

# 無機化学

2014年4月～2014年8月

水曜日1時間目114M講義室

第4回 5月7日

量子力学の基本原則・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

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23日の解答例

(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

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

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

3

## 前回(4月23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 $\psi$

波動関数  $\psi$  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 $\psi$ 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 $\psi$ および $d\psi$ の制約

$\psi$  および  $d\psi$  は一価有限連続でなければならない。

4

□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。

5

□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。

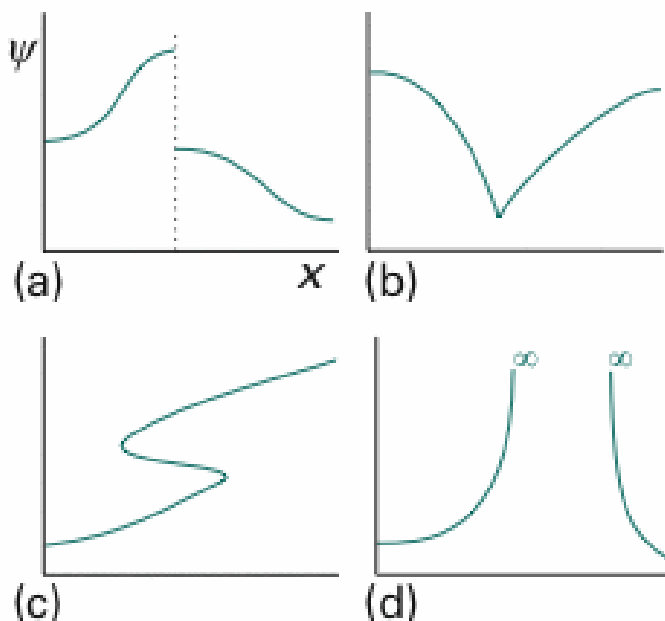


図8・24 許されない波動関数の例

(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。

6

## 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

7

## 8・5波動関数に含まれる情報

270

### (b) 演算子, 固有値および固有関数

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

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

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

ここで,  $\hat{H}$  は全エネルギー  $E$  の演算子である。

$\hat{\phantom{H}}$  は「ハット」と読み, 演算子であることを示すために使われる。例:  $\hat{H}$

両辺に同じ関数  $\psi$  があるが,  $\psi$  を相殺して  $\hat{H} = E$  とはならない。

$\hat{H}$  は演算子であるが,  $E$  は単なる数値である。

8

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。

$$(\text{演算子}) \times (\text{関数}) = (\text{定数因子}) \times (\text{同じ関数})$$

一般的な演算子を $\Omega$ 、定数因子を $\omega$ で表すと、このことは、

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

ということである。因子 $\omega$ を演算子 $\Omega$ 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 $\psi$ 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。

9

271

### ◎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 $\omega$ は演算子 $\Omega$ で表現され、次の位置と運動量の演算子からつくられる。**

$$\hat{x} = x \times$$

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

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。

10

$$\hat{x} = x \times$$

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

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、

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

となる(普通は掛け算記号を省略する)。

11

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中の古典的な関係を使う。これは、一次元では、

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

$$p_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$$

である。そうすると、 $p_x$  に対する演算子を使って、

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

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、

$$\hat{H} = \hat{E}_k + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \hat{V} \quad (29)$$

となる。 $V$  はポテンシャルエネルギー演算子であり、系によって違う。

12

Q.運動量演算子が、どうして  $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$  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.

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

$\lambda$ : 波長

$\nu$ : 振動数

$v$ : 速度

$\lambda\nu = v$  であるから

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

と書ける.

13

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

ド・ブロイの式  $p = \frac{h}{\lambda}$  } を適用すると,  
プランクの式  $E = h\nu$  }

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

この関数は、次の複素関数の実数部分である.

$$\Psi(x, t) = A e^{\frac{2\pi i}{h} (px - Et)} \quad (\because e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta)$$

14

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

(1)  $x$ で1回偏微分すると,

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

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

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

運動量演算子は次式となる.

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

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

運動量 $p$ の固有値方程式である。

15

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

(2)  $x$ で2回偏微分すると,

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

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

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

運動エネルギー演算子は次式となる.

