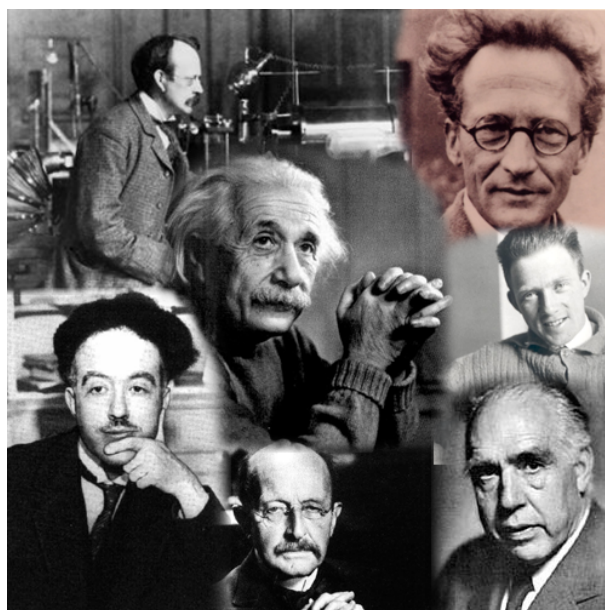


2005 年度冬学期

# 構造化学試験対策プリント

by シケ対



## 読み方



授業で配られたプリントに、授業の内容を加えて、場合により詳しい説明をしながら構成してあります。このプリントを読めば、授業に出たのと同等くらいの情報を得ることができるように作ってあるつもりです。

プリント No.1 は簡単な内容で、大して重要ではないと判断したので省略します。

また、簡単な演習問題を勝手に幾つか作りました。

## プリント No.2

### 原子スペクトル

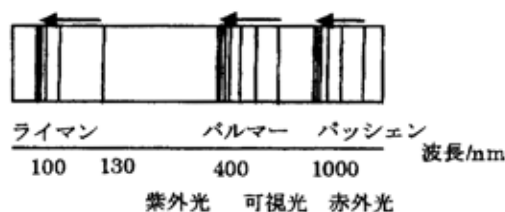
両端に電極の付いたガラス管へ水素原子を封入したものに、高電圧をかけるとガラス管内部で水素原子がイオン化されて、プラズマ状態になる。その中で、エネルギーを受け取り励起状態 (excited state) へ遷移した水素原子が、基底状態 (ground state) へ戻るときに、余分なエネルギーを電磁波として放出する。この水素原子が放出する電磁波のスペクトルを原子スペクトル (atomic line) という。この原子スペクトルのうち、可視光領域で観測されるものとして以下の4つが確認され、命名されていた。

1. H $\alpha$  線:波長 656.28nm
2. H $\beta$  線:波長 486.13nm
3. H $\gamma$  線:波長 434.05nm
4. H $\delta$  線:波長 410.17nm

1885年、スイスのヨハン・ヤコブ・バルマー (Johann Jakob Balmer) がこの4つの波長の間に関係性があることを発見した。

$$\lambda = 364.7 \frac{n^2}{n^2 - 4} [\text{nm}] \quad (n = 3, 4, 5, 6)$$

この規則性で表される原子スペクトルの系列を、バルマー系列 (Balmer series) という。



その5年後の1890年、スウェーデンのヨハネス・リュードベリ (Johannes Rydberg<sup>1</sup>) により、水素原子の原子スペクトルの波長は、適当な整数  $n_1, n_2$  の組み合わせである次の式で表されることを示した。

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (n_1 = 1, 2, \dots, n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots)$$

ここで、 $R \sim 1.097 \times 10^7 [\text{m}^{-1}]$  はリュードベリ定数である。バルマー系列は、リュードベリが示した式の特別な場合を表している。

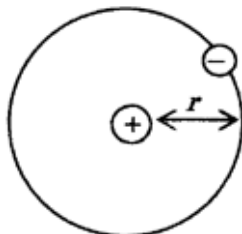
問 バルマー系列の規則性を表す式を、リュードベリが示した式で適当な  $n_1$  を定めることにより導け。またその際に定めた  $n_1$  の値の意味を考察せよ。

余談ですけど、パッシェン系列 (Paschen series)、ライマン系列 (Lyman series) は共に1906年に発見されており、いずれもリュードベリが原子スペクトルの規則性を発表した後です。リュードベリは様々な系列のデータから規則性を発見したと思っていたのですが、違ったみたいですね。パッシェンやライマンは、リュードベリの式から予想された系列を発見したということなんじゃないかな。

<sup>1</sup>アメリカ人は Rydberg を 'リドバーク' と読んでしまおうらしく、アメリカに行くと北欧の人の前で 'リュードベリ' と発音すると喜ばれるそうです。

## ボーア原子

この節で説明されている原子モデル (Bohr atom model) は、ボーア原子モデルではなくラザフォード原子モデル (Rutherford atom model) だと思われます。ラザフォード原子モデルに、プランクの量子仮説 (Planck's quantum hypothesis) を適用したものがボーア原子モデルだったはず。



1911年にラザフォード (Ernest Rutherford) らが原子核を発見し、ラザフォード原子モデルを発表した。このモデルは、原子の中央に原子核が局在し、その周りを電子が周回するという原子が'スカスカ'な状態であるというものであった。電子の運動は、太陽系の惑星が太陽の周りを周回する運動と同様に考えられていた。つまり、静電的引力  $f$  が向心力となるような等速円運動である。等速円運動であるから、

$$\begin{cases} f = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \\ m \frac{v^2}{r} = f \end{cases}$$

これを解くと、軌道半径  $r$  は

$$r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m v^2}$$

と求められる。このとき、静電的引力による位置エネルギー  $U(r)$  は

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

であるので、力学的エネルギー  $E(r)$  は

$$E(r) = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

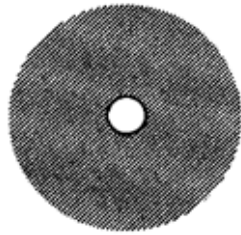
となり、 $r$  によってのみ決定される。

ここで問題となるのは、 $r$  の値になんら制限がなく<sup>2</sup>、任意の値を取りうる点である。 $r$  が任意の値を取りうるということは、 $E(r)$  も任意のエネルギーを取りうるということである。つまり、原子が励起状態から基底状態に遷移するとき<sup>3</sup>放出するエネルギーの大きさも任意の大きさを取りうるということになる。これは、原子スペクトルが決まった波長の電磁波しか観測されないという実験事実と反する。

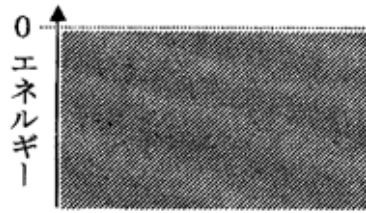
また、電磁気学によると、加速度運動をする荷電粒子は電磁波を放射しながら運動をすることが知られていた。つまり、原子核を回る電子は、電磁波としてエネルギーを放射し続けるため、徐々にエネルギーが減少して軌道半径が小さくなり、最終的には原子核に衝突してしまうと考えられ

<sup>2</sup>正確には、 $r$  は正という制限はありますが。

<sup>3</sup>そもそも、任意のエネルギー準位を取りうるので、基底状態と呼べるものが存在しない気がします。



任意の半径を取りうる



任意のエネルギーを取りうる。

$r$  が大きいほどエネルギーも高い

る。この衝突までの時間は極めて短く、ラザフォード原子モデルが正しいとすると、原子は一瞬で潰れてしまうことになる。

この問題を解決するために、ニールス・ヘンリク・ダヴィド・ボーア (Niels Henrik David Bohr) がいささか乱暴とも思えるような仮説を発表することになる。

問 興味がある人は、ラザフォード原子モデルであるラザフォードの師であるジョセフ・ジョン・トムソン (Joseph John Thomson) の作った水素原子モデルについて調べ、その問題点について考察せよ。

## プリント No.3

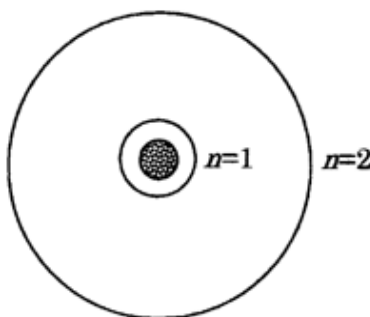
### 原子スペクトルとボーア原子

#### ボーアの仮説

ラザフォード原子モデルが抱える問題を解決するために、ボーアはマックス・カール・エルンスト・ルートヴィヒ・プランク (Max Karl Ernst Ludwig Planck) の発表した量子仮説をもとに、次のような仮説を立てた。

1. 核の周りを回る電子の角運動量  $mvr$  は、 $h = h/2\pi$  の整数倍でなくてはならない<sup>4</sup>。
2. 原子がある量子状態から別の量子状態に遷移するときのみ、電磁波を放射または吸収する。

仮説 2. により、ラザフォード原子モデルでは、電子が原子核に衝突するという問題は解決される。



この仮説に基づいて電子の軌道半径を計算すると、次のようになる。

$$r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

これより、力学的エネルギー  $E$  は次のようになる。

$$E = -\frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

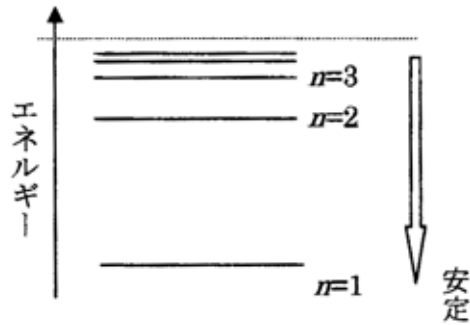
この式からわかるように、エネルギーの値は整数  $n$  によるため飛び飛びの値をとる。つまり、ラザフォード原子モデルのもう一つの問題も解決された。さらに、このエネルギーの値は、後に量子論によって得られる結果と一致する。ここで、この  $n$  のことを (主) 量子数と呼ぶ。

