

# 閉じ込めと量子化：箱の中の粒子

量子化学1 第2回 | 教科書 §1.3 後半・第2章 (§2.1～2.2)

量子ドットは、なぜ小さいほど青いのか

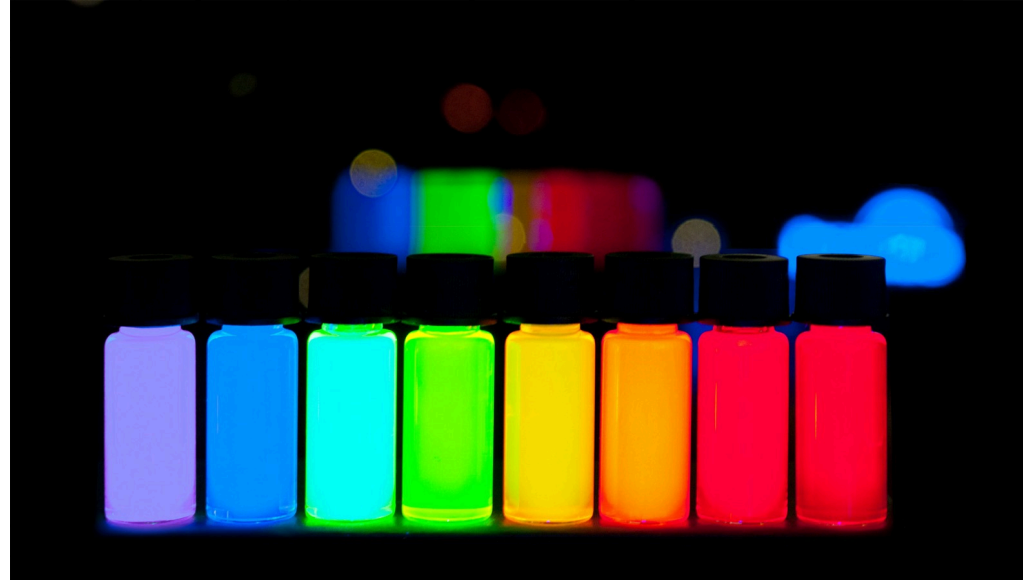
## 前回は思い出す（ノートを見ずに）

---

1.  $|\psi|^2$  を全空間で足すと、いくつになりますか。それは何を意味しますか
2. 電子のド・ブROI波長  $\lambda = h/p$  は、運動量  $p$  が大きいほど長くなりますか、短くなりますか

今日は近似の地図の ①「厳密に解ける模型」。前回の線スペクトルの問い「なぜ準位はとびとびか」に答える

## 問い 1：量子ドットは、なぜ小さいほど青いのか



同じ材料の量子ドット溶液を紫外線で光らせたもの。発光の極大が 10 nm 刻みで左（小さい粒）から右（大きい粒）へ

写真: Antipoff, "Quantum Dots with emission maxima in a 10-nm step are being produced at PlasmaChem in a kg scale", Wikimedia Commons, CC BY-SA 3.0

- 薄型テレビの色に使う数ナノメートルの半導体の粒。同じ材料なのに、小さいほど発光が青へずれる

予想を 1 行で書いてください：粒の大きさは、電子の何を変えているのか

# 今日の流れ

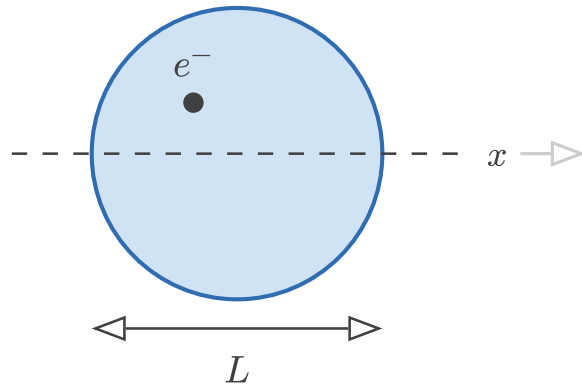
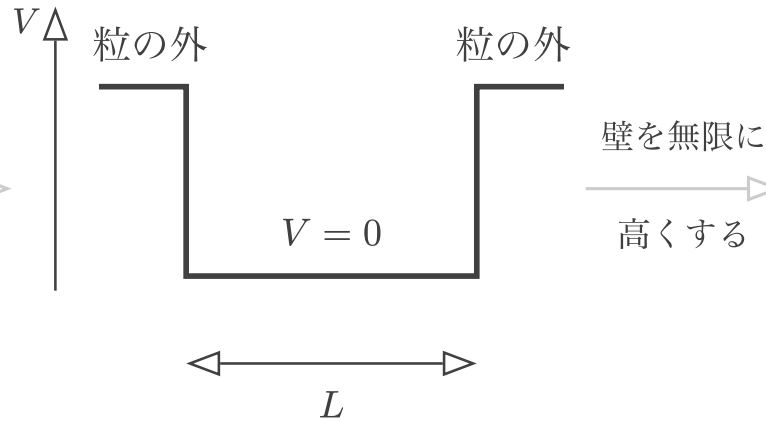
教科書 §1.3 後半、§2.1~2.2

|   | 問い                      | 演習                  |
|---|-------------------------|---------------------|
| 1 | 前回の問い：なぜ準位はとびとびか        | A：固有関数の判定、残る定在波     |
| 2 | 問い 1：量子ドットは、なぜ小さいほど青いのか | B：箱の中の電子のエネルギーと吸収波長 |
| 3 | 問い 2：最低のエネルギーは 0 にできるか  | C：零点エネルギー           |

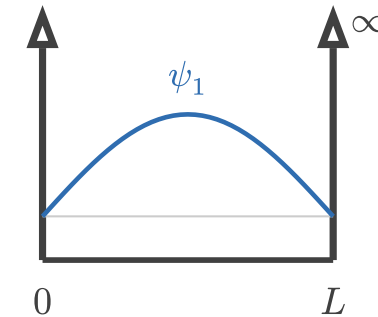
# 一次元の箱：量子ドットを、いちばん単純な模型にする

教科書 §2.1

(a) 量子ドット (数 nm の粒)

(b)  $x$  に沿った電子のエネルギー

(c) 一次元の箱

(a) 量子ドットの粒と中の電子、(b) 中心を通る線  $x$  に沿った電子のエネルギー、(c) 一次元の箱

- 粒の中は自由に動ける ( $V = 0$ )。外へは出にくい → 壁を無限に高くする
- 粒の大きさが、箱の長さ  $L$  になる
- この模型を**箱の中の粒子**と呼ぶ。中身は電子に限らない (質量  $m$  の粒子なら何でもよい)
- **求めたいもの** 箱の中の電子に許されるエネルギー  $E$  と波動関数  $\psi(x)$

