

量子力学の要点 (基礎物理化学A、補助資料)

注) 本講義では、座標表示の波動関数とシュレディンガーの波動方程式による記述を採用。(これをシュレディンガー描像と呼ぶ。量子力学の記述方法は他にも幾つかある。)

1. 物質や輻射の振舞い(状態)は波動関数で記述される。

- 本講義では主に電子の量子論を扱う。
ただし、軽原子(水素やヘリウム)の量子性が重要となる現象も多い。例: 水素原子の量子トンネル現象、液体ヘリウムの超流動。
- 波動 \Rightarrow 正と負の値(位相)を取る。
(一般には波動関数は複素関数)
重ね合わせの原理 \Rightarrow 干渉が起こり得る。
例: 固体結晶などによる電子線の回折
 \Rightarrow 干渉模様が見られる(物質の波動性)。

図参照: 電子線の干渉

- 粒子を有限の領域に閉じ込めると
 \Rightarrow 定在波を形成。エネルギーが離散化。

図参照: 箱の中の粒子、調和振動子、定在波

2. 波動関数の絶対値の二乗 $|\psi|^2$ が粒子の存在確率密度分布を表す。

- 微視的粒子が「軌道を走る」という描像は不適切。
軌道を持つ = 位置と速度(運動量)をともに確定できる。
 \Leftarrow ハイゼンベルグの不確定性原理により否定される。
- 前期量子論 \Rightarrow それなりに成功
原子核の周りを電子が軌道 (orbit) を描くと考えた。
しかし、軌道の描像は正確ではないことが判明。 \Leftarrow 不確定性原理
 \Rightarrow orbital (軌道のようなもの、オービタル)と呼んでいる。

図参照: 水素原子 $1s$ オービタル。色々な表示法

- 波動関数の規格化 (確率解釈)

$$\int |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1 \quad (1)$$

3. 観測可能な物理量は、自己共役演算子によって表される。本講義では、次の点だけを確認するに留める。

- シュレディンガー描像では、位置 x は演算子 x で、運動量 p_x は演算子 $-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ で与えられる。
- ある物理量を表す演算子 \hat{A} を波動関数 ψ に作用させた結果が、 ψ の実数倍となるとき、すなわち

$$\hat{A}\psi = a\psi \quad (2)$$

となるとき、 a を \hat{A} の固有値、 ψ を固有関数と呼ぶ。

- 一般に、ある \hat{A} に対して固有値と固有関数は複数あって、それらの組を $\{a_1, a_2, \dots\}$ 、 $\{\psi_1, \psi_2, \dots\}$ と表すことにする。
- 系が ψ_n で表される状態にあるとき、物理量 \hat{A} を測定すると、測定値としては必ず a_n が得られる。
- 系の状態を表す波動関数が ψ_n のいずれでもない場合には、その波動関数 (ϕ とする) を

$$\phi = \sum_n c_n \psi_n$$

という展開によって表すことが常に可能である。このとき、物理量 \hat{A} の測定値は、 $|c_n|^2$ に比例する確率で a_n が得られる。

- 物理量を表す演算子 \hat{A} の異なる固有値に対応する固有関数は、互いに直交する。すなわち、 $a_n \neq a_m$ のとき、

$$\int \psi_n(\mathbf{r})\psi_m(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0$$

また、各 ψ_n は、式 (1) のように規格化されているとしてよい。

- このとき、 ϕ の規格化条件は、

$$\int |\phi|^2 d\mathbf{r} = 1 \quad \iff \quad \sum_n |c_n|^2 = 1$$

- 系が上記の状態 ϕ にあるとき、 \hat{A} の観測値の期待値 $\langle \hat{A} \rangle$ は、次式で与えられる。

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n |c_n|^2 a_n = \int \phi^* \hat{A} \phi d\mathbf{r}$$

4. 波動関数の振舞いを決定するのは、シュレディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (3)$$

\hat{H} は、ハミルトニアンと呼ばれる演算子

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad \text{ただし} \quad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$\hbar = h/2\pi$ 、 $h = 6.626 \times 10^{-34}$ Js はプランク定数と呼ばれる定数¹。 h の次元は、[エネルギー]・[時間]=[座標]・[運動量]。

m は粒子の質量、第 1 項は粒子の運動エネルギー、 V はポテンシャルエネルギーを表す。すなわち、ハミルトニアンは全エネルギーに相当する。多粒子系の場合は、

$$\hat{H} = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

式 (3) は、波動関数の時間依存性を記述するが、特に

$$\hat{H} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (4)$$

が成り立つ、すなわち ψ がハミルトニアンの固有関数であるとき、この ψ によって記述される状態は、確定したエネルギー E を持つ。このとき、

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) e^{-iEt/\hbar}$$

が式 (3) を満たすことは容易に確認できる。すなわち、式 (4) が成り立つときには、波動関数は上式で表される「定在波」となる。 $\psi(\mathbf{r})$ が波形を、 E/\hbar が角振動数を与える。

本講義では、時間に依存しないシュレディンガー方程式 (4) を主に扱う。

¹ \hbar と h の使い分けは、主に振動数 ν と角振動数 ω の使い分けに相当する。 $2\pi\nu = \omega$ に対応して、 $h\nu = \hbar\omega$ である。