

量子力学

第1回目(4/13)

2TM 前期木曜2限

先進工学部マテリアル創成工学科 田村隆治

tamura☺rs.tus.ac.jp

認証コード: 0993

選択必修科目「量子力学」の目標

物質の性質を決めるのは、ほとんどの場合、電子の状態。電子のような小さな粒子の運動を記述するには別の力学（量子力学）が必要となることを理解する。また、量子力学の基本的な枠組みを理解し、ある程度使いこなせるようになることが目標。

参考書：アトキンス 物理化学(上)、その他必要に応じ指示

レポート課題：原則毎回出題

成績評価方法：達成度評価試験および履修態度(レポート含む)

第1回目で学ぶ内容

物質の比熱が量子力学誕生の一つのきっかけとなったことを学習する。

1. 古典統計力学による固体の比熱の理論とその成功
2. 低温比熱測定によって生じた大問題とその解決への見通し(量子力学への橋渡し)

※比熱の単位はJ/mol/K。要するに物質のもつエネルギーが問題となった。

※**量子**(quantum): エネルギーなどの物理量がある単位量の整数倍の値しかとれないとき、この単位量を**量子**とよぶ。また、ある物理量が量子の整数倍という形に表されるとき、その物理量が**量子化されている**という。

※古典力学ではエネルギーなどの物理量に単位量は存在しない。従って、物理量は連続的に変化する。

固体の比熱

※最も温めやすい物質は何だろう？

(以下に述べるように、実は、物質の比熱は物質質量だけで決まる)

※物質質量: 物質を構成する粒子の数(モルを単位として表す)

固体の定積モル比熱

約25J/mol/K

モル比熱: 物質1 molの温度を1K上げるのに必要な熱量

元素の種類にも、温度にもよらない！

鉄、アルミ、銅、ステンレスのフライパンを1度温めるのに必要な熱エネルギーは約25J/mol/Kで同じ。

一体なぜ？

古典統計力学の重要な成果

1. デュロン-プティの法則(1819年)

Dulong-Petit law

固体の定積モル比熱 $C_V = 3R$



※ R : 気体定数 ($R=8.314 \text{ J/mol/K}$) $\therefore 3R=24.94 \text{ J/mol/K}$

※元素の種類や温度によらない

2. エネルギー等分配則(1871年)

自由度ひとつあたり $k_B T/2$ のエネルギーが配分される。



※ k_B : ボルツマン定数 ($k_B=1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)

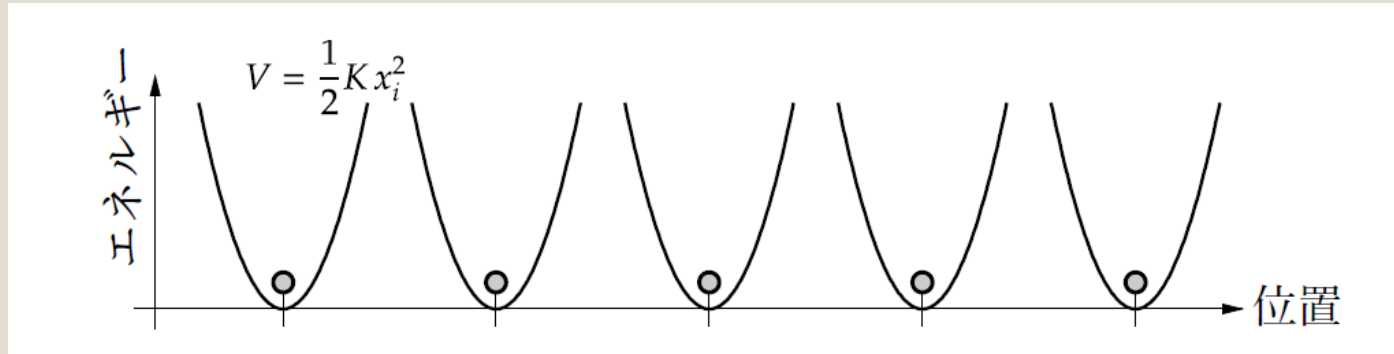
※**自由度**: エネルギーに含まれる変数の数を考えると良い。

例えば、気体原子1個の運動エネルギーは、 p_x, p_y, p_z の3つの変数で表される。従って自由度は3で、配分されるエネルギーは $k_B T/2 \times 3 = 3k_B T/2$ 。

