

無機化学

2015年4月～2015年8月

水曜日4時間目116M講義室
第3回 4月22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

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15日

(1) 光電効果の実験から分かったこと3つを箇条書きで示し、その結果得られた結論は何か述べよ。

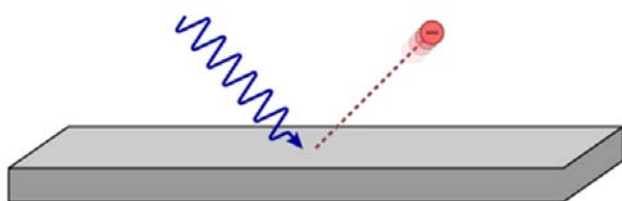


Figure 1. The photoelectric effect is a phenomenon in which electrons are emitted by a metal surface when certain frequencies of light strike it. This effect didn't make sense until Einstein suggested that light consisted of particles with discrete amounts of energy.

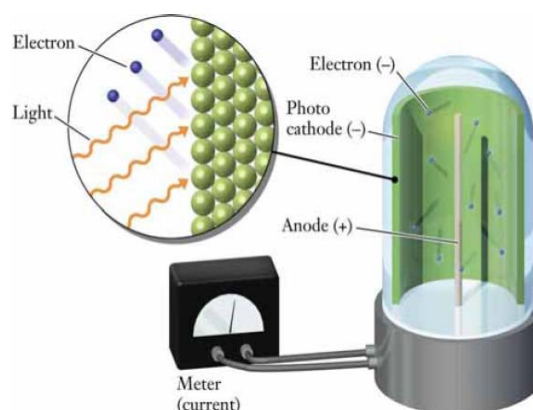


Figure 2. Photoelectric effect

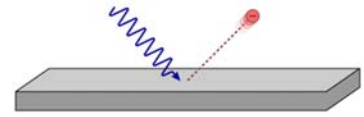
Figure 1. http://undsci.berkeley.edu/article/0_0_0/howscienceworks_10

Figure 2. <http://cola.kaist.ac.kr/~buglass/CH101%20General%20Chemistry/index.html>

2

4月15日

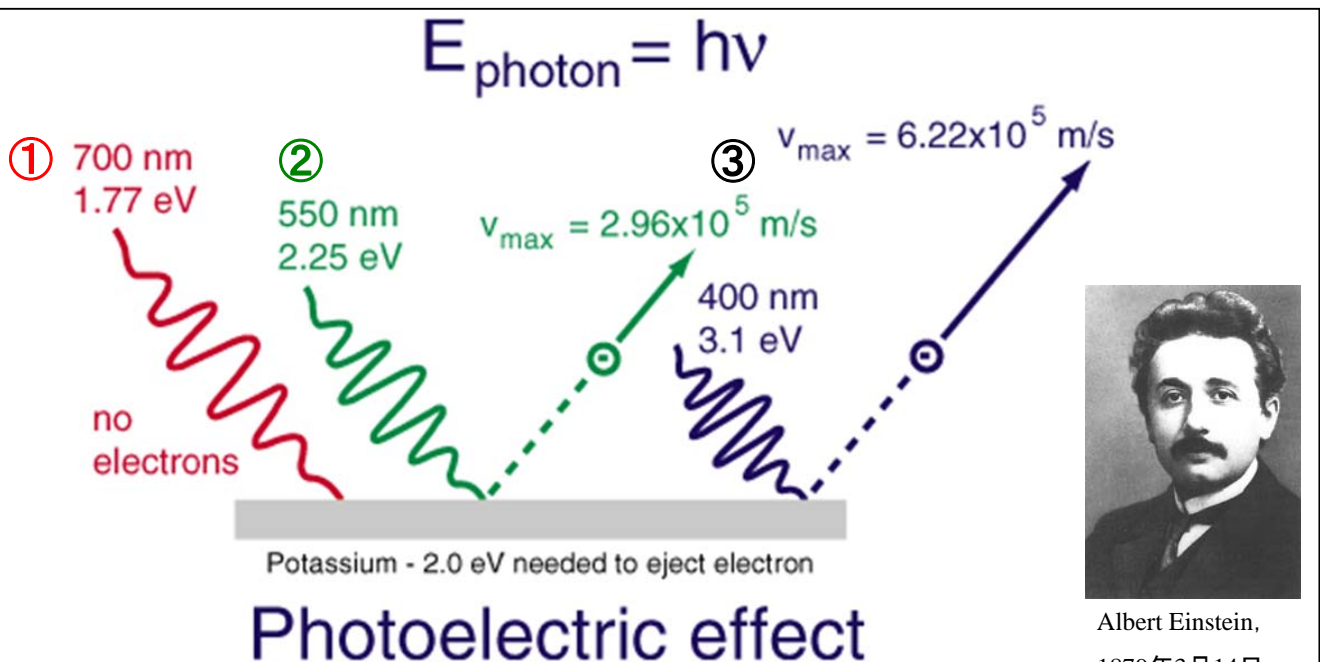
(1) 光電効果の実験から分かったこと3つを箇条書きで示し、その結果得られた結論は何か述べよ。



- ① 電磁波の振動数が、その金属に特有なしきい値を越えない限り、電磁波の強度にかかわらず、電子は放出されない。
- ② 放出された電子の運動エネルギーは、入射電磁波の振動数に対して直線的に増加するが、その強度には無関係である。
- ③ 弱い光であっても、その振動数がしきい値以上ならば電子がただちに放出される。

これらの性質から、光電効果は電子を金属からたたき出すのに十分なエネルギーを持った粒子のような放射体との衝突が起こったときに、その電子が放出されるという現象であることが強く推察される。強い光は光子の数が多く、弱い光は光子の数が少ないだけであって、振動数が同じであれば個々の光子のエネルギーは同じであり、光の強さには無関係である。

