

# 無機化学

2011年4月～2010年8月

第4回 5月11日

波動関数のボルの解釈[復習]・不確定性原理

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27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 $\lambda$ は次式で表わされる.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mkT}} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})}{\{2 \times (1.675 \times 10^{-27} \text{ kg}) \times (1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}) \times (300 \text{ K})\}^{1/2}}$$
$$= 1.78 \times 10^{-10} \text{ m} = 178 \text{ pm}$$

2

(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。 [ $5.2 \times 10^{-34} \text{m}$ ]

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \\ &= \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{Js}}{57 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot 22.2 \text{ms}^{-1}} \\ &= 5.22 \times 10^{-34} \text{m} \\ \therefore &5.2 \times 10^{-34} \text{m}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}80 \text{km/h} &= 80 \times 10^3 / 3600 \text{m/s} \\ &= 22.2 \text{m/s}\end{aligned}$$

計算過程では有効数字+1桁で計算して、最後に有効数字を適用する。

3

### 演習その1(5月6日)

(2) 理論的問題8・15(p.284) 次の関数のどれが演算子  $\frac{d}{dx}$  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については、その固有値を求めよ。

	関数 $f(x)$	$\frac{d}{dx} f(x)$	定数 $\times f(x)$ になっているか?	固有関数か?	固有値
(a)	$e^{ikx}$	$ike^{ikx}$	$ik \times f(x)$	yes	$ik$
(b)	$\cos kx$	$-k \sin kx$	$-k(\tan kx)f(x)$	no	-
(c)	$k$	$0$	$0 \times f(x)$	yes	$0$
(d)	$kx$	$k$	$(1/x) \times f(x)$	no	-
(e)	$e^{-\alpha x^2}$	$-2\alpha x e^{-\alpha x^2}$	$-2\alpha x \times f(x)$	no	-

4

## 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

5

### 前回(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。

6

□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。

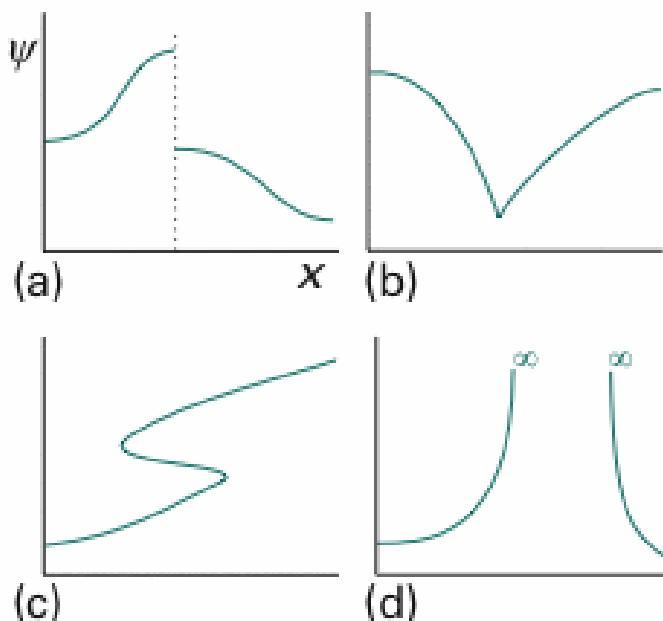


図8・24 許されない波動関数の例

(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。

□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。

□16 固有値方程式は  $\hat{\Omega}\Psi = \omega\Psi$  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  $\omega$  である。固有関数は、固有値方程式中の関数  $\Psi$  である。

□18 エルミート演算子は  $\int \Psi_i^* \hat{\Omega} \Psi_j dx = \left[ \int \Psi_j^* \hat{\Omega} \Psi_i dx \right]^*$  となる演算子である。エルミート演算子の固有値は実数であって、オブザーバブル、つまり系の測定可能な性質に対応する。エルミート演算子の固有関数は直交しており、必然的に  $\int \Psi_i^* \Psi_j dx = 0$  となる。

### 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。

11

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。

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2}$$

古典力学的  
波動方程式



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

量子力学的  
シュレディンガー波動方程式

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

ド・ブロイの式

(簡単のために1次元の波動方程式を示してある)