※すぐ見るように、エネルギー等分配則からデュロン-プティの法則を導ける。
従って、エネルギー等分配則がより根源的な法則である。

エネルギー等分配則

一次元の固体(結晶)を例に



有限温度では、各原子はそれぞれの平衡点のまわりで振動している。

振動エネルギー(E_v) = 運動エネルギー(E_k) + 位置エネルギー(E_p)

各原子の振動エネルギー: $E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2$ 調和振動子近似とよぶ

※振動の振幅 x が小さいときに良く成り立つ。(温度が上がると近似が悪くなる)

※調和振動からのずれを一般に非調和性とよぶ。

個々の原子の振動エネルギーは分からない。(分かってもあまり意味がない)

原子が十分多数あるとして、振動エネルギーの**平均値**を考える。

振動エネルギーの平均値: $E = \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} kx^2 \right\rangle$

統計力学の結論

運動量 $p \sim p+dp$ を有する確率 $P(p)dp$ は $\exp\left(-\frac{E_K}{k_B T}\right) dp$ に比例する。

位置 $x \sim x+dx$ をとる確率 $P(x)dx$ は $\exp\left(-\frac{E_P}{k_B T}\right) dx$ に比例する。

従って、 $P(p)$ は C を比例定数として以下のように表せる。

$$\text{運動量 } p \sim p+dp \text{ を有する確率: } P(p)dp = C \exp\left(-\frac{E_K}{k_B T}\right) dp$$

C の値を求めよう。確率を全て加え合わせると1なので、 $\int_{-\infty}^{\infty} P(p)dp = 1$

$$\therefore C \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_K}{k_B T}\right) dp = 1 \qquad \therefore P(p)dp = \frac{\exp\left(-\frac{E_K}{k_B T}\right) dp}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_K}{k_B T}\right) dp}$$

$P(x)$ についても同様に比例定数をおき、 x の取り得る範囲は $-\infty$ から ∞ なので、以下のように求まる。

$$\therefore P(x)dx = \frac{\exp\left(-\frac{E_P}{k_B T}\right) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_P}{k_B T}\right) dx}$$

一粒子の物理量の平均値

平均値は期待値に等しい

期待値 = (取り得る値) × (取る確率) の総和

例) サイコロの目の期待値

取り得る値: $X = 1, 2, 3, 4, 5, 6$

確率: すべて $1/6$

$$\text{期待値: } \langle X \rangle = 1 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{6} + 3 \times \frac{1}{6} + 4 \times \frac{1}{6} + 5 \times \frac{1}{6} + 6 \times \frac{1}{6} = 3.5$$

毎回出る目はバラバラ(何が出るかは分からない)。しかし、サイコロを**十分多数回**振ると、その平均値は期待値に正確に一致する。

同様に、個々の粒子の運動エネルギーは分からない。しかし、**十分多数の**粒子があるときは、一粒子の運動エネルギーの平均値は期待値に正確に一致する。

※粒子数が**十分多ければ**、一粒子の平均値を正確に求めることができる。

※一粒子の平均値が正確に求まるということは、全体の物理量を正確に決められることを意味する。

運動エネルギーの平均値

運動エネルギー: $E_K = \frac{p^2}{2m}$ その確率: $P(p)dp$

運動エネルギーの期待値: すべての p について足し合わせ (積分)

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{p^2}{2m} \right) P(p) dp = \frac{k_B T}{2} \quad \text{レポート課題にします}$$

一次元で運動する粒子の運動エネルギーの平均値は $k_B T/2$ 。

「**一粒子あたり $k_B T/2$ の運動エネルギーが分配される**」と読む。

3次元空間を運動する粒子の場合、運動エネルギーの平均値は次のように表される。

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle + \left\langle \frac{p_y^2}{2m} \right\rangle + \left\langle \frac{p_z^2}{2m} \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

