

量子力学へのプレリユード

渡邊 俊夫

概要

本稿では、量子力学のごく初歩的な事項を述べる。

- ✓ まず、波動関数の波長 λ および周波数 ν と、ミクロな粒子の運動量 p およびエネルギー E との間に、ド・ブローイ-アインシュタインの関係式が成り立つことを述べる。
- ✓ 次に、ド・ブローイ-アインシュタインの関係式から、運動量に対応する演算子 \hat{p} とエネルギーに対応する演算子 \hat{E} を定める。
- ✓ そして、それらの演算子を波動関数に作用させることにより、シュレーディンガー方程式を定式化する。
- ✓ さらに、簡単な例(壁型ポテンシャル、無限に深い井戸型ポテンシャル)について、シュレーディンガー方程式の解を求める。

波動関数と演算子

量子力学では、ミクロな粒子の状態は**波動関数** Ψ によって表される。

波動関数 $\Psi(r, t)$ は、位置 r と時間 t を変数とする複素関数である。

波動関数の絶対値の2乗

$$|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$$

は、時間 t において粒子が位置 r に見いだされる確率を表す(ここで、 Ψ^* は Ψ の複素共役を表す)。

また、量子力学では、物理量 A には、それに対応する**演算子** \hat{A} が存在する。物理量 A の値は、演算子 \hat{A} を波動関数 Ψ に作用させることによって

$$\hat{A}\Psi = A\Psi$$

から定まる。

波数と角周波数

波動関数として、 x 方向に伝搬する平面波

$$\Psi(x, t) = e^{i(kx - \omega t)}$$

を考える。ここで、 k は波数であり、波長を λ として

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

で表される。また、 ω は角周波数であり、周波数を ν として

$$\omega = 2\pi\nu$$

で表される。

$$\phi = kx - \omega t = \frac{2\pi}{\lambda}(x - \lambda\nu t) = \frac{2\pi}{\lambda}(x - v_p t)$$

を波の位相という。ここで、 $v_p = \lambda\nu = \frac{\omega}{k}$ である。

位相が等しい点は $x - v_p t = x_0$ (定数) を満たすのでその位置 x は時間 t とともに速度 v_p で移動する。 v_p を位相速度という。

運動量とエネルギー

波動関数 ψ で表されるミクロな粒子の**運動量** p と**エネルギー** E は、波長 λ と周波数 ν (または、波数 $k = 2\pi/\lambda$ と角周波数 $\omega = 2\pi\nu$) を用いて

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{hk}{2\pi} = \hbar k$$

$$E = h\nu = \frac{h\omega}{2\pi} = \hbar\omega$$

で表される。これを**ド・ブローイ-アインシュタインの関係式**という。

ここで、

$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

は**プランク定数**であり、

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.0545718 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

である(これを換算プランク定数、またはディラック定数という)。

2019年の国際単位系(SI)改定において、質量の単位のキログラム(kg)はプランク定数が左記の値になるように定義されることになった。

運動量演算子(1次元)

波動関数

$$\Psi(x, t) = e^{i(kx - \omega t)}$$

に対して

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = ik e^{i(kx - \omega t)} = ik \Psi$$

である。したがって、**運動量** p に対応する演算子を

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

とすれば、

$$\hat{p}\Psi = -i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x} = -i\hbar \cdot ik\Psi = \hbar k\Psi$$

となり、ド・ブローイ-アインシュタインの関係式 $p = \hbar k$ が成り立つ。

エネルギー演算子

波動関数

$$\Psi(x, t) = e^{i(kx - \omega t)}$$

に対して

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -i\omega e^{i(kx - \omega t)} = -i\omega \Psi$$

である。したがって、**エネルギー** E に対応する演算子を

$$\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

とすれば、

$$\hat{E}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = i\hbar \cdot (-i\omega \Psi) = \hbar\omega \Psi$$

となり、ド・ブローイ-アインシュタインの関係式 $E = \hbar\omega$ が成り立つ。

波動関数(3次元)

波動関数として、3次元空間を k 方向に伝搬する平面波

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}$$

を考えると、ド・ブローイ-アインシュタインの関係式は

$$\mathbf{p} = \frac{h\mathbf{k}}{2\pi} = \hbar\mathbf{k}$$

$$E = h\nu = \frac{h\omega}{2\pi} = \hbar\omega$$

となる。

運動量演算子(3次元)

波動関数

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} = e^{i(k_x x + k_y y + k_z z - \omega t)}$$