12

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

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

13

## 8・5 波動関数に含まれる情報 (b) 固有値と固有関数

270

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 $H$ は(1次元では)、次式となる。

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

14

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。

15

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  $\omega$  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。**

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

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

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**。

16



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

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

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、

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

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中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、

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

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、

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

となることがわかる。

## 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。

$$[A, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad [8 \cdot 38]$$

$[\hat{A}, \hat{B}] = 0$  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  $\frac{\hat{d}}{dx}$  は交換可能であるかどうか調べよ。

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

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

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

位置の演算子

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

運動量の演算子

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

$\hat{x}$  と  $\frac{\hat{d}}{dx}$  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解参照)

21

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

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

$\lambda v = v$  であるから

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

と書ける.

22

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

ド・ブロイの式  $p = \frac{h}{\lambda}$  } を適用すると,  
 プランクの式  $E = h\nu$

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

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

この関数は、次の複素関数の実数部分である。

$$\Psi(x, t) = A e^{\frac{2\pi i}{h} (px - Et)} \quad (\because e^{i\theta} = \cos\theta + i \sin\theta)$$

23

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

(1)  $x$ で1回偏微分すると、

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

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

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

運動量演算子は次式となる。

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

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

固有値方程式になっている

24

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

(2)  $x$ で2回偏微分すると,

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

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

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

運動エネルギー演算子は次式となる.

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

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

固有値方程式になっている

25

(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.

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

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

ハミルトニアン

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

26

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

(4)  $t$  で1回偏微分すると,

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

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

$\hat{H}\Psi = E\Psi$  であるから,

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

時間に依存するシュレディンガー方程式は次式となる.

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

27

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  $\psi$  を求める.

固有関数である波動関数  $\psi$  を求めることができる.

④任意の物理量  $\Omega$  に対応する量子力学的演算子,  $\Omega$ , を波動関数  $\psi$  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  $\omega$  として計算で求めることができる.

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

28

量子力学においては、

(1) 系の状態はその系の波動関数  $\Psi$  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

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \text{ と呼ばれる。}$$

(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

## 8・5 波動関数に含まれる情報

(d) **重ね合わせと期待値**

$$\Psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (8.19)$$

1次元軸上(例えば  $x$  軸上)を直線的に運動する粒子の波動関数を  $\Psi = 2A\cos kx$  であるとする。これは、(8.19)式で  $A=B$  としたことに相当する。

$$\Psi = \underbrace{Ae^{ikx}}_{\text{①}} + \underbrace{Be^{-ikx}}_{\text{②}}$$

①                  ②

$A = B$  のとき

$$\Psi = A(e^{ikx} + e^{-ikx})$$

$$= A(\cos kx + i \sin kx + \cos kx - i \sin kx)$$

$$= 2A \cos kx$$

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

(8.19)の関数は微分方程式  
(18)の一般解である。 [p269]

- ①  $\Psi_1 = Ae^{ikx}$  は +  $x$  方向に運動量  $+k\hbar$  で運動する粒子を表わす。  
 ②  $\Psi_2 = Ae^{-ikx}$  は -  $x$  方向に運動量  $-k\hbar$  で運動する粒子を表わす。

①、②ともにシュレディンガー方程式の解であるから、一般解は

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$$

のように、1次結合(重ね合わせ)で表わされる。

このことは、粒子がどちらの方向に運動しているかは予測できないことを意味している。

波動関数  $\Psi = 2A \cos kx$  で表わされる粒子の運動を調べるためには、運動量演算子  $\hat{p}_x$  を用いて固有値方程式

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

を解けば、その固有値として運動量  $p_x$  が得られる。

しかし、運動量演算子  $\hat{p}_x$  を作用させると、

$$\hat{p}_x \Psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{2A\hbar}{i} \frac{d \cos kx}{dx} = -\frac{\hbar}{i} 2A \sin kx$$

