

平成20年度

物理化学(工)第一

量子論と原子・分子の電子状態 ～物質の基本原理を探る～

物質科学専攻／高分子工学科

安藤慎治

Shinji ANDO, Dept. Materials Science



物理化学(工)第一

~第11章~

量子論 序論と原理

Shinji ANDO, Dept. Materials Science



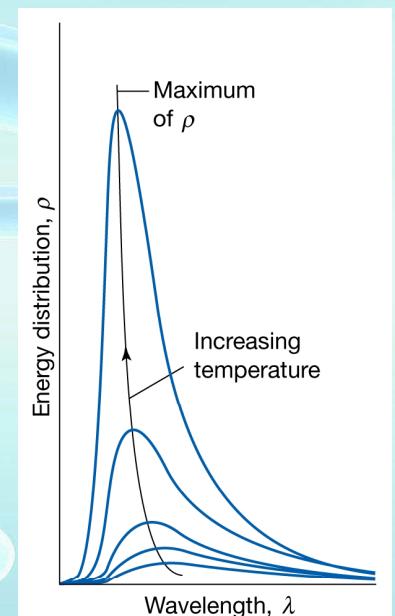
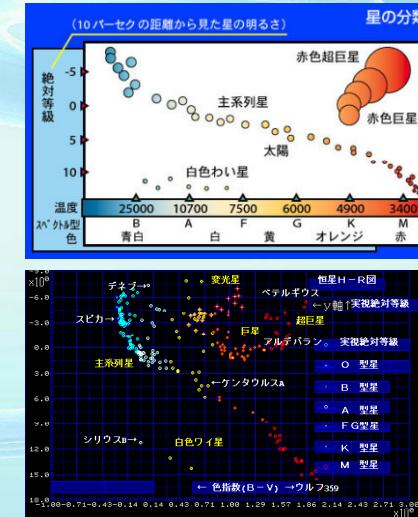
なぜ”化学”の時間に”物理”をやるか？ 私の見解

1. 高校と大学では、"化学の定義"が異なっている。大学では化学の定義がかなり広く、物理や生物等と重なっている。
 2. (化学)物質の性質は、すべて物理法則で決まっている。従って、化学から物理を取つたら、博物学になってしまふ。
 3. 研究の目的は"新しい概念の創造"であり、知識そのものの獲得・収集・整理ではない。だから、収集した知識を法則の組み合わせとして一般化する物理的な素養がないと、膨大な知識によってアタマが混乱してしまい、新しい概念の創造に結びつかない。
 4. 東工大3類は、応用化学を基礎とした"物質科学"または"材料科学"を研究対象としている。物理化学は常にその中心にある。

Shinji ANDO, Dept. Materials Science



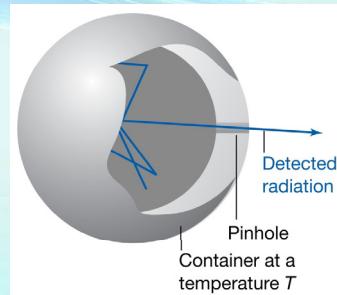
黒体放射: 星の色



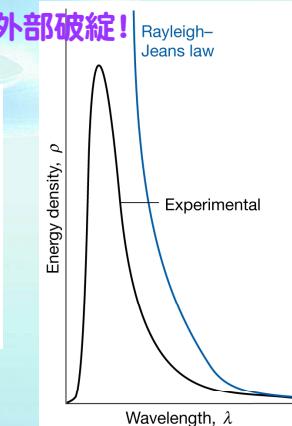
Shinji ANDO, Dept. Materials Scienc



黒体放射: 放射する電磁波の波長とエネルギー密度



紫外外部破綻!

