５章　物質波が従う波動方程式 → Schrodinger 方程式

物質波が従うべき方程式を考えてみる。弦の振動などの波動方程式は物体の運動であるので、結局はNewton の運動方程式から導かれる。しかし、物質波の方程式には取り敢えずそういう原理が見当たらないので、最初に『答えとなる波動関数』を作っておいて、エネルギーや波長の関係が、これまでの現象(電子の粒子性と波動性)に矛盾しないように、手探りで方程式を導出する。

先ず、等速直線運動をする粒子は単色波(１種類の波長を含む波)に対応すると仮定する。粒子の質量を m 、速度を v とすると運動量は $p = mv$ であり、力学的運動エネルギーは次式である。

$$E = \frac{1}{2} m\mathrm{v}^2 = \frac{1}{2m} p^2 \qquad (1)$$

この運動に付随する波動(物質波)の波長は、ド・ブロイの提案に従って次式とする。

$$\lambda = \frac{h}{p} \qquad (2)$$

エネルギーについて次式を採用する。

$$E = h\nu \qquad (3)$$

単色波の波動関数は１章で示したように次式である。

$$y(x,t) = A\cos 2\pi(\frac{x}{\lambda} - \nu t) = A\cos\frac{2\pi}{\lambda}(x - ct)$$

物質波の波動関数を、上式を参考に複素関数の範囲に広げて、次式とする。

$$\Psi(x,t) = A\exp 2\pi i(\frac{x}{\lambda} - \nu t) \qquad (4)$$

参考：オイラーの公式

$$e^{i\theta} \equiv \exp(i\theta) = \cos\theta + i\sin\theta$$

何故に複素関数にまで広げるかは後々に納得できる(かもしれない)。この波動関数(4)から微分演算子を使って λ や ν の情報を取り出す。

$$\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial x} = \frac{2\pi i}{\lambda}\Psi(x,t) 、\qquad \frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} = -2\pi i\nu\,\Psi(x,t) \qquad (5)$$

上式から演算子のみが満たすべき式を作る。

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{2\pi i}{\lambda} 、\qquad \frac{\partial}{\partial t} = -2\pi i\nu \qquad (6)$$

前章の物質波の関係式を使って波動の性質である λ や ν を粒子の性質である E と p に置き換える。

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{2\pi i}{h} p 、\qquad \frac{\partial}{\partial t} = -\frac{2\pi i}{h} E \qquad (7)$$

ここで、$\hbar = h/2\pi$ と置いて、E と p で解きなおす。

$$p = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} 、\qquad E = i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \qquad (8)$$

これで、波動の微分方程式を作る準備ができた。これらの関係を等速直線運動のエネルギー式(1)に代入する。

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{9}$$

波動関数を作用させることにより、粒子の性質と物質波の性質の両方を満足させる方程式になる。即ち、

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2}\text{。} \tag{10}$$

この方程式を(自由粒子の)シュレーディンガー(Schrodinger)方程式と呼ぶ。この方程式の解のひとつは(4)式である。

本章の Schrodinger 方程式[(10)式]は「状況証拠」を組み合わせて発見的に導出した。納得し難い点がることは承知である。然し、出来上がった方程式が物質の運動に関する本質を含んでいるなら、その方程式は様々な場面に拡張できるであろう。

物質波の波動関数の意味

物質の波動関数は何かの振動を表すのであろうか。当時の科学者による種々の議論の後に、波動関数の絶対値の２乗が粒子の存在する確率密度であると解釈するようになった。粒子の存在確率密度を $\rho(x,t)$ とすると、

$$\rho(x,t)\equiv\Psi(x,t)^*\Psi(x,t) \tag{11}$$

である。$\Psi(x,t)^*$ は $\Psi(x,t)$ の複素共役である（即ち a, b を実数とすると $(a+ib)^*=a-ib$ ）。
上式に(4)式を代入すると、

$$\begin{aligned}\rho(x,t)&\equiv\Psi(x,t)^*\Psi(x,t)\\&=A^*\exp\left[-2\pi i(\frac{x}{\lambda}-\nu t)\right]\cdot A\exp\left[+2\pi i(\frac{x}{\lambda}-\nu t)\right]=A^*A=\left|A\right|^2\end{aligned} \tag{12}$$

