

無機化学

2012年4月～2012年8月

水曜日1時間目114M講義室
第3回 4月25日

シュレディンガー方程式・波動関数のボルンの解釈

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

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

5月2日 生物応用化学演習 I (無機化学演習) 課題レポート
(金曜日の授業が行われますので注意して下さい)

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。

提出要領

(1)A4版レポート用紙を用いる。表紙は付けない。一番上の行に、科目名、学生番号、氏名を書き、次の行から解答を書く。

(2)提出締切:5月1日午後1時

(3)提出場所:工学部4号館316号室前のレポート入れ

(4)注意事項:レポート用紙は左上をホッチキスでとめて、用紙がバラバラにならないようにする。

2

8・2 波と粒子の二重性 Wave-particle duality 258

電磁波のエネルギーや振動している原子のエネルギーが量子化されていることが実験的・理論的に明らかとなった。

ここでは、古典力学の基本的概念を打ち破ることになった2つの実験について説明する。

①光電効果・・・電磁放射線(電磁波)の粒子性

アインシュタインの光電効果の理論 金属を紫外線で照射したときに電子が放出される光電効果の現象は、入射電磁波がその振動数に比例するエネルギーを持つ光子からなると考えれば説明できる。

②電子線回折・・・粒子の波動性

デヴィッソン・ガーマーによる電子線回折実験 Ni結晶からの電子線の散乱は、回折に特有な強度の変化を示したが、この現象は、電子が波の性質も持っていると考えれば説明できる。

3

258

(a)電磁放射線(電磁波)の粒子性

振動数 ν の電磁波は、

$$nh\nu (n=0,1,2,\dots), \text{すなわち } 0, h\nu, 2h\nu, \dots$$

というエネルギーしか持てない(量子化されている)。

このことから、電磁波は0、1、2、・・・個の粒子から成っており、各粒子は $h\nu$ というエネルギーを持っていると考えられる。現在は、これらの電磁波の粒子を光子という。

4

例題8・1(⑥11・1) フォトンの数の計算

$$1\text{W}=1\text{Js}^{-1}$$

258

100Wの黄色のランプから1.0sの間に放出されるフォトン数を計算せよ。黄色の光の波長 λ を560nmとし、効率を100%とする。

[解答例] フォトンの数を N 、黄色の光の振動数を ν とする。

フォトン1個あたり $h\nu$ のエネルギーを持つ。黄色ランプの出力を 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。

$$E=Pt=Nh\nu=(\text{フォトン数}) \times (\text{フォトン1個当たりのエネルギー})$$

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、

$$\begin{aligned} N &= \frac{E}{h\nu} = \frac{Pt}{h\nu} = \frac{Pt}{h} \cdot \frac{1}{\nu} = \frac{Pt}{h} \cdot \frac{\lambda}{c} = \frac{\lambda Pt}{hc} \\ &= \frac{(5.60 \times 10^{-7} \text{ m}) \times (100 \text{ Js}^{-1}) \times (1.0 \text{ s})}{(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}) \times (2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1})} = 2.8 \times 10^{20} \end{aligned}$$

5

260

○ド・ブローイの物質波の仮説

フランスの物理学者ド・ブローイは1924年に、フォトンに限らず、直線運動量 p で走る粒子は、次のド・ブローイの関係式で与えられる波長を持つはずであると提案した。

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

ここで、 h はプランク定数である。

つまり、大きな直線運動量を持つ粒子は短い波長を持つ。巨視的な物体は、大きな直線運動量を持つので、その波長は検出できないくらい小さくて、波の性質は観測できない。

6

例題8・2(⑥11・2) ド・ブローイの波長を求めること

260

静止状態の電子が40kVの電位差で加速された場合の、この電子の波長を求めよ。

[解答例] 電位差 V で加速された電子が獲得するエネルギーは e を電子の電荷とすると eV である。電子の質量を m とする。運動量を p とし、 eV のエネルギーが全て電子の運動エネルギーに変換されると次式が成り立つ。

$$\begin{aligned} \frac{p^2}{2m} &= eV \\ \therefore p &= \sqrt{2meV} \end{aligned}$$

