生物応用化学演習Ⅰ

無機化学演習　その1

2012年5月2日

[演習問題]
課題Ⅰ　(1)自習問題8・1と8・2を解答せよ。
　　　　(2)理論的問題8・9(p284)を解答せよ。
課題Ⅱ　配布するプリントの英文を日本語に訳しなさい。

（1）自習問題8・1

出力1mWで波長が1000nmの単色（単一の振動数の）赤外距離計は0.1sの間にフォトンをいくつ放出するか．

[解答例]フォトンの数をN，光の振動数をνとする．フォトンは1個当たり$h\nu$のエネルギーを持つ．赤外距離計の出力をP/Wとすると，時間t/sの間に放出されるエネルギーE/Jは次のように表わされる．

$$E=Pt=Nh\nu$$

したがって，光の速度をc/ms^{-1}とすると，$c=\lambda\nu$であるから，

$$N=\frac{E}{h\nu}=\frac{Pt}{h\nu}=\frac{\lambda Pt}{hc}$$

$$=\frac{(1000\times10^{-9}\,\mathrm{m})\times(10^{-3}\,\mathrm{Js^{-1}})\times(0.1\,\mathrm{s})}{(6.626\times10^{-34}\,\mathrm{Js})\times(2.998\times10^{8}\,\mathrm{ms^{-1}})}=5\times10^{14}$$

有効数字に注意！出力1mWの有効数字は1桁しかないので，最終的な答の有効数字も1桁しかない．

（2）自習問題8・2(a)　300K でkTに等しい並進エネルギーを持つ中性子の波長を計算せよ．

[解答例]中性子の質量をmとする．運動量をpとし，kTのエネルギーが全て中性子の運動エネルギーに変換されると次式が成り立つ．

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

$$\therefore p=\sqrt{2mkT}$$

ド・ブローイの物質波の式$\lambda=h/p$を用いると，中性子の波長λは次式で表わされる．

$$\lambda=\frac{h}{p}=\frac{h}{\sqrt{2mkT}}=\frac{(6.626\times10^{-34}\,\mathrm{Js})}{\{2\times(1.675\times10^{-27}\,\mathrm{kg})\times(1.381\times10^{-23}\,\mathrm{JK^{-1}})\times(300\,\mathrm{K})\}^{1/2}}$$

$$=1.78\times10^{-10}\,\mathrm{m}=178\,\mathrm{pm}$$

（2）自習問題8・2(b)80km/hで動いている質量が57gのテニスボールの波長を計算せよ．　[5.2×10^{-34}m]

$$\lambda=\frac{h}{p}=\frac{h}{mv}$$

$$=\frac{6.6\times10^{-34}\,\mathrm{Js}}{57\times10^{-3}\,\mathrm{kg}\cdot22.2\,\mathrm{ms^{-1}}}$$

$$=5.22\times10^{-34}\,\mathrm{m}$$

$$\therefore5.2\times10^{-34}\,\mathrm{m}$$

80km/h=80×10^3/3600m/s
=22.2m/s
計算過程では有効数字+1桁で計算して、最後に有効数字を適用する。

速度を計算する段階で四捨五入して22m/sとして次の段階の計算に代入すると，丸めの誤差が大きくなり，5.3×10^{-34}mとなる。

11・1 古典物理学の破綻

(a)黒体放射

色が着いて見える物体は当たった光のうち、特定の波長の光を吸収し、その他の光を反射する。すなわち、選択反射している。一方、黒体(black body)とは、すべての波長の熱エネルギーを完全に吸収する物質のことをいう。黒体では、選択反射することはなく、全ての波長の光を吸収する代わりに、自身が熱いときには一定の法則にしたがって熱(および光)のエネルギーを放出する。

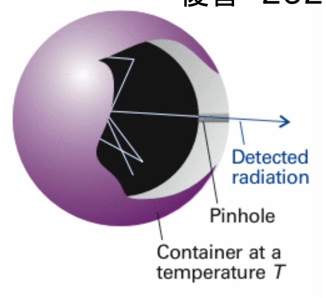


図8・4 黒体の実験では密閉容器にピンホールをあけた系を使う．放射線は容器内部で何回も反射して，温度Tの壁と熱平衡になる．ピンホールを通って漏れ出てくる放射線は，容器内部の放射線の特性を示す．

