

# 無機化学

2011年4月～2011年8月

第3回 4月27日

シュレディンガー方程式・波動関数のボルンの解釈

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

5月6日 生物応用化学演習 I (無機化学演習) 課題レポート

課題: 自習問題8・1から8・7を解答せよ。

提出要領

(1)A4版レポート用紙を用いる。表紙は付けない。一番上の行に、科目名、学生番号、氏名を書き、次の行から解答を書く。

(2)提出締切:5月2日午後5時

(3)提出場所:4号館304号室前のレポート入れ

(4)注意事項:レポート用紙は左上をホッチキスでとめて、用紙がバラバラにならないようにする。

2

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.

[解答例]光子の数を $N$ , 光の振動数を $\nu$ とする. フォトン1個当たり $h\nu$ のエネルギーを持つ. 赤外距離計の出力を $P/W$ 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.

$$E = Pt = N h \nu$$

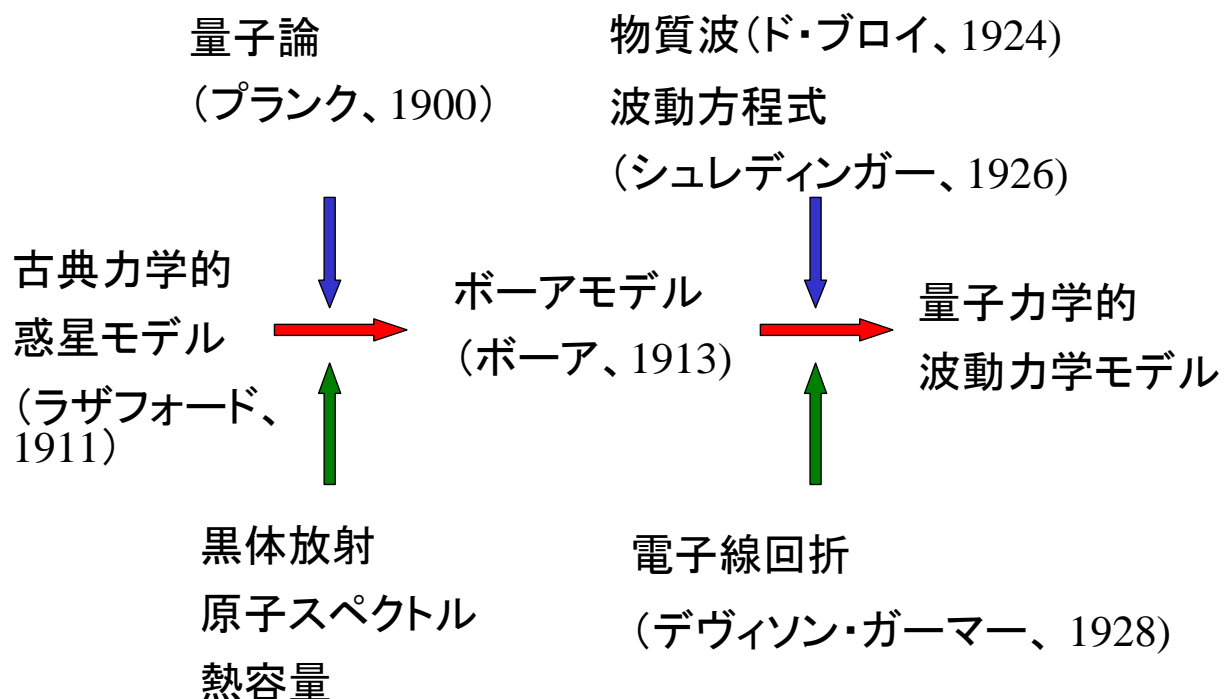
したがって, 光の速度を $c/\text{ms}^{-1}$ とすると,  $c = \lambda \nu$ であるから,

$$\begin{aligned} N &= \frac{E}{h\nu} = \frac{Pt}{h\nu} = \frac{\lambda Pt}{hc} \\ &= \frac{(1000 \times 10^{-9} \text{ m}) \times (10^{-3} \text{ Js}^{-1}) \times (0.1 \text{ s})}{(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}) \times (2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1})} = 5 \times 10^{14} \end{aligned}$$

有効数字に注意! 出力1mWの有効数字は1桁しかないので, 最終的な答の有効数字も1桁しかない.

3

## 量子力学的原子モデルへの発展



4

## 先週(4月20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 $\lambda$ を持つ

## 先週4月20日のチェックリスト

□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,  $\phi$  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。

## 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

7

本日(4月27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  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  を導いた。

### (2)波動関数 $\psi$

波動関数  $\psi$  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 $\psi$ 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。

### (4)波動関数 $\psi$ および $d\psi$ の制約

$\psi$  および  $d\psi$  は一価有限連続でなければならない。

8

□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、

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

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。

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

□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  $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$  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、

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

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。

## 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  $\psi$  (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。

