物理化学(工)第一

～第12章～

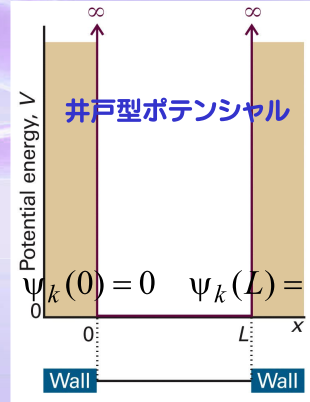
量子論:　手法と応用

箱の中に閉じこめられた粒子のふるまい１

波動関数が定常状態のSchrodinger方程式

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

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



$$\psi_k(0)=0 \quad \psi_k(L)=0$$

Figure 9-1
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

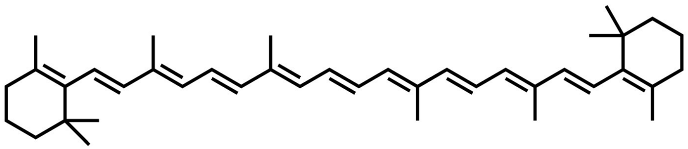
一般解：

$$\psi=Ae^{ikx}+Be^{-ikx} \qquad E=\frac{k^2h^2}{2m}$$

$$=A(\cos kx+i\sin kx)+B(\cos kx-i\sin kx)$$

$$=C\sin kx+D\cos kx$$ ⇒ 箱の中の１粒子：$\psi=C\sin kx$

一次元の井戸型ポテンシャルで近似できる分子



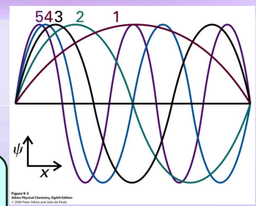
1 β-carstene

Marginal 9-1
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

箱の中に閉じこめられた粒子のふるまい２

$\psi=C\sin kx$　***x*＝*L*で:** $\sin kL=0 \Rightarrow kL=n\pi \ (n=1,2,\ldots)$

$$\psi_n(x)=C\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$



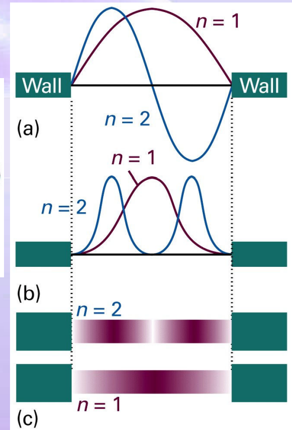


Figure 9-4
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

***x*＝0～*L*で規格化：**

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

粒子の存在確率：

$$\psi_n^2(x)=\frac{2}{L}\sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

箱の中に閉じこめられた粒子のふるまい 3

粒子のエネルギー:

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

$$(n = 1,2,\ldots)$$

エネルギー準位の間隔：

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = (2n+1)\frac{h^2}{8mL^2}$$

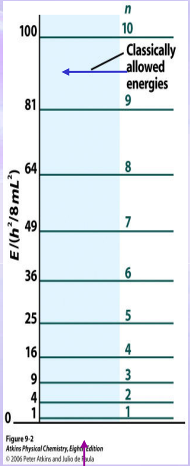


Figure 9-2
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

零点エネルギー：
（0ケルビンでも0でない!）

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

波動関数の直交性

すべての波動関数は規格直交系である．
（または、規格直交系にすることができる）

$$\int \psi_n^* \psi_n = 1$$

$$\int \psi_n^* \psi_{n'} = 0$$

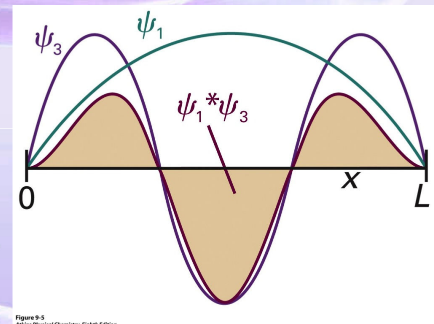


Figure 9-5
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

2次元の箱の中の粒子 1

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

変数分離: $\psi(x,y) = X(x)\cdot Y(y)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2 X}{\partial x^2}\right) = EX \qquad -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2 Y}{\partial y^2}\right) = EY$$

$$E = E_X + E_Y$$

独立解:

$$X_{n_1}(x) = \sqrt{\frac{2}{L_1}}\sin\left(\frac{n_1\pi x}{L_1}\right) \qquad (n_1 = 1,2,\ldots)$$

$$Y_{n_2}(x) = \sqrt{\frac{2}{L_2}}\sin\left(\frac{n_2\pi y}{L_2}\right) \qquad (n_2 = 1,2,\ldots)$$

