13:15
〜
17:20

構造化学 第5回

前回（何となく）シュレーディンガー方程式を導出した。これは、量子力学で最も重要な方程式である。本来基本方程式は天下り的に与えられるものなので モヤモヤ感が残る人もいただろう。それは正しい感覚である。

今回は、現代的なシュレーディンガー方程式のたて方を紹介し、最も簡単な系である一次元の井戸の問題に適用する。そして ポリエンの光の吸収に応用できることを示す。

ただし、現代的なシュレーディンガー方程式のたて方にもモヤモヤ感は残る…否、もっとこれじゃない感がある人も出てくるかもしれない

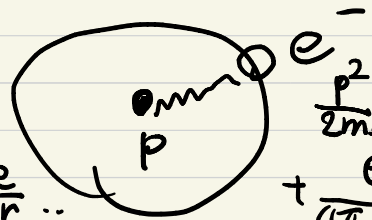
5−1：量子力学への移行、シュレーディンガー方程式のたて方
5−2：一次元の井戸の中の粒子を量子力学的に解く
5−3：粒子の存在確率
5−4：一次元の井戸中の粒子の解を調べる
5−5：ポリエンの励起状態

13:20– 13:25

5-1. 量子力学への移行、シュレーディンガー方程式のたて方

概要

ある系について古典的には知っているが、量子力学でときたいときの処方せん(水素原子を思いうかべよう…)



$\frac{p_e^2}{2m_e}, \frac{p_p^2}{2M_p}, \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e}{r} \cdots$

$\frac{p^2}{2m_e} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$

☆ 系の要素(電子, 核, クーロン力…)はわかっている

$\Updownarrow$

☆ 古典系のハミルトニアンを知っている

$\Downarrow$

☆ 古典系のハミルトニアンは $H(p, q)$ の形をしている

$\Downarrow$ p: 運動量, q: 座標 (例えば $q_1 = x$, $q_2 = y$, $q_3 = z$)

☆ $p \to -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$, $q \to x$ におきかえる (???)

$\Downarrow$

☆ 量子的ハミルトニアン $\hat{H}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, x\right)$ をゲット

$\Downarrow$

☆ $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$ $(n=1, 2, \cdots)$ を立てられる

$\Downarrow$

☆ 偏微分方程式(または固有値問題)を解いて ψ_n, E_n を求めて、性質を調べる。

$\Downarrow$

めでたしめでたし。

● まずはシュレーディンガー方程式を見てみよう。

一次元のポテンシャル$V(x)$下での(時間に依存しない)一粒子の
シュレーディンガー方程式は、

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \quad (n=1,2,\cdots$$

で与えられる。

ここで、$\hat{H}$は(量子的)ハミルトニアンで以下のような形をしている

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

ψは 波動関数、固有波動関数、固有ベクトル ｝ Eは、エネルギー固有値。となる。

- 時間に依存しない…系の定常状態(定常波)のみ考えるということ。
- $\hat{H}$は微分演算子? yes. シュレーディンガー方程式は偏微分方程式.
- ψ_nとは何? ψ_nは系の固有状態 定常波のようなもの
  シュレーディンガー方程式の解として得られる。
  ボーアモデルにおける電子軌道と類似
- E_nとは何? E_nは系の固有状態ψ_nに対応するエネルギー
  シュレーディンガー方程式の解として得られる。
- nとは何? ψ, Eは1つだけでなくたくさん存在するので"n番目"

13:30〜15:35

● ・シュレーディンガー方程式の数学的な見方、あれこれ。

◎ ぱっと見、偏微分方程式。

◎ 実は、(線形代数で出てくる)行列の固有値問題

ただし、一般に次元は無限

$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$　$\hat{H}$: ハミルトニアン, ψ_n 固有波動関数, E_n 固有エネルギー

$\Updownarrow$

$H x_n = \lambda_n x_n$　H : N×N 行列, x_n 固有ベクトル, λ_n 固有値

エルミート行列

nは、n番目の、をあらわす。

◎ なぜ古典力学から量子力学に移行するときハミルトニアンを使うのか?