また、 $n = 1$  のときの  $r$  の値はボーア半径と呼ばれる。その値は次に示す。

$$a_0 = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} \simeq 5.292 \times 10^{-11} \text{m} = 0.05292 \text{nm} = 0.5292 \text{\AA}$$

この値は古典論に基づいて計算されたものであるが、後に量子論を用いて計算して得られる重要な結果と完全に一致する。このことが、ボーア原子モデルが正しくはないにしろ、重要とされている一つの理由である。

<sup>4</sup> $h$  はプランク定数というのはよく知られていますが、 $h$  にディラック定数という名前がついているのはあまり知られていないようです。



問 ボーアの仮説を用いて

$$r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2}$$

$$E = -\frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2}$$

を導け。

原子スペクトルとの比較

原子はエネルギーの高い状態 (励起状態) から低い状態に移るときに、光を放出する。そのときの、光子 1 個あたりのエネルギーは、アインシュタインの光量子仮説によると  $h\nu$  であり、これが状態遷移のエネルギー差と考えられるから、次の式が導かれる。

$$h\nu = h \frac{c}{\lambda} = \Delta E = E_{high} - E_{low} = -\frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

すなわち

$$\frac{1}{\lambda} = -\frac{m e^4}{8 c \epsilon_0^2 h^3} \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

この式と、リュドベリの式を比較すると、

$$R = \frac{m e^4}{8 c \epsilon_0^2 h^3}$$

であることが容易にわかる。実際に計算すると、この値はリュドベリ定数と一致する。

つまり、ボーアの仮説を仮定することによって、水素原子の原子スペクトルについても説明することができる。

この節のまとめ

1. ボーア原子モデルは水素原子の原子スペクトルを完全に説明できた。
2. エネルギーは量子論から得られる結果と一致した。
3. 円軌道という考え方は間違いである。

問

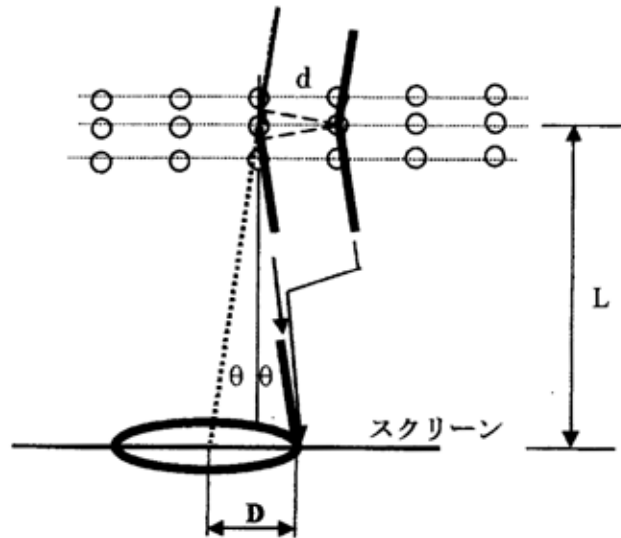
$$R = \frac{m e^4}{8 c \epsilon_0^2 h^3}$$

を実際に計算し、 $R \sim 1.097 \times 10^7 [\text{m}^{-1}]$  となることを確かめよ。

## 粒子性と波動性

### 電子線回折

歴史的順序でいくと、まずルイ=ヴィクトル・ピエール・レイモン・ド・ブロイ (Louis-Victor Pierre Raymond, 7. duc de Broglie) が光が粒子性も併せ持つことから類推して、物質にも波動性があるという考えを 1924 年に自身の博士論文で提案しています。その後 1927 年にジョージ・パジェット・トムソン<sup>5</sup>(George Paget Thomson) らが電子線回折の実験で電子の波動性を証明しています。



電子線<sup>6</sup>を結晶の薄膜<sup>7</sup>に当てると、スクリーンには波が干渉したときに現れるような干渉縞が観測される。

干渉の計算については、さほど重要ではないので省略。計算の結果、結晶の格子定数は、つぎのようになる。

$$d = \frac{n\lambda L}{D}$$

この値から、結晶中の原子間距離を求めることができる。

### ド・ブロイの式

アインシュタインの光量子仮説 (light quantum hypothesis) が、光電効果をうまく説明できたことや、コンプトン効果 (Compton effect) の発見により光 (電磁波) の粒子性が確からしいことがわかってきた。そこで、電磁波が粒子性を持つのであれば、物質 (粒子) が波動性をもつのではないかと考えたのがド・ブロイである。

ド・ブロイの考えた物質の波について考える前に、光子についての考察を行おう。相対性理論によると、運動する粒子の力学的エネルギーは次のようになる。

$$E = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2}$$

<sup>5</sup>George Paget Thomson の父親は、トムソンの原子モデルを提唱したり、電子の比電荷を測定した Joseph John Thomson です。

<sup>6</sup>電子が束状になって進んでいく (ビーム) 状態

<sup>7</sup>しばしば金 (Au) が使われるそうです。

光子は質量が0であるから、エネルギーは  $E = pc$  となる。相対性理論を学んでいない人のなかでは、質量が0ならば運動量  $p$  も0ではないかと思う人がいるかもしれないが、そうではない。相対論的な運動量は、ニュートン力学で定義される運動量  $p = mv$  とは異なるものであり、光子でも運動量をもつのである。

さて、光子のエネルギーは  $E = hv = h\frac{c}{\lambda}$  としても与えられるから、次の式が得られる。

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

この式は、光子の波長と運動量の間係を表しているのであるが、ド・ブローイはこの関係が物質(粒子)にも当てはまるのではないかと考えた。この物質の波が物質波、またはド・ブローイ波 (de Broglie wave) と呼ばれるものであり、その波長  $\lambda = h/p = h/mv$  がド・ブローイ波長 (de Broglie wavelength) である。

このド・ブローイ波の予言と、存在の確認が前期量子論のクライマックスとなる。ド・ブローイの業績は、エルヴィン・シュレディンガー (Erwin Schrödinger) の波動力学 (wave mechanics) へとつながり、ヴェルナー・カール・ハイゼンベルク (Werner Karl Heisenberg) の行列力学 (matrix mechanics) とともに量子力学の基礎となる。



## プリント No.4

### 練習問題

1.<sup>8</sup>

$$mvr = \hbar \quad (\text{ボーアの量子条件})$$

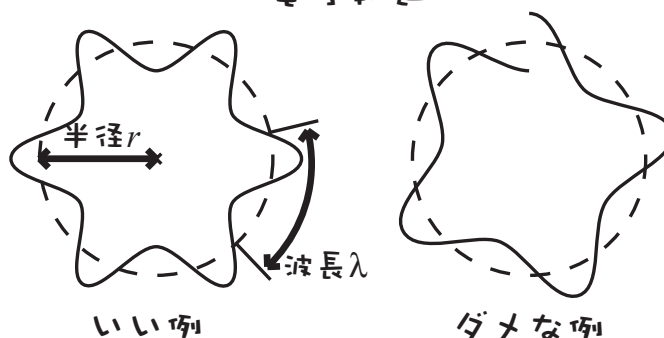
$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

から、ボーア原子の軌道の円周の長さを求めよ。これから容易に

$$2\pi r = n\lambda$$

と求められる。この物理的意味を考えてみよう。

### 電子軌道



ド・ブロイによって、粒子は波動性を持つことが示された。そこで、電子が原子核の周りの軌道で波打っていると考え<sup>9</sup>。このとき、電子が定在波として存在するためには、ある軌道上の点から出発した波が同じ点に戻ってきたとき、振動が同じ状態になっていないといけない(ビジュアル的には、波形がスムーズにつながっている状態)。そうなる条件を考えると、円周の長さが波長の整数倍であることが必要十分だから、

$$2\pi r = n\lambda$$

であることがわかるだろう。

2. 簡単だから省略。高校で物理を選択していなくて、解説してほしい方は [haya@iiwa.net](mailto:haya@iiwa.net) まで。

### 波動方程式

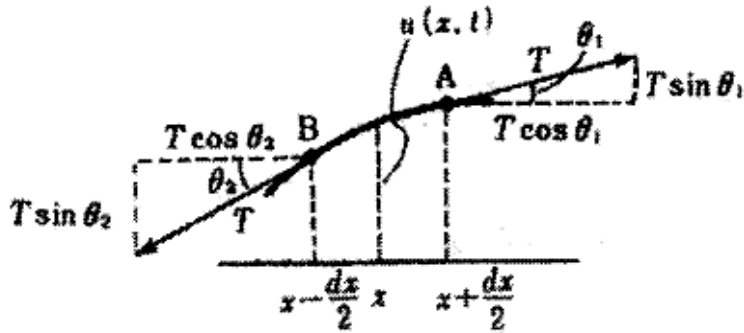
Schrödinger 方程式に入る前に、古典論的波動方程式<sup>10</sup>を取り扱う。Schrödinger 方程式は、波動性と粒子性をもつものを対象にした方程式であるので、粒子性と波動性を結びド・ブロイの式と、波動方程式から導くことができる。この授業ではその方法を採用するらしいが、他にも導出方法が存在するらしい。