# シュレディンガー方程式と、箱のハミルトニアン

教科書 §1.3

|    |         |                                                 |         |                   |
|----|---------|-------------------------------------------------|---------|-------------------|
|    | 運動エネルギー |                                                 | 位置エネルギー |                   |
| 古典 | $E =$   | $\frac{p^2}{2m}$                                | $+$     | $V(x)$            |
|    |         | $\downarrow p \rightarrow -i\hbar \frac{d}{dx}$ |         | $\downarrow$ そのまま |

|    |             |                                        |     |        |
|----|-------------|----------------------------------------|-----|--------|
| 量子 | $\hat{H} =$ | $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$ | $+$ | $V(x)$ |
|----|-------------|----------------------------------------|-----|--------|

$$p^2 \text{ は 2 回 : } (-i\hbar)^2 = -\hbar^2 \quad (i^2 = -1)$$

$$\hbar = h/2\pi \quad \text{箱の中は } V = 0$$

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$\hat{H}$  ハミルトニアン (演算子)  
 $\psi$  波動関数  $E$  エネルギー (固有値)



E. シュレディンガー。1926 年に発表

写真: Nobel Foundation (1933), Wikimedia Commons, Public domain

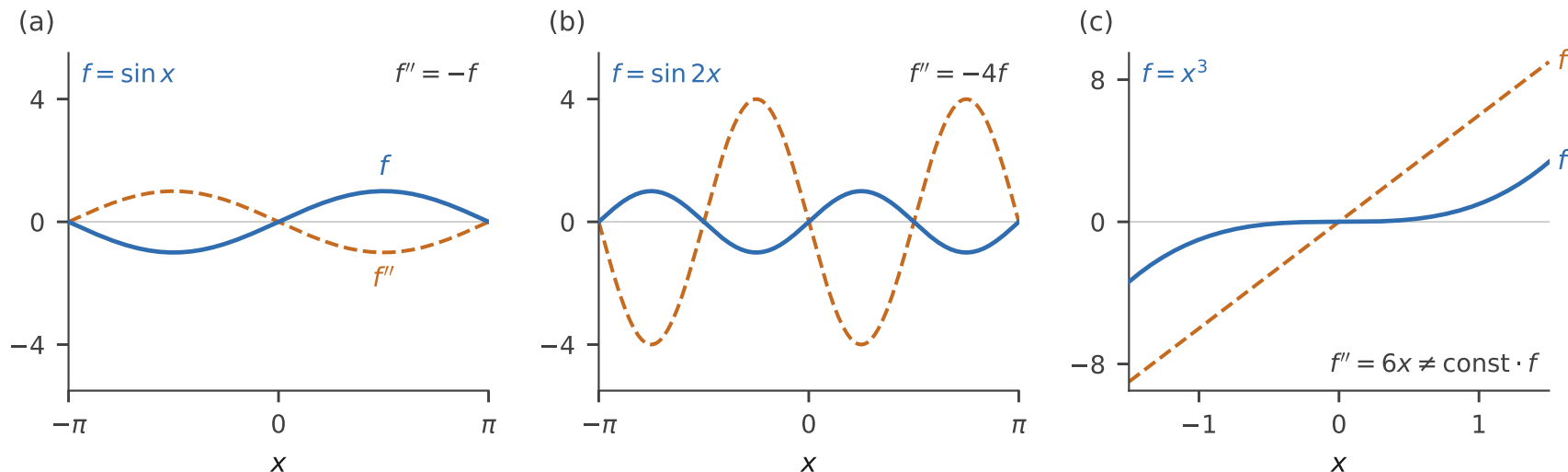
- 置き換えるのは運動量  $p$  だけ (量子力学の約束)。二回微分は波の曲がり具合を測る
- $\hat{H}\psi$  はかけ算ではない。定数倍になるだけの  $\psi$  (固有関数) を探す

# 固有関数と、そうでない関数：二回微分で練習する

箱の  $\hat{H}$  の主役は **二回微分** (関数を2回続けて微分する)。まずこの操作だけで練習する

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \longleftrightarrow \quad \frac{d^2}{dx^2} f = \text{c} f$$

$d^2/dx^2$  二回微分する操作  $f'' = d^2f/dx^2$  ( $f$  を二回微分した関数) **c** 固有値 (ただの数)



青の実線が  $f$ 、橙の破線が  $f''$ 。(a)(b)  $f''$  は  $f$  の定数倍 (−1 倍、−4 倍) → 固有関数。(c) 形が変わる → 固有関数ではない

## 方程式を解く：サインとコサイン

箱の中 ( $V = 0$ ) のシュレディンガー方程式  $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$

①  $\psi = \sin kx$  を入れてみる (二回微分すると  $-k^2$  倍：前の枚の (a) と同じ)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \sin kx = -\frac{\hbar^2}{2m} (-k^2) \sin kx = \underbrace{\frac{\hbar^2 k^2}{2m}}_E \sin kx$$

② 右辺  $E \sin kx$  と比べて  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ 。  $\cos kx$  でも同じ  $\rightarrow \psi = A \sin kx + B \cos kx$

③  $\hbar k = h/\lambda = p$  を入れると  $E = p^2 / 2m$ ：古典の運動エネルギーと同じ

$k$  波数 ( $k = 2\pi/\lambda$ )  $A \cdot B$  定数

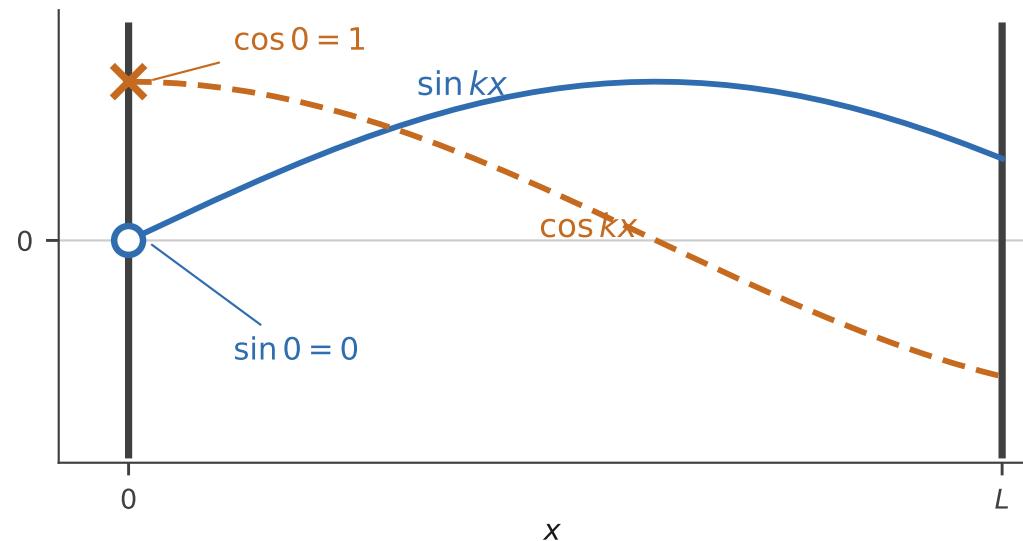
△ ① 中身の  $k$  は微分 1 回ごとに前に出る： $k \times k = k^2$  ②  $\cos$  の微分は  $-\sin$  (符号を落とさない)