本質的に無意味)

よくわからない…(古典という下位理論から量子という上位理論を見上げるのは。

しかし、アインシュタイン・ド・ブロイの式 $\lambda = \frac{h}{p}$ と、親和性が

高そうなのは これまでの位置と速度で書くニュートンの運動方程式

より位置と運動量で書いたハミルトンの運動方程式だと思われるし

実際、多くの古典と量子の"対応"があることがわかる(JJサクライのChap1)

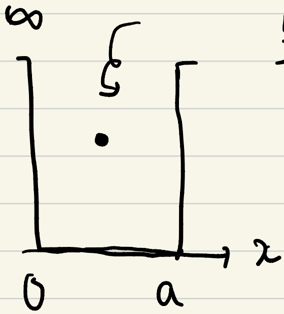
例・Poissonかっこ式と演算子の交換関係

・運動量演算子と位置の無限小正準変換

ただし形式が違うだけで、2つの運動方程式は全く同じ結果を与える。

13:35 - 13:60

5-2 : 一次元の井戸の中の粒子を量子力学的に解く



無限大のポテンシャル

$$V(x) = \infty \qquad x<0,\ a<x.$$

の中に、1つだけ粒子を入れるとする。この系を量子力学的にといてみよう。古典的に考えるとハミルトニアンは

$$H(x,p) = \begin{cases} \dfrac{p^2}{2m} & 0 \leq x \leq a \quad \left(\dfrac{1}{2}mv^2\right) \\ 0 & x<0,\ a<x \end{cases}$$

これを $p \to -i\hbar \dfrac{\partial}{\partial x}$, $x \to x$ として量子的ハミルトニアンは

$$\hat{H} = \begin{cases} \dfrac{\hat{p}^2}{2m} = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2}{dx^2} & 0 \leq x \leq a \\ 0 & x<0,\ a<x \end{cases}$$

となる。よってシュレーディンガー方程式は

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \qquad n=1,2,3 \ldots$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x) \qquad n=1,2,3,\ldots$$

となる。

13:60 - 45

前回 波動方程式を導いたが、これと似た形をしている
2階の偏微分方程式なので、2つの条件が必要で、

これらは $\psi(0)=0$, $\psi(a)=0$. という境界条件となる.

ポテンシャル ∞ の井戸に粒子は閉じこめられているので

さて.

$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)=E\psi(x)$ を解くと、前回の結果よりただちに解は

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

という形をしていることがわかる。

ここまでで $E=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$ という形をしているのもわかる。

実際,

$$\frac{d^2}{dx^2}(A\sin kx + B\cos kx)$$

$$= \frac{d}{dx}(kA\cos kx - kB\sin kx)$$

$$= -k^2A\sin kx - k^2B\cos kx$$

$$= -k^2\psi(x)$$

代入して $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)=\frac{\hbar^2k^2}{2m}\psi(x)$.

よって $E=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$ となって確かめられた。

境界条件 $\psi(0)=0$ を代入すると.

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

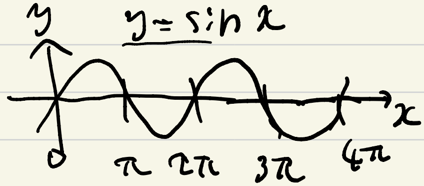
$$\psi(0) = 0 + B$$

$$B = 0.$$

$\psi(x)=A\sin kx$ である必要がある.

13:45-50

さらに境界条件 $\psi(a)=0$ を代入すると。(下図をみながら…)



$$\psi(x) = A\sin kx$$
$$\psi(a) = A\sin ka = 0.$$
$$ka = n\pi$$
$$k = \frac{n\pi}{a} \quad (n=1,2,3\cdots)$$ となる。

よって、 $$\psi_n(x) = A\sin\frac{n\pi}{a}x.$$

ここで $k=\frac{n\pi}{a}$ を $E=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$ に代入すると、

$$E = \frac{\hbar^2k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 = \frac{n^2\hbar^2\pi^2}{2ma^2} \quad (n=1,2,3,\cdots)$$

となり シュレーディンガー方程式の解は、

$$E_n = \frac{n^2\hbar^2\pi^2}{2ma^2}, \quad \psi_n = A\sin\frac{n\pi}{a}x. \quad (n=1,2,3\cdots$$

と求まった。 $$= \frac{n^2h^2}{8ma^2}$$

Aは定まっていないが、規格化ということをすれば、定められる

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_n^*(x)\,\psi_n(x)\,dx = 1$$ とするようにAを定める

規格化の意味は次節で説明する。

$$= A^2\int_{-\infty}^{\infty}\sin\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2x\,dx = A^2\int_0^a\sin^2\left(\frac{n\pi}{a}\right)x\,dx$$

$$= A^2\left[\frac{x}{2} - \sin\left(\frac{n\pi}{a}\right)x\cdot\cos\left(\frac{n\pi}{a}\right)x\right]_0^a = \frac{1}{2}aA^2 = 1$$

