無機化学

2010年4月～2010年8月

第4回　4月28日

シュレディンガー方程式・波動関数のボルンの解釈[復習]

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

4月21日の解答例

(1)自習問題8・2(a)　300K でkTに等しい並進エネルギーを持つ中性子の波長を計算せよ.

[解答例]中性子の質量をmとする. 運動量をpとし, kTのエネルギーが全て中性子の運動エネルギーに変換されると次式が成り立つ.

$$\frac{p^2}{2m} = kT$$

$$\therefore p = \sqrt{2mkT}$$

ド・ブローイの物質波の式$\lambda = h/p$を用いると, 中性子の波長λは次式で表わされる.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mkT}} = \frac{(6.626\times10^{-34}\,\mathrm{Js})}{\{2\times(1.675\times10^{-27}\,\mathrm{kg})\times(1.381\times10^{-23}\,\mathrm{JK^{-1}})\times(300\mathrm{K})\}^{1/2}}$$

$$= 1.78\times10^{-10}\,\mathrm{m} = 178\,\mathrm{pm}$$

授業内容

1回　元素と周期表・量子力学の起源
2回　波と粒子の二重性・シュレディンガー方程式
3回　波動関数のボルンの解釈・不確定性原理
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
11回　結晶構造
12回　非金属元素の化学
13回　典型元素の化学
14回　遷移元素の化学
15回　遷移金属錯体の構造・電子構造・分光特性

よく理解できなかった.

今日は何をやっているかよくわからなくて、
問題も難しくて大変だった。

新しい言葉や文字がでてきて、
理解が全然できずにどんどん授業が進んでいき
内容がよくわかりませんでした。

内容が難しくて理解が追いつきません。

[illegible]と[illegible]([illegible])の意味がよくわかりません。

授業中にも
問題を解いてほしい。

学生証をカードリーダーに通せないときは小テストにその理由を書いて下さい. 正当な理由の場合は出席扱いとします.

前回（4月21日）のポイント

（1）シュレディンガー方程式

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 $\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi$ を導いた.

（2）波動関数ψ

波動関数ψ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

（3）波動関数ψ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$\mathrm{d}x$に粒子を見出す確率は$|\psi|^2\mathrm{d}x$に比例する.

（4）波動関数ψおよびdψの制約

ψおよびdψは一価有限連続でなければならない.

4月21日　前回のチェックリスト

282

□9　波動関数はシュレディンガー方程式を解くことによって得られる数学的な関数であって，系についてのあらゆる力学的な情報を含んでいる.

□10　一次元における時間に依存しないシュレディンガー方程式は，

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

である.

□11　波動関数のボルンによる解釈によると，ある点における$|\psi|^2$の値，つまり確率密度はその点に粒子を見出す確率に比例する.

□12　量子化とは，力学的なオブザーバブルを離散的な値に限定することである.

282

□13　許される波動関数は，連続で，連続な一階導関数をもち，一価で2乗積分可能でなければならない.

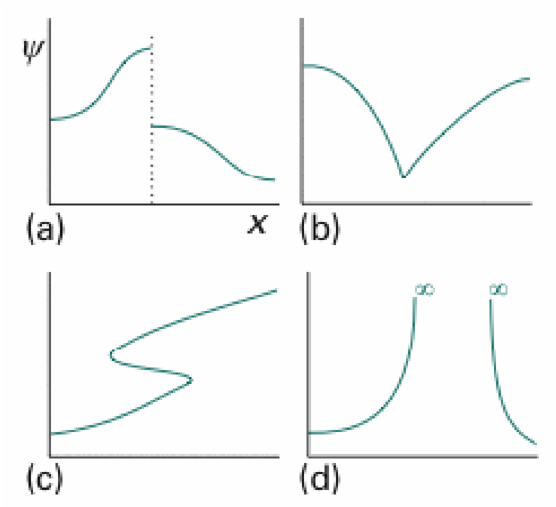


図8・24　許されない波動関数の例

(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. dψ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.

