

量子力学の基礎1, 2

大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻

佐藤和則

2024.4.15 エマージングサイエンスデザインR³センター

R6年度「ナノ社会人教育夜間講義」

コース1 ナノマテリアル・ナノデバイスデザイン学

講義の内容

- I. 量子力学の基本的な考え方
- II. 古典力学の限界と量子力学の萌芽
- III. 波動関数の意味と物理量との対応
- IV. いくつかの計算例
- V. 水素原子と周期律

- 参考文献

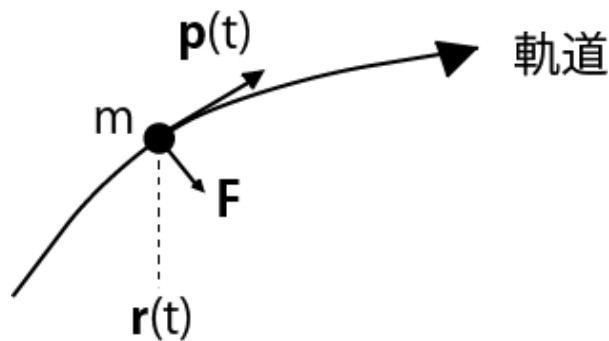
- 1. 上羽弘「工学系のための量子力学」（森北出版）
 - 2. 朝永振一郎「量子力学」（みすず書房）
 - 3. J. J. Sakurai「現代の量子力学」（吉岡書店）
 - 4. ファインマン物理学5「量子力学」（岩波書店）
 - 5. 清水明「新版 量子論の基礎」（サイエンス社）

- 松下貢 物理学講義シリーズ（裳華房）

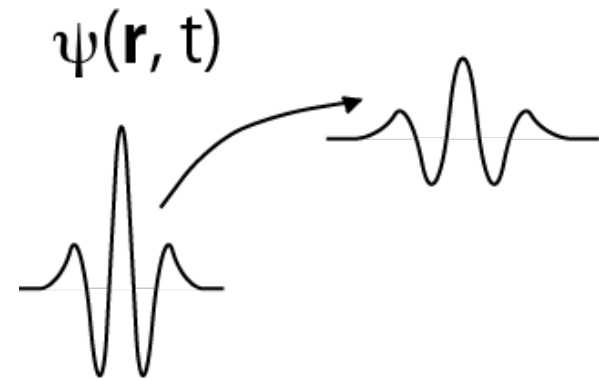
- 量子力学入門、熱力学、統計力学入門

I. 量子力学の基本的な考え方

- 古典力学と量子力学
- 「波動性」と「粒子性」
- ヤング型干渉実験（2スリット干渉実験）
- 古典力学と量子力学の基本的仮定



古典



量子

古典力学と量子力学

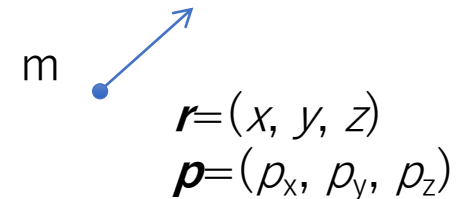
- 量子力学
 - 原子・分子など微視的なスケールでの物体の運動を支配する法則
- 古典物理学
 - 巨視的スケールでの物体の運動を記述する（量子力学的でない）物理学
 - ニュートン力学
 - マクスウェル電磁気学
 - アインシュタインの相対性理論
 - 熱力学、流体力学…
- 実験技術の進歩により微視的なスケールでは現実をうまく記述できないことがわかって来た。
 - 物質の低温での比熱
 - 黒体輻射
 - 光電効果
 - コンプトン散乱
 - 原子の離散スペクトル
 - 原子の安定性

物質は「波動性」と「粒子性」
の二重性を持つ

「波動性」と「粒子性」

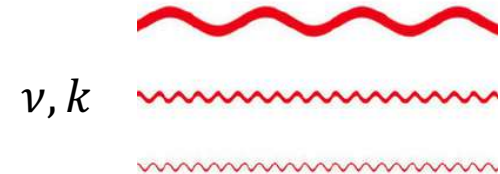
- 粒子性

- 空間的に局在している。
- 位置 x , 運動量 p などで特徴付けられる。



- 波動性

- 空間的に広がっている。
- 干渉や回折を起こす。
- 振動数 ν , 波数 k などで特徴付けられる。



波の位相 $\phi = \mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t$

波の振幅 $= Ae^{i\phi}$

波の強度 $= |A|^2$

- 「粒子性と波動性の二重性を持つ」とはどういうことか？

ヤング型干渉実験(二重スリットの実験)

- 古典的粒子の場合 -

- 弾丸は1, 2どちらかの穴を通して、1つずつ止め板に達する。
- 両方の穴が空いている場合の弾丸の分布 P_{12} は、片方だけ空いている場合の分布 P_1 , P_2 の和となる **(非干渉)** : $P_{12} = P_1 + P_2$

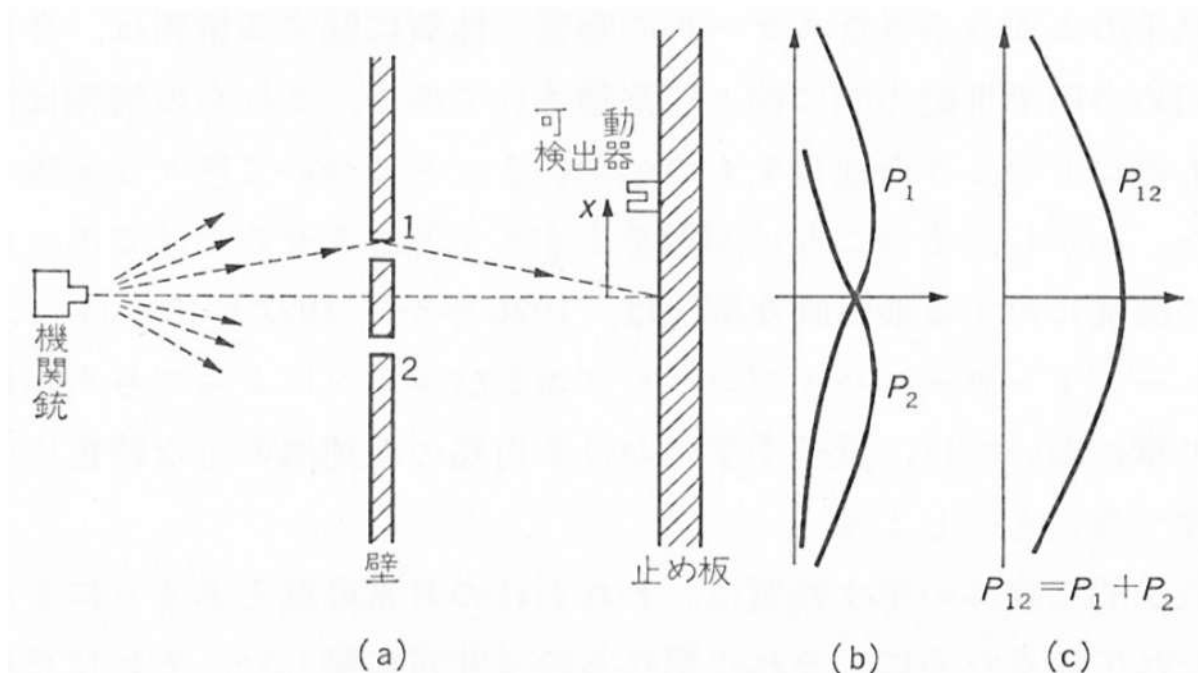


図 1-1 弾丸をつかった干渉実験

ヤング型干渉実験(二重スリットの実験)

- 古典的波の場合 -

- 波は両方の穴を通り重ねあわせられる。
 - 1 (or 2) のみ開いている場合の波の振幅: $h_1 e^{i\omega t}$ ($h_2 e^{i\omega t}$)
 - 1 (or 2) のみ開いている場合の波の強度: $I_1 = |h_1|^2$ ($I_2 = |h_2|^2$)
 - 1, 2 両方あいている場合の波の強度: $I_{12} = |h_1 + h_2|^2$
- 両方の穴が空いている場合の波の強度分布は、片方だけ開いている場合の強度分布の和とはならない (干渉): $I_{12} \neq I_1 + I_2$

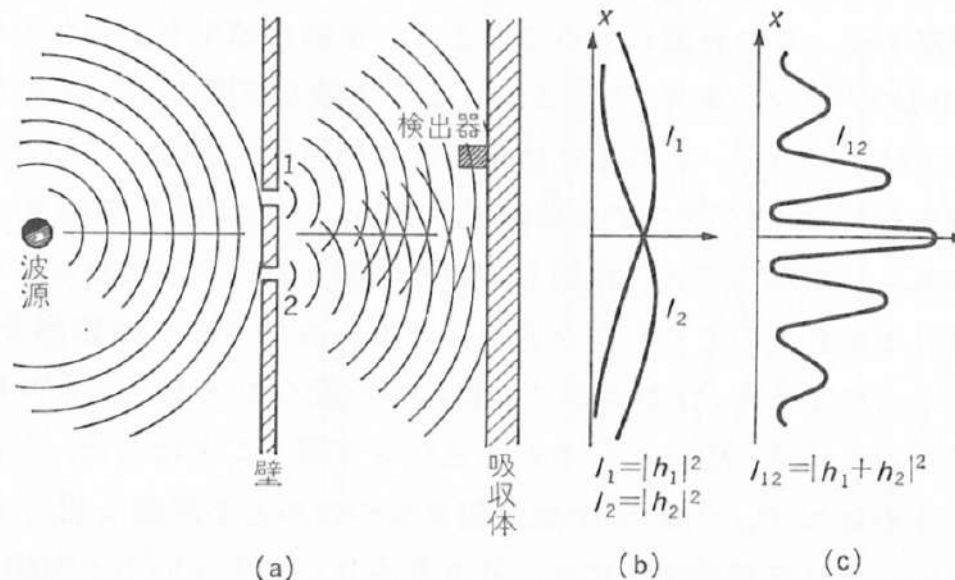
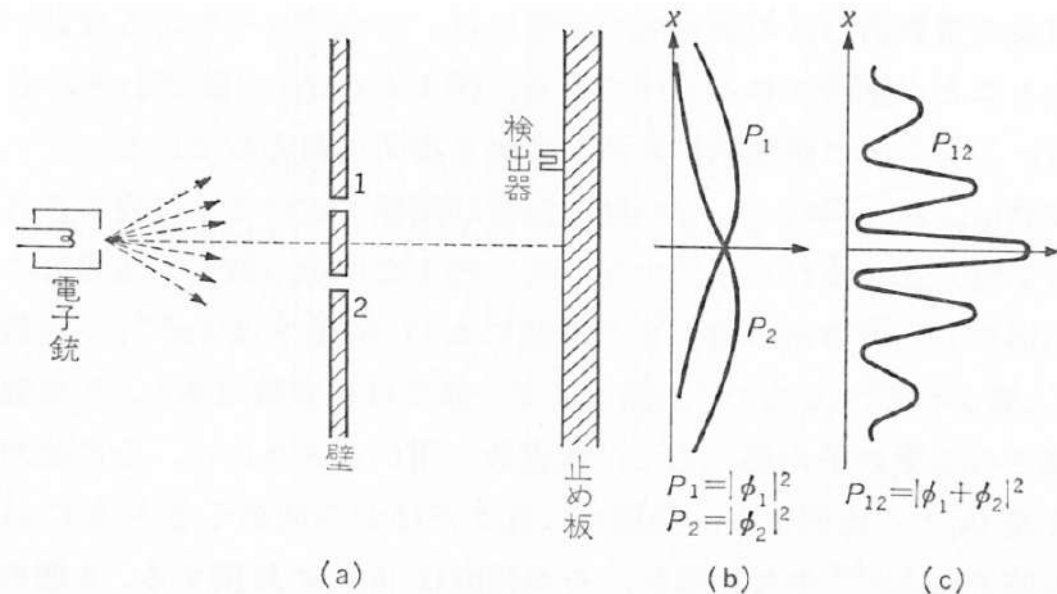


図 1-2 水の波をつかった干渉実験

ヤング型干渉実験(二重スリットの実験)

- 量子的粒子の場合 -

- 電子は検出器に1個ずつ到着するが、どこに到着するかは予測できない。(粒子性)
- 到着点の分布には干渉縞が現れる。(波動性)
- 干渉縞のパターンは確率振幅の干渉を考慮することで予測可能。
 - 1 (or 2) のみ開いている場合の確率振幅： ϕ_1 (ϕ_2)
 - 1 (or 2) のみ開いている場合の確率分布： $P_1 = |\phi_1|^2$
($P_2 = |\phi_2|^2$)
 - 1, 2両方あいている場合の確率分布
 $P_{12} = |\phi_1 + \phi_2|^2 \neq P_1 + P_2$



➤粒子性と波動性をあわせ持つ。

図 1-3 電子をつかった干渉実験

ヤング型干渉実験(二重スリットの実験)

- 量子的粒子の経路が特定される場合 -

- 電子がどちらのスリットを通ったか確定すると、干渉効果は消えてしまう。(波動関数の収縮)

- 1 (or 2) を通った場合の確率
振幅： ϕ_1 (ϕ_2)
- 1 (or 2) を通った場合の確率
分布： $P_1 = |\phi_1|^2$ ($P_2 = |\phi_2|^2$)
- 1または2を通った場合の確率
分布
$$P_{12} = P_1 + P_2 = |\phi_1|^2 + |\phi_2|^2$$

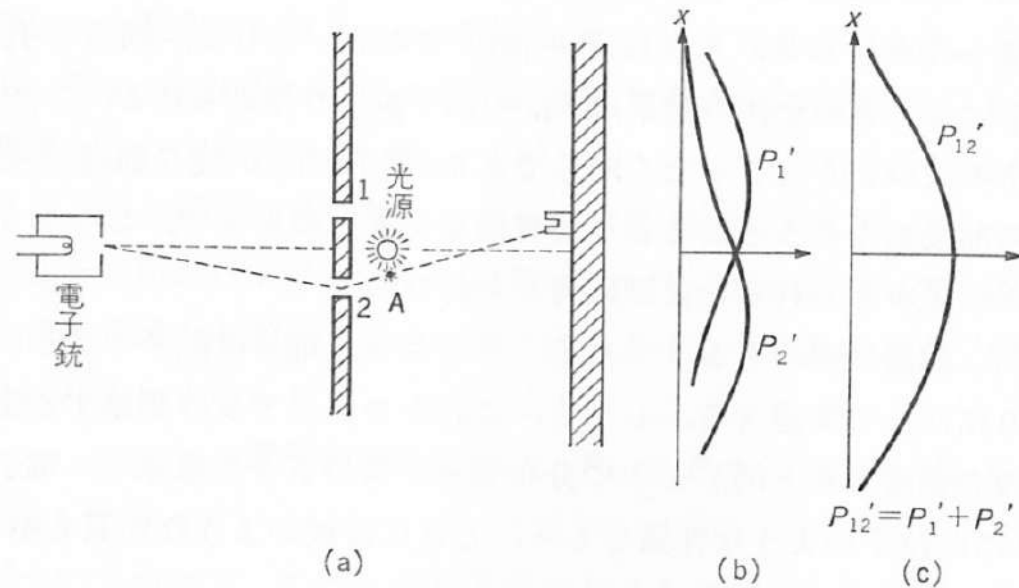


図 1-4 電子をつかった別の実験

量子力学では観測は物理系の状態を大きく変えてしまう。

ヤング型干渉実験のまとめ

- ある事象の起こる確率 P は、確率振幅と呼ばれる複素数 ϕ の絶対値の2乗で与えられる。
- 1つの事象がいくつかのことなる過程を経て起こるとき、その事象に対する確率振幅は、それぞれの過程に対する確率振幅の和で表される。
- 実験によってある過程と別の過程を区別した時、その事象の起きる確率はそれぞれの過程の起きる確率の和となる。
- 量子力学の第一原理

確率振幅 $\sim$ 波動関数
 $\sim$ 状態ベクトル

フォトンカウンティング

- 単一光子光源を用いた光の干渉実験
 - 光の強度を下げていくと、画像は離散した輝点の分布となる（粒子性）
 - 輝点の分布を集積していくと干渉縞が現れる（波動性）

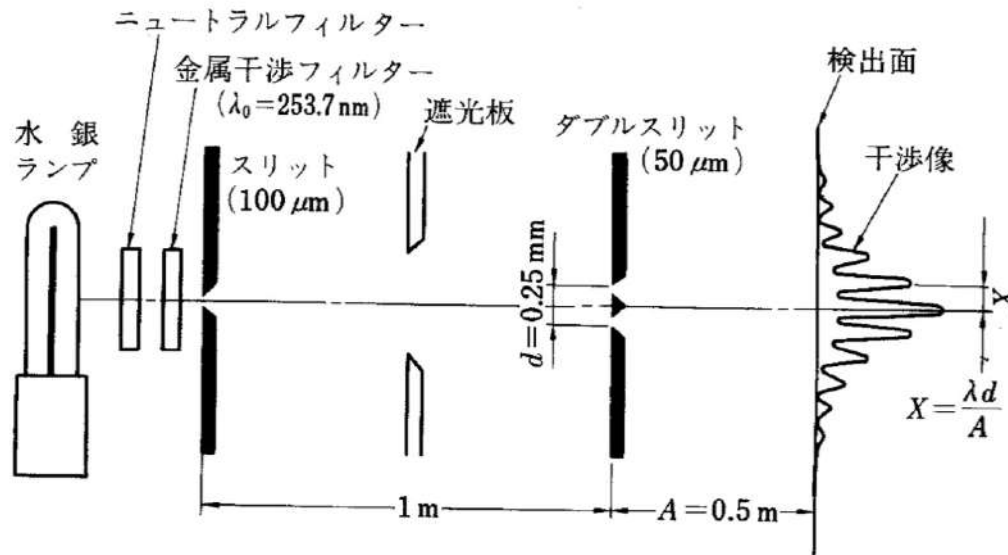
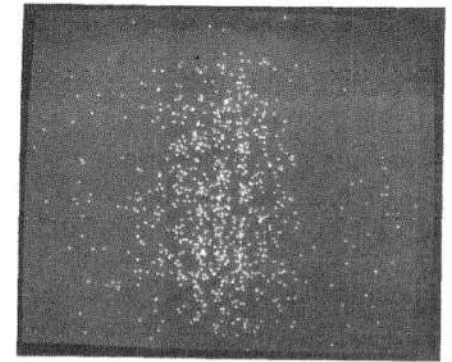
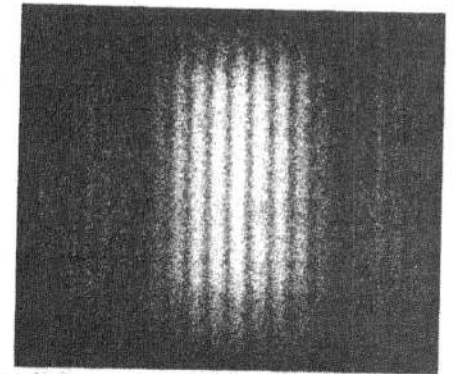


図 3 実験装置の構成



(a) Exposure time; 10 sec, Total counts; 10^3



(b) Exposure time; 10 min, Total counts; 6×10^4
写真 1 フォトンカウンティング像の例 (ダブルスリット)
Examples of the photon-counting images obtained by using a double slit.

