

無機化学

4月14日

2010年4月～2010年8月

第2回 4月14日 古典力学の破綻・粒子の二重性

担当教員: 福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

准教授 前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

教科書: アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

主に8・9章を解説するとともに10章・11章・12章を概要する

1

4月14日

4月7日 チェックリスト

□1 古典力学では、放射線は真空中を一定の速さ $c=\lambda\nu$ で進む振動する電磁擾乱(じょうらん; disturbance)として表される。

□2 黒体は、あらゆる振動数の放射線を一様に放出、吸収する物体である。

□3 黒体のエネルギー出力の波長による変化は、エネルギーの量子化を実践することによって説明される。エネルギー量子化は、エネルギーを離散的な値に限ることで、これから(8・5)式のプランク分布が導かれる。

□4 固体のモル熱容量の温度変化は、エネルギー量子化を実践することによって説明される。エネルギー量子化からアインシュタインとデバイの式、(8・7)式と(8・9)式が導かれる。

2

4月14日

授業内容

1回 元素と周期表・量子力学の起源

2回 **古典力学の破綻・波と粒子の二重性**

3回 シュレディンガー方程式・波動関数のボルンの解釈

4回 並進運動: 箱の中の粒子・トンネル現象

5回 振動運動: 調和振動子・回転運動: 球面調和関数

6回 角運動量とスピン・水素原子の構造と原子スペクトル

7回 多電子原子の構造・典型元素と遷移元素

8回 原子価結合法と分子軌道法

9回 種々の化学結合: イオン結合・共有結合・水素結合など

10回 分子の対称性と結晶構造

11回 非金属元素の化学

12回 典型元素の化学

13回 遷移元素の化学

14回 遷移金属錯体の構造・電子構造・分光特性

3

4月14日

先週(4月7日)のポイント

(1) 原子や分子の世界を支配するのは、古典力学(ニュートン力学)ではなく、量子力学である。

(2) 古典力学と量子力学では、状態を記述する方法が違う。

本日(4月14日)のポイント

(1) **プランクの仮説**: エネルギーは連続的に変化することができない。任意の値を取ることができず、不連続な(離散的な)決められた値の一つを取ることしかできない。

(2) **波と粒子の二重性**: 電磁波のエネルギーや振動している原子のエネルギーは量子化されている(粒子である)。一方、電子のような粒子も波動としての性質を持っている(波である)。

(3) **ド・ブローイの物質波の仮説**: 直線運動量 p で走る粒子は、ド・ブローイの関係式 $\lambda=h/p$ で与えられる波長 λ を持つ

4

量子力学を学ぶにあたって、最初に理解しなければならないのは、

(1)原子や分子の世界を支配するのは、

古典力学(ニュートン力学)ではなく、量子力学である。

(2)古典力学と量子力学では、

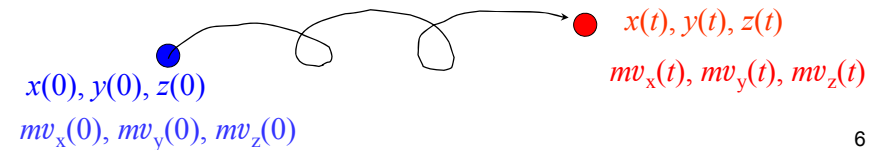
状態を記述する方法が違う。

ということである。

それでは、系の状態はどのように表現されるか？

(1)古典力学(ニュートン力学)においては、系の状態はニュートンの運動方程式によって記述される。すなわち、位置の初期値 $x(0), y(0), z(0)$ と運動量の初期値 $mv_x(0), mv_y(0), mv_z(0)$ が決まれば、任意の時間における位置 $x(t), y(t), z(t)$ と運動量 $mv_x(t), mv_y(t), mv_z(t)$ を正確に知ることができる。

$$F_x(x, y, z) = m \frac{d^2x}{dt^2}, \quad F_y(x, y, z) = m \frac{d^2y}{dt^2}, \quad F_z(x, y, z) = m \frac{d^2z}{dt^2}$$



(2)量子力学においては、

(1)系の状態はその系の波動関数 Ψ によって完全に規定される

(2)量子力学的演算子は古典力学の物理量を表す;

全エネルギーの量子力学的演算子はハミルトニアン \mathcal{H} で表される

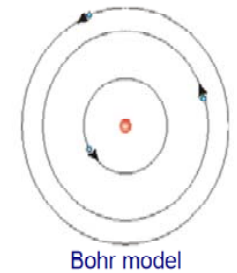
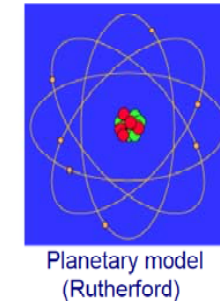
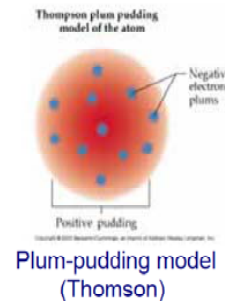
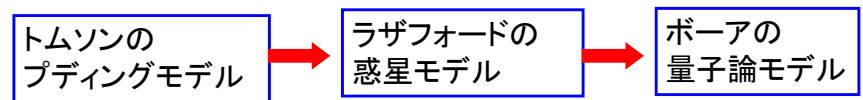
(3)観測量は量子力学的演算子の固有値でなければならない;

ハミルトニアン \mathcal{H} の固有値方程式は、シュレディンガー方程式

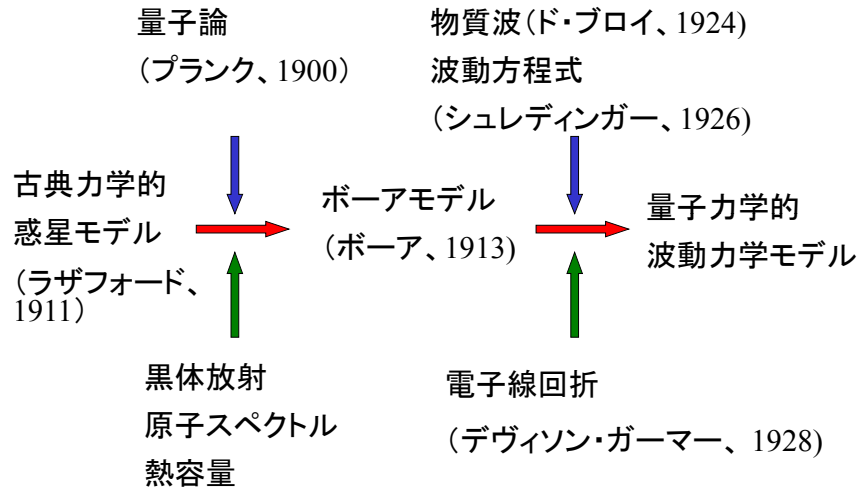
$$\mathcal{H} \Psi = E \Psi$$

と呼ばれる。

原子モデルの発展



量子力学的原子モデルへの発展



9

8章 量子論:序論と原理

この章では、量子力学の基本原理を説明する。はじめに、古典物理学の概念を打ち壊すに至った実験結果を概観する。これらの実験では、

①粒子は任意の大きさのエネルギーを持ってない。

②“粒子”と“波”という古典的な概念が互いに融和する。

という結論に到達した。

量子力学においては、1つの系のあらゆる性質が、**シュレディンガー方程式を解いて得られる波動関数によって表される**。演算子を使う量子力学の手法を二、三導入し、古典力学から最もかけ離れたものの一つである**不確定性原理**が、そこから導かれることを学ぶ。

10

量子力学の起源

古典物理学においては、

- (1)瞬間瞬間の粒子の位置と運動量を精確に指定することによって、その粒子の精確な軌跡を予測し、
- (2)並進、回転、および振動の運動モードは、加えられた力を制御さえすれば任意の大きさのエネルギーに励起できる。