では、波動方程式を求めよう。

<sup>8</sup>授業で配られたプリントの問題は不適切だとマフーンがっていました。このプリントの問題は、授業で訂正されたものになっています。

<sup>9</sup>考え方としては間違いだけど、イメージ的に分かりやすい

<sup>10</sup>以後波動方程式



微小部分の質量は  $m = \rho dx$ <sup>11</sup> であり、変位を  $u(x, t)$  とすれば、微小部分の加速度は、

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

となる。

一方、弦に対して働く力は、

$$T \sin \theta_1 - T \sin \theta_2 \quad (\text{鉛直方向})$$

$$T \cos \theta_1 - T \cos \theta_2 \quad (\text{水平方向})$$

であるから、鉛直方向の運動方程式は、次のようになる。

$$\rho dx \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = T \sin \theta_1 - T \sin \theta_2$$

ここで、 $\theta_1, \theta_2 \ll 1$  であり、 $\cos \theta \simeq 1$  ( $\theta \ll 1$ ) である。つまり水平方向の力は釣り合っていると見なせる。

鉛直方向については、 $\sin \theta \simeq \tan \theta = \partial u / \partial x$  ( $\theta \ll 1$ ) であるから、運動方程式は次のように書き直せる。

$$\frac{1}{v^2} dx \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right) \Big|_{x=x+\frac{dx}{2}} - \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right) \Big|_{x=x-\frac{dx}{2}} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} dx \quad \left( v \equiv \sqrt{\frac{T}{\rho}} \right)$$

#### この式展開の解説

関数  $f(x)$  について、 $f(x + \delta x)$  を  $x$  周りでテイラー展開すると、次のようになる。

$$f(x + \delta x) = f(x) + f'(x)\delta x + \frac{1}{2}f''(x)\delta x^2 + \dots$$

このことから直ちに次のことがわかる。

$$f(x - \delta x) = f(x) - f'(x)\delta x + \frac{1}{2}f''(x)\delta x^2 - \dots$$

よって、次の関係が得られる。

$$f(x + \delta x) - f(x - \delta x) = 2 \left( f'(x)\delta x + \frac{1}{3!}f'''(x)\delta x^3 + \dots \right)$$

<sup>11</sup> 授業プリントでもそうであるように、微小部分を表す  $dx$  の  $d$  が、斜字体で  $dx$  と書かれていることがしばしばあります。好みの問題だとは思いますが、自分は区別するために微小部分は  $d$  で、変数は  $x$  で書くよう(手書きのときも)気をつけていますし、そのほうが適切だと思います。

$\delta x$  が微量であれば、第二項以降は無視できるほど小さいから、結局次の関係が得られる。

$$f(x + \delta x) - f(x - \delta x) = 2f'(x)\delta x$$

ここで、 $f(x) = \partial u / \partial x, \delta x = dx/2$  とすれば、波動方程式の導出過程となる。

またまた余談。導関数  $f'(x)$  のことを、多くの方は”エフダッシュエックス”と読みますが、記号の’は”プライム”という名前です。でも、”エフプライムエックス”と読むことはないみたいです。おそらく誰しもがアポストロフィーを書くようにプライムを書いていると思いますが、実際は微妙に形がちがって、プライムは細長い三角形のような形になっています。うちの高校の物理の先生は、これをしっかり細長い三角形で書いていたことをふと思い出したので、つまらぬことを書いた次第です。

以上より得られたのが、次に示す波動方程式である。

$$\frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad \left( v = \sqrt{\frac{T}{\rho}} \right)$$

## 波動方程式

さて、波動方程式を解くことについて考えよう。一般には解析的に解くことはできないが、ある条件を設定してやることで、解くことができるようになる。この条件は境界条件と呼ばれる。

ここでは、長さ  $l$  の弦の両端が固定されている状態について考えよう。弦の左端を  $x = 0$  とし、位置  $x$ 、時間  $t$  のときの弦の鉛直方向の変位を  $u(x, t)$  とすれば、境界条件は

$$\begin{cases} u(0, t) = 0 \\ u(l, t) = 0 \end{cases}$$

である。ここで、テクニカルではあるが、 $u(x, t) = X(x)T(t)$  というように、変位が位置依存項と時間依存項の積で表せるとしよう。これを波動方程式に代入して、両辺を  $X(x)T(t)$  で割ると、次のようになる。

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = \frac{1}{Tv^2} \frac{d^2 T}{dt^2}$$

この等式は、左辺には距離依存項だけが、右辺には時間依存項だけがある。このような形は変数分離形と呼ばれている。この等式が恒等的に成り立っているということは、適当な定数  $k$  を考えて、

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = \frac{1}{Tv^2} \frac{d^2 T}{dt^2} = k$$

となっている必要がある。これより、時間と位置に関して二つの微分方程式が得られる。

$$\begin{cases} \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = k \\ \frac{1}{Tv^2} \frac{d^2 T}{dt^2} = k \end{cases}$$

### 位置に関しての解

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = k$$

より、次の微分方程式が得られる。

$$\frac{d^2 X}{dx^2} = kX$$

ここで、 $k$  の値によってこの方程式の解は異なる。

$$X(x) = \begin{cases} X_+ e^{\beta x} + X_- e^{-\beta x} & (k > 0) \\ X_1 x + X_2 & (k = 0) \\ C \cos \beta x + B \sin \beta x & (k < 0) \end{cases}$$

$|k| = \beta^2$  とおいた。ここで、上の 2 つの解は振動しないため、明らかに不適である。よって、解は

$$X(x) = C \cos \beta x + B \sin \beta x$$

である。境界条件から、

$$\begin{aligned} X(0) &= C = 0 \\ X(l) &= B \sin \beta l = 0 \\ &\rightarrow \beta l = n\pi \quad (n \text{ は整数}) \end{aligned}$$

これらより、

$$X(x) = B \sin \frac{n\pi}{l} x$$

#### 時間に関する解

時間に関しては、境界条件がないので任意定数を 2 つ含んだ形で解が求まる。微分方程式を位置の場合と同様にして解くと、

$$T(t) = \frac{A}{B} \cos(\omega_n t + \phi_n)$$

ただし、 $\omega_n = n\pi v/l = \beta v$  である。ここで、 $A/B$  の意味は、 $u$  の振幅を  $A$  にするために便宜上用いただけで、深い意味はない。

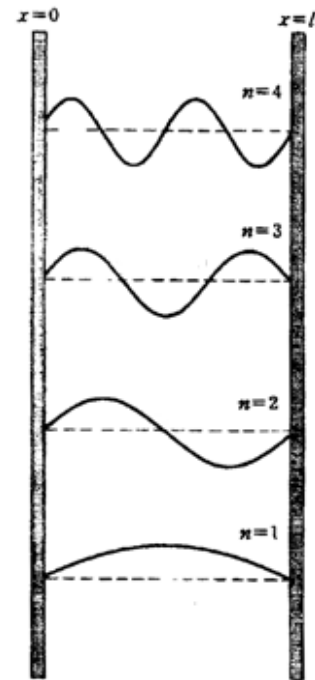
#### 基準振動

以上をまとめると、解は次のようになる。

$$u(x, t) = A \sin \frac{n\pi x}{l} \cos(\omega_n t + \phi_n)$$

この式の物理的意味を考えると、 $\sin n\pi x/l$  は (定常) 波の形状を表し、 $\cos(\omega_n t + \phi_n)$  はその時間変化を表している。

またこの解で、それぞれの  $n$  の値についての弦の振動をまとめて基準振動と呼ぶ。実際の弦の振動は、基準振動の線形結合によって表される。



基準振動

## プリント No.5

### Schrödinger 方程式の導出

今回は、数学な話がたくさん出てきて少々退屈かもしれません。

前回のプリントまでで得た結果から、Schrödinger 方程式を導出する。この講義で扱う Schrödinger 方程式は、時間に依存しないもの<sup>12</sup>を対象として扱うので、まずは時間に依存しない波動方程式を求めよう。

前回までの結果を踏まえて、簡単のために

$$u(x, t) = \phi(x) \cos \omega t$$

とにおいて、波動方程式

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0$$

に代入して整理すると、次の式を得る。

$$\left( \frac{d^2 \phi}{dx^2} + \frac{\omega^2}{v^2} \phi \right) \cos \omega t = 0$$

ここで、 $\cos \omega t$  が恒等的に 0 になることはないから、結局

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} + \frac{\omega^2}{v^2} \phi = 0$$

となる。これが、時間に依存しない波動方程式である。

ところで、波には  $\omega = 2\pi\nu$ ,  $v = \nu\lambda$  という関係があるから、波動方程式は次のように書き直せる。

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \phi = 0$$

さて、この波動方程式は波の性質を表すものであるが、量子論的に物理現象を扱うためには波動性と粒子性を結びつけるエッセンスが必要となる。それは言わずもがな、de Broglie の式である。de Broglie 波長は、

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

と表されるから、粒子の運動量を知る必要がある。そこで、運動量を他の量を使って表すことを考えよう。

粒子の全エネルギーは、

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

と表される。ここで、第一項は運動エネルギー、第二項はポテンシャルエネルギー<sup>13</sup>である。この式を運動量について解くと、

$$p = \sqrt{2m(E - U(x))}$$

<sup>12</sup>例えば、原子の周りの電子の分布。プリント No.4 でイメージしたように、電子が定常波っぽくあるならば時間変化は重要な意味を持ちません。時間に依存するものの例としては、原子が励起状態から電磁波を放出して基底状態に戻る場合なんかがあります。

<sup>13</sup>量子化学では、ポテンシャルエネルギーはしばしばクーロン力に関するポテンシャルエネルギーとなるそうです。原子核の周りに分布する電子なんかまさにそれですね。

となるので、これを用いて de Broglie 波長は

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m(E - U(x))}}$$

と書くことができる。

以上で準備が全て整った。時間に依存しない波動方程式に、de Broglie 波長の式を代入して整理すると、次の方程式が得られる。

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \right] \phi(x) = E\phi(x)$$

