

ChemA 講義補足 (4月22日)

・第3回目の講義では、「量子の世界の基礎(1)並みの振る舞い」を題材とし、量子論の基礎方程式であるシュレーディンガー方程式の誕生と関連する事項についてお話ししました。

・講義で使ったパワーポイント資料は、PDFにしたものを、「化学 A 講義資料」のところに貼り付けてあります。2分割した version も載せてあります。

講義資料の事前配布を希望する声がありますので、今後については、検討します。

例えば、2日程度前(前々日)に暫定版を張り付けるなどするとよいかもしれません。

ただし、前日まで、それまでのレポートも踏まえて、講義内容を検討しますので、当日の講義資料には、暫定版を修正したものが使われることになると思います。講義資料の当日版は、これまで通り、授業後、概ねその日の午後もしくは夜までに、電子ページに貼り付けます(講義当日に用務があつて対応できないときは、翌日になる可能性もあります)。

・毎回の Home Work (レポートの課題) について、A4 で1枚に回答を記し、次回の講義の時に提出してもらいます。講義や電子教室についての感想を追記していただいてもかまいません。歓迎いたします。

提出は教室の教卓(黒板の前の机)の上です。早目に教室に入り、レポートを提出するようにしてください。遅れて講義に参加した場合は、授業終了後すぐに教卓へ提出してください。

・レポートの講評

前回の HomeWork の3問ですが、

レポート提出数 79

全問正解 34

となりました。

- ・ボーアの量子条件の導出は、 $2\pi r = n\lambda$ に、 p に関する2式を用いて、 λ を消去し、 mv を導入して、整理するだけです。ほぼ全員正解でした。
- ・振動数の計算も、8割以上の方が正解でしたが、計算違いや、定数値もまちがい、単位の間違いで、違ってしまった回答が、かなりありました。光速度が、マイナス8乗というのもありましたし、 nm が10のマイナス6乗 m というのもありました。また、分母分子のかけ違いも、次数の計算ミスもありました。
- ・ $n=2$ の状態の水素原子が「発する」光子が何 eV か? という問いでは、一番大きなこととしては、エネルギー準位や量子数の意味がまだよくわかっていないために、正解には届かなかった回答が目立ちました。

水素原子のエネルギー準位は、量子数 n によって定まる特定のエネルギーを持ちます。エネルギー準位の公式は、 n の2乗に反比例していて、符号はマイナスです。量子数 n は1以上の整数(自然数)ですので、 $n=1$ の状態が一番エネルギーの低い状態(基底状態)です。これに対し、 $n=2$ の状態は、エネルギーのマイナスの程度が小さいため、 $n=1$ の状態よりエネルギーが高い(励起)状態になっています。

1つの水素原子は、どれかひとつの n の値をもつ状態にあり、エネルギーの授受があると、別の n の値の状態に飛び移ります（遷移します）。このときのエネルギーの授受の大きさは、ボーアの振動数条件、すなわち、遷移前後の2つの状態のエネルギー準位（エネルギー値）の差が授受される光子のエネルギー $h\nu$ に等しくなります。

いま、 $n=2$ の状態の水素原子が「発する」光子が問題になっていますので、この場合の遷移は、 $n=2$ から $n=1$ の状態へ起こる「発光」です。光を発する（光を放出する）のですから、よりエネルギーの低い準位に遷移することになります。この場合、原子は $n=2$ の状態にあったわけですので、光を放出して遷移することができる準位は $n=1$ しかありません。

水素原子が授受するエネルギー（光子）の公式は、

$$h\nu = W(1/m^2 - 1/n^2) \quad (m \text{ と } n \text{ は自然数、 } W=Rhc)$$

ですが、これに $n=2$ から $n=1$ への遷移を当てはめると、

$$h\nu = W(1/1^2 - 1/2^2) = (3/4)W$$

となります。この W は水素原子のイオン化エネルギーに等しく、 $W=Rhc$ とも書き表されます。電子ボルト単位では、

$$W=Rhc=13.6 \text{ eV}$$

となりますので、

$n=2$ の状態から $n=1$ の状態へ遷移するときに放出される光子のエネルギーは

$$h\nu = 13.6 \times 3/4 = 10.2 \text{ eV}$$

となります。

問題文の「 $n=2$ 」の n が、水素原子のエネルギー準位を特定する「量子数」であること、また、「光子を発する」ということが発光（光の放出）を意味し、高いエネルギー準位からより低いエネルギー準位への遷移で光子が放出されることを意味していることを、理解することが大切です。非常に短い問題文ですが、その「量子論的意味」が理解できるようになれば、量子論の理解がかなりできるようになったといえるでしょう。

・講義の最初にお見せした最新の研究成果は、未発表のもので、Web 上の講義資料では省かせてもらいました。

・複素数の波動 $e^{i\theta}$ をシュレーディンガー方程式の導出に使いました。もしも \sin や \cos だけでやると、微分して元と同じ関数の形を出すには、2次微分までやらないといけません。そうすると微分方程式が複雑になってしまいます。 \sin と \cos の両方を含む複素数の波である $e^{i\theta}$ を用いることで、一次微分までの簡単な式でありながら非常に一般性のある方程式が得られました。