しかし、非常にわずかな量のエネルギー移動や非常に質量の小さい物体に当てはめるときには、古典力学は破綻することが明らかとなった。原子や分子の世界を支配しているのは**量子力学**である。

11

8・1 古典物理学の破綻

(c)熱容量

古典力学によると、モル内部エネルギー $U_m = 3RT$ であり、固体の比熱は

$$C_v = 3R$$

となり、あらゆる単原子固体のモル熱容量が同じであるというデュロン・プティの法則を説明できた。

表2・6 無機化合物の熱力学データ (データ部表2・5 p.A38)

物質	$C_{p,m}/\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
Zn(s)	25.4
Al(s)	24.4
Ag(s)	25.4
Cu(s)	24.4

$C_v = 3R$
 $= 24.9 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

12

デュロン・プティの法則

1個の原子が平均の位置のまわりに振動する自由度は3つ (x, y, zの3方向)であるから, エネルギー等分配則を用いると, 平均エネルギーは $3kT$ となる. 1モル当たりでは,

$$3NkT = 3RT \quad (Nk = R) \quad (Nはアボガドロ数)$$

したがって, モル内部エネルギー U_m は

$$U_m = 3NkT = 3RT$$

モル定容熱容量は, $3R$ となる.

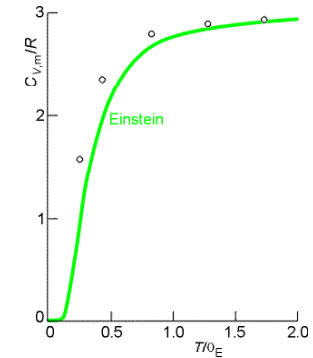
$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = 3R$$

しかし, 極低温で熱容量を測定できるようになるとデュロン・プティの法則からのずれが観測された。

$T \rightarrow 0$ で $C_V \rightarrow 0$ となる

アインシュタインは、各原子が単一の振動数で振動していると仮定し、プランクの仮説(エネルギーの量子化)を用いてモル内部エネルギーを導いた。

$$U_m = \frac{3N_A h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$



⑥図11・6 モル熱容量 C_V/R の温度依存性 曲線はアインシュタインの式

$$kT \rightarrow \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad e^x = 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 + \dots$$

$T \rightarrow \text{大}$ のとき, アインシュタインの式の分母は $h\nu/kT$ と

近似できるので, 古典論での表現と同じ kT となる.

$$U_m = \frac{3N_A h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \implies U_m = 3NkT = 3RT$$

長波長側で, 黒体放射のプランクの式がレイリー・ジーンズ則と一致したように, 高温では量子論によるモル内部エネルギーの式は古典論での値と一致し, 古典的なデュロン・プティの法則が成り立つことになる.

◎アインシュタインの比熱の式

モル内部エネルギー U_m を T で微分する.

ここで, アインシュタイン温度 $\Theta_E = \frac{h\nu}{k}$ とおく.

$$U_m = \frac{3Nk\Theta_E}{e^{\Theta_E/T} - 1}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V &= 3R\Theta_E \frac{-\Theta_E e^{\Theta_E/T} (-T^{-2})}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \\ &= 3R \left(\frac{\Theta_E}{T} \cdot \frac{e^{\Theta_E/2T}}{e^{\Theta_E/T} - 1} \right)^2 \end{aligned}$$

$$\therefore C_{V,m} = 3Rf^2, \quad f = \frac{\Theta_E}{T} \left(\frac{e^{\Theta_E/2T}}{e^{\Theta_E/T} - 1} \right)$$

高温 ($T \gg \theta_E$) のとき,

$$e^{\theta_E/T} - 1 \cong 1 + \frac{\theta_E}{T} - 1 + \dots = \frac{\theta_E}{T}$$

$$e^{\theta_E/2T} - 1 \cong 1 + \frac{\theta_E}{2T}$$

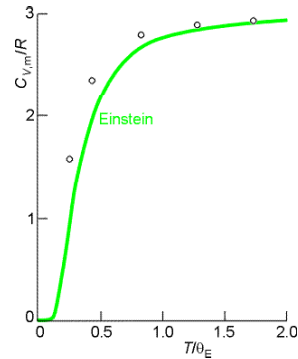
$$f = \frac{\theta_E}{T} \left(\frac{e^{\theta_E/2T}}{e^{\theta_E/T} - 1} \right)$$

$$= \frac{\theta_E}{T} \cdot \frac{1 + \frac{\theta_E}{2T}}{\frac{\theta_E}{T}} = 1 + \frac{\theta_E}{2T}$$

$$\cong 1$$

したがって、アインシュタインの式より、

$$C_{v,m}(\text{高温}) = 3R.$$



⑥ 図11・6 モル熱容量 $C_{v,m}/R$ の温度依存性 曲線はアインシュタインの式

低温 ($T \ll \theta_E$) のとき,

$$e^{\theta_E/T} \gg 1$$

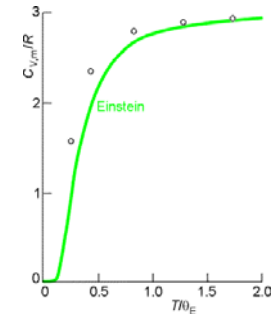
$$f = \frac{\theta_E}{T} \frac{e^{\theta_E/2T}}{e^{\theta_E/T}}$$

$$= \frac{\theta_E}{T} e^{-\theta_E/2T}$$

$$T \rightarrow 0 \text{ で } \infty \quad T \rightarrow 0 \text{ で } 0$$

指数関数の方が減衰が速いので、 $T \rightarrow 0$ で $C_{v,m} \rightarrow 0$

アインシュタインの式は $T \rightarrow 0$ で $C_{v,m} \rightarrow 0$, $T \rightarrow \infty$ で $C_{v,m} = 3R$ であることを証明できた. さらに、振動数の分布を取り入れたデバイの式は低温でも非常に良く合う.



⑥ 図11・6 モル熱容量 $C_{v,m}/R$ の温度依存性 曲線はアインシュタインの式

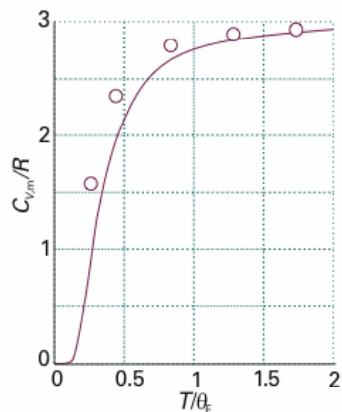


図8・8 アインシュタインの式

アインシュタインは単一の振動数を仮定したので実験値とあまり良く合わないが、振動数の分布を取り入れたデバイの式は非常に良く合う。

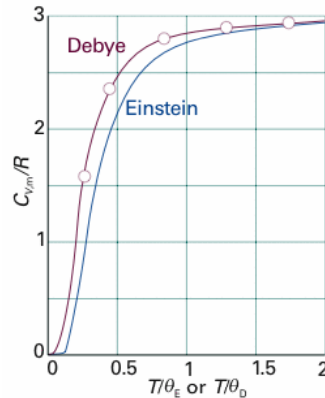
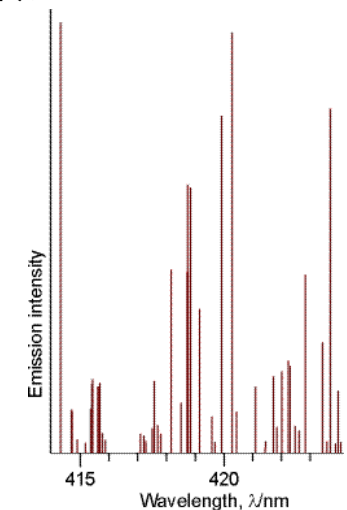