- 細かく振動する波 ( $k$  が大きい) ほど、運動エネルギーが大きい

## 境界条件 ① 左の壁： $\cos$ は 0 にならない

教科書 §2.1

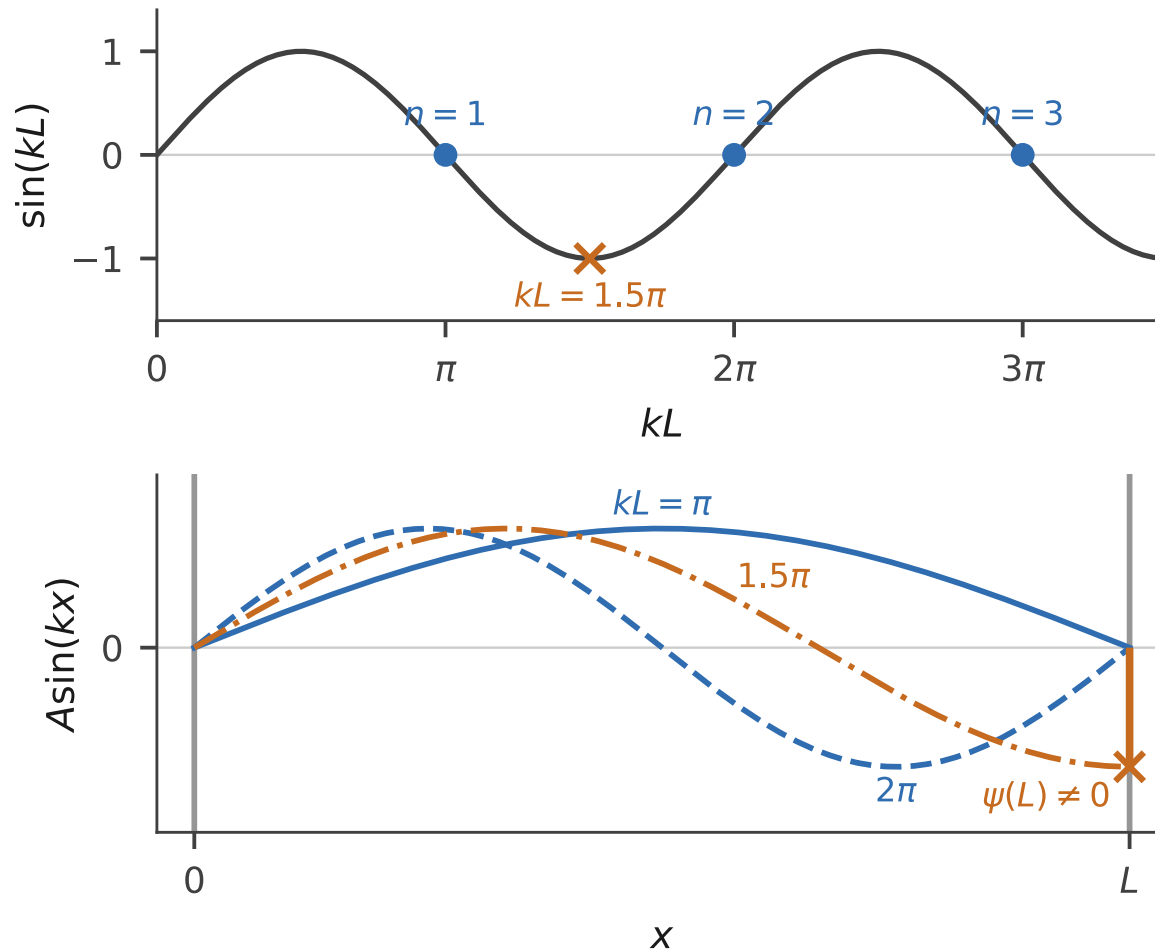
電子は壁の外に出られない → 壁で  $\psi = 0$  (弦の両端が動かないのと同じ)。これを「方程式を解く」の解  $\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx$  ( $k$  はまだ何でもよい) に当てはめる：**境界条件**



左の壁  $x = 0$  で、 $\sin kx$  は 0 (○)、 $\cos kx$  は 1 (×)

- $\psi(0) = A \times 0 + B \times 1 = B$  が 0  $\rightarrow B = 0$
- 残るのは  $\psi = A \sin kx$

## 境界条件 ② 右の壁： $\sin kL = 0$ になる $k$ だけが残る



$kL = \pi, 2\pi, 3\pi$  は許され、 $1.5\pi$  は右の壁で 0 に戻れない

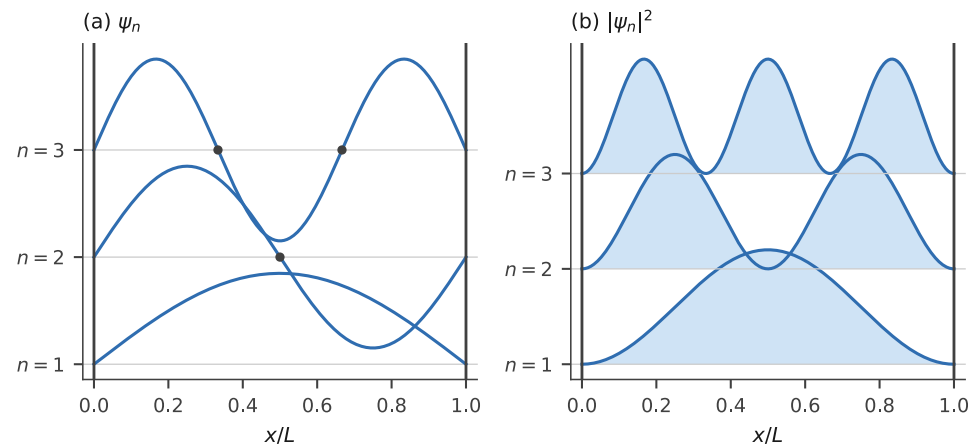
- $\psi(L) = A \sin kL = 0$ 。  $A$  が 0 では電子がないので、 $\sin$  の部分が 0
- $\sin$  が 0 になるのは  $\pi$  の整数倍 (上のグラフ)  $\rightarrow kL = n\pi$
- $k = 2\pi/\lambda$  から  $L = n \times \lambda/2$  (半波長の整数倍)
- 合わない波は、壁で跳ね返ると自分と打ち消し合って消える  $\rightarrow$  残るのは**定在波**

