

# 分子運動の量子論

<http://www1.doshisha.ac.jp/~bukka/qc.html>



## 目次

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 0. 物理定数と SI 単位:古典力学の基礎     | 5   |
| 1. 粒子と波動                   | 8   |
| 2. 波動方程式                   | 13  |
| 3. 一次元の箱の中の粒子              | 17  |
| 4. 演算子・期待値・固有値             | 21  |
| 5. 共役 $\pi$ 電子系に対する自由電子モデル | 27  |
| 6. 多次元系                    | 29  |
| 7. 二原子分子の運動の古典論相対運動と重心運動   | 33  |
| 8. 一次元調和振動子                | 35  |
| 9. 平面上の二原子分子の回転            | 42  |
| 10. 球面上の回転運動の量子論           | 47  |
| 11. 二原子分子の回転振動スペクトル        | 52  |
| 12. トンネル効果                 | 61  |
| A-1. 簡単な微積分の公式             | 66  |
| A-2. Gauss 関数の積分           | 69  |
| A-3. 初等微分方程式               | 72  |
| A-4. Taylor 展開             | 76  |
| A-5. 複素数                   | 77  |
| A-6. 一次結合・一次独立・一次従属        | 78  |
| A-7. 古典的 Hamiltonian       | 79  |
| A-8. 一次元調和振動子と Hermite 多項式 | 82  |
| A-9. 調和振動子の一般解の特徴          | 85  |
| A-10. 座標変換                 | 87  |
| A-11. 極座標                  | 89  |
| A-12. Legendre 多項式         | 94  |
| A-13. 前期量子論                | 97  |
| A-14. 古典的波動方程式の導出          | 101 |

## 参考書

授業の準備の際に参考になっている書物の主な物

- 物理化学一般
  - マッカーリ・サイモン (千原・江口・斉藤 訳)「物理化学」(上・下) 東京化学同人
  - アトキンス (千原・中村 訳)「物理化学」(上・下) 東京化学同人
  - アルバーティ (妹尾・黒田 訳)「物理化学」(上・下) 東京化学同人
  - ムーア (藤代 訳)「物理化学」(上・下) 東京化学同人
- 量子力学関係
  - 原島 鮮「初等量子力学」裳華房
  - シッフ (井上 訳)「量子力学」(上・下・演習) 吉岡書店
  - ハナ (柴田 訳)「化学者のための量子力学」倍風館
  - 阿武 聰信「量子力学入門」裳華房
  - 大岩 正芳「初等量子化学」 化学同人

- 古典

朝永振一郎「量子力学」(I, II) みすず書房

Pauling and Wilson "Introduction to Quantum Mechanics" Dover

## 0 物理定数及び SI 単位; 古典力学の基礎

### 0.1 物理定数

|              |  |                               |  |
|--------------|--|-------------------------------|--|
| 真空中の光速       | $c$                                    | $2.99792458 \times 10^8$      | $\text{m s}^{-1}$                        |
| 真空中の誘電率      | $\epsilon_0$                           | $8.854187816 \times 10^{-12}$ | $\text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$ |
| 電気素量         | $e$                                    | $1.60217733 \times 10^{-19}$  | C  |
| Planck 定数    | $h$                                    | $6.6260755 \times 10^{-34}$   | J s                                      |
| Boltzmann 定数 | $k_B$                                  | $1.380658 \times 10^{-23}$    | $\text{J K}^{-1}$                        |
| 電子の静止質量      | $m_e$                                  | $9.1093897 \times 10^{-31}$   | kg                                       |
| 陽子の静止質量      | $m_p$                                  | $1.6726231 \times 10^{-27}$   | kg                                       |
| 中性子の静止質量     | $m_n$                                  | $1.6749286 \times 10^{-27}$   | kg                                       |
| 原子質量単位       | $m_u$                                  | $1.6605402 \times 10^{-27}$   | kg                                       |
| Avogadro 定数  | $N_A$                                  | $6.0221367 \times 10^{23}$    | $\text{mol}^{-1}$                        |
| Rydberg 定数   | $R = m_e e^4 / 8 \epsilon_0^2 c^2 h^3$ | $1.0973731534 \times 10^7$    | $\text{m}^{-1}$                          |
| Bohr 半径      | $a_B = \epsilon_0 h^2 / \pi m_e e^2$   | $5.29177249 \times 10^{-11}$  | m  |

### 0.2 SI 基本単位の定義

|       |          |     |   |
|-------|----------|-----|---|
| メートル  | metre    | m   | 1/299792458 s の間に光が真空中を伝わる行程の長さ                             |
| キログラム | kilogram | kg  | 国際キログラム原器の質量  |
| 秒     | second   | s   | セシウム 133 原子の基底状態の 2 つの超微細構造の間の遷移に対応する放射の 9192631770 周期の継続時間 |
| ケルビン  | kelvin   | K   | 水の 3 重点の熱力学温度の 1/273.16                                     |
| モル    | mole     | mol | 0.012 kg の炭素 12 の中に存在する原子の数と等しい数の要素粒子を含む系の物質質量              |
| アンペア  | ampere   | A   |   |

### 0.3 接頭語

|           |       |    |     |            |       |       |      |
|-----------|-------|----|-----|------------|-------|-------|------|
| $10^{15}$ | peta  | P  | ペタ  | $10^{-15}$ | femto | f     | フェムト |
| $10^{12}$ | tera  | T  | テラ  | $10^{-12}$ | pico  | p     | ピコ   |
| $10^9$    | giga  | G  | ギガ  | $10^{-9}$  | nano  | n     | ナノ   |
| $10^6$    | mega  | M  | メガ  | $10^{-6}$  | micro | $\mu$ | マイクロ |
| $10^3$    | kilo  | k  | キロ  | $10^{-3}$  | milli | m     | ミリ   |
| $10^2$    | hecto | h  | ヘクト | $10^{-2}$  | centi | c     | センチ  |
| $10^1$    | deca  | da | デカ  | $10^{-1}$  | desi  | d     | デシ   |

### 0.4 エネルギーの単位

|       |              |                  |  |
|-------|--------------|------------------|--|
| ジュール  | joule        | J                | SI 単位系のエネルギー単位 $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$       |
| 電子ボルト | electronvolt | eV               | 1 V の電場中にある電子のポテンシャルエネルギー $1 \text{ eV} = e \text{ J}$               |
| カイザー  | keiser       | $\text{cm}^{-1}$ | $1 \text{ cm}^{-1}$ の光子 1 個のエネルギー $1 \text{ cm}^{-1} = ch \text{ J}$ |
| カロリー  | calorie      | cal              | $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$                                    |

- $\text{cm}^{-1}$  は昔は K と書いたが、現在この記号は使用してはならない。
- cal はなるべく使用しない方が望ましいが、使用する場合には定義を示す。
- eV は SI 単位ではないが、当面定義を示さずに使用することが出来る。

## 0.5 その他の物理量の単位

|    |    |       |   |
|----|----|-------|---|
| 力  | N  | ニュートン | $\text{m kg s}^{-2}$  |
| 圧力 | Pa | パスカル  | $\text{N m}^{-2} = \text{m}^{-1} \text{kg s}^{-2}$            |
| 仕事 | J  | ジュール  | $\text{N m} = \text{m}^2 \text{kg s}^{-2}$                    |
| 電荷 | C  | クーロン  | A s   |
| 電位 | V  | ボルト   | $\text{J C}^{-1} = \text{m}^2 \text{kg s}^{-3} \text{A}^{-1}$ |

## 0.6 古典力学の基礎

### 0.6.1 Newton 方程式

古典的な力学の世界では Newton 方程式を解けば、物質の運動のすべてがわかる。今質量  $m$  の物体が一次元座標 ( $x$  方向) に運動している場合を考える。時刻  $t$  における物体の場所を  $x(t)$  と書く。すなわち  $x$  は  $t$  の関数である。物体が場所  $x$  にいるときに働く力を  $F(x)$  と書く。すなわち  $F$  は  $x$  の関数である。時刻  $t$  における物体の速度  $v(t)$  は場所の変化量なので

$$(0.1) \quad v(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{x(t + \Delta t) - x(t)}{\Delta t} = \frac{dx(t)}{dt}$$

時刻  $t$  における加速度  $a(t)$  は速度の変化量である

$$(0.2) \quad a(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{v(t + \Delta t) - v(t)}{\Delta t} = \frac{dv(t)}{dt} = \frac{d^2x(t)}{dt^2}$$

Newton の法則は物体に作用する力と加速度、質量の関係式を与えるものであり

$$(0.3) \quad F(x) = ma(t)$$

物体の運動量  $p(t)$  は次式で与えられる

$$(0.4) \quad p(t) = mv(t)$$

運動量を用いると運動方程式は

$$(0.5) \quad F(x) = \frac{dp(t)}{dt}$$

ポテンシャルエネルギー ( $V(x)$ ) とはその場所で物体になしうる仕事の量であり、ポテンシャルエネルギーの勾配にマイナスをつけたものが物体に作用する力  $F(x)$  となる。すなわち

$$(0.6) \quad F(x) = -\frac{dV(x)}{dx}$$

Newton の法則は次のようにも書ける

$$(0.7) \quad -\frac{dV(x)}{dx} = m \frac{d^2x(t)}{dt^2}$$

これは  $x$  に関する二階の微分方程式である。もし  $V(x)$  が  $x$  の関数としてはっきりと形がわかっている、初めの座標位置 ( $x(0)$ ) と初速度 ( $v(0)$ )、 $x$  の一次微分) が与えられていれば、座標の時間変化 (物質の軌跡) が正確に求まる。

## 演習問題

- 0-1. 次の物理量に対する SI 基本単位は何か。名称と記号を記せ。  
(1) 長さ (2) 質量 (3) 時間 (4) 熱力学温度 (5) 物質量 (6) 電流
- 0-2. 次の物理量に対する SI 単位は何か。名称と記号と定義とを記せ。  
(1) 力 (2) 圧力 (3) エネルギー (4) 仕事 (5) 振動数 (6) 電荷
- 0-3. 次の非 SI 単位はどの物理量の単位か。また、名称と SI 単位への換算法をのべよ。  
(1) cm (2) erg (3) dyn (4) min (5) Torr (6) mmHg
- 0-4. 次の単位は使用してはならない。SI 単位ではどう書くべきか。  
(1) cc (2) K (波数の単位カイザー) (3)  $\mu$  (4) sec (5) hr
- 0-5. 次の単位は SI 単位ではないが、当面定義を示さずに使用できる。定義するとすればどうなるか。また名称は何か。  
(1) min (2)  $\ell$  (3) eV (4)  $\text{\AA}$  (5) bar (6) atm
- 0-6. 次の 4 つの単位はエネルギーの単位として使用される。また換算表を作れ。  
(1) J (2) eV (3)  $\text{cm}^{-1}$  (4) cal
- 0-7. 次の物理定数のうちで、その値が厳密に定義された量はどれか。また測定によって決定された量はどれか。  
(1) 真空中の光速  $c$  (2) 電気素量  $e$  (3) Planck 定数  $h$  (4) Boltzmann 定数  $k_B$
- 0-8. 物理定数の値と定義式とから、Rydberg 定数の値を  $\text{cm}^{-1}$  単位で計算せよ。
- 0-9. 物理定数の値と定義式とから、Bohr 半径の値を  $\text{\AA}$  単位で計算せよ。

# 1 粒子と波動

前世紀終わりから今世紀初めにかけて、光や電子の振る舞いが明らかになるとともに、それまで知られていた古典物理学に対する問題点が認識されはじめた。この節では、光と電子に関わる興味深い現象である光電効果を例にして、光と電子にみられる粒子と波動の二重性について述べる。さらに、電子の電荷と質量を測定した有名な実験を紹介する。

## 1.1 波動

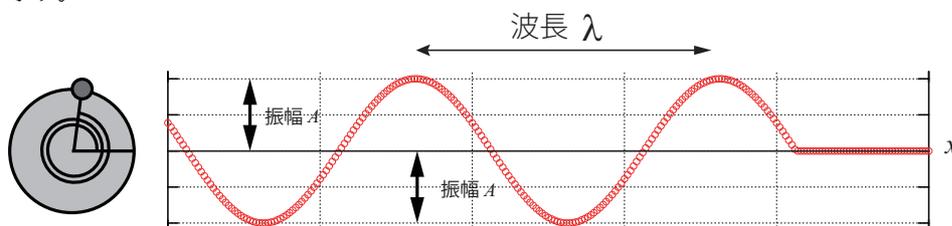
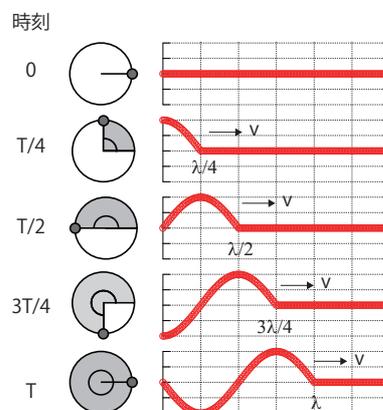
波動とは振動が伝わっていく現象である。図は最も基本的な波である正弦波の伝わる様子を模式的に示したものである。円周上を等速で回転する等速円運動の  $y$  軸方向への高さが波の高さに対応する。回転するときに行ける高さ方向への振動が波として伝わる。一回転するのにかかる時間  $T$  が波の周期であり、その逆数  $\nu$  が一秒間に回る回数、すなわち振動数である。一周期で波が進む距離を波長  $\lambda$  と呼ぶ。波が進む速度  $v$  と波長  $\lambda$ 、振動数  $\nu$  には次の関係式が成立する。

$$(1.1) \quad v = \nu \lambda$$

正弦波の式は次式で与えられる。

$$(1.2) \quad y(x, t) = A \sin \frac{2\pi}{T} \left( t - \frac{x}{v} \right) = A \sin(\omega t - kx)$$

ここで  $A$  は振幅（波の高さ）であり、 $\omega$  は角速度で  $\omega = 2\pi\nu$  で与えられる。また  $k (= 2\pi/\lambda)$  は波数と呼ばれる量であり、単位長さあたりに波が何個あるかを示す。



## 1.2 光の回折と干渉 ～ 光の波動性 ～

光の本性は何かという問題に関しては古くから議論があった。Huygens（波動説）と Newton（粒子説）の対立は有名である。古典力学的には、干渉・回折がみられることから波動説に落ち着いていた。すなわち光は電磁波の一種であり、古典的には電位が空間を波として伝わっていく現象としてとらえられる。

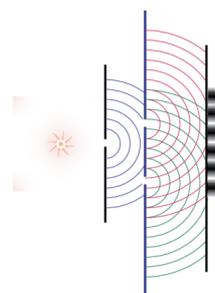
すなわち空間の電位を  $E(x, t)$  で表すと

$$(1.3) \quad E(x, t) = E_0 \sin(\omega t - kx)$$

で与えられる。可視光の波長  $\lambda (= 2\pi/k)$  は 400 nm から 700 nm の範囲にある。また真空中では光の進む速度  $c$  は波長によらず一定であり、光は波長もしくは振動数  $\nu$  のどちらかが決まれば、もう一方が決まる。

$$(1.4) \quad c = \nu \lambda$$

Young は点光源からでた光を二つのスリットを通してパネルに投影すると明暗の縞が現れることを見出した。これは光が波であり、その重ね合わせによって光の強弱が生じることによる。光路差が波長の整数倍の場合は強めあい、半整数倍で弱めあう。すなわち、

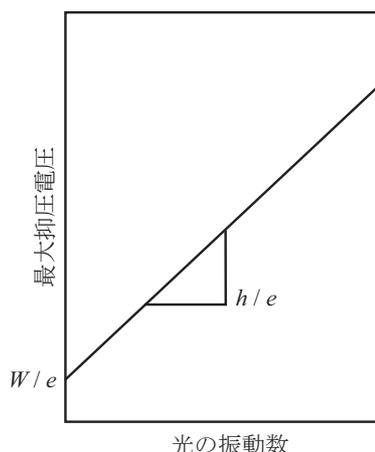
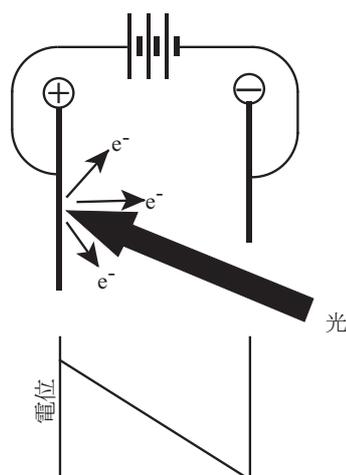


$$(1.5) \quad E = E_1 + E_2 = E_0 \sin(\omega t - kx_1) + E_0 \sin(\omega t - kx_2) \\ = 2E_0 \sin\left(\frac{2\omega t - k(x_1 + x_2)}{2}\right) \cos\left(\frac{k(x_2 - x_1)}{2}\right)$$

### 1.3 光電効果 ～ 光の粒子性 ～

金属板に X 線や紫外線（波長  $\lambda$  で強度  $I$  の光）をあてると電子が飛び出す（光電子）。それを受け止めるための極板において、光電子を電流として観測する。さらに、光電子が飛び出すのを阻害する方向に抑圧電圧  $V$  をかける。

- (1)  $\lambda > \lambda_t$  の時  $I$  に関わらず光電子なし
- (2)  $\lambda < \lambda_t$  の時  $I$  に関わらず光電子あり
- (3) 光をあてるとただちに光電子が出る
- (4) 光電流は  $I$  に比例する（ $I$  を強くすると光電子数が増える。光電子の速度が速くなるのではない）
- (5) 光電効果の生じる最大抑圧電圧  $V_{\max}$  は  $I$  によらない
- (6)  $V_{\max}$  は  $\lambda$  が短いほど大きい



これらの現象は光の波動説では説明できないが、もしも光が  $h\nu$  というエネルギーを持つ粒子だったら説明が付く。 $h$  は Planck 定数、 $\nu$  は光の振動数である。金属原子が電子を放出するためには最低  $W$  のエネルギーが必要であるとする。 $W$  は仕事関数という。金属原子は一回に一粒ずつの光の粒子を吸収するとする。 $h\nu \leq W$  ならば、電子は放出されない。 $h\nu > W$  ならば、 $h\nu - W$  のエネルギーを持った電子が放出される。

$$(1.6) \quad eV_{\max} = E_{\max} = h\nu - W$$

### 1.4 光量子・光子

光電効果の他にも、黒体輻射、コンプトン効果、低温の固体比熱、原子スペクトル等、光の波動説で説明できない現象がある。では光は 100 % 粒子なのかといえば、答えは否であり、光は 100 % 波動なのかといえば、答えは否である。ただし、次のような量を光のエネルギーの最小単位と考えることができ、それを光量子とよぶ。

$$(1.7) \quad E = h\nu$$

また、 $p$  を運動量、 $c$  を光速として次の関係が成り立つ。

$$(1.8) \quad p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

## 1.5 電子の電荷と質量 ～ 電子の粒子性 ～

### 1.5.1 Millikan の油滴実験

電子の電荷を測定する実験。空気中に油滴を生じさせ、それを帯電させる。電荷は電子の電荷の整数倍  $Ze$  のはずである事に注目する。まず、油滴の落下速度を測る。このとき、重力、空気による浮力、空気からの摩擦力がつりあうので、摩擦力  $F = 6\pi\eta Rv$  と落下速度  $v$  から油滴の半径  $R$  と質量  $m$  とがわかる。

$$(1.9) \quad v = \frac{2}{9} \frac{\rho - \rho'}{\eta} g R^2$$

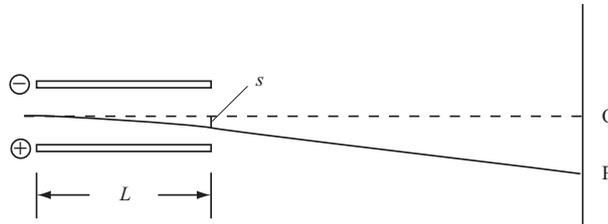
ここで、 $F$  は空気による抵抗力、 $\eta$  は空気の粘度、 $\rho$  は油滴の密度、 $\rho'$  は空気の密度、 $g$  は重力加速度である。次に、落下している油滴に上下から電場  $E$  をかけて静止させる。このとき、重力と電場による力がつりあう。

$$(1.10) \quad EZe = mg$$

多くの油滴について測定を繰り返せば  $e$  がわかる。電気素量は  $e = 1.6217733 \times 10^{-19}$  C であることが知られている。

### 1.5.2 Thomson の陰極線の実験

電子の電荷割る質量  $e/m_e$  を測定する実験。まず、陰極線を発生させる。次に、電極間に電場をかけ陰極線を屈曲させる。



このとき、スクリーン上で O からの変位 P を測定することで、 $s$  を決める。

$$(1.11) \quad s = \frac{1}{2} \frac{eE}{m_e} \left( \frac{L}{v} \right)^2$$

$$(1.12) \quad \frac{e}{m_e} = \frac{2sv^2}{EL^2}$$

ここで、 $v$  は陰極線中の電子の速度、 $m_e$  は電子の質量、である。

電場の効果を打ち消すように、紙面と垂直に磁場  $H$  をかけると  $v$  がわかる。

$$(1.13) \quad Ee = Hev$$

$$(1.14) \quad v = \frac{E}{H}$$

これから  $e/m_e$  がわかる

電子の静止質量は  $m_e = 9.1093897 \times 10^{-31}$  kg である。なぜ「静止」質量というのか？それは、高速の粒子では相対論的な効果を考える必要があるからである。

## 1.6 電子線回折 ～ 電子の波動性 ～

電子をビーム状に飛ばした電子線が光と同様の回折現象を示すことが、Davisson と Germer によって 1927 年に示された。これは、それまで粒子だと考えられていた電子が波動としての性質を持つことを示している。

## 1.7 物質波 de Broglie wave

電子だけでなく、いままで粒子であると思っていた物質は一般に波動としての性質を持っている。そのような波動を物質波という。

$$(1.15) \quad \lambda = \frac{h}{p}$$

物質波の波長が十分短ければ、粒子と見なして差し支えない。

物質波の考え方は、光量子の裏返しとして、1923 年に de Broglie によって提唱された。これは、電子線回折現象の発見以前のことである。

### 演習問題

1-1. 100 W の水銀灯がある。

- (1) 100 W は 1 s に何 J のエネルギーを消費していることに相当するか。
- (2) 光源から 1 m 離れた場所で、単位時間単位面積あたりのエネルギーの流れはどれだけか。水銀灯の効率は 100 % であるとする。
- (3) そこに置かれた金属原子が 1 s に受け取るエネルギーはどれだけになるか。金属原子の直径は  $1 \text{ \AA}$  で、エネルギー吸収効率は 100 % であるとする。
- (4) 光は完全に波動であるとして、金属の仕事関数が 2 eV である時、光電子が飛び出すのに必要なエネルギーを吸収するまでにどれくらいの時間がかかるか。

1-2. 光電効果に関する実験事実が光の波動説と矛盾する点についてのべよ。

1-3. Na の光電効果について。

- (1) Na の仕事関数  $W$  は 1.82 eV である。光電効果が生じる最長波長  $\lambda_t$  を計算せよ。
- (2) Na に波長 250 nm の光を照射した。光電効果が生じる最大の抑制電圧  $V_{\max}$  を計算せよ。

1-4. Li の光電効果について。照射光 300 nm の時  $V_{\max} = 1.83 \text{ V}$ 、400 nm の時  $V_{\max} = 0.80 \text{ V}$  である。

- (1) 仕事関数  $W$  と Planck 定数  $h$  を見積もれ。
- (2) 光電効果の生じる最長波長  $\lambda_t$  を計算せよ。

1-5. K 金属は、波長 552 nm 以上の光では光電効果を示さない。

- (1) 仕事関数  $W$  を見積もれ。
- (2) 照射光 300 nm、抑制電圧ゼロの時、光電子の運動エネルギーを見積もれ。
- (3) 照射光 400 nm の時、光電効果が生じる最大の抑制電圧  $V_{\max}$  を計算せよ。

1-6. Cr 金属は、4.40 eV の仕事関数を持つ。

- (1) 光電効果が生じる最長波長  $\lambda_t$  を計算せよ。
- (2) 波長 200 nm の光を照射した。光電効果が生じる最大の抑制電圧  $V_{\max}$  を計算せよ。

1-7. Ag の光電効果について。照射光 230 nm の時  $V_{\max} = 0.80 \text{ V}$  である。

- (1) 仕事関数  $W$  を見積もれ。
- (2) 最長波長  $\lambda_t$  を計算せよ。

1-8. 次の場合に物質波の波長を計算せよ。単位を明記すること。

- (1) 体重 60 kg の人間が 100 m を 10 s で走る時。
- (2)  $150 \text{ km h}^{-1}$  の野球のボール。質量 140 g。

(3)  $2.7 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$  で飛ぶ陽子。

(4) 運動エネルギー  $7 \times 10^{-19} \text{ J}$  で金箔から飛び出した光電子。

1-9. 次の運動エネルギーを持つ電子の場合に物質波の波長を計算せよ。単位を明記すること。

(1) 1 eV      (2) 100 eV      (3) 10 keV

1-10. 電子が光速  $c$  の 4 分の 1 の速さで飛んでいる。

(1) 相対論的な効果を見捨て、物質波の波長を計算せよ。

(2) 相対論によると、静止質量  $m_0$  の物体が速度  $v$  で運動するときの質量は次のように表される。

$$(1.16) \quad m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - (v^2/c^2)}}$$

相対論的な効果を見込んで物質波の波長を計算せよ。

(3) 電子の速度が光速の 1000 分の 1 である時、(1), (2) と同様の問に答えよ。

1-11. 電子の物質波の波長を 0.1 nm 程度にするためにはどの程度の電圧で加速する必要があるか計算せよ。

1-12. 出力が 10 mW である時、次のレーザーは 1 s 間にいくつの光子を放出しているか。

(1) He-Ne レーザー      波長 633 nm

(2) Ar<sup>+</sup> レーザー      波長 529 nm

(3) Ar<sup>+</sup> レーザー      波長 355 nm

(4) He + Cd<sup>+</sup> レーザー      波長 325 nm

1-13. 次の波長の光子の振動数、波数、運動量を見積もれ。

(1) X 線 1 nm      (2) 紫外線 250 nm      (3) 可視光 500 nm      (4) 赤外線 1 mm

(5) マイクロ波 1 mm      (6) ラジオ波 100 m

1-14. 水素原子をイオン化するには最低 13.60 eV のエネルギーが必要である。水素をイオン化し得る光の最長波長を見積もれ。

## 2 波動関数と波動方程式

粒子と波動の二重性を無視することのできないような量子的現象に対する理解を深めるためには、量子力学的な波動関数をつかさどる波動方程式 (Schrödinger 方程式) を知る必要がある。波動方程式は、古典的な Newton の運動方程式と対比すべき方程式であり、今後の全ての理論の出発点となる方程式である。ここでは、まず古典的な波動現象に対する方程式を解説した後、量子力学的な Schrödinger の波動方程式を示す。

### 2.1 古典的波動方程式

前節で示したように、正弦波の方程式は次式で与えられる。

$$(2.1) \quad u(x, t) = u_0 \sin(\omega t - kx)$$

ここで  $u_0$  は振幅であり、 $\omega$  は角振動数、 $k$  は波数でありそれぞれ周期  $T$ 、波長  $\lambda$  と次のような関係式にある。

$$(2.2) \quad \omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi\nu$$

$$(2.3) \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

波の進む速度を  $v$  で表すことにすると、

$$(2.4) \quad v = \frac{\omega}{k}$$

正弦波は次の微分方程式を満足する。

$$(2.5) \quad \frac{\partial^2}{\partial t^2} u(x, t) = v^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x, t)$$

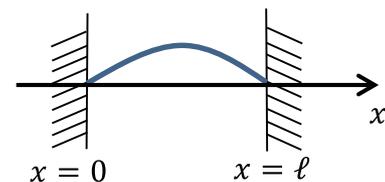
この式を古典的波動方程式と呼ぶ。波動方程式を、弦にはたらく力と運動の方程式から導き出す方法については A-14 に詳細が書いてある。次の節以降で、この波動方程式を満足する別の解を求める。

### 2.2 変数分離

図のように両端を固定された弦の振動を考える。この弦の振動表示方程式を古典的波動方程式を解くことによって求めることを考える。両端が固定されているので任意の時刻  $t$  に対して

$$(2.6) \quad u(0, t) = 0$$

$$(2.7) \quad u(\ell, t) = 0$$



仮に次のように書けるとする。

$$(2.8) \quad u(x, t) = f(x)F(t)$$

このとき、波動方程式は次のようになる。

$$(2.9) \quad F(t) \frac{d^2 f(x)}{dx^2} = \frac{1}{v^2} f(x) \frac{d^2 F(t)}{dt^2}$$

両辺を  $u(x, t) = f(x)F(t)$  で割る。

$$(2.10) \quad \frac{1}{f(x)} \frac{d^2 f(x)}{dx^2} = \frac{1}{v^2 F(t)} \frac{d^2 F(t)}{dt^2}$$

左辺は  $x$  のみの関数, 右辺は  $t$  のみの関数なので, どんな  $x, t$  に対してもこの式が成り立つためには, 両辺が  $x$  にも  $t$  にも無関係の定数  $\alpha$  に等しくなければならない

$$(2.11) \quad \frac{d^2 f(x)}{dx^2} - \alpha f(x) = 0$$

$$(2.12) \quad \frac{d^2 F(t)}{dt^2} - \alpha v^2 F(t) = 0$$

二次元の方程式が一次元の二つの独立な方程式になる。このような操作を変数分離という。

## 2.3 時間部分

$$(2.13) \quad \frac{d^2 F(t)}{dt^2} = \alpha v^2 F(t)$$

$\alpha = 0$  の時には  $F(t) = A_1 t + A_2$  となる。これは, 振動的な波動ではなく, 単調な増加または減衰を表す。 $t = -\infty$  または  $t = \infty$  で発散し, 通常の波動を表すには適当でない。 $\alpha > 0$  ならば  $\alpha v^2 = \beta^2$  と置いて次の式が得られる。

$$(2.14) \quad F(t) = a_1 e^{\beta t} + a_2 e^{-\beta t}$$

これは, 振動的な波動ではなく, 単調な増加または減衰を表す。 $t = -\infty$  または  $t = \infty$  で発散し, 通常の波動を表すには適当でない。 $\alpha < 0$  ならば  $\alpha v^2 = -\omega^2$  と置いて次の式が得られる。

$$(2.15) \quad F(t) = b_1 \sin \omega t + b_2 \cos \omega t$$

角周波数  $\omega$  の周期的な波動を表す。定常波に対してはこのようになっていなければならない。すると, 古典的な波動関数は次のようにも書けることになる。

$$(2.16) \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x) = -\frac{\omega^2}{v^2} u(x) = -k^2 u(x)$$

## 2.4 定常波

時間的に変化しない波動を定常波という。ここでは両端が固定されている振動 (たとえば弦楽器の弦) を考える。境界条件は両端  $x = 0$  と  $x = L$  で振動なし, つまり  $u(0, t) = u(L, t) = 0$  である。変数分離型で書くと  $f(0)F(t) = f(L)F(t) = 0$  だから,  $f(x)$  のみに関して  $f(0) = f(L) = 0$  である。ところで,

$$(2.17) \quad \alpha = -\frac{\omega^2}{v^2} = -k^2$$

だから

$$(2.18) \quad \frac{d^2 f(x)}{dx^2} + k^2 f(x) = 0$$

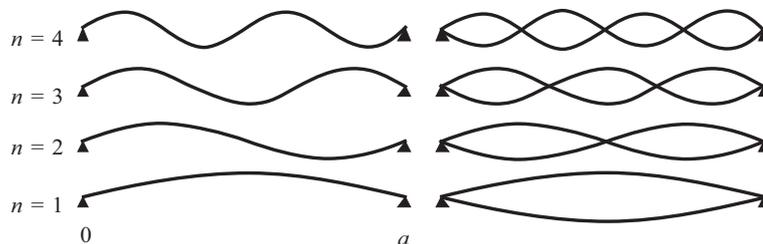
この微分方程式の一般解は

$$(2.19) \quad f(x) = c_1 \sin kx + c_2 \cos kx$$

境界条件から直ちに  $c_2 = 0$  である。 $c_1$  に関しては、境界条件のみからでは決まらないが、少なくとも  $c_1 \neq 0$  でなければならない。なぜなら、 $c_1 = 0$  は振動のない状態のみを表すからである。従って、境界条件を満たすためには

$$(2.20) \quad kL = n\pi, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

でなければならない。 $n = 0$  は振動していない状態を表す。 $c_1$  は振動の最大振幅で決まる。



## 2.5 量子力学的波動方程式

次の形の古典的波動方程式を考える。

$$(2.21) \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x) = -k^2 u(x)$$

この式から、de Broglie の物質波が従うべき方程式を導く。

$$(2.22) \quad p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$$

古典的に粒子のエネルギーを表すと、運動エネルギーとポテンシャルエネルギー  $V(x)$  の和なので

$$(2.23) \quad E = \frac{p^2}{2m} + V(x) = \frac{mv^2}{2} + V(x)$$

これを先の波動方程式に代入し、波動関数を  $u(x)$  の代わりに  $\psi(x)$  と書くと

$$(2.24) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

この式を時間に依存しない Schrödinger 方程式という。この式が物理化学 III と IV の内容の基礎になる方程式である。

### 演習問題

- 2-1.  $x(t) = \cos \omega t$  であるとき振動数を求めよ。また、 $x(t) = A \cos \omega t + B \sin \omega t$  であるとき、振動数を求めよ。
- 2-2. 次のような時間を含まない古典的波動方程式を考える。

$$(2.25) \quad \frac{d^2 X(x)}{dx^2} + k^2 X(x) = 0$$

- (1) 次の式が一般解であることを示せ。

$$(2.26) \quad X(x) = c_1 \sin kx + c_2 \cos kx$$

(2) 波長  $\lambda$  と  $k$  との間にはどのような関係があるか。  $k$  は波数と呼ばれる。

(3) 波の速度が  $u$  であるとき、波数  $k$  と振動数  $\nu$  との間にはどのような関係があるか。

2-3. 古典的波動方程式は次のように書くこともできる。

$$(2.27) \quad \frac{d^2}{dx^2} f(x) = -\frac{\omega^2}{u^2} f(x)$$

(1) 光子のエネルギーと物質波の波長から位相速度  $u = \nu\lambda$  を計算せよ。

(2)  $\omega = 2\pi\nu$  は角周波数と呼ばれる。どのような意味を持つ量か。

(3) 古典的波動方程式から時間に依存しない Schrödinger 方程式を導け。

2-4. 三次元空間における古典的波動方程式はどのように書くことが出来るか。

2-5. 一次元の時間を含む Schrödinger 方程式は次のように書けることが知られている。

$$(2.28) \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) + V(x)\Psi(x, t)$$