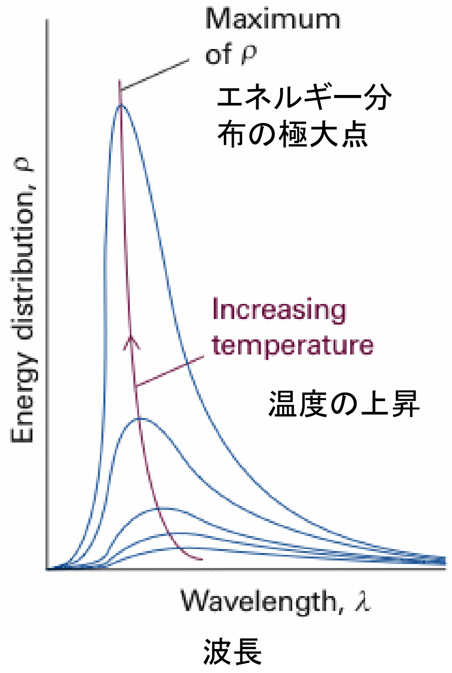


図8・3 種々の温度における黒体空洞内のエネルギー分布．温度が上がるにつれて，低波長領域におけるエネルギー密度は短波長側にずれていく(ウィーンの変位法則)．全エネルギー密度(曲線の下の面積)は温度が上がるにつれて(T^4に比例して)増加する(シュテファン・ボルツマンの法則)．

◎レイリー・ジーンズの法則

電磁波はあらゆる可能な振動数の振動子の集団であると考えた．

$\mathrm{d}E = \rho\,\mathrm{d}\lambda$，　$\rho = 8\pi kT/\lambda^4$　(8・3)

ここで，ρは比例定数である．この式にしたがうと，

$\lambda \to 0$で，$\rho \to \infty$，$E \to \infty$

すなわち波長が短くなるとエネルギー密度Eが無限大になってしまう．これを**紫外部破綻**という．

長波長では良く合っているが，短波長では全く合わない．

紫外部破綻

短波長でρが無限大になる

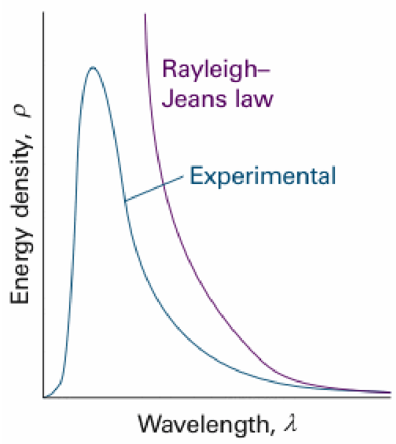


図8・6 レイリー・ジーンズの法則

(b)プランク分布

プランクは、電磁振動子のエネルギーが離散的な値に限られており、任意に変化させることができないと考えた。

これを**エネルギーの量子化**という。

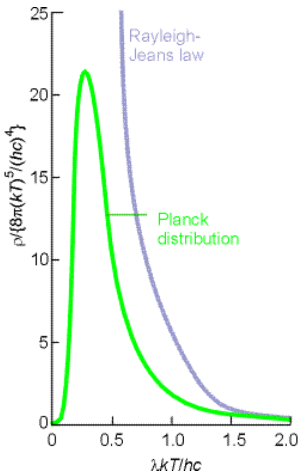
$$\boxed{E = nh\nu,\quad n = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots} \quad (8\cdot4)$$

この仮定に基づいてプランク分布を導いた．

$\mathrm{d}E = \rho\,\mathrm{d}\lambda$，

$$\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}\right) \qquad (8\cdot5)$$

この式は、全波長で実測曲線に良く合う。



⑥図11・5 プランク分布

レイリー・ジーンズの法則

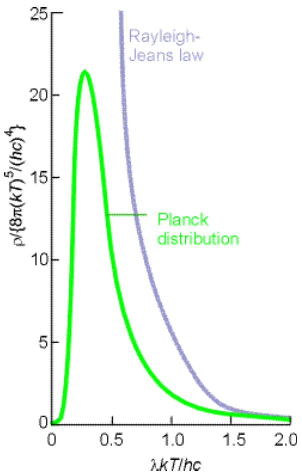
電磁波はあらゆる可能な振動数の振動子の集団であると考え，エネルギー等分配則を適用すると，振動数の高い振動子の寄与が大きくなり，エネルギー E は無限大になる。

$\rho = 8\pi kT/\lambda^4$ (8・3)

プランク分布

$$\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT}-1}\right) = \left(\frac{8\pi}{\lambda^4}\right)\left(\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}\right)$$