・プランク定数 h を円周の長さ 2π で割った量、**crossed-h** または **h-bar** と呼ぶ量は、量子力学に特有の記号です。何度も書くのがわずらわしいという物理学者（ディラックという人で、相対論的量子力学を開拓して、ノーベル物理学賞を受賞しています）が発明した記号です。絶対に使わなければならないというものではありませんが、いまでは世界中で

使われていますので、この授業でも使うことにします。hの縦線のところにななめに短い線が入っています。ワープロには、フォントによっては欠落していることもあります。

h という文字が、ラテン拡張 A などに含まれています。

・偏微分の記号 ∂ は、まるまった文字なので round-d などともよばれます。これは、数学用の記号としては、いろいろな分野で使われています。大学の授業でも、数学や熱力学で出てくるはずですが。講義でも説明しましたように、特定の文字（変数）について微分し、他の文字（変数）は定数として扱うだけですので、とくべつに難しいことはなにもありません。なればよいだけです。

・講義では簡単にしか説明しませんでした。量子力学（量子論）では演算子がいろいろ出てきますので、文字の上に $\hat{}$ をつけて、その文字が表す量が演算子であることを示す目印にすると便利です。量子力学や量子化学のテキストの多くは、この $\hat{}$ 記号を使っています。もじの頭の上につけるので **hat** (もしくは **cap**) とよびます。 \hat{H} や \hat{h} の場合は **H-hat**、**h-hat** とよびます。**p** の上に $\hat{}$ が付けば、**p-hat** です。

・位置座標を表す演算子 \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} も考えることができますが、これらは、それぞれそのまま、**x**, **y**, **z** として扱われる演算子ですので、 $\hat{}$ の記号ははずしてしまっても問題ありません。

・今回は、シュレーディンガー方程式と波動関数、定常状態などについて、説明しました。実際にシュレーディンガー方程式という微分方程式を「解く」のはどうすればよいのか、それから何がわかるかについては、この次の講義でやりますので、今回は、一度に全部わからなくても、あとで、必要に応じて振り返るやり方でかまいません。具体的な例が出てくれば、量子論の基礎方程式のありがたみ（ご利益）が、自ずと理解できるようになりますので、まったく心配いりません。

・波動関数 Ψ の絶対値の2乗 $|\Psi|^2$ は、問題とする粒子の存在確率（確率密度）を表しますので、それを、変数のとりうる範囲全体で積分した（足し合わせた）結果は、確率の総和として 100% に相当しますから、その値は 1 に等しくなります。1次元の場合なら

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x)|^2 dx = 1$$

これを、波動関数の規格化条件といいます。これが重要なのは、波動方程式という微分方程式を解いて Ψ の関数形がもとめられたとすると、その Ψ の定数倍、たとえば a 倍の $a\Psi$ も波動方程式の解になるため、波動方程式の解には、定数倍の不定性が残ってしまいます。この不定性を消しておかないと、確率を論じるのに不都合ですので、規格化条件を使って、 Ψ の定数倍の不定性を取り除きます。

$\hat{H}\Psi = E\Psi$ となる時 (Ψ が \hat{H} の固有値 E に属する固有関数であるとき)、 Ψ'

= $a\Psi$ も解になっている (Ψ' も \hat{H} の固有値 E に属する固有関数である) ことはつぎのようにして示すことができます。

$$\hat{H}\Psi' = \hat{H}(a\Psi) = a\hat{H}\Psi = aE\Psi = E a\Psi = E\Psi'$$

よって、 Ψ' も \hat{H} の固有値 E に属する固有関数であることが示された。

・ 3次元の ∇ は、 x, y, z についての偏微分の演算子を3成分とする3次元のベクトル演算子であり、 $\nabla = (\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$ と表されます。したがって、 Δ (ラプラシアン) $= \nabla^2$ (ナブラの2乗) は ∇ というベクトルの内積 (スカラー積) $\nabla \cdot \nabla$ に等しく、2つのベクトルの内積は、成分同士を掛け合わせて加えあわせたものなので、

$$\Delta = \nabla^2 = \nabla \cdot \nabla = (\partial/\partial x)^2 + (\partial/\partial y)^2 + (\partial/\partial z)^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$$

となります。2次元の場合は、 z に関する部分が欠落し、1次元の場合は x に関する部分だけになります。

数学の記号が沢山出てくるのは、少しやっかいですが、1次元から3次元まで、統一的に扱えるため、見通しがよくなり、融通がきくようになります。

頂点を目指すには、少し面倒でも、統一的・系統的な視点で、ものごとを俯瞰できるように学ぶことが大切です。

・ 次回は、波動方程式 (シュレーディンガー方程式) を解く例を扱い、シュレーディンガー方程式を解くと、どのようなことがわかるのか、その実例を学びます。そうして量子論の基礎的理解を深めることで、今学期の目標である「化学結合の謎」に、どんどん迫って行きます。