シュレーディンガー方程式

§1.光の粒子性と波動性の二重性

エネルギー E ,運動量 p ,振動数 ν ,波長 λ ,プランク定数 h の関係式は

$$E=h\nu \qquad E=\bar{h}\omega$$
$$p=\frac{h}{\lambda} \quad \text{または} \quad p=\bar{h}k \quad (1\text{-}1)$$

ここで $\bar{h}=\hbar=\dfrac{h}{2\pi}$ はディラック定数(エイチバーと読む)

波数 $k=\dfrac{2\pi}{\lambda}$,角速度(角振動数) $\omega=\dfrac{2\pi}{T}=2\pi\nu$ (1-2) ($k_1=\dfrac{1}{\lambda}$ を波数ということもある。)

(1-1)の左辺は粒子性を、右辺は波動性をあらわす。

§2.波の一般式

位置 x ,時間 t ,波長 λ ,周期 T とすると波の一般式は(1-1)より

$$y=A\sin\left(2\pi\left(\frac{x}{\lambda}-\frac{t}{T}\right)\right)=A\sin(kx-\omega t)=A\sin\left(\frac{p}{\bar{h}}x-\frac{E}{\bar{h}}t\right)$$

これを x,t で偏微分して $\bar{h}$ 倍すると以下のように p,E が現れることがわかる。

$$\bar{h}\frac{\partial}{\partial x}\left(A\sin\left(\frac{p}{\bar{h}}x-\frac{E}{\bar{h}}t\right)\right)=pA\cos\left(\frac{p}{\bar{h}}x-\frac{E}{\bar{h}}t\right) \quad (2\text{-}1)$$

$$\bar{h}\frac{\partial}{\partial t}\left(A\sin\left(\frac{p}{\bar{h}}x-\frac{E}{\bar{h}}t\right)\right)=-EA\cos\left(\frac{p}{\bar{h}}x-\frac{E}{\bar{h}}t\right) \quad (2\text{-}2)$$

§3.複素数平面の極形式

$i^2=-1$ として複素数 $z=a+bi$ の共役複素数は $\bar{z}=a-bi$ 絶対値は $|z|^2=z\bar{z}$

$f(\theta)=\cos\theta+i\sin\theta$ とおき、その微分を実部の微分と虚部の微分で定義すれば、

$\dfrac{df(x)}{dx}=if(x)$ が成立する。証明 $\dfrac{df(x)}{dx}=\dfrac{d}{dx}\cos x+i\dfrac{d}{dx}\sin x=-\sin x+i\cos x$

$$if(x)=i(\cos x+i\sin x)=i\cos x-\sin x$$

$f(x)$ を指数関数 e^x と比較すると、三角関数の加法定理から

$$f(\alpha+\beta)=f(\alpha)f(\beta) \qquad e^{\alpha+\beta}=e^{\alpha}e^{\beta}$$
$$f(\alpha-\beta)=\frac{f(\alpha)}{f(\beta)} \qquad e^{\alpha-\beta}=\frac{e^{\alpha}}{e^{\beta}}$$
$$f(\alpha)^n=f(n\alpha) \qquad (e^x)^n=e^{nx}$$
$$\frac{d\,f(x)}{dx}=i\,f(x) \qquad \frac{d\,e^{ax}}{dx}=ae^x$$

形式が似ることから $e^{ix}=\cos x+i\sin x$ と定義する。

波の一般式は $\psi=Ae^{i\left(\frac{p}{\bar{h}}x-\frac{E}{\bar{h}}t\right)}=A\left(\cos\left(\frac{p}{\bar{h}}x-\frac{E}{\bar{h}}t\right)+i\sin\left(\frac{p}{\bar{h}}x-\frac{E}{\bar{h}}t\right)\right)$ の虚部になる。

偏微分を極形式で書き直すと

$$-i\bar{h}\frac{\partial\psi}{\partial x}=-i\bar{h}\frac{\partial}{\partial x}Ae^{i\left(\frac{p}{\bar{h}}x-\frac{E}{\bar{h}}t\right)}=-i\bar{h}\left(i\frac{p}{\bar{h}}\right)Ae^{i\left(\frac{p}{\bar{h}}x-\frac{E}{\bar{h}}t\right)}=p\psi$$
$$i\bar{h}\frac{\partial\psi}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial t}Ae^{i\left(\frac{p}{\bar{h}}x-\frac{E}{\bar{h}}t\right)}=i\bar{h}\left(-i\frac{E}{\bar{h}}\right)Ae^{i\left(\frac{p}{\bar{h}}x-\frac{E}{\bar{h}}t\right)}=E\psi$$

$$\rightarrow \quad -i\bar{h}\frac{\partial\psi}{\partial x}=p\psi, \quad i\bar{h}\frac{\partial\psi}{\partial t}=E\psi \quad \cdots(3\text{-}1)$$