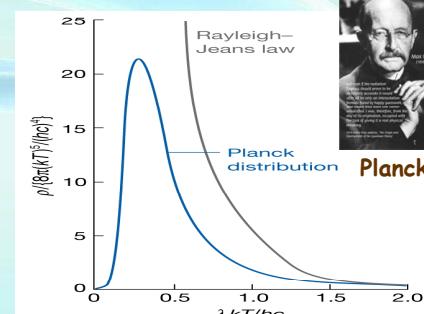
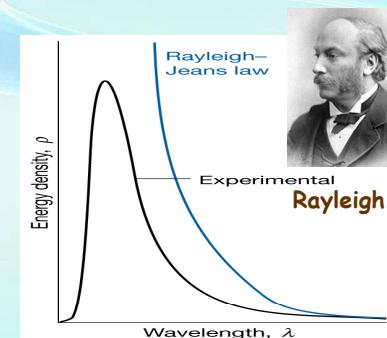


高周波数の振動子 → 短波長の光
低周波数の振動子 → 長波長の光

Shinji ANDO, Dept. Materials Science

Tokyo Institute of Technology

レーイー・ジーンズ分布(古典力学)とプランク分布



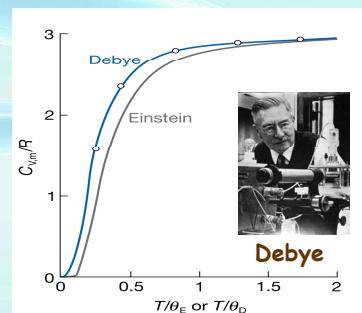
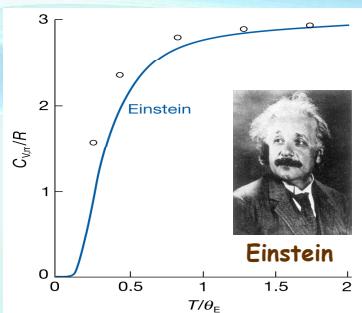
$$d\varepsilon = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} d\lambda$$

$$d\varepsilon = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \right) d\lambda$$

Shinji ANDO, Dept. Materials Science

Tokyo Institute of Technology

ainシュタインの理論とデバイの理論



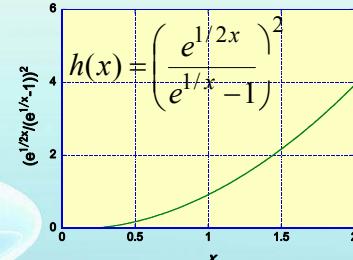
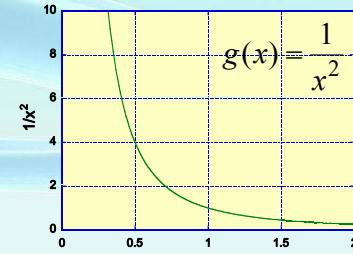
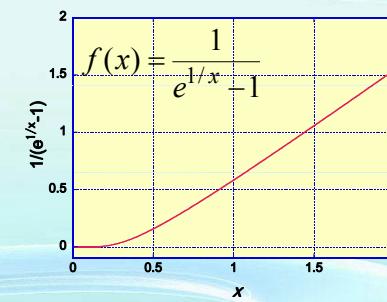
$$C_{V,m} = 3R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \left(\frac{e^{h\nu/2kT}}{e^{h\nu/kT} - 1} \right)^2$$

$$C_{V,m} = 3R \cdot 3 \left(\frac{kT}{h\nu_D} \right) \int_0^{h\nu_D/kT} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

Shinji ANDO, Dept. Materials Science

Tokyo Institute of Technology

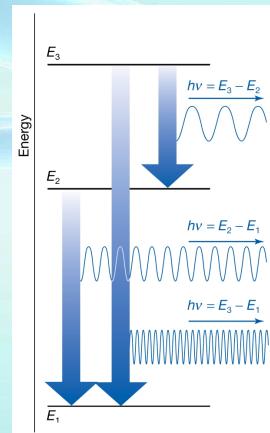
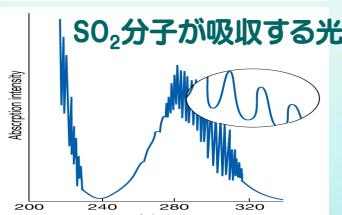
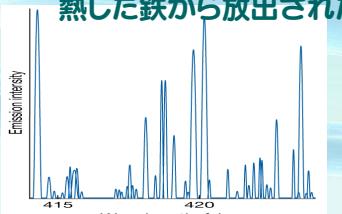
プランク分布と ainシュタインの式に 現れる関数の挙動