※和の平均が平均の和になるのは、和の積分が積分の和になるためである。

3次元空間を運動する自由粒子の運動エネルギーの平均値: $\frac{3}{2} k_B T$

位置エネルギーの平均値

位置エネルギー: $E_p = \frac{1}{2}kx^2$ その確率: $P(x)dx$

位置エネルギーの期待値

$$\left\langle \frac{1}{2}kx^2 \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2}kx^2 P(x)dx = \frac{k_B T}{2} \quad \text{レポート課題にします}$$

※実は、エネルギーが位置座標や運動量の二乗の形で書けるとき、つねに $k_B T/2$ となる。

振動エネルギーの平均値

1次元調和振動子: $E = \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2}kx^2 \right\rangle = \frac{k_B T}{2} + \frac{k_B T}{2} = k_B T$

x,y,zの3方向に振動していれば、振動エネルギーの平均値は $3k_B T$ 。

※この場合の自由度は、 p_x, p_y, p_z, x, y, z の6つ。

デュロンプティの法則

1次元調和振動子

$$\left. \begin{array}{l} \text{運動Eの平均値: } \frac{1}{2}k_B T \\ \text{位置Eの平均値: } \frac{1}{2}k_B T \end{array} \right\} \text{ひとつの自由度}(p_x \text{や} x) \text{に対し、} k_B T/2 \text{のエネルギーが配分される。}$$
$$\text{振動Eの平均値: } \frac{1}{2}k_B T + \frac{1}{2}k_B T = k_B T$$

3次元調和振動子

$$\text{振動Eの平均値: } 3k_B T$$

$$1\text{molの物質の振動E: } E = 3N_A k_B T = 3RT$$

| | | |
|--------|----------------------------|------------|
| 定積モル比熱 | $C_V = \frac{dE}{dT} = 3R$ | デュロンプティの法則 |
|--------|----------------------------|------------|

エネルギー等分配則に関する例題(20分)

1. 室温(300K)の鉄原子の振動エネルギーと二乗平均速度 $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ を求めよ。

Fe原子量: 56

2. 室温のN₂分子の二乗平均速度を求めよ。

N原子量: 14

3. 室温のHe原子の二乗平均速度を求めよ。

He原子量: 4

4. 室温で熱運動している中性子の二乗平均速度を求めよ。

中性子の質量: 1.67×10^{-27} kg

※アボガドロ定数: $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

※ボルツマン定数: $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

エネルギー等分配則に関する例題

1. 室温(300K)の鉄原子の振動エネルギーと二乗平均速度 $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ を求めよ。

振動エネルギーの平均値: $E = 1.24 \times 10^{-20} \text{ J}$ (= 78 meV)

運動エネルギーの平均値: $E = 6.2 \times 10^{-21} \text{ J}$ (= 39 meV)

Fe原子量: 56 Fe原子の質量: $9.3 \times 10^{-26} \text{ kg}$

二乗平均速度: $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = 3.7 \times 10^2 \text{ m/s}$

※固体中の原子の平均速度: 数100 m/s

2. 室温の N_2 分子の二乗平均速度を求めよ。

運動エネルギーの平均値: $E = 6.2 \times 10^{-21} \text{ J}$

N原子量: 14 N_2 分子の質量: $4.6 \times 10^{-26} \text{ kg}$

二乗平均速度: $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = 5.2 \times 10^2 \text{ m/s}$