(3-1)から次の対応を考える。

$$p \rightarrow -i\bar{h}\frac{\partial}{\partial x}$$
$$E \rightarrow i\bar{h}\frac{\partial}{\partial t}$$

式中の p,E を対応する偏微分で置換することを**量子化(正準量子化)**という。

§4.シュレーディンガー方程式

ここからは ψ を一般の x, t の関数とする。

運動エネルギー T ,位置エネルギー(ポテンシャル) V 力学的エネルギー $E=T+V$

ハミルトン関数(ハミルトニアン) H =(E を位置 x と運動量 p の関数で表したもの)

量子力学では、この H 中の p, E を(3-1)で量子化したものを同じ記号 H で表す。

シュレーディンガー方程式は(3-1)の E を量子化された H で置き換えて

$$i\bar{h}\frac{\partial\psi}{\partial t}=H\psi$$

と決める。 ψ を**波動関数**という。

ψ の共役複素数を $\bar{\psi}=\psi^*$ 書くと $|\psi|^2=\psi\psi^*$ 。粒子が 時刻 t に区間 $[x, x+dx]$ に存在する確率を $|\psi|^2 dx$ と決める。これより $\int_{-\infty}^{\infty}|\psi|^2 dx=1$ これを**規格化条件**という。

§4-1.定常状態のシュレーディンガー方程式

ψ, V が時間 t によって変化しないとき、定常状態という。

$T=\frac{1}{2}mv^2=\frac{p^2}{2m}$ から $p \rightarrow -i\bar{h}\frac{\partial}{\partial x}$ の量子化を使って $T=-\frac{\bar{h}^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$

以上からハミルトニアンは $H=T+V=-\frac{\bar{h}}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x)$ (4-1-1)

E→ $i\bar{h}\frac{\partial}{\partial t}$ の量子化から $i\bar{h}\frac{\partial}{\partial t}\psi=E\psi$ (4-1-2)

シュレーディンガー方程式 $i\bar{h}\frac{\partial}{\partial t}\psi=H\psi$ (4-1-3)

(4-1-2)(4-1-3)から $i\bar{h}\frac{\partial}{\partial t}\psi$ を消去して $E\psi=H\psi$ これに(4-1-1)を代入して

$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+\frac{2\mathrm{m}}{\bar{h}^2}(E-V)\psi(x)=0$ これは定常状態のシュレーディンガー方程式である。

§4-2. 1次元自由粒子のシュレーディンガー方程式を解く

ポテンシャル $V=\begin{pmatrix} 0 & (0\leq x\leq L) \\ \infty & (x<0, L<x) \end{pmatrix}$ とする。

シュレーディンガー方程式は $\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+\frac{2\mathrm{m}}{\bar{h}^2}E\psi(x)=0$

微分方程式の解法として $\psi(x)=C\sin ax+D\cos ax$ (C, D, a は未知数)を代入すると

$\frac{d^2\psi(x)}{\partial x^2}=-a^2(C\sin ax+D\cos ax)=-a^2\psi(x)$ より $a^2=\frac{2m}{\bar{h}^2}E$

C, D は境界条件 $x=0, L$ の時 $\psi(x)=0$ から決める。

$(x, \psi)=(0,0)$ より $D=0$ これからC≠0でなければならない。

$(x, \psi)=(0, L)$ より $C\sin(aL)=0 \rightarrow \sin(aL)=0 \rightarrow aL=n\pi$ (nは整数 $n\neq 0$)

$E=\frac{a^2\bar{h}^2}{2m}=\frac{\pi^2\bar{h}^2}{2mL^2}n^2=E_n$ $\psi(x)=C\sin(ax)=C\sin(\frac{n\pi}{L}x)$

$\int_0^L|\psi|^2 dx=1$ より $C=\sqrt{\frac{2}{L}}$ $\psi(x)=\sqrt{\frac{2}{L}}\sin(\frac{n\pi}{L}x)$ と求められる。

§5.物理量の測定

(3-1) $-i\bar{h}\dfrac{\partial\psi}{\partial x}=p\psi$, $i\bar{h}\dfrac{\partial\psi}{\partial t}=E\psi$ から $P=-i\bar{h}\dfrac{\partial}{\partial x}$, $A=i\bar{h}\dfrac{\partial}{\partial t}$ とおくと $P\psi=p\psi$, $A\psi=E\psi$