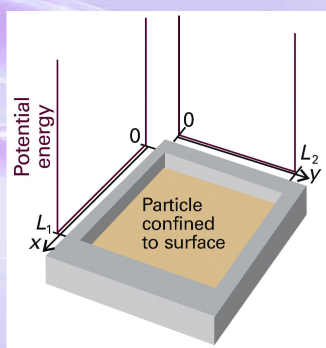


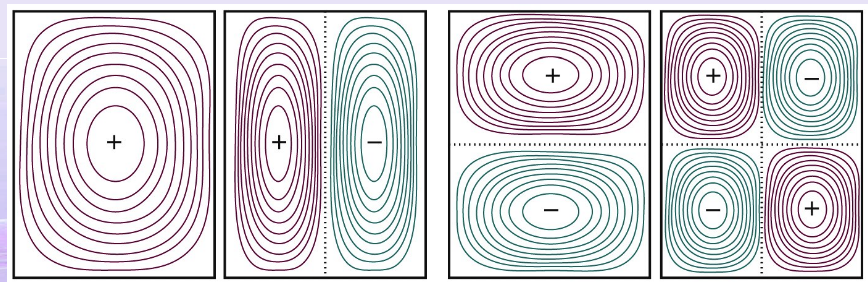
Figure 9-6
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

2次元の箱の中の粒子 2

$\psi(x,y) = X(x)\cdot Y(y)$ と $E = E_X + E_Y$ から

$$\psi_{n_1n_2}(x,y) = \frac{2}{\sqrt{L_1L_2}}\sin\left(\frac{n_1\pi x}{L_1}\right)\sin\left(\frac{n_2\pi y}{L_2}\right)$$

$$E_{n_1n_2} = \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2}\right)\frac{h^2}{8m}$$



(a) $(n_1,n_2)=(1,1)$　(b) $(n_1,n_2)=(1,2)$　(c) $(n_1,n_2)=(2,1)$　(d) $(n_1,n_2)=(2,2)$

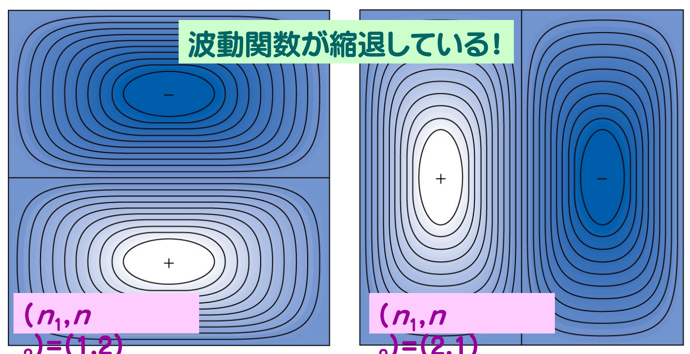
Figure 9-7
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

2次元の箱の中の粒子 3

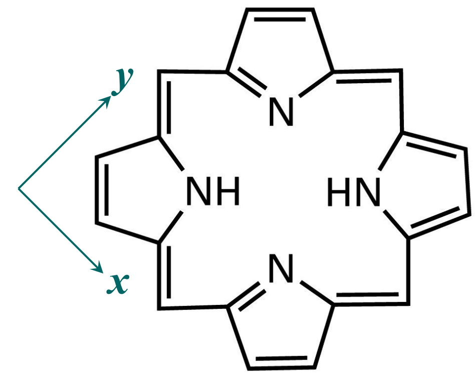
$L_1 = L_2 = L$ の場合：

$$\psi_{n_1 n_2} = \psi_{n_2 n_1} = \frac{2}{L}\sin\left(\frac{n_1 \pi x}{L}\right)\sin\left(\frac{n_2 \pi y}{L}\right)$$

$$E_{n_1 n_2} = \frac{(n_1^2 + n_2^2)h^2}{8mL^2}$$



二次元の井戸型ポテンシャルで近似できる分子



2 Porphine (free base form)

Marginal 9-2
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

トンネル現象 1

壁の高さが有限の場合：

$x<0$：　$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$

$0<x<L$：　$\psi = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x}$

$L<x$：　$\psi = A'e^{ikx} + B'e^{-ikx}$

境界条件1（x=0, Lでψが連続）：

$$A + B = C + D$$
$$Ce^{\kappa L} + De^{-\kappa L} = A'e^{ikL} + B'e^{-ikL}$$

境界条件2（x=0, Lでdψ/dxが連続）：

$$ikA - ikB = \kappa C - \kappa D$$
$$\kappa Ce^{\kappa L} - \kappa De^{-\kappa L} = ikA'e^{ikL} - ikB'e^{-ikL}$$

