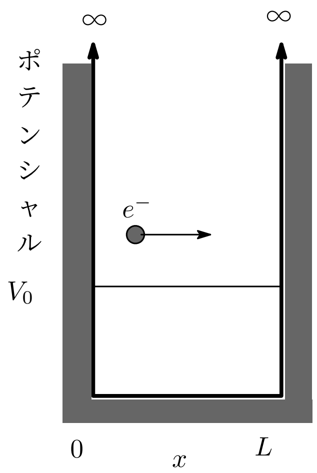
一次元井戸型ポテンシャルとπ電子の運動について

KENZOU

2005 年 4 月 3 日

- K氏：や〜、アリス、久しぶりだね。なにか浮かぬ顔をしているようだけどなにかあったのかい。
- アリス：いや別にないんだけど、、、ちょっと考えごとをしていたのよ。
- K氏：なんだい、その考えごとというのは？
- アリス：うん、量子力学を習い始めたとき、1 次元箱型ポテンシャルの中の電子の Shrödinger 方程式を勉強するわね。箱型ポテンシャルの問題は Shrödinger 方程式が解析的に解ける数少ない例の 1 つで、しかも大変簡単に解くことができるわね。エネルギー準位が飛び飛びになっているとか、波動関数の直交性とか、量子力学の基礎概念が学習できて大変教育的な問題と思うのだけど、ただそれだけのことかなぁ、と思いはじめたのよ。というのは箱型から水素イオン、水素分子、摂動法、散乱問題等々、量子力学を実用的に応用していこうとするといろいろ難しいことをたくさん勉強していかなければならないでしょう。そうすると、初めて量子力学を勉強し始めたとき、期待に胸を膨らませて勉強した箱型ポテンシャルの問題なんか全く実用価値のない、単に教育的な問題としての価値しかないものだったのかと思ってきたのよ。



$$V(0) = \infty$$
$$V(x) = V_0 \qquad 0 < x < L$$
$$V(L) = \infty$$

Shrödinger 方程式

$$-\frac{\hbar}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\Psi(x)}{\mathrm{d}x^2} + V_0\Psi(x) = E\Psi(x)$$

図 1: 一次元箱型ポテンシャル

- K氏：う〜ん、そうだね、確かに箱型は教育的な問題だが、、、実はね、有機化学の共役分子って知っているかい。ここにπ電子というのが登場するのだけど、箱型ポテンシャルの Shrödinger 方程式はこのπ電子のエネルギー準位を実験結果と驚くべき精度でドンぴしゃ一致する結果を弾きだすことが知られているよ。だから、一概に教育的問題といってバッサリ切って捨てるのもなんだと思うよ。
- アリス：（目を輝かせながら）エッ！そうなの。化学のことはあまり知らないのだけどなにか面白そうな話ね。是非その辺のことを聞かせて。
- K氏：ＯＫ、それではははじめようか。ここにヘキサトリエンの構造式とπ電子の軌道の絵を描いておくね。

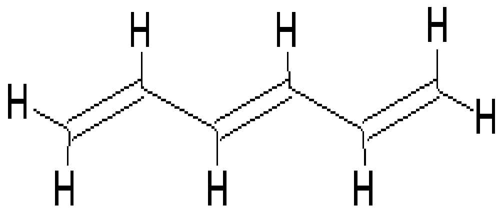


図 2: ヘキサトリエンの構造式

C-C 間距離：140pm(1.4Å)

C-C 間結合角：120 °

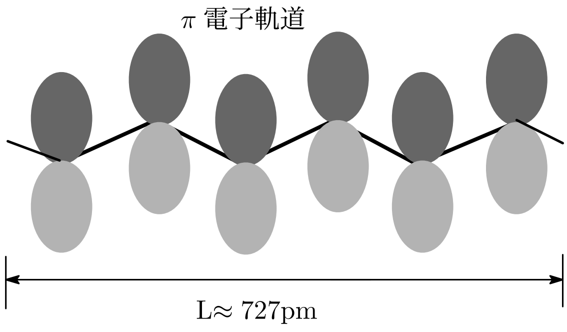
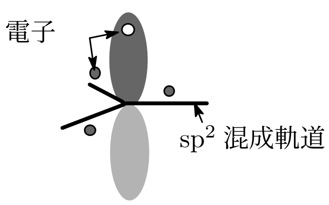


