

無機化学 2013年4月～2013年8月

水曜日1時間目114M講義室

8章 量子論:序論と原理

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

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章を概説する

1

251

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、

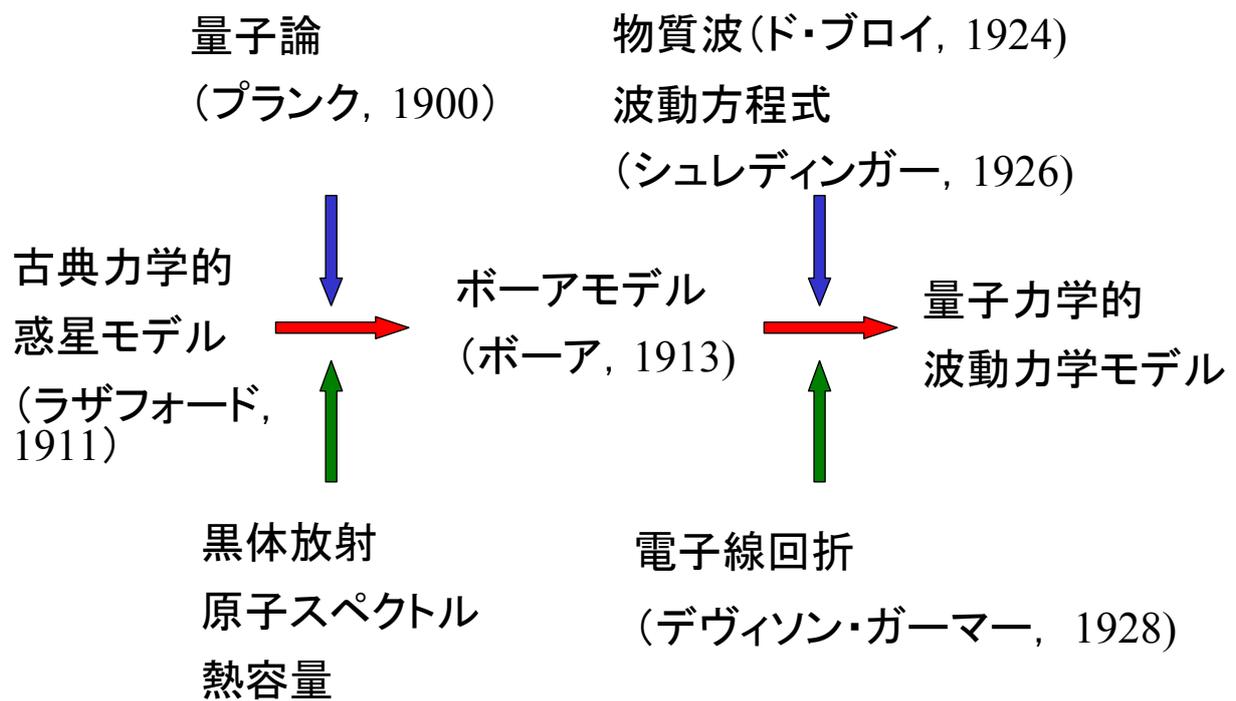
- ①粒子は任意の大きさのエネルギーを持ってない。
- ②“粒子”と“波”という古典的な概念が互いに融和する。

という結論に到達した。

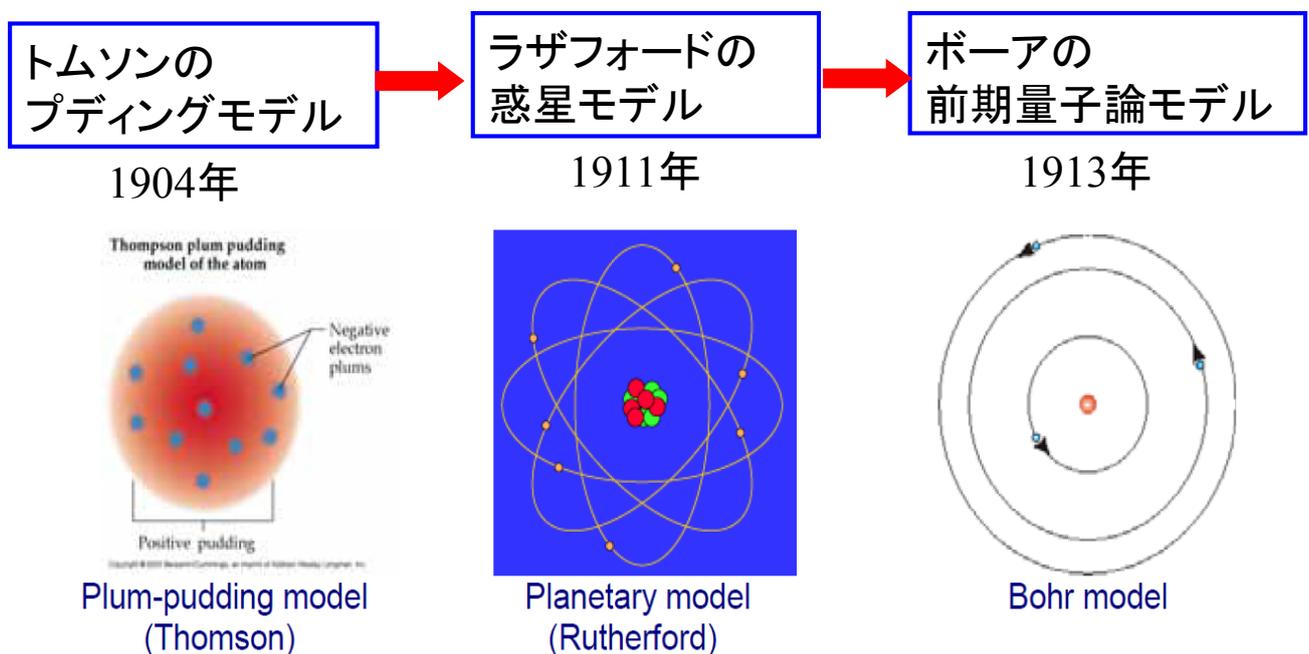
量子力学においては、1つの系のあらゆる性質が、**シュレディンガー方程式**を解いて得られる**波動関数**によって表される。演算子を使う量子力学の手法を二、三導入し、古典力学から最もかけ離れたものの一つである**不確定性原理**が、そこから導かれることを学ぶ。

2

量子力学的原子モデルへの発展



原子モデルの発展



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。

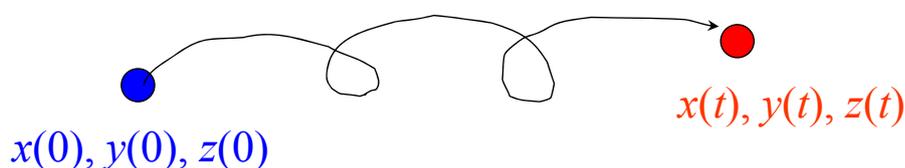
(2) 古典力学と量子力学では、**状態を記述する方法**が違う。
ということである。

5

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、位置と運動量の初期値 $x(0), y(0), z(0)$ が決まれば、任意の時間における位置と運動量 $x(t), y(t), z(t)$ を正確に知ることができる。

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



6

(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、シュレーディンガー方程式 $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$ 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

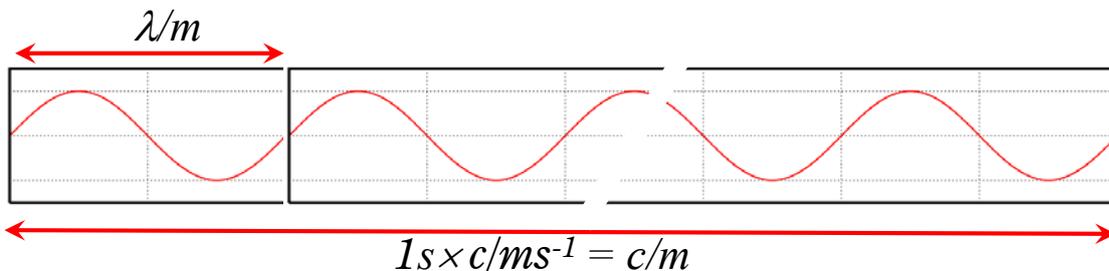
7

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 252
(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/m , 振動数 ν/s^{-1} , 周期 τ/s , 速度 c/ms^{-1} , 振幅 A/m とすると,