Shinji ANDO, Dept. Materials Science

Tokyo Institute of Technology

物質から放出される光・物質に吸収される光 熱した鉄から放出された光



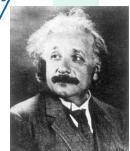
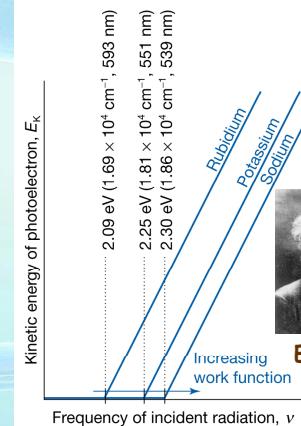
エネルギー準位が離散的だとその間の遷移にかかる電磁波の波長も離散的となる。
→スペクトル線の量子化に対応。

Shinji ANDO, Dept. Materials Science

Tokyo Institute of Technology

電磁波の粒子性: 古典力学では"波動"だった

光電効果: 閾値=仕事関数



電子放出=光電効果!

電子放出なし

Energy needed to remove electron from metal

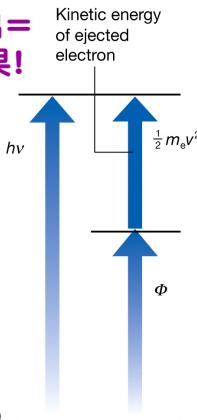
ϕ

$h\nu$

Energy supplied by photon

$h\nu$

ϕ

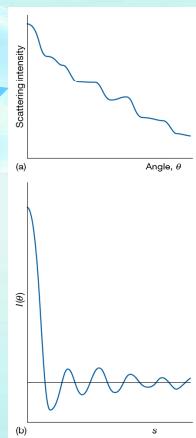
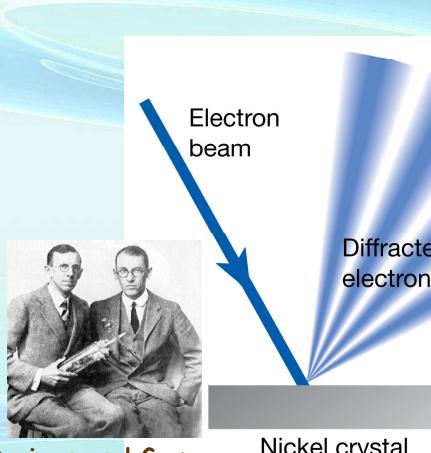


光電効果にかかる"光"と"電子"はどちらも運動エネルギーをもつ"粒子"のように扱える。
(光量子仮説と呼ばれる)

Tokyo Institute of Technology

Shinji ANDO, Dept. Materials Science

電子の波動性: 古典力学では"粒子"だった



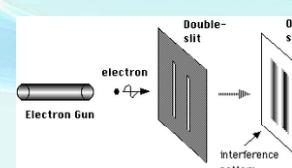
散乱した多数の電子が干渉→波としての性質

→物質を構成する電子の状態は波動として記述できる!