6個の変数→4個の方程式：B'=0でも変数5個

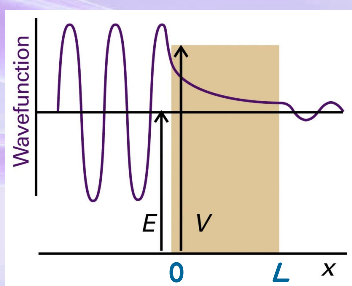
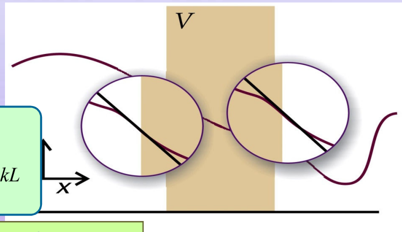


Figure 9-9
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition



トンネル現象 2

透過率の計算：

$$T = \left\{1 + \frac{(e^{\kappa L} - e^{-\kappa L})^2}{16\varepsilon(1-\varepsilon)}\right\}^{-1}$$
$$\approx 16\varepsilon(1-\varepsilon)e^{-2\kappa L}$$

ここで，$\varepsilon = E/V$

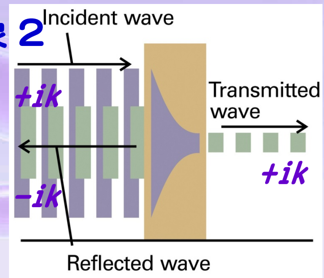


Figure 9-10
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

古典力学では:

ε＜1では，T=0のはず
だが…　また，
ε＞1では，T=1のはず
だが…　↓
量子力学の不思議

$L\sqrt{2mV}/\hbar$

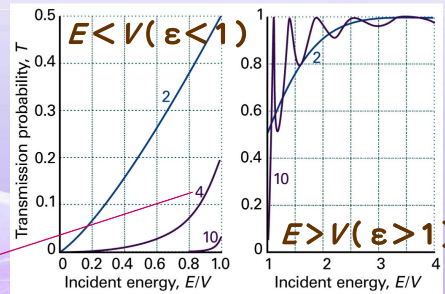


Figure 9-12
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

トンネル電子顕微鏡

電導性物質に金属細針を近づけ,トンネル電流が一定になるように細針を上下させる. そのわずかな上下動をカンチレバーで検出する.

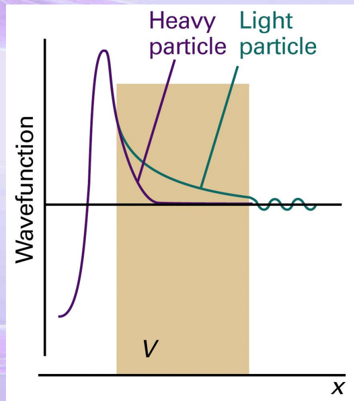


Figure 9-13
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

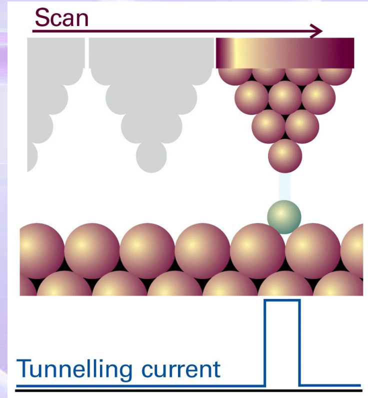


Figure 9-16
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

トンネル電子顕微鏡：検出原理

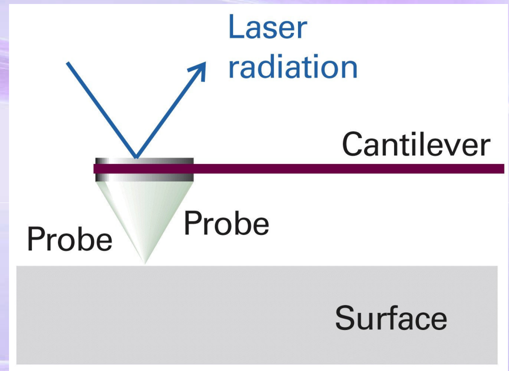
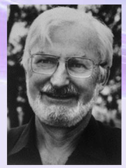
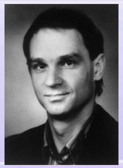