(距離に関して) $\lambda\nu = c$

(時間に関して) $\tau\nu = 1$

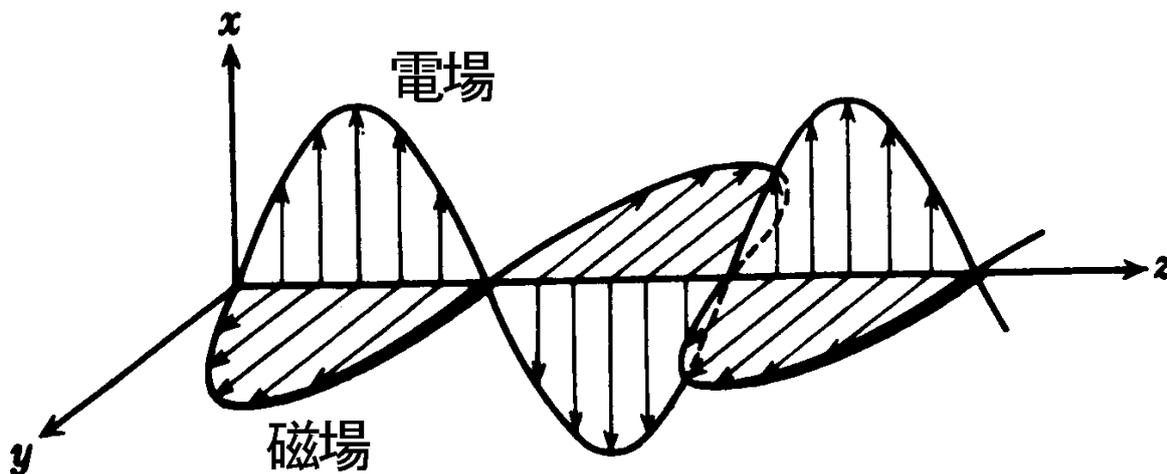
の関係がある。例えば、振動数を ν/s^{-1} とすると、 $\lambda\nu/ms^{-1} = c/ms^{-1}$



また、波動の特性は波数 $\tilde{\nu}$ でも表す。波数はふつう cm の逆数 cm^{-1} で表す。つまり、波数は $1cm$ あたりの波の数を表している。

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

8



光は、その進行方向を含む互いに直交する2つの面の中で電場と磁場が同じ位相で振動して進む電磁波の一種である。波としての性質を考えるとときには、電場を取り上げても、磁場を取り上げても同じことであるが、習慣として電場を取り上げて説明されることが多い。

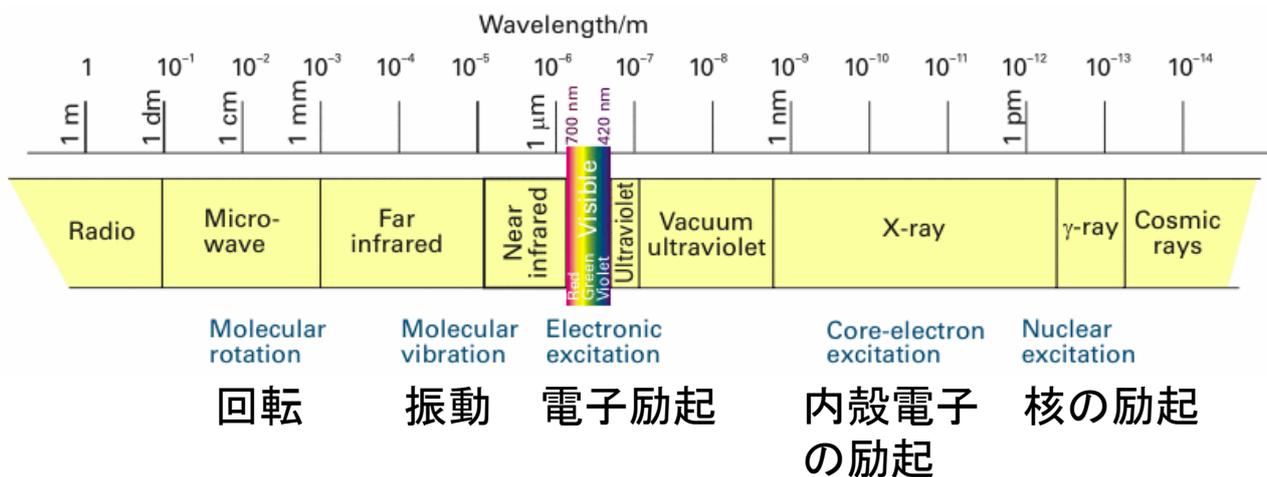
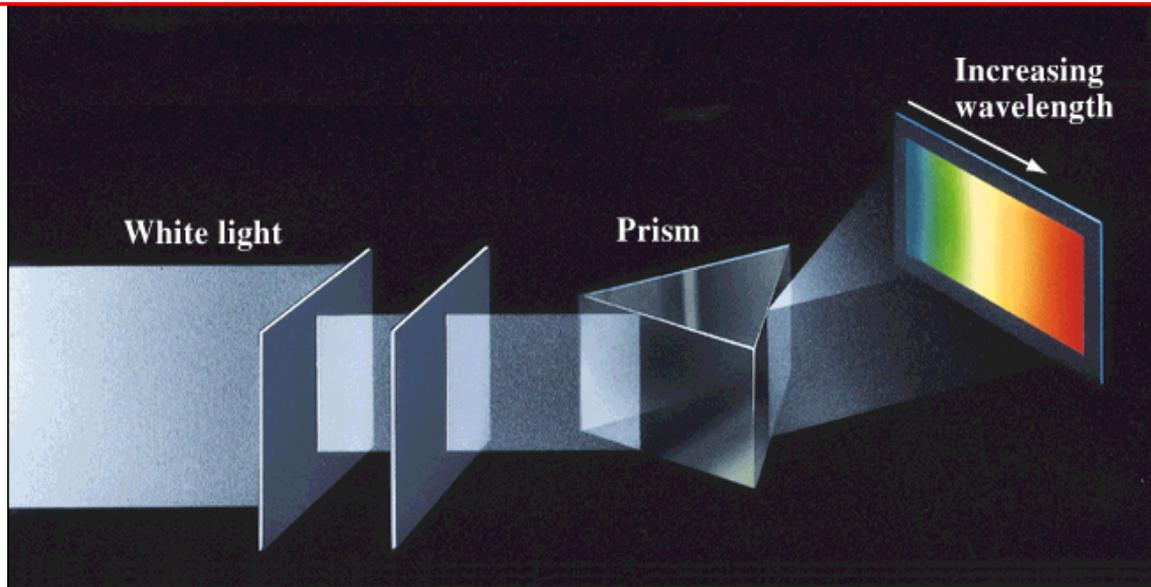


図8・2 電磁スペクトルとスペクトル領域の分類

γ線とX線は単に波長の違いではない。原子核内部でのエネルギー準位間の遷移に伴って放射されるのがγ線であり、原子核外の電子エネルギー準位の遷移に伴って放射されるのがX線である。

A spectrum of white light

白色光は赤, 橙, 黄, 緑, 青, 紫などすべての領域の光が重なり合ったものである。



11

251

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。

12

11・1 古典物理学の破綻

(a) 黒体放射

色が着いて見える物体は当たった光のうち、特定の波長の光を吸収し、その他の光を反射する。すなわち、選択反射している。一方、**黒体(black body)**とは、**すべての波長の熱エネルギーを完全に吸収する物質のことをいう**。黒体では、選択反射することはなく、全ての波長の光を吸収する代わりに、自身が熱いときには一定の法則にしたがって熱(および光)のエネルギーを放出する。

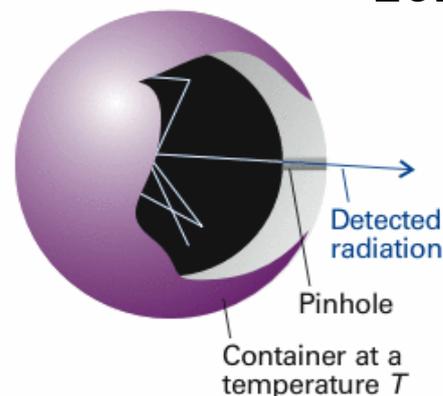
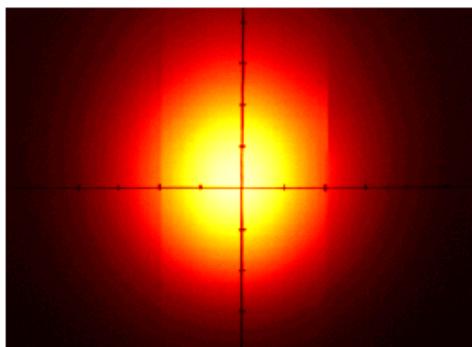


図8・4 黒体の実験では密閉容器にピンホールをあけた系を使う。放射線は容器内部で何回も反射して、温度 T の壁と熱平衡になる。ピンホールを通過して漏れ出てくる放射線は、容器内部の放射線の特性を示す。

13

○色と温度の関係



色	温度/ $^{\circ}\text{C}$
暗い赤	500 ~ 700
明るい赤	900 ~ 1000
黄色	1100
まぶしい黄色	1200
白	1300
まぶしい白	1500~