に対して

$$\nabla \Psi = \mathbf{e}_x \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \mathbf{e}_y \frac{\partial \Psi}{\partial y} + \mathbf{e}_z \frac{\partial \Psi}{\partial z} = i(\mathbf{e}_x k_x + \mathbf{e}_y k_y + \mathbf{e}_z k_z) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} = i\mathbf{k}\Psi$$

である(ここで、 ∇ はナブラと呼ばれる演算子であり、 $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ は x 軸、 y 軸、 z 軸方向の基本ベクトルである)。したがって、**運動量** \mathbf{p} に対応する演算子を

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla = -i\hbar \left(\mathbf{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{e}_z \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

とすれば、

$$\hat{\mathbf{p}}\Psi = -i\hbar \nabla \Psi = -i\hbar \cdot i\mathbf{k}\Psi = \hbar\mathbf{k}\Psi$$

となり、ド・ブローイ-アインシュタインの関係式 $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ が成り立つ。

$$\nabla = \mathbf{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{e}_z \frac{\partial}{\partial z}$$

基本ベクトル: 座標軸方向の単位ベクトル
単位ベクトル: 大きさが1のベクトル

運動エネルギー演算子

質量 m の粒子が速度 v で運動しているとき、その運動量は $p = mv$ であるから、運動エネルギー T は

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{(mv)^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

と表される。運動量に対応する演算子

$$\hat{p} = -i\hbar\nabla$$

を用いると、**運動エネルギー**に対応する演算子は

$$\begin{aligned}\hat{T} &= \frac{\hat{p}^2}{2m} = \frac{1}{2m}\hat{p} \cdot \hat{p} = \frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla) \cdot (-i\hbar\nabla) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\end{aligned}$$

となる(ここで、演算子 ∇^2 をラプラシアンという)。

シュレーディンガー方程式

外力が作用していない自由粒子では、運動エネルギー T が全エネルギー E に等しいから

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

である。したがって、

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

$$\hat{E} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$$

より

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

となる。これを(自由粒子に対する)シュレーディンガー方程式という。

シュレーディンガー方程式

外力が粒子に作用する場合は、運動エネルギー T と、外力によるポテンシャルエネルギー V との和が全エネルギー E に等しい。それに対応する演算子

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}$$

をハミルトニアンといい、

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

である。これより、シュレーディンガー方程式は

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}\right\}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

あるいは

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + \hat{V}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

となる。

波動関数の変数分離

ポテンシャルエネルギー V が時間によらない場合、それに対応する演算子は

$$\hat{V} = V(\mathbf{r})$$

となる。このとき、波動関数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ が、位置のみの関数 $\psi(\mathbf{r})$ と時間のみの関数 $\phi(t)$ の積

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})\phi(t)$$

で表されるとすると、シュレーディンガー方程式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V} \right\} \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

より

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right\} \{\psi(\mathbf{r})\phi(t)\} = i\hbar \frac{\partial \{\psi(\mathbf{r})\phi(t)\}}{\partial t}$$

$$\phi(t) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{r}) = i\hbar \psi(\mathbf{r}) \frac{d\phi(t)}{dt}$$

波動関数の変数分離

$$\frac{1}{\psi(\mathbf{r})} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{r}) = i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{d\phi(t)}{dt}$$

左辺は位置 \mathbf{r} のみの関数、右辺は時間 t のみの関数だから、この方程式が成り立つためには、位置と時間によらない定数を E として

$$\frac{1}{\psi(\mathbf{r})} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{r}) = i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{d\phi(t)}{dt} = E$$

でなければならない。これより、**時間によらないシュレーディンガー方程式**

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

および

$$i\hbar \frac{d\phi(t)}{dt} = E\phi(t)$$

が得られる。

波動関数の変数分離

波動関数の時間のみの関数部分 $\phi(t)$ は

$$i\hbar \frac{d\phi(t)}{dt} = E\phi(t)$$

の解であり、 C を定数として

$$\phi(t) = Ce^{(E/i\hbar)t} = Ce^{-i(E/\hbar)t}$$

と表される。ここで、 $\omega = E/\hbar$ とすれば、 $E = \hbar\omega$ となり、ド・ブローイ-アインシュタインの関係式になる。すなわち、変数分離の際に現れた(位置と時間によらない)定数 E は、粒子のエネルギーである。

固有状態と固有エネルギー

ポテンシャルエネルギー $V(\mathbf{r})$ が与えられたとき、時間によらないシュレーディンガー方程式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

を解くと、定常状態の波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ と、そのエネルギー E が得られる。

