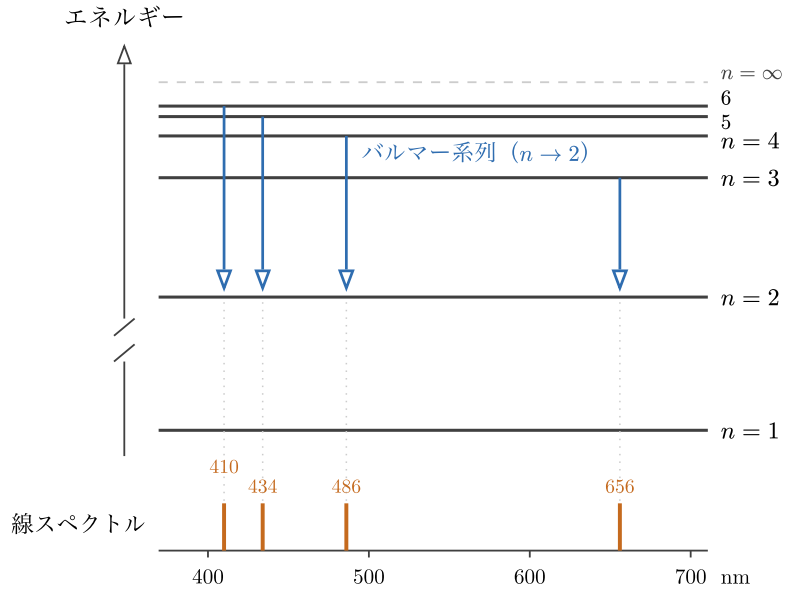
閉じ込めと量子化：箱の中の粒子

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

前回の復習

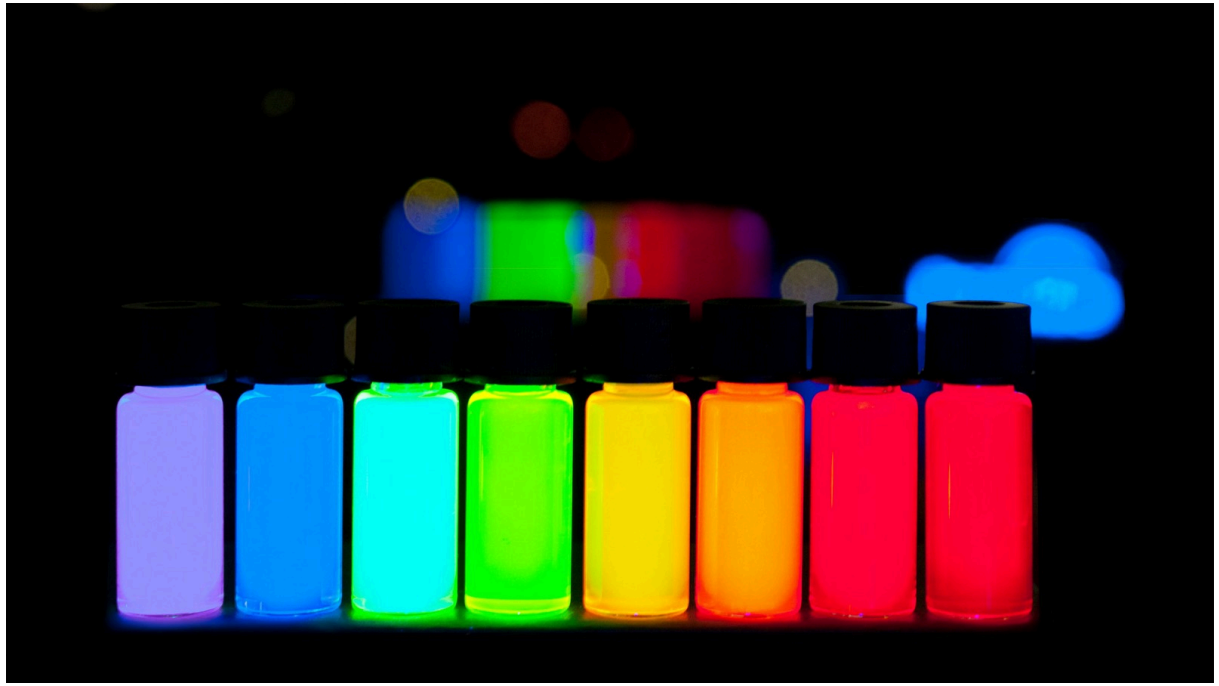


1　前回の謎「花火の色は、なぜ元素ごとに決まっているのか」：線の波長 λ と準位は、どんな関係でしたか

$$\lambda = h/p$$

2　$\lambda = h/p$ でした。電子を狭い所に閉じ込めると、入れる波は細かくなります。電子のエネルギーは上がるか、下がるか。予想を一言で（答えは今日の授業で）

謎 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を紫外線で光らせたもの。右の大きい粒ほど長波長（赤）

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

同じ材料の粒。大きさだけで色が変わる。**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

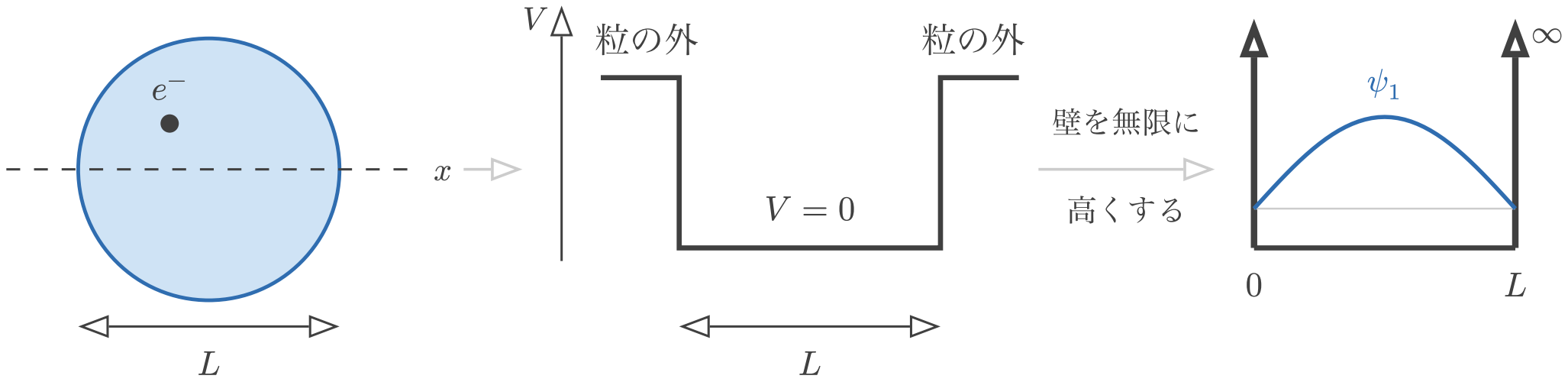
全体像	① 解ける模型		② 軌道近似	③ 変分法 ＋ LCAO：分子					④ ヒュッケル法			
1 ✓ 全体像	2 箱	3 原子軌道	4 多電子	5 結合・LCAO	6 変分原理	7 中間	8 等核	9 振動・異核	10 混成・π	11 π 準位	12 π 結合	13 期末
	▲ 今日		復習の手引き						復習の手引き			

1. 前回の **謎** なぜ準位はとびとびか
2. **謎 1** 量子ドットは、なぜ小さいほど青いのか
   → 演習 A：長さ 0.70 nm の箱の電子を追う
3. **謎 2** 最低のエネルギーは 0 にできるか
   → 演習 B：電子と重い粒子、どちらが底から浮くか