4月28日　本日のチェックリスト

282

□14　演算子とは関数に数学的な演算をほどこす何かである. 位置と運動量の演算子はそれぞれ $\hat{x} = x\times$ と $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ である.

□15　ハミルトニアンは系の全エネルギーに対する演算子，

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

であって，運動エネルギーとポテンシャルエネルギーに対する演算子の和である.

4月28日　本日のチェックリスト

282

□16　固有値方程式は$\Omega\Psi=\omega\Psi$という形の式である．固有値はこの固有値方程式中の定数ωである．固有関数は，固有値方程式中の関数Ψである．

□20　二つの演算子は

$$\left[\hat{\Omega}_1,\hat{\Omega}_2\right]=\hat{\Omega}_1\hat{\Omega}_2-\hat{\Omega}_2\hat{\Omega}_1=0$$

のとき可換である．

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「波ー粒子二重性」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**波ー粒子二重性**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**ー量子力学ー**が誕生した．

8･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．

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

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．

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。

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

古典力学的波動方程式

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

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 $E=\frac{p^2}{2m}+V(x)$

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

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

時間に依存しないシュレディンガー方程式

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

264

8･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.

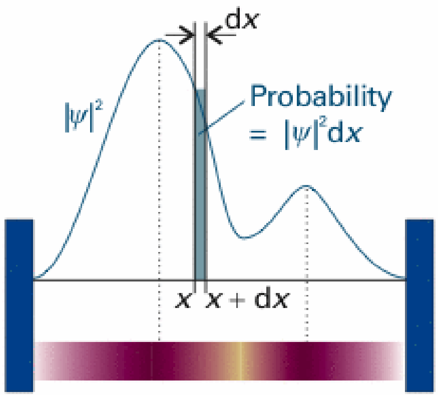
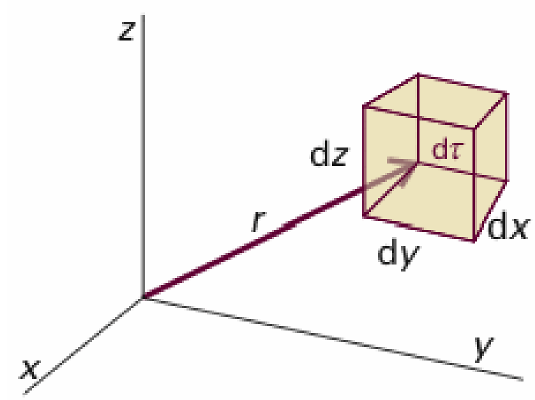


図8･19 波動関数ψは,その絶対値の自乗ψ*ψまたは$|\psi|^2$が確率密度であるという意味で確率振幅である.位置xにおける領域dxに粒子を見出す確率は$|\psi|^2$dxに比例する.



dτ=dxdydz

8･20 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dτ=dxdydzに粒子を見出す確率は$|\psi|^2$dτに比例する.

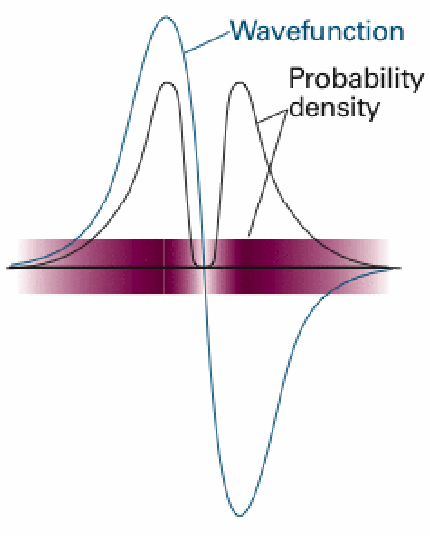


図8・21　$|\psi|^2$は実数で，負になることはないから，ボルンの解釈によるとψの負の値には直接の意味はない．正の量である絶対値の自乗だけが直接に物理的に意味がある．