物体の温度が上昇すると、しだいに「赤色→黄色→白色」へ(波長が長い→短い)へと変わっていく。

温度が高くなると、放出する光の中心波長は短くなり、可視領域の光が全部まじってくると白色光になる。

14

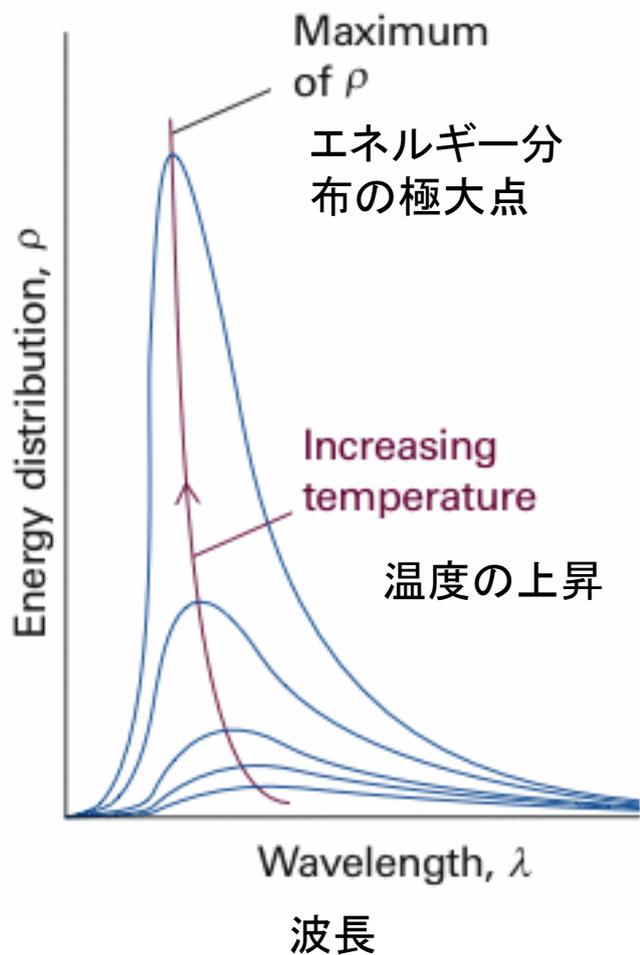
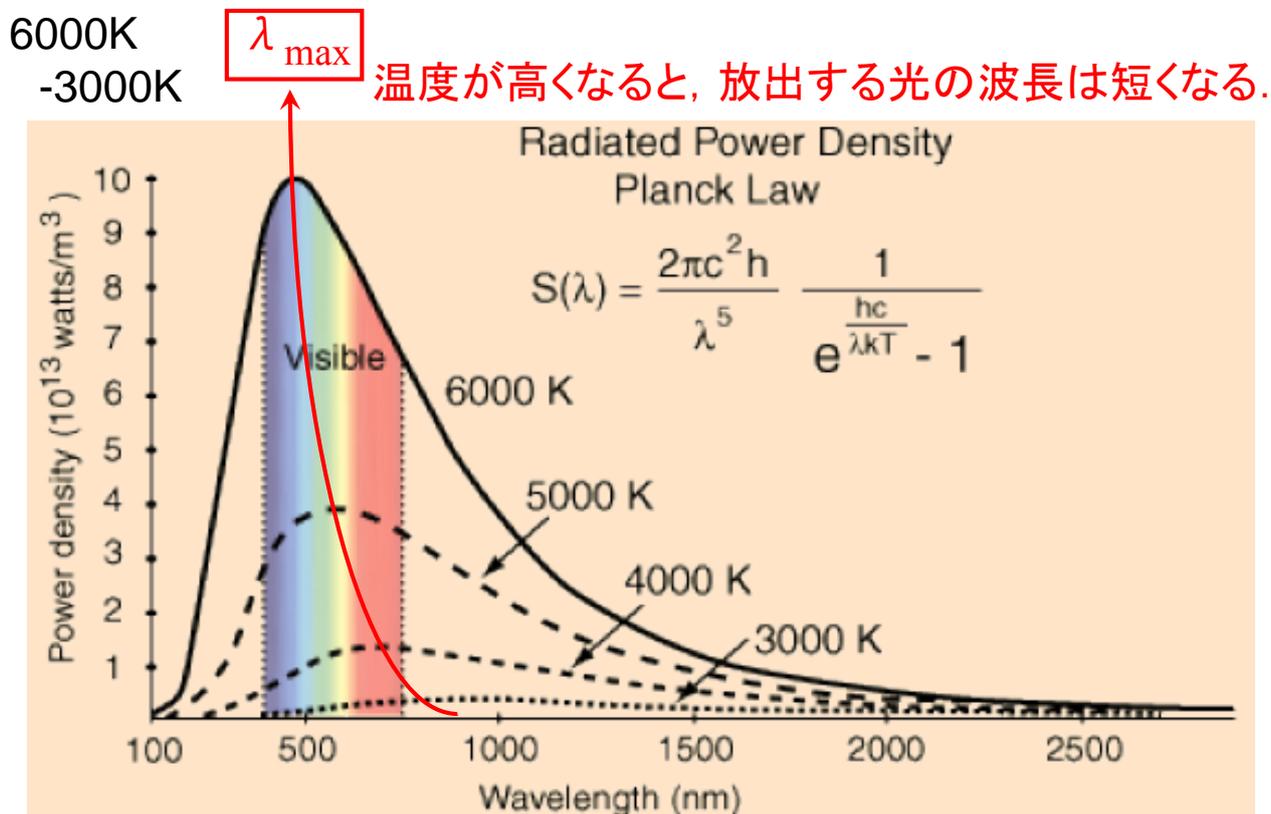


図8・3 種々の温度における黒体空洞内のエネルギー分布. 温度が上がるにつれて, 低波長領域におけるエネルギー密度は短波長側にずれていく(ウィーンの変位法則). 全エネルギー密度(曲線の下面積)は温度が上がるにつれて(T^4 に比例して)増加する(シュテファン・ボルツマンの法則).

15



<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/bbrc.html#c2>

16

◎レイリー・ジーンズの法則

電磁波はあらゆる可能な振動数の振動子の集団であると考えた。

$$dE = \rho d\lambda, \quad \rho = 8\pi kT/\lambda^4 \quad (8\cdot3)$$

ここで、 ρ は比例定数である。この式にしたがうと、

$$\lambda \rightarrow 0 \text{ で, } \rho \rightarrow \infty, \quad E \rightarrow \infty$$

すなわち波長が短くなるとエネルギー密度 E が無限大になってしまう。これを **紫外外部破綻** という。

長波長では良く合っているが、短波長では全く合わない。

紫外外部破綻

短波長で ρ が無限大になる

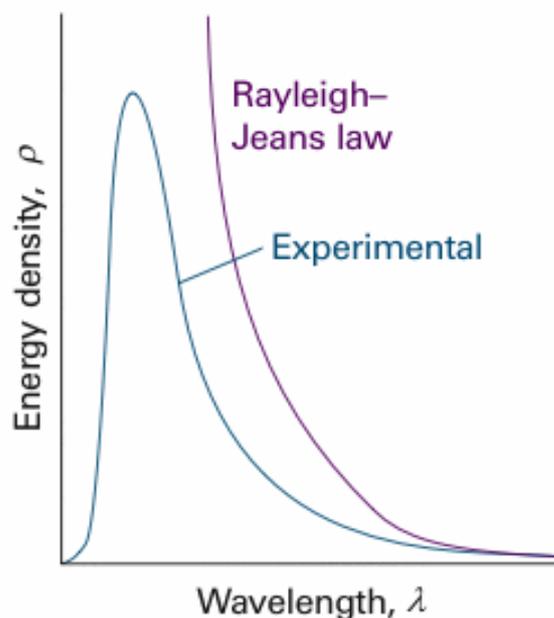


図8・6 レイリー・ジーンズの法則

17

(b)プランク分布

プランクは、電磁振動子のエネルギーが離散的な値に限られており、任意に変化させることができないと考えた。

これを**エネルギーの量子化**という。

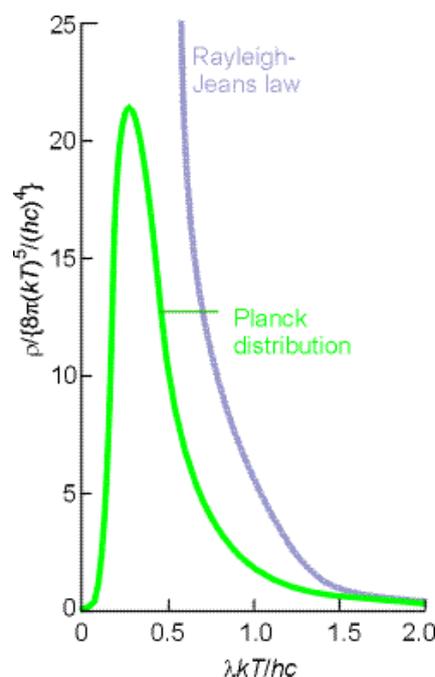
$$E = nh\nu, \quad n=0, 1, 2, \dots \quad (8\cdot4)$$

この仮定に基づいてプランク分布を導いた。

$$dE = \rho d\lambda,$$

$$\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \right) \quad (8\cdot5)$$

この式は、全波長で実測曲線によく合う。



⑥図11・5 プランク分布

18

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.