Shinji ANDO, Dept. Materials Science

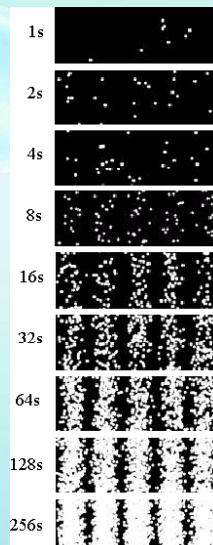
Tokyo Institute of Technology

電子の波動性: 古典力学では"粒子"だった



二重スリット実験

実測



計算

Shinji ANDO, Dept. Materials Science

Tokyo Institute of Technology

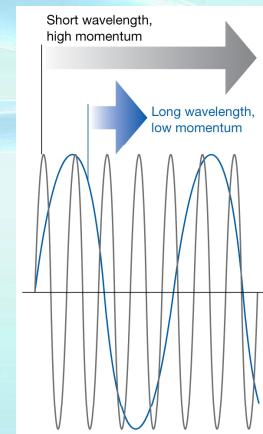
電子の波動性: 古典力学では"粒子"だった



De Broglie

直線運動量 p で飛ぶ粒子はどんなものでも物質波としての性質をもち、その波長(λ)は h/p である。

$$\text{光の運動量: } p = h/\lambda = h\nu/c$$

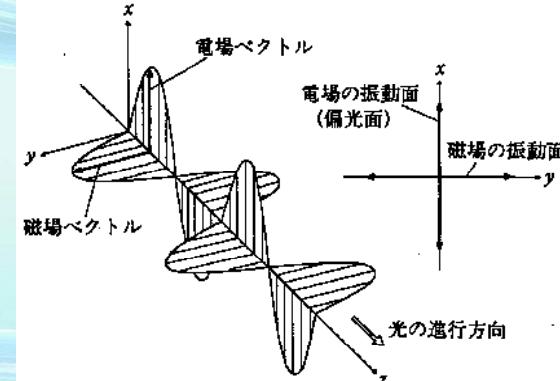


Shinji ANDO, Dept. Materials Science

Tokyo Institute of Technology

光は電磁波の一種

電磁波: 真空または物質中を電磁場の振動が伝搬する現象



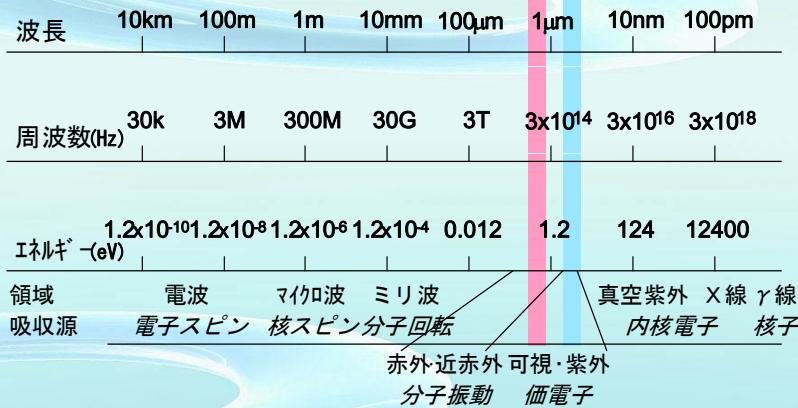
電磁波の電界ベクトル(E)と磁界ベクトル(H)

Shinji ANDO, Dept. Materials Science

Tokyo Institute of Technology

光は電磁波の一種

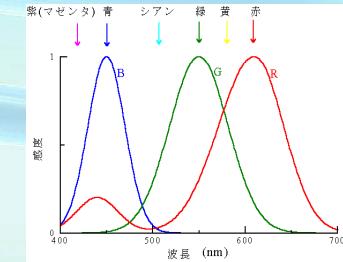
光通信の光 目に見える光



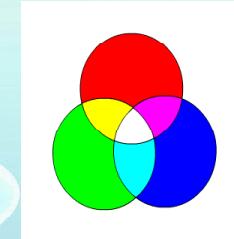
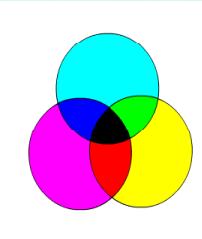
Shinji ANDO, Dept. Materials Science

Tokyo Institute of Technology

人間の視覚細胞の特性と3原色



色の3原色

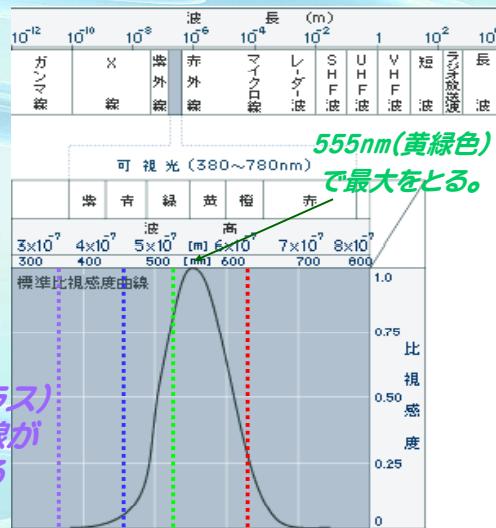


光の3原色

Shinji ANDO, Dept. Materials Science

Tokyo Institute of Technology

波長の違う光に対する目の感度(比視感度)



鳥類(カラス)
は紫外線が
見える

Shinji ANDO, Dept. Materials Science

Tokyo Institute of Technology

波動方程式と演算子

一般的な波(進行波): $\psi(x,t) = A \sin 2\pi(\frac{x}{\lambda} - vt)$

$\exp(i\theta) = \cos \theta + i \sin \theta$ を使って

複素空間に一般化すると $\psi(x,t) = A \exp 2\pi i(\frac{x}{\lambda} - vt)$

これを時刻 t と位置 x で微分: $\frac{\partial \psi}{\partial t} = -i(2\pi v)\psi$ $\frac{\partial \psi}{\partial x} = i(\frac{2\pi}{\lambda})\psi$