図8・9 アインシュタインの計算をデバイが修正した式

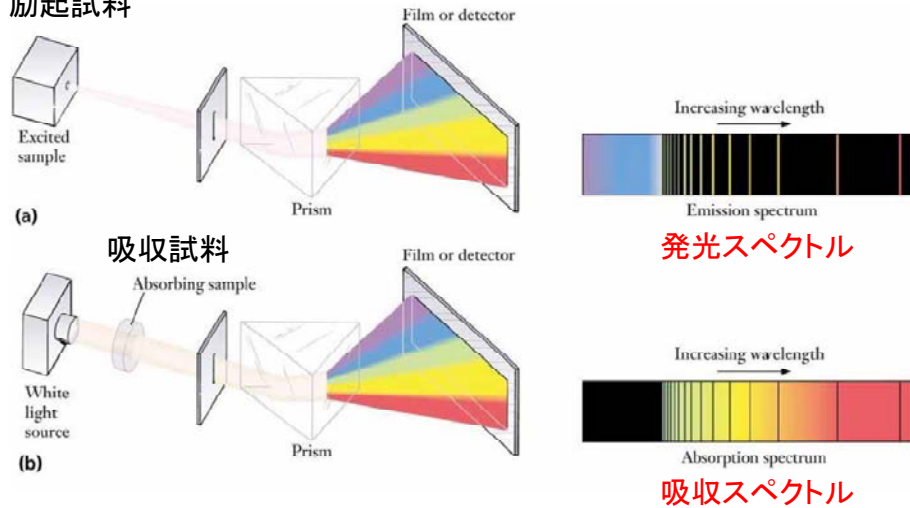
8. 1 (d) 原子スペクトルと分子スペクトル

エネルギーの量子化に関する最も決定的な証拠は、分光学、つまり物質によって吸収、放出、散乱される電磁放射線の検出と分析から導かれた。分子中を通過したり、分子によって散乱された光の強度を振動数(ν)、波長(λ)、あるいは波数($\tilde{\nu} = \nu/c$)の関数として記録したものをその分子のスペクトルという。



8・10 励起された鉄原子から放出される電磁波スペクトル

励起試料



物質と光(電磁波)の相互作用

(a)発光スペクトルと(b)吸収スペクトル

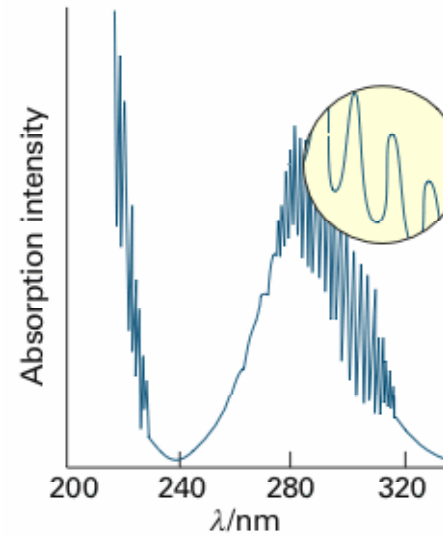


図8・11 分子がその状態を変えるときは、決まった振動数の放射線を吸収する。このスペクトルは二酸化硫黄(SO₂)分子の電子、振動、回転の励起によるもの一部である。この観測結果から、分子は任意のエネルギーではなく離散的なエネルギーしか持てないと考えられる。

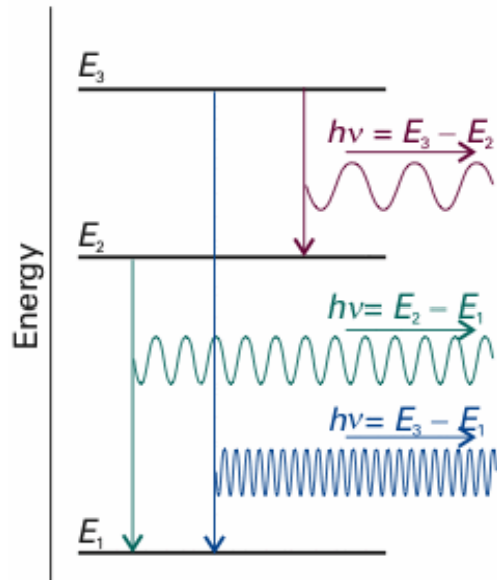


図8・12 分光学的遷移は、分子が離散的なエネルギー準位の間で変化する際に光子を放出すると仮定すると説明できる。エネルギー変化が大きいときには、高振動数の放射線が放出されることに注意しよう。

8・2 波と粒子の二重性 Wave-particle duality

電磁波のエネルギーや振動している原子のエネルギーが量子化されていることが実験的・理論的に明らかとなった。

ここでは、古典力学の基本的概念を打ち破ることになった2つの実験について説明する。

①光電効果・・・電磁放射線(電磁波)の粒子性

アインシュタインの光電効果の理論 金属を紫外線で照射したときに電子が放出される光電効果の現象は、入射電磁波がその振動数に比例するエネルギーを持つ光子からなると考えれば説明できる。

②電子線回折・・・粒子の波動性

デヴィッソン・ガーマーによる電子線回折実験 Ni結晶からの電子線の散乱は、回折に特有な強度の変化を示したが、この現象は、電子が波の性質も持っていると考えれば説明できる。

(a) 電磁放射線（電磁波）の粒子性

振動数 ν の電磁波は、

$$nh\nu (n=0,1,2,\dots), \text{すなわち } 0, h\nu, 2h\nu, \dots$$

というエネルギーしか持てない(量子化されている)。

このことから、電磁波は0、1、2、…個の粒子から成っており、各粒子は $h\nu$ というエネルギーを持っていると考えられる。現在は、これらの電磁波の粒子を光子という。

例題8・1 フォトンの数の計算

$$1\text{W}=1\text{Js}^{-1}$$

100Wの黄色のランプから1.0sの間に放出される光子の数を計算せよ。黄色の光の波長 λ を560nmとし、効率を100%とする。

[解答例]光子の数を N 、黄色の光の振動数を ν とする。

光子は1個当たり $h\nu$ のエネルギーを持つ。黄色ランプの出力を P/W とすると、時間 t/s の間に放出されるエネルギー E/J は次のように表わされる。

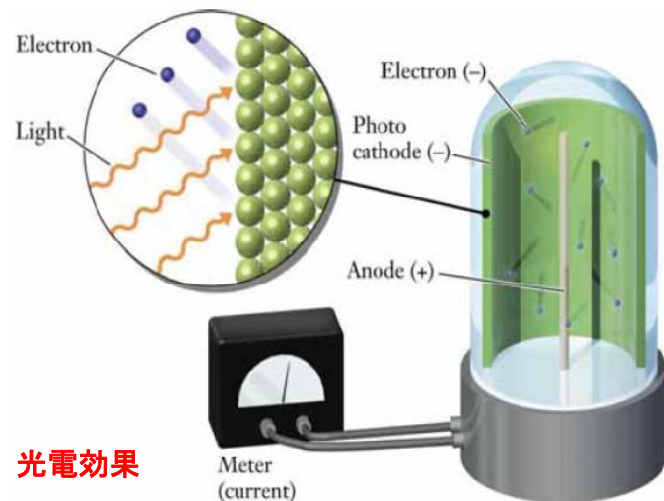
$$E=Pt=Nh\nu=(\text{光子の数}) \times (\text{光子1個当たりのエネルギー})$$

