シュレディンガー方程式 (Schrödinger equation)

2016 年 2 月 17 日

1　この章の目的

前章（前期量子論）では，粒子が波の性質を持つことがわかり，**物質波**が存在することを示した．電磁波なら電場と磁場，海面波なら海水が伝わるわけであるが，果たして物質波は何が伝わっているのだろうか．この章では物質波に関する法則について説明する．

2　波動関数

ここでは波を表す関数に ψ を用いることにする．波の振幅を表す関数 $\psi_1(x,t)$（位置 x と時間 t の関数，1 次元で説明する）は，進行波の場合，

$$\psi_1(x,t) = A\cos(kx - \omega t) \tag{1}$$

で与えられる．[*1] k は波数，ω は角周波数である．これをド・ブロイの物質波に適用するため，

$$\varepsilon = \hbar\omega \tag{2}$$

$$p = \hbar k \tag{3}$$

という関係を用いると，(1) 式は

$$\psi_1(x,t) = A\cos\left(\frac{px - \varepsilon t}{\hbar}\right) \tag{4}$$

と書き換えられる．計算の便宜のため波の式を指数関数で表すこととする．(4) 式に虚数項を付け足すと，

$$\psi(x,t) = A\left\{\cos\left(\frac{px - \varepsilon t}{\hbar}\right) + i\sin\left(\frac{px - \varepsilon t}{\hbar}\right)\right\} \tag{5}$$

となる．オイラーの公式を用いれば，最終的に

$$\psi(x,t) = Ae^{i(px-\varepsilon t)/\hbar} \tag{6}$$

と書き表せる．これが量子力学で用いる波動関数である．一般に 3 次元の空間では，波動関数は位置ベクトル $\boldsymbol{r} = x\boldsymbol{i} + y\boldsymbol{j} + z\boldsymbol{k}$ を用いて以下のように表せる．

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = Ae^{i(p\boldsymbol{r}-\varepsilon t)/\hbar} \tag{7}$$

こうして求めた波動関数がどのような物理的意味を持つのかは，後で説明する．

3　物理量から作られる演算子

今までに習った演算子には以下の様なものがある。

$+, -, \times, \div$: 四則演算

$\dfrac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}, \dfrac{\partial y}{\partial x}$: 微分・偏微分

$\boldsymbol{\nabla} = \dfrac{\partial}{\partial x}\boldsymbol{i} + \dfrac{\partial}{\partial y}\boldsymbol{j} + \dfrac{\partial}{\partial z}\boldsymbol{k}$: ナブラベクトル[*2]

[*1] 物理 II - 「波動の式の取り扱い」

量子力学では，運動量やエネルギーなどの物理量から作られる演算子がよく使われるため，ここで説明する．まず，(6) 式の波動関数を x で 1 階微分する．

$$\frac{\partial}{\partial x}\psi(x,t) = A\frac{ip}{\hbar}e^{i(px-\varepsilon t)/\hbar} = \frac{ip}{\hbar}\psi(x,t) \tag{8}$$

つまり，

$$\frac{\partial}{\partial x}\psi(x,t) = \frac{ip}{\hbar}\psi(x,t) \tag{9}$$

であるので，両辺の波動関数を除いて，

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{ip}{\hbar} \tag{10}$$

となる．ここから，運動量の演算子

$$p \to \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \tag{11}$$

が求められる．(11) 式の矢印の左側は物理量で，右側は演算子だが，物理量を表すはずの p を演算子として用いることもある．このように物理量を使って演算子を作る操作を**演算子化**という．

その他に，運動量の 2 乗の演算子についても考える．(6) 式の波動関数を x で 2 階微分する．

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x,t) = A\left(\frac{ip}{\hbar}\right)^2 e^{i(px-\varepsilon t)/\hbar} = -\left(\frac{p}{\hbar}\right)^2\psi(x,t) \\
&\frac{\partial^2}{\partial x^2} = -\left(\frac{p}{\hbar}\right)^2 \\
&p^2 \to -h^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}
\end{aligned}$$

また，エネルギーの演算子についても考える．これは，(6) 式の波動関数を t で 1 階微分する．

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) = -A\frac{i\varepsilon}{\hbar}e^{i(px-\varepsilon t)/\hbar} = -\frac{i\varepsilon}{\hbar}\psi(x,t) \\
&\frac{\partial}{\partial t} = -\frac{i\varepsilon}{\hbar} \\
&\varepsilon \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t}
\end{aligned}$$