$E = hv$ と $p = h/\lambda$

を使って v と λ を消去すると

ここで、 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ である

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = E\psi$$

$$-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} = p\psi$$

エネルギー演算子: $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \leftrightarrow E$

運動量演算子: $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \leftrightarrow p$

Shinji ANDO, Dept. Materials Science

Tokyo Institute of Technology

Schrodingerの波動方程式

古典力学でも: $E = \frac{1}{2}mv^2 + V(x) = \frac{p^2}{2m} + V(x)$

前ページより: $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = E\psi = (\frac{p^2}{2m} + V(x))\psi$

これに $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} = p$ を代入すると



Schrodinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = E\psi = (\frac{p^2}{2m} + V(x))\psi$$

$$= \frac{1}{2m} (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x})^2 \psi + V(x)\psi$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi + V(x)\psi$$

波動関数が定常状態の場合
(時間変化がない場合):

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

上記の場合は、 ψ が時間 t に依存しないので、 $\partial^2 / \partial x^2$ でなくてよい。

Shinji ANDO, Dept. Materials Science

Tokyo Institute of Technology

Schrodingerの波動方程式

物体の状態: 量子力学では 波動関数: ψ で記述できる

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

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \rightarrow \mathcal{H}\psi = E\psi$$



Schrodinger

ここで、 \mathcal{H} をエネルギー演算子と考えると、この式は固有方程式であり、そして、 E は固有値、 ψ は固有関数である。これを一般化すると、

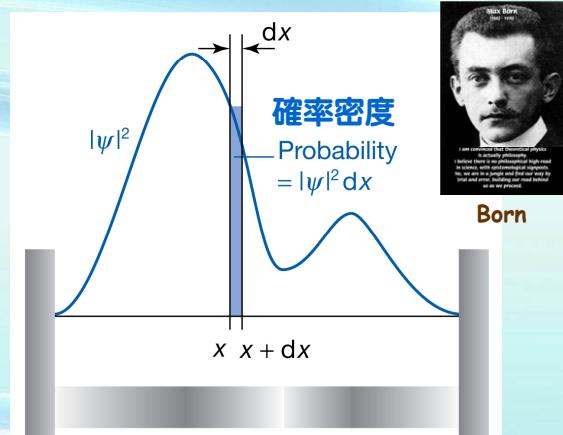
(オブザーバブルに対応する演算子) $\psi = (\text{オブザーバブル}) \psi$

となる。演算子と ψ がわかれば、上の固有方程式を解いて物理量がわかる。
("オブザーバブル"とは観測可能な物理量をさす)

Shinji ANDO, Dept. Materials Science

Tokyo Institute of Technology

波動関数 ボルンの新解釈 1



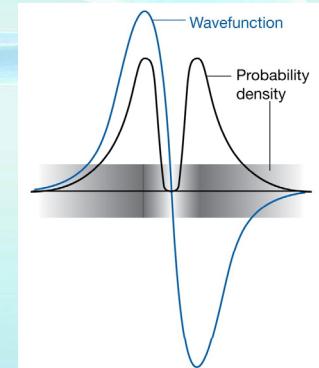
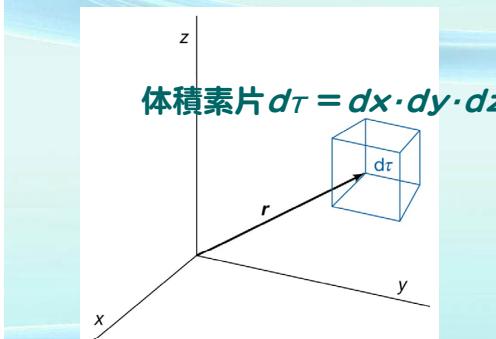
→ 波動関数の局所的な2乗は物質(電子)の確率密度を表す。