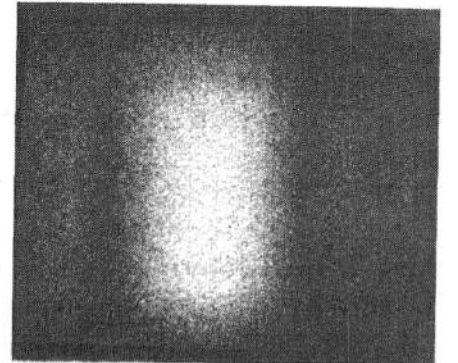


写真 2 フォトンカウンティング像の例 (シングルスリット)
An example of the photon-counting images obtained by using a single slit.

外村らの電子線干渉実験

- Demonstration of single-electron buildup of an interference pattern, Tonomura et al., Am. J. Phys. 57 (1989) 117.

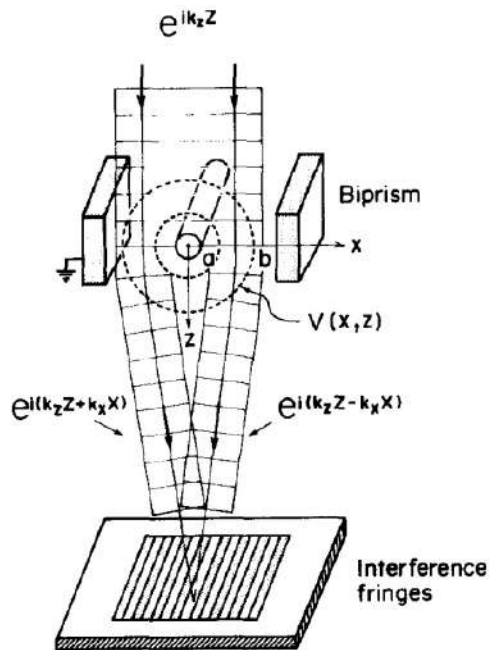


Fig. 2. Deflection of electron waves by biprism—the case of plane-wave incidence.

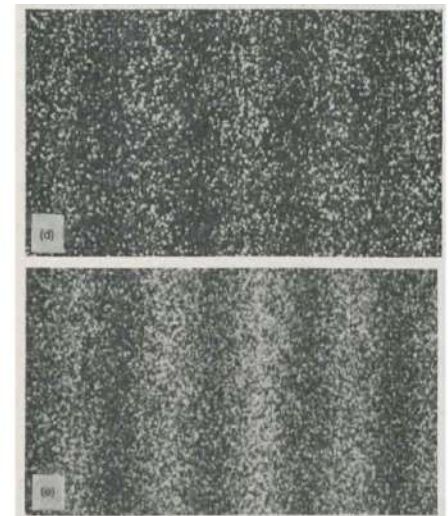
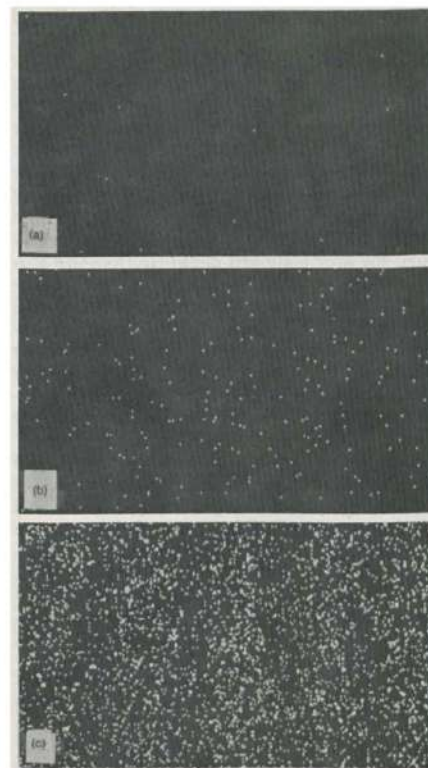
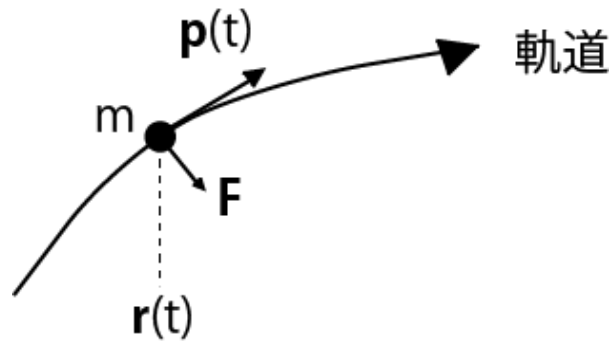


Fig. 5. Buildup of the electron interference pattern. The central field of view, $\frac{1}{2}$ width and $\frac{1}{2}$ length, of the whole field of the detector plane is shown here. The picture extends similarly to the whole field: (a) Number of electrons = 10; (b) Number of electrons = 100; (c) Number of electrons = 3000; (d) Number of electrons = 20 000; and (e) Number of electrons = 70 000.

スクリーン上にランダムに現れる輝点を集めると干渉縞が現れる。

古典力学の基本的仮定

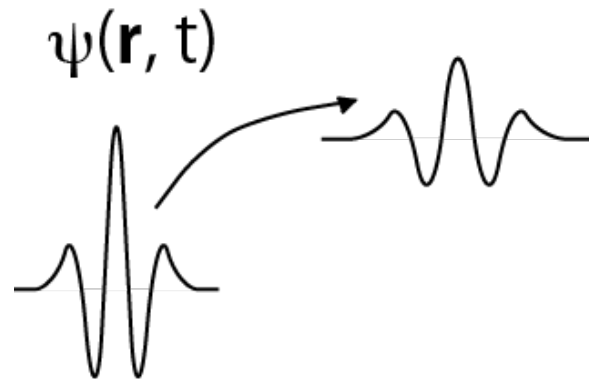
- 物理系の物理量は全て、どの時刻においても決まった値を持つ。
- 測定により任意の時刻での物理量を知ることができる。
- 物理系の状態は、全ての物理量を与えることで指定される。
- 物理量の時間発展は微分方程式で表される。（運動方程式）



$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{F}$$

量子力学の基本的仮定

- 同じ状態にある物理系について、物理量を測定しても測定値は一般にはばらつく。
- 測定を繰り返して得られた物理量の確率分布は同じ物理系については一意的に定まっている。
- 物理系の状態は波動関数（状態ベクトル、確率振幅）で与えられる。
- 物理系の時間発展は波動関数の時間発展を表す微分方程式で表される。



$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = H\psi(\mathbf{r}, t)$$
$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V$$

注：波動関数は観測できない

II. 古典力学の限界と量子力学の萌芽

- 物質の比熱とエネルギー等分配則の破れ
- 黒体輻射とエネルギー量子の発見
- 光の粒子性：光電効果とコンプトン散乱
- 原子の安定性
- ボーアの原子モデル
- ドブロイによる物質波の提案
- 物質波が満たすべき方程式：シュレーディンガー方程式

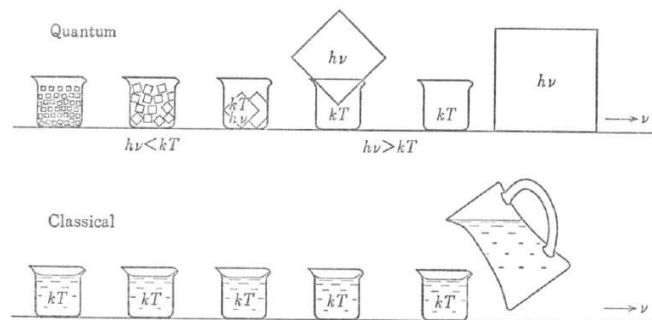


図11 古典論と量子論における分配法則

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \times 10^{-34} \text{ (J} \cdot \text{s)}$$

エネルギー等分配則

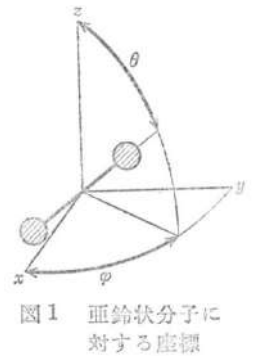
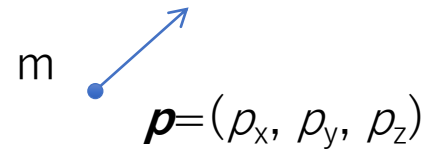


図1 直線状分子に対する座標

- 比熱：物体の温度を1K上昇させるのに要するエネルギー
- エネルギー等分配則「古典統計力学では1自由度あたり運動エネルギーの平均は $k_B T/2$ となる。」

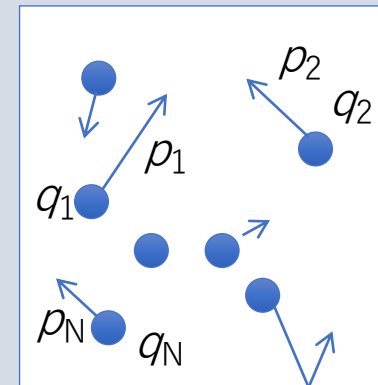
➤ 単原子分子理想気体

$$\langle E \rangle = 3 \times \frac{k_B T}{2} \times N_a = \frac{3}{2} RT$$

$$C = \frac{d\langle E \rangle}{dT} = \frac{3}{2} R$$

物質	モル比熱 (カロリー/度)	測定温度 (摂氏)	モル比熱の理論値 (カロリー/度)
一原子ガス			
He	3.008	291°	$\frac{3}{2} R = 2.97$
A	2.949	93°	
	3.07	288°	$\frac{3}{2} R = 2.97$
	2.86	93°	
二原子ガス			
N ₂	4.984	293°	$\frac{5}{2} R = 4.95$
	4.733	92°	
O ₂	4.985	293°	$\frac{5}{2} R = 4.95$
	4.41	92°	
固体			
Al	5.83	15°~100°	$3R = 5.85$
Pb	5.43	間の平均	

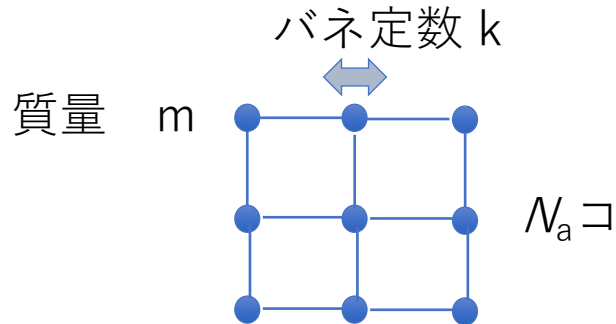
熱浴：温度 T



N_a : アボガドロ数、 R : 気体定数

結晶の比熱（デュロンプティ値）

- 原子が格子点の周りで各々独立に単振動していると考える。
- 単振動では、運動エネルギーの平均値とポテンシャルエネルギーの平均値は等しい。



$$\langle E \rangle = 3 \times \frac{k_B T}{2} \times N_a \times 2 = 3RT$$

$$C = 3R \quad \text{デュロンプティ値}$$

- 実際には固体の比熱は温度依存性を持つ
- 低温では T^3 に比例 (デバイ理論)

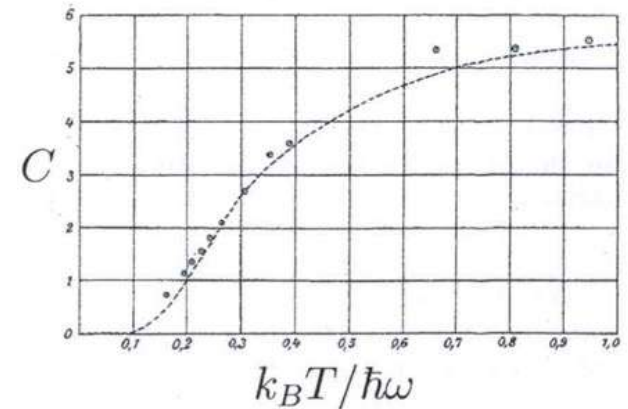


Fig. 2.2 Plot of molar heat capacity of diamond from Einstein's original paper. The fit is to the Einstein theory. The y axis is C in units of cal/(K-mol). In these units, $3R \approx 5.96$. The fitting parameter $T_{Einstein} = \hbar\omega/k_B$ is roughly 1320K. Figure from A. Einstein, *Ann. Phys.*, **22**, 180, (1907), Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission.

黒体輻射

- 温度 T の熱浴に接している空洞中の電磁波
- 太陽光スペクトル、溶鉱炉の温度

- レイリー・ジーンズの式

- 振動数が ν と $\nu + d\nu$ にある、電磁波の数

$$I(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu \quad I(\nu): \text{状態密度}$$

- 各振動数にエネルギー $k_B T$ を分配すると

$$U(\nu)d\nu = I(\nu)k_B T d\nu = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \nu^2 d\nu$$

$U(\nu)$: エネルギー密度

- × 空洞の持つエネルギー、比熱は ∞ となってしまう。
- × 実際には大きい ν の電磁波にはエネルギーは分配されない。

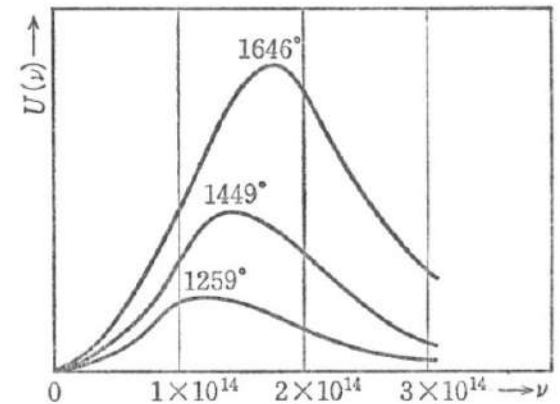
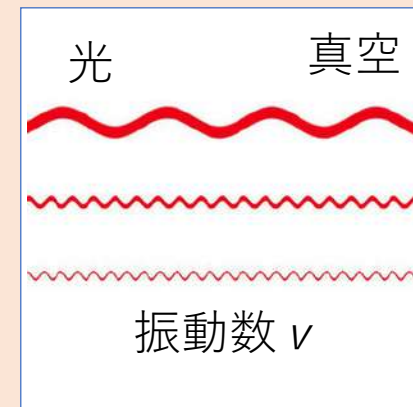


図6 空洞輻射のスペクトル。横軸は振動数、縦軸は輻射の強さ。

熱浴：温度 T



プランクの輻射公式

- レイリー-ジーンズの式： $\frac{h\nu}{k_B T} \ll 1$ でOK
- ウィーンの式： $\frac{h\nu}{k_B T} \gg 1$ のときOK
- 両式を内挿する公式：プランクの輻射公式

$$U(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \nu^2 d\nu$$

$$= I(\nu) \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} d\nu = I(\nu) \langle E \rangle d\nu$$

$$\text{つまり、} \langle E \rangle = \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \neq k_B T$$

エネルギー等分配則の破れ

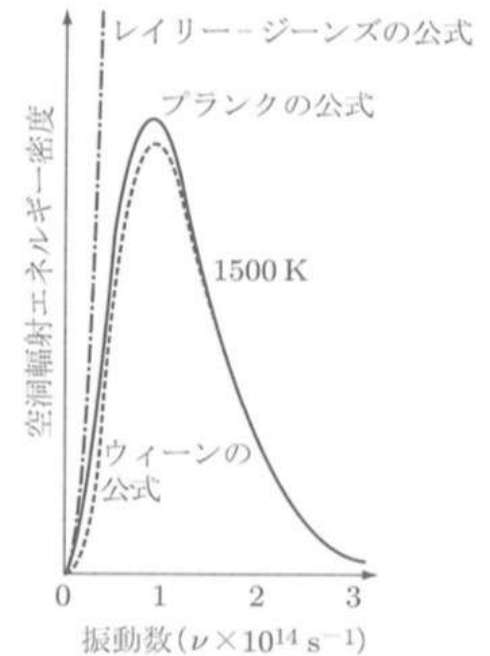


図 1.4

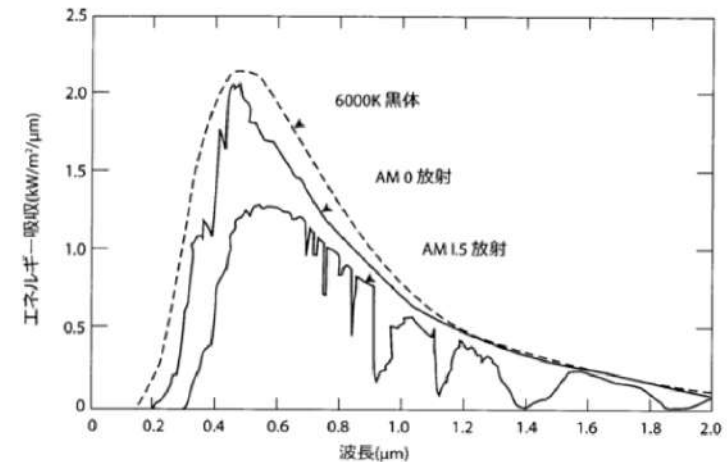


図 1.3 太陽光のスペクトル分布

AM0, AM1.5 における放射分布と 6000K の黒体から予想される放射分布を示している

演習①： $\frac{h\nu}{k_B T} \ll 1$ の時、プランクの式がレイリー-ジーンズの式に帰着することを示せ。

エネルギー量子の存在

- ボルツマン分布：エネルギー E を持つ状態が実現される相対確率は $P(E) = e^{-E/k_B T}$

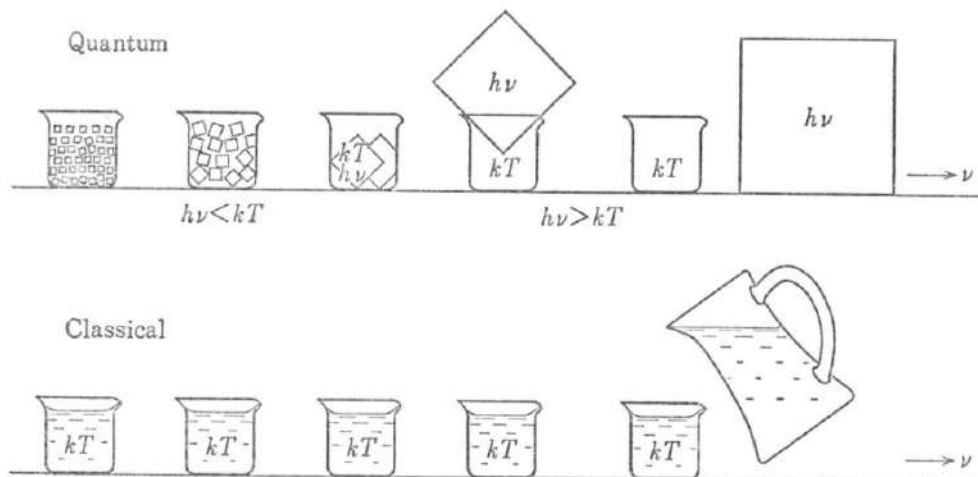
- エネルギーの平均値 $\langle E \rangle$

- E が連続の場合： $\langle E \rangle = \frac{\int_0^\infty E e^{-E/k_B T} dE}{\int_0^\infty e^{-E/k_B T} dE} = k_B T$

- E が離散的の場合： $\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^\infty n \varepsilon e^{-n\varepsilon/k_B T}}{\sum_{n=0}^\infty e^{-n\varepsilon/k_B T}} = \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/k_B T} - 1}$