3

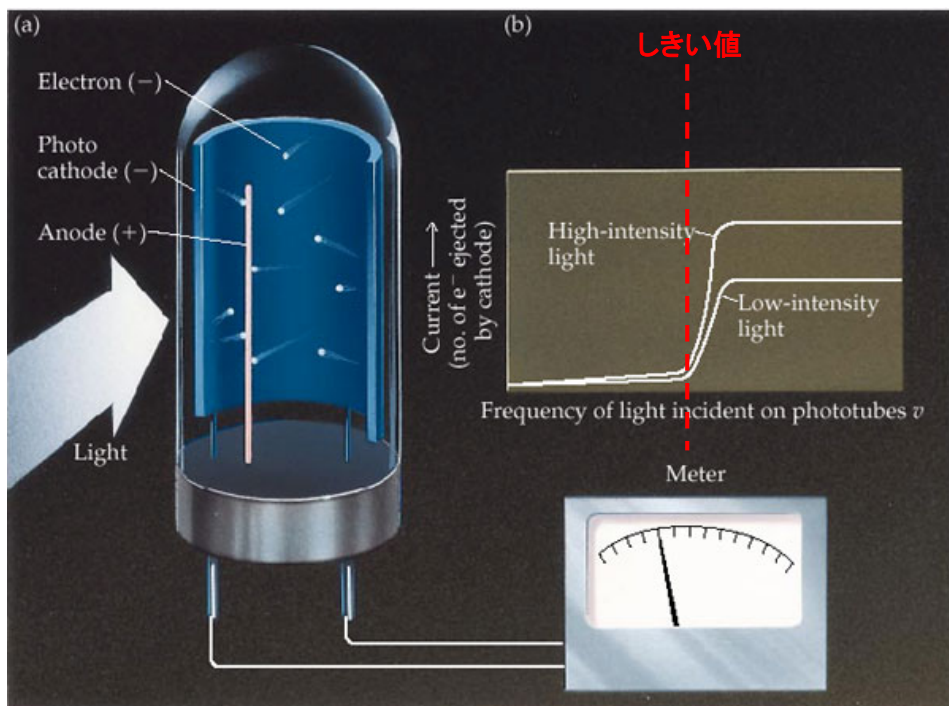


Albert Einstein,
1879年3月14日 -
1955年4月18日

カリウムは電子を放出するのに2.0eV必要である。

- ① 700nmの赤色の光: 1.77eV... 電子を放出しない
- ② 550nmの緑色の光: 2.25eV... $2.96 \times 10^5 \text{ m/s}$ の電子を放出する。
- ③ 400nmの紫色の光: 3.1eV... $6.22 \times 10^5 \text{ m/s}$ の電子を放出する。

金属を紫外線で照射したときに電子が放出される。光が波の性質しか持たないならば、反射するだけで粒子が叩き出されることはない。



(1)しきい値を越えない限り、電磁波の強度にかかわらず、電子は放出されない。

(2)電子の運動エネルギーは、入射電磁波の振動数に対して直線的に増加するが、その強度には無関係である。

(3)弱い光であっても、その振動数がしきい値以上ならば電子がただちに放出される。

http://www.chem.umass.edu/~whelan/genchem/whelan/class_images/Photoelectric_Effect.jpg

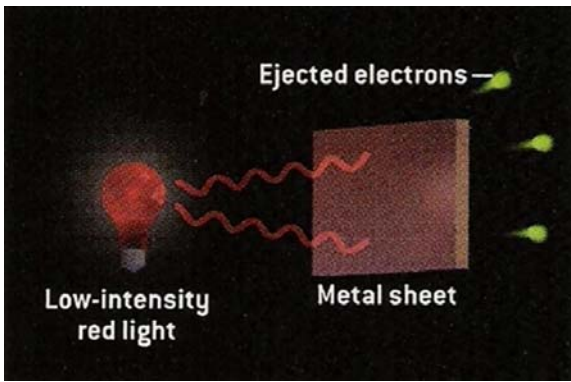
①光は電磁波の一種である。400nm～700nmの可視領域の電磁波を「光」という。

②光の性質には、(1)振動数の高低と、(2)強度の大小があるが、これらは異なる性質である。

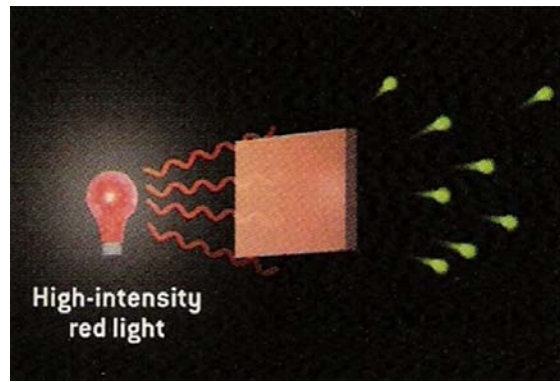
③振動数 ν の光は、 n 個の粒子(光子)からなっており、個々の光子は $h\nu$ のエネルギーを持つ。 n 個の光子からなる光は $nh\nu$ のエネルギーを持つ。これらの光の粒子(光子)をフォトンという。

(1)振動数が高く、波長の短い光は、個々の光子のエネルギーが高い。

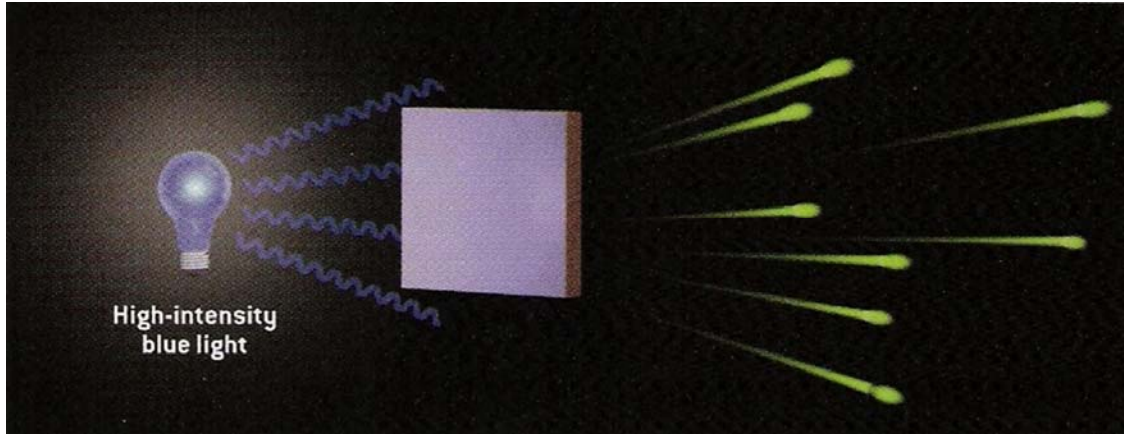
(2)強度が大きい光は、光子の数が多い。



弱い赤色光



強い赤色光



強い青色光

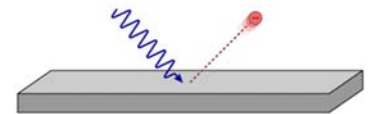
<https://faculty.etsu.edu/gardnerr/einstein/quanta.htm>