$\Psi(x, t) = \psi(x)f(t)$  とかけると仮定してこの方程式を変数分離し、 $\psi(x)$  と  $f(t)$  に対する方程式を求めよ。 $\psi(x)$  に対する方程式は時間に依存しない Schrödinger 方程式になる。

### 3 一次元の箱の中の粒子

以下の章で Schrödinger 方程式を具体的な問題に適用する。最初に取り扱うのは一次元の箱の中の粒子である。箱といっても一次元なので実際にはチューブの中の運動のようなものである。数学が簡単なのでこの問題を最初に解説するのだが、物理化学的に無意味なモデルでは決してない。たとえば分子中の電子の運動のモデルであり、三次元に拡張すれば理想気体のモデルになる。これらの応用は次節以降で述べるが、ここでは Schrödinger 方程式の解法と解の性質について理解を深める。

#### 3.1 古典論

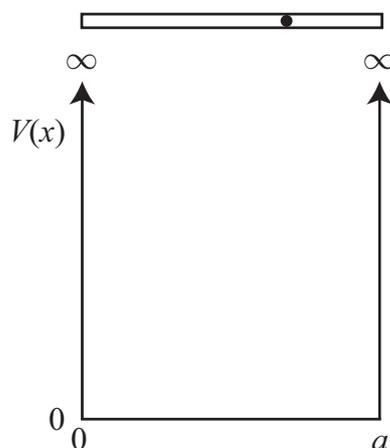
質量  $m$  の粒子が次のポテンシャルの中を運動する。

$$(3.1) \quad V(x) = \begin{cases} 0 & \text{at } 0 < x < a \\ \infty & \text{at } x \leq 0 \text{ or } x \geq a \end{cases}$$

力は  $F = -\frac{dV(x)}{dx}$  なので、 $0 < x < a$  の範囲では  $F = 0$  で、粒子は等速運動する。 $|x| = a$  の位置で粒子の受ける力は無限大となるが、ここでは粒子と壁とが完全弾性衝突するとみなす。(エネルギーが保存するような系)。粒子のエネルギーを  $E$  として

$$(3.2) \quad |p| = \sqrt{2mE}$$

エネルギー  $E$  は任意の値をとることができる。速度は位置によらない。



#### 3.2 Schrödinger 方程式

$$(3.3) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \phi(x) + V(x)\phi(x) = E\phi(x)$$

$x \leq 0$  及び  $x \geq a$  では  $V(x) = \infty$  なので方程式を満たす解は  $\phi(x) = 0$  である。 $0 < x < a$  の範囲では  $V(x) = 0$  なので

$$(3.4) \quad \frac{d^2}{dx^2} \phi(x) = -k^2 \phi(x), \quad \left| \frac{2mE}{\hbar^2} \right| = k^2$$

$V(x) = \infty$  と  $V(x) = 0$  の領域の境界で次の条件が課せられる。

$$(3.5) \quad \phi(0) = \phi(a) = 0$$

方程式の一般解は次のように書ける。

$$(3.6) \quad \phi(x) = A \sin kx + B \cos kx$$

$A, B$  は境界条件から決定する。まず  $\phi(0) = 0$  から

$$(3.7) \quad B = 0$$

次に  $\phi(a) = 0$  から

$$(3.8) \quad A \sin ka + B \cos ka = 0$$

あわせると

$$(3.9) \quad A \sin ka = 0$$

$A$  は、境界条件のみからでは決まらない。ただし、波動関数が量子的な粒子の状態を表現しているとすれば、 $A = 0$  は物理的に意味がない。なぜなら、その場合  $\phi(x) = 0$ 、つまり至る所で波動がないことになる。これは、粒子がどこにも存在しないことを意味している。物理的に意味がある解は、 $A \neq 0$  でかつ  $B = 0$  であり、次の条件を満たす場合である。

$$(3.10) \quad \sin ka = 0$$

これは次のことを意味する

$$(3.11) \quad ka = \pi n \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

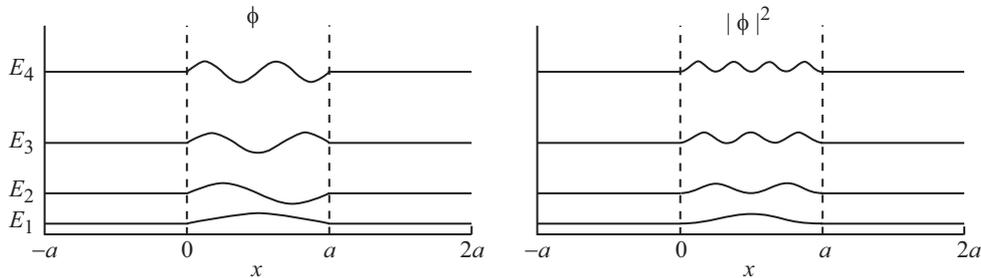
$$(3.12) \quad \phi(x) = A \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

$n = 0$  は、 $A = 0$  が無意味であるのと同じ理由で物理的に意味がない。(古典的な定常波の波動関数の場合との違いに注意。)

エネルギーは次のように与えられる。

$$(3.13) \quad E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

一次独立な波動関数が独立な状態(準位)を表現すると考える。波動関数が一次従属であるような状態は独立ではない。 $\sin(-x) = -\sin(x)$  だから、 $n < 0$  の波動関数は単に  $n > 0$  の波動関数に  $-1$  を掛けたものである。よって、波動関数が一次従属であり、 $n < 0$  の状態と  $n > 0$  の状態とは独立ではない。この場合は、全く同じ状態である。普通、 $A$  が正になるように波動関数を書く。



### 3.3 波動関数の直交性

一般に、同じ Hamiltonian から導かれた一次独立な波動関数は直交している。(この直交は、なす角が  $90^\circ$  であるという意味ではない。)

$$(3.14) \quad \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n^*(x) \phi_m(x) dx = \int_{-a}^a \phi_n^*(x) \phi_m(x) dx \equiv \langle \phi_n(x) | \phi_m(x) \rangle = 0 \quad \text{for } n \neq m$$

$\langle \phi_n(x) |$  はブラ、 $|\phi_m(x)\rangle$  はケットという。あわせてブラケットで、カッコの意味である。ブラとケットを組み合わせるのは、 $x$  の全範囲で積分することを表す。多次元の波動関数の場合は全空間で積分の意味になる。(ホントはベクトルの内積として意味づけられる)

$n = m$  の場合には、次の規格化条件が課せられる。この意味については、次節で述べる。

$$(3.15) \quad \langle \phi_n(x) | \phi_n(x) \rangle = 1$$

この条件から  $A$  の値が決まる。 $A$  を規格化定数という。

$$(3.16) \quad \langle \phi_n(x) | \phi_n(x) \rangle = A^2 \int_0^a \sin^2 \left( \frac{n\pi x}{a} \right) dx = 1$$

$$(3.17) \quad A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

一般に、同じ Hamiltonian から導かれた一次独立な波動関数の組  $\phi_n$  は完全系をなす。つまり、任意の関数  $\psi(x)$  が  $\phi_n(x)$  で次のようにかける。

$$(3.18) \quad \psi(x) = \sum_n^{\infty} c_n \phi_n(x)$$

### 3.4 別解

$$(3.19) \quad \frac{d^2}{dx^2} \phi(x) = -k^2 \phi(x)$$

$$(3.20) \quad \left| \frac{2mE}{\hbar^2} \right| = k^2$$

この一般解は次のようにも書ける。

$$(3.21) \quad \phi(x) = C e^{ikx} + D e^{-ikx}$$

この一般解は先のものとは違うように見える。しかし 次の Euler の公式を思い出そう。

$$(3.22) \quad e^{ix} = \cos x + i \sin x$$

任意定数を複素数とすれば、先の一般解で表せる関数は全て今の一般解でも表せることが解る。境界条件  $\phi(0) = 0$  から次の式が得られる。

$$(3.23) \quad C + D = 0$$

また、 $\phi(a) = 0$  から次の式が得られる。

$$(3.24) \quad C e^{ika} + D e^{-ika} = 0$$

第一の条件から  $D = -C$  である。従って波動関数は次のようになる。

$$(3.25) \quad \phi(x) = 2iC \sin kx$$

二番目の境界条件は次のようになる。

$$(3.26) \quad 2iC \sin ka = 0$$

これは、 $A = 2iC$  とすれば先の場合と等しい。結局、境界条件を満たす解は、一般解の書き方に関わらず同じになる。

### 演習問題

3-1. 次のようなポテンシャル中に於ける質量  $m$  の粒子の一次元運動について考える。

$$(3.27) \quad V(x) = \begin{cases} 0 & \text{at } -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2} \\ \infty & \text{at } x \leq -\frac{a}{2} \text{ or } x \geq \frac{a}{2} \end{cases}$$

(1) Schrödinger 方程式を書け。

(2) 規格化された波動関数とエネルギー準位とを求めよ。ただし、境界条件は  $\psi(a/2) = \psi(-a/2) = 0$  で与えられるとする。

3-2. 次の 4 つの関数を  $-\frac{\pi}{k} \leq x \leq \frac{\pi}{k}$  の範囲で考える。

$$(3.28) \quad \sin kx, \quad \cos kx, \quad e^{ikx}, \quad e^{-ikx}$$

(1) どの組み合わせが直交しているか。

(2) 他の 3 つの関数の一次結合で表されるものを表せ。

3-3. 次のようなポテンシャル中に於ける質量  $m$  の粒子の一次元運動について考える。

$$(3.29) \quad V(x) = \begin{cases} 0 & \text{at } -a < x < a \\ \infty & \text{at } x \leq -a \text{ or } x \geq a \end{cases}$$

(1) 波動関数は  $x = 0$  について対称又は反対称であることを示せ。

$$(3.30) \quad \psi_n(x) = \psi_n(-x) \quad \text{or} \quad \psi_n(x) = -\psi_n(-x)$$

(2) ハミルトニアンが  $x$  を  $-x$  と置き換えるような操作について対称であることを示せ。

$$(3.31) \quad \hat{H}(x) = \hat{H}(-x)$$

(3) (2) の結果から Schrödinger 方程式が次のように書けることを示せ。

$$(3.32) \quad \hat{H}(x)\psi_n(-x) = E_n\psi_n(-x)$$

(4) 縮退のない場合  $c$  を定数として次の関係が成り立たなくてはならない。

$$(3.33) \quad \psi_n(-x) = c\psi_n(x)$$

(3) の結果から (1) の結果が導かれることを示せ。

3-4. 幅が 0.2 nm の一次元の箱の中に閉じこめられた電子の基底状態エネルギーを数値計算せよ。

3-5. 次のようなポテンシャル中に於ける質量  $m$  の粒子の一次元運動について考える。

$$(3.34) \quad V(x) = \begin{cases} 0 & \text{at } 0 < x < a \\ \infty & \text{at } x \leq 0 \text{ or } x \geq a \end{cases}$$

(1) 粒子の運動量の二乗の期待値を求めよ。

(2) 粒子の運動量の二乗の期待値の平方根を求めよ。

(3) 前問の結果が de Broglie 波の関係を満たすためには、物質波の波長はどう表されなければならないか。

3-6. 静止質量  $m_0$ 、光速  $c$  であるとき、 $m_0c^2$  を静止質量エネルギーという。粒子を長さ  $L$  の一次元の箱に閉じこめたとき、基底状態エネルギーが静止質量エネルギーと等しくなる長さを求めよ。

3-7. 粒子を箱に閉じこめるには力が必要である。

(1)  $dE = -FdL$  として、力  $F$  と箱の長さ  $L$ 、粒子の質量  $m$ 、量子数  $n$  の関係を導け ( $E$  はエネルギー)。の関係を導け。

(2) 電子が基底状態にあるとして、 $F = 1 \text{ N}$  になる長さを求めよ。

3-8. 1 kg の粒子が長さ 1 m の箱の中で、運動エネルギー 1 J で運動している。

(1) 量子数を見積もれ。

(2) 量子数が 1 変化したときのエネルギーの変化量を見積もれ。

(3) 量子的な効果は事実上観測可能か。

## 4 演算子・期待値・固有値

量子力学では、物理量に対応する演算子が重要な役割をはたす。波動関数に演算子をはたらかせることにより、様々な量を計算することができる。ここでは、一次元の箱の中の粒子の問題を例にして、演算子の用例を具体的に述べる。さらに、不確定性原理について簡単に触れる。

### 4.1 確率の古典論

古典的な粒子（波動との二重性を持たない粒子）では、位置と運動量は独立した変数であり、常に確定した値を持っている。実験手段の許す限り、いくらでも精密に測定できる。

ただし、測定をランダムに繰り返した場合には、粒子の状態の変化によって測定値にばらつきが生じる。エネルギーが保存されている一次元の箱の中の粒子について、具体的に見てみる。粒子のエネルギーを  $E$  として速度  $v$  は次のようにかかる。

$$(4.1) \quad |v| = \sqrt{\frac{2E}{m}}$$

運動の周期  $T$  は次のようになる。

$$(4.2) \quad T = \frac{2a}{|v|} = 2a\sqrt{\frac{m}{2E}}$$

多数回の測定をランダムに行ったとき、粒子を  $x \sim x + dx$  に見いだす確率  $P(x)dx$  は、距離  $dx$  を通過するのに要する時間で決まる（往復で 2 倍）。

$$(4.3) \quad P(x)dx = \frac{2dx}{|v|} \cdot \frac{1}{T} = \frac{dx}{a} \quad \text{at } 0 < x < a$$

$$(4.4) \quad P(x)dx = 0 \quad \text{at } x \leq 0 \quad \text{or } x \geq a$$

$P(x)$  のことを確率密度という。（厳密に  $x = x$  の位置に粒子が存在する確率は無限小であることに注意せよ。確率はあくまでも、粒子を  $x \sim x + dx$  に見いだす確率  $P(x)dx$  という風に、範囲  $dx$  に確率密度  $P(x)$  を乗じたものとして表される。）

この確率密度は規格化されている。粒子の存在確率を全空間で積分すれば 1 になる。つまり、粒子は全空間のどこかに必ず 1 個だけ存在する。

$$(4.5) \quad \int_{-\infty}^{\infty} P(x)dx = \frac{1}{a} \int_0^a dx = 1$$

物理量  $A$  の平均値  $\langle A \rangle$  は、確率密度を使えば次のように書ける。

$$(4.6) \quad \langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} AP(x)dx$$

箱の中の粒子で位置の平均（期待値）を具体的に計算する。

$$(4.7) \quad \langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} xP(x)dx = \frac{1}{a} \int_0^a xdx = \frac{a}{2}$$

位置の分散（測定値がどれくらいばらつくかの目安）

$$(4.8) \quad \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 P(x)dx - \left(\frac{a}{2}\right)^2 = \frac{1}{a} \int_0^a x^2 dx - \frac{a^2}{4} = \frac{a^2}{12}$$

運動量の平均（この問題では  $|p|$  は  $x$  に無関係であることに注意せよ。また、位置  $x$  で  $p > 0$  の値を持つ確率密度は  $P(x)/2$ 、 $-p < 0$  の値を持つ確率密度も  $P(x)/2$  である。）

$$(4.9) \quad \langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} p \frac{P(x)}{2} dx + \int_{-\infty}^{\infty} (-p) \frac{P(x)}{2} dx = 0$$

運動量の分散（この場合  $\langle p \rangle = 0$  なので、分散は 2 乗の平均に等しい。）

$$(4.10) \quad \langle p^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} p^2 P(x) dx = p^2$$

## 4.2 確率の量子論

量子的な粒子（波動との二重性を持つ粒子）では、位置と運動量は独立した変数ではなく、例えば位置を精密に決めようとする運動量が判らなくなってしまう。測定するためには粒子に光子をあてる必要があるが、光子が当たれば運動量が変わってしまう。これは、単に測定方法の問題ではなく、量子的な粒子が原理的に持つ性質である。

位置の不確定性  $\Delta x$  と運動量の  $x$  成分の不確定性  $\Delta p_x$  の間には次の関係があることが知られている。

$$(4.11) \quad \Delta x \Delta p_x > \hbar$$

このような関係を不確定性原理という。 $x$  と  $p_x$  のほか、エネルギー  $E$  と時刻  $t$ 、円運動するときの角度変数  $\theta$  と角運動量  $L$  にも同様の関係がある。

$$(4.12) \quad \Delta E \Delta t > \hbar$$

$$(4.13) \quad \Delta \theta \Delta L > \hbar$$

ただし、位置  $x$  と運動量の  $y$  成分  $p_y$  の間にはこのような関係はない。不確定性原理が成り立つのは、解析力学的に共役な変数の関係である。（もう少し厳密に言えば、二つの演算子の順序を交換した場合に演算結果が等しくならない場合、その演算子に対応する物理量の間には不確定性原理が成り立つ。）

このような原理があるので、量子力学では確率が本質的に重要な役割をはたす。全ての物事は、確率の世界で論じられているといってもよい。波動関数  $\psi(x)$  は、その確率と深い関係にある。

## 4.3 波動関数と確率

粒子を  $x \sim x + dx$  に見いだす確率の確率密度関数は、波動関数  $\psi(x)$  が規格化されているとき、次の式で表される。

$$(4.14) \quad P(x) = \psi^*(x)\psi(x)$$

$\psi^*(x)$  は  $\psi(x)$  の複素共役である。ただし、 $\psi(x)$  が実関数だったら  $\psi^*(x) = \psi(x)$  である。規格化されているとは、次の規格化条件を満たす事である（意味するところは古典論と同じ）。

$$(4.15) \quad \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\psi(x) dx = 1$$

したがって、もしも波動関数が規格化されていない関数  $\phi(x)$  で与えられたとき、粒子を  $x \sim x + dx$  に見いだす確率の確率密度関数は、次の式で表される。

$$(4.16) \quad P(x) = \frac{\phi^*(x)\phi(x)}{\int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x)\phi(x) dx}$$

あるいは、定数  $N$  を用いて

$$(4.17) \quad P(x) = N^2 \phi^*(x)\phi(x)$$

ただし

$$(4.18) \quad N = \sqrt{\frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x)\phi(x)dx}}$$

$N$  は規格化定数といい、通常は正の値をとるように選ぶ。

波動関数は、次の性質をもたなければならない。

- 4-1. 一価 (一つの  $x$  には  $\phi(x)$  の値が一つ)
- 4-2. 連続 (この場合 2 回微分できる)
- 4-3. 有界 (規格化条件の積分が発散しない)

#### 4.4 演算子と期待値

量子力学では、物理量に対応する演算子がある。一次元空間中の質量  $m$  の粒子については次の通りである。

| 物理量         | 記号     | 演算子   |
|-------------|--------|---|
| 座標 (位置)     | $x$    | $\hat{x} = x$   |
| 運動量         | $p$    | $\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$                 |
| 運動エネルギー     | $T$    | $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ |
| ポテンシャルエネルギー | $V(x)$ | $\hat{V}(x) = V(x)$   |

全エネルギーの演算子のことを特に Hamiltonian と呼び  $\hat{H}$  で表す。多次元多粒子系でも同様である。これは、古典的な解析力学で用いられる Hamiltonian 関数  $H$  (保存力場では全エネルギーと等しい) に由来する。演算子とは、ある関数  $\psi$  にはたらかせるものである。例えば  $\hat{p}\psi$  は、 $\hat{p}$  と  $\psi$  の掛け算ではなく、「 $\psi$  を  $x$  で偏微分して  $-i\hbar$  を掛ける」という一連の操作を表している。ただし、 $\hat{x}$  と  $\hat{V}(x)$  の場合はたまたま、演算子をはたらかせることは  $x$  または  $V(x)$  を掛けることと同等である。

ある物理量の演算子は、位置と運動量の演算子から古典的類推で作られる。例えば運動エネルギー  $T$  は古典論で次のようにかける。

$$(4.19) \quad T = \frac{p^2}{2m}$$

量子論では次のようになる。

$$(4.20) \quad \hat{T} = \frac{\hat{p}\hat{p}}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

古典論での  $p^2$  が量子論では  $\hat{p}$  を 2 回はたらかせることに変わったことに注意せよ。

演算子は単に掛け算ではなく、数学的な操作を表しているので、表記する順序が重要である。演算子は、必ず自分の右に書かれている関数に作用する。そして、複数の演算子がある場合には、右にあるものほど早く作用する。例えば次の二つは全く違う。

$$(4.21) \quad \hat{x}\hat{p}\psi(x) = -i\hbar x \frac{\partial\psi(x)}{\partial x}$$

$$(4.22) \quad \hat{p}\hat{x}\psi(x) = -i\hbar\psi(x) - i\hbar x \frac{\partial\psi(x)}{\partial x}$$

量子的な粒子について、ある物理量を測定する。一般には、測定値にはばらつきが生じる。古典的な場合には、このばらつきは測定手段の不完全さによるが、量子的な場合にはより本質的的原理的な問題による。物理量を測定した場合の期待値は、波動関数と演算子から計算できる。測定する物理量を  $Q$ 、その物理量の演算子を  $\hat{Q}$ 、系の規格化された波動関数を  $\psi(x)$  とすれば、 $Q$  の期待値は次のようにかける。

$$(4.23) \quad \langle Q \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\hat{Q}\psi(x)dx$$

$Q^2$  の期待値は次のようにかける。

$$(4.24) \quad \langle Q^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \hat{Q} \hat{Q} \psi(x) dx$$

物理量の期待値は、必ず実数になる。

ちなみに、波動関数が規格化されてない関数  $\phi(x)$  で与えられたときには、 $Q$  と  $Q^2$  の期待値は次のようにかける。

$$(4.25) \quad \langle Q \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x) \hat{Q} \phi(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x) \phi(x) dx}$$

$$(4.26) \quad \langle Q^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x) \hat{Q} \hat{Q} \phi(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x) \phi(x) dx}$$

箱の中の粒子の問題で具体的に考える。

$$(4.27) \quad \langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x) \hat{x} \phi(x) dx = \frac{2}{a} \int_0^a x \sin^2 \left( \frac{n\pi x}{a} \right) dx = \frac{a}{2}$$

$$(4.28) \quad \langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x) \hat{x} \hat{x} \phi(x) dx = \frac{2}{a} \int_0^a x^2 \sin^2 \left( \frac{n\pi x}{a} \right) dx = \frac{a^2}{3} - \frac{a^2}{2\pi^2 n^2}$$

$$(4.29) \quad \langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x) \hat{p} \phi(x) dx = \frac{-2i\hbar}{a} \int_0^a \sin \left( \frac{n\pi x}{a} \right) \left[ \frac{\partial}{\partial x} \sin \left( \frac{n\pi x}{a} \right) \right] dx = 0$$

$$(4.30) \quad \langle p^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x) \hat{p} \hat{p} \phi(x) dx = \frac{-2\hbar^2}{a} \int_0^a \sin \left( \frac{n\pi x}{a} \right) \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sin \left( \frac{n\pi x}{a} \right) \right] dx = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{a^2}$$

$\langle x \rangle$  と  $\langle p \rangle$  とは古典的な場合と等しい。 $\langle p^2 \rangle$  は、古典論では任意の値をとれるが、量子論では離散的な値しかとることができない。 $\langle x^2 \rangle$  は、 $n$  が小さい場合には古典論から大きくずれるが、 $n$  が大きくなるにしたがって古典論の結果に近づいていく。このような、量子数が大きくなるにしたがって古典論の結果に近づいていく現象は、一般的に見られる。

## 4.5 固有値

演算子  $\hat{A}$  について次のような方程式を考える。

$$(4.31) \quad \hat{A}\psi(x) = A\psi(x)$$

この方程式を  $\hat{A}$  の固有値方程式という。ここで、 $A$  は演算子ではなく、物理量に対応する定数であり、演算子  $\hat{A}$  の固有値という。固有値  $A$  は  $x$  の関数であってはいけない。また、この方程式を満たす関数  $\psi(x)$  を固有関数という。このような見方をすれば、時間に依存しない Schrödinger 方程式は Hamiltonian の固有値方程式である。

$\psi$  が  $\hat{A}$  の規格化された固有関数であるとき、 $\psi$  から計算した物理量  $A$  の期待値  $\langle A \rangle$  は固有値  $A$  に等しい。この場合、 $A$  の測定を繰り返しても、原理的には同じ値になる。このような場合を「 $A$  が確定した値を持つ」という。

$$(4.32) \quad \langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) [\hat{A}\psi(x)] dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) A\psi(x) dx = A \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \psi(x) dx = A$$

$\hat{A}$  は演算子なので交換法則は一般には成り立たないが、 $A$  は数なので掛け算の順序を変えることができる。最後の等号では規格化条件を使った。この式は、ブラケット記号を使えば次のように書ける。

$$(4.33) \quad \langle A \rangle = \langle \psi(x) | \hat{A} | \psi(x) \rangle = \langle \psi(x) | A | \psi(x) \rangle = A \langle \psi(x) | \psi(x) \rangle = A$$

一次元の運動量演算子に関して固有値方程式を書く。

$$(4.34) \quad -i\hbar \frac{d\psi(x)}{dx} = p\psi(x)$$

このとき、固有関数は次の関数である。

$$(4.35) \quad \psi(x) = Ce^{ikx}$$

また、固有値は次の量である。

$$(4.36) \quad p = k\hbar$$

物理量の固有値は必ず実数になる。

運動量が確定した値を持つということは、運動量の不確定性  $\Delta p$  がゼロということである。不確定性原理からすれば、この場合、位置の不確定性  $\Delta x$  が無限大でなければならない。現に、この  $\psi(x)$  は空間全体に均一拡がった波動を表しており、粒子の存在確率は至る所で同じである。

運動量演算子の固有関数は、運動エネルギー演算子の固有関数でもある。

$$(4.37) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = T\psi(x)$$

$$(4.38) \quad \psi(x) = Ce^{ikx}$$

$$(4.39) \quad T = \frac{k^2\hbar^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

ところで、次の関数も運動エネルギー演算子の固有関数である。

$$(4.40) \quad \phi(x) = D \sin kx$$

$$(4.41) \quad T = \frac{k^2\hbar^2}{2m}$$

しかし、この関数は運動量演算子の固有関数ではない。従って、このような状態では、運動エネルギーは確定した値を持つが、運動量は確定しておらず、測定のためにばらついた値を与える。

## 演習問題

4-1. 次の関数がかっこで示した範囲内で定義されている。波動関数として不適当な性質を持っている関数はどれか。理由とともに述べよ。

- (1)  $e^{\alpha x}$  ( $\alpha > 0, 0 \leq x \leq \infty$ )
- (2)  $e^{-\alpha x}$  ( $\alpha > 0, 0 \leq x \leq \infty$ )
- (3)  $e^{im\phi}$  ( $0 \leq \phi \leq 2\pi, m$  は整数,  $\phi$  は角度変数)
- (4)  $e^{i\alpha\phi}$  ( $0 \leq \phi \leq 2\pi, \alpha$  は整数ではない,  $\phi$  は角度変数)
- (5)  $e^{-\alpha x}$  ( $\alpha > 0, -\infty \leq x \leq \infty$ )
- (6)  $e^{-\alpha x^2}$  ( $\alpha > 0, -\infty \leq x \leq \infty$ )

4-2.  $-\infty \leq x \leq \infty$  でポテンシャル  $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$  中を質量  $m$  の粒子が運動する ( $k$  は定数)。

(1) 波動関数が次の式で与えられるとした時に規格化定数  $C$  を求めよ。

$$(4.42) \quad \phi(x) = Cx \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{2}\right), \quad \alpha = \frac{\sqrt{km}}{\hbar}$$

- (2) 運動量の期待値  $\langle p \rangle$  を求めよ。
- (3) 位置の期待値  $\langle x \rangle$  を求めよ。
- (4) 運動エネルギーの期待値  $\langle T \rangle$  を求めよ。

- (5) 全エネルギーの期待値  $\langle E \rangle$  を求めよ。  
 (6) この関数はハミルトニアン固有関数か。固有関数であるとしたら、固有値は何か。  
 (7) 粒子を  $0 \leq x$  の範囲に見いだす確率を求めよ。
- 4-3. 2つの波動関数  $\psi_1(x)$  と  $\psi_2(x)$  がある。どちらの関数も  $x = \infty$  及び  $x = -\infty$  でゼロになるとする。  
 (1) 運動量演算子  $\hat{p}$  について次の関係を証明せよ。

$$(4.43) \quad \int_{-\infty}^{\infty} \phi_1^*(x) \hat{p} \phi_2(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} [\hat{p} \phi_1(x)]^* \phi_2(x) dx$$

このような性質を持つ演算子を Hermite 演算子という。物理量を表す演算子は全て Hermite 演算子である。

- (2) 運動エネルギー演算子が Hermite 演算子であることを示せ。
- 4-4. 波動関数  $\psi(x)$  で表される系を考える。演算子  $\hat{A}$  が Hermite 演算子であるとき、 $A$  の期待値は実数であることを証明せよ。実数とはそれ自身と複素共役とが等しい数である。
- 4-5. 2つの演算子  $\hat{A}$  と  $\hat{B}$  とがあるとき、交換子  $[\hat{A}, \hat{B}]$  が次のように定義される。

$$(4.44) \quad [\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A}$$

次の演算子の交換子を求めよ。

- (1)  $\hat{p}_x$  と  $\hat{x}$   
 (2)  $\hat{p}_y$  と  $\hat{x}$
- 4-6. 原子核が静止しているとして、水素原子の電子に対するハミルトニアンを書け。  
 4-7. 次のようなポテンシャル中に於ける質量  $m$  の粒子の一次元運動について考える。

$$(4.45) \quad V(x) = \begin{cases} 0 & \text{at } -a < x < a \\ \infty & \text{at } x \leq -a \text{ or } x \geq a \end{cases}$$

- (1) 粒子を  $0 \leq x$  の範囲に見いだす確率を求めよ。  
 (2) 粒子を  $0 \leq x \leq a/3$  の範囲に見いだす確率を求めよ。  
 (3) 粒子を  $a/3 \leq x \leq 2a/3$  の範囲に見いだす確率を求めよ。  
 (4) 量子数を大きくした時 (2) と (3) の結果が同じになることを示せ。  
 (5) 運動量の期待値  $\langle p \rangle$  と分散  $\langle (p - \langle p \rangle)^2 \rangle$  を求めよ。  
 (6) 位置の期待値  $\langle x \rangle$  と分散  $\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$  を求めよ。  
 (7) 位置および運動量の不確定性はそれぞれの標準偏差（分散の平方根）程度であると考えられる。  
 $\Delta x \Delta p$  を計算し、不確定性原理について考察せよ。  
 (8) 運動エネルギーの期待値  $\langle T \rangle$  を求めよ。  
 (9) ポテンシャルエネルギーの期待値  $\langle V \rangle$  を求めよ。  
 (10) 全エネルギーの期待値がエネルギー固有値と一致することを示せ。  
 (11) 粒子が  $x$  から  $x + dx$  の間に存在する古典的確率は、その領域を粒子が通過するのに要する時間を周期で割れば得られる。古典的な位置の期待値と分散とを計算し、(3) の結果と比較せよ。量子数が大きくなったとき、量子論と古典論の結果はどのような関係にあるか。

## 5 共役 $\pi$ 電子系に対する自由電子モデル

一次元の箱の中の粒子の問題の具体的な応用例として、自由電子モデルを取り上げる。電子軌道間の遷移については、光の吸収を測定することによって実験的に知ることができるので、それとモデルとを比較することが可能である。このモデルは、金属結晶中の電子にも応用できる。

### 5.1 光の吸収

分子中の電子は、分子全体に広がった分子軌道 molecular orbital に入っていると考えられる。様々なエネルギー準位を持った分子軌道があるが、基底状態（最もエネルギーの低い状態）では、低いエネルギー準位の軌道から順に 2 つずつの電子が入っている。