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



求めたいもの：許されるエネルギー E と波動関数 $\psi(x)$（箱の長さ L ＝ 粒の大きさ）

シュレディンガー方程式は、どう作るのか

教科書 §1.3

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

p^2 は 2 回：$(-i\hbar)^2 = -\hbar^2$、d/dx も 2 回で d^2/dx^2

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

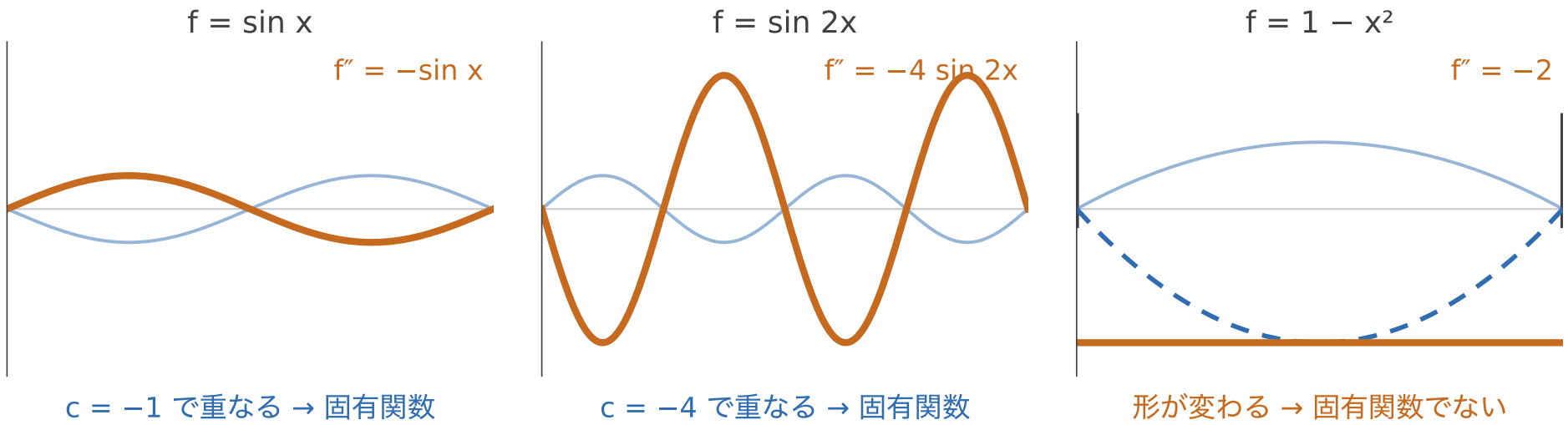
$\hat{H}\psi$ は**かけ算ではない**。定数倍になるだけの ψ（**固有関数**）と、その倍率 E（**固有値**）を探す

発展 3：この置き換えは、どこから来たのか →

固有関数とは、どんな関数か：二回微分で練習する

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

c 固有値（ただの数）



細い線が f、太い線が f''、破線が $c \times f$。sin x・sin 2x は f'' が f の定数倍（-1 倍、-4 倍）→ 固有関数。$1 - x^2$ は壁で 0 でも $f'' = -2$ で形が変わる → 固有関数ではない