8・2 波と粒子の二重性 Wave-particle duality

258

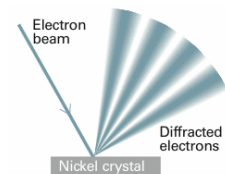
光のエネルギーや振動している原子のエネルギーが量子化されていることが実験的・理論的に明らかとなった。

① 光電効果・・・光(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、入射光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。

現象	波で説明できるか	粒子で説明できるか
(1)反射	○	○
(2)屈折	○	○
(3)干渉	○	×
(4)回折	○	×
(5)偏光	○	×
(6)光電効果	×	○

<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/mod1.html#c3>

先週(4月17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。

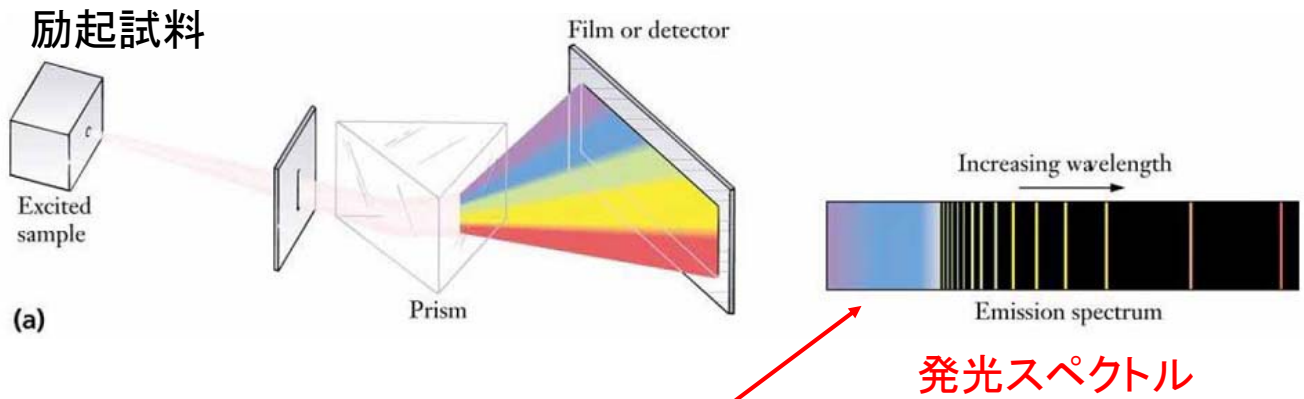
(2) **波と粒子の二重性**: 光のエネルギーや振動している原子のエネルギーは量子化されている(粒子である。それぞれ光子, フォノンという)。一方, 電子のような粒子も波動としての性質を持っている(波である)。

(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, 次のド・ブローイの関係式で与えられる波長 λ を持つ