## 結果：整数 $n$ が出てきた

$n$  の出どころ 解くと  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$  ( $k$  は何でもよい)  $\rightarrow$  壁の条件で  $k = n\pi/L$  だけ  $\rightarrow$  入れる

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{n\pi}{L} \right)^2 = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}, \quad \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}$$

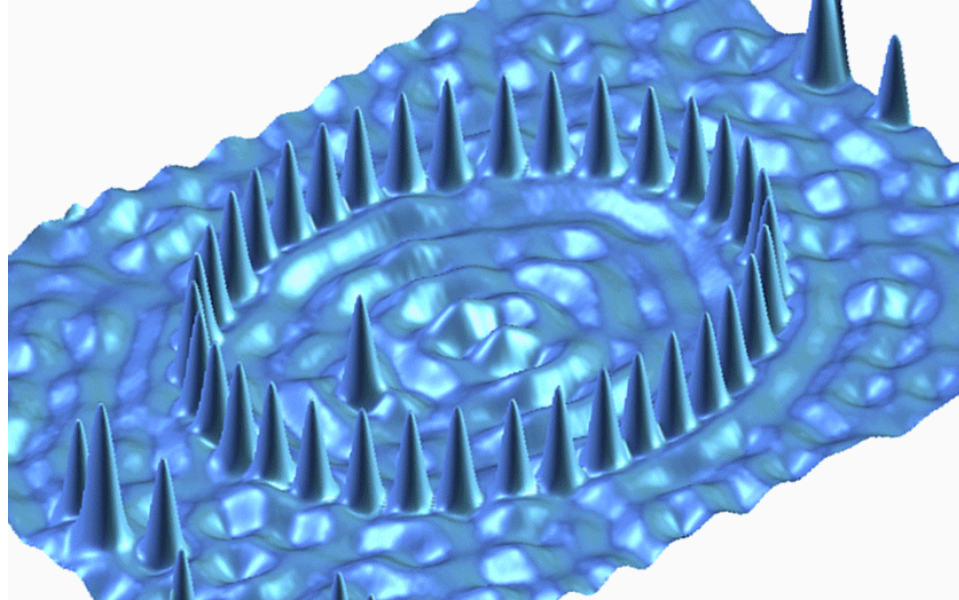
$n$  量子数 (1, 2, 3, ...)  $m$  質量  $L$  箱の長さ  $\hbar$  プランク定数



(a)  $\psi_n$  と (b)  $|\psi_n|^2$  ( $n = 1, 2, 3$ )。点が節

- $E \propto n^2/L^2$
- 量子数  $n$  は仮定ではなく、**境界条件から出た** (前回の問い「なぜ準位はとびとびか」の答え)
- $\psi_n$  の節 (壁を除く) は  $n - 1$  個。節の上では電子は見つからない

# 閉じ込めた電子の定在波を、見る



銅の表面に、コバルト原子（とがった山）を1個ずつ並べて楕円の囲いを作り、走査トンネル顕微鏡で測った像。囲いの内側に、表面の電子の波紋が見える

写真: J. A. Stroscio, R. J. Celotta, S. R. Blankenship, F. M. Hess (NIST), "Co ellipse", Wikimedia Commons, Public domain

- 囲いに閉じ込めた電子の波は、囲いの形に合った**定在波**になる
- 波紋の濃淡は  $|\psi|^2$ （前回の電子密度）

## 演習 A：固有関数と、残る定在波

1. 次の関数は、二回微分  $d^2/dx^2$  の固有関数ですか。固有関数なら固有値も教えてください  
(a)  $\sin 4x$  (b)  $1/x$
2. 長さ  $L = 1.2 \text{ nm}$  の箱に閉じ込めた波について
  - ① 残る波の波長を、長いほうから 3 つ教えてください
  - ② 波長  $0.96 \text{ nm}$  の波は残りますか。理由を一言で
3. 前回の問い（なぜ準位はとびとびか）に、「壁」と「半波長」の語を使って教えてください

## 演習 A の答え

1 (a)  $\sin 4x \rightarrow 4 \cos 4x \rightarrow -16 \sin 4x$  : もとの  $-16$  倍  $\rightarrow$  固有関数、固有値  $-16$

1 (b)  $1/x \rightarrow -1/x^2 \rightarrow 2/x^3$  : もとの定数倍ではない  $\rightarrow$  固有関数ではない

2 ①  $L = n \times \lambda/2$  から  $\lambda = 2L/n = 2.4/n \rightarrow n = 1, 2, 3$  で **2.4 nm、1.2 nm、0.80 nm**

2 ② 半波長は 0.48 nm。  $1.2 \div 0.48 = 2.5$  (整数でない)  $\rightarrow$  **残らない**

3 壁で  $\psi = 0 \rightarrow$  半波長の整数倍の波だけが残る ( $kL = n\pi$ )  $\rightarrow$  波長がとびとび  $\rightarrow$  **エネルギーもとびとび**

**要点：閉じ込めると、境界条件から整数  $n$  (量子数) が出る**

## 例題：箱の中の電子のエネルギーと吸収波長

**設定** 長さ  $L = 1.0 \text{ nm}$  の箱の電子 ( $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 、 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ )

① **最低の準位**  $E_1 = h^2/8mL^2$  に代入する

$$E_1 = \frac{(6.63 \times 10^{-34})^2}{8 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.0 \times 10^{-9})^2} \approx 6.0 \times 10^{-20} \text{ J} \approx 0.38 \text{ eV}$$

②  $n = 1 \rightarrow 2$  の差  $\Delta E = E_2 - E_1 = (2^2 - 1^2)E_1 = 3E_1 \approx 3 \times 0.38 \approx 1.1 \text{ eV}$

③ **波長**  $\lambda [\text{nm}] = 1240/\Delta E [\text{eV}] = 1240/1.1 \approx 1100 \text{ nm}$  (近赤外)

⚠ ①  $\text{J} \rightarrow \text{eV}$  は  $1.60 \times 10^{-19}$  で割る ② 差は  $3E_1$  ( $E_2$  そのものではない)

- 長さを変えたときは比で求められる： $E_1 \propto 1/L^2$

## 演習 B：箱の中の電子

---

1.  $n = 5$  の波動関数  $\psi_5$  は、箱の内部にいくつ節をもちますか
2. 長さ  $L = 0.70 \text{ nm}$  の箱の電子について、 $E_1$  (eV)、 $n = 1 \rightarrow 2$  の  $\Delta E$  (eV)、吸収する光の波長 (nm) を求めてください。  
例題の値 ( $1.0 \text{ nm}$  で  $E_1 = 0.38 \text{ eV}$ ) から比で求めてもかまいません
3. 最初に書いた予想を見直し、問い 1 (量子ドットは、なぜ小さいほど青いのか) に「準位の間隔」の語を使って答えてください