- $\varepsilon = h\nu$ とおくと、プランクの式が再現される。

演習②：左の式を導け。

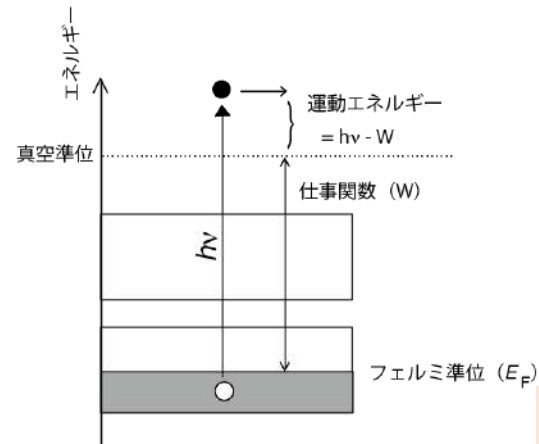
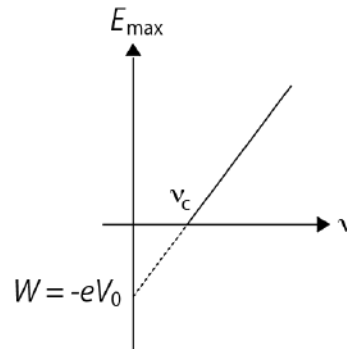
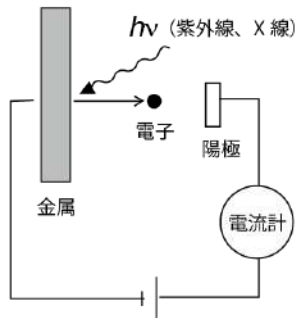


➤エネルギーは必ずしも連続な量ではなく、それ以上分割できないエネルギー量子から成り立っている。

図 11 古典論と量子論における分配法則

光電効果

- 光を吸収した固体表面から電子が放出される現象
 - 光のエネルギーを大きくすると、光電子の数は変わらないがエネルギーは大きくなる。
 - 光の強度を大きくすると、光電子の数が増えるがエネルギーは変わらない。
 - 光の振動数 ν が、その固体に固有の振動数 ν_0 より大きい時だけ光電子が放出される。
 - $\nu < \nu_0$ のとき、どんなに光の強度が大きくても光電子は放出されない。
 - $\nu > \nu_0$ であれば、弱い光でも瞬時に光電子が放出される。



$$E = h\nu$$

- 振動数 ν の光はエネルギー $h\nu$ の粒子として振る舞う。

$h\nu$ 単位でエネルギーをやりとり。

コンプトン効果

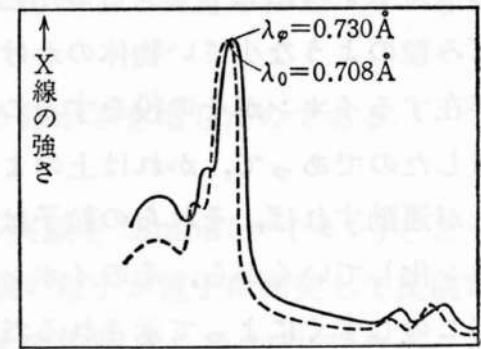
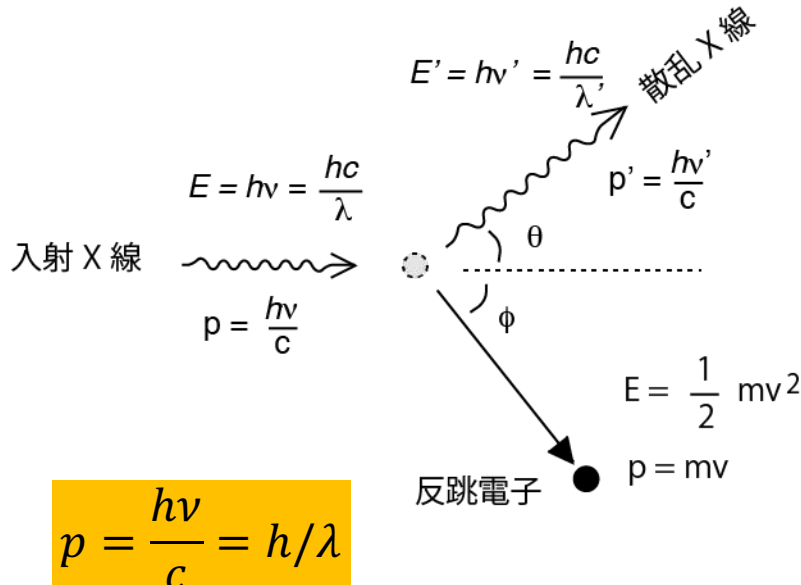


図 19 Compton 効果における
散乱 X 線スペクトル

- 電子によるX線の散乱現象
- 散乱X線に、入射X線の波長より $\Delta\lambda = \lambda_c(1 - \cos\theta)$ だけ波長が長くなったものが現れる。
- 古典電磁気学は $\Delta\lambda = 0$ （トムソン散乱）を与え説明できない。
- 振動数 ν の光は運動量 $h\nu/c$ の粒子として振る舞う。



$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - h\nu' \quad (\text{エネルギー保存})$$

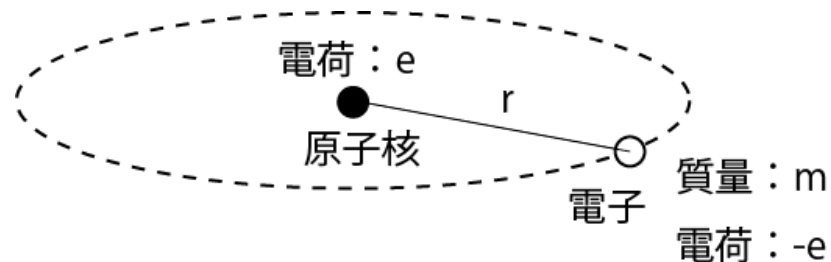
$$m^2v^2 = \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 + \left(\frac{h\nu'}{c}\right)^2 - 2\left(\frac{h\nu}{c}\right)\left(\frac{h\nu'}{c}\right)\cos\theta$$

(運動量保存)

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{mc}(1 - \cos\theta)$$

$$\approx 0.02426(1 - \cos\theta)$$

水素原子の 離散スペクトル・安定性



- ラザフォードの原子模型：原子＝原子核＋電子
- 古典力学、電磁気学で考察してみると …

• 向心力 $F = \frac{mv^2}{r}$

• クーロン力 $= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2}$

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

- r は任意なので、色々な大きさ・エネルギーの水素原子が存在
- エネルギー（電磁波）を放出して電子は原子核に墜落
- 実際には原子は安定で離散的なエネルギースペクトルを持つ

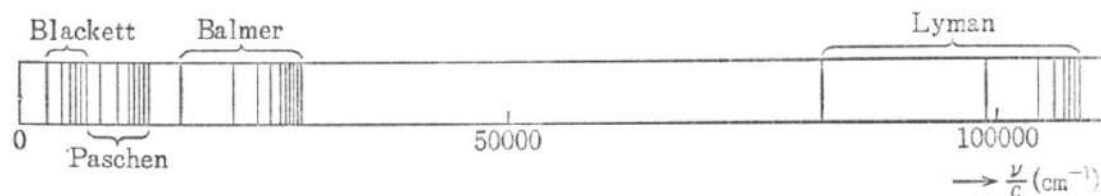


図 26 水素の全スペクトル。 $\nu/c=0$ の近傍にはさらにいろいろの系列がたくさん存在するはずであるが、図がごちゃごちゃになるから、Blackett 系列 ($m=4$) 以下のものは省略した。

ボーアの原子模型

• 量子条件の導入

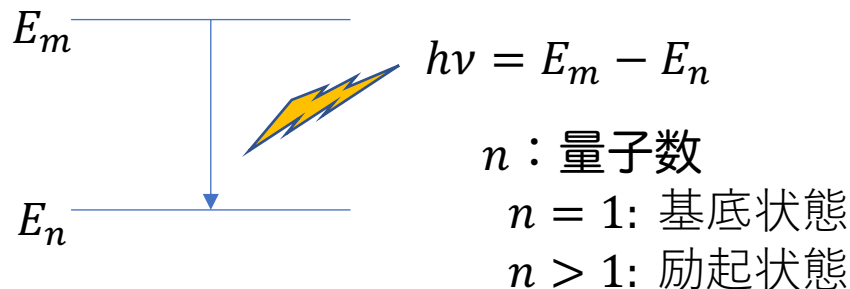
- 角運動量を l とすると、 $l = n\hbar$ ($n = 1, 2, \dots$)を満たす軌道のみ許され、その軌道にある間は光を放射しない。(定常状態)

$$r = r_n = \frac{\varepsilon_0 \hbar^2}{m\pi e^2} n^2 = a_B n^2$$

$$E = E_n = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_B} \frac{1}{n^2}$$

演習③：左の
関係式を示し
なさい。
($l = mvr$)

- 軌道間の遷移により光が放出される。



- 水素原子の離散スペクトルをよく説明。

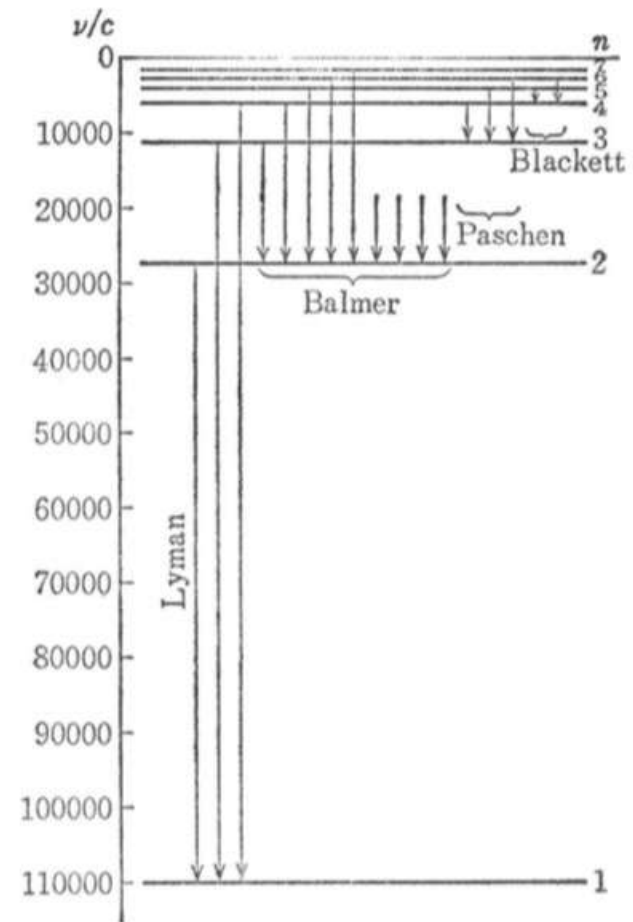
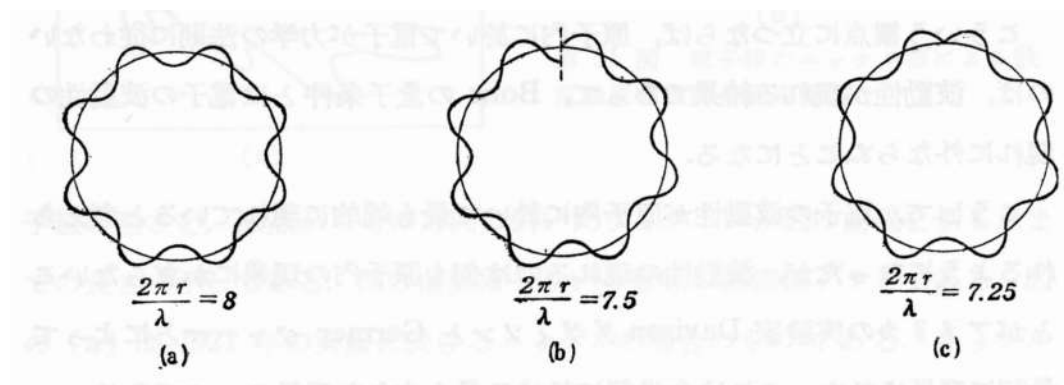


図 27 水素原子のエネルギー準位とその間の遷移

物質波の考え（ド・ブロイ）

- 量子条件の起源は？
- 「運動量 $p = mv$ を持つ粒子は、波長 $\lambda = h/p$ の波（物質波）として振る舞う。」

$$2\pi l = 2\pi mvr = \frac{2\pi r h}{\lambda} = nh \quad \Rightarrow \quad n\lambda = 2\pi r$$

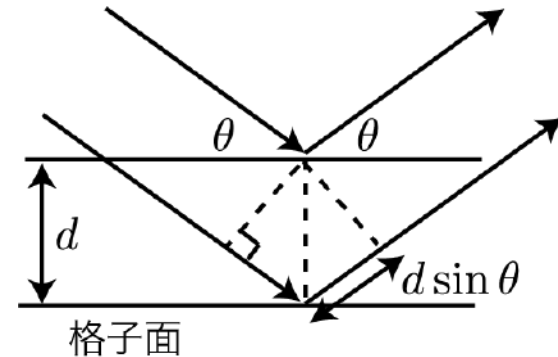


- ボーアの量子条件は、「軌道の円周が物質波の波長の整数倍である」ことを意味する。

物質波の検証

- X線回折 (Laue, Bragg)

$$(\text{光路差}) = 2d \sin \theta = n\lambda$$



- 電子線回折

- 物質波の考えが正しければ、電子線（粒子）においても回折（波動性）が起こる。

$$eV = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \approx \sqrt{\frac{150}{V}} (\text{\AA})$$

100 (V) で加速された電子の
波長は1.22 (Å)

物質波が満たす方程式

- アインシュタイン・ドブロイの関係

- 波長 λ と運動量 p の関係： $p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$

$$k = 2\pi/\lambda : \text{波数}$$

- 振動数 ν とエネルギー E の関係： $E = h\nu = \hbar\omega$

$$\omega = 2\pi\nu : \text{角振動数}$$

➤ 運動量 p 、エネルギー E で x 方向に運動する自由粒子は波数 k 、角振動数 ω の物質波で表される。

- 線形であること ($\because$ 重ね合わせができる)

例えば、 $e^{-i(kx-\omega t)}$, $e^{i(kx-\omega t)}$

- 普遍定数のみを含む

- エネルギーと運動量の関係 $E = \frac{p^2}{2m} \leftrightarrow \hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ から、時間について1階、位置について2階の方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi \quad \rightarrow \quad \begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi &= \hbar\omega \psi = E\psi \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \psi = \frac{p^2}{2m} \psi \end{aligned}$$

シュレーディンガー方程式

- ポテンシャル V がある時、 $E = \frac{p^2}{2m} + V = H \quad \dots$ ハミルトニアン

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \left(\frac{p^2}{2m} + V \right) \psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V \right) \psi = H\psi$$

- 3次元では、 $p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, p_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, p_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$
 $\frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$

- シュレーディンガー方程式： $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi$

- ポテンシャルが時間に依存しない場合： $\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r})\phi(t) = \varphi(\mathbf{r})e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$
 $\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r})$

量子力学と古典力学の基礎方程式

	力学変数	基本方程式（運動方程式）	
古典力学	物理量 $\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t), \dots$	ニュートン方程式 $m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{F}$ $\mathbf{F} = -\nabla \cdot V$	ハミルトン形式 $\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x_i}$ $\frac{dx_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}$ m: 質量、F: 力、V: ポテンシャル、H: ハミルトニアン
量子力学	状態ベクトル $ \psi\rangle$ 波動関数 $\psi(\mathbf{r}, t)$	シュレーディンガー方程式 $i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = H\psi(\mathbf{r}, t)$ $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V$	時間に依存しないポテンシャルの場合 $\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-iEt/\hbar} \phi(\mathbf{r})$ $H\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r})$

- 波動関数の意味は？
- どのようにして物理量を計算するか？

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \times 10^{-34} \text{ (J} \cdot \text{s)}$$

h : プランク定数 … 量子力学に特有の量

III. 波動関数の意味と物理量との対応

- ボルンの確率解釈
- 物理量と演算子
- エルミート演算子の固有値・固有関数
- 期待値、エーレンフェストの定理
- 交換関係
- 同時固有関数
- 不確定性関係
- 波束

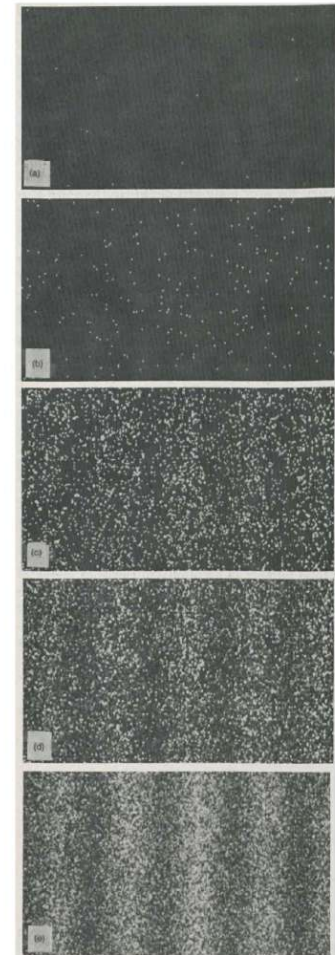
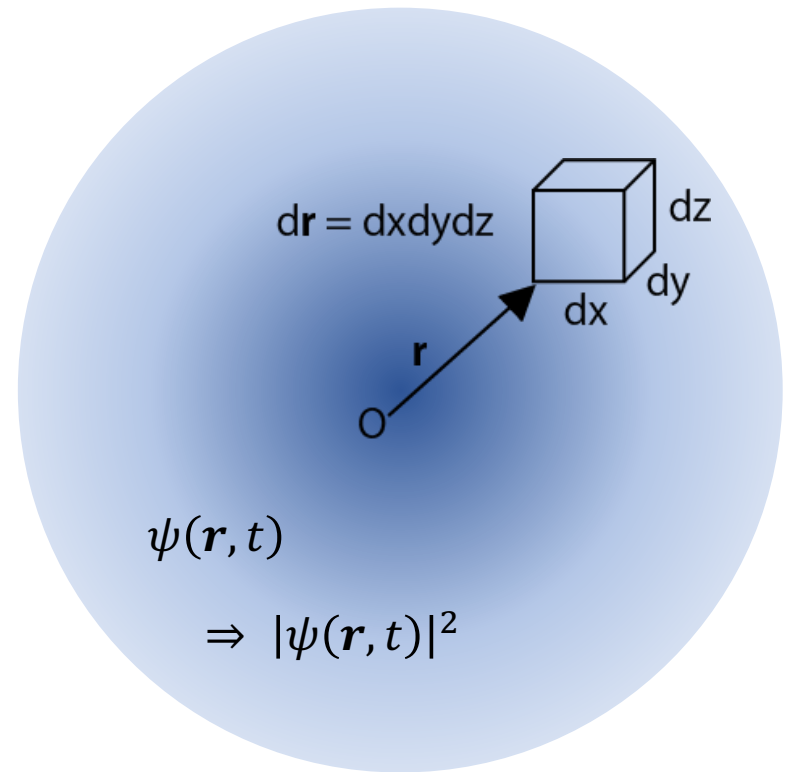


Fig. 5. Buildup of the electron interference pattern. The central field of view, $\frac{1}{2}$ width and $\frac{1}{2}$ length, of the whole field of the detector plane is shown here. The picture extends similarly to the whole field: (a) Number of electrons = 10; (b) Number of electrons = 100; (c) Number of electrons = 3000; (d) Number of electrons = 20 000; and (e) Number of electrons = 70 000.