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き$N\psi$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，

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

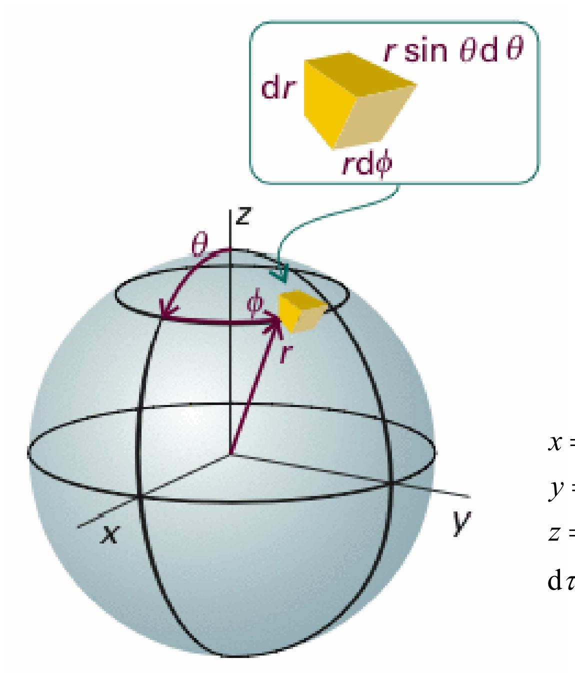


図8・22　球面極座標

$$x=r\sin\vartheta\cos\phi$$
$$y=r\sin\theta\sin\phi$$
$$z=r\cos\theta$$
$$d\tau=dxdydz=r^2\sin\theta dr d\theta d\phi$$

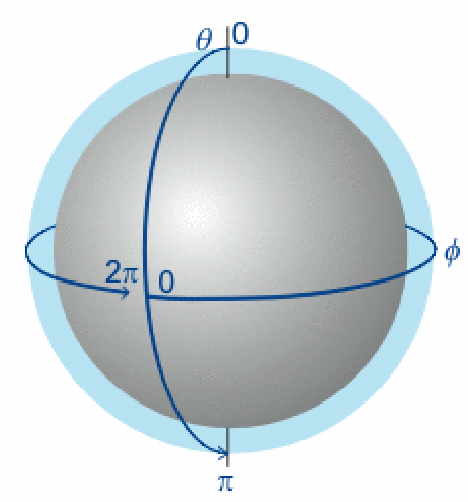


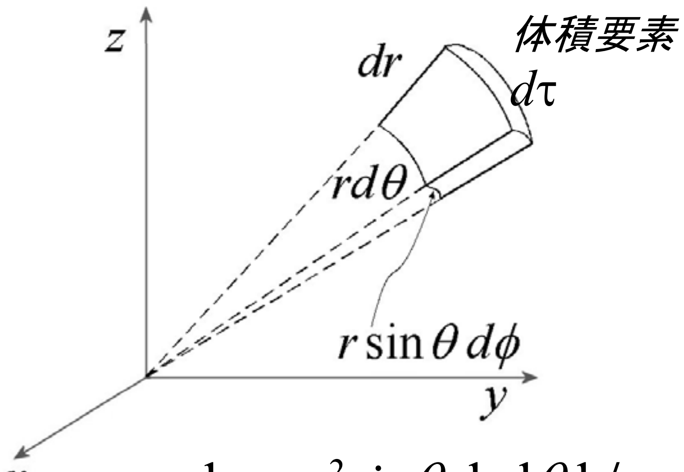
図8・23　球面極座標において

変数θは$0\to\pi$,

変数φは$0\to2\pi$

まで変化する．

極座標の体積要素$d\tau$



$$d\tau = r^2 \sin\theta \, dr\, d\theta\, d\phi$$

(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.