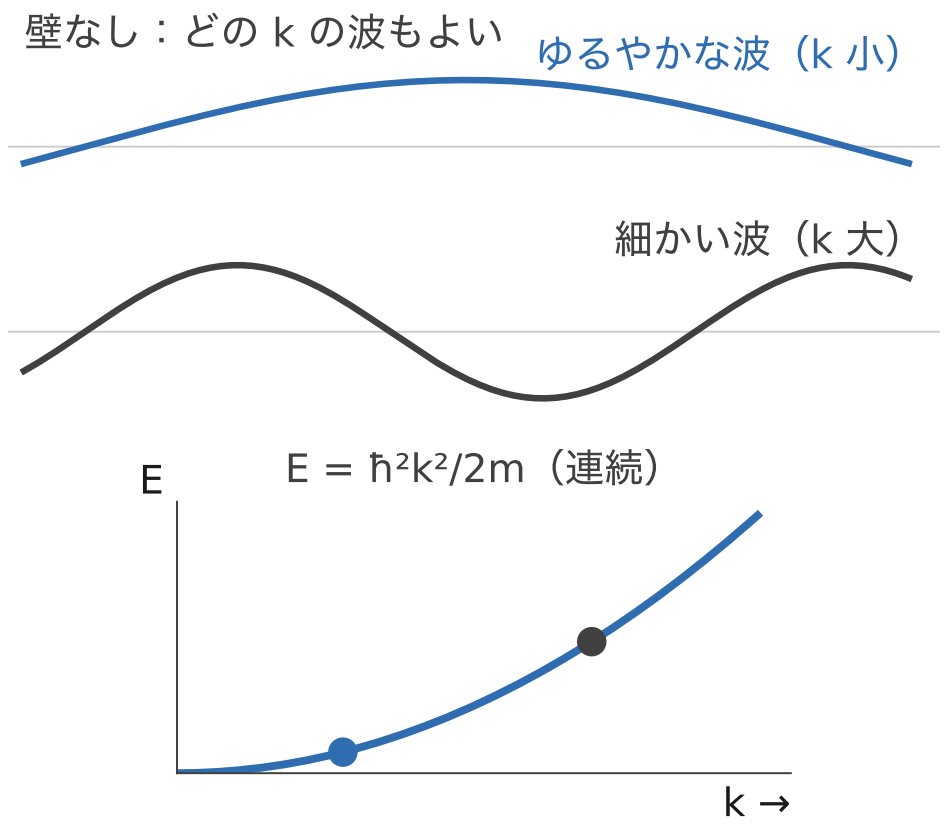
方程式を解く：$\sin kx$ を入れると、E が出る

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

$$= \underbrace{\frac{\hbar^2 k^2}{2m}}_{E}\sin kx$$

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

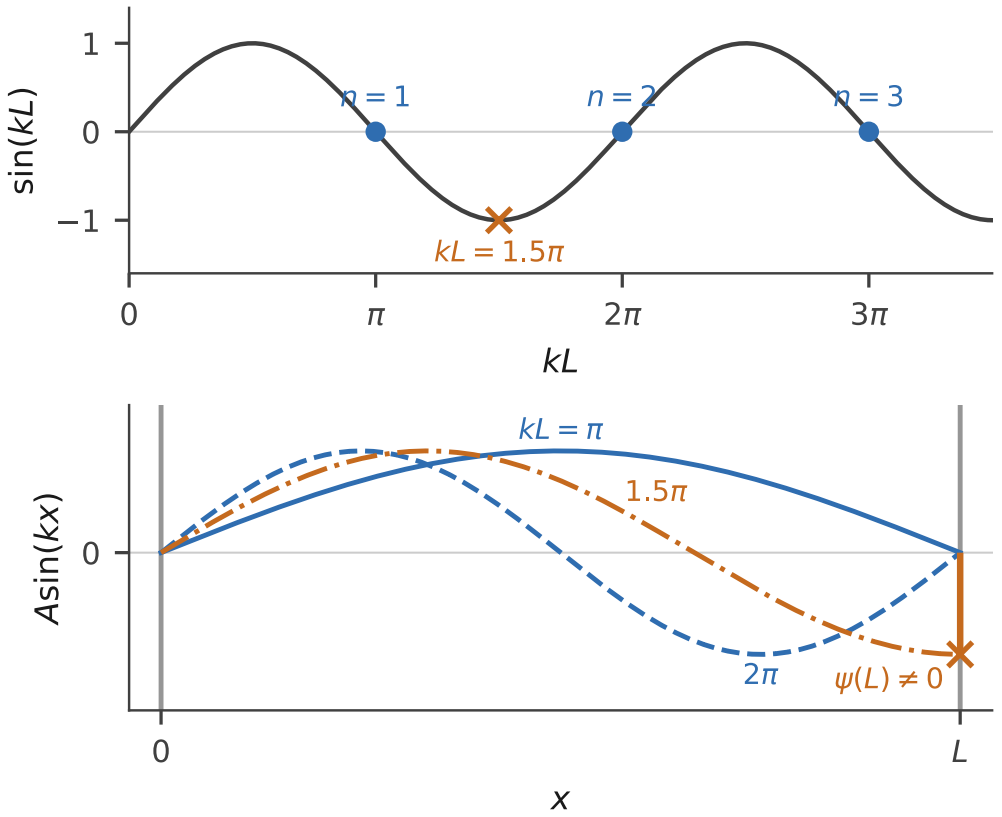
k 波数　$\hbar k = p$



細かく振動する波（k 大）ほど、運動エネルギーが大きい

壁で 0 に戻れるのは、どの波か

教科書 §2.1



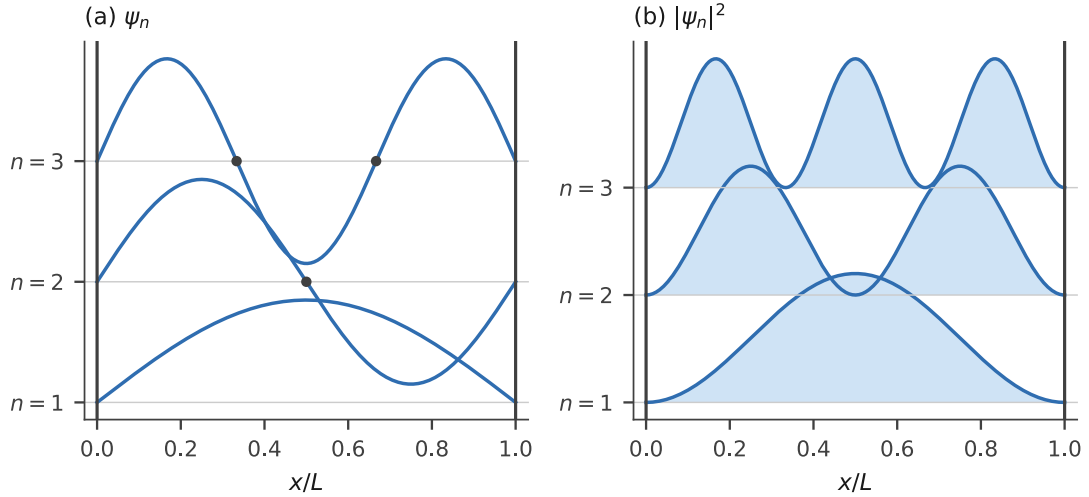
$$\psi(0) = B = 0、\ \psi(L) = A\sin kL = 0 \rightarrow kL = n\pi \ \ (L = n \times \lambda/2)$$

読み方 ①　壁で 0 に戻る波だけ残る → 準位はとびとび（箱の長さ ＝ 半波長の整数倍）

発展 4：なぜ壁で $\psi = 0$ なのか →

整数 n は、境界条件から出る：前回の謎の答え

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}, \qquad \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}$$



(a) ψ_n　(b) $|\psi_n|^2$（n 量子数 1, 2, 3）。点が節。m 質量、L 箱の長さ

量子数 n は仮定ではなく、**境界条件から出た**。原子では、核の引力が壁の代わりになる

読み方 ②　細かい波ほど → 運動エネルギーが高い（節が多い・箱が狭い）

発展 5：閉じ込めた電子の定在波を、見る（写真） →

例題：箱の中の電子のエネルギーと吸収波長

謎 1 量子ドットは、なぜ小さいほど青いのか　に戻る

問題　$L = 1.0\ \mathrm{nm}$ の箱の電子の E_1、ΔE（$n = 1 \to 2$）、吸収波長を求めてください
（$m = 9.11 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$、$h = 6.63 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\,s}$、$1\ \mathrm{eV} = 1.60 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$）