よって $A = \sqrt{\frac{2}{a}}$ と定めることができた。

13:50 −13:55

5−3．粒子の存在確率

$\psi(x)$ は、シュレーディンガー方程式の解として出てきたが、解ではない場合もふくめ、$\psi(x)$ は、系の状態を表す。

$\psi(x)$ は、物理的な存在ではないが、（この意味は次回に?）
$|\psi(x)|^2$ には明確な意味がある。
物理的

◎ 系の波動関数が $\psi(x)$ の場合、粒子の位置を測定すると、
$x \sim x+dx$ に粒子が存在する確率は、
$|\psi(x)|^2 dx$ に比例する。（ボルンの解釈）

◎ 量子力学的な世界観では、$\psi(x)$ が系の情報をすべて持っている。
（古典力学でいうところの時刻 t での質点の位置と速度の情報）
そして、測定は、確率的になる。一回だけ測定した場合は情報がえられない。何回も測定すると、期待値がもとまる。

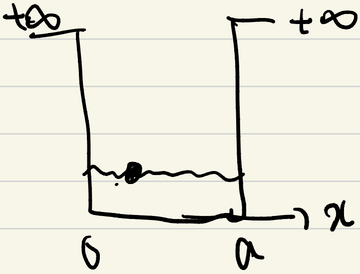
なぜ自然が確率を入れたかはわからない。アインシュタインは確率に否定的だった。いずれにせよ、実験すると確率が入ってくる
わかったらおしえて下さい

◎ 規格化の意味
粒子1コが宇宙のどこかに存在する確率は1であるはず。
そうすると、$\int_{\text{宇宙}} |\psi(x)|^2 dx = 1$ とすべきである。

◎ 箱の中の粒子の場合、$[0, a]$ のどこかに粒子が存在する確率は1
$$\int_0^a |\psi(x)|^2 dx = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

13:55-14:00

5-4：一次元の井戸の中の粒子の解を調べる



5-2まで、シュレーディンガー方程式とその解を求めた。それは以下のようになった

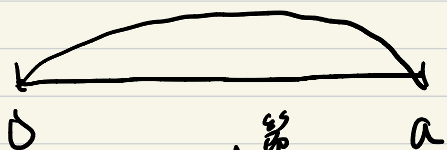
$$\begin{cases} -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2}{dx^2}\psi(x)=E\psi(x) \quad 0\leq x\leq a \\[2ex] \psi_n(x)=\sqrt{\dfrac{2}{a}}\sin\left(\dfrac{n\pi}{a}\right)x \quad n=1,2,3 \\[2ex] E_n=\dfrac{n^2\hbar^2\pi^2}{2ma^2} \end{cases}$$

$E_1<E_2<E_3\cdots$ になっている。

まずは、ψ_n をみてみよう。

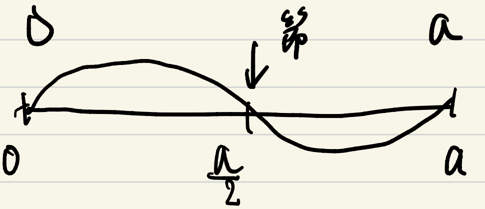
$$\psi_1=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{\pi}{a}\right)x$$

n=1



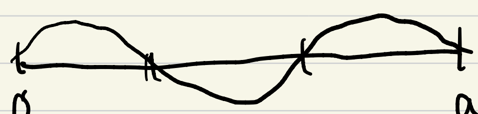
$$\psi_2=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{2\pi}{a}\right)x$$

n=2



$$\psi_3=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{3\pi}{a}\right)x$$

n=3



n=1 のときは節（$\psi(x)=0$ となる x）がない

n=2,3のときは 1つ、2つと節ができる。

ψ_1, E_1 を基底（きてい）状態と、基底（きてい）状態のエネルギーとよぶ

ψ_n, E_n $(n>1)$ を励起（れいき）状態、励起（れいき）状態のエネルギーとよぶ

14:00 − 14:03

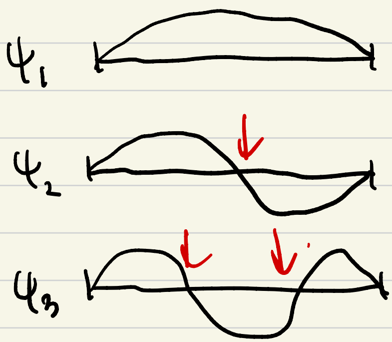
あたりまえだが、0未満にはならない

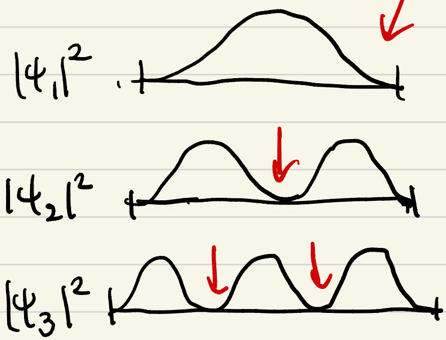
粒子はどこに存在するか

$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}\right)x$ より

$|\psi_n(x)|^2 = \left(\frac{2}{a}\right)\sin^2\left(\frac{n\pi}{a}\right)x = \frac{1}{a}\left\{1-\cos\left(\frac{2n\pi}{a}\right)\right\}$