となる。この式は固有値方程式ではないから、運動量  $p_x$  は求められない。



このように、粒子の波動関数  $\Psi$  が、ある物理量の演算子の固有関数でないときには、その物理量は決まった値を持たない。

しかし、いまの例の場合、運動量が完全に不定にはならない。これは波動関数  $\Psi$  が

$$\Psi = A(e^{ikx} + e^{-ikx})$$

のように、 $Ae^{ikx}$  と  $Ae^{-ikx}$  の1次結合であり、これらの関数は、それぞれ正または負の方向へ運動する粒子の固有関数である。

$$\hat{p}_x e^{ikx} = \frac{\hbar}{i}(ik)e^{ikx} = (k\hbar)e^{ikx}, \quad p_x = k\hbar \quad \boxed{\text{正方向}}$$

$$\hat{p}_x e^{-ikx} = \frac{\hbar}{i}(-ik)e^{-ikx} = (-k\hbar)e^{-ikx}, \quad p_x = -k\hbar \quad \boxed{\text{負方向}}$$

ここで、 $k\hbar$  と  $-k\hbar$  は、それぞれ正または負方向へ運動する粒子の運動量を表わし、その大きさは同じである。

すなわち、 $\Psi$  は  $\Psi^+$  と  $\Psi^-$  の1次結合(重ね合わせ)で表わされる。

$$\Psi = \Psi^+ + \Psi^-$$

$$\Psi = \Psi^+ + \Psi^-$$

長期間繰り返し観測を続けると、大きさはいつも同じであるが、正方向へ運動する粒子を見出す確率と、負方向へ運動する粒子を見出す確率は等しいことになる。

その粒子を捕まえてみれば、正方向へ運動する粒子であるか、あるいは負方向へ運動する粒子であるか、が確定するが、予めそれを予測することはできない。それぞれ半分の確率であることを予測できるだけである。

これと同じ解釈が、ある演算子の固有関数の1次結合で導かれた、どんな波動関数にも当てはまる。波動関数  $\Psi$  が運動量演算子  $\hat{p}_x$  の固有関数  $\Psi_k$  の1次結合(重ね合わせ)で書けるとする。すなわち、

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \cdots = \sum_k c_k\Psi_k \quad (8\cdot33)$$

ここで、 $c_k$  は数係数であり、異なる  $\Psi_k$  は異なる運動量状態に対応する。

量子力学によると、

(1) 運動量を測定するときは、1回の観測では、重ね合わせに寄与している  $\Psi_k$  に対応する固有値の1つが観測される。

(2) 一連の観測で、ある特定の固有値が測定にかかる確率は、1次結合の中の対応する係数の絶対値の2乗 ( $|c_k|^2$ ) に比例する。

---


$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \cdots = \sum_k c_k\Psi_k \quad (8\cdot33)$$

37

量子力学によると、

(3) 多数の観測の平均値は、問題にしているオブザーバブル (物理量) に対応する演算子  $\hat{\Omega}$  の期待値  $\langle\Omega\rangle$  で与えられる。

ある演算子の期待値は、次のように定義される。

$$\langle\Omega\rangle = \int \Psi^* \hat{\Omega} \Psi d\tau \quad (8\cdot34)$$

期待値は、ある性質を多数回観測したときの加重平均である。

---


$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \cdots = \sum_k c_k\Psi_k \quad (8\cdot33)$$

38

(まとめ)

量子力学によると、

(1)運動量を測定するときは、1回の観測では、重ね合わせに寄与している  $\psi_k$  に対応する固有値の1つが観測される。

(2)一連の観測で、ある特定の固有値が測定にかかる確率は、1次結合の中の対応する係数の絶対値の2乗 ( $|c_k|^2$ ) に比例する。

(3)多数の観測の平均値は、問題にしているオブザーバブル (物理量) に対応する演算子  $\hat{\Omega}$  の期待値  $\langle \Omega \rangle$  で与えられる。

ある演算子の期待値は、次のように定義される。

$$\langle \Omega \rangle = \int \Psi^* \hat{\Omega} \Psi d\tau$$

期待値は、ある性質を多数回観測したときの加重平均である。

39

### 例題8・7 期待値の計算

最低エネルギー状態にある水素原子において、原子核から電子までの距離の平均値を計算せよ。

[解法]平均半径は、原子核からの距離に対応する演算子の期待値で、この演算子は  $r$  を掛けることである。期待値  $\langle r \rangle$  を計算するには

- (1)規格化した波動関数を求め、
- (2)式(42)の期待値を計算すればよい。

$$\langle \Omega \rangle = \int \Psi^* \hat{\Omega} \Psi d\tau \quad (8 \cdot 34)$$