### 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。

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

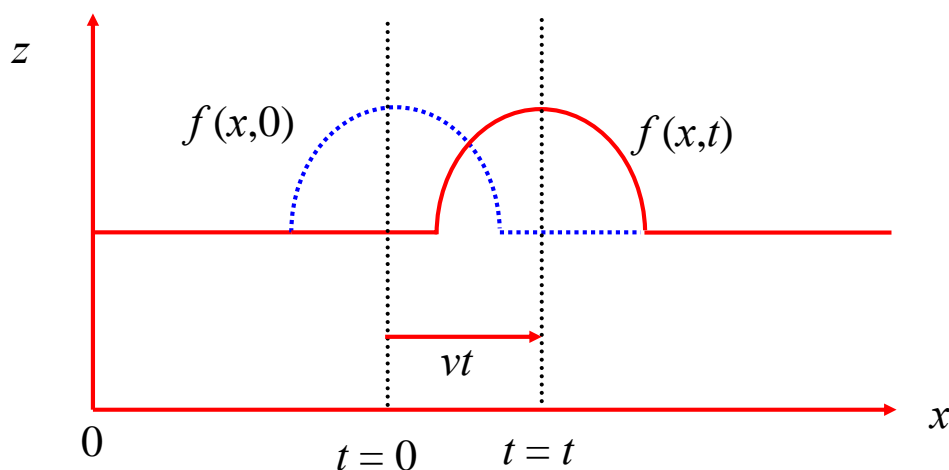
ここで、 $V(x)$  はポテンシャルエネルギーである。 $\hbar$  はエイチバーあるいはエイチクロスと読み、プランク定数を  $2\pi$  で割ったものである。物理学では振動数  $\nu$  ではなく、角振動数  $\omega$  (オメガ) を良く用いるが、 $\omega = 2\pi\nu$  であるから、 $h\nu = \hbar\omega$  である。

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。



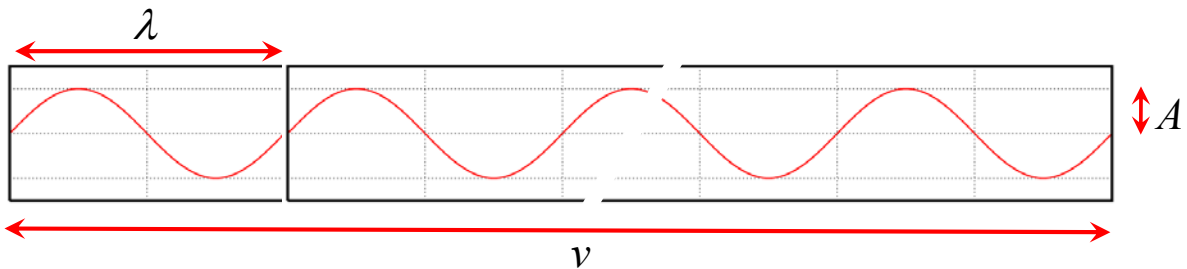
あらゆる波動は正弦波の重ねあわせで表わすことができる  
(フーリエ級数展開)ので、最も一般的な波動は正弦波である。

波長 $\lambda$ ，振動数 $\nu$ ，周期 $\tau$ ，速度 $v$ ，振幅 $A$ とすると，

(距離に関して)  $\lambda\nu = v$

(時間に関して)  $\tau\nu = 1$

の関係がある。



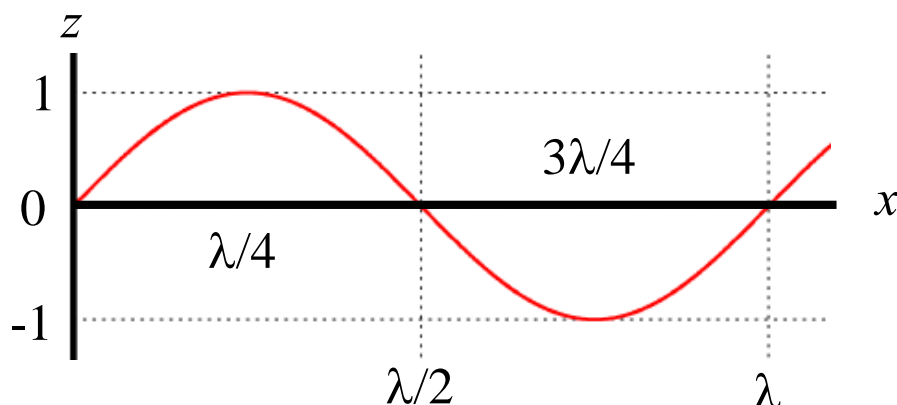
正弦波は次の式で表わすことができる。

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

$t = 0$  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	$\lambda/4$	$\lambda/2$	$3\lambda/4$	$\lambda$
$z$	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 
$$\frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial t^2} \quad (2)$$

(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.

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

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

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

$$\therefore \text{(左辺)} = \text{(右辺)}$$

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。

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

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

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

### 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。

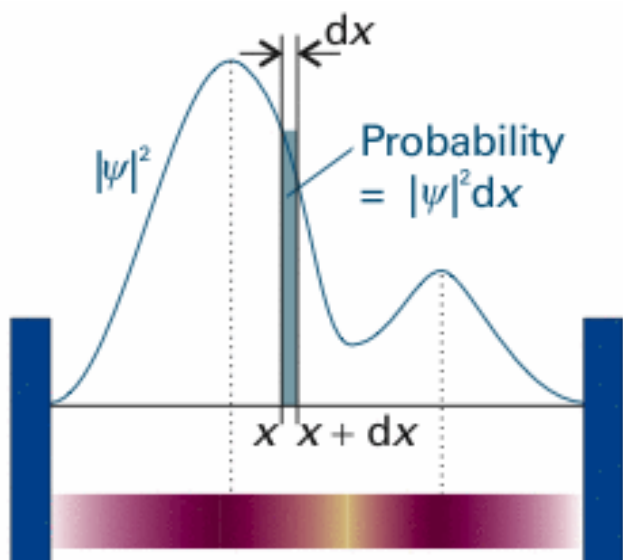
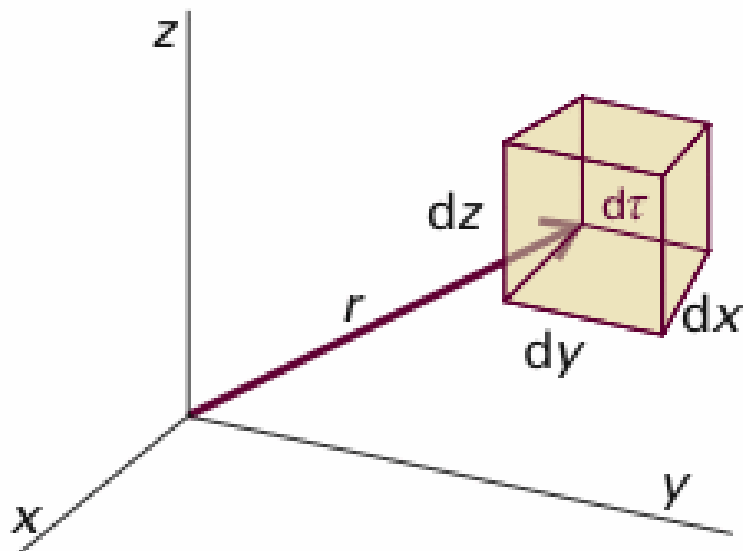