7

261

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

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})}{\left\{ 2 \times (9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}) \times (1.609 \times 10^{-19} \text{ C}) \times (4.0 \times 10^4 \text{ V}) \right\}^{1/2}} \\ &= 6.1 \times 10^{-12} \text{ m} = 6.1 \text{ pm} \end{aligned}$$

6.1pmという波長は、分子における代表的な結合長(約100pm)よりも短い。このやり方で加速される電子は、分子構造を決定するための電子線回折の実験で使われる。

単位の接頭語(教科書の裏表紙)

p	n	μ	m	c	d
ピコ	ナノ	マイクロ	ミリ	センチ	デシ
10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}

8

便利メモ:

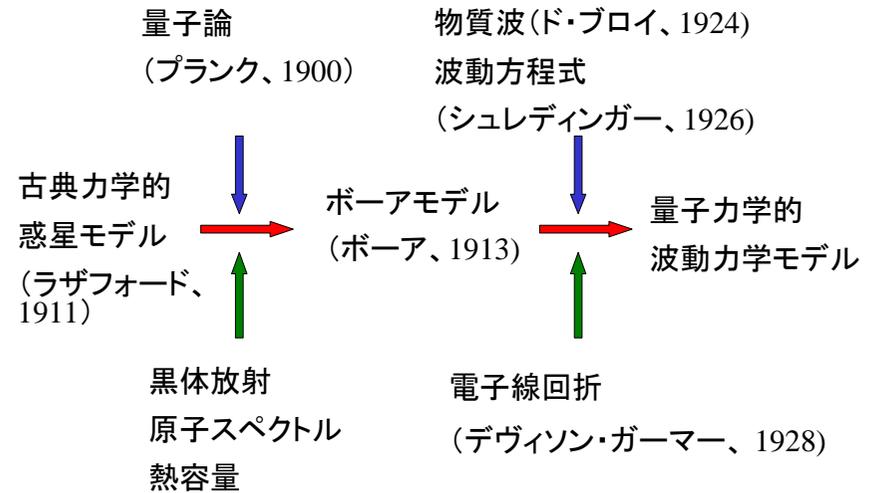
まるめや数値計算の間違いを避けるには、まず代数計算を行ってから最後の式に数値を代入するのが最善である。また、解析結果の式を使って他のデータを求めるようにすれば、全部の計算を繰り返す必要はなくなる。

$$p = \sqrt{2meV} \quad (1) \quad (1) \text{式から} p \text{を計算し、この数値を}$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \quad (2) \quad (2) \text{式に代入するのではなく、}$$

(2)式に h 、 m 、 e 、 V の数値を代入する方が良い。

量子力学的原子モデルへの発展



先週(4月18日)のポイント

- (1) **プランクの仮説**: エネルギーは連続的に変化することができない。任意の値を取ることができず、不連続な(離散的な)決められた値の一つを取ることしかできない。
- (2) **波と粒子の二重性**: 電磁波のエネルギーや振動している原子のエネルギーは量子化されている(粒子である)。一方、電子のような粒子も波動としての性質を持っている(波である)。
- (3) **ド・ブローイの物質波の仮説**: 直線運動量 p で走る粒子は、ド・ブローイの関係式 $\lambda=h/p$ で与えられる波長 λ を持つ

先週の質問・コメント

- (1) 吸収された光はどうなるのか?
- (2) 授業時間を守って下さい。

4月18日 チェックリスト

- 3 黒体のエネルギー出力の波長による変化は、エネルギーの量子化を実践することによって説明される。エネルギー量子化は、エネルギーを離散的な値に限ることで、これから(8・5)式のプランク分布が導かれる。
- 4 固体のモル熱容量の温度変化は、エネルギー量子化を実践することによって説明される。エネルギー量子化からアインシュタインとデバイの式、(8・7)式と(8・9)式が導かれる。

アインシュタインの式

$$C_{v,m} = 3Rf^2, \quad f = \frac{\Theta_E}{T} \left(\frac{e^{\Theta_E/2T}}{e^{\Theta_E/T} - 1} \right) \quad (8\cdot7)$$

- 5 分光学的遷移は電磁放射線の吸収、放出、散乱を含む系の量子化されたエネルギー準位の占有数の変化で、 $\Delta E=hv$ である。

4月18日 チェックリスト

□6 光電効果は、金属が紫外放射線にさらされたときにその金属から電子が放出されることである。 $\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - \Phi$ で、 Φ は仕事関数、つまり金属から電子を無限遠まで引き離すのに必要なエネルギーである。