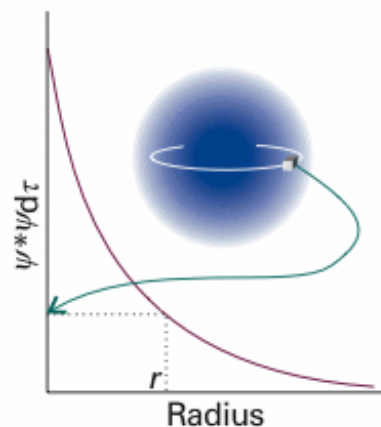


図10・13

40

水素原子の1sオービタルの波動関数 $\psi_{1s}$ は次のように書ける。

$$\psi_{1s} = \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-r/a_0}$$

ここで、 $a_0$ はボーア半径52.9pm ( $52.9 \times 10^{-12}\text{m}$ )である。 $r$ の期待値 $\langle r \rangle$ を計算し、平方根を取ればよい。

$r$ の期待値 $\langle r \rangle$ は次のように書ける。

$$\langle r \rangle = \int_0^{\infty} \Psi^* r \Psi d\tau$$

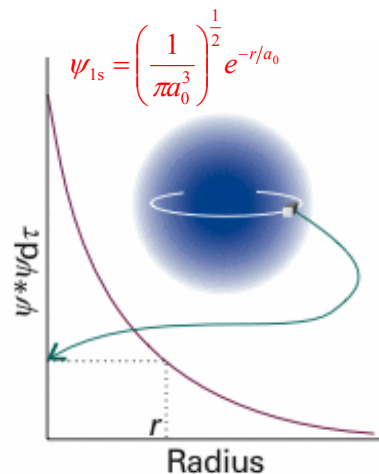


図10・13

41

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \int_0^{\infty} \Psi^* r \Psi d\tau = \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left\{ \int_0^{\infty} (e^{-r/a_0})^* r (e^{-r/a_0}) d\tau \right\} \\ &= \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left( \int_0^{\infty} (e^{-r/a_0}) r (e^{-r/a_0}) d\tau \right) = \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left( \int_0^{\infty} r (e^{-2r/a_0}) d\tau \right) \\ &= \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left( \int_0^{\infty} r (e^{-2r/a_0}) r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi \right) && \boxed{d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi} \\ &= \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left\{ \int_0^{\infty} r^3 (e^{-2r/a_0}) dr \right\} \left\{ \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \right\} \left\{ \int_0^{2\pi} d\phi \right\} && \boxed{\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}} \\ &= \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left( \frac{3! a_0^4}{2^4} \right) [-\cos \theta]_0^{\pi} [\phi]_0^{2\pi} = \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left( \frac{3 \times 2 \times 1 \times a_0^4}{2^4} \right) \times 2 \times 2\pi \\ &= \frac{3}{2} a_0 && \boxed{\therefore \langle r \rangle = \frac{3}{2} a_0} \end{aligned}$$

$a_0=52.9\text{pm}$ であるから、 $\langle r \rangle=79.4\text{pm}$ となる。

42

この結果から次のことがいえる。もし、核から電子までの距離を非常に多数回測定すれば、その平均値は79.4ppmとなるであろう。しかし、個々の観測ではそれぞれ異なっていて予測のつかない結果が得られるはずである。これは、波動関数が $r$ に対応する演算子  $\hat{r}$  の固有関数ではないからである。

$$\hat{r}\Psi = r\left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-r/a_0} = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} r e^{-r/a_0}$$

(演算子) × (関数) ≠ (定数因子) × (同じ関数)

したがって、 $\Psi$ は  $\hat{r}$  の固有関数ではない。

### 自習問題8・9

水素原子において、原子核から電子までの根平均二乗距離  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$  を求めよ。

$$[\sqrt{3}a_0 = 91.6\text{pm}]$$

$\langle r^2 \rangle^{1/2}$  は距離 $r$ の二乗 $r^2$ の平均の平方根である。

水素原子の1sオービタルの波動関数  $\psi_{1s}$  は次のように書ける。

$$\psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-r/a_0}$$

ここで、 $a_0$ はボーア半径52.9pmである。 $r^2$ の期待値 $\langle r^2 \rangle$ を計算し、平方根を取ればよい。 $\langle r^2 \rangle$ は次のように書ける。