微分の性質から a,b を複素定数とすると $P(a\psi+b\varphi)=aP\psi+bP\varphi$, $A(a\psi+b\varphi)=aA\psi+bA\varphi$ **(線形性)**

一般に、関数から関数への線形性をもつ変換 A を**作用素**または**演算子**という。

$A\psi=a\psi$ が成立する時 A を**物理量**、 ψ を**固有状態** a を**固有値**という。

P を**運動量作用素** $Q\psi=x\psi$ となる Q を**位置作用素**という。

(作用素の累乗) $A^1\psi=A\psi$, $A^n\psi=A(A^{n-1}\psi)$ で作用素の累乗を定義する

§5-1.物理量の期待値、分散

確率変数 X の期待値はその密度関数を $f(x)$ とすると $E(X)=\int_{-\infty}^{\infty}xf(x)dx$ である。

これに $f(x)=|\psi|^2=\overline{\psi}\psi$ および、位置作用素 $Q\psi=x\psi$ を代入すると

$E(X)=\int_{-\infty}^{\infty}x\overline{\psi}\psi\,dx=\int_{-\infty}^{\infty}\overline{\psi}Q\psi\,dx$

これを一般化して、物理量Aの期待値を $\langle A\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\overline{\psi}A\psi\,dx$ と定義する。

規格化条件より $\langle 1\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\overline{\psi}1\psi\,dx=1$

運動量作用素 P の期待値は $A=-i\bar{h}\dfrac{\partial}{\partial x}$ として $\langle P\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\overline{\psi}\left(-\bar{h}\dfrac{\partial}{\partial x}\right)\psi\,dx$

エネルギーEの期待値は $A=i\bar{h}\dfrac{\partial}{\partial t}$ として $\langle A\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\overline{\psi}\left(i\bar{h}\dfrac{\partial}{\partial t}\right)\psi\,dx$

A,B を作用素 a,b を複素数とすると $\langle aA+bB\rangle=a\langle A\rangle+b\langle B\rangle$ (線形性)が成立する。

$\Delta A=A-\langle A\rangle$ を偏差, $\sigma_A^2=\langle(A-\langle A\rangle)^2\rangle$ を分散という。

線形性と作用素の累乗の定義から $\sigma_A^2=\langle A^2\rangle-\langle A\rangle^2$ が成立。

証明 $\sigma_A^2=\langle(A-\langle A\rangle)^2\rangle=\langle(A^2-2\langle A\rangle A+\langle A\rangle^2)\rangle=\langle A^2\rangle-2\langle A\rangle^2+\langle A\rangle^2=\langle A^2\rangle-\langle A\rangle^2$

§5-2.関数の内積

次の(1)-(4)を満たす複素数 (x,y) を**内積**という。

(1) $(x,x)\geq 0$, $(x,x)=0$ は $x=0$ の必要十分条件

(2) $(x,y)=\overline{(y,x)}$

(3) 複素数 α とすると $(x,\alpha y)=\alpha(x,y)$

(4) $(x,y+z)=(x,y)+(x,z)$

以上から $(\alpha x,y)=\overline{\alpha}(x,y)$ $(x+y,z)=(x,z)+(y,z)$ が導かれる。

$\|x\|=\sqrt{(x,x)}$ と定義すると(5)-(7)が成立。これを***ノルム***という。

(5) $\|x\|\geq 0$, $\|x\|=0$ は $x=0$ の必要十分条件

(6)複素数 α とすると $\|\alpha x\|=|\alpha|\|x\|$

(7) 三角不等式 $\|x+y\|\leq\|x\|+\|y\|$

(8)シュワルツの不等式　$|(x,y)| \le \|x\| \|y\|$

［証明］$(x,y)=0$　の時は自明。$(x,y)\neq 0$　の時、任意の実数　t　から　$\alpha = t\dfrac{\overline{(x,y)}}{|(x,y)|}$　と置く。

$$0 \le (x+\alpha y, x+\alpha y) = \|x\|^2 + \overline{\alpha}(y,x) + \alpha(x,y) + |\alpha|^2 \|y\|^2$$
$$= \|x\|^2 + t\frac{1}{|(x,y)|}(x,y)\overline{(x,y)} + t\frac{1}{|(x,y)|}\overline{(x,y)}(x,y) + t^2\|y\|^2$$
$$= \|x\|^2 + 2t|(x,y)| + t^2\|y\|^2$$

判別式から　$\dfrac{D}{4} = |(x,y)|^2 - \|x\|^2\|y\|^2 \le 0$　これよりシュワルツの不等式が証明された。

$\|x+y\|^2 = \|x\|^2 + 2\mathrm{Re}(x,y) + \|y\|^2 \le \|x\|^2 + 2\|x\|\|y\| + \|y\|^2 = (\|x\|+\|y\|)^2$　より(7)も証明される。