Figure 9-18
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

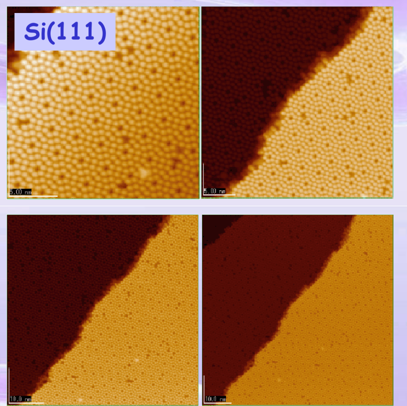
トンネル電子顕微鏡

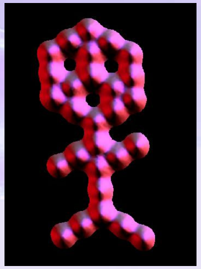


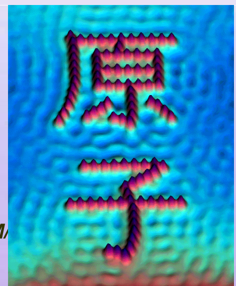
H.Rohrer



G.Binnig







Ref. http://www12.plala.or.jp/ksp/solid/STM/

http://www.almaden.ibm.com/vis/stm/catalogue.

トンネル電子顕微鏡像

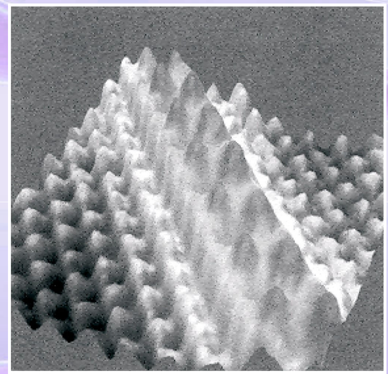


Figure 9-17
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

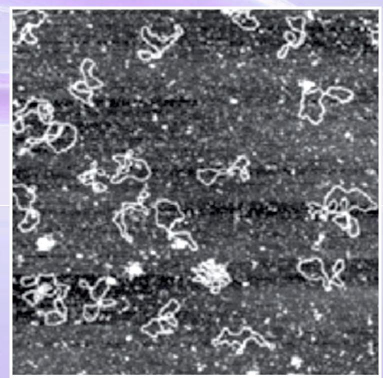
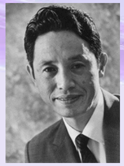
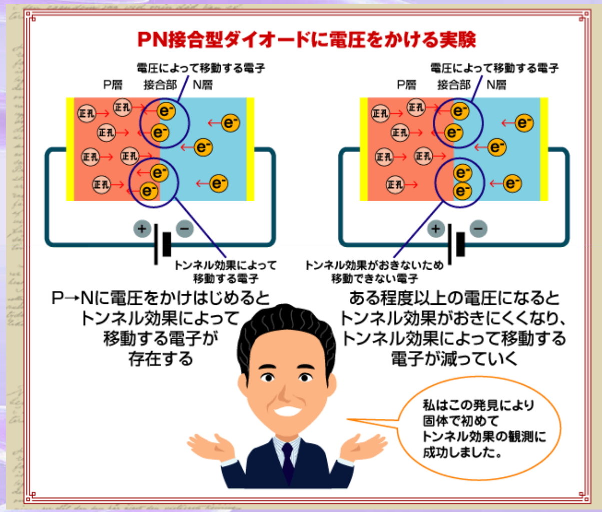


Figure 9-19
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

トンネルダイオード(エサキダイオード)



江崎玲於奈



（国立科学博物館ＨＰ）

ノーベル賞をとるために “してはいけない五箇条”

1. 今までの行き掛りにとらわれてはいけません．しがらみという呪縛を解かない限り，思い切った創造性の発揮等は望めません．
2. 教えはいくら受けても結構ですが，大先生にのめり込んではいけません．のめり込みますと権威の呪縛は避けられず，自由奔放な若さを失い，自分の創造力も萎縮してしまいます．
3. 無用なガラクタ情報に惑わされてはいけません．約20ワットで動作するわれわれの限定された頭脳の能力を配慮し，選択された必須の情報だけを処理します．
4. 自分の主張をつらぬくためには戦う事を避けてはいけません．
5. 子供のようなあくなき好奇心と初々しい感性を失ってはいけません．

By 江崎玲於奈（日経新聞：私の履歴書）

一次元調和振動子 1

調和振動を行う粒子(調和振動子)の
波動方程式：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2\psi=E\psi$$