波動関数が  $\Psi_i$ 、エネルギー準位が  $E_i$  であるような状態（軌道）から、波動関数が  $\Psi_f$ 、エネルギー準位が  $E_f$  であるような状態（軌道）への、電子遷移が生じたとする。このとき、エネルギー差  $\Delta E$  に相当する光子（電磁波）が吸収または放出される。

$$(5.1) \quad \Delta E = E_f - E_i$$

$\Delta E > 0$  なら吸収が、 $\Delta E < 0$  なら放出が起きる。

光子の振動数  $\nu$  と  $\Delta E$  の間には、次の関係が成立しなければならない。

$$(5.2) \quad h\nu = |\Delta E|$$

これを Bohr の共鳴条件という。

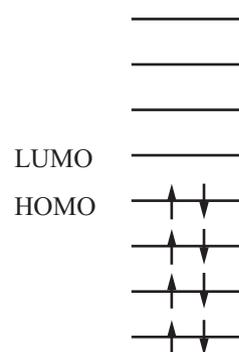
波長  $\lambda$  で表すと次のようになる。

$$(5.3) \quad \lambda = \frac{ch}{|\Delta E|}$$

$c$  は光の速度である。

電子軌道間の遷移は、通常、可視および紫外の波長領域で生じる（おおむね  $\lambda < 800$  nm）。

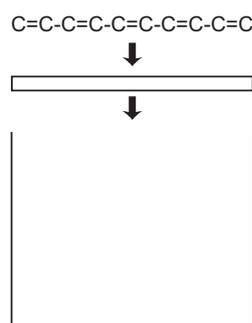
一つの電子軌道には 2 つの電子が入る。分子中の電子軌道のうち、電子が入っているもののうち最もエネルギーの高い軌道を HOMO (highest occupied molecular orbital) という。また、電子が入っていないもののうち最もエネルギーの低い軌道を LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) という。HOMO から LUMO への遷移に伴う光吸収の波長が、最長吸収波長になる。



### 5.2 鎖状ポリエンの $\pi$ 電子に対する一次元モデル

一重結合と二重結合とが交互に連なった共役  $\pi$  電子系では、二重目の結合を作っている  $\pi$  電子はひとつの結合の部分に局在化しているのではなく、分子全体に広がっていると考えられる。つまり、電子は分子の大きさ程度の箱の中を自由に飛び回っていると見なすことができる。

鎖状ポリエンならば、一次元の箱の中の粒子として取り扱えばよい。HOMO の量子数を  $N$  とすれば LUMO の量子数は  $N + 1$  である。



したがって、共役系の長さを  $L$  とすれば、

$$(5.4) \quad E(\text{HOMO}) = \frac{N^2 h^2}{8m_e L^2}$$

$$(5.5) \quad E(\text{LUMO}) = \frac{(N+1)^2 h^2}{8m_e L^2}$$

$$(5.6) \quad \Delta E = E(\text{LUMO}) - E(\text{HOMO}) = \frac{(2N+1)h^2}{8m_e L^2}$$

したがって、最長吸収波長は

$$(5.7) \quad \lambda = \frac{ch}{\Delta E} = \frac{8cm_e L^2}{h(2N+1)}$$

具体例として、シアニン色素の場合を考える。



この分子の場合、 $N$  から  $N$  までが共役系。共役系の中に  $(2n+2)$  個の結合があり、 $(2n+4)$  個の  $\pi$  電子が含まれる。今用いているモデルでは、エネルギー準位に縮退がないので、HOMO は量子数  $N = (n+2)$  の軌道となる。共役系の長さ  $L$  について次のような仮定をおけば、実験で得られた最長吸収波長を再現できることがわかってる。

$$(5.8) \quad L = (2n+2)R + L_0$$

ただし  $R = 0.1235 \text{ nm}$ ,  $L_0 = 0.315 \text{ nm}$  である。理論と実験による最長吸収波長の比較を表にする。

最長吸収波長の比較

| $n$ | $\lambda(\text{obs})/\text{nm}$ | $\lambda(\text{cal})/\text{nm}$ |
|-----|---------------------------------|---------------------------------|
| 1   | 309                             | 309.4                           |
| 2   | 409                             | 409.7                           |
| 3   | 511                             | 510.2                           |

## 演習問題

5-1. ヘキサトリエン（直鎖状、 $\pi$  電子 6 個）の最長吸収波長は 268 nm である。

(1) 一次元自由電子モデルから  $\pi$  系の長さを見積もれ。

(2) HOMO と LUMO のエネルギーを  $\text{cm}^{-1}$  単位で計算せよ。つまり、そのエネルギー  $E = h\nu$  に相当する光量子の波数  $\bar{\nu} = 1/\lambda$ （ただし  $\lambda$  は波長）を計算する。

5-2. 化学結合を次のような粗いモデルで考える。2 つの原子が結合していない状態を、長さが  $a/2$  の一次元の箱の中の電子で表す。化学結合が生じると 2 つの箱が融合し、長さ  $a$  の箱の中の 2 つの電子になる。電子間の反撥を無視したとき、結合が生じることによって系のエネルギーはどの程度安定化するか。

5-3. ポテンシャルのない一次元空間中での質量  $m$  の粒子の運動を考える。

(1) 運動量演算子の固有関数はどのような関数か。

(2) (1) の関数に周期  $L$  の周期境界条件が課せられたとする。運動量はどのような条件が満たさなければならないか。

(3) (2) の関数を周期  $L$  について規格化せよ。

(4) (3) の規格化定数と粒子の流れの密度とはどのような関係にあるか。

## 6 多次元系

一次元の箱の中の粒子の問題は、Schrödinger 方程式の解法の典型的な例であるが、実際の箱の中の粒子の問題に当てはめるためには、問題を三次元空間に拡張する必要がある。このモデルは、理想気体の性質の計算に利用されている。

### 6.1 三次元の Schrödinger 方程式 ～ デカルト座標 ～

波動関数  $\Psi(x, y, z)$  は波を表していて、三次元空間でもスカラーの関数である。

三次元の座標  $\mathbf{r}$  はベクトルである。したがって、座標の演算子  $\hat{\mathbf{r}}$  はベクトルの演算子であり、その各成分は  $x$  座標、 $y$  座標、 $z$  座標の演算子である。

$$(6.1) \quad \hat{\mathbf{r}} = \begin{pmatrix} \hat{x} \\ \hat{y} \\ \hat{z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

ポテンシャル  $V(\mathbf{r}) = V(x, y, z)$  は座標の関数で、三次元空間でもスカラーである。よって、ポテンシャルの演算子  $\hat{V}$  は三次元でも次のようにかける。

$$(6.2) \quad \hat{V} = V(x, y, z)$$

三次元の運動量  $\mathbf{p}$  はベクトルである。したがって、運動量の演算子  $\hat{\mathbf{p}}$  はベクトルの演算子であり、その各成分は運動量の  $x$  成分  $p_x$ 、 $y$  成分  $p_y$ 、 $z$  成分  $p_z$  の演算子である。

$$(6.3) \quad \hat{\mathbf{p}} = \begin{pmatrix} \hat{p}_x \\ \hat{p}_y \\ \hat{p}_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -i\hbar\partial/\partial x \\ -i\hbar\partial/\partial y \\ -i\hbar\partial/\partial z \end{pmatrix} = -i\hbar \begin{pmatrix} \partial/\partial x \\ \partial/\partial y \\ \partial/\partial z \end{pmatrix} = -i\hbar\nabla$$

ただし、 $\nabla$  はナブラ nabra といい、デカルト座標では次のようなベクトル演算子である。

$$(6.4) \quad \nabla = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} = \begin{pmatrix} \partial/\partial x \\ \partial/\partial y \\ \partial/\partial z \end{pmatrix}$$

ここで、 $\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{j}$ ,  $\mathbf{k}$  はそれぞれ  $x$ ,  $y$ ,  $z$  方向の単位ベクトルである。

ちなみに、関数  $\Psi$  に  $\hat{\mathbf{p}}$  をはたらかせると、結果は次のようなベクトルになる。

$$(6.5) \quad \hat{\mathbf{p}}\Psi = -i\hbar \begin{pmatrix} \partial\Psi/\partial x \\ \partial\Psi/\partial y \\ \partial\Psi/\partial z \end{pmatrix}$$

質量  $m$  の粒子について、古典的には、三次元の運動量  $\mathbf{p}$  と運動エネルギー  $K$  の間には次の関係がある。

$$(6.6) \quad K = \frac{p^2}{2m} = \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$$

運動エネルギーはスカラーである。

したがって、三次元空間での量子的運動エネルギーの演算子  $\hat{K}$  は次のように与えられるはずである。

$$(6.7) \quad \begin{aligned} \hat{K} &= \frac{\hat{p}^2}{2m} = \frac{\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{p}}}{2m} = \frac{\hat{p}_x\hat{p}_x + \hat{p}_y\hat{p}_y + \hat{p}_z\hat{p}_z}{2m} = \frac{(-i\hbar)^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \end{aligned}$$

$\nabla^2$  はラプラシアンといい、 $\nabla$  を 2 回はたらかせたもので、デカルト座標では次のようにかける。

$$(6.8) \quad \nabla^2 = \nabla \cdot \nabla = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

この演算子をスカラー関数  $\Psi$  にはたらかせたとき、結果は次のようなスカラーになる。

$$(6.9) \quad \nabla^2 \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}$$

以上の話をまとめると、質量  $m$  の粒子が三次元ポテンシャル  $V(x, y, z)$  中を運動する場合の Schrödinger 方程式は次のようにかける。

$$(6.10) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(x, y, z) + V(x, y, z) \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z)$$

あるいは、ハミルトニアン  $\hat{H}$  を用いて

$$(6.11) \quad \hat{H} \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z)$$

$$(6.12) \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z)$$

## 6.2 三次元の箱の中の粒子

$$(6.13) \quad V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \text{at } 0 < x < a, 0 < y < b, 0 < z < c \\ \infty & \text{at その他の場所} \end{cases}$$

境界条件は、箱の壁のところで波動関数がゼロ。

$$(6.14) \quad \Psi(x, y, z) = 0 \quad \text{at } x = 0, y = 0, z = 0, x = a, y = b, z = c$$

変数分離で方程式を解くことができる。次の仮定をおく。

$$(6.15) \quad \Psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$$

これを Schrödinger 方程式に代入して両辺を  $\Psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$  で割って整理すると

$$(6.16) \quad \frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} = -\frac{1}{Y(y)} \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} - \frac{1}{Z(z)} \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} - \frac{2mE}{\hbar^2}$$

左辺は  $x$  のみの関数で右辺は  $x$  に無関係なので、両辺は定数に等しくなければならない。その定数を  $-2mE_x/\hbar^2$  とおく。

$$(6.17) \quad \frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} = -\frac{2mE_x}{\hbar^2} = -\frac{1}{Y(y)} \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} - \frac{1}{Z(z)} \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} - \frac{2mE}{\hbar^2}$$

等々と進めていくと次の 3 つの方程式が得られる

$$(6.18) \quad \frac{d^2 X(x)}{dx^2} = -\frac{2mE_x}{\hbar^2} X(x)$$

$$(6.19) \quad \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} = -\frac{2mE_y}{\hbar^2} Y(y)$$

$$(6.20) \quad \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} = -\frac{2mE_z}{\hbar^2} Z(z)$$

ただし

$$(6.21) \quad E = E_x + E_y + E_z$$

境界条件を書き直す

$$(6.22) \quad X(0) = X(a) = 0, \quad Y(0) = Y(b) = 0, \quad Z(0) = Z(c) = 0$$

つまり、方程式も境界条件も次元の場合と同じものが3つとなる。それぞれの解法は次元の場合と同様なので、箱の内部で

$$(6.23) \quad X(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right)$$

$$(6.24) \quad Y(y) = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right)$$

$$(6.25) \quad Z(z) = \sqrt{\frac{2}{c}} \sin\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right)$$

また、箱の外部では

$$(6.26) \quad X(x) = 0, \quad Y(y) = 0, \quad Z(z) = 0$$

エネルギー準位は

$$(6.27) \quad E_x = \frac{\pi^2 \hbar^2 n_x^2}{2ma^2}$$

$$(6.28) \quad E_y = \frac{\pi^2 \hbar^2 n_y^2}{2mb^2}$$

$$(6.29) \quad E_z = \frac{\pi^2 \hbar^2 n_z^2}{2mc^2}$$

規格化条件

$$(6.30) \quad \int_{x=0}^a \int_{y=0}^b \int_{z=0}^c |X(x)Y(y)Z(z)|^2 dx dy dz = 1$$

全座標変数で積分する場合、次元に関係なく  $d\tau$  という記号を使うこともある。この場合

$$(6.31) \quad d\tau = dx dy dz$$

$$(6.32) \quad \int |\Psi(x, y, z)|^2 d\tau = 1$$

のように使う。

トータルの波動関数とエネルギー準位

$$(6.33) \quad \Psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right)$$

$$(6.34) \quad E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

立方体の場合  $a = b = c$

$N = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 6$  の状態は  $(1, 1, 2)$ ,  $(1, 2, 1)$ ,  $(2, 1, 1)$  の3種類ある。つまり3重縮退。

立方体の中の粒子の縮態度  $\Omega$

| $N$ | $\Omega$ | $N$ | $\Omega$ |
|-----|----------|-----|----------|
| 3   | 1        | 14  | 6        |
| 6   | 3        | 17  | 3        |
| 9   | 3        | 18  | 3        |
| 11  | 3        | 19  | 3        |
| 12  | 1        | 21  | 6        |

演習問題

6-1. 次の二次元ポテンシャル  $V(x, y)$  中の質量  $m$  の粒子の運動について。

$$(6.35) \quad V(x, y) = \begin{cases} 0 & \text{at } 0 < x < a, 0 < y < b \\ \infty & \text{at } \text{その他の場所} \end{cases}$$

- (1) Schrödinger 方程式を書け。
- (2) どのような境界条件が課せられるか。
- (3) 規格化された波動関数とエネルギー準位とを導け。
- (4)  $a = b$  のとき、最初の 5 つの準位の縮重度を求めよ。
- (5) 粒子の位置の期待値を量子数の関数として計算せよ。
- (6) 粒子の  $x, y$  座標の分散を量子数の関数として計算せよ。
- (7) 粒子の運動量の期待値を量子数の関数として計算せよ。
- (8) 粒子の運動量の  $x, y$  成分の分散を量子数の関数として計算せよ。
- (9) 粒子の運動エネルギーの期待値を量子数の関数として計算せよ。
- (10) 粒子が  $0 < x < a/3, 0 < y < b/3$  に見いだされる確率を量子数の関数として計算せよ。
- (11) 粒子が  $a/3 < x < 2a/3, 0 < y < b/3$  に見いだされる確率を量子数の関数として計算せよ。
- (12) 粒子が  $a/3 < x < 2a/3, b/3 < y < 2b/3$  に見いだされる確率を量子数の関数として計算せよ。
- (13) (10), (11), (12) の結果を古典論と比較せよ。
- (14) 基底状態と第 1 励起状態について、 $x = a/2$  の断面での粒子の存在確率の  $y$  依存性を図示せよ。縮退がある場合には独立な全ての状態について描け。
- (15) 基底状態と第 1 励起状態について、 $y = b/2$  の断面での粒子の存在確率の  $x$  依存性を図示せよ。縮退がある場合には独立な全ての状態について描け。

6-2. 縮態度について。

- (1) 三次元立方体の中の粒子について、 $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$  が 1 から 100 までの状態の縮退度を計算する FORTRAN プログラムを作成して実行せよ (縮退度はゼロにもなるものとする)。他のプログラミング言語でもかまわない。
- (2) 二次元正方形について (1) と同様の計算を行え。

6-3. 独立な座標  $q_1$  と  $q_2$  がある。ハミルトニアンが  $\hat{H}(q_1, q_2) = \hat{H}_1(q_1) + \hat{H}_2(q_2)$  の形に書き表すことができ、また  $\hat{H}_1\psi_1(q_1) = E_1\psi_1(q_1), \hat{H}_2\psi_2(q_2) = E_2\psi_2(q_2)$  であるとする。

- (1) 固有関数が  $\psi(q_1, q_2) = \psi_1(q_1)\psi_2(q_2)$  であることを示せ。
- (2) 固有値が  $E = E_1 + E_2$  であることを示せ。

6-4. ナフタレンには  $\pi$  電子が 10 個ある。

- (1) 辺の長さの比が 1:2 の長方形の箱の中の粒子の波動関数を用いて  $\pi$  電子を近似した場合、短い辺の長さを  $a$  として最長吸収波長はどのように表されるか。
- (2) 最長吸収波長の実験値 ( 320 nm ) から  $a$  を見積もれ。

## 7 二原子分子の運動：相対運動と重心運動

箱の中の粒子の問題は、いって見れば単原子分子の運動を取り扱っているが、一般の多原子分子には分子内の運動があるため、さらに問題が複雑になる。これ以降、多原子分子の最も簡単な例として、二原子分子の運動を考えて行くが、ここでは量子力学的な考察のための準備として、二原子分子の運動が相対運動と重心の運動に分割できることを学ぶ。

### 7.1 二体運動

空間中に 2 つの粒子があるとする。今のところ、2 つの粒子が結合しているかどうかは問題にしない。質量は  $m_1, m_2$  で位置は  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  であるとする。

$$(7.1) \quad \mathbf{v}_1 = \frac{d\mathbf{r}_1}{dt} = \dot{\mathbf{r}}_1$$

$$(7.2) \quad \mathbf{v}_2 = \frac{d\mathbf{r}_2}{dt} = \dot{\mathbf{r}}_2$$

$$(7.3) \quad \mathbf{p}_1 = m_1 \mathbf{v}_1$$

$$(7.4) \quad \mathbf{p}_2 = m_2 \mathbf{v}_2$$

重心（質量中心）の座標

$$(7.5) \quad \mathbf{r}_G = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{M}$$

$$(7.6) \quad M = m_1 + m_2$$

粒子 1 と 2 とは互いに相互作用を及ぼしあうが、外からの力はかかっていないものとする。相互作用のポテンシャル  $V(r)$  は、2 つの粒子の距離  $r$  のみで決まるとする。

$$(7.7) \quad r = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}$$

1 が 2 から受ける力を  $\mathbf{F}_{21}$ 、2 が 1 から受ける力を  $\mathbf{F}_{12}$  とする。

$$(7.8) \quad F_{21,x} = -\frac{\partial r}{\partial x_1} \frac{dV(r)}{dr} = \frac{x_2 - x_1}{r} \frac{dV(r)}{dr} = \frac{\partial r}{\partial x_2} \frac{dV(r)}{dr} = -F_{12,x}$$

力は相対的な座標のみで決まる。 $y$  成分、 $z$  成分についても同じ式が成り立つので

$$(7.9) \quad \mathbf{F}_{12} = -\mathbf{F}_{21}$$

つまりこれは作用反作用の法則である。

それぞれの粒子について運動方程式を書くと

$$(7.10) \quad m_1 \frac{d^2 \mathbf{r}_1}{dt^2} = \mathbf{F}_{21} = -\mathbf{F}_{12}$$

$$(7.11) \quad m_2 \frac{d^2 \mathbf{r}_2}{dt^2} = \mathbf{F}_{12} = -\mathbf{F}_{21}$$

2 つの式を足しあわせると、重心の運動方程式がでる。

$$(7.12) \quad m_1 \frac{d^2 \mathbf{r}_1}{dt^2} + m_2 \frac{d^2 \mathbf{r}_2}{dt^2} = M \frac{d^2 \mathbf{r}_G}{dt^2} = 0$$

$\mathbf{r}_2$  に関する式を  $m_2$  で割ったものから  $\mathbf{r}_1$  に関する式を  $m_1$  で割ったものを差し引くと

$$(7.13) \quad \frac{d^2 \mathbf{r}_2}{dt^2} - \frac{d^2 \mathbf{r}_1}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_{12}}{m_2} + \frac{\mathbf{F}_{12}}{m_1} = \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \mathbf{F}_{12}$$

書き直す

$$(7.14) \quad \mu \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{F}$$

ただし

$$(7.15) \quad \mathbf{F} = \mathbf{F}_{12}$$

$$(7.16) \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$$

$$(7.17) \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$\mu$  を換算質量という。

上の式は、2つの粒子の運動が、重心の（全体としての）運動と2粒子の相対的な運動の2つに分けて考えることができることを意味している。その場合に、相対運動は、ポテンシャル  $V(r)$  中を質量  $\mu$  の粒子が1つ運動する場合と同じと見なして差し支えない。ちなみに、全エネルギーも重心運動部分と相対運動部分に分けられる。（ドットは時間に関する微分を表す記号である。）

$$(7.18) \quad H = \frac{1}{2} m_1 \dot{\mathbf{r}}_1 \cdot \dot{\mathbf{r}}_1 + \frac{1}{2} m_2 \dot{\mathbf{r}}_2 \cdot \dot{\mathbf{r}}_2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} M \dot{\mathbf{r}}_G \cdot \dot{\mathbf{r}}_G + \frac{1}{2} \mu \dot{\mathbf{r}} \cdot \dot{\mathbf{r}} + V(r)$$

### 演習問題

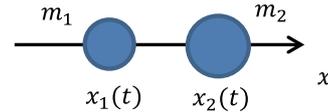
7-1. 式 (7.18) を証明せよ。

## 8 一次元調和振動子

物体が振動している状態を表す最も簡単なモデルが調和振動子モデルである。化学においては分子の振動を解析する際に重要なモデルである。この方程式の古典的な取り扱いについて説明したのち、量子的な理論を解説する。

### 8.1 古典的な二原子分子の振動

分子の振動を考える。図のように分子軸方向を  $x$  軸とし、異なる質量の原子がバネでつながったモデルを考える。平衡位置を  $x_e$  とし、原子の相対座標  $x$  を平衡位置を基準にして次のようにとる。



$$(8.1) \quad x = x_2(t) - x_1(t) - x_e$$

原子の間には伸び（縮み）に比例した力が働くとする（Hooke の法則）。

$$(8.2) \quad F(x) = -kx$$

ここで  $k$  はバネ定数と呼ばれる。平衡位置でのポテンシャルエネルギーをゼロとして原子間のポテンシャルは

$$(8.3) \quad V(x) = \frac{1}{2}kx^2$$

となる。ポテンシャルが式で与えられるバネのことを調和振動子と呼ぶ。

ここで古典的なバネの運動方程式を解く。この系の Newton 方程式は次式で与えられる。

$$(8.4) \quad \mu \frac{d^2x(t)}{dt^2} = -kx(t)$$

ここで  $\mu$  は換算質量である。  $\omega = \sqrt{k/\mu}$  として

$$(8.5) \quad \frac{d^2x(t)}{dt^2} = -\omega^2x(t)$$

この方程式の解は

$$(8.6) \quad x(t) = A \sin(\omega t + \delta) \quad \text{または} \quad x(t) = A \cos(\omega t + \delta)$$

ここで、 $A$  は振幅、 $\omega$  は角振動数、 $\delta$  は初期位相（ $t = 0$  における位相）である。

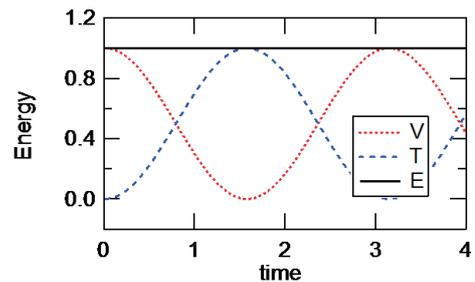
粒子のエネルギー  $E$  は保存するので、速度  $v$  は座標のみで定まる

$$(8.7) \quad E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$

振幅  $A$  は  $p = 0$  となる座標である。

$$(8.8) \quad A = \sqrt{\frac{2E}{k}}$$

$$(8.9) \quad v(x) = \frac{p(x)}{m} = \pm \sqrt{\frac{k}{m}(A^2 - x^2)}$$



### 8.1.1 存在確率

粒子を  $x \sim x + dx$  の範囲に見いだす確率  $P(x)dx$  は、1 周期の中でその部分に滞在する時間から計算できる。

$$(8.10) \quad P(x)dx = \frac{1}{T} \frac{2}{|v|} dx = \frac{1}{\pi \sqrt{A^2 - x^2}} dx$$

## 8.2 Schrödinger 方程式

$$(8.11) \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \phi(x) + \frac{k}{2} x^2 \phi(x) = E \phi(x)$$

変数変換する

$$(8.12) \quad \frac{d^2}{d\xi^2} \phi(\xi) + (\lambda - \xi^2) \phi(\xi) = 0$$

$$(8.13) \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$(8.14) \quad \lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}$$

$$(8.15) \quad \xi = \alpha^{\frac{1}{2}} x$$

$$(8.16) \quad \alpha = \frac{\sqrt{\mu k}}{\hbar}$$

境界条件は波動関数が一価・有界・連続・一回微分連続であることと

$$(8.17) \quad \phi(\infty) = \phi(-\infty) = 0$$

この方程式は厳密に解くことができるが、解き方は結構やっかいである。詳細は章末の補遺 A-8 を参考にする  
こと。

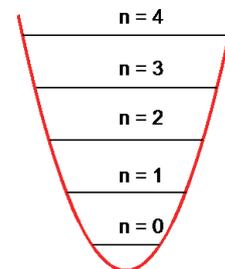
## 8.3 固有値とエネルギー準位

調和振動子の波動関数を求めると、量子数  $n = 0, 1, 2, \dots$  によつてエネルギー準位および波動関数が与えられることがわかる。

エネルギー準位は次のように与えられる。

$$(8.18) \quad E_n = h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

古典的なバネと異なり、エネルギーはとびとびの値しか取れない。基底状態 ( $n = 0$ ) のエネルギーはゼロではない (ゼロ点エネルギー・ゼロ点振動)。調和振動子でゼロ点エネルギーが存在するのは不確定性原理による。



## 8.4 波動関数

規格化定数  $N_n$  として

$$(8.19) \quad \phi(\xi) = N_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi)$$

$$(8.20) \quad H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n}$$

$$(8.21) \quad N = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4}$$

ここで  $H_n(\xi)$  は Hermite 多項式と呼ばれる多項式で、 $\xi$  に関する  $n$  次の多項式で次の漸化式を満足する。

$$(8.22) \quad H_{n+1}(\xi) - 2\xi H_n(\xi) + 2nH_{n-1}(\xi) = 0$$

あるいは次の微分方程式が成立する。

$$(8.23) \quad H_n''(\xi) - 2\xi H_n'(\xi) + 2nH_n(\xi) = 0$$

ただし

$$(8.24) \quad H_n'(\xi) = \frac{dH_n(\xi)}{d\xi}$$

また

$$(8.25) \quad \int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = 0$$

はじめのいくつかについて、Hermite 多項式を具体的に書き下す

$$(8.26) \quad H_0(\xi) = 1$$

$$(8.27) \quad H_1(\xi) = 2\xi$$

$$(8.28) \quad H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2$$

$$(8.29) \quad H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi$$

$$(8.30) \quad H_4(\xi) = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12$$

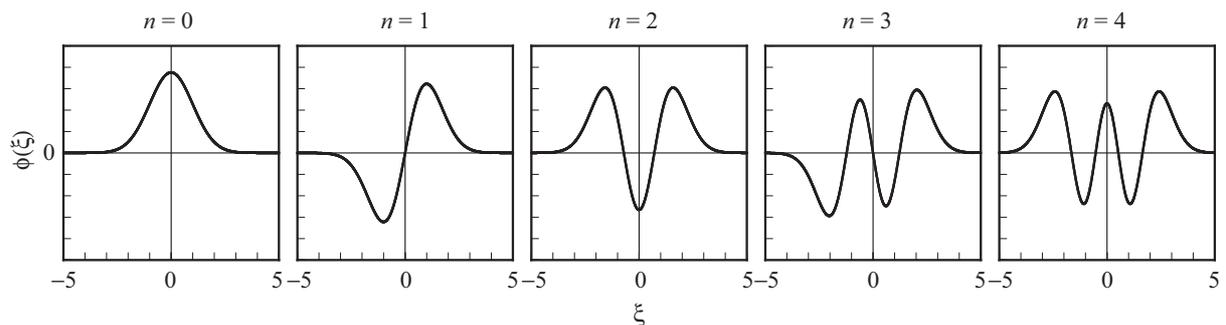
具体的な波動関数の形ははじめのいくつかについて次のような形となる。

$$(8.31) \quad \phi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2}$$

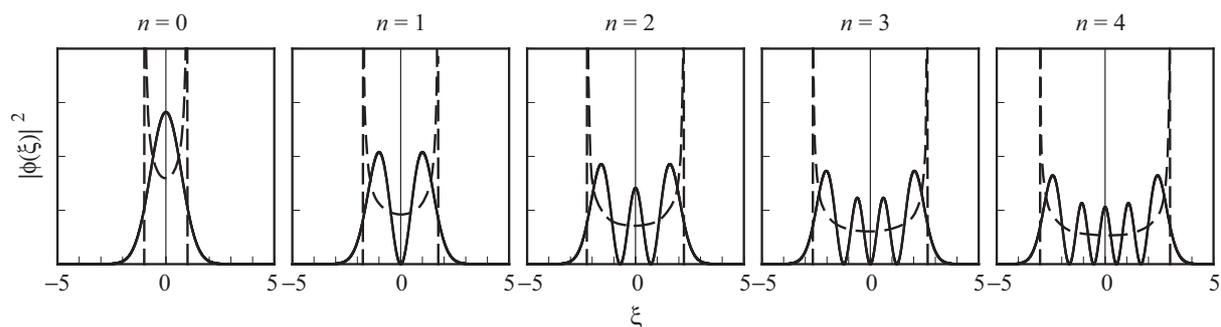
$$(8.32) \quad \phi_1(x) = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} x e^{-\alpha x^2/2}$$

$$(8.33) \quad \phi_2(x) = \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{1/4} (2\alpha x^2 - 1) e^{-\alpha x^2/2}$$

$$(8.34) \quad \phi_3(x) = \left(\frac{\alpha^3}{9\pi}\right)^{1/4} (2\alpha x^3 - 3x) e^{-\alpha x^2/2}$$



## 8.5 存在確率



破線で示したのは古典的結果。

古典的には許されない領域でも、存在確率がゼロでない（トンネル効果）。

$n$  が小さいときには古典的結果と全く異なるが、 $n$  が大きくなるにつれて古典的結果に近くなる。

### 演習問題

8-1. 質量  $m_1$  の粒子が  $z_1$  に、質量  $m_2$  の粒子が  $z_2$  にあって  $z$  軸上を運動している。

(1) 2 つの粒子の重心の座標を書け。

(2) 2 つの粒子が力の定数  $k$  平衡距離  $R$  の質量のないバネで接続されているとき、それぞれの粒子の運動方程式を書け。

(3) 重心の運動方程式を書き下し、重心が等速運動することを示せ。

(4) 相対運動の運動方程式を書き下し、調和振動子の運動方程式と同じであることを示せ。

8-2. 化学結合した 2 つの原子の間のポテンシャルを近似的に表す関数として Morse 関数がある。

$$(8.35) \quad V(x) = D \left( 1 - e^{-\beta(x-R)} \right)^2$$

ここで  $D, \beta, R$  は定数である。

(1) 極小の座標はいくらか。

(2) 極小のポテンシャルはいくらか。

(3) 無限遠点でのポテンシャルはいくらか。

(4) 解離エネルギーはいくらか。

(5) この関数の模式図を書け。

(6) この関数を極小点の周りで Taylor 展開して、調和振動子近似した場合の力の定数を求めよ。

8-3. 化学結合していない 2 つの原子の間のポテンシャルを近似的に表す関数として Lennard-Jones ポテンシャルがある。

$$(8.36) \quad V(x) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{x} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{x} \right)^6 \right]$$

ここで  $\varepsilon, \sigma$  は定数である。

(1) 極小の座標はいくらか。

(2) 極小のポテンシャルはいくらか。

(3) 無限遠点でのポテンシャルはいくらか。

(4) 解離エネルギーはいくらか。

(5) この関数の模式図を書け。

(6) この関数を極小点の周りで Taylor 展開して、調和振動子近似した場合の力の定数を求めよ。

8-4.  $x = a$  に極小を持つポテンシャル関数  $U(x)$  がある。極小付近の粒子の運動を調和振動子で近似した場合、 $U(x)$  の 2 階導関数と力の定数との間にはどのような関係があるか。

- 8-5. 古典的な質量  $m$  の粒子がポテンシャル  $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$  中を運動する。ただし  $k$  は定数である。
- (1) 粒子にかかる力を位置の関数として書け。
  - (2) 古典的な運動方程式を書け。
  - (3) 運動方程式を解き、一般解を書け。
  - (4) 時間  $t = 0$  のとき、 $x = A$  で速度ゼロであったときの解を求めよ。
  - (5) (4) と同様の場合について粒子の全エネルギーの時間変化を運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和として計算せよ。

8-6. 質量  $m$ , 力の定数  $k$  の古典的調和振動子について。

- (1) 運動方程式を書き下せ。
- (2) 次の関数がこの運動方程式の解であることを示せ。ただし  $A, B$  は定数である。

$$(8.37) \quad x(t) = A \sin \omega t + B \cos \omega t, \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