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

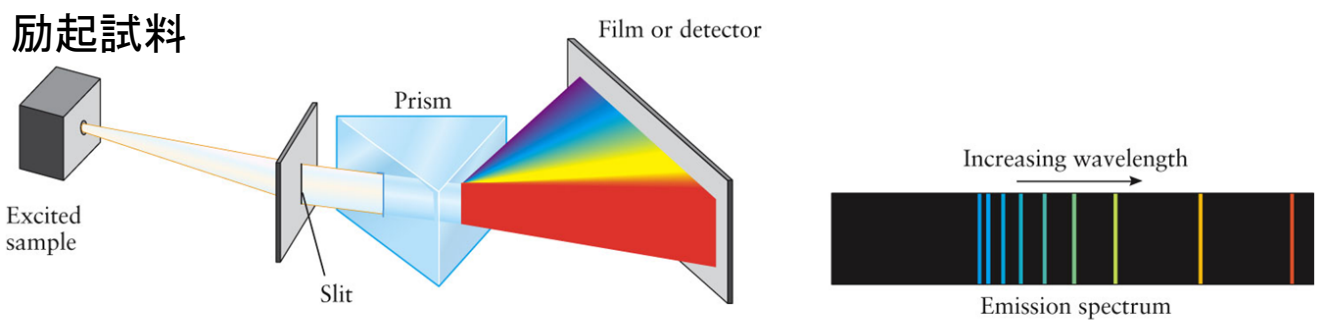
Q. 発光スペクトルの長波長側で黒くなっているのは何か？

A. 発光スペクトルは、原子に固有な特定の波長の輝線スペクトルなので、バックグラウンドは黒色です。

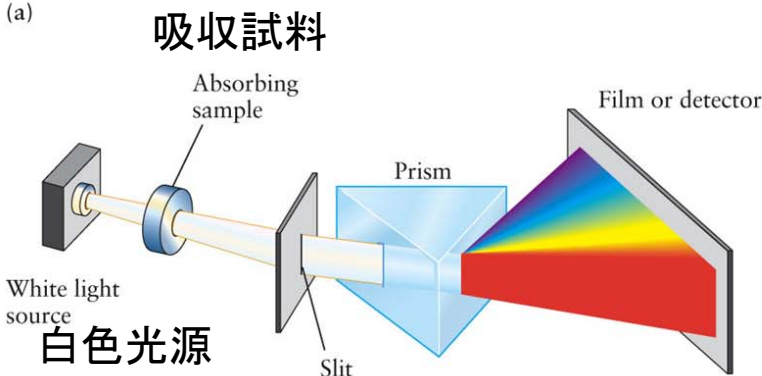


KAIST(カイト=韓国科学技術院)の画像が次スライドのように修正されています。

The spectrograph: emission and absorption spectra

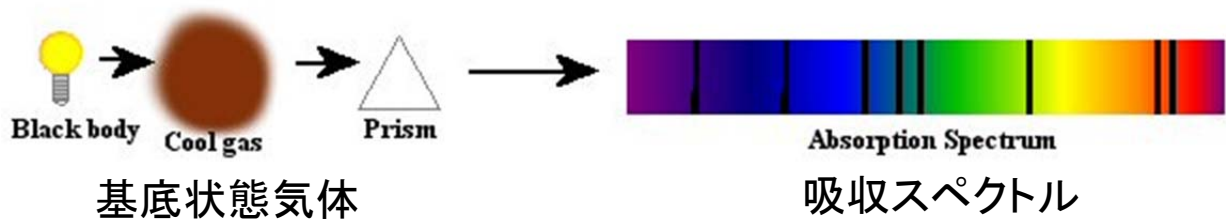
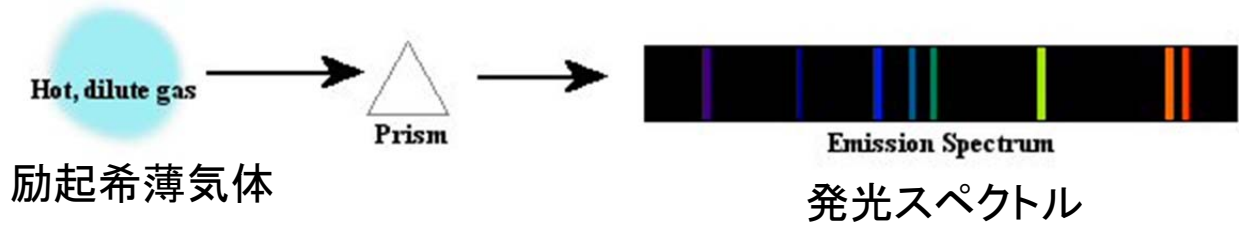
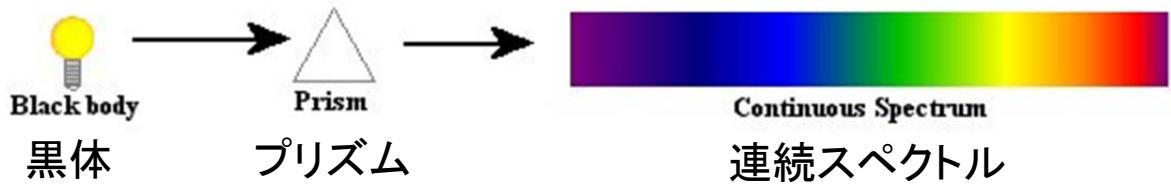


発光スペクトル



吸収スペクトル

(b) (a)発光スペクトルと(b)吸収スペクトル



北アイオワ大天文学 <http://www.uni.edu/morgans/astro/course/Notes/section1/new4.html>

Q. 光電効果の原理が分かったことによって、どのように利用されていったのか。

A. (1) 被写体の像を電気信号に変換するためのテレビカメラの撮像管、(2) 溶液の濃度を測定したり、物質の構造を決定したりするための分光光度計の検出器に用いられる光電子増倍管、(3) 光を電気信号に変換するフォトダイオード、(4) 太陽電池などに用いられている。



分光光度計

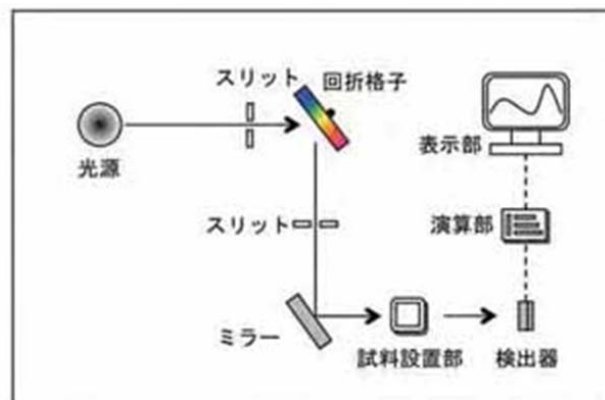


図1 分光光度計の装置概観とその測光原理

日本分析機器工業会 <http://www.jaima.or.jp/jp/basic/spectroscopy/uvvis.html>

光電子増倍管、フォトダイオード

▼検出器

紫外可視分光光度計の検出器は、検出器面に照射された光の電磁気的エネルギーを電流、電圧に変えるものです。

代表的なものに、190～1100nmで強い感度を示すSiフォトダイオード検出器、1000～3200nmの広い波長域に感度を示すPbS検出器、900～1800nmに強い感度を示すInGaAs検出器、185～900nmに強い感度を示す光電子増倍管(PMT)があります。

PMTは特に高感度です。光電面に光が当たると、真空中に光電子が放出し、集束電極によって電子増倍部に導かれます。電子増倍部で生じる2次電子放出効果によって光電子を増倍し、100万倍～1000万倍に増幅することができます(図14)。

>>なるほど! (5)分光光度計のノウハウ

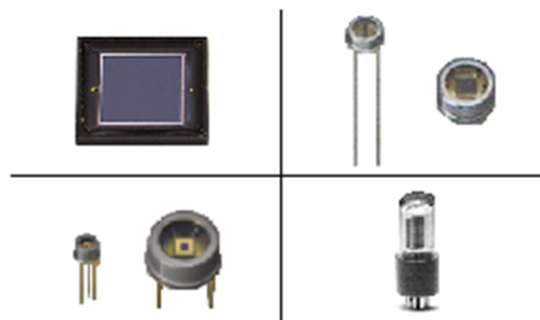


図13 Siフォトダイオード(左上)、Pbs(右上)
InGaAs(左下)、光電子増倍管(右下)

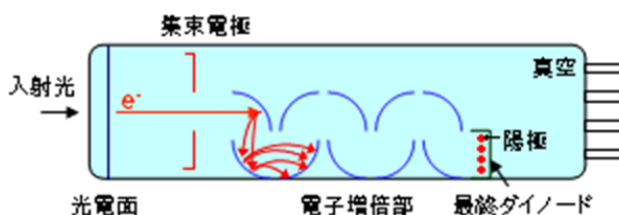
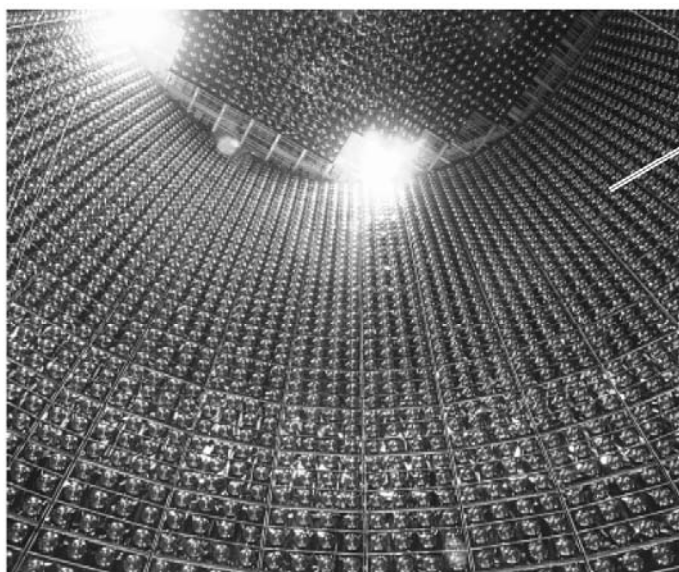


