構造化学 6回目

前回、量子力学の導入と一次元の無限に深いポテンシャルの中の1粒子の問題を解いた。今回は量子力学の導入をたった1回で行うという大変無茶を行う。

従って全体像を大まかになんとなくイメージをつかんでもらうという話になる。

6-1　線形代数予習（ユニタリ行列、エルミート行列、対角化）

6-2　関数空間がベクトル空間と見えてくる第1歩＋内積
　　ー関数をピクセルで表す比喩を用いてー

6-3　量子力学の公理

6-4　シュレーディンガー方程式をたてるー正準量子化

6-1 線形代数予習

ⓐ 量子力学を語る言語 = 線形代数

○ V を n次元 複素ベクトル空間とする.

$\mathbb{C} \ni \alpha, \beta \quad V \ni x, y$ で $\quad \alpha x + \beta y \in V$

線形性

量子力学で 出てくる行列は エルミート行列とユニタリ行列のみ!

ⓑ エルミート行列の定義

$n \times n$の行列 H について $H_{ij} = H_{ji}^*$: 転置+複素共役をとって、もとにもどる。

このとき H を エルミート行列とよぶ

(例) $I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$, $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$

$$H = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 0 & 6+i \\ 2 & 3 & 4-5i & 0 \\ 0 & 4+5i & 5 & 0 \\ 6-i & 0 & 0 & 9 \end{pmatrix}$$

$H = H^\dagger$ と書くことが多い

$\dagger$: 転置+複素共役

ⓒ ユニタリ行列の定義

$U^{-1} = U^\dagger$ 転置共役が逆行列になる

(例) $\begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}$ $U = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\phi} \end{pmatrix}$ $H = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$ 上記 $I, \sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ はエルミートかつユニタリ

$|\det U| = 1 \Leftrightarrow U$ は線形写像とすると

ベクトルの長さを変えない $\Rightarrow$ 座標変換

ユニタリ行列は、n次元ベクトル空間の正規直交基底

$e_1\, e_2\, e_3 \cdots e_n$ を使って $U = (e_1\, e_2\, e_3 \cdots e_n)$ と書ける。

ⓓ 対角化と固有値

1. $n\times n$ 行列 H に対して n 次元ベクトル x スカラ λ $Hx=\lambda x$ が成立するとき

x は 固有ベクトル
λ は 固有値 とよぶ

2. エルミート行列のとき.

- 固有値がすべて実数. (証明せよ)
- 異なる固有値に対応する固有ベクトルは直交する (証明せよ)
- 完全な正規直交固有ベクトル系をもつ

H について $Hx_i=\lambda_i x_i$ $(i=1,\cdots,n)$

とすると $H=\sum^n \lambda_i\, x_i\cdot x_i^\dagger$ と書ける

完全の意味: H の固有ベクトルたちは必ず n 本とれる. (=次元の数)

$\Rightarrow$ $\forall y\in\mathbb{C}^n$ も $y=\sum_{i=1}^n x_i c_i$ (c_i はスカラー)

と H の固有ベクトル達 $\{x_i\}_{i=1,\cdots,n}$ の線形結合で書ける!

- いつでもユニタリ行列で対角化できる

$$UHU^\dagger=\begin{pmatrix}\lambda_1 & & & & 0\\ & \lambda_2 & & & \\ & & \lambda_3 & & \\ & & & \ddots & \\ 0 & & & & \lambda_n\end{pmatrix}$$

☆ 量子力学では, でてくるベクトル空間の次元は一般に無限となるが, 恐れずに。有限次元ベクトル空間の考え方でほぼおしとおせる。
厳密な議論は数学科の友人に教えてもらって下さい。

6-2. 関数空間がベクトル空間に見えてくる第1歩 + 内積
— 関数をピクセルで表すという比喩を用いて —

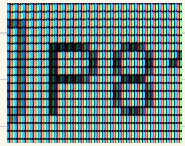
量子力学で出てくる関数 $f(x)$ $(f: \mathbb{R} \to \mathbb{C})$ は 絶対二乗積分できる。

即ち
$$\int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|^2 dx < \infty$$

物理的には、$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$ 粒子がどこかに存在する確率は1にでもなければならない ということからきている。

このような関数たちの空間 $\mathcal{H}$ をヒルベルト空間とよぶ。

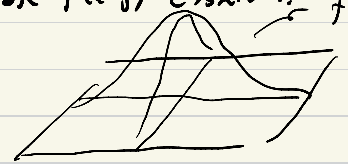
ヒルベルト空間 $\mathcal{H}$ は 線形空間 である。(!?!?)