図8・19 波動関数 $\psi$ は、その絶対値の自乗 $\psi^* \psi$ または $|\psi|^2$ が確率密度であるという意味で確率振幅である。位置 $x$ における領域 $dx$ に粒子を見出す確率は $|\psi|^2 dx$ に比例する。



$$d\tau = dx dy dz$$

### 8・20 3次元空間における波動関数のボルの解釈.

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.

21

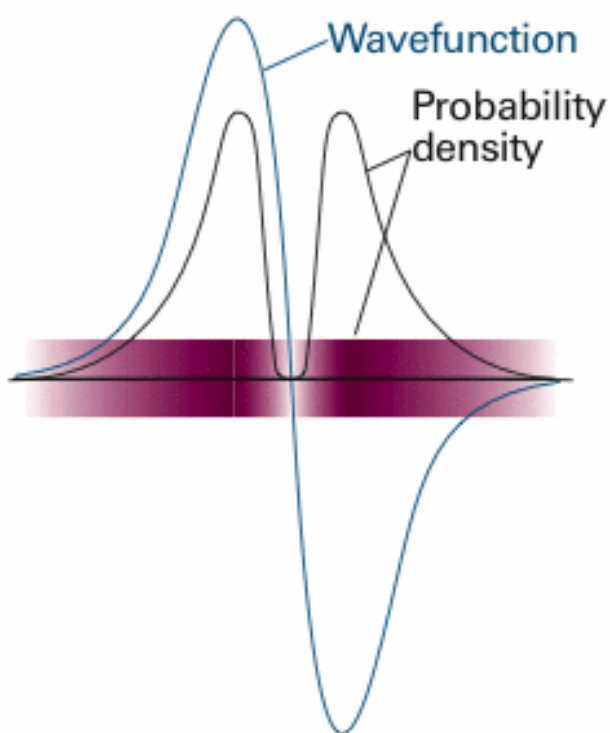


図8・21  $|\psi|^2$ は実数で、負になることはないから、ボルの解釈によると $\psi$ の負の値には直接の意味はない。正の量である絶対値の自乗だけが直接に物理的に意味がある。

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。

22

## (a)規格化

シュレディンガー方程式においては、もし $\psi$ 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、

