シュレディンガー方程式

対応関係・波動関数・不確定性原理

力学から量子力学へ

- 電子・原子・光など
  - 粒子性（運動量、運動エネルギー）
  - 波動性（振動数、波長）
- ニュートンの運動法則は適用できない
  - 新しい運動法則（方程式）が必要

シュレディンガー方程式

シュレディンガーの波動方程式

- **波動の複素関数表示**

$$\exp[i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)]$$

- **エネルギーの定義**

$$E=\frac{p^2}{2m}+V(\vec{r})$$

粒子の質量

- **ド・ブロイの関係式**

$$\begin{cases} E=\hbar\omega \\ \vec{p}=\hbar\vec{k} \end{cases}$$

エネルギーと角振動数

$$E=\hbar\omega$$

$$\frac{\partial}{\partial t}e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}=-i\omega e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}$$

$$\omega e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}=-\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial t}e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}$$

$$\hbar\omega e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}=-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}$$

$$E\leftrightarrow-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}$$ エネルギー演算子

運動量と波数ベクトル

$$\vec{p}=\hbar\vec{k}\ \rightarrow\ p_x=\hbar k_x,\ p_y=\hbar k_y,\ p_z=\hbar k_z$$

$$\frac{\partial}{\partial x}e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}=\frac{\partial}{\partial x}e^{i(k_xx+k_yy+k_zz-\omega t)}$$

$$=ik_xe^{i(k_xx+k_yy+k_zz-\omega t)}$$

$$\hbar k_xe^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}$$

$$p_x\leftrightarrow\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\qquad \vec{p}\leftrightarrow\frac{\hbar}{i}\nabla$$ 運動量演算子

対応関係

$$\begin{cases} E\leftrightarrow-\dfrac{\hbar}{i}\dfrac{\partial}{\partial t} \\ \vec{p}\leftrightarrow\dfrac{\hbar}{i}\nabla \end{cases}$$

$$E=\frac{\vec{p}^2}{2m}+V(\vec{r})$$

$$\leftrightarrow-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r})$$

$$p_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x},\ p_y = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y},\ p_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}$$

$$\begin{aligned}\vec{p}^2 &= p_x p_x + p_y p_y + p_z p_z \\ &= \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y} + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z} \\ &= -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\end{aligned}$$

$$\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \equiv \triangle$$

ラプラス演算子

シュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\triangle\Psi(\vec{r},t) + V(\vec{r})\Psi(\vec{r},t)$$

$\Psi(\vec{r},t)$ **: 波動関数**

- この方程式は演繹的なものではなく、帰納的・直感的。この方程式で現実の物理現象が説明できるかどうかが鍵

ハミルトニアン

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle + V(\vec{r})\right)\Psi(\vec{r},t)$$

$\mathcal{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m}\triangle + V(\vec{r})$: ハミルトン演算子

$$\boxed{-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) = \mathcal{H}\Psi(\vec{r},t)}$$

- 時間に依存するシュレディンガー方程式

波動関数の変数分離

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) = \mathcal{H}\Psi(\vec{r},t)$$

$$\Psi(\vec{r},t) = \varphi(\vec{r})\chi(t)$$

$$\boxed{\mathcal{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m}\triangle + V(\vec{r})}$$

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\left(\varphi(\vec{r})\chi(t)\right) = \mathcal{H}\left(\varphi(\vec{r})\chi(t)\right)$$

$$\left(-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\chi(t)\right)\varphi(\vec{r}) = \chi(t)\mathcal{H}\varphi(\vec{r})$$

$$\frac{1}{\chi(t)}\left(-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\chi(t)\right) = \frac{1}{\varphi(\vec{r})}\mathcal{H}\varphi(\vec{r}) = E$$

時間に関する部分

$$\frac{1}{\chi(t)}\left(-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\chi(t)\right) = E$$

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\chi(t) = E\chi(t)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\chi(t) = -i\frac{E}{\hbar}\chi(t)$$

$$\chi(t) = C\exp\left[-i\frac{E}{\hbar}t\right] \qquad E = \hbar\omega \quad \Rightarrow \chi(t) = Ce^{-i\omega t}$$

位置座標に関する部分

$$\frac{1}{\varphi(\vec{r})}\mathcal{H}\varphi(\vec{r}) = E \qquad \boxed{\mathcal{H}\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r})}$$