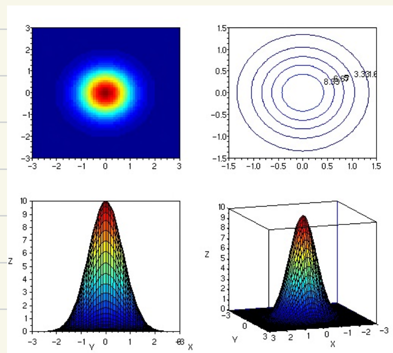


→ 2次元になるが喩えとして

スマホやタブレット、テレビなど考える。どんな写真、絵でも映せる。(というか、そういうものに限る)

関数 $f(x,y)$ を考えたい。 $f(x,y) = e^{-(x^2+y^2)}$





すべての関数 ⇔ スマホ、タブレットにうつったもの と考える

実用的には、$10^{1000000}$ m × $10^{1000000}$ m のスクリーン を考え、

1ピクセル $10^{-100000}$ m × $10^{-1000000}$ m として

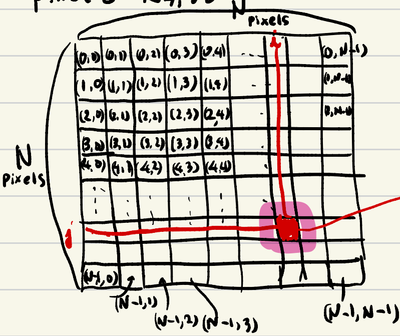
光度 $0 \sim 10^{100000}$ 青・正 赤・白など $f(x,y)$ の 値を表す

ほとんどの関数を $f(x,y)$ をスクリーン上にとても良い 近似で映せる。

実質無限だがあくまで有限

スクリーン、ピクセル、光度を無限にとばすのは 数学でやって下さい。"あくまで ざっくり いけそうだな" 的な ものです。

pixelを定義する



pixelを左図の様に定義して、特性関数 $\{\chi_{ij}\}$ $i=0,1,2,\dots,N-1$ $j=0,1,2,\dots,N-1$

$$\chi_{ij}(x,y)=\begin{cases}1 & (x,y)\text{が}(i,j)\text{ pixelにあるとき}\\ 0 & \text{それ以外}\end{cases}$$

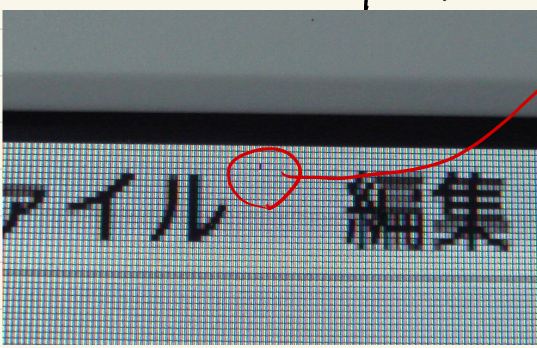
たちを考える。

このとき、(スクリーン上に映る)任意の{画像/関数} $\psi(x,y)=\sum_{i=0,\,j=0}^{N-1}\chi_{ij}(x,y)C_{ij}$ 　C_{ij}は実数
で大変良く近似できる。

このとき $\chi_{ij}(x,y)$ は "有限次元 N×N {ベクトル/pixel} 空間" の "基底" となる。

基底の不完全性は、"1つでも pixelが欠けると" つまり $\chi_{ij}(x,y)$が1つでも欠けると
(スクリーンに映る) 任意の{関数/画像}は再現できないものが生じると喩えられる

pixel抜け, pixel欠け
ドット欠け



基底の完全性 ⇔ pixel欠けがない

$\{\chi_{ij}(x,y)\}_{\substack{i=0,1,\dots,N-1\\ j=0,1,\dots,N-1}}$ のような関数の組を 完全系 とよぶ。

