3　量子論の基礎

電子は波と粒子の性質を持つため、電子を純粋な粒子として扱う（古典物理学）だけでは電子の性質を説明するのに不十分です。新しい枠組みが必要です。エルヴィン・シュレーディンガーは、量子力学のためのこの枠組みを開発しました。この章では、量子力学の公理を単純な着想から再現しようとします。

3.1　もし電子が波のように振る舞うなら

e^{-1} が波であるため、古典的な波動方程式が適用できます。

$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$　　　　解：$u(x,t) = \psi(x)\cos(\omega t)$

この解を微分方程式に代入します。

$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{\omega^2}{v^2}\psi(x) = 0$　　$\Rightarrow$　　$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E-V)\psi = 0$

$\Downarrow$

角周波数 $\omega = 2\pi\nu$

速度　$v = \lambda\nu$

(ド・ブロイの理論により)　$= \frac{h}{p}\nu$　　$\Big\}\Big\uparrow$　　$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi$

$= \frac{h\nu}{\sqrt{2m(E-V)}}$

$\uparrow$　　　　$\uparrow$

全エネルギー

$E = \frac{p^2}{2m} + V \Rightarrow p = \sqrt{2m(E-V)}$　　　　時間に依存しないシュレーディンガー方程式の標準形

この表からも、$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}$ が運動エネルギーを表す必要があることがわかります。運動エネルギーは $T = \frac{p^2}{2m}$ と書けるため、運動量 p も $i\hbar\frac{d\psi}{dx}$ と関連付けることができます。

3.2　量子力学の公理（時間に依存しない場合）

公理：公理とは、証明なしに真とされる文で、任意の分子の量子力学的研究（時間に依存しない場合）に必要な最小の文です。

1. システムの状態は $\psi(x)$ によって完全に指定されます。
   $\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\psi(x)dx = 1$、$\psi(x)$ はほとんどすべての場所で 2 回微分可能です。
2. すべての観測可能量には、量子力学において対応する線形エルミート演算子があります。
3. 演算子 $\hat{A}$ に関連する観測可能量は、以下を満たします。
   $\hat{A}\psi = a\psi.$
   $\uparrow$ $\nwarrow$
   演算子 実数
4. 観測可能量 $\hat{A}$ の平均は
   $\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{A}\psi dx$
5. ψ はシュレーディンガー方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$ の解です。

① $\psi(x)$ は何を表していますか？

古典的な統計力学で使用する確率分布、$f : \mathbb{R} \to \mathbb{R}$

量子力学の中では、$\psi(x)$、$\psi : \mathbb{R} \to \mathbb{C}$ は複素数値関数です。

虚数は実生活では役に立たないため、$\psi(x)$ は無意味です。
しかし、
$|\psi(x)|^2 = \psi^*(x)\psi(x)$ は、位置 x で粒子（例：電子）を見つける確率を表します。

$\uparrow$

振幅または絶対値

$\Downarrow$

$\int \psi^*(x)\psi(x)dx = 1$ 確率は正規化されなければなりません

3.3 演算子

3.3.1 演算子とは何か？

定義：演算子は、空間の要素に作用して同じ空間の他の要素を生成する写像です。
例
$f(x) = 3x^2 \leftarrow$ 関数
関数　　演算子　関数
$f(x) \rightarrow \boxed{\frac{d}{dx}} \rightarrow f'(x)$
$\hat{D}$
$\frac{df}{dx} = \underline{6x}$
$\searrow$
関数

3.3.2 線形演算子

「線形」の概念 $\cdots$ 線型性
線型代数の関数バージョン：
写像 f は、次の条件を満たす場合に限り、線形関数です：任意のスカラー定数 a について、

1. $f(x+y) = f(x) + f(y)$
2. $f(ax) = af(x)$

$f(x) = 3.5x$ は、この意味で線形関数です。ただし、通常の線形関数 $f(x) = ax + b$ は、b がゼロでない場合、2 番目の条件を満たさないため、線形関数としては認められません。$f(x)$ が線形であるためには、b はゼロでなければなりません。