- (3) 次の関数がこの運動方程式の解であることを示せ。ただし  $C, \phi$  は定数である。

$$(8.38) \quad x(t) = C \sin(\omega t + \phi)$$

- (4) (3) の  $C, \phi$  を (2) の  $A, B$  を用いて表せ。2つの式は同じ関数の別の表現である。

8-7. 質量  $m$ , 力の定数  $k$  の古典的調和振動子について。

- (1) 1 周期間の位置の平均  $\langle x \rangle$  と分散  $\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$  とを計算せよ。
- (2) 1 周期間の運動量の平均  $\langle p \rangle$  と分散  $\langle (p - \langle p \rangle)^2 \rangle$  とを計算せよ。
- (3) 1 周期間の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの平均の間にはどのような関係があるか。

8-8. 一次元調和振動子について。

- (1)  $n = 0 \sim 2$  の場合の規格化された波動関数を具体的に書き下せ。
- (2) 前問の波動関数が互いに直交していることを示せ。

8-9. 一次元調和振動子について。

- (1)  $n = 0$  と  $n = 1$  の場合について粒子の存在確率密度を位置の関数として表せ。
- (2) 前問の結果を古典論と比較せよ。
- (3) 量子数が大きくなった場合の粒子の存在確率の分布密度を模式的に描け。
- (4) 前問の結果を古典論と比較せよ。

8-10. 一次元調和振動子の  $n = 0$  と  $n = 1$  の場合について、古典的に許されない位置で粒子を観測する確率を求めよ。

8-11. Hermite の性質を利用して、一次元調和振動子について以下の問いに答えよ。

- (1) 各準位の規格化された波動関数を書け。
- (2) 異なる準位の波動関数の直交性を確認せよ。
- (3) 位置の期待値および分散を量子数の関数として計算せよ。
- (4) 運動量の期待値と分散とを量子数の関数として計算せよ。
- (5) 位置と運動量の不確定性がそれぞれの分散の平方根で与えられるとして、不確定性原理が満たされているかどうかを確かめよ。
- (6) (3), (4) の結果を古典論と比較せよ。
- (7) 運動エネルギーの期待値  $\langle T \rangle$  と位置エネルギーの期待値  $\langle V \rangle$  を量子数の関数として計算せよ。
- (8) 一次元でポテンシャルエネルギーが  $x^n$  に比例するとき、 $2\langle T \rangle = n\langle V \rangle$  の関係が成り立つことが知られている。これを量子的ヴィリアル定理という。前問の結果がこの関係を満たすことを示せ。

8-12. 遷移モーメント  $R_{mn}$  を次のように定義する。

$$(8.39) \quad R_{mn} = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_m^* x \phi_n dx = \langle \phi_m | x | \phi_n \rangle$$

この量がゼロにならないのは  $m$  と  $n$  がどんな値になるときか。エルミート多項式の性質を利用して、一次元調和振動子について計算せよ。

8-13. 一次元調和振動子の波動関数  $\phi_n$  に次のような演算子を作用させるとどのような関数になるか。

$$(8.40) \quad \hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left( \hat{x} + \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right), \quad \hat{a}^+ = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left( \hat{x} - \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right)$$

前者を下降演算子，後者を上昇演算子という。

8-14. 質量  $m$  の粒子のポテンシャル  $V(x)$  中における運動を量子力学的に考察する。ただし  $k$  は定数である。

$$(8.41) \quad V(x, y) = \begin{cases} \frac{1}{2}kx^2 & \text{at } x > 0 \\ \infty & \text{at } x \leq 0 \end{cases}$$

- (1) Schrödinger 方程式を書き下せ。
- (2) 波動関数に対する境界条件はどうなるか。
- (3) エネルギー準位と規格化された波動関数を求めよ。

8-15. 質量  $m$  の粒子のポテンシャル  $V(x, y)$  中における二次元運動を量子力学的に考察する。ただし  $k$  は定数である。

$$(8.42) \quad V(x, y) = \frac{1}{2}k(x^2 + y^2)$$

- (1) Schrödinger 方程式を書き下せ。
- (2) Schrödinger 方程式がデカルト座標で変数分離出来ることを示せ。
- (3) エネルギー準位と規格化された波動関数を求めよ。
- (4) 最初の 3 つのエネルギー準位の縮退度を書け。

8-16. 質量  $m$  の粒子のポテンシャル  $V(x, y, z)$  中における三次元運動を量子力学的に考察する。ただし  $k$  は定数である。

$$(8.43) \quad V(x, y, z) = \frac{1}{2}k(x^2 + y^2 + z^2)$$

- (1) Schrödinger 方程式を書き下せ。
- (2) Schrödinger 方程式がデカルト座標で変数分離出来ることを示せ。
- (3) エネルギー準位と規格化された波動関数を求めよ。
- (4) 最初の 3 つのエネルギー準位の縮退度を書け。

8-17. 質量  $m$  の粒子のポテンシャル  $V(x)$  中における運動を量子力学的に考察する。ただし  $k, \alpha$  は定数である。

$$(8.44) \quad V(x) = \frac{1}{2}kx^2 + \alpha x$$

- (1) Schrödinger 方程式を書き下せ。
- (2) 波動関数に対する境界条件はどうなるか。
- (3) 次の変数変換を利用してエネルギー準位と規格化された波動関数を求めよ。

$$(8.45) \quad y = x + \frac{\alpha}{k}$$

8-18. ポテンシャル  $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$  中に於ける質量  $m$  の粒子の一次元運動について考える。

- (1) ハミルトニアンが  $x$  を  $-x$  と置き換えるような操作について対称であることを示せ。

$$(8.46) \quad \hat{H}(x) = \hat{H}(-x)$$

- (2) 前問の結果から Schrödinger 方程式が次のように書けることを示せ。

$$(8.47) \quad \hat{H}(x)\psi_n(-x) = E_n\psi(-x)$$

(3) 縮退のない場合  $c$  を定数として次の関係が成り立たなくてはならない。

$$(8.48) \quad \psi_n(-x) = c\psi_n(x)$$

前問の結果から波動関数は  $x = 0$  について対称又は反対称であることを示せ。

$$(8.49) \quad \psi_n(x) = \psi_n(-x) \quad \text{or} \quad \psi_n(x) = -\psi_n(-x)$$

## 9 平面上の二原子分子の回転運動

これまでに二原子分子の運動が重心の運動と相対運動に分けられることを示し、特に振動について議論してきた。ここでは二原子分子の回転運動に着目し、まず平面上での回転運動について古典論から学び、量子論ではどのように変化するかを学ぶ。

### 9.1 回転運動

#### 9.1.1 一粒子の軌道運動

二原子分子の重心周りの回転を考える前に、まず、平面内の円軌道を巡る粒子について、 $z$  軸周りの回転を円柱座標で考える。粒子の質量は  $m$  で、軌道の半径  $R$  は固定されているとする。

$$(9.1) \quad x = R \cos \phi$$

$$(9.2) \quad y = R \sin \phi$$

時間微分して

$$(9.3) \quad \dot{x} = -\omega R \sin \phi$$

$$(9.4) \quad \dot{y} = \omega R \cos \phi$$

ただし

$$(9.5) \quad \omega = \dot{\phi}$$

$\omega$  は角速度という。

運動エネルギーは

$$(9.6) \quad E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2) = \frac{1}{2}m(x^2 + y^2)\omega^2 = \frac{1}{2}mR^2\omega^2 = \frac{1}{2}I\omega^2$$

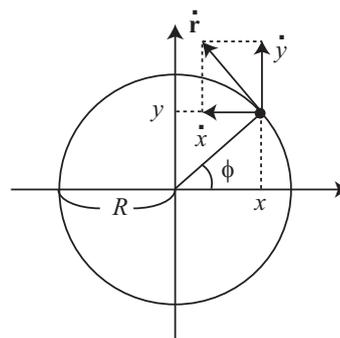
$$(9.7) \quad I = mR^2$$

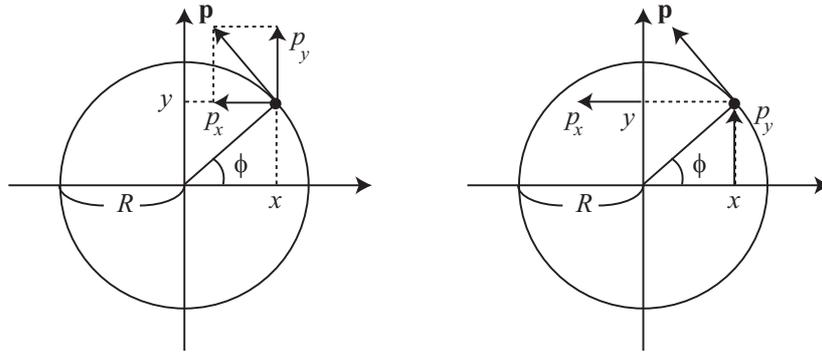
$I$  は慣性モーメントと呼ばれる。ところで、この式は次のように書くこともできる。

$$(9.8) \quad E = \frac{p^2}{2m} = \frac{L^2}{2I}$$

$$(9.9) \quad L = I\omega$$

$L$  は角運動量といい、ベクトルとしては軌道平面に垂直で右ねじの方向を向いている。 $x, y, z$  の座標と共役な力学変数がそれぞれの方向の運動量  $p_x, p_y, p_z$  であるように、角度変数  $\phi$  に共役な力学変数は  $L$  である。そして、回転運動を考える場合には、質量でなく慣性モーメント  $I$  が重要な役割を果たす。





ところで、「てこ」を考えたとき、支点からの距離に力点にはたらく力を掛けたものを「力のモーメント」という。同様に「運動量のモーメント」というものも考えることができる。力のモーメントと同様に運動量のモーメントは実はベクトルで、支点と力点を結ぶ線と運動量ベクトルを含む平面に垂直で右ねじの方向を向いているとする。すると、 $z$  方向のモーメントは  $xp_y$  と  $yp_x$  とで表されるが、この 2 つではベクトルの方向が逆であることを考えると、合成するには引き算をしなければならない。そうすると、角運動量とは運動量のモーメントに他ならないことが解る。

$$(9.10) \quad xp_y - yp_x = mx\dot{y} - my\dot{x} = mR^2\omega = L$$

従って、この考え方を 3 次元に拡張すると次のようになる。

$$(9.11) \quad \mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} yp_z - zp_y \\ zp_x - xp_z \\ xp_y - yp_x \end{pmatrix}$$

### 9.1.2 質点系の剛体回転

二原子分子に限らず、質点の相互位置が固定されている剛体を考える。重心の座標  $\mathbf{r}_G$  は

$$(9.12) \quad \sum m_i(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_G) = 0$$

角運動量は

$$(9.13) \quad \mathbf{L} = \sum \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i$$

重心の周りの回転を考えると、慣性主軸というものを考えることができる。 $x, y, z$  の各方向が慣性主軸の方向と一致するとき、回転運動のエネルギーは

$$(9.14) \quad E = \frac{1}{2}(I_x\omega_x^2 + I_y\omega_y^2 + I_z\omega_z^2) = \frac{1}{2} \left( \frac{L_x^2}{I_x} + \frac{L_y^2}{I_y} + \frac{L_z^2}{I_z} \right)$$

$$(9.15) \quad I_x = \sum m_i(x_i - x_G)^2$$

と書くことができる。座標の取り方を任意にすると、このように単純にはならない。

二原子分子では結合の方向を  $x$  軸とすれば  $I_x = 0, I_y = I_z = R^2\mu$  となる ( $R$  は平衡核間距離,  $\mu$  は換算質量である)。よって、二原子分子の回転は、質量  $\mu$ , 軌道半径  $R$  の 1 粒子の円軌道運動に置き換えられる。古典的に考えた場合、この運動はある平面内での円運動になる。

## 9.2 平面回転運動の量子論

### 9.2.1 角運動量の量子化

平面上の回転運動において角運動量は次のように書ける。

$$(9.16) \quad L_z = I\omega = pR$$

ここで  $p$  は運動量である。一方で運動量は物質のもつド・ブROI波長と次のような関係にある。

$$(9.17) \quad p = \frac{h}{\lambda}$$

すなわち角運動量とド・ブROI波の間には次の関係が成り立つ。

$$(9.18) \quad L_z = \frac{hR}{\lambda}$$

いま円周上の運動を考えているので、波が一周まわって戻ってきたときに、元の状態に戻らないと、干渉作用で波がきえてしまう。すなわち、円周の長さがド・ブROI波長の整数倍でなければならない。

$$(9.19) \quad 2\pi R = m_\ell \lambda$$

ただし、 $m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  である。したがって角運動量は

$$(9.20) \quad L_z = \frac{hR}{1} \frac{m_\ell}{2\pi R} = m_\ell \hbar$$

エネルギーは

$$(9.21) \quad E = \frac{L_z^2}{2I} = \frac{m_\ell^2 \hbar^2}{2I}$$

エネルギーおよび角運動量が量子化された。

## 9.2.2 二次元回転の波動関数

二次元のハミルトニアンは

$$(9.22) \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + V(x, y)$$

今、 $V(x, y) = 0$  で、原点からの距離  $r$  が一定値 ( $R$ ) という条件で  $\hat{H}\psi(x, y) = E\psi(x, y)$  を解く。このままでは解くのが厄介なので、円柱座標系で考える。すなわち

$$(9.23) \quad x = r \cos \phi$$

$$(9.24) \quad y = r \sin \phi$$

このとき、 $0 \leq r < \infty$ 、 $0 \leq \phi < 2\pi$  である。あるいは

$$(9.25) \quad r = \sqrt{x^2 + y^2}$$

$$(9.26) \quad \phi = \tan^{-1} \left( \frac{y}{x} \right)$$

$r, \phi$  をもちいて  $x, y$  での偏微分を書き換える。計算手順は面倒であるが (A-11 参照)、

$$(9.27) \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \longrightarrow \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

となることが示せる。いま  $r$  は一定値 ( $R$ ) なので、実は波動関数は  $\phi$  のみの関数である。したがって

$$(9.28) \quad \frac{\partial \psi(\phi)}{\partial r} = 0$$

ハミルトニアンは

$$(9.29) \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{R^2} \frac{d^2}{d\phi^2} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\phi^2}$$

解くべき Schrödinger 方程式は

$$(9.30) \quad -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2\psi(\phi)}{d\phi^2} = E\psi(\phi)$$

これは形の上では一次元の箱の中の粒子の場合と同じである。解は

$$(9.31) \quad \psi_{m_\ell}(\phi) = Ae^{im_\ell\phi}$$

一回回ったら、波動関数はもとに戻らなければならないので境界条件として次式が与えられる。

$$(9.32) \quad \psi_{m_\ell}(\phi + 2\pi) = \psi_{m_\ell}(\phi + \pi)$$

ここで

$$(9.33) \quad \psi_{m_\ell}(\phi + 2\pi) = Ae^{im_\ell(\phi+2\pi)} = \psi(\phi)(e^{i\pi})^{2m_\ell} = \psi_{m_\ell}(\phi)(-1)^{2m_\ell}$$

すなわち、 $m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  である。規格化の定数  $A$  は

$$(9.34) \quad \int_0^{2\pi} \psi_{m_\ell}(\phi)^* \psi_{m_\ell}(\phi) d\phi = A^2 \int_0^{2\pi} e^{-im_\ell\phi} e^{im_\ell\phi} d\phi = 1$$

よって、 $A = 1/\sqrt{2\pi}$ 。また、Schrödinger 方程式に代入するとエネルギー固有値として先ほどと同じ解 (式 (9.21)) が得られる。

### 9.2.3 角運動量演算子

$x, y$  平面での角運動量は  $z$  軸方向の角運動量ベクトルとしてあらわされ、古典的には次式で表される

$$(9.35) \quad L_z = xp_y - yp_x$$

これを量子力学的演算子で表すと

$$(9.36) \quad \hat{L}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

このままでは計算が大変なので先ほどと同様に円柱座標系で表すと

$$(9.37) \quad \hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

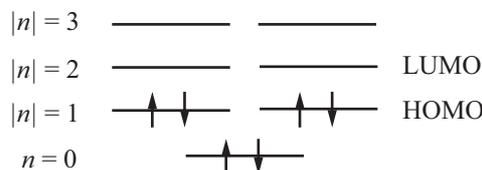
波動関数  $\psi_{m_\ell}(\phi)$  は  $\hat{L}_z$  の固有関数にもなっている。(同時固有値)

$$(9.38) \quad \hat{L}_z \psi_{m_\ell}(\phi) = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{d\phi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_\ell\phi} = m_\ell \hbar \psi_{m_\ell}(\phi)$$

平面上の回転運動では  $m_\ell = 0$  の状態を除き、2重に縮退しているが、それは角運動量の観点からすると向きがことなる二つの状態に対応する。すなわち回転している方向が異なる二つの状態が存在していることを意味している。

### 9.2.4 環状芳香族分子の電子状態

ベンゼンは六員環の形状をした分子であり、6つの  $\pi$  電子が存在する。ベンゼンの  $\pi$  電子を円周上の自由運動する電子になぞらえて考えると、そのエネルギー準位は図のようになる。



## 演習問題

9-1. ベンゼン（環状， $\pi$  電子 6 個）の最長吸収波長は 255 nm である。

- (1) 二次元（正方形）の自由電子モデルを用いて  $\pi$  電子を近似した場合，辺の長さを見積もれ。
- (2) 円環をまわる粒子のモデルをベンゼンの  $\pi$  電子系に適用し， $\pi$  電子環の半径を見積もれ。

## 10 球面上の回転運動の量子論

剛体の重心の周りの回転を量子力学的に考察する。

### 10.1 Schrödinger 方程式

半径  $R$  の球面上を質量  $m$  の物体が自由回転している運動を考える。この系のハミルトニアンは

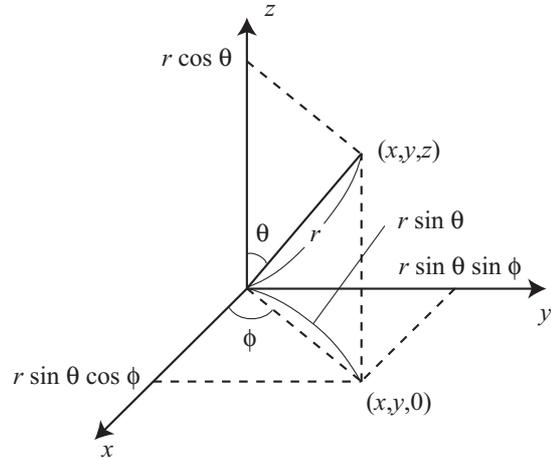
$$(10.1) \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z)$$

今、 $V(x, y, z) = 0$  で、原点からの距離  $r$  が一定値 ( $R$ ) という条件で  $\hat{H}\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$  を解く。このままでは解きにくいので、極座標を用いる。回転運動や球対称ポテンシャルを取り扱う場合などに球座標がよく用いられる。球座標については、付録の第 A-5 章、第 A-6 章を参照してほしい。

$$(10.2) \quad \begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

ただし

$$(10.3) \quad \begin{cases} 0 \leq r < \infty \\ 0 \leq \theta < \pi \\ 0 \leq \phi < 2\pi \end{cases}$$



ラプラシアンの球座標表示

$$(10.4) \quad \begin{aligned} \nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \end{aligned}$$

Schrödinger 方程式の球座標表示

$$(10.5) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right) + V(r, \theta, \phi) \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi)$$

今  $r$  は一定 ( $R$ ) なので、実際には  $\psi(\theta, \phi)$  であり  $r$  に関する微分はゼロとなる。またポテンシャルはゼロなので、ハミルトニアンは

$$(10.6) \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2mR^2} \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2I} \Lambda^2$$

ここで  $\Lambda^2$  はルジャンドルの演算子と呼ばれる。

$$(10.7) \quad \Lambda^2 = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

解くべき方程式は

$$(10.8) \quad -\frac{\hbar^2}{2I} \Lambda^2 \psi(\theta, \phi) = E \psi(\theta, \phi)$$

これは変数分離法で解くことが出来る。

まず式を次のように書き下す。

$$(10.9) \quad \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \psi(\theta, \phi) + \lambda \psi(\theta, \phi) = 0$$

$$(10.10) \quad \lambda = \frac{2IE}{\hbar^2}$$

波動関数が次のように変数分離できるとする

$$(10.11) \quad \psi(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

上の式に代入して両辺を  $Y(\theta, \phi)$  で割り、 $\theta$  の部分と  $\phi$  の部分に分ける  
変数分離の定数を  $m_\ell^2$  と置くと

$$(10.12) \quad \frac{\partial^2 \Phi(\phi)}{\partial \phi^2} + m_\ell^2 \Phi(\phi) = 0$$

$$(10.13) \quad \frac{\partial^2 \Theta(\theta)}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} + \left( \lambda - \frac{m_\ell^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta(\theta) = 0$$

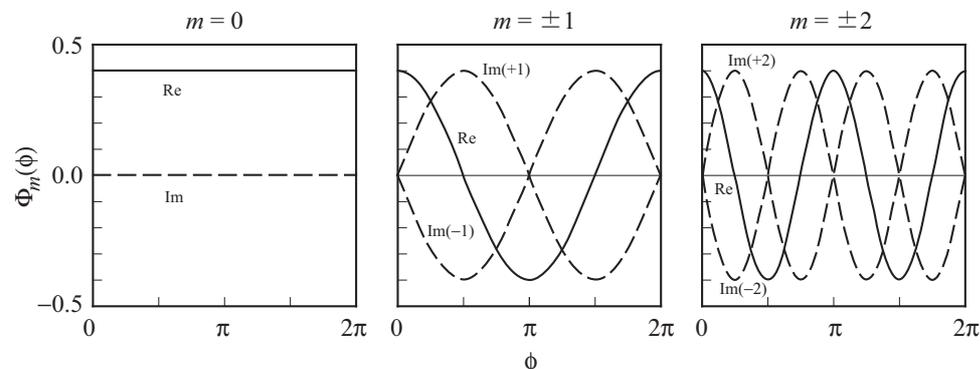
## 10.2 $\Phi(\phi)$ に関する方程式

$$(10.14) \quad \frac{\partial^2 \Phi(\phi)}{\partial \phi^2} + m_\ell^2 \Phi(\phi) = 0$$

これは平面での回転運動の時に出てきた式と同じ。したがって解は

$$(10.15) \quad \Phi_{m_\ell}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_\ell \phi}$$

ただし  $m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 。



## 10.3 波動関数

$\Theta(\theta)$  に関する方程式を解くのは結構難しいので、興味のある人だけ補遺をみればよい。この方程式は解析的に解くことができ、そこからもう一つの量子数  $l = 0, 1, 2, \dots$  が導入される。 $l$  の値によって  $m_\ell$  の値の取りうる範囲が制限される。

$$(10.16) \quad -l, -l+1, -l+2, \dots, 0, \dots, l-2, l-1, l$$

規格化された波動関数を一般的に  $Y_{l,m_\ell}(\theta, \phi)$  と書く。これは球面調和関数と呼ばれる。

$$(10.17) \quad Y_{l,m_\ell}(\theta, \phi) = (-1)^{(m_\ell+|m_\ell|)/2} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m_\ell|)!}{4\pi(l+|m_\ell|)!}} P_l^{|m_\ell|}(\cos \theta) e^{im_\ell \phi}$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, \quad -l \leq m_l \leq l$$

はじめのいくつかについて，具体的に書き下す

$$(10.18) \quad Y_{0,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$(10.19) \quad Y_{1,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$(10.20) \quad Y_{1,\pm 1}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$$

$$(10.21) \quad Y_{2,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$(10.22) \quad Y_{2,\pm 1}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$$

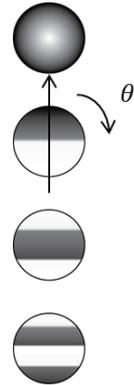
$$(10.23) \quad Y_{2,\pm 2}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$$

## 10.4 エネルギー準位

回転エネルギーは，量子数  $l$  だけで決まる。通常は  $l$  のかわりに  $J$  (回転量子数) で表す。

$$(10.24) \quad E = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I} = \lambda \frac{\hbar^2}{2I}, \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

$(2J+1)$  重に縮退している。



## 10.5 波動関数の特徴

$m_l = 0$  の場合の波動関数は  $l$  の値に応じて次のような特徴を持つ。

| $l$ | 関数形  | 節の数 |
|-----|--|-----|
| 0   | $\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$                                    | 0   |
| 1   | $\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$                        | 1   |
| 2   | $\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$             | 2   |
| 3   | $\sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$ | 3   |

## 10.6 角運動量演算子

前節で見たように，古典的な角運動量は次のように書ける。

$$(10.25) \quad \mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} yp_z - zp_y \\ zp_x - xp_z \\ xp_y - yp_x \end{pmatrix}$$

これの類推から，量子力学的な角運動量の演算子は次のようになるはずである。

$$(10.26) \quad \hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \begin{pmatrix} y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \\ z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \\ x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix}$$

角運動量の 2 乗については

$$(10.27) \quad \hat{L}^2 = \hat{L}_x \hat{L}_x + \hat{L}_y \hat{L}_y + \hat{L}_z \hat{L}_z$$

(演算子は掛け算ではなく、2 回はたらかせることに注意する)

この演算子は、極座標を用いて書き直すことができる。

$$(10.28) \quad \hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] = -\hbar^2 \Lambda^2$$

角運動量の  $z$  成分の演算子。

$$(10.29) \quad \hat{L}_z = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

## 10.7 方向の量子化

関数  $Y_{l,m_\ell}(\theta, \phi) = NP_l^{|m_\ell|}(\cos \theta)\Phi_{m_\ell}(\phi)$  は、角運動量 2 乗の演算子  $\hat{L}^2$  および角運動量の  $z$  成分の演算子  $\hat{L}_z$  の固有関数である。

$$(10.30) \quad \hat{L}^2 Y_{l,m_\ell}(\theta, \phi) = L^2 Y_{l,m_\ell}(\theta, \phi)$$

$$(10.31) \quad \hat{L}_z Y_{l,m_\ell}(\theta, \phi) = L_z Y_{l,m_\ell}(\theta, \phi)$$

固有値  $L^2, L_z$  は次のように与えられる。

$$(10.32) \quad L^2 = \hbar^2 l(l+1)$$

$$(10.33) \quad L_z = m_\ell \hbar$$

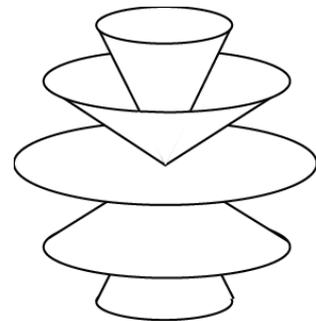
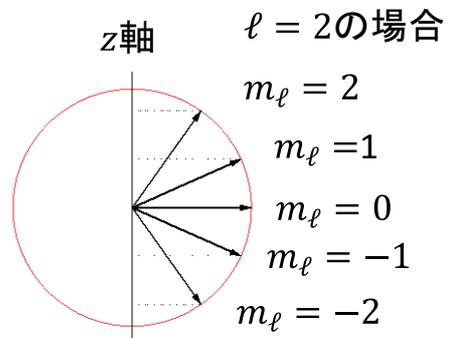
これらの式は、角運動量の大きさ ( $L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ ) と  $z$  成分 ( $l_z = \hbar m_\ell$ ) が、ある特定の値しかとることができないことを示している。これを、方向の量子化という。

角運動量ベクトルが  $z$  軸となす角を  $\theta$  として、 $\cos \theta$  は次の値のみが許される。

$$(10.34) \quad \cos \theta = \frac{m_\ell}{\sqrt{l(l+1)}}$$

つまり、 $\cos \theta$  の値は  $(l+1)$  通りの値しか許されない。

ところで、角運動量の  $z$  成分が確定した値を持てば、 $x, y$  成分は不確定性原理によって、確定した値を持たない。したがって角運動量ベクトルは図のように歳差運動しているようなモデルとなる。



## 演習問題

10-1. 原点の周りを回転する一粒子の軌道運動について。

- (1) 原点の周りの古典的な角運動量を粒子の位置と運動量とで表せ。
- (2) 角運動量演算子の  $x, y, z$  成分,  $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$  をデカルト座標で表せ。
- (3) 二つの演算子の交換子は次のように定義される。

$$(10.35) \quad [\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

$\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$  の考える組み合わせについて交換子を求めよ。

(4) 角運動量の 2 乗の演算子  $\hat{l}^2$  をデカルト座標で表せ。

(5)  $\hat{l}^2$  と  $\hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z$  との交換子を求めよ。

10-2. 原点の周りを回転する一粒子の軌道運動について。

(1) 角運動量演算子を極座標で表せ。

(2) 角運動量の 2 乗の演算子は極座標でどのように書けるか。

(3) 運動エネルギー演算子を極座標で表したとき、角度部分が角運動量の 2 乗の演算子の定数倍であることを示せ。

10-3. 原点のまわりの古典的な軌道角運動量ベクトルは  $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$  で与えられる。ただし  $\mathbf{r}$  は位置ベクトル、 $\mathbf{p}$  は運動量ベクトルである。

(1) 量子力学的な角運動量演算子の  $x, y, z$  成分をデカルト座標を用いて表せ。

(2) 同じものを極座標を用いて表せ。

(3) 角運動量の 2 乗の演算子を極座標で表せ。

(4)  $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$  は角運動量の  $z$  成分の演算子の固有関数である。固有値は何か。

(5)  $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$  は角運動量の 2 乗の演算子の固有関数である。固有値は何か。

10-4. 回転運動に対する Schrödinger 方程式を極座標で変数分離したときの、 $\Phi(\phi)$  に対する方程式について。

(1) 以下の 4 つの関数は全てこの方程式の解であることを示せ。

$$(10.36) \quad e^{im_l\phi}, \quad e^{-im_l\phi}, \quad \sin m_l\phi, \quad \cos m_l\phi$$

(2) 4 つの関数の中で、直交する組はどれか。直交しない組はどれか。

(3) 4 つの関数の中で、角運動量の  $z$  成分の演算子の固有関数であるものはどれか。

(4) 4 つの関数を規格化し、それぞれについて角運動量  $z$  成分の期待値を求めよ。

10-5.  $Y_{11}$  と  $Y_{20}$  とが実際に回転運動に対する Schrödinger 方程式を満足することを示せ。

10-6.  $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$  において、角運動量ベクトルが  $z$  軸となす角度を求めよ。

10-7.  $m_l$  が等しくて  $l$  が異なる 2 つの Legendre 陪多項式について。

$$(10.37) \quad \frac{d}{dz} \left[ (1-z^2) \frac{dP_k^{m_l}}{dz} \right] + \left[ k(k+1) - \frac{m_l^2}{1-z^2} \right] P_k^{m_l} = 0$$

$$(10.38) \quad \frac{d}{dz} \left[ (1-z^2) \frac{dP_l^{m_l}}{dz} \right] + \left[ l(l+1) - \frac{m_l^2}{1-z^2} \right] P_l^{m_l} = 0$$

上の式に  $P_l^{m_l}$  をかけて  $z$  を  $-1$  から  $1$  まで積分したものから、下の式に  $P_k^{m_l}$  をかけて  $z$  を  $-1$  から  $1$  まで積分したものを差し引くと、Legendre 陪多項式の直交性が証明出来る。確認せよ。

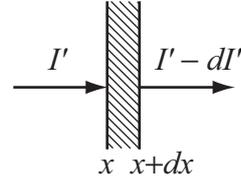
## 11 二原子分子の回転振動スペクトル

### 11.1 分光学

#### 11.1.1 Lambert-Beer の法則

まず, Lambert の法則について述べる。光を吸収する媒体がある。 $dx$  の厚さの媒体を透過すると, 光の強度  $I'$  が  $dI'$  だけ減少する。微分形の式で表すと次のようになる。

$$(11.1) \quad -dI' = \kappa I' dx$$

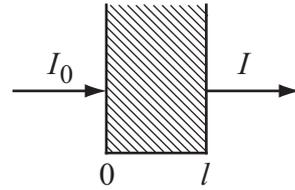


厚さ  $l$  の媒体について積分形で書く。ただし, 入射光の強度を  $I_0$ , 透過光の強度を  $I$  とする。

$$(11.2) \quad \int_{I_0}^I \frac{dI'}{I'} = - \int_0^l \kappa dx$$

積分を実行する。

$$(11.3) \quad I = I_0 e^{-\kappa l}$$



普通は吸光度  $A$  を次のように定義する。

$$(11.4) \quad A = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \frac{\kappa}{2.303} l \equiv al$$

次に Beer の法則について述べる。濃度  $c$  と光吸収の関係は, 次のように表される。

$$(11.5) \quad a = \epsilon c$$

Lambert の法則と Beer の法則を組み合わせたものを Lambert-Beer の法則という。

$$(11.6) \quad A = \epsilon cl$$

$\epsilon$  はモル吸光係数という。 $c$  は  $\text{mol dm}^{-3}$  の単位で,  $l$  は  $\text{cm}$  の単位で表すことが多い。