したがって、光の速度を c/ms^{-1} とすると、 $c=\lambda\nu$ であるから、

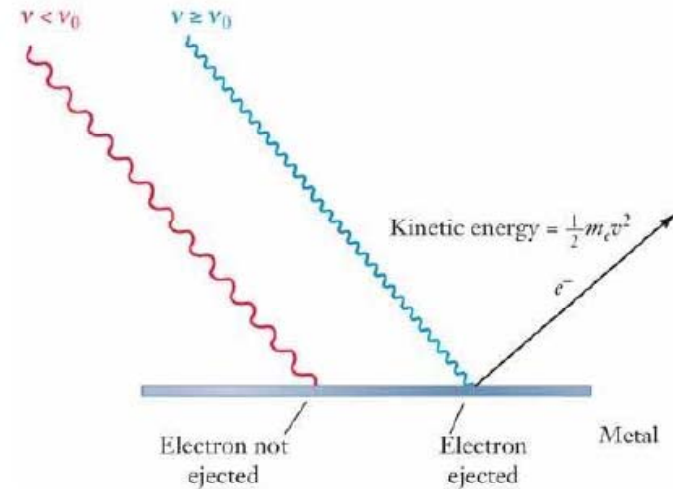
$$\begin{aligned} N &= \frac{E}{h\nu} = \frac{Pt}{h\nu} = \frac{Pt}{h} \cdot \frac{1}{\nu} = \frac{Pt}{h} \cdot \frac{\lambda}{c} = \frac{\lambda Pt}{hc} \\ &= \frac{(5.60 \times 10^{-7} \text{ m}) \times (100 \text{ Js}^{-1}) \times (1.0 \text{ s})}{(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}) \times (2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1})} = 2.8 \times 10^{20} \end{aligned}$$

◎光電効果 photoelectric effect

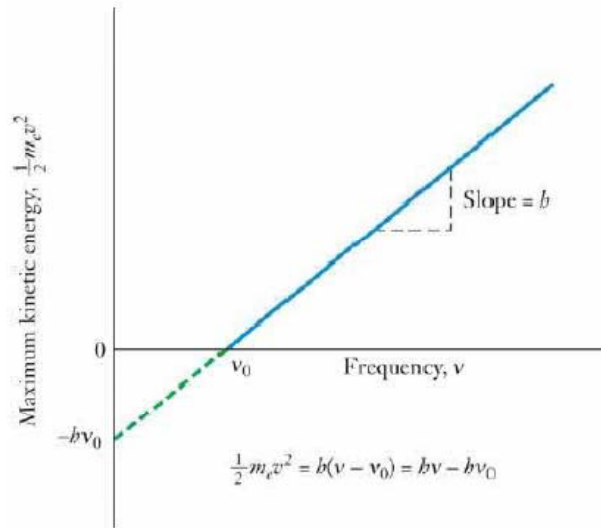
金属を紫外線で照射したときに電子が放出される。



光電効果

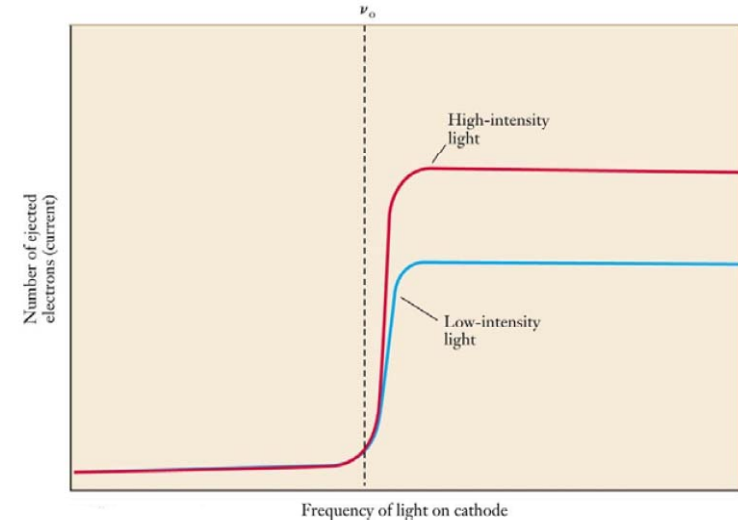


①電磁波の振動数が、その金属に特有なしきい値を越えない限り、電磁波の強度にかかわらず、電子は放出されない。



②放出された電子の運動エネルギーは、入射電磁波の振動数に対して直線的に増加するが、その強度には無関係である。

29



③弱い光であっても、その振動数がしきい値以上ならば電子がただちに放出される。

30

◎光電効果の性質

4月14日

①電磁波の振動数が、その金属に特有なしきい値を越えない限り、電磁波の強度にかかわらず、電子は放出されない。

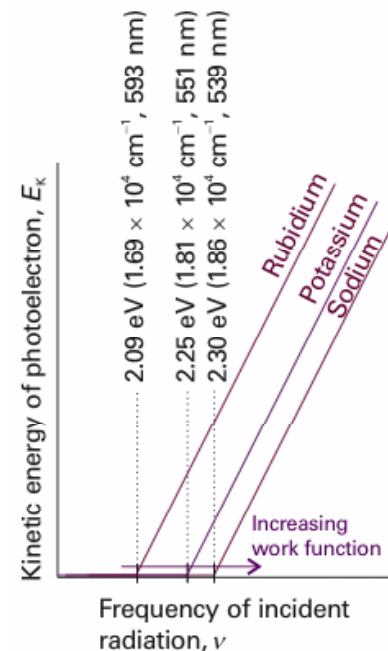
②放出された電子の運動エネルギーは、入射電磁波の振動数に対して直線的に増加するが、その強度には無関係である。

これらの性質から、光電効果は電子を金属からたたき出すのに十分なエネルギーを持った粒子様の放射体との衝突が起こったときに、その電子が放出されるという現象であることが強く推察される。

③弱い光であっても、その振動数がしきい値以上ならば電子がただちに放出される。

31

4月14日



Sodium(ソディウム): ナトリウム, Na
Potassium(ポタシウム): カリウム, K
Rubidium: ルビジウム, Rb

図8・13 光電効果では、入射放射線が金属に固有のある値(しきい値; 閾値)より低い振動数をもつときには電子は放出されないが、その値より高いと、光電子の運動エネルギーは入射放射線の振動数に対して直線的に変化する。

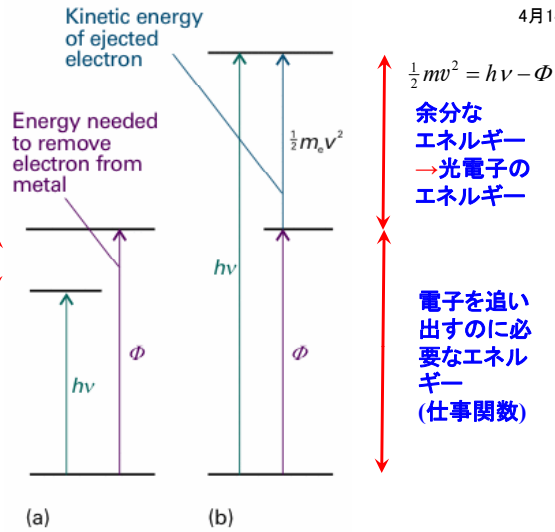
32

図8・14

光電効果は、入射電磁波がその振動数に比例するエネルギーを持つ光子からなると考えれば説明できる。

電子を追い出すには
足りないエネルギー

$$h\nu - \phi < 0$$



(a)光子のエネルギーが電子を追い出すのに不十分な場合

しきい値φ以下のエネルギーしか持たない光子では電子は放出されない。

(b)光子のエネルギーが電子を追い出すのに必要とするよりも大きいので、余分なエネルギーは光電子の運動エネルギーとして運び去られる。

(b) 粒子の波動性

光の粒子説と波動説は、長い間対立していたが、20世紀の初めころには波動説が有力であった。しかし、1925年に行われた電子線回折の実験(デヴィソン・ガーマー)によって、波動説を認めざるをえなくなった。