## 演習 B の答え

---

1 節の数  $= n - 1 \rightarrow 5 - 1 = 4$  個

2 ① 最低の準位  $E_1 \propto 1/L^2$  から  $E_1 = 0.38 \times (1.0/0.70)^2 \approx 0.77$  eV

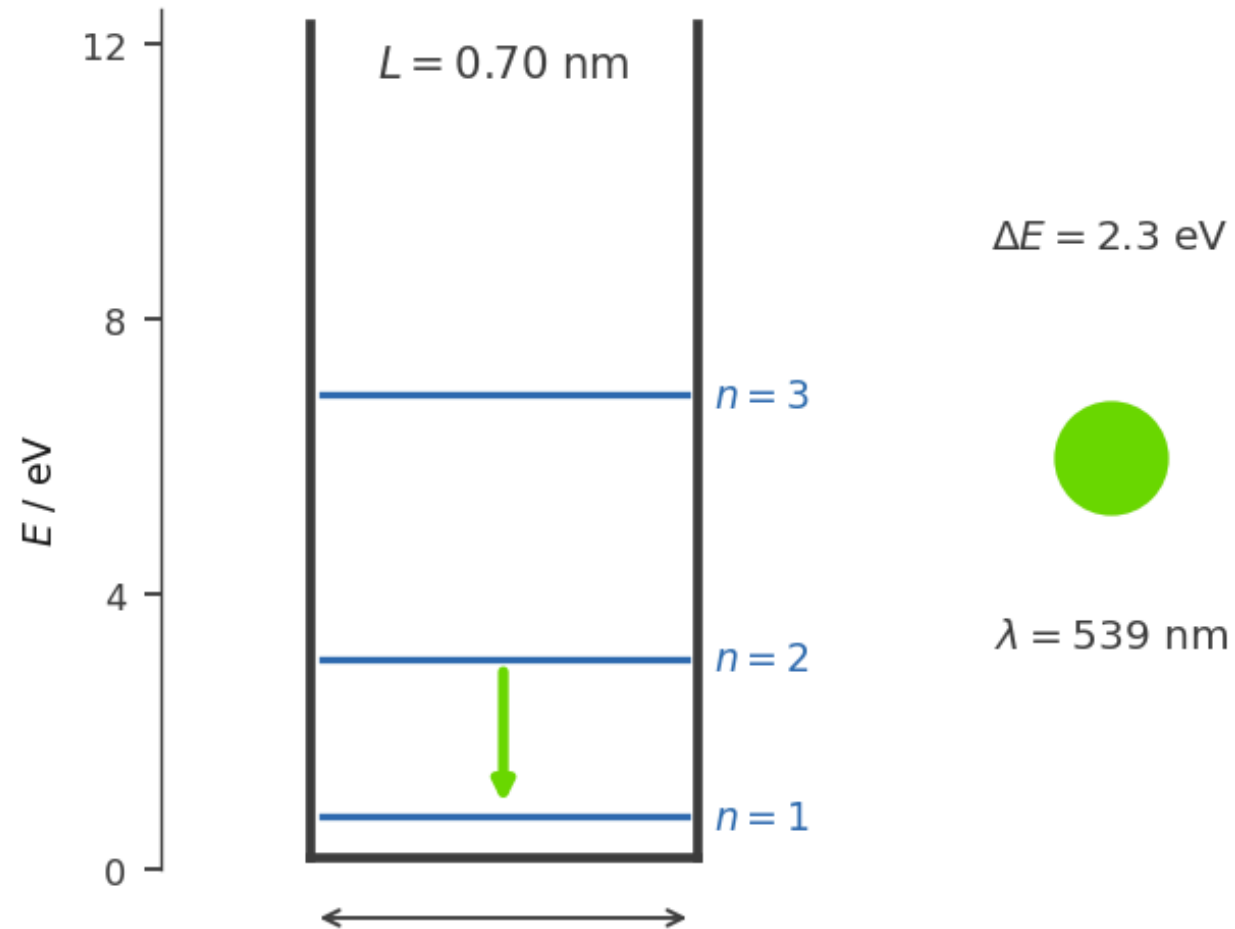
2 ② 差  $\Delta E = 3E_1 \approx 3 \times 0.77 \approx 2.3$  eV

2 ③ 波長  $\lambda = 1240/2.3 \approx 540$  nm (緑)

3 粒が小さい ( $L$  が小さい)  $\rightarrow E \propto 1/L^2$  で準位の間隔が広い  $\rightarrow$  出る光子のエネルギーが大きい  $\rightarrow$  青へ

要点： $E_n \propto n^2/L^2$ 。箱が小さいほど準位の間隔が広い

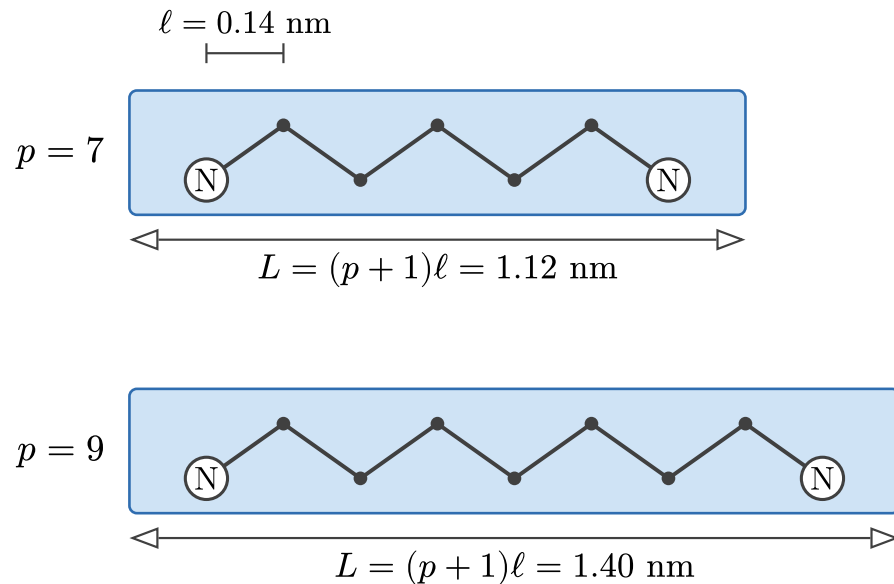
## 問い 1 の答えを、箱を縮めて確かめる



$L = 0.70 \text{ nm}$  (演習 B の問 2) のとき。縮めるほど間隔が開き、光は青へ

## 同じ式で、色素の色も説明できる

共役鎖を長さ  $L$  の箱、鎖に沿って動ける電子を箱の中の粒子とみなす（自由電子模型）



シアニン色素の鎖（両端が N）。 $p$  は鎖に沿った原子の数、 $\ell$  は結合長

| 原子の数 $p$     | 7       | 9       | 11      |
|--------------|---------|---------|---------|
| 箱の長さ $L$     | 1.12 nm | 1.40 nm | 1.68 nm |
| 箱の式が予測する吸収波長 | 460 nm  | 590 nm  | 720 nm  |

