構造物理化学 I　　2022-01-04

M1816

Chap 4　量子力学の仮説と一般原理

Postulate
公準・公理

公理 1

波動関数 …… 量子力学系の状態を指定する
(粒子の位置に依存する)

系に関して得られる ~~情~~ 情報 ← 波動関数を用いて求めることができる

$\psi^*(x)\psi(x)dx$ … 位置 $x \sim x+dx$ のの微小領域に粒子を見つける確率に比例する.

公理 2

物理量・オブザーバブル observable

観測量 ⟷ 演算子・線形演算
(古典力学)　(量子力学) 線形エルミート演算子

公理 3

固有値方程式

$$\hat{A}\psi_n = a_n \psi_n$$

固有値 = 観測量

$\hat{A}$ ← 観測量に対応した演算子

$\boxed{\text{公理4}}$ 観測量の平均値

$$\langle a \rangle = \int_{\text{全空間}} \psi^{*} \hat{A} \psi \, dx$$

$\boxed{\text{公理5}}$ 系の波動関数は時間に依存するシュレーディンガー方程式に従って、時間とともに変化する。

$$\hat{\mathcal{H}} \Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} \qquad (4.15)$$

・一次元 $\psi(x) \longrightarrow$ 二次元 $\psi(x,y)$, $\psi(r,\theta)$

三次元 $\psi(x,y,z)$, $\psi(r,\theta,\phi)$

・複数の粒子

$\psi(x_1, x_2)$, $\psi(x_1, y_1, x_2, y_2)$, $\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$ …

$\psi(x_1, x_2, x_3)$

⋮

• 全空間のどこかに粒子は必ず存在する

↳ 確率 = 1

$$\int_{\text{全空間}} \psi^{*}(x) \psi(x) \, dx = 1$$

規格化

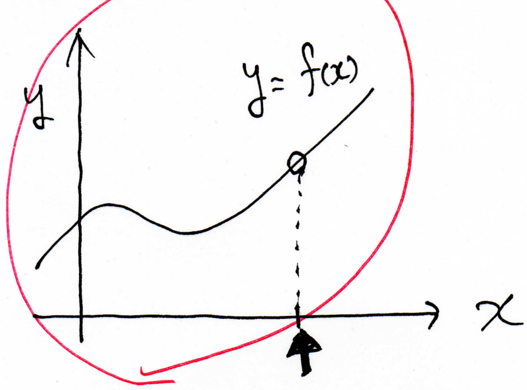
波動関数は規格化されている。

• $\psi(x)$ は行儀よい関数でなければならない。

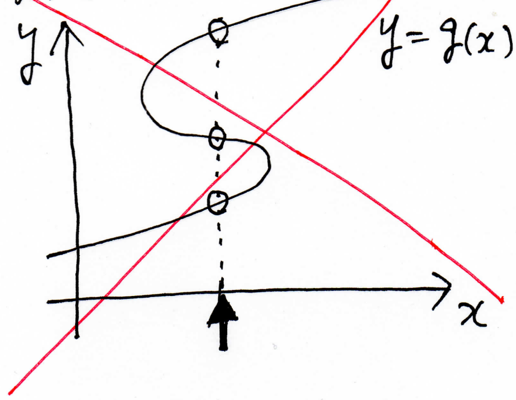
ψ と ψ' が
- ・一価
- ・連続
- ・有限

(↔ ~~病的な~~)