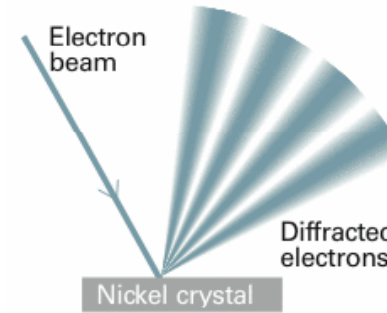
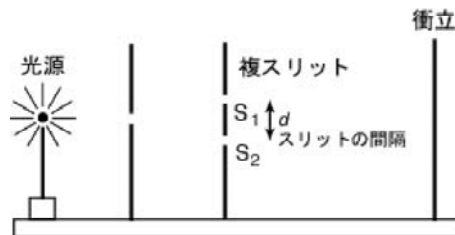


図8・15 デヴィソン・ガーマーによる電子線回折実験。Ni結晶からの電子線の散乱は、回折に特有な強度の変化を示した。

光の波動性は ヤング (イギリス: 1773 - 1829) による二重スリットの実験で確かめられた。



位相のそろった単色の光源からの光は 2つのスリットS1, S2を通して右の衝立(ついでに)上に干渉じま(縞)を生じる。



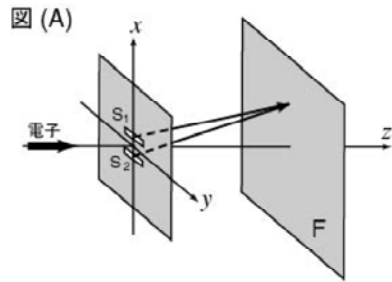
(A) 単スリット



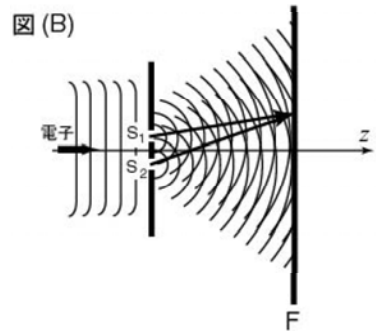
(B) 複スリット

この干渉じまの写真において、しま(縞)模様ができるのは光の波動性による。しかし、写真が撮れるのは光の粒子性があるからでもある。写真フィルムの感光物質に光が当たった場所が感光する(化学反応が起こる)。つまり、この干渉じまの写真は、いわば、光の波動性と粒子性の「共同作業」によるものである。

光の波動性は、ヤングによって確かめられたが、一方、光の粒子性は20世紀のはじめ、プランク(ドイツ: 1858 - 1947)のエネルギー量子仮説に基づき、アインシュタイン(ドイツ, アメリカ: 1879 - 1955)によって提唱された光量子(光子)仮説が実験的に確かめられ、確立した。



[図 (A)] 左遠方より電子線が進行して、2つのスリットを通過し、右の衝立 F の上のフィルムに感光するものとする。



[図 (B)] 2つのスリットを通った波は球面波状の波となって重なり合って干渉する。

○ド・ブローイの物質波の仮説

フランスの物理学者ド・ブローイは1924年に、光子に限らず、直線運動量 p で走る粒子は、次のド・ブローイの関係式で与えられる波長を持つはずであると提案した。

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

ここで、 h はプランク定数である。

つまり、大きな直線運動量を持つ粒子は短い波長を持つ。巨視的な物体は、大きな直線運動量を持つので、その波長は検出できないくらい小さくて、波の性質は観測できない。

短い波長、大きい運動量
長い波長、小さい運動量

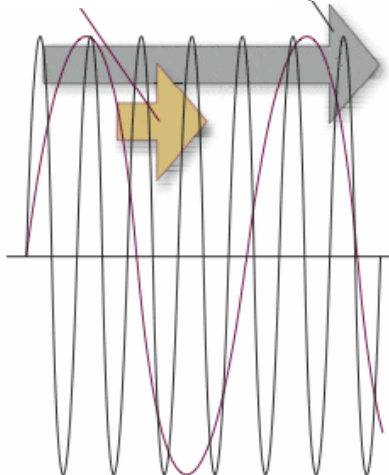


図8・16 運動量と波長とのド・ブローイの関係式を示した図。波が粒子に伴う(この波は、粒子の波動関数であることがすぐにわかる)。大きい運動量をもつ粒子は波長の短い波動関数をもっている。その逆も正しい。

ド・ブローイの関係式

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

4月14日 チェックリスト(p281)

□5 分光学的遷移は電磁放射線の吸収、放出、散乱を含む系の量子化されたエネルギー準位の占有数の変化で、 $\Delta E = h\nu$ である。

□6 光電効果は、金属が紫外放射線にさらされたときにその金属から電子が放出されることである。 $\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - \Phi$ で、 Φ は仕事関数、つまり金属から電子を無限遠まで引き離すのに必要なエネルギーである。

□7 光電効果と電子回折は波-粒子二重性、つまり物質と放射線が粒子性と波動性を共有することを確かめる実験である。

□8 ド・ブローイの式、 $\lambda = \frac{h}{p}$ は、粒子の運動量とその波長を結びつける式である。

4月14日, 学生番号(8桁), 氏名
(A5版用紙は縦長に書いて下さい)

(1) 自習問題8・1

出力1mWで波長が1000nmの単色(単一の振動数の)赤外距離計は0.1sの間に光子をいくつ放出するか.

プランク定数 $h = 6.6 \times 10^{-34}$ Js.

光の速度 $c = 3.0 \times 10^8$ ms⁻¹.

仕事率1W=1Js; 1Wは1秒間に1Jの仕事をする仕事率である.

したがって, 出力をP/Wとすると, 時間t/sの間に放出されるエネルギーE/Jは, $E=Pt$ と表わせる.

(2) 本日の授業についての意見, 感想, 苦情, 改善提案などを書いてください.

微視的な系の力学

量子力学では, 物体は明確な道筋(軌跡)に沿って運動するのではなく, 空間に波のように分布しているものであると考えることによって, 物質の「波-粒子二重性」を事実として受け入れる.

量子力学の中で古典的な粒子の概念に取って代わる波のことを波動関数といい, 記号 ψ (プサイ)で表すことが多い.

電磁波(光)が、古典的には粒子が持つはずの特性を持っているばかりでなく、電子(や他の全ての粒子)が古典的には波が持つはずの特性を持っていると結論しなければならない。

物質と電磁波が持つ、この粒子と波とが合わさった特性のことを**波-粒子二重性**という。

原子や分子のような、小さな物体に対して古典力学が完全に破綻することから、その基本概念が誤っていると考えられた。そして、これに代わる新しい力学**-量子力学-**が誕生した。

11・3 シュレディンガー方程式(Schrödinger equation)

1926年に、オーストリアの物理学者シュレディンガーは、任意の系の波動関数を求めるための方程式を提出した。エネルギー E を持って、1次元で運動している質量 m の粒子に対する、時間に依存しないシュレディンガー方程式は次のとおりである。

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

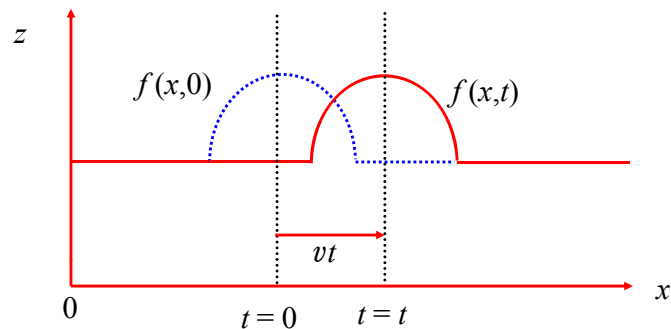
ここで、 $V(x)$ はポテンシャルエネルギーである。 \hbar はエイチバーあるいはエイチクロスと読み、プランク定数を 2π で割ったものである。物理学では振動数 ν ではなく、角振動数 ω (オメガ)を良く用いるが、 $\omega = 2\pi\nu$ であるから、 $h\nu = \hbar\omega$ である。

