量子物理学特論

第4回

シュレディンガー方程式

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

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})$$ **ハミルトニアン**

系の全エネルギーに対応

<u>波動関数Ψで表される状態</u>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^3r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。

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

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	$E = \dfrac{p^2}{2m} + V(\vec{r})$	$\hat{H} = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})$

交換関係

量子力学では，演算子同士の交換関係が重要な役割を果たす

$$\left[\hat{A},\hat{B}\right]=\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}$$

2つの演算子の積は，一般には，交換不可能。

可換な場合には， $\left[\hat{A},\hat{B}\right]\psi=0$

可換でない場合には，$\left[\hat{A},\hat{B}\right]\psi=i\hat{C}\psi$

となる。

この関係を単に $\left[\hat{A},\hat{B}\right]=0$ $\left[\hat{A},\hat{B}\right]=i\hat{C}$ と書くことが多い

交換関係の例

$\hat{\vec{r}}$ と $\hat{\vec{p}}$ の交換関係を調べる。

$$[\hat{x}, \hat{p}_x]\,\psi(x,t) = -i\hbar x\frac{\partial}{\partial x}\psi(x,t) - \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(x\psi(x,t))\right) = i\hbar\psi(x,t)$$

$$[\hat{y}, \hat{p}_x]\,\psi(x,t) = -i\hbar y\frac{\partial}{\partial x}\psi(x,t) - \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(y\psi(x,t))\right) = 0$$

同様にして，

$$[\hat{r}_i, \hat{r}_j] = [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0 \qquad \hat{r}_i = (x, y, z)$$

$$[\hat{r}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$$

交換関係は表示（座標表示か運動量表示か）によらない。

定常状態

ポテンシャルが時間に無関係な場合を考える

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})$$

時間のパラメータtを陽には含まない

変数分離が可能　$\psi(\vec{r}, t) = f(t)\phi(\vec{r})$

シュレディンガー方程式は

$$i\hbar\phi(\vec{r})\frac{df(t)}{dt} = f(t)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\phi(\vec{r}) + V(\vec{r})\phi(\vec{r})\right]$$

$$\downarrow$$

$$\frac{i\hbar}{f(t)}\frac{df(t)}{dt} = \frac{1}{\phi(\vec{r})}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\phi(\vec{r}) + V(\vec{r})\phi(\vec{r})\right]$$

変数分離できた！

定常状態

$$\underbrace{\frac{i\hbar}{f(t)}\frac{df(t)}{dt}}_{\text{tだけの関数}} = \underbrace{\frac{1}{\phi(\vec{r})}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\phi(\vec{r}) + V(\vec{r})\phi(\vec{r})\right]}_{\text{rだけの関数}} = \text{定数}$$

両辺はそれぞれエネルギーの次元をもっているので，この定数をEと置く。

$$\frac{i\hbar}{f(t)}\frac{df(t)}{dt} = E \qquad -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\phi(\vec{r}) + V(\vec{r})\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r})$$

$$\downarrow$$

$$f(t) = C\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)$$

時間を含まないシュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\phi(\vec{r}) + V(\vec{r})\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r})$$

$\boldsymbol{A} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})$ が（無限次元の）行列だと思うと

$$\boldsymbol{A}\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r})$$

Eはこの行列Aの固有値に対応する

Eは(Vの形に応じて)決まった値しかとることができない

定常状態

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\phi(\vec{r}) + V(\vec{r})\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r}) \longrightarrow E, \phi(\vec{r})$$

$$\frac{i\hbar}{f(t)}\frac{df(t)}{dt} = E \longrightarrow f(t) = C\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)$$

$$\psi(\vec{r}, t) = C\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)\phi(r)$$

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

粒子存在確率が時間によらない（定常的）

このような状態を定常状態という

定常状態の性質

1. 定常状態ではEは実数となる

2. 定常状態では確率密度および確率の流れ密度は時間によらない

3. 定常状態では任意の物理量Aの期待値は，対応する演算子が時間に陽によらなければ，一定となる

4. 定常状態では $\mathrm{div}\vec{j} = 0$である。

Eの実数性

$$\psi(\vec{r},t) = C\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)\phi(r)$$

Eが複素数と仮定する。

$$\rho(\vec{r},t) = \psi^*(\vec{r},t)\psi(\vec{r},t) = |C|^2\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E-E^*)t\right]\phi^*(\vec{r})\phi(\vec{r})$$

連続の方程式に代入して全空間で積分する $\quad \dfrac{d\rho}{dt} + \mathrm{div}\vec{j} = 0$

$$-|C|^2\frac{i}{\hbar}(E-E^*)\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E-E^*)t\right]\int\phi^*(\vec{r})\phi(\vec{r})d^3r = -\int\vec{\nabla}\cdot\vec{j}(\vec{r},t)d^3r$$

$$\boxed{= -\int\vec{j}_n dS}$$

0になるはず

よって $\quad E = E^*$

定常状態の固有値と固有状態

$r \to \infty$のときに$V(\vec{r}) \to 0$とする

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\phi(\vec{r}) + V(\vec{r})\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r})$$