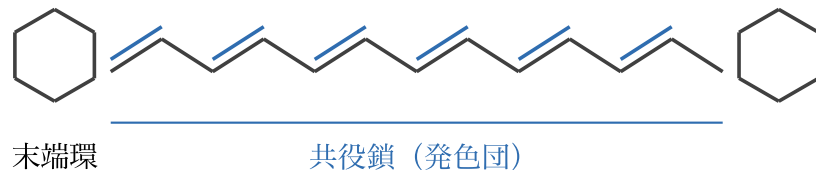
- 鎖を伸ばすほど  $L$  が大きく、間隔が狭まり、吸収は長波長へ（実測も約 100 nm 刻み）
- 電子が多いので、光で移るのは上の準位どうし（ $p = 7$  なら  $n = 4 \rightarrow 5$ ）

# 身近な色素：共役が長いほど、長い波長の光を吸う

教科書 §12.3

左：ニンジン（ $\beta$ -カロテン） 右：トマト（リコペン）

写真: congerdesign, "Fresh orange carrots", CC0. Wilfredor, "Tomatoes", CC0 (いずれも Wikimedia Commons)



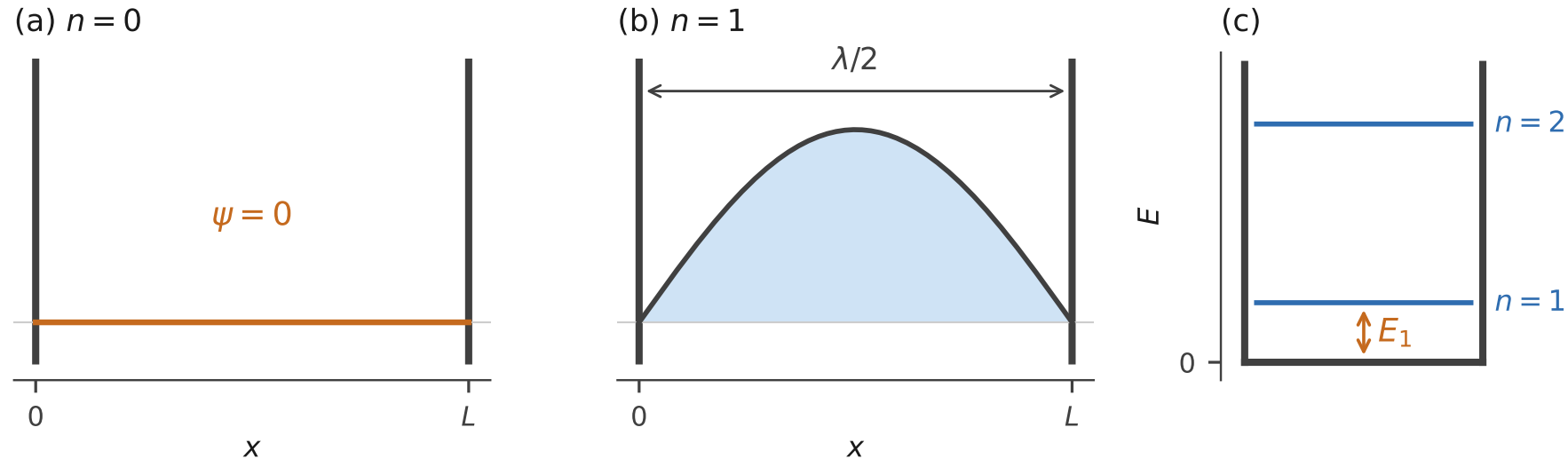
$\beta$ -カロテン。青が共役した二重結合の連なり

| 色素            | 共役二重結合と吸う光               | 見える色 |
|---------------|--------------------------|------|
| $\beta$ -カロテン | 11 本。450 nm 付近（青～青緑）     | 橙    |
| リコペン          | 11 本。末端が開き共役が長い → より長波長側 | 赤    |

- 吸った光の補色が見える。緑の葉のクロロフィルも共役 $\pi$ 系
- 箱の式が与えるのは向き（長いほど長波長）。数値の計算は量子化学2 第 04・05 回

## 問い 2：最低のエネルギーは 0 にできるか

教科書 §2.2

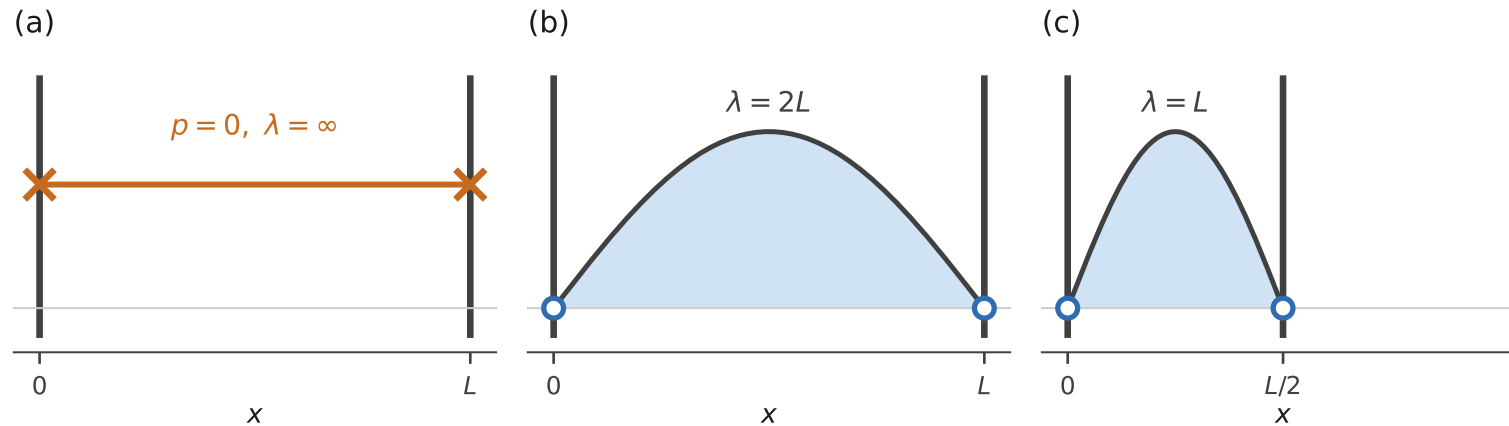


(a)  $n = 0$  なら  $\psi = 0$ ：電子がどこにもいない (b) 最低は  $n = 1$ ：箱に半波長が 1 つ入る (c)  $n = 1$  の準位は、底 ( $E = 0$ ) から  $E_1$  だけ上