1次元の波動は位置 x と時間 t の関数として $z = f(x, t)$ で表わされる。波が時間とともに速度 v で x 方向に進行すると、時間 t において、

$$z = f(x-vt)$$

と表わされる。

$t = t$ のときの波形(—)は x 方向に vt だけ戻った波形(⋯)と等しい。



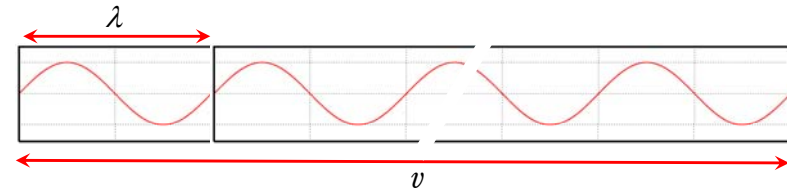
あらゆる波動は正弦波の重ねあわせで表わすことができる(フーリエ級数展開)ので、最も一般的な波動は正弦波である。

波長 λ 、振動数 ν 、周期 τ 、速度 v 、振幅 A とすると、

$$\text{(距離に関して)} \quad \lambda\nu = v$$

$$\text{(時間に関して)} \quad \tau\nu = 1$$

の関係がある。



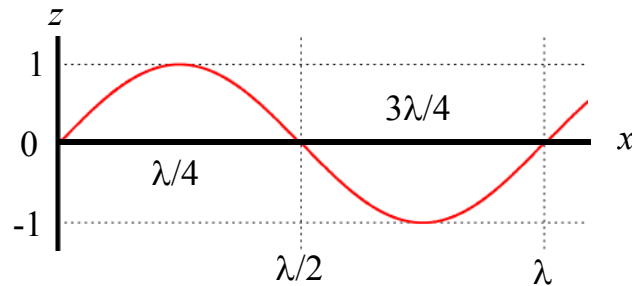
正弦波は次の式で表わすことができる。

$$z = A \sin\left\{\frac{2\pi}{\lambda}(x - vt)\right\} = A \sin\left\{2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right)\right\}$$

$t = 0$ として定常波を考える. 簡単のために $A=1$ とする.

$$z = \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right) \quad \text{振幅} \pm 1 \text{ で波長} \lambda \text{ の正弦波である}$$

x	0	$\lambda/4$	$\lambda/2$	$3\lambda/4$	λ
z	0	1	0	-1	0



一般的な波動の式(1)は古典的波動方程式(2)を満たす.

$$\Psi(x,t) = A \sin\left\{\frac{2\pi}{\lambda}(x-vt)\right\} = A \sin\left\{2\pi\left(\frac{x}{\lambda}-vt\right)\right\} \quad (1)$$

波動方程式 $\frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial t^2}$ (2)

(1)式を, (2)式の左右両辺に代入して等しいことを示せば良い.

$$\Psi(x,t) = A \sin\left\{\frac{2\pi}{\lambda}(x-vt)\right\} = A \sin\{a(x-vt)\} \quad (3) \quad \text{とする.}$$

$$\text{(左辺)} = \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} = -a^2 A \sin\{a(x-vt)\}$$

$$\text{(右辺)} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial t^2} = -\frac{1}{v^2} (-av)^2 A \sin\{a(x-vt)\} = -a^2 A \sin\{a(x-vt)\}$$

\therefore (左辺) = (右辺)

式(1)は古典的波動方程式(2)を満たす.

シュレディンガーは、古典力学の波動方程式に、ド・ブロイの物質波の概念を持ち込んで量子力学的波動方程式であるシュレディンガー方程式を導いた。

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \quad \rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi$$

古典力学的
波動方程式

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

ド・ブロイの式

量子力学的
シュレディンガー波動方程式

(簡単のために1次元の波動方程式を示してある)

一般的な波動関数 $\Psi(x,t) = A \sin\left\{\frac{2\pi}{\lambda}(x-vt)\right\}$

x で2回微分する $\frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 A \sin\left\{\frac{2\pi}{\lambda}(x-vt)\right\} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \Psi(x,t)$

ド・ブロイの式 $\lambda = \frac{h}{p}$
を代入する $= -\left(\frac{2\pi p}{h}\right)^2 \Psi(x,t) = -\left(\frac{p}{\hbar}\right)^2 \Psi(x,t)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} = \frac{p^2}{2m} \Psi(x,t) = \{E - V(x)\} \Psi(x,t)$$

全エネルギー E は
 $E = \frac{p^2}{2m} + V(x)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x,t) = E\Psi(x,t)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right) \Psi(x,t) = E\Psi(x,t)$$

時間に依存しない
シュレディンガー方程式

$$\hat{H}\Psi(x,t) = E\Psi(x,t)$$

11・4 波動関数のボルンの解釈

1次元の系において、位置 x における領域 dx に粒子を見出す確率は $|\psi|^2 dx$ に比例する。

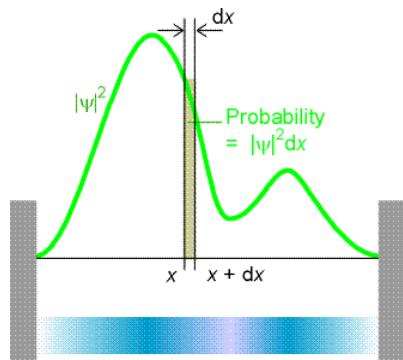
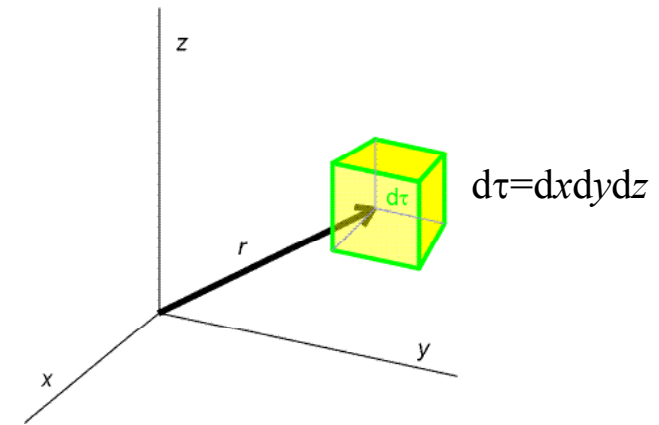


図11・15 波動関数 ψ は、その絶対値の自乗 $\psi^* \psi$ または $|\psi|^2$ が確率密度であるという意味で確率振幅である。位置 x における領域 dx に粒子を見出す確率は $|\psi|^2 dx$ に比例する。



11・16 3次元空間における波動関数のボルンの解釈。

3次元の系において、位置 r における領域 $d\tau = dx dy dz$ に粒子を見出す確率は $|\psi|^2 d\tau$ に比例する。

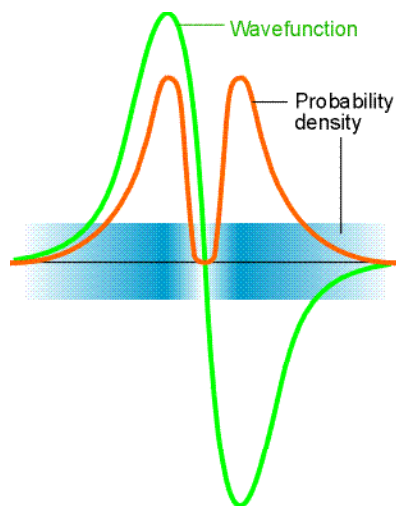


図11・17 $|\psi|^2$ は実数で、負になることはないから、ボルンの解釈によると ψ の負の値には直接の意味はない。正の量である絶対値の自乗だけが直接に物理的に意味がある。