$n=1$ では井戸の中央に存在する確率が高い



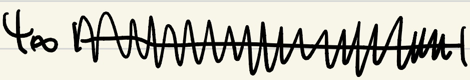


だんだん箱の端に広がっていく

$\psi_n(x)=0$ となる点がある ⇒ $|\psi_n(x)|^2=0$ となる点では

粒子は絶対には存在しない

古典力学と大きな違い。

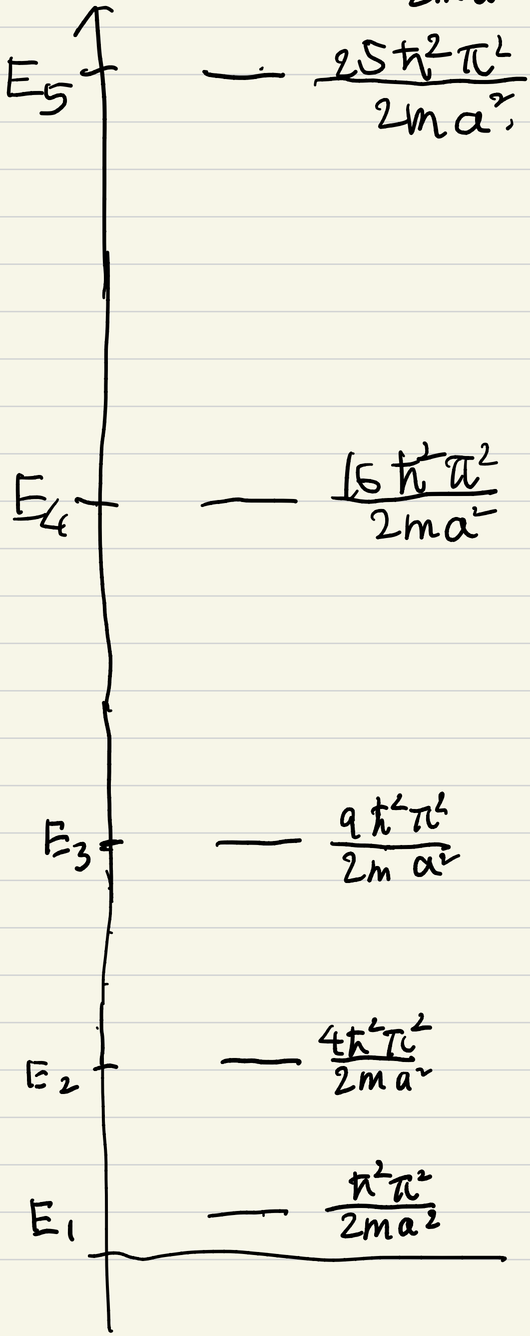


激しく振動

$n=\infty$、古典力学では、箱のすみずみで存在確率が一定。

(エネルギーも無限大)

エネルギー $E_n = \frac{n^2\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$ をみてみる.



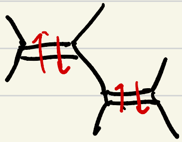
n が大きくなると n^2 で
エネルギーも高くなる.
エネルギーの間隔は
広がってゆく.

14:05-10

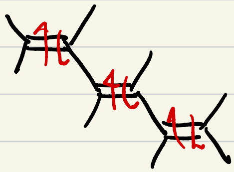
ポリ = 多数の　エン 2重結合

5-5. ポリエンの励起状態

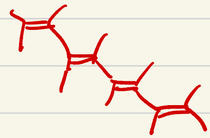
数え方のみ正しい



1,3-ブタジエン



1,3,5-ヘキサトリエン



1,3,5,7 オクタテトラエン

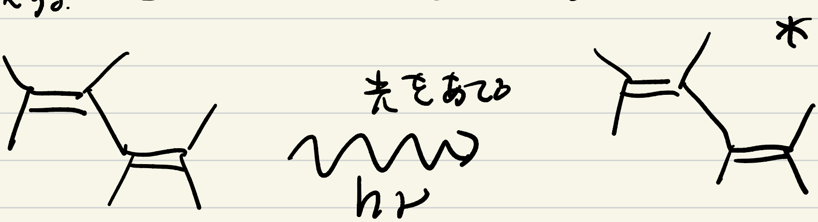
無限に深い井戸の量子力学の応用として ポリエンの励起エネルギーを大ざっぱにみつもってみる