図 3: ヘキサトリエンのπ電子雲

- アリス：え〜っと、この絵を簡単に説明してくれるかしら。
- K氏：そうだね。Hは水素を表しているのはいいよね。中央の軸が C-C 間結合を表し、2 重線は 2 結合を表しているんだ。炭素が合計 6 個あるからヘキサ、2 重結合が 3 つあるからトリエン、つまりヘキサトリエンという名前から構造式が推定できるようになっているのだね。また、2 重結合が 1 つおきに並んでいるが、これを共役結合と呼んでいるんだ。右側の絵は電子軌道（分子軌道）を描いたもので、上下に○を描がいたが、これは $2p_z$ 軌道で、分子面に垂直にでているよ。この軌道が横の $2p_z$ 軌道と重なって分子全体で一つの分子軌道を形成するんだが、これをπ電子軌道と呼んでいる。このπ電子軌道の中には電子 (π電子) が合計 6 個存在することになる。ここまではいいかい？
- アリス：化学構造式のネーミングでうまく考えられているのね。$2p_z$ 軌道って、量子力学で p 軌道は 3 個縮退していると習ったけど、そのうちの 1 つの軌道のことね。ところでこれらの軌道が重なってできる分子軌道をなぜπ軌道と呼ぶのかしら。それと電子が 6 個というのはどこからでてくるの？
- K氏：なぜπか、、、？　実はこのネーミングもπ軌道の性質をよく表したネーミングなんだよ。つまりπ電子は分子骨格全体に広がった電子雲の中を自由に行き来できるんだよね。πの上辺の"〜"はこの軌道の広がりを表しているし、πの 2 本足は分子面に垂直に立っている p 軌道を表しているんだね。
- アリス：なるほど〜、πというのはそういう意味なのね、面白いね。次にπ電子の数はどうなっているの？



1 つの C 原子の電子の数

1s 軌道：2 個

sp^2 軌道：各 1 個　　　合計：6 個

p_z 軌道：1 個

図 4: sp^2 混成軌道とπ電子

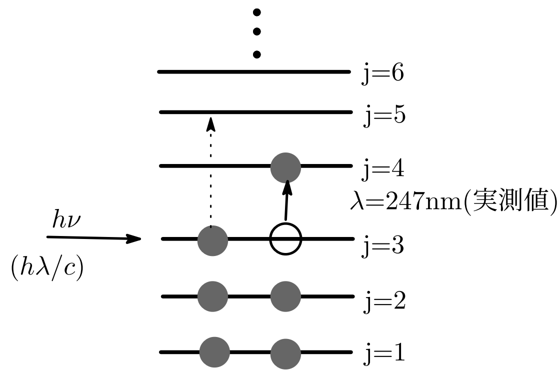


図 5: ヘキサトリエンの電子遷移

- K氏：１つの軌道には 2 個の電子が入れるというのはよく知っているだろう。*Pauli* の原理というやつだね。ところで C 原子の電子配置は $1s^2 2s^2 2p^2$ と書かれるが、頭の数字はその軌道にある電子の数を意味し