この式が、時間に依存しない Schrödinger 方程式である。ただし  $\hbar = h/2\pi$  である。<sup>14</sup>ここで、

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

と置けば、Schrödinger 方程式はより簡単に

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

と書くことができる。ここで  $\hat{H}$  はハミルトニアンと呼ばれる量である。

Schrödinger 方程式に関する余談。ここでは時間に依存しないものをあつかっていますが、時間にも依存する場合の Schrödinger 方程式は  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H}\psi$  となります。ここから時間に依存しない Schrödinger 方程式を得たい場合は、 $\psi = \phi(x) \exp(-iEt/\hbar)$  を代入して、辺々を  $\exp(-iEt/\hbar)$  で割れば  $\hat{H}\phi = E\phi$  となります。

### Schrödinger 方程式の意味を考える

さて、とりあえず導出の過程をみてきた Schrödinger 方程式であるが、その意味を考えてみよう。まずはハミルトニアンについて考える。ハミルトニアンは、

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

と表された。この第一項は運動エネルギーを表す。なぜならば、波動方程式から Schrödinger 方程式を求める過程で、運動エネルギー  $K$  を用いて de Broglie 波長の式を

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m(E - U)}} = \frac{h}{\sqrt{2mK}}$$

と書き換えて、同様の操作を行うと、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \phi = K\phi$$

となるからである。

また、ハミルトニアンの第二項はそのままポテンシャルエネルギーを表す。

以上から、ハミルトニアンが全エネルギーを表すことが分かった。しかし、ここで注意しなければならないのは、ハミルトニアンは演算子であるということである。つまり、ハミルトニアンは全エネルギーを演算子形式で表したものである。だから、方程式をみて安直に

$$\hat{H} = E$$

<sup>14</sup> $\hbar$  については、金輪際断りなしに使うとマフーンが言っていました。なので、ちゃんと覚えておきましょう。読み方は”エイチバー”です。名前と呼ぶとすればディラック定数です。

などとすることはできない。

ここまでの説明では、なぜか分からない人がいるだろう。簡単な例をあげて考えてみよう。次の微分方程式は、おそらく意味が分からない人はいないだろう。

$$\frac{d}{dx}f(x) = af(x)$$

ここでの  $d/dx$  と  $a$  との関係が、まさに Schrödinger 方程式における  $\hat{H}$  と  $E$  の関係である。この微分方程式を見て、 $d/dx = a$  とする人はいないだろう。演算子 (ここでは微分演算子) とは、作用させる対象 (ここでは  $f(x)$ ) に対して、ある一定の規則に従って何か演算 (ここでは微分) をするものである。つまり、この式が意味することは、 $d/dx$  という微分演算子を  $f(x)$  に作用させた、つまり  $f(x)$  を微分したら、 $af(x)$  となるような関数がこの方程式の解だ、ということである。

もっと崩した言い方で言うと、演算子は作用する対象の中身をいろいろ変化させるものですね。例えば、 $e^x \sin x$  を微分したら、 $e^x \sin x + e^x \cos x$  になって、変化します。ただし、変化の仕方には決まりがあります。それで、微分演算子  $d/dx$  が  $f(x)$  を変化させると、たまたま  $af(x)$  となるような関数  $f(x)$  がこの方程式の解ですよ、ということです。

以上のことを踏まえて考えると、Schrödinger 方程式が表すことは、「ある関数  $\phi$  に、演算子  $\hat{H}$  を作用させた結果が、 $E\phi$  となるような関数がこの方程式の解である」ということである。

さて、ここで少し数学の話をしてしよう。ある適当な行列  $A$  があり、

$$A\vec{x} = \lambda\vec{x} \quad (\lambda \in \mathbb{C})$$

なる  $\lambda, \vec{x}$  があれば、 $\vec{x}$  を  $A$  の固有ベクトル、 $\lambda$  を  $A$  の固有値と呼ぶ。おそらく高校で勉強しているはず。ある行列  $A$  に対して、 $\lambda, \vec{x}$  を求める問題を固有値問題という。

さて、この方程式の左辺は行列と列ベクトルのかけ算だから、ベクトルの中身は当然変化する。当然変化の仕方は行列の中身によってそれぞれ異なるが、その変化 (演算) は行列のかけ算と言うある一定の規則に従っている。ということは、ベクトルの中身を一定の規則に従って変化させる行列というのは、演算子の一種であるという見方ができるのではないだろうか。実際に、量子論にはハイゼンベルクの行列力学という形式があり、行列は演算子として振舞っている<sup>15</sup>。一方、右辺は単にベクトルのスカラー倍である。

ここで、行列を演算子として、ベクトルを関数として置き換えてみると、その表すものは、Schrödinger 方程式と何ら違いはないことに気がつくだろうか。このことから、行列に対する固有値問題に対応する形で、ハミルトニアンに対する固有値問題を解くこと、つまりあるハミルトニアン  $\hat{H}$  に対して、固有値  $E$  と、固有関数  $\phi$  を求めることが、Schrödinger 方程式を解くことであるといえる。

この数学的事実が表す物理的な意味について考えてみよう。Schrödinger 方程式の中で、粒子が置かれている状況によって変化する要素は、ハミルトニアン  $\hat{H}$  だけである。つまり、ハミルトニアンがその粒子の置かれている状況を表しているのである。したがって、あるハミルトニアンに対する固有関数と固有値を求めることは、ある状況に対する波動関数とそのときとりうるエネルギーを求めるということである。ここで、波動関数とエネルギーは粒子がどんな状態であるか、ということを表している。

ここで言う粒子の置かれた状況の具体的な例が、次に扱う 1 次元井戸型ポテンシャル中の自由粒子の問題である。

<sup>15</sup>Schrödinger 方程式を解いて、波動関数を求めることから物理状態を調べるものを波動力学と呼び、一方行列を用いて物理状態を調べるものを行列力学といいます。

問 1次元の運動については、ハミルトニアンは次のように書けた。

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

では、2次元や3次元の運動のハミルトニアンはどのようになるか。

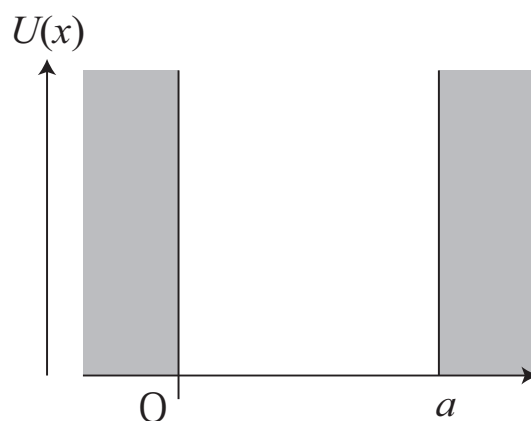
ヒント：通常の運動エネルギーは

$$K = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$$

のように書くことができた。ここで、ハミルトニアンの運動エネルギーを表す項は  $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$  である。

マフーン曰く、構造化学の授業で重要なことは、ある系のハミルトニアンを書くことができることだそうです。ハミルトニアンを書くことができるということは、つまり Schrödinger 方程式を書くことができるということです。Schrödinger 方程式さえ書くことができれば、あとは典型的な微分方程式をとくだけなので楽勝です。

### 1次元井戸型ポテンシャル中の自由粒子



1次元運動のハミルトニアンについて、ポテンシャルエネルギーが

$$U(x) = \begin{cases} 0 & (0 < x < a) \\ \infty & (x \leq 0, a \leq x) \end{cases}$$

となるようなものを、1次元井戸型ポテンシャル<sup>16</sup>という。横軸に  $x$ 、縦軸に  $U(x)$  をとって図示すれば、あたかも無限に深い井戸のようになっているので、このように呼ばれる。

さて、境界条件について考えてみよう。 $(x \leq 0, a \leq x)$  で  $U(x) = \infty$  ということは、粒子は  $(x \leq 0, a \leq x)$  の範囲には存在できないということになる<sup>17</sup>。このことから、 $x = 0, a$  には粒子が存在しないということがわかる。粒子が存在しないと、その点では  $\phi(x) = 0$  となるので(次の授業でマフーンが理由を説明すると言っていました<sup>18</sup>)、境界条件は  $\phi(0) = \phi(a) = 0$  となる。

<sup>16</sup>または1次元箱型ポテンシャル

<sup>17</sup>もし粒子が  $(x \leq 0, a \leq x)$  に存在できたとすると、無限に深い井戸のそこから這い上がってきたことになる。無限に深い井戸の底から這い上がるためには、無限に仕事をしなければならないので、ありえないですねー。貞子じゃあるまいし。

<sup>18</sup>先に答えを言っておくと、波動関数  $\phi(x)$  の絶対値の2乗が、粒子がその点に存在する確立なので、存在し得ない場所では  $\phi(x) = 0$  となるわけです。



では実際に Schrödinger 方程式を解いてゆく。  $0 < x < a$  では、Schrödinger 方程式は次のようになる。

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

この一般解は次のように与えられる。

$$\phi(x) = A \cos kx + B \sin kx$$

ここで、境界条件  $\phi(0) = \phi(a) = 0$  を用いると、解は次のようになる。

$$\phi_n(x) = B \sin \frac{\pi n}{a} x$$

一方、

$$\frac{d^2}{dx^2} \phi(x) = -k^2 \phi(x)$$

であるから、

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} k^2 &= E \\ k &= \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \end{aligned}$$

