

Date 26/6/29

量子力学の基礎 pp.38~45

固体物理学 → ミクロな空間の取り扱い、古典論ではいはず合わない

↓
量子論、量子力学

○ 粒子と波の二重性

光子

エネルギーの量子仮説 実験事実をフィッティングした
プランクの法則を説明するための仮説

(プランクの法則: $u(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$ ただしは温度Tの黒体から放射される電磁波のエネルギー密度)

k_B : ボルツマン定数, h : プランク定数 (←この2つはここから抽出)

プランクの法則はそれまでに別々の振動数でのみ成立した2つの黒体放射のフィッティングを統合する目的で提唱された

(低振動数: レイリー-ジーンズの法則 高振動数: ウィーン放射法則)

このプランクの法則を導くため、振動数 ν の電磁波のエネルギーは $E = h\nu$ の整数倍となるエネルギーをとるという仮説を立てた

↓
 $h\nu$ より細かく電磁波のエネルギーを分けることはできない。←量子

↓ なんやかんやあって...

$E = h\nu$ のエネルギーを持つ光子 n 個で電磁波が構成されるという認識に
→ 電磁波は 波だけでなく粒子としての性質をもつ (二重性)

波長 λ の電磁波では、光子は $p = h/\lambda$ の運動量をもつ
粒子的な E, p と波動的な ν, λ が関連づけられた。

さらに波数 $k = 2\pi/\lambda$ を用いると、 $p = \hbar k$ となり、
粒子的パラメータと波動的パラメータがより直接的に関連する。

(ディラック定数 $\hbar = h/2\pi$ を用いて、 $E = \hbar\omega, p = \hbar k$ ただし ω は角振動数)

ここで、運動量も波数もベクトル量であることから、
二重性を示す関係式は最終的に

$$\begin{cases} E = \hbar\omega \\ p = \hbar k \end{cases}$$

と書けることになる。

・電子の波動性

ド・ブロイの提案: 電磁波が粒子 \Leftrightarrow 電子(含む全ての粒子)が波動
 電子の運動量は $p = meV$, これが波動であるなら $p = \hbar k$ でもあるので、

$$\hbar k = \frac{p}{\hbar} = \frac{meV}{\hbar} \quad \text{となる。また、} |\hbar k| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{なのを利用してさらに}$$

$$\lambda = \frac{2\pi}{|\hbar k|} = \frac{2\pi\hbar}{me|V|} \quad \text{ともなる。この} \lambda \text{ をド・ブロイ波長という。}$$

あくまで予言や提案に近いものだったが、後年実験的に立証された。

・演算子 / 固有値・固有関数

・運動量演算子

電子の波 \rightarrow とりあえず平面波として考える。位置 \mathbf{r} における平面波 ψ は
 $\psi(\mathbf{r}, t) = A_0 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$ または $\psi(\mathbf{r}, t) = A_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$ となる。
 後者の複素表示した式に対して、 x で偏微分してみると、

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = i k_x A_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} = i k_x \psi(\mathbf{r}, t) \quad \text{となる。}$$

さらに、両辺に $-i\hbar$ をかけると、

$$-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} = \hbar k_x \psi(\mathbf{r}, t) = +P_x \psi(\mathbf{r}, t) \quad \text{となる。}$$

$\Rightarrow -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x}$ を ψ に作用させると、同じ軸成分の運動量 P_x と ψ の積になる。

もっと一般化するとして、 $\nabla = (\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$ を使って

$$-i\hbar \nabla \psi(\mathbf{r}, t) = \mathbf{p} \psi(\mathbf{r}, t)$$

となる。

このような、関数に作用させると物理量が得られるかたまりのことを、量子力学では 演算子 という。

この例だと $-i\hbar \nabla$ は ψ に作用させて運動量 \mathbf{p} が得られるので、運動量演算子 と呼ばれる。

また、今回とりあえず書いた電子の物質波 $\psi(\mathbf{r}, t)$ を量子力学では特に 波動関数 と呼ぶ。これは単純な振幅と位置・時間の関数を表すのではなく、量子状態 を表している。