ているね。1s 軌道は最内殻にあり結合には寄与しない。結合に寄与するのは $2s$ と $2p$ 軌道の合計 4 個の電子なんだが、ヘキサトリエンのような共役系では $2s$ 軌道と $2p_x$、$2p_y$ 軌道が混ざり合って sp^2 混成軌道というものを作るんだ (図 4)。これは結合角が 120 °で同一平面状に 3 本手が伸びている。この結合手は水素あるいは炭素原子との化学結合を形成しているんだ。これを σ 結合と呼んだりするが今はこれ以上のことはいいだろう。残りの p_z 軌道はこの平面に垂直にでているんだが、この p_z 軌道に残り 1 個の電子が入るというわけだね。この p_z 軌道というのは混成軌道と違って直接結合にあずかってはいないけれど、隣の p_z 軌道と重なりあって、分子鎖上に広がった電子雲を形成しているんだね。だからここに存在する電子はこの雲の中を自由に動きまわっているというようなイメージで捉えればいいと思うよ。それぞれの p_z 軌道に電子が 1 個あるわけだから、雲の中には合計 6 の π 電子が存在することになるね。この辺のことは図 3 と図 4 を参照すれば分かると思うよ。

- アリス：そういうことなのね。よくわかったわ。

- K 氏：そこで本論の箱型ポテンシャルに戻るんだけど、ヘキサトリエン分子の長さは絵に描いたように結合軸の両端から C-C 原子間の半分の距離をそれぞれ延長して約 727pm（1Å=100pm) になるね。これを一次元の箱の長さと考えようというのがこのお話の核心なんだ。π 電子はこの鎖状分子の中を自由に動き回っているが、分子の外にはでられないからちょうど 1 次元の箱型ポテンシャルの問題に似ていると考えられる。ヘキサトリエンの π 電子は 6 個あるということは先ほど言ったけど、各エネルギー準位には 2 個電子が入るから、今の場合エネルギー準位で最下位から 3 つ目の準位まで電子が詰まることになるね。いま、この分子に紫外線を当てで電子を励起してやると、電子はエネルギーを吸収してより高いエネルギー準位に飛び移っていくんだが、その中で電子の詰まった最高エネルギー準位から次の最も低いエネルギー準位に飛び移る電子に注目しよう。このあたりの状況を図 5 に描いておくけど、エネルギー差に相当する光が吸収され、そのエネルギーでもって電子はジャンプするんだよね。この吸収される光の波長（$\lambda = \frac{hc}{\triangle E}$）を実験で測定すると $\lambda = 247nm$ というが値が得られているんだ。**ここで**アリス、驚くなよ、なんとヘキサトリエンに箱型モデルを適用して計算された吸収光の波長は $249nm$ なんだよ。モデルが非常に簡単な割には吃驚するくらいよく一致した結果をだしているね。。。ただし、このモデルが適用できるのは最低エネルギー遷移（最長波長吸収）の場合だけということには注意しておく必要があるけどね。

- アリス：なんと、そうなの、驚きね！大変面白いお話ね。今まで亀の甲とか C-H の鎖なんか見てもややこしそうと敬遠していたけど、今のお話を聞いて化学に興味が湧いてきたわ〜。一次元箱型ポテンシャル問題もこうして考えると結構大事なモデルなのね。ところで最低エネルギー遷移というのは、いろいろと電子が飛び移れる遷移の中で飛び移るエネルギー準位が最も高いところにある電子がその次の最も低いエネルギー準位に飛び移ることを言っているのね。

- K 氏：その通りだよ。ところで箱型モデルで扱ったモデルは自由電子モデルといって、固体電子論なんかで金属中の電子の運動を論じたり、電子比熱の計算をしたりする場合なんかによく顔をだすよ。たとえばキッテルの固体物理学入門に詳しく載っているから一度みてみたらいいと思うよ。いずれにしても一次元箱型ポテンシャル問題は、たしかに実用的な問題だとは言えないけれど、しかし簡単な計算からいろいろ示唆に富んだ結果が得られるという非常にうま味のある問題だということがいえると思うよ。