振動子のエネルギーが離散的な値に限られており，振動数の高い振動数の寄与が小さいと考えれば，各振動モードに与えられる平均のエネルギーは，振動数が高くなると小さくなる．



$= kT/h\nu$

⑥図11・5 プランク分布

プランク分布：短波長側

$$\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT}-1}\right)$$

短波長側では，$1/\lambda$→大となるので，

$e^{hc/\lambda kT} >> 1$ であり，$\left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT}-1}\right) \cong e^{-hc/\lambda kT}$

と近似できるので，

$$\rho = \left(\frac{8\pi hc}{\lambda^5}\right)\left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT}-1}\right) = \left(\frac{8\pi hc}{\lambda^5}\right)e^{-hc/\lambda kT}$$

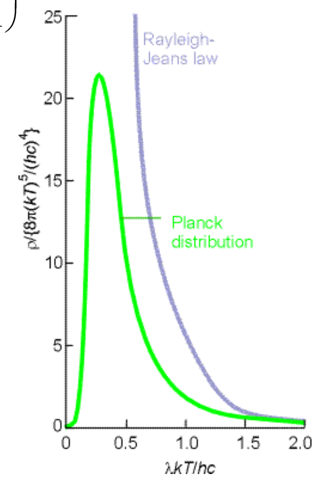
$1/\lambda^5$→∞となるよりも，指数関数の減衰

$e^{-hc/\lambda kT} \to 0$ の方が速いので，

$\lambda \to 0$，すなわち $\nu \to \infty$ で発散せずに

$\rho \to 0$ となる．

プランクの式は，短波長側でも実測曲線に良く合う．



$= kT/h\nu$

⑥図11・5 プランク分布

プランク分布：長波長側

$$\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT}-1}\right) = \left(\frac{8\pi}{\lambda^4}\right)\left(\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}\right)$$

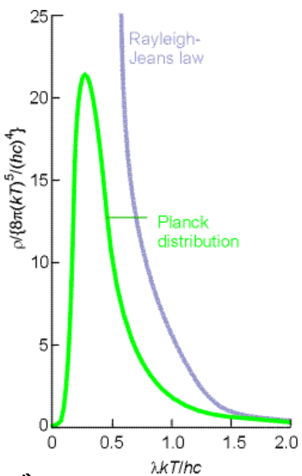
長波長側では，ν→小となるので，

$$e^{h\nu/kT}-1 = (1 + h\nu/kT + \cdots) - 1$$
$$= h\nu/kT$$

したがって，

$$\rho = \left(\frac{8\pi}{\lambda^4}\right)(kT) = 8\pi kT/\lambda^4$$

プランクの式は，長波長側でレイリー・ジーンズの式と一致し，実測値と良く合う． すなわち，



$= kT/h\nu$

⑥図11・5 プランク分布

プランクの式は全波長領域で実測曲線に良く合う．

課題Ⅱ　配布するプリントの英文を日本語に訳しなさい。

0.4 The quantization of energy

The great revolution in physics that occurred in the opening decades of the twentieth century and which introduced quantum mechanics is of crucial importance to chemistry.

(1)Th quantization of energy:エネルギーの量子化（力の量子化ではない）

エネルギーと力は同じではありません。「質量mの物体に力Fを加えると加速度aが与えられる。F=ma」がニュートンの運動方程式です。1N=kgms^{-2}です。したがって，力の次元はMLT^{-2}です。質量1kgの物体を1m動かすのに必要なエネルギーEは1J（ジュール）です。1J=1Nmです。したがって，エネルギーの次元はML^{2}T^{-2}です。

(2)関係代名詞，thatやwhichで始まる関係詞節（形容詞節）を正しく見つけて下さい。

(3)of + 名詞=形容詞：of importance = important

crucially important = of crucial importance

(4)訳の例：

20世紀の幕開けの数十年に起こり，量子力学を導いた物理学における偉大な革命は化学にとって決定的に重要である。

Chemistry is concerned with the behaviour of subatomic particles, particularly electrons, and it is essential to use quantum mechanics when dealing with such small particles. The feature of quantum mechanics that distinguishes it from the classical mechanics of Newton and his immediate successors is that matter has a wave-like character. That is, instead of particles

(1)訳の例：

化学は，原子よりも小さな粒子，特に電子，を取り扱う。そして，そのような小さな粒子を取り扱うときには，量子力学を用いることが重要である。量子力学を，ニュートンおよび彼の直接の後継者たちの古典力学と区別している特徴は，物質が波としての性質を持つことである。