エネルギー：

$$E_n=(v+\frac{1}{2})\hbar\sqrt{\frac{k}{m}}=(v+\frac{1}{2})\hbar\omega$$

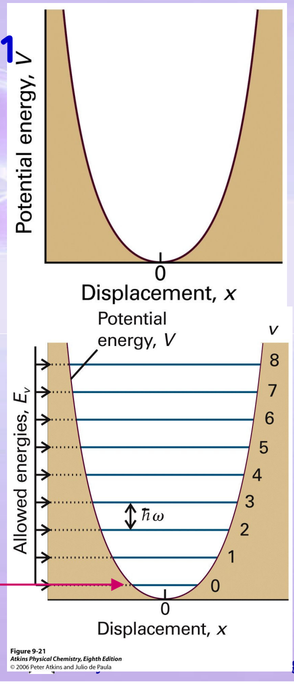
$$(v=0,1,2,\ldots)$$

エネルギー差：

$$\Delta E_n=E_{n+1}-E_n=\hbar\omega$$

零点エネルギー：

$$E_1=\frac{1}{2}\hbar\omega$$



一次元調和振動子が想定するモデル

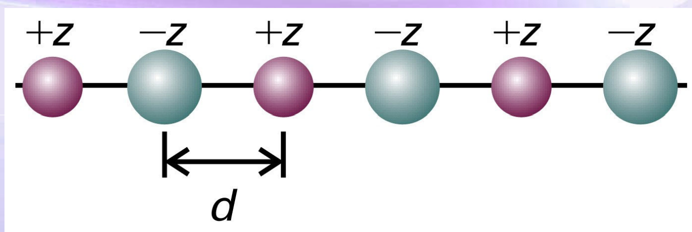


Figure 20-40
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

一次元調和振動子 2

$$\psi_v(x) = N_v H_v(y) e^{-y^2/2}$$

$$y = \frac{x}{\alpha} \qquad \alpha = \left(\frac{\hbar}{mk}\right)^{1/4}$$

$H_v(y)$：Hermite多項式

$$N_v = \frac{1}{\sqrt{\alpha\pi^{1/2} 2^v v!}}$$ ：規格化定数

$$\psi_0(x) = N_0 e^{-y^2/2} = N_0 e^{-x^2/2\alpha^2}$$

$$\psi_0^2(x) = N_0^2 e^{-x^2/\alpha^2}$$

$$\psi_1(x) = N_1 \cdot 2y e^{-y^2/2} = \frac{2N_1}{\alpha} x \cdot e^{-x^2/2\alpha^2}$$

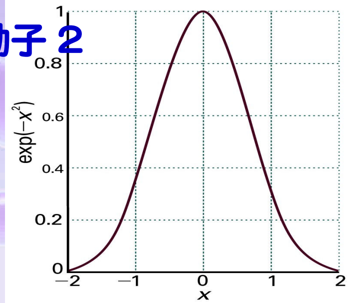


Figure 9-22
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

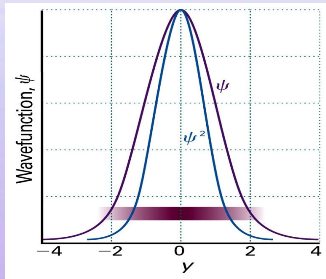


Figure 9-23
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Shinji ANDO, Dept. Materials Science　Tokyo Institute of Technology

エルミート多項式

Table 9.1 The Hermite polynomials $H_v(y)$

V	$H_1(y)$
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$
4	$16y^4 - 48y^2 + 12$
5	$32y^5 - 160y^3 + 120y$
6	$64y^6 - 480y^4 + 720y^2 - 120$

Table 9-1
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Shinji ANDO, Dept. Materials Science　Tokyo Institute of Technology

一次元調和振動子 3

$$\langle \Omega \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^* \hat{\Omega} \psi_v dx$$ だから

位置の期待値: $$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^* x \psi_v dx = 0$$

(変位)²の期待値:

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^* x^2 \psi_v dx = (v + \frac{1}{2}) \frac{\hbar}{\sqrt{mk}}$$

ポテンシャルエネルギーの期待値:

$$\langle V \rangle = \frac{1}{2} k \langle x^2 \rangle = \frac{1}{2}(v + \frac{1}{2})\hbar\omega$$

運動エネルギーの期待値:

$$\langle E_K \rangle = \langle E \rangle - \langle V \rangle = \langle V \rangle$$

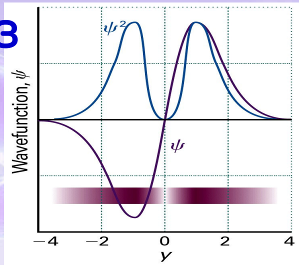


Figure 9-24
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

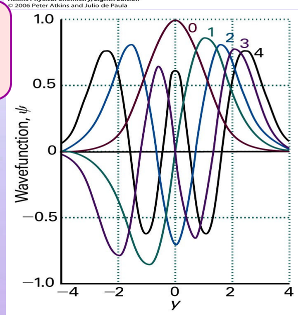
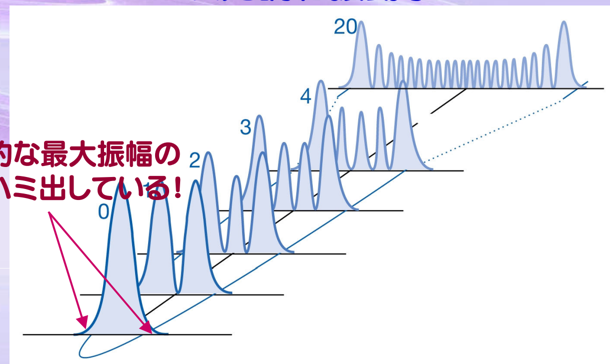


