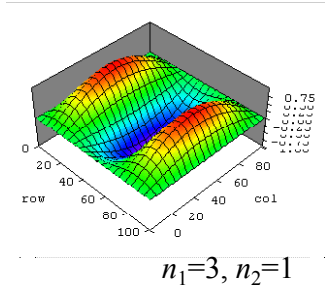


9.7

長方形の面に閉じ込められた粒子の波動関数を、等しい振幅の等高線図で描いたもの。

- (a) $n_1 = 1, n_2 = 1$, 最もエネルギーの低い状態(基底状態),
- (b) $n_1 = 1, n_2 = 2$, (節面1つ)
- (c) $n_1 = 2, n_2 = 1$, (節面1つ)
- (d) $n_1 = 2, n_2 = 2$. (節面2つ)





(b)縮退

箱の面が正方形のとき, $L_1=L_2=L$.

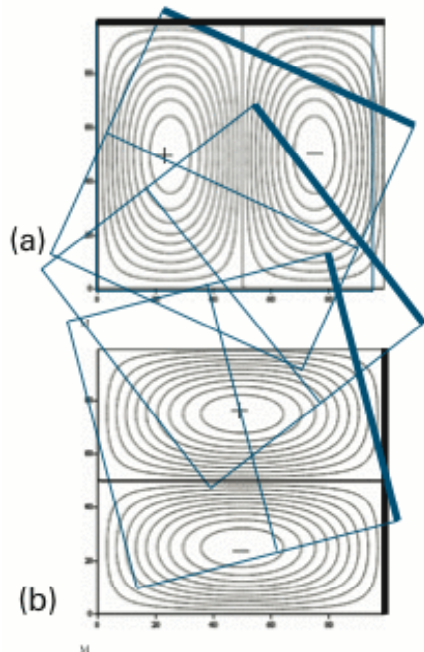
$$\Psi_{n_1 n_2}(x, y) = \frac{2}{L} \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{L}\right),$$

$$E_{n_1 n_2} = (n_1^2 + n_2^2) \frac{h^2}{8mL^2}.$$

$n_1=1, n_2=2$ と $n_1=2, n_2=1$ のとき, 異なる波動関数が同じエネルギーに対応している. この状態を縮退という.

$$\Psi_{1,2}(x, y) = \frac{2}{L} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi y}{L}\right), \quad E_{1,2} = \frac{5h^2}{8mL^2}.$$

$$\Psi_{2,1}(x, y) = \frac{2}{L} \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi y}{L}\right), \quad E_{2,1} = \frac{5h^2}{8mL^2}.$$



9.8 正方形の面に閉じ込められた粒子の波動関数。一方の波動関数を 90° 回転させると他方に変換される。これら2つの関数は、同じエネルギーに対応する。縮退と対称性の間には密接な関係がある。

5月12日, 学生番号, 氏名

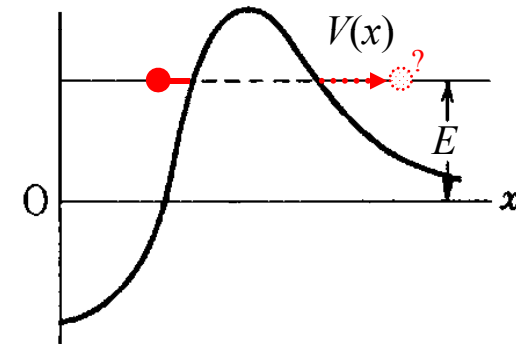
(1)[根拠9・1] 箱の中の粒子のエネルギーの導出

ド・ブローイの関係式と波動関数の境界条件から, 箱の中の粒子のエネルギーを求めよ。(教科書288ページの例題9・1の説明をよく読んでください)

