構造物理化学Ⅰ

2022-01-11 ①

I7651

$\boxed{\text{公理 1 〜 5}}$

・ψ が規格化されていないときの物理量の平均値

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

◎ 規格化されていない波動関数 $\boxed{\psi}$ を規格化された波動関数 $\boxed{\phi}$ にするには ?

規格化するには ?

規格化条件

$$\int_{\text{全空間}} \phi^* \phi \, dx = 1$$

規格化されている

ψ に $\dfrac{1}{\sqrt{N}}$ をかける

規格化定数

係数

$$\int_{\text{全空間}} \psi^* \psi \, dx = N \quad \begin{pmatrix} \neq 1 \\ \neq 0 \end{pmatrix}$$

両辺を N で割る

$$\frac{1}{N} \int \psi^* \psi \, dx = 1$$

$$\int \frac{1}{\sqrt{N}} \psi^* \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} \psi \, dx = 1$$

規格化されている

$$\underline{\underline{\phi = \frac{1}{\sqrt{N}} \psi}}$$

②

・ψは必ずしも$\hat{A}$の固有関数・固有状態とは限らない

一般に、$\hat{A}$の固有関数$\{\phi_i\}$で展開して（固有関数の線形結合で）

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + \cdots$$

n個の項

と表現できる。（∵ $\{\phi_i\}$は規格化直交系を成す）

$\langle a \rangle$は？ ψが規格化されているとすると、

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

$$= \int (c_1^*\phi_1^* + c_2^*\phi_2^* + c_3^*\phi_3^* + \cdots)\hat{A}(c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \cdots)dx$$

$$= c_1^* c_1 \int \phi_1^* \underbrace{\hat{A}\phi_1}_{a_1\phi_1} dx + c_1^* c_2 \int \phi_1^* \underbrace{\hat{A}\phi_2}_{a_2\phi_2} dx + \cdots$$

$$+ c_2^* c_1 \int \phi_2^* \underbrace{\hat{A}\phi_1}_{a_1\phi_1} dx + \cdots$$

$$+ \cdots$$

n^2個の項

$$= c_1^* c_1 a_1 \underbrace{\int \phi_1^* \phi_1 dx}_{1} + c_1^* c_2 a_2 \underbrace{\int \phi_1^* \phi_2 dx}_{\text{zero}} + \cdots$$

$$+ \cdots$$

$$= |c_1|^2 a_1 + |c_2|^2 a_2 + \cdots$$

n個の項

a_1が観測される確率が $|c_1|^2$

a_2 $|c_2|^2$

a_3 $|c_3|^2$

⋮

・公理5： $\hat{\mathcal{H}}\Psi(x,t) = i\hbar\dfrac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}$ (4.15)

ここで $\hat{\mathcal{H}}$ が時間を明示的に含まない場合、tを変数分離できる。

$$\Psi(x,t) = \psi(x)\, f(t)$$

これを(4.15)に代入~~すると~~して整理すると、

$$\frac{1}{\psi(x)}\hat{\mathcal{H}}\psi(x) = \frac{i\hbar}{f(t)}\frac{\partial f(t)}{\partial t} \quad (4.16)$$

∴ 分離定数をEとすると

$$\begin{cases} \hat{\mathcal{H}}\psi(x) = E\psi(x) & (4.17) \\ \dfrac{df(t)}{dt} = -\dfrac{i}{\hbar}E\, f(t) & (4.18) \end{cases}$$

⇩

(4.17)は、時間に依存しないシュレーディンガー方程式

(4.18)は簡単に解けて

$$f(t) = e^{-iEt/\hbar}$$

$$\therefore\ \Psi(x,t) = \psi(x)\, f(t) = \psi(x)\, e^{-i\omega t}$$

$(\because E = h\nu = \hbar\omega)$

ψが固有関数系なら

$$\Psi_n(x,t) = \psi_n(x)\, e^{-i\omega_n t} \quad (\because E_n = \hbar\omega_n)$$

(4.21)

このとき、粒子の存在確率は

$$\Psi^*(x,t)\,\Psi(x,t)\,dx = \psi_n^*(x)\cancel{e^{i\omega_n t}}\cdot\psi_n(x)\cancel{e^{-i\omega_n t}}\,dx$$

$$= \psi_n^*(x)\,\psi_n(x)\,dx$$

↳ 粒子の存在確率は時間に依存しない！

公理6 … p.311

電子の波動関数は、すべての任意の2電子の交換にたいして反対称でなければならない。

$$\psi(1,2) = -\psi(2,1)$$

パウリの排他原理

- 固有関数の直交

定理

異なる固有値に属する固有関数は、互いに直交している。

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

$$\hat{A}\psi_m = a_m\psi_m \qquad (n \neq m)$$

のとき

$$\int \psi_m^* \psi_n \, dx = 0 \qquad (4.24)$$

(4.24)を満足するひと組の波動関数は、互いに直交しているという。

例 一次元の箱の中の粒子の波動関数

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin\frac{n\pi}{a}x \qquad (n=1,2,\cdots) \qquad (4.25)$$