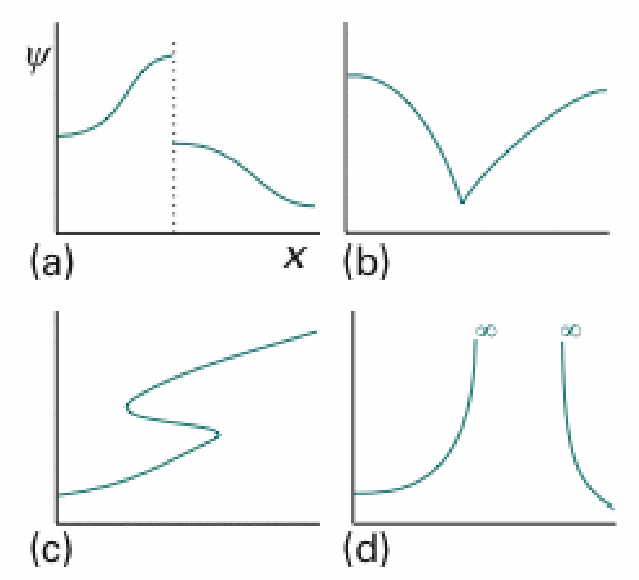


図8･24　許されない波動関数の例

(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.

量子力学的原理

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．ボルン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.

8・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と，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．

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2}=E\Psi \qquad (18)$$

運動エネルギー部分は常に同じ形である

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$$

この方程式の解は次の形を持つ．

$$\Psi=Ae^{ikx}+Be^{-ikx} \qquad (19)$$

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

$$k^2=\frac{2mE}{\hbar^2}$$

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

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

$$\Psi=Ae^{ikx}+Be^{-ikx}$$

(a)確率密度

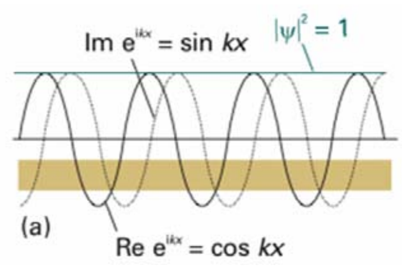
(i)B=0とすると、波動関数ψは

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

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

$$\Psi=Ae^{ikx}+Be^{-ikx}$$

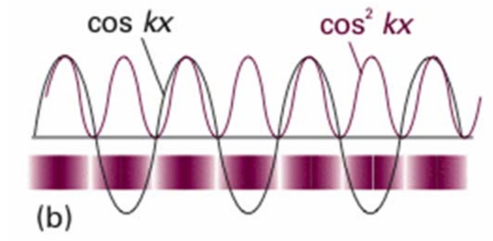
$$\psi=A(e^{ikx}+e^{-ikx})=2A\cos kx$$

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。



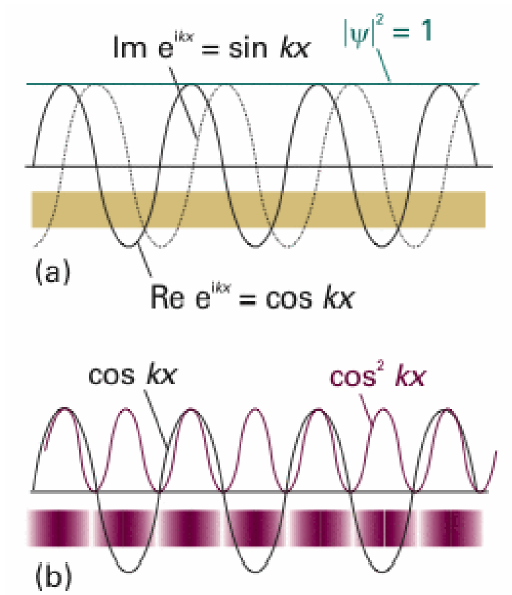


図8・25

(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。

(b)固有値と固有関数

ポテンシャルエネルギーがゼロのとき、粒子の全エネルギーは運動エネルギー $\frac{1}{2}mv^2$ である. $E=\frac{k^2\hbar^2}{2m}$ の関係から,