図14 光電子増倍管のしくみ

日本分光(株)紫外可視分光光度計の基礎

<http://www.jasco.co.jp/jpn/technique/internet-seminar/uv/uv4.html>

スーパーカミオカンデ(岐阜県神岡町神岡鉱山)の ニュートリノ観測用光電子増倍管



20 インチ PMT
11,200 本



図 14-31 スーパーカミオカンデ内部と 20 インチ PMT

浜松ホトニクス、「光電子増倍管」、pp288、

https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/etd/PMT_handbook_v3aJ.pdf

Q. フォトン数の計算がいろんな文字がでてきて良く分からなかった。

A. 文字式で表して、最後に数値を代入するのが普通です。多くの場合、文字式を導出して議論を行います。

Q. photonと写真のphotoは「光」に関係しているので同じ綴り？

A. 辞書によると、

-on 接尾語 「素粒子、量子」の意味を表す名詞を作る。

photo- 接頭語 「光、写真」

photon photo- + -on, 光子、光量子(光のエネルギーの量子)

phono- 接頭語 「声、音、発音」の意の連結形

phonon phono- + -on, 音子(弾性振動の量子)

授業内容

1. 量子化学とは・量子力学の起源
2. 古典力学の破綻：波と粒子の二重性・熱容量
3. シュレディンガー方程式・波動関数のボルンの解釈
4. 量子力学の基本原理・並進運動：箱の中の粒子
5. 振動運動：調和振動子・回転運動：球面調和関数
6. 角運動量とスピン・水素原子の構造と原子スペクトル
7. 多電子原子の構造・典型元素と遷移元素
8. 異核二原子分子・種々の化学結合：共有結合・原子価結合法と分子軌道法
9. 種々の化学結合：イオン結合・配位結合・金属結合
10. 分子の対称性（1）対称操作と対称要素
11. 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
12. 配位化合物の異性体：構造異性と立体異性
13. 結晶構造（1）7晶系とブラベ格子・ミラー指数
14. 結晶構造（2）種々の結晶格子・X線回折・ブラッグの法則
15. 分子性固体・セラミックス・ガラス
16. 期末試験

先週(4月17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**: 光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。それぞれ光子、フォノンという)。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、次のド・ブローイの関係式で与えられる波長 λ を持つ

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

19

本日(4月22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。

20

□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。

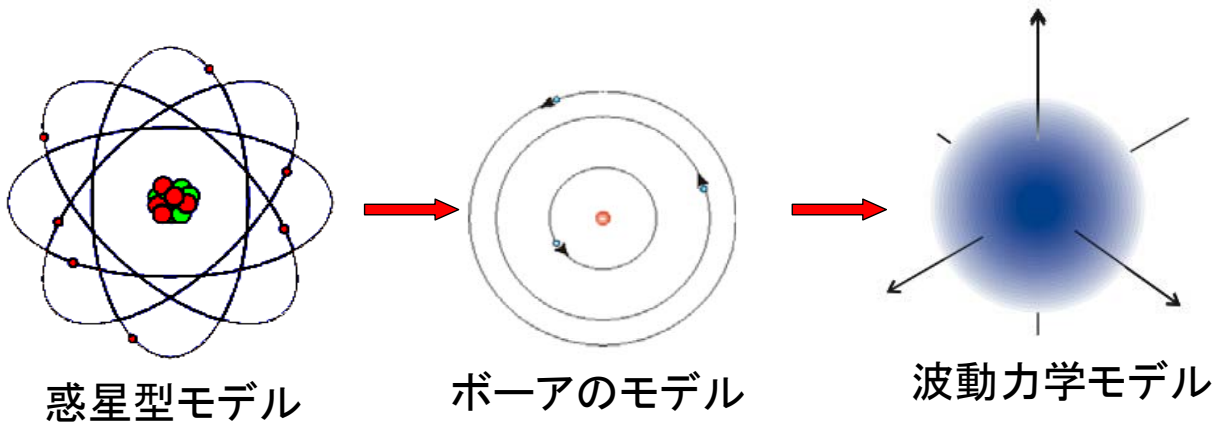
□11 波動関数のボルンによる解釈によると、ある点における $|\Psi|^2$ の値、つまり確率密度はその点に粒子を見出す確率に比例する。

□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。

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。

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



Erwin
Schrödinger
(1887.8.12 -
1961.1.4)

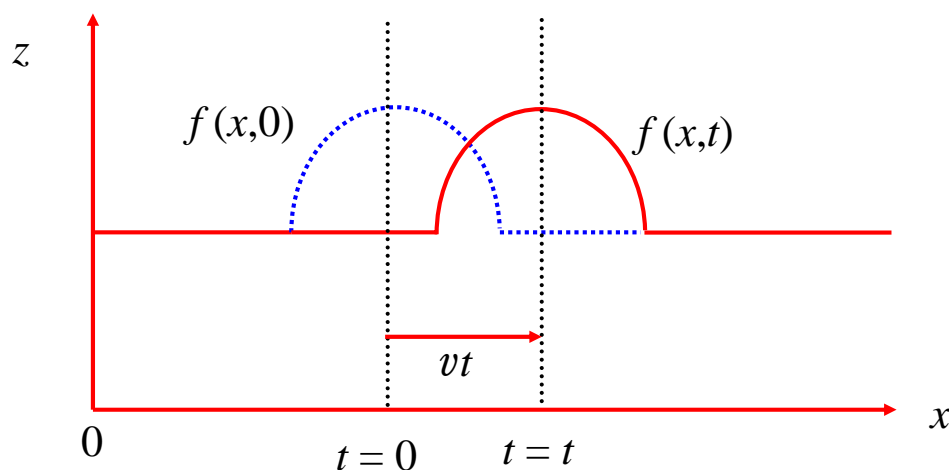
ここで、 $V(x)$ はポテンシャルエネルギーである。 \hbar はエイチバーあるいはエイチクロスと読み、プランク定数を 2π で割ったものである。物理学では振動数 ν ではなく、角振動数 ω (オメガ)を良く用いるが、 $\omega = 2\pi\nu$ であるから、 $E = h\nu = \hbar\omega$ である。

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。

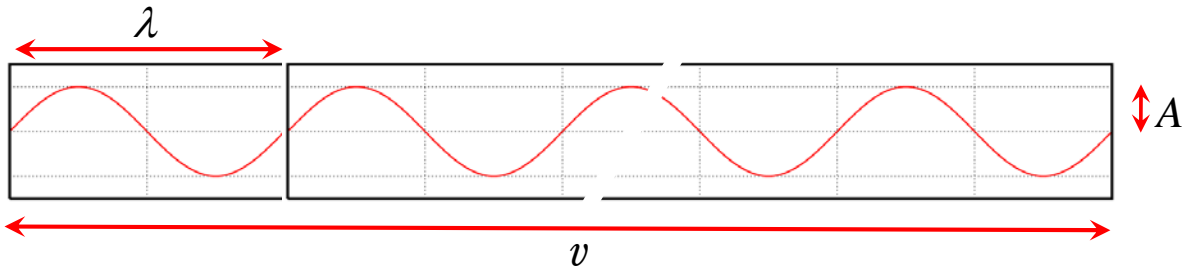


あらゆる波動は正弦波の重ねあわせで表わすことができる
 (フーリエ級数展開)ので、最も一般的な波動は正弦波である。
 波長 λ , 振動数 ν , 周期 τ , 速度 v , 振幅 A とすると,

(距離に関して) $\lambda\nu = v$

(時間に関して) $\tau\nu = 1$

の関係がある.



