量子物理学特論

第4回

量子力学

- ⭐ 基礎方程式としてのシュレディンガー方程式
  - ⭐ 力学の運動方程式や，電磁気学のマクスウェル方程式に対応するもの
- ⭐ 波動関数の意味は？

1次元のシュレディンガー方程式

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x,t)}{\partial x^2}}$$

- ψ(x,t)は複素数関数（ψを波動関数という）
- 時間tに関しては1階微分（通常の波動方程式のような2階微分ではない）
- 古典方程式との対応 $E \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ $\quad p \to -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

3次元のシュレディンガー方程式

1次元空間での波束の扱いを，3次元空間へ拡張する

$$\psi(\vec{r},t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \tilde{\varphi}(\vec{p}) e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)} d^3p$$

シュレディンガー方程式は

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

$$\vec{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right) \quad \Delta = \vec{\nabla}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

古典論との対応関係は次で与えられる。

$$E \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \qquad \vec{p} \to -i\hbar\vec{\nabla}$$

シュレディンガー方程式

自由粒子に対応する物質波の方程式を，ポテンシャルが存在する場合に拡張する。

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

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

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})$$ **ハミルトニアン** 系の全エネルギーに対応

対応関係 $\vec{p} \to -i\hbar\vec{\nabla}$

古典力学では $H = \dfrac{p^2}{2m} + V(\vec{r})$ $\qquad E \to i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}$

シュレディンガー方程式

- シュレディンガー方程式は「導出されるもの」ではない
  - 運動方程式が導出されるものではなかったことを思い出そう
  - マクスウェル方程式（の元になった諸法則）も同様
- シュレディンガー方程式の正しさは，この方程式から得られる結果を実験と突き合わせることでのみ証明される

↓

波動関数の解釈（観測量とどう結びつけるか）が鍵

ボルンの確率解釈

- ☆ 1個の電子の密度分布が空間的広がりをもつことはない
  電子はいつも粒子として観測される

- ☆ 多数の電子が結晶を通過する際に，回折性が観測される

↓

波動関数Ψで表される状態において，時刻tにおける電子の位置の測定を行う時，点rを含む$d^3\mathrm{r}$内に電子が見出される確率は

$$\rho(\vec{r},t)d^3r = \psi^*(\vec{r},t)\psi(\vec{r},t)d^3r = |\psi(\vec{r},t)|^2 d^3r$$

に比例する。

ボルンの確率解釈

波動関数を，次のように規格化する。
（波動関数には複素数倍する自由度がある）

$$\int |\psi(\vec{r},t)|^2 d^3r = 1$$

このとき，粒子の**絶対確率密度**が $|\psi(\vec{r},t)|^2$ で与えられる。

ただし，このような規格化がいつでも可能な訳ではない。
$\int |\psi(\vec{r},t)|^2 d^3r$ が収束しない場合は，異なる座標に対する
波動関数の絶対値二乗の値が相対確率を与える。

波動関数の解釈

- 粒子の波動性は1個の粒子だけで観測されるのではなく，多数の粒子による現象で確認される
- 量子力学では，「粒子はあくまでも粒子」（1個1個の粒子の空間的広がりはない）
- 波動関数は粒子の統計的性質を定める，状態を表す関数
- 波動関数の絶対値二乗に従って，粒子が統計的に分布

確率の保存

確率解釈が無矛盾であるためには，波動関数の絶対値二乗積分が時間に依存してはいけない。

$$\frac{d}{dt}\int |\psi(\vec{r},t)|^2 d^3r = \int \left\{ \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t}\psi \right\} d^3r$$

$$= -\frac{\hbar}{2mi}\int \left\{ \psi^* \Delta\psi - (\Delta\psi^*)\psi \right\} d^3r$$

$$i\hbar\frac{\partial \psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} + V\right)\psi$$

$$= -\frac{\hbar}{2mi}\int \vec{\nabla}\cdot\left\{ \psi^* \vec{\nabla}\psi - (\vec{\nabla}\psi^*)\psi \right\} d^3r$$

V: 実数関数

$$= -\frac{\hbar}{2mi}\int_S \left\{ \psi^* \vec{\nabla}\psi - (\vec{\nabla}\psi^*)\psi \right\}\cdot \vec{e}_S dS$$