① 最低の準位　$E_1 = h^2/8mL^2$ に代入する

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

J → eV（$\div 1.60 \times 10^{-19}$）：$E_1 \approx 0.38\ \mathrm{eV}$

② 差　$\Delta E = (2^2 - 1^2)E_1 = 3E_1 \approx 1.1\ \mathrm{eV}$

③ 波長　$\lambda\,[\mathrm{nm}] = 1240/\Delta E\,[\mathrm{eV}] = 1240/1.1$

答え　$E_1 \approx 0.38$ **eV**、$\Delta E \approx 1.1$ **eV**、$\lambda \approx 1100$ **nm（近赤外。発光 $2 \to 1$ も同じ波長）**

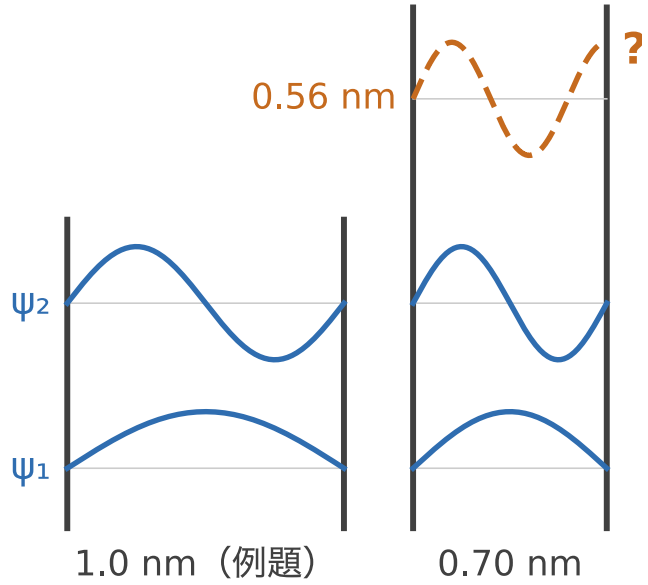
④ 意味　波がゆるやか → 間隔が狭く、目に見えない

演習 A：長さ 0.70 nm の箱の電子を追う

目安 6 分

問 1 長さ $L = 0.70\ \mathrm{nm}$ の箱の電子の E_1、$n = 1 \to 2$ の ΔE と吸収波長を、例題から比で求めてください（例題の 1.0 nm の箱は $E_1 = 0.38$ eV、1100 nm）。先に、波長が長いか短いかを一言で

問 2 右の図は、例題の 1.0 nm の箱とこの箱の ψ_1・ψ_2（同じ縮尺）。(1) 0.56 nm の波は、この箱に 。(2) 波が細かく、準位の間隔が広いのはどちらの箱か。**謎 1** に「準位の間隔」の語で答えてください



使う読み方　① 壁で 0 に戻る波だけ残る → 準位はとびとび
② 細かい波ほど → 運動エネルギーが高い

演習 A の答え（1）

問 1　$L = 0.70\ \mathrm{nm}$ の箱の E_1、ΔE、吸収波長

① 使う式　$E_1 \propto 1/L^2$。例題は $E_1 = 0.376$ eV

② 見当　箱が小さい → 例題の 1100 nm より短い

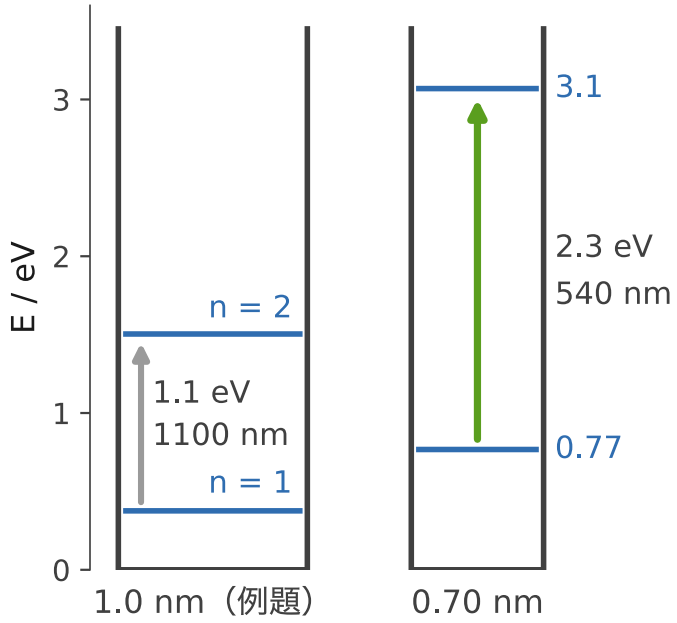
③ 代入　$E_1 = 0.376 \times (1.0/0.70)^2 \approx 0.77$ eV