- アリス：本当にそうね。K さん、ありがとう。これで気分がすっきりしたわ。さぁ、春もいよいよこれからね、K さん、お花見にでも行かない。

- K 氏：いいねぇ〜、わたしゃ ”花より団子 ”のタイプだけど。だけど折角ここまで話を進めてきたから、もう少しこの話を煮詰めてからにしない？

- アリス：煮詰めるっていうと、,,,

- K 氏：うん、1 次元箱型ポテンシャル問題の Shrödinger 方程式を解いて、ヘキサトリエンの電子遷移の吸収波長を計算してみるんだよ。

- アリス：そうね！そこまでやらなければ片手落ちね。やりましょう !!
- K氏：あまり張りきりすぎるとしんどいが、ちょっとやってみようか。アリスは Mathematica というソフトを知っているかい。
- アリス：よく知っているわよ。大学で使ったりしているわ。ちょっとした複雑な計算でもあっという間に解いてくれる大変便利なソフトね。
- K氏：そうなんだよ。今回の計算に Mathematica を使おうかなと思ってね。
- アリス：それは面白そうね。量子力学の計算にはまだ Mathematica を使ったことがないので、その練習も兼ねてやってみるのもいぃね。
- K氏：それではじめましょう。尚、Mathematica の命令で分からんとこがでてきたら拙稿 HP の Coffee Break のところにあるビギナーズのための Mathematica 入門 (Ver2.1) を見ればいいと思うよ。今回の問題は直接 Shrödinger の微分方程式を解いていけばいいんだが、Mathematica の勉強もかねているから少し凝って Shrödinger" 演算子を定義し、それを使って問題を解いていくことにしようね。まず schrödinger 演算子を**純関数**で次のように定義するよ。

$$<<\ \mathbf{Calculus`VectorAnalysis'}$$
$$\mathbf{schrodinger}[\mathbf{V}\_,\mathbf{E_j}\_] := \left(-\frac{\boldsymbol{\hbar^2}}{\mathbf{2m}}\mathbf{Laplacian}[\#\mathbf{1},\#\mathbf{2}] + (\mathbf{V}-\mathbf{E_j})\#\mathbf{1}\right)\&;$$

- アリス:#1 とか#2 は純関数の引数よね。#1 に波動関数、#2 に Laplacian を作用させる座標系をもってくるのね。
- K氏：冴えてるね〜、その通りだよ。それでは早速この演算子を使って計算を進めてみるよ。

$$\mathbf{eq1} = \mathbf{schrodinger}[\mathbf{V_0},\mathbf{E_j}][\psi[\mathbf{x}],\mathbf{Cartesian}[\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{x}]]$$
$$(-E_j+V_0)\psi[x] - \frac{\hbar^2\psi"}{2m}$$

$$\mathbf{eq2} = \mathbf{eq1}/(\boldsymbol{\hbar}^{\mathbf{2}}/\mathbf{2m})//\mathbf{Apart}$$
$$-2m(E_j-V_0)\psi[x]/\hbar^2 - \psi"[x]$$

$$\mathbf{eq3} = \mathbf{0} == \mathbf{eq2}/.\{-\mathbf{2m}(\mathbf{E_j}-\mathbf{V_0})/\boldsymbol{\hbar}^{\mathbf{2}} \to -\mathbf{k^2}\}$$
$$0 == -k^2\psi[x] - \psi"[x]$$

$$\psi[\mathbf{x}] = \psi[\mathbf{x}]/.\mathbf{DSolve}[\mathbf{eq3},\psi[\mathbf{x}],\mathbf{x}][[\mathbf{1}]]$$
$$C[1]Cos[kx] + C[2]Sin[kx]$$

$$\mathbf{0} == \psi[\mathbf{x}]/.\mathbf{x} \to \mathbf{0}$$
$$0 == C[1]$$

$$\psi[\mathbf{x}] = \psi[\mathbf{x}]/.\mathbf{C}[\mathbf{1}] \to \mathbf{0}$$
$$C[2]Sin[kx]$$

$$\mathbf{Reduce}[(\mathbf{Sin}[\mathbf{kx}]/.\mathbf{x}->\mathbf{L}) == \mathbf{0},\mathbf{k}]$$
$$(C[1] \in Integers\ \&\&\ ((L \neq 0\ \&\&\ (k == [\tfrac{2\pi C[1]}{L}\ ||\ k == \tfrac{\pi+2\pi C[1]}{L}))\ ||\ L == 0)$$