#### 11.1.2 吸収強度を決めるもの

波動関数が  $\Psi_n$  でエネルギー準位が  $E_n$  であるような量子力学的な状態から, 波動関数が  $\Psi_m$  でエネルギー準位が  $E_m$  であるような別の量子力学的への光吸収による遷移について考える。

Bohr の共鳴条件によれば, 光量子のエネルギー  $h\nu$  が 2 準位間のエネルギー差に等しい場合にのみ光吸収が生じる。

$$(11.7) \quad h\nu = E_m - E_n = \Delta E$$

また, 光吸収が生じるためには, 次の式で定義される遷移モーメント  $\mathbf{R}_{mn}$  がゼロではない値をとる必要がある。

$$(11.8) \quad \mathbf{R}_{mn} = \langle \Psi_m | \mu | \Psi_n \rangle$$

ここで,  $\mu$  は双極子モーメント (ベクトル) で, 分子中の電気的な偏りを表す。

$$(11.9) \quad \mu = \sum e_i \mathbf{r}_i$$

### 11.1.3 吸収スペクトル

上に述べたように、物質に光をあてたときに、すべての光が吸収されるのではなく、ある特定の振動数  $\nu$  を持つ光だけが吸収される。光吸収の強度を振動数ごとに分離したものを吸収スペクトルという。ただし、通常の分光学的測定では、振動数  $\nu$  でスペクトルを表すのではなく、光の波長  $\lambda$ 、あるいはその逆数である波数  $\bar{\nu}$  で表すことが多い。

$$(11.10) \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

ここで、 $c$  は光の速度である。 $\bar{\nu}$  を、 $k = 2\pi/\lambda$  で表される波数と混同しないこと。

なお、分光学では  $\lambda$  は nm 単位で、 $\bar{\nu}$  は  $\text{cm}^{-1}$  単位で表されることが多い。

光は、波長によって紫外線、可視光線、赤外線、マイクロ波等に分類できる。

下の表は目安であり、厳密な境界線はない。

| 名称    | 波長範囲<br>$\lambda$ | 波数範囲<br>$\bar{\nu}$                                    | 振動数範囲<br>$\nu$    |
|-------|-------------------|--|-------------------|
| マイクロ波 | 1 mm ~ 100 cm     | $10 \sim 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$                      | 300 GHz ~ 300 MHz |
| 赤外線   | 800 nm ~ 1 mm     | $1.3 \times 10^4 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$              | 400 THz ~ 300 GHz |
| 可視光線  | 400 ~ 800 nm      | $2.5 \times 10^4 \sim 1.3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ | 800 THz ~ 400 THz |
| 紫外線   | 10 ~ 400 nm       | $10^6 \sim 2.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$            | 10 PHz ~ 800 THz  |

## 11.2 二原子分子の回転スペクトル

### 11.2.1 選択律

永久双極子モーメントを持つ二原子分子については、回転運動のエネルギー準位の遷移による吸収スペクトルを、マイクロ波（赤外）領域で観測することができる。したがって、異核二原子分子の回転は光吸収で観測できるが、等核二原子分子は永久双極子モーメントがゼロになるので光吸収による回転の観測はできない。

回転運動のエネルギー  $E_J$  を次のようにかく。

$$(11.11) \quad E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = BJ(J+1)$$

ただし、 $J$  は回転の量子数（第 8 章で  $l$  と書いたものと同じ）であり、各準位は、可能な磁気量子数  $m$  の数だけ、 $2J+1$  重に縮退している。また、 $B$  は回転定数と呼ばれる。

$$(11.12) \quad B = \frac{\hbar^2}{2I}$$

光の吸収や放出によるエネルギー準位  $E_J$  から  $E_{J'}$  への遷移は、 $\Delta J = J' - J$  として、 $\Delta J = \pm 1$  の場合にのみ許される。特に光吸収によるものは、 $\Delta J = +1$  の場合のみである。

### 11.2.2 スペクトル線

選択律を Bohr の条件にあてはめる。

$$(11.13) \quad \begin{aligned} h\nu &= \Delta E \\ &= B[J'(J'+1) - J(J+1)] \\ &= B[(J+1)(J+2) - J(J+1)] \\ &= 2B(J+1) = \frac{\hbar^2}{I}(J+1) \end{aligned}$$

振動数を求める。

$$(11.14) \quad \nu = \frac{\hbar(J+1)}{2\pi I}$$

波数を求める。

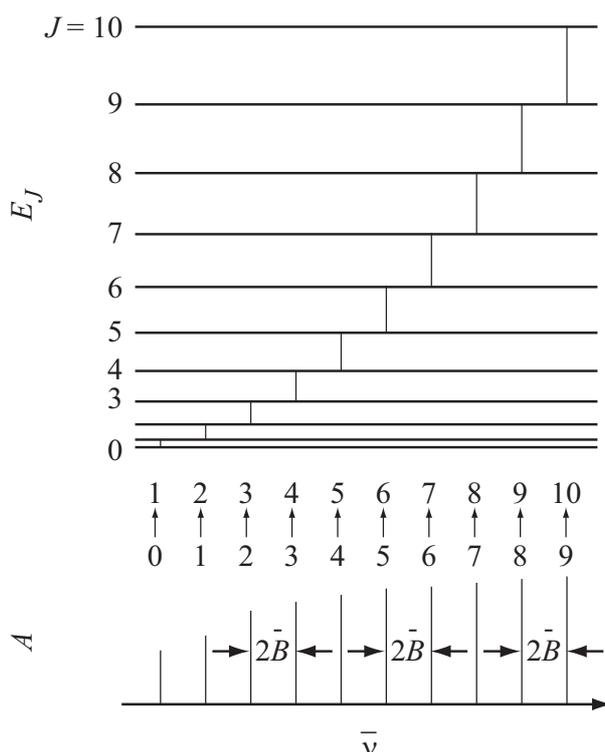
$$(11.15) \quad \bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{\hbar(J+1)}{2\pi cI} = 2\bar{B}(J+1)$$

ただし、 $\bar{B}$  は波数の単位で表した回転定数である。

$$(11.16) \quad \bar{B} = \frac{\hbar}{4\pi cI} = \frac{B}{ch}$$

慣性モーメント  $I$  が変化しなければ（つまり、原子間距離が変化しなければ）、回転による吸収スペクトル線は  $\nu$  または  $\bar{\nu}$  に対して等間隔に並ぶ。その間隔は次のように与えられる。

$$(11.17) \quad \Delta\bar{\nu} = 2\bar{B} = \frac{\hbar}{2\pi cI}$$



## 11.3 振動-回転スペクトル

### 11.3.1 選択律

永久双極子モーメントを持つ二原子分子については、振動エネルギー準位の遷移による吸収スペクトルを、赤外領域で観測することができる。したがって、異核二原子分子は赤外活性で、等核二原子分子は赤外不活性である。

振動と回転をあわせたエネルギー  $E_{v,J}$  を次のようにかく。

$$(11.18) \quad E_{v,J} = \hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}}\left(\frac{1}{2} + v\right) + \frac{\hbar^2}{2I}J(J+1) = h\nu^\circ\left(\frac{1}{2} + v\right) + BJ(J+1)$$

ただし、 $v$  は振動の量子数（第 9 章で  $n$  と書いたものと同じ）である。また、 $\nu^\circ$  は分子の基準振動数と呼ばれる。

$$(11.19) \quad \nu^\circ = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

光の吸収や放出によるエネルギー準位  $E_{v,J}$  から  $E_{v',J'}$  への遷移は、 $\Delta v = v' - v$ ,  $\Delta J = J' - J$  として、 $\Delta v = \pm 1$  でありかつ  $\Delta J = \pm 1$  である場合にのみ許される。つまり、回転準位が遷移することなしに振動準位のみが遷移することはない。特に光吸収による遷移は、 $\Delta v = +1$  の場合のみ生じるが、 $\Delta J$  は  $+1$  にも  $-1$  にもなりうる。

### 11.3.2 スペクトル線

$\Delta J = 0$  のスペクトル線は Q 枝と呼ばれるが、観測されない。

$\Delta J = -1$  のスペクトル線は P 枝と呼ばれる。P 枝について選択律を Bohr の条件にあてはめる。

$$\begin{aligned}
 (11.20) \quad h\nu &= \Delta E \\
 &= h\nu^\circ(v' - v) + B[J'(J' + 1) - J(J + 1)] \\
 &= h\nu^\circ(v + 1 - v) + B[(J - 1)J - J(J + 1)] \\
 &= h\nu^\circ - 2BJ = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} - \frac{\hbar^2}{I} J
 \end{aligned}$$

ただし  $J \geq 1$  である。

振動数を求める。

$$(11.21) \quad \nu = \nu^\circ - \frac{\hbar J}{2\pi I}$$

波数を求める。

$$(11.22) \quad \bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} - \frac{\hbar J}{2\pi c I} = \bar{\nu}^\circ - 2\bar{B}J$$

ただし、 $\bar{\nu}^\circ$  は分子の基準振動波数である。

$$(11.23) \quad \bar{\nu}^\circ = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$\Delta J = +1$  のスペクトル線は R 枝と呼ばれる。R 枝について選択律を Bohr の条件にあてはめる。

$$\begin{aligned}
 (11.24) \quad h\nu &= \Delta E \\
 &= h\nu^\circ(v + 1 - v) + B[(J + 1)(J + 2) - J(J + 1)] \\
 &= h\nu^\circ + 2B(J + 1) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} + \frac{\hbar^2}{I} (J + 1)
 \end{aligned}$$

ただし  $J \geq 0$  である。

振動数を求める。

$$(11.25) \quad \nu = \nu^\circ + \frac{\hbar(J + 1)}{2\pi I}$$

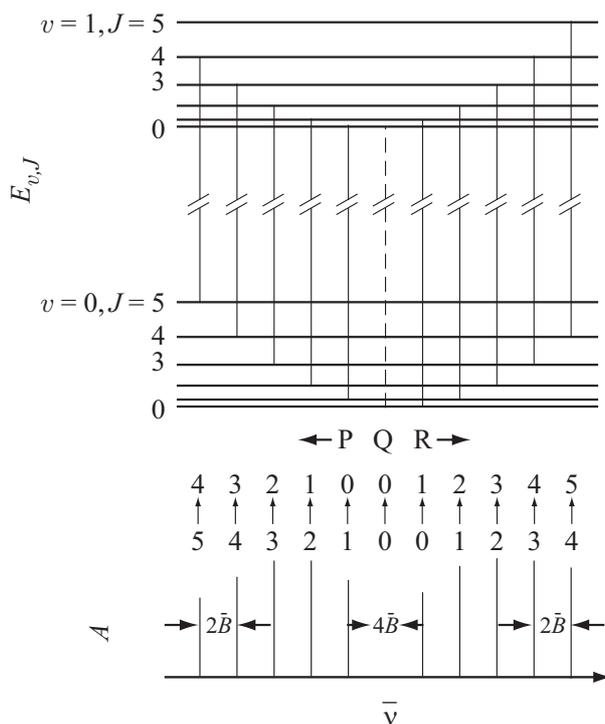
波数を求める。

$$(11.26) \quad \bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} + \frac{\hbar(J + 1)}{2\pi c I} = \bar{\nu}^\circ + 2\bar{B}(J + 1)$$

慣性モーメント  $I$  と力の定数  $k$  が変化しなければ、振動-回転スペクトル線は、 $\bar{\nu} = \bar{\nu}^\circ$  付近以外で、 $\nu$  または  $\bar{\nu}$  に対して等間隔に並ぶ。その間隔は、純回転スペクトルの場合と等しく、次のように与えられる。

$$(11.27) \quad \Delta\bar{\nu} = 2\bar{B} = \frac{\hbar}{2\pi c I}$$

一方、 $\bar{\nu} = \bar{\nu}^\circ$  の位置にはスペクトル線はなく、その付近ではスペクトル線間隔は他の場合の 2 倍の値をとる。



## 11.4 Raman スペクトル

### 11.4.1 Raman 散乱

試料に振動数  $\nu_1$  の可視光線を照射し、試料から散乱されてきた光を観測すると、振動数に変化のない光 (Rayleigh 散乱) の他に、振動数が  $\nu_1 + \nu_R$  および  $\nu_1 - \nu_R$  に変化した光 (Raman 散乱) が観測される。 $\nu_1$  よりも振動数が小さい ( $\nu_R < 0$ ) スペクトル線を Stokes 線, 大きい方 ( $\nu_R > 0$ ) を anti-Stokes 線という。 $\nu_R$  の振動数は、赤外領域に対応しており、回転および振動-回転のエネルギー遷移に対応するスペクトル線が観測される。

エネルギー  $h\nu_1$  の光子が入射して、分子の振動-回転エネルギー準位が  $E_{v,J}$  から  $E_{v',J'}$  へ遷移したとき、エネルギー差  $\Delta E = E_{v',J'} - E_{v,J}$  分だけ光子のエネルギーが小さくなり、 $\nu_1 + \nu_R$  となって散乱されるとする。このとき、Bohr の共鳴条件は次のようにかける。

$$(11.28) \quad h\nu_R = -\Delta E$$

### 11.4.2 選択律

二原子分子の場合、選択律は  $\Delta v = 0, \pm 1$ ,  $\Delta J = 0, \pm 2$  であり、等核二原子分子でも異核二原子分子でも Raman 散乱が観測される。

### 11.4.3 純回転 Raman スペクトル

Raman 散乱の場合でも 純回転スペクトルと振動-回転スペクトルがある。純回転スペクトルでは  $\Delta v = 0$  であり、 $\Delta J = -2$  のものが anti-Stokes 線となる。

$$(11.29) \quad \begin{aligned} h\nu_R &= -\Delta E \\ &= -B[J'(J'+1) - J(J+1)] \\ &= -B[(J-2)(J-1) - J(J+1)] \\ &= 2B(2J-1) = \frac{\hbar^2}{I}(2J-1) \end{aligned}$$

この場合  $J \geq 2$  である。

波数を求める。

$$(11.30) \quad \bar{\nu}_R = \frac{\hbar(2J-1)}{2\pi cI} = 2\bar{B}(2J-1)$$

一方,  $\Delta J = +2$  のものが Stokes 線となる。

$$(11.31) \quad \begin{aligned} h\nu_R &= -\Delta E \\ &= -B[J'(J'+1) - J(J+1)] \\ &= -B[(J+2)(J+3) - J(J+1)] \\ &= -2B(2J+3) = -\frac{\hbar^2}{I}(2J+3) \end{aligned}$$

この場合  $J \geq 0$  である。

波数を求める。

$$(11.32) \quad \bar{\nu}_R = -\frac{\hbar(2J+3)}{2\pi cI} = -2\bar{B}(2J+3)$$

いずれの場合も, スペクトル線の間隔は  $4\bar{B}$  になる。ただし, Rayleigh 線と最初の回転 Raman 線との間隔は, 左右とも  $6\bar{B}$  である。

#### 11.4.4 振動-回転 Raman スペクトル

振動-回転スペクトルでは,  $\Delta v = +1$  のものが Stokes 線,  $\Delta v = -1$  のものが anti-Stokes 線になる。室温付近では  $v \geq 1$  の状態にある分子は  $v = 0$  に比べて非常に少ないので, 通常, anti-Stokes 線は Stokes 線に比べて弱い。いずれの場合も  $\Delta J = 0$  のスペクトル線を Q 枝といい,  $\Delta J = -2$  は O 枝,  $\Delta J = +2$  は S 枝という。

Stokes 線の Q 枝は,  $\nu_R = -\nu^\circ$  であり,  $\bar{\nu}_R = -\bar{\nu}^\circ$  である。

Stokes 線の O 枝について, Bohr の条件をあてはめる。

$$(11.33) \quad \begin{aligned} h\nu_R &= -\Delta E \\ &= -h\nu^\circ(v' - v) - B[J'(J'+1) - J(J+1)] \\ &= -h\nu^\circ - B[(J-2)(J-1) - J(J+1)] \\ &= -h\nu^\circ + 2B(2J-1) = -h\nu^\circ + \frac{\hbar^2}{I}(2J-1) \end{aligned}$$

この場合  $J \geq 2$  である。

波数を求める。

$$(11.34) \quad \bar{\nu}_R = -\bar{\nu}^\circ + \frac{\hbar(2J-1)}{2\pi cI} = -\bar{\nu}^\circ + 2\bar{B}(2J-1)$$

次に, Stokes 線の R 枝について,

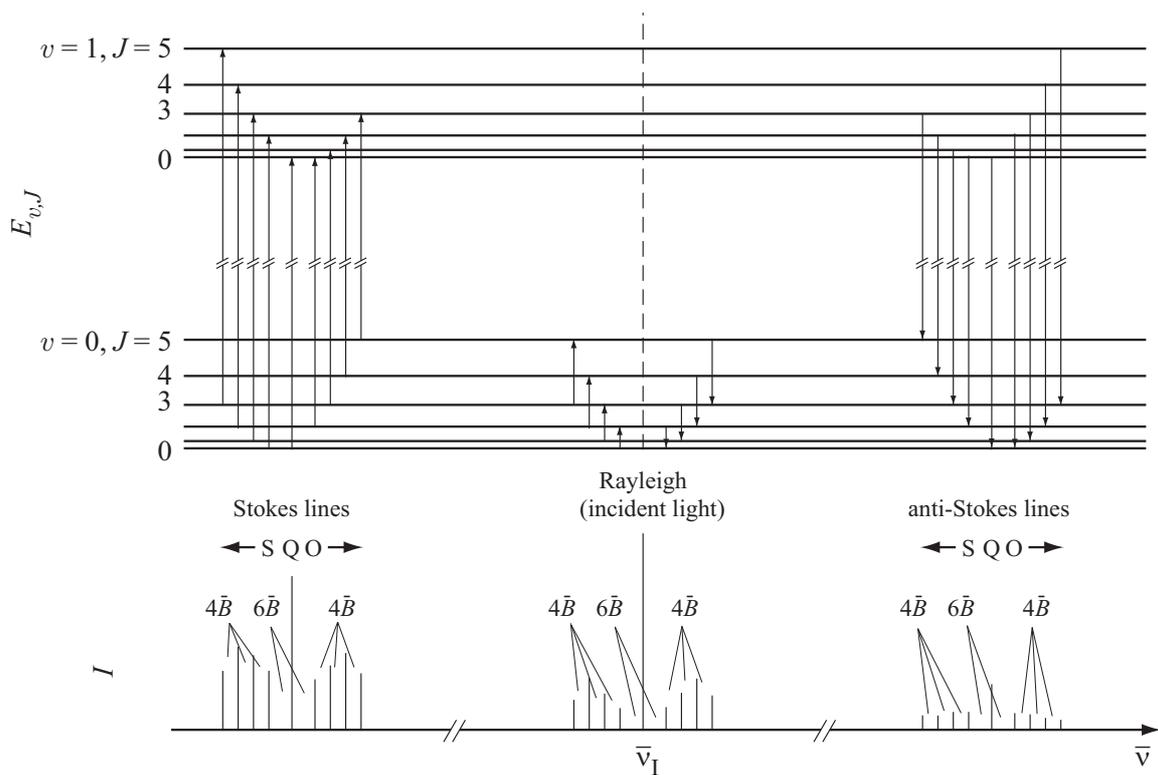
$$(11.35) \quad \begin{aligned} h\nu_R &= -\Delta E \\ &= -h\nu^\circ(v' - v) - B[J'(J'+1) - J(J+1)] \\ &= -h\nu^\circ - B[(J+2)(J+3) - J(J+1)] \\ &= -h\nu^\circ - 2B(2J+3) = -h\nu^\circ - \frac{\hbar^2}{I}(2J+3) \end{aligned}$$

この場合  $J \geq 0$  である。

波数を求める。

$$(11.36) \quad \bar{\nu}_R = -\bar{\nu}^\circ - \frac{\hbar(2J+3)}{2\pi cI} = -\bar{\nu}^\circ - 2\bar{B}(2J+3)$$

いずれの場合も, スペクトル線の間隔は  $4\bar{B}$  になる。ただし, Q 枝と O 枝の最初の線および R 枝の最初の線との間隔は, いずれも  $6\bar{B}$  である。



### 演習問題

- 11-1. 波長 440 nm で、厚さ 2 mm のガラスフィルターの透過率は 81.0 % である。
- (1) 吸光度はいくらか。
  - (2) 厚さ 8 mm のフィルターでは透過率はいくらか。
- 11-2. 波長 540 nm で、 $\text{MnO}_4^-$  イオンのモル吸光係数は  $202.5 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$  である。20.000 g の合金を溶解し、溶液中のマンガンを酸化して  $\text{MnO}_4^-$  とする。その溶液をメスフラスコで 500.0 ml に希釈した後、540 nm における透過率を 1.00 cm セルで測定したところ、32.5 % であった。合金中のマンガンの含量を重量 % で計算せよ。
- 11-3. モル質量  $425 \text{ g mol}^{-1}$  の染料 0.100 g を 100 ml のアルコールに溶解させた。この溶液 1.00 ml を 250.0 ml に希釈し 1.00 cm セルで透過率を測定したところ、55.0 % であった。
- (1) 染料のモル吸光係数はいくらか。
  - (2) 透過率の測定を原液で行わなかったのは何故か。
- 11-4. 熱運動のエネルギーは  $k_B T$  程度であると考えられる。次の波長  $\lambda$  の光の光子のエネルギーはどの程度の温度に相当するか。
- (1)  $\lambda = 250 \text{ nm}$  の紫外線
  - (2)  $\lambda = 500 \text{ nm}$  の可視光線
  - (3)  $\lambda = 1 \text{ mm}$  の近赤外線
  - (4)  $\lambda = 100 \text{ mm}$  の遠赤外線
  - (5)  $\lambda = 10 \text{ mm}$  のマイクロ波
- 11-5. ハロゲン化水素の基本振動  $\bar{\nu}$  は次の通りである。
- |                            |                           |                            |                            |                            |
|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
|                            | $^1\text{H}^{17}\text{F}$ | $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ | $^1\text{H}^{81}\text{Br}$ | $^1\text{H}^{127}\text{I}$ |
| $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ | 4141.3                    | 2988.9                     | 2649.7                     | 2309.5                     |
- (1) 換算質量を求めよ。
  - (2) 力の定数を求めよ。

- (3) 振動が古典的であるとしたときの周期を求めよ。  
 (4) これら分子の振動は、赤外活性か。また、Raman 活性か。  
 (5) 同位体置換で力の定数が変化しないとしたとき、 $^1\text{H}$  を  $^2\text{D}$  で置換したときの基本振動を求めよ。

11-6. ハロゲン分子の力の定数  $k$  は次のとおりである。

|                     |                   |                    |                    |
|---------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
|                     | $^{17}\text{F}_2$ | $^{35}\text{Cl}_2$ | $^{79}\text{Br}_2$ |
| $k/\text{N m}^{-1}$ | 445               | 322                | 240                |

- (1) 基本振動の波数を求めよ。  
 (2) ゼロ点エネルギーを求めよ。  
 (3) これら分子の振動は、赤外活性か。また、Raman 活性か。

11-7. 次の 2 原子分子の基本振動  $\bar{\nu}$  から原子間距離の標準偏差を求め、平衡核間距離  $R$  と比較せよ。

|                            |                |                   |                   |                   |
|----------------------------|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                            | $^1\text{H}_2$ | $^{14}\text{N}_2$ | $^{16}\text{O}_2$ | $^{32}\text{S}_2$ |
| $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ | 4330           | 2350              | 1580              | 726               |
| $R/\text{nm}$              | 0.074          | 0.110             | 0.121             | 0.189             |

11-8. 化学結合した 2 つの原子の間のポテンシャルを近似的に表す関数として Morse 関数がある。

$$(11.37) \quad V(x) = D \left( 1 - e^{-\beta(x-R)} \right)^2$$

ここで  $D, \beta, R$  は定数である。

- (1) 極小の座標、深さを求めよ。  
 (2) 極小付近を調和振動子近似した場合の基本振動の波数  $\bar{\nu}^\circ$  を求めよ。  
 (3) Morse ポテンシャルに対するエネルギー準位を波数単位で表すと次のようになることが知られている。

$$(11.38) \quad G(v) = \left( v + \frac{1}{2} \right) \bar{\nu}^\circ + \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 x_e \bar{\nu}^\circ, \quad x_e = \frac{\bar{\nu}}{4chD}$$

$x_e$  は非調和定数と呼ばれている。 $v$  は振動の量子数である。次の  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  分子の振動バンド中心波数のデータからゼロ点エネルギーと解離エネルギーを見積もれ。

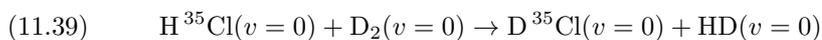
|                         |         |         |         |          |          |
|-------------------------|---------|---------|---------|----------|----------|
| 振動量子数                   | 0 → 1   | 0 → 2   | 0 → 3   | 0 → 4    | 0 → 5    |
| バンド中心/ $\text{cm}^{-1}$ | 2885.98 | 5667.98 | 8346.78 | 10992.81 | 13396.19 |

11-9. ベンゼンの基本振動のうち Raman 活性なものが、 $3062 \text{ cm}^{-1}$  と  $992 \text{ cm}^{-1}$  にある。波長  $488.0 \text{ nm}$  の Ar-Kr レーザーを用いた場合、ベンゼンの振動 Raman バンドの中心はどの波長に観測されるか。

11-10. 次の基本振動数のデータが与えられている。

|                         |                            |                            |                        |                |
|-------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------|----------------|
| 分子                      | $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ | $^2\text{D}^{35}\text{Cl}$ | $^1\text{H}^2\text{D}$ | $^2\text{D}_2$ |
| 基本振動数/ $\text{cm}^{-1}$ | 2989                       | 2144                       | 3817                   | 2990           |

次の反応の  $\Delta H^\circ$  を計算せよ。



11-11. Born-Oppenheimer 近似では、2 原子分子の電子エネルギーは核間距離のみに依存する。次の基本振動数のデータが与えられている。このことを用いて  $\text{H}_2$  と  $\text{D}_2$  の振動準位の違いについて説明せよ。

|                                  |                |                |
|----------------------------------|----------------|----------------|
|                                  | $^1\text{H}_2$ | $^2\text{D}_2$ |
| $\bar{\nu}^\circ/\text{cm}^{-1}$ | 4330           | 2990           |

11-12. 剛体 2 原子分子の純回転スペクトルは等間隔に並んだピークの列になることを示せ。

11-13. 剛体回転のエネルギー準位は回転定数  $\bar{B}$  を用いて表されることが多い。

$$(11.40) \quad \frac{E_J}{ch} = \bar{B}J(J+1)$$

$\bar{B}$  は通常  $\text{cm}^{-1}$  単位で表す。

- (1) 回転定数を物理定数と慣性モーメントで表せ。

(2) 2 原子分子の赤外吸収スペクトルのピーク間隔を  $\bar{B}$  を用いて表せ。

11-14. 次の各分子の回転定数から平衡核間距離を見積もれ。

|                          |                    |                              |                                 |                                 |
|--------------------------|--------------------|------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 分子                       | H <sub>2</sub>     | <sup>14</sup> C <sub>2</sub> | <sup>16</sup> O <sub>2</sub>    | <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub>   |
| $\bar{B}/\text{cm}^{-1}$ | 60.80              | 2.010                        | 1.446                           | 0.244                           |
| 分子                       | H <sup>35</sup> Cl | H <sup>79</sup> Br           | <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O | <sup>14</sup> N <sup>16</sup> O |
| $\bar{B}/\text{cm}^{-1}$ | 10.591             | 8.473                        | 1.931                           | 1.705                           |

11-15.  $J$  が大きいときには、回転遷移を起こす電磁波の周波数が、始状態ないしは終状態における分子の古典的周波数に近似的に等しいことを示せ。

11-16. 実際の 2 原子分子の回転エネルギー準位は次のような形の式で近似できる。

$$(11.41) \quad \frac{E_J}{ch} = \bar{B}J(J+1) - \bar{D}J^2(J+1)^2$$

(1) 右辺第 2 項は何に起因する項と考えられるか。

(2) H <sup>35</sup>Cl の純回転スペクトルのピーク位置は次の式で表されることが実験的に知られている。

$$(11.42) \quad \frac{\bar{\nu}}{\text{cm}^{-1}} = 20.794(J+1) - 0.000164(J+1)^3$$

$\bar{D}$  を見積もれ。

11-17. 線形 3 原子分子について。

(1) 重心は、3 つの原子の質量と 2 つの平衡核間距離とを用いてどのように表されるか。

(2) 分子軸に垂直で重心を通る軸の周りの慣性モーメントはどうなるか。

(3) CO<sub>2</sub> の C=O 結合距離 (0.116 nm) から回転スペクトル間隔を見積もれ。

11-18. 2 原子分子気体の近赤外吸収スペクトルに於ける P 枝, Q 枝, R 枝について解説せよ。

11-19. 2 原子分子気体の Raman 散乱スペクトルに於ける O 枝, Q 枝, S 枝について解説せよ。

11-20. <sup>12</sup>C <sup>14</sup>N の平衡核間距離は 0.117 nm, 力の定数は 1630 N m<sup>-1</sup> である。どのような振動回転スペクトルを与えるか。赤外吸収, Raman 散乱の両方についてのべよ。

11-21. <sup>1</sup>H <sup>35</sup>Cl の平衡核間距離は 0.1287 nm, 基本振動数は 2990.95 cm<sup>-1</sup> である。

(1) 回転振動スペクトルの形状を予測せよ。

(2) 力の定数に変化しないとして, <sup>1</sup>H <sup>37</sup>Cl, <sup>2</sup>D <sup>35</sup>Cl, <sup>2</sup>D <sup>37</sup>Cl の回転振動スペクトルの形状を予測せよ。

## 12 トンネル効果

量子的な粒子は古典的に許されない領域でも存在確率がゼロではない場合がある。これは古典的には越えられないようなポテンシャル障壁を粒子が越えていく可能性があることを示唆している。このような現象はトンネル効果と呼ばれており、化学反応を考える上でも非常に重要である。

### 12.1 運動量と運動エネルギーの確定した粒子

#### 12.1.1 粒子の密度

$$(12.1) \quad \phi(x) = Ae^{i\alpha x}$$

$$(12.2) \quad E = \frac{2m\alpha^2}{\hbar^2}$$

$$(12.3) \quad p = \frac{\alpha}{\hbar}$$

周期境界条件による規格化（周期  $L$  とする）

$$(12.4) \quad \alpha = \frac{2\pi}{L}n$$

$$(12.5) \quad A = \sqrt{\frac{1}{L}}$$

$L$  あたり 1 個の粒子が存在する

$|A|^2$  が正方向に流れる粒子の密度を表す

運動量  $p$  の粒子と  $-p$  の粒子がある場合

$$(12.6) \quad \phi(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}$$

全粒子密度は

$$(12.7) \quad |A|^2 + |B|^2$$

$p$  の粒子の密度は  $|A|^2$ ,  $-p$  の粒子の密度は  $|B|^2$

#### 12.1.2 粒子の流れの密度

粒子の流れの密度は、ある地点を単位時間に横切る粒子の数

数密度と速度との積で表される

$p$  の粒子の流れの密度は  $\frac{\alpha}{m\hbar}|A|^2$ ,  $-p$  の粒子の流れの密度は  $\frac{\alpha}{m\hbar}|B|^2$

## 12.2 無限に厚い壁に衝突する粒子

### 12.2.1 古典論

質量  $m$  の粒子が  $x = -\infty$  から正の方向に等速で飛んでくるとする

$E < V_0$  のとき  $x = 0$  でポテンシャルの壁に衝突する

$$(12.8) \quad V(x) = \begin{cases} V_0 > 0 & \text{at } x \geq 0 \\ 0 & \text{at } x < 0 \end{cases}$$

完全弾性衝突して、同じ運動エネルギーで負の方向に飛んでいく

粒子が  $x \geq 0$  の領域に来ることはない

## 12.2.2 量子論

Schrödinger 方程式

$$(12.9) \quad \frac{d^2}{dx^2} \phi(x) = -\frac{2m[E - V(x)]}{\hbar^2} \phi(x)$$

解は領域ごとに違う形で表される。まず,  $x < 0$  について

$$(12.10) \quad \phi(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}$$

次に  $x \geq a$  について

$$(12.11) \quad \phi(x) = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x}$$

ここで

$$(12.12) \quad \alpha = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

$$(12.13) \quad \beta = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$$

境界条件  $\phi(x)$  と  $\frac{d\phi(x)}{dx}$  とが  $x = 0$  で連続

ただし  $C \neq 0$  では波動関数が  $x \rightarrow \infty$  で発散するので  $C = 0$

$$(12.14) \quad A + B = D$$

$$(12.15) \quad i\alpha(A - B) = -\beta D$$

未知数 3 つで方程式 2 つなので全ての係数が決まるわけではない

$$(12.16) \quad \frac{B}{A} = \frac{i\alpha - \beta}{i\alpha + \beta}$$

$$(12.17) \quad \frac{D}{A} = \frac{2i\alpha}{i\alpha + \beta}$$

$|A|^2 = |B|^2$  である

$|D|^2 \neq 0$  である ... 古典的に許されない部分でも波動関数がゼロでない

## 12.3 有限の厚さの壁に衝突する粒子

### 12.3.1 古典論

質量  $m$  の粒子が  $x = -\infty$  から正の方向に等速で飛んでくるとする

$E < V_0$  のとき  $x = 0$  でポテンシャルの壁に衝突する

$$(12.18) \quad V(x) = \begin{cases} V_0 > 0 & \text{at } 0 \leq x \leq a \\ 0 & \text{at } x < 0 \text{ or } x > a \end{cases}$$