※アボガドロ定数: $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

※ボルツマン定数: $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

※電子ボルト: $1 \text{ eV} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$

エネルギー等分配則に関する例題

3. 室温のHe原子の二乗平均速度を求めよ。

He原子量:4 He原子の質量: 6.6×10^{-27} kg

$$\text{二乗平均速度} \sqrt{\langle v^2 \rangle} = 1.4 \times 10^3 \text{ m/s}$$

4. 室温で熱運動している中性子の二乗平均速度を求めよ。

中性子の質量: 1.67×10^{-27} kg

$$\text{二乗平均速度} \sqrt{\langle v^2 \rangle} = 2.7 \times 10^3 \text{ m/s}$$

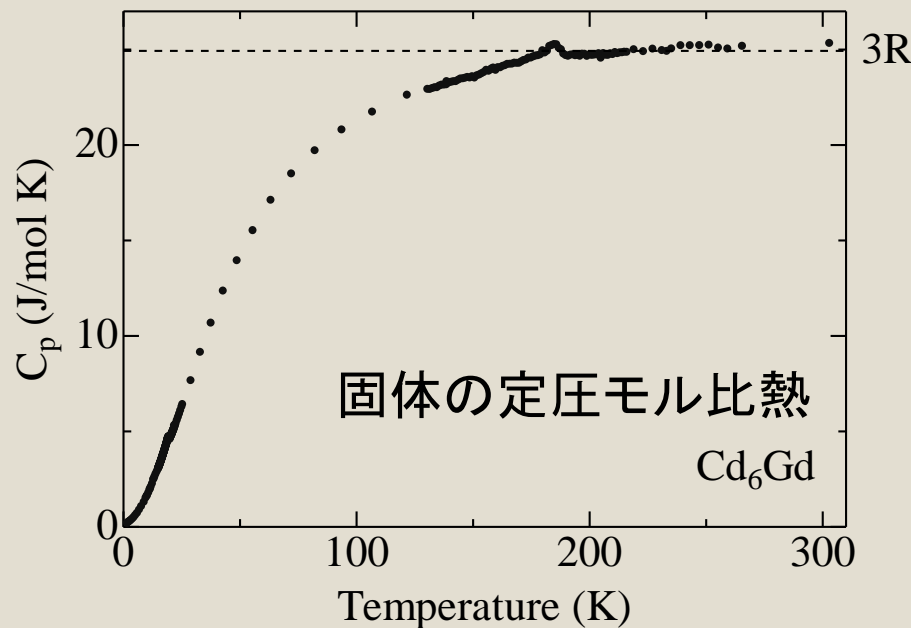
運動エネルギーの平均値は粒子の種類によらず一定であるが、
速度の平均値は粒子の種類に依存し、軽い粒子ほど大きくなる。

※大気にはN₂分子とO₂分子が含まれているが、どちらが早く運動しているだろう？

デュロン-プティの法則

固体の定積モル比熱: $C_V = 3R$

元素の種類や温度によらず一定値 $3R$ となる。



高温ではデュロン-プティ則と良く一致

古典力学の大成功

低温になると比熱が減少しゼロに近づく。

デュロン-プティ則の破綻

※左のデータは定圧モル比熱であるが、固体の熱膨張はわずかなため、仕事は無視できて $C_p \approx C_V$ が成り立つ。

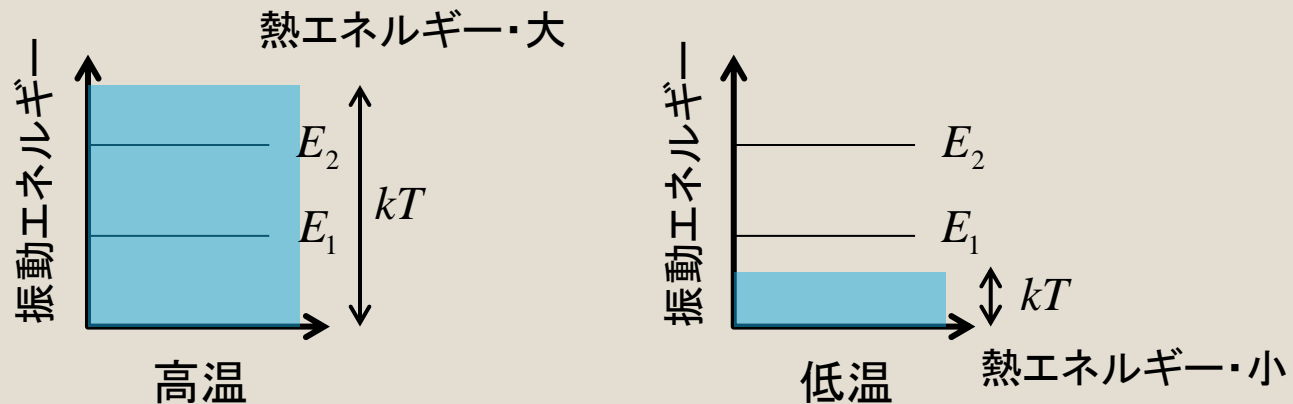
※これまで学習したことから分かるように、エネルギー等分配則は粒子の種類を一切問わない。それどころか原子であることすら前提にしていない。このことは次の疑問を生む。金属の場合自由電子が存在する。自由電子の3次元運動は当然、一電子あたり $3k_B T/2$ だけ比熱に寄与する筈である。しかし電子の比熱は観測されていない。また原子に束縛されている電子はどうなっているのか。この点は後で学習する。