(2)本日の授業についての意見, 感想, 苦情, 改善提案などを書いてください。

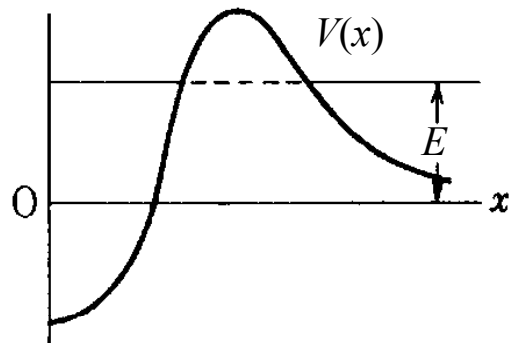
9・3 トンネル現象

量子力学的な系で、位置座標 x の関数として表わされたポテンシャル $V(x)$ があるとき、その最高値よりも小さい運動エネルギー E を持つ粒子が、ポテンシャルの山を突き抜けて内から外に、あるいは外から内に移る現象。
(理化学辞典)



9・3 トンネル現象

量子力学的な系で、位置座標 x の関数として表わされたポテンシャル $V(x)$ があるとき、その最高値よりも小さい運動エネルギー E を持つ粒子が、ポテンシャルの山を突き抜けて内から外に、あるいは外から内に移る現象。
(理化学辞典)



トンネル効果

古典物理学で考えられる粒子は自分のエネルギー E よりも高いポテンシャルエネルギーがある場合、それを乗り越えて運動することはできず、はね返されるだけである。したがって、ポテンシャルを位置の関数として $V(x)$ と書くと、古典粒子は

$$E - V(x) \geq 0$$

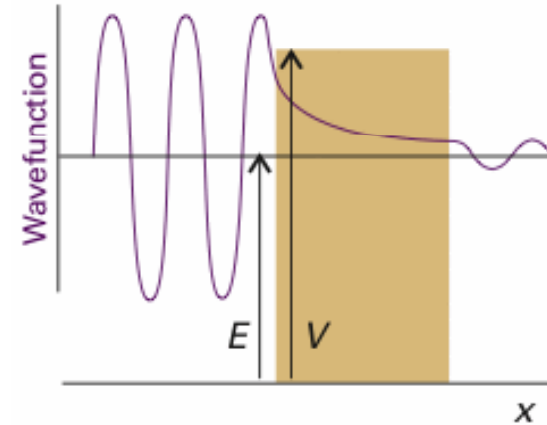
の領域のみを動き回る。この領域が閉じていれば粒子もこの領域に閉じ込められる。

それに対して量子力学的粒子は、ポテンシャルの山の高さが有限であれば、それが粒子のエネルギー E より高くても、そこでの波動関数は減衰はするがゼロにはならない。そのためにポテンシャルの高さに応じたある割合(確率)で粒子は外にしみ出してくる。

粒子論においては、入射粒子のエネルギー E がポテンシャル障壁の高さ U よりも小さいなら、そういう粒子はけっして障壁を越えることができないから、必ず反射されてしまって障壁の向こう側に現れることはけっしてない。すなわちこのとき反射率 R は1であり、透過率 T は0である。また逆に E が U より大きいなら、粒子は必ず障壁を越えて障壁の他の側に進んでゆく。したがって、このとき反射率は0で透過率は1である。

ところが、波動論においては事情が異なる。入射エネルギーが E であって $E > U$ の場合の反射率はけっして0にはならない。また、 $E < U$ の場合の透過率はやはりけっして0ではない。しかし、このとき透過率の分母には双曲線関数が現れるので、障壁の高さが大きいと透過率は極めて小さくなる。

量子力学Ⅱ(第2版) 朝永振一郎 みすず書房 p105



9.9 障壁に左から入ってくる粒子は振動する波動関数を持つ。しかし、障壁の内部では $E < V$ であれば振動は存在しない。もし、障壁がそんなに厚くなければ、壁の反対側における振幅はゼロではなく、再び振動が始まる。

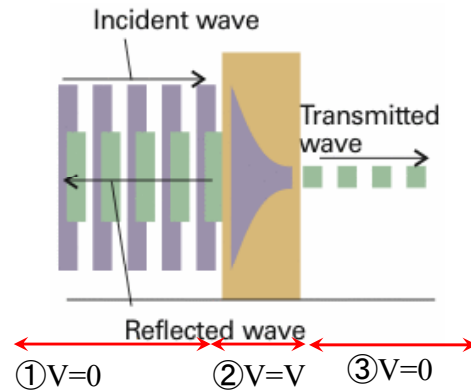


図9・10 粒子が左から障壁に入射する際の反射波、障壁の中を減衰しながら伝播する波、障壁を通り抜けた透過波。

領域① $\Psi_1 = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad k\hbar = \sqrt{2mE}$