Figure 9-25
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Shinji ANDO, Dept. Materials Science　Tokyo Institute of Technology

一次元調和振動子 4



量子数vが大きいほど　：
1: 両端に存在する確率が高い.
2: 中央部での運動エネルギーが高い.
3: 最大振幅の外の存在確率がほぼゼロ.
→ “古典的なふるまい”に似てくる.

Shinji ANDO, Dept. Materials Science　Tokyo Institute of Technology

三次元調和振動子

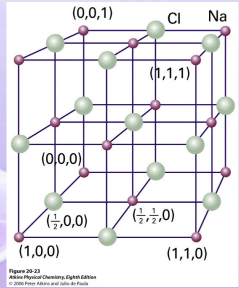
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2\Psi}{dx^2}+\frac{d^2\Psi}{dy^2}+\frac{d^2\Psi}{dz^2}\right)+\frac{1}{2}k(x^2+y^2+z^2)\Psi=E\Psi$$

→ x, y, z について完全に独立

エネルギー：

$$E_n=(p+q+v+\frac{1}{2})\hbar\sqrt{\frac{k}{m}}=(p+q+v+\frac{3}{2})\hbar\omega \quad (p,q,v=0,1,2,...)$$

結晶中の格子振動のモデル：
格子振動の量子化：フォノン



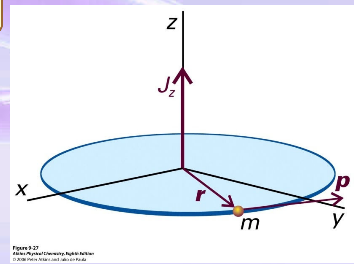
2次元の回転運動

(オービタル)角運動量：$J_z=\pm mvr=\pm pr$

運動エネルギー：$E=\frac{p^2}{2m}=\frac{J_z^2}{2mr^2}=\frac{J_z^2}{2I}$

ここで、慣性モーメント：$I=mr^2$

物質波の式：$p=\frac{h}{\lambda}$ ➡ $J_z=\pm\frac{hr}{\lambda}$



定常的な物質波として存在できる条件：$\lambda=\frac{2\pi r}{m_l} \quad (m_l=0,\pm1,\pm2,...)$

➡ $J_z=\pm\frac{hr}{\lambda}=\frac{m_l hr}{2\pi r}=\frac{m_l h}{2\pi}=m_l\hbar$

：m_lは0もとり得る!

$E=\frac{J_z^2}{2I}=\frac{m_l^2\hbar^2}{2I}$ ➡ 波動関数: $\Psi_{m_l}(\varphi)=\frac{e^{im_l\varphi}}{\sqrt{2\pi}}$

2次元の回転運動

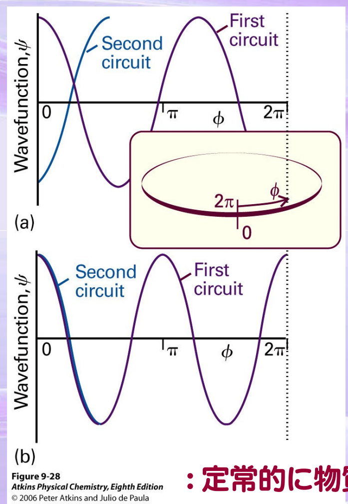
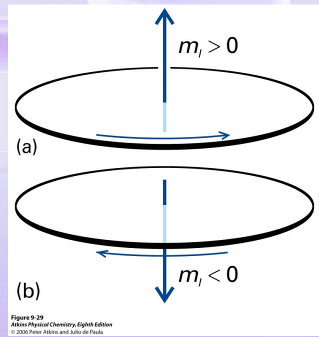


Figure 9-28
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

正と負の角運動量

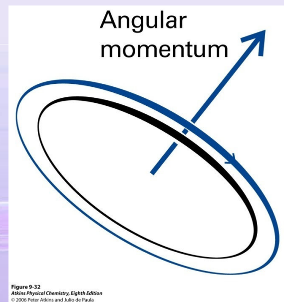


：定常的に物質波が存在するための条件

2次元の回転運動

波動関数：$\Psi_{m_l}(\varphi)=\frac{e^{im_l\varphi}}{\sqrt{2\pi}}$

角運動量ベクトル：$\boldsymbol{l}=\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}$