波動関数　ψ,φ　について　$(\psi,\varphi) = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\psi}\varphi\, dx$　とおくと、(2)-(4)が成立。

連続関数の場合は(1)も成立。$(\psi,\psi)=0$　の時　ψ　が連続でなくてもゼロ関数と同等に扱う。
内積を使うと平均と分散は以下のように表せる。

$\langle A\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\psi} A \psi\, dx = (\psi, A\psi)$　(5-2-1)（　$=\langle\psi|A|\psi\rangle$　の記号で表すこともある。）

$\sigma_A^2 = \langle (A-\langle A\rangle)^2\rangle = (\psi, (A-\langle A\rangle)^2\psi) = ((A-\langle A\rangle)\psi, (A-\langle A\rangle)\psi) = \|(A-\langle A\rangle)\psi\|^2$　(5-2-2)

§5-3.自己共役（エルミート）作用素

$\int_{-\infty}^{\infty} \overline{\psi} A\varphi\, dx = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{A\psi}\varphi\, dx$　が成立する作用素　A　を**自己共役(エルミート)作用素**という。

この時　$\langle A^2\rangle \ge 0$　（証明）$\langle A^2\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\psi} A^2\psi\, dx = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{A\psi} A\psi\, dx = \int_{-\infty}^{\infty} |A\psi|^2 dx \ge 0$

内積を使うと　$(\psi, A\varphi) = (A\psi, \varphi)$　であり、$\langle A^2\rangle = (\psi, A^2\psi) = (A\psi, A\psi) = \|A\psi\|^2 \ge 0$

A, B　が自己共役ならば実数　a, b　$aA+bB$　および偏差　ΔA　も自己共役になる。

証明　$(\psi, (aA+bB)\varphi) = a(\psi, A\varphi) + b(\psi, B\varphi) = a(A\psi, \varphi) + b(B\psi, \varphi) = ((aA+bB)\psi, \varphi)$

§5-3.運動量作用素の自己共役性

波動関数 ϕ について　$\lim_{x\to\infty}\psi(x) = \lim_{x\to-\infty}\psi(x) = 0$　(5-3-1)が成立。

ψ,φ　を波動関数、Pを運動量作用素として

$$(\psi, P\varphi) = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\psi} P\varphi\, dx = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\psi}\, i\hbar\frac{\partial\varphi}{\partial x} dx = i\hbar\left([\overline{\psi}\varphi]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial\overline{\psi}}{\partial x}\varphi\, dx\right) = -i\hbar\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial\overline{\psi}}{\partial x}\varphi\, dx$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty} \overline{i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x}}\varphi\, dx = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{P\psi}\varphi\, dx = (P\psi, \varphi)$$

よって運動量作用素Pは自己共役である。
(5-3-1)の証明：確率密度　$f(x)\ge 0$　が連続な場合に証明する。

分布関数　$F(t) = \int_{-\infty}^{t} f(x)\, dx$　は単調増加

$\lim_{t\to\infty} F(t) = 1$　より　$h>0$　の時　$\lim_{t\to\infty} F(t+h) - F(t) = 0$

$\to \forall\ \varepsilon>0\quad \exists\ \delta>0\quad,\ t>\delta \ \Rightarrow\ 0 \le F(t+h)-F(t) < \varepsilon h$　(1)

平均値の定理より　$F(t+h)-F(t) = f(t+k)h\qquad 0<k<h$　(2)

(1)(2)より　$0 \le f(t+k)h < \varepsilon h \ \Rightarrow\ 0 \le f(t+k) < \varepsilon$　ここで　$h\to 0$　の時　$k\to 0$

$f(x)$　の連続性より　$0 \le f(t) < \varepsilon$　よって　$\lim_{t\to\infty} f(t) = 0$　(3)　同様に　$\lim_{t\to-\infty} f(t) = 0$　(4)

§5-4.1次元自由粒子の位置の期待値

$a_m=\int_0^L x^m \cos(\frac{2n\pi}{L}x)dx$ とすると $a_0=a_1=0$ $\quad a_2=\frac{L^3}{2n^2\pi^2}$

証明 $m=0$ の時 $a_0=\int_0^L \cos(\frac{2n\pi}{L}x)dx=[\frac{L}{2n\pi}\sin(\frac{2n\pi}{L}x)]_0^L=0$

