時間に依存しないシュレーディンガー方程式 —八百比丘尼—

波動関数 $\Psi(t,\vec{r})$ が時間だけに依存する部分 $f(t)$ と位置だけに依存する部分 $\psi(\vec{r})$ の積で表されるとする，$\Psi(t,\vec{r}) = f(t)\psi(\vec{r})$．これを時間に依存するシュレーディンガー方程式に代入すると

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}[f(t)\psi(\vec{r})] = \hat{H}[f(t)\psi(\vec{r})]\ .$$

左辺の時間微分は $f(t)$ だけに作用するので，偏微分から普通の微分に置き換えることができる．ハミルトニアン演算子が時間 t に依存しなければ，

$$\begin{aligned}\psi(\vec{r})i\hbar\frac{d}{dt}f(t) &= f(t)\hat{H}\psi(\vec{r}) \\ \frac{1}{f(t)}i\hbar\frac{d}{dt}f(t) &= \frac{1}{\psi(\vec{r})}\hat{H}\psi(\vec{r})\end{aligned}$$

左辺は t だけの関数で右辺は $\vec{r}$ だけの関数である．等式が成立するには双方とも定数でなければならない．その定数を E と置いて

$$i\hbar\frac{d}{dt}f(t) = Ef(t)\ , \qquad \hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

最初の $f(t)$ についての方程式はすぐに解けて

$$f(t) = Ae^{-\frac{i}{\hbar}Et} \quad (A \text{ は定数})$$

2 番目の式は，ハミルトニアン演算子を陽に記して

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

となる．これを時間に依存しないシュレーディンガー方程式という．この方程式の解 $\psi(\vec{r})$ が得られれば，時間に依存する部分も含めたトータルの波動関数は

$$\Psi(t,\vec{r}) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\ \psi(\vec{r})$$

と表される．($f(t)$ の定数 A は $\psi(\vec{r})$ に吸収させた．)

固有値と固有関数

時間に依存しないシュレーディンガー方程式を見ると $\hat{H}\psi = E\psi$ となって，ある関数 ψ に演算子 $\hat{H}$ を作用させると，その結果が元の関数 ψ に比例するという形になっている．一般に，演算子 $\hat{O}$ に対し，ある関数 ξ があって

$$\hat{O}\xi = C\xi \quad (C \text{ は定数})$$

となるとき，ξ を $\hat{O}$ の**固有関数**，定数 C を**固有値**という．時間に依存しないシュレーディンガー方程式はハミルトニアン演算子の固有関数と固有値を求める方程式である．ハミルトニアン演算子以外にも，たとえば運動量演算子 $\hat{p}_x = -i\hbar\dfrac{d}{dx}$ に対して，関数 $e^{ikx/\hbar}$ は固有値 k の固有関数である．

$$\hat{p}_x e^{ikx/\hbar} = -i\hbar\frac{d}{dx}e^{ikx/\hbar} = ke^{ikx/\hbar}$$

線型代数を思い出すと，ある行列 M に対し，縦ベクトル $\vec{v}$ があって $M\vec{v} = m\vec{v}$ (m は定数) となるとき，$\vec{v}$ を M の固有ベクトル，定数 m を固有値といった．(適当な線形代数の参考書を参照せよ．

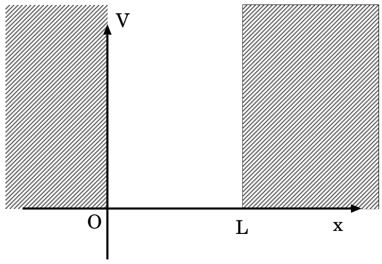
例 http://moodle.sci.u-toyama.ac.jp/kyozai/int2math.pdf の 16.3 節) 行列と演算子という見た目は違っていても，両者は同じ内容を表しており，その数学的表現が異なるだけである．なので，微分演算子を用いずに行列を用いて量子力学を表すことも可能である．行列を用いた量子力学の形式をハイゼンベルグ表示，または行列力学という．

一般に，演算子の固有関数や固有値は一つだけでなく複数存在する．異なる固有関数に対し固有値が同じになる場合もある．そのような場合を縮退しているという．例えば，演算子 $\hat{p}^2$ について，$e^{ikx/\hbar}$ と $e^{-ikx/\hbar}$ は同じ固有値 k^2 を持ち，縮退している．