0・4 エネルギーの量子化

20 世紀のはじめの四半世紀に起こった物理学の偉大な革命は，**量子力学**[1] をもたらしたが，これは化学にとっても決定的な重要さをもっていた．化学では，原子以下の大きさの粒子，特に電子の挙動を扱うので，このような小さな粒子を扱うときは量子力学を使うことが必須である．量子力学と，ニュートンおよび彼の直接の後継者たちによる**古典力学**[2] との最大の相違点は，前者ではものが波の性格をもつ点にある．すなわち，粒子と波動はべつ

千原・中村訳，アトキンス物理化学（第6版）（東京化学同人）

復習

8・3 シュレディンガー方程式(Schrödinger equation)

1926年に，オーストリアの物理学者シュレディンガーは，任意の系の波動関数を求めるための方程式を提出した．エネルギーEを持って，1次元で運動している質量mの粒子に対する，時間に依存しないシュレディンガー方程式は次のとおりである．

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{d}x^2}+V(x)\Psi=E\Psi}$$

ここで，V(x)はポテンシャルエネルギーである．$\hbar$はエイチバーあるいはエイチクロスと読み，プランク定数を2πで割ったものである．　物理学では振動数νではなく，角振動数ω(オメガ)を良く用いるが，$\omega=2\pi\nu$であるから，$h\nu=\hbar\omega$である．

シュレディンガーは、古典力学の波動方程式に、ド・ブロイの物質波の概念を持ち込んで量子力学的波動方程式であるシュレディンガー方程式を導いた。

$$\boxed{\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}=\frac{1}{v^2}\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2}} \Rightarrow \boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{d}x^2}+V(x)\Psi=E\Psi}$$

古典力学的
波動方程式

$$\boxed{\lambda=\frac{h}{p}}$$

ド・ブロイの式

量子力学的
シュレディンガー波動方程式

（簡単のために1次元の波動方程式を示してある）

一般的な波動関数 $\Psi(x,t)=A\sin\left\{\frac{2\pi}{\lambda}(x-vt)\right\}$

xで2回微分する $\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2}=-\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 A\sin\left\{\frac{2\pi}{\lambda}(x-vt)\right\}=-\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2\Psi(x,t)$

ド・ブロイの式 $\lambda=\frac{h}{p}$
を代入する

$$=-\left(\frac{2\pi p}{h}\right)^2\Psi(x,t)=-\left(\frac{p}{\hbar}\right)^2\Psi(x,t)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2}=\frac{p^2}{2m}\Psi(x,t)$$
$$=\{E-V(x)\}\Psi(x,t)$$

全エネルギーEは
$$E=\frac{p^2}{2m}+V(x)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2}+V(x)\Psi(x,t)=E\Psi(x,t)$$

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

時間に依存しない
シュレディンガー方程式

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(x,t)=E\Psi(x,t)$$

8・5波動関数に含まれる情報 (b)固有値と固有関数

ポテンシャルエネルギーがゼロのとき、粒子の全エネルギーは運動エネルギー $\frac{1}{2}mv^2$ である. $E=\frac{k^2\hbar^2}{2m}$ の関係から,

$$p = k\hbar$$

となる.この値はAとBの値に無関係である。

波動関数から情報を引き出す系統的な方法を見いだすために,どんなシュレディンガー方程式もつぎのような簡潔な形に書けることに注意しよう。

$$\boxed{E\Psi = \hat{H}\Psi}$$

ここで$\boldsymbol{H}$は(1次元では)、次式となる。

$$\boxed{\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+V(x)}$$

シュレディンガー方程式は、次の形の方程式,つまり固有値方程式である。

（演算子）×（関数)=(定数因子）×（同じ関数）

一般的な演算子をΩ,定数因子をωで表すと、このことは,

$$\boxed{\Omega\Psi = \omega\Psi} \qquad (25b)$$

ということである。因子ωを演算子の固有値という。シュレディンガー方程式における固有値はエネルギーである。関数ψを固有関数といい、固有値に応じて異なる。シュレディンガー方程式においては、固有関数はエネルギー E に対応する波動関数である。

◎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Ω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。

$$\boxed{\hat{x} = x\times} \qquad \boxed{\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}}$$

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。

$$\boxed{\hat{x} = x\times} \qquad \boxed{\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}}$$