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

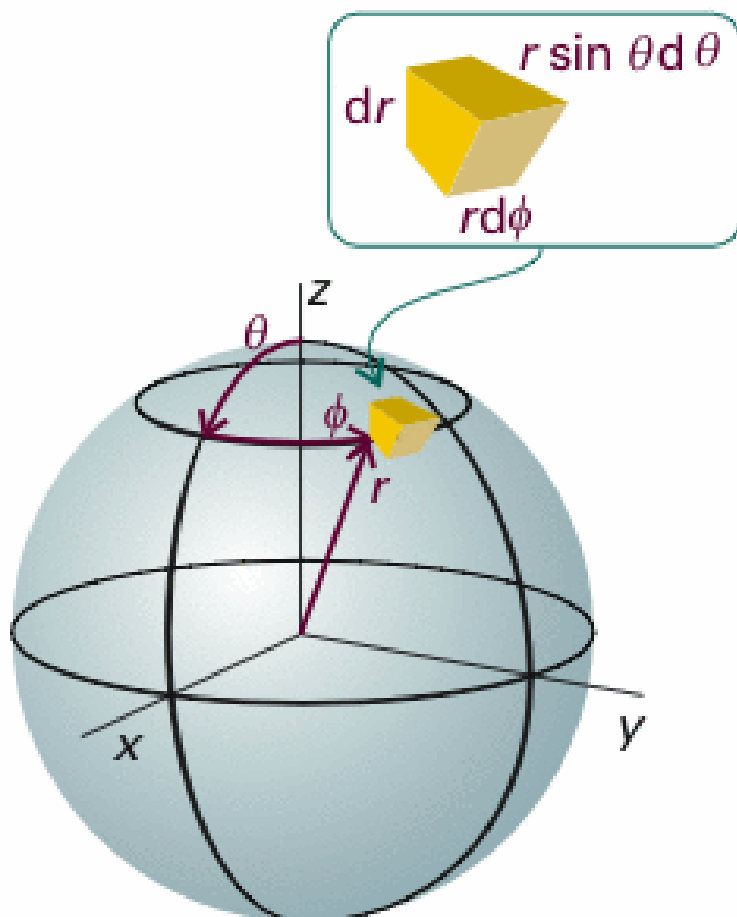


図8・22 球面極座標

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

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

$$z = r \cos \theta$$

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

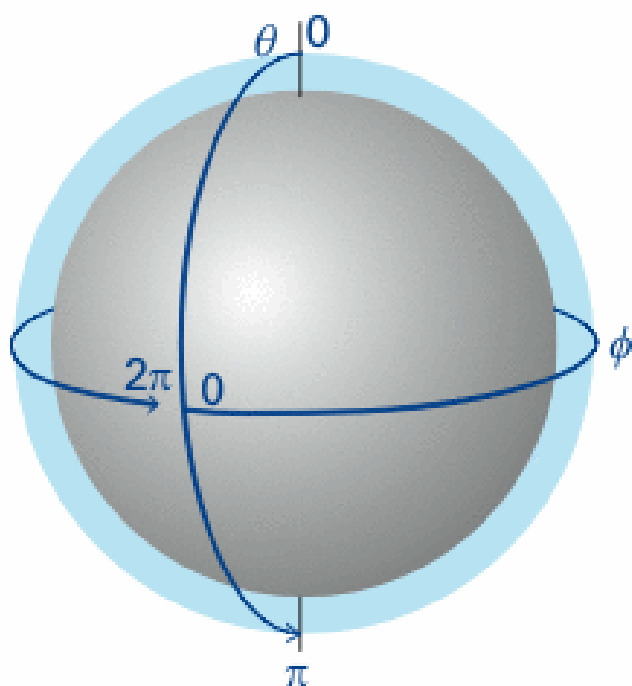
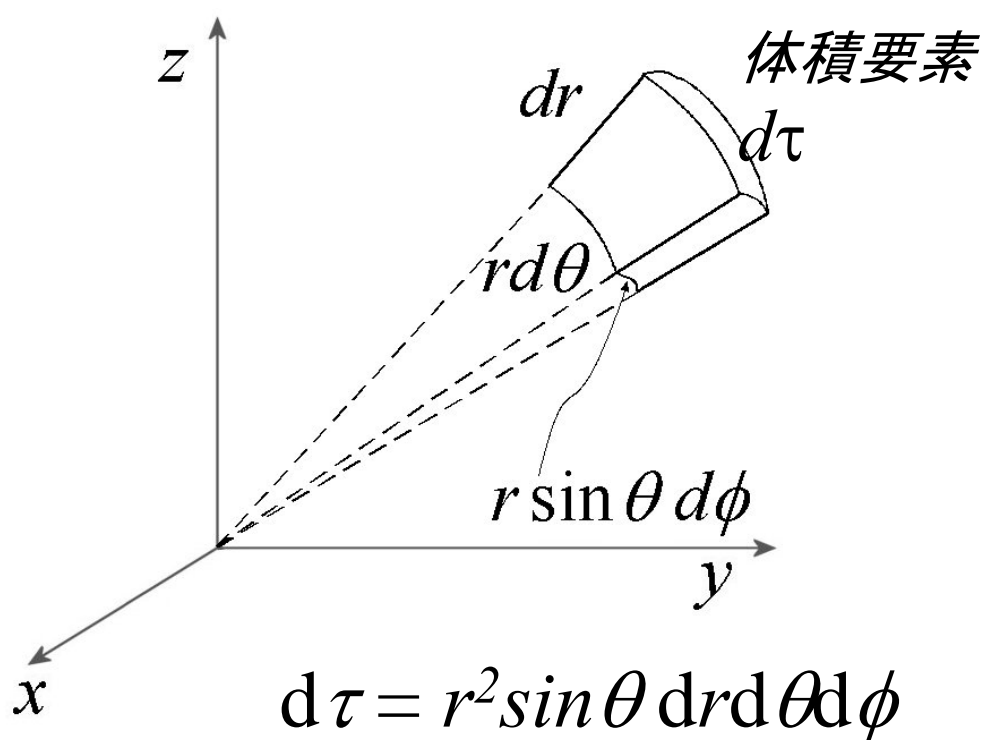


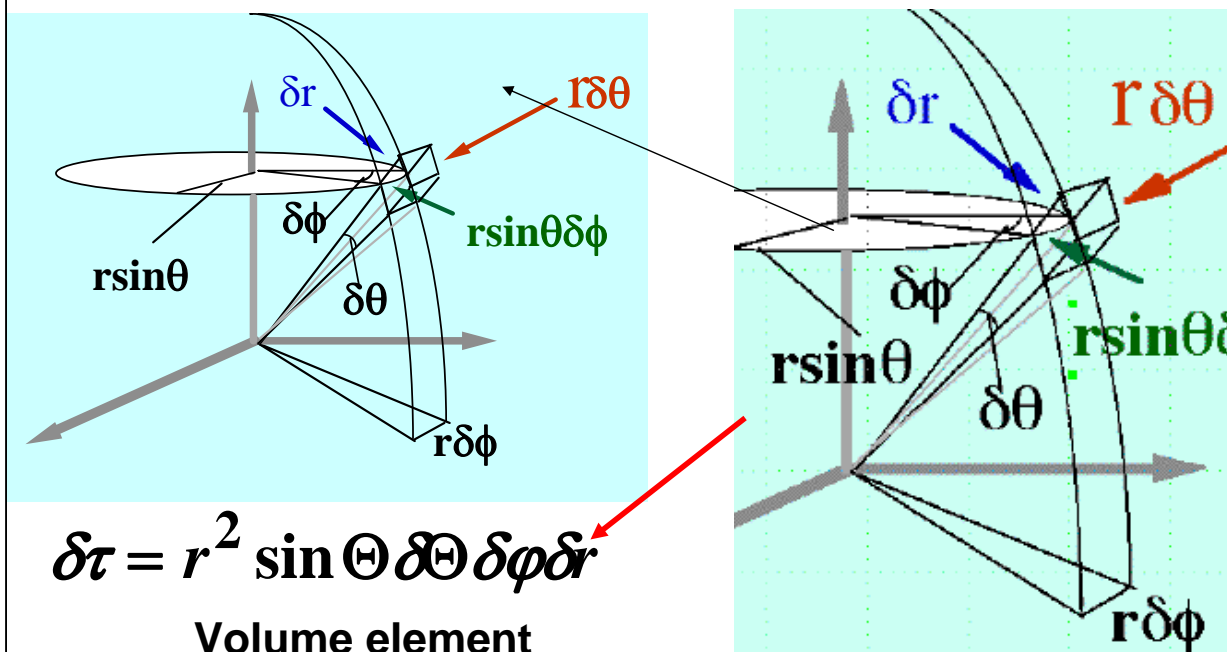
図8・23 球面極座標において  
変数  $\theta$  は  $0 \rightarrow \pi$  ,  
変数  $\phi$  は  $0 \rightarrow 2\pi$   
まで変化する.