□7 光電効果と電子回折は波-粒子二重性、つまり物質と放射線が粒子性と波動性を共有することを確かめる実験である。

□8 ドブローイの式、 $\lambda = \frac{h}{p}$ は、粒子の運動量とその波長を結びつける式である。

授業内容

- 1回 元素と周期表・量子力学の起源
- 2回 波と粒子の二重性・シュレディンガー方程式・波動関数のボルンの解釈
- 3回 並進運動：箱の中の粒子・振動運動：調和振動子・回転運動：球面調和関数
- 4回 角運動量とスピン・水素原子の構造と原子スペクトル
- 5回 多電子原子の構造・典型元素と遷移元素
- 6回 種々の化学結合：共有結合・原子価結合法と分子軌道法
- 7回 種々の化学結合：イオン結合・配位結合・金属結合
- 8回 分子の対称性(1) 対称操作と対称要素
- 9回 分子の対称性(2) 分子の対称による分類・構造異性と立体異性
- 10回 結晶構造(1) 7晶系とブラベ格子・ミラー指数
- 11回 結晶構造(2) 種々の結晶格子・X線回折
- 12回 遷移金属錯体の構造・電子構造・分光特性
- 13回 非金属元素の化学
- 14回 典型元素の化学
- 15回 遷移元素の化学

本日(4月25日)のポイント

(1)シュレディンガー方程式

シュレディンガーは、古典力学の波動方程式に、ド・ブロー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 $\hat{H}\Psi = E\Psi$ を導いた。

(2)波動関数 ψ

波動関数 ψ は、粒子の力学的な性質(例えば、位置と運動量)に関するあらゆる情報を含んでいる

(3)波動関数 ψ のボルンの解釈

1次元の系において、位置 x における領域 dx に粒子を見出す確率は $|\psi|^2 dx$ に比例する。

(4)波動関数 ψ および $d\psi$ の制約

ψ および $d\psi$ は一価有限連続でなければならない。

4月25日 本日のチェックリスト

281

□9 波動関数はシュレディンガー方程式を解くことによって得られる数学的な関数であって、系についてのあらゆる力学的な情報を含んでいる。

□10 一次元における時間に依存しないシュレディンガー方程式は、

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

である。

□11 波動関数のボルンによる解釈によると、ある点における $|\Psi|^2$ の値、つまり確率密度はその点に粒子を見出す確率に比例する。

□12 量子化とは、力学的なオブザーバブルを離散的な値に限定することである。

□13 許される波動関数は、連続で、連続な一階導関数を持ち、一価で2乗積分可能でなければならない。

□14 演算子とは関数に数学的な演算をほどこす何かである。位置と運動量の演算子はそれぞれ $\hat{x} = x \times$ と $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$ である。

□15 ハミルトニアンは系の全エネルギーに対する演算子、

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

であって、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーに対する演算子の和である。

微視的な系の力学

量子力学では、物体は明確な道筋(軌跡)に沿って運動するのではなく、空間に波のように分布しているものであると考えることによって、物質の「波-粒子二重性」を事実として受け入れる。

量子力学の中で古典的な粒子の概念に取って代わる波のことを波動関数といい、記号 ψ (プサイ) で表すことが多い。

電磁波(光)が、古典的には粒子が持つはずの特性を持っているばかりでなく、電子(や他の全ての粒子)が古典的には波が持つはずの特性を持っていると結論しなければならない。

物質と電磁波が持つ、この粒子と波とが合わさった特性のことを**波-粒子二重性**という。

原子や分子のような、小さな物体に対して古典力学が完全に破綻することから、その基本概念が誤っていると考えられた。そして、これに代わる新しい力学**-量子力学-**が誕生した。