となる。境界条件からは、 $k = \pi n/a$  と求まっていたので、 $k$  を消去して  $E$  について解くと、

$$E = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad (n = 1, 2, \dots)$$

となる。

マフーンによれば、シアニン色素の吸収スペクトルの問題がまさに 1 次元井戸型ポテンシャルなのだそうです。シアニン色素とかその手の名前を聞いただけで胃がもたれてくるほどの化学アレルギーな自分には、物理モデルに還元されるのがなんとも有難い。

## Coffee Break -数式のない休憩-

### 最近思うこと

1. アパートの隣の部屋の人がやたら夜中に洗濯機を回す。ウザイ。
2. ピエロはよく見ると怖い。
3. ドナルドのランランルーはもっと怖い。
4. マクドナルドのポテトはおいしい。
5. 大学でジーンズをはいている人を見ずに1日過ごすことは不可能だと思う。
6. マフーンは三木谷社長に似ている。
7. 近くで見るともっと似ている。

このファイルの1ページ目に、いろんなおっさんたちをまぜまぜした写真がありますが、名前わかりますか？あれは全員量子論の発展に貢献した人達です。真ん中にご存知 Einstein ですね。右上は Schrödinger 方程式でおなじみの Schrödinger、右の中央は Heisenberg、行列力学と不確定性原理などで知られています。右下のおっさんは Bohr。前期量子論の発展に大きく貢献し、Heisenberg をはじめとして、彼の下で学んだ人達が後の量子論を大きく発展させていきました。中央下は Planck です。量子論の創始者であり、彼がいなければ量子論は無かった (or 発展が大きく遅れていた) でしょう。左下のヅラっばい人が de Broglie です。左上は、Bohr の先生の先生、つまり Rutherford の先生である Thomson です。原子のレーズンパンモデルを考えた人ですね。

## プリント6枚目

### 練習問題

(1) 「 $0 \leq x \leq a$  の中ではポテンシャルが0、その外側では無限大の井戸型ポテンシャルを考える。その中に質量  $m_1, m_2$  の2個の自由粒子が存在し、粒子間には相互作用が働かない(2粒子の間のポテンシャルも0)とする。 $0 \leq x \leq a$  の領域でのハミルトニアンを書け」

まずは、ハミルトニアンとはなにかというと、系の全エネルギーの演算子形式であった。だから、粒子の位置をそれぞれ  $x_1, x_2$  とすれば、古典的には運動エネルギー  $K$  は

$$K = \frac{1}{2}m_1 \left(\frac{dx_1}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2}m_2 \left(\frac{dx_2}{dt}\right)^2$$

となる。ここで、 $\frac{1}{2}m \left(\frac{dx}{dt}\right)^2$  に対応するのが  $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$  であるから、ハミルトニアンの運動エネルギーに対応する部分は

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{d^2}{dx_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{d^2}{dx_2^2}$$

となる。ポテンシャルエネルギーについては、相互作用を一切考えないので、場のポテンシャルや相互作用のポテンシャルがすべて0になり、結局ハミルトニアンは

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{d^2}{dx_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{d^2}{dx_2^2}$$

となる。

(2) (1次元調和振動子)「1次元の空間の中で、質量  $m_1$  の1個の粒子が運動する。そのポテンシャルが

$$U(x) = \frac{1}{2}kx^2$$

で与えられるとき、そのハミルトニアンを書け」

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{d^2}{dx_1^2} + \frac{1}{2}kx^2$$

となる。<sup>19</sup>

さて、前回の復習。Schrödinger 方程式を解くということは、どういうことだったろうか。

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

ハミルトニアンが演算子で、それに対応する固有値が  $E$ 、固有関数が  $\phi$  であり、この二つを求めることが Schrödinger 方程式を解くということであった。では、固有値  $E$  とはなんなのか。Schrödinger 方程式を求める際に定めたとおり、 $E$  は系全体のエネルギーである。つまり、粒子が持つことができるエネルギーといえる。1次元井戸型ポテンシャルの場合、

$$E = \frac{\hbar^2 n^2}{8ma^2} \quad (n = 1, 2, \dots)$$

となった。ここで  $n$  が整数だから、粒子のとりうるエネルギーはとびとびの値をとる。このように、エネルギーが離散的になることを、エネルギーが量子化されているという。

<sup>19</sup>ハミルトニアンの定義に、 $U(x)$  を代入するだけなので、説明は特に要らないですね？ちなみに、調和振動子の Schrödinger 方程式は解くことができますが、ちょっとテクニカルなので割愛。

物質に波動性を持たせることで、以上のような古典論では考えられないような結果を得た。古典論では、エネルギーは連続的な値をとると考えられていたが、量子論によってその考えは否定されることとなった。

しかし古典論が間違っているということではなくて、量子論によって古典論の適応範囲が明確になったととるべきですね。実際、古典論が成り立っているようなスケールでは、エネルギーがとびとびの値をとっても、エネルギーの最小単位が小さすぎて実際は連続的に見えるというだけです。

## 波動関数の意味

Born の確率解釈

波動関数  $\phi$  の絶対値の 2 乗  $|\phi|^2$  が、粒子の存在確率を与える

この解釈に初めて出くわすと、多分ほとんどの人が「なぜ？」と思うだろう。古典論では、波動方程式の解はそのまま波の形を表していた。しかし Schrödinger 方程式の解は、実際にそのような波形の波があるかということは問題にせず<sup>20</sup>、振幅の 2 乗が粒子の存在確率を表すということだけを事実として認めようということなのである。奇妙なことこの上ない。しかし実際に、これは実験結果とよく一致する。

では、なぜこのような解釈ができるのか、光 (光子) を引き合いに出して類推してみることにする。よく知られているように、光は粒子性と波動性を併せ持っている。ここで、光の強度について考えよう。光の強度が強いは、光を粒子と見れば光子の数が多いということであり、波動として見れば波の振幅が大きいということである。振幅が大きければ光の強度は強く、光子がたくさん存在する、つまり存在確率が高いということである。<sup>21</sup>

この確率解釈を用いれば、プリント No.5 で突然持ち出された  $\phi(0) = \phi(a) = 0$  という境界条件も理解できる。ポテンシャルエネルギーが  $\infty$  である場所には粒子は存在できないから、その地点での  $\phi(x)$  が 0 となるから、結局境目の  $x = 0, a$  で  $\phi(0) = \phi(a) = 0$  となるのである。

## 波動関数の規格化

さて、前節で波動関数の絶対値の 2 乗が、その地点に粒子が存在する確率だということを説明した。ここで、確率の大事な性質を思い出してみよう。確率は、すべての場合の確率を足し合わせる合計が 1 となる。では、波動関数の場合はどうなるだろうか。

$|\phi|^2$  を確率の '密度' として考えるとわかりやすいだろう。波動関数の絶対値の 2 乗  $|\phi|^2$  のように連続関数の場合、確率の総和は全空間について積分したものになる。それが 1 でないといけな

い。これを、1 次元井戸型ポテンシャルで考えてみると、

$$\int_0^a |\phi|^2 dx = B^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi}{a} x dx = \frac{a}{2} B^2 = 1$$

より

$$B = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

となり、振幅が決定される。これで波動関数から未定係数が無くなる。この確率のためのつじつまあわせを、波動関数を規格化する、という。このようにして、これからは Schrödinger 方程式の解

<sup>20</sup>Schrödinger 自身はこのような波が実際に存在すると考えていたそうです。

<sup>21</sup>この例はとりあえず納得させるためのもので、実際の現象の説明になっているわけではないというのが現時点での自分の解釈ですが、どうなのでしょう。詳しい人教えて。

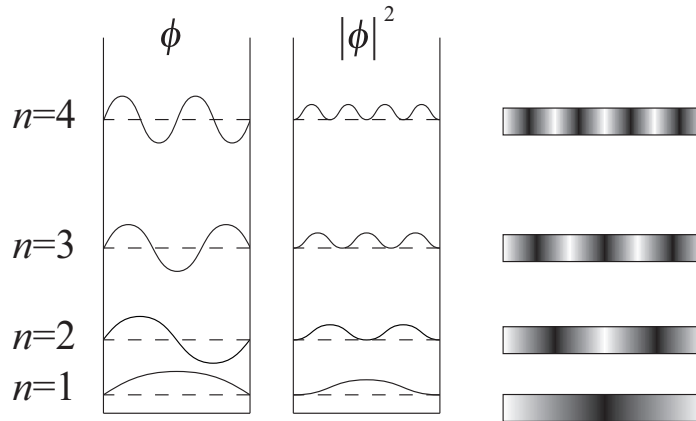
を規格化した波動関数のみを扱う対象とする。したがって、1次元井戸型ポテンシャルの解は次のようになる。

$$\phi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \quad (n = 1, 2, \dots)$$

ここで、 $n = 0$  の場合は除かれる。なぜなら、 $n = 0$  のとき  $\phi = 0$  となり、存在確率が0となるので、そのような状態は無いからである。

### 1次元井戸型ポテンシャル中の自由粒子の振る舞い

さて、1次元井戸型ポテンシャル中の自由粒子が、どのような振る舞いをみせるのかを具体的に考察していこう。



1次元井戸型ポテンシャル中の自由粒子のエネルギーは、

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8ma^2} \quad (n = 1, 2, \dots)$$

で与えられ、波動関数は

$$\phi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \quad (n = 1, 2, \dots)$$

また、存在確率は

$$|\phi_n|^2 = \frac{2}{a} \sin^2 \frac{n\pi}{a} x \quad (n = 1, 2, \dots)$$

となる。

上図はあくまでイメージであり、実際に波動関数のような波や、確率の波が波として存在するというわけではない。

## 古典論との比較

### 1. ゼロ点エネルギー

前述のように、古典論でエネルギーは連続的な量として扱っていた。一方量子論では、1次元井戸型ポテンシャルの例で見たように、エネルギーは離散的になる。ここで、古典論では粒子がとりうる最も低いエネルギーは0であった。しかし、量子論ではそのような状態は存在せず、もっとも安定な状態 ( $n=1$ ) において