これは、ハミルトニアン \hat{H} に対して、方程式

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

の解として $\psi(\mathbf{r})$ と E を求めていることになる。一般に、このような形の方程式を固有値方程式といい、その解の $\psi(\mathbf{r})$ を固有関数、 E を固有値という。

このことから、定常状態の波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ を固有状態、そのエネルギー E を固有エネルギーともいう。

壁型ポテンシャル

ポテンシャルエネルギーが

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (x < 0) \\ V_0 & (x > 0) \end{cases}$$

で表される場合を考える。時間によらない1次元のシュレーディンガー方程式

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

より、 $x < 0$ においては

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x)$$

となる。 $E > 0$ とすると、この解は $k^2 = 2mE/\hbar^2$ として

$$\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx$$

である。ただし、 A, B は定数である。

壁型ポテンシャル

いっぽう、 $x > 0$ においては

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}\psi(x) = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}\psi(x)$$

となる。 V_0 が十分大きければ $V_0 > E$ であり、この解は $\gamma^2 = 2m(V_0 - E)/\hbar^2$ として

$$\psi(x) = Ce^{-\gamma x} + De^{\gamma x}$$

である。ただし、 C, D は定数である。

ここで、 $x \rightarrow \infty$ で $\psi(x) \rightarrow 0$ とすると、 $D = 0$ となる。

また、 $x = 0$ において $\psi(x)$ が連続であるとする

$$A \cos(k \cdot 0) + B \sin(k \cdot 0) = Ce^{-\gamma \cdot 0} \quad \therefore A = C$$

さらに、 $x = 0$ において $d\psi(x)/dx$ が連続であるとする

$$-kA \sin(k \cdot 0) + kB \cos(k \cdot 0) = -\gamma Ce^{-\gamma \cdot 0} \quad \therefore kB = -\gamma C$$

となる。

壁型ポテンシャル

以上より、シュレーディンガー方程式の解の波動関数は

$$\psi(x) = \begin{cases} C \left(\cos kx - \frac{\gamma}{k} \sin kx \right) & (x < 0) \\ C e^{-\gamma x} & (x > 0) \end{cases}$$

となる。ただし、

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad \gamma^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}$$

である。ポテンシャルエネルギー V_0 の値が有限の場合には、 $x > 0$ において $\psi(x) = 0$ にならず、波動関数が壁の外にしみ出すことになる。

壁型ポテンシャル

波動関数のしみ出しが、どの程度かを見積もってみる。

電子の場合、その質量は $m = 9.109 \times 10^{-31}$ kg であり、真空中の光速を c として

$$mc^2 = (9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}) \times (2.998 \times 10^8 \text{ m/s})^2 = 8.187 \times 10^{-14} \text{ J}$$

だから、これを電子ボルト (eV) 単位で表すと

$$mc^2[\text{eV}] = \frac{8.187 \times 10^{-14} \text{ J}}{1.602 \times 10^{-19} \text{ C}} = 0.511 \text{ MeV}$$

である。また、換算プランク定数 \hbar と真空中の光速 c との積は

$$\hbar c = (1.055 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \times (2.998 \times 10^8 \text{ m/s}) = 3.163 \times 10^{-26} \text{ J} \cdot \text{m}$$

より

$$\hbar c[\text{eV} \cdot \text{m}] = \frac{3.163 \times 10^{-26} \text{ J} \cdot \text{m}}{1.602 \times 10^{-19} \text{ C}} = 0.1974 \text{ eV} \cdot \mu\text{m}$$

である。

壁型ポテンシャル

したがって、 $V_0 - E = 1 \text{ eV}$ のとき

$$\frac{1}{\gamma^2} = \frac{\hbar^2}{2m(V_0 - E)} = \frac{(0.1974 \text{ eV} \cdot \mu\text{m})^2}{2 \times 0.511 \text{ MeV} \times 1 \text{ eV}} = 3.81 \times 10^{-8} \mu\text{m}^2$$

より

$$\gamma^{-1} = 1.95 \times 10^{-4} \mu\text{m} = 0.195 \text{ nm}$$

となり、0.2 nm 程度であることがわかる。

無限に深い井戸型ポテンシャル

ポテンシャルエネルギーが

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (0 < x < L) \\ \infty & (x < 0, x > L) \end{cases}$$