この定義は、他のオブザーバブルに対する演算子をつくるのに使われる。たとえば、つぎの形のポテンシャルエネルギーに対する演算子が欲しかったとしよう。

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

ここで k は定数である(あとで、このポテンシャルが分子中の原子の振動を記述するものであることを学ぶ)。上の式から、V に対応する演算子は x^2 を掛けることであるということがわかるので、

$$\hat{V} = \frac{1}{2}kx^2\times \qquad (27)$$

となる（普通は掛け算記号を省略する）。

運動エネルギーに対する演算子をつくるには、運動エネルギーと直線運動量の間の古典的な関係を使う。これは、一次元では、

$$\hat{E}_k = \frac{p_x^{\ 2}}{2m}$$

である。そうすると、p_xに対する演算子を使って、

$$\hat{E}_k = \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} \qquad (28)$$

となる。このことから、全エネルギーの演算子、つまりハミルトニアンは、

$$\boxed{\hat{\mathcal{H}} = \hat{E}_k + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \hat{V}} \qquad (29)$$

となることがわかる。

Q.運動量演算子が，どうして $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ なのか.

A.一般的な波動は，三角関数を用いて次のように書ける.

$$F(x,t) = A\cos\left\{\frac{2\pi}{\lambda}(x - vt)\right\}$$

$\lambda\nu = v$ であるから

$$F(x,t) = A\cos 2\pi\left\{\frac{x}{\lambda} - \nu t\right\}$$

と書ける.

$$F(x,t) = A\cos 2\pi\left\{\frac{x}{\lambda} - \nu t\right\}$$

ド・ブロイの式 $p = \frac{h}{\lambda}$

プランクの式 $E = h\nu$

を適用すると,

$$F(x,t) = A\cos 2\pi\left\{\frac{px}{h} - \frac{Et}{h}\right\}$$

$$= A\cos\frac{2\pi}{h}(px - Et)$$

この関数は，次の複素関数の実数部分である.

$$\boxed{\Psi(x,t) = Ae^{\frac{2\pi i}{h}(px-Et)}} \qquad \left(\because e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta\right)$$

$$\boxed{\Psi(x,t) = Ae^{\frac{2\pi i}{h}(px-Et)}}$$

(1) xで1回偏微分すると,

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{2\pi i}{h} pAe^{\frac{2\pi i}{h}(px-Et)} = \frac{2\pi i}{h} p\Psi$$

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \Psi}{\partial x} = p\Psi$$

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi}{\partial x} = p\Psi$$

$$\boxed{\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi = p\Psi}$$

固有値方程式になっている

運動量演算子は次式となる.

$$\boxed{\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}}$$

$$\boxed{\Psi(x,t) = Ae^{\frac{2\pi i}{h}(px-Et)}}$$

(2) xで2回偏微分すると,

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \left(\frac{2\pi i}{h}\right)^2 p^2 A e^{\frac{2\pi i}{h}(px-Et)} = \left(\frac{2\pi i}{h}\right)^2 p^2 \Psi$$

$$\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial^2 x} = p^2 \Psi$$

$$\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{p^2}{2m}\Psi$$

運動エネルギー演算子は次式となる.

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

$$\boxed{\hat{E} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}}$$

固有値方程式になっている

(3) 運動エネルギーにポテンシャルエネルギーを加えたものが全エネルギーであり. その演算子をハミルトン演算子あるいはハミルトニアンという.

$$\hat{E}_k = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$\hat{E} = \hat{E}_k + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \hat{V} \equiv \hat{\mathcal{H}}$$

ハミルトニアン

$$\boxed{\therefore \quad \hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \hat{V}}$$

$$\boxed{\Psi(x,t) = Ae^{\frac{2\pi i}{h}(px-Et)}}$$

(4) t で1回偏微分すると,

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{2\pi i}{h} E A e^{\frac{2\pi i}{h}(px-Et)} = -\frac{i}{\hbar}E\Psi = \frac{1}{i\hbar}E\Psi$$

したがって, $i\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial t} = E\Psi$

$\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi$ であるから,

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right)\Psi = \hat{\mathcal{H}}\Psi$$

時間に依存するシュレディンガー方程式は次式となる.

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}\Psi}$$

5月2日 演習問題

(1)運動量演算子が, どうして $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ なのか説明せよ.

(2)時間に依存するシュレディンガー方程式が, どうして次式で表されるのか説明せよ.

$$i\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}\Psi$$