19

8・1 古典物理学の破綻

255

(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

$$C_v = 3R$$

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

20

1個の原子は平均の位置のまわりに振動する運動エネルギーの自由度3つ(x, y, zの3方向)とポテンシャルエネルギーの自由度3つの合計6つの自由度を持つ。エネルギー等分配則(1自由度あたり $1/2kT$)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

$$U_m = 3NkT = 3RT$$

そして、モル定容熱容量は、 $3R$ となる。

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = 3R \quad (8.6)$$

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。

$$T \rightarrow 0 \text{ で } C_V \rightarrow 0 \text{ となる}$$

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。

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

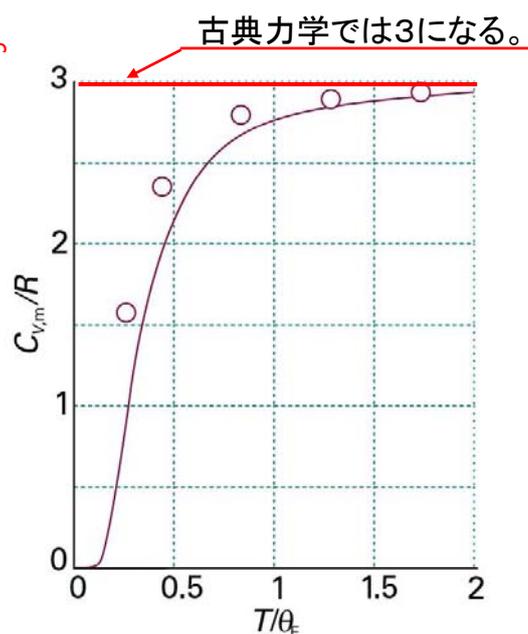


図8.8 低温モル熱容量 C_v/R の実験値およびアインシュタインの理論に基づいて予測した温度依存性

古典力学の式とアインシュタインの式の違い

$$kT \rightarrow \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

$x \ll 1$ のとき

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 + \dots \approx 1 + x$$

T → **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, 古典力学の式と同じ kT となる.

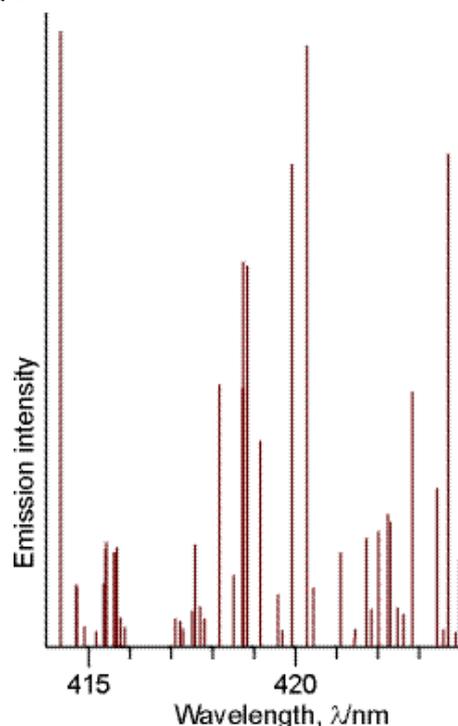
$$U_m = \frac{3N h \nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad \Longrightarrow \quad U_m = 3NkT = 3RT$$

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.

23

8. 1 (d)原子スペクトルと分子スペクトル

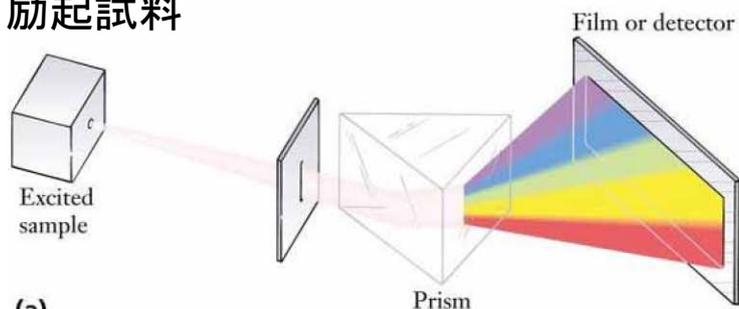
エネルギーの量子化に関する最も決定的な証拠は、分光学、つまり物質によって吸収、放出、散乱される電磁放射線の検出と分析から導かれた。分子中を通過したり、分子によって散乱された光の強度を振動数(ν)、波長(λ)、あるいは波数($\tilde{\nu} = \nu/c$)の関数として記録したものをその分子の**スペクトル**という。



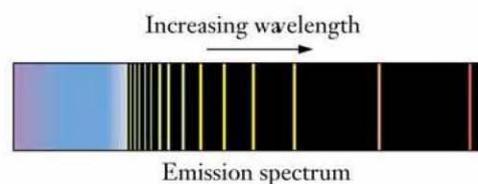
8・10 励起された鉄原子から放出される電磁波スペクトル

24

励起試料

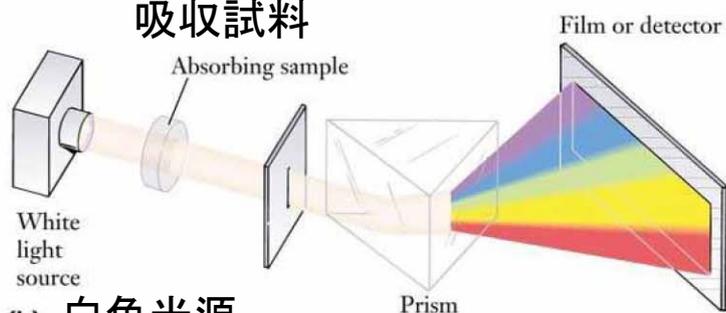


(a)

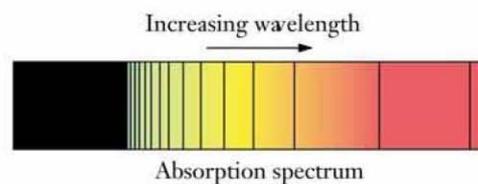


発光スペクトル

吸収試料



(b) 白色光源



吸収スペクトル

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

25

257

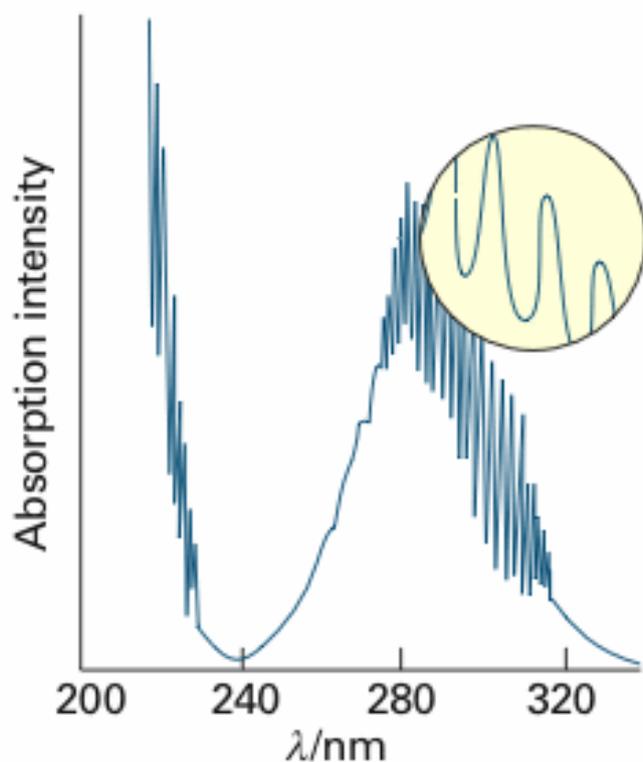


図8・11 分子がその状態を変えるときは、決まった振動数の放射線を吸収する。このスペクトルは二酸化硫黄(SO_2)分子の電子、振動、回転の励起によるものの一部である。この観測結果から、分子は任意のエネルギーではなく離散的なエネルギーしか持てないと考えられる。

