

5章～6章の補稿

Schrodinger 方程式：5章の導入は直感的であり厳密性に欠ける。どのように説明してもどこかに類推や仮定が入る。従って、得られた方程式(Schrodinger 方程式)は現実の世界と一致するがどうかによって検証されねばならない。以下にはやや天下りのな(公理的な)導入を示しておく。

演算子

量子力学では運動量 p_x は位置 x の微分演算子

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad (1)$$

で表現できる。 \hat{p}_x は p_x の演算子であることを示す。また、エネルギー E は時間 t の微分演算子に対応付けられる。

$$\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (2)$$

波動関数

(a) 量子論的な力学系の状態は、有限・一価・連続な波動関数で表現する。

位置 $\mathbf{r} = (x, y, z)$ と時間 t の関数である波動関数を $\Psi(\mathbf{r}, t)$ とする。

(b) 位置 \mathbf{r} の領域 $d\mathbf{r}$ に粒子が存在する確率は $\Psi(\mathbf{r}, t)^* \Psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$ である。

(c) 波動関数は規格化されている(粒子を全空間で見出す確率は1である)。

$$\int \Psi(\mathbf{r}, t)^* \Psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = 1 \quad (3)$$

Schrodinger 方程式

(d) 古典力学のエネルギー表現(1次元の場合)

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + V(x) \quad (4)$$

において運動量 p_x と E を演算子 \hat{p}_x と \hat{E} にそれぞれ置き換えて波動関数に作用させると次式の方程式を得る。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \Psi(x, t) \quad (5)$$

演算子と観測量

(f) 観測(演算子 \hat{A}) に対して観測値 a が確定する場合、以下の固有値方程式が成立する。

$$\hat{A}\Psi(\mathbf{r}) = a\Psi(\mathbf{r}) \quad (6)$$

例えば、自由粒子なら運動量が確定しているので次式となる。

$$\hat{p}_x \Psi(\mathbf{r}) = p_x \Psi(\mathbf{r}) \quad \text{即ち、} \quad \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \Psi(\mathbf{r}) = p_x \Psi(\mathbf{r}) \quad (7)$$

(g) 上記(f)の固有値方程式が成立しない場合、観測(演算子 \hat{A}) に対する観測値は確定しないが、同じ観測を繰り返した平均値 $\langle a \rangle$ は次式となる。

$$\langle a \rangle = \int \Psi(\mathbf{r})^* \hat{A} \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (8)$$

3次元箱型ポテンシャル: 3次元の箱型領域に閉じ込められた粒子の運動状態を表現する Schrodinger 方程式解いてみよう。箱型領域の縦横高さは (L_x, L_y, L_z) であるとする。ポテンシャルは次式となる。

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & (0 \leq x \leq L_x, 0 \leq y \leq L_y, 0 \leq z \leq L_z) \\ \infty & (\text{上記以外の領域}) \end{cases} \quad (9)$$

ポテンシャルが無限大の領域へは粒子は侵入できないので波動関数はゼロである。

ポテンシャルがゼロの領域での時間に依存しない Schrodinger 方程式は次式である。

$$E\Phi(x, y, z) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Phi(x, y, z) \quad (10)$$

境界条件 $\Phi(0, y, z) = \Phi(x, 0, z) = \Phi(x, y, 0) = 0$ を考慮すると、可能な解は、

$$\Phi(x, y, z) = N \sin \frac{\sqrt{2mE_x}}{\hbar} x \cdot \sin \frac{\sqrt{2mE_y}}{\hbar} y \cdot \sin \frac{\sqrt{2mE_z}}{\hbar} z \quad (11)$$

$$E = E_x + E_y + E_z \quad (12)$$

もう一方の境界条件 $\Phi(L_x, y, z) = \Phi(x, L_y, z) = \Phi(x, y, L_z) = 0$ より、

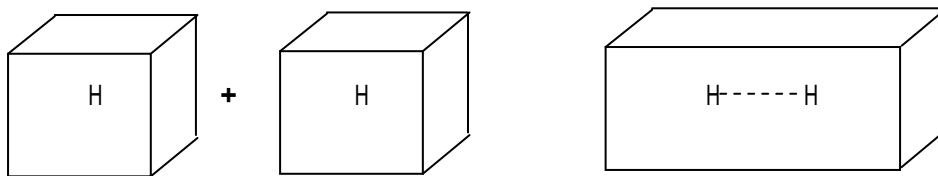
$$E_{x,a} = \frac{a^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL_x^2}, \quad E_{y,b} = \frac{b^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL_y^2}, \quad E_{z,c} = \frac{c^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL_z^2}, \quad (a, b, c = 1, 2, 3, \dots) \quad (13)$$

E_x, E_y, E_z は整数 (a, b, c) ごとに決まるので、 a, b, c の添字を付した。エネルギー E は

$$E_{a,b,c} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left[\frac{a^2}{L_x^2} + \frac{b^2}{L_y^2} + \frac{c^2}{L_z^2} \right] \quad (a, b, c = 1, 2, 3, \dots) \quad (14)$$