演算子バージョン:
$\hat{A}$ は、次の条件を満たす場合に限り、線形です：任意のスカラー定数 a について、

1. $\hat{A}(f+g) = \hat{A}f + \hat{A}g$
2. $\hat{A}(af) = a\hat{A}f$

<u>*HW*</u> 1) 積分および 2) 微分が線形演算子であることを示してください。

3.3.3 エルミート演算子

行列言語では、
A がエルミートである場合、$A = (A^T)^*$。
以下の行列は、読者が確認できるように、エルミートです:

$$\begin{bmatrix} 2 & 2+i & i \\ 2-i & 3 & -2i \\ -i & 2i & 4 \end{bmatrix}$$

演算子言語では、
$\hat{A}$ がエルミートである場合、線形演算子 $\hat{A}$ は以下を満たす場合です：
$\int f^*(\hat{A}g)dx = \int g(\hat{A}f)^*dx$

数学の前提条件のセクションで述べたように、関数は列ベクトルであり、演算子はこのベクトルを別のベクトルに写像します（つまり、n x n マトリックスです）。したがって、結果の関数も列ベクトルです。このベクトルを複素共役関数ベクトルから左側から積分することは、基本的に内積です。
g と f をベクトルとし、
$\hat{A}$ を行列とすると、
$\int f^*hdx$ は内積です。ここで、$h = \hat{A}g$。これから

$$\int f^*(\hat{A}g)dx = [f^*]^T [A] [g]$$

$[A]$ がエルミートであるため、
$[A] = [A^T]^*$ とし、$[A]$ を $[A^T]^*$ に置き換えます：

$$= [f^*]^T \underbrace{[A^T]^*}_{A} [g]$$

$$= ([A] [f])^{*T} [g] .$$

出力が 1 x 1 であるため、次のように書けます

$$= \Big(([A] [f])^{*T} [g])\Big)^T$$

$$= [g]^T ([A] [f])^*$$

となります。これが狙っていた事で量子プログラムなどを書く時にある程度役に立つと思います。ここまでは感覚的な事を書きましたが次からのページではもっと厳密な記述をします。

例: 位置演算子 x はエルミートですか？
$\hat{A} = x$ としましょう。
$\int f^*(\hat{A}g)dx = \int f^*(xg)dx = \int f^* x^* g dx$
$\uparrow x$ は実数 $\Rightarrow x = x^*$
$= \int g(xf)^* dx$
$= \int g(\hat{A}f)^* dx$ //

例: 導関数演算子はエルミートですか？
$\hat{A} = \frac{d}{dx}$ としましょう。
$\int f^*(\hat{A}g)dx = \int f^*(\frac{dg}{dx})dx$
積分部分の部分積分を使用すると、$\int uv'dx = uv - \int u'vdx$ となります。
$= f^*g|_{-\infty}^{\infty} - \int g\frac{df^*}{dx}dx$
$= -\int g(\hat{A}f)^* dx$
$\neq \int g(\hat{A}f)^* dx \Rightarrow\Leftarrow$
//
複素共役の位置に関する HW ヒントを参照してください

HW 運動量演算子はエルミートですか？
運動量演算子 $\hat{p}$ は以下で与えられます：
$\hat{p} := -i\hbar\frac{d}{dx}$
ヒント: $\frac{d}{dx}$ 自体に意味はありません。$f : R \to \mathbb{C}$ の場合、$\frac{df^*}{dx} = (\frac{df}{dx})^*$ です。これは、Excel で入力として 1 列（実数）を取り、出力として 2 列（実数部分と虚数部分）を設定し、小さな差を取ることで簡単に視覚化できます。上記の等式を納得したら、$-i\hbar\frac{df^*}{dx} = (i\hbar\frac{df}{dx})^*$ を簡単に証明できます。

例: ポテンシャルエネルギー演算子はエルミートですか？
$\hat{A} = $ V(x)、位置 x の純粋な関数としましょう。
$\int f^*(\hat{A}g)dx = \int f^*(Vg)dx = \int f^*V^*gdx (\leftarrow V \quad , V = V^*)$
$= \int g(Vf)^* dx$
$= \int g(\hat{A}f)^* dx$ //