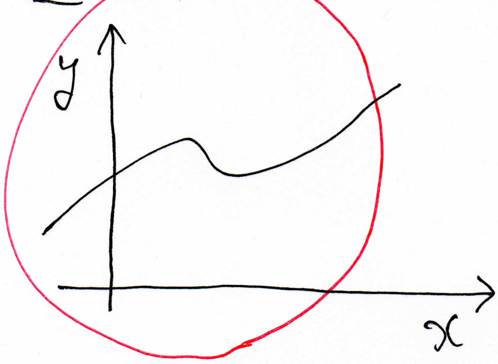
一価関数



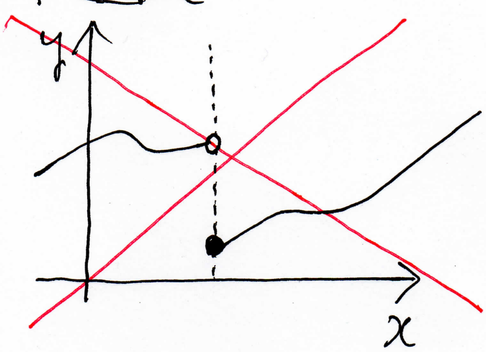
多価



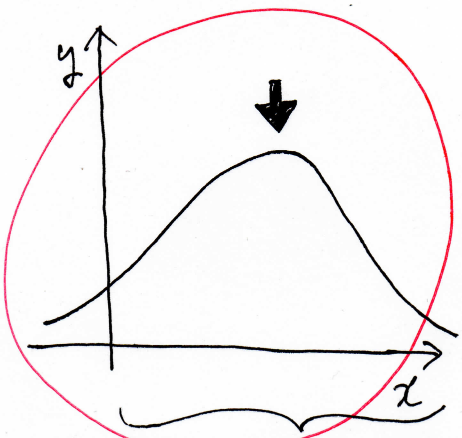
連続



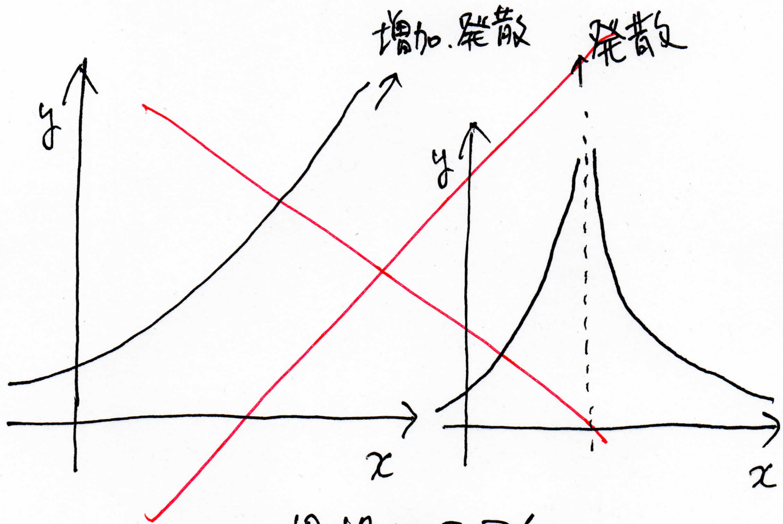
不連続



有限



主に粒子が存在する



規格化不可能

~~線形でエルミート的な演算子~~

演算子 ── 操作．関数に作用するもの

（表4.1 ．p.129）

位置 x $\hat{X}$ xをかける

$\mathbf{r}$ $\hat{\mathbf{R}}$ $\mathbf{r}$をかける

運動量 p_x $\hat{P}_x$ $-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$

$\mathbf{p}$ $\hat{\mathbf{P}}$ $-i\hbar\left(\mathbf{i}\dfrac{\partial}{\partial x}+\mathbf{j}\dfrac{\partial}{\partial y}+\mathbf{k}\dfrac{\partial}{\partial z}\right)$

運動エネルギー $\dfrac{1}{2}mv^2=\dfrac{p^2}{2m}$

$$\hat{K}_x \quad \frac{-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)}{2m}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

ポテンシャルエネルギー $\hat{V}(\hat{x})$ $V(x)$をかける
（位置エネルギー）

全エネルギー $\hat{\mathcal{H}}=\hat{K}+\hat{V}$

角運動量 $\mathbf{L}=\mathbf{r}\times\mathbf{p}$

$$L_x=yp_z-zp_y \qquad \hat{L}_x=\hat{y}\hat{p}_z-\hat{z}\hat{p}_y$$

$$=-i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

線形演算子

(p.82)

$$\hat{A}\left[c_1f_1(x)+c_2f_2(x)\right]=c_1\hat{A}f_1(x)+c_2\hat{A}f_2(x) \quad (3.9)$$

$$\begin{cases}\hat{A}\left[c_1f_1(x)\right]=c_1\times\hat{A}f_1(x)\\ \hat{A}\left[f_1(x)+f_2(x)\right]=\hat{A}f_1(x)+\hat{A}f_2(x)\end{cases}$$

・線形演算子：二重縮重した固有値問題
縮退

$$\begin{cases} \hat{A}\phi_1 = a\phi_1 \\ \hat{A}\phi_2 = a\phi_2 \end{cases}$$

同じ

ちがう

異なる2個の（独立な）波動関数が同じ固有値をもつ

⇩

ϕ_1とϕ_2の任意の線形結合を考えると

$$c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

ここに$\hat{A}$を作用させると.

$$\hat{A}(c_1\phi_1 + c_2\phi_2) = c_1\hat{A}\phi_1 + c_2\hat{A}\phi_2$$

線形演算子

$$= c_1 \cdot a\phi_1 + c_2 \cdot a\phi_2$$

$$= a(c_1\phi_1 + c_2\phi_2)$$

↪ $c_1\phi_1 + c_2\phi_2$も.同じ固有値aを持つ固有関数である.

$\hat{A}$に対応した観測量の（具体的な）測定値は.必ず固有値のどれかになる.

1回目の測定 … a_1　　毎回ちがうかもしれない

2 … a_3　　↪ 平均値は

3 … a_1　　$\langle a \rangle = \frac{1}{N}(a_1 + a_3 + a_1 + a_2 + a_4 + \cdots)$

4 … a_2

5 … a_4

次に何になるか…わからない → 平均値はわかる

$\boxed{\text{公理4}}$

・ψが規格化されていない時は:

$$\langle a \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{A} \psi \, dx}{\int \psi^* \psi \, dx}$$

規格化されている時は、公理4の通り

$$\langle a \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi \, dx$$

~~・(一般の状態)ψは~~