• 一般的な演算子

物理量 A を求めるための A 演算子 \hat{A} を考えると、波動関数 ψ に対して

$$\hat{A} \psi(r, t) = \frac{a}{AC同値} \psi(r, t)$$

という関係が成り立つ。この場合求めたかった A は a だということになる。
上記の関係において、 ψ を 固有関数、a を 固有値 と呼び、こうして a を求めることを 固有値問題 と呼ぶ。

(= 量子力学において物理量を求めることは固有値問題を解くことに等しい。)

〜 よく使う演算子 〜

運動量演算子 $p \rightarrow \hat{p} = -i\hbar \nabla$

運動エネルギー演算子 $T = \frac{p^2}{2m} \rightarrow \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$

エネルギー演算子 $E = \hbar\omega \rightarrow \hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$

位置演算子 $r \rightarrow \hat{r} = r$

◦ シュレーディンガー方程式

• ハミルトン演算子

ポテンシャルエネルギー $V(r, t)$ 下で質量 m の粒子が運動すると、
粒子の持つエネルギーは運動エネルギー T とポテンシャルエネルギーの総和、
 $H = T + V$ ← この総和 H のことを ハミルトン関数 や ハミルトニアン という。

量子力学では $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r, t)$ という演算子で総和 H を求められる。
ややこしいことにこの演算子自体も ハミルトニアン と呼ばれる。

\hat{H} は H 、つまりエネルギー総和を求める式になる。

• 時間に依存するシュレーディンガー方程式

ハミルトン演算子 \hat{H} はエネルギーを求めるが、それとは別にエネルギー演算子 \hat{E} もある

$$\hat{H} \psi = \hat{E} \psi \Rightarrow \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r, t) \right\} \psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi \leftarrow \begin{matrix} \text{時間に依存する} \\ \text{シュレーディンガー方程式} \end{matrix}$$

・時間に依存しないシュレディンガー方程式

いったんVを時間依存しないものとする。*波動関数は時間変化する事に注意。
さらに、 $\psi(r, t) = \phi(r)T(t)$ と、波動関数を空間項と時間項に完全分離でもしたと

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

↓ $\psi \neq 0$ の条件で両辺 ψ で割ると

$$\frac{1}{\phi(r)} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right\} \phi(r) = i\hbar \frac{1}{T(t)} \frac{\partial T(t)}{\partial t}$$

ここで、左辺は r に、右辺は t に独立に依存しており、それが等しくなるためには、
両辺とも定数値をとりなければならない。よって、

$$\begin{cases} \text{(左辺)} & \frac{1}{\phi(r)} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right\} \phi(r) = E \\ \text{(右辺)} & i\hbar \frac{1}{T(t)} \frac{\partial T(t)}{\partial t} = E \end{cases} \quad \begin{array}{l} \nearrow \text{どちらも等しい} \\ \text{エネルギーを表す} \end{array}$$

という2本の偏微分方程式が得られる。

左辺がわから得られた式を時間に依存しないシュレディンガー方程式という。

また右辺がわらの式は1階の偏微分方程式なので

$$\frac{1}{T(t)} \frac{\partial T(t)}{\partial t} = -i \frac{E}{\hbar} T(t) \Rightarrow \ln |T(t)| = -i \frac{E}{\hbar} t + C' \Rightarrow T(t) = C e^{-i \frac{E}{\hbar} t}$$

と求められる。(CとC'は定数。)

つまり量子力学では

- ① 系のポテンシャルエネルギーを与える。
- ② シュレディンガー方程式の形を決定する。
- ③ 時間/空間それぞれについて式を解き、波動関数 ψ の形を決定する。
- ④ 欲しい物理量を求めるための演算子を ψ に作用させる。

という手順で物理量を求めていくことになる。