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^\infty \Psi^* r^2 \Psi d\tau$$

$$\begin{aligned}
\langle r^2 \rangle &= \int_0^\infty \Psi^* r^2 \Psi d\tau = \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left\{ \int_0^\infty \left( e^{-r/a_0} \right)^* r^2 \left( e^{-r/a_0} \right) d\tau \right\} \\
&= \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left( \int_0^\infty \left( e^{-r/a_0} \right) r^2 \left( e^{-r/a_0} \right) d\tau \right) = \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left( \int_0^\infty r^2 \left( e^{-2r/a_0} \right) d\tau \right) \\
&= \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left( \int_0^\infty r^2 \left( e^{-2r/a_0} \right) r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi \right) \quad \boxed{d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi} \\
&= \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left\{ \int_0^\infty r^4 \left( e^{-2r/a_0} \right) dr \right\} \left( \int_0^\pi \sin \theta d\theta \right) \left( \int_0^{2\pi} d\phi \right) \quad \boxed{\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}} \\
&= \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left( \frac{4! a_0^5}{2^5} \right) [-\cos \theta]_0^\pi [\phi]_0^{2\pi} = \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left( \frac{4 \times 3 \times 2 \times 1 \times a_0^5}{32} \right) \times 2 \times 2\pi \\
&= 3a_0^2 \quad \boxed{\therefore \langle r^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{3} a_0 = 91.6 \text{ pm}}
\end{aligned}$$

## 8・6 不確定性原理

波動関数が  $Ae^{ikx}$  であれば、この波動関数で表わされる直線運動量はある決まった状態をとる、すなわち運動量  $p_x = +k\hbar$  で右方向に動いている。しかし、この波動関数で表される粒子の位置はまったく予測できない。つまり、①運動量が厳密に指定されていれば、その粒子の位置を予測することは不可能である。

これは、量子力学の最も有名な結果の1つである

### ハイゼンベルクの不確定性原理

**ある粒子の運動量と位置の両方を同時に、任意の精度で決定することは不可能である。**

の特別な場合の半分である。

さて、あとの半分は何かというと、

②ある粒子の位置が正確にわかっていると、その粒子の運動量については何もいえない。

ということである。

この議論は、波動関数を固有関数の重ね合わせで表すという考えに基づいており、つぎのように展開する。

もし粒子がある決まった位置にあることがわかっているならば、その波動関数はその位置で大きく、他のあらゆるところで0でなければならない。

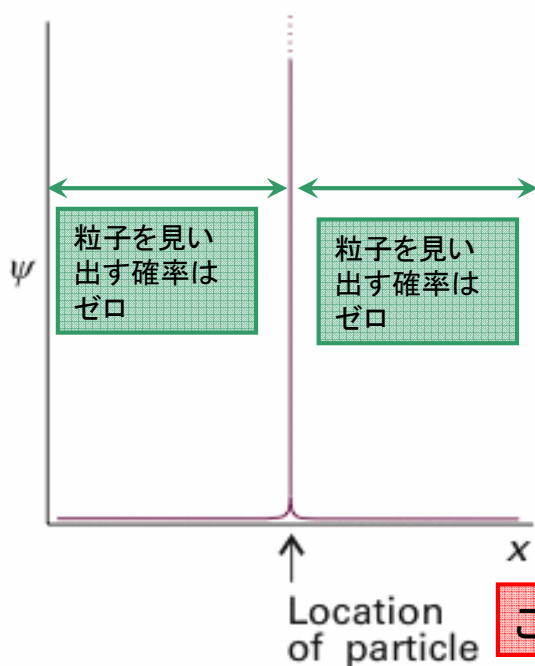


図8・30 はっきり決まった位置にある粒子の波動関数は鋭く上がった関数で、其の粒子の位置以外のあらゆる場所で振幅が0である。

この位置で粒子が見つかる確率は1



このような波動関数は、たくさんの調和(sinやcos)関数、またはこれらと等価な  $e^{ikx}$  型の関数をたくさん重ね合わせれば作れる。いかえれば、たくさんの異なる直線運動量に対応する波動関数の一次結合をつくることによって、はっきりと局在した波動関数を作ることができる。