ボルの確率解釈

- シュレーディンガー方程式を解いて得られる波動関数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ の意味は？
- 「時刻 t において、位置 $\mathbf{r}$ にある微小体積 $d\mathbf{r}$ 中に粒子を見出す確率は $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r}$ に比例する」
- 波動関数の規格化 ... 粒子を全空間のどこかに見出す確率は1

$$\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = 1$$



演算子と物理量

- シュレーディンガー方程式はエネルギーに関する固有値方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}) \quad \longleftrightarrow \quad \hat{H}\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r})$$

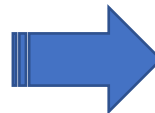
演算子
関数
数
(物理量)
(左辺と同じ)
関数

E : エネルギー固有値、 φ : 固有値 E に属する固有関数

- 演算子 $\hat{A}$ で表される物理量は、 $\hat{A}$ の固有関数 φ に $\hat{A}$ を演算することで得られる。
- (例) : 1次元自由粒子のシュレーディンガー方程式の解は

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{i(kx - \omega t)}$$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi &= \hbar\omega\psi = E\psi \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi &= \hbar k\psi = p\psi \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} &\leftrightarrow E, \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} &\leftrightarrow p \end{aligned} \quad \text{物理量は演算子に対応}$$

エルミート演算子

- 一般に、 $\hat{A}\psi = a\psi$ であれば、 $a = \int \psi^* \hat{A}\psi dV$ と計算できる。

∵ ψ は規格化されているとする

- 物理量を表す演算子

- 線型性 $\hat{A}(\alpha\psi + \beta\phi) = \alpha\hat{A}\psi + \beta\hat{A}\phi$: 重ね合わせができる
- エルミート性 : 固有値 (物理量) は実数

- エルミート共役

- 2つの演算子 $\hat{A}, \hat{B}$ が任意の関数 ψ, ϕ について

$$\int \psi^* \hat{A}\phi dV = \int (\hat{B}\psi)^* \phi dV$$

*複素共役 (a, b は実数)

$$z = a + ib$$

$$z^* = a - ib$$

を満たすとき、 $\hat{B}$ を $\hat{A}$ のエルミート共役といい、 $\hat{B} = \hat{A}^\dagger$ と表す。

- $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ となる演算子をエルミート演算子という。

エルミート演算子の固有値・固有関数

- エルミート演算子 $\hat{A}$ の固有値方程式 $\hat{A}\psi = a\psi$ について、
 - 固有値 a は実数である。
 - 異なる固有値 a, b に属する固有関数 ψ_a, ψ_b は直交する。

$$\begin{aligned} 1. \quad \int \psi^* \hat{A} \psi dV &= a \int \psi^* \psi dV = a \\ &= \int (\hat{A} \psi)^* \psi dV = a^* \int \psi^* \psi dV = a^* \end{aligned} \quad a = a^* \text{ より } a \text{ は実数。}$$

↑
エルミート性

$$\begin{aligned} 2. \quad \int \psi_a^* \hat{A} \psi_b dV &= b \int \psi_a^* \psi_b dV \\ &= \int (\hat{A} \psi_a)^* \psi_b dV = a \int \psi_a^* \psi_b dV \end{aligned}$$

↑
エルミート性

$$\left. \begin{aligned} & \\ & \end{aligned} \right\} (a - b) \int \psi_a^* \psi_b dV = 0$$

よって、 $a \neq b$ の時
 $\int \psi_a^* \psi_b dV = 0 \cdots$ 直交

エルミート演算子の例

- 運動量演算子（一次元）： $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{p}_x \phi dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \phi dx = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) dx \\ &= -i\hbar \left[\psi^* \phi \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) \phi dx \right] \quad \leftarrow \text{部分積分} \\ &= i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) \phi dx = \int_{-\infty}^{\infty} \left(-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} \right)^* \phi dx = \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{p}_x \psi)^* \phi dx\end{aligned}$$

よって、 $\hat{p}_x$ はエルミート演算子

演習④：

1. ハミルトニアン $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V$ がエルミートであることを示しなさい。
2. ハミルトニアンのエルミート性から、 $\hat{H}$ の固有関数 ψ について、 $\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx = 0$ を示しなさい。

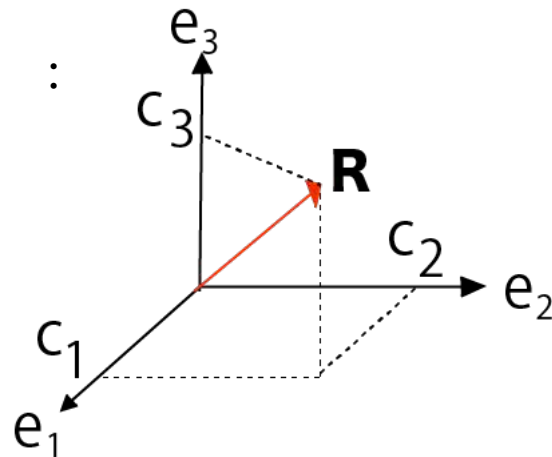
固有関数による展開

- $\hat{A}$ の固有値： $\{a_n\}$ 、それぞれに属する関数： $\{\varphi_n\}$ $\hat{A}\varphi_n = a_n\varphi_n$
- ψ は $\{\varphi_n\}$ で展開することができる。（固有関数の完全性）

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3 + \cdots = \sum_n c_n\varphi_n \quad c_n : \text{展開係数}$$

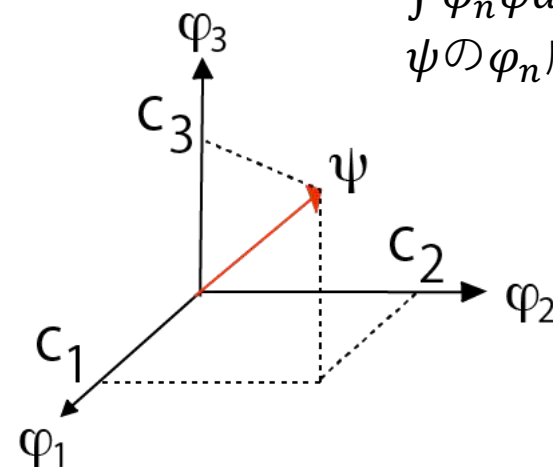
- ψ に φ_n^* をかけて積分： $\int \varphi_n^* \psi dx = \int \varphi_n^* \sum_m c_m \varphi_m dx = c_n$

$\mathbf{e}_n \cdot \mathbf{R}$ （内積）：
ベクトル $\mathbf{R}$ の
 $\mathbf{e}_n$ 成分



単位ベクトルによる展開

$\int \varphi_n^* \psi dx$ ：
 ψ の φ_n 成分（内積）



固有関数による展開

期待値

- 任意の状態（波動関数） ψ について物理量 $\hat{A}$ を観測する。
- $\psi = \varphi_n$ （固有関数）のとき、 $\hat{A}$ を観測すると確定値 a_n を得る。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_n^* \hat{A} \varphi_n dx = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_n^* a_n \varphi_n dx = a_n \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_n^* \varphi_n dx = a_n$$

- 規格化積分：
$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(\sum_m c_m \varphi_m \right)^* \left(\sum_n c_n \varphi_n \right) dx \\ &= \sum_{m,n} c_m^* c_n \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_m^* \varphi_n dx = \sum_{m,n} c_m^* c_n \delta_{m,n} = \sum_n |c_n|^2 = 1 \end{aligned}$$

- 期待値：
$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{A} \psi dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(\sum_m c_m \varphi_m \right)^* \hat{A} \left(\sum_n c_n \varphi_n \right) dx \\ &= \sum_{m,n} c_m^* c_n \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_m^* \hat{A} \varphi_n dx = \sum_{m,n} c_m^* c_n a_n \delta_{m,n} = \sum_n |c_n|^2 a_n = \langle A \rangle \end{aligned}$$

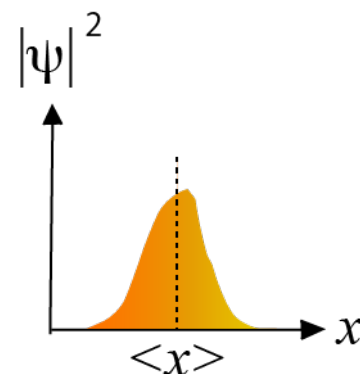
- ψ は観測により確率 $|c_n|^2$ で φ_n に飛び移り固有値 a_n が観測される
（波動関数の収縮）

エーレンフェストの定理

- 位置の期待値：量子力学では粒子の位置 x も演算子 $\hat{x}$ となる。

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{x} \psi dx = \int_{-\infty}^{\infty} x |\psi|^2 dx$$

粒子を $x, x + dx$ に発見する確率密度



- $\langle x \rangle$ の時間変化を計算してみる。

$$\begin{aligned} \frac{d\langle x \rangle}{dt} &= \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{x} \psi dx = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t} x \psi + \psi^* x \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) dx && \leftarrow \text{シュレーディンガー方程式} \\ &= \frac{\hbar}{2mi} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} x \psi + \psi^* x \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right) dx && \leftarrow \text{部分積分} \\ &= \frac{1}{m} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) dx = \frac{\langle p \rangle}{m} && \leftarrow \text{運動量演算子} \end{aligned}$$

➤量子力学では期待値の形で古典力学が成立している。

演習⑤：上の計算を確かめよ。

期待値の時間発展

- 一般に時間に依存しない演算子 $\hat{A}$ について、 $\langle A \rangle$ の時間変化は以下の式で与えられる。（運動方程式の量子力学版）

$$\begin{aligned}\frac{d\langle A \rangle}{dt} &= \frac{d}{dt} \int \psi^* \hat{A} \psi dx = \int \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \hat{A} \psi + \psi^* \hat{A} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) dx \\ &= \frac{i}{\hbar} \int \left((\hat{H} \psi)^* \hat{A} \psi - \psi^* \hat{A} \hat{H} \psi \right) dx = \frac{i}{\hbar} \int \psi^* (\hat{H} \hat{A} - \hat{A} \hat{H}) \psi dx \\ &= \frac{i}{\hbar} \int \psi^* [\hat{H}, \hat{A}] \psi dx = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle\end{aligned}$$

交換関係の定義：
 $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$

演習⑥：シュレーディンガー方程式とその複素共役

$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi$ 、 $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi^* = (\hat{H} \psi)^*$ および、 $\hat{H}$ のエルミート性を用いて、上式を確かめなさい。

交換関係

- $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ のとき、 $(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi = 0$ よって、 $\hat{A}\hat{B}\psi = \hat{B}\hat{A}\psi$ つまり、 $\hat{A}, \hat{B}$ の演算は順序によらない … $\hat{A}$ と $\hat{B}$ は交換する。
- 正準交換関係（位置 $\hat{x}$ と運動量 $\hat{p}$ の交換関係）

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{p}]\psi &= (\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x})\psi = \left(x \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) - \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) x \right) \psi \\ &= -i\hbar \left(x \frac{d\psi}{dx} - \psi - x \frac{d\psi}{dx} \right) = i\hbar \psi \end{aligned}$$

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \quad \text{位置と運動量は交換しない}$$

演習⑦： $[\hat{H}, \hat{x}] = -\frac{i\hbar}{m}\hat{p}$ であることを示し、前ページの運動方程式から $\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{\langle p \rangle}{m}$ となることを確かめなさい。 $\frac{d\langle p \rangle}{dt}$ を同様の手順で計算しなさい。

同時固有関数

- 演算子 $\hat{A}$ の固有関数 φ が、 $\hat{A}$ と異なる演算子 $\hat{B}$ の固有関数でもある時、 φ を $\hat{A}$ と $\hat{B}$ の同時固有関数という。

- (例) 自由粒子 $\psi = e^{i(kx - \omega t)}$

$$\begin{aligned}\hat{p}\psi &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi = \hbar k \psi \\ \hat{H}\psi &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hbar \omega \psi\end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned}\hat{p}\psi &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi = \hbar k \psi \\ \hat{H}\psi &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hbar \omega \psi\end{aligned}} \right\} \begin{array}{l} \psi \text{ はエネルギーと運動量の} \\ \text{同時固有関数} \end{array}$$

- $\hat{A}, \hat{B}$ の同時固有関数が存在するならば、 $\hat{A}, \hat{B}$ は交換する。

$$\begin{aligned}\because \hat{A}\varphi &= a\varphi, \hat{B}\varphi = b\varphi \text{ とすると、} (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\varphi = b\hat{A}\varphi - a\hat{B}\varphi \\ &= (ba - ab)\varphi = 0 \quad \therefore [\hat{A}, \hat{B}] = 0\end{aligned}$$

演習⑧：逆も真であることを示しなさい。

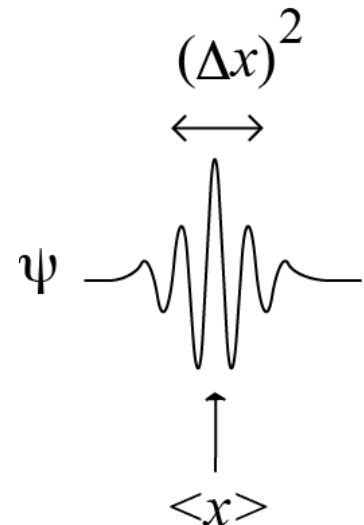
- 上の例で、自由粒子のハミルトニアンは $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$ であることから
 $[\hat{H}, \hat{p}] = 0$ は明らか。

不確定性関係

- 交換しない演算子が表す物理量は同時に確定値を取ることができない。… 不確定性原理
- 波動関数の広がりを定量的にあらわす。
 - 位置の平均 $\langle x \rangle$
 - 分散 $(\Delta x)^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$
- 位置の不確かさ Δx と運動量の不確かさ Δp

$$(\Delta x)(\Delta p) \geq \frac{\hbar}{2}$$

不確定性関係：交換しない演算子の期待値の分散に成り立つ不等式



不確定性関係の証明

$\psi_1 = (p - \langle p \rangle)\psi$, $\psi_2 = (x - \langle x \rangle)\psi$ とし、 p, x のエルミート性を用いた。

- $(\Delta p)^2 = \langle (p - \langle p \rangle)^2 \rangle = \int \psi^* (p - \langle p \rangle)^2 \psi dx = \int \psi_1^* \psi_1 dx \geq 0$

- $(\Delta x)^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \int \psi^* (x - \langle x \rangle)^2 \psi dx = \int \psi_2^* \psi_2 dx \geq 0$

- $\psi_1 - \alpha\psi_2$ の絶対値の2乗を計算してみる (α は複素数)

$$\int |\psi_1 - \alpha\psi_2|^2 dx = \int (\psi_1 - \alpha\psi_2)^* (\psi_1 - \alpha\psi_2) dx$$

$$= \int (\psi_1^* \psi_1 - \alpha \psi_1^* \psi_2 - \alpha^* \psi_1 \psi_2^* + \alpha^* \alpha \psi_2^* \psi_2) dx$$

$\alpha = ik$ (純虚数) とする

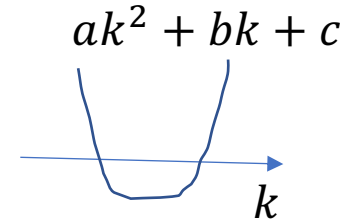
$$= \int \psi_1^* \psi_1 dx - ik \int \psi_1^* \psi_2 dx + ik \int \psi_2^* \psi_1 dx + k^2 \int \psi_2^* \psi_2 dx$$

$$c = (\Delta p)^2$$

$$= ak^2 + bk + c \geq 0$$

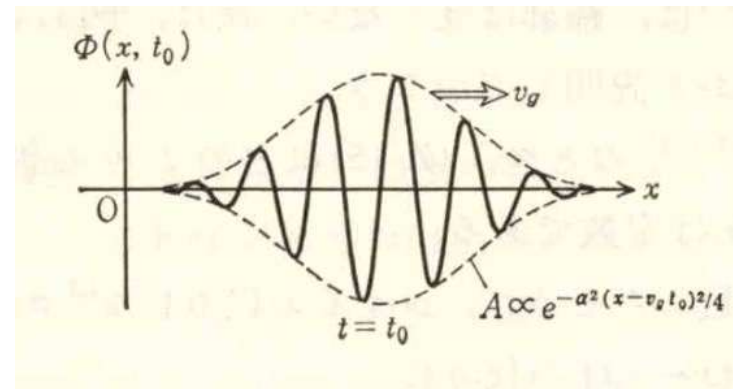
$$a = (\Delta x)^2$$

不確定性関係の証明 (続き)



- 前ページの不等式が常に成り立つためには、判別式 $b^2 - 4ac \leq 0$
- $b = -i \int (\psi_1^* \psi_2 - \psi_2^* \psi_1) dx$
$$= -i \left\{ \int \psi^* (p - \langle p \rangle) (x - \langle x \rangle) \psi dx - \int \psi^* (x - \langle x \rangle) (p - \langle p \rangle) \psi dx \right\}$$
$$= -i \int \psi^* [(p - \langle p \rangle), (x - \langle x \rangle)] \psi dx = -i \int \psi^* [p, x] \psi dx = -\hbar$$
- 以上より、 $(\Delta x)^2 (\Delta p)^2 \geq \frac{\hbar^2}{4} \rightarrow (\Delta x)(\Delta p) \geq \frac{\hbar}{2}$
- 一般に演算子 $\hat{A}, \hat{B}$ で表される物理量について、 $(\Delta A)(\Delta B) \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle|$ が成り立つ。
- 交換しない物理量の不確かさの積は $\frac{1}{2} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle|$ を下回らない。

波束



- 平面波の重ね合わせを考える。

$$u(x, t) = \int f(k) e^{i(kx - \omega t)} dk$$

- 分散関係： $\omega = \omega(k)$ 、 $f(k)$ が $k = k_0$ 近傍でのみ0でないとする。

$$\omega(k) \sim \omega(k_0) + \frac{d\omega(k_0)}{dk} (k - k_0) + \dots$$

$$u(x, t) = e^{i(k_0 x - \omega(k_0) t)} \int f(k) e^{i(k - k_0)(x - \frac{d\omega(k_0)}{dk} t)} dk$$

$$= e^{i(k_0 x - \omega(k_0) t)} F\left(x - \frac{d\omega(k_0)}{dk} t\right)$$

平面波

包絡関数

物質波の分散関係

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \hbar \omega$$

よって、 $\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$

平面波の速度（位相速度）： $v_p = f\lambda = \frac{\lambda}{\left(\frac{2\pi}{\omega}\right)} = \frac{\omega}{k} \Rightarrow p = 2mv_p$