$m\geq 1$ の時

$$a_m=\int_0^L x^m \cos(\frac{2n\pi}{L}x)dx=\int_0^L x^m(\frac{L}{2n\pi}\sin(\frac{2n\pi}{L}x))'dx$$

$$=[x^m(\frac{L}{2n\pi}\sin(\frac{2n\pi}{L}x))]_0^L-\int_0^L (x^m)'(\frac{L}{2n\pi}\sin(\frac{2n\pi}{L}x))dx$$

$$=-\int_0^L m x^{m-1}\frac{L}{2n\pi}\sin(\frac{2n\pi}{L}x)dx=-\frac{mL}{2n\pi}\int_0^L x^{m-1}\sin(\frac{2n\pi}{L}x)dx$$

$m=1$ の時

$$a_m=a_1=-\frac{L}{2n\pi}\int_0^L \sin(\frac{2n\pi}{L}x)dx=-\frac{L}{2n\pi}[\frac{L}{2n\pi}\cos(\frac{2n\pi}{L}x)]_0^L$$

$$=-\frac{L^2}{4n^2\pi^2}(\cos 2n\pi-\cos 0)=0$$

$m\geq 2$ の時

$$a_m=\frac{mL}{2n\pi}\int_0^L x^{m-1}(\frac{L}{2n\pi}\cos(\frac{2n\pi}{L}x))'dx$$

$$=\frac{mL}{2n\pi}([x^{m-1}(\frac{L}{2n\pi}\cos(\frac{2n\pi}{L}x))]_0^L-\int_0^L (x^{m-1})'\frac{L}{2n\pi}\cos(\frac{2n\pi}{L}x)dx)$$

$$=\frac{mL}{2n\pi}(\frac{L^m}{2n\pi}\cos(2n\pi)-\int_0^L (m-1)x^{m-2}\frac{L}{2n\pi}\cos(\frac{2n\pi}{L}x)dx)$$

$$=\frac{mL}{2n\pi}(\frac{L^m}{2n\pi}-\frac{(m-1)L}{2n\pi}\int_0^L x^{m-2}\cos(\frac{2n\pi}{L}x)dx)=\frac{mL^{m+1}}{4n^2\pi^2}-\frac{m(m-1)L^2}{4n^2\pi^2}a_{m-2}$$

$$\rightarrow\quad a_2=\frac{2L^{2+1}}{4n^2\pi^2}-\frac{2(2-1)L^2}{4n^2\pi^2}a_0=\frac{L^3}{2n^2\pi^2}$$

$$\langle X\rangle=\int_0^L x\frac{2}{L}\sin^2(\frac{n\pi}{L}x)dx=\frac{1}{L}\int_0^L x(1-\cos(\frac{2n\pi}{L}x))dx$$

$$=\frac{1}{L}(\int_0^L x\,dx-\int_0^L x\cos(\frac{2n\pi}{L}x)dx)=\frac{1}{L}([\frac{x^2}{2}]_0^L-a_1)=\frac{1}{L}\frac{L^2}{2}=\frac{L}{2}$$

$$\langle X^2\rangle=\int_0^L x^2\frac{2}{L}\sin^2(\frac{n\pi}{L}x)dx=\frac{1}{L}(\int_0^L x^2(1-\cos(\frac{2n\pi}{L}x))dx)$$

$$=\frac{1}{L}(\int_0^L x^2dx-\int_0^L x^2\cos(\frac{2n\pi}{L}x)dx)=\frac{1}{L}([\frac{x^3}{3}]_0^L-a_2)=\frac{1}{L}(\frac{L^3}{3}-\frac{L^3}{2n^2\pi^2})=\frac{L^2}{3}-\frac{L^2}{2n^2\pi^2}$$

$$\sigma_X^2=\langle X^2\rangle-\langle X\rangle^2=\frac{L^2}{3}-\frac{L^2}{2n^2\pi^2}-\frac{L^2}{4}=\frac{L^2}{12}-\frac{L^2}{2n^2\pi^2}\qquad(5\text{-}4\text{-}1)$$

$$P\psi(x)=i\bar{h}\frac{\partial}{\partial x}\sqrt{\frac{2}{L}}\sin(\frac{n\pi}{L}x)=i\bar{h}\sqrt{\frac{2}{L}}\frac{n\pi}{L}\cos(\frac{n\pi}{L}x)$$

$$\langle P\rangle=i\hbar\frac{n\pi}{L^2}\int_0^L 2\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right)dx=\frac{i\hbar n\pi}{L^2}\int_0^L\sin\left(\frac{2n\pi}{L}x\right)dx$$

$$=\frac{i\hbar n\pi}{L^2}[-\frac{L}{2n\pi}\cos\left(\frac{2n\pi}{L}x\right)]_0^L=-\frac{i\hbar}{2L}(\cos(2n\pi)-\cos 0)=0$$