④ 差　$\Delta E = 3E_1 \approx 2.3$ eV（$4E_1$ ではない）

⑤ 波長　$\lambda = 1240/2.3 \approx 540$ nm

答え　$E_1 \approx 0.77$ eV、$\Delta E \approx 2.3$ eV、$\lambda \approx 540$ nm（緑）

⑥ 意味　波が細かく、間隔が開く → 緑の光



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

謎 1 の答え　小さい粒ほど波が細かく、準位の間隔が広い → 光は青へ

謎 1：量子ドットは、なぜ小さいほど青いのか

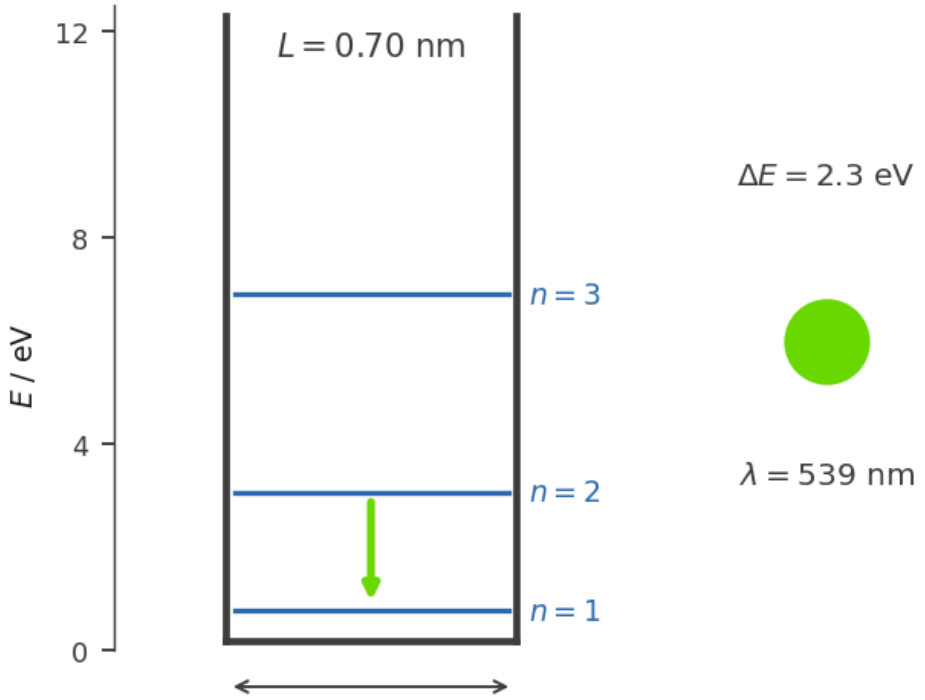
演習 A 問 2　1.0 nm の箱と比べて謎 1 へ

(1)　半波長 0.28 nm が 2.5 個 → 壁で 0 に戻れず残らない

(2)　0.70 nm は波が細かい → 間隔が広い

1.1 → 2.3 eV、1100 → 540 nm

答え　小さい粒ほど間隔が広い → 光は青へ

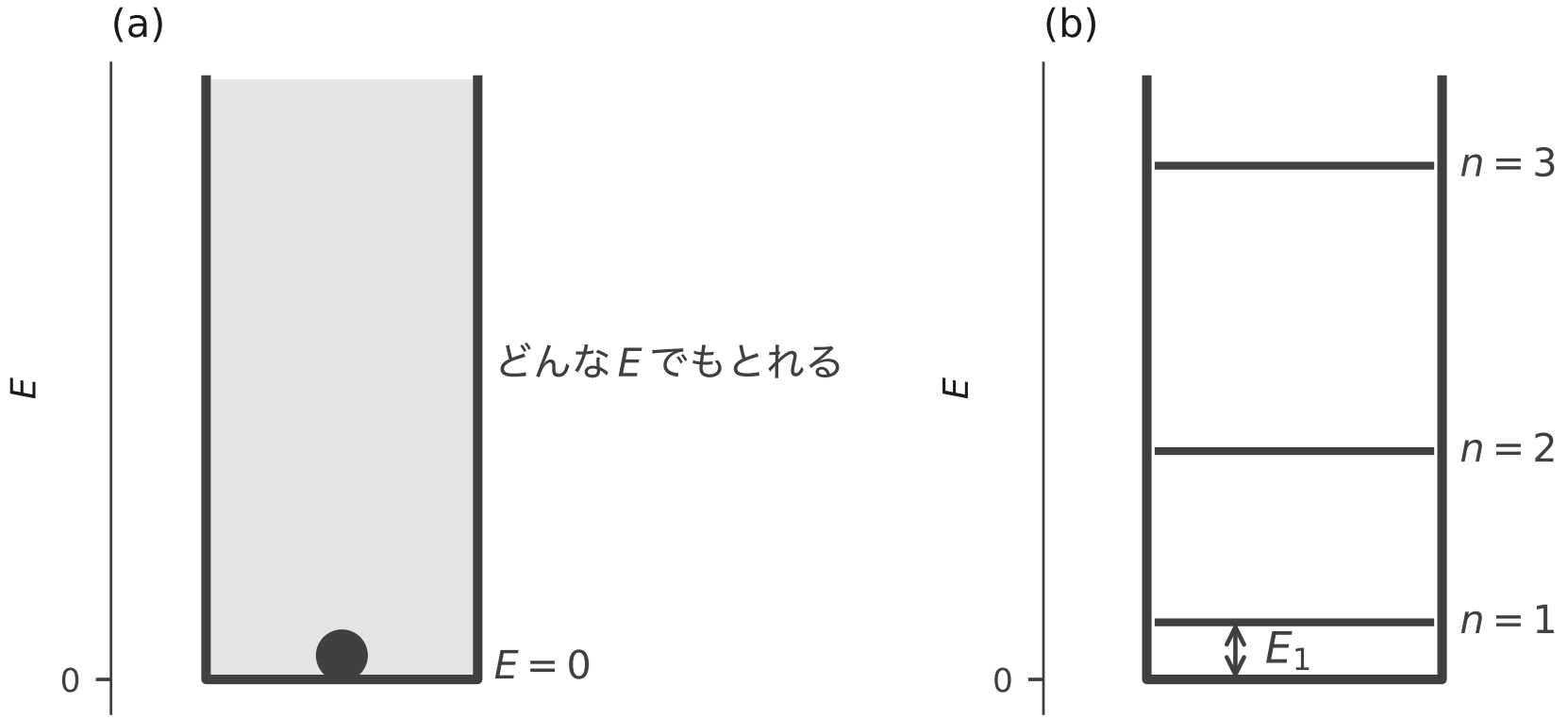


$L = 0.70$ nm（演習 A の問 1）のとき。縮めるほど間隔が開き、光は青へ（模型で見た向き。実物では半導体のギャップに閉じ込めの分が上乗せ）

発展 1〜2：同じ式で、色素の色も説明できる →

謎 2 最低のエネルギーは 0 にできるか

教科書 §2.2

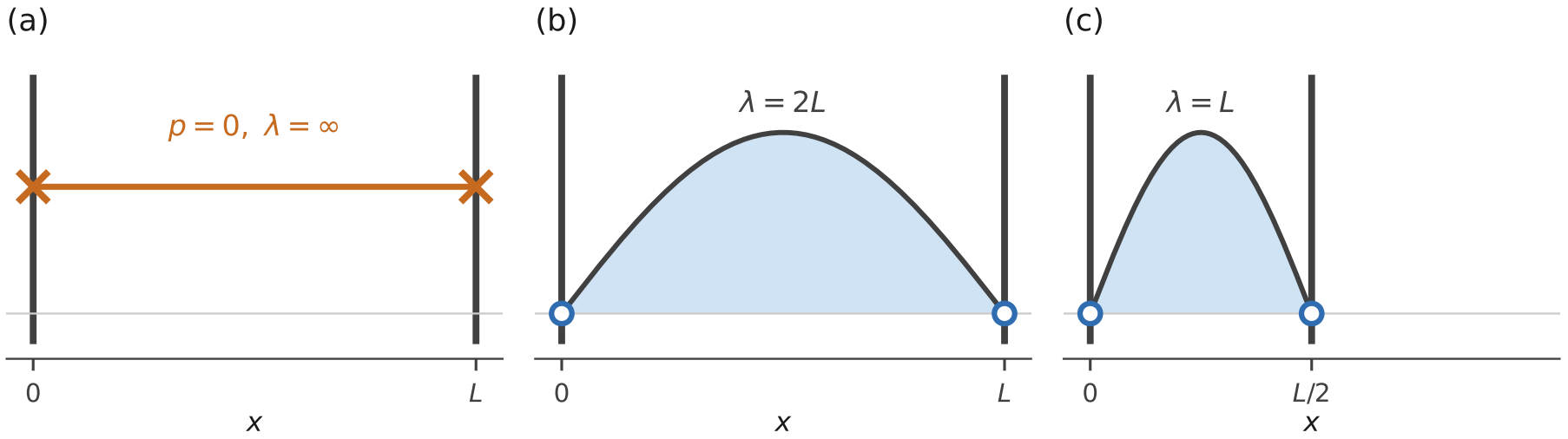


(a) 古典の粒子：止まれば $E = 0$　(b) 箱の中の粒子：最低でも E_1（**零点エネルギー**）

止まっていれば、運動エネルギーは 0 のはず。なぜ 0 にできないのか

謎 2 の答え　止まった波は、箱に入らない

謎 2：最低のエネルギーは 0 にできるか



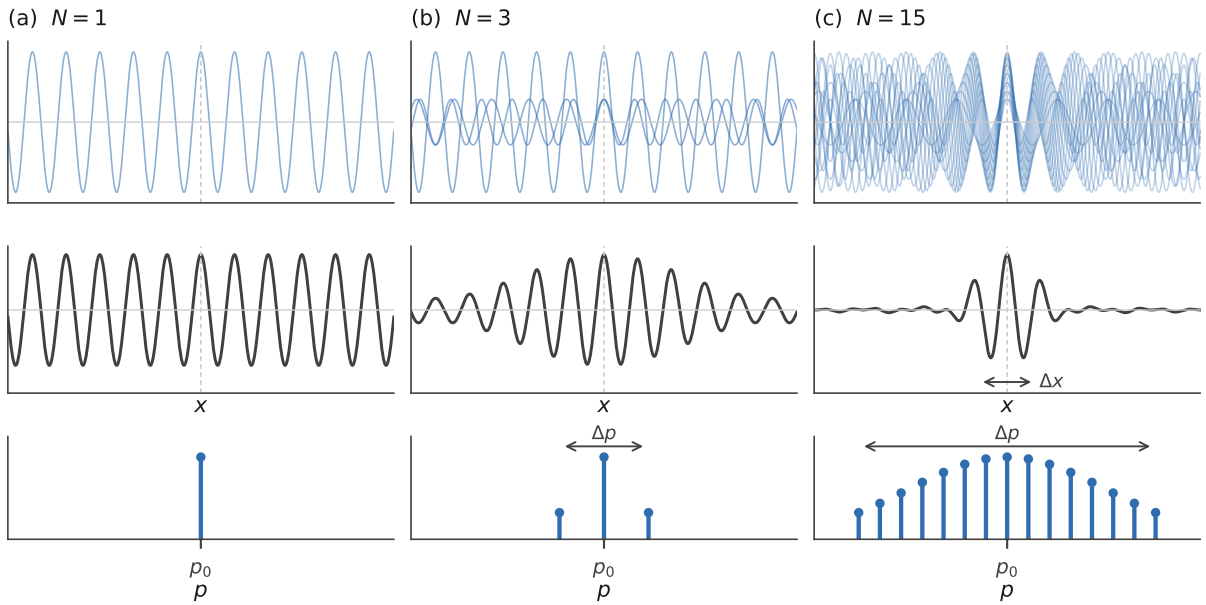
(a) 止まった波（平ら）は壁で 0 にできない　(b) いちばんゆるやかな波　(c) 箱を半分にすると曲がりが強い

$$\lambda = 2L \;\Rightarrow\; p = \frac{h}{2L} \;\Rightarrow\; E_1 = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{8mL^2}$$