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。

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

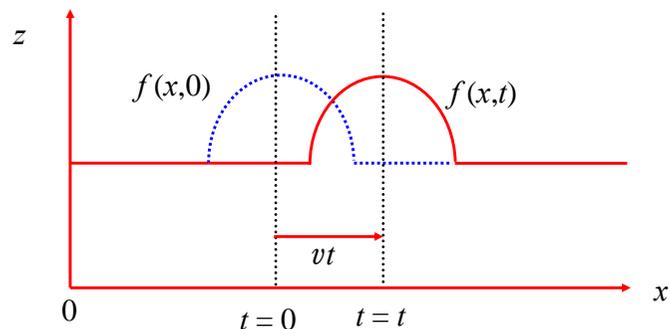
ここで、 $V(x)$ はポテンシャルエネルギーである。 \hbar はエイチバーあるいはエイチクロスと読み、プランク定数を 2π で割ったものである。物理学では振動数 ν ではなく、角振動数 ω (オメガ) を良く用いるが、 $\omega = 2\pi\nu$ であるから、 $h\nu = \hbar\omega$ である。

1次元の波動は位置 x と時間 t の関数として $z = f(x, t)$ で表わされる。
波が時間とともに速度 v で x 方向に進行すると、時間 t において、

$$z = f(x - vt)$$

と表わされる。

$t = t$ のときの波形(—)は x 方向に vt だけ戻った波形(⋯)と等しい。



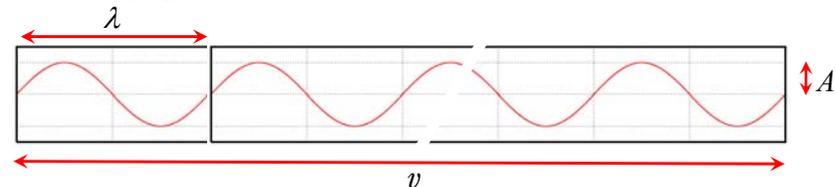
21

あらゆる波動は正弦波の重ねあわせで表わすことができる
(フーリエ級数展開)ので、最も一般的な波動は正弦波である。
波長 λ , 振動数 ν , 周期 τ , 速度 v , 振幅 A とすると、

(距離に関して) $\lambda \nu = v$

(時間に関して) $\tau \nu = 1$

の関係がある。



正弦波は次の式で表わすことができる(初期位相はゼロとする)。

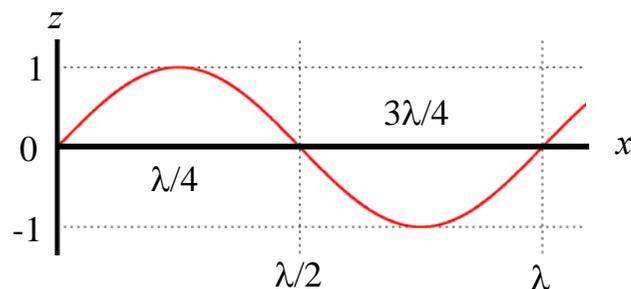
$$z = A \sin \left\{ \frac{2\pi}{\lambda} (x - vt) \right\} = A \sin \left\{ 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \right\}$$

22

$t = 0$ として定常波を考える。簡単のために $A = 1$ とする。

$$z = \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda} x \right) \quad \text{振幅} \pm 1 \text{ で波長 } \lambda \text{ の正弦波である}$$

x	0	$\lambda/4$	$\lambda/2$	$3\lambda/4$	λ
z	0	1	0	-1	0



23

一般的な波動の式(1)は古典的波動方程式(2)を満たす。

$$\Psi(x, t) = A \sin \left\{ \frac{2\pi}{\lambda} (x - vt) \right\} = A \sin \left\{ 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \right\} \quad (1)$$

波動方程式 $\frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial t^2}$ (2)

(1)式を, (2)式の左右両辺に代入して等しいことを示せば良い。

$$\Psi(x, t) = A \sin \left\{ \frac{2\pi}{\lambda} (x - vt) \right\} = A \sin \{ a(x - vt) \} \quad (3) \quad \text{とする。}$$

$$\text{(左辺)} = \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = -a^2 A \sin \{ a(x - vt) \}$$

$$\text{(右辺)} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial t^2} = -\frac{1}{v^2} (-av)^2 A \sin \{ a(x - vt) \} = -a^2 A \sin \{ a(x - vt) \}$$

\therefore (左辺) = (右辺)

式(1)は古典的波動方程式(2)を満たす。

24

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。

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \quad \rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi$$

古典力学的
波動方程式

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

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
 $E = \frac{p^2}{2m} + V(x)$