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

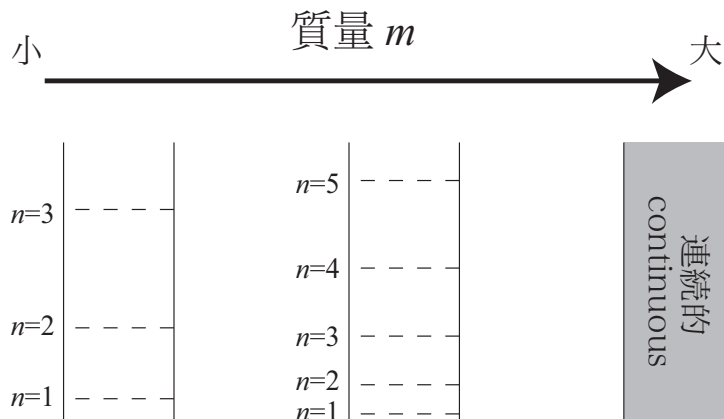
の、ゼロ点エネルギーと呼ばれるエネルギーを持つ。

### 2. 質量の効果

隣り合うエネルギー準位間の差  $\Delta E_n = E_{n+1} - E_n$  は

$$\Delta E_n = \frac{h^2}{8ma^2}(2n+1) \quad (n=1, 2, \dots)$$

と表される。ここで、 $m$  が極めて大きな値をとれば、 $\Delta E_n$  は無視できるほど小さくなり、エネルギーは”ほぼ”連続量となり、古典論と矛盾しなくなる。また、ゼロ点エネルギーも”ほぼ”0とみなせる。量子論を近似したある特殊な状態が、古典論ということになる。



### 3. 井戸の大きさと効果

井戸の大きさ、つまりここでは  $a$  の値が大きくなると、やはり  $\Delta E_n$  が小さくなり、十分長ければエネルギー準位がやはり”ほぼ”連続になる。これはたとえば、多数の原子が集まっているような状態である。ここで、電子は2つ以上が特定のエネルギー準位 (量子状態) をとることはできない<sup>22</sup>ので、銅のように多くの電子をもつ原子は、エネルギーが低い方から順番に各エネルギーの状態に電子がうまってゆく。ここで、エネルギーが比較的低いところでは、原子による拘束が強く、電子は自由に動くことができない。しかし、エネルギーが比較的高い準位にある電子は、原子による拘束が弱いため、自由に動くことができる。この原子が自由に動けるエネルギー準位の”帯”<sup>23</sup>を、伝導帯といい、電気伝導に大きな影響を持つ。また、エネルギーが低い方から電子が詰まっているエネルギー帯を充満帯という。

<sup>22</sup>パウリの排他律

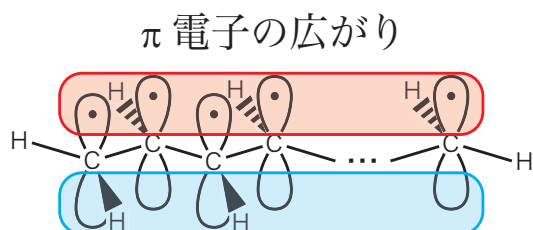
<sup>23</sup>複数のエネルギー準位がまとまっているので、帯 (band) のように捉えることができる。

電気が流れるということは、電子が移動するということだから、充満帯から伝導帯に電子がジャンプすることができれば、伝導性を示す。この充満帯と伝導帯のエネルギーの差を、禁制帯幅 (バンドギャップ) という。ここで、 $a$  の値が大きい場合については、バンドギャップが小さく、伝導性をもつ。

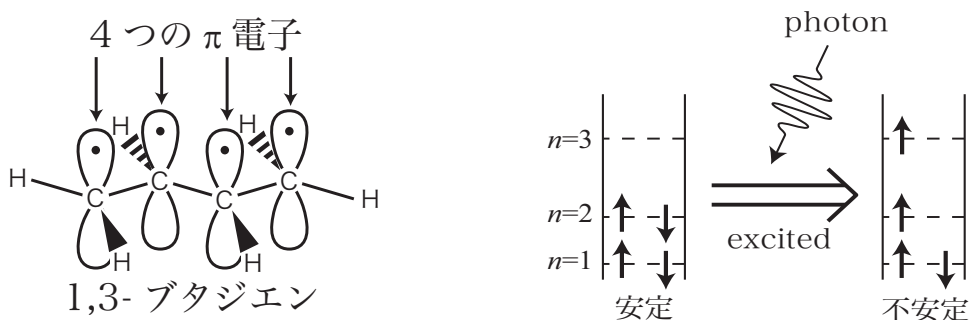
しかし、 $a$  の値が小さくなるほど、 $\Delta E_n$  が大きくなるから、当然バンドギャップも大きくなる。これは、物質をナノメートルレベルのサイズにすることと対応し、バンドギャップが大きくなる、つまりエネルギー準位が離散化することを量子効果と呼ぶ。バンドギャップが大きくなると、伝導性は低くなるから、物質は半導体もしくは絶縁体となる。このように、物質のサイズをナノメートルレベルまで制御して、量子効果を利用するテクノロジーもナノテクノロジーのひとつである。

### 共役ポリエン分子の光吸収

共役ポリエン分子  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} = \text{CH} - \dots = \text{CH}_2$  は、 $\pi$  電子共役系をもつ。 $\pi$  電子は分子の中を自由に動き回ることができるが、外側に出ることはできない。つまり、1次元自由粒子モデルとして扱うことができる。



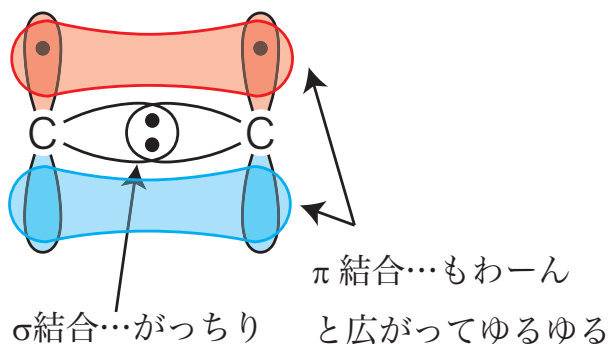
では、1,3-ブタジエンについて考えてみよう。ブタジエンは4つの $\pi$ 電子をもち、 $n = 1$ のエネルギー準位に2個、 $n = 2$ のエネルギー準位に2個 $\pi$ 電子が詰まっている。光吸収では、 $n = 2$ の準位にある電子が $n = 3$ へ遷移するときに、 $\Delta E_2 = E_3 - E_2$ に相当するエネルギーを持つ光が吸収される。



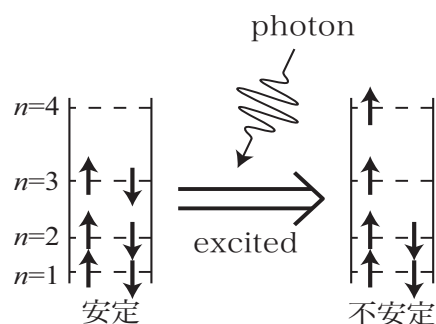
## プリント No.7 水素原子への Prelude

### 共役ポリエンの光吸収

前回のプリントで 1,3-ブタジエンはやったので詳しい話は省略する。



炭素原子同士の二重結合は、 $\sigma$  結合と  $\pi$  結合により形成されている。 $\sigma$  結合は比較的'がっちりした'結合なので、電子は結合部分に局在化しているが、 $\pi$  結合は比較的'ゆるい'結合なので、二重結合と単結合が交互に並んでいるような直鎖 ( $\pi$  共役系) を自由に動くことができるため、どこかに局在化しているということではなく、共役系全体にまんべんなく広がったような状態になっている (非局在化)。このように非局在化しているため、 $\pi$  電子の振る舞いを自由粒子モデルで取り扱うことができる。



1,3-ブタジエンの場合と同様に、共役系が長くなった場合でも同様に計算することができる。上の図は、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$  の電子のエネルギー準位を示したものである。ここで、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$  の場合と比較してみよう。



共役ポリエー	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>
共役系の長さ	0.578nm	0.867nm
吸収する光のエネルギー	$\Delta E_2 = 9.02 \times 10^{-19}[\text{J}]$	$\Delta E_3 = 5.61 \times 10^{-19}[\text{J}]$
吸収する光の波長	220nm	353nm

$$\text{ただし } E_n = \frac{h^2}{8ma^2} \{(n+1)^2 - n^2\} = \frac{h^2}{8ma^2} (2n+1)$$

この表から、共役系が長いほうが、光吸収の際の吸収するエネルギーが小さくなっていることがわかる。これは、隣り合う準位のエネルギー差  $E_n$  が、 $a^2$  に反比例していることから明らかである<sup>24</sup>。吸収するエネルギーが小さくなるとは、こういった意味があるのか考えてみる。光のエネルギーは、

$$E = h\nu$$

によって与えられた。つまり、エネルギーが小さくなるということは、吸収される光の振動数  $\nu$  が小さくなるということである。光の振動数  $\nu$  と、波長  $\lambda$  には  $\nu\lambda = c$  という関係があるから、エネルギーが小さくなると、波長は長くなるということがわかる。

[参考]