ガウスの発散定理（グリーンの定理）

確率の保存

$$\frac{d}{dt}\int |\psi(\vec{r},t)|^2 d^3r = -\frac{\hbar}{2mi}\int_S \left\{\psi^*\vec{\nabla}\psi - (\vec{\nabla}\psi^*)\psi\right\}_n dS$$

ここで，フラックスベクトルを次で定義する。

$$\begin{aligned}\vec{j}(\vec{r},t) =& \frac{\hbar}{2mi}\left\{\psi^*(\vec{r},t)\vec{\nabla}\psi(\vec{r},t) - \left(\vec{\nabla}\psi^*(\vec{r},t)\right)\psi(\vec{r},t)\right\} \\ =& \frac{1}{m}\mathrm{Re}\left[\psi^*(\vec{r},t)(-i\hbar\vec{\nabla})\psi(\vec{r},t)\right]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\int |\psi|^2 d^3r &= -\int \mathrm{div}\vec{j}(\vec{r},t)d^3r \\ &= -\int j_n(\vec{r},t)dS\end{aligned}$$

確率の保存

波束の場合，無限遠方で波動関数は0に収束する

$$\frac{d}{dt}\int |\psi|^2 d^3r = -\int \mathrm{div}\vec{j}(\vec{r},t)d^3r$$

$$= -\boxed{\int j_n(\vec{r},t)dS} \longrightarrow 0$$

t=0で波動関数を一旦規格化しておけば，時間が経過しても規格化が保たれる。 $\int |\psi|^2 d^3r = 1$

また，局所的に $\boxed{\frac{d\rho}{dt} + \mathrm{div}\vec{j} = 0}$ が成り立つことがわかる。

確率の流れ

$$\frac{d\rho}{dt} + \mathrm{div}\vec{j} = 0$$ 連続の方程式

フラックスベクトルは確率流の密度と解釈できる

電子の場合，この式の両辺に-eをかけると，1個の電子の運動に伴う電荷保存の式が得られる。

$$\vec{j}(\vec{r},t) = \frac{1}{m}\mathrm{Re}\left[\psi^*(\vec{r},t)(-i\hbar\vec{\nabla})\psi(\vec{r},t)\right]$$

もし波動関数が実数関数だと，この流れが0になってしまい，電流密度を表すことができない。

波動関数は複素関数でなければならない！

自由粒子の例

$$\psi(\vec{r},t) = A\exp\left[\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et)\right]$$ （平面波）の場合。

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2mi}\left\{\psi^*\vec{\nabla}\psi - (\vec{\nabla}\psi^*)\psi\right\} = \frac{\hbar}{2mi}|A|^2\frac{2i\vec{p}}{\hbar} = |A|^2\frac{\vec{p}}{m} = |A|^2\vec{v}$$

一方，確率密度ρは $\rho = |\psi|^2 = |A|^2$ なので，

$$\vec{j} = \rho\vec{v}$$

確率密度も，確率密度流も時間に依存せず，空間密度ρの粒子線が速度 $\vec{v}$ で流れているというイメージ。

自由粒子の例

ちなみに $\psi(\vec{r},t) = A\cos\dfrac{\vec{p}\cdot\vec{r} - Et}{\hbar}$ （平面波）の場合。

$$\vec{j}(\vec{r},t) = 0$$

一方，確率密度ρは $\rho(\vec{r},t) = A^2\cos^2\dfrac{\vec{p}\cdot\vec{r} - Et}{\hbar}$

これは明らかに連続の式を満たさない。 $\dfrac{d\rho}{dt} + \mathrm{div}\vec{j} \neq 0$

実数関数としての波動関数は，粒子の統計的ふるまいを表す確率密度関数として不適格である。

物理量の期待値と演算子

位置の確率密度がρ

↓

これを使って，様々な物理量の期待値を計算してみる

確率統計における期待値の求め方を思い出す

$$\langle X \rangle = \int X \rho(\vec{r}, t) d^3 r$$

サイコロ1個を振った時の目の期待値は？

$$1 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{6} + 3 \times \frac{1}{6} + 4 \times \frac{1}{6} + 5 \times \frac{1}{6} + 6 \times \frac{1}{6} = \frac{7}{2}$$