と一気に計算を進めたがいいかな。

- アリス：箱型はそれなりに勉強したから計算の流れは分かるわよ。上の計算で $\mathbf{0} == \psi[\mathbf{x}]/.\mathbf{x} \to \mathbf{0}$ や $\mathbf{Sin}[\mathbf{kx}]/.\mathbf{x} \to \mathbf{L} == \mathbf{0}$ としているところは境界条件で、$(x < 0,\, x > L)$ の領域での Shrödinger 方程式は $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + \infty\psi = E\psi$ となって、これを満たす解は $\psi(x) = 0$ しかないということよね。それはいいとして、注意すべき点は $-2m(E_j - V_0)/\hbar^2 \to -k^2$ と涼しい顔で置き換えているとこね。

- K氏：う〜ん、さすがによく勉強しているだけあって鋭い指摘だね (汗；)。こいつを $+k^2$ で置き換えると解は存在しないことになるんだ。なぜかというと、その物理的意味を考えるればすぐ分かるね。つまり、eq-1 より Shrödinger 方程式は
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} = -(-E_j + V_0)\psi[x]$$
となるよね。この左辺 $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}$ は運動エネルギー項だから常に "正 "だよね。そうすると右辺の $-(-E_j+V_0)$ は正でなければならないから $(-E_j + V_0) = -k^2$ としたんだ。これから $E \leq V_0$ のような状態は存在しないということになるね。

- アリス：そうね。ところで最後に Reduce を使って k を求めているんところなんだけど、普通の Solve 関数を使ったらだめなの？

- K氏：む無､､､チェックするところがポイントをついているねぇ〜コノコノ､､､。白状するけど最初 Solve を使ったんだ。そしたら Mathematica から Reduce を使えというお叱りが飛んできた。つまり、L の変数の値が何も分からないからそういう場合は L の値分けをしないと Mathematica としては計算のしようがないんだね。そういう場合には Reduce を使うと自動的に Mathematica が条件分けしながら解いてくれるという､､､大変ありがたい機能なんだ。

- アリス：で結局どうなるの。

- K氏：そうだね。最後の計算結果から $L \neq 0$ だから k の値としては $k = \frac{2\pi C[1]}{L}\ or\ k = \frac{\pi+2\pi C[1]}{L}$ ということになる。$C[1] \in Integer$ だから C[1]=0 も含まれる。これから
$$k = \frac{j\pi}{L} \quad (j = 1, 2, \cdots)$$
ということになるよ。次にエネルギーから波動関数までを求めてみようか。

$$\left.\begin{array}{l}
\mathbf{Solve[2m(E_j - V_0)/\hbar^2 - (j\pi/L)^2 == 0, E_j][[1]]//ExpandAll} \\
\{E_j \to \dfrac{j^2\pi^2\hbar^2}{2L^2m} + V_0\} \\
\\
\psi[\mathbf{x}] = \psi[\mathbf{x}]/.\mathbf{k} \to (\mathbf{j}\pi/\mathbf{L}) \\
C[2]Sin\left[\dfrac{j\pi x}{L}\right] \\
\\
\mathbf{Solve}[\displaystyle\int_{\mathbf{0}}^{\mathbf{L}} \psi[\mathbf{x}]^{\mathbf{2}}\mathbf{dx} = \mathbf{1}, \mathbf{C}[\mathbf{2}]] \\
\{\{C[2] \to -\dfrac{2}{\sqrt{2L - \frac{LSin[2\pi j]}{j\pi}}}\}, \{\{C[2] \to \dfrac{2}{\sqrt{2L - \frac{LSin[2\pi j]}{j\pi}}}\}\} \\
\\
\mathbf{E_j = \dfrac{j^2\pi^2\hbar^2}{2L^2m} + V_0;} \\
\\
\mathbf{E_j = j^2\dfrac{h^2}{8L^2m} + V_0/.\{m \to (9.1094 * 10^{-31}), L \to (727 * 10^{-12}), h \to (6.626 * 10^{-34})} \\
\\
1.13987 \times 10^{-19} j^2 + V_0
\end{array}\right\}$$