基底が全部そろってる
pixelが 〃
pixel欠けがないものの組

14:23
-14:26

関数の内積

量子力学では、$\psi(x)$, $\phi(x)$ という状態が与えられたとき、

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\phi(x)\,dx$$ を内積とよぶ。

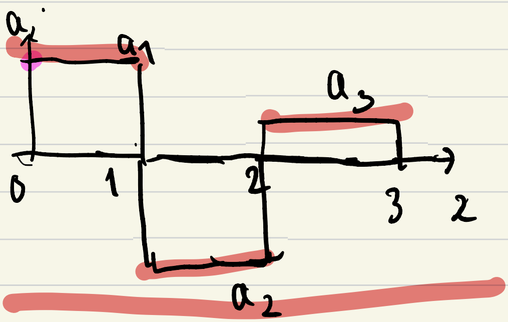
これを直観的に理解してみよう。

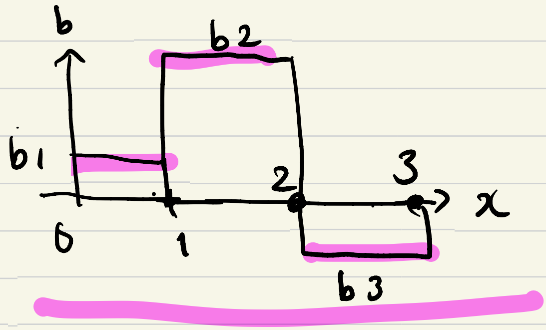
3次元ベクトル $a=(a_1\ a_2\ a_3)$ $b=(b_1\ b_2\ b_3)$

のとき、 $a\cdot b = a_1b_1 + a_2b_2 + a_3b_3$

$= \sum_i a_i b_i$

であった。これを、添字を x 軸と思って関数におきかえる。





$$a(x) = \begin{cases} a_1 & 0\leq x<1 \\ a_2 & 1\leq x<2 \\ a_3 & 2\leq x<3 \end{cases}$$

$$b(x) = \begin{cases} b_1 & 0\leq x<1 \\ b_2 & 1\leq x<2 \\ b_3 & 2\leq x<3 \end{cases}$$

14:26—14:30

この2つの関数の積をとって積分してみる。

$$\int_0^3 a(x)\cdot b(x)\,dx = \int_0^1 a(x)\cdot b(x)\,dx + \int_1^2 a(x)b(x)\,dx + \int_2^3 a(x)b(x)\,dx$$

$$= a_1 b_1 \int_0^1 dx + a_2 b_2 \int_1^2 dx + a_3 b_3 \int_2^3 dx$$

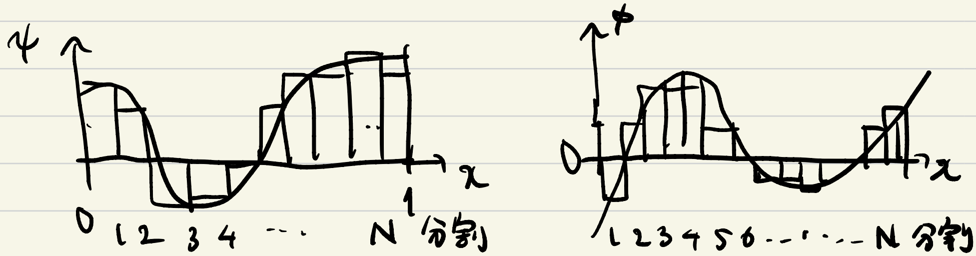
$$= a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3$$ 内積と一致!