- 時間に依存しないシュレディンガー方程式

特別な $\{E, \varphi(\vec{r})\}$ の組 $\{E_n, \varphi_n(\vec{r})\}$ についてのみ成立

$$\mathcal{H}\varphi_n(\vec{r}) = E_n\varphi_n(\vec{r}) \qquad n : \text{量子数}$$

波動方程式の一般解

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t) = \mathcal{H}\psi(\vec{r},t)$$

$$\psi(\vec{r},t) = \varphi(\vec{r})\chi(t)$$

$$\mathcal{H}\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}) \qquad \mathcal{H}\varphi_n(\vec{r}) = E_n\varphi_n(\vec{r})$$

$$\chi(t) = Ce^{-i\frac{E}{\hbar}t} \qquad \chi_n(t) = C_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$

$$\psi(\vec{r},t) = \sum_n C_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}\varphi_n(\vec{r})$$

波動方程式の一般解

$\{\psi_0,\ \psi_1,\ \psi_2, \cdots \psi_n, \cdots\}$ が $-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H}\psi$ の解であるとき、これらの一次結合も解である。

微分演算と和や複素数の積は順序を入れ替えてもよいので

$$\begin{aligned}
&-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\left(c_0\psi_0 + c_1\psi_1 + c_2\psi_2\cdots\right) \\
&= c_0\left(-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\psi_0\right) + c_1\left(-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\psi_1\right) + c_2\left(-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\psi_2\right) + \cdots \\
&= c_0(\mathcal{H}\psi_0) + c_1(\mathcal{H}\psi_1) + c_2(\mathcal{H}\psi_2)\cdots \\
&= \mathcal{H}(c_0\psi_0 + c_1\psi_1 + c_2\psi_2\cdots)
\end{aligned}$$

シュレディンガー方程式

- 時間に依存するシュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t) = \mathcal{H}\psi(\vec{r},t)$$

- 時間に依存しないシュレディンガー方程式

$$\mathcal{H}\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r})$$

エネルギー固有値

$$\mathcal{H}\varphi_n(\vec{r}) = E_n\varphi_n(\vec{r})$$

初期条件から決まる

- シュレディンガー方程式の一般解

$$\psi(\vec{r},t) = \sum_n C_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}\varphi_n(\vec{r})$$

方程式の解の意味

- 時間に依存しないシュレディンガー方程式

$\mathcal{H}\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r})$: 特別な $\varphi(\vec{r})$ と E の組み合わせのみで成立

$\varphi_n(\vec{r})$: n 番目の運動状態を表す波動関数

E_n : n 番目の運動状態の全エネルギー

n: 運動状態を識別する数(**量子数**)

⇒運動状態は連続的に存在しない！

- 一般の運動状態は様々な状態の重ね合わせ

$$\psi(\vec{r},t) = \sum_n C_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}\varphi_n(\vec{r})$$

方程式の解の性質

時間に依存しないシュレディンガー方程式

$$\mathcal{H}\varphi_n(\vec{r}) = E_n\varphi_n(\vec{r})$$

エネルギー固有値には最小値が存在する。
このときの状態を基底状態という。

$E_0 < E_1 < E_2 < E_3 \cdots$ のとき

$n=0$ ：基底状態 (Ground state)

$n=1$ ：第一励起状態 (First excited state)

$n=2$ ：第二励起状態 (Second excited state)

波動関数 $\varphi_n(\vec{r})$ は固有値 E_n に属する固有関数である
（固有状態）

方程式の解の性質

- 時間に依存しないシュレディンガー方程式の解の中に同じエネルギー固有値に属する二つ以上の独立な固有関数があるとき、その固有関数は縮重（縮退）しているという

$$\mathcal{H}\varphi_a = E_1\varphi_a$$
$$\mathcal{H}\varphi_b = E_1\varphi_b \qquad \Rightarrow \varphi_a, \varphi_b \text{ は二重に縮退している}$$
$$\varphi_b \neq c\varphi_a$$

- 縮退した固有関数の一次結合も同じエネルギー固有値に属する固有関数である

$$\Psi = c_a\varphi_a + c_b\varphi_b \Rightarrow \mathcal{H}\Psi = E_1\Psi$$

波動関数の意味

時間に依存するシュレディンガー方程式の解は一般に複素数

波動関数の絶対値の自乗

$$|\psi(\vec{r},t)|^2 = \psi(\vec{r},t)^*\psi(\vec{r},t)$$

$$|\varphi_n(\vec{r})|^2 = \varphi_n(\vec{r})^*\varphi_n(\vec{r})$$

が粒子の存在確率密度を表す

と解釈された。

運動状態は確率的にしか決定できない

波動関数の規格化

粒子の存在確率密度

→ 全空間で積分すると 1 にならなければならない

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}|\psi(\vec{r},t)|^2 dxdydz = 1$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}|\varphi_n(\vec{r})|^2 dxdydz = 1$$