波動関数の負の領域と正の領域は、どちらもある領域に粒子を見出す確率が高いことに相当している。

(a)規格化

シュレーディンガー方程式においては、もし ψ がその解であれば、 N を任意の定数とすると $N\psi$ もその方程式の解である。

$$\mathcal{H}\psi = E\psi \quad \text{ならば} \quad \mathcal{H}(N\psi) = E(N\psi)$$

定数因子分だけ波動関数を変える自由度があることから、ボルンの解釈の比例を等式に変えるような規格化因子 N をいつでも見つけることができる。

ある粒子を見いだす確率を全空間にわたって加え合わせたものは1でなければならないので、

$$N^2 \int \psi^* \psi dx = 1$$

である。波動関数が規格化されていれば、3次元では、

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1$$

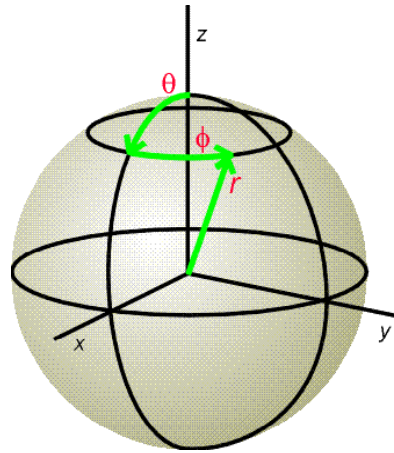


図11・18 球面極座標

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

$$d\tau = dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

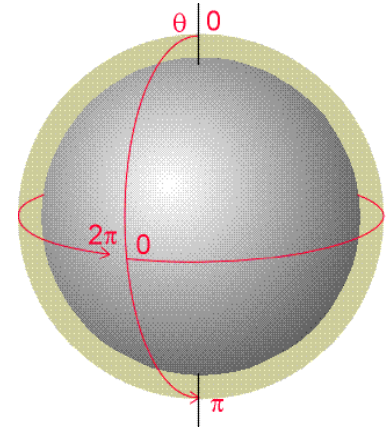
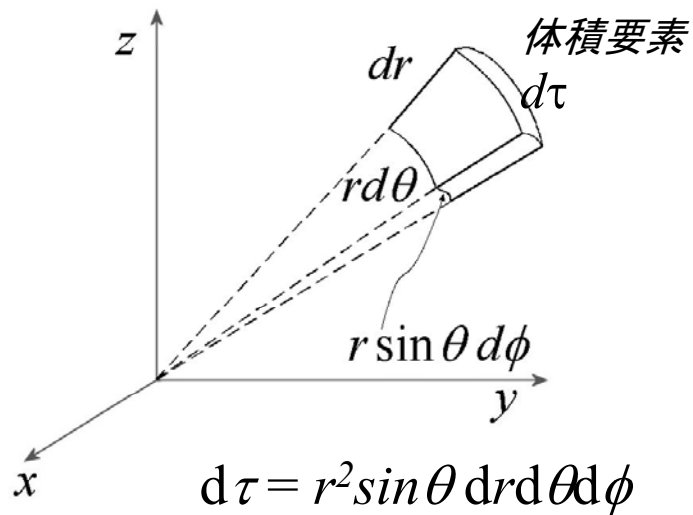


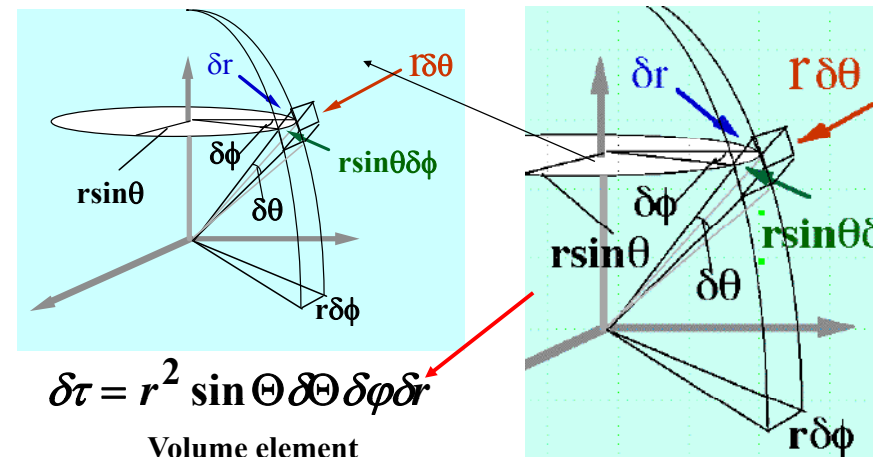
図11・19 球面極座標において
変数 θ は $0 \rightarrow \pi$,
変数 ϕ は $0 \rightarrow 2\pi$
まで変化する.

極座標の体積要素 $d\tau$



Spherical Coordinates

The volume $\delta\tau$ between (r, θ, ϕ) and $(r + \delta r, \theta + \delta\theta, \phi + \delta\phi)$



The quantity $|\Psi|^2$ has an important physical interpretation: it is related to the probability that a system can be found in a particular region of space at a particular time.



Interpretation of the wavefunction in 1 - D

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \longrightarrow \text{Schrödinger Equation}$$

1. The wavefunction contains all the dynamic information about the system it describes
2. The square modulus of the wavefunction at x is proportional to the probability of finding the particle at x

If the wavefunction of a particle has the value $\Psi(x)$ at a point x, than the probability of finding the particle between x and x + Δx is :

$$P = \Psi(x)\Psi^*(x)dx$$

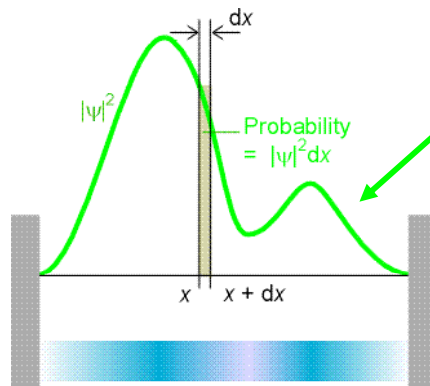


Max Born

Interpretation of the wavefunction in 1 - D

$\Psi(x) \rightarrow$ probability amplitude

positive, negative, complex



$$|\Psi(x)|^2 = \Psi(x)\Psi(x)^*$$

\rightarrow always positive

$$c = a + ib$$

a, b real

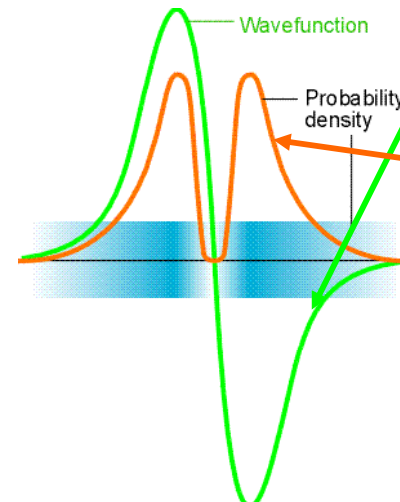
$$cc^* = (a + ib)(a + ib)^*$$

$$= (a + ib)(a - ib)$$

$$= a^2 - iab + iab + b^2$$

$$P = \Psi(x)\Psi^*(x)dx$$

Interpretation of the wavefunction in 1 - D



$\Psi(x) \rightarrow$ probability amplitude

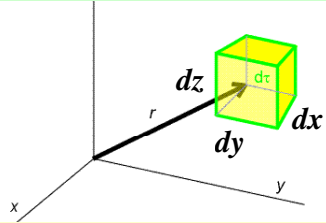
$$|\Psi(x)|^2 = \Psi(x)\Psi(x)^*$$

\rightarrow always positive

$$P = \Psi(x)\Psi^*(x)dx$$

Interpretation of the wavefunction in 3 - D

If the wavefunction of a particle has the value $\Psi(x,y,z)$ at a point (x,y,z) then the probability of finding the particle between x and $x + \Delta x$; y and $y + \Delta y$; z and $z + \Delta z$ is :