本質的にこれと同じ。

位置ベクトルの期待値

$$\langle \vec{r} \rangle = \int \vec{r} \psi^*(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) d^3 r$$

空間座標は積分されてしまっているので，位置の期待値は時間のみの関数になる。

(多数の粒子に対して，時刻tにおける，平均位置を求めていると思えば，座標によらないことは容易に理解できる。)

同様に，粒子の位置座標だけの関数の期待値は，

$$\langle f(\vec{r}) \rangle = \int \psi^*(\vec{r}, t) f(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t) d^3 r$$

運動量の期待値

位置ベクトルを時間微分したものが速度なので，

$$
\begin{aligned}
\langle \vec{p} \rangle =& m\frac{d\langle \vec{r} \rangle}{dt} = m\frac{d}{dt}\int \psi^* \vec{r}\psi d^3r \\
=& m\left\{\int \psi^* \vec{r}\frac{\partial \psi}{\partial t}d^3r + \int \frac{\partial \psi^*}{dt}\vec{r}\psi d^3r\right\} \\
=& \frac{i\hbar}{2}\int \left[\psi^* \vec{r}(\Delta\psi) - (\Delta\psi^*)\vec{r}\psi\right] d^3r
\end{aligned}
$$

$$
i\hbar\frac{\partial \psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} + V\right)\psi
$$

例えば，x成分に対して

0

$$
\int (\Delta\psi^*)x\psi d^3r = \boxed{\int_S \left[(\vec{\nabla}\psi^*)x\psi\right]_n dS} - \int \vec{\nabla}\psi^* \cdot \vec{\nabla}(x\psi)d^3r = -\int \vec{\nabla}\psi^* \cdot \vec{\nabla}(x\psi)d^3r
$$

運動量の期待値

$$\int (\Delta\psi^*) x\psi d^3r = -\int \vec{\nabla}\psi^* \cdot \vec{\nabla}(x\psi) d^3r$$

もう1度部分積分して $\displaystyle\int (\Delta\psi^*) x\psi d^3r = \int \psi^* \Delta(x\psi) d^3r$

$$\langle\vec{p}\rangle = \frac{i\hbar}{2}\int \psi^* \left[\vec{r}(\Delta\psi) - \Delta(\vec{r}\psi)\right] d^3r = -i\hbar \int \psi^* \vec{\nabla}\psi d^3r$$

$$\Delta(x\psi) = x(\Delta\psi) + 2\frac{\partial\psi}{\partial x} \longrightarrow \Delta(\vec{r}\psi) = \vec{r}(\Delta\psi) + 2\vec{\nabla}\psi$$

$$\boxed{\langle\vec{p}\rangle = -i\hbar \int \psi^* \vec{\nabla}\psi d^3r}$$

$-i\hbar\vec{\nabla}$をψ^*とψで挟んで全空間で積分したものになっている

宿題

1S-323の前にあるレポート提出ボックスもしくは
次回授業時に提出（5月16日締め切り）

シュレディンガー方程式を用いて，

$$\frac{d}{dt}\langle p_x \rangle = -\left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle$$

を示せ。

これは，保存力に対するニュートンの運動方程式

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -\vec{\nabla} V(\vec{r}) = \vec{F}$$

に対応している。

運動量表示で考えてみる

波動関数をフーリエ変換すると，運動量表示の波動関数が得られる（$\psi(\vec{r},t)$ を座標表示という）

$$\tilde{\psi}(\vec{p},t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \psi(\vec{r},t) e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}} d^3r$$

この場合，運動量の期待値は

$$\langle \vec{p} \rangle = \int \tilde{\psi}^*(\vec{p},t)\vec{p}\tilde{\psi}(\vec{p},t) d^3p$$

となるはずである。 $\int \tilde{\psi}^*\tilde{\psi} d^3p = 1$ に注意。

運動量表示と座標表示

$$\langle \vec{p} \rangle = \int \tilde{\psi}^*(\vec{p},t)\vec{p}\tilde{\psi}(\vec{p},t)d^3p$$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int \psi^*(\vec{r}',t)e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}'}\vec{p}e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}}\psi(\vec{r},t)d^3pd^3r'd^3r$$