3.3.4 ハミルトニアン演算子

古典

$$\begin{aligned}
H &= \frac{p^2}{2m} + V(x) \\
&= \frac{(mv)^2}{2m} + V(x) \\
&= \frac{1}{2}mv^2 + V(x) \\
&= K.E. + V(x)
\end{aligned}$$

量子力学

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V} \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \hat{V} \\
&= \hat{T} + \hat{V}
\end{aligned}$$

ここで、$\hat{p} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ であり、運動エネルギー演算子 $\hat{T}$ は $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$ と定義されます。

運動エネルギー演算子 $\hat{T}$ はエルミートですか？
$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$ です。

$$\begin{aligned}
\int f^*(\hat{T}g)dx &= -\frac{\hbar^2}{2m}\int f^*\frac{d^2g}{dx^2}dx \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(f^*\frac{dg}{dx}|_{-\infty}^{\infty} - \int\frac{dg}{dx}\frac{df^*}{dx}dx\right) \\
&= \frac{\hbar^2}{2m}\int\frac{df^*}{dx}\frac{dg}{dx}dx \\
&= \frac{\hbar^2}{2m}\left(g\frac{df}{dx}|_{-\infty}^{\infty} - \int g\frac{d^2f^*}{dx^2}dx\right) \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\int g\frac{d^2}{dx^2}f^*dx\right) \\
&= \int g(\hat{T}f)^*dx \quad //
\end{aligned}$$

定理 もし $\hat{A}$ がエルミート演算子ならば、任意の実数定数 a に対して、$a\hat{A}$ もエルミートです。

$$\begin{aligned}
\int f^*\big(a\hat{A}g\big)dx &= a\int f^*\big(\hat{A}g\big)dx \\
&= a\int g\big(\hat{A}f\big)^* dx \\
&= \int g\big(a\hat{A}f\big)^* dx \quad //
\end{aligned}$$

定理 もし $\hat{A}$ と $\hat{B}$ がエルミート演算子ならば、$\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}$ もエルミートです。

$$\begin{aligned}
\int f^*\big(\hat{C}g\big)dx &= \int f^*\big(\hat{A}g + \hat{B}g\big)dx \\
&= \int f^*\big(\hat{A}g\big)dx + \int f^*\big(\hat{B}g\big)dx \\
&= \int g\big(\hat{A}f\big)^* dx + \int g\big(\hat{B}f\big)^* dx \\
&= \int g\big(\hat{A}f + \hat{B}f\big)^* dx \\
&= \int g\big(\hat{C}f\big)^* dx \quad //
\end{aligned}$$

前の 2 ページから、$\hat{T} = \hat{T} + \hat{V}$ がエルミートであることに注意します。

3.4 固有値

3.4.1 行列の固有値

与えられた行列 A および，この方程式を満たすベクトル v を探します：
$[A]\,[v] = a\,[v]$
$\uparrow$ $\quad\quad$ $\uparrow$ $\quad\quad$ $\nwarrow$
行列　数　ベクトル

この方程式を満たす任意のベクトルは、行列 A の固有ベクトルと呼ばれ，それに対応する固有値 a があります。
スペクトル定理は、量子力学と深い関連があります。線形代数では，次のように述べられます：
" もし $n \times n$ 行列 A が実数で対称ならば，n 個の独立した固有ベクトルが存在し，それらの固有値はすべて実数です。"
<u>注意</u> 行列 A が対称であるとは，$A = A^T$ であることです。
　行列 A の成分は実数であるため，$a_{ij} = a^*_{ij}$。
したがって，A はエルミート行列です。これは公理 2 および 3 のように聞こえるはずです。

<u>実験 0</u>
付録を参照してください。

3.4.2 演算子の固有値

$\hat{A}f$	$=$	a	f
$\uparrow$		$\uparrow$	$\uparrow$
			関数はベクトルのように振る舞います。
演算子は行列のように振る舞います。		$\#$	“与えられた演算子 A に対して、 この方程式を満たす f を探します。