について、$m \neq n$ のとき

$$\int \psi_m^* \psi_n \, dx = \left(\frac{2}{a}\right)\int_0^a \sin\frac{m\pi}{a}x \cdot \sin\frac{n\pi}{a}x \, dx$$

$$= \cdots = 0$$

ちなみに
(4.25) は規格化されている

$$\int_0^a \psi_n^* \psi_n dx = \cdots = 1$$

⇨ まとめて、(4.25) の波動関数の集合を考える.

$$\int \psi_j^* \psi_i dx = \boxed{\begin{cases} 1 & (i=j) \\ 0 & (i\neq j) \end{cases}}$$

クロネッカーのデルタで書きあらわす

$$\delta_{ij} \quad \begin{cases} 1 & (i=j) \\ 0 & (i\neq j) \end{cases}$$

~~$\{\psi_i\}$ は~~

$$\int \psi_j^* \psi_i dx = \delta_{ij}$$

$\{\psi_i\}$ は、規格化直交系という

~~規格化直交している.~~

集合という意味

---

② 量子力学的演算子はエルミート演算子である.
hermitian operator

$$\int f^*(x) \hat{A} g(x) dx = \int g(x) \hat{A}^* f^*(x) dx \quad (4.31)$$

$$= \left(\int g^*(x) \hat{A} f(x) dx \right)^*$$

turn-over rule ともいう

(4.31) が成り立つ $\hat{A}$ のことをエルミート演算子という.

定理 エルミート演算子の固有値は実数である

運動量に対応する演算子

$$\hat{p}_x = -i\hbar\frac{d}{dx}$$

f と g に具体的なものをもってきて、$\hat{p}_x$ について (4.31) が成り立つことを示している。

§4.6 可換な演算子と観測量の不確定性

2つの演算子 $\hat{A}$ と $\hat{B}$ の積について、

$\hat{A}\hat{B}$ と $\hat{B}\hat{A}$ は、同じものか？

(例) $\hat{A} = \hat{K}_x$: 運動エネルギー, $\hat{B} = \hat{P}_x$: 運動量

$\hat{K}_x\hat{P}_x\psi(x)$ と $\hat{P}_x\hat{K}_x\psi(x)$ を比べる

必ず関数に作用させて考える！

$$\hat{K}_x\hat{P}_x\psi(x) = \hat{P}_x\hat{K}_x\psi(x)$$

$$\therefore\ \hat{K}_x\hat{P}_x = \hat{P}_x\hat{K}_x \rightarrow \text{交換可能}$$

交換子

$$[\hat{K}_x, \hat{P}_x] = \hat{K}_x\hat{P}_x - \hat{P}_x\hat{K}_x = 0$$

角カッコ　コンマ

$$[\hat{P}_x, \hat{K}_x] = \hat{P}_x\hat{K}_x - \hat{K}_x\hat{P}_x = -[\hat{K}_x, \hat{P}_x]$$

例) $\hat{A} = \hat{P}_x$: 運動量 , $\hat{B} = \hat{X}$: 位置

$\hat{P}_x \hat{X} \psi(x)$ と $\hat{X} \hat{P}_x \psi(x)$ とをくらべる

……

……

$$\hat{P}_x \hat{X} \neq \hat{X} \hat{P}_x$$

$$[\hat{P}_x, \hat{X}]\psi(x) = (\hat{P}_x \hat{X} - \hat{X} \hat{P}_x)\psi(x)$$

$$= -i\hbar\,\psi(x) \quad (\neq 0)$$

$$\therefore [\hat{P}_x, \hat{X}] = -i\hbar \hat{I}$$

$\hat{P}_x$ と $\hat{X}$ は交換しない $\longleftrightarrow$ 不確定性の関係にある

2つの物理量が不確定性の関係にあるか否かは、対応する演算子の交換関係を調べればわかる。

$$\begin{cases} [\hat{A}, \hat{B}] = 0 & \cdots \text{不確定性関係にない} \\ \quad\quad\quad\;\; \neq 0 & \cdots \text{不確定性関係にある} \end{cases}$$

$$\sigma_a \sigma_b \geq \frac{1}{2} \left| \int \psi^* [\hat{A}, \hat{B}] \psi \, dx \right|$$