最後に，量子力学で使われる有名な演算子であるハミルトニアンを求める．この演算子は，一つの物質系の全エネルギーを意味するもので，記号 H で表される．ハミルトニアンは運動エネルギーとポテンシャルエネルギー（位置エネルギー）の和で与えられるので，ポテンシャルエネルギーを $V(x,t)$ とすると，次のように書ける．

$$H = \frac{1}{2}mv^2 + V(x,t) = \frac{p^2}{2m} + V(x,t) \tag{12}$$

運動量の 2 乗の演算子を用いれば，

$$H \to -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x,t) \tag{13}$$

となる．3 次元表示すると，

$$H \to -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r},t) \tag{14}$$

となる．$\boldsymbol{r}$ は一般化座標（位置ベクトル）である．

*2 電磁気学 II - 「ベクトル計算の基礎」

4　シュレディンガー方程式

4.1　波動方程式とは

　波動方程式とは，以下のような形の微分方程式である．

$$\nabla^2 u(\boldsymbol{r},t) = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}u(\boldsymbol{r},t) \tag{15}$$

$\boldsymbol{r}$ は位置ベクトル，v は波の速さ（位相速度）で，$u(\boldsymbol{r},t)$ はこの方程式を満たすような未知の関数である．電磁波，弦を伝わる波，音波，電線を伝わる信号など，古典的な波の多くはこの方程式に従う．この方程式の解を求めれば，実際に波がどのように伝わるのか（時刻 t において，どの位置で波がどのようになっているのか，など）がわかるわけである．波動方程式の解法としては，変数分離法か，1 次元ならばダランベールの解法も用いることができる．

4.2　シュレディンガー方程式

　古典的な波ならば (15) 式が成り立つが，ド・ブロイの物質波はこれに従わない．ド・ブロイ波に対する波動方程式をシュレディンガー方程式と呼ぶ．

$$H\Psi(\boldsymbol{r},t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r},t) \tag{16}$$

これが（時間を含む）シュレディンガー方程式である．左辺には座標の 2 階微分，右辺には時間の 1 階微分が含まれており，古典的な波の波動方程式とは全く違うものとなっている．

　また，もう 1 種類のシュレディンガー方程式を考えるため，波動関数を次のように位置のみの関数と時間のみの関数の積で表されるものとする．

$$\Psi(\boldsymbol{r},t) = \psi(\boldsymbol{r})e^{-i\omega t} \tag{17}$$

ω は角周波数である．ポテンシャルエネルギー $V(\boldsymbol{r},t)$ も，位置のみの関数 $V(\boldsymbol{r})$ に置き換える．これらより，(16) 式の左辺は

$$\begin{aligned} H\Psi(\boldsymbol{r},t) &= \left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r},t)\right\}\Psi(\boldsymbol{r},t) \\ &= \left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r})\right\}\psi(\boldsymbol{r})e^{-i\omega t} \end{aligned} \tag{18}$$

となり，右辺は

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r},t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r})e^{-i\omega t} = i\hbar(-i\omega)\psi(\boldsymbol{r})e^{-i\omega t} = \hbar\omega\psi(\boldsymbol{r})e^{-i\omega t} = \varepsilon\psi(\boldsymbol{r})e^{-i\omega t} \tag{19}$$

となる．よって，時間を含まないシュレディンガー方程式は，(18)，(19) 式の両方から $e^{-i\omega t}$ を除いて，

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r})\right\}\psi(\boldsymbol{r}) = \varepsilon\psi(\boldsymbol{r}) \tag{20}$$

となる．この式は時間によらずに成立する式であるので，定常状態を表している．基礎的な量子力学の問題ではほとんど定常状態を解くので，この式を使うことになる．

5　波動関数の物理的意味

古典的な波を表す (1) 式のような関数は，実在の波の大きさを表すものであった．一方，量子力学の波動関数は粒子を表しているので，古典的な波動関数とは意味が異なってくる．マックス・ボルン (Max Born) によれば，ある粒子を表す波動関数 $\Psi(x, y, z, t)$ は，時刻 t にこの粒子の位置を測定したときに点 (x, y, z) を含む微小領域 $\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ のなかに粒子が見出される確率は

$$|\,\Psi(x, y, z, t)\,|^2 \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \tag{21}$$

に比例する，とされている．つまり，量子力学の波動関数は粒子の存在確率を表すものである，と考えなければならない．

参考文献

[1]　岸野 正剛. **納得しながら 量子力学**. 朝倉書店, 2013.

[2]　小出 昭一郎 and 水野 幸夫. **量子力学演習**. 裳華房, 1978.