## 極座標の体積要素 $d\tau$



## Spherical Coordinates

The volume  $\delta\tau$  between  $(r, \theta, \varphi)$  and  $(r + \delta r, \theta + \delta\theta, \varphi + \delta\varphi)$



<http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/ziegler/Lec.chm373/index.html>

27

<http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/ziegler/Lec.chm373/index.html>

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  $x$ , then the probability of finding the particle between  $x$  and  $x + \Delta x$  is :

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

<http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/ziegler/Lec.chm373/index.html>

Max Born

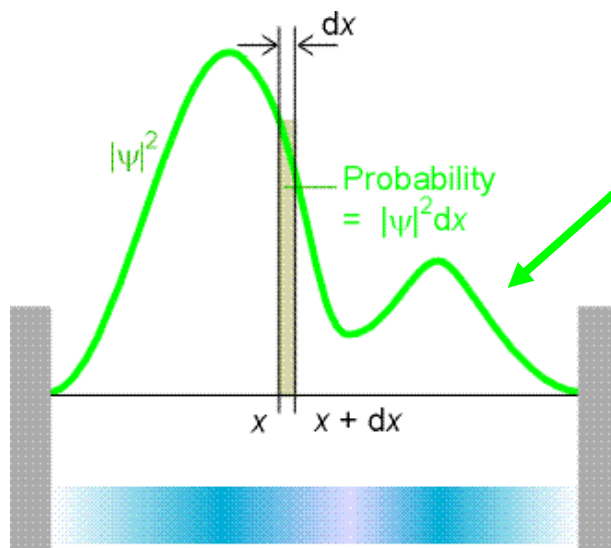


29

## Interpretation of the wavefunction in 1 - D

$\Psi(x) \rightarrow$  probability amplitude

positive, negative, complex



$$|\Psi(x)|^2 = \Psi(x)\Psi(x)^* \rightarrow \text{always positive}$$