**零点エネルギー** 閉じ込められた粒子の最低のエネルギー  $E_1 = h^2/8mL^2$  (0 ではない)

なぜ 0 にできないのか。粒子が止まっていれば、運動エネルギーは 0 のはず

## 答え：止まった波は、箱に入らない



(a) 止まった波（平ら）は壁で 0 にできない (b) いちばんゆるやかな波 (c) 箱を半分にすると曲がり強い

① 止まる  $p = 0 \rightarrow \lambda = h/p$  が無限大  $\rightarrow$  平らな波。壁で 0 にするとどこでも 0

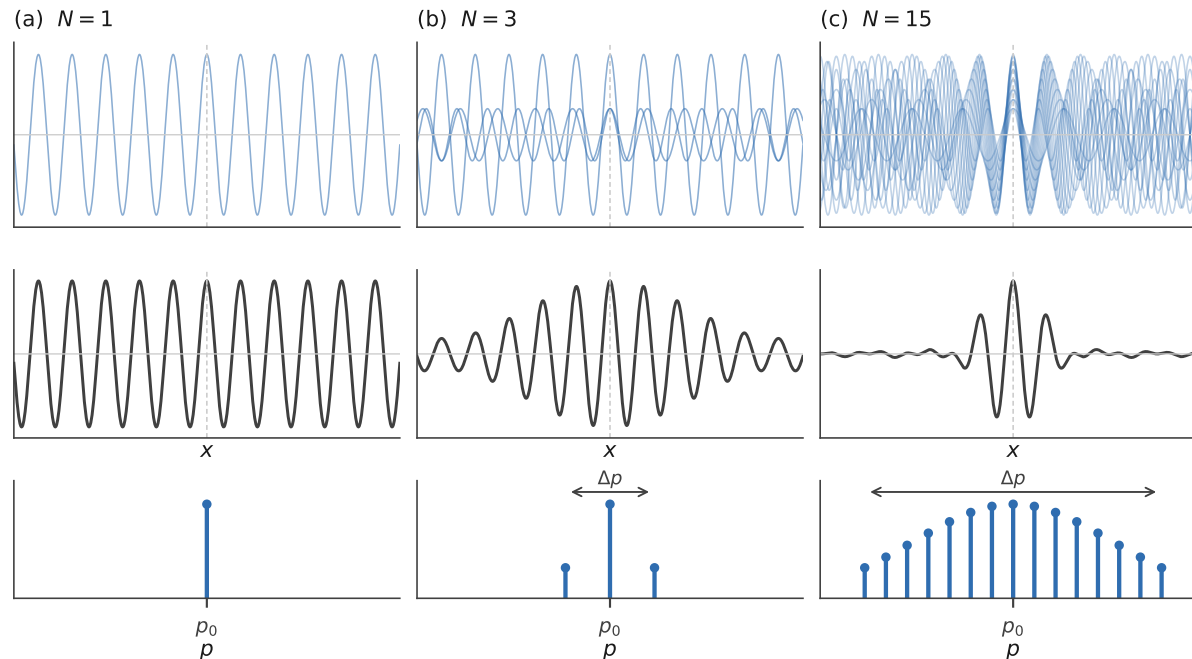
② いちばんゆるやかな波 半波長 1 つ ( $\lambda = 2L$ ) でも曲がっている。  $p = h/\lambda = h/2L$

$$E_1 = \frac{p^2}{2m} = \frac{(h/2L)^2}{2m} = \frac{h^2}{8mL^2}$$

③ 狭く閉じ込めるほど、いちばんゆるやかな波でも強く曲がる  $\rightarrow E_1$  が大きい（不確定性原理：次の枚）

# 不確定性原理：場所を狭く決めると、運動量がばらつく

教科書 §2.2



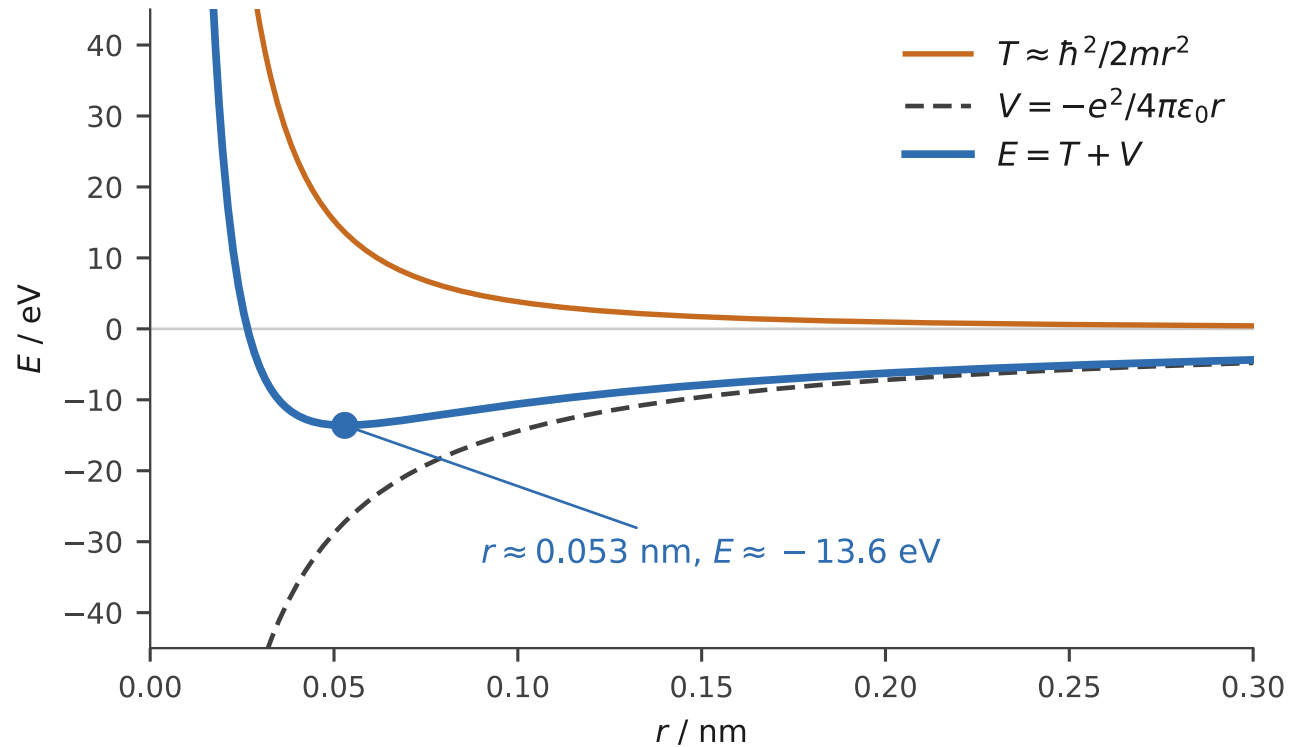
上：重ねる波 中：和 下：使った波の運動量。(a) 1本 (b) 3本 (c) 15本  
(幅が広い)

