# シュレーディンガー方程式

## 時間に依存するシュレーディンガー方程式—行く川の流れは絶えずして—

物理的状態を波動関数で表すことを知った．波動関数を求めるのに，力学におけるニュートンの運動方程式や電磁気学でのマクスウェル方程式のような量子力学の基本となるような方程式は無いだろうか，有るならそれはどんな形をしているだろうか．

自由粒子の波動関数を思い出すと

$$\Psi(\vec{r},t) = Ae^{-\frac{i}{\hbar}(Et-\vec{p}\cdot\vec{r})}$$

この関数が満たす微分方程式を作る．

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) &= -\frac{i}{\hbar}E\Psi(\vec{r},t) \\
\nabla\Psi(\vec{r},t) &= \frac{i}{\hbar}\vec{p}\Psi(\vec{r},t) \\
\nabla^2\Psi(\vec{r},t) &= -\frac{1}{\hbar^2}(\vec{p})^2\Psi(\vec{r},t)
\end{aligned}$$

$E = \dfrac{(\vec{p})^2}{2m}$ より

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r},t) = E\Psi(\vec{r},t)$$

が成立する．自由粒子でなく，位置エネルギー $V(\vec{r})$ が存在する場合のエネルギーは $E = \dfrac{(\vec{p})^2}{2m} + V(\vec{r})$ で与えられるので，上の方程式を一般化すると

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\Psi(\vec{r},t)$$

これを時間に依存するシュレーディンガー方程式という．

解析力学で習ったように，ハミルトン形式ではエネルギーを運動量と座標で表してハミルトニアンという，$H = \dfrac{(\vec{p})^2}{2m} + V(\vec{r})$．時間に依存するシュレーディンガー方程式で右辺の [ ] 内はハミルトニアン演算子である．

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) = \hat{H}\Psi(\vec{r},t) \quad (\text{演算子であることを示すため } H \text{ に}\hat{\ }\text{を付けている})$$

## 解析力学の復習 —温故知新—

量子化の話に行く前に解析力学について復習しておく．(よく勉強して解析力学をある程度以上理解している者はこの節を省略してよい．) 量子力学の形成時には解析力学が重要な役割を果たした．

### ラグランジアンとオイラー・ラグランジュの方程式

質点の位置を示す座標を直交座標に限らず一般的な変数 (球座標での $r$, $\theta$, $\phi$ など) で表し，力学系を普遍的に扱う事を考える． そこで用いられる変数を一般座標といい，一般には時間の関数である．一般座標を $q_i$ で表し，$q_i$ と $\dot{q}_i$ の汎関数であるラグランジアン $L(q_i,\dot{q}_i)$ に対し，

$$S = \int L(q_i,\dot{q}_i)dt$$

で定義される作用 $S$ が極値をとるような $q_i$ が実際の物理を表すという原理 (変分原理) をとる．作用が極値をとるための条件は

$$
\begin{aligned}
0 = \delta S &= \int [L(q_i + \delta q_i, \dot{q}_i + \delta \dot{q}_i) - L(q_i, \dot{q}_i)] dt \\
&= \int \left[ \frac{\partial L}{\partial q_i} \delta q_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta \dot{q}_i \right] dt = \int \left[ \frac{\partial L}{\partial q_i} \delta q_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \frac{d}{dt} (\delta q_i) \right] dt \\
&= \left[ \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta q_i \right] + \int \left[ \frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) \right] \delta q_i \, dt
\end{aligned}
$$

積分の端点で $\delta q_i = 0$ という境界条件をとる任意の $\delta q_i$ で上式が成立するには

$$
\frac{\partial L}{\partial q_i} = \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right)
$$

この方程式をオイラー・ラグランジュの方程式という．ラグランジアンとして，運動エネルギー $T$ から位置エネルギー $V$ を引いたものをとり，直交座標を用いると

$$
L = T - V = \sum_i \frac{m}{2} (\dot{x}_i)^2 - V(x_i)
$$

$$
\frac{\partial L}{\partial x_i} = -\frac{\partial V}{\partial x_i}\ , \quad \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} = m \dot{x}_i \quad \Rightarrow \quad -\frac{\partial V}{\partial x_i} = \frac{d}{dt} (m \dot{x}_i) = m \ddot{x}_i
$$