時間に依存しないシュレーディンガー方程式の具体例: 無限に深い一次元井戸型ポテンシャル

一次元だけで考え，次のポテンシャルの下で運動する質量 m の粒子を考える．

$$V(x) = \begin{cases} \infty & (x < 0 \text{ または } L < x) \\ 0 & (0 \le x \le L) \end{cases}$$



時間に依存しないシュレーディンガー方程式は

$$\hat{H}\psi(x) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right]\psi(x) = E\psi(x)$$

となる．

$x < 0$ または $L < x$ ではポテンシャルエネルギーの値が無限大となるので粒子は存在できない．よって

$$\psi(x) = 0 \quad (x < 0 \text{ または } L < x)$$

$0 \le x \le L$ では $V(x) = 0$ なので，シュレーディンガー方程式は次のようになる．

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = E\psi(x)$$

この微分方程式は容易に解けて一般解は

$$\psi(x) = C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx} \quad (k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar})$$

$x = 0$ で $\psi(x) = 0$ となるため

$$\psi(0) = C_1 + C_2 = 0 \Rightarrow \psi(x) = C_1[e^{ikx} - e^{-ikx}] = 2iC_1 \sin(kx) \equiv A\sin(kx) \quad (A = 2iC_1)$$

$x = L$ で $\psi(x) = 0$ となるため

$$\psi(L) = A\sin(kL) = 0 \Rightarrow k = \frac{n\pi}{L} \quad (n \text{ は整数})$$

$n = 0$ は任意の x で $\psi(x) = 0$ となるので採用しない．n が負のときは $n = -\ell$ とおいて，

$$\psi = A\sin(\frac{n\pi}{L}x) = A\sin(\frac{-\ell\pi}{L}x) = -A\sin(\frac{\ell\pi}{L}x)$$

規格化定数 A には位相の不定性があるので $-A$ をあらためて A としてよい．よって n が自然数の時だけを考えればよい．定数 A は規格化条件より

$$1 = \int_{\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = \int_0^L |A|^2 \sin^2(\frac{n\pi x}{L})dx = \frac{|A|^2 L}{2} \Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{L}}e^{i\theta} \quad (\theta \text{ は任意の実数})$$

と求められて，波動関数は以下のようになる．(位相の不定性 $e^{i\theta}$ は省略)

$$\psi(x) = \begin{cases} 0 & (x < 0 \text{ または } L < x) \\ \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(\frac{n\pi x}{L}) & (0 \leq x \leq L) \end{cases}$$

このとき，エネルギー E の値は $E = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m} = \dfrac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2}$ (n は自然数) であたえられ，とびとびの値をとる．

この例のように，ポテンシャルによって粒子の位置が有限の範囲に限られる状態を**束縛状態**という．この場合，一般にエネルギーはとびとびの値をとる．

波動関数の連続性

簡単のため一次元で考える．ポテンシャル $V(x)$ の下でのシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

で与えられている．波動関数の絶対値 (より正確には $|\psi(x)|^2 dx$) は任意の x で有限でなければならない．(さもないと確率が無限大になる．) $V(x)$ は任意の x で有限であるが，ある $x = a$ で不連続だとする．上の方程式を

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x))\psi(x)$$

と変形すると，もし波動関数 $\psi(x)$ がある点で不連続ならば $\dfrac{d\psi}{dx}$，$\dfrac{d^2\psi}{dx^2}$ は無限大となるが，右辺は有限なので矛盾する．よって波動関数は任意の x で連続でなければならない．また，もし $\dfrac{d\psi}{dx}$ が連続でないと，$\dfrac{d^2\psi}{dx^2}$ が無限大になり，やはり上の式と矛盾する．よって $\dfrac{d\psi}{dx}$ も連続でなければならない．この議論はより高次元の場合でもあてはまる．

(注：先の例では $V(x)$ が $x = 0,\ L$ で不連続になるが，その値が無限大になるのでこの議論は必ずしも当てはまらない．その場合は $V(x)$ が無限大となる点で波動関数の値が 0 になることだけが条件となる．)