$$c = a + ib$$

$a, b$  real

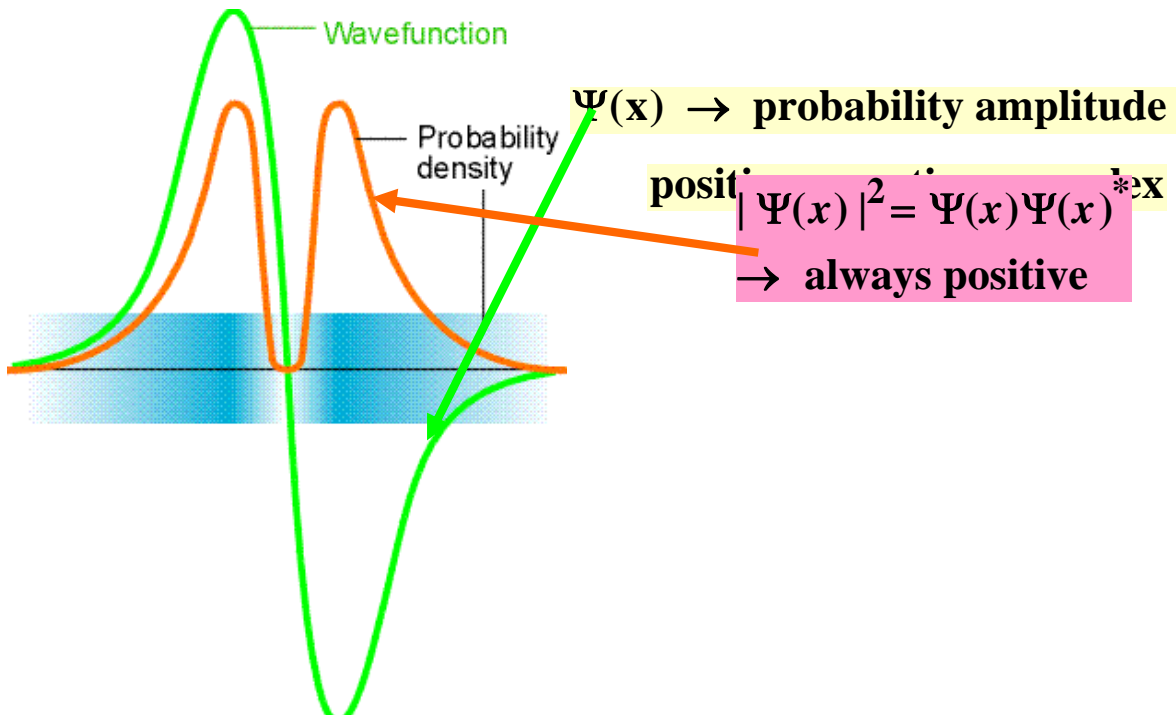
$$cc^* = (a + ib)(a + ib)^*$$

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

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

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

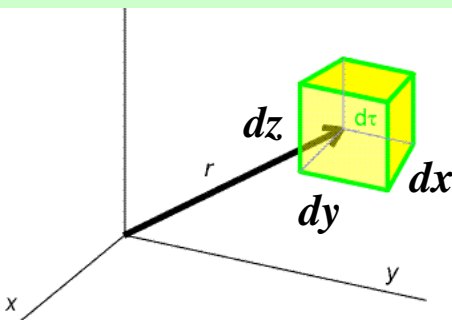
## Interpretation of the wavefunction in 1 - D



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

## 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 :



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

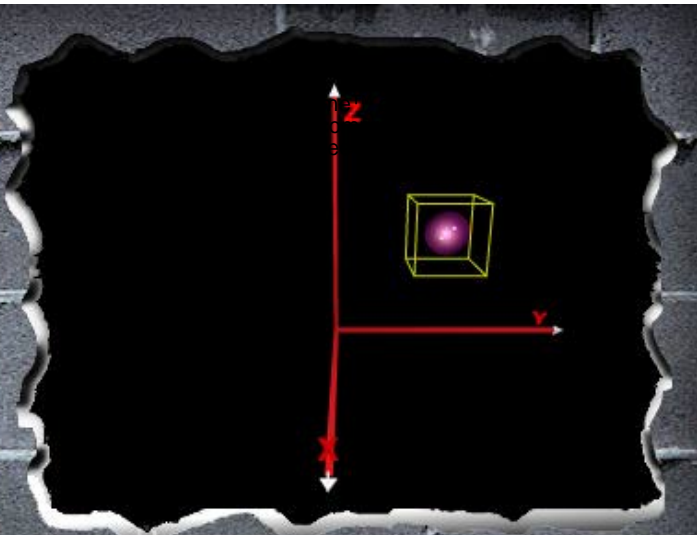
Probability

Probability density = Probability per volume unit

Volume element



# Particle Probability



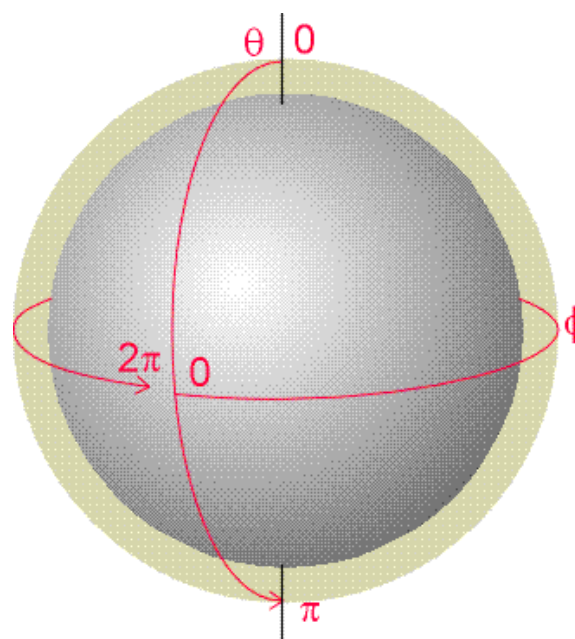
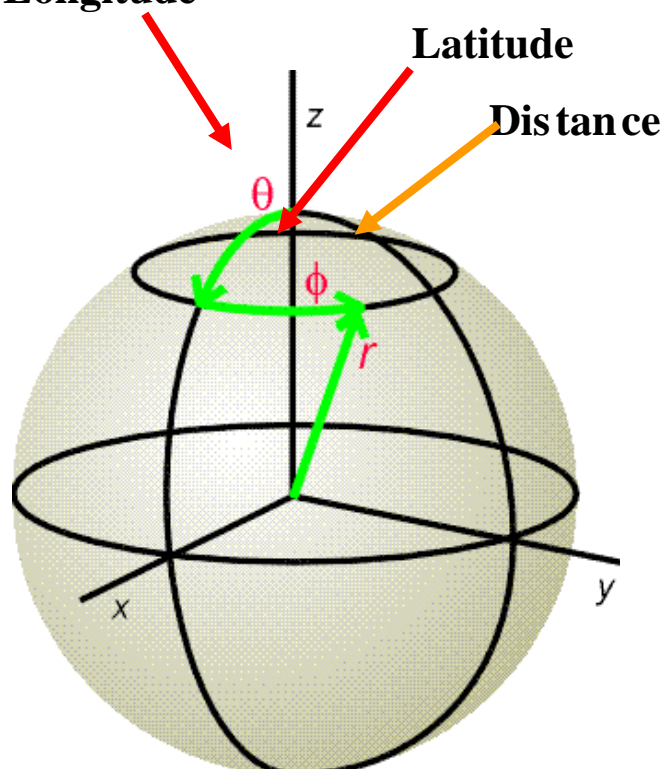
$|\Psi(x,y,z,t)|^2 \Delta x \Delta y \Delta z$  is the probability that a particle can be found in the very small volume  $\Delta x \Delta y \Delta z$ .