$[0, 1]$ 上の関数 $\psi(x)$, $\phi(x)$ について、内積を

$\int_0^1 \psi^*(x)\phi(x)\,dx$ で定義する、その意味を考える。

(あとで、$[0, 1]$ でなく $[-\infty, \infty]$ にしたら良いので、今は大らかに考える)

まず、$[0, 1]$ で ψ, ϕ を N 等分にたんざくのように切りわけ、近似する。



したとき、

$$\psi(x) \underset{\text{近似}}{\simeq} \begin{cases} \psi\left(\frac{1}{N}\right) & 0 \leq x < \frac{1}{N} \\ \psi\left(\frac{2}{N}\right) & \frac{1}{N} \leq x < \frac{2}{N} \\ \psi\left(\frac{N-1}{N}\right) & \frac{N-1}{N} \leq x \leq 1 \end{cases} \qquad \phi(x) \underset{\text{近似}}{\simeq} \begin{cases} \phi\left(\frac{1}{N}\right) & 0 \leq x < \frac{1}{N} \\ \phi\left(\frac{2}{N}\right) & \frac{1}{N} \leq x < \frac{2}{N} \\ \vdots & \vdots \\ \phi\left(\frac{N-1}{N}\right) & \frac{N-1}{N} \leq x \leq 1. \end{cases}$$

こうすると、$\psi\left(\frac{1}{N}\right)\phi\left(\frac{1}{N}\right)\cdot\frac{1}{N} + \psi\left(\frac{2}{N}\right)\phi\left(\frac{2}{N}\right)\frac{1}{N} + \psi\left(\frac{3}{N}\right)\phi\left(\frac{3}{N}\right)\frac{1}{N} \cdots$ を内積を考えると自然、一方

$$\sum_{k=1}^{N} \psi\left(\frac{k}{N}\right)\cdot\phi\left(\frac{k}{N}\right)\frac{1}{N} \fallingdotseq \int_0^1 \psi(x)\cdot\phi(x)\,dx$$ なので、

内積は積分すると定義するのが自然、とわかる。

どこらへんがベクトル空間となるか？（イメージ、あいまい）

	（数）ベクトル空間 V	ヒルベルト空間 $\mathcal{H}$
元	数をならべたもの $\begin{pmatrix}1\\2\\3\end{pmatrix}$	関数そのもの $f(x)$ ただし $\int \lvert f(x)\rvert^2 dx < \infty$
次元	有限（1年生）	一般に無限、（可算無限）
標準基底	$e_1=\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}$ $e_2=\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}$ $e_3=\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$	特性関数（の有限近似） $\chi_i(x) = \begin{cases} 1 & x=i \text{ pixel内} \\ 0 & \text{それ以外} \end{cases}$ $i=1,2,\cdots\infty$
ベクトル表現	$V \ni {}^\forall y$ $y = \sum_{i=}^{n} e_i c_i$	$\mathcal{H} \ni {}^\forall f$ $f(x) = \sum_{i=1}^{\infty} \chi_i(x) c_i$ と展開できる
内積	$\langle a, b \rangle = \sum_{i=1}^{n} a_i b_i$	$\langle \phi, \chi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x) \psi(x) dx$
行列の成分	$(A)_{ij} = \langle e_i^t, A e_j \rangle$	$A_{ij} = \int_{-\infty}^{\infty} \chi_i^*(x) A(x) \chi_j(x) dx$
エルミート行列の固有値	完全系を張る $H x_i = \lambda_i x_i$ λ_iはnコとれる かつ $V \ni {}^\forall y = \sum_{i}^{n} x_i a_i$	完全系を張る $A \phi_i(x) = a_i \phi_i(x)$ $i=1,\cdots,\infty$ かつ $\mathcal{H} \ni {}^\forall \psi(x) = \sum_{i=1}^{\infty} \phi_i(x) c_i$

6-3. 量子力学の公理 (1次元)

公理I. 物理系の状態は複素ヒルベルト空間$\mathcal{H}$の$\left\{\begin{array}{l}\text{波動関数}\\\text{ベクトル}\\\text{状態}\end{array}\right\}$ $\psi(x)$で表わされる.

$\mathcal{H} \ni \psi(x), \phi(x)$　$\mathbb{C} \ni \alpha, \beta$ としたら, $\alpha\psi(x)+\beta\phi(x) \in \mathcal{H}$.

