量子力学

Ver. 0.0.1

2sjump
`twitter : @2sjump`

2019 年 7 月 24 日

目次

第 0 章

まえがき

- この教科書は砂川先生の教科書『量子力学』をベースに作成しています。
- (3 元) ベクトルは太字で表します。(例：$\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}$)
- 説明は簡素ですので、初学には向かないかもしれません。

第 1 章

量子力学ことはじめ

この章では、量子力学が適用されるスケールについて、具体的な定数を用いて説明していきます。

1.1 光の粒子性・電子の波動性

1.1.1 Compton 効果

光の粒子性から、その粒子を **光子, photon** という。

角振動数 ω , 波数 k であるとき、その電磁波は

$$E = \hbar\omega, \quad p = \hbar k$$

である photon の集団であるとみなす。

ここで $\hbar$ は **Planck** 定数 h によって定義される値であり、:

$$h = 6.626\ 070\ 15 \times 10^{-34} \mathrm{J\ s} \quad \text{(exactly)}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

である。$\hbar$ は換算 Planck 定数、または Dirac 定数と呼ばれる。

自由電子に X 線を照射する。エネルギーと運動量の保存から、

$$mc^2 + \hbar\omega = \sqrt{p^2c^2 + m^2c^4} + \hbar\omega', \quad \hbar\boldsymbol{k} = \hbar\boldsymbol{k'} + \boldsymbol{k}'$$

$\boldsymbol{p}$ の消去により、

$$\Delta\lambdabar := \lambda - \lambda' = \lambdabar_c(1 - \cos\theta)$$

ここで **Compton** 波長 :

$$\lambdabar_c = \frac{\hbar}{mc} = 3.862 \times 10^{-13}\ \mathrm{m}$$

を定義した。これは電子スケールの世界の基本の長さの単位となる。

1.1.2 Bohr モデル

量子条件 :

$$mrv = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3, ...$$

振動数条件：

$$\hbar\omega_0 = E_{n'} - E_n$$

電子の運動方程式 (EoM: Equation of Mortion)：

$$m\frac{v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0^2}\frac{1}{r^2}$$

これらの式より、

$$r_n = \left(\frac{\lambda\!\!\!^{-}_c}{\alpha}\right) n^2$$

ここで、**微細構造定数, fine-structure constant** ：

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \sim \frac{1}{137}$$

を定義した。微細構造定数は、電磁場にはたらく力、すなわち電磁相互作用の強さをあらわす定数である。
$n = 1$ としたときの半径：

$$a_0 = \frac{\lambda\!\!\!^{-}}{\alpha} \sim 5 \times 10^{-11}\ \mathrm{m}$$

は **Bohr 半径** と呼ばれる。

定常状態のエネルギー：

$$\begin{aligned} E_n &= \frac{1}{2}mv_n^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{r_n} \\ &= \left(-\frac{mc^2}{2}\right)\frac{\alpha^2}{n^2} \end{aligned}$$

とくに $E_n \propto n^{-2}$ である。$n = 1$ をとくに、**Rydberg Energy** とよび、様々な表現がある。

$$E_{Ryd} := |E_{n=1}| = \left(-\frac{mc^2}{2}\right)\alpha^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\frac{1}{a_0^2} \sim 13.61eV$$

1.1.3　電子の波動性

粒子であると考えられた電子もまた、波としての性質をもつ（**電子波**）。

電子の運動量の値を決める。 **Einstein-de Broglie の関係**：

$$p = \frac{\hbar}{\lambda\!\!\!^{-}}$$

より、電子波の波長 $\lambda\!\!\!^{-}$ を測定すれば運動量がわかる。

1.2　Schrödinger 方程式 (S-eq.)

平面波：

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = a \exp[\ i\ (\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t)\ ]$$

$$\downarrow \text{substitute.}\ \ E = \hbar\omega, \boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}$$

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = a \exp[\ i\ \left(\boldsymbol{p'}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar - (\boldsymbol{p'}^2/2m)t/\hbar\right)\ ]$$