<u>例</u> $\hat{H}\psi = E\psi$
Hamiltonian 演算子 $\hat{H}$ について、この方程式を満たす関数 ψ を探します。
自然界は通常、最も低い E を探す傾向があるため、最も低い E を持つ波動関数 ψ を探します。
$\uparrow$
量子力学の典型的な目標。

量子力学において、すべての演算子はエルミート行列である必要があります。すべてのエルミート演算子は実数の固有値を持っています。これは実数の量しか観測されないため、驚くことではありません。
定理 任意のエルミート演算子の固有値は実数です。
証明: すべてのエルミート演算子 $\hat{A}$ は $\int f^*\big(\hat{A}g\big)dx = \int g\big(\hat{A}f\big)^*dx$ を満たすことを思い出してください。
$f = g$ を選ぶことで、次のようになります。
$\int f^*\big(\hat{A}f\big)dx = \int f^*\big(af\big)dx = a\int f^*fdx$
$\Downarrow$ $\hat{A}$ エルミート
$\int f\big(\hat{A}f\big)^*dx = a^*\int ff^*dx$
したがって、$a = a^*$ で、a が実数であることを意味します。//
私たちは、ψ の固有値が実数であることが、公理 ⑤ と一致することを発見しました。
定理 量子力学演算子の固有関数は直交します。（すべての固有値が異なる単純な場合。波動関数は公理によって正規化されていることに注意してください。）
ψ_n と ψ_m を $\hat{A}$ の固有関数とします。
λ_n および λ_m をそれぞれの固有値とします。
$\hat{A}$ がエルミート演算子であるため、

$$\begin{aligned}\int \psi_n^*\hat{A}\psi_m dx &= \int \psi_n^*\big(\hat{A}\psi_m\big)dx = \lambda_m\int \psi_n^*\psi_m dx\\ &= \int \psi_m\big(\hat{A}\psi_n\big)^*dx = \lambda_n\int \psi_n^*\psi_m dx\end{aligned}$$

もし $n \neq m$ であれば、$\int \psi_n^*\psi_m dx = 0$（直交）
もし $n = m$ であれば、$\int \psi_n^*\psi_m dx = 1$（要件）
したがって、$\{\psi_n\}$ は直交正規集合です。

量子力学において、すべての演算子はエルミート行列である必要があります。すべてのエルミート演算子は実数の固有値を持っています。これは実数の量しか観測されないため、驚くことではありません。
定理 任意のエルミート演算子の固有値は実数です。
証明: すべてのエルミート演算子 $\hat{A}$ は $\int f^*\big(\hat{A}g\big)dx = \int g\big(\hat{A}f\big)^*dx$ を満たすことを思い出してください。
$f = g$ を選ぶことで、次のようになります。
$\int f^*\big(\hat{A}f\big)dx = \int f^*\big(af\big)dx = a\int f^* f dx$
$\Downarrow$ $\hat{A}$ エルミート
$\int f\big(\hat{A}f\big)^* dx = a^* \int f f^* dx$
したがって、$a = a^*$ で、a が実数であることを意味します。//
私たちは、ψ の固有値が実数であることが、公理 ⑤ と一致することを発見しました。
定理 量子力学演算子の固有関数は直交します。(すべての固有値が異なる単純な場合。波動関数は公理によって正規化されていることに注意してください。)
ψ_n と ψ_m を $\hat{A}$ の固有関数とします。
λ_n および λ_m をそれぞれの固有値とします。
$\hat{A}$ がエルミート演算子であるため、

$$\begin{aligned}\int \psi_n^* \hat{A}\psi_m dx &= \int \psi_n^*\big(\hat{A}\psi_m\big)dx = \lambda_m \int \psi_n^* \psi_m dx \\ &= \int \psi_m \big(\hat{A}\psi_n\big)^* dx = \lambda_n \int \psi_n^* \psi_m dx\end{aligned}$$