26

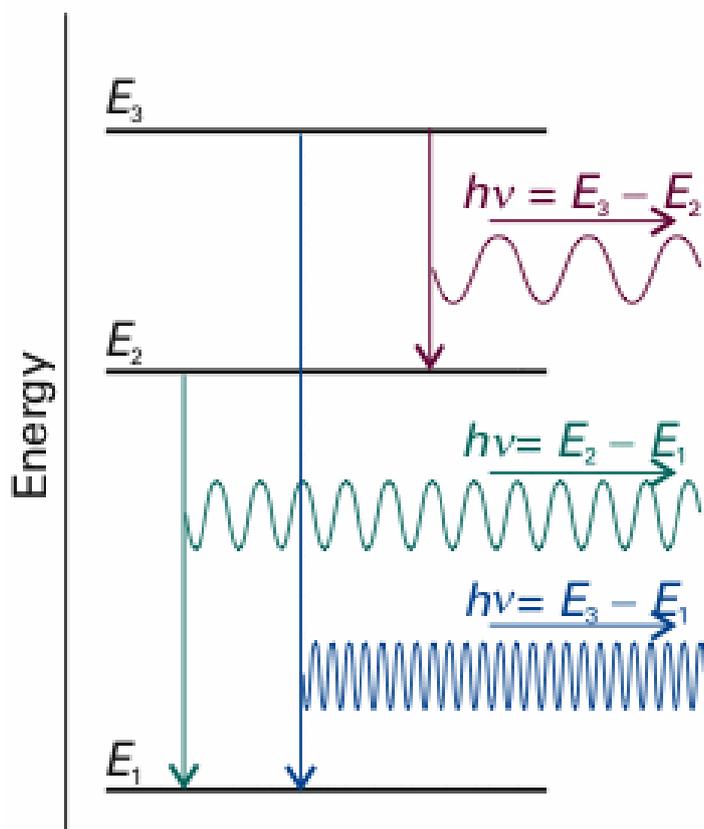


図8・12 分光的遷移は、分子が離散的なエネルギー準位の間で変化する際に光子を放出すると仮定すると説明できる。エネルギー変化が大きいときには、高い振動数の電磁波が放出されることに注意しよう。

27

8・2 波と粒子の二重性 Wave-particle duality

258

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。

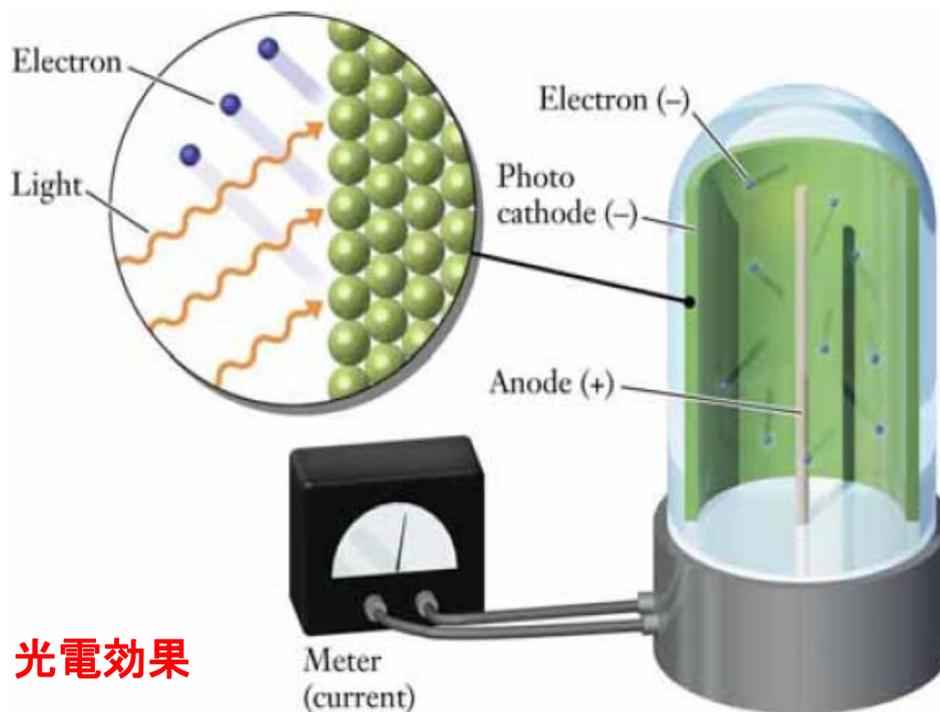
②電子線回折・・・粒子の波動性

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。

28

◎光電効果 photoelectric effect

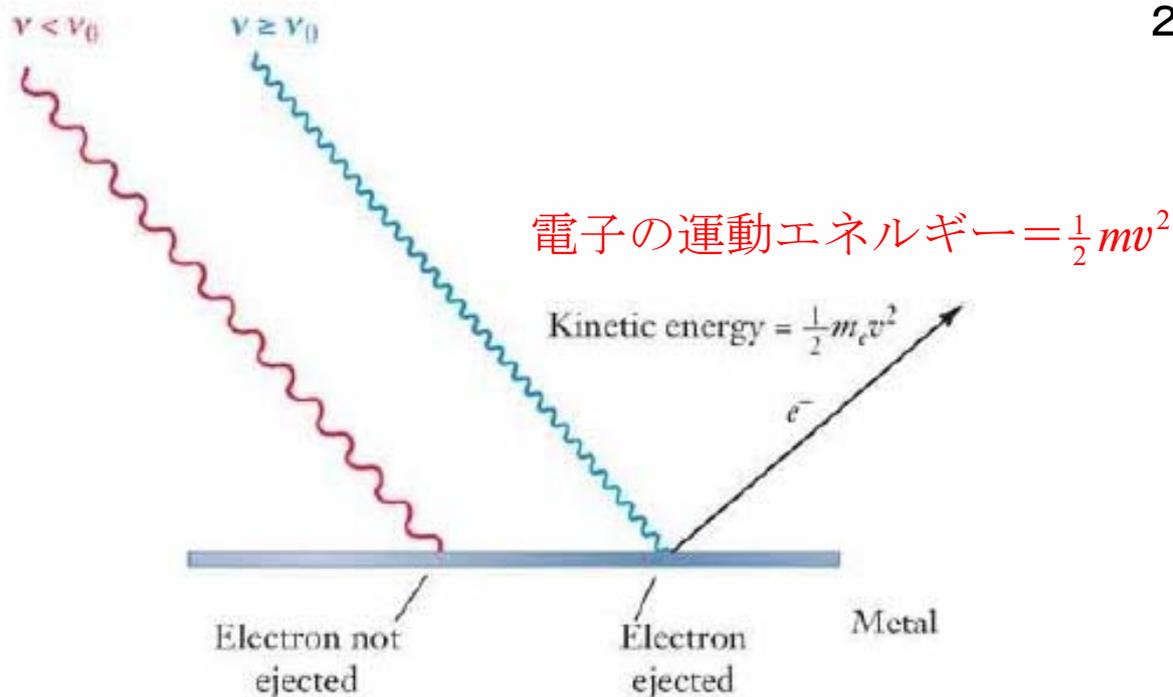
金属を紫外線で照射したときに電子が放出される。



光電効果

<http://cola.kaist.ac.kr/~buglass/CH101%20General%20Chemistry/index.html>

29



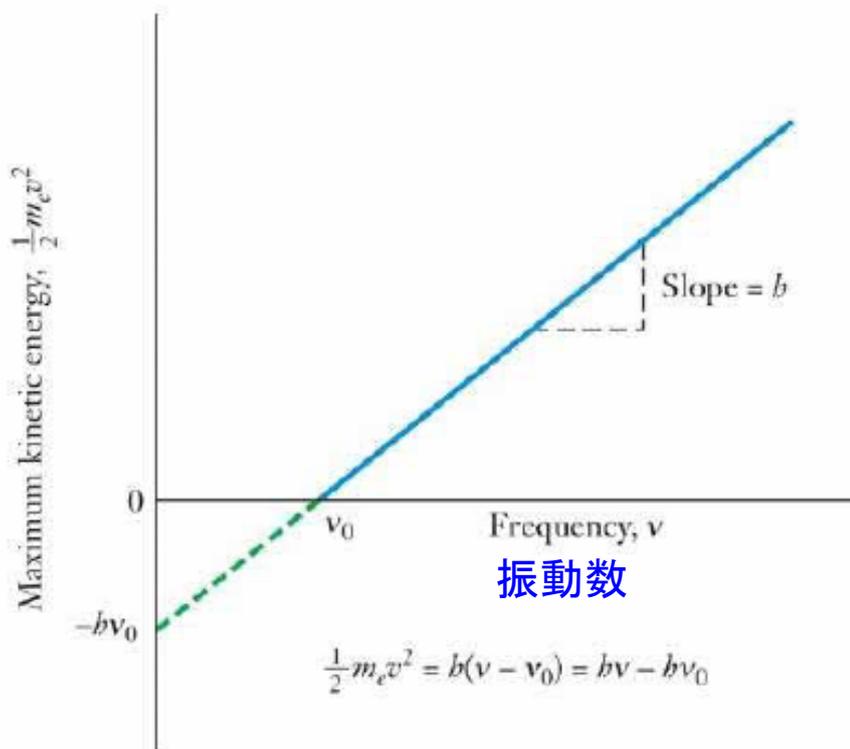
電子の運動エネルギー = $\frac{1}{2} m v^2$

電子は放出されない 電子が放出される

①電磁波の振動数が、その金属に特有なしきい値 ν_0 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。