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

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

エネルギー $E$ の固有値方程式である。

16



(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 (Hamiltonian) という。



Sir William Rowan Hamilton

<http://www-history.mcs.st-and.ac.uk/Biographies/Hamilton.html>

セントアンドリュース大学, スコットランド

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

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

ハミルトニアン

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

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

(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,  $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = E \Psi$

$\hat{H}\Psi = E\Psi$  であるから,

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

時間に依存するシュレディンガー方程式は次式となる。

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

## 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。

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad [8 \cdot 38]$$

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

19

[数値例8・3参照]  $\hat{x}$  と  $\frac{\hat{d}}{dx}$  は交換可能であるかどうか調べよ。

$$\begin{aligned} \hat{x} \frac{\hat{d}}{dx} f(x) - \frac{\hat{d}}{dx} \hat{x} f(x) &= \hat{x} f'(x) - \frac{\hat{d}}{dx} x f(x) \\ &= \hat{x} f'(x) - \{f(x) + \hat{x} f'(x)\} \\ &= -f(x) \\ &= -\hat{1} f(x) \end{aligned}$$

$$\therefore [\hat{x}, \frac{\hat{d}}{dx}] = \hat{x} \frac{\hat{d}}{dx} - \frac{\hat{d}}{dx} \hat{x} = -\hat{1} \neq 0$$

$\hat{x}$  と  $\frac{\hat{d}}{dx}$  は交換可能でない(可換でない)。

20

位置の演算子

$$\hat{x} = x \times$$

運動量の演算子

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

$\hat{x}$  と  $\frac{d}{dx}$  は交換可能でない(可換でない),

すなわち, 位置と運動量は同時に正確に測定することはできない(ハイゼンベルグの不確定性原理).

(教科書8・6 不確定性原理, 8・7量子力学の基本原則参照)

21

量子力学において任意の物理量を求める手順

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  $\psi$  を求める.

固有関数である波動関数  $\psi$  を求めることができる.

④任意の物理量  $\Omega$  に対応する量子力学的演算子,  $\Omega$ , を波動関数  $\psi$  に作用させ, 固有値方程式  $\Omega \psi = \omega \psi$  を解く.

任意の物理量を固有値  $\omega$  として計算で求めることができる.

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

22

(d) **重ね合わせと期待値**

$$\Psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (8.19)$$

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。

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

$A = B$  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、波動関数  $\Psi$  に運動量演算子  $\hat{p}_x$  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。

25

このように、粒子の波動関数  $\Psi$  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  $\Psi$  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。

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

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

26

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、 $\Psi$  は  $\Psi^+$  と  $\Psi^-$  の1次結合(重ね合わせ)で表わされる。

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

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  $\Psi$  が運動量演算子  $\hat{p}_x$  の固有関数  $\Psi_k$  の1次結合(重ね合わせ)で書けるとする。すなわち、

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

ここで、 $c_k$  は数係数であり、異なる  $\Psi_k$  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  $\Psi_k$  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。

---


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

29

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。

$$\langle \Omega \rangle = \int \Psi^* \hat{\Omega} \Psi d\tau \quad (8\cdot34)$$

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。

---


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

30

(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  $\psi_k$  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。

31

### 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(8・34)の期待値を計算すればよい。

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

32



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  $\psi_{1s}$  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。

33

277

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

$a_0 = 52.9 \text{pm}$  であるから、  
 $\langle r \rangle = 79.4 \text{pm}$  となる。

34

この結果から次のことがいえる。もし、核から1s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79.4pm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、 $\Psi$ は  $\hat{r}$  の固有関数ではない。

35

### 自習問題8・9

277

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。

$$\left[ \sqrt{3}a_0 = 91.6\text{pm} \right]$$

$\langle r^2 \rangle^{1/2}$  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  $\psi_{1s}$  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52.9pm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。