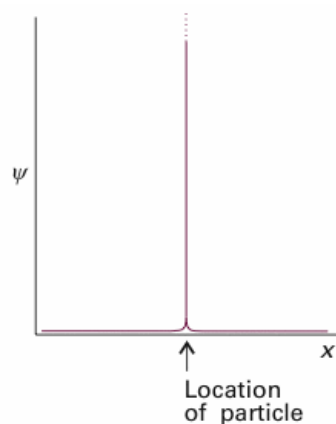


図8・30 はっきり決まった位置にある粒子の波動関数は鋭くとがった関数で、其の粒子の位置以外のあらゆる場所で振幅が0である。

この関数をデルタ関数(δ関数) という。

わずかな数の調和関数を重ね合わせると、ある範囲の場所に広がった波動関数になる。

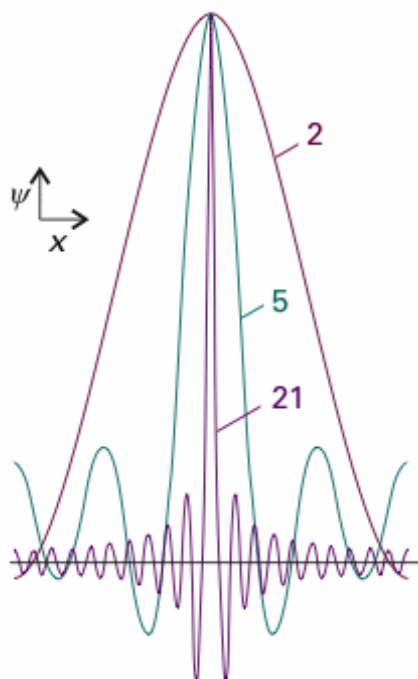
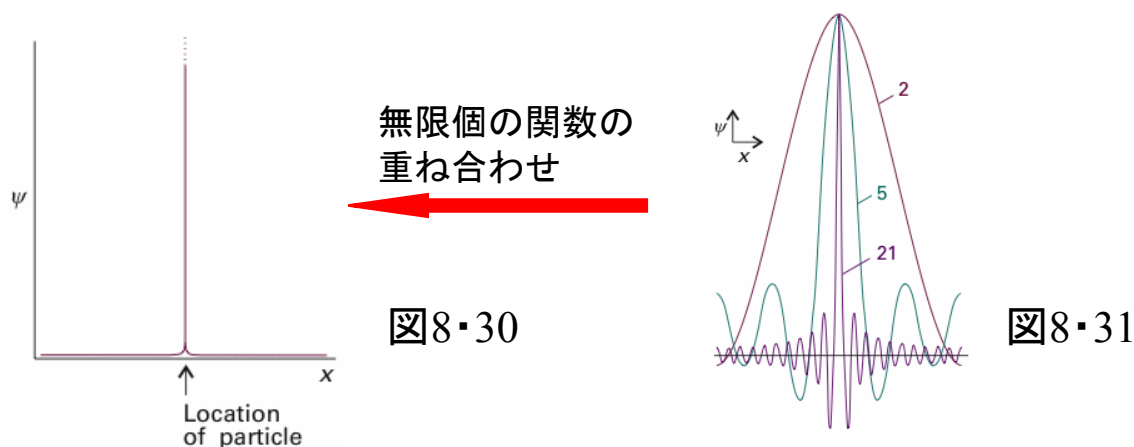


図8・31 位置がはっきり決まらない粒子の波動関数は、はっきりした波長の波動関数の重ね合わせとみなせる。これらの関数は互いに干渉して強めあったり弱めあったりする。多数の波を重ねると位置は正確になるが、運動量の確かさを犠牲にする。完全に局在した粒子の波動関数をつくるには無限個の波が必要である。

しかし、重ね合わせる関数の数が増えるにつれて、個々の波の正負の部分の間の干渉がますます完全になっていくため、波動関数はどんどん鋭くなる。無限個の成分を使ったときには、図8・30のように、波動関数は鋭くて幅が無限にせまいスパイクになるが、これが**粒子の完全な局在**にあたる。