30

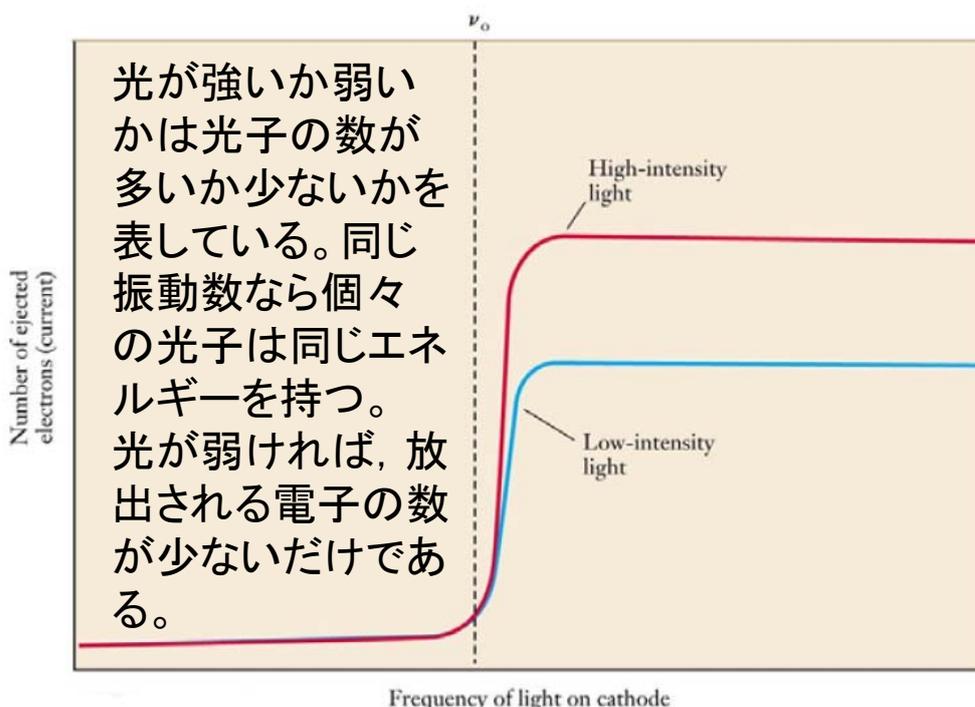
最大運動エネルギー $= (1/2)mv^2$



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。

31

放出される電子数 (電流)



光が強いか弱い
かは光子の数が
多いか少ないかを
表している。同じ
振動数なら個々の
光子は同じエネル
ギーを持つ。
光が弱ければ、放
出される電子の数
が少ないだけであ
る。

カソード(陰極)に入射する光の振動数

③弱い光であっても、その振動数がしきい値 ν_0 以上ならば電子がただちに放出される。

32

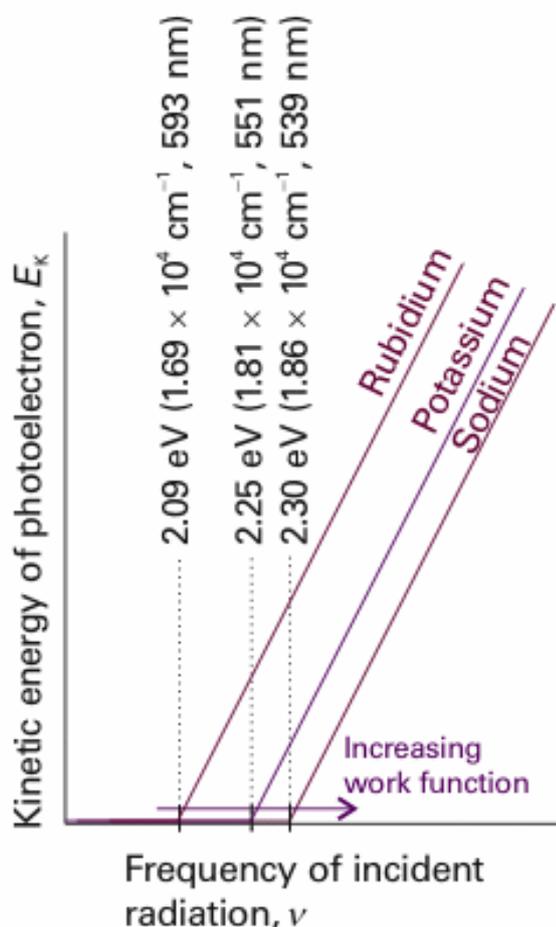
◎光電効果の性質

- ①電磁波の振動数が、その金属に特有なしきい値 ν_0 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 ν_0 以上ならば電子がただちに放出される。強い光は光子の数が多く、弱い光は光子の数が少ないだけであって、振動数が同じであれば個々の光子のエネルギーは同じであり、光の強さには無関係である。

33



259

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

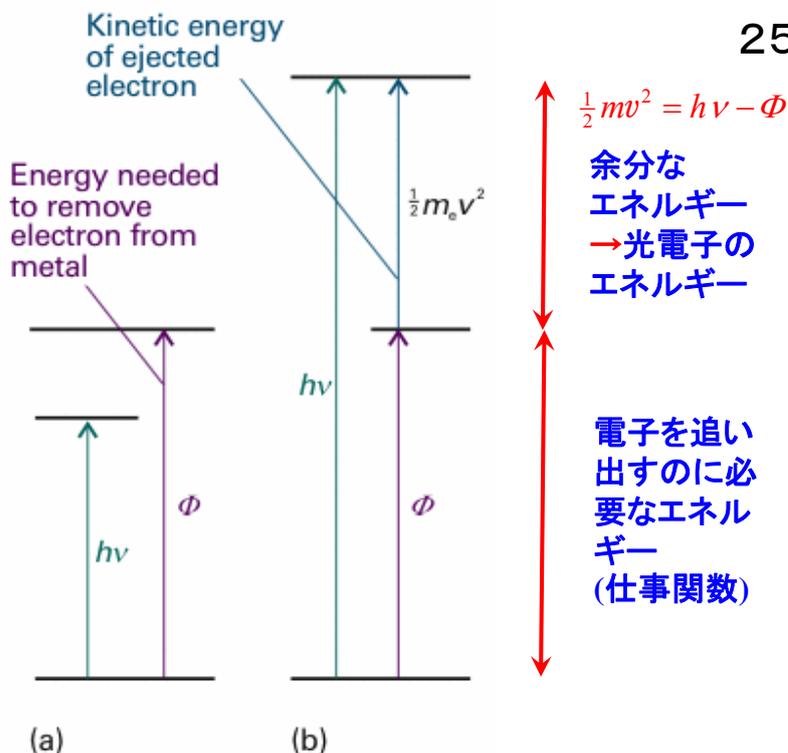
図8・13 光電効果では、入射放射線が金属に固有のある値 ν_0 (しきい値; 閾値)より低い振動数をもつときには電子は放出されないが、その値より高いと、光電子の運動エネルギーは入射放射線の振動数に対して直線的に変化する。

34

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。

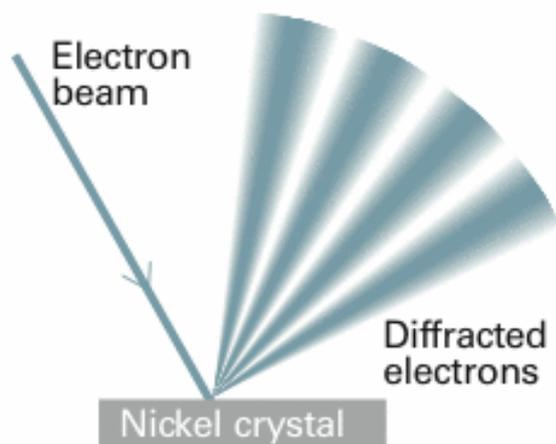


図8・15 デヴィソン・ガーマーによる電子線回折実験。Ni結晶からの電子線の散乱は、回折に特有な強度の変化を示した。

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、フォトンに限らず、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。

37

例題8・2 ド・ブローイの波長を求めること

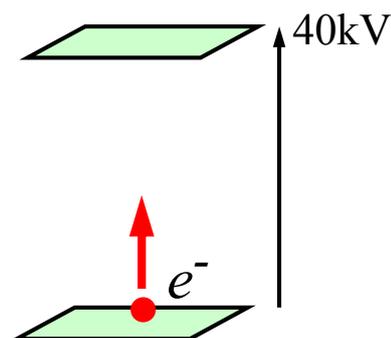
静止状態の電子が40kVの電位差で加速された場合の、この電子の波長を求めよ。

[解答例] 電位差 V で加速された電子が獲得するエネルギーは e を電子の電荷とすると eV である。電子の質量を m とする。運動量を p とし、 eV のエネルギーが全て電子の運動エネルギーに変換されると次式が成り立つ。

運動エネルギー＝ポテンシャルエネルギー

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

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



38

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

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})}{\left\{ 2 \times (9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}) \times (1.609 \times 10^{-19} \text{ C}) \times (4.0 \times 10^4 \text{ V}) \right\}^{1/2}}$$

$$= 6.1 \times 10^{-12} \text{ m} = 6.1 \text{ pm}$$

6.1pmという波長は、分子における代表的な結合長(約100pm)よりも短い。このやり方で加速される電子は、分子構造を決定するための電子線回折の実験で使われる。

単位の接頭語(教科書の裏表紙)

p	n	μ	m	c	d
ピコ	ナノ	マイクロ	ミリ	センチ	デシ
10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}