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

36

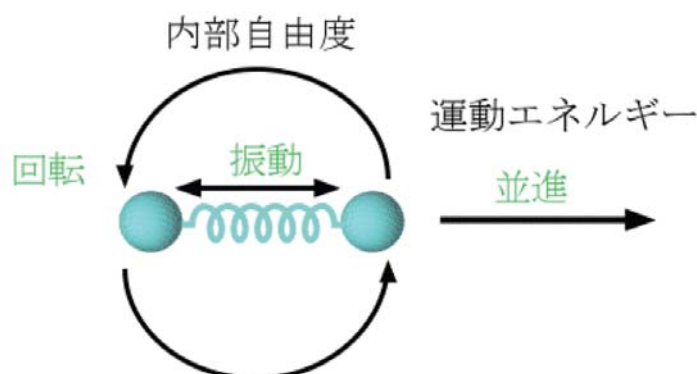
$$\begin{aligned}
\langle r^2 \rangle &= \int_0^\infty \Psi^* r^2 \Psi d\tau = \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left\{ \int_0^\infty \left( e^{-r/a_0} \right)^* r^2 \left( e^{-r/a_0} \right) d\tau \right\} \\
&= \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left( \int_0^\infty \left( e^{-r/a_0} \right)^2 r^2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

37

## 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。

この章では、「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

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

(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)

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

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

そして、一般解は

$$\Psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

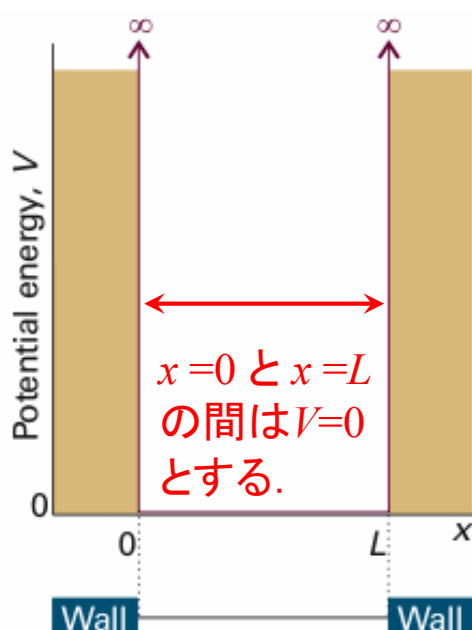
$$E = \frac{k^2\hbar^2}{2m}$$

である。

39

## 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。

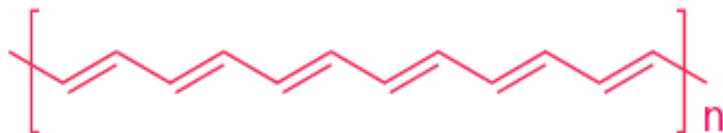


質量 $m$ の粒子は、 $x=0$ と $x=L$ にある2つの無限の高さを持つ壁の間に閉じ込められている。簡単のために、この間のポテンシャルエネルギーはゼロとする。

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。

40

「箱の中の粒子」の問題は何の役に立つのか？



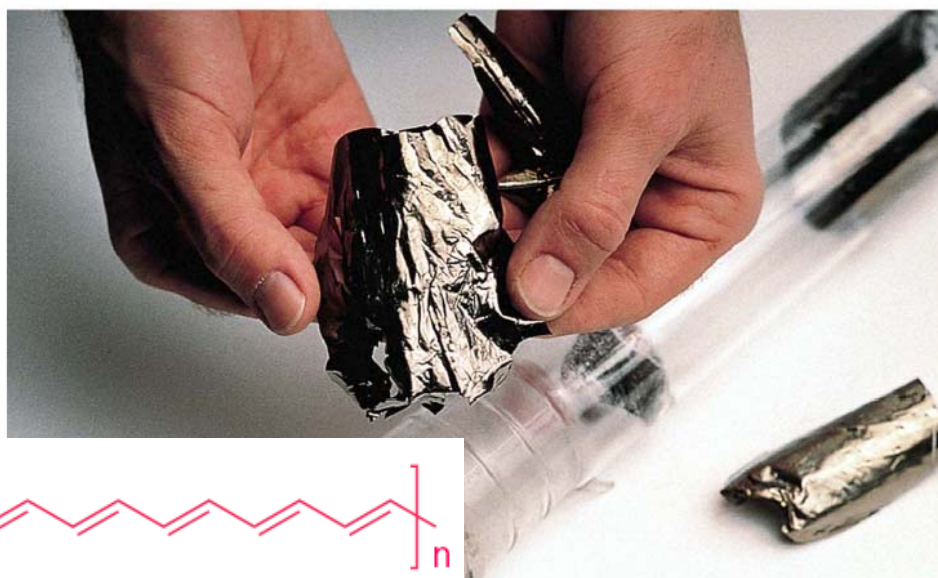
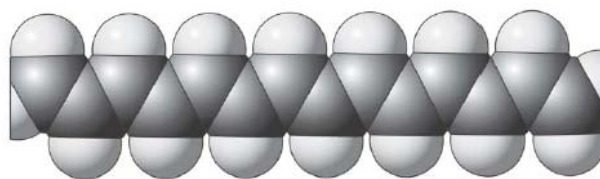
白川英樹博士