もし $n \neq m$ であれば、$\int \psi_n^* \psi_m dx = 0$ (直交)
もし $n = m$ であれば、$\int \psi_n^* \psi_m dx = 1$ (要件)
したがって、$\{\psi_n\}$ は直交正規集合です。

3.5 オペレータの可換性

ケース - 数値

$a \cdot b = b \cdot a$ 数値は可換です。

ケース - 行列

行列は時々可換しますが、常に可換とは限りません。

$\begin{bmatrix}1 & 1\\2 & 2\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1 & 2\\1 & 2\end{bmatrix} \neq \begin{bmatrix}1 & 2\\1 & 2\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1 & 1\\2 & 2\end{bmatrix}$ 不可換

$\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1 & 2\\1 & 2\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}1 & 2\\1 & 2\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}$ 可換

ケース - オペレータ

行列と同様に、オペレータも時折可換します。

$\hat{p_x}\hat{x}\psi = \big(-i\hbar\frac{d}{dx}\big)x\psi = -i\hbar\big(x\frac{d\psi}{dx} + \psi\big)$

$\hat{x}\hat{p_x}\psi = x\big(-i\hbar\frac{d}{dx}\big)\psi = -i\hbar x\frac{d\psi}{dx}$

$\hat{p_x}\hat{x} - \hat{x}\hat{p_x} = -i\hbar\hat{I},$ ここで$\hat{I}$ は単位オペレータです。それはそのオペランドを保持します。

ここで、行列のペア $\hat{A}$ と $\hat{B}$ の可換子を次のように定義します

$\big[\hat{A}, \hat{B}\big] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \leftarrow$ 可換子

- 古典的なアナロジーに興味がある場合、ポアソン括弧をご覧ください。

もし

$\big[\hat{A}, \hat{B}\big] = 0$

であるなら、不確実性原理を破ることを心配する必要はありません。説明については付録を参照してください。

例

次の関係があるとしましょう

$\big[\hat{p}_x, y\big] = \big(-i\hbar\big)\frac{d}{dx}y\psi - \big(y\big)\big(-i\hbar\big)\frac{d}{dx}\psi.$

$= \emptyset$

したがって、p_x と y の固有値を同時に得ることができます。

$\big[\hat{p}_x, x\big] = i\hbar\hat{I} \neq 0$、これはあなたが

一度に p_x と x の正確な固有値を得ることはできないことを意味します。

3.6 時間依存性量子力学への一般化

$$\widehat{H}\psi = i\hbar\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t}\cdots 1)$$

シュレディンガー方程式 は、古典的な波動方程式からインスパイアされたものであることを思い出してください。

↓ 標準形式（時間に依存しないシュレディンガー方程式）

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi\cdots 2)$$

1) は、$\psi(x,t) = \psi(x)f(t)$ の場合、2) を意味することを示します。
その後、

$$\begin{aligned}
\widehat{H}\big(\psi(x)f(t)\big) &= i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\big(\psi(x)f(t)\big) \\
f(t)\widehat{H}\psi(x) &= \psi(x)i\hbar\frac{\partial f}{\partial t} \\
\underbrace{\frac{1}{\psi(x)}\widehat{H}\psi(x)}_{\text{x のみに依存}} &= \underbrace{\frac{1}{f(t)}i\hbar\frac{\partial}{\partial t}f(t)}_{\text{t のみに依存}} = \underset{\text{一定でなければならない}}{\underset{\downarrow}{E}} \\
\widehat{H}\psi &= E\psi \qquad //
\end{aligned}$$

一般的に、時間依存シュレディンガー方程式の解は常に分離可能とは限りません。
例えば、$\phi_1(x)$ と $\phi_2(x)$ が時間に依存しないシュレディンガー方程式の解である場合、時間依存シュレディンガー方程式の解は

$$\psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\big(\phi_1(x)e^{-iE_1t/\hbar} + \phi_2(x)e^{-iE_2t/\hbar}\big)$$

この解は分離可能ではありません。
しかし、変数を分離することで、解を生成に使用できる基底を生成できます。