となり，通常の力学での運動方程式が再現される．

ラグランジアン $L(q_i, \dot{q}_i)$ に対し，一般運動量は $p_i = \dfrac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$ で定義される．直交座標では

$$
\frac{\partial}{\partial \dot{x}_i} (\sum_i \frac{m}{2} (\dot{x}_i)^2 - V(x_i)) = m \dot{x}_i
$$

となって普通の運動量になる．ハミルトニアンは

$$
H = \sum_i p_i \dot{q}_i - L\ .
$$

で定義される．

$$
\frac{\partial H}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial}{\partial \dot{q}_i} (\sum_i p_i \dot{q}_i - L) = p_i - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = 0
$$

となるので，ハミルトニアンは $\dot{q}_i$ に陽に依存せず，$q_i$ と $p_i$ の汎関数となる．数学的には $q_i$ と $\dot{q}_i$ の汎関数であるラグランジアンから $q_i$ と $p_i$ の汎関数への (ルジャンドル) 変換を行ったことに相応する．

直交座標でのハミルトニアンは

$$
H = \sum_i p_i \dot{x}_i - L = \sum_i p_i \frac{p_i}{m} - \left[ \sum_i \frac{m}{2} \left( \frac{p_i}{m} \right)^2 - V(x_i) \right] = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V(x_i)
$$

となって，力学的エネルギーに対応する．

ハミルトニアンを用いる場合，運動方程式に相当するものとして

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial H}{\partial p_i} &= \dot{q}_i + p_i \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial p_i} - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial p_i} = \dot{q}_i \\
\frac{\partial H}{\partial q_i} &= 0 - \frac{\partial L}{\partial q_i} = -\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = -\dot{p}_i
\end{aligned}
$$

を得る．これを正準方程式という．

**量子化** —郷に入っては郷に従え—

ハミルトニアン演算子を得るには，古典力学でのハミルトニアン $H(p_i, x_i)$ を求めて，そこで運動量 $p_i$，位置 $x_i$ を演算子で置き換えればよい．

$$p_i \to \hat{p}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i}\ , \quad x_i \to \hat{x}_i = x_i \ (\text{そのまま})$$

この置き換えの手続きを**量子化**という．量子力学の問題を解くには，技術的には以下の手順を行えばよい．

1. 直交座標をとり，扱う物理系のハミルトニアンを位置と運動量の関数として古典的に求める．
2. 量子化を行い，運動量を上の微分演算子に置き換える．
3. 得られたハミルトニアン演算子を用いて，シュレーディンガー方程式
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(x_i, t) = \hat{H}(\hat{p}_i, x_i)\Psi(x_i, t)$$
を解いて波動関数を得る．
4. 得られた波動関数 (規格化されたもの) を用いて，求める物理量に対応する演算子の期待値を計算する．

量子化の手続きを行うと奇妙なことに気付く．掛け算の順序によって結果が異なる場合が出てくる．

$$\begin{aligned} \hat{x}\hat{p}\Psi(x) &= x(-i\hbar)\frac{\partial}{\partial x}\Psi(x) = -i\hbar x \frac{\partial \Psi}{\partial x} \\ \hat{p}\hat{x}\Psi(x) &= (-i\hbar)\frac{\partial}{\partial x}\{x\Psi(x)\} = -i\hbar x \frac{\partial \Psi}{\partial x} + (-i\hbar)\Psi(x) \end{aligned}$$

これを演算子間の関係式として次のように表す．

$$[\ \hat{x}\ ,\ \hat{p}\ ] = \hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = i\hbar$$

多次元の場合は

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

となる．

上式では顕わに書かれていないが，右辺に関数が掛けられていると思って演算子間の計算を行う．一般の演算子 $\hat{a}$，$\hat{b}$ の間でも

$$[\ \hat{a}\ ,\ \hat{b}\ ] = \hat{a}\hat{b} - \hat{b}\hat{a}$$

と定義して，これを $\hat{a}$，$\hat{b}$ の間の**交換関係**とよぶ．

(古典) 解析力学でのポアソン括弧式を思い出そう，

$$\{\ a\ ,\ b\ \} \equiv \frac{\partial a}{\partial q}\frac{\partial b}{\partial p} - \frac{\partial b}{\partial q}\frac{\partial a}{\partial p}$$

ここで座標を直交座標にとり $(q = x)$，$a = x\ b = p$ とおくと

$$\{\ x\ ,\ p\ \} \equiv \frac{\partial x}{\partial x}\frac{\partial p}{\partial p} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial p} = 1 - 0 = 1$$

となる．量子力学での交換関係は解析力学のポアソン括弧に対応している．