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。

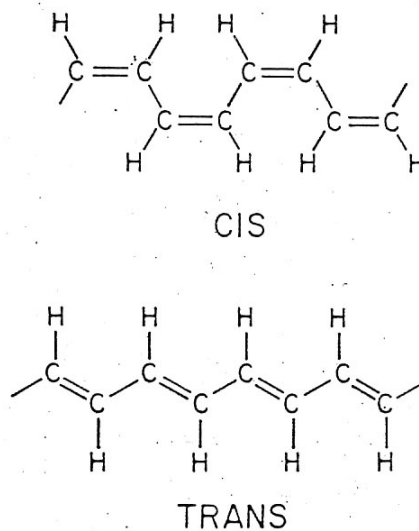
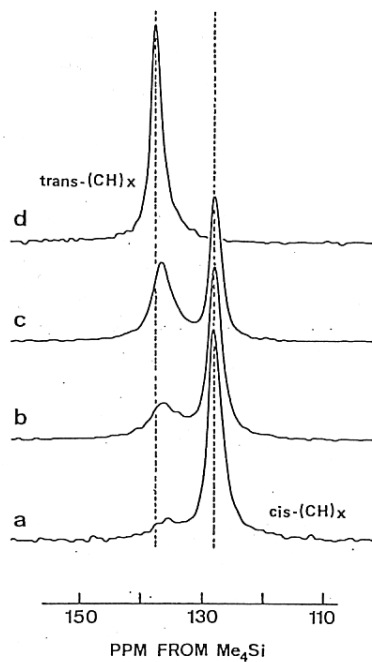
着色して見える物質は、ポリエンのように $\pi$ 共役系が分子内に広がった構造を持っており、構造と物性との関係を調べることは、「箱の中の粒子」の問題の応用である。

41

## 有機物導電体：ポリアセチレン $(CH)_x$



42

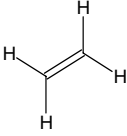
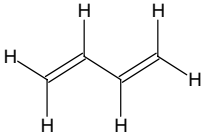
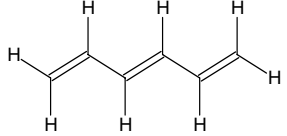
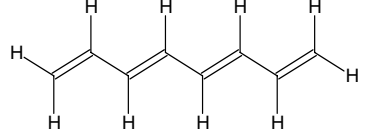
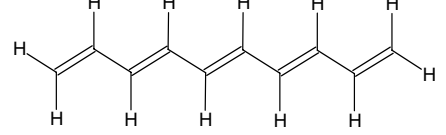


Cis- and trans-polyacetylene (CH)<sub>x</sub>

15.0 MHz <sup>13</sup>C CPMAS spectra of partially isomerized (CH)<sub>x</sub>: (a) and (d) are the spectra of nearly pure cis-(CH)<sub>x</sub> and trans-(CH)<sub>x</sub>, respectively; (b) and (c) are the spectra of (CH)<sub>x</sub> 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)