## Spherical Coordinates

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

Longitude



**(b)量子化**

波動関数  $\psi$  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、 $\psi$  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。**

シュレディンガー方程式は二階の微分方程式であるから、 $\psi$  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、 $\psi$  および  $d\psi$  は連続でなければならない。

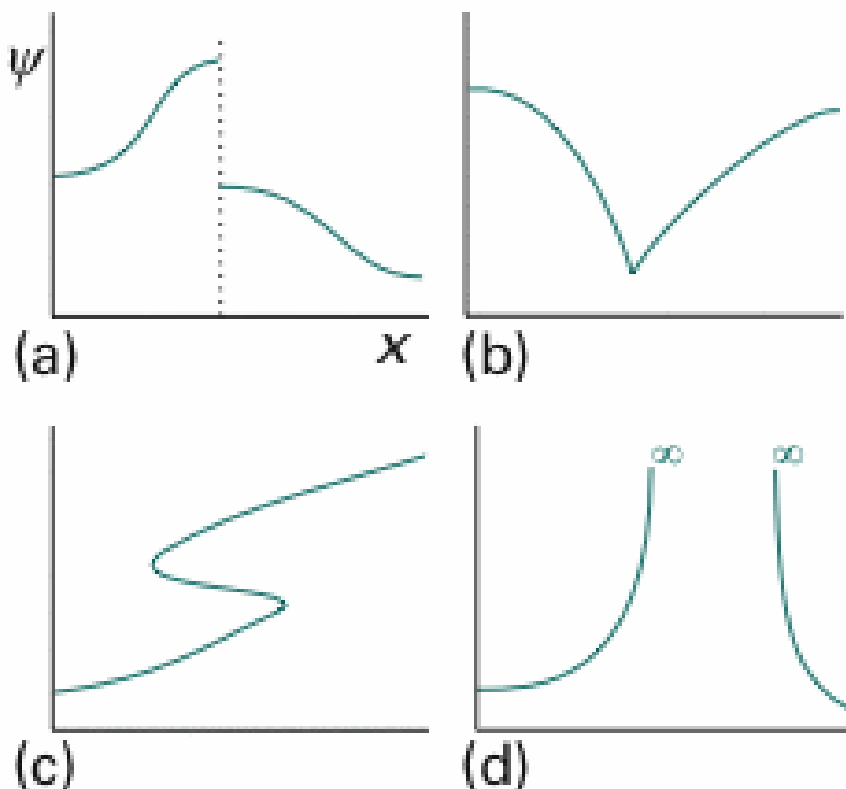


図8・24 許されない波動関数の例

(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。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。

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

この方程式の解は次の形を持つ。

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

ここで、 $E = \frac{k^2\hbar^2}{2m}$  である。(18)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  $\psi$  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  $\psi$  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。

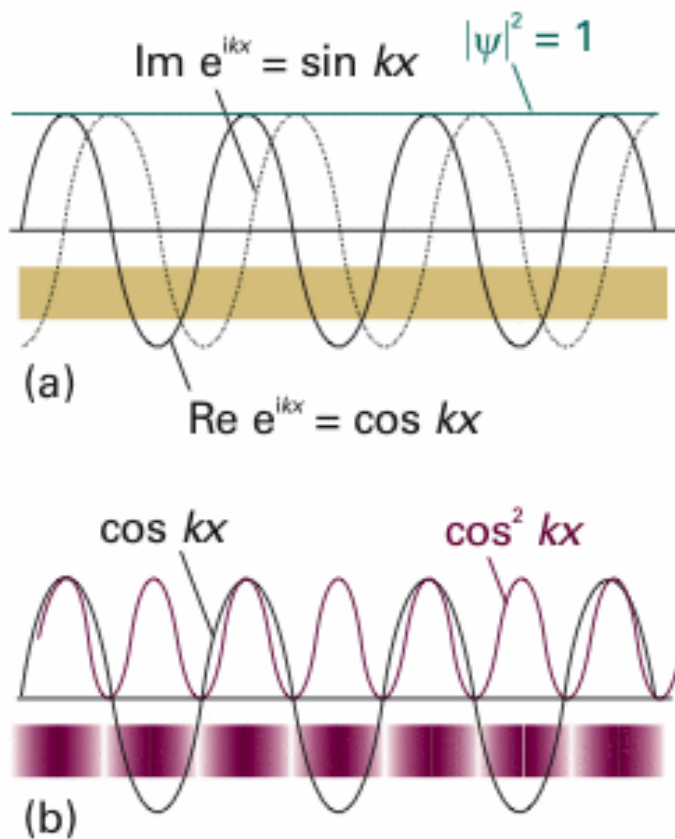


図8・25

(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。

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

ここで(1次元では)、次式となる。

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

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

$\mathcal{H}$  という量は演算子, つまり関数  $\psi$  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  $\psi$  の2階導関数を取り,  $-\frac{\hbar^2}{2m}$  を掛けたあとで, その結果を  $\psi$  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.

43

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.

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

44

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。

$$(\text{演算子}) \times (\text{関数}) = (\text{定数因子}) \times (\text{同じ関数})$$

一般的な演算子を  $\Omega$ , 定数因子を  $\omega$  で表すと、このことは、

$$\Omega \Psi = \omega \Psi \quad (25b)$$

ということである。因子  $\omega$  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  $\psi$  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。

45

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。

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

46

## 例題8・5 固有関数を探すこと

$e^{ax}$  が演算子  $\frac{d}{dx}$  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  $\frac{d}{dx}$  の固有関数ではないことを示せ。