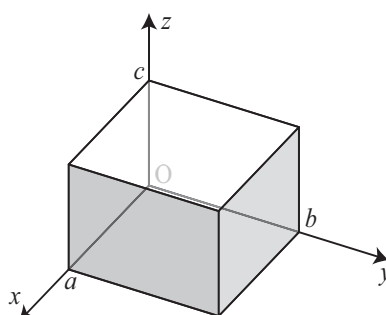
電磁波のうち、可視光線の波長は、おおよそ短波長側が 360nm ~ 400nm、長波長側が 760nm ~ 830nm である、と JIS Z8120 に定義されている。

<sup>24</sup>細かいことを言えば、共役系が長くなれば、それだけ  $\pi$  電子の数も増えるため、より量子数  $n$  が大きい準位まで電子で満たされることになる。ということは、 $(2n+1)$  も大きくなる。しかし、共役形の長さの増加したとき、 $E_n$  の大きさに対する  $(2n+1)$  の値の変化の影響は、 $1/a^2$  に比べて小さい。よって、共役系の長さが増えるほど、光吸収の際の吸収するエネルギーは小さくなる。

1. Schrödinger 方程式の 3 次元への拡張
2. Born-Oppenheimer 近似
3. 球面座標

以上のことが、水素原子を記述するために必要な準備である。以下、これらを順番に準備してゆく。

### 3 次元の井戸型ポテンシャル



さて、今までは 1 次元井戸型ポテンシャルの自由粒子の場合について考えてきたが、次に 3 次元に拡張してみよう。3 次元の井戸型ポテンシャルは、井戸というよりも箱のような状態である。つまり、ポテンシャルエネルギー  $U(x, y, z)$  が  $0 < x < a, 0 < y < b, 0 < z < c$  で 0 であり、それ以外の領域では  $\infty$  である。

なにはともあれ Schrödinger 方程式を立てよう。ハミルトニアンは、運動エネルギーだけでよいから、3 次元井戸型ポテンシャルの Schrödinger 方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \phi(x, y, z) = E\phi(x, y, z)$$

この状況下では、境界条件はどうなるだろうか。箱から出られないのだから、箱を囲む全ての面で波動関数が 0 となればよいことはすぐわかるだろう。1 次元では点、2 次元では線、3 次元では面が境界となる。具体的に数式で表すと、

$$\phi(0, y, z) = \phi(a, y, z) = 0 \quad (\forall y \forall z)$$

$$\phi(x, 0, z) = \phi(x, b, z) = 0 \quad (\forall z \forall x)$$

$$\phi(x, y, 0) = \phi(x, y, c) = 0 \quad (\forall x \forall y)$$

となる。さてこれから解を求めたいわけだが、このままでは解くことはできない。なぜなら、3 つの変数が入り混じった形になっているからである。そこで、波動方程式を解くときに用いた方法を使ってみることにする。すなわち、波動関数を  $\phi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$  というように、 $x, y, z$

に依存する項を分離して積の形に書けると仮定する。これを Schrodinger 方程式に代入して、両辺を  $X(x)Y(y)Z(z)$  で割ると<sup>25</sup>、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{X(x)} \frac{d^2}{dx^2} X(x) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Y(y)} \frac{d^2}{dy^2} Y(y) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Z(z)} \frac{d^2}{dz^2} Z(z) = E$$

となり、変数分離形となる。これはつまり、適当な定数  $E_x, E_y, E_z$  をとれば、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{X(x)} \frac{d^2}{dx^2} X(x) = E_x$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Y(y)} \frac{d^2}{dy^2} Y(y) = E_y$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Z(z)} \frac{d^2}{dz^2} Z(z) = E_z$$

$$\text{ただし } E_x + E_y + E_z = E$$

となるということである<sup>26</sup>。あとは、 $X(x), Y(y), Z(z)$  について解くだけであるが、解き方は今までと同様である。素朴に解けば、

$$\phi_{n_x, n_y, n_z} = A \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c}$$

となるが、これを規格化しなければならない。3次元の場合の規格化は、 $|\phi|^2$  が確率の密度だとすれば、次のようになる。

$$1 = \int_0^a dx \int_0^b dy \int_0^c dz A^2 \sin^2 \frac{n_x \pi x}{a} \sin^2 \frac{n_y \pi y}{b} \sin^2 \frac{n_z \pi z}{c}$$

一見複雑そうだが、 $x, y, z$  が分離されているので、それぞれの変数だけに注目して積分すれば、容易に

$$A = \sqrt{\frac{8}{abc}}$$

という結果が得られる。また、エネルギー固有値は

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

となる。

### Born-Oppenheimer 近似

水素原子記述のための準備その2、Born-Oppenheimer 近似。水素原子は1つの原子核と、1つの電子から成っている。水素原子を記述する場合は、原子核と電子の運動両方を考慮に入れなければならない。しかし、原子核の質量  $M$  と、電子の質量  $m$  は  $M : m \simeq 1840 : 1$  であり、 $m$  に比べて  $M$  がきわめて大きい。質量が大きいということは、それだけ動きにくいということである。つ

<sup>25</sup> 数学的に見れば、 $X(x)Y(y)Z(z)$  が0ではない保証が無いのに  $X(x)Y(y)Z(z)$  で割ってしまうのは、少々乱暴です。しかし、物理ではこのような特異な場合がないよううまく波動関数をとってある、と考えるのが通例なようです。道具としての数学なので、あんまり厳密さにはこだわらないみたいです。

<sup>26</sup> 節末補足参照

まり、原子核の運動は、電子の運動に比べて'のそのそ'しているので、無視してもよい、と考えるのが Born-Oppenheimer 近似である<sup>27</sup>。

数学的にこれを検証してみよう。原子核と電子のような 2 体問題を考える場合は、外力を無視すれば重心が等速直線運動をする。そのため、重心に対する相対運動を考えて、重心が静止していると考えるのが都合が良い。ここで、原子核、電子の位置をそれぞれ  $x_n, x_e$  とすれば、重心の位置  $x_G$  は

$$x_G = \frac{Mx_n + mx_e}{M + m} = \frac{x_n + \mu x_e}{1 + \mu} \quad \left(\mu \equiv \frac{m}{M}\right)$$

と表されるが、 $m \ll M$  で  $\mu$  が無視できるほど小さいとすると、

$$x_G \simeq x_n = 0$$

となる。これより、原子核の運動は無視できることがわかる。

ちなみに、Born-Oppenheimer 近似をしない場合のハミルトニアンは次のようになる。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_{n1}^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_{n2}^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_{n3}^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_{e1}^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_{e2}^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_{e3}^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{x}_e - \mathbf{x}_c|}$$

#### 補足

$N$  変数関数  $F(x_1, x_2, \dots, x_N)$  が

$$F(x_1, x_2, \dots, x_N) = f_1(x_1) + f_2(x_2) + \dots + f_N(x_N)$$

というように、1 変数関数の和で表すことができたとする。ここで、 $F = C$  ( $C$  は定数) という方程式を考え、両辺を  $x_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) で微分すると、

$$\frac{\partial}{\partial x_i} F(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{d}{dx_i} f_i(x_i) = 0$$

となり、 $x_i$  に依存しない項は全て消える。 $x_i$  で微分して 0 となるような関数  $f_i$  は定数であるから、

$$f_i(x_i) = C_i$$

であることがわかる。つまり、 $F = C$  という方程式の解は、 $f_i(x_i) = C_i$  の解をそれぞれの  $i$  について解いたものになり、変数を分離した問題に言い換えることができる。

<sup>27</sup>関係としては、地球と太陽とほぼ同じとみなせますね。ちなみに、太陽量の質量:地球の質量はおおよそ 333000 : 1 です。

## プリント 8 枚目 3次元の落穂拾い

### エネルギー準位と縮退

3次元井戸型ポテンシャルにおいて、エネルギー固有値は

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{2m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

と3つの量子数  $n_x, n_y, n_z$  で表された。ここで  $a = b = c$  の場合、 $E_{n_x, n_y, n_z}$  の値は  $(n_x, n_y, n_z) = (1, 1, 2), (1, 2, 1), (2, 1, 1)$  で全て同じ値をとる。量子数の組み合わせは、ひとつの状態を表しているため、これは異なる状態でエネルギー固有値が同じであることを表している。このように、複数の異なる状態が、同じエネルギー準位にあることを、「縮退している」という。また、 $n$  の異なる状態が縮退していることを、「 $n$  重に縮退している」という。

さてここで、縮退している状態から、 $c$  の値だけが何らかの影響によって変化したとしよう。すると、 $(n_x, n_y, n_z) = (1, 2, 1), (2, 1, 1)$  と、 $(n_x, n_y, n_z) = (1, 1, 2)$  のエネルギー準位に差が生じる。このように、縮退していたひとつの状態が何らかの影響で異なるエネルギー準位をとるようになることを、「縮退が解ける」という。

一般に、対象となる系が対称性を持つ場合に縮退が起こっている。たとえば、3次元井戸型ポテンシャルには、 $a = b = c$  という対称性がある。

### 3次元での規格化

3次元での規格化は、2次元とほとんど同じ感覚で行うことができる。すなわち、波動関数の絶対値の2乗を存在確率の密度と考え、全域で積分すればよい。3次元での密度なので、体積を掛けたものが確立になるから、微小体積  $dV$  を考えれば、規格化条件は