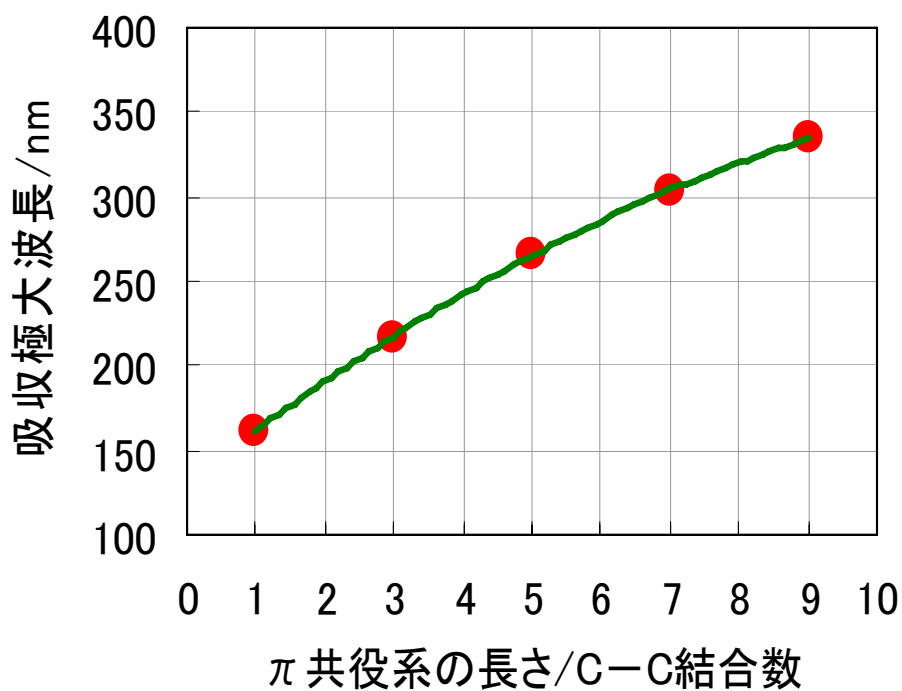
43

	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



44

### π 共役系の長さ と 吸収極大波長の関係



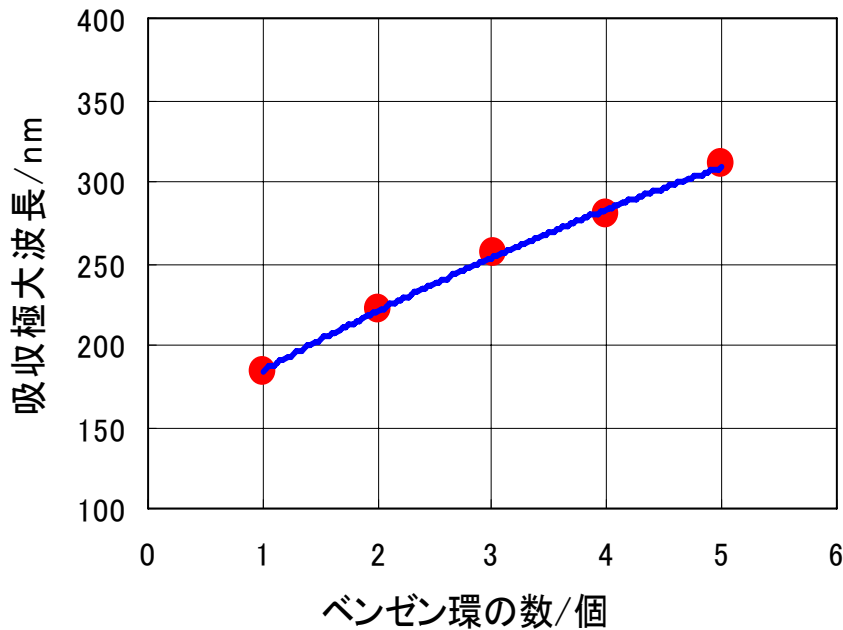
45

		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



46

### ベンゼン環の数と吸収極大波長の関係



47

287

### ○シュレディンガー方程式

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。

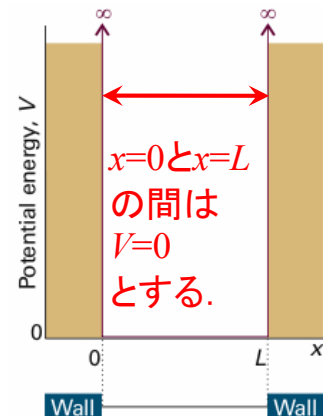
シュレディンガー方程式

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

一般解

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

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



$$\begin{aligned} \Psi_k(x) &= A e^{ikx} + B e^{-ikx} = A(\cos kx + i \sin kx) + B(\cos kx - i \sin kx) \\ &= (A+B) \cos kx + (A-B)i \sin kx = C \sin kx + D \cos kx \end{aligned}$$