読み方 ③　閉じ込めると止まれない → 底から E_1 だけ浮く（軽い・狭いほど大きく浮く）

不確定性原理：波を重ねると、塊になる

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）

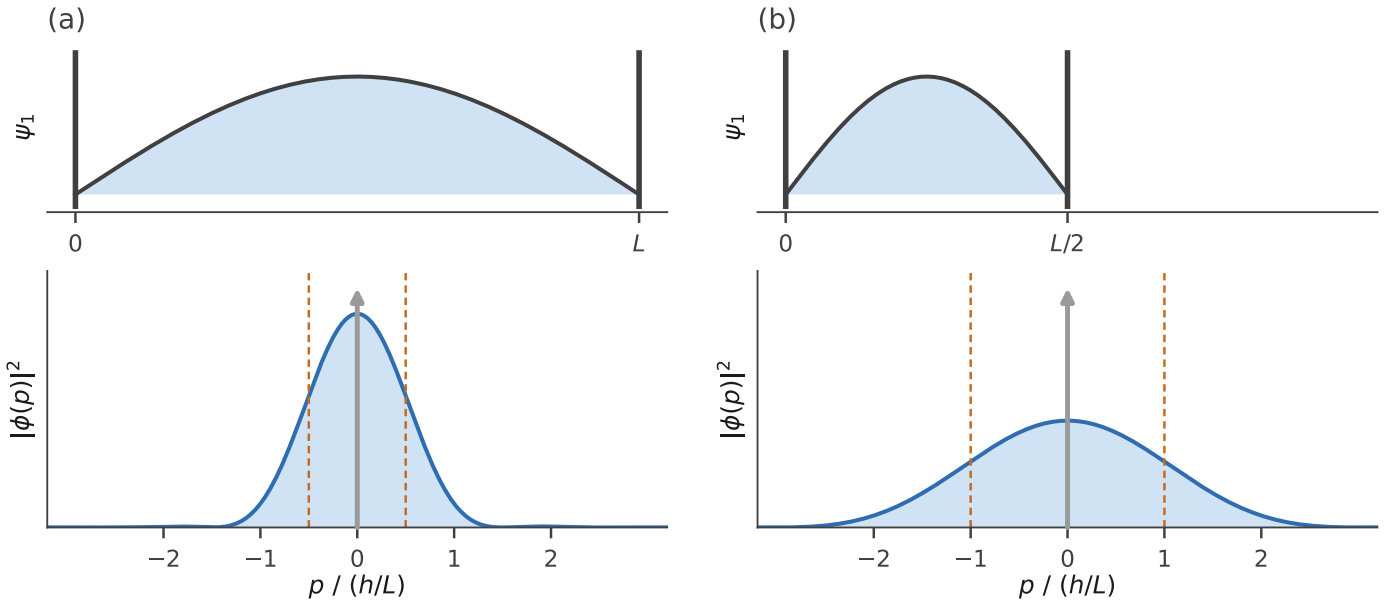
運動量が一つ → 場所が決まらない

波を重ねると、塊（幅 Δx）。運動量は棒の並ぶ幅 Δp にばらつく

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

箱に閉じ込めると、運動量がばらつく

教科書 §2.2

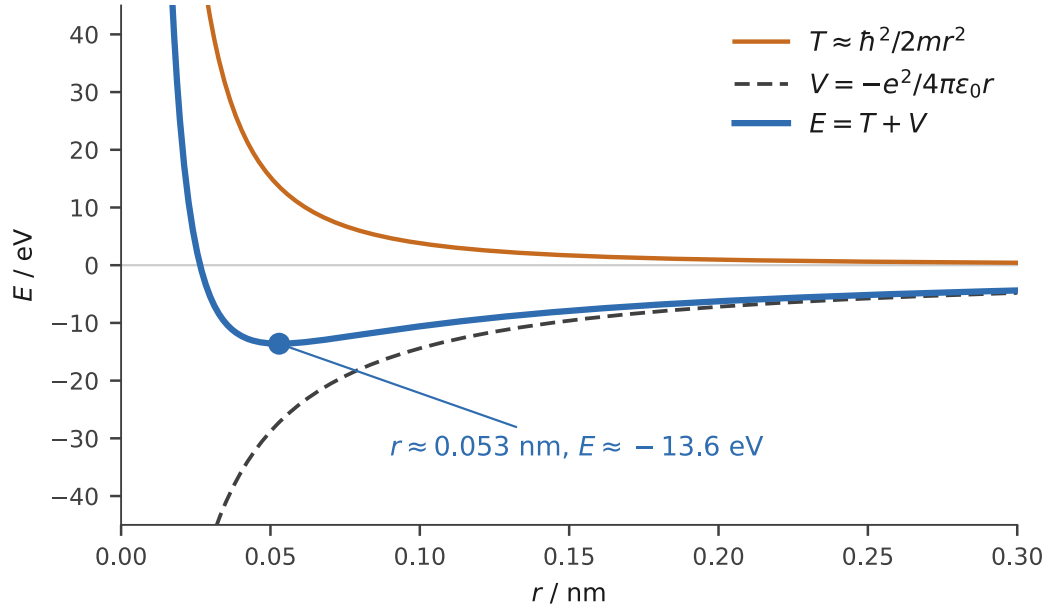


上：箱の最低状態 ψ_1　下：その運動量の分布。(a) 長さ L　(b) 長さ $L/2$

$$\Delta x \approx L \;\Rightarrow\; \Delta p \gtrsim \frac{\hbar}{2L} \;\Rightarrow\; \frac{(\Delta p)^2}{2m} > 0$$

化学での意味：電子は、なぜ核に落ちないのか

教科書 §2.2



水素原子の電子が、核から距離 r の範囲にいるときのエネルギー（見積もり）

引力だけなら 近づくほど下がる → 核に落ちるはず

$$T \approx \frac{\hbar^2}{2mr^2} \qquad V \propto -\frac{1}{r}$$

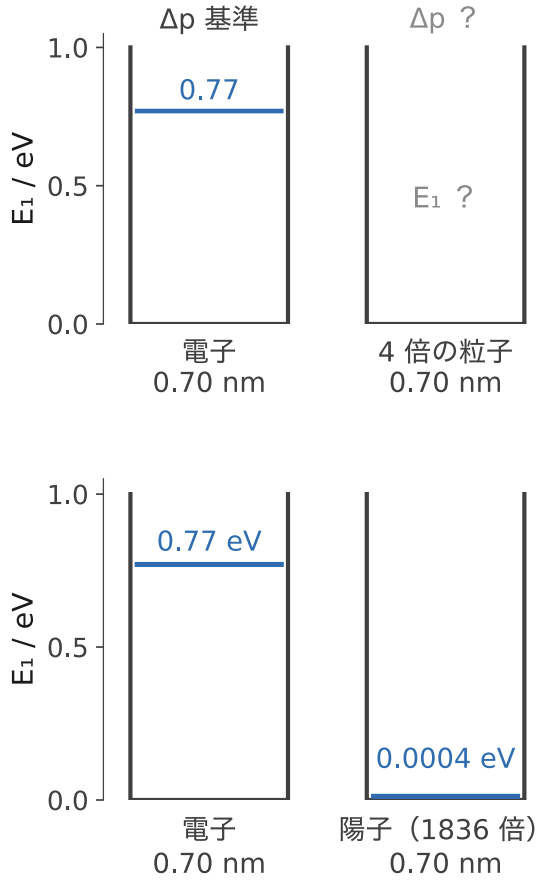
閉じ込めも入れると $1/r^2$ の T が勝って谷ができる。底は $r \approx 0.05$ nm、$E \approx -13.6$ eV → 電子は**落ちない**

演習 B：電子と重い粒子、どちらが底から浮くか

目安 6 分

問 1 演習 A の箱（電子の零点エネルギー 0.77 eV）に、質量が電子の 4 倍の粒子を入れます。零点エネルギーは何 eV ですか。運動量のばらつきの下限 $\Delta p \gtrsim \hbar/2L$ は電子の何倍ですか 。それでも零点エネルギーが変わる理由を、$(\Delta p)^2/2m$ で一言で

問 2 右下の図は、同じ箱に電子と陽子（質量は電子の 1836 倍）を入れたときの最低の準位です。(1) 底から大きく浮くのは 。(2) 光の色や結合のエネルギーは eV の桁です。「止まれない」「とびとび」の量子の効果を、化学でまず考えなくてはならないのはどちらですか。読み方 ③ で一言で