39

便利メモ:

まるめや数値計算の間違いを避けるには、まず代数計算を行ってから最後の式に数値を代入するのが最善である。また、解析結果の式を使って他のデータを求めるようにすれば、全部の計算を繰り返す必要はなくなる。

$$p = \sqrt{2meV} \quad (1) \quad (1) \text{式から} p \text{を計算し、この数値を}$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \quad (2) \quad (2) \text{式に代入するのではなく、}$$

(2)式に h 、 m 、 e 、 V の数値を代入する方が良い。

40

チェックリスト

□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。

アインシュタインの式

$$C_{V,m} = 3Rf^2, \quad f = \frac{\Theta_E}{T} \left(\frac{e^{\Theta_E/2T}}{e^{\Theta_E/T} - 1} \right) \quad (8\cdot7)$$

□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。

41

□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。

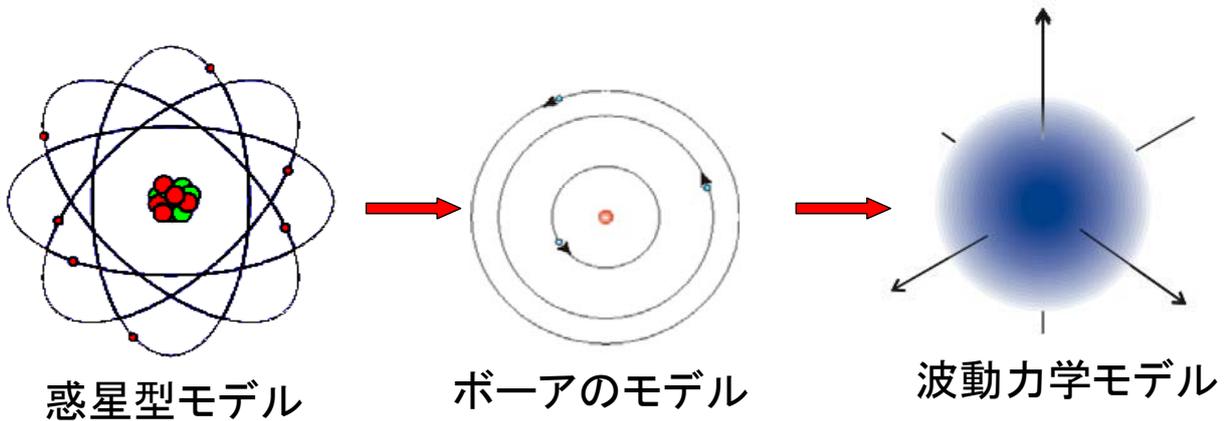
□7 光電効果と電子回折は波—粒子二重性、つまり物質と放射線が粒子性と波動性を共有することを確認する実験である。

□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。

42

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。

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 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。

45

一般的な波動の式(1)は古典的波動方程式(2)を満たす。

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

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 (左辺) = (右辺)

式(1)は古典的波動方程式(2)を満たす。

46

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

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

量子力学的
シュレディンガー波動方程式

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)

47

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

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

48

8・4 波動関数のボルの解釈

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。

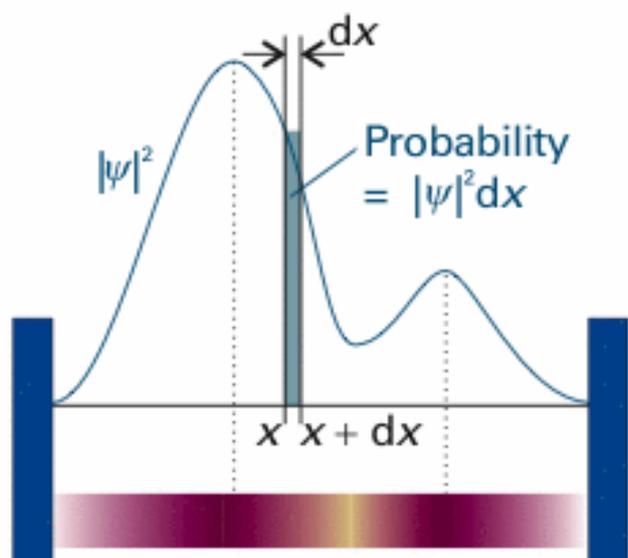


図8・19 波動関数 ψ は、その絶対値の自乗 $\psi^* \psi$ または $|\psi|^2$ が確率密度であるという意味で確率振幅である。位置 x における領域 dx に粒子を見出す確率は $|\psi|^2 dx$ に比例する。

49

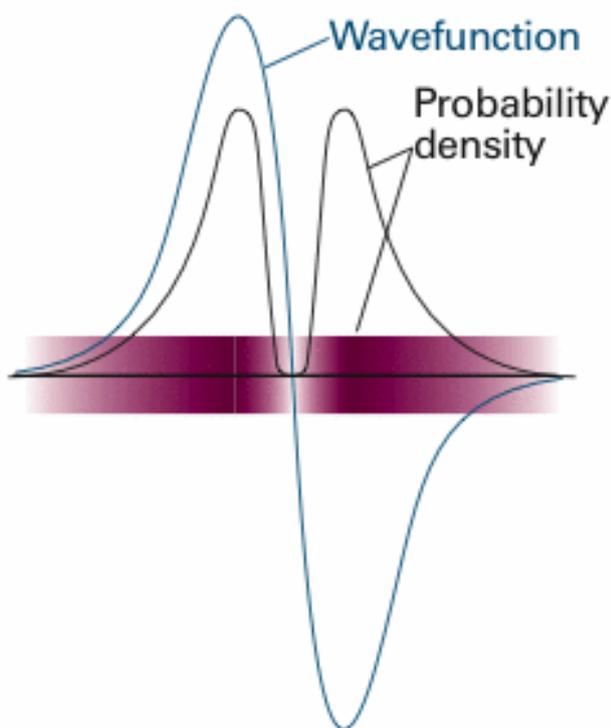


図8・21 $|\psi|^2$ は実数で、負になることはないから、ボルの解釈によると ψ の負の値には直接の意味はない。正の量である絶対値の自乗だけが直接に物理的に意味がある。

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。

50

(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。

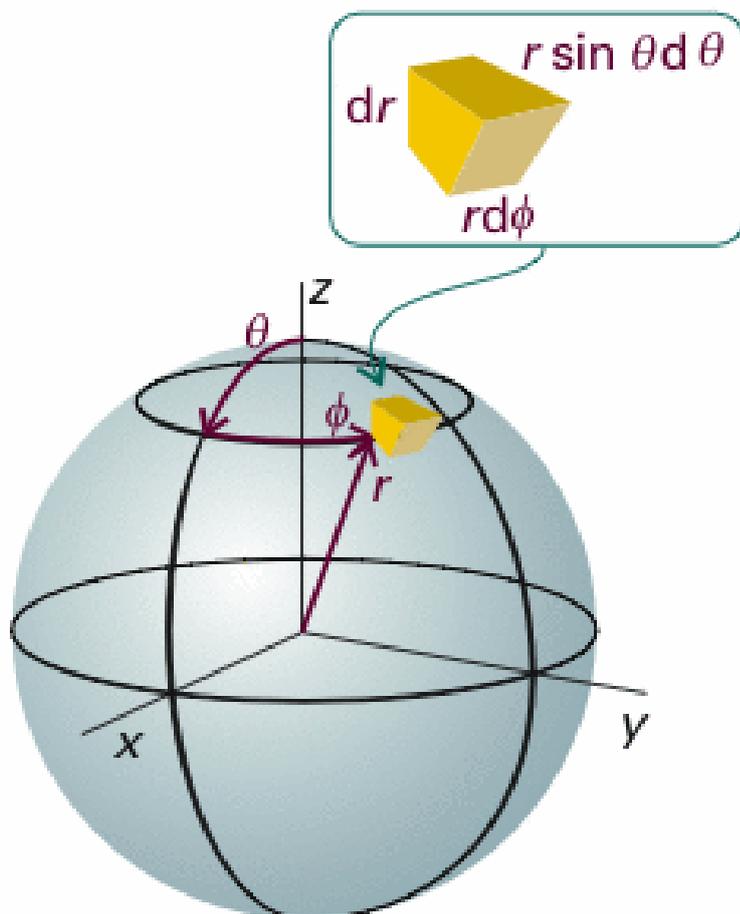
ある粒子を見いだす確率を全空間にわたって加え合わせたものは1でなければならないので、