これは以下の波動方程式の解である。

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

ここで、古典論に対して以下の置き換えをする (**量子化の手続き**)。

$$E \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t},\quad p_w \to \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial w}\quad (w = x, y, z)$$

先の波動方程式は、**Schrödinger 方程式**（以降、**S-eq.** と略記）:

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = H\psi$$

となる。ここで古典論からの類推により、**Hamiltonian** とよばれる演算子は、

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r})$$

と与えられる。

1.3　Born の確率解釈

波動関数 $\psi(\boldsymbol{r}, t)$ は電子の存在確率を与える確率波と解釈する。すなわち、

$$[\text{Probability of an } e^- \text{ exist in } \mathrm{d}^3r \text{ near } \boldsymbol{r}] = |\psi(\boldsymbol{r}, t)|^2\mathrm{d}^3r$$

である。

S-eq. :

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

と、その複素共役 (complex conjugate(c.c.)) :

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

から、

$$\frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi) = \frac{-\hbar}{2mi}\nabla\cdot[\psi^*\cdot\nabla\psi - \nabla\psi^*\cdot\psi]$$

となり、ここで**確率密度**:

$$\rho := \psi^*\psi = |\psi|^2$$

および **確率の流れ**:

$$\boldsymbol{j} := \frac{-\hbar}{2mi}\ [\psi^*\cdot\nabla\psi - \nabla\psi^*\cdot\psi]$$

を定義すれば、さきの式は**確率の保存則**:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j} = 0$$

を意味する。

1.4　定常状態・境界条件

定常状態とは、波動が進行せず、振幅のみが時間変化する波の状態である。このとき、波動関数は、

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = \phi(\boldsymbol{r})f(t)$$

とかける。

S-eq. は、任意の $\boldsymbol{r}, t$ に対して成り立つことを課すことにより、ある定数 E をもちいて、

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}f(t)}{\mathrm{d}t} = Ef(t),\quad H\phi(\boldsymbol{r}) = E\phi(\boldsymbol{r})$$

となる。

これより、

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = \phi(\boldsymbol{r}) \exp(-iEt/\hbar)$$

とかけて、E はエネルギーに相当することがわかる。

S-eq. は線型方程式であるから、固有状態 $\{\psi_i\}$ の線形和である ψ もまた解となる。

Hamilitonian の固有値 E_i 固有関数 ψ_i を求めることを**固有値問題**と呼ぶ。解を求めるためには境界条件を設定する必要がある。

具体的には、無限遠方で波動関数が 0 になるとき、$\phi(\boldsymbol{r} \ \to \ \infty) = 0$ を設定する。また、ポテンシャル関数があるところで不連続であるとき、S-eq. $\to \frac{\mathrm{d}^2\phi(x)}{\mathrm{d}x^2} = \frac{-2m}{\hbar}[E - V(x)]\phi(x)$ とするなどである。

1.5　1 次元の問題

砂川 [1] ではこのセクションで 1 次元の Schrödinger の固有値方程式の解き方を一通り触れますが、本テキストでは省略します。

第 2 章

量子力学の一般原理

2.1 重ね合わせの原理: superpositon principle

2.1.1 量子力学の成立: Heisenberg の不確定性原理

古典力学では、位置と運動量の初期条件：$\boldsymbol{x}(0), \boldsymbol{p}(0)$ を与えることで、その後の時間発展 $\boldsymbol{x}(t),\ \boldsymbol{p}(t)$ を記述できることを暗に認めていた。しかし、量子力学では粒子は波動として存在するため、波動関数の広がっている空間の微小領域 Δx に存在する粒子の数には ± 1 程度のばらつきがある。

すなわち、：

$$\left(\frac{\Delta k}{2\pi}\right)\Delta x \sim 1$$

である。両辺に $\hbar$ をかけて、Einstein-de Broglie の関係：

$$p = \frac{\hbar}{\lambda\!\!\!^{-}}$$

をもちいて、

$$\Delta p \Delta x \sim h \quad : \mathrm{Heisenberg's\ uncertainty\ principle}$$