波束の速度（群速度）： $v_g = \frac{d\omega}{dk} \Rightarrow p = mv_g$

➤ 粒子としての速度は群速度

IV. いくつかの計算例

- 自由粒子
- 井戸型ポテンシャル
- 境界条件と離散化
- 対称性と波動関数の形
- 調和振動子
- 3次元の問題、縮退

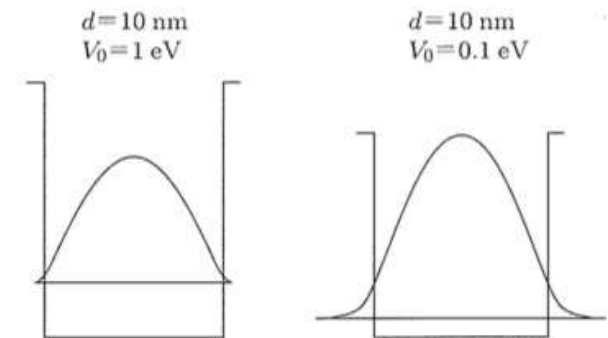
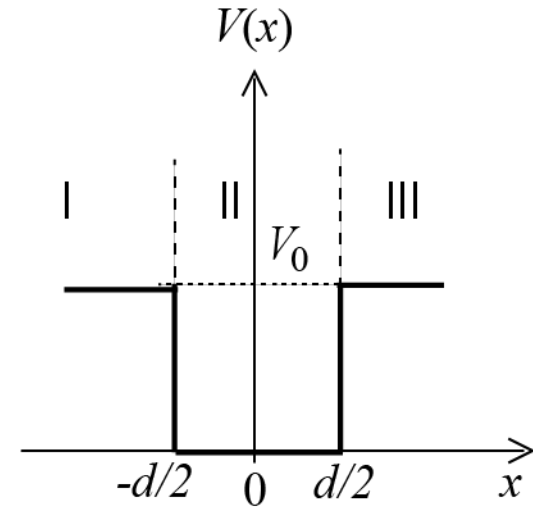
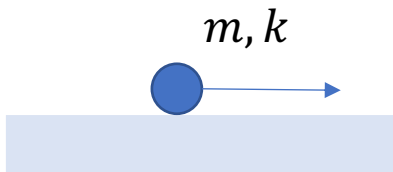
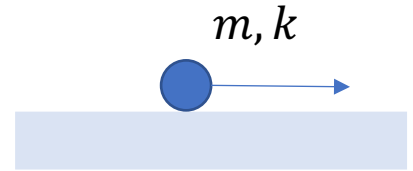
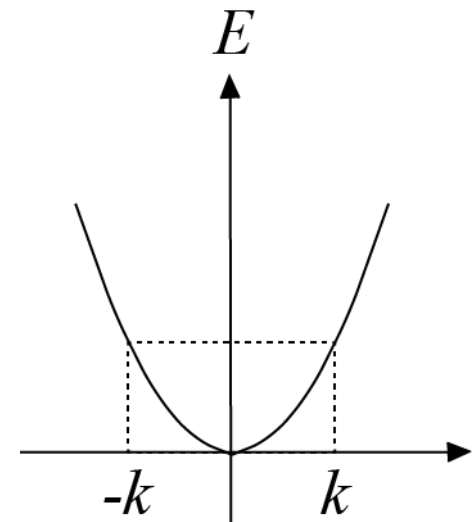


図 4.3 井戸型ポテンシャルでの波動関数とエネルギー固有値 (障壁を低くしたときの変化)

一次元自由粒子 ($V = 0$)



- シュレーディンガー方程式は、 $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = E \varphi(x)$
- $E \geq 0$ として、 $\frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = -\frac{2mE}{\hbar^2} \varphi(x) = -k^2 \varphi(x)$ ここで、 $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$
- 解は、 $\varphi(x) = Ae^{ikx}$ $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ E に制限はない。(連続固有値)
- 不確定性関係：
 - 確率分布 $|\varphi(x)|^2 = \text{一定}$ $-\infty < x < \infty$ に一様に分布
 - $p\varphi = -i\hbar \frac{d\varphi}{dx} = \hbar k\varphi$ より、運動量は確定した状態
- $\varphi(x) = Ae^{-ikx}$ も同じエネルギーを与える (縮退)



境界条件とエネルギーの離散化

- 一次元井戸型ポテンシャル（無限大障壁）

$$V(x) = \infty \text{ (領域I, III)} \\ = 0 \text{ (領域II)}$$

- 領域IIでのシュレーディンガー方程式の解：

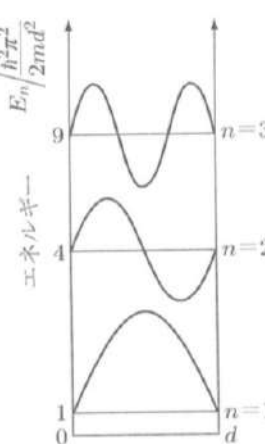
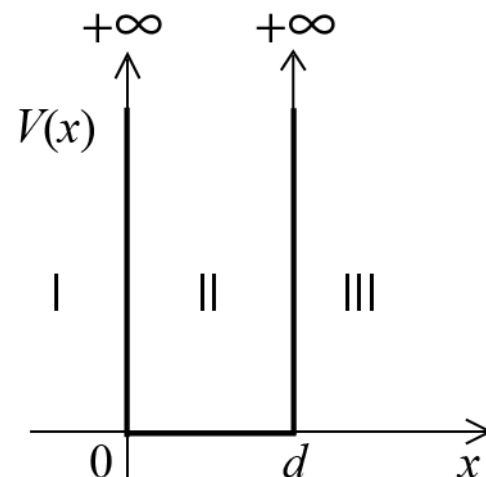
$$\varphi(x) = A \cos kx + B \sin kx, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

- 境界条件 ($\varphi(0) = 0, \varphi(d) = 0$) より、

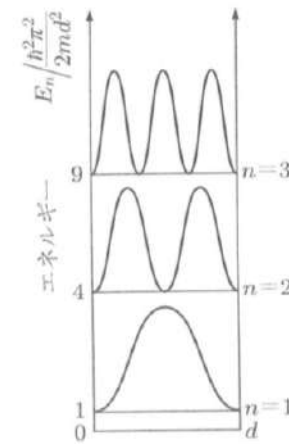
$$\varphi(x) = B \sin kx,$$

$$k = \frac{n\pi}{d}, \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{d} \right)^2 \text{ (離散固有値)}$$



(a) 波動関数



(b) 存在確率

演習⑨：規格化定数 $B = \sqrt{\frac{2}{d}}$ であることを示せ

図 3.4 無限に深い井戸に閉じ込められた粒子の波動関数とエネルギー準位 ($n = 1, 2, 3$)

周期境界条件

- 固体中の電子を表すのに一般的に使われる。

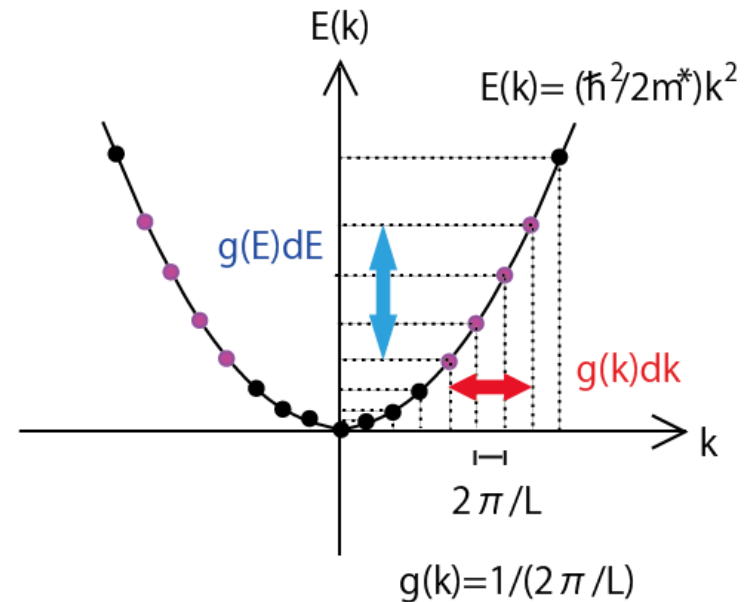
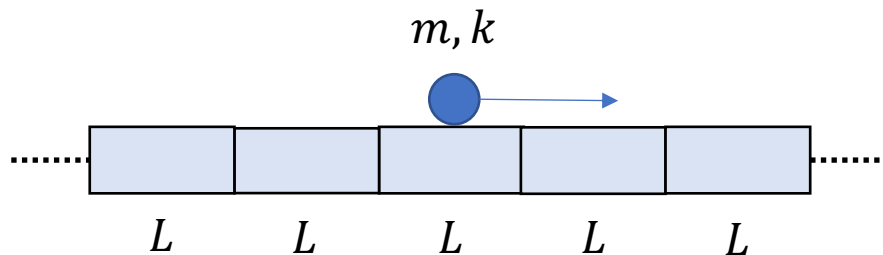
$$\varphi(x) = \varphi(x + L)$$

$$\varphi(x) = Ae^{ikx} = Ae^{ik(x+L)}$$

$$e^{ikL} = 1$$

$$k = \pm \frac{2\pi}{L} n, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

境界条件により k に制限がつく

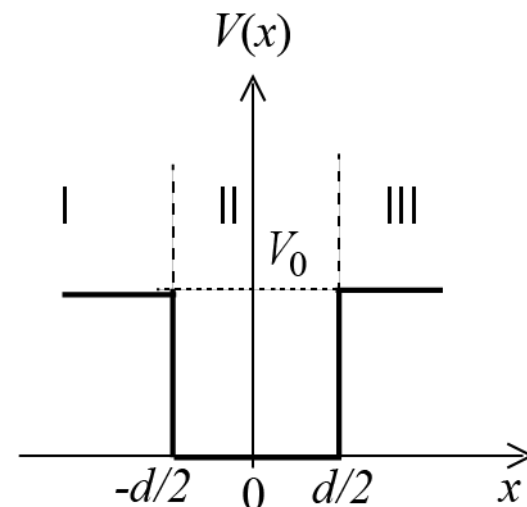


- n : 状態を指定する数 ... 量子数

量子井戸

- 一次元井戸型ポテンシャル（有限障壁）

$$V(x) = V_0 \text{ (領域I, III)} \\ = 0 \text{ (領域II)}$$



- $E > V_0$: 散乱状態（略）
- $E < V_0$: 束縛状態
 - 古典的な場合、 $E < V_0$ では粒子は完全に井戸に閉じ込められる。

$$\begin{aligned} \text{領域II} \quad \varphi_{II}(x) &= A \cos kx + B \sin kx, & k &= \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \\ \text{領域I} \quad \varphi_I(x) &= C e^{\pm k'x} \rightarrow C e^{+k'x} \\ \text{領域III} \quad \varphi_{III}(x) &= D e^{\pm k'x} \rightarrow D e^{-k'x} & k' &= \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \end{aligned}$$

領域I, IIIで粒子の
存在確率 $\neq 0$

↓
波動関数の浸み出し

無限遠での境界条件： $\varphi(\pm\infty) = 0$

- A, B, C, D を $x = \pm \frac{d}{2}$ での境界条件から決定する。

対称性と波動関数の形

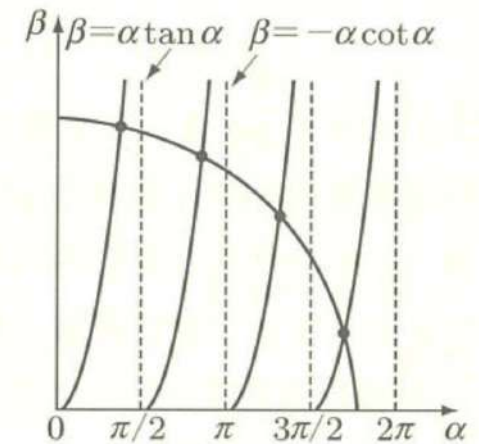
- 波動関数の形がどうあるべきかは、系の対称性と関係する。
- 左右対称のポテンシャル： $V(x) = V(-x)$ … 空間反転
 - シュレーディンガー方程式で $x \rightarrow -x$ とする。
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right) \varphi(x) = E \varphi(x) \rightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right) \varphi(-x) = E \varphi(-x)$$
 - つまり、 $\varphi(x)$ が解の時、 $\varphi(-x)$ も解。1次元では、束縛状態に縮退はないので、 $\varphi(-x) = c\varphi(x)$ 。さらに、 $c^2 = 1$ となる。
 - $c = 1$ ($\varphi(-x) = \varphi(x)$ 、偶関数) : $B = 0, C = D$
 - $c = -1$ ($\varphi(-x) = -\varphi(x)$ 、奇関数) : $A = 0, C = -D$
 - 偶奇性 (パリティ) により波動関数を区別できる。
- 波動関数を区別する量子数：系の対称性に関係
 - 並進対称性：ブロッホ関数は波数で区別される。 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$
 - 回転対称性：球面調和関数は角運動量の量子数で区別される。 $Y_{lm}(\theta, \phi)$

グラフによる解の探索

- 波動関数を境界で滑らかにつなげる。

- 偶関数のとき： $k' \cos \frac{kd}{2} - k \sin \frac{kd}{2} = 0 \rightarrow \alpha \tan \alpha = \beta$
 - 奇関数のとき： $k' \sin \frac{kd}{2} + k \cos \frac{kd}{2} = 0 \rightarrow \alpha \cot \alpha = -\beta$
- ここで、 $\alpha = \frac{kd}{2}, \beta = \frac{k'd}{2}$

- k, k' の定義から、 $\alpha^2 + \beta^2 = \frac{mV_0 d^2}{2\hbar^2}$
- 基底状態の波動関数とエネルギー



グラフの交点から解が求まる。

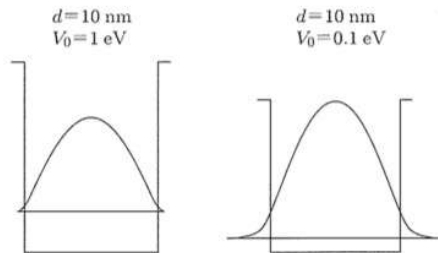


図 4.3 井戸型ポテンシャルでの波動関数とエネルギー固有値
(障壁を低くしたときの変化)

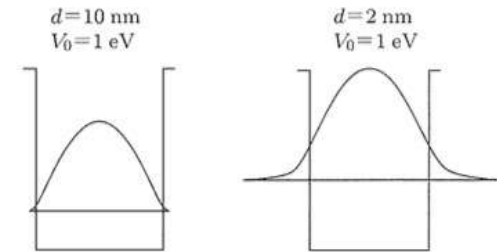
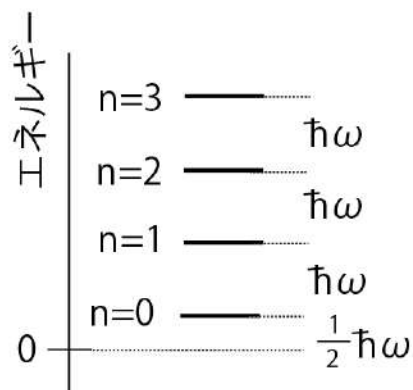


図 4.4 井戸型ポテンシャルでの波動関数とエネルギー固有値
(井戸端を狭くしたときの変化)

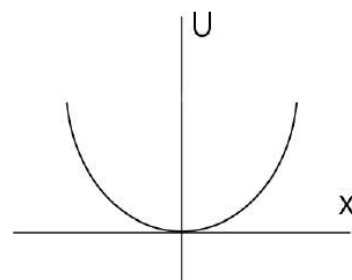
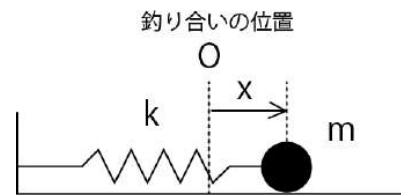
調和振動子

- 変位に比例する復元力
 - バネ定数： k
 - 質量： m
- 角振動数 $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ の単振動
- エネルギー準位

$$E = E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$



エネルギー準位は等間隔



ポテンシャル U

$$U = \frac{1}{2} kx^2 = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$$

働く力 F

$$F = -\frac{dU}{dx} = -kx = -m\omega^2 x$$

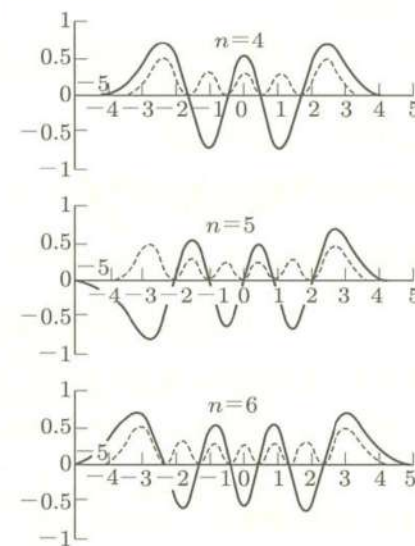
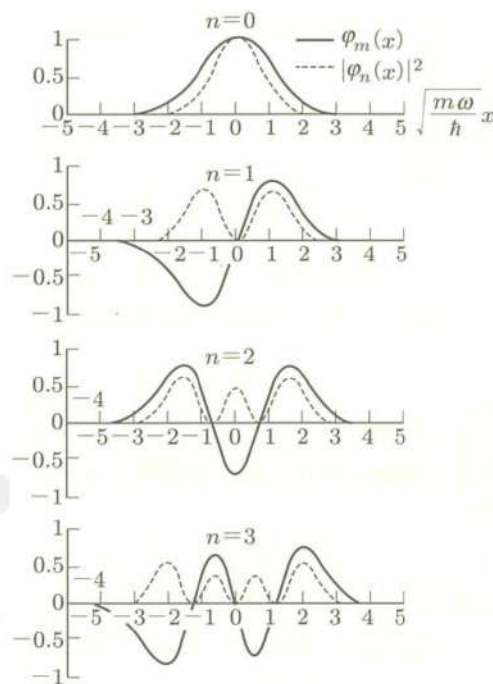
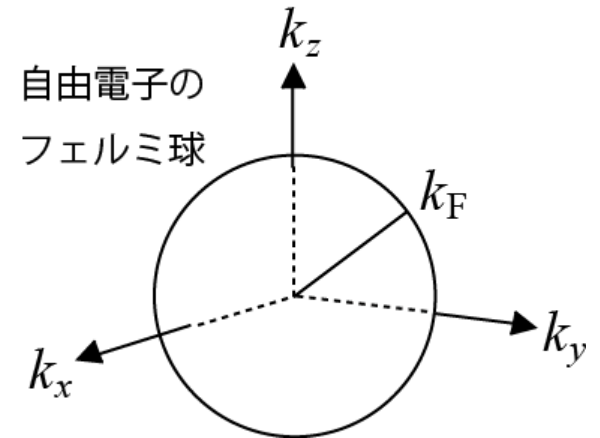


図 6.1 調和振動子の波動関数と存在確率

3次元自由粒子



- 波動関数は x, y, z に依存

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \varphi(x, y, z) = E \varphi(x, y, z)$$

- 変数分離： $\varphi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$ とすると、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{X''}{X} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{Y''}{Y} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{Z''}{Z} = E$$

- 3つの1次元自由粒子の問題に帰着

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{X''}{X} = E_x, \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{Y''}{Y} = E_y, \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{Z''}{Z} = E_z, \quad E = E_x + E_y + E_z$$

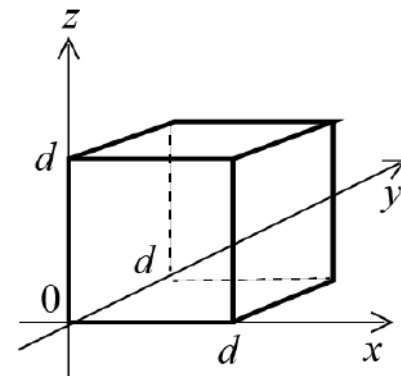
- それぞれの解は平面波となる。

$$\varphi(x, y, z) = A e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = A e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