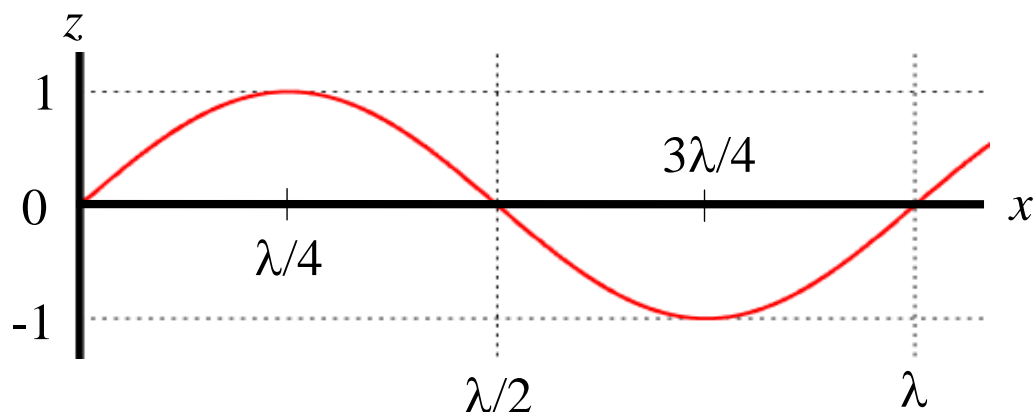
正弦波は次の式で表わすことができる(初期位相はゼロとする).

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

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

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

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



一般的な波動の式(1)は古典的波動方程式(2)を満たす.

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

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.

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

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

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

∴ (左辺) = (右辺)

式(1)は古典的波動方程式(2)を満たす.

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。

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

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

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

31

264

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。

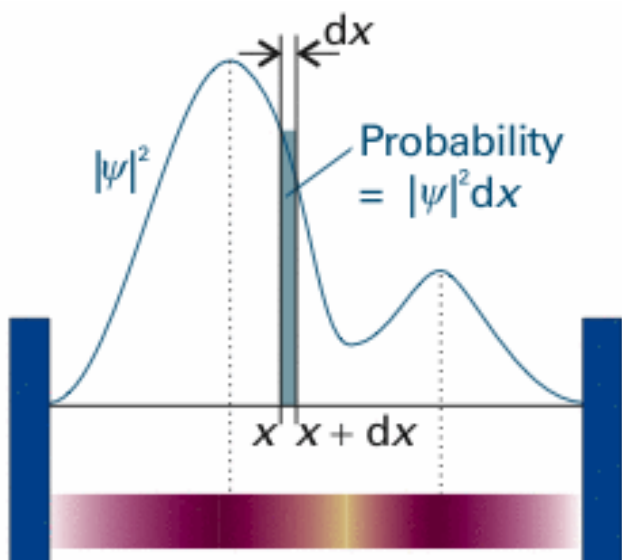
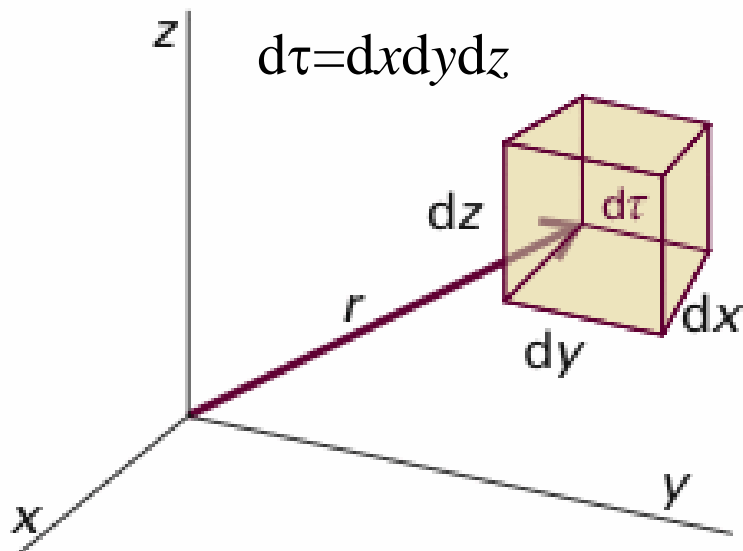


図8・19 波動関数 ψ は、その絶対値の自乗 $\psi^*\psi$ または $|\psi|^2$ が確率密度であるという意味で確率振幅である。位置 x における領域 dx に粒子を見出す確率は $|\psi|^2 dx$ に比例する。

32



Max Born

(1882.12.11 - 1970.1.5)

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.

33

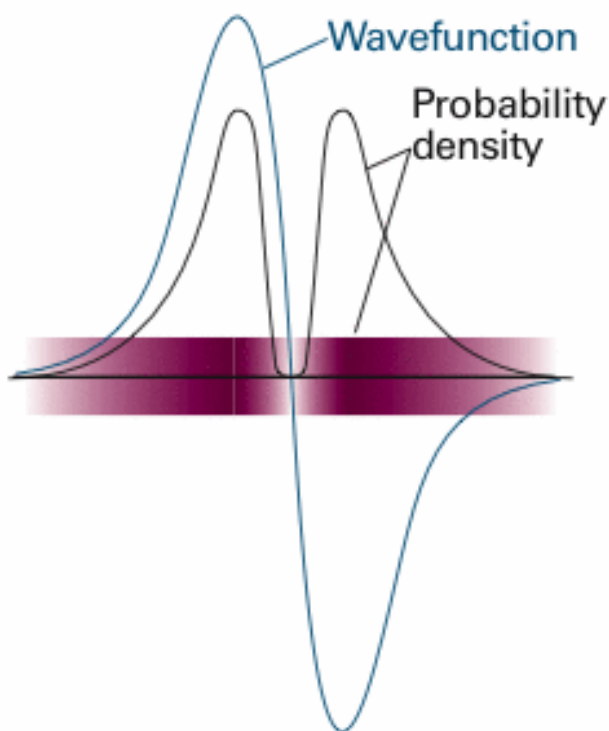


図8・21 $|\psi|^2$ は実数で、負になることはないから、ボルンの解釈によると ψ の負の値には直接の意味はない。正の量である絶対値の自乗だけが直接に物理的に意味がある。