となる。これは、位置と運動量について、同時刻に確定値を与えることを禁止するものである。

この事実は Born の確率解釈が大切なことを意味している。

今後は位置の表記に、$\boldsymbol{x}$ を使う代わりに、 $\boldsymbol{q}$ を使う。これは、表記上の都合に過ぎないが、一般に正準な変数の組として $q,\ p$ を使うことが多く、本書でもそれに倣ったためである。

2.1.2 離散固有値

ある状態を表す関数 $\phi(q)$ があり、演算子 F を作用させて新しい関数 $F\phi(q)$ を作ることを考える。都合のよい関数 $\phi(q)$ であれば、ある比例係数 f をもちいて、

$$F\phi_n(q) = f_n\phi_n(q)$$

とかけるだろう。 ここでは、そのような都合の良い関数が複数個あることを考慮して、添字 n を付している。

このとき、関数 ϕ_n, f_n をそれぞれ、演算子 F の**固有関数 (eigen function), 固有値 (eigenvalue(s))** とよぶ。

この後の部分について、以下の事項についての説明を省略します。

- 演算子に対応する物理量を測定すると、その固有値はかならず実数値を返す。
- 重ね合わせの原理：どれかひとつの固有値 f_n が返される。
- 観測によってひとつの値を得ると、状態はその固有値に対応する状態に転移している。

- その転移確率は展開係数 a_n の絶対値の 2 乗 $|a_n|^2 = a^* a$ である。
- 完全系
- オブザーバブル
- 期待値
- エルミート演算子 ($A^\dagger = A$ であるような演算子 A をエルミート演算子と呼ぶ)

2.1.3　デルタ関数

under construction...

2.1.4　縮退のある場合

under construction...

2.1.5　行列表示

固有値方程式：

$$F\phi_n(q) = f_n\phi_n(q)$$

左から $\phi_m^*(q)$ をかけて積分する。

$$[RHS] \to \int \mathrm{d}q\ f_n\phi_m^*\phi_n = f_n\delta_{m,n}$$

$$[LHS] \to \int \mathrm{d}q\ \phi_m^* F\phi_n =: F_{m,n}$$

これを行列で書けば、

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdot \\ F_{21} & F_{22} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_1 & & \\ & f_2 & \\ & & \cdot \end{pmatrix}$$

となる。

2.1.6　2 状態系の固有値問題

2.1.7　エネルギー表示と位置表示

2.2　状態ベクトルとブラ・ケット記法

前のセクションの固有値方程式：

$$F\phi_n(q) = f_n\phi_n(q)$$

の固有関数を抽象的に位置 q についてならべ、

$$\boldsymbol{\phi}_n = \begin{pmatrix} \phi_n(q_1) \\ \phi_n(q_2) \\ \vdots \\ \phi_n(q_\infty) \end{pmatrix}$$

のようなベクトルを考える。厳密には位置変数は連続的な値を取るため、無限次元のこのようなベクトルで書くのは正確ではない。

上のようなベクトルを考えると、

$$\boldsymbol{\phi}_m^*\boldsymbol{\phi}_n = \sum_i \phi_m^*(q_i)\phi_n(q_i) \to \int \mathrm{d}q\ \phi_m^*(q)\phi_n(q) = \delta_{m.n}$$

も理解されるだろう。

ここで、$\boldsymbol{\phi}_n$ は、位置 q に無関係であった。そこで、このような関数を集めたベクトルについて、

$$\boldsymbol{\phi}_m^* \to \langle m| \quad \text{bra vector}$$

$$\boldsymbol{\phi}_m \to |n\rangle \quad \text{ket vector}$$

とかくことにする。

そうすれば、上の式は、

$$\langle m|n\rangle = \delta_{m,n}$$

となる。

参考文献

[1] 砂川重信、量子力学、岩波書店、1991.
[2] 清水明、新版 量子論の基礎 その本質のやさしい理解のために、サイエンス社、2003.