Shinji ANDO, Dept. Materials Science

Tokyo Institute of Technology

波動関数 ボルンの新解釈 2

一般に波動の(振幅)²は、その波動の強度を表す。



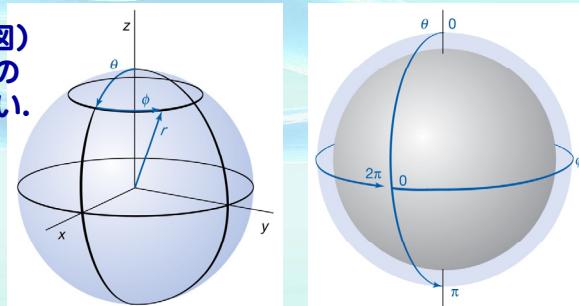
→ 波動関数の振幅の2乗は物質(電子)の存在確率を表す。

Shinji ANDO, Dept. Materials Science

Tokyo Institute of Technology

規格化 3次元空間をくまなく積分するために

球面極座標(右図)
を使うと全空間の
積分がやりやすい。



$$\text{体積素片} = r^2 \sin\theta \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\phi$$

電子は全空間のどこかに必ず存在している → 規格化条件

$$\begin{aligned} & \int_{x=-\infty}^{\infty} \int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{z=-\infty}^{\infty} \psi(x, y, z)^* \psi(x, y, z) d\tau \\ &= \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \psi(r, \theta, \phi)^* \psi(r, \theta, \phi) \cdot r^2 \sin\theta \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\phi = 1 \end{aligned}$$

Shinji ANDO, Dept. Materials Science

Tokyo Institute of Technology

(一次元の)波動関数が
満たすべき条件とは?

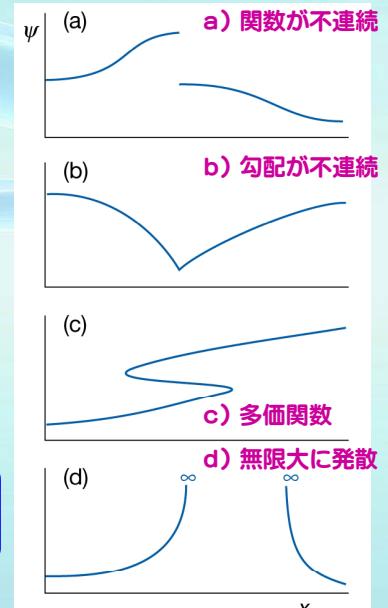
波動関数として許されない例がある。
→ 物質として存在できない。

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

$V(x)=0$ (ポテンシャルがあらゆる
場所でゼロ)の場合の一般解:

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

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



Shinji ANDO, Dept. Materials Science

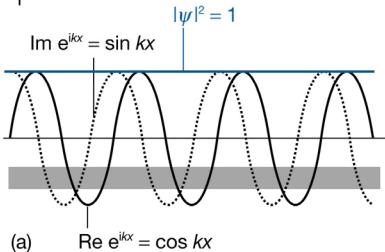
Tokyo Institute of Technology

波動関数の形状と電子の存在確率 (ポテンシャルがあらゆる場所でゼロの場合)

$B = 0 \rightarrow$

$$\psi = Ae^{ikx} = A(\cos kx + i \sin kx)$$

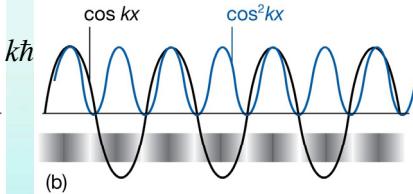
$$\psi^2 = A^2$$



$A = B \rightarrow$

$$\psi = A(e^{ikx} + e^{-ikx}) = 2A \cos kx$$

$$\psi^2 = 4A^2 \cos^2 kx$$



粒子の運動量($k\hbar$)が確定している場合(左図)