水素原子 2 個から水素分子 1 個を生成する際のエネルギー安定化

水素原子の中で電子が運動する領域を 1 の立方体の箱とする。水素分子の中で電子が運動する領域は結合軸方向に伸びた 2 の直方体であるとする。水素分子の生成反応を下図であると考えよう。



1 の立方体の箱に閉じ込められていた電子 2 個が、2 倍の体積の直方体に広がったことによってエネルギーの安定化が起こる。この安定化エネルギーを計算し、水素分子の結合エネルギー 457 kJ/mol と比べてみる。(457 kJ/mol は 1 mol の水素分子の結合エネルギーであり、1 個の水素分子の結合エネルギーをアボガドロ数 6.022×10^{23} で割った値である。)

(14) 式の最低エネルギー $a = b = c = 1$ を採用し、箱のサイズを $L = L_x = L_y = L_z = 10 \text{ nm} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ m}$

を代入する。

$$E_{1,1,1}(H) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left[\frac{1^2}{L^2} + \frac{1^2}{L^2} + \frac{1^2}{L^2} \right] = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

一方、直方体の箱に閉じ込められた電子の最低エネルギーは次式となる。

$$E_{1,1,1}(H-H) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left[\frac{1^2}{L^2} + \frac{1^2}{L^2} + \frac{1^2}{(2L)^2} \right] = \frac{9\pi^2 \hbar^2}{8mL^2}$$

従って、2個の電子が得る安定化エネルギーは、

$$\Delta E = \left[\frac{9\pi^2 \hbar^2}{8mL^2} - \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \right] \times 2 = -\frac{3\pi^2 \hbar^2}{4mL^2}$$

数値計算すると次の結果を得る。

$$\Delta E = -\frac{3\pi^2 \hbar^2}{4mL^2} = -\frac{3 \times 3.14^2 \times (1.05 \times 10^{-34})^2}{4 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (10^{-10})^2} = -0.895 \times 10^{-17} \text{ [J]}$$

$$\rightarrow -0.895 \times 10^{-17} \times (6.02 \times 10^{23}) = -5.388 \times 10^{-6} \text{ [J/mol]} \rightarrow -5388 \text{ [kJ/mol]}$$

次に、プロトン(水素原子核) 2個が1 まで接近する際のクーロン反発エネルギー V を計算する。

$$V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{N_A}{r} = \frac{(1.602 \times 10^{-19})^2 \times 6.02 \times 10^{23}}{4 \times 3.14 \times 8.85 \times 10^{-12} \times 10^{-10}} = 0.13899 \times 10^7 \text{ [J/mol]} = 1389.9 \text{ [kJ/mol]}$$

従って、水素原子 2個が水素分子を作る際の安定化は、

$$\Delta E - V = -5388 + 1390 = -3998 \text{ [kJ/mol]}$$

となる(符合を逆にすれば結合エネルギーとなる)

この安定化エネルギーの値は大きすぎる。水素原子のモデルとしては単純すぎた。

1 の箱に拘束された電子が 2 に広がったときの安定化が大きいことを実感しておいてくだされば十分である。

設問

(1) x 方向に進行する粒子を表現している波動関数は 5 章の(4)式である。この波動関数が、

運動量演算子 $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ の固有値方程式の解になっている事(つまり(7)式が成立している事)を示

せ。それらの固有値方程式の固有値(つまり運動量の観測値)を求めよ。

(2) 6 章の箱型ポテンシャル波動関数 $\Phi_n(x)$ を使って以下の問題に答えよ。断りがない場合は状態 $n = 1$ を仮定せよ。

(a) 粒子の存在する確率密度を x の関数として求めよ。

(b) 運動量の平均値 $\langle \hat{p}_x \rangle$ を計算し、 $\langle \hat{p}_x \rangle = 0$ であることを示せ。 $\langle \hat{p}_x \rangle$ は次式である。

$$\langle \hat{p}_x \rangle = \int_0^L \Phi_1(x)^* \hat{p}_x \Phi_1(x) dx = \int_0^L \Phi_1(x)^* \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) \Phi_1(x) dx$$

(c) 位置の平均値 $\langle x \rangle$ を求めよ。答えは当然ながら $\langle x \rangle = L/2$ になる。

(d) 位置の平均値 $\langle x \rangle$ からの分散 σ_x^2 を計算せよ。

$$\sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

但し、以下の結果を使ってよい。

$$\int x^2 (\sin \alpha x)^2 dx = \frac{x^3}{6} - \left[\frac{x^2}{4\alpha} - \frac{1}{8\alpha^3} \right] \sin 2\alpha x - \frac{x \cos 2\alpha x}{4\alpha^2}$$

(e) 同様に、運動量の分散 $\sigma_p^2 = \langle \hat{p}^2 \rangle - \langle \hat{p} \rangle^2$ を計算し、不確定性原理の式

$$\sigma_x \sigma_p > \frac{\hbar}{2}$$

が成立していることを示せ。

(f) $\Phi_1(x)$ と $\Phi_2(x)$ が次式のように『直交』することを示せ。

$$\int_0^L \Phi_1(x)^* \Phi_2(x) dx = 0$$