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

である。波動関数が規格化されていれば、3次元では、

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

51



22 球面極座標

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

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

$$z = r \cos \theta$$

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

52

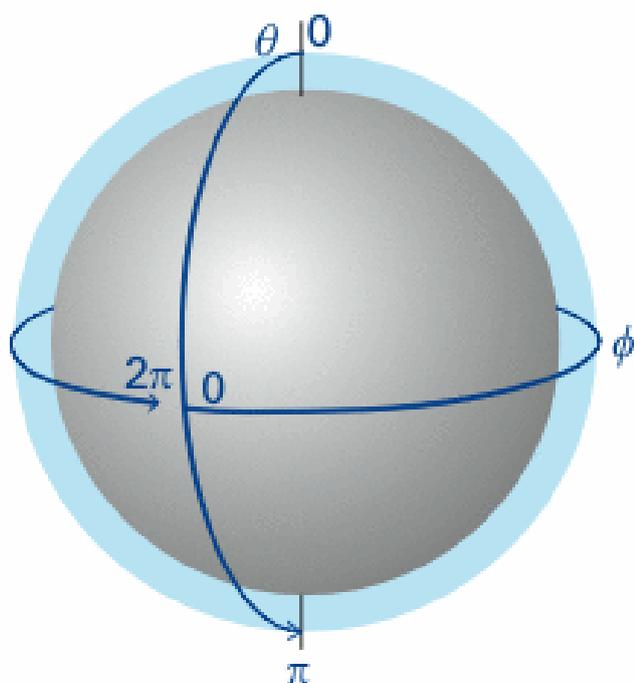


図8・23 球面極座標において

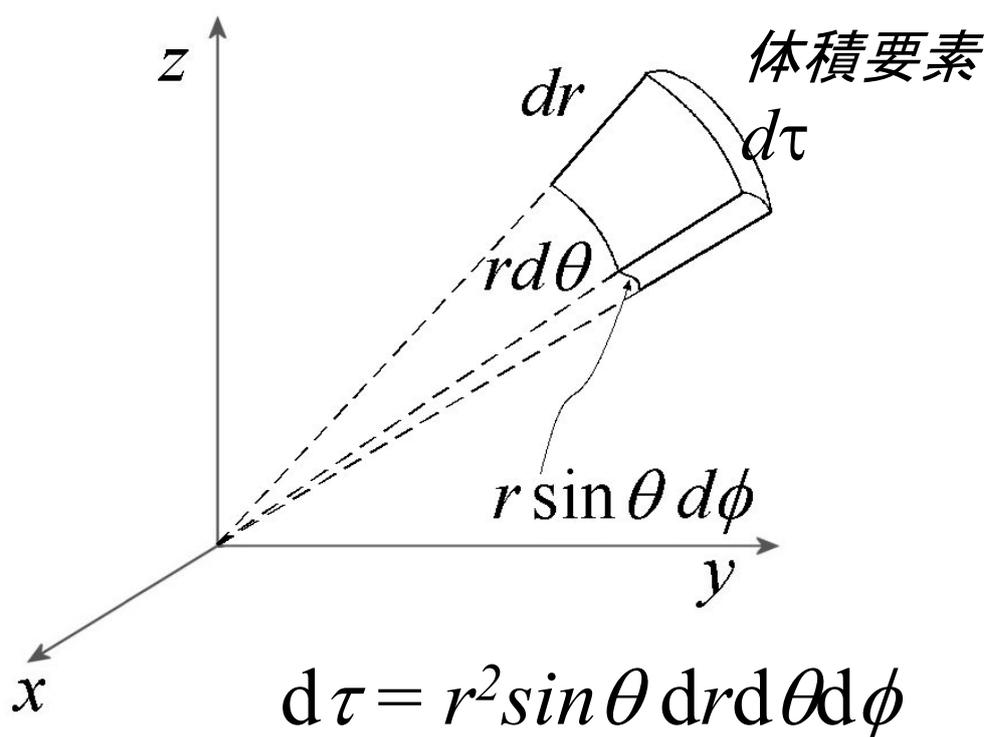
変数 θ は $0 \rightarrow \pi$,

変数 ϕ は $0 \rightarrow 2\pi$

まで変化する。

53

極座標の体積要素 $d\tau$



54

(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。

55

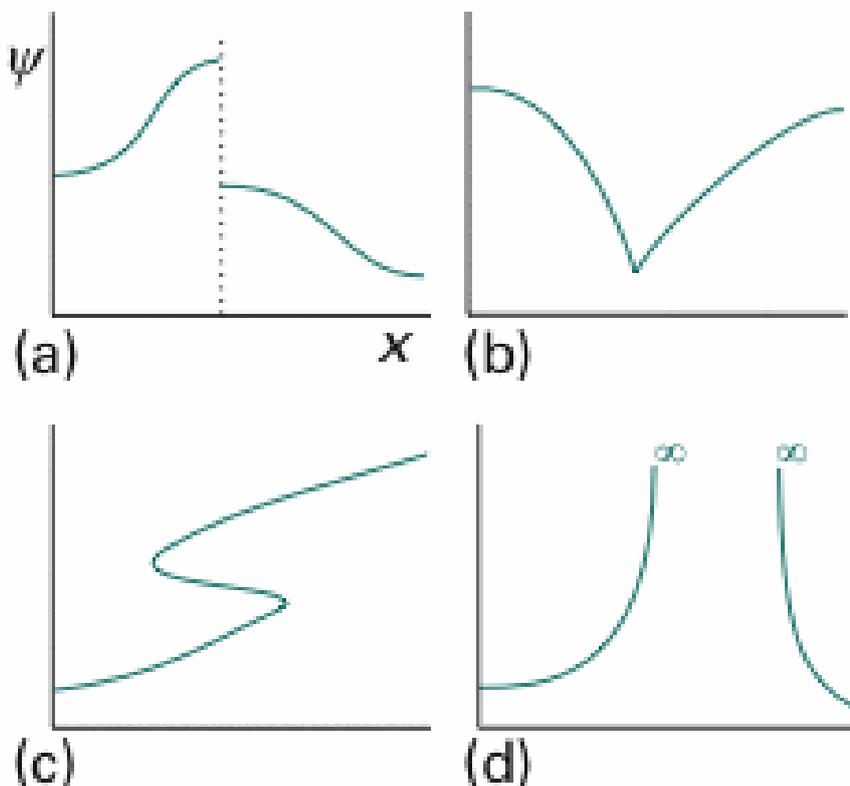


図8・24 許されない波動関数の例

(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。

波動関数 ψ および $d\psi$ は、1価・有限・連続でなければならない。

56

チェックリスト

□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。

57

8・5波動関数に含まれる情報

(b)演算子, 固有値および固有関数

波動関数から情報を引き出す系統的な方法を式で表すために、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。

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

ここで、 \hat{H} は(1次元では)、次式となる。

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

58

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 Ω , 定数因子を ω 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 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。

59

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。

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

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

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。

60

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、 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。

61

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.

62

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

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。

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

63

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

(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

64

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

(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

65

(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(Hamiltonian)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

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

66

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

(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.

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

67

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 Ω 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.

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

68

8・7 量子力学の基本原則

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

69

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 Ψ_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。

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

70

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。

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

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。

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + \dots = \sum_k c_k \Psi_k \quad (8 \cdot 33)$$

71

まとめ

(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 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 dx に粒子を見出す確率は $|\psi|^2 dx$ に比例する。

(4) 波動関数 ψ および $d\psi$ の制約

ψ および $d\psi$ は一価有限連続でなければならない。

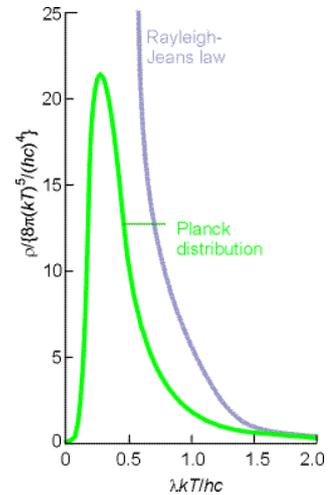
72

小テスト(1)

Q. レイリー・ジーンズの法則とプランクの分布式を示し、前者は紫外外部破綻を起こすのに、後者は黒体放射の短波長側のエネルギー密度を正しく示すことができた理由を説明せよ。

A. プランクは、エネルギーの量子化を導入することによって、黒体放射のエネルギー密度を正しく示すことができた。

エネルギーの量子化とは、**エネルギーが離散的な値に限られており、任意に変化させることができないことである。**



73

小テスト(2)

(1) 光電効果の実験から分かったこと3つを箇条書きで示し、その結果得られた結論は何か述べてよ。

- 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。
- 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。

これらの性質から、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、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り、入射電磁波がその振動数に比例するエネルギーを持つ粒子(フォトン)からなると考えれば説明できる。

74

小テスト(3)

古典力学の一般的な波動の式に、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きなさい。

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

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

75

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

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

76

小テスト(4)

自習問題8・5 $\cos ax$ は, (a) d/dx , (b) d^2/dx^2 の固有関数か?

$$(a) \frac{d}{dx}(\cos ax) = -a \sin ax$$

$\cos ax$ は, d/dx の固有関数ではない。

$$(b) \frac{d^2}{dx^2}(\cos ax) = -a \frac{d}{dx}(\sin ax) = -a^2(\cos ax)$$

$\cos ax$ は, d^2/dx^2 の固有関数である。

固有値は $-a^2$ である。