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。

34

(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。

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

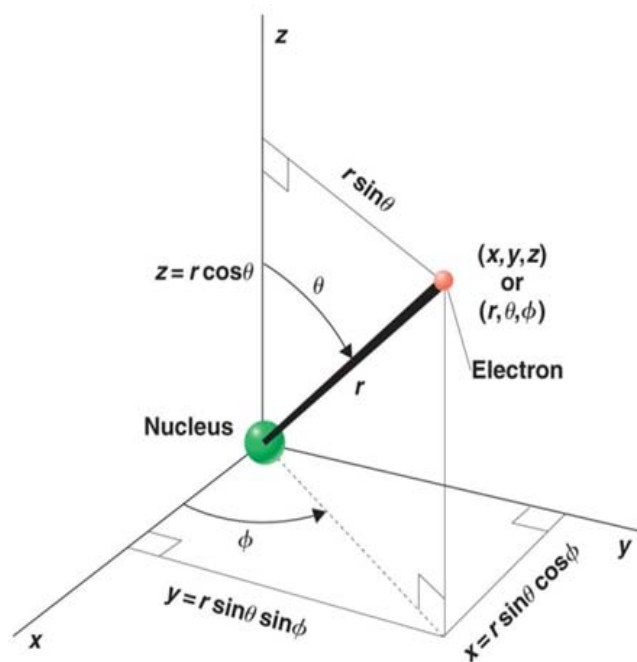
定数因子分だけ波動関数を変える自由度があることから、ボルの解釈の比例を等式に変えるような規格化因子 N をいつでも見つけることができる。

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、

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

である。波動関数が規格化されていれば、3次元では、

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



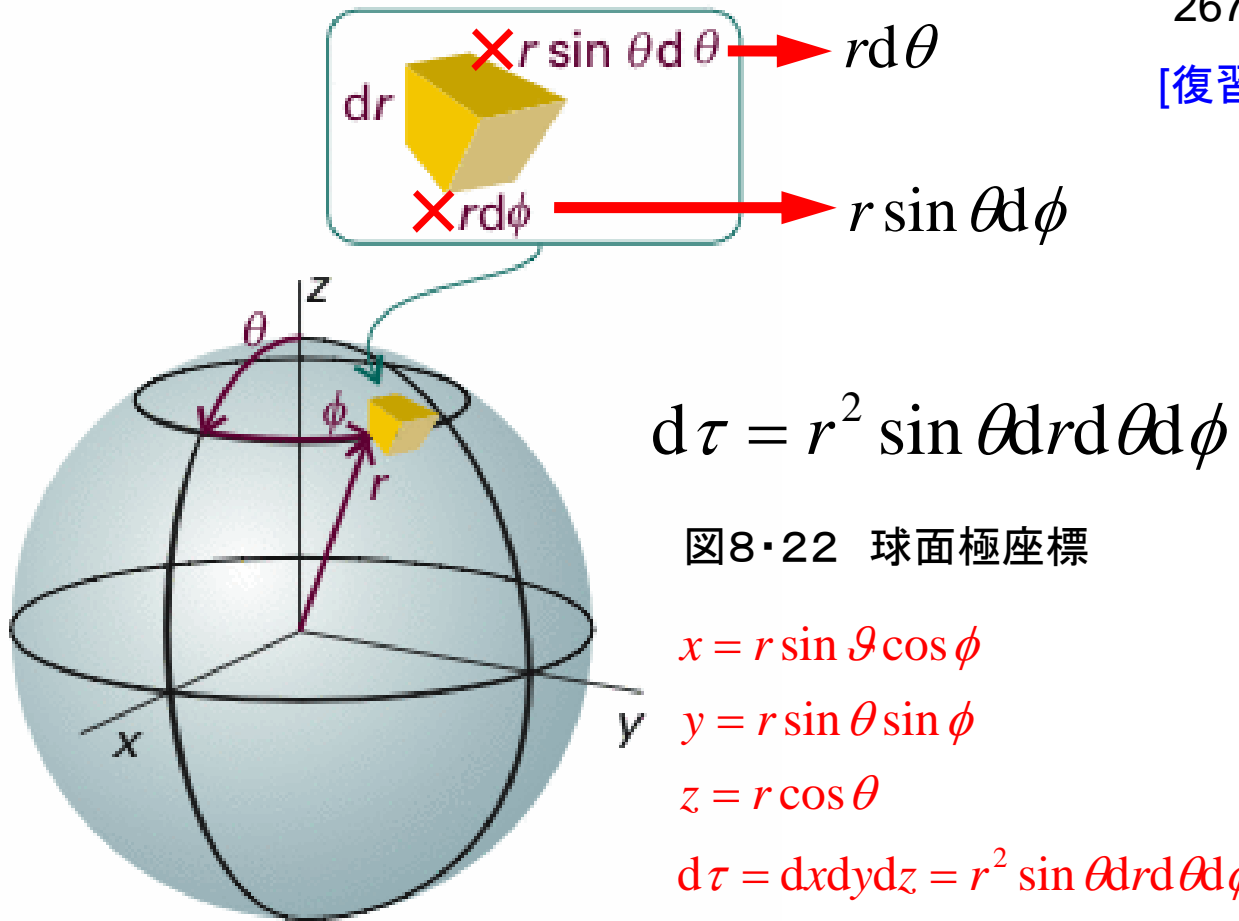
$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