で表される場合を考える。この場合は、 $x < 0, x > L$ において、 $\psi(x) = 0$ となる。
 $0 < x < L$ においては、

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x)$$

より、 $k^2 = 2mE/\hbar^2$ として

$$\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx$$

となる。ただし、 A, B は定数である。

ここで、 $x = 0$ において $\psi(x)$ が連続であるとする

$$A \cos(k \cdot 0) + B \sin(k \cdot 0) = 0 \quad \therefore A = 0$$

無限に深い井戸型ポテンシャル

また、 $x = L$ において $\psi(x)$ が連続であるとする

$$B \sin kL = 0 \quad \therefore k = \frac{n\pi}{L} \quad (n = 1, 2, \dots)$$

となる。したがって、

$$\psi(x) = B \sin \frac{n\pi x}{L}$$

である。さらに、 $0 < x < L$ における存在確率の総和が1であることから

$$\begin{aligned} 1 &= \int_0^L |\psi|^2 dx = B^2 \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = \frac{B^2}{2} \int_0^L \left(1 - \cos \frac{2n\pi x}{L} \right) dx \\ &= \frac{B^2}{2} \left[x - \frac{L}{2n\pi} \sin \frac{2n\pi x}{L} \right]_0^L = \frac{B^2 L}{2} \quad \therefore B = \sqrt{\frac{2}{L}} \end{aligned}$$

無限に深い井戸型ポテンシャル

以上より、 $0 < x < L$ における波動関数は

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (n = 1, 2, \dots)$$

であり、そのエネルギーは

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2 = \frac{h^2}{8mL^2} n^2$$

となる。 $x = 0$ と $x = L$ において $\psi(x)$ が連続であるという境界条件から、井戸型ポテンシャルに束縛された粒子のエネルギーは連続量ではなく、離散的な値をとることになる。すなわち、固有エネルギーは量子化されている。ここで、整数 n を量子数という。

無限に深い井戸型ポテンシャル

離散的なエネルギーの間隔が、どの程度かを見積もってみる。

電子の場合、その質量 m をエネルギーに換算して電子ボルト (eV) 単位で表すと

$$mc^2[\text{eV}] = 0.511 \text{ MeV}$$

である。また、プランク定数 h と真空中の光速 c との積は

$$hc = (6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \times (2.998 \times 10^8 \text{ m/s}) = 1.986 \times 10^{-25} \text{ J} \cdot \text{m}$$

より

$$hc[\text{eV} \cdot \text{m}] = \frac{1.986 \times 10^{-25} \text{ J} \cdot \text{m}}{1.602 \times 10^{-19} \text{ C}} = 1.240 \text{ eV} \cdot \mu\text{m}$$

である。したがって、無限に深い井戸型ポテンシャルの $n = 1$ と $n = 2$ のエネルギー差は、 $L = 1 \text{ nm}$ のとき

$$\Delta E = \frac{h^2}{8mL^2} 2^2 - \frac{h^2}{8mL^2} 1^2 = \frac{3h^2}{8mL^2} = \frac{3 \times (1.240 \text{ eV} \cdot \mu\text{m})^2}{8 \times 0.511 \text{ MeV} \times (1 \text{ nm})^2} = 1.13 \text{ eV}$$

である。

まとめ

- ✓ 波動関数の波長 λ 、周波数 ν (または波数 $k = 2\pi/\lambda$ 、角周波数 $\omega = 2\pi\nu$) と、ミクロな粒子の運動量 p 、エネルギー E との間に、**ド・ブローイ-アインシュタインの関係式**

$$p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k, \quad E = h\nu = \hbar\omega \text{ が成り立つ。}$$

- ✓ 波動関数が位置のみの関数 $\psi(\mathbf{r})$ と時間のみの関数 $\phi(t)$ に変数分離できるとき、**シュレーディンガー方程式**は $\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad i\hbar \frac{d\phi(t)}{dt} = E\phi(t)$

となる。

- ✓ 壁型ポテンシャルのエネルギーの高さが有限の場合には、波動関数が壁の外にしみ出す。
- ✓ 井戸型ポテンシャルで束縛された粒子のエネルギーは、波動関数の境界条件から、連続量ではなく、離散的な値をとる。

参考文献

- 小口武彦(編)「物理学D(原子物理学)」槇書店、1985
- 阿部龍蔵「量子力学入門(物理テキストシリーズ 6)」岩波書店、1987
- マルコム・E・ライズ「物理と数学の不思議な関係」(青木薫 訳)早川書房、2004
- 岸野正剛「直感でわかるシュレーディンガー方程式」丸善出版、2012
- 小野行徳「電子・物性系のための量子力学」森北出版、2015