これは、線形重ねあわせの原理 $\left\{\begin{array}{l}\text{電子}\\ C_{60}\text{分子}\end{array}\right\}$ が干渉縞ができるのは 線形重ねあわせ のおかげ

公理II. 物理量

物理量;つまり 観測量 (observable) は $\mathcal{H}$ 上のエルミート演算子 $\hat{A}$で表わされる

エルミート行列の固有値は実数なので測定値も実数にしたい.(自然の要請)

例). 位置演算子 $\hat{x}\psi(x) = x\psi(x)$

運動量演算子 $\hat{p} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$

クーロン引力 $\frac{1}{\hat{r}} = \frac{1}{r}$

定理 $-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ はエルミート演算子である.

公理III. 測定

物理量を$\hat{A}$. $\hat{A}$の固有値.固有ベクトルを $\hat{A}\chi_i(x) = a_i\chi_i(x)$ $(i=1,\cdots,\infty)$ とする。

系の$\left\{\begin{array}{l}\text{状態}\\\text{ベクトル}\\\text{波動関数}\end{array}\right\}$が$\psi$ のとき $\psi(x) = \sum_{i=1}^{\infty} c_i\chi_i(x)$ と書ける。

$\left(\int|\chi_i|^2=1 \text{ かつ } \int|\psi(x)|^2_{dx}=1\right.$ に規格化されているとする$\left.\right)$

さて. ここで $\hat{A}$を測定すると

① 測定値 a_iの どれか

② 確率 $P(a_i) = |c_i|^2$

③ 測定後の系の$\left\{\begin{array}{l}\text{状態}\\\text{ベクトル}\\\text{波動関数}\end{array}\right\}$は. $\chi_i(x)$ に収縮. (写射)

13:40-45

公理I (補足)

● 波動関数は線形の波である。

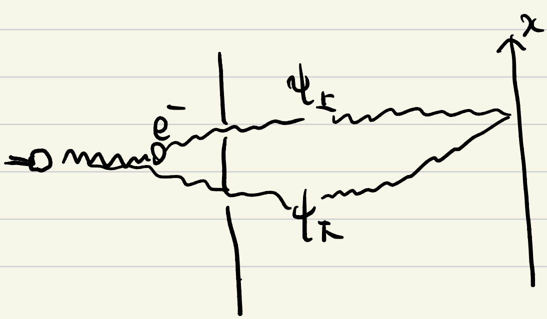
電子の2重スリット実験では、電子が"波"となって自分自身と干渉していた。ψ, ϕを波動関数としてα, βを任意の複素数とすると、$\alpha\psi+\beta\phi$も波動関数となる。

これは、線形代数でも習った(はず)の α, βを任意のスカラー μ, νを任意のベクトルとしたとき、$\alpha\mu+\beta\nu$もベクトルである。

ベクトル空間の公理と全く同じ形をしている。

二重スリットでは、上のスリットを通る波動関数を$\psi_{上}$,
下のスリットを通る波動関数を$\psi_{下}$
としたとき、$\psi_{上}+\psi_{下}$として波が重ね合わされる。

スクリーン上での座標をxとすると



$\psi_{上}(x)+\psi_{下}(x) = 0$ となる点は暗線であった

定理　$\hat{A}$の期待値$\langle \hat{A} \rangle$は

$$\langle \psi, A\psi \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} |c_i|^2 a_i \quad \text{または} \quad \langle \hat{A} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) A \psi(x)\, dx$$

公理 IV　時間発展

$t=t$ 系の$\left\{ \begin{array}{l} \text{状態} \\ \text{ベクトル} \\ \text{波動関数} \end{array} \right\}$が$\psi(x,t)$のとき、$\psi(x,t)$は、シュレーディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x,t) = \hat{H} \psi(x,t)$$

に従う。$\hat{H}$は、系のハミルトニアン

定理　$\hat{H}$が時間に陽に依存しないとき、

$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x,t) = \hat{H} \psi(x,t)$は、

時間に依存しないシュレーディンガー方程式

$$H\varphi(x) = E\varphi(x)$$

に変形できる。

$H\varphi(x) = E\varphi(x)$ のとき、　φ: エネルギーの固有状態
E: 固有エネルギー

解は一般に無限個ある。$\varphi_1(x), \varphi_2(x), \varphi_3(x) \cdots$
$E_1, \ E_2, \ E_3 \cdots$

例えば、系にある粒子の エネルギー を測定するとは どういうことだろうか?