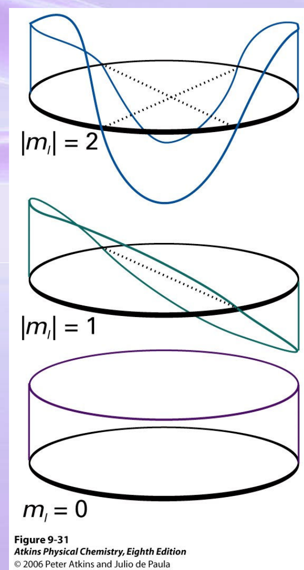


Figure 9-31
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

2次元の回転運動

粒子の存在確率：

$$\Psi^*_{m_l}\Psi_{m_l} = \frac{e^{-im_l\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{e^{im_l\varphi}}{\sqrt{2\pi}} = \frac{1}{2\pi}$$

➡ 円周上のどこでも同じ.

➡ 粒子の位置は決められない.

なぜか?

➡ (角)運動量 が確定しているから.
(不確定性原理による)

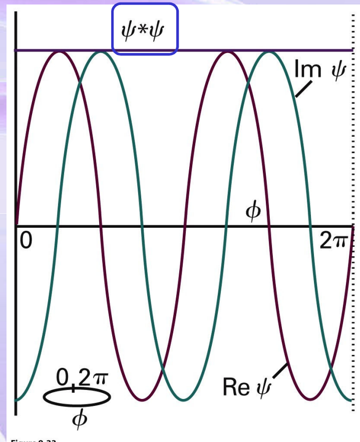


Figure 9-33
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

3次元の回転運動

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

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

波動関数：球面調和関数

$$\Psi(\theta,\varphi) = \Theta(\theta)\cdot\Phi(\varphi) = Y_{l,m_l}(\theta,\varphi)$$

Yを指定する2つの量子数：

$$l = 0,1,2\ldots$$
$$m_l = l, l-1, \ldots, -l$$

➡ $E = l(l+1)\dfrac{\hbar^2}{2I}$

：$2l+1$個が縮退

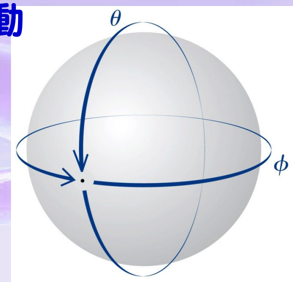


Figure 9-34
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

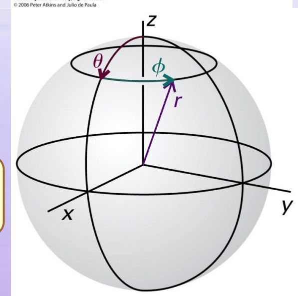


Figure 9-35
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

角運動量ベクトルと量子数($l = 2$)

$$E = l(l+1)\frac{\hbar^2}{2I}$$

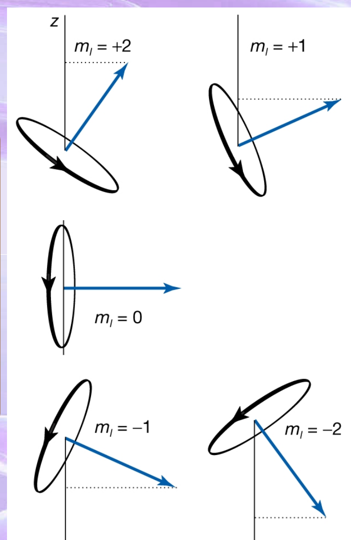
$$J = \sqrt{l(l+1)}\hbar\ ^*$$

$$l = 0,1,2\ldots$$

$$J_z = m_l\hbar$$

$$m_l = l,..0.,-l$$

* $E = \dfrac{J^2}{2I}$ より



：絵としてあまり正確でない.

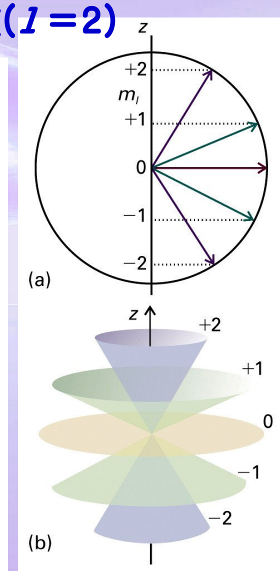


Figure 9-40
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

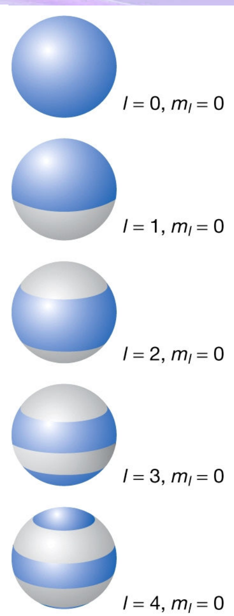
：より正確.