$$p = k\hbar$$

となる.この値はAとBの値に無関係である。

波動関数から情報を引き出す系統的な方法を見いだすために,どんなシュレーディンガー方程式もつぎのような簡潔な形に書けることに注意しよう。

$$\boxed{E\Psi = \hat{H}\Psi}$$

ここで(1次元では)、次式となる。

$$\boxed{\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + V(x)}$$

ハミルトニアン(ハミルトン演算子) $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + V(x)$

$\mathcal{H}$ という量は演算子, つまり関数 ψ に数学的な演算を実行する何かである. いまの場合, 演算は ψ の2階導関数をとり, $-\frac{\hbar^2}{2m}$ を掛けたあとで, その結果を ψ に V を掛けたものに加えることである。演算子 $\mathcal{H}$ は量子力学において特別な役割を演じる. これは19世紀の数学者, ハミルトンにちなんでハミルトニアン(ハミルトン演算子)という. ハミルトンは, あとから考えれば, 古典力学を量子力学の形式によく適合するような形で整理したのである. この形は, この2つの理論の関係を非常に明確に示す.

ハミルトニアンは系の全エネルギー, つまり運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和に相当する演算子であるから, 式(24)の第1項(2階導関数に比例する項)は, 運動エネルギーに対する演算子でなければならないと推論できる.

$$\boxed{\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + V(x) \qquad (24\mathrm{b})}$$

シュレディンガー方程式は、次の形の方程式,つまり固有値方程式である。

(演算子)×(関数)=(定数因子)×(同じ関数)

一般的な演算子をΩ,定数因子をωで表すと、このことは,

$$\boxed{\Omega\Psi = \omega\Psi} \qquad (25\mathrm{b})$$

ということである。因子 ω を演算子の固有値という。シュレディンガー方程式における固有値はエネルギーである。関数 ψ を固有関数といい、固有値に応じて異なる。シュレディンガー方程式においては、固有関数はエネルギー E に対応する波動関数である。

このことから,

“シュレディンガー方程式を解く”

ということに対して別のいい方をすると,

“系のハミルトニアンの固有値と固有関数を求める”

ということになる.

波動関数はハミルトニアンの固有関数であり, それに対応する固有値は許されるエネルギーである.

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

例題8・5 固有関数を探すこと

e^{ax} が演算子 $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ の固有関数であることを示し、対応する固有値を求めよ。

e^{ax^2} は $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ の固有関数ではないことを示せ。

解答例 8・5 固有関数を探すこと

e^{ax} が演算子 $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ の固有関数であることを示し、対応する固有値を求めよ。

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(e^{ax}\right)=a\left(e^{ax}\right)$$

e^{ax} は $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ の固有関数であり, 固有値は a である.

一方, e^{ax^2} は

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(e^{ax^2}\right)=2ax\left(e^{ax^2}\right)$$

e^{ax^2} は $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ の固有関数ではない.

固有値方程式はつぎの点で重要である。

すなわち、シュレーディンガー方程式

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

自体がよい例となっている。

(エネルギー演算子)ψ=(エネルギー)ψ

というパターンは、他のオブザーバブル、つまり運動量または電気双極子モーメントのような、系の測定可能な性質についても繰返し現れるのである。

270

$\Omega\Psi=\omega\Psi$

(あるオブザーバブルに対応する演算子)ψ

= (オブザーバブルの値)ψ

ここで、Ωという記号は、あるオブザーバブル(たとえばエネルギー)に対応する演算子(たとえばハミルトニアン$\mathcal{H}$)であって、固有値ωはそのオブザーバブルの値(たとえばエネルギーの値E)である。したがって、波動関数ψと、問題にしているオブザーバブルΩに対応する演算子Ωの両方がわかり、波動関数が演算子Ωの固有関数であることがわかれば、それに相当する固有値方程式$\Omega\Psi=\omega\Psi$で因子ωを見つけることによって、その性質Ω(たとえば原子のエネルギー)の観測結果を予測できる.