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

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

時間に依存しない
シュレディンガー方程式

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

8・4 波動関数のボルンの解釈

1次元の系において、位置xにおける領域dxに粒子を見出す確率は $|\psi|^2 dx$ に比例する。

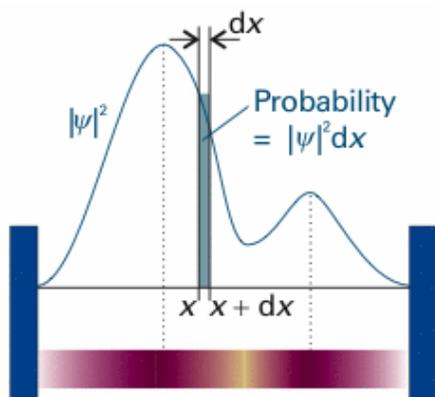
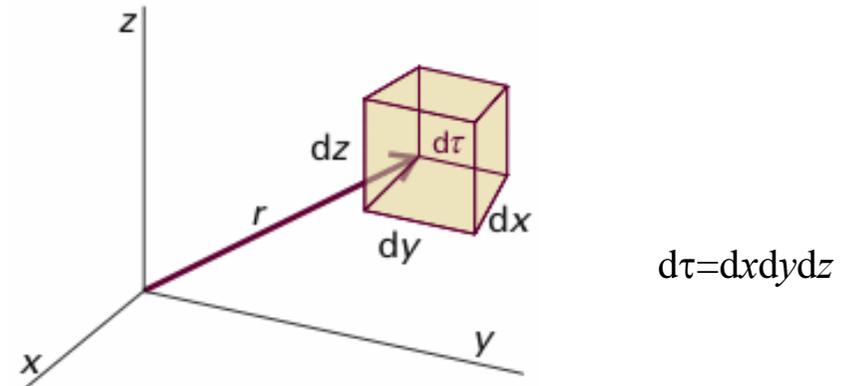


図8・19 波動関数 ψ は、その絶対値の自乗 $\psi^* \psi$ または $|\psi|^2$ が確率密度であるという意味で確率振幅である。位置xにおける領域dxに粒子を見出す確率は $|\psi|^2 dx$ に比例する。



8・20 3次元空間における波動関数のボルンの解釈。

3次元の系において、位置rにおける領域 $d\tau = dx dy dz$ に粒子を見出す確率は $|\psi|^2 d\tau$ に比例する。

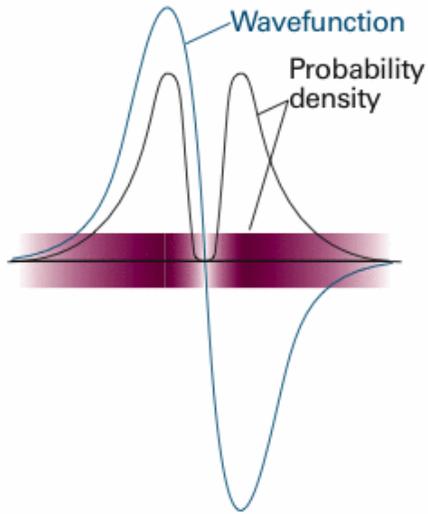


図8・21 $|\psi|^2$ は実数で、負になることはないから、ボルの解釈によると ψ の負の値には直接の意味はない。正の量である絶対値の自乗だけが直接に物理的に意味がある。