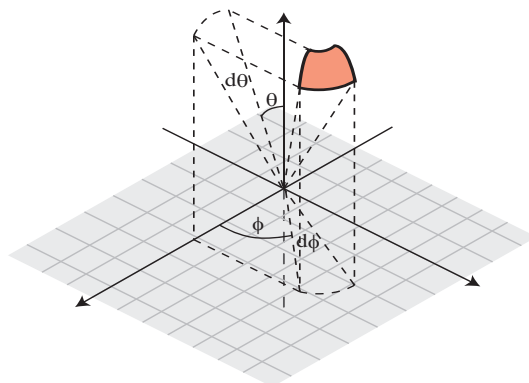
$$\int |\phi|^2 dV = 1$$

となる。直交座標系では、

$$\iiint |\phi|^2 dx dy dz = 1$$

である。

さて、球面座標系の場合はどうなるだろうか。2つのアプローチで求めてみよう。まずは、図形的に考えてみよう。



$r$  が一定のまま、 $\theta$  と  $\phi$  の微小変化  $d\theta, d\phi$  を考えると、図のようになる。赤く塗った部分の微小面積  $dS$  は、 $r^2 \sin \theta d\theta d\phi$  となる。次に  $r$  の微小変化  $dr$  を考えると、微小体積  $dV$  は、微小面積  $dS$  を  $dr$  だけとてんのように押し出した体積だから、 $dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$  となる。よって、規格化条件は

$$\iiint r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = 1$$

である。

次に、数学的に考えてみよう。積分における変数変換の定理を用いる。すなわち、

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

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

$$z = r \cos \theta$$

であるから、ヤコビアン  $J$  は

$$J = \det \begin{pmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \theta} & \frac{\partial x}{\partial \phi} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \theta} & \frac{\partial y}{\partial \phi} \\ \frac{\partial z}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial \theta} & \frac{\partial z}{\partial \phi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi & r \cos \theta \cos \phi & -r \sin \theta \sin \phi \\ \sin \theta \sin \phi & r \cos \theta \sin \phi & r \sin \theta \cos \phi \\ \cos \theta & -r \sin \theta & 0 \end{pmatrix} = r^2 \sin \theta$$

となるので、規格化条件は

$$\iiint |\phi|^2 dx dy dz = \iiint |\phi|^2 |J| dr d\theta d\phi = \iiint r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = 1$$

である。

問 実は、前頁の図には 1 つ間違いがある。どこがおかしいか指摘せよ。

作った後から間違いを発見して、直すのが面倒という筆者の横着ではない、かも。

### ハミルトニアンの座標変換

3次元での Schrödinger 方程式は、ボルン-オッペンハイマー近似により

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z) \right) \Phi = E\Phi$$

であった。ここで、 $\mu$  は換算質量で、

$$\mu = \frac{Mm}{M+m} \simeq m \quad (m \ll M)$$

である。

水素原子について Schrödinger 方程式を立てる場合、原子という球対称なものを扱う都合上、球面座標系を用いるほうが都合が良い。単なる座標変換であれば、おそらく高校生でも次のように難なく座標変換できることと思う。

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

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

$$z = r \cos \theta$$

しかし、Schrödinger 方程式において、ハミルトニアン  $\hat{H}$  は演算子である。球面座標系では、ハミルトニアンは

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + U(x, y, z)$$

というようになっている。このように、微分演算子の座標変換は複雑で一筋縄ではいかない。

では実際にどのように座標変換するかを見ていこう。計算がとても面倒なので、実際に計算する必要はないが、どのように考えながら計算していくのかを理解しておくことは重要である。

まず、微分の変数変換の簡単な場合から見ていこう。  $x = x(t)$  の関数  $f(x)$  について、

$$\frac{df}{dx} = \frac{df}{dt} \cdot \frac{dt}{dx}$$

という関係が成り立つ。  $x$  がちょっと変化したとき、  $f$  もちょっと変化して、そのとき  $df/dx$  というのは、  $x$  と  $f$  それぞれの変化の割合を表している。そこで、今度は  $t$  が変化したとき、  $f, x$  はそれぞれちょっと変化する。このとき、直接分かるのは  $f$  と  $t$  の変化の割合  $df/dt$  と、  $x$  と  $t$  の変化の割合  $dx/dt$  である。そこで、  $df/dt$  を  $dx/dt$  で割ってやれば、間接的に  $x$  と  $f$  それぞれの変化の割合  $df/dx$  が求まるということである。以上数学的にはあんまり厳密じゃない説明。

では、変数の数が増えたときはどうなるだろうか。  $f(x, y, z), x = x(r, \theta, \phi), y = y(r, \theta, \phi), z = z(r, \theta, \phi)$  であるとき、  $\partial f/\partial x$  を求めたい。  $x$  が変化したということは、  $r, \theta, \phi$  も変化したということである<sup>28</sup>。1変数の場合から類推すると、  $\partial f/\partial x$  は次のようになる。

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

ここで、この変数変換は任意の関数に対して成り立つから、結局偏微分演算子  $\partial/\partial x$  に関して、

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

という関係が成り立っているといえる。  $\partial/\partial y, \partial/\partial z$  についても同様である。

では、球面座標の場合はどのように変換されるのだろうか。ここで問題となるのが、  $\partial r/\partial x, \partial \theta/\partial x, \partial \phi/\partial x$  の計算である。  $\partial r/\partial x$  を例にとって考えると、球面座標系では、  $x, y, z$  がそれぞれ  $r, \theta, \phi$  の関数として与えられているので、直接  $\partial r/\partial x$  を計算することはできない。ここで注意したいのが、  $\partial x/\partial r$  を計算して逆数をとってやろう、と考えては間違いだということである。なぜなら、  $\partial r/\partial x$  は  $y, z$  を固定した状態で  $r$  を微分している。しかし、  $\partial x/\partial r$  では、  $r$  の微小変化を考えているので、  $y, z$  も変化してしまうので、逆数をとっても等しくはならないのである。ここが偏微分のやっかいなところである。

ではどうするか。方法は2通りある。まずは球面座標の変換式を、  $r, \theta, \phi$  について解き、それから計算する方法である。そしてもう一つは、球面座標からデカルト座標への演算子の変換式を求め、そこから  $\partial r/\partial x, \partial \theta/\partial x, \partial \phi/\partial x$  について解く方法である。今回は、簡単<sup>29</sup>な後者の方法を用いることにしよう。

<sup>28</sup>例えば、  $r$  だけが変化した場合も考えられるが、任意の微小変化に対しては  $r, \theta, \phi$  全てが変化したと考えるのが妥当です。

<sup>29</sup>といっても計算はやっぱり面倒。

まず、球面座標からデカルト座標への微分演算子の変換は次のようになる。

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial r} &= \frac{\partial x}{\partial r} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial r} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial r} \frac{\partial}{\partial z} = \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial x} + \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial y} + \cos \theta \frac{\partial}{\partial z} \\ \frac{\partial}{\partial \theta} &= r \cos \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial x} + r \cos \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial y} - r \sin \theta \frac{\partial}{\partial z} \\ \frac{\partial}{\partial \phi} &= -r \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial x} + r \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial y}\end{aligned}$$

これを行列で書けば次のようになる。

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{\partial}{\partial \theta} \\ \frac{\partial}{\partial \phi} \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \left\{ A \equiv \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \\ r \cos \theta \cos \phi & r \cos \theta \sin \phi & -r \sin \theta \\ -r \sin \theta \sin \phi & r \sin \theta \cos \phi & 0 \end{pmatrix} \right\}$$

左から逆行列  $A^{-1}$  をかければ、デカルト座標から球面座標への変換が得られる。 $A$  の  $i$  行  $j$  列を除いた行列の行列式  $\Delta_{ij}$  を用いて、 $A$  の余因子は  $\tilde{a}_{ij} = (-1)^{i+j} \Delta_{ij}$  となる。 $A$  の逆行列  $A^{-1}$  は、余因子行列  $\tilde{A} = (\tilde{a}_{ij})^t$  を用いて

$$A^{-1} = \frac{\tilde{A}}{|A|}$$

となる。計算すると、次のようになる。

$$A^{-1} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi & \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} & -\frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \\ \sin \theta \sin \phi & \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} & \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \\ \cos \theta & -\frac{\sin \theta}{r} & 0 \end{pmatrix}$$

よって、微分演算子の変換は次のように求まる。

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x} &= \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \frac{\partial}{\partial y} &= \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \frac{\partial}{\partial z} &= \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}\end{aligned}$$

あとはここから、 $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ ,  $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$ ,  $\frac{\partial^2}{\partial z^2}$  を求めてやればいいだけであるが、計算に注意が必要である。

$\frac{\partial^2}{\partial z^2}$  を例にとって考えてみる。

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial}{\partial z} = \left( \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \left( \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$$

であるが、ここで展開するときまちがっても  $(a+b)^2 = a^2 + 2ab + b^2$  の展開公式を使ってしまわないように。演算子の場合、掛け算に交換性は保障されていないので、掛け算の順番に気をつけ



る必要がある。微分演算子そのものは交換性があるが、微分演算子の前にいろいろと余分なものがひっついているから注意が必要。これを実際に展開していくと、

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial z^2} &= \cos\theta \frac{\partial}{\partial r} \left( \cos\theta \frac{\partial}{\partial r} \right) - \cos\theta \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\sin\theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{\sin\theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \cos\theta \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\sin\theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{\sin\theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\ &= \cos^2\theta \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \cos\theta \left\{ \left( \frac{\partial}{\partial r} \frac{\sin\theta}{r} \right) \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin\theta}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} \right\} \\ &\quad - \frac{\sin\theta}{r} \left\{ \left( \frac{\partial}{\partial \theta} \cos\theta \right) \frac{\partial}{\partial r} + \cos\theta \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} \right\} + \frac{\sin\theta}{r} \left\{ \left( \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\sin\theta}{r} \right) + \frac{\sin\theta}{r} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right\} \end{aligned}$$

のようになる。後は計算したい人が計算すればよい。このようにして、微分演算子の座標変換を行うことができる。

問 球面座標系のハミルトニアンを、座標変換の計算を用いて求めよ。

## 前半戦終了