271

◎演算子

与えられたオブザーバブルに対応する演算子を設定して使うことが必要であるが、この手続きは、つぎの規則で要約される。

オブザーバブルωは演算子Ωで表現され、つぎの位置と運動量の演算子からつくられる。

$$\hat{x}=x\times \qquad \hat{p}_x=\frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$$

つまり、x軸方向の位置に対する演算子は(波動関数に)xを掛けることであり、x軸に平行な直線運動量に対する演算子は(波動関数の) xについての導関数に比例する。

たとえば、特定の波動関数が与えられたとき、その直線運動量の値を導出するには、まず固有値方程式を立てる。

$$\hat{p}_x\Psi=p_x\Psi$$

$$\hat{p}_x=\frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$$

これはつぎの形になる。

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}\Psi}{\mathrm{d}x}=p_x\Psi$$

波動関数が式(23)で$B=0$としたもの($\psi=Ae^{ikx}$)であると、

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}\Psi}{\mathrm{d}x}=\frac{\hbar}{i}A\frac{\mathrm{d}e^{ikx}}{\mathrm{d}x}=\frac{\hbar}{i}A\times ike^{ikx}=k\hbar Ae^{ikx}=k\hbar\Psi$$

となる。これは固有値方程式であって、これを上の式と比べると、

$\boxed{p_x=+k\hbar}$ であることがわかる。

271

この固有値が正であることは、直線運動量が x の正の方向に向かっていることを表す。

つぎに、上とは逆に波動関数が$\psi=Be^{ikx}$とする。そうすると、上と同種の計算によって,

$\boxed{p_x=-k\hbar}$ が得られる。これからわかることは、2つ目の波動関数で表される粒子は、初めのと同じ大きさの運動量(したがって同じ運動エネルギー)をもつが、x の負の方向に向かうということである.

$$\boxed{\hat{x} = x\times} \qquad \boxed{\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}}$$

272

この定義は、他のオブザーバブルに対する演算子をつくるのに使われる。たとえば、つぎの形のポテンシャルエネルギーに対する演算子が欲しかったとしよう。

$$V = \frac{1}{2}kx^2$$

ここで k は定数である(あとで、このポテンシャルが分子中の原子の振動を記述するものであることを学ぶ)。上の式から、V に対応する演算子は x^2 を掛けることであるということがわかるので、

$$\hat{V} = \frac{1}{2}kx^2\times \qquad (27)$$

となる(普通は掛け算記号を省略する)。

運動エネルギーに対する演算子をつくるには、運動エネルギーと直線運動量の間の古典的な関係を使う。これは、一次元では、

$$\hat{E}_k = \frac{p_x{}^2}{2m}$$

である。そうすると、p_xに対する演算子を使って、

$$\hat{E}_k = \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} \qquad (28)$$

となる。このことから、全エネルギーの演算子、つまりハミルトニアンは、

$$\boxed{\hat{\mathcal{H}} = \hat{E}_k + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \hat{V}} \qquad (29)$$

となることがわかる。

280

演算子の交換関係

演算子を作用させる順序は重要であり、逆の順序で作用させた結果とは必ずしも一致しない。

作用させる順序を変えても結果に差が出ない場合、2つの演算子は交換するという。2つの演算子 $\hat{A}$ と $\hat{B}$ に対して交換子は次のように定義される。

$$[A, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \qquad [8・38]$$

$[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ のとき、2つの演算子 $\hat{A}$ と $\hat{B}$ は交換するという。