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1$$

$$\langle\varphi_n|\varphi_n\rangle = 1$$

ディラックの記号

物理量の期待値（平均値）

物理量は対応する演算子の期待値として定義される

- 運動量 $p_x \leftrightarrow \dfrac{\hbar}{i}\dfrac{\partial}{\partial x}$
- エネルギー $E \leftrightarrow -\dfrac{\hbar}{i}\dfrac{\partial}{\partial t}$ $\quad E \leftrightarrow \mathcal{H}$
- 位置(座標) $x \leftrightarrow x$ $\quad x$ をかけるという演算子

演算子Aの期待値（平均値，観測値）

$$\langle A\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\psi(\vec{r},t)^* A\psi(\vec{r},t)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$$

$$\langle A\rangle_n = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\varphi_n(\vec{r})^* A\varphi_n(\vec{r})\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$$

ディラックの記号

$$\langle\psi|A|\psi\rangle$$

$$\langle\varphi_n|A|\varphi_n\rangle$$

主な物理量の期待値

$$\langle p_x\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\psi(r,t)^*\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\psi(\vec{r},t)dxdydz$$

$$= \frac{\hbar}{i}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\psi(r,t)^*\frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial x}dxdydz$$

$$\langle x\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\psi(r,t)^* x\psi(\vec{r},t)dxdydz$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}x\,|\psi(r,t)|^2\,dxdydz$$

$$\langle E\rangle_n = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\varphi_n(r)^*\mathcal{H}\varphi_n(\vec{r})dxdydz$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\varphi_n(r)^* E_n\varphi_n(\vec{r})dxdydz$$

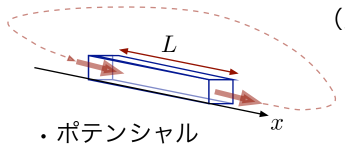
$$= E_n\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}|\varphi_n(\vec{r})|^2\,dxdydz = E_n$$

例題

- 長さLの領域における自由電子の状態を求めよ。ただし、境界条件には周期境界条件を用いよ。

自由電子＝ポテンシャルエネルギーが零

（力は働いていない）



- ポテンシャル

$$V(x) = 0$$

- 周期境界条件

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

$0 \le x \le L$ の範囲で $V(x) = 0$ であるから，解くべき方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\varphi(x) = E\varphi(x)$$ ただし，m は電子の質量である．

周期境界条件を用いるので境界条件は $\varphi(x+L) = \varphi(x)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\varphi(x) = E\varphi(x) \Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial x^2}\varphi(x) + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi(x) = 0$$

$E < 0$ のとき $-\alpha^2 = \dfrac{2mE}{\hbar^2}$ とおくと $\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}\varphi(x) - \alpha^2\varphi(x) = 0$

$$\varphi(x) = C_1\mathrm{e}^{\alpha x} + C_2\mathrm{e}^{-\alpha x}$$

$$\begin{aligned}\varphi(x+L) &= C_1\mathrm{e}^{\alpha(x+L)} + C_2\mathrm{e}^{-\alpha(x+L)}\\ &= C_1\mathrm{e}^{\alpha x}\mathrm{e}^{\alpha L} + C_2\mathrm{e}^{-\alpha x}\mathrm{e}^{-\alpha L}\end{aligned}$$

$$\varphi(x+L) = \varphi(x) \;\Rightarrow \mathrm{e}^{\alpha L} = \mathrm{e}^{-\alpha L} = 1 \;\Rightarrow \alpha = 0$$

これは波動関数として不適当

$E \geq 0$ のとき $k^2 = \dfrac{2mE}{\hbar^2}$ とおくと $\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}\varphi(x) + k^2\varphi(x) = 0$

$$\varphi(x) = C_1 \mathrm{e}^{ikx} + C_2 \mathrm{e}^{-ikx}$$

$$\varphi(x+L) = C_1 \mathrm{e}^{ik(x+L)} + C_2 \mathrm{e}^{-ik(x+L)} = C_1 \mathrm{e}^{ikx}\mathrm{e}^{ikL} + C_2 \mathrm{e}^{-ikx}\mathrm{e}^{ikL}$$

$$\varphi(x+L) = \varphi(x) \quad \Rightarrow \mathrm{e}^{ikL} = \mathrm{e}^{-ikL} = 1$$

$$\Rightarrow kL = 0,\ 2\pi,\ -2\pi,\ 4\pi,\ -4\pi,\ \cdots$$

$$k = \frac{2n\pi}{L}\ (n = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \pm 3,\ \cdots)$$

量子数

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2n\pi}{L}\right)^2 = E_n\ \ (n = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \pm 3,\ \cdots)$$

$E_k = E_{-k}$ (二重縮退)より $\varphi(x) = C\mathrm{e}^{ikx} = C\exp\left[i\dfrac{2n\pi}{L}x\right]$

ただし, C は任意の複素数(規格化条件から決まる)

なぜ $\varphi(x) = Ce^{ikx}$ とまとめてよいのか

$\varphi(x) = C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx} \equiv \varphi_+(x)$ は

固有値 E_k に属する固有関数

$C_1C_2 \neq 0$ であれば $\varphi_-(x) = C_1 e^{ikx} - C_2 e^{-ikx}$ もまた

固有値 E_k に属する固有関数

$k \neq 0$ であれば $\varphi_+(x)$ と $\varphi_-(x)$ とは独立→縮退している

縮退している関数の一次結合も解であるから

$$\frac{1}{2}(\varphi_+(x) + \varphi_-(x)) = C_1 e^{ikx}$$

$$\frac{1}{2}(\varphi_+(x) - \varphi_-(x)) = C_2 e^{-ikx}$$

も解である.

k は正でも負でもよいので, まとめて Ce^{ikx} と表す.

一次元自由電子

- エネルギー $\quad E_k = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m}$
- 波動関数 $\quad \varphi_k(x) = C_k \mathrm{e}^{ikx}$
  - 量子数 $\quad k = \dfrac{2n\pi}{L}\ (n = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \pm 3,\ \cdots)$
  - 規格化定数 $\quad C_k$

$\langle \varphi_k | \varphi_k \rangle = 1$ となるように定める

波動関数の規格化

$\varphi_k(x) = C_k \mathrm{e}^{ikx}$ に対して $\langle \varphi_k | \varphi_k \rangle = 1$ が成立するためには

$$\langle \varphi_k | \varphi_k \rangle = \int_0^L \varphi_k(x)^* \varphi_k(x)\mathrm{d}x = \int_0^L C_k^* \mathrm{e}^{-ikx} C_k \mathrm{e}^{ikx}\mathrm{d}x$$

$$= \int_0^L |C_k|^2 \mathrm{d}x = |C_k|^2 L = 1$$

$C_k = \dfrac{1}{\sqrt{L}}$ ととればよい(一意的には決まらない)

絶対値が1の複素数を乗じてもよい（位相）

一次元自由電子

- エネルギー $\quad E_k = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m}$
- 波動関数 $\quad \varphi_k(x) = C_k \mathrm{e}^{ikx}$
  - 量子数 $\quad k = \dfrac{2n\pi}{L}\ (n = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \pm 3,\ \cdots)$
  - 規格化定数 $\quad C_k = \dfrac{1}{\sqrt{L}}$
  - 電子の存在確率密度 $\quad |\varphi_k(x)|^2 = \dfrac{1}{L}$

波動関数の直交性

- 異なる量子数の波動関数は互いに直交する

$$\int_0^L \varphi_{k'}(x)^* \varphi_k(x)\mathrm{d}x = \langle \varphi_{k'} | \varphi_k \rangle = \frac{1}{L}\int_0^L \mathrm{e}^{-ik'x}\mathrm{e}^{ikx}\mathrm{d}x$$

$$= \frac{1}{L}\int_0^L \mathrm{e}^{i(k-k')x}\mathrm{d}x = \frac{1}{L}\left[\frac{\mathrm{e}^{i(k-k')x}}{i(k-k')}\right]_0^L = \frac{\mathrm{e}^{i(k-k')L} - 1}{i(k-k')L}$$

$kL = 2n\pi\ (n = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \pm 3,\ \cdots)$

$k'L = 2n'\pi\ (n' = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \pm 3,\ \cdots)$

$$(k-k')L = 2(n-n')\pi \ \Rightarrow \mathrm{e}^{i(k-k')L} = 1$$

$$\boxed{k \neq k' \ \Rightarrow \langle \varphi_{k'} | \varphi_k \rangle = 0}$$

クロネッカのデルタ

$\langle \varphi_{k'} | \varphi_k \rangle = \delta_{kk'}$