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。

$$(\text{エネルギー演算子})\psi = (\text{エネルギー})\psi$$

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。



$$\Omega \Psi = \omega \Psi$$

(あるオブザーバブルに対応する演算子) $\psi$

$$= (\text{オブザーバブルの値})\psi$$

ここで、 $\Omega$ 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 $\omega$ 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 $\psi$ と、問題にしているオブザーバブル $\Omega$ に対応する演算子 $\Omega$ の両方がわかり、波動関数が演算子 $\Omega$ 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 $\omega$ を見つけることによって、その性質 $\Omega$ (たとえば原子のエネルギー)の観測結果を予測できる。

### ◎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 $\Omega$ は演算子 $\Omega$ 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。**

$$\hat{x} = x \times \quad \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$$

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。

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

これは、量子力学的演算子で記述すると次の形になる。

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d\Psi}{dx} = p_x \Psi$$

波動関数が  $\psi = Ae^{ikx}$  であると、

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d\Psi}{dx} = \frac{\hbar}{i} A \frac{de^{ikx}}{dx} = \frac{\hbar}{i} A \times ike^{ikx} = k\hbar Ae^{ikx} = k\hbar \Psi$$

となる。これは固有値方程式であって、これを上式と比べると、

$$p_x = +k\hbar \text{ であることがわかる。}$$

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、

$p_x = -k\hbar$  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。

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

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

[26]

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必要だとする。

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

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、

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

となる(普通は掛け算記号を省略する)。

53

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と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、式[26]の  $p_x$  に対する演算子を使って、

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

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、

$$\hat{H} = \hat{E}_k + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \hat{V} \quad (29)$$

となることがわかる。

54

**(c)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。

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

$$\begin{aligned} \text{(エルミート性)} \quad \int g^*(x) \hat{A}f(x) dx &= \int f(x) \{\hat{A}g(x)\}^* dx \\ &= \int \{\hat{A}g(x)\}^* f(x) dx \\ &= \left[ \int f^*(x) \{\hat{A}g(x)\} dx \right]^* \end{aligned}$$

**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。

**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。

## ○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

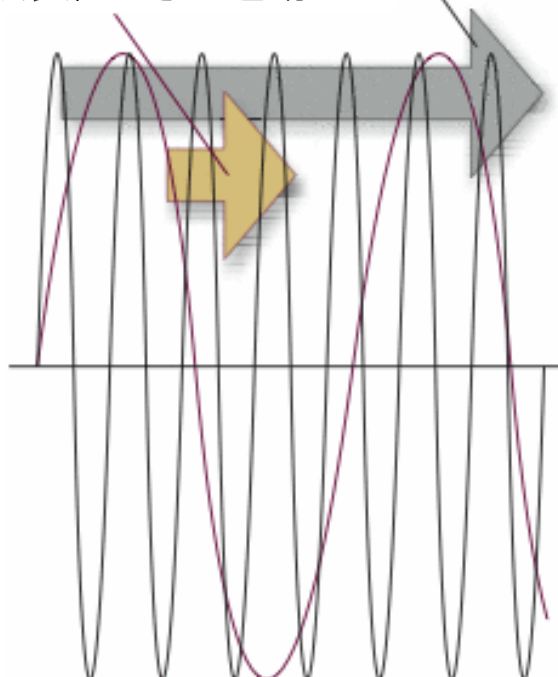


図8・16 運動量と波長の間  
のドブローイの関係式を示した図。  
波が粒子に伴う(この波は、粒  
子の波動関数であることがすぐ  
にわかる)。大きい運動量をも  
つ粒子は波長の短い波動関数  
をもっている。その逆も正しい。

ド・ブローイの関係式

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

## 熱中性子

中性子線を物質に当てると、中性子は物質内の原子の原子核と衝突を繰り返すうちにエネルギーを失って行く。やがて、周りの原子(分子)の熱運動と熱平衡状態に達し、その熱運動と同程度のエネルギー状態( $k_B T$ 程度、 $k_B$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度)となる。この状態になった中性子のことを、熱中性子と言う。常温での値( $=k_B T$ で $T=300\text{K}$ として)は、およそ $0.025\text{eV}$ である。熱中性子はウラン235等の核燃料との核分裂反応の断面積が非常に大きく、効率的に核分裂連鎖反応を起こすことができるため、原子炉の多くは熱中性子による核分裂連鎖反応を利用している(このような原子炉を「熱中性子炉」という)。

## 熱中性子炉

核分裂によって発生した中性子は高いエネルギーを持ち平均秒速2万キロメートルで走る。これを高速中性子と呼ぶ。軽水炉などでは水などの減速材でこの高速中性子を平均秒速2.2キロメートルくらいまで減速させU-235の核分裂を起こしやすくする。速度を遅くした中性子を熱中性子と呼び、この熱中性子により核分裂連鎖反応を起こさせる原子炉を熱中性子炉という。現在、実用化されている原子炉(発電炉)はほとんど熱中性子炉である。

4月27日, 学生番号, 氏名

(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. ここで,  $k$  はボルツマン定数 ( $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$ ) である. 中性子の質量  $m = 1.68 \times 10^{-27} \text{kg}$  とせよ. [178pm]

(2) 自習問題8・2(b) 80km/h で動いている質量が57g のテニスボールの波長を計算せよ. [ $5.2 \times 10^{-34} \text{m}$ ]

(3) 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.

61

5月6日 生物応用化学演習 I (無機化学演習) 課題レポート

課題: 自習問題8・1から8・7を解答せよ。

提出要領

(1) A4版レポート用紙を用いる。表紙は付けない。一番上の行に、科目名、学生番号、氏名を書き、次の行から解答を書く。

(2) 提出締切: 5月2日午後5時

(3) 提出場所: 4号館304号室前のレポート入れ

(4) 注意事項: レポート用紙は左上をホッチキスでとめて、用紙がバラバラにならないようにする。

62