領域② $\Psi_2 = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x} \quad \kappa\hbar = \sqrt{2m(V-E)}$

領域③ $\Psi_3 = A'e^{ikx} + B'e^{-ikx} \quad k\hbar = \sqrt{2mE}$

波動関数は連続でなければならない。したがって、
 $\Psi_1(0) = \Psi_2(0),$

$$A + B = C + D$$

$\Psi_2(L) = \Psi_3(L),$

$$Ce^{\kappa L} + De^{-\kappa L} = A'e^{ikL} + B'e^{-ikL}$$

$$= A'e^{ikL}$$

B' の領域で右から左へ運動する粒子はない $\rightarrow B' = 0$

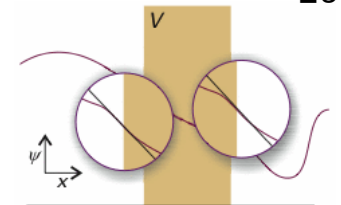


図12・11 波動関数とその勾配(導関数)は障壁の縁で連続でなければならない。

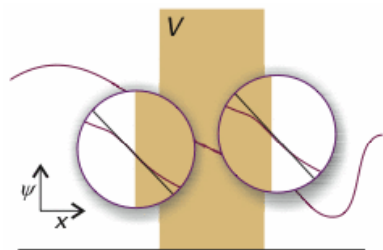


図9・11 波動関数とその勾配(導関数)は障壁の縁で連続でなければならない。

$$\psi'_1(0) = \psi'_2(0),$$

$$ikA - ikB = \kappa C - \kappa D$$

$$\psi_2(0) = \psi_3(0),$$

$$\begin{aligned} \kappa C e^{\kappa x} - \kappa D e^{-\kappa x} &= ikA' e^{ikL} - ikB' e^{-ikL} \\ &= ikA' e^{ikL} \end{aligned}$$

未知数はA, B, C, D, A'の5つ, 方程式は4つだが比は求まる。

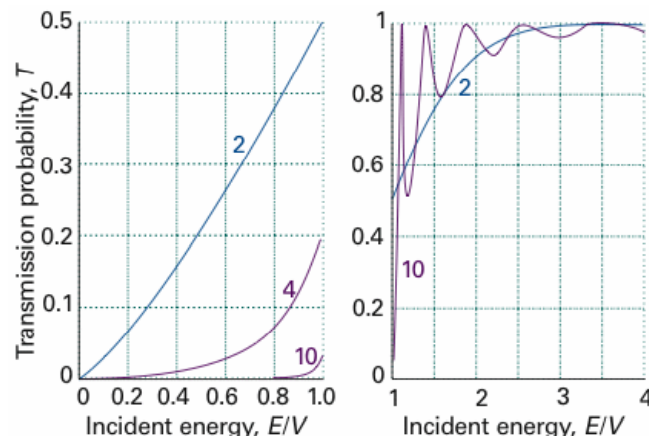
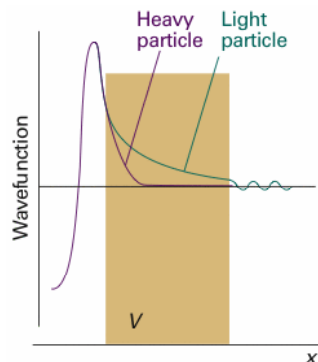


図9・2 障壁を透過する遷移確率. 横軸は入射粒子のエネルギーを障壁の高さの倍数で表わしてある. 各曲線は $L\sqrt{2mV}/\hbar$ の値でラベルしてある. 左側のグラフは $E < V$, 右側は $E > V$ である. $E < V$ では古典的には T は0になるはずであるが, $T > 0$ となっている. 一方, $E > V$ では, 古典的には T は1であるはずであるが, $T < 1$ となっている.