基底状態では、フェルミ波数 k_F を半径とする球内の状態が全て占有される。

3次元井戸型ポテンシャル



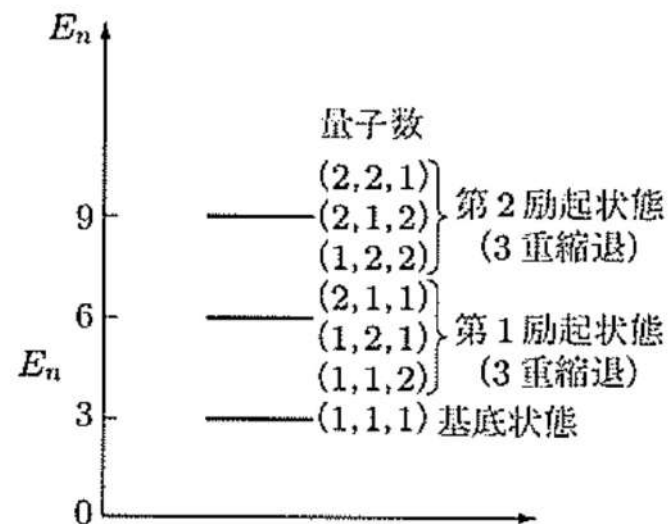
- 量子箱
- 自由粒子の場合と同様、変数分離ができる。
- 境界条件（箱の表面で波動関数が0）により、 k に制限がつく。

$$k_x = \frac{n_x \pi}{d}, k_y = \frac{n_y \pi}{d}, k_z = \frac{n_z \pi}{d} \quad (n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots)$$

$$\varphi(x, y, z) = \left(\frac{2}{d}\right)^{\frac{3}{2}} \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z)$$

$$E = E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{d}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

- 同じエネルギーを持つ状態が複数ある。
➡ 縮退



V. 水素原子と周期律

- シュレーディンガー方程式の極座標表示
- 角運動量演算子
- 球面調和関数、立方調和関数
- 動径波動関数
- エネルギー準位、量子数
- 多電子原子、電子配置
- 電子スピン
- 周期律

1 H 1.0079	2 He 4.0026																	3 Li 6.941	4 Be 9.0122	5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180										
11 Na 22.990	12 Mg 24.305																	19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.88	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.723	32 Ge 72.64	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc 98.906	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.6	53 I 126.91	54 Xe 131.29	55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm 144.91	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.96	
87 Fr 223.02	88 Ra 226.03	89 Ac 227.03	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu 244.06	95 Am 243.06	96 Cm 247.07	97 Bk 247.07	98 Cf 251.08	99 Es 252.08	100 Fm 257.10	101 Md 258.10	102 No 259.10	103 Lr 262.11																			

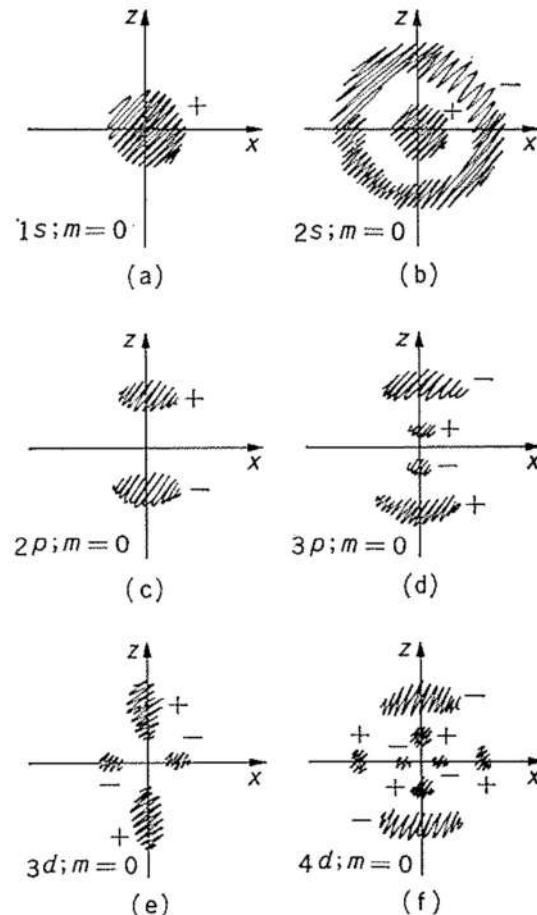
ランタノイド (希土類)

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

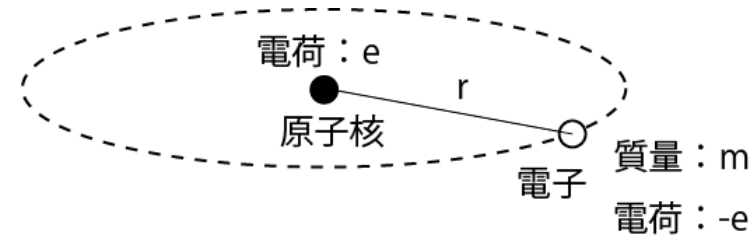
アクチノイド

89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
----------	----------	----------	---------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------

図 1-4 周期表と基底状態における電子状態。電子が詰まった内側の軌道は、スペースの関係で書いていない。



水素原子



- 3次元のシュレーディンガー方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

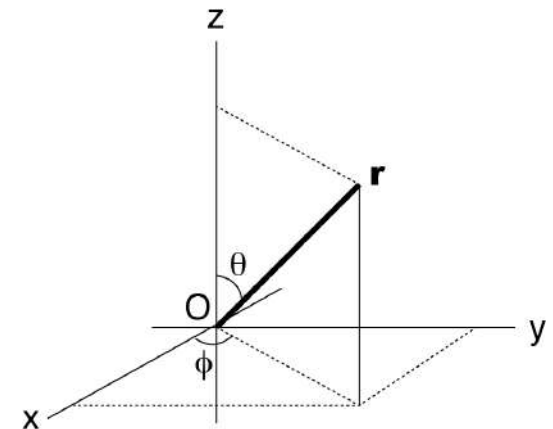
- 中心力：原点からの距離のみに依存し、 r 方向に働く力
- 球対称ポテンシャル $V = V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

- ラプラシアン of 極座標表示

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2}$$

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$



$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

球対称ポテンシャル

- 波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ は動径部分 $R(r)$ と角度部分 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ に変数分離できる。

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad n, l, m: \text{量子数}$$

- 動径方向の方程式（エネルギーについての固有値方程式）：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} + V(r) \right] R_{nl}(r) = E_{nl} R_{nl}(r)$$

- 角度方向の方程式（角運動量についての固有値方程式）：

$$\hat{\mathbf{L}}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \phi)$$

$$\hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \phi) = m\hbar Y_{lm}(\theta, \phi)$$

← 全ての球対称ポテンシャルに共通

角運動量演算子

- $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$: 角運動量
- $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$: 角運動量演算子 $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) = i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) = i\hbar \left(-\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$$

- 交換関係 : $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z$, $[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x$, $[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y$ $[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0$

➤ 2つの角運動量成分を同時に決めることはできない。(不確定性)

角運動量演算子の固有関数

ルジャンドル陪多項式

- 球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi}$$

$$\int Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right)$$

$$Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi} \quad Y_{2\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$$

- 方位量子数 $l = 0, 1, 2, \dots$
 - 角運動量の2乗: $L^2 = l(l+1)\hbar^2$
 - 角運動量の大きさ: $|L| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$
- 磁気量子数 $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$
 - 角運動量のz成分: $L_z = m\hbar$

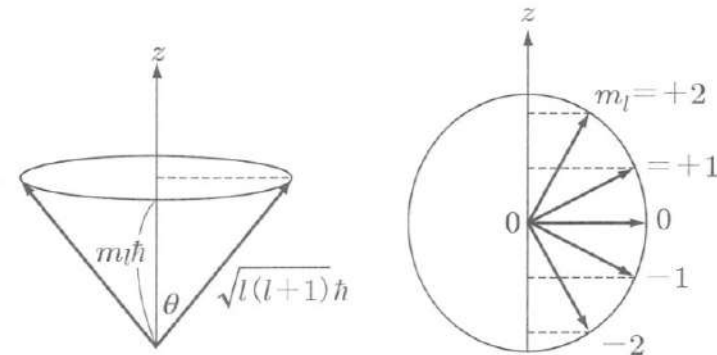
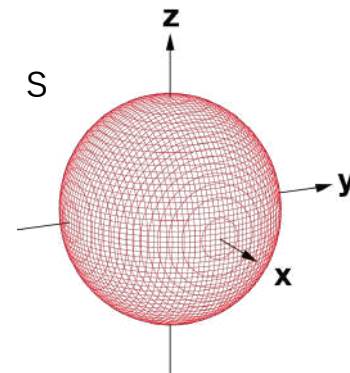


図 7.3 軌道角運動量のベクトル模型

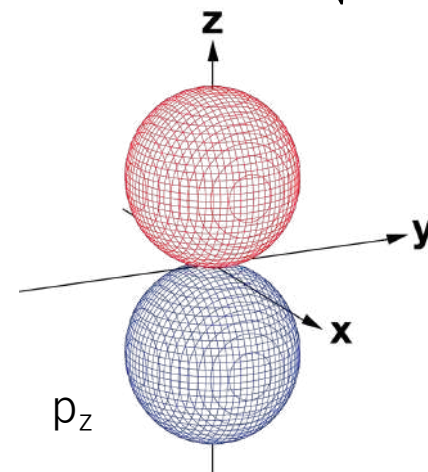
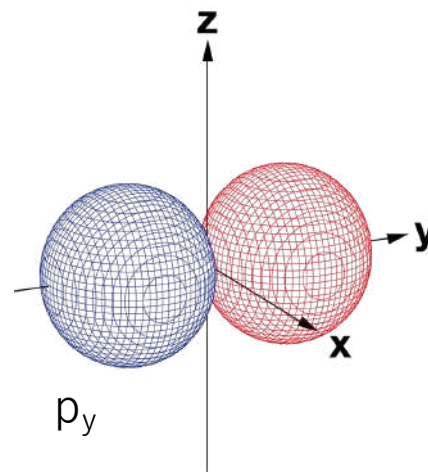
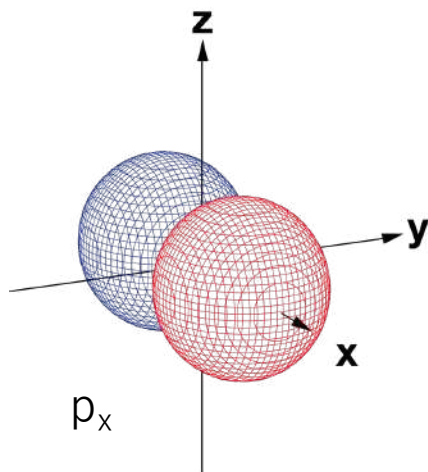
立方調和関数(s, p軌道)



- 結晶や分子ではポテンシャルは球対称ではない。
- 球面調和関数 Y_{lm} の線型結合をとった立方調和関数（実球面調和関数）が使われる。
- s軌道 ($l=0$) … 角度依存性無し、節無し
- p軌道 ($l=1$) … x, y, z方向にのびた形、節1つ

$$s = Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$p_x = \sqrt{\frac{1}{2}}(-Y_{11} + Y_{1-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} \quad p_y = \sqrt{\frac{1}{2}}(-Y_{11} - Y_{1-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} \quad p_z = Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$$



立方調和関数 (d軌道)

- d軌道 ($l=2$) … 複雑な形, 節2つ

$$d_{xy} = \frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_{22} - Y_{2-2}) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{xy}{r^2}$$

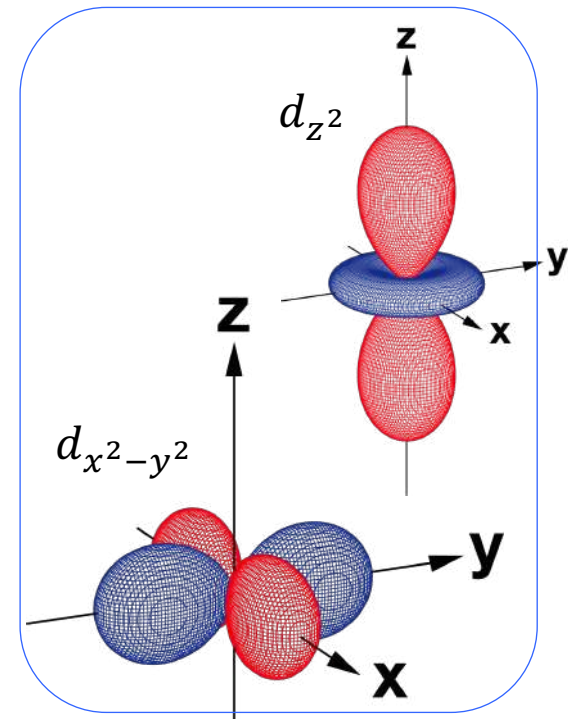
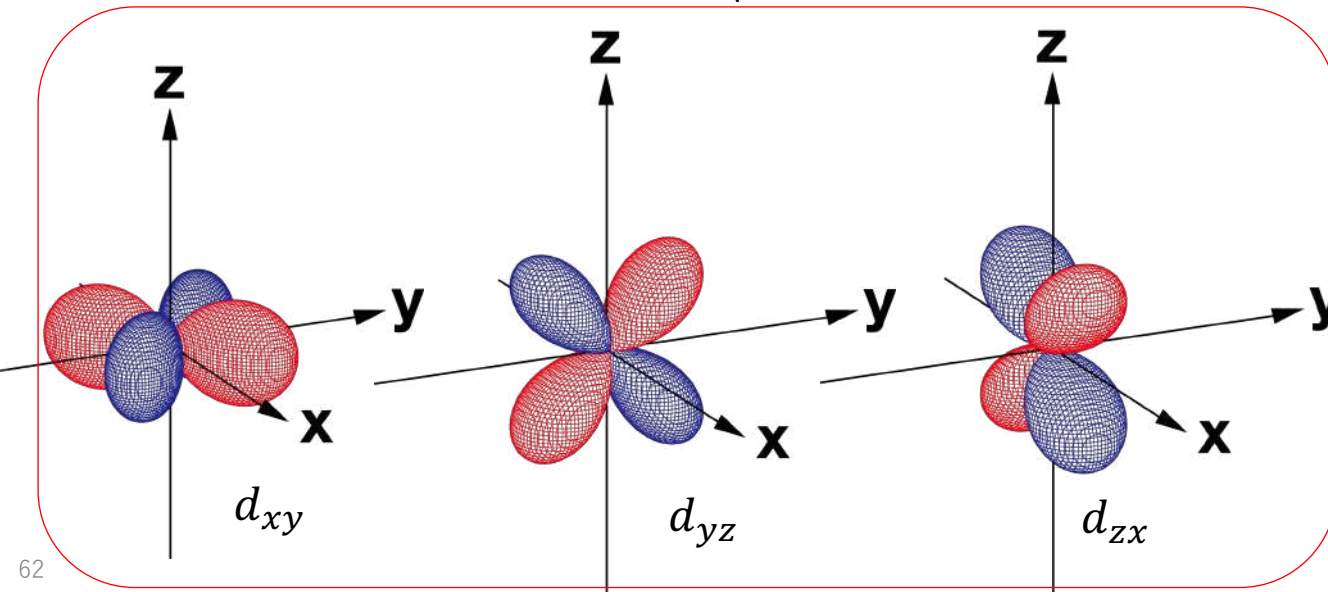
$$d_{yz} = \frac{1}{i\sqrt{2}} (-Y_{21} - Y_{2-1}) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{yz}{r^2}$$

$$d_{zx} = \frac{1}{\sqrt{2}} (-Y_{21} + Y_{2-1}) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{zx}{r^2}$$

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{22} + Y_{2-2}) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2}$$

$$d_{z^2} = Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2}$$

d_{γ}



動径波動関数

- ポテンシャルに依存
- 水素原子（クーロン力）の場合

$$R_{nl}(r) = -2 \left(\frac{Z}{na_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left[\frac{(n-l-1)!}{n[(n+l)!]^3} \right]^{\frac{1}{2}} \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

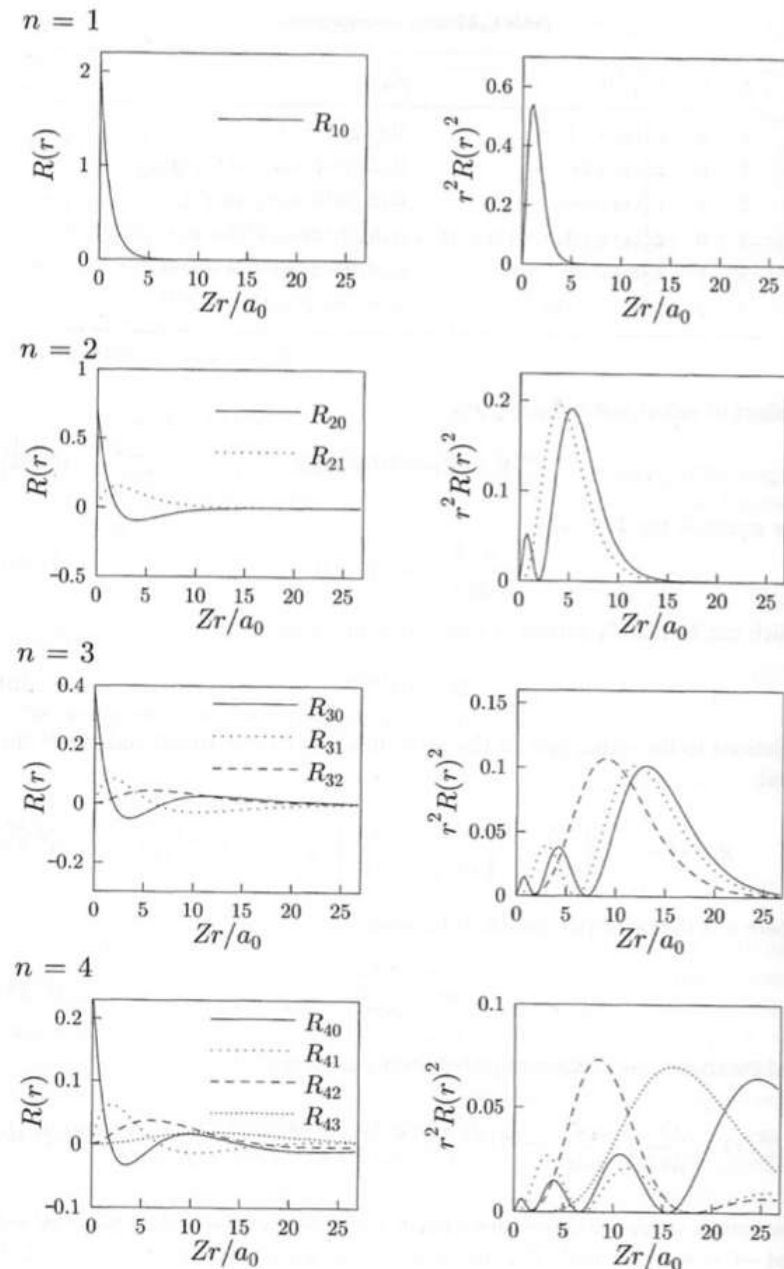
$$\rho = \frac{2Zr}{na_0}, a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$$

