生物応用化学演習Ⅰ

無機化学演習　その1

2013年5月2日

課題Ⅰ　(1)自習問題8・1（p259)と8・2（p261)を解答せよ。
　　　　(2)理論的問題8・9（p284)を解答せよ。
課題Ⅱ　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。

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

例題8・1　フォトンの数の計算

100Wの黄色のランプから1.0sの間に放出されるフォトンの数を計算せよ．黄色の光の波長λを560nmとし，効率は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．

フォトンは1個当たり$h\nu$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．

$E=Pt=Nh\nu=$（フォトンの数）×（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，

$$N=\frac{E}{h\nu}=\frac{Pt}{h\nu}=\frac{Pt}{h}\cdot\frac{1}{\nu}=\frac{Pt}{h}\cdot\frac{\lambda}{c}=\frac{\lambda Pt}{hc}$$

$$=\frac{(5.60\times10^{-7}\,\mathrm{m})\times(100\,\mathrm{Js}^{-1})\times(1.0\mathrm{s})}{(6.626\times10^{-34}\,\mathrm{Js})\times(2.998\times10^{8}\,\mathrm{ms}^{-1})}=2.8\times10^{20}$$

（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.

プランク定数　$h = 6.6 \times 10^{-34}$ Js.

光の速度　$c = 3.0 \times 10^{8}$ ms^{-1} .

仕事率1W=1Js;1Wは1秒間に1Jの仕事をする仕事率である.

したがって，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，$E=Pt$と表わせる.

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，

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

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

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.

〇ド・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.

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

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.

例題8・2　ド・ブローイの波長を求めること

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.

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

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

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

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} = \frac{\left(6.626\times10^{-34}\ \mathrm{Js}\right)}{\left\{2\times\left(9.109\times10^{-31}\ \mathrm{kg}\right)\times\left(1.609\times10^{-19}\ \mathrm{C}\right)\times\left(4.0\times10^{4}\ \mathrm{V}\right)\right\}^{1/2}}$$

$$= 6.1\times10^{-12}\ \mathrm{m} = 6.1\mathrm{pm}$$

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。

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。

$$p = \sqrt{2meV} \quad (1)$$

(1)式からpを計算し、この数値を

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \quad (2)$$

(2)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。

（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λ＝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]

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$
$$= \frac{6.6\times10^{-34}\,\mathrm{Js}}{57\times10^{-3}\,\mathrm{kg}\cdot22.2\,\mathrm{ms^{-1}}}$$
$$= 5.22\times10^{-34}\,\mathrm{m}$$
$$\therefore 5.2\times10^{-34}\,\mathrm{m}$$

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。

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.

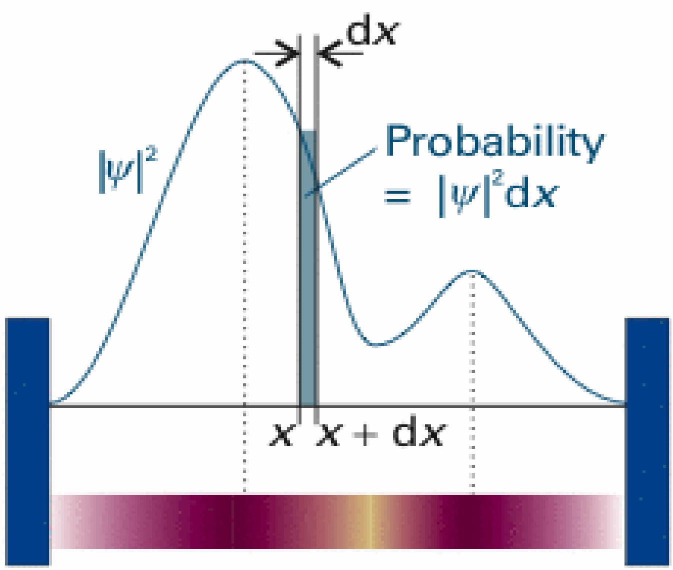
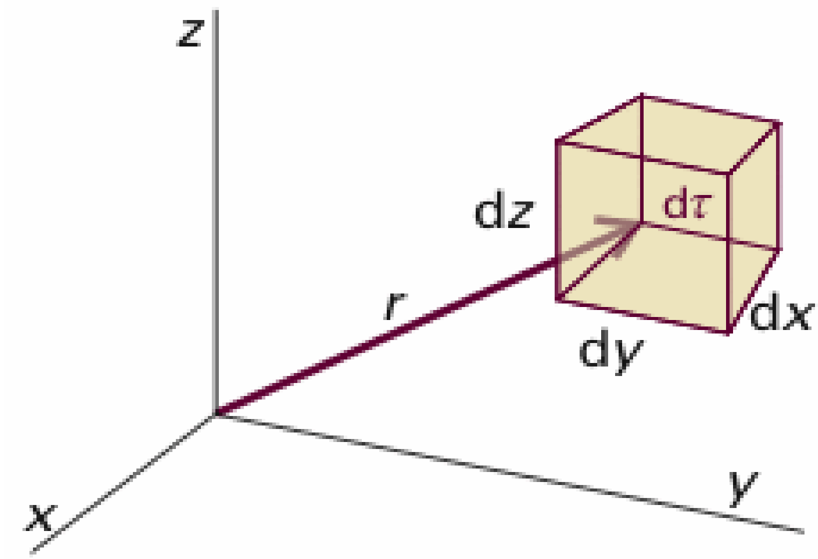


