シュレディィンガー方程式

シャンチー

2005.2.21

1　物理量の期待値と演算子

位置の確率密度 $\rho(\vec{r},t)$ であることは前節で議論した。
これにより、色々な物理量の期待値を計算できる。

1.1　位置ベクトルの期待値

$\vec{r}$ の期待値は期待値と確率の関係を思い出せば

$$< \vec{r} >= \sum \vec{r}\rho(\vec{r},t) = \int d^3r\vec{r}\rho(\vec{r},t) = \int d^3r\psi^*(\vec{r},t)\vec{r}\psi(\vec{r},t) \qquad (1)$$

となることは、容易に理解できるだろう。

1.2　運動量の期待値

運動量の期待値が古典粒子の運動に一致することを要求し $<\boldsymbol{p}>$ を求めよう。

$$\frac{d}{dt} < x >= \frac{d}{dt}\int d^3r\psi^* x\psi = \int d^3r\{\frac{\partial\psi^*}{\partial t}x\psi + \frac{\partial\psi}{\partial t}x\psi^*\}$$

(シュレディィンガー方程式を用いて)

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

（第二項目を部分積分しますと）

$$\int d^3rx\psi(\nabla^2\psi^*) = \int d^3r\nabla\{(\nabla\psi^*)x\psi\} - \int d^3r(\nabla\psi^*)(\nabla(x\psi))$$
$$= \int_s dS\{(\nabla\psi^*)x\psi\}_n - \int d^3r(\nabla\psi^*)(\nabla x\psi)$$
(表面積分は 0 より)
$$= -\int d^3r(\nabla\psi^*)(\nabla x\psi)$$
(もう一度同様にして、部分積分を実行すると)
$$= \int d^3r\psi^*(\nabla^2 x\psi)$$
(元の式に代入すると)
$$\frac{d}{dt} < x >= \frac{i\hbar}{2m}\int d^3r\psi^*\{x\nabla^2\psi - (\nabla^2 x\psi)\}$$
$$= \frac{1}{m}\int d^3r\psi^*\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial x} \quad (2)$$
(ここで、$\nabla^2(x\psi) = \nabla(x\nabla\psi + \psi\boldsymbol{e_x}) = \dfrac{\partial\psi}{\partial x} + x\nabla^2\psi + \dfrac{\partial\psi}{\partial x}$を用いた。)

そこで、一般に位置の期待値を微分したものは

$$m\frac{d}{dt} < \boldsymbol{r} >= \int d^3r\psi^*\frac{\hbar}{i}\nabla\psi$$

期待値は古典力学の法則を満たすという仮定から、

$$< \boldsymbol{p} >= \int d^3r\psi^*\frac{\hbar}{i}\nabla\psi \quad (3)$$

となり、つまり、運動量の微分演算子は $(\frac{\hbar}{i})\nabla$ を ψ に作用させ ψ^* を掛けて積分したものと同一である。

1.3 古典的な力との対応

つぎに、

$$\frac{d^2}{dt^2} < \boldsymbol{r} >= \int d^3r\psi^*(-\nabla V(\boldsymbol{r})\psi)$$

を示す。今まで示してきた方法とほとんど同じ流れだが、

$$\frac{d^2}{dt^2} < \boldsymbol{r} >= \frac{d}{dt} < \boldsymbol{p} >= \frac{d}{dt}\int d^3r\psi^*\frac{\hbar}{i}\nabla\psi$$
$$= \frac{\hbar}{i}\int d^3r\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\nabla\psi + \psi^*\nabla\frac{\partial\psi}{\partial t}$$
(シュレディンガー方程式より)

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

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

(第一項で部分積分を二回行って、毎回やってることと同様に、表面積分は 0 になることを利用する。)

$$= -\int d^3r\psi^*(\nabla V)\psi =< -\nabla V >=< F > \tag{4}$$

となり、これは古典との対応が期待値において成り立っていることを意味している。
この関係に関しては後の節でもう少し議論しよう。

1.4 エネルギーの期待値

全エネルギーの期待値をどのように扱っていくかということだが、
古典と対応しているということから、以下のことを要求しておこう。

$$< E >=< \frac{\boldsymbol{p^2}}{2m} > + < V >$$

ところで、$< \boldsymbol{p^2} >$ の計算はどのような計算になるかというと

$$< \boldsymbol{p^2} >= \int d^3p\tilde{\psi}^*(\boldsymbol{p},t)\boldsymbol{p^2}\tilde{\psi}(\boldsymbol{p},t)$$

ここで、上式に

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

のフーリエ変換の式を代入することにより (具体的には示さないが)

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

となることが示せる。これとエネルギーの期待値の式より

$$< E >= \int d^3r\psi^*(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V)\psi$$

(シュレディンガー方程式より)

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

以上の議論より、エネルギーの物理量に対応する演算子は $(i\hbar\frac{\partial}{\partial t})$ であることが分かった。
結局今までのことをまとめると、物理量の期待値 $< A >$ を知るには、その物理量に対応した演算子 A により、

$$< A >= \int d^3r\psi^* A\psi$$

から求めることができる。
ところで、演算子は扱う座標系によって形を異にするので注意が必要。
直交座標系では、以下のような対応をする。

$$\boldsymbol{p} \to -i\hbar\nabla \quad \boldsymbol{r} \to \boldsymbol{r} \quad E \to H \ or \ i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$$

また演算子を利用するとき、複雑なものも出てくる。一般には演算子の順序が異なると計算の結果は異なる。このことは、数学の行列に似ている。

$$AB\psi \neq BA\psi$$

よって、その差

$$AB - BA = [A, B]$$

と書き A と B の交換子という