［数値例8・3参照］ $\hat{x}$ と $\frac{\hat{\mathrm{d}}}{\mathrm{d}x}$ は交換可能であるかどうか調べよ。

$$\begin{aligned}
\hat{x}\frac{\hat{\mathrm{d}}}{\mathrm{d}x}f(x) - \frac{\hat{\mathrm{d}}}{\mathrm{d}x}\hat{x}f(x) &= \hat{x}f'(x) - \frac{\hat{\mathrm{d}}}{\mathrm{d}x}xf(x) \\
&= \hat{x}f'(x) - \{f(x) - \hat{x}f'(x)\} \\
&= -f(x) \\
&= -\hat{1}f(x)
\end{aligned}$$

$$\therefore [\hat{x}, \frac{\hat{\mathrm{d}}}{\mathrm{d}x}] = \hat{x}\frac{\hat{\mathrm{d}}}{\mathrm{d}x} - \frac{\hat{\mathrm{d}}}{\mathrm{d}x}\hat{x} = -\hat{1} \neq 0$$

$\hat{x}$ と $\frac{\hat{\mathrm{d}}}{\mathrm{d}x}$ は交換可能でない(可換でない).

278-281

位置の演算子

$$\hat{x} = x\times$$

運動量の演算子

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$$

$\hat{x}$ と $\frac{\hat{\mathrm{d}}}{\mathrm{d}x}$ は交換可能でない（可換でない），

⇓

すなわち，位置と運動量は同時に正確に測定することはできない（ハイゼンベルグの不確定性原理）．

（教科書8・6　不確定性原理，8・7量子力学の基本原理参照）

Q.運動量演算子が，どうして $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ なのか．

A.一般的な波動は，三角関数を用いて次のように書ける．

$$F(x,t) = A\cos\left\{\frac{2\pi}{\lambda}(x - vt)\right\}$$

$\lambda\nu = v$ であるから

$$F(x,t) = A\cos 2\pi\left\{\frac{x}{\lambda} - \nu t\right\}$$

と書ける．

$$F(x,t) = A\cos 2\pi\left\{\frac{x}{\lambda} - \nu t\right\}$$

アインシュタイン－ド・ブロイの式 $p = \frac{h}{\lambda}$

プランクの式 $E = h\nu$

を適用すると，

$$F(x,t) = A\cos 2\pi\left\{\frac{px}{h} - \frac{Et}{h}\right\}$$

$$= A\cos\frac{2\pi}{h}(px - Et)$$

この関数は，次の複素関数の実数部分である．

$$\Psi(x,t) = Ae^{\frac{2\pi i}{h}(px - Et)} \qquad \left(e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta\right)$$

$$\Psi(x,t) = Ae^{\frac{2\pi i}{h}(px - Et)}$$

(1)　xで1回偏微分すると，

$$\frac{\partial\Psi}{\partial x} = \frac{2\pi i}{h}pAe^{\frac{2\pi i}{h}(px-Et)} = \frac{2\pi i}{h}p\Psi$$

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\Psi}{\partial x} = p\Psi$$

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial x} = p\Psi$$

$$\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi = p\Psi$$

固有値方程式になっている

運動量演算子は次式となる．

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$$

$$\Psi(x,t) = Ae^{\frac{2\pi i}{h}(px-Et)}$$

(2) xで2回偏微分すると,

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \left(\frac{2\pi i}{h}\right)^2 p^2 Ae^{\frac{2\pi i}{h}(px-Et)} = \left(\frac{2\pi i}{h}\right)^2 p^2 \Psi$$

$$\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial^2 x} = p^2 \Psi$$

$$\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{p^2}{2m}\Psi$$

運動エネルギー演算子は次式となる.

$$\boxed{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\Psi = E\Psi}$$

固有値方程式になっている

$$\boxed{\hat{E} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}}$$

(3) 運動エネルギーにポテンシャルエネルギーを加えたものが全エネルギーであり. その演算子をハミルトン演算子あるいはハミルトニアンという.