波動関数の負の領域と正の領域は、どちらもある領域に粒子を見出す確率が高いことに相当している。

(a)規格化

シュレディンガー方程式においては、もし ψ がその解であれば、 N を任意の定数とすると $N\psi$ もその方程式の解である。

$$\mathcal{H}\psi = E\psi \quad \text{ならば} \quad \mathcal{H}(N\psi) = E(N\psi)$$

定数因子分だけ波動関数を変える自由度があることから、ボルの解釈の比例を等式に変えるような規格化因子 N をいつでも見つけることができる。

ある粒子を見出す確率を全空間にわたって加え合わせたものは1でなければならないので、

$$N^2 \int \psi^* \psi dx = 1$$

である。波動関数が規格化されていれば、3次元では、

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1$$

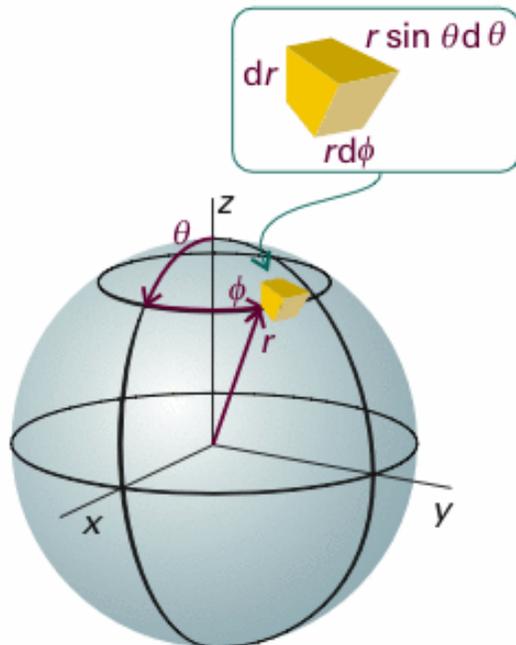


図8・22 球面極座標

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

$$d\tau = dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

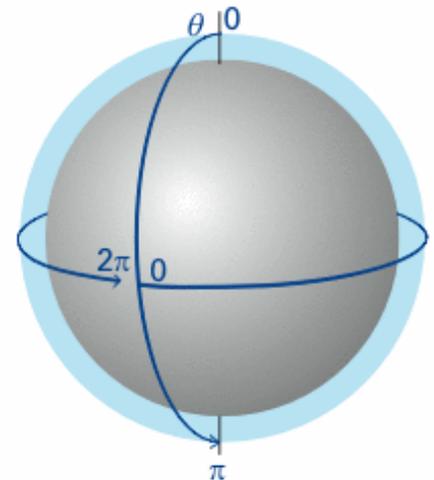
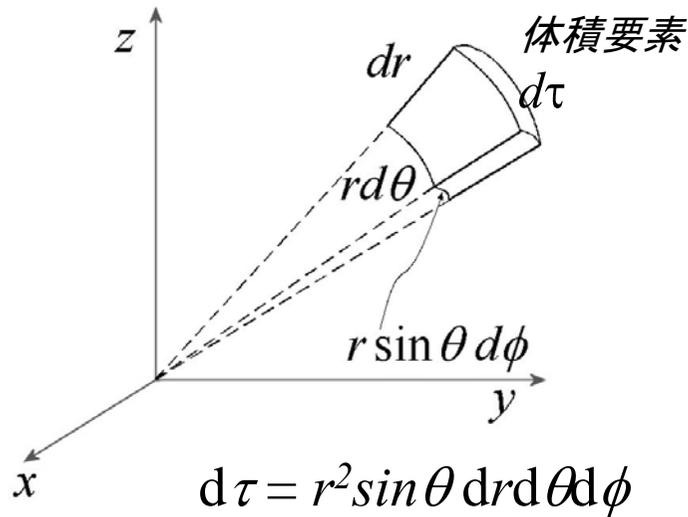


図8・23 球面極座標において変数 θ は $0 \rightarrow \pi$ 、変数 ϕ は $0 \rightarrow 2\pi$ まで変化する。

極座標の体積要素 $d\tau$



33

The quantity $|\Psi|^2$ has an important physical interpretation: it is related to the probability that a system can be found in a particular region of space at a particular time.



Interpretation of the wavefunction in 1 - D

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \longrightarrow \text{Schrödinger Equation}$$

1. The wavefunction contains all the dynamic information about the system it describes
2. The square modulus of the wavefunction at x is proportional to the probability of finding the particle at x

If the wavefunction of a particle has the value $\Psi(x)$ at a point x , then the probability of finding the particle between x and $x + \Delta x$ is :

