シュレディンガー方程式

シャンチー

2005.2.21

1　波動関数と Born の確率解釈

シュレディンガーは最初 $|\psi(\vec{r},t)|^2$ を粒子が雲のように広がる、一つの電子の分布密度と考えたが、実験によれば電子は一ヶ所に見出され、密度分布によらない。など色々な実験の矛盾から次のような、Born の確率解釈が確立した。

1.1　Born の確率解釈

波動関数 $\psi(\vec{r},t)$（当然これは時刻 t において何か状態を表すもの）は時刻 t に電子の位置の測定を行う時、微小体積 d^3r 内に電子が見出される確率は、

$$|\psi(\vec{r},t)|^2 \tag{1}$$

に比例する。シュレディンガー方程式は任意の複素数を掛けても成立するので、

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

のように規格化できる。つまり $|\psi(\vec{r},t)|^2$ がその場所での確率密度 {存在する確率} を与える、ということを意味する。
* 注　$\int |\psi(\vec{r},t)|^2 d^3r = \infty$ とすると便利なこともある。この時、$|\psi(\vec{r},t)|^2$ は相対的な確率密度として扱う。(絶対的であると、∞ であることが扱えない) 詳しくの後ほど以上見てきたように、確率の性質は何度も実験をしたときに、多数の粒子の分布の統計的な振る舞いがそのような確率に従うということで、一つの粒子がその確率密度に分布するというわけではないことは注意されたい。

1.2　確率保存と確率の流れ

全確率が時間において依存しないことは、式 (2) の右辺が 1 より必ず要求される。そこで式 (2) においての時間微分を調べる。

$$
\begin{aligned}
& \frac{d}{dt}\int d^3r|\psi(\vec{r},t)|^2 \\
= & \int d^3r\{\psi^*(\vec{r},t)\frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t} + \frac{\partial\psi^*(\vec{r},t)}{\partial t}\psi(\vec{r},t)\}
\end{aligned}
$$

(ここで、シュレディンガー方程式とその複素共役の式を用いると)

$$
\begin{aligned}
= & \int d^3r\{\psi^*(\frac{1}{i\hbar})(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}))\psi + \psi(-\frac{1}{i\hbar})(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}))\psi^*\} \\
= & \frac{\hbar}{2mi}\int d^3r\{\psi\nabla^2\psi^* - \psi^*\nabla^2\psi\} \qquad (3)
\end{aligned}
$$

(各項で部分積分と ψ が無限遠方で 0 に近づくことを利用すると)

$$
\begin{aligned}
= & \frac{\hbar}{2mi}\int d^3r\{(-\nabla\psi)(\nabla\psi^*) - (-\nabla\psi^*)(\nabla\psi)\} \\
= & 0
\end{aligned}
$$

と面倒だが、ここまでくる。ということは、これは $\int d^3r|\psi(\vec{r},t)|^2$ が時間に依存していないことを示している。よって、

$$
\int d^3r|\psi(\vec{r},t)|^2 = (\text{一定})
$$

であることが言え、t=0 で 1 に規格化しておくと常に 1 保たれる。次に、いまフラックスと呼ばれるベクトル $\boldsymbol{j}(\vec{r},t)$ を以下のように定義する。

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{j}(\vec{r,t}) &= \frac{\hbar}{2mi}[\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*] \\
&= \frac{1}{m}Re[\psi^*\frac{\hbar}{i}\nabla\psi] \\
&= \frac{1}{m}Re[\psi^*\boldsymbol{p}\psi] \qquad (4)
\end{aligned}
$$

ここで見るように演算子 $\boldsymbol{p}$ と前の係数が $\frac{1}{m}$ であることから、速さに関係する量であることが、ぼんやりと分かる。なぜ実数部分だけなのかということと、演算子の役割に関してはまた、以後詳しく述べていく。ので、感覚的にそんなもんだろうということにして次にいってみよう。

本題に戻って、さっきの式 $\int d^3r|\psi(\vec{r},t)|^2$ の時間微分がどうなってるかというと、

$$\begin{aligned}
&\frac{d}{dt}\int d^3r|\psi(\vec{r},t)|^2 \\
&\text{(さっきの式 (3) の続きで)} \\
&= \frac{\hbar}{2mi}\int d^3r\nabla\{\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi\} \\
&= -\int \nabla\boldsymbol{j}(\vec{r,t})\, d^3r \\
&\text{(ここで、}Gauss\text{ の定理を用いる)} \\
&= -\int j_n(\vec{r,t})\, dS
\end{aligned} \tag{5}$$

これはどういうことかというと、この量が 0 であるということと $j_n(\vec{r,t})$ が確率の湧き出しであることを考えると無限遠方では確率は表面から湧き出したり、入ってきたりしないことを意味している。

1.3 局所的な確率の流れ

次に局所的な確率の流れはどうなっているのかを考えよう。

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

とすると、式（5）を用いると

$$\frac{\partial\rho(\vec{r,t})}{\partial t} + \nabla\boldsymbol{j}(\vec{r,t}) = 0$$

という局所的な式の成立も分かる。
上式は流体でいう流体の保存則や、電磁気でいう電荷保存則とその形や考え方を類とする。
こういうことからも、$\boldsymbol{j}(\vec{r,t})$ は確率の流れで考えるのがよい。
この辺の考え方は電磁気などでもう一度その分野を復習すると、すぐに飲み込めるだろう。

1.4 ψ が複素数になっているわけ

ψ が実数であったとするとどのような不都合が生じるだろうか？
$\boldsymbol{j}(\vec{r,t})$ の式を思い出してみると、もし実数とするとこの確率の流れが 0 に

なってしまうことはすぐにわかる。したがって、確率の時間的変化が表現できない。つまり、空間の状態が定常状態しか表現できないことになってしまうので、やはり ψ は複素数として扱うことによって正しい現象を表現できる。