使う読み方　③ 閉じ込めると止まれない → 底から E_1 だけ浮く

演習 B の答え（1）

問 1　4 倍の質量の粒子：零点エネルギーと Δp

① 使う式　$E_1 = h^2/(8mL^2)$：m は分母にある

② 見当　m は根号の外 → ちょうど $1/4$

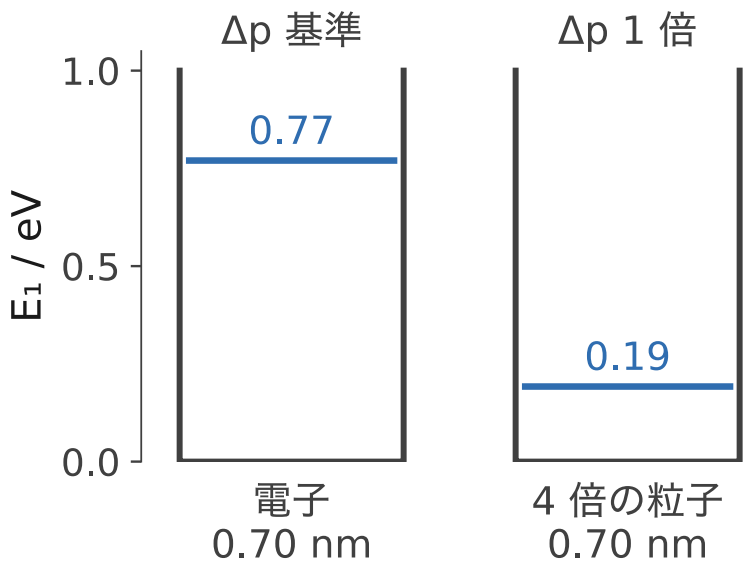
③ 代入　$0.77 \div 4 \approx 0.19$ eV

④ Δp　$\hbar/2L$ に m は入らない → 1 倍

⑤ 理由　$(\Delta p)^2/2m$ の分母の m が 4 倍 → $1/4$

答え　約 0.19 eV（電子の $1/4$）。Δp の下限は 1 倍

⑥ 意味　同じ閉じ込めでも、重い粒子は底から 1/4 しか浮かない



演習 B の答え（2）

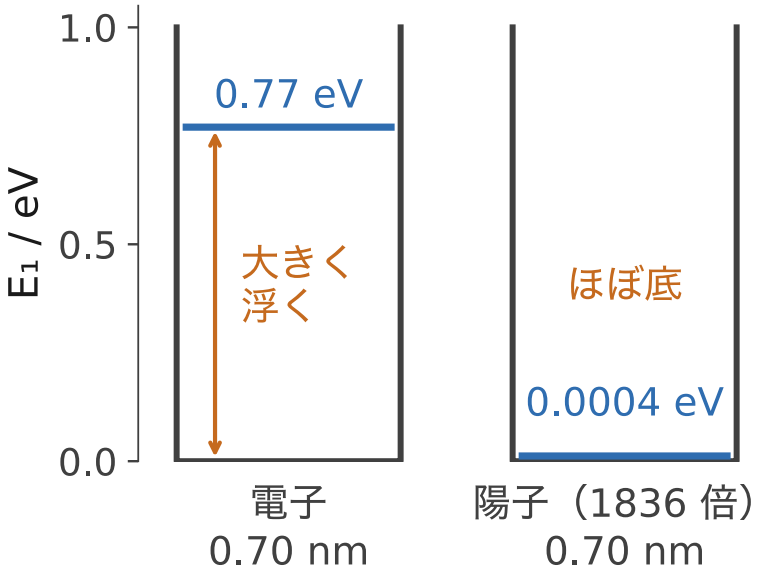
問 2　電子と陽子、どちらが底から浮くか

① 式　$E_1 \propto 1/m$ → 陽子は電子の $1/1836$

② 絵　電子の線は底から 0.77 eV、陽子の線は底にほぼ重なる

答え　(1) 電子　(2) 電子

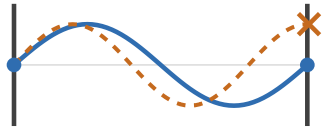
③ 意味　止まれずに大きく浮くのは軽い電子 → 化学で量子の効果を考えるのは、まず電子



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

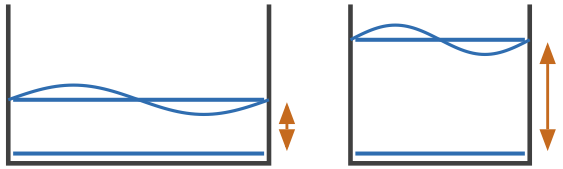
思い出す：今日の読み方 3 か条

読み方 ①



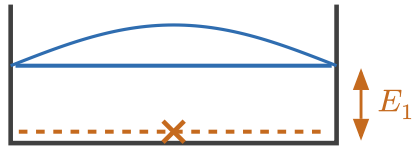
壁で 0 に戻る波だけ残る → 準位は _____

読み方 ②



細かい波ほど → _____ が高い

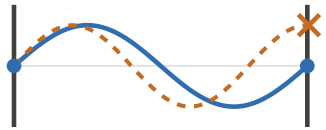
読み方 ③



閉じ込めると止まれない → 底から _____ だけ浮く

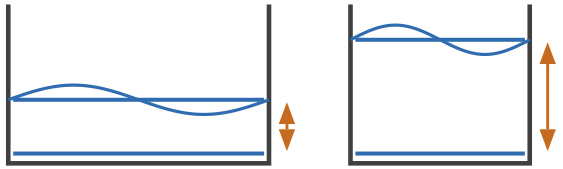
絵を手がかりに、空欄に入る言葉を何も見ずにノートに書く（1 分）

読み方 ①



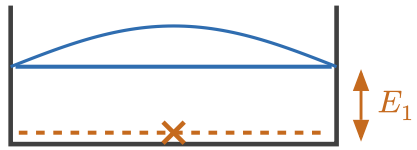
壁で 0 に戻る波だけ残る → 準位はとびとび

読み方 ②



細かい波ほど → 運動エネルギーが高い

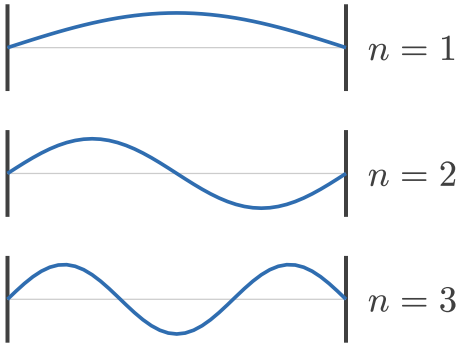
読み方 ③



閉じ込めると止まれない → 底から E_1 だけ浮く

まとめ：三つの謎への答え

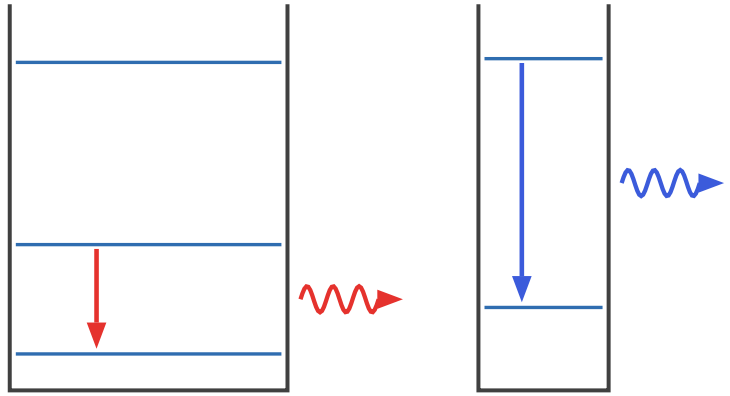
前回の謎　なぜ準位はとびとびか



壁で $\psi = 0$：$L = n \times \lambda/2$

半波長の整数倍だけが残る → とびとび

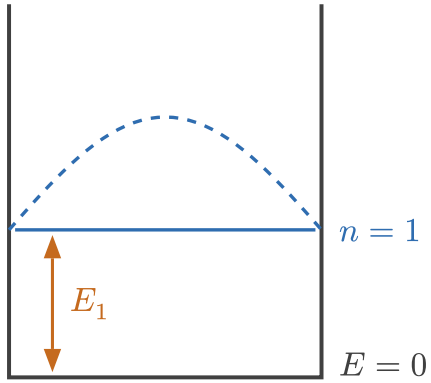
謎 1　量子ドットは、なぜ小さいほど青いのか



大きい粒（L 大）　　小さい粒（L 小）

小さい粒ほど準位の間隔が広い → 青

謎 2　最低のエネルギーは 0 にできるか



最低でも半波長が 1 つ入る

できない。最低でも E_1 が残る

閉じ込めた波だけが残る。だからエネルギーはとびとび

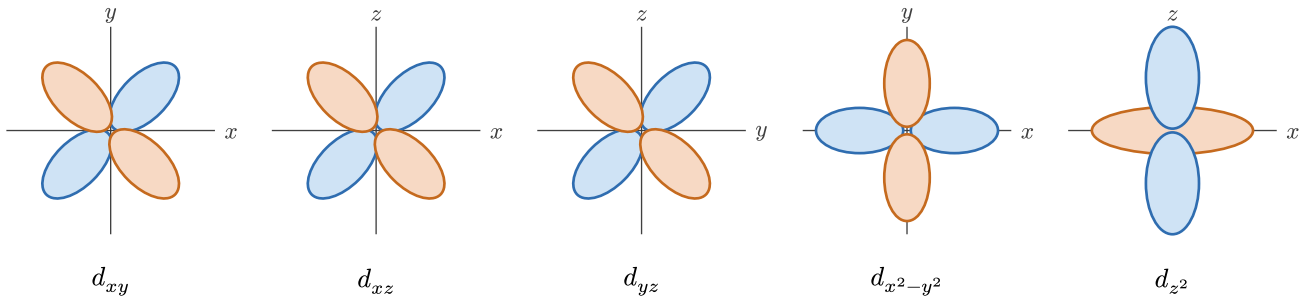
今日の復習

教科書 §2.1〜2.2

どこで	すること
p.14	箱を縮める動く図：L を縮めて、波の細かさ・準位の間隔・光の色の変化を読み方 ② で言う
p.18	運動量のばらつきの動く図：L を縮めて、Δp と E_1 の変化を読み方 ③ で言う
§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）
§2.3〜2.4	調和振動子と赤外吸収（第 9 回で、結合の谷の中の振動として扱う）
発展の箱	運動量の置き換え $p \to -i\hbar\, d/dx$ はどこから（§1.3）、なぜ壁で $\psi = 0$ なのか（有限の壁から見る）、色素の色（自由電子模型の予告）、最低状態の運動量の分布