しかし、粒子が完全に局在するということは、粒子の運動量に関するすべての情報を失ってしまったことになる。なぜかという、運動量を測定すると、重ね合わせの中にある無限個の波のどれか一つに相当する結果が得られるが、どの一つが測定されるかを予測することはできない。それゆえ、もし粒子の位置が精確にわかるとすると(つまり、**波動関数が無限個の運動量固有関数の重ね合わせであれば**)、その運動量は完全に予測不可能となる。

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \cdots = \sum_k c_k\Psi_k \quad (8\cdot33)$$

この結果を定量的に書けば、

$$\Delta p \Delta q \geq \frac{1}{2} \hbar \quad (8 \cdot 36a)$$

である。この式で $\Delta p$ は $q$ という軸に平行な直線運動量の“不確かさ”で、 $\Delta q$ はその軸に沿った位置の不確かさである。これらの“不確かさ”は、平均値からの根平均二乗偏差、

$$\Delta p = \left\{ \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 \right\}^{1/2} \quad \Delta q = \left\{ \langle q^2 \rangle - \langle q \rangle^2 \right\}^{1/2} \quad (8 \cdot 36b)$$

である。粒子の位置について完全に確かであれば( $\Delta q=0$ )、式(8・36a)が満たされるのは $\Delta p=\infty$ のときだけで、このことから、運動量について完全に不確定であるということになる。

逆に、運動量が精確にわかっていれば( $\Delta p = 0$ )、位置は完全に不確定( $\Delta q = \infty$ )でなければならない。式(8・36a)

$$\Delta p \Delta q \geq \frac{1}{2} \hbar$$

に現れる $p$ と $q$ は空間の同じ方向を向いている。したがって、 $x$ 軸上の位置と $x$ 軸に平行な運動量とは不確定関係で制限されているけれども  $x$ 方向の位置と $y$ または $z$ 方向の運動とを同時に設定することについては何の制限もない。

**Table 8.2\*** Constraints of the uncertainty principle

Variable 2	Variable 1					
	$x$	$y$	$z$	$p_x$	$p_y$	$p_z$
$x$						
$y$						
$z$						
$p_x$						
$p_y$						
$p_z$						

\* Pairs of observables that cannot be determined simultaneously with arbitrary precision are marked with a white rectangle; all others are unrestricted.

表8・2

同時に任意の精度では決定できない一対のオブザーバブルに白い矩形の印をつけてある。ほかはすべて無制限である。

### 例題8・8 不確定性原理の応用

質量1.0gの弾丸の速さが $1 \times 10^{-6} \text{ms}^{-1}$ の精度で分かっている。その位置の不確かさの下限を計算せよ。

[解法]  $m \Delta v$ から $\Delta p$ を求めよ。ただし、 $\Delta v$ は速さの不確かさである。つぎに、不確定性原理の式を使って位置の不確かさ $\Delta q$ を求めなさい。有効数字が1桁であることに注意！

[例解] 位置の不確かさの下限の値は次のようになる。

$$\Delta p \Delta q = \frac{1}{2} \hbar$$

$$\Delta q = \frac{\hbar}{2\Delta p} = \frac{\hbar}{2m\Delta v} = 5 \times 10^{-26} \text{ m}$$

不確かさは、巨視的な大きさの物体においては無視できる。

## ハイゼンベルクの不確定性原理と演算子の交換関係

ある2つのオブザーバブル A と B に対応する演算子  $\hat{A}$  と  $\hat{B}$  が交換可能(可換)ならば、すなわち  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$  のとき、オブザーバブル A と B を同時に精確に決定することができる。つまり、A と B が同時にある固有値(確定値)を取りうるような固有関数(状態)が存在する。これはハイゼンベルクの不確定性原理の別の表現である。

57

例: 位置と運動量の演算子である  $\hat{x}$  と  $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$  の交換関係を調べよ。

$$[\hat{x}, \frac{\hat{d}}{dx}] = \hat{x} \frac{\hat{d}}{dx} - \frac{\hat{d}}{dx} \hat{x} = -\hat{1} \quad \text{であることは調べてあるので、}$$

$\hat{x}$  と  $\hat{p}_x$  は交換可能ではない。すなわち、同時に、ある確定値をとり得ない。

58

量子力学によると,

(1)運動量を測定するときは, 1回の観測では, 重ね合わせに寄与している  $\Psi_k$  に対応する固有値の1つが観測される.

