

# 量子力学 III

高橋 慶紀

平成 16 年 10 月 12 日

## 概要

量子力学 III は、すでに量子力学 I,II の講義を履修済の学生、またはこれらの講義でカバーしている内容についてある程度の理解をもつ学生を対象に、さらに進んだ内容についての学生の理解に資することを目的としている。したがって、講義もすでに量子力学 I,II の内容に理解があることを前提として進められる。量子力学以外にも、量子力学をよりよく理解するためには以下のような数学的な素養、すなわち高校および大学の初年度で学習する微分積分学、線形代数学(行列代数)、物理数学の講義で現われる特殊関数、常微分方程式などについて理解していることが望ましい。

## 1 はじめに

### 1.1 講義の目的と範囲

この量子力学 III の講義は、すでに量子力学の入門的な講義を履修している学生を対象としている。量子力学をより具体的な現実の問題に適用しようとするとき必要とされることがらについて、これまでの講義で触れられなかったより進んだ内容について説明することが目的である。

ひとつの大きなテーマは、これまでの内容はその対象が 1 個の粒子しか含まない系が対象であったが、複数の粒子を含む系の量子力学的な取り扱いに関するものである。原子や分子の系を見ても分かるように現実の系では、その系に複数の粒子が含まれていることの方が多い。後でわかるように、複数粒子系の量子力学は、1 粒子だけの量子力学と本質的な違いがある。

具体的な内容に入る前に、これまで習ってきたことについて少し復習をしておく。

### 1.2 これまでの簡単な復習

#### 1.2.1 電磁波と物質波

量子力学によって明らかになったことは、

「すべての量子力学的な対象は粒子性と波動性の両方の性質を合わせ持つ」

ということである。物質の粒子の波動性についてはあまり馴染みがないので、そのことについて考える前に、電磁気の Maxwell 方程式について考えてみる。これは、電場と磁場に関する次の方程式のことを指す。

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{D} &= 4\pi\rho \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{H} &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{J} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}\end{aligned}$$

電場と磁場は、それぞれ静電ポテンシャル  $\phi$  とベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}$  を用いて次のように表すことができる。

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi, \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$$

簡単のため真空中を考えると、 $\mathbf{D} = \mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H} = \mathbf{B}$ ,  $\rho = 0$ ,  $\mathbf{J} = 0$  が成り立つ。これらの関係を Maxwell 方程式に代入することによって、ベクトルポテンシャルに対する次の方程式が導かれる。

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2}$$

ただし、3番目の方程式を用いて次の関係が成り立つことを用いた。

$$\frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \mathbf{E} = \nabla \times \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = -\frac{1}{c} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \nabla \times \mathbf{A} = -\frac{1}{c} \nabla \times \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2}$$

光（電磁波）は長い間「波動」であると考えられ、その波が空間を伝わる波動方程式は次のように表される。

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{A} = 0 \quad (1)$$

また、光の運動量とエネルギーに対して次の関係が成り立つことも知られていた。

$$E^2 = c^2 p^2, \quad (E = cp) \quad (2)$$

20世紀の初めに光は粒子の性質をもつことがわかり、アインシュタインの光量子仮説が提出され、また、ド・ブロイによって波の波長と運動量の間の対応関係が成り立つことがわかった。つまり、

1. ド・ブロイの関係式

$$p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k, \quad (k \text{ は波数})$$

2. アインシュタインの光量子仮説

$$\varepsilon = h\nu = \frac{h}{T} = \hbar\omega, \quad (\omega \text{ は角周波数})$$

(1) の解は次のように表される。

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t) \quad (3)$$

この解を (1) に代入し、アインシュタインとド・ブロイの関係を考慮すると、次のような対応関係があることがわかる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \longleftrightarrow E, \quad -i\hbar \nabla \longleftrightarrow \mathbf{p} \quad (4)$$

これらを波に作用させるとエネルギーや運動量が得られるからである。この関係が波動性と粒子性の間の橋渡をする。

光が波動性と粒子性の両方の性質をもつと同様に、物質も光と同様に波の性質をもつと考えたとき、物質の波を記述する方程式はどのように与えられるであろうか。まず、光の場合と同様に物質波の振幅を記述する何らかの関数  $\psi$  が必要である。この場合も (4) のような関係が成り立っていると考えることは自然である。物質粒子の場合、(2) に対応する式はどのように与えられるのであろうか。相対性理論によれば質量をもつ物質の運動量とエネルギーに対して次の関係が成り立つことが知られている。

$$E = \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2} = mc^2 + \frac{1}{2m} p^2 + \dots \quad (5)$$

運動量  $p$  について展開をしない元の式で  $m = 0$  とおくと (2) が得られる。非相対論的な粒子の場合で、上の展開が成り立つ場合を考えると、電磁気学の Maxwell 方程式に対応する物質波の波動方程式は、(4) の関係を用いて次のように表される。

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

これが Schrödinger 方程式である。ポテンシャルが存在する場合は次のようになる。

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}, t) \quad (6)$$

### 1.2.2 波と、粒子とどちらの方がいいの？

基本的には我々が問題とする長さや時間の尺度  $\ell$  と  $T$  と、波の波長  $\lambda$ , 周期  $\tau$  との次の大小関係でできる。