上の図のように 2重結合と単結合が(炭素が)たがいちがいに存在する系をπ共役系とよぶ。π共役系は、炭素骨格全体に広がっていて、また電子は炭素の外には出てゆけない ⇒ 一次元の無限に深い井戸と近似してみる。

さらに、電子は1つだけでなく多数存在するが、これも、

- お互いの電子は相互作用しない
- 1つの量子状態には、2つまで電子を入れられる。

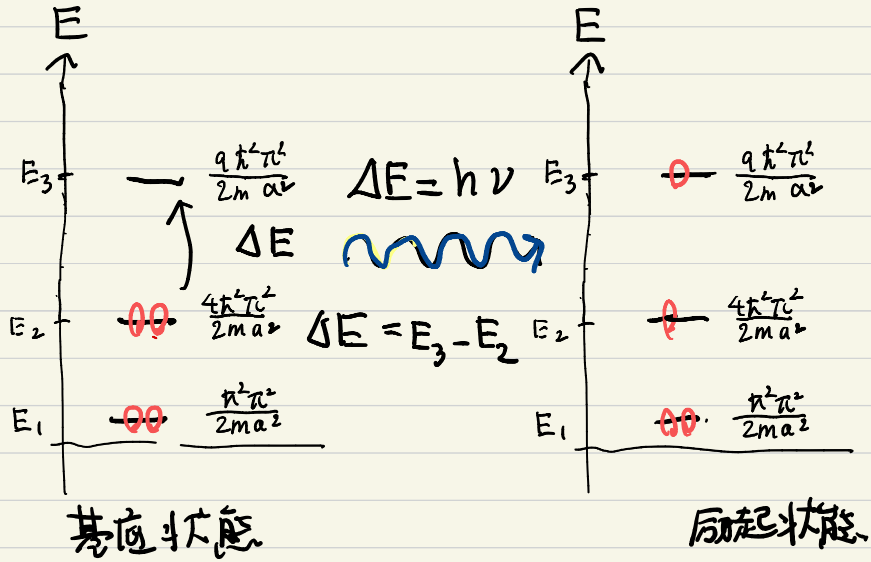
と近似する。上の3つの粗い近似で考える。



このとき、どの波長の光を吸収するだろうか？

ポリエンの電子状態とエネルギー図と光の吸収のモデル

14:10-15

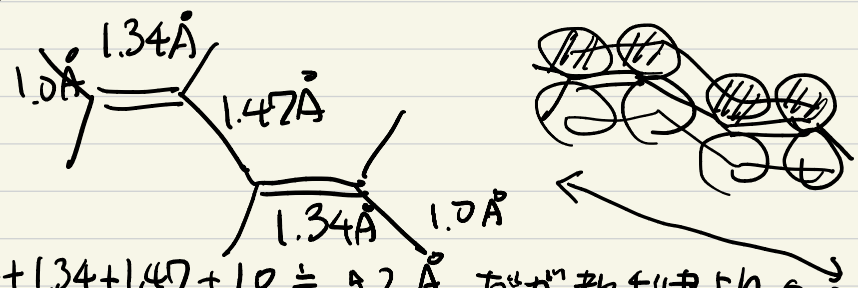


1,3ブタジエンの基底状態のエネルギー図と電子配置を左図

光を吸収して励起したのを右図としておく。

☆ 1,3-ブタジエンには、π電子が4つある

☆



$1.34+1.34+1.47+1.0 \fallingdotseq 5.2$Å だが教科書より 0.58 nm とする。

(水素へのしみ出しを0.5×2とした)

$$E_3 - E_2 = \Delta E = \frac{h^2(3^2-2^2)}{8ma^2} = \frac{5h^2}{8ma^2}$$

$$= \frac{5\times(6.6\times10^{-34})^2}{8\times(9.1\times10^{-31})\times(5.8\times10^{-10})^2} = 8.9\times10^{-19}\,\mathrm{J}$$

14:15 - 17

8.9×10^{-19} J に相当する光の波長は。

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{(6.6 \times 10^{-34} \times 3.0 \times 10^{8})}{8.9 \times 10^{-19}}$$

$$= 2.2 \times 10^{-7} = 220 \text{(nm)}$$

計算値　220 nm
実験値　217 nm

よく一致している!