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \dots = \sum c_k\Psi_k$$

(2)一連の観測で, ある特定の固有値が測定にかかる確率は, 1次結合の中の対応する係数の絶対値の2乗 ( $|c_k|^2$ ) に比例する.

(3)多数の観測の平均値は, 問題にしているオブザーバブル(物理量)に対応する演算子  $\hat{\Omega}$  の期待値  $\langle \Omega \rangle$  で与えられる.

ある演算子の期待値は, 次のように定義される.

$$\langle \Omega \rangle = \int \Psi^* \hat{\Omega} \Psi d\tau$$

期待値は, ある性質を多数回観測したときの加重平均である.

### ハイゼンベルクの不確定性原理

ある粒子の運動量と位置の両方を同時に、任意の精度で決定することは不可能である。

この結果を定量的に書けば、

$$\Delta p \Delta q \geq \frac{1}{2} \hbar$$

である。この式で  $\Delta p$  は  $q$  という軸に平行な直線運動量の“不確かさ”で、 $\Delta q$  はその軸に沿った位置の不確かさである。

□17 演算子の期待値は  $\langle \hat{\Omega} \rangle = \int \Psi^* \hat{\Omega} \Psi d\tau$  である.

□19 ハイゼンベルクの不確定性は、粒子の運動量と位置の両方を、同時に、任意の精度で指定することは不可能である. と主張する. ;  $\Delta p \Delta q \geq (1/2)\hbar$

□20 二つの演算子は

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

のとき可換である.

□21 相補的なオブザーバブルは、非可換な二つの演算子に対応するオブザーバブルである.

## (1) 自習問題8・10

長さが  $2a_0$  の一次元領域における電子の速さの不確かさの下限を示せ. 簡単のために,  $m$ ,  $\hbar$ , ボーア半径  $a_0$  を次の値とする.

プランク定数  $\hbar = 10^{-34} \text{ Js} = 10^{-34} \text{ kgm}^2\text{s}^{-1}$

電子の質量  $m = 10^{-30} \text{ kg}$

ボーア半径  $a_0 = 5 \times 10^{-11} \text{ m}$ .

1J = 1Nm (1ニュートンの力で, ある物体を1m動かすのに必要な仕事)

= 1 kgms<sup>-2</sup>m (1Nは1kgの物体に1ms<sup>-2</sup>の加速度を与える力)

= 1 kgm<sup>2</sup>s<sup>-2</sup>

電卓があれば,  $\hbar = 6.6 \times 10^{-34} \text{ Js} = 6.6 \times 10^{-34} \text{ kgm}^2\text{s}^{-1}$ ,

$m = 10^{-30} \text{ kg}$ ,  $a_0 = 52.9 \text{ pm} = 5.29 \times 10^{-11} \text{ m}$  として計算せよ.

(2) 本日の授業についての意見, 感想, 苦情, 改善提案など.

## [解答例]

求める速さの不確かさを  $\Delta v$  とする.  $\Delta x \cdot \Delta p \geq (1/2)\hbar$  であり, 下限は等号の場合である. したがって,  $\Delta x \cdot \Delta p = (1/2)\hbar$  となる. ここで,  $\Delta p = m \Delta v$  であるから,

$$m \Delta x \cdot \Delta v = \hbar / 2$$

よって,

$$\Delta v = \hbar / 2m \Delta x$$

$$a_0 = 5 \times 10^{-11} \text{m} \quad \text{したがって, } 2a_0 = 10^{-10} \text{m}$$

$$\begin{aligned} \Delta v &= \hbar / 2m \Delta x = 10^{-34} \text{kgm}^2\text{s}^{-1} / 2 \times 10^{-30} \text{kg} \times 10^{-10} \text{m} \\ &= 5 \times 10^5 \text{ms}^{-1} \end{aligned}$$

(=500  $\text{kms}^{-1}$ ; 教科書に示されている解答は,  $a_0 = 52.9 \text{pm}$  として計算したのと考ええると有効数字 3 桁で合っている)