(A) 粒子性がよい場合

$$\lambda \ll \ell, \quad \tau \ll T$$

が成り立つ場合には粒子的な見方がよく成り立つと考えられる。

(B) 波動性がよい場合

一方、この不等号が成り立たず、次のように波の波長や周期と同程度の尺度で起る現象を問題にせざるを得ない場合、

$$\lambda \sim \ell, \quad \tau \sim T$$

現象の記述には波動方程式を用いる必要がある。

上の (B) の条件を運動量とエネルギーに関する形に書き換えると、プランク定数  $h$  を用いて次のようになる。

$$p \sim \frac{h}{\lambda}, \quad E \sim \frac{h}{T}$$

光の場合、空洞輻射に関して Planck による輻射の公式が知られる以前に、光（電磁輻射）のエネルギー密度の周波数依存性に関して、レーリーの法則とジーンズの法則があり、これらは以下の周波数領域でよく観測と一致することが知られていた。

- レーリーの法則: 低周波数（低エネルギー）領域、波動性
- ジーンズの法則: 高周波数（高エネルギー）領域、粒子性

これらも、上の適用範囲の考えが正しいことと一致する。

我々が原子の世界を取り扱おうとする場合、 $\lambda$  の目安は数オングストローム ( $10^{-8}$  cm) の尺度が問題となる。また、物質の中の電子を取り扱う場合は、その質量は  $m = 9.1 \times 10^{-28}$  である。電子が原子内に閉じ込められていると考え、関係する波長も原子のサイズと同程度となる。 $\lambda \sim 1 \text{ \AA}$  としたとき、電子の速度  $v$  と運動エネルギー  $\varepsilon$  の目安は次のように与えられる。

$$v \sim \frac{h}{m\lambda} \sim 0.73 \times 10^9 \text{ cm/s}, \quad \varepsilon = \frac{mv^2}{2} \sim 2.4 \times 10^{-10} \text{ erg} = 3.9 \text{ eV}$$

我々が量子力学をあえて利用しようとするのは、その対象が波動的な性格を強く表に表すような場合と取り扱うためである。原子の世界で理解したい現象は、上で示した、空間、エネルギーの大きさと同程度の尺度をもつ。

したがって、量子力学では力学という名前がつくにもかかわらず、取り扱いの対象は波動である。粒子と波の両方の性質をもつ対象の、波の性質の取り扱いが主な目的となる。また、波動現象は通常の力学とは異なり、その取り扱いに関しては一般にあまり馴染みがないように思える。

質点やその集合に対し、それらの速度や座標は感覚的なイメージをもちやすいが、空間的な広がりをもつ波動についてはイメージをもちにくく、数学的な取り扱いについても不馴れである。

### 1.2.3 量子力学を利用するには

#### 1. 波動方程式の解を求める。

基本的には、空間的に伝わる波動の伝播の様子が得られる。方程式の解として得られる解は、波動性特有のいろいろな性質をもつ。「量子状態」はこれらの性質を備えている。

- 空間的な広がり、波長、周期
- 重ね合わせが可能
- 干渉、回折、反射

また、状況によっていろいろな性質をもつ波動の存在がわかる。

- 進行波（空間的に非局在）
- 定在波（空間的に局在）一固有振動、固有モード

どのような状況で、どのような波動が可能であるかについて理解しておくことが必要。

2. 得られた解を用いて物理的（力学的）な性質を求め、測定結果と比較する。

波動は、重ねあわせが可能である。

運動量演算子の固有関数である指数関数的な波の場合は、運動量演算子が波に作用した場合、単に  $\pm\hbar k$  の値が得られるだけである。

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \exp(ipx/\hbar) = p \exp(ipx/\hbar)$$

その場合、波は、はっきりと決まった運動量の値をもつと考えられる。

では、正弦波や余弦波の場合はどのように考えたらよいか。これらは、指数関数の波を用いて次のように表すことができる。

$$\cos kx = \frac{1}{2}[\exp(ikx) + \exp(-ikx)], \quad \sin kx = \frac{1}{2i}[\exp(ikx) - \exp(-ikx)]$$

量子力学ではこのような波の運動量を観測した場合、やはり  $\pm\hbar k$  のどちらかの値が観測されると考えている。ただし、 $+\hbar k$  と  $-\hbar k$  の必ずどちらかの値がそれぞれ同じ確率頻度で観測されると考える。したがって、平均すると運動量は 0 となり波は実質的にとまっているいると考えられる。つまりこれらは定在波を表すと考えられる。

これまでは、同じ波長をもつ波だけを考えた。もちろん次の例のようにいろいろな波長の波を重ね合わせてできるような、一般的な波を考えることも可能である。

$$f(x) = \sum_{\mu} a_{\mu} \exp(ik_{\mu}x)$$

この波の運動を観測した場合、必ずいずれかの  $\hbar k_{\mu}$  の値が得られる。多くの観測した場合の平均の運動量  $\langle p \rangle$  は、

$$\langle p \rangle = \sum_{\mu} |a_{\mu}|^2 \hbar k_{\mu}$$

で与えられる。いまの場合も、関数  $f(x)$  を考える代わりに係数  $\{a_{\mu}\}$  からなるベクトルを考えることができる。その場合、任意の波形の波を考えようとするとつぎのようなフーリエ変換の式が成り立つので、

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} g(k) \exp ikx$$

極めて多くの波の重ね合わせが必要となる。