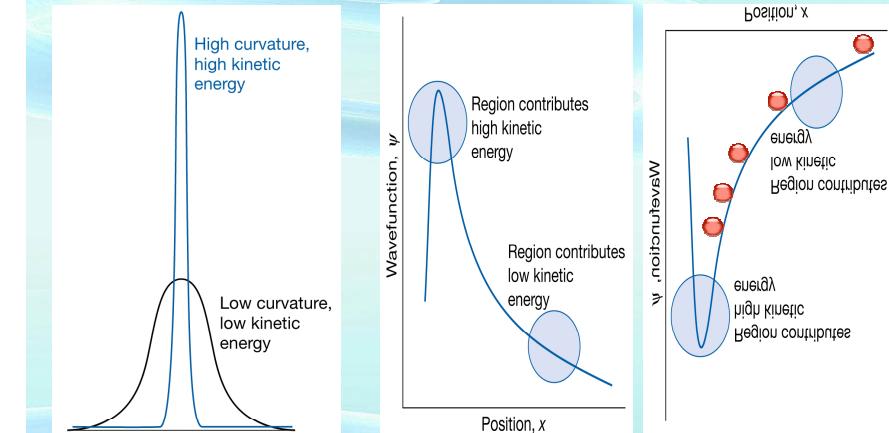
→ 電子の確率密度が位置(x)に無関係。

→ 電子の存在位置にはすべての可能性があり、決められない。

Shinji ANDO, Dept. Materials Science

Tokyo Institute of Technology

波動関数の曲率は運動エネルギーと関係している 1

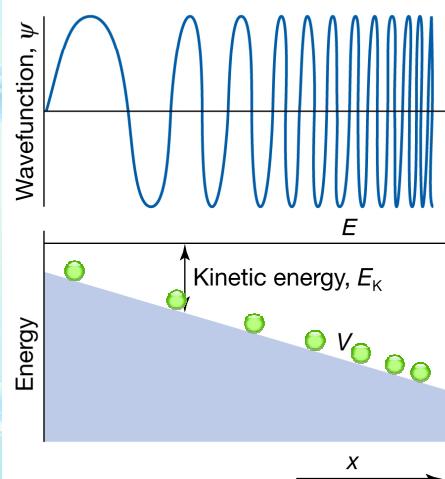


波動関数の曲率が高い → 局所的に周波数(ν)が高い
→ 電子の運動エネルギーが局所的に高い。

Shinji ANDO, Dept. Materials Science

Tokyo Institute of Technology

波動関数の曲率は運動エネルギーと関係している 2

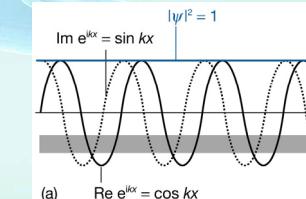


Shinji ANDO, Dept. Materials Science

Tokyo Institute of Technology

複数の状態の重ね合わせと期待値 (ポテンシャルがあらゆる場所でゼロの場合)

$B = 0 \rightarrow \psi = Ae^{ikx}$



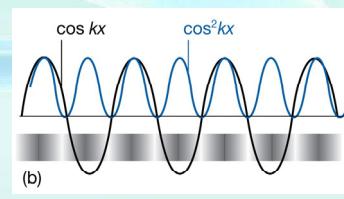
$$-\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}(Ae^{ikx}) = -\hbar k(Ae^{ikx})$$

これは固有方程式である。
従って、運動量が得られる。

しかし $A \cos kx = A(e^{ikx} + e^{-ikx})$ において e^{ikx} と e^{-ikx} は固有関数

→ 右側: 決まった運動量をもつ複数の波動関数の重ね合わせ

$A = B \rightarrow \psi = 2A \cos kx$



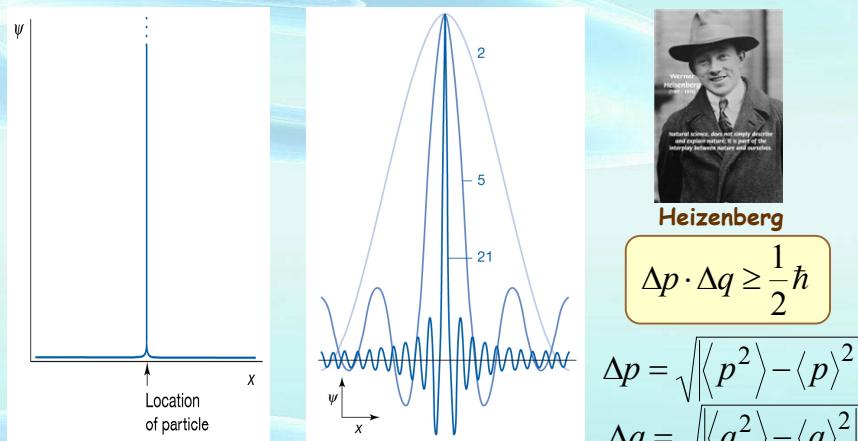
$$-\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}(2A \cos kx) = -\frac{2k\hbar}{i} A \sin kx$$