次回予告：第 3 回 原子軌道と確率密度

教科書 第 3 章



次回の謎

なぜ s は球、p はダンベル形、d は四つ葉なのか

今日の復習 演習 A・B・小テスト第 2 回　**次回の予習** 極座標と複素数の極形式 $e^{i\varphi}$（付録 A.2）、§3.1

発展：時間があれば・自習用

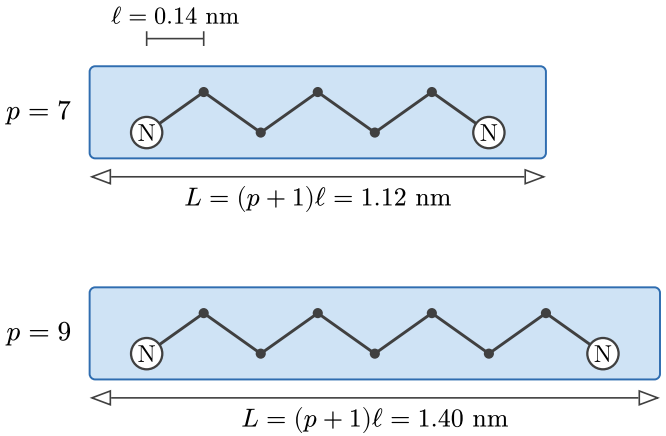
授業では扱わないことがある枚。試験の範囲外

1. 同じ式で、色素の色も説明できる
2. 身近な色素：共役が長いほど、長い波長を吸う
3. $-i\hbar\, d/dx$ の置き換えは、どこから来たのか
4. なぜ壁で $\psi = 0$ なのか
5. 閉じ込めた電子の定在波を、見る

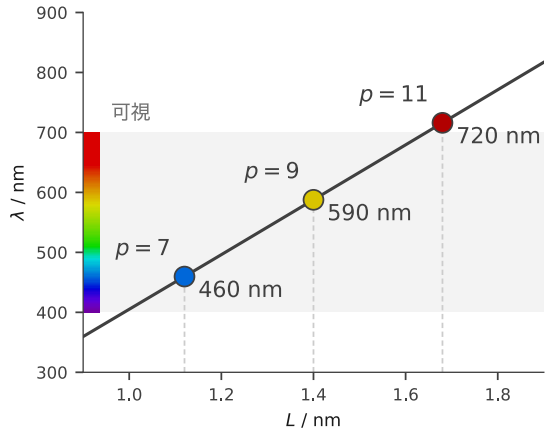
発展 同じ式で、色素の色も説明できる

教科書 §2.1 の発展

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 は原子の数、ℓ は結合長



箱の式が予測する吸収波長（点は $p = 7, 9, 11$）。左の帯が見える光の色

- π 電子は下から 2 個ずつ詰まる。光で移るのは、詰まった最も上の準位からその一つ上（$n = 1 \to 2$ ではない）
- 鎖を伸ばすほど間隔が狭まり、吸収は長波長へ（実測も約 100 nm 刻み）

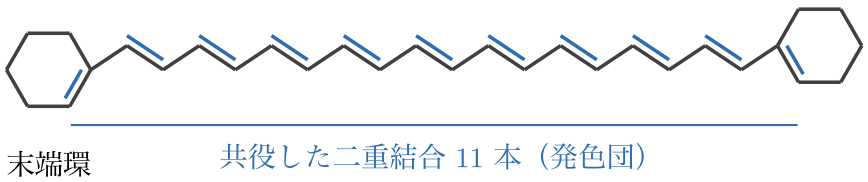
← 本編 p.14 に戻る

発展 身近な色素：共役が長いほど、長い波長を吸う

教科書 §2.1 の発展

左：ニンジン（β-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）



β-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
β-カロテン	11 本。450 nm 付近（青〜青緑）	橙
リコペン	11 本。末端が鎖状で全部が一平面に並ぶ → 有効共役が長く、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π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

← 本編 p.14 に戻る

発展 $-i\hbar\, d/dx$ の置き換えは、どこから来たのか

教科書 §1.3

運動量 p の波（第 1 回 $\lambda = h/p$）を、指数関数で e^{ikx} と書く（$k = p/\hbar$）

$$-i\hbar \frac{d}{dx} e^{ikx} = -i\hbar \times ik\, e^{ikx} = \hbar k\, e^{ikx} = p\, e^{ikx}$$

$e^{ikx} = \cos kx + i \sin kx$（右向きに進む波）　$i \times i = -1$ なので $-i \times i = 1$

- $-i\hbar\, d/dx$ は、運動量 p の波から p の値を取り出す操作 → p をこれに置き換える
- $-i$ が付くのは、d/dx だけだと ik（虚数）が出るから。$-i$ を掛けて実数の $\hbar k$ にする
- 方程式は導いたものではなく**約束**（要請）。正しいと分かったのは、水素の線スペクトルなどの実験と合ったから

← 本編 p.6 に戻る

発展 なぜ壁で $\psi = 0$ なのか

教科書 §2.1（発展の箱）

高さ V_0 の壁なら、波は壁の中へ少ししみ出す（トンネル効果と同じ）

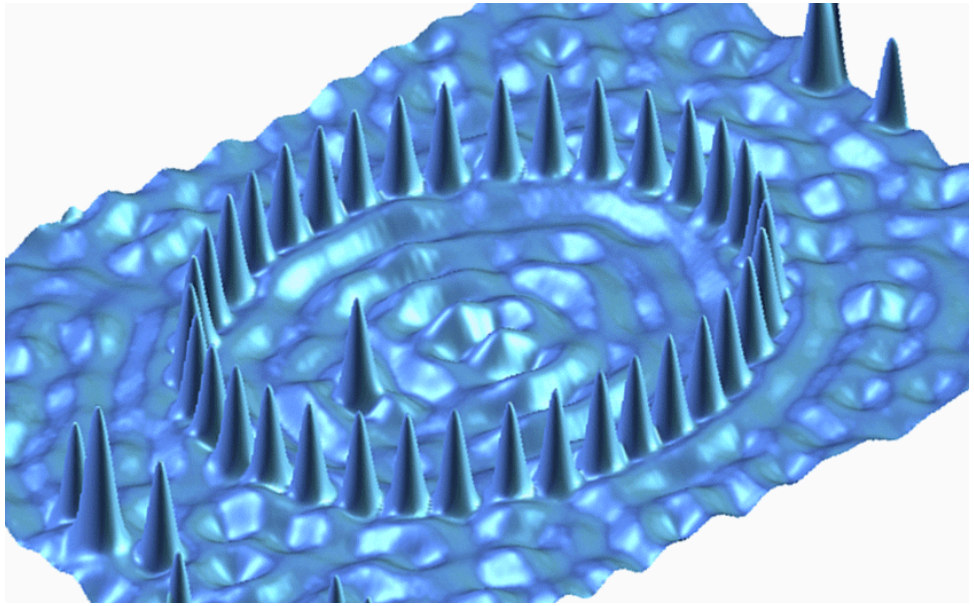
$$\psi \propto e^{-\kappa x}, \qquad \kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$

x 壁の入口からの深さ　$1/\kappa$ しみ出す長さ

- 壁を高くする（$V_0 \to \infty$）と $\kappa \to \infty$、しみ出す長さ $1/\kappa \to 0$ → 壁の所で $\psi = 0$
- ψ は途中で切れない（切れると二回微分が決まらず、方程式が成り立たない）→ 箱の中の波も壁で 0
- 壁が有限なら、しみ出す分だけ箱が広がったのと同じ → 準位は少し下がる

← 本編 p.9 に戻る

発展 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）

← 本編 p.10 に戻る