ラゲールの陪多項式

$$R_{10}(r) = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} 2e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

$$R_{20}(r) = \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$

$$R_{21}(r) = \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{\sqrt{3}a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$



lが有限のものは原点から排除される
 lが小さいものほど外側に広がる
 nが大きいものほど外側に広がる
 1s, 2p, 3d, 4fは比較的局在（節なし）

- $l = 0, 1, \dots, n-1$ を取ることができる。

エネルギー準位

- 水素原子($V=1/r$)のエネルギー準位は、 n のみに依存

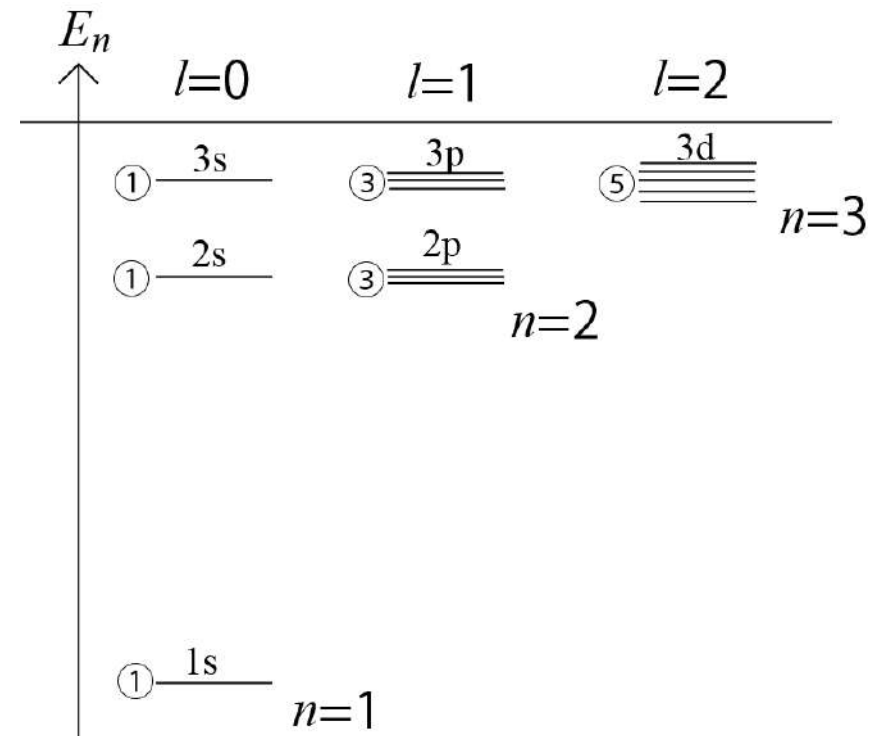
- n : 主量子数 $n = 1, 2, 3, \dots$ 殻 (Shell)
- 一般の中心力の場合は、 n と l に依存
- エネルギー準位を $n=2, l=1$ の場合 “2p” などと表す

l	0	1	2	3
記号	s	p	d	f

$$E = E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{Z^2}{a_0} \frac{1}{n^2}$$

$$= -\frac{13.6}{n^2} (\text{eV})$$

- スピン考慮しないとき、 E_n 準位は n^2 重に縮退している。
- 離散的エネルギー準位
 - 閉じ込めの効果
 - 量子井戸



電子スピン

- シュテルン-ゲルラッハ(SG)の実験
- Ag 原子 ($Z=47$)
 - $(\text{Kr})(4d)^{10}(5s)^1 \dots L=0, S=1/2$
- 磁場 $\mathbf{B}$ 中におかれた磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ の持つエネルギー E

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$$

- 磁場勾配中では磁気モーメントは力を受ける。

$$F_z = \boldsymbol{\mu} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial z} = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

- 電子スピンに起因する磁気モーメントを観測
- スピン角運動量 $\mathbf{S}$ (スピン量子数 s)
 - $\mathbf{S}^2$ の固有値: $s(s+1)\hbar^2$
 - $\mathbf{S}$ の z 成分 S_z : $-s\hbar, \dots, (s-1)\hbar, s\hbar$
 - 2つの状態のみ観測されるから、 $s = \frac{1}{2}$

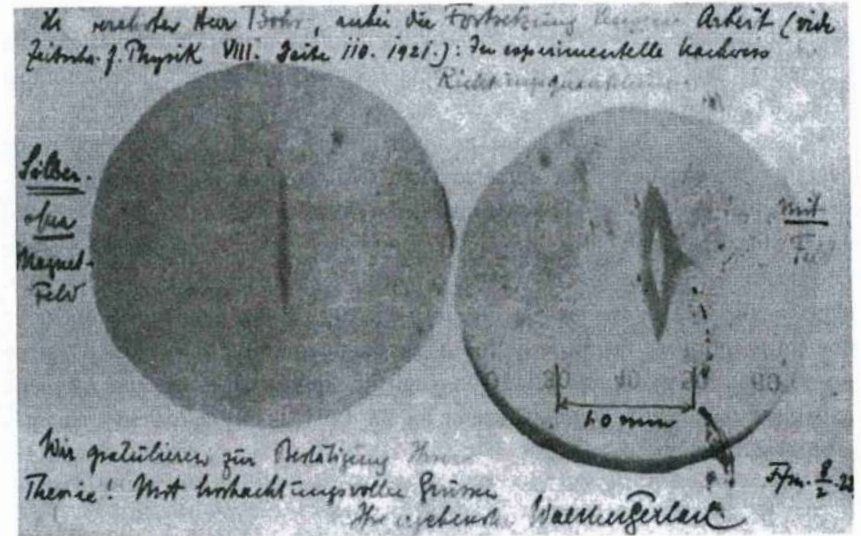


Figure 1.2 A postcard from Walther Gerlach to Niels Bohr, dated February 8, 1922. Note that the images on the postcard have been rotated by 90° relative to Fig. 1.1, where the collimating slit is horizontal. The left-hand image of the beam profile without the magnetic field shows the effect of the finite width of this collimating slit. The right-hand image shows the beam profile with the magnetic field. Only in the center of the apparatus is the magnitude of the magnetic field gradient sufficiently strong to cause splitting. The pattern is smeared because of the range of speeds of the atoms coming from the oven. Translation of the message: "My esteemed Herr Bohr, attached is the continuation of our work [vide *Zeitschr. f. Phys.* 8, 110 (1921)]: the experimental proof of directional quantization. We congratulate you on the confirmation of your theory! With respectful greetings. Your most humble Walther Gerlach." Photograph reproduced with permission from the Niels Bohr Archive.

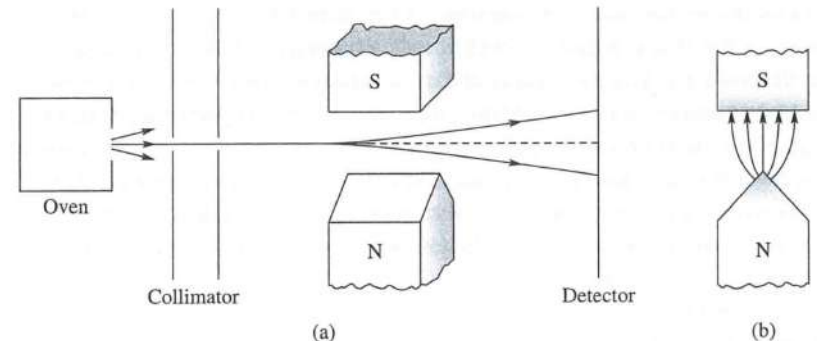
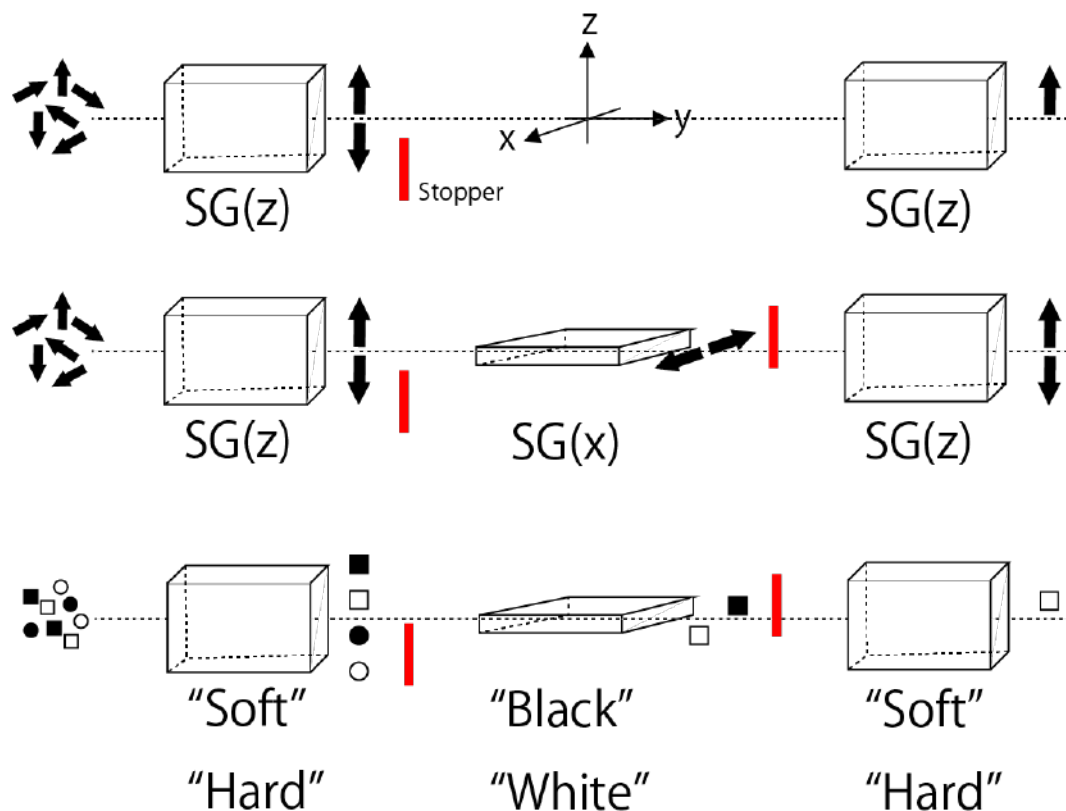


Figure 1.1 (a) A schematic diagram of the Stern-Gerlach experiment. (b) A cross-sectional view of the pole pieces of the magnet depicting the inhomogeneous magnetic field they produce.

連結したSG装置(重ね合わせの状態)

- SG装置は選んだ方向についてスピン上向きと下向きを分離する。
- x方向のスピンの観測を行うと、z方向のスピンの情報は失われる。
- s_z , s_y , s_x を同時に決定することはできない。
(不確定性原理)
- s_{x+} , s_{x-} の状態は s_{z+} , s_{z-} の重ね合わせで表される。



スピン1/2状態の表し方

- 軌道角運動量の固有状態は、 Y_{lm} で表されていた。
- スピン角運動量の固有状態は、 χ_+, χ_- で表さる。 $(\alpha, \beta$ などもよく使われる。)
- 固有値方程式：

$$\mathbf{S}^2 \chi_+ = \frac{3}{4} \hbar^2 \chi_+, \mathbf{S}^2 \chi_- = \frac{3}{4} \hbar^2 \chi_-$$

$$S_z \chi_+ = \frac{1}{2} \hbar \chi_+, S_z \chi_- = -\frac{1}{2} \hbar \chi_-$$

- χ_+, χ_- を2成分の複素ベクトルで、 $\chi_+ := \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \chi_- := \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ とかくと、

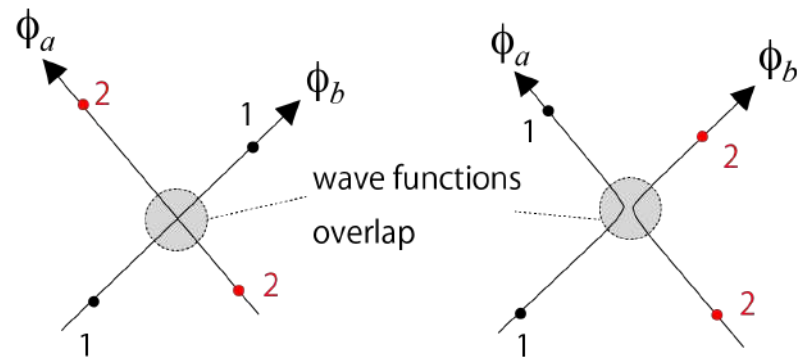
$$\mathbf{S}^2 := \begin{pmatrix} \frac{3}{4} \hbar^2 & 0 \\ 0 & \frac{3}{4} \hbar^2 \end{pmatrix}, S_z := \begin{pmatrix} \frac{\hbar}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar}{2} \end{pmatrix}, S_x := \begin{pmatrix} 0 & \frac{\hbar}{2} \\ \frac{\hbar}{2} & 0 \end{pmatrix}, S_y := \begin{pmatrix} 0 & -\frac{i\hbar}{2} \\ \frac{i\hbar}{2} & 0 \end{pmatrix}$$

- 水素原子の波動関数を指定する量子数

- 主量子数： $n = 1, 2, 3, \dots$
- 方位量子数： $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$
- 磁気量子数： $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$
- スピン磁気量子数： $m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

演習⑩： S_x, S_y, S_z が角運動量の交換関係を満たすことを示しなさい。

同種粒子



- 量子力学では同種粒子は原理的に区別できない。

$$\hat{P}_{12}\psi(r_1, r_2) = \psi(r_2, r_1) = \lambda\psi(r_1, r_2)$$

$$(\hat{P}_{12})^2\psi(r_1, r_2) = \psi(r_1, r_2) = \lambda^2\psi(r_1, r_2)$$

$$\lambda = \pm 1$$

- N 個の同一粒子を含む系：

- Bose粒子（整数スピン）：任意の2粒子の入れ替えについて対称
($\lambda = +1$)

- Fermi粒子（反整数スピン）：任意の2粒子の入れ替えについて反対称
($\lambda = -1$)

- 2つの軌道 ϕ_a, ϕ_b の積で ψ を表すと、

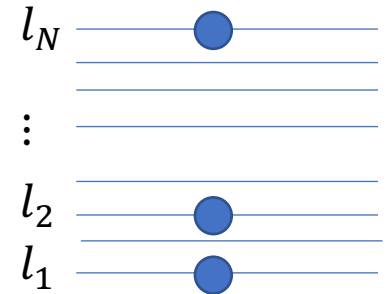
$$\psi_{Bose}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1))$$

$$\psi_{Fermi}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1))$$

パウリの排他律：
2つ以上の電子が同じ
状態を占有することはない。

スレーター行列式

- N 電子系の波動関数は行列式の形で表される。



$$\Psi(1, 2, 3, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{l_1}(1) & \varphi_{l_2}(1) & \dots & \varphi_{l_N}(1) \\ \varphi_{l_1}(2) & \varphi_{l_2}(2) & & \varphi_{l_N}(2) \\ \vdots & & & \vdots \\ \varphi_{l_1}(N) & \varphi_{l_2}(N) & \dots & \varphi_{l_N}(N) \end{vmatrix}$$

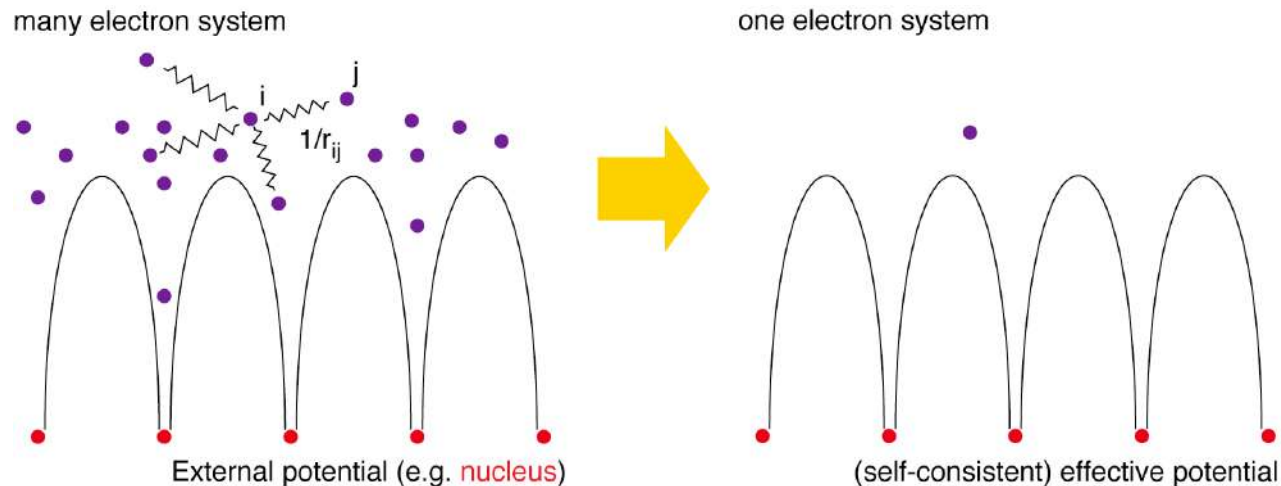
- 同一の行があると ($l_i = l_j$ for $i \neq j$) 行列式は0
- 同一の軌道を複数の電子が占有することはない。(排他律)

多電子原子

- 電子間の相互作用 $H\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z)$

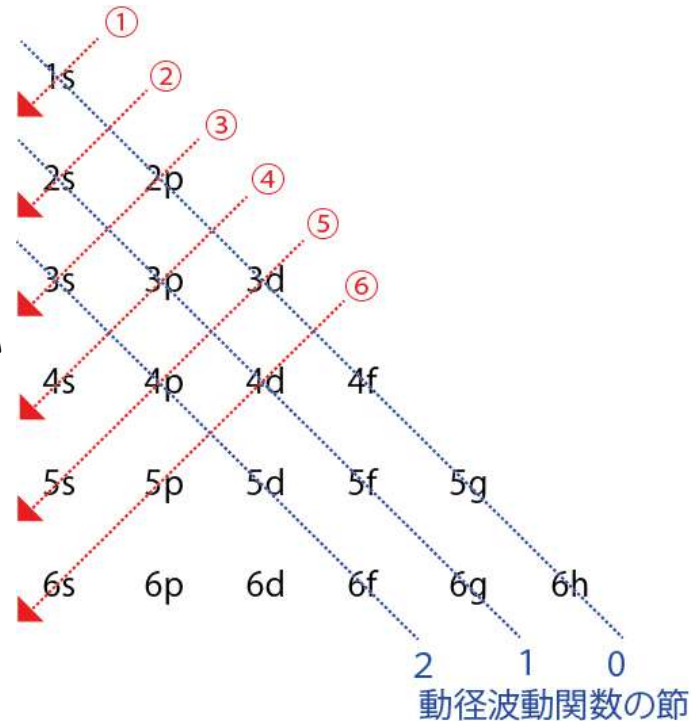
$$H = \sum_{i=1}^Z \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_i} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

- 平均場近似（一電子近似、独立粒子模型）
 - 他の電子からの影響を平均ポテンシャルで置き換える。



電子配置

- 電子間に相互作用がない (V_{eff} で勘定されている) とすると、
- 電子が M 個あるとき、原子の電子状態は各準位にパウリの排他律を満たしつつ、エネルギーの低い軌道から、電子を配置することで得られる。
 - 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, ...
- l によるエネルギー差は電子間の
- クーロン相互作用に由来する。
 - 他の電子による原子核のポテンシャルの遮蔽。
 - l が大きいとより原子核から離れた位置を周回 (s電子のみ原点で振幅を持つ。)
 - n が同じとき、 l が大きい方がエネルギーは高い
- $(2l+1)$ 個の軌道への詰め方 (磁性の起源)
 - 電子間のクーロン相互作用 (フント則)
 - スピン軌道相互作用



周期律

- メンデレーエフ (1868)
- 原子を原子量 (原子番号) の小さい順に並べると、類似の性質を持つ元素が周期的に現れる。
- 元素の化学的な傾向をうまく整理できる。
 - 周期表を左から右にすすむと、
 - 原子半径は減少する。
 - イオン化エネルギーは増大する。
 - 電子親和力は増大する。
 - つまり、電子はより原子核に強く束縛されている。
- 最外殻の電子が元素の化学的性質を決定している。
- 軌道が周期的に占有されることを反映