$$P = \Psi(x)\Psi^*(x)dx$$

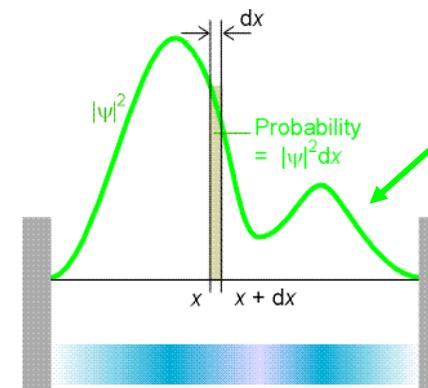


35

Interpretation of the wavefunction in 1 - D

$\Psi(x) \rightarrow$ probability amplitude

positive, negative, complex



$$|\Psi(x)|^2 = \Psi(x)\Psi(x)^*$$

\rightarrow always positive

$$c = a + ib$$

a, b real

$$cc^* = (a + ib)(a + ib)^*$$

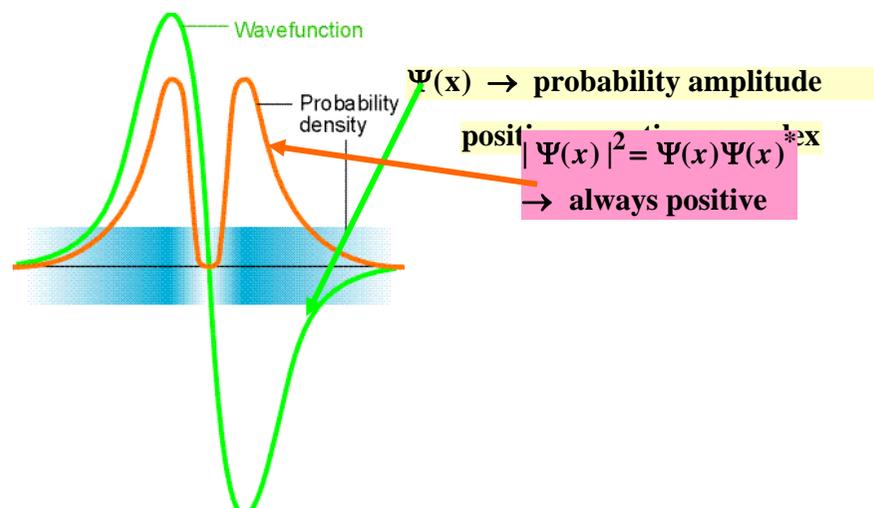
$$= (a + ib)(a - ib)$$

$$= a^2 - iab + iab + b^2$$

$$P = \Psi(x)\Psi^*(x)dx$$

36

Interpretation of the wavefunction in 1 - D



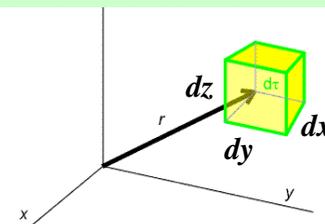
$$P = \Psi(x)\Psi^*(x)dx$$

<http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/ziegler/Lec.chm373/index.html>

37

Interpretation of the wavefunction in 3 - D

If the wavefunction of a particle has the value $\Psi(x,y,z)$ at a point (x,y,z) then the probability of finding the particle between x and $x + \Delta x$; y and $y + \Delta y$; z and $z + \Delta z$ is :



$$P(x,y,z) = \Psi(x,y,z)\Psi^*(x,y,z)dxdydz$$

Probability

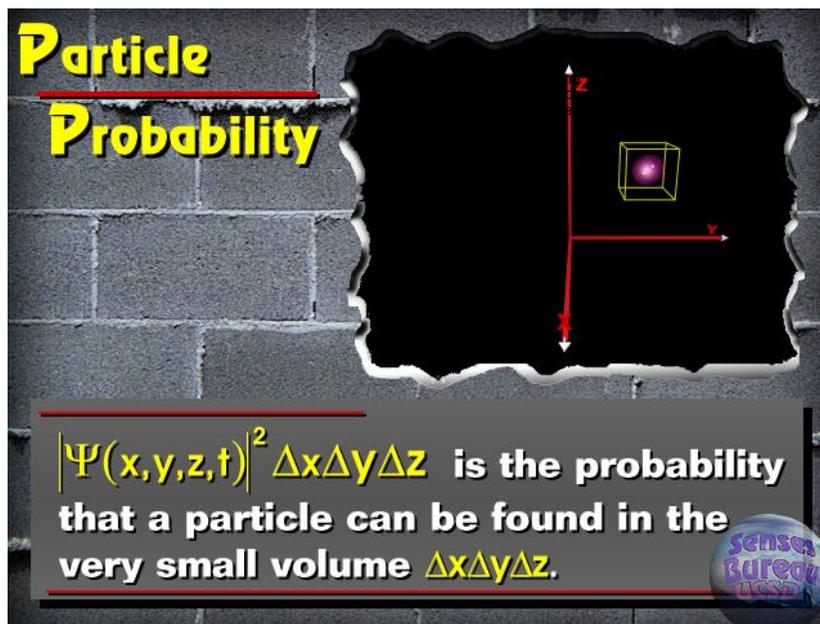
Probability density=
Probability per
volume unit