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

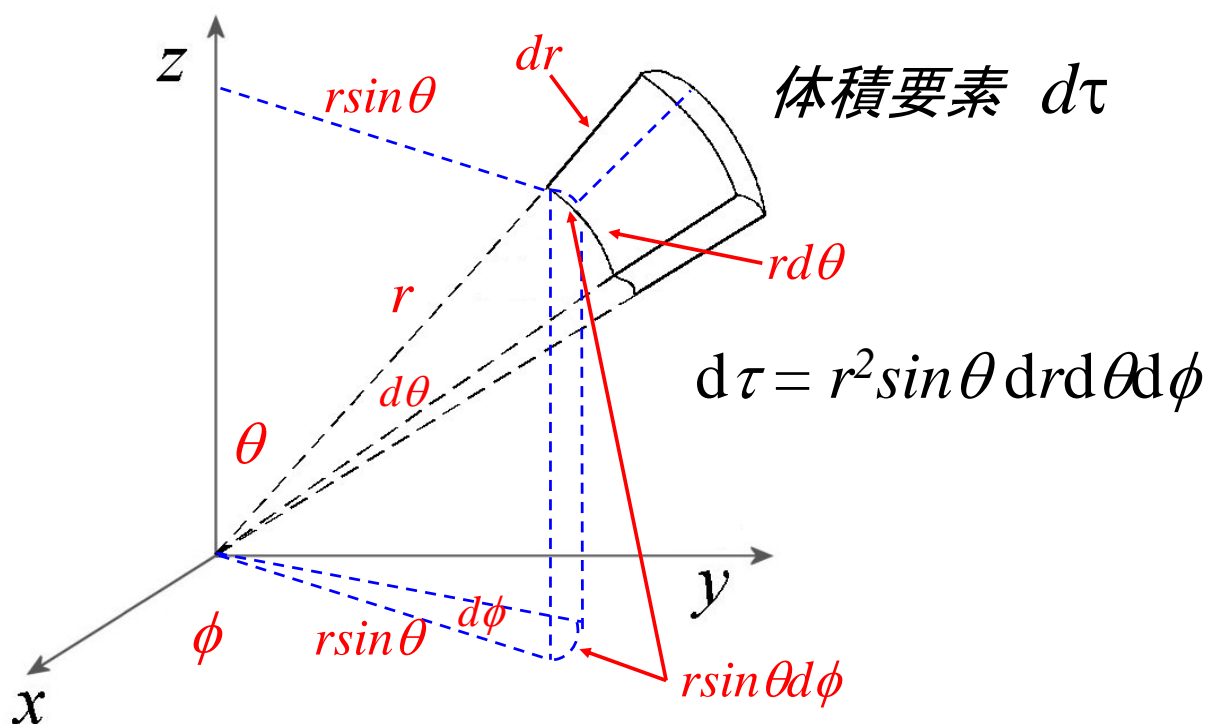
$$z = r \cos \theta$$

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

極座標



極座標の体積要素 $d\tau$



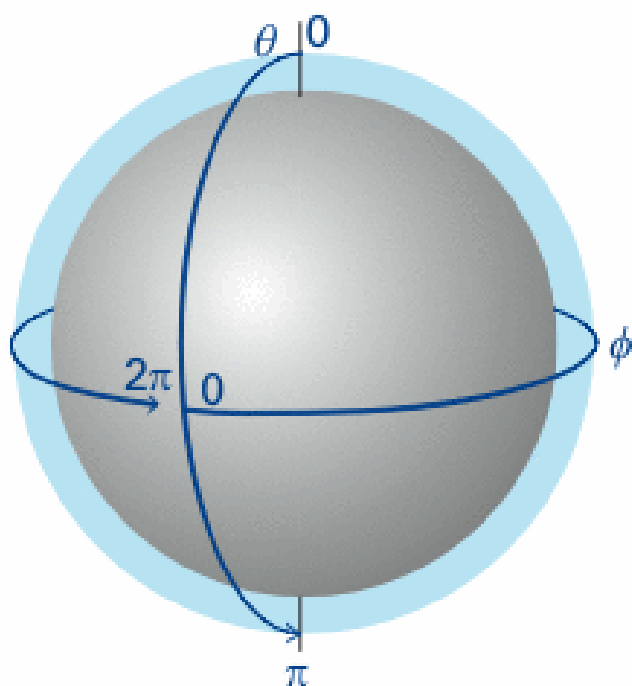


図8・23 球面極座標において

変数 θ は $0 \rightarrow \pi$,

変数 ϕ は $0 \rightarrow 2\pi$

まで変化する。

(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。

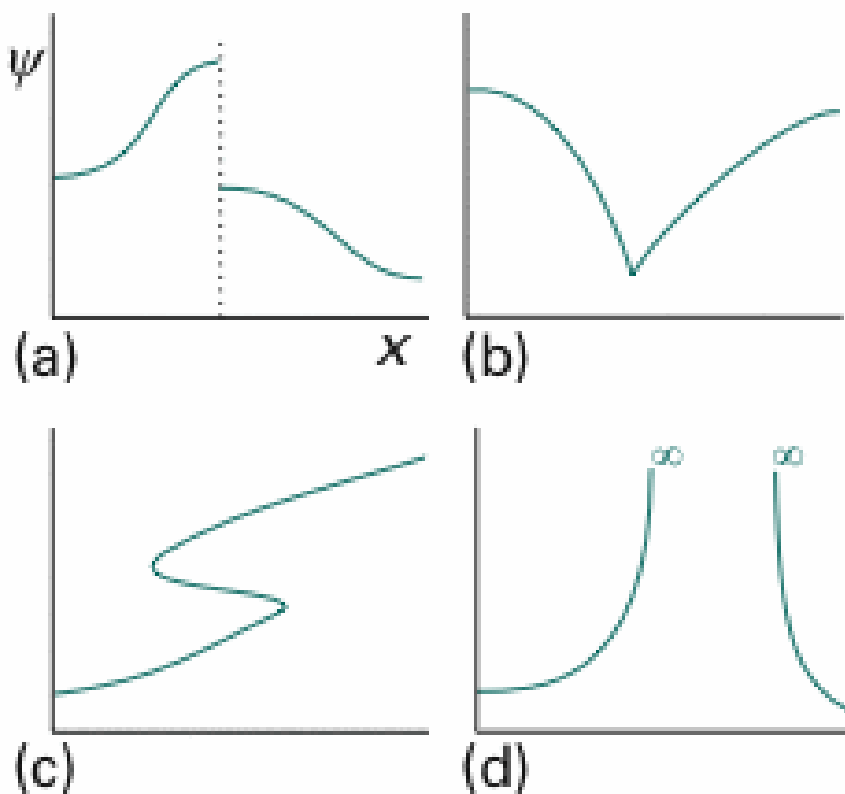


図8・24 許されない波動関数の例

(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。

波動関数 ψ および $d\psi$ は、1価・有限・連続でなければならない。

41

4月22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時間に依存しない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。

42

5月11日(月)4時間目 生物応用化学演習 I (無機化学)
課題レポート

課題 I (1)自習問題8・1~8・4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。

課題 III 極座標の体積要素 $d\tau$ が $d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$ であることを図を示して説明しなさい。

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7日(木)午後5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。