完全弾性衝突して, 同じ運動エネルギーで負の方向に飛んでいく

壁の厚さに関わりなく粒子が  $x \geq 0$  の領域に来ることはない

### 12.3.2 量子論

Schrödinger 方程式

$$(12.19) \quad \frac{d^2}{dx^2} \phi(x) = -\frac{2m[E - V(x)]}{\hbar^2} \phi(x)$$

解は、領域ごとに形が異なる。まず、 $x < 0$

$$(12.20) \quad \phi(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}$$

次に  $0 \leq x \leq a$

$$(12.21) \quad \phi(x) = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x}$$

そして  $x > a$

$$(12.22) \quad \phi(x) = Fe^{i\alpha x}$$

粒子はもともと  $x = -\infty$  から飛んできたと考えているので、 $x > a$  の領域には負の運動量の粒子（つまりどこかで跳ね返った粒子）はあり得ない。よって  $Ge^{-i\alpha x}$  は考慮しない

境界条件  $\phi(x)$  と  $\frac{d\phi(x)}{dx}$  とが  $x = 0$  及び  $x = -a$  で連続

まず  $x = 0$  において

$$(12.23) \quad A + B = C + D$$

$$(12.24) \quad i\alpha(A - B) = \beta(C + D)$$

次に  $x = a$

$$(12.25) \quad Ce^{\beta a} + De^{-\beta a} = Fe^{i\alpha a}$$

$$(12.26) \quad \beta(Ce^{\beta a} - De^{-\beta a}) = i\alpha Fe^{i\alpha a}$$

未知数 5 つで方程式 4 つなので全ての変数が決まるわけではないので、 $A$  に対する比を求める。

$$(12.27) \quad \frac{B}{A} = \frac{[(i\alpha)^2 - \beta^2](1 - e^{2\beta a})}{(i\alpha + \beta)^2 - (i\alpha - \beta)^2 e^{2\beta a}}$$

$$(12.28) \quad \frac{F}{A} = \frac{4i\alpha\beta e^{-(i\alpha - \beta)a}}{(i\alpha + \beta)^2 - (i\alpha - \beta)^2 e^{2\beta a}}$$

$$(12.29) \quad \frac{C}{A} = \frac{(\beta + i\alpha)e^{(i\alpha - \beta)a}}{2\beta} \frac{F}{A}$$

$$(12.30) \quad \frac{D}{A} = \frac{(\beta - i\alpha)e^{(i\alpha - \beta)a}}{2\beta} \frac{F}{A}$$

粒子の流れの密度

$x < 0$  で正方向について

$$(12.31) \quad \frac{\alpha}{m\hbar} |A|^2$$

負方向は

$$(12.32) \quad \frac{\alpha}{m\hbar} |B|^2$$

$x > a$  については正方向のみで

$$(12.33) \quad \frac{\alpha}{m\hbar} |F|^2$$

反射率  $R$  と透過率  $T$  は流れの密度の比できまる

$$(12.34) \quad R = \left| \frac{B}{A} \right|^2 = \left[ 1 + \frac{4E(V_0 - E)}{V_0^2 \sinh^2 \beta a} \right]^{-1}$$

$$(12.35) \quad T = \left| \frac{F}{A} \right|^2 = \left[ 1 + \frac{V_0^2 \sinh^2 \beta a}{4E(V_0 - E)} \right]^{-1}$$

$$(12.36) \quad \sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$

ポテンシャルの壁をすり抜けていく粒子がある  
粒子は保存するので

$$(12.37) \quad R + T = 1$$

## 12.4 有限の障壁の上を通る粒子

上と同じポテンシャルで  $E > V_0$  の場合

古典的には、粒子はポテンシャルと無関係に等速で飛び去っていく（跳ね返る粒子はない）

量子的な波動関数は、領域ごとに次のように書ける。 $x < 0$  について

$$(12.38) \quad \phi(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}$$

$0 \leq x \leq a$  では

$$(12.39) \quad \phi(x) = Ce^{i\beta x} + De^{-i\beta x}$$

$x > a$  では

$$(12.40) \quad \phi(x) = Fe^{i\alpha x}$$

ただし

$$(12.41) \quad \beta = \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}}$$

途中計算は省略するが

$$(12.42) \quad R = \left[ 1 + \frac{4E(E - V_0)}{V_0^2 \sin^2 \beta a} \right]^{-1}$$

$$(12.43) \quad T = \left[ 1 + \frac{V_0^2 \sin^2 \beta a}{4E(E - V_0)} \right]^{-1}$$

$E > V_0$  であるにも関わらず跳ね返る粒子がある

## 12.5 化学反応とトンネル効果

活性化エネルギーとポテンシャル障壁

軽い原子（水素）でトンネル効果が重要

低温ほどトンネル効果が重要

## 演習問題

12-1. 波動関数が  $\psi$  で与えられる質量  $m$  の粒子について、確率の流れの密度  $j$  を一次元で次のように定義する。

$$(12.44) \quad j = \frac{i\hbar}{2m} \left( \psi \frac{d}{dx} \psi^* - \psi^* \frac{d}{dx} \psi \right)$$

波動関数が次のように与えられるときの確率の流れの密度を計算せよ。

(1)  $\psi = Ae^{ikx}$

(2)  $\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$

12-2. 次のようなポテンシャル  $V(x)$  上を質量  $m$  の粒子が  $x = -\infty$  から正方向に一次元運動する。

$$(12.45) \quad V(x, y) = \begin{cases} V_0 > 0 & \text{at } x \geq 0 \\ 0 & \text{at } x < 0 \end{cases}$$

(1) 運動エネルギー  $E$  が  $V_0 > E > 0$  の場合について、透過率と反射率を計算せよ。

(2)  $E > V_0$  の場合について、(1) と同様の計算を行え。

(3) それぞれの場合について、透過率と反射率の和が 1 であることを示せ。

(4) (1), (2) の結果を古典論の予測と比較せよ。

12-3. 次のようなポテンシャル  $V(x)$  上を質量  $m$  の粒子が  $x = -\infty$  から正方向に一次元運動する。

$$(12.46) \quad V(x, y) = \begin{cases} V_0 > 0 & \text{at } a \geq x \geq 0 \\ 0 & \text{at } x < 0 \text{ or } x > a \end{cases}$$

(1) 運動エネルギー  $E$  が  $V_0 > E > 0$  の場合について、透過率と反射率を計算せよ。

(2)  $E > V_0$  の場合について、(1) と同様の計算を行え。

(3) それぞれの場合について、透過率と反射率の和が 1 であることを示せ。

(4) (1), (2) の結果を古典論の予測と比較せよ。

12-4. 次のようなポテンシャル  $V(x)$  上を質量  $m$  の粒子が  $x = -\infty$  から正方向に一次元運動する。

$$(12.47) \quad V(x, y) = \begin{cases} V_0 < 0 & \text{at } a \geq x \geq 0 \\ 0 & \text{at } x < 0 \text{ or } x > a \end{cases}$$

(1) 運動エネルギー  $E$  が  $E > 0$  の場合について、透過率と反射率を計算せよ。

(2) 透過率と反射率の和が 1 であることを示せ。

(3) (2) の結果を古典論の予測と比較せよ。

12-5. 粒子の運動エネルギーがポテンシャルの障壁より小さいとき次の間に答えよ。

(1) ポテンシャル障壁が高い場合と低い場合でどちらがトンネル現象を起こしやすいか。

(2) ポテンシャル障壁が厚い場合と薄い場合でどちらがトンネル現象を起こしやすいか。

(3) 粒子の質量が重い場合と軽い場合でどちらがトンネル現象を起こしやすいか。

12-6. 化学反応速度について。

(1) Arrhenius プロットとはどのようなプロットか。

(2) 速度定数に対する Arrhenius の式とはどのような式か。

(3) トンネル効果が重要である場合、Arrhenius プロットは直線からどのようにずれるか。

## A-1 簡単な微積分の公式

老婆心ながら、このテキストに登場する初歩的な微積分の公式をまとめておく。

### 1.1 微分公式

まず、簡単な関数の微分公式をまとめる。微分はダッシュ記号で表すものとする。つまり  $df(x)/dx = f'(x) = f'$  である。

$$(A-1.1) \quad f(x) = c \text{ (定数)}, \quad f'(x) = 0$$

$$(A-1.2) \quad f(x) = x^\alpha, \quad f'(x) = \alpha x^{\alpha-1}$$

$$(A-1.3) \quad f(x) = e^x, \quad f'(x) = e^x$$

$$(A-1.4) \quad f(x) = \ln x, \quad f'(x) = \frac{1}{x}$$

$$(A-1.5) \quad f(x) = \sin x, \quad f'(x) = \cos x$$

$$(A-1.6) \quad f(x) = \cos x, \quad f'(x) = -\sin x$$

$$(A-1.7) \quad f(x) = \tan x, \quad f'(x) = \sec^2 x$$

$$(A-1.8) \quad f(x) = \sin^{-1} x, \quad f'(x) = \frac{1}{\sqrt{1-x^2}}$$

$$(A-1.9) \quad f(x) = \cos^{-1} x, \quad f'(x) = -\frac{1}{\sqrt{1-x^2}}$$

$$(A-1.10) \quad f(x) = \tan^{-1} x, \quad f'(x) = \frac{1}{1+x^2}$$

三角関数の引数は全てラジアンで表す。

実際の計算には、次のような公式も必要になる。

$$(A-1.11) \quad (f+g)' = f' + g'$$

$$(A-1.12) \quad (f-g)' = f' - g'$$

$$(A-1.13) \quad (fg)' = f'g + fg'$$

$$(A-1.14) \quad (cf)' = cf' \quad (c \text{ は定数})$$

$$(A-1.15) \quad \left(\frac{f}{g}\right)' = \frac{f'g - fg'}{g^2}, \quad g \neq 0$$

$$(A-1.16) \quad \left(\frac{1}{g}\right)' = -\frac{g'}{g^2}, \quad g \neq 0$$

合成関数の微分も頻繁に必要なになる。 $y = f(z)$ ,  $z = g(x)$  である時

$$(A-1.17) \quad \frac{dy}{dx} = \frac{dy}{dz} \frac{dz}{dx}$$

## 1.2 積分公式

まず、簡単な関数の不定積分をまとめる。積分定数は省略する。

$$(A-1.18) \quad \int c dx = cx \quad (c \text{ は定数})$$

$$(A-1.19) \quad \int x^\alpha dx = \frac{x^{\alpha+1}}{\alpha+1} \quad (\alpha \neq -1)$$

$$(A-1.20) \quad \int \frac{1}{x} dx = \ln|x|$$

$$(A-1.21) \quad \int e^x dx = e^x$$

$$(A-1.22) \quad \int \frac{1}{\sqrt{1-x^2}} dx = \sin^{-1} x$$

$$(A-1.23) \quad \int \frac{1}{1+x^2} dx = \tan^{-1} x$$

実際の計算には、次のような公式も必要になる。

$$(A-1.24) \quad \int [f(x) + g(x)] dx = \int f(x) dx + \int g(x) dx$$

$$(A-1.25) \quad \int [f(x) - g(x)] dx = \int f(x) dx - \int g(x) dx$$

$$(A-1.26) \quad \int cf(x) dx = c \int f(x) dx \quad (c \text{ は定数})$$

置換積分は日常的に用いる。 $x = \phi(t)$  とかけるとき

$$(A-1.27) \quad \int f(x) dx = \int f(\phi(t)) \frac{d\phi(t)}{dt} dt$$

部分積分は頻繁に用いる。

$$(A-1.28) \quad \int f(x)g'(x) dx = f(x)g(x) - \int f'(x)g(x) dx$$

三角関数の積分がよくでてくる。

$$(A-1.29) \quad \int \sin x dx = -\cos x$$

$$(A-1.30) \quad \int \cos x dx = \sin x$$

加法定理

$$(A-1.31) \quad \sin(x+y) = \sin x \cos y + \cos x \sin y$$

$$(A-1.32) \quad \cos(x+y) = \cos x \cos y - \sin x \sin y$$

特に  $x = y$  の場合

$$(A-1.33) \quad \sin 2x = 2 \sin x \cos x$$

$$(A-1.34) \quad \cos 2x = \cos^2 x - \sin^2 x = 1 - 2 \sin^2 x = 2 \cos^2 x - 1$$

これを思い出すと次のような積分は簡単にわかる

$$(A-1.35) \quad \int \sin^2 x dx = \frac{1}{2} \int (1 - \cos 2x) dx = \frac{x}{2} - \frac{\sin 2x}{4}$$

$$(A-1.36) \quad \int \cos^2 x dx = \frac{1}{2} \int (1 + \cos 2x) dx = \frac{x}{2} + \frac{\sin 2x}{4}$$

$$(A-1.37) \quad \int \sin x \cos x dx = \frac{1}{2} \int \sin 2x dx = -\frac{\cos 2x}{4} = \frac{\sin^2 x}{2} - \frac{1}{4} = -\frac{\cos^2 x}{2} + \frac{1}{4}$$

最後の積分は置換積分でもできる。  $t = \cos x$  とすれば  $dt = -\sin x dx$  だから

$$(A-1.38) \quad \int \sin x \cos x dx = -\int t dt = -\frac{t^2}{2} = -\frac{\cos^2 x}{2} = \frac{\sin^2 x}{2} - \frac{1}{2}$$

また  $s = \sin x$  とすれば  $ds = \cos x dx$  だから

$$(A-1.39) \quad \int \sin x \cos x dx = \int s ds = \frac{s^2}{2} = \frac{\sin^2 x}{2} = \frac{1}{2} - \frac{\cos^2 x}{2}$$

ここでは積分定数を省略している、本来、不定積分には任意の積分定数を加える必要があるので、上の3式は同等である。

次のような形の積分も必要になる。

$$(A-1.40) \quad \int x \sin^2 x dx = x \left( \frac{x}{2} - \frac{\sin 2x}{4} \right) - \int \left( \frac{x}{2} - \frac{\sin 2x}{4} \right) dx = \frac{x^2}{4} - \frac{x}{4} \sin 2x - \frac{1}{8} \cos 2x$$

つまり  $f(x) = x$ ,  $g'(x) = \sin^2 x$  として部分積分を行った。

$\int x^2 \sin^2 x dx$  のような積分も必要になる。この計算は各自で確認すること。

$$(A-1.41) \quad \int x^2 \sin^2 x dx = \frac{x^3}{6} - \frac{2x^2 - 1}{8} \sin 2x - \frac{x}{4} \cos 2x$$

指数関数のからむ積分も必要である。  $a > 0$ ,  $n$  は正の整数。

$$(A-1.42) \quad \int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

積分範囲がこれ以外の場合は、各自部分積分で求めること。

$e^{-ax^2}$  に関連する積分については別に述べる。

## A-2 Gauss 関数の積分

### 2.1 $xe^{-ax^2}$ の積分

$$(A-2.1) \quad I_1 = \int_0^{\infty} xe^{-ax^2} dx$$

この積分は、次の置換を用いることによって簡単に計算できる。

$$(A-2.2) \quad t = ax^2$$

$$(A-2.3) \quad dt = 2ax dx$$

これを式 (A-2.1) に代入すれば

$$(A-2.4) \quad I_1 = \frac{1}{2a} \int_0^{\infty} e^{-t} dt = \frac{1}{2a}$$

積分範囲が  $(-\infty, \infty)$  であるときは、被積分関数が奇関数なので、積分はゼロになる。

### 2.2 $e^{-ax^2}$ の積分

$$(A-2.5) \quad I_0 = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx$$

この積分は少々テクニックがいる。まず、この積分の二乗を考える。

$$(A-2.6) \quad I_0^2 = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx \times \int_0^{\infty} e^{-ay^2} dy = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-a(x^2+y^2)} dx dy$$

これは  $xy$  平面上の二重積分である。次のような平面極座標に変数変換する。

$$(A-2.7) \quad x = r \sin \theta$$

$$(A-2.8) \quad y = r \cos \theta$$

すると

$$(A-2.9) \quad r^2 = x^2 + y^2$$

積分するときには次の注意が必要である。

$$(A-2.10) \quad dx dy = r d\theta dr$$

これは、図のように微小面積を求めればわかる。

式 (A-2.9), (A-2.10) を式 (A-2.6) に代入する。第一象限が積分範囲であることに注意すると

$$(A-2.11) \quad I_0^2 = \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{\infty} r e^{-ar^2} dr = \frac{\pi}{2} \int_0^{\infty} r e^{-ar^2} dr$$

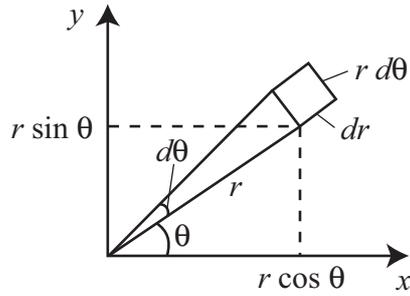
この積分は既に前節で行った。式 (A-2.4) より

$$(A-2.12) \quad I_0^2 = \frac{\pi}{4a} \int_0^{\infty} e^{-t} dt = \frac{\pi}{4a}$$

結局目的の積分は

$$(A-2.13) \quad I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

積分範囲が  $(-\infty, \infty)$  であるときは、被積分関数が偶関数なので、積分は  $I_0$  の 2 倍になる。



### 2.3 $x^n e^{-ax^2}$ の積分

次のように置くことにする。

$$(A-2.14) \quad I_n = \int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx$$

これを部分積分してみる。

$$\begin{aligned}
 (A-2.15) \quad I_n &= \int_0^{\infty} x^{(n-1)} \cdot x e^{-ax^2} dx \\
 &= -\frac{1}{2a} \cdot \int_0^{\infty} x^{(n-1)} \cdot (-2ax e^{-ax^2}) dx \\
 &= \left[ -\frac{1}{2a} \cdot x^{(n-1)} \cdot e^{-ax^2} \right]_0^{\infty} - \left( -\frac{1}{2a} \right) \cdot \int_0^{\infty} (n-1)x^{(n-2)} e^{-ax^2} dx \\
 &= \frac{n-1}{2a} \int_0^{\infty} x^{(n-2)} e^{-ax^2} dx \\
 &= \frac{n-1}{2a} I_{n-2}
 \end{aligned}$$

つまり、式 (A-2.14) の形の積分は部分積分を繰り返すことによって、 $n$  が偶数の場合には式 (A-2.5) の積分に、 $n$  が奇数の場合には式 (A-2.1) の積分に帰着する。

積分範囲が  $(-\infty, \infty)$  であるとき、 $n$  が偶数の場合は被積分関数が偶関数なので積分は  $I_n$  の 2 倍、 $n$  が奇数の場合は被積分関数が奇関数なので積分はゼロになる。

#### 演習問題

A-2-1.  $n$  が自然数 (つまり  $2n$  は 2 以上の偶数) であるとして、 $a > 0$  に対して次の式が正しいことを示せ。

$$(A-2.16) \quad \int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \equiv \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

A-2-2.  $n$  が正の整数 (つまり  $2n+1$  は正の奇数) であるとして、 $a > 0$  に対して次の式が正しいことを示せ。

$$(A-2.17) \quad \int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

A-2-3. 次の式の両辺を  $a$  で微分せよ。

$$(A-2.18) \quad \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

A-2-4. 次の式の両辺を  $a$  で微分せよ。

$$(A-2.19) \quad \int_0^{\infty} x^1 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}$$

## A-3 初等微分方程式

このテキストに登場する程度の初歩的な微分方程式の解法について解説する。

### 3.1 $y' = g(x)$

まず手始めに、次の形の一階微分方程式を考える。

$$(A-3.1) \quad \frac{dy}{dx} = g(x)$$

この方程式は直ちに積分できる。

$$(A-3.2) \quad \int dy = \int g(x)dx + c$$

この積分は不定積分で、 $c$  は積分定数である。つまり

$$(A-3.3) \quad y = \int g(x)dx + c$$

物理的な問題でこのような微分方程式を解く場合、定数  $c$  は問題設定で与えられる条件に合うように選ばなければならない。これは、以下にでてくる全ての積分定数について、同様である。

### 3.2 $y' + ay = g(x)$

もう少し進んだ形として、次の方程式を考える。

$$(A-3.4) \quad \frac{dy}{dx} + ay = g(x)$$

これを解くために次のような式を思い出す。

$$(A-3.5) \quad \frac{d}{dx}(e^{ax}y) = e^{ax}\frac{dy}{dx} + ae^{ax}y$$

式 (A-3.4) の両辺に  $e^{ax}$  をかけ、式 (A-3.5) を用いると

$$(A-3.6) \quad \frac{d}{dx}(e^{ax}y) = e^{ax}g(x)$$

この方程式は直ちに積分できる。

$$(A-3.7) \quad \int d(e^{ax}y) = \int e^{ax}g(x)dx + c$$

つまり

$$(A-3.8) \quad e^{ax}y = \int e^{ax}g(x)dx + c$$

さらに書き換えると

$$(A-3.9) \quad y = e^{-ax} \int e^{ax}g(x)dx + ce^{-ax}$$

とくに、 $g(x) = 0$  の場合には

$$(A-3.10) \quad y = ce^{-ax}$$

### 3.3 $y'' + ay' + by = 0$

物理でよく登場するのが次の形の方程式である。

$$(A-3.11) \quad \frac{d^2y}{dx^2} + a \frac{dy}{dx} + by = 0$$

これを解くためには、まず次のような形に変形できるかどうかを考える。

$$(A-3.12) \quad \begin{aligned} \frac{d^2y}{dx^2} + a \frac{dy}{dx} + by &= \frac{d}{dx} \left( \frac{dy}{dx} - py \right) - q \left( \frac{dy}{dx} - py \right) \\ &= \frac{d^2y}{dx^2} - (p+q) \frac{dy}{dx} + pqy = 0 \end{aligned}$$

ここで  $p, q$  は定数である。この式から

$$(A-3.13) \quad p + q = -a$$

$$(A-3.14) \quad pq = b$$

が成り立たなければならないことがわかる。これは、 $p, q$  が次の二次方程式の二根であるということである。

$$(A-3.15) \quad \begin{aligned} (r-p)(r-q) &= r^2 - (p+q)r + pq \\ &= r^2 + ar + b = 0 \end{aligned}$$

根の公式から

$$(A-3.16) \quad r_1 = \frac{-a + \sqrt{a^2 - 4b}}{2} = p$$

$$(A-3.17) \quad r_2 = \frac{-a - \sqrt{a^2 - 4b}}{2} = q$$

勿論  $r_1 = q, r_2 = p$  としても以下の話には影響がない。ここで、式 (A-3.12) の方程式にもどる。

$$(A-3.18) \quad \frac{d}{dx} \left( \frac{dy}{dx} - py \right) - q \left( \frac{dy}{dx} - py \right) = 0$$

さらに次のような関数を定義する。

$$(A-3.19) \quad w = \frac{dy}{dx} - py$$

とすれば式 (A-3.18) は次のようになる。

$$(A-3.20) \quad \frac{dw}{dx} - qw = 0$$

この形の微分方程式の解は式 (A-3.10) で既に述べた。

$$(A-3.21) \quad w = c_1 e^{qx}$$

これを式 (A-3.19) に代入する。

$$(A-3.22) \quad \frac{dy}{dx} - py = c_1 e^{qx}$$

この形の微分方程式の解も既に式 (A-3.9) で述べた。

$$(A-3.23) \quad y = c_1 e^{px} \int e^{-px} e^{qx} dx + c_2 e^{px}$$

ここから先は  $p = q$  の場合と  $p \neq q$  の場合とで対応が異なる。

まず  $p = q$  の場合

$$(A-3.24) \quad y = c_1 e^{px} \int dx + c_2 e^{px} \\ = c_1 x e^{px} + c_2 e^{px}$$

次に,  $p \neq q$  の場合

$$(A-3.25) \quad y = c_1 e^{px} \int e^{(q-p)x} dx + c_2 e^{px} \\ = \frac{c_1}{q-p} e^{qx} + c_2 e^{px}$$

$c_1, c_2$  は任意なので, この式は次のように書いても同じ意味である。

$$(A-3.26) \quad y = A e^{px} + B e^{qx}$$

さて, 一般に  $p, q$  は複素数なので,  $A, B$  も任意の複素数である。

式 (A-3.16) からわかるように,  $a^2 - 4b > 0$  の場合は  $p, q$  は異なる実数であり, 式 (A-3.26) にそのまま当てはめて何の問題もない。

$a^2 - 4b = 0$  の場合は  $p = q$  の実数なので式 (A-3.24) を用いる。

$a^2 - 4b < 0$  の場合は  $p, q$  は共役複素数となるので補足説明がある。 $p, q$  を次のように書くことにする。

$$(A-3.27) \quad p = \alpha + i\beta$$

$$(A-3.28) \quad q = \alpha - i\beta$$

$$(A-3.29) \quad \alpha = -\frac{a}{2}$$

$$(A-3.30) \quad \beta = \frac{\sqrt{4b - a^2}}{2}$$

式 (A-3.26) は次のようになる。

$$(A-3.31) \quad y = A e^{\alpha x} e^{i\beta x} + B e^{\alpha x} e^{-i\beta x}$$

このように, 式 (A-3.11) の解は二つの任意定数を含んだ形でかける。このような任意定数を含んだ解を一般解という。任意定数が二つ必要なのは, 式 (A-3.11) が二階の微分方程式だからである。先にも述べたように, 任意定数は, 物理的な問題設定で与えられる条件に合うように選ばなければならない。

### 3.4 $y'' \pm \beta^2 y = 0$

式 (A-3.11) で特に  $a = 0$  の場合を考える。 $\beta$  を実数として

$$(A-3.32) \quad \frac{d^2 y}{dx^2} - \beta^2 y = 0$$

この場合  $\beta^2 > 0$  で,  $p = \beta, q = -\beta$  だから, 式 (A-3.26) の形で解がかける。

$$(A-3.33) \quad y = A e^{\beta x} + B e^{-\beta x}$$

次に

$$(A-3.34) \quad \frac{d^2 y}{dx^2} + \beta^2 y = 0$$

この場合  $p = i\beta, q = -i\beta$  だから, 式 (A-3.31) をつかえばよい。

$$(A-3.35) \quad y = A e^{i\beta x} + B e^{-i\beta x}$$

これは一般解の一つの表現方法だが、これで事足りたわけではない。これと全く同等で別の書き方が可能である。Euler の公式を思い出す。

$$(A-3.36) \quad e^{\pm i\beta x} = \cos \beta x \pm i \sin \beta x$$

この式を式 (A-3.35) に代入すると

$$(A-3.37) \quad y = (A + B) \cos \beta x + i(A - B) \sin \beta x$$

ここで  $A, B$  は任意の複素数だから次のように書いても意味は変わらない。

$$(A-3.38) \quad y = C \cos \beta x + D \sin \beta x$$

つまり、式 (A-3.34) の一般解には二つの表現法がある。一つは式 (A-3.35) もう一つは式 (A-3.38) である。注意すべきことは、二つは同等だということである。式 (A-3.35) で表される関数は  $C, D$  を適当に選べば必ず式 (A-3.38) で表現できる。

## A-4 Taylor 展開

### 4.1 Taylor の定理

関数  $f(x)$  が  $a \leq x \leq b$  を含むある区間で  $n-1$  回微分可能で、 $f(x)$  の  $n-1$  次導関数  $f^{(n-1)}(x)$  が連続であるとする。さらに  $f^{(n)}(x)$  が  $a < x < b$  で  $n$  回微分可能ならば

$$(A-4.1) \quad f(b) = f(a) + f'(a)(b-a) + \frac{f''(a)}{2!}(b-a)^2 + \cdots + \frac{f^{(n-1)}(a)}{(n-1)!}(b-a)^{n-1} + R_n$$

ここで

$$(A-4.2) \quad R_n = \frac{f^{(n)}(c)}{n!}(b-a)^n = \frac{f^{(n)}(a + \theta(b-a))}{n!}(b-a)^n$$

であり、 $a < c < b$ ,  $0 < \theta < 1$  であるような実数  $c$  と  $\theta$  とが存在する。この定理を Taylor の定理という。 $a = 0$  である時、特に Maclaurin の定理という。

### 4.2 Taylor 展開

Taylor の定理はつまり、関数  $f(x)$  が  $x = a$  の付近 ( $a \cong b$ ) で次のように「展開」出来るといっている。

$$(A-4.3) \quad f(b) = f(a) + f'(a)(b-a) + \frac{f''(a)}{2!}(b-a)^2 + \cdots + \frac{f^{(n)}(a)}{n!}(b-a)^n + \cdots$$

このような展開を Taylor 展開という。 $a = 0$  である時、特に Maclaurin 展開という。

$|b-a|$  が充分小さいとき、近似関数として Taylor 展開の最初の数項を使うことが出来る。

以下に頻繁に使用される関数の Maclaurin 展開を示す。

$$(A-4.4) \quad e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \cdots + \frac{x^n}{n!} + \cdots$$

$$(A-4.5) \quad \sin x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} + \cdots + (-1)^{n-1} \frac{x^{2n-1}}{(2n-1)!} + \cdots$$

$$(A-4.6) \quad \cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} + \cdots + (-1)^n \frac{x^{2n}}{(2n)!} + \cdots$$

$$(A-4.7) \quad \ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \cdots + (-1)^{n-1} \frac{x^n}{n} + \cdots$$

$$(A-4.8) \quad \frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \cdots + x^n + \cdots$$

## A-5 複素数

### 5.1 複素数

虚数単位

$$(A-5.1) \quad i = \sqrt{-1}$$

$a, b$  を実数とすると、次のような数  $c$  を複素数という。

$$(A-5.2) \quad c = a + ib$$

複素数  $c$  の実部  $Re(c) = a$

複素数  $c$  の虚部  $Im(c) = b$

複素数  $c$  の共役複素数  $c^* = a - ib$

2 つの複素数  $c = a + ib$  と  $z = s + it$  とは、 $a = s$  かつ  $b = t$  の時に限って等しい。これを  $c = z$  と表す。

### 5.2 複素数の演算

$i$  をあたかも代数における文字のように取り扱い、 $i^2$  が現れたならばこれを  $-1$  で置き換える。

四則演算

$$(A-5.3) \quad c \pm z = (a + ib) \pm (s + it) = (a \pm s) + i(b \pm t)$$

$$(A-5.4) \quad cz = (a + ib)(s + it) = (as - bt) + i(at + bs)$$

$$(A-5.5) \quad \frac{c}{z} = \frac{a + ib}{s + it} = \frac{as + bt}{s^2 + t^2} + i \frac{bs - at}{s^2 + t^2}$$

補足。複素数とその複素共役との和は必ず実数になる。

$$(A-5.6) \quad c + c^* = (a + ib) + (a - ib) = 2a$$

### 5.3 複素数の絶対値

$$(A-5.7) \quad |c| = \sqrt{a^2 + b^2}$$

すると

$$(A-5.8) \quad |c| = |c^*|$$

$$(A-5.9) \quad |c|^2 = |c^*|^2 = cc^*$$

### 5.4 Euler の公式

指数関数の Taylor 展開を使えば下の等式を示すことができる。

$$(A-5.10) \quad e^{ix} = \cos x + i \sin x$$

#### 演習問題

A-5-1. Taylor 展開を用いて次の Euler の公式が正しいことを示せ。

$$(A-5.11) \quad e^{ix} = \cos x + i \sin x$$

A-5-2. Euler の公式を用いて三角関数の加法定理を導け。

## A-6 一次結合・一次独立・一次従属

### 6.1 一次結合

関数  $f_1, f_2, f_3, \dots, f_n$  の一次結合とは,  $c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$  を定数として

$$(A-6.1) \quad c_1 f_1 + c_2 f_2 + c_3 f_3 + \dots + c_n f_n$$

一次結合は線形結合ともいう

### 6.2 一次独立・一次従属

関数  $f_1, f_2, f_3, \dots, f_n$  が与えられているとき, 次の方程式を考える

$$(A-6.2) \quad c_1 f_1 + c_2 f_2 + c_3 f_3 + \dots + c_n f_n = 0$$

ここで  $c_1 = c_2 = c_3 = \dots = c_n = 0$  が唯一の解であるとき,  $f_1, f_2, f_3, \dots, f_n$  は一次独立であるという。またそれ以外の解がある場合, 一次従属であるという。

一次独立・一次従属はそれぞれ線形独立・線形従属ともいう

### 6.3 $n$ 階線形微分方程式

一般に, 関数  $y$  とその導関数  $y', y'', y^{(3)}, \dots, y^{(n)}$  についての一次方程式

$$(A-6.3) \quad y^{(n)} + P_1(x)y^{(n-1)} + P_2(x)y^{(n-2)} + \dots + P_{n-1}(x)y' + P_n(x)y = R(x)$$