前提

- 系のハミルトニアンは $\hat{H}$ で、シュレーディンガー方程式 $\hat{H}\psi_j = E_j \psi_j$ $(j=1,2,\cdots\infty)$ は解けているとする。

- 系は状態 ψ にあるとする。

- さらに、$\psi = \sum_{j=1}^{\infty} \psi_j c_j$ で 展開できることが知られている (線形代数でいうところの基底に分解)

- 規格化のため一般性を失わずに $\sum_{j=1} |c_j|^2 = 1$ とできる。

ψ であったとき エネルギーを測定する

↓

ψ_j の どれかに $|c_j|^2$ の確率で 収縮

↓

エネルギーの測定値として E_j を得る。

(エネルギーの測定方法については明記していない。あくまで原理的な話である)

つまり系のエネルギーを測定すれば シュレーディンガー方程式が解ける(?)

例.

$$H = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$ のとき.

$x_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ $\lambda_1 = -1$ $x_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ $\lambda_2 = 1$

系が $x = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$ という状態にあるとき. Hを測定すると.

- 0.5の確率で. $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$に収縮し. 測定値 -1 を得る.
- 0.5の 〃 $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$に収縮し. 測定値 1 を得る.

例. A男はB子が好きである。しかし.B子は.好きと無関心の間にある. B子の波動関数は. このとき

(B子) = (好き) $\cos\theta$ + (無関心) $\sin\theta$.

で表わされる. 規格化条件は $\cos^2\theta + \sin^2\theta = 1$ となっている。

たしかに. 確率 1で. (好き)状態と(無関心)状態のいずれかを得る。

A男は.B子の心を知りたい。好き演算子で. B子の測定をすると.

つまり"自分を好きか?"とA子にたずねるという演算子を作用させると.

確率 $\cos^2\theta$ で. (好き)にジャンプする. おめでとう(?) また $\sin^2\theta$ で(無関心)にジャンプする。残念.(?)

人間の心がよくわからないのは. 心理状態が線形に重ねあわされるからだろう。 勇気をもって(?) 演算子を作用させなければならないのもなかなかきびしい。(好き)にジャンプすれば良いが(無関心)にジャンプしたらその後.ずっとそのままだからだ。

6-4 正準量子化 シュレーディンガー方程式をたてる。

正準量子化は何故そうなるかよくわからないと思うが、実験で否定されたことはない

系の古典ハミルトニアン $H(p,x)$ がわかっているとする。

(大ざっぱに) 系のエネルギー表現を位置 x と運動量 p で表わしたもの (正しくは解析力学で)

↓

x はそのまま、$\boxed{p \text{ は } -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \text{ へおきかえる}}$ ($[x,p]=i\hbar$)

↓

量子力学的ハミルトニアンを得る $\hat{H}(x)$

例. 1次元、ポテンシャル $V(x)$ 下での粒子

古典的ハミルトニアン $H=\frac{p^2}{2m}+V(x)$

量子的ハミルトニアン $\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x)$

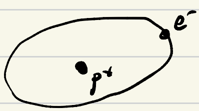
シュレーディンガー方程式 $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t)=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x)\right)\psi(x,t)$

時間に依存しないシュレーディンガー方程式 $\hat{H}\phi_n(x)=E_n\phi_n(x) \Leftrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\phi_n(x)+V(x)\phi_n(x)=E_n\phi_n(x)\ (n=1,\cdots,\infty)$

一般解 $\psi(x,t)=\sum_n c_n\phi_n(x)e^{-iE_nt/\hbar}$

例. 水素原子

古典的ハミルトニアン (陽子固定)



$$H=\frac{p_e^2}{2m_e}-\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$$

量子的ハミルトニアン

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)-\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$$

⇒ 次回からこれを解く。