ここで，$\vec{p}e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}} = -\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}}$ より，

$$\langle \vec{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int \psi^*(\vec{r}',t)e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}'}\psi(\vec{r},t)\left(-\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}}\right)d^3pd^3r'd^3r$$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int \psi^*(\vec{r}',t)e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot(\vec{r}'-\vec{r})}\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\psi(\vec{r},t)\right)d^3pd^3r'd^3r$$

部分積分

$$= \int \psi^*(\vec{r}',t)\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\psi(\vec{r},t)\right)\delta^{(3)}(\vec{r}'-\vec{r})d^3r'd^3r$$

デルタ関数

デルタ関数の諸性質

☆ $\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x) = f(0)$ ただし $x \neq 0$ のとき，$\delta(x) = 0$

☆ $\delta(x) = \displaystyle\int_{\infty}^{\infty} e^{-2\pi i p x} dp$ ， $\delta(ax) = \dfrac{1}{|a|}\delta(x)$

$$\int e^{\frac{i}{\hbar}p_x(x'-x)} dp_x = \delta(-\frac{1}{2\pi\hbar}(x'-x)) = 2\pi\hbar\delta(x'-x)$$

☆ 階段関数（ヘヴィサイドステップ関数）の微分

$$H_c(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ c & x = 0 \\ 1 & x > 1 \end{cases} \longrightarrow \frac{dH_c(x)}{dx} = \delta(x)$$

運動量表示と座標表示

$$\langle \vec{p} \rangle = \int \psi^*(\vec{r}', t) \left(-i\hbar \vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t) \right) \delta^{(3)}(\vec{r}' - \vec{r}) d^3r' d^3r$$

$$= \int \psi^*(\vec{r}, t) \left(-i\hbar \vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t) \right) d^3r$$

この関係式が再現された！

同様にして，

$$\langle f(\vec{p}) \rangle = \int \tilde{\psi}(\vec{p}, t) f(\vec{p}) \tilde{\psi}(\vec{p}, t) d^3p$$

$$= \int \psi^*(\vec{r}, t) \boxed{f(-i\hbar\vec{\nabla})} \psi(\vec{r}, t) d^3r$$

を示すことができる。

$\vec{p} \to -i\hbar\vec{\nabla}$ の対応関係は，<u>座標表示の波動関数で挟む時</u>の

対応する演算子を表していると理解することができる。

エネルギーの期待値

エネルギーの期待値の場合には，対応する演算子 $E \to i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}$ を挟んで積分すればよいと推測される。

実際，

$$\langle E\rangle = \langle \frac{p^2}{2m} + V\rangle = \int \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V\right)\psi d^3r$$

$$= \int \psi^* \left(i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}\right) d^3r$$

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} + V\right)\psi$$

物理量の演算子

これまでの結果を一般化する。

ある物理量Aに対応する演算子Âがあって，物理量Aはその期待値が観測され，

$$\langle A \rangle = \int \psi^*(\vec{r},t)\hat{A}\psi(\vec{r},t)d^3r$$

となる。(この演算子Âは座標空間での演算子)

運動量表示では，

$$\langle A \rangle = \int \tilde{\psi}(\vec{p},t)\hat{\tilde{A}}\tilde{\psi}(\vec{p},t)d^3p$$

$\hat{A}$ と $\hat{\tilde{A}}$ は演算子の形が異なることに注意。

例： 運動量の演算子 $\hat{\vec{p}} = -i\hbar\vec{\nabla}$ $\hat{\tilde{\vec{p}}} = \vec{p}$

量子力学の基本的な演算子

	物理量	演算子 (座標表示)
座標	$\vec{r}$	$\vec{r}$
運動量	$\vec{p}$	$-i\hbar\vec{\nabla}$
運動エネルギー	$\dfrac{p^2}{2m}$	$-\dfrac{\hbar^2}{2m}\Delta$
位置エネルギー	$V(\vec{r})$	$V(\vec{r})$
非相対論近似の 全エネルギー	$E=\dfrac{p^2}{2m}+V(\vec{r})$	$\hat{H}=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\Delta+V(\vec{r})$