図8・19　波動関数ψは,その絶対値の自乗$\psi^*\psi$または$|\psi|^2$が確率密度であるという意味で確率振幅である.位置xにおける領域dxに粒子を見出す確率は$|\psi|^2$dxに比例する.



$$d\tau = dxdydz$$

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dτ=d$x$dydzに粒子を見出す確率は$|\psi|^2$dτに比例する.

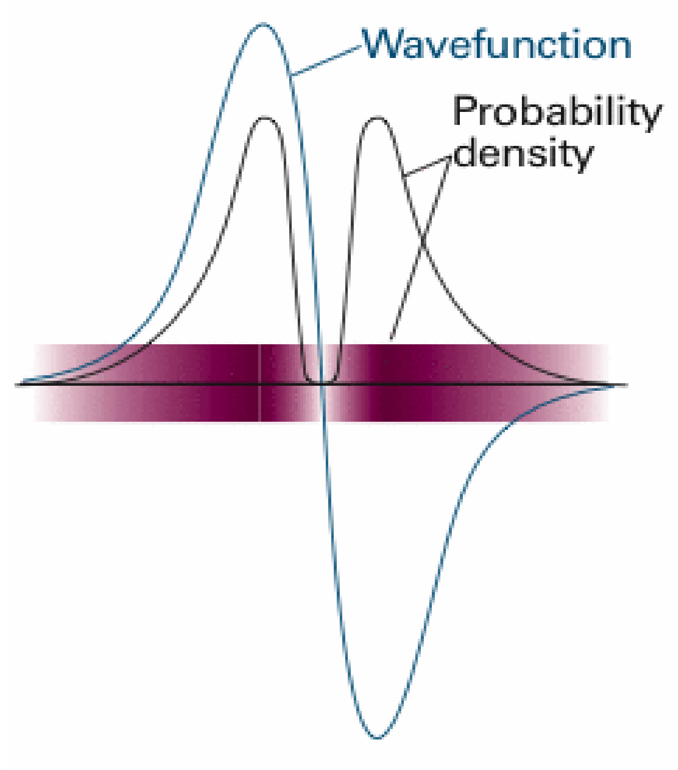


図8・21 $|\psi|^2$は実数で，負になることはないから，ボルンの解釈によるとψの負の値には直接の意味はない．正の量である絶対値の自乗だけが直接に物理的に意味がある．

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．

例題8・3　波動関数の解釈

10章で導かれるように，水素原子の1sオービタルの波動関数ψ_{1s}は e^{-r/a_0} に比例する

$$\psi_{1s} \propto e^{-r/a_0}$$

ここで，a_0はボーア半径52.9pm（52.9×10^{-12}m）である．

この電子を，(a)核の位置，(b)核からa_0離れた位置にある，体積がδV=1.0pmの，原子のスケールで見ても小さな領域に見出す相対的な確率を計算せよ．

［解答］ どちらの場合もδV=1.0pmである。

(a)原子核の位置，つまり $r=0$では，

$$P \propto e^{0} \times \left(1.0\mathrm{pm}^{3}\right) = (1.0) \times \left(1.0\mathrm{pm}^{3}\right) = 1.0$$

となる。

(b)任意の方向で距離 $r=a_0$のところでは，

$$P \propto e^{-2} \times \left(1.0\mathrm{pm}^{3}\right) = (0.14) \times \left(1.0\mathrm{pm}^{3}\right) = 0.14$$