$$P(x,y,z) = \Psi(x,y,z)\Psi^*(x,y,z)dxdydz$$

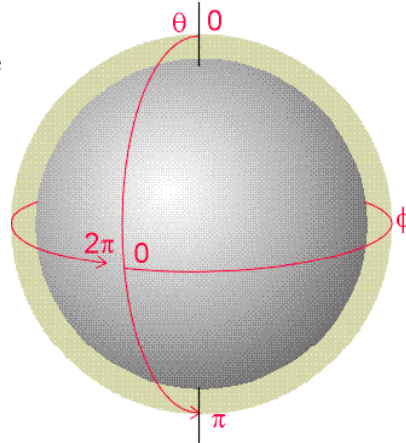
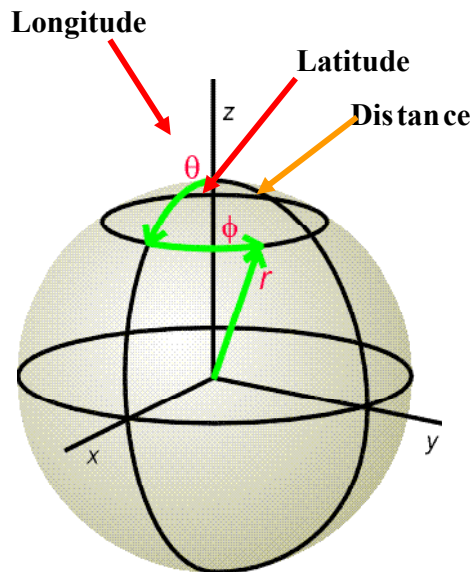
Probability Probability density = Probability per volume unit Volume element

Particle Probability

$|\Psi(x,y,z,t)|^2 \Delta x \Delta y \Delta z$ is the probability that a particle can be found in the very small volume $\Delta x \Delta y \Delta z$.

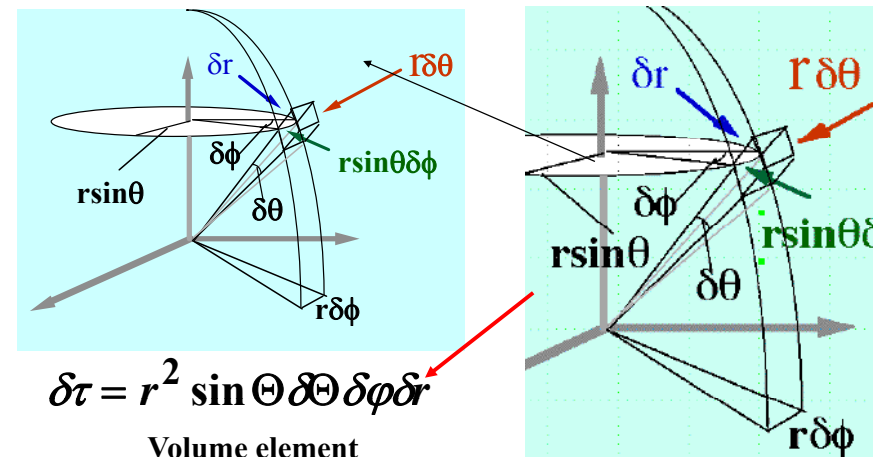
Spherical Coordinates

We are going to make use of the spherical polar coordinate system



Spherical Coordinates

The volume $\delta\tau$ between (r, θ, ϕ) and $(r + \delta r, \theta + \delta\theta, \phi + \delta\phi)$



$$\delta\tau = r^2 \sin\theta \delta\theta \delta\phi \delta r$$

Volume element

(b)量子化

波動関数 ψ および $d\psi$ は次のような制限を受ける。

(1)有限でなければならない。

位置 x における領域 dx に粒子を見出す確率は $|\psi|^2 dx$ に比例するのであるから、 ψ が無限大になってはいけない。

(2)一価でなければならない。

(1)と同様に、ある一点において $|\psi|^2$ の値を二つ以上与えることは許されない。

(3)連続でなければならない。

シュレーディンガー方程式は二階の微分方程式であるから、 ψ の二階導関数が明確に定義されていなければならない。このことから、 ψ および $d\psi$ は連続でなければならない。

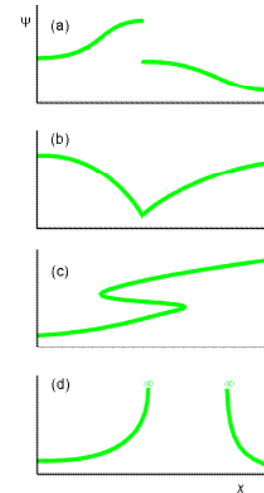


図11・20 許されない波動関数の例

(a)連続でないから許されない。

(b)勾配が不連続であるから許されない。 $d\psi$ が不連続である。

(c)一価関数でないから許されない。

(d)ある領域で無限大であるから許されない。

量子力学の原理

波動関数は、粒子の力学的な性質(例えば、位置と運動量)に関するあらゆる情報を含んでいる。ボルの解釈は位置に関する情報について教えてくれている。それ以外の情報を見出すためにはどのようにすればよいか。

11・5 波動関数に含まれる情報

ポテンシャルエネルギーがゼロであるとする、質量 m の粒子のシュレディンガー方程式は次のように書ける。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi \quad (22)$$

この方程式の解は次の形を持つ。

$$\Psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (23)$$

ここで、 $E = \frac{k^2\hbar^2}{2m}$ である。(22)式は次のように書ける。

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -k^2\Psi$$

(a) 確率密度

(i) $B=0$ とすると、波動関数 ψ は

$$\psi = Ae^{ikx}$$

である。確率密度 $|\psi|^2$ は、

$$|\psi|^2 = |A|^2$$

である。

確率密度が x によらないことは、 x 軸上どこでも粒子を見出す確率が等しいことを意味する。言い換えると、どこにあるかを予測することができない。

(ii) $A=B$ とすると、波動関数 ψ は

$$\psi = A(e^{ikx} + e^{-ikx}) = 2A \cos kx$$

である。確率密度 $|\psi|^2$ は、

$$|\psi|^2 = 4|A|^2 \cos^2 kx$$

である。

確率密度は0との間で周期的に変化する。確率密度がゼロのところでは粒子は見出されない。このような点を波動関数の節(せつ、node)という。

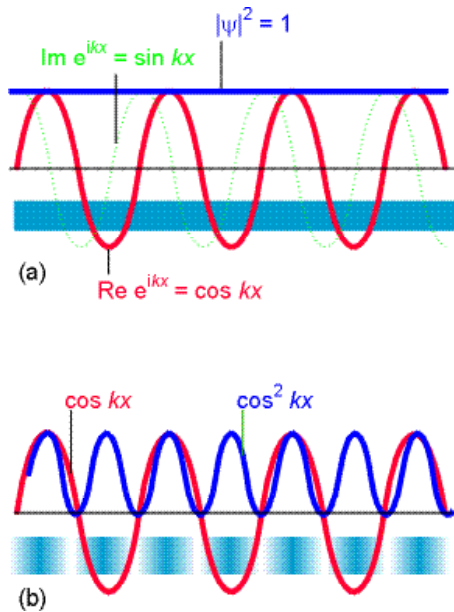


図11・21

(a) 決まった直線運動量をもつ状態に対応する波動関数の絶対値の自乗は定数であって、粒子を見出す確率がどこでも一緒であることを意味する。

(b) 振幅が等しく、動く方向が反対である直線運動量の重ね合わせに相当する確率分布。