球面調和関数

Table 9.3 The spherical harmonics

l	m_l	$Y_{l,m_l}(\theta,\varphi)$
0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\cos\theta$
	±1	$\mp\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2}\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$
2	0	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2}(3\cos^2\theta-1)$
	±1	$\mp\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2}\cos\theta\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$
	±2	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2}\sin^2\theta\, e^{\pm 2i\phi}$
3	0	$\left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2}(5\cos^3\theta-3\cos\theta)$
	±1	$\mp\left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2}(5\cos^2\theta-1)\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$
	±2	$\left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2}\sin^2\theta\cos\theta\, e^{\pm 2i\phi}$
	±3	$\mp\left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2}\sin^3\theta\, e^{\pm 3i\phi}$

Table 9-3
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition



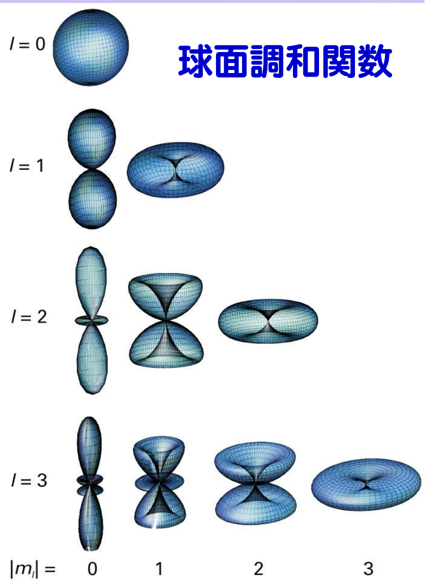
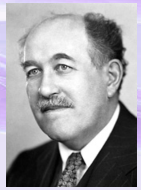


Figure 9-37
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

:横にならんだ波動関数はエネルギー的に縮退.

Stern-Gerlachの実験と電子スピンの発見



O.Stern

W.Gerlach

スピン角運動量：

大きさ：$\sqrt{s(s+1)}\hbar$

z成分：　$m_s\hbar$

$m_s = s, s-1, \ldots, -s$

$s = 1/2$：フェルミ粒子

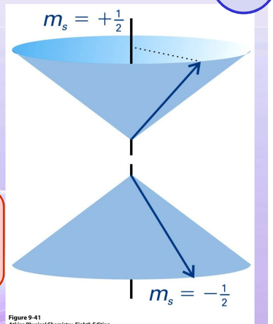


Figure 9-41
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

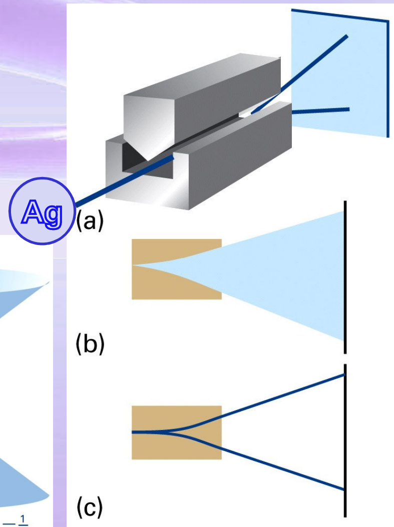


Figure 9-39
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

角運動量に関係する量子数

Table 9.4 Properties of angular momentum

Quantum number	Symbol	Values*	Specifies
Orbital angular momentum	l	$0, 1, 2, \ldots$	Magnitude, $\{l(l+1)\}^{1/2}\hbar$
Magnetic	m_l	$l, l-1, \ldots, -l$	Component on z-axis, $m_l\hbar$
Spin	s	$\frac{1}{2}$	Magnitude, $\{s(s+1)\}^{1/2}\hbar$
Spin magnetic	m_s	$\pm\frac{1}{2}$	Component on z-axis, $m_s\hbar$
Total	j	$l+s, l+s-1, \ldots, \lvert l-s\rvert$	Magnitude, $\{j(j+1)\}^{1/2}\hbar$
Total magnetic	m_j	$j, j-1, \ldots, -j$	Component on z-axis, $m_j\hbar$

To combine two angular momenta, use the Clebsch–Gordan series:

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \ldots, |j_1 - j_2|$$

For many-electron systems, the quantum numbers are designated by uppercase letters (L, M_L, S, M_S, etc.).

*Note that the quantum numbers for magnitude (l, s, j, etc.) are never negative.

Table 9-4
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition