一粒子の波動関数

1. シュレディンガー方程式

粒子の波動関数を ψ、系のハミルトニアンを H とすると運動方程式として次のシュレディンガー方程式が成り立つ。

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

粒子の質量をm、ポテンシャルを$V(r,t)$とすると

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

である。 古典力学では

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r,t)$$

$$H\psi = E\psi$$

であったので、

$$p \to -i\hbar\nabla$$

$$E \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$$

という対応があることが分かる。

2. エーレンフェストの定理

演算子$\hat{A}$の期待値$\langle\hat{A}\rangle$を

$$\langle\hat{A}\rangle = \int d^3r\psi^*\hat{A}\psi$$

で定める。すると、ニュートン力学と同様の方程式が得られる。

$$m\frac{d\langle r\rangle}{dt} = \langle\hat{p}\rangle$$

,

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

これをエーレンフェストの定理という。

証明

$$\langle x\rangle = \int d^3r\psi^* x\psi$$

より

$$\frac{d\langle x\rangle}{dt} = \int d^3r\left(\frac{\partial\psi^*}{\partial t}x\psi + \psi^* x\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)$$

ここで、シュレディンガー方程式とそのエルミート共役

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi$$

$$-i\hbar\frac{\partial\psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi^* + V\psi^*$$

より

$$\frac{d\langle x\rangle}{dt} = \int d^3r\frac{i\hbar}{2m}((\nabla^2\psi^*)x\psi - \psi^* x(\nabla^2\psi))$$

$$= \frac{i\hbar}{2m}\int d^3r\{\psi^* x(\nabla^2\psi) - (\nabla^2\psi^*)x\psi\}$$

ここで

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}(x\psi) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\psi + x\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) = 2\frac{\partial\psi}{\partial x} + x\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}$$

を用いると、

$$\psi^* x\nabla^2\psi = \psi^*\nabla^2(x\psi) - 2\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}$$

と書けるので、これを代入して

$$\frac{d\langle x\rangle}{dt} = \frac{i\hbar}{2m}\int d^3r\{\psi^*\nabla^2(x\psi) - (\nabla^2\psi^*)x\psi\} - \frac{i\hbar}{m}\int d^3r\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}$$

となる。右辺第一項はグリーンの定理から、積分領域を囲む曲面での面積分に書ける。波動関数が十分に局在しているとすれば、これは 0 とみなせる。したがって

$$m\frac{d\langle x\rangle}{dt} = \int d^3r\psi^*\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi = \langle p_x\rangle$$

が成り立つ。

もう一度微分すると

$$m\frac{d^2\langle x\rangle}{dt^2} = -i\hbar\int d^3r\left(\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\frac{\partial\psi}{\partial x} + \psi^*\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\int d^3r\left(-(\nabla^2\psi^*)\frac{\partial\psi}{\partial x} + \psi^*\nabla^2\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) + \int d^3r\psi^*\left(-\frac{\partial V}{\partial x}\right)\psi$$

右辺第一項はグリーンの定理を用いれば 0 となることが分かるので、

$$m\frac{d^2\langle x\rangle}{dt^2} = \int d^3r\psi^*\left(-\frac{\partial V}{\partial x}\right)\psi = \langle F_x\rangle$$

y, zについても同様に成り立つから、

$$m\frac{d\langle \boldsymbol{r}\rangle}{dt} = \langle\hat{\boldsymbol{p}}\rangle$$

$$m\frac{d^2\langle \boldsymbol{r}\rangle}{dt^2}=\langle \boldsymbol{F}\rangle$$

3. 箱の中の自由粒子

左図のような一辺が L の箱の中の自由粒子を考える。 シュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi=E\psi$$

境界条件は

$$\psi(0,y,z)=\psi(L,y,z)=\psi(x,0,z)=\psi(x,L,z)=\psi(x,y,0)=\psi(x,y,L)=0$$

である。

$$\psi(x,y,z)=X(x)Y(y)Z(z)$$

と変数分離できると仮定する。これを代入しXYZで割ると

$$\frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2}+\frac{1}{Y}\frac{d^2Y}{dy^2}+\frac{1}{Z}\frac{d^2Z}{dz^2}=-\frac{2mE}{\hbar^2}$$

左辺の各項はx,y,zの一つのみに依るため、

$$\frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2}=-k_x^2$$

などを得る。

これの解は

$$X=A\cos(k_xx)+B\sin(k_xx)$$

であるが、境界条件

$X(0)=0$ より $A=0,\ X=B\sin(k_xx)$
$X(L)=0$ より $k_xL=n_x\pi,\ k_x=\frac{n_x\pi}{L}$

i.e.

$$X=B\sin\Big(\frac{n_x\pi}{L}x\Big).$$

B は規格化係数で

$$1=\int_0^L|X|^2dx=|B|^2\int_0^L\sin^2\Big(\frac{n_x\pi}{L}x\Big)dx$$

$$=|B|^2\int_0^L\frac{1-\cos\Big(\frac{2n_x\pi}{L}x\Big)}{2}dx=\frac{L}{2}|B|^2$$

より

$$B=\sqrt{\frac{2}{L}}$$

。

Y, Zについても同様の計算を行い、

$$\psi(x,y,z)=\sqrt{\frac{8}{L^3}}\sin\left(\frac{n_x\pi}{L}x\right)\sin\left(\frac{n_y\pi}{L}y\right)\sin\left(\frac{n_z\pi}{L}z\right)$$

が得られる。また、エネルギー固有値は

$$E=\frac{\hbar^2}{2m}\left(k_x^2+k_y^2+k_z^2\right)=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)$$

ただし、n_x, n_y, n_zは任意の整数である。