- E<0

  Eのある特別な値に対してのみ解をもつ。すなわち，固有値が離散的になる。対応する定常状態には，系の空間の有限な範囲内での運動が対応する(束縛状態)。この場合，$\int |\psi|^2 d^3r = \int |\phi(\vec{r})|^2 d^3r$ は有限となる。

- E>0

  どんな正の値Eに対しても解が存在する。この場合には $\int |\psi|^2 d^3r = \int |\phi(\vec{r})|^2 d^3r$ が発散する。

詳細は後日

波動方程式の一般解

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

シュレディンガー方程式は線形方程式

変数分離できる場合： $\psi(\vec{r},t) = C\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)\phi(r)$

一般解は，

Eが離散的な場合 $$\psi(\vec{r},t) = \sum c_n \exp\left[-\frac{iE_n t}{\hbar}\right]\phi_n(\vec{r})$$

Eが連続的な場合 $$\psi(\vec{r},t) = \int c(E)\exp\left[-\frac{iEt}{\hbar}\right]\phi_E(\vec{r})dE$$

となる。

波動方程式の一般解

$$\psi(\vec{r},t) = \sum c_n \exp\left[-\frac{iE_n t}{\hbar}\right]\phi_n(\vec{r})$$

$$\psi(\vec{r},t) = \int c(E) \exp\left[-\frac{iEt}{\hbar}\right]\phi_E(\vec{r})dE$$

これらは定まったエネルギーをもたない（定常解ではない）

これらの場合，エネルギーの期待値は時間によらない。

例えば，

$$\langle E \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi d^3 r = \sum_n |c_n|^2 E_n$$

一方，確率密度は時間による。

$$\rho(\vec{r},t) = \psi^*\psi = \sum_{m,n} c_m^* c_n \exp\left[\frac{i(E_m - E_n)}{\hbar}t\right]\phi_m^*(\vec{r})\phi_n(\vec{r})$$

エーレンフェストの定理

前回の宿題で示してもらったように，

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

エーレンフェストの定理

これは，古典論の運動方程式

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

と<u>形式的には</u>類似している。

しかし，これらは本質的に異なるものである。
(前者は統計的な期待値に対する関係式，後者は1つの粒子の運動を記述する方程式)

波動力学の古典極限

波動関数（確率波）が波束になっている状態を考える

十分幅が狭い波束を考え，波束の中心が $\langle \vec{r} \rangle$ であるとする。

一般に，$\langle \vec{\nabla} V(\vec{r}) \rangle \neq \vec{\nabla} V(\langle \vec{r} \rangle)$

もし，$\langle \vec{\nabla} V(\vec{r}) \rangle = \vec{\nabla} V(\langle \vec{r} \rangle)$ であれば，

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

が波束の中心に存在する粒子の運動方程式であるとみなせる。

このように思えるのはどんな場合か？

1次元の場合

1次元の波束を考える。

$$F(x) = -\frac{dV(x)}{dx} = -V'(x)$$ とする。

$V(x) = \lambda x^n$ である場合（nは正の整数）

$$\langle V'(x) \rangle = \lambda n \langle x^{n-1} \rangle$$

一方，

$$V'(\langle x \rangle) = \lambda n \langle x \rangle^{n-1}$$

一般に $\langle x^{n-1} \rangle \neq \langle x \rangle^{n-1}$ (例えば, $\langle x^2 \rangle \neq \langle x \rangle^2$)

ただし，n=0(自由粒子), n=1(一様な場のもとでの力)，
n=2(調和振動子)の場合には等号が成り立つ。

一般的な結論

ポテンシャルVの変化が，十分ゆるやかな場合，波束の中心の運動は，ほぼ古典粒子の軌道と一致する。

$$\langle \vec{\nabla} V(\vec{r}) \rangle = \int \psi^* \left[\vec{\nabla} V(\vec{r}) \right] \psi d^3 r = \int |\psi|^2 \left[\vec{\nabla} V(\vec{r}) \right] d^3 r$$

Vの変化が十分ゆるやかであるとすると，波束が存在している領域(狭い！)では，Vや∇Vはほぼ一定とみなせる。

$$\langle \vec{\nabla} V(\vec{r}) \rangle = \int |\psi|^2 \left[\vec{\nabla} V(\vec{r}) \right] d^3 r = \left[\vec{\nabla} V(\langle \vec{r} \rangle) \right] \int |\psi|^2 d^3 r = \vec{\nabla} V(\langle \vec{r} \rangle)$$

古典極限のまとめ

ポテンシャルの変化する距離に比べて，波束の幅が十分小さい場合，<u>波束の中心に存在する粒子</u>の運動を記述するのに，古典力学の運動方程式が使える