となる。運動する粒子は波動を伴うが、粒子の存在確率は均一となることを(12)式が示している。

３次元空間への拡張

座標 x を (x,y,z) にすれば方程式(10)は容易に３次元に拡張できる。

$$\begin{aligned}i\hbar\frac{\partial\Psi(x,y,z,t)}{\partial t}&=-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial^2\Psi(x,y,z,t)}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi(x,y,z,t)}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi(x,y,z,t)}{\partial z^2}\right]\\&=-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right]\Psi(x,y,z,t)=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(x,y,z,t)\end{aligned} \tag{13}$$

ポテンシャルを持つ系への拡張

粒子がポテンシャル $V(x,y,z)$ 中を運動する場合のエネルギーは(1)式を３次元にした式に V を加える。

$$E=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+V(x,y,z)$$

従って、ポテンシャルを持つ系の Schrodinger 方程式は次式となる。

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(x,y,z,t)}{\partial t}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(x,y,z)\right]\Psi(x,y,z,t) \tag{14}$$

分子では主として電気的なクーロン引力・斥力ポテンシャルが$V(x,y,z)$を与える。$V(x,y,z)$が時間に依存する場合(つまり$V(x,y,z,t)$)もありうるが本講義では扱わない。例えば、電荷がZeである原子核が周辺に作るポテンシャルは、

$$V(x,y,z)=\frac{Ze}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}=\frac{Ze}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}、\quad (r=\sqrt{x^2+y^2+z^2})$$

と書ける。eは電気素量、Zは原子番号、ε_0は真空の誘電率。磁場のポテンシャルを含む場合もありうる。重力ポテンシャルが必要になることはまずない。分子系での大小関係は、

電気的クーロンポテンシャル >> 磁気的ポテンシャル >>> 重力

である。

<u>時間に依存しない Schrodinger 方程式を得る</u>

簡単のため１次元のポテンシャル$V(x)$を持った Schrodinger 方程式を考える。

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2}+V(x)\Psi(x,t) \tag{15}$$

このように時間と位置が別々の項である場合、位置と時間の関数の掛け算となった波動関数が存在する。

$$\Psi(x,t)=\Phi(x)T(t) \tag{16}$$

(16)を(15)に代入し、両辺を$\Phi(x)T(t)$で割り算して整理すると、

$$i\hbar\frac{\partial\Phi(x)T(t)}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Phi(x)T(t)}{\partial x^2}+V(x)\Phi(x)T(t)$$

↓

$$i\hbar\Phi(x)\frac{\partial T(t)}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}T(t)\frac{\partial^2\Phi(x)}{\partial x^2}+V(x)\Phi(x)T(t)$$

↓

$$\frac{i\hbar\frac{\partial T(t)}{\partial t}}{T(t)}=\frac{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Phi(x)}{\partial x^2}+V(x)\Phi(x)}{\Phi(x)}$$

となる。上式の左辺は時間tのみの関数、右辺は位置xのみの関数である。もし左辺が時間に依存すれば右辺は時間の関数ではないので上式は方程式として成立しない。もし右辺が位置に依存すれば左辺は位置の関数ではないので上式は方程式として成立しない。従って、上式は位置にも時間にも依存しない定数でなければならない。この定数をEと置くと、

$$\frac{i\hbar\frac{\partial T(t)}{\partial t}}{T(t)}=\frac{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Phi(x)}{\partial x^2}+V(x)\Phi(x)}{\Phi(x)}=E$$

従って、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Phi(x)}{\partial x^2}+V(x)\Phi(x)=E\Phi(x) \tag{17}$$

及び、

$$i\hbar\frac{\partial T(t)}{\partial t}=ET(t) \tag{18}$$

となる。(17)式は時間に依存しない Schrodinger 方程式、若しくは定常状態の Schrodinger 方程式と呼ばれる。一方、(18)式は E を知れば直ちに解けて次式となる。

$$T(t)=A\exp\left[\frac{E}{i\hbar}t\right] \tag{19}$$

ここで、 A は任意定数である。 E は(17)式を解くことによって与えられる。

５章の問題

(1) (4)が(10)式のシュレーディンガー方程式の解であることを代入して計算することで示せ。本章の設定は適宜に使ってよい。

(2) ３次元のシュレーディンガー方程式(13)の解のなるべく簡単な１例を作って示せ。
式(4)はその１例となるが除外する。