48



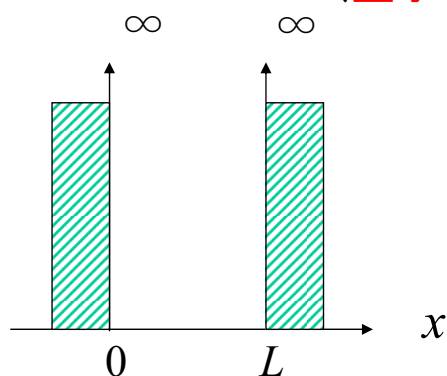
## (a)許される解

○自由粒子  $E_k$ のあらゆる値が許される。

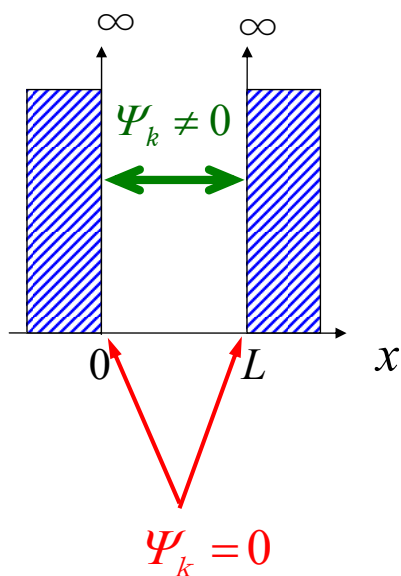
古典力学の結果と一致する。

○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)。



49



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

とする。

$x < 0, x > L$  の領域では  $\Psi = 0$

境界条件

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

粒子が、貫入できない無限大の高さの壁の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。この境界条件のために、運動エネルギー、 $E_k$ がとり得る値が不連続になる、すなわち量子化される。

50

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、

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

境界条件を満たす。

$$kL = n\pi$$

$$\therefore k = \frac{n\pi}{L}$$

したがって、解は

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

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

51

(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、

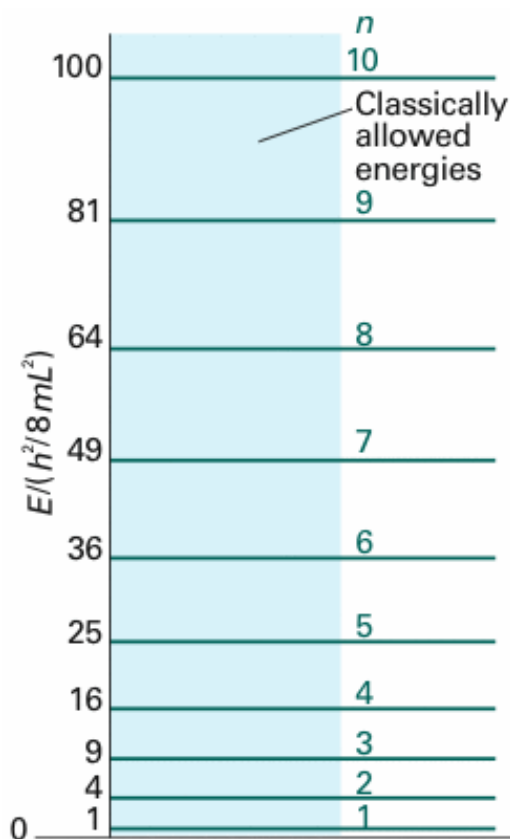
$$C = \left( \frac{2}{L} \right)^{1/2}$$

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

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

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

52



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

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

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

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 $\psi_n$ 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。(古典力学ではゼロが許されていて, 静止した粒子に相当する)

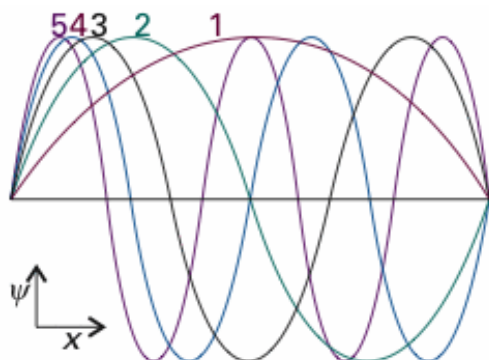


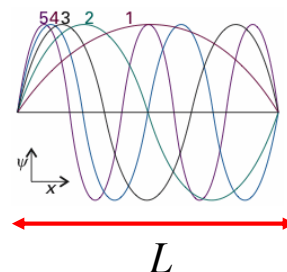
図9・3 箱の中の粒子の最初の5つの規格化した波動関数の例。各波動関数は定在波である。