を  $n$  階線形微分方程式という。ここで  $P_1(x), P_2(x), \dots, P_n(x), R(x)$  は既知の関数である。

特に  $R(x) = 0$  の場合を斉次方程式という。

定理

$u_1(x), u_2(x), \dots, u_n(x)$  が  $n$  階斉次線形微分方程式の  $n$  個の一次独立な解ならば, その方程式の一般解は

$$(A-6.4) \quad y = c_1 u_1(x) + c_2 u_2(x) + \dots + c_n u_n(x)$$

と表される。ただし  $c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$  は任意定数である。

時間に依存しない Schrödinger 方程式は普通 2 階斉次線形微分方程式である。

### 演習問題

A-6-1. 次に示す関数の組は一次独立か一次従属かのべよ。

(1)  $\sin x, \sin 2x, \sin 3x, \sin 4x$

(2)  $\cos x, \cos 2x, \cos 3x, \cos 4x$

(3)  $\sin x, \cos x, \sin 2x, \cos 2x$

(4)  $e^{ix}, e^{2ix}, e^{3ix}, e^{4ix}$

(5)  $e^{ix}, e^{-ix}, e^{2ix}, e^{-2ix}$

(6)  $\sin x, \cos x, e^{ix}, e^{-ix}$

## A-7 古典的 Hamiltonian

### 7.1 Lagrangian

話を簡単にするため、質量  $m$  の質点 1 つが、ポテンシャルエネルギー  $V(x, y, z)$  の空間中にある場合を考える。粒子にかかる力  $\mathbf{F}$  はポテンシャルのみで決まる。

$$(A-7.1) \quad F_x = -\frac{\partial V(x, y, z)}{\partial x}$$

$$(A-7.2) \quad F_y = -\frac{\partial V(x, y, z)}{\partial y}$$

$$(A-7.3) \quad F_z = -\frac{\partial V(x, y, z)}{\partial z}$$

ここで、Lagrangian  $L$  を次のように定義する。

$$(A-7.4) \quad L = T - V = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) - V(x, y, z)$$

ドットは時間微分を表す。よって  $\dot{x} = v_x$  である。この関数  $L$  を使えば、Newton の運動方程式  $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$  は次のように書き直すことができる。

$$(A-7.5) \quad \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) = \frac{\partial L}{\partial x}$$

$y, z$  についても同様に書ける。この方程式を Lagrange の方程式という。

この方程式の意味するところを、一次元で説明する。時刻  $t_1$  に  $x_1$  にあった粒子が時刻  $t_2$  に  $x_2$  にあるとする。では、途中の時間ではどのような道筋をたどるのか。それは、次の積分  $I$  が極小になるような道筋である。

$$(A-7.6) \quad I = \int_{t_1}^{t_2} L dt$$

これは Hamilton の原理と呼ばれる。Lagrange の方程式は、この Hamilton の原理と数学的に同等である。

### 7.2 正準方程式

さて、Lagrangian  $L$  は、一次元でいえば  $x$  と  $\dot{x} = v_x$  とが独立変数であるような関数である。よって、 $L$  の全微分  $dL$  は

$$(A-7.7) \quad dL = \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) d\dot{x} + \left( \frac{\partial L}{\partial x} \right) dx$$

であるが、 $p_x = m\dot{x}$  とすれば

$$(A-7.8) \quad p_x = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}}$$

$$(A-7.9) \quad \frac{\partial L}{\partial x} = \frac{dp}{dt}$$

なので、書き直して

$$(A-7.10) \quad dL = p_x d\dot{x} + \dot{p}_x dx$$

$L$  の代わりに、 $x$  と  $p_x$  とが独立変数であるような関数  $H$  を考えよう。それは次のようにすれば作れる。

$$(A-7.11) \quad H = p_x \dot{x} - L = 2T - T + V = T + V$$

$$(A-7.12) \quad dH = p_x d\dot{x} + \dot{x} dp_x - dL = p_x d\dot{x} + \dot{x} dp_x - p_x d\dot{x} - \dot{p}_x dx = \dot{x} dp_x - \dot{p}_x dx$$

ところで,

$$(A-7.13) \quad dH = \left( \frac{\partial H}{\partial p_x} \right) dp_x + \left( \frac{\partial H}{\partial x} \right) dx$$

だから, 二つの式を比べると次の二つの方程式が導かれる。

$$(A-7.14) \quad \frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_x}$$

$$(A-7.15) \quad \frac{dp_x}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x}$$

このような, 形をした方程式の組を正準方程式といい, 正準方程式を満たす変数の組 (この場合  $x$  と  $p_x$ ) は, 互いに正準共役であるという。また,  $H$  は Hamiltonian という。ここで考えているような例の場合,  $H$  は全エネルギーに他ならない。正準方程式を用いた Hamilton 形式の解析力学は, それ自体が便利だということは特になが, 量子力学が形成される上で, 重要な役割を果たした。

### 7.3 極座標による Hamiltonian

座標変換を施しても, 新しい変数  $q_r$  と  $p_r$  とが正準方程式を満たすように変換することができる。このような変数変換を正準変換という。例えば, ポテンシャルエネルギーが原点からの距離  $r$  のみで決まるような場合, 極座標を使うのが便利だが, その場合の Hamiltonian は次のように書ける。

$$(A-7.16) \quad H = \frac{1}{2m} \left( p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\theta^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} p_\phi^2 \right) + V(r)$$

ただし

$$(A-7.17) \quad p_r = m\dot{r}$$

$$(A-7.18) \quad p_\theta = mr^2\dot{\theta}$$

$$(A-7.19) \quad p_\phi = mr^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}$$

$r$  と  $p_r$ ,  $\theta$  と  $p_\theta$ ,  $\phi$  と  $p_\phi$  がそれぞれ正準方程式を満たすことはすぐに示すことができる。

この Hamiltonian は  $\phi$  に依存しない。このような場合  $\phi$  は循環座標であるという。

$$(A-7.20) \quad \frac{dp_\phi}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \phi} = 0$$

だから  $p_\phi$  が一定であることがすぐに解る。

### 7.4 エネルギーと時間

今までの議論では, 時間  $t$  は, 他の変数 (座標と運動量) とは別に, 特別な扱いを受けている。それをやめるにはどうすればよいか。では, エネルギーも座標と運動量で決まる Hamiltonian ではなく,  $E$  というエネルギーが独立変数であるとする。そして, 次のような新しい関数  $F$  を定義する。

$$(A-7.21) \quad F = H - E$$

この関数を使って正準方程式を作る。座標と運動量に関しては

$$(A-7.22) \quad \frac{dx}{dt} = \frac{\partial F}{\partial p_x} = \frac{\partial H}{\partial p_x}$$

$$(A-7.23) \quad \frac{dp_x}{dt} = -\frac{\partial F}{\partial x} = -\frac{\partial H}{\partial x}$$

であり、今までと全く同じである。時間  $t$  に注目すると

$$(A-7.24) \quad \frac{d(-E)}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t}$$

$$(A-7.25) \quad \frac{dt}{dt} = -\frac{\partial F}{\partial(-E)} = 1$$

であり、 $t$  と  $-E$  とが共役変数であるような正準方程式ができる。このような意味で、エネルギーと時間は共役であると考えられる

### 演習問題

A-7-1. Hamilton の原理から Lagrange の方程式を導け。

A-7-2.  $y$  と  $p_x$  とが共役でないことを示せ。

A-7-3. ポテンシャルが原点からの距離  $r$  だけで決まる場合、デカルト座標の表示から出発して、極座標による Hamiltonian の表示を導け。

A-7-4.  $r$  と  $p_r$  とが共役であることを示せ。 $\theta$  と  $p_\theta$ ,  $\phi$  と  $p_\phi$  の場合も示せ。

A-7-5. 量子力学で、運動量の演算子は共役な変数での偏微分を用いて  $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$  と書ける。これとの類推でいえば、エネルギーの演算子  $\hat{E}$  はどのように書けると考えられるか。

## A-8 一次元調和振動子と Hermite 多項式

### 8.1 Schrödinger 方程式

$$(A-8.1) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \phi(x) + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \phi(x) = E\phi(x)$$

変数変換する

$$(A-8.2) \quad \frac{d^2}{d\xi^2} \phi(\xi) + (\lambda - \xi^2) \phi(\xi) = 0$$

$$(A-8.3) \quad \lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}$$

$$(A-8.4) \quad \xi = \alpha x$$

$$(A-8.5) \quad \alpha^2 = \frac{m\omega}{\hbar}$$

境界条件は波動関数が一価・有界・連続・一回微分連続であることと

$$(A-8.6) \quad \phi(\infty) = \phi(-\infty) = 0$$

### 8.2 $|x| \rightarrow \infty$ における漸近解

いきなり解くことはできないので、 $|x| \rightarrow \infty$  のときの近似解を求める。方程式は次のようになる

$$(A-8.7) \quad \frac{d^2}{d\xi^2} \phi(\xi) - \xi^2 \phi(\xi) = 0$$

一般解

$$(A-8.8) \quad \phi(\xi) = Ae^{\xi^2/2} + Be^{-\xi^2/2}$$

境界条件から  $A = 0$

### 8.3 一般の場合

方程式の解が次の形に書けると仮定する ( $N$  は規格化定数)

$$(A-8.9) \quad \phi(\xi) = NH(\xi)e^{-\xi^2/2}$$

微分して見る

$$(A-8.10) \quad \frac{d\phi(\xi)}{d\xi} = Ne^{-\xi^2/2} \left[ -\xi H(\xi) + \frac{dH(\xi)}{d\xi} \right]$$

$$(A-8.11) \quad \frac{d^2\phi(\xi)}{d\xi^2} = Ne^{-\xi^2/2} \left[ (\xi^2 - 1)H(\xi) - 2\xi \frac{dH(\xi)}{d\xi} + \frac{d^2H(\xi)}{d\xi^2} \right]$$

Schrödinger 方程式に代入して整理する

$$(A-8.12) \quad \left[ \frac{d^2H(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH(\xi)}{d\xi} + (\lambda - 1)H(\xi) \right] e^{-\xi^2/2} = 0$$

上の方程式を常に満足するには [...] の中がゼロでなければならない

$$(A-8.13) \quad \frac{d^2 H(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH(\xi)}{d\xi} + (\lambda - 1)H(\xi) = 0$$

これが解くべき方程式であり, Hermite 方程式と呼ばれている。Hermite 方程式の解については次節を参照。波動関数として適当な,  $H(\xi)e^{-\xi^2/2}$  が発散しないような解は,  $\lambda$  が次の値をとるときだけ存在する。

$$(A-8.14) \quad \lambda = 2n + 1$$

ただし  $n = 0, 1, 2, \dots$  である。

解は次の式で与えられる。

$$(A-8.15) \quad H_n(\xi) = (-1)^n \exp(\xi^2) \frac{d^n \exp(-\xi^2)}{d\xi^n}$$

$H_n$  は  $n$  次の多項式 (Hermite 多項式という) で,  $n$  が奇数の場合は奇関数,  $n$  が偶数の場合は偶関数である。

## 8.4 Hermite 方程式の解法

次のような微分方程式を Hermite の微分方程式という。

$$(A-8.16) \quad \frac{d^2 H(x)}{dx^2} - 2x \frac{dH(x)}{dx} + (\lambda - 1)H(x) = 0$$

これを解くために,  $H(x)$  が次のような形に書けると仮定する。

$$(A-8.17) \quad H(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + \dots + a_mx^m + \dots$$

$H(x)$  の微分を級数で書いてみる

$$(A-8.18) \quad \frac{dH(x)}{dx} = a_1 + 2a_2x + 3a_3x^2 + \dots + ma_mx^{m-1} + \dots$$

$$(A-8.19) \quad \frac{d^2 H(x)}{dx^2} = 2a_2x + 3 \cdot 2a_3x + \dots + m(m-1)a_mx^{m-2} + \dots$$

これを実際に方程式に代入する

$$\begin{aligned} & 2a_2x + 6a_3x^2 + 12a_4x^3 + \dots + (m-2)(m-1)a_{m+2}x^m + \dots \\ & - 2a_1x - 4a_2x^2 - \dots - 2ma_mx^m - \dots \\ & + (\lambda-1)a_0 + (\lambda-1)a_1x + (\lambda-1)a_2x^2 + \dots + (\lambda-1)a_mx^m - \dots = 0 \end{aligned}$$

全ての  $m$  にたいして  $x^m$  の係数がゼロでなければならないから,  $a_m$  は次の漸化式を満たす。

$$(A-8.20) \quad a_{m+2} = \frac{1 + 2m - \lambda}{(m+1)(m+2)} a_m$$

$a_0$  と  $a_1$  が決まれば全ての係数がわかる。さてここで,  $H(x)$  は無限級数ではなく  $m \leq n$  であるような  $n$  次の多項式であるとする。理由は後で述べる。そのためには  $\lambda$  が次のような値をとらなければならない

$$(A-8.21) \quad \lambda = 2n + 1, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$n$  が偶数の時  $a_0 = 1, a_1 = 0$  と置けば  $m$  が奇数の時又は  $m \geq n + 2$  の偶数の時  $a_m = 0$

$n$  が奇数の時  $a_0 = 0, a_1 = 2$  と置けば  $m$  が偶数の時又は  $m \geq n + 2$  の奇数の時  $a_m = 0$

このような多項式を Hermite 多項式という

## 8.5 級数の発散と Hermite 多項式

指数関数の Taylor 展開を利用すると次の式が得られる。

$$(A-8.22) \quad e^{\xi^2} = 1 + \frac{\xi^2}{1} + \frac{\xi^4}{2!} + \cdots + b_n \xi^n + b_{n+2} \xi^{n+2} + \cdots, \quad b_n = \frac{1}{(n/2)!}$$

Hermite 多項式を次の形にかく。

$$(A-8.23) \quad H(\xi) = a_0 + a_1 \xi + a_2 \xi^2 + \cdots + a_n \xi^n + \cdots$$

$n$  が無限大の極限で次の等式が成り立つことを示せ。

$$(A-8.24) \quad \frac{a_{n+2}}{a_n} = \frac{b_{n+2}}{b_n} = \frac{2}{n}$$

これは、この二つの関数が同程度に発散する事を意味している。

ただし一般には  $\phi(x) = e^{-x^2/2} \sum_{m=0}^{\infty} a_m x^m$  は発散する

無限級数ではなく途中で切れるようにすると  $e^{-x^2/2}$  をかければ  $|x| \rightarrow \infty$  で必ず波動関数がゼロになる

## 8.6 Hermite 多項式の性質

Hermite 多項式は次の式から計算することもできる。

$$(A-8.25) \quad H_n(\xi) = (-1)^n \exp(\xi^2) \frac{d^n \exp(-\xi^2)}{d\xi^n}$$

Hermite 多項式には次のような性質がある。

$$(A-8.26) \quad H_{n+1}(\xi) = 2\xi H_n(\xi) - 2n H_{n-1}(\xi)$$

$$(A-8.27) \quad \frac{d^2 H_n(\xi)}{d\xi^2} = 2\xi \frac{dH_n(\xi)}{d\xi} - 2n H_n(\xi)$$

$$(A-8.28) \quad \int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi) H_m(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = 2^n \sqrt{\pi} n! \delta_{nm}$$

## A-9 調和振動子の一般解の特徴

### 9.1 調和振動子の一般解

規格化定数  $N_n$  として

$$(A-9.1) \quad \phi(x) = N_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi)$$

$$(A-9.2) \quad N_n = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4}$$

ここで  $H_n(\xi)$  は Hermite 多項式と呼ばれる多項式。また

$$(A-9.3) \quad \xi = \alpha^{1/2} x$$

$$(A-9.4) \quad \alpha = \frac{\sqrt{\mu k}}{\hbar}$$

### 9.2 固有関数であることの証明

この波動関数が、実際に固有関数であることは代入することによって確かめられる。

$$(A-9.5) \quad \begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \phi(x) &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} + \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2\mu} x^2 \phi(x) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} - \alpha^2 x^2 \phi(x) \right) \end{aligned}$$

ここで

$$(A-9.6) \quad \begin{aligned} \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} &= \frac{d^2}{dx^2} \left( N_n H_n(\alpha^{1/2} x) e^{-\alpha x^2/2} \right) = N_n \frac{d\phi(x)}{dx} \left( \alpha^{1/2} H_n'(\alpha^{1/2} x) e^{-\alpha x^2/2} - \alpha x H_n(\alpha^{1/2} x) e^{-\alpha x^2/2} \right) \\ &= N_n \left( \alpha H_n''(\alpha^{1/2} x) e^{-\alpha x^2/2} - \alpha^{3/2} x H_n'(\alpha^{1/2} x) e^{-\alpha x^2/2} - \alpha H_n(\alpha^{1/2} x) e^{-\alpha x^2/2} \right. \\ &\quad \left. - \alpha^{3/2} x H_n'(\alpha^{1/2} x) e^{-\alpha x^2/2} + \alpha^2 x^2 H_n(\alpha^{1/2} x) e^{-\alpha x^2/2} \right) \end{aligned}$$

ここで  $\xi = \alpha^{1/2} x$  をもちいて

$$(A-9.7) \quad \begin{aligned} \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} - \alpha^2 x^2 \phi(x) &= N_n \alpha e^{-\xi^2/2} (H_n''(\xi) - 2\xi H_n'(\xi) - H_n(\xi) + \xi^2 H_n(\xi) - \xi^2 H_n(\xi)) \\ &= N_n \alpha e^{-\xi^2/2} (H_n''(\xi) - 2\xi H_n'(\xi) - H_n(\xi)) \\ &\quad \text{ここで } H_n''(\xi) - 2\xi H_n'(\xi) + 2n H_n(\xi) = 0 \text{ がなりたつ (A-8.27) ので} \\ &= N_n \alpha e^{-\xi^2/2} (-2n H_n(\xi) - H_n(\xi)) = -\alpha(2n+1)\phi(x) \end{aligned}$$

すなわち

$$(A-9.8) \quad E_n = \frac{\hbar^2}{2\mu} \alpha(2n+1) = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

### 9.3 波動関数が規格直交していること

次式を証明すればよい。

$$(A-9.9) \quad \int_{-\infty}^{\infty} \phi_m^* \phi_n dx = \delta_{mn} = \begin{cases} 0 & m \neq n \\ 1 & m = n \end{cases}$$

すなわち

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{\infty} \phi_m^* \phi_n dx &= \int_{-\infty}^{\infty} N_m H_m(\alpha^{1/2}x) e^{-\alpha x^2/2} N_n H_n(\alpha^{1/2}x) e^{-\alpha x^2/2} dx \\
 (A-9.10) \quad &= N_m N_n \int_{-\infty}^{\infty} H_m(\alpha^{1/2}x) H_n(\alpha^{1/2}x) e^{-\alpha x^2} dx = N_m N_n \alpha^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi
 \end{aligned}$$

ここでエルミート多項式の直交の式 (A-8.28) と規格化定数の値 (A-9.2) をもちいると、与式が成立していることがわかる。

## 9.4 期待値

量子数  $n$  の状態における種々の期待値の計算は以下のとおりである。

$$\begin{aligned}
 \langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n^* x \phi_n dx = \int_{-\infty}^{\infty} N_n H_n(\alpha^{1/2}x) e^{-\alpha x^2/2} x N_n H_n(\alpha^{1/2}x) e^{-\alpha x^2/2} dx \\
 &= N_n^2 \alpha^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \xi H_n(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi \\
 &\text{ここで } \xi H_n = n H_{n-1} + H_{n+1}/2 \text{ を用いて (A-8.26)} \\
 (A-9.11) \quad &= N_n^2 \alpha^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} n H_{n-1} H_n e^{-\xi^2} d\xi + N_n^2/2\alpha^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} H_{n+1} H_n e^{-\xi^2} d\xi = 0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle x^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n^* x^2 \phi_n dx = \int_{-\infty}^{\infty} N_n H_n(\alpha^{1/2}x) e^{-\alpha x^2/2} x^2 N_n H_n(\alpha^{1/2}x) e^{-\alpha x^2/2} dx \\
 &= N_n^2 \alpha^{-3/2} \int_{-\infty}^{\infty} (n H_{n-1}(\xi) + H_{n+1}(\xi)/2)^2 e^{-\xi^2} d\xi \\
 &= N_n^2 \alpha^{-3/2} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} (n H_{n-1})^2 e^{-\xi^2} d\xi + \int_{-\infty}^{\infty} (H_{n+1})^2 e^{-\xi^2} d\xi \right] \\
 &= \frac{1}{2^n n!} \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \alpha^{-3/2} [n^2 \pi^{1/2} 2^{n-1} (n-1)! + (1/4) \pi^{1/2} 2^{n+1} (n+1)!] \\
 (A-9.12) \quad &= \alpha^{-1} [n 2^{-1} + (1/4) 2(n+1)] = \alpha^{-1} \left( n + \frac{1}{2} \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle V \rangle &= \left\langle \frac{1}{2} k x^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k \langle x^2 \rangle = \frac{1}{2} k \alpha^{-1} \left( n + \frac{1}{2} \right) \\
 &\text{ここで } \alpha = \sqrt{k\mu/\hbar} \text{ なので} \\
 (A-9.13) \quad &= \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left( n + \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2} \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right)
 \end{aligned}$$

$$(A-9.14) \quad \langle T \rangle = E_n - \langle V \rangle = \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2} \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

ビリアル定理

ポテンシャル関数が  $V(x) = ax^b$  と書けるとき、

$$(A-9.15) \quad 2\langle T \rangle = b\langle V \rangle$$

## A-10 座標変換

### 10.1 直交曲線座標

$(x, y, z) \rightarrow (q_1, q_2, q_3)$  の座標変換を考える。  $x, y, z$  方向の単位ベクトルを  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  とする。例えば  $x$  は  $q_1, q_2, q_3$  の関数として表すことが出来るから

$$\begin{cases} x = x(q_1, q_2, q_3) \\ y = y(q_1, q_2, q_3) \\ z = z(q_1, q_2, q_3) \end{cases} \quad \text{あるいは} \quad \begin{cases} q_1 = q_1(x, y, z) \\ q_2 = q_2(x, y, z) \\ q_3 = q_3(x, y, z) \end{cases}$$

方向を表す単位ベクトル  $\mathbf{a}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) は,  $q_i = \text{const.}$  の面に垂直で  $q_i$  の増加する方向にとる。

$dx$  は次のようになる。(  $dy, dz$  も同様に書ける)

$$(A-10.1) \quad dx = \frac{\partial x}{\partial q_1} dq_1 + \frac{\partial x}{\partial q_2} dq_2 + \frac{\partial x}{\partial q_3} dq_3$$

さて, 微小距離  $ds$  の 2 乗は

$$(A-10.2) \quad ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 = \sum h_{ij}^2 dq_i dq_j$$

$$(A-10.3) \quad h_{ij} = \frac{\partial x}{\partial q_i} \frac{\partial x}{\partial q_j} + \frac{\partial y}{\partial q_i} \frac{\partial y}{\partial q_j} + \frac{\partial z}{\partial q_i} \frac{\partial z}{\partial q_j}$$

ただし, 相互に垂直な曲面群で構成される座標系に話を限ると  $i \neq j$  のとき  $h_{ij} = 0$  である。これ以降  $h_{ii} = h_i$  と書くことにする。

$$(A-10.4) \quad ds^2 = (h_1 dq_1)^2 + (h_2 dq_2)^2 + (h_3 dq_3)^2 \equiv ds_1^2 + ds_2^2 + ds_3^2$$

よって体積要素  $d\tau$  は

$$(A-10.5) \quad d\tau = dx dy dz = ds_1 ds_2 ds_3 = h_1 h_2 h_3 dq_1 dq_2 dq_3 = J dq_1 dq_2 dq_3$$

$J$  は Jacobian と呼ばれ, 次のような行列式である

$$(A-10.6) \quad J = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial q_1} & \frac{\partial x}{\partial q_2} & \frac{\partial x}{\partial q_3} \\ \frac{\partial y}{\partial q_1} & \frac{\partial y}{\partial q_2} & \frac{\partial y}{\partial q_3} \\ \frac{\partial z}{\partial q_1} & \frac{\partial z}{\partial q_2} & \frac{\partial z}{\partial q_3} \end{vmatrix}$$

### 10.2 微分ベクトル演算子

スカラー関数  $\psi(x, y, z)$  がある時その勾配は次のベクトル関数  $\text{grad}\psi$  である。

$$(A-10.7) \quad \text{grad}\psi = \nabla\psi = \mathbf{i} \frac{\partial\psi}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial\psi}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial\psi}{\partial z} = \mathbf{a}_1 \frac{\partial\psi}{\partial s_1} + \mathbf{a}_2 \frac{\partial\psi}{\partial s_2} + \mathbf{a}_3 \frac{\partial\psi}{\partial s_3} = \mathbf{a}_1 \frac{\partial\psi}{h_1 \partial q_1} + \mathbf{a}_2 \frac{\partial\psi}{h_2 \partial q_2} + \mathbf{a}_3 \frac{\partial\psi}{h_3 \partial q_3}$$

ベクトル関数  $\mathbf{V}(x, y, z)$  の発散は次のスカラー関数  $\text{div}\mathbf{V}$  である。

$$(A-10.8) \quad \text{div}\cdot\mathbf{V} = \nabla\cdot\mathbf{V} = \frac{\partial V_x}{\partial x} + \frac{\partial V_y}{\partial y} + \frac{\partial V_z}{\partial z} = \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left[ \frac{\partial}{\partial q_1} (V_1 h_2 h_3) + \frac{\partial}{\partial q_2} (V_2 h_3 h_1) + \frac{\partial}{\partial q_3} (V_3 h_1 h_2) \right]$$

ここで  $\mathbf{V} = \text{grad}\psi$  とすれば Laplacian の表式を得る。

$$(A-10.9) \quad \begin{aligned} \nabla^2\psi &= \nabla\cdot\nabla\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} \\ &= \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left[ \frac{\partial}{\partial q_1} \left( \frac{h_2 h_3}{h_1} \frac{\partial\psi}{\partial q_1} \right) + \frac{\partial}{\partial q_2} \left( \frac{h_3 h_1}{h_2} \frac{\partial\psi}{\partial q_2} \right) + \frac{\partial}{\partial q_3} \left( \frac{h_1 h_2}{h_3} \frac{\partial\psi}{\partial q_3} \right) \right] \end{aligned}$$

ついでながらベクトル関数  $\mathbf{V}(x, y, z)$  の回転は次のベクトル関数  $\text{rot}\mathbf{V}$  である。

$$(A-10.10) \quad \text{rot}\mathbf{V} = \nabla \times \mathbf{V} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ V_x & V_y & V_z \end{vmatrix} = \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \begin{vmatrix} \mathbf{a}_1 h_1 & \mathbf{a}_2 h_2 & \mathbf{a}_3 h_3 \\ \frac{\partial}{\partial q_1} & \frac{\partial}{\partial q_2} & \frac{\partial}{\partial q_3} \\ h_1 V_1 & h_2 V_2 & h_3 V_3 \end{vmatrix}$$

### 演習問題

A-10-1. デカルト座標で考える。

- (1) ベクトル微分演算子  $\nabla$  はどのようにかけるか。
- (2) Laplacian  $\nabla^2$  はどのようにかけるか。

A-10-2. デカルト座標  $(x, y, z)$  を別の直交座標系  $(q_1, q_2, q_3)$  に変換する。方向を表す単位ベクトル  $\mathbf{a}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) は,  $q_i = \text{const.}$  の面に垂直で  $q_i$  の増加する方向にとる。

- (1)  $dx, dy, dz$  を  $dq_i$  で表せ。
- (2)  $ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2$  を  $dq_i$  と  $h_i$  で表せ。ただし

$$(A-10.11) \quad h_{ij} = \frac{\partial x}{\partial q_i} \frac{\partial x}{\partial q_j} + \frac{\partial y}{\partial q_i} \frac{\partial y}{\partial q_j} + \frac{\partial z}{\partial q_i} \frac{\partial z}{\partial q_j}$$

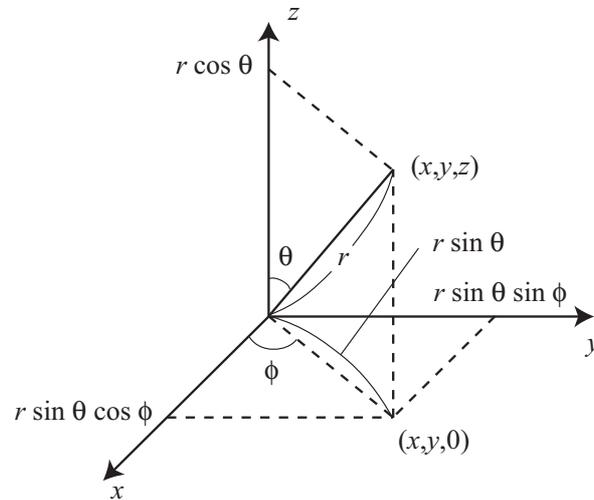
であり, 直交座標系では  $i \neq j$  のとき  $h_{ij} = 0$  であるので  $h_{ii} = h_i$  と書く。

- (3)  $dx dy dz$  を  $dq_i$  と  $h_i$  で表せ。
- (4) ベクトル微分演算子  $\nabla$  はどのようにかけるか。
- (5) Laplacian  $\nabla^2$  はどのようにかけるか。

## A-11 極座標

### 11.1 球座標

極座標は、ベクトルを大きさと基準軸からの角度で表現する座標系である。



まず、ベクトル  $\mathbf{r}$  の大きさは  $r$  である。そして、 $z$  軸と  $\mathbf{r}$  とのなす角を  $\theta$  とする。

$$(A-11.1) \quad z = r \cos \theta$$

ベクトル  $\mathbf{r}$  の  $xy$  面への投影を  $\mathbf{r}_{xy}$  とすれば、その大きさ  $r_{xy}$  は

$$(A-11.2) \quad r_{xy} = r \sin \theta$$

次に  $x$  軸と  $\mathbf{r}_{xy}$  のなす角を  $\phi$  とする。

$$(A-11.3) \quad x = r_{xy} \cos \phi = r \sin \theta \cos \phi$$

$$(A-11.4) \quad y = r_{xy} \sin \phi = r \sin \theta \sin \phi$$

変数の範囲は

$$(A-11.5) \quad 0 \leq r < \infty$$

$$(A-11.6) \quad 0 \leq \theta \leq \pi$$

$$(A-11.7) \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi$$

次に、 $r, \theta, \phi$  を  $x, y, z$  で表しておく。

$$(A-11.8) \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$(A-11.9) \quad \theta = \tan^{-1} \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z}$$

$$(A-11.10) \quad \phi = \tan^{-1} \frac{y}{x}$$

これを用いて前節の計算を行う。すなわち

$$(A-11.11) \quad h_1 = h_r = 1$$

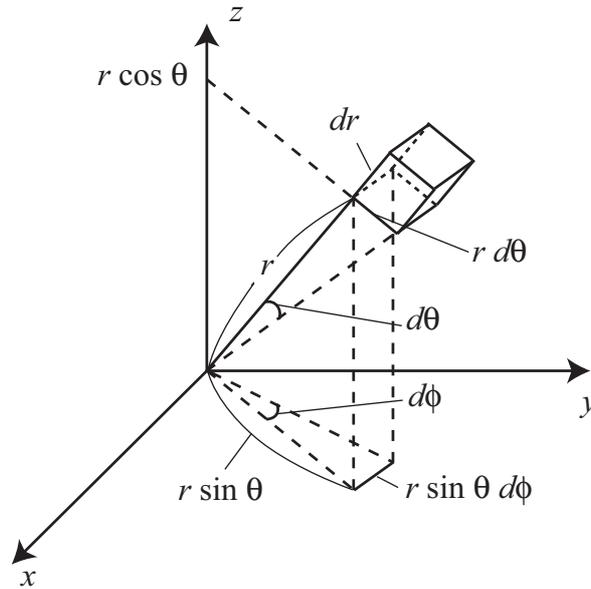
$$(A-11.12) \quad h_2 = h_\theta = r$$

$$(A-11.13) \quad h_3 = h_\phi = \sin \theta$$

よって

$$(A-11.14) \quad d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

この  $d\tau$  については、次のような考え方もできる。 $d\tau$  は、位置を  $(dr, d\theta, d\phi)$  変化させてできる直方体の体積である。 $dr$  の変化に対しては、辺の長さそのまま  $dr$  である。しかし、 $d\theta$  の変化に対しては、辺の長さは  $r d\theta$  となるはずである。ここで  $\theta$  はラジアンを単位にしている。また、 $d\phi$  の変化に対しては、辺の長さは  $\sin \theta d\phi$  である。このような三辺を持つ直方体が  $d\tau = dx dy dz$  に対応しているはずである。直方体の体積から式 (A-11.14) がでる。



さて、ベクトルの微分演算子は次のようになる。

$$(A-11.15) \quad \nabla \psi = \mathbf{a}_r \frac{\partial \psi}{\partial r} + \mathbf{a}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} + \mathbf{a}_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \phi}$$

$$(A-11.16) \quad \nabla \cdot \mathbf{V} = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[ \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} (r^2 V_r) + r \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta V_\theta) + r \frac{\partial}{\partial \phi} (V_\phi) \right]$$

$$(A-11.17) \quad \nabla^2 \psi = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[ \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right]$$

$$(A-11.18) \quad \nabla \times \mathbf{V} = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \begin{vmatrix} \mathbf{a}_r & r \mathbf{a}_\theta & r \sin \theta \mathbf{a}_\phi \\ \frac{\partial}{\partial r} & \frac{\partial}{\partial \theta} & \frac{\partial}{\partial \phi} \\ V_r & r V_\theta & r \sin \theta V_\phi \end{vmatrix}$$