古典力学のどこに問題があるのか？

原子がつねに $k_B T$ の熱エネルギーを受け取れるとした点にある。

> (言い方を変えると) 振動エネルギーが連続的な値を取れるとしたことに問題がある。

仮に、振動エネルギーがとびとびの値しか取れないとしたらどうなるだろう？



【高温】熱エネルギーが振動エネルギーの間隔に比べて十分大きいので、 $k_B T$ に近い熱エネルギーを受け取ることができる。(古典力学と一致)

【低温】 $k_B T$ 程度の熱エネルギーでは全くエネルギーを受け取れない。

※後で学習するが振動エネルギーには単位量(量子)が存在する。

これを振動エネルギーの量子化とよぶ。

T→0の極限における一次元調和振動子の振動エネルギーの期待値

エネルギー量子化

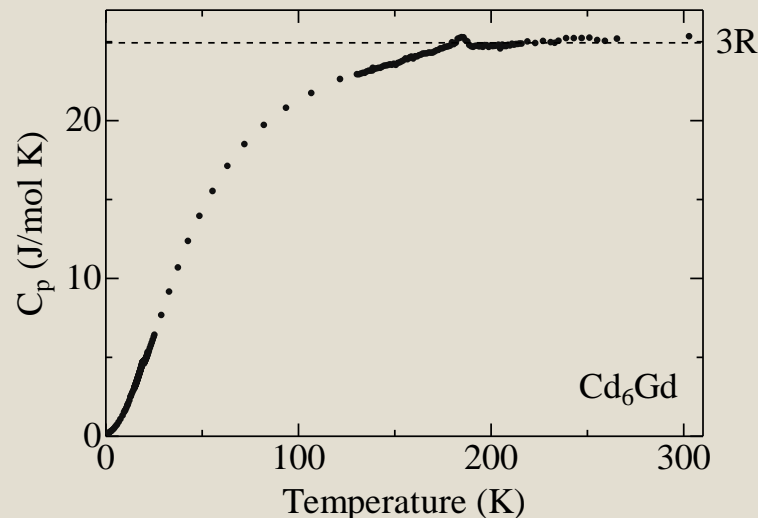
古典力学

$$E \approx E_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} \longleftrightarrow E = kT$$

⇒T→0で比熱(dE/dT)がゼロに近づく。

エネルギーが量子化されていると考えれば説明ができる。
> 量子力学への橋渡し

実際：固体の定圧モル比熱



【高温】古典力学と良く一致

※エネルギーは量子化されているが、熱エネルギーが十分大きいため無視できる。

【低温】振動エネルギーの量子化の効果が表れる。(古典力学の破綻)

第1回目のまとめ

以下の内容を良く消化して、人に説明できるようにしましょう。

1. 古典力学では、エネルギーを連続量と考えるが、この考え方だと、物質の低温比熱をまったく説明できない。

2. 原子の振動エネルギーが量子化されていると考えることで、物質の低温比熱を定性的に説明できる。
(エネルギー量子化)

熱エネルギーに比べて量子化されたエネルギーの間隔が無視できなくなると、量子力学の出番になる。

※一般に、低温で量子力学が必要となるのは、熱エネルギーに比べてエネルギー間隔が無視できなくなるためである。

レポート課題(30分)

以下の2式を導きなさい。

運動エネルギーの期待値 $\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{p^2}{2m} P(p) dp = \frac{k_B T}{2}$

位置エネルギーの期待値 $\left\langle \frac{1}{2} kx^2 \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} kx^2 P(x) dx = \frac{k_B T}{2}$

ただし、次の数学公式を用いよ。 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$

※提出方法

〆切: 4/19(水)

提出先: LETUS

フォーマット: 手書き・ワープロいずれも可

ファイル形式: PDF

ファイル名書式: "82xxxxx材料太郎.pdf"