

調和振動子

量子化学の入門としてよく採りあげられるもう1つの例は調和振動子とよばれる系である。これはバネについてのおもりの運動である(図 C-1 参照)。古典的(マクロ)な取り扱いでは、おもりに働く力 F はフックの法則で表される。

$$F = -kx \quad (\text{C-1})$$

ここで k はバネの強さを表すバネ定数であり、 x はおもりの位置を平衡状態からのずれとして表したものである。マイナスの符号は、バネが伸びるとおもりがバネの縮む方向に引っ張られ、バネが縮んだときにはおもりがバネの伸びる方向に押されることを示している。時刻 $t=0$ で $x=A$ まで引っ張った状態で手を離すと、おもりの位置は

$$x(t) = A \cos 2\pi\nu t \quad (\text{C-2})$$

に従って振動する。式の形を見ると波と同じ形をしていることがわかる。 A は波の振幅に対応し、振動数 ν (単位 s^{-1}) はおもりの質量 m (単位 kg) とバネ定数 k (単位 N m^{-1}) を用いて

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (\text{C-3})$$

と表される。この運動を量子化学的に扱くと、以下ようになる。

調和振動子の場合にはポテンシャルエネルギーの形が先ほどの1次元箱の例と異なり、図 C-4 のように2次関数の形になっている。シュレーディンガー方程式の基本的な形は1次元箱の中の粒子の場合と同じであり、ポテンシャルエネルギーの関数をあらわに書くと

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \frac{1}{2} kx^2 \psi(x) = E\psi(x) \quad (\text{C-4})$$

となる。やや込み入った計算を行うと、調和振動子の固有エネルギーを

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{C-5})$$

と得ることができる*1。この式の中の ν は古典的なバネの振動数と同じである。図 C-4 にはポテンシャルエネルギー関数にあわせて調和振動子のエネルギー準位を示した。1次元箱の中の粒子とは異なるところは、調和振動子の場合には量子数 n が0から始まることと、エネルギー準位の間隔が等間隔になっていることである。ここで、注意して欲しいところは、エネルギーが高くなるつまり n が大きくなると、運動が許される範囲(ポテンシャルエネルギー曲

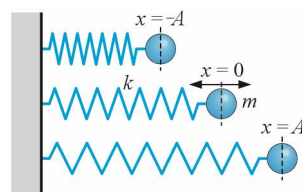


図 C-1 バネにつながったおもりの運動

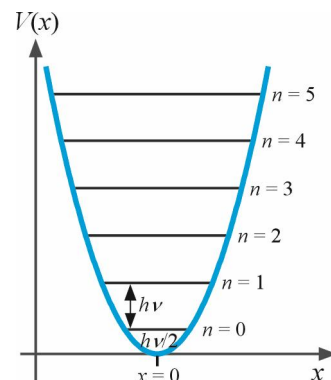


図 C-4 調和振動子のポテンシャルエネルギー曲線と固有状態のエネルギー

*1 (C-5)式の導出はWebページに掲載している。

線で挟まれた範囲) が広がることである。ただし、この図のくまで運動は x 軸上であることに注意しよう。

調和振動子の固有関数とその確率密度を図 C-5 に示した。区域は古典的に運動が許されない領域である。この場合も波動関数のしみだしは量子化学の波動関数の一般的な性質である。

調和振動子においても一番エネルギーが低い準位でもエネルギー

$$E_0 = \frac{h\nu}{2}$$

であり、固有関数や確率密度を見ても、粒子は止まっておらずこれを**ゼロ点振動**とよび、 $n=0$ 準位のエネルギーを**ゼロ点振動エネルギー**とよび、これを量子力学の基本原理解である不確定性原理の現れである。

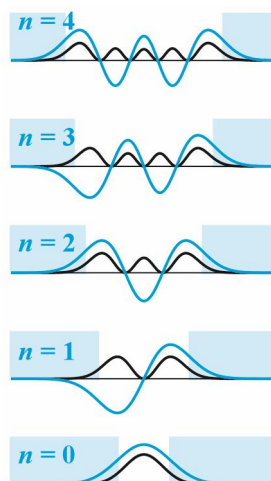


図 C-5 調和振動子の波動関数と確率密度