$$T = \left| \frac{A'}{A} \right|^2 \cong \frac{16E}{V} \left(1 - \frac{E}{V} \right) \exp \left\{ -\frac{2L\sqrt{2m(V-E)}}{\hbar} \right\} \quad (27)$$



透過確率 T は障壁の厚さ L と $m^{1/2}$ に対して指数関数的に減衰する。

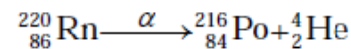
- (1) 障壁が薄いほど,
 - (2) 粒子の質量が小さいほど,
- 粒子はトンネルしやすい。

図9・13 障壁の内部では重い粒子の波動関数は速く減衰する。

トンネル現象の例

(1) α壊変

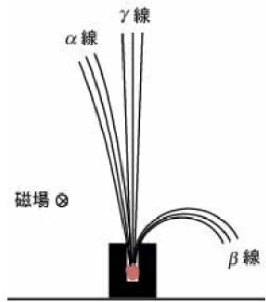
質量数 A が大きい核種の多くのは過剰の質量をα粒子の形で放射しようとする傾向がある。



親核種	Z	N	A
娘核種	Z - 2	N - 2	A - 4
α粒子	2	2	4

(前田史郎, 2001年度 ぐらしの化学, 講義資料)

<http://acbio2.acbio.fukui-u.ac.jp/phychem/maeda/seikatsu/isotope.pdf>



放射性壊変には、 α 壊変、 β 壊変、 γ 壊変の3種類があり、それぞれ α 線(α 粒子)、 β 線(電子線)、 γ 線(波長の短い電磁波)を放出する。

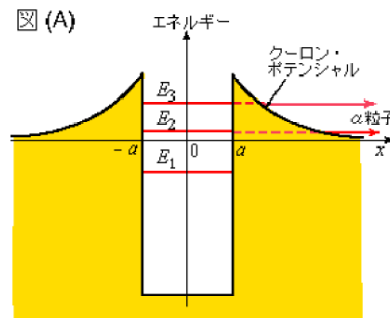
α 粒子は、ヘリウムの原子核であり、陽子2つと中性子2つとからなる重粒子である。

ガモフ(ロシア, アメリカ:1904 - 68)は元素の α 崩壊がトンネル効果でうまく説明できることを見出した(1928)。これが量子力学の成功の有力な証拠の1つとなった。

[高田健次郎九大名誉教授 ミクロの世界 - その1 - (原子の世界の謎)]

http://www2.kutl.kyushu-u.ac.jp/seminar/MicroWorld2/2Part1/2P17/alpha_decay.htm

89



α 粒子に働く力のポテンシャル - (負) のエネルギーの状態にある α 粒子は 原子核外に出られませんが、+ (正) のエネルギーの状態にある α 粒子は トンネル効果により 少しずつ 原子核外に放射されます。

ガモフ(ロシア, アメリカ:1904 - 68)は元素の α 崩壊がトンネル効果でうまく説明できることを見出した(1928)。これが量子力学の成功の有力な証拠の1つとなった。

[高田健次郎九大名誉教授 ミクロの世界 - その1 - (原子の世界の謎)]

http://www2.kutl.kyushu-u.ac.jp/seminar/MicroWorld2/2Part1/2P17/alpha_decay.htm

90

トンネル現象の例

(2)アンモニア分子, NH_3 , の反転運動

N原子は、H原子の作る三角形の両側に同じ確率で存在している。これは、N原子がH原子の作るポテンシャル障壁をトンネル効果により通り抜けるためである。

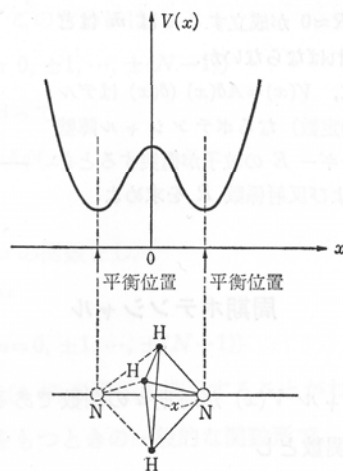


図 4.9 アンモニア分子におけるN原子の位置に関するポテンシャル

(3)水素結合系におけるプロトン移動