$$\langle P^2\rangle=\int_0^L|P\psi|^2dx=\int_0^L\bar{h}^2\frac{2n^2\pi^2}{L^3}\cos^2(\frac{n\pi}{L}x)dx=\frac{2\bar{h}^2n^2\pi^2}{L^3}\int_0^L\frac{1}{2}(\cos(\frac{2n\pi}{L}x)+1)dx$$

$$=\frac{\bar{h}^2n^2\pi^2}{L^3}[\frac{L}{2n\pi}\sin(\frac{2n\pi}{L}x)+x]_0^L=\frac{\bar{h}^2n^2\pi^2}{L^3}L=\frac{\pi^2\bar{h}^2n^2}{L^2}$$

$$\sigma_P^2=\langle P^2\rangle-\langle P\rangle^2=\frac{\pi^2\bar{h}^2n^2}{L^2}\quad(5\text{-}4\text{-}2)$$

§6. 位置と運動量の交換関係

$[A,B]=AB-BA$ を交換子という。偏差について $[\varDelta A,\varDelta B]=[A,B]$ (1)が成立
位置 x と運動量 p が実数ならば $px=xp$ の交換法則が成立する。
これを運動量作用素 P と位置作用素 Q で

$px \rightarrow PQ$

$xp \rightarrow QP$

という量子化をすると

(2) $[P,Q]=PQ-QP=-i\bar{h}$

(3) $(\varDelta P\psi,\varDelta Q\psi)-(\varDelta Q\psi,\varDelta P\psi)=-i\bar{h}$ が成立

(4) $\frac{\bar{h}}{2}\le|(\varDelta P\psi,\varDelta Q\psi)|$

(5)**不確定性関係** $\sigma_P\sigma_Q\ge\frac{\bar{h}}{2}$

証明

(1) $[\varDelta A,\varDelta B]=\varDelta A\,\varDelta B-\varDelta B\,\varDelta A=(A-\langle A\rangle)(B-\langle B\rangle)-(B-\langle B\rangle)(A-\langle A\rangle)$
$=AB-\langle B\rangle A-\langle A\rangle B+\langle A\rangle\langle B\rangle-(BA-\langle A\rangle B-\langle B\rangle A+\langle A\rangle\langle B\rangle)=AB-BA=[A,B]$

(2) $PQ\psi=-i\bar{h}\frac{\partial}{\partial x}(x\psi)=-i\bar{h}\frac{\partial x}{\partial x}\psi-i\bar{h}x\frac{\partial\psi}{\partial x}=-i\bar{h}\psi+x(-i\bar{h}\frac{\partial\psi}{\partial x})=-i\bar{h}\psi+QP\psi$

(3)(1)より $[\varDelta P,\varDelta Q]=[P,Q]=-i\bar{h} \rightarrow \varDelta P\varDelta Q=\varDelta Q\varDelta P-i\bar{h}$
$(\varDelta P\psi,\varDelta Q\psi)=(\psi,\varDelta P\varDelta Q\psi)=(\psi,(\varDelta Q\varDelta P-i\bar{h})\psi)$
$=(\psi,\varDelta Q\varDelta P\psi)-i\bar{h}(\psi,\psi)=(\varDelta Q\psi,\varDelta P\psi)-i\bar{h}$

(4) $|-i\bar{h}|=|(\varDelta P\psi,\varDelta Q\psi)-(\varDelta Q\psi,\varDelta P\psi)|\le|(\varDelta P\psi,\varDelta Q\psi)|+|(\varDelta Q\psi,\varDelta P\psi)|$
$=|(\varDelta P\psi,\varDelta Q\psi)|+|\overline{(\varDelta Q\psi,\varDelta P\psi)}|=2|(\varDelta P\psi,\varDelta Q\psi)|$

$\rightarrow \frac{\bar{h}}{2}\le|(\varDelta P\psi,\varDelta Q\psi)|$

(5) (4)とシュワルツの不等式から $\sigma_P\sigma_Q=\|\varDelta P\psi\|\|\varDelta Q\psi\|\ge|(\varDelta P\psi,\varDelta Q\psi)|\ge\frac{\bar{h}}{2}$

1次元自由粒子の場合は**(5-4-1)(5-4-2)(** $n\ge1$ **)より**

$\sigma_X^2\sigma_P^2=(\frac{L^2}{12}-\frac{L^2}{2n^2\pi^2})\frac{\pi^2\bar{h}^2n^2}{L^2}=(\frac{\pi^2n^2}{3}-2)\frac{\bar{h}^2}{4}\ge\frac{\bar{h}^2}{4}$ なので (5)が成立している。