ここまでいいかな？

- アリス：一気にきたわね。いいわよ。波動関数は（どちらでもいいのだけど）正のほうの係数 $C[2] = \dfrac{2}{\sqrt{2L - \frac{LSin[2\pi j]}{j\pi}}}$ をとって、$Sin[2\pi j]$ はゼロだから $\psi[x] = \sqrt{\dfrac{2}{L}} sin\left(\dfrac{j\pi x}{L}\right)$ となるのね。いよいよ吸収光の波長を求める番ね。

- K氏：そうだね。なんかワクワクするね。ヘキサトリエンのπ電子は 6 個あるから、図 5 の $j = 3$ の軌道まで電子が詰まっているね。そして紫外線が当たると電子は $j = 3$ の軌道から $j = 4$ の軌道に飛び上がったとすると、その吸収したエネルギー △ $E_{3\to4}$ は $\Delta E_{3\to4} = E_4 - E_3$ から算出できる。また、光の波長 λ は $\lambda = hc/\Delta E_{3\to4}$ から計算できる。この計算を Mathematica にやらせると

$$\left.\begin{array}{l}
\mathbf{\Delta E_{3\to4} = (E_j/.\, j \to 4) - (E_j/.\, j \to 3)} \\[1em]
7.97907 \times 10^{-19} \\[1em]
\lambda = \mathbf{hc/\Delta E_{3\to4}/.\, \{h \to 6.636 * 10^{-34}, c \to 2.998 * 10^{6}\}} \\[1em]
2.48961 \times 10^{-7}
\end{array}\right\}$$

となって見事に波長 $\lambda = 249nm$ がでてきたね !! 実測値 $247nm$ と吃驚するくらい一致した結果が得られたね。

- アリス：感激ね !!　一次元箱型ポテンシャル問題、侮るなかれというところね。

- K氏：最後におまけとして波動関数の形と電子の存在確率、これは $\psi^2[x]$ だけど、このグラフを示しておくね。エネルギーが高い波動関数ほど節の数が多くなっていることが分かるね。さぁ、それではぼちぼち

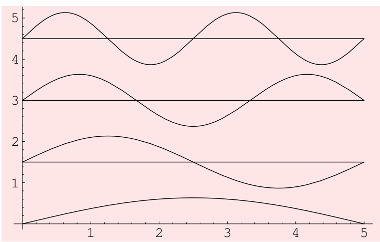


図 6: 波動関数：$\psi = \sqrt{\frac{2}{L}} sin(\frac{j\pi x}{L})$

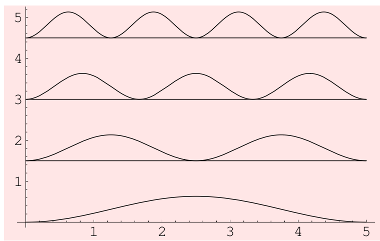


図 7: 存在確率：$\psi^2[x]$

お花見見物にでもいこうかな。

- アリス：きょうはいろいろ勉強できて楽しかったわ。Kさん、ごめん、わたしちょっと友達と約束があったの、いま思いだしたの。わるいけど一人でお花見いってくれる。

- K氏：、、、はい、わかりました。折角うら若き乙女との花見が楽しめそうだったけど、まぁ仕方がないか。それじゃわたしゃ花より団子でいきますか、それじゃね〜。