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]箱にちょうどあてはまるには、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 $\lambda$ 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

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

### 8・7 量子力学の基本原則

量子力学においては、

- (1) 系の状態はその系の波動関数 $\Psi$ によって完全に規定される
- (2) 量子力学的演算子は古典力学の物理量を表す；

全エネルギーの量子力学的演算子はハミルトニアン $\mathcal{H}$ である。

- (3) 観測量は量子力学的演算子の固有値でなければならない；  
ハミルトニアン $\mathcal{H}$ の固有値方程式は、シュレディンガー方程式

$$\mathcal{H} \Psi = E \Psi \text{ と呼ばれる。}$$

- (4) 量子力学的演算子の固有関数は直交する
- (5) 交換しない量子力学的演算子に対応した物理量は、任意の精度で同時に測定できない(ハイゼンベルグの不確定性原理)；例えば、位置と運動量

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  $\Psi_k$  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.

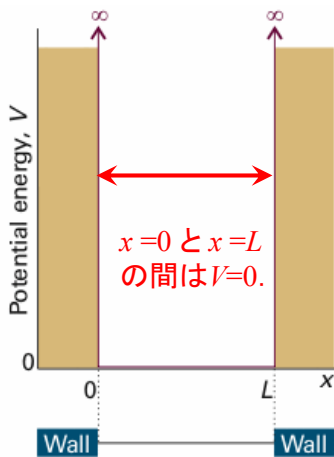
(3)多数の観測の平均値は, 問題にしているオブザーバブル(物理量)に対応する演算子  $\hat{\Omega}$  の期待値  $\langle \Omega \rangle$  で与えられる.

ある演算子の期待値は, 次のように定義される.

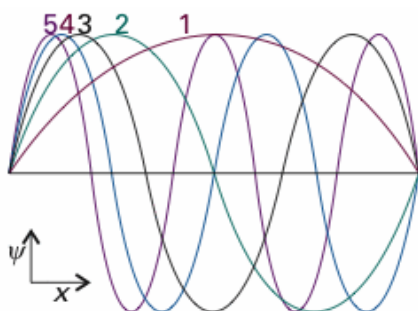
$$\langle \Omega \rangle = \int \Psi^* \hat{\Omega} \Psi d\tau$$

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.

本日のポイント(3) 箱の中の粒子(a particle in a box)



箱の中の粒子のポテンシャルエネルギー



箱の中の粒子の最初の5つの規格化した波動関数

○解の性質

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

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

箱の中の粒子の波動関数  $\psi_n$  は、

- (1)定在波である。 →量子化
- (2) $n-1$ 個の節(node)を持つ
- (3)ゼロ点エネルギーを持つ

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$$

(粒子のとり得る最低エネルギーはゼロではない)

□17 演算子の期待値は  $\langle \hat{\Omega} \rangle = \int \Psi^* \hat{\Omega} \Psi d\tau$  である.

□20 二つの演算子は

$$[\hat{\Omega}_1, \hat{\Omega}_2] = \hat{\Omega}_1 \hat{\Omega}_2 - \hat{\Omega}_2 \hat{\Omega}_1 = 0$$

のとき可換である.

□1 自由な粒子の波動関数は

$$\Psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

であって、

$$E = k^2 \hbar^2 / 2m$$

である.

□2 長さLの一次元の箱の中の粒子の波動関数とエネルギーは、

それぞれ

$$\Psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n=1,2,\dots, \quad E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}$$

である。ゼロ点エネルギー、つまり許される最低のエネルギーは

$$E_1 = \frac{\hbar^2}{8mL^2} \quad \text{である.}$$

5月7日, 学生番号, 氏名

(1) 自習問題8・5

$\cos ax$ は, (a)  $d/dx$ , (b)  $d^2/dx^2$ の固有関数か?

また, 固有関数であれば, 固有値はいくらか。

(2) 本日の授業についての意見, 感想, 苦情, 改善提案など.