§7. 量子数

水素原子において3次元シュレーディンガー方程式を解くと、量子数が現れる。

主量子数:電子殻の種類を指し、 n で表す。

n	1	2	3	4	5	6	7
電子殻	K 殻	L 殻	M 殻	N 殻	O 殻	P 殻	Q 殻

方位量子数:軌道の形を判断するための指標で l で表わす。

主量子数 n の時、方位量子数 $l=0,1,2,3,\cdots,n-1$ の値をとる。

方位量子数 l の軌道の個数は $2l+1$ である。

l	0	1	2	3	4	5	6
軌道	s 軌道	p 軌道	d 軌道	f 軌道	g 軌道	h 軌道	i 軌道
個数	1	3	5	7	9	11	13

磁気量子数:軌道の方向を判断するための指標で、 m で表す。

方位量子数lの時、 $m=-l,-(l-1)\cdots-1,0,1,\cdots,l-1,l$ の $2l+1$ 通りの値をとる。

例えば $l=1$ は p 軌道を指しており、 $m=-1,0,1$ の3通りの方向がある。

px,py,pz の 3 方向はここから導かれる。

球対称の場では、 $2l+1$ 通りの状態はすべて同じ(縮退)だが、磁場がかかると縮退が解けて異なるエネルギーに分裂する。磁気量子数という名前のいわれはこれから来ている。

電子殻と軌道

主量子数 n と軌道の種類(s,p,d,f,g,h,i)を組み合わせて軌道を表す。

電子殻	n	軌道							軌道の個数
		s	p	d	f	g	h	i	
K 殻	1	1s							1= 1
L 殻	2	2s	2p						4= 1+3
M 殻	3	3s	3p	3d					9= 1+3+5
N 殻	4	4s	4p	4d	4f				16= 1+3+5+7
O 殻	5	5s	5p	5d	5f	5g			25= 1+3+5+7+9
P 殻	6	6s	6p	6d	6f	6g	6h		36= 1+3+5+7+9+11
Q 殻	7	7s	7p	7d	7f	7g	7h	7i	49=1+3+5+7+9+11+13

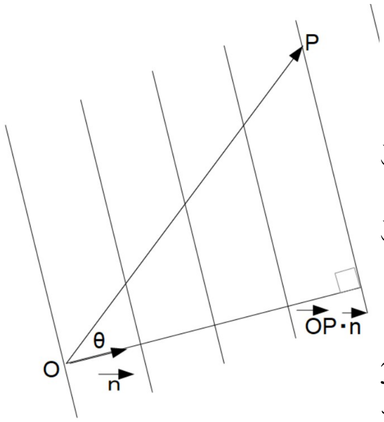
主量子数 n の軌道の個数

$$n^2=(s\text{軌道数})1+(p\text{軌道数})3+\cdots+(\text{方位量子数}\,n-l\,\text{の軌道数})(2n-1)=\sum_{k=1}^{n}(2k-1)$$

§8. 3次元シュレーディンガー方程式

波の一般式　$y=A\sin(kx-\omega t)$　の意味を再確認する。 $k=\dfrac{2\pi}{\lambda}$　より　$kx=2\pi\dfrac{x}{\lambda}$　は原点から座標　x　までの波長　λ　の個数　$\dfrac{x}{\lambda}$　を　2π　倍して位相化したものである。

空間中を一様な波長　λ　の波が進むとし、その波の進行方向の単位ベクトルを　$\vec{n}$　とする。
空間中の座標　$P(x,y,z)$　とし、原点　O　から　P　までの波長　λ　の個数　N　とする。



$\vec{r}=\vec{OP}$　とし、 OP　と　$\vec{n}$　の間の角度を　θ　とすると、図より

$$N=\frac{|\vec{OP}|\cos\theta}{\lambda}=\frac{|\vec{n}||\vec{OP}|\cos\theta}{\lambda}=\frac{\vec{n}\cdot\vec{OP}}{\lambda}=\frac{1}{\lambda}\vec{n}\cdot\vec{r}$$

これを位相化すると　$2\pi N=\dfrac{2\pi}{\lambda}\vec{n}\cdot\vec{r}$

ここで波数ベクトルを　$\vec{k}=\dfrac{2\pi}{\lambda}\vec{n}=(k_1,k_2,k_3)$　とすると、

$|\vec{k}|=\dfrac{2\pi}{\lambda}$　であり、 $2\pi N=\vec{k}\cdot\vec{r}$

3次元の波の一般式は　$\psi=A\sin(\vec{k}\vec{r}-\omega t)$　となる。
オイラーの公式を使うと　$\psi=A\exp i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)$