$$\hat{E}_k = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$\hat{E} = \hat{E}_k + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \hat{V} \equiv \hat{\mathcal{H}}$$

ハミルトニアン

$$\boxed{\therefore \quad \hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \hat{V}}$$

$$\Psi(x,t) = Ae^{\frac{2\pi i}{h}(px-Et)}$$

(4) t で1回偏微分すると,

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{2\pi i}{h}EAe^{\frac{2\pi i}{h}(px-Et)} = -\frac{i}{\hbar}E\Psi = \frac{1}{i\hbar}E\Psi$$

したがって, $i\hbar\dfrac{\partial \Psi}{\partial t} = E\Psi$

$\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi$ であるから,

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right)\Psi = \hat{\mathcal{H}}\Psi$$

時間に依存するシュレディンガー方程式は次式となる.

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}\Psi}$$

8・5（c）エルミート演算子

エルミート演算子の性質

(1)固有値は実数である。 ←物理量が虚数であってはならない。

(2)異なる固有値に対応する固有関数は直交している。

←直交する関数は互いに独立であるという。

もし, 直交していなければ, それらは1次独立ではなく他の関数の重ねあわせで表わすことができるので, 1次従属であるという.

エルミート演算子(Hermite operator, Hermitian)

量子力学において、オブザーバブルに対する演算子は、線形であり、かつエルミート演算子である。

量子力学において、オブザーバブルに対応する演算子は、線形演算子であり、かつエルミート演算子である。

(線形性) $\hat{A}\{c_1 f_1(x)+c_2 f_2(x)\}=c_1\hat{A}f_1(x)+c_2\hat{A}f_2(x)$

(エルミート性) $\int g^*(x)\hat{A}f(x)\mathrm{d}x=\int f(x)\{\hat{A}g(x)\}^*\mathrm{d}x$

$$=\int\{\hat{A}g(x)\}^* f(x)\mathrm{d}x$$

$$=\left[\int f^*(x)\{\hat{A}g(x)\}\mathrm{d}x\right]^*$$

量子力学において任意の物理量を求める手順

①問題とする系のポテンシャルエネルギーVを導く.

系のハミルトニアン $\mathcal{H}$ を書くことができる.

②シュレディンガー方程式 $\mathcal{H}\psi=E\psi$ を解く.

固有値である全エネルギー E を求めることができる.

③ E をシュレディンガー方程式に代入してψを求める.

固有関数である波動関数ψを求めることができる.

④任意の物理量オメガに対応する量子力学的演算子, Ω, を波動関数ψに作用させ, 固有値方程式$\Omega\psi=\omega\psi$を解く.

任意の物理量を固有値ωとして計算で求めることができる.

$$V\rightarrow\mathcal{H}\rightarrow E\rightarrow\psi\rightarrow\Omega\rightarrow\omega$$

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$\mathcal{H}$である.

(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。

(4) 量子力学的演算子の固有関数は直交する

(5) 交換しない量子力学的演算子に対応した物理量は、任意の精度で同時に測定できない(ハイゼンベルグの不確定性原理);例えば、位置と運動量

5月13日, 学生番号, 氏名

(必ずこの順番で書き, 用紙は縦長に使ってください. スキャナで画像として取り込みますので, HBかFなどの鉛筆またはボールペンではっきりと書いて下さい.)

(1)自習問題8・5 $\cos ax$ は, (a) $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$, (b) $\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}$ の固有関数か.

(2)理論的問題8・15(p.284) 次の関数のどれが演算子 $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ の固有関数であるかを調べよ.

(a) e^{ikx}, (b) $\cos kx$, (c) k, (d) kx, (e) $e^{-\alpha x^2}$.

固有関数であるものついては, その固有値を求めよ.

(3)本日の授業についての意見, 感想, 苦情, 改善提案など.