## 11.2 円柱座標系における微分演算子の変換

円柱座標系は平面上での回転座標系であり、極座標のシンプルなバージョンである。

$$(A-11.19) \quad x = r \cos \phi$$

$$(A-11.20) \quad y = r \sin \phi$$

$$(A-11.21) \quad z = z$$

いま、簡単のために  $z$  軸はのぞいて、 $xy$  の二次元平面で考える。この座標系で  $x, y$  に関する微分演算子を、 $r, \phi$  に関する微分演算に変換する手続きについてみていこう。

ある関数  $f(x, y)$  を  $f(r, \phi)$  で書き換える。たとえば

$$(A-11.22) \quad f(x, y) = \frac{x + y}{x^2 + y^2}$$

なら

$$(A-11.23) \quad f(r, \phi) = \frac{\cos \phi + \sin \phi}{r}$$

となる。

一般に次の関係式がなりたつ。

$$(A-11.24) \quad \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial f(r, \phi)}{\partial r} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial f(r, \phi)}{\partial \phi}$$

$$(A-11.25) \quad \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial f(r, \phi)}{\partial r} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial f(r, \phi)}{\partial \phi}$$

したがって、まず

$$\frac{\partial r}{\partial x}; \frac{\partial \phi}{\partial x}; \frac{\partial r}{\partial y}; \frac{\partial \phi}{\partial y}$$

をそれぞれ計算してやればよい。

ここで

$$(A-11.26) \quad r = \sqrt{x^2 + y^2}$$

$$(A-11.27) \quad \tan \phi = \frac{y}{x}$$

を使う。

$$(A-11.28) \quad \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{1}{2} \frac{2x}{\sqrt{x^2 + y^2}} = \frac{r \cos \phi}{r} = \cos \phi$$

$$(A-11.29) \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{1}{2} \frac{2y}{\sqrt{x^2 + y^2}} = \frac{r \sin \phi}{r} = \sin \phi$$

また

$$(A-11.30) \quad \frac{\partial \tan \phi}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{y}{x} \right) = -\frac{y}{x^2}$$

ただし

$$(A-11.31) \quad \frac{\partial \tan \phi}{\partial x} = \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial \tan \phi}{\partial \phi} = \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{1}{\cos^2 \phi}$$

したがって

$$(A-11.32) \quad \frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{y}{x^2} \cos^2 \phi = -\frac{r \sin \phi}{r^2 \cos^2 \phi} \cos^2 \phi = -\frac{\sin \phi}{r}$$

同様に計算して

$$(A-11.33) \quad \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{\cos \phi}{r}$$

以上の結果を整理すると

$$(A-11.34) \quad \frac{\partial}{\partial x} f(x, y) = \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) f(r, \phi)$$

$$(A-11.35) \quad \frac{\partial}{\partial y} f(x, y) = \left( \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) f(r, \phi)$$

となる。これで一階微分については変換ができた。

ハミルトニアンを計算するには二階微分を計算しないといけない。少々ややこしいが手順通りに計算すれば答えが求まる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} f(x, y) &= \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial}{\partial x} f(x, y) \right) = \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \left( \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) f(r, \phi) \right) \\ &= \left( \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right) f(r, \phi) \\ &= \left( \cos^2 \phi \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r} + \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} \left( -\frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) - \frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \left( \frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right) f(r, \phi) \\ &= \left( \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \cos \phi \sin \phi \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{\sin \phi}{r} \left( -\sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\sin \phi}{r^2} \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} + \sin \phi \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right) f(r, \phi) \\ &= \left( \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\cos \phi \sin \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} - \frac{\cos \phi \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\sin^2 \phi}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right. \\ &\quad \left. - \frac{\sin \phi \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\sin \phi \cos \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\sin^2 \phi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) f(r, \phi) \end{aligned}$$

おなじような計算をおこなって

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial y^2} f(x, y) &= \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial}{\partial y} f(x, y) \right) = \left( \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \left( \left( \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) f(r, \phi) \right) \\ &= \left( \sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\cos \phi \sin \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\cos \phi \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\cos^2 \phi}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\sin \phi \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \phi \cos \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\cos^2 \phi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) f(r, \phi) \end{aligned}$$

したがって  $\sin^2 \phi + \cos^2 \phi = 1$  に注意して

$$(A-11.36) \quad \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) f(x, y) = \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) f(r, \phi)$$

が得られる。

角運動量演算子についても同様に計算できる。角運動量の  $z$  成分の演算子は

$$(A-11.37) \quad \hat{L}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

式 A-11.34 および A-11.35 より、これらを代入して

$$\begin{aligned} \hat{L}_z &= \frac{\hbar}{i} \left( r \cos \phi \left( \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) - r \sin \phi \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right) \\ &= \frac{\hbar}{i} \left( \cos^2 \phi \frac{\partial}{\partial \phi} + \sin^2 \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \end{aligned}$$

が得られる。

## 演習問題

A-11-1. デカルト座標と球座標の関係について、ヤコビアン  $J$  を計算しなさい。

$$(A-11.38) \quad J = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \theta} & \frac{\partial x}{\partial \phi} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \theta} & \frac{\partial y}{\partial \phi} \\ \frac{\partial z}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial \theta} & \frac{\partial z}{\partial \phi} \end{vmatrix}$$

A-11-2. 次の 2 つの量を計算してその違いについて考察しなさい。

$$(A-11.39) \quad \frac{1}{(\partial x / \partial r)}, \quad \frac{\partial r}{\partial x}$$

A-11-3. 三次元で球座標を用いて  $e^{-r}$  を全空間で積分せよ。

A-11-4. 三次元で球座標を用いたとき、デカルト座標における偏微分は次のようにかかる。

$$(A-11.40) \quad \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$(A-11.41) \quad \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$(A-11.42) \quad \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

これを用いて式 (A-11.17) を証明せよ。

A-11-1. 三次元で円柱座標は次のように与えられる。

$$(A-11.43) \quad \begin{cases} x = \rho \cos \phi \\ y = \rho \sin \phi \\ z = z \end{cases}$$

- (1) 変数  $r, \theta, \phi$  はどのような範囲の値をとるか。
- (2)  $d\tau$  はなにに等しいか。
- (3) ベクトル微分演算子  $\nabla$  はどのようにかけるか。
- (4) Laplacian  $\nabla^2$  はどのようにかけるか。

## A-12 Legendre 多項式

### 12.1 $\Theta(\theta)$ に関する方程式

$N$  を規格化定数として、 $\Theta(\theta) = NP(\theta)$  と置くことにする

$$(A-12.1) \quad \frac{\partial^2 P(\theta)}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial P(\theta)}{\partial \theta} + \left( \lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) P(\theta) = 0$$

変数変換する

$$(A-12.2) \quad z = \cos \theta, \quad -1 \leq z \leq 1$$

$$(A-12.3) \quad dz = -\sin \theta d\theta$$

$$(A-12.4) \quad \sin^2 \theta = 1 - z^2$$

$$(A-12.5) \quad \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} = \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial z} = \sin^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \cos \theta \frac{\partial}{\partial z} = (1 - z^2) \frac{\partial^2}{\partial z^2} - z \frac{\partial}{\partial z}$$

$$(A-12.6) \quad \frac{d}{dz} \left[ (1 - z^2) \frac{dP(z)}{dz} \right] + \left( \lambda - \frac{m^2}{1 - z^2} \right) P(z) = 0$$

この方程式は Legendre 方程式と呼ばれている。Legendre 方程式の解については付録の第 A-7 章を参照してほしい。解は  $\lambda = l(l+1)$  ただし  $l = 0, 1, 2, \dots$  として次のようになる (Legendre 多項式)。

$$(A-12.7) \quad P_l^{|m|}(z) = (1 - z^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|} P_l^0(z)}{dz^{|m|}}$$

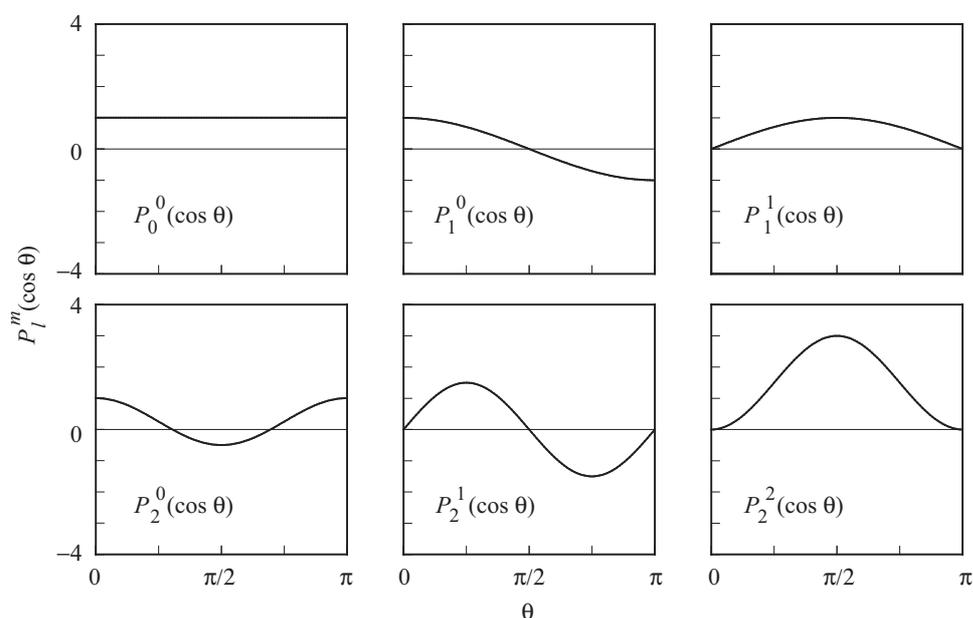
$$(A-12.8) \quad P_l^0 = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dz^l} (z^2 - 1)^l$$

$P_l^0(z)$  は  $l$  次の多項式なので、 $l$  階微分までが値を持つ

$$(A-12.9) \quad |m| \leq l \quad \rightarrow \quad -l \leq m \leq l$$

規格化定数  $N$  は次のように決める

$$(A-12.10) \quad N^2 \int_0^\pi \left[ P_l^{|m|}(\cos \theta) \right]^2 \sin \theta d\theta = 1$$



## 12.2 Legendre 方程式

次のような方程式を Legendre 方程式という。

$$(A-12.11) \quad \frac{d}{dz} \left[ (1-z^2) \frac{dP(z)}{dz} \right] + \left( \lambda - \frac{m^2}{1-z^2} \right) P(z) = 0$$

## 12.3 $m = 0$ の場合

初めに  $m = 0$  の場合を考える (Legendre の微分方程式)

$$(A-12.12) \quad (1-z^2) \frac{d^2 P^0(z)}{dz^2} - 2z \frac{dP^0(z)}{dz} + \lambda P^0(z) = 0$$

次のように、解が級数で与えられると仮定する。

$$(A-12.13) \quad P^0(z) = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \dots$$

$P^0(z)$  の微分を級数で書いてみる

$$(A-12.14) \quad \frac{dP^0(z)}{dz} = a_1 + 2a_2 z + 3a_3 z^2 + \dots + n a_n z^{n-1} + \dots$$

$$(A-12.15) \quad \frac{d^2 P^0(z)}{dz^2} = 2a_2 + 3 \cdot 2a_3 z + \dots + n(n-1) a_n z^{n-2} + \dots$$

これを実際に方程式に代入する

$$\begin{array}{cccccccc} 2a_2 & +6a_3z & +12a_4z^2 & +\dots & +(n+2)(n+1)a_{n+2}z^n & +\dots & & \\ & & -2a_2z^2 & -\dots & -n(n-1)a_nz^n & -\dots & & \\ & -2a_1z & -4a_2z^2 & -\dots & -2na_nz^n & -\dots & & \\ +\lambda a_0 & +\lambda a_1z & +\lambda a_2z^2 & +\dots & +\lambda a_nz^n & -\dots & = & 0 \end{array}$$

書き直せば

$$(A-12.16) \quad \sum_{n=0}^{\infty} (n+2)(n+1)a_{n+2}z^n - \sum_{n=0}^{\infty} [n(n+1) - \lambda] a_n z^n = 0$$

$z$  が変化してもこの等式が常に成り立つためには、 $z$  の各次数  $n$  について係数が常にゼロでなければならない。

$$(A-12.17) \quad (n+2)(n+1)a_{n+2} - [n(n+1) - \lambda] a_n = 0$$

従って、次の漸化式が導ける

$$(A-12.18) \quad (n+2)(n+1)a_{n+2} = [n(n+1) - \lambda] a_n$$

ところで、この漸化式に従う無限級数は発散する。(  $z$  のとりうる範囲は  $-1 \leq z \leq 1$  である。) これは、波動関数の性質としては適当でない。そこで、次のように  $\lambda$  を選ぶ

$$(A-12.19) \quad \lambda = l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

$l$  を方位量子数という

さらに、 $l$  が偶数ならば  $a_0 = 1, a_1 = 0$  として

$$(A-12.20) \quad P_l^0(z) = 1 + a_2 z^2 + \dots + a_l z^l$$

$l$  が奇数ならば  $a_0 = 0, a_1 = 1$  として

$$(A-12.21) \quad P_l^0(z) = z + a_3 z^3 + \dots + a_l z^l$$

このようにすれば、 $P_l^0(z)$  は無限級数ではなく有限次数  $l$  の多項式になり、発散は生じない。

この多項式  $P_l^0(z)$  は次の Rodrigues の公式から作ることもできる

$$(A-12.22) \quad P_l^0 = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dz^l} (z^2 - 1)^l$$

## 12.4 $m \neq 0$ の場合

次に  $m \neq 0$  の場合を考える

$m = 0$  の Legendre 方程式を  $|m|$  回微分する

$$(A-12.23) \quad \frac{d^{|m|}}{dz^{|m|}} \left[ (1-z^2) \frac{d^2 P_l^0(z)}{dz^2} \right] = (1-z^2) \frac{d^{|m|+2} P_l^0(z)}{dz^{|m|+2}} - 2z|m| \frac{d^{|m|+1} P_l^0(z)}{dz^{|m|+1}} \\ - 2 \frac{|m|(|m|-1)}{2} \frac{d^{|m|+1} P_l^0(z)}{dz^{|m|+1}}$$

$$(A-12.24) \quad \frac{d^{|m|}}{dz^{|m|}} \left[ -2z \frac{dP_l^0(z)}{dz} \right] = -2z \frac{d^{|m|+1} P_l^0(z)}{dz^{|m|+1}} - 2|m| \frac{d^{|m|} P_l^0(z)}{dz^{|m|}}$$

整理すると

$$(A-12.25) \quad (1-z^2) \frac{d^2 u(z)}{dz^2} - 2(|m|+1)z \frac{du(z)}{dz} + [l(l+1) - |m|(|m|+1)]u(z) = 0$$

$$(A-12.26) \quad u(z) = \frac{d^{|m|} P_l^0(z)}{dz^{|m|}}$$

両辺に  $(1-z^2)^{|m|/2}$  をかけてさらに整理する

$$(A-12.27) \quad (1-z^2) \frac{d^2 w(z)}{dz^2} - 2z \frac{dw(z)}{dz} + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{1-z^2} \right] w(z) = 0$$

$$(A-12.28) \quad w(z) = (1-z^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|} P_l^0(z)}{dz^{|m|}}$$

この方程式は目的の方程式に他ならない

つまり,  $m \neq 0$  の場合, 次の多項式が目的の方程式を満たす

$$(A-12.29) \quad P_l^{|m|}(z) = (1-z^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|} P_l^0(z)}{dz^{|m|}}$$

$P_l^0(z)$  は  $l$  次の多項式なので,  $l$  階微分までが値を持つ

$$(A-12.30) \quad |m| \leq l \quad \rightarrow \quad -l \leq m \leq l$$

### 演習問題

A-12-1. Rodrigez の公式で与えられる  $P_l$  が,  $m = 0$  の場合の Legendre 方程式を満たすことを示せ。

## A-13 前期量子論

古典物理学では説明のできない現象のひとつに、原子スペクトルがある。大胆な仮説に基づいて原子スペクトルを説明したのが Bohr のモデルである。Bohr のモデルのように、「量子条件」という天下りの仮定をおいて、古典物理学の問題点を克服しようとした理論を前期量子論という。

### 13.1 原子スペクトル

放電管を希薄な水素ガスで満たし高電圧をかけると光を発する。水素原子が発する光は、太陽光線のようにあらゆる波長の光が混じり合ったもの（連続スペクトル）ではなく、ある特定の波長の光のみからなる（不連続スペクトル）ことがわかった。

Rydberg の公式  $\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$ ,  $n_2 > n_1 > 0$ ,  $R = 1.0967776 \times 10^7 \text{m}^{-1}$  : Rydberg 定数

### 13.2 原子模型

J. J. Thomson 正電荷が原子いっぱい均一分布

H. Nagaoka 土星型

### 13.3 $\alpha$ 粒子の散乱と Rutherford の実験

$10^{-10}$  m 原子の大きさの中で  $10^{-15}$  m に正電荷が集中

Nagaoka-Rutherford 模型の問題点

円運動する粒子は常に加速度を持つ

電磁気学  $\rightarrow$  加速度運動する荷電粒子

$\rightarrow$  電磁波を放出（連続スペクトル）  $\rightarrow$  安定に存在し得ない

### 13.4 粒子の等速円運動

二次元平面内で円運動する粒子を考える  $\begin{cases} x = r \cos \theta \\ y = r \sin \theta \end{cases}$   
 $r$  は固定されていて  $\theta$  だけが変化する。角速度  $\frac{d\theta}{dt} = \dot{\theta} = \omega = \text{const.}$  とし

$$(A-13.1) \quad \begin{cases} \dot{x} = v_x = -r\omega \sin \theta \\ \dot{y} = v_y = r\omega \cos \theta \end{cases} \quad \begin{cases} \ddot{x} = -r\omega^2 \cos \theta \\ \ddot{y} = -r\omega^2 \sin \theta \end{cases}$$

$$(A-13.2) \quad |v| = \sqrt{|v|^2} = \sqrt{v_x^2 + v_y^2} = r\omega, \quad |\dot{v}| = \sqrt{\dot{v}_x^2 + \dot{v}_y^2} = r\omega^2 = \frac{v^2}{r}$$

角速度一定でも常に円の中心に向かう方向に加速度がかかる

遠心力はこの加速度の符号を変えて粒子の質量をかけたもの

$$\text{回転エネルギー} \quad \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}mr^2\omega^2 \equiv \frac{1}{2}I\omega^2$$

$$\text{慣性モーメント} \quad I = mr^2$$

$$\text{角運動量} \quad L = mvr$$

### 13.5 Bohr のモデル

#### 13.5.1 Bohr の量子条件

Bohr の仮説

A-13-1. 原子は任意の値のエネルギーをとれるのではない。定常状態であるエネルギー準位が存在し、その状態では原子は光を放射しない。

A-13-2. 原子はある定常状態から別の定常状態に遷移するときに電磁波（光）を吸収（放出）する

$$(A-13.3) \quad \nu = \frac{E_{n2} - E_{n1}}{h}$$

Bohr の量子条件 「円運動する粒子の角運動量は  $\hbar (= h/2\pi)$  の整数倍でなければならない」

$$(A-13.4) \quad L = mvr = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

### 13.5.2 水素原子

電荷  $+e$  の陽子が静止しており、その周囲を質量  $m_e$  電荷  $-e$  の電子が等速円運動する

遠心力と Coulomb 力が釣りあう  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r}$

Bohr 条件を入れる  $r = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{m_e e^2}, \quad E = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\left(\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}\right) \frac{1}{n^2}$

Bohr 半径  $a_B = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}, \quad \text{Rydberg 定数 } R = \frac{m_e e^4}{64\pi^3 \epsilon_0^2 \hbar^3 c}$

### 13.6 Sommerfeld の量子条件

Bohr の条件を等速円運動以外に一般化

一般化運動量  $p$  と一般化座標  $q$ （例えば運動量と座標、角運動量と角度）

$$(A-13.5) \quad J = \oint p dq = nh$$

$J$ : 作用

### 演習問題

A-13-1. 半径  $r$  の円軌道を等速円運動する質量  $m$  の粒子について次の量を求めよ。

- (1) 運動量の  $x$  成分 (2) 加速度の大きさと方向 (3) 角運動量  
(4) 運動エネルギー (5) 慣性モーメント

A-13-2. 水素原子を、固定された原子核（電荷  $e$ ）の周囲の円軌道を運動する電子（電荷  $-e$ , 質量  $m_e$ ）とみなす。Bohr モデルから次の量を計算せよ。

- (1) 軌道の半径。  
(2) エネルギー準位。  
(3) 第一励起状態から基底状態への遷移に伴う放射の振動数、波数、波長。  
(4) 基底状態の水素原子をイオン化するのに必要なエネルギー。

A-13-3. Bohr モデルの水素原子について次の量を計算せよ。

- (1) 量子数  $n$  の時の電子の速さを表す式。  
(2) 基底状態における電子の速さの数値。  
(3) 基底状態における電子の物質波の振動数、波数、波長の数値。

A-13-4. 粒子の速度が光速に近くなると相対論的な効果を見捨てることは出来ない。Bohr モデルの基底状態にある水素原子の電子に対して相対論的な効果を見捨てるのは妥当かどうか論じよ。

A-13-5. 陽子の周りの円軌道を回転する電子について、両者の引力がクーロン力ではなく万有引力のみである時の Bohr 半径を求めよ。万有引力定数  $G = 6.673 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ s}^{-2} \text{ kg}^{-1}$

A-13-6. 太陽の質量は  $1.971 \times 10^{30}$  kg, 地球の質量は  $5.983 \times 10^{24}$  kg, 太陽と地球との距離は  $1.497 \times 10^{11}$  m, 万有引力定数  $G = 6.673 \times 10^{-11}$  m<sup>3</sup> s<sup>-2</sup> kg<sup>-1</sup> である。地球は円軌道を運動しているとして Bohr モデルで考える。

- (1) エネルギー準位の表式を求めよ。
- (2) 距離の実測値から量子数を見積もれ。
- (3) その付近で量子数を 1 だけ変化させるのに必要なエネルギーを見積もれ。

A-13-7. 水素の原子スペクトルの波長は次の Rydberg の公式で表される。

$$(A-13.6) \quad \frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad n_2 > n_1 > 0$$

ただし,  $R$  は Rydberg 定数で実験的に  $1.0967776 \times 10^7$  m<sup>-1</sup> である。

- (1) Lyman 系列 ( $n_1 = 1$ ) の最初の 4 つのスペクトルの波長を求めよ。
- (2) Balmer 系列 ( $n_1 = 2$ ) の最初の 4 つのスペクトルの波長を求めよ。
- (3) Paschen 系列 ( $n_1 = 3$ ) の最初の 4 つのスペクトルの波長を求めよ。
- (4) Brackett 系列 ( $n_1 = 4$ ) の最初の 4 つのスペクトルの波長を求めよ。
- (5) Pfund 系列 ( $n_1 = 5$ ) の最初の 4 つのスペクトルの波長を求めよ。
- (6) 水素原子を, 固定された核 (電荷  $e$ ) の周囲の円軌道を運動する電子 (電荷  $-e$ , 質量  $m_e$ ) とみなし, Bohr モデルから Rydberg 定数を計算せよ。
- (7) 前問で求めた Rydberg 定数の理論値と実験値のずれはどの程度か。また何に由来するか。

A-13-8. 観測された原子スペクトルと古典物理学との矛盾について述べよ。

A-13-9. He<sup>+</sup> イオンを, 固定された原子核 (電荷  $2e$ ) の周囲の円軌道を運動する電子とみなす。Bohr モデルから次の量を計算せよ。

- (1) 基底状態における軌道の半径。
- (2) 基底状態エネルギー。
- (3) 前 2 問の結果を水素原子の場合と比較せよ。核電荷数によってどのように変化したか。

A-13-10. He<sup>+</sup> イオンの原子スペクトルについて Bohr モデルで考える。

- (1) Rydberg 定数に相当する量を求めよ。
- (2) 高い準位から  $n = 4$  の準位への遷移に伴うスペクトルは Pickering 系列と呼ばれている。最初の 4 つのスペクトルの波長を計算せよ。
- (3) 前 2 問の結果を水素原子の場合と比較せよ。核電荷数によってどのように変化したか。

A-13-11. 電荷  $Ze$  の原子核と 1 つの電子から構成されるイオンを水素類似 (原子) イオンという。Bohr モデルから水素類似イオンの軌道半径とエネルギー準位を求めよ。

A-13-12. 長さ  $r$  の質量のない棒の両端にそれぞれ質量  $m_1, m_2$  の粒子がとりつけられているとする。

- (1) 重心から  $m_1$  までの距離  $r_1$  と, 重心から  $m_2$  までの距離  $r_2$  とを求めよ。
- (2) 重心を通り棒に垂直な方向の回転軸の周りを角速度  $\omega$  で回転するとする。 $m_1, m_2$  の速さはどれだけか。
- (3) 系の運動エネルギーを  $\omega$  を使って表せ。
- (4) 運動エネルギー  $K$  が次式で表されるとする。

$$(A-13.7) \quad K = \frac{1}{2} I \omega^2$$

慣性モーメント  $I$  はどのように定義されるか。

- (5) この運動を, 固定点の周囲の半径  $r$  の円軌道を運動する粒子の運動と同様の方程式で取り扱おうとしたとき, 質量の代わりに用いる換算質量  $\mu$  はどのようになるか。

A-13-13. 水素原子の Bohr モデルで, 電子の質量の代わりに陽子と電子の換算質量を用いた場合, 次の量はどのような値を持つか。

- (1) 基底状態の Bohr 半径。
- (2) Rydberg 定数。
- (3) イオン化エネルギー。

A-13-14. ミューオンは電子と同じ電荷を持ち電子の 207 倍の質量を持つ素粒子である。陽子とミューオンとは、ミューオン原子と呼ばれる短寿命の化学種を構成する。Bohr モデルからミューオン原子の軌道半径とエネルギー準位を求めよ。

A-13-15. 窒素分子について。

- (1) 換算質量を計算せよ。ただし両方の窒素原子の原子量は 14.00 とする。
- (2) 原子間距離は 0.1097 nm であるとする。重心周りの慣性モーメントはどれだけか。
- (3) 角速度が  $\omega$  である時の角運動量と運動エネルギーをかけ。
- (4) 角運動量に対する Bohr の量子条件から、回転のエネルギー準位を導け。
- (5) 第一励起状態状態から基底状態への遷移に伴う放射の振動数、波数、波長を計算せよ。

A-13-16. HCl 分子について。

- (1) 換算質量を計算せよ。H の原子量は 1.008, Cl の分子量は 34.97 とする。
- (2) 原子間距離は 0.1275 nm である。重心周りの慣性モーメントはどれだけか。
- (3) 第一励起状態状態から基底状態への遷移に伴う放射の振動数、波数、波長を計算せよ。

A-13-17. 水素原子に対する Bohr の量子条件が Sommerfeld の量子条件と同一であることを示せ。

A-13-18. 時間の単位 1 s は、セシウム-133 原子の基底状態超微細構造間の遷移に対応する放射の 9192631770 周期の継続時間と定義されている。基底状態超微細構造間のエネルギー差はどれだけか。

A-13-19. 次の一次元ポテンシャル  $V(x)$  の中を質量  $m$  の粒子が運動する。

$$(A-13.8) \quad V(x) = \begin{cases} 0 & \text{at } 0 < x < a \\ \infty & \text{at } x \leq 0 \text{ or } x \geq a \end{cases}$$

Sommerfeld の量子条件を適用してエネルギー準位を計算せよ。

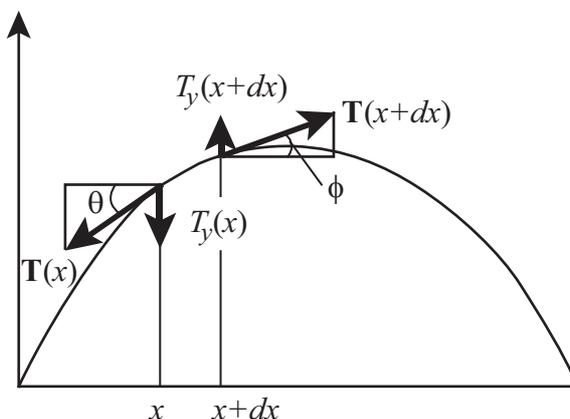
A-13-20. 次の一次元ポテンシャル  $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$  の中を質量  $m$  の粒子が運動する。 $k$  は力の定数と呼ばれる定数である。Sommerfeld の量子条件を適用してエネルギー準位を計算せよ。

## A-14 古典的波動方程式の導出

ここでは古典的な波動方程式を張力と変位の関係から導く

### 14.1 古典的波動方程式

単位長さあたりの質量（密度）が  $\rho$  で張力  $T$  が働いている弦の振動を考える。



弦が平衡状態でのびた方向を  $x$ 、それに対して垂直な変位方向を  $y$  とする。弦の中で、 $x$  から  $x + dx$  間での微小な長さ  $dx$  の部分のみに着目し、この部分に対して Newton の方程式を考える。 $F$  は力、 $m$  は質量、 $a$  は加速度である。

$$(A-14.1) \quad F = ma$$

弦の微小部分  $dx$  の  $y$  軸方向の運動を考えた場合、慣性力  $ma$  は次のように与えられる。

$$(A-14.2) \quad ma = \rho dx \frac{\partial^2 u(x)}{\partial t^2}$$

力  $F$  は張力で決まる。張力は弦の接線方向に働く。よって、弦の平衡状態と現在の状態のなす角 ( $\theta$  at  $x = x$ ,  $\phi$  at  $x = x + dx$ ) によって張力の  $y$  成分  $T_y$  が決まる。

$$(A-14.3) \quad T_y(x) = -T \sin \theta$$

$$(A-14.4) \quad T_y(x + dx) = T \sin \phi$$

張力は弦の右端と左端とで反対方向に働くので、二式の符号は反対になる。よって力  $F$  は次のようになる。

$$(A-14.5) \quad F = T_y(x) + T_y(x + dx)$$

ここで、変位  $u(x)$  が小さいとすれば  $\theta$ ,  $\phi$  も小さい。その場合には  $\sin \theta$  および  $\cos \theta$  は  $\theta = 0$  の周りに Taylor 展開できる。 $(\phi$  も同様)

$$(A-14.6) \quad \sin \theta = \theta - \frac{\theta^3}{3!} + \dots \simeq \theta$$

$$(A-14.7) \quad \cos \theta = 1 - \frac{\theta^2}{2!} + \dots \simeq 1$$

従って、 $\theta$  が小さい場合には次のようになる。

$$(A-14.8) \quad \sin \theta \simeq \frac{\sin \theta}{\cos \theta} = \tan \theta = \frac{\partial u}{\partial x}$$

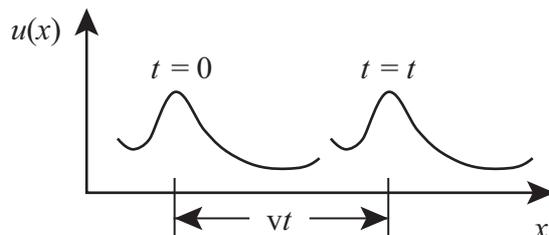
よって次式が得られる。

$$(A-14.9) \quad F = T \left( \left. \frac{\partial u(x)}{\partial x} \right|_{x=x+dx} - \left. \frac{\partial u(x)}{\partial x} \right|_{x=x} \right) \\ = T \frac{\partial^2 u(x)}{\partial x^2} dx$$

これを Newton の式に代入すると、次の方程式が得られる。

$$(A-14.10) \quad \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = T \frac{\partial^2 u(x)}{\partial x^2}$$

ところで、波は一定の速度  $v$  で進むと仮定する。



時刻  $t = 0$  で  $u(x)$  だった波動は、変形せずに進むので、時刻  $t = t$  には  $u(x - vt)$  になる。

$$(A-14.11) \quad \frac{\partial^2 u(x - vt)}{\partial t^2} = v^2 u''(x - vt)$$

$$(A-14.12) \quad \frac{\partial^2 u(x - vt)}{\partial x^2} = u''(x - vt)$$

従って次の関係が成り立つ。

$$(A-14.13) \quad \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2}$$

この式から  $\sqrt{T/\rho}$  が波動の速度を表すことが解る。この式を古典的な一次元の波動方程式といい、 $u(x, t)$  を古典的波動関数という。

波動に周期性がある場合を考える。波長  $\lambda$ 、波数  $k$ 、周期  $T$ 、角周波数  $\omega$ 、振動数  $\nu$  であるとすれば、次のようになる。

$$(A-14.14) \quad u(x, t) = u(kx - \omega t)$$

$$(A-14.15) \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$(A-14.16) \quad \omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi\nu$$

古典的波動方程式は次のようにかける。

$$(A-14.17) \quad \frac{\partial^2}{\partial t^2} u(x, t) = v^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x, t)$$

$$(A-14.18) \quad v = \frac{\omega}{k}$$