これは固有方程式ではない。
運動量が得られない。

Shinji ANDO, Dept. Materials Science

Tokyo Institute of Technology

存在確率の確かさとエネルギーの分布は相反関係



粒子の位置が確定している場合(左図)

→それを表現するためには全周波数の波の重ね合わせが必要(右図)。

→運動エネルギーにはすべての可能性があり、1つに決められない。

Shinji ANDO, Dept. Materials Science

Tokyo Institute of Technology

量子力学の要請 考え方と波動関数の意味 1

量子力学の基礎をなす以下の要請群が正しいことは、多くの実験によって裏付けられているが、他の定理や原理などからは直接的に導出することはできない。

■要請1：系の状態は、シュレディンガー方程式によって規定される波動関数 $\psi(r, t)$ で完全に記述(指定)される。特に定常状態では、時間に依存しないシュレディンガー方程式を満たす波動関数 $\psi(r)$ で完全に記述される。

■要請2：時刻 t において位置 r の近傍の微小体積要素 $d\tau = dx dy dz$ にある粒子を見出す確率は $\psi^*(r, t) \psi(r, t) d\tau$ に比例する。定常状態では、 $\psi^*(r) \psi(r) d\tau$ となる。その粒子を全空間のどこかで見出す全確率は 1 になるはずなので、

$$\int_{x=-\infty}^{\infty} \int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{z=-\infty}^{\infty} \psi(x, y, z)^* \psi(x, y, z) d\tau$$

$$= \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \psi(r, \theta, \varphi)^* \psi(r, \theta, \varphi) \cdot r^2 \sin \theta \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\varphi = 1$$

としてよい。この式を満たす波動関数を規格化波動関数と呼び、その場合、存在確率は $\psi^*(r) \psi(r) = |\psi(r)|^2$ によって与えられる。

Shinji ANDO, Dept. Materials Science

Tokyo Institute of Technology

量子力学の要請 考え方と波動関数の意味 2

■要請3：すべての観測可能な物理量(オブザーバブル)は、それに対応する演算子で表現される。言い換えると、量子力学においてすべてのオブザーバブルにはそれに対応する演算子が存在する。

■要請4：ある観測可能な物理量(オブザーバブル)に対応する演算子 $\hat{\Omega}$ の固有関数 ϕ_n に対してその物理量の観測を行うと、得られる観測値は必ずその固有値 a_n となる。すなわち、 $\hat{\Omega}\phi_n = a_n \phi_n$ を満たす状態 ϕ_n に対して物理量 Ω の測定を行うと、観測値として a_n が得られる。

■要請5：系の規格化波動関数が ψ であるとき、演算子 $\hat{\Omega}$ に対応する物理量の観測値の平均値は、

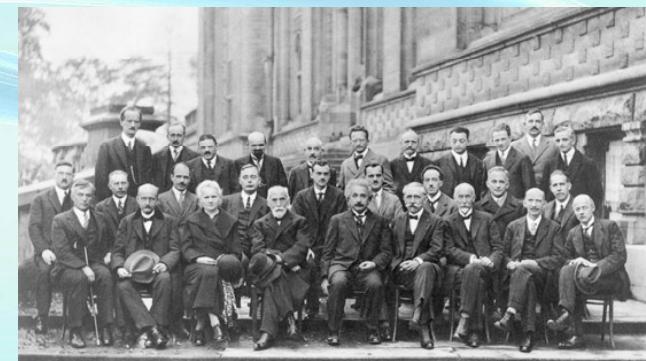
$$\langle \Omega \rangle = \iiint_{\text{全空間}} \psi^* \hat{\Omega} \psi d\tau$$

で与えられる。この $\langle \Omega \rangle$ を物理量 Ω の期待値と呼ぶ。

Shinji ANDO, Dept. Materials Science

Tokyo Institute of Technology

1927年にブリュッセルで開かれた第5回ソルヴェイ会議の参加者
(電子の波動性に関するボアとアインシュタインの論争で有名)



前列、左から4番目はローレンツ、5番目にアインシュタイン、
中列左から3人目にプラッグ(父)、右端にボア、
立っている後列、左から6人目にシュレーディンガー、
2人おいてハイゼンベルグの姿がある。
写真の前列左から3人目の紅一点はキュリー夫人である。

Shinji ANDO, Dept. Materials Science

Tokyo Institute of Technology