Volume
element

<http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/ziegler/Lec.chm373/index.html>

38

Particle Probability



<http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/ziegler/Lec.chm373/index.html>

39

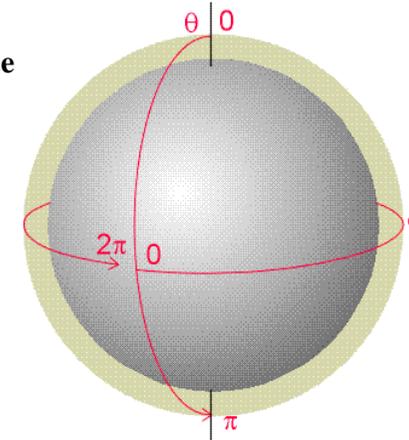
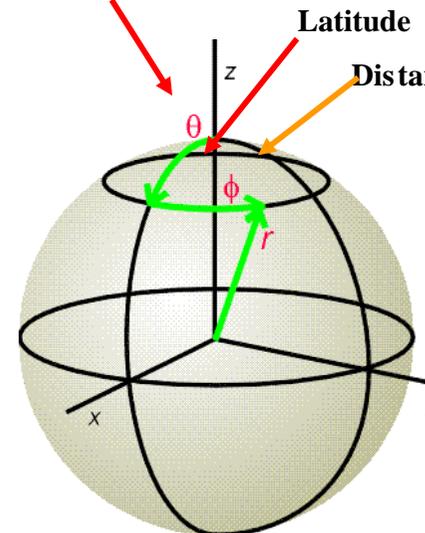
Spherical Coordinates

We are going to make use of the spherical polar coordinate system

Longitude

Latitude

Distance



40

(b)量子化

波動関数 ψ および $d\psi$ は次のような制限を受ける。

(1)有限でなければならない。

位置 x における領域 dx に粒子を見出す確率は $|\psi|^2 dx$ に比例するのであるから、 ψ が無限大になってはいけない。

(2)一価でなければならない。

(1)と同様に、ある一点において $|\psi|^2$ の値を二つ以上与えることは許されない。

(3)連続でなければならない。

シュレディンガー方程式は二階の微分方程式であるから、 ψ の二階導関数が明確に定義されていなければならない。このことから、 ψ および $d\psi$ は連続でなければならない。

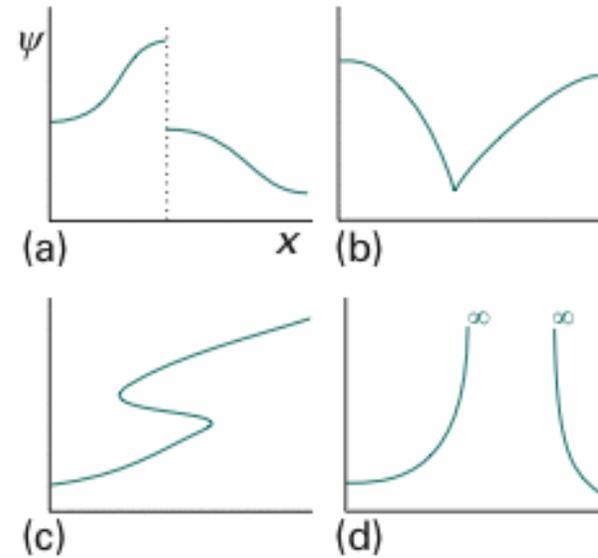


図8・24 許されない波動関数の例

(a)連続でないから許されない。

(b)勾配が不連続であるから許されない。 $d\psi$ が不連続である。

(c)一価関数でないから許されない。

(d)ある領域で無限大であるから許されない。

4月25日, 学生番号, 氏名

(1)古典力学の一般的な波動の式に、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きなさい。

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

全エネルギー E は
$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$
 である。

(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。