- ① **波長が一つ** 運動量が一つの波は、どこまでも続く → 場所が決まらない
- ② **重ねる** 波長の違う波を足す → 中央は山がそろって強め合い、外はずれて打ち消し合う → 塊
- ③ **狭い塊には** 運動量の違う波を、広い範囲で混ぜる ( $\Delta p$  大)

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

- 測り方の問題ではない。粒子を波で表す以上、必ずそうなる

# 化学での意味：電子は、なぜ核に落ちないのか



- 核に近づく ( $r$  が小さい) ほど強く閉じ込められ、運動エネルギー  $T$  が急に増える
- 核の引力とつり合う谷の底：  
 $r \approx 0.05$  nm、 $E \approx -13.6$  eV
- 原子の大きさと水素の 13.6 eV (第3回) がほぼ出る → 電子は核に**落ちない**

水素原子の電子を、核から距離  $r$  の範囲に閉じ込めたときのエネルギー (見積もり)

## 演習 C：零点エネルギー

---

1. 「最低エネルギーの状態では、粒子は静止している」は正しいですか。理由を一言で
2. 同じ長さの箱に、電子と、質量が電子の 4 倍の粒子を入れます。零点エネルギーは、どちらが何倍大きいですか。理由を  $E_1 = h^2/(8mL^2)$  から一言で

## 演習 C の答え

---

1 止まる ( $p = 0$ ) なら波は平らで、壁で 0 にできない → いちばんゆるやかな波でも曲がっている → **正しくない** (零点エネルギーが残る)

2 ①  $E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$  : 質量  $m$  は分母にある

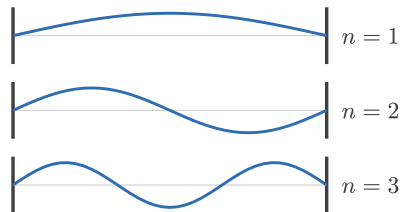
2 ② 質量が 4 倍なら  $E_1$  は  $\frac{1}{4}$  → **電子のほうが 4 倍大きい**

**要点：閉じ込められた粒子には零点エネルギーが残る。軽い粒子、狭い箱ほど大きい**

# まとめ：三つの問いへの答え

前回の問い なぜ準位はとびとびか

閉じ込めた波は定在波になる



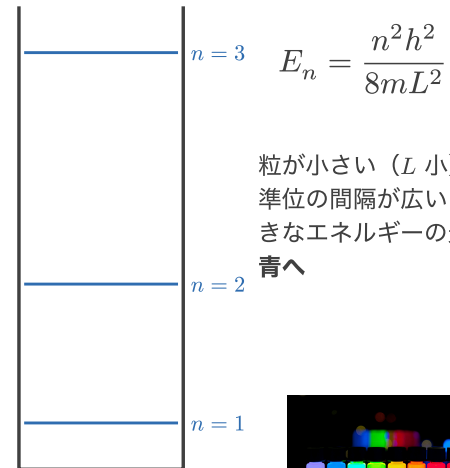
壁で跳ね返った波と重なり、半波長の整数倍  $L = n \times \lambda/2$  が合う波だけが残る

$\hat{H}\psi = E\psi$  を解くと、壁で  $\psi = 0$  から  $kL = n\pi$

→ 整数  $n$  (量子数) が出る。仮定ではなく境界条件から

問い1 量子ドットは、なぜ小さいほど青いのか

一次元の箱の準位



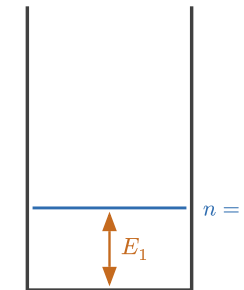
粒が小さい ( $L$  小) ほど準位の間隔が広い → 大きなエネルギーの光 → 青へ



粒：小→大 (色素の色も同じ式)

問い2 最低のエネルギーは 0 にできるか

零点エネルギー



最低は  $n = 1$ 。  $E_1 = h^2/8mL^2 \neq 0$

$n = 0$  なら  $\psi = 0$  (電子がいない)

閉じ込めると運動量が一点に決まらず、ばらつく (不確定性原理) → 粒子は静止できない

軽い粒子、狭い箱ほど大きい ( $E_1 \propto 1/mL^2$ )

△  $\hat{H}\psi$  はかけ算ではない △ 二回微分では中身の  $k$  が 2 回出る ( $k^2$ ) △  $n = 1 \rightarrow 2$  の差は  $3E_1$  ( $E_2$  ではない) △ 最低状態でも静止していない

量子ドットの写真: Antipoff, "Quantum Dots with emission maxima in a 10-nm step are being produced at PlasmaChem in a kg scale", Wikimedia Commons, CC BY-SA 3.0

## 教科書で読む範囲

教科書 §2.1~2.2

| 節           | 内容                                    |
|-------------|---------------------------------------|
| §2.2.1 (発展) | 有限の壁をすり抜けるトンネル効果、走査トンネル顕微鏡            |
| §2.1 後半     | 三次元の箱と縮重 (縮重は第 3 回に、水素原子の $2p$ 軌道で扱う) |

- 授業では扱わない。復習のときに教科書で読む。§2.3~2.4 (調和振動子と赤外吸収) は第 5 回

## 次回予告：第3回 原子軌道と確率密度

教科書 第3章

**核心** 水素原子を解くと、三つの量子数  $(n, l, m)$  と s・p・d 軌道の形が出てくる

- 極座標で  $r$  と角度に分けて解く： $\psi = R(r) Y(\theta, \phi)$
- $l$  が軌道の形、 $m$  が向きを決める（形が同じで向きだけ違う 2p 軌道が 3 本）
- $|\psi|^2$  をグラフにして、電子の存在確率を見る

**今日の復習** 演習 A~C を解き直す。小テスト第2回を受ける

**次回の予習** 極座標  $(r, \theta, \phi)$  と、複素数の極形式  $e^{i\phi}$ （教科書 付録 A.2）。教科書 §3.1 に目を通す