したがって，確率の比は $1.0 / 0.14 = 7.1$ となる．電子が核の位置に見出される確率の方が，核から距離a_0の位置にある同じ体積素片の中に見いだされる確率の方が，7倍だけ高いことに注意せよ．

（3）自習問題8・3　He$^+$イオンにおける最低エネルギー状態の波動関数Ψはe^{-2r/a_0}に比例する．このイオンについて同じ計算を行え．何か気が付いたことがあれば，それを書け．

［例解］$\delta V=1.0\,\mathrm{pm}^3$，$\Psi^2= e^{-4r/a_0}$である．

(a)原子核の位置では，

$P \propto e^0 \times (1.0\,\mathrm{pm}^3)=(1.0) \times (1.0\,\mathrm{pm}^3)$

(b)任意の方向で距離$r= a_0$（ボーア半径）のところでは，

$P \propto e^{-4} \times (1.0\,\mathrm{pm}^3)=(0.018) \times (1.0\,\mathrm{pm}^3)$

したがって，確率の比は　　1.0/0.018=56

原子核の位置とボーア半径a_0の位置において，電子を見いだす確率比は，水素原子Hの場合は，7.1であるが，He$^+$では56である．つまり，He$^+$では原子核から離れるにつれて電子を見いだす確率は急速に減少する．波動関数は水素に比べて詰まっている(more compact wave function)．これはHe$^+$ではHに比べて核の電荷が2倍大きいからである．

(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き$N\psi$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，ボルン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．

ある粒子を見いだ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，

$$N^2 \int \psi^* \psi \, \mathrm{d}x = 1$$

である．波動関数が規格化されていれば，3次元では，

$$\int \psi^* \psi \, \mathrm{d}\tau = 1$$

（4）自習問題8・4　自習問題8・3で与えられた波動関数を規格化せよ.

$$\Psi = e^{-\frac{2r}{a_0}} \qquad \int \Psi^* \Psi \mathrm{d}\tau = N^2 \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{4r}{a_0}} \mathrm{d}r \int_0^\pi \sin\theta \mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi$$

$$= N^2 \cdot \frac{2!}{(4/a_0)^{2+1}} \cdot 2 \cdot 2\pi$$

$$= N^2 \cdot \frac{2a_0^{\,3}}{64} \cdot 4\pi$$

$$= N^2 \cdot \frac{\pi a_0^{\,3}}{8}$$

$$= 1$$

$$\therefore N = \left(\frac{8}{\pi a_0^{\,3}}\right)^{1/2}$$

（5）.自習問題8・5　 cos(ax)は，(a)d/dx，(b)d^2/dx^2の固有関数か

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

関数の形が変わった

(1) $$\frac{d}{dx}\boxed{\cos ax} = -a\boxed{\sin ax}$$

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

関数の形が同じである

(2) $$\frac{d^2}{dx^2}\boxed{\cos ax} = \frac{d}{dx}(-a\sin ax) = (-a^2)\boxed{\cos ax}$$

$\Omega\Psi = \omega\Psi$　したがって，ψはd^2/dx^2の固有関数．固有値は$-a^2$.

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,

$$\Omega\Psi=\omega\Psi \qquad (25b)$$

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。

（6）自習問題8・6

xy面内で円周上を動いている粒子の角運動量に対する演算子は，ϕを粒子の角度位置とすると，$\hat{l}_z=(\hbar/i)\mathrm{d}/\mathrm{d}\varphi$である．$e^{-2i\phi}$という波動関数で表される粒子の角運動量を求めよ．

[例解]波動関数$e^{-2i\phi}$が角運動量演算子 $\hat{l}_z$ の固有関数であれば固有値方程式が得られる．そして，固有値が求める角運動量である．

$$\hat{l}_z=\left(\frac{\hbar}{i}\right)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varphi}$$

$$\Psi=e^{-2i\varphi}$$

$$\hat{l}_z\Psi=\left(\frac{\hbar}{i}\right)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varphi}e^{-2i\varphi}$$

$$=\left(\frac{\hbar}{i}\right)(-2i)e^{-2i\varphi}$$

$$\hat{l}_z\Psi=(-2\hbar)\Psi$$

$$\therefore l_z=-2\hbar$$

５月２日，学生番号，氏名

（１）理論的問題8・15（p.284)　次の関数のどれが演算子 $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ 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ついては，その固有値を求めよ.

（２）本日の授業についての意見，感想，苦情，改善提案など.