表 19-2 はじめの 36 元素の電子の配位

Z	元 素		$W_I(\text{eV})$	電 子 の 配 位							
				1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	各状態に存在する電子数			
1	H	水 素	13.6	1							
2	He	ヘリウム	24.6	2							
3	Li	リチウム	5.4		1						
4	Be	ベリリウム	9.3		2						
5	B	ホウ素	8.3	満席 (2)	2 1						
6	C	炭 素	11.3		2 2						
7	N	窒 素	14.5		2 3						
8	O	酸 素	13.6		2 4						
9	F	フッ素	17.4		2 5						
10	Ne	ネオン	21.6		2 6						
11	Na	ナトリウム	5.1			1					
12	Mg	マグネシウム	7.6			2					
13	Al	アルミニウム	6.0			2 1					
14	Si	ケイ素	8.1			2 2					
15	P	リン	10.5	—満席— (2)	(8)	2 3					
16	S	イオウ	10.4			2 4					
17	Cl	塩 素	13.0			2 5					
18	A	アルゴン	15.8			2 6					
19	K	カリウム	4.3				1				
20	Ca	カルシウム	6.1				2				
21	Sc	スカンジウム	6.5	—満席— (2)	(8)		1				
22	Ti	チタン	6.8			(8)	2				
23	V	バナジウム	6.7				3				
24	Cr	クロム	6.8				5				
25	Mn	マンガン	7.4				5				
26	Fe	鉄	7.9				6				
27	Co	コバルト	7.9				7				
28	Ni	ニッケル	7.6				8				
29	Cu	銅	7.7				10				
30	Zn	亜 鉛	9.4				10				
31	Ga	ガリウム	6.0				2 1				
32	Ge	ゲルマニウム	7.9				2 2				
33	As	ヒ 素	9.8	—満 席— (2)	(8)		2 3				
34	Se	セレン	9.7			(18)	2 4				
35	Br	臭 素	11.8				2 5				
36	Kr	クリプトン	14.0				2 6				

周期表 (The periodic table)

1 H 1s																	2 He 1s ²
3 Li 1s ² 2s	4 Be 1s ² 2s ²											5 B 2s ² 2p	6 C 2s ² 2p ²	7 N 2p ³	8 O 2p ⁴	9 F 2p ⁵	10 Ne 2p ⁶
11 Na 3s	12 Mg 3s ²											13 Al 3s ² 3p	14 Si 3s ² 3p ²	15 P 3p ³	16 S 3p ⁴	17 Cl 3p ⁵	18 Ar 3p ⁶
19 K 4s	20 Ca 4s ²	21 Sc 4s ² 3d	22 Ti 4s ² 3d ²	23 V 4s ² 3d ³	24 Cr 4s 3d ⁵	25 Mn 4s ² 3d ⁵	26 Fe 4s ² 3d ⁶	27 Co 4s ² 3d ⁷	28 Ni 4s ² 3d ⁸	29 Cu 4s 3d ¹⁰	30 Zn 4s ² 3d ¹⁰	31 Ga 4s ² 4p	32 Ge 4s ² 4p ²	33 As 4s ² 4p ³	34 Se 4s ² 4p ⁴	35 Br 4p ⁵	36 Kr 4p ⁶
37 Rb 5s	38 Sr 5s ²	39 Y 5s ² 4d	40 Zr 5s ² 4d ²	41 Nb 5s 4d ⁴	42 Mo 5s 4d ⁵	43 Tc 5s ² 4d ⁵	44 Ru 5s 4d ⁷	45 Rh 5s 4d ⁸	46 Pd 4d ¹⁰	47 Ag 5s 4d ¹⁰	48 Cd 5s ² 4d ¹⁰	49 In 5s ² 5p	50 Sn 5s ² 5p ²	51 Sb 5s ² 5p ³	52 Te 5s ² 5p ⁴	53 I 5p ⁵	54 Xe 5p ⁶
55 Cs 6s	56 Ba 6s ²	57 La 6s ² 5d	72 Hf 6s ² 5d ²	73 Ta 6s ² 5d ³	74 W 6s ² 5d ⁴	75 Re 6s ² 5d ⁵	76 Os 6s ² 5d ⁶	77 Ir 6s ² 5d ⁷	78 Pt 6s 5d ⁹	79 Au 6s 5d ¹⁰	80 Hg 6s ² 5d ¹⁰	81 Tl 6s ² 6p	82 Pb 6s ² 6p ²	83 Bi 6s ² 6p ³	84 Po 6s ² 6p ⁴	85 At 6p ⁵	86 Rn 6p ⁶
87 Fr 7s	88 Ra 7s ²	89 Ac 7s ² 6d															

58 Ce 6s ² 5d4f	59 Pr 6s ² 4f ³	60 Nd 6s ² 4f ⁴	61 Pm 6s ² 4f ⁵	62 Sm 6s ² 4f ⁶	63 Eu 6s ² 4f ⁷	64 Gd 6s ² 5d4f ⁷	65 Tb 6s ² 4f ⁹	66 Dy 6s ² 4f ¹⁰	67 Ho 6s ² 4f ¹¹	68 Er 6s ² 4f ¹²	69 Tm 6s ² 4f ¹³	70 Yb 6s ² 4f ¹⁴	71 Lu 6s ² 5d4f ¹⁴
-------------------------------------	--	--	--	--	--	--	--	---	---	---	---	---	---

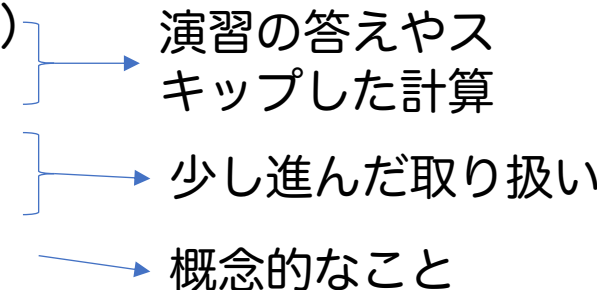
ランタノイド (希土類)

90 Th 7s ² 6d ²	91 Pa 7s ² 6d5f ²	92 U 7s ² 6d5f ³	93 Np 7s ² 6d5f ⁴	94 Pu 7s ² 5f ⁶	95 Am 7s ² 5f ⁷	96 Cm 7s ² 6d5f ⁷	97 Bk 7s ² 5f ⁹	98 Cf 7s ² 5f ¹⁰	99 Es 7s ² 5f ¹¹	100 Fm 7s ² 5f ¹²	101 Md 7s ² 5f ¹³	102 No 7s ² 5f ¹⁴	103 Lr 7s ² 6d5f ¹⁴
--	--	---	--	--	--	--	--	---	---	--	--	--	--

アクチノイド

図 1・4 周期表と基底状態における電子状態。電子が詰まった内側の軌道は、スペースの関係で省いている。

まとめ

- 量子力学の基本的な考え方
- 古典力学の限界と量子力学の萌芽
- 波動関数の意味と物理量との対応
- いくつかの計算例
- 水素原子と周期律
- 残された話題：散乱状態、摂動論、時間に依存する系、多電子系（磁性、電子相関）
- 参考文献
 1. 上羽弘「工学系のための量子力学」（森北出版）
 2. 朝永振一郎「量子力学」（みすず書房）
 3. J. J. Sakurai「現代の量子力学」（吉岡書店）
 4. ファインマン物理学5「量子力学」（岩波書店）
 5. 清水明「新版 量子論の基礎」（サイエンス社）
 - 演習の答えやスキップした計算
 - 少し進んだ取り扱い
 - 概念的なこと

演習① プランクの輻射公式

- $\frac{h\nu}{k_B T} \ll 1$ の時、プランクの式がレイリージーンズの式に帰着することを示せ。

- プランクの式：
$$U(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \nu^2 d\nu$$

- $\frac{h\nu}{k_B T} \ll 1$ の時、テーラー展開： $e^x = 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \dots$ を用いて、 $\frac{h\nu}{k_B T}$ の一次までとると、

$$U(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu}{1 + h\nu/k_B T - 1} \nu^2 d\nu = \frac{8\pi}{c^3} k_B T \nu^2 d\nu \quad \text{レイリージーンズの式}$$

- $\frac{h\nu}{k_B T} \gg 1$ の時は分母の -1 は無視できるので、

$$U(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T}} \nu^2 d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} e^{-h\nu/k_B T} \nu^3 d\nu \quad \text{ウィーンの式}$$

演習② エネルギー量子

- エネルギーの平均値 $\langle E \rangle$ を計算しなさい。 $\beta = \frac{1}{k_B T}$ とする。

- E が連続の場合： $\langle E \rangle = \frac{\int_0^\infty E e^{-\beta E} dE}{\int_0^\infty e^{-\beta E} dE} = k_B T$

∴分子を部分積分：

$$\int_0^\infty E e^{-\beta E} dE = -\frac{1}{\beta} E e^{-\beta E} \Big|_0^\infty + \frac{1}{\beta} \int_0^\infty e^{-\beta E} dE$$
$$= \frac{1}{\beta} \int_0^\infty e^{-\beta E} dE$$

- E が離散的の場合： $\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^\infty n \varepsilon e^{-n\beta \varepsilon}}{\sum_{n=0}^\infty e^{-n\beta \varepsilon}} = \frac{\varepsilon}{e^{\beta \varepsilon} - 1}$

分母を β で微分すると、 $\frac{d}{d\beta} (\sum_{n=0}^\infty e^{-n\beta \varepsilon}) = \sum_{n=0}^\infty n \varepsilon e^{-n\beta \varepsilon}$

また、 $\sum_{n=0}^\infty e^{-n\beta \varepsilon} = \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon}}$ を用いると、

$$\frac{d}{d\beta} (\sum_{n=0}^\infty e^{-n\beta \varepsilon}) = \frac{d}{d\beta} \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon}} \right) = \frac{\varepsilon e^{-\beta \varepsilon}}{(1 - e^{-\beta \varepsilon})^2} \quad \text{よって、} \langle E \rangle = \frac{\varepsilon e^{-\beta \varepsilon}}{1 - e^{-\beta \varepsilon}} = \frac{\varepsilon}{e^{\beta \varepsilon} - 1}$$

演習③ ボーアの水素原子模型

- 力の釣り合いより、 $\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \longrightarrow mv^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \dots (*)$

- エネルギーは運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \dots (#)$$

- ボーアの量子条件より、 $l = mvr = \hbar n$ よって、 $v = \frac{\hbar n}{mr} = \frac{hn}{2\pi mr}$

- これを(*)に代入して整理すると、 $r = r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{m\pi e^2} n^2 = a_B n^2$

$$a_B \text{ (ボーア半径)} = \frac{\epsilon_0 h^2}{m\pi e^2} = 0.529177249 \times 10^{-10} \text{ (m)}$$

- 得られた r を(#)に代入して、 $E = E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_B} \frac{1}{n^2}$

演習④-1 ハミルトニアンのエルミート性

- $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V$ がエルミートであることを示す。
- V の部分は、 $\int \psi^* V \phi dx = \int V \psi^* \phi dx$ よりエルミート
- $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$ の部分も、下の計算よりエルミートである。

$$\begin{aligned} \int \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) \phi dx &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi^* \frac{d^2 \phi}{dx^2} dx = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\psi^* \frac{d\phi}{dx} \Big| - \int \frac{d\psi^*}{dx} \frac{d\phi}{dx} dx \right] \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \int \frac{d\psi^*}{dx} \frac{d\phi}{dx} dx = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d\psi^*}{dx} \phi \Big| - \int \frac{d^2 \psi^*}{dx^2} \phi dx \right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int \frac{d^2 \psi^*}{dx^2} \phi dx = \int \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} \right)^* \phi dx \end{aligned}$$

- 以上よりハミルトニアン $\hat{H}$ はエルミート

演習④-2 規格化定数の時間依存性

- $\hat{H}$ の固有関数 ψ について、 $\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx = 0$ を示す。

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) dx \quad \cdots (*)$$

- ここで、シュレーディンガー方程式とその複素共役から、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi, \quad -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^* = (\hat{H} \psi)^*$$

- これを(*)代入すると、

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{1}{i\hbar} (H\psi)^* \psi + \psi^* \frac{1}{i\hbar} H\psi \right) dx \\ &= \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} ((H\psi)^* \psi - \psi^* H\psi) dx = 0 \end{aligned}$$

最後の等号は
 H のエルミート性

- よって、規格化定数が時間に依存しないことが確かめられた。

演習⑤ エーレンフェストの定理

- 演習④-1と同じように部分積分を繰り返す計算を行う。

$$\begin{aligned}
 \frac{d\langle x \rangle}{dt} &= \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{x} \psi dx = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t} x \psi + \psi^* x \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) dx \\
 &= \frac{\hbar}{2mi} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} x \psi + \psi^* x \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right) dx \\
 &= \frac{1}{m} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) dx = \frac{\langle p \rangle}{m}
 \end{aligned}$$

この部分について

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} x \psi dx &= x \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \Big| - \int \frac{\partial(x\psi)}{\partial x} \frac{\partial \psi^*}{\partial x} dx = - \frac{\partial(x\psi)}{\partial x} \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \Big| + \int \frac{\partial^2(x\psi)}{\partial x^2} \psi^* dx \\
 &= \int \frac{\partial}{\partial x} \left(\psi + x \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \psi^* dx = \int \left(2 \frac{\partial \psi}{\partial x} + x \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right) \psi^* dx
 \end{aligned}$$

- 第2項にも同じ計算を行って整理する。

演習⑥ 期待値の時間発展

- $\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle$ を確かめる。
- $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi$ とその複素共役 $-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^* = (\hat{H} \psi)^*$ から
- $\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi$ 、 $\frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar} (\hat{H} \psi)^*$ これを用いる。

$$\begin{aligned} \frac{d\langle A \rangle}{dt} &= \frac{d}{dt} \int \psi^* \hat{A} \psi dx = \int \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \hat{A} \psi + \psi^* \hat{A} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) dx \\ &= \int \left(-\frac{1}{i\hbar} (\hat{H} \psi)^* \hat{A} \psi + \psi^* \hat{A} \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi \right) dx \\ &= \frac{i}{\hbar} \int \left((\hat{H} \psi)^* \hat{A} \psi - \psi^* \hat{A} \hat{H} \psi \right) dx = \frac{i}{\hbar} \int \psi^* (\hat{H} \hat{A} - \hat{A} \hat{H}) \psi dx \\ &= \frac{i}{\hbar} \int \psi^* [\hat{H}, \hat{A}] \psi dx = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle \end{aligned}$$

演習⑦ 運動方程式

- $[\hat{H}, \hat{x}] = -\frac{i\hbar}{m}\hat{p}$ であることを示す。
- $[\hat{p}^2, \hat{x}] = \hat{p}^2\hat{x} - \hat{x}\hat{p}^2 = \hat{p}(\hat{p}\hat{x} - \hat{x}\hat{p}) + (\hat{p}\hat{x} - \hat{x}\hat{p})\hat{p}$
 $= \hat{p}[\hat{p}, \hat{x}] + [\hat{p}, \hat{x}]\hat{p} = -2i\hbar\hat{p}$
- よって、運動エネルギー $-\frac{\hat{p}^2}{2m}$ について、 $[\frac{\hat{p}^2}{2m}, \hat{x}] = -\frac{i\hbar}{m}\hat{p}$
- V の部分は x と交換するので、 $[\hat{H}, \hat{x}] = -\frac{i\hbar}{m}\hat{p}$
- $\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{x}] \rangle = \frac{\langle p \rangle}{m}$
- $[\hat{H}, \hat{p}]\varphi = [\frac{\hat{p}^2}{2m} + V, \hat{p}]\varphi = -i\hbar \left(V \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} (V\varphi) \right) = i\hbar \frac{\partial V}{\partial x} \varphi$
- よって、 $[\hat{H}, \hat{p}] = i\hbar \frac{\partial V}{\partial x}$
- $\frac{d\langle p \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{p}] \rangle = -\left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle$

演習⑧ 同時固有関数

- $\hat{A}, \hat{B}$ が交換するならば、 $\hat{A}, \hat{B}$ の同時固有関数が存在する。

- $\hat{A}\varphi_i = a_i\varphi_i$ とすると、左から φ_j^* をかけて積分すると、

$$\int \varphi_j^* \hat{A} \varphi_i dx = a_i \int \varphi_j^* \varphi_i dx = a_i \delta_{ij}$$

- $[\hat{A}, \hat{B}]$ について次の積分を計算すると、

$$\begin{aligned} \int \varphi_j^* [\hat{A}, \hat{B}] \varphi_i dx &= a_j \int \varphi_j^* \hat{B} \varphi_i dx - a_i \int \varphi_j^* \hat{B} \varphi_i dx \\ &= (a_j - a_i) \int \varphi_j^* \hat{B} \varphi_i dx = 0 \end{aligned}$$

- これは、 $\int \varphi_j^* \hat{B} \varphi_i dx \neq 0$ となるのは、 $a_j = a_i$ の時だけであることを示している。よって、 $\int \varphi_j^* \hat{B} \varphi_i dx = b_i \delta_{ij}$ つまり、 φ_i は $\hat{B}$ の固有関数でもある。
- 上の計算では $\hat{A}$ の固有値に縮退がないと仮定しているが、縮退がある場合も正しいことを示すことができる。

演習⑨ 無限障壁井戸の波動関数

- 規格化定数 $B = \sqrt{\frac{2}{d}}$ であることを示す。
- 境界条件を満たす波動関数は、 $\varphi(x) = B \sin kx$
- 規格化積分：

$$\begin{aligned} 1 &= \int_0^d |\varphi(x)|^2 dx = \int_0^d \varphi(x)^* \varphi(x) dx = |B|^2 \int_0^d \sin^2 kx dx \\ &= |B|^2 \frac{1}{2} \int_0^d (1 - \cos 2kx) dx = \frac{|B|^2}{2} \left[x - \frac{1}{2k} \sin 2kx \right]_0^d = \frac{|B|^2}{2} d \end{aligned}$$

ここで、 $k = \frac{n\pi}{d}$, ($n = 1, 2, 3, \dots$)を用いた。

- よって、 $B = \sqrt{\frac{2}{d}}$ (ただし、位相の不定性は残る)

演習⑩ スピン角運動量演算子の交換関係

- S_x, S_y, S_z が角運動量の交換関係 $[S_i, S_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} S_k$ を満たすことを示しなさい。

$$S_z := \begin{pmatrix} \frac{\hbar}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar}{2} \end{pmatrix}, S_x := \begin{pmatrix} 0 & \frac{\hbar}{2} \\ \frac{\hbar}{2} & 0 \end{pmatrix}, S_y := \begin{pmatrix} 0 & -\frac{i\hbar}{2} \\ \frac{i\hbar}{2} & 0 \end{pmatrix}$$

- 例えば、

$$\begin{aligned} [S_x, S_y] &= S_x S_y - S_y S_x = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\hbar}{2} \\ \frac{\hbar}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -\frac{i\hbar}{2} \\ \frac{i\hbar}{2} & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & -\frac{i\hbar}{2} \\ \frac{i\hbar}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \frac{\hbar}{2} \\ \frac{\hbar}{2} & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \frac{i\hbar^2}{4} & 0 \\ 0 & -\frac{i\hbar^2}{4} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} -\frac{i\hbar^2}{4} & 0 \\ 0 & \frac{i\hbar^2}{4} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{i\hbar^2}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{i\hbar^2}{2} \end{pmatrix} = i\hbar \begin{pmatrix} \frac{\hbar}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar}{2} \end{pmatrix} = i\hbar S_z \end{aligned}$$

- 他も同様に計算できる。