1次元の式　$\begin{aligned}E&=\hbar\omega\\ p&=\hbar k\end{aligned}$　を3次元に拡張すると　$\begin{aligned}E&=\hbar\omega\\ \vec{p}&=\hbar\vec{k}\end{aligned}$　これから　$\begin{aligned}\omega&=\dfrac{E}{\hbar}\\ \vec{k}&=\dfrac{\vec{p}}{\hbar}\end{aligned}$

$\vec{p}=(p_1,p_2,p_3)$　とすると　$\psi=A\exp i(\dfrac{1}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}-\dfrac{E}{\hbar}t)=A\exp i(\dfrac{1}{\hbar}(p_1x+p_2y+p_3z)-\dfrac{E}{\hbar}t)$

1階偏微分は

$$\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x}=i\,p_1\psi\qquad \hbar\frac{\partial\psi}{\partial x}=i\,p_1\psi\qquad \hbar\frac{\partial\psi}{\partial x}=i\,p_1\psi\qquad \hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=-i\,E\psi\ \rightarrow\ i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=E\psi\quad(1)$$

$(\dfrac{\partial\psi}{\partial x},\dfrac{\partial\psi}{\partial y},\dfrac{\partial\psi}{\partial z})=grad\,\psi=\nabla\psi$　とおくと(∇は「ナブラ」と読む。)　$-i\hbar\nabla\psi=\vec{p}\psi$

ここから**3次元運動量演算子**は　$P=-i\hbar\nabla$　となる。

2階微分は

$$\hbar^2\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}=-p_1^2\psi\qquad \hbar^2\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}=-p_2^2\psi\qquad \hbar^2\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}=-p_3^2\psi$$

$\Delta\psi=\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\dfrac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\dfrac{\partial^2\psi}{\partial z^2}$　とおくと (Δ は「ラプラシアン」と読む。)　$p_1^2+p_2^2+p_3^2=p^2$　より

$-\hbar^2\Delta\psi=p^2\psi$

これより、運動エネルギー　$T=\dfrac{1}{2}mv^2=\dfrac{(mv)^2}{2m}=\dfrac{p^2}{2m}$　の量子化で使う演算子は　$P^2=-\hbar^2\Delta$

ψ　を一般の関数とする。(1)の　E　を量子化されたハミルトニアン　H　で置換して

$i\hbar\dfrac{\partial\psi}{\partial t}=H\psi$　**(3次元シュレーディンガー方程式)**

§9. 原子内電子のシュレーディンガー方程式

[運動エネルギー T の書き方]1 次元の場合から初めて 3 次元へ拡張する。

量子化　$p \rightarrow -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$　より　$p^2 \rightarrow \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 = -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}$　を使って

運動エネルギー　$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{(mv)^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$　を量子化すると　$T = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$

これを 3 次元化して　$T = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$

ここでナブラ記号　$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$　を使って　$T = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$

●水素原子のシュレーディンガー方程式

[書き方] クーロン力の位置エネルギー　$-k\frac{e^2}{r} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}$, (　$k = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$　)より

$$V = -k\frac{e^2}{r} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}$$

ハミルトニアン　$H = T + V = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}$

シュレーディンガー方程式は　$E\psi = H\psi$　より　$E\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}\psi$

●ヘリウム原子のシュレーディンガー方程式

2つの電子それぞれの原子核からの距離を　r_1 ,　r_2 , 2 つの電子間距離　r_{12}　とする。

電子 2 個の運動エネルギー　$\frac{1}{2}mv_1^2 + \frac{1}{2}mv_2^2 = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m}$　を量子化して

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_1^2)$$

原子番号 Z＝2 とし、電子と原子核(陽子数 2)の間の位置エネルギーは異符号電荷なので

(電子 1)　$-k\frac{Ze^2}{r_1} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r_1}$　（電子 2）　$-k\frac{Ze^2}{r_2} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r_2}$

2つの電子の間の位置エネルギーは同符号電荷なので　$k\frac{e^2}{r_{12}} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_{12}}$

$$V = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r_2} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_{12}}$$

ハミルトニアン　$H = T + V = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_1^2) - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r_2} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_{12}}$

シュレーディンガー方程式は　$E\psi = H\psi$　より

$$E\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_1^2)\psi - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r_1}\psi - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r_2}\psi + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_{12}}\psi$$

第 1 項は電子の運動エネルギーの総和である。

第 2 項と第 3 項は電子の位置エネルギーである。

第 4 項は電子間の位置エネルギーである。