

12 群(電子情報通信基礎) - 5 編(量子力学・電子物理・相対論)

1 章 序 論

(執筆者: 清水清孝)[年 月 受領]

概要

【本章の構成】

12 群 - 5 編 - 1 章

1-1 シュレーディンガー方程式

(執筆者：清水清孝)[2009 年 1 月 受領]

古典力学において、質量 m の粒子のポテンシャル $V(\mathbf{r})$ のもとでの運動は、Newton の運動方程式で記述される。

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\nabla V(\mathbf{r}), \quad \mathbf{p} = m\mathbf{v} = m \frac{d\mathbf{r}}{dt} \quad (1.1)$$

ここで、 \mathbf{v} は粒子の速度で座標 \mathbf{r} の時間 t の微分で与えられ、 \mathbf{p} は運動量である。このとき、以下の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和である力学的エネルギー

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (1.2)$$

が保存される。つまり

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \frac{d\mathbf{p}}{dt} + \frac{d\mathbf{r}}{dt} \cdot \nabla V(\mathbf{r}) = \mathbf{v} \cdot \left(\frac{d\mathbf{p}}{dt} + \nabla V(\mathbf{r}) \right) = 0 \quad (1.3)$$

19 世紀に完成した古典力学と古典電磁気学は、日常の現象から惑星の運動などの現象の記述に成功を収めた。そしてこれらの諸法則を適用して、原子というミクロの世界を記述する試みが行われた。しかしながら、その結果、古典力学は原子の世界を記述するには不十分であることが明らかになり、量子力学が誕生した。

量子力学における古典力学との根本的な差は、運動量 $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$ と座標 $\mathbf{r} = (x, y, z)$ を同時に観測することができないという、ハイゼンベルグの不確定性原理である。これを数学的には運動量 \mathbf{p} と座標 \mathbf{r} の積は順序を交換できないというかたちで記述することができる。このために、以下で定義される積の順序を交換した量の差である交換子

$$[A, B] \equiv AB - BA \quad (1.4)$$

を導入し、以下のような交換関係を満たすことを要請する。

$$[x, p_x] = i\hbar, \quad [y, p_y] = i\hbar, \quad [z, p_z] = i\hbar \quad (1.5)$$

また運動量どうし、座標どうし及び運動量と座標の異なる成分間の交換子はゼロである。式(1.5)の右辺に出てきた定数 \hbar はプランク (Planck) 定数と呼ばれ、座標と運動量の積だから、(エネルギー・時間)の次元をもつ。SI 単位系で $\hbar = 1.054 \times 10^{-34}$ J・s である。式(1.5)のことを、正準交換関係と呼ぶ。 \hbar の値は日常の現象においては非常に小さく無視できる大きさである。例えば、質量が 100 g の物体が秒速 1 m の速さで半径が 1 m の円運動をしているとすると、座標と運動量の積である角運動量は 0.1 [kg・m²/s] となる。これは \hbar の 10³³ 倍であり、このような巨視的な世界の現象においては式(1.5)の左辺=0 として問題ない。しかし、微視的な系、例えば水素原子での電子の運動についてはどうであろうか。水素原子では、質量が $m = 9 \times 10^{-31}$ kg の電子が、平均の半径がおよそ $a = 5 \times 10^{-11}$ m、平均の速さがおよそ光速の 100 分の 1 程度の $v = 2 \times 10^6$ m/s で円運動している。この場合、運動量 $m\mathbf{v}$ と

半径 a の積は \hbar 程度となり、式 (1.5) の右辺は無視できない。

ミクロの世界の現象の記述においては、このように交換子がゼロにならないから、運動量や座標は通常の数では扱えず、演算子として扱わなければならない。運動量と座標が演算子として扱われるために、方程式は演算子を状態 $|\Psi\rangle$ に演算したかたちとなる。

系の時間変化は、古典力学での記述に類似した演算子が時間変化するというハイゼンベルグ (Heisenberg) 描像と、状態が時間と共に変化すると記述するシュレーディンガー (Schrödinger) 描像がある。これらの記述は等価であることが分かっており、ここでは状態が時間とともに変化すると捉える、シュレーディンガー表示の方程式を使って考察していこう。

質量が m の粒子の、ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ 中での運動を記述する方程式は以下で与えられる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = H |\Psi(t)\rangle \quad (1.6)$$

H は演算子であり、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和で次のように書ける。

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (1.7)$$

これをハミルトニアン (Hamiltonian) と呼ぶ。方程式において、時間に関して偏微分を使ったのは、座標 \mathbf{r} は時間の関数ではなく独立変数として扱う記述をしたためである。

式 (1.5) の交換関係を満たす方法として、以下のように運動量を微分演算子で書く方法がある。

$$\mathbf{p} = -i\hbar \nabla = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (1.8)$$

これは、式 (1.5) の交換関係を満たすことは明らかである。これを運動量の座標表示という。このように運動量を微分演算子で表した場合、状態は時間と座標の関数となるので、それを $\Psi(\mathbf{r}, t)$ と書くと $\Psi(\mathbf{r}, t)$ の満たす方程式は次のような、偏微分方程式となる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.9)$$

ただし、 ∇^2 は微分演算子で

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1.10)$$

である。この方程式はシュレーディンガー方程式と呼ばれ、 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ は波動関数と呼ばれる。

ハミルトニアンがあらわに時間に依存しない場合はシュレーディンガー方程式は変数分離できて、 $g(t)\psi(\mathbf{r})$ と仮定すると

$$\frac{i\hbar}{g(t)} \frac{\partial g(t)}{\partial t} = \frac{1}{\psi(\mathbf{r})} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{r}) \quad (1.11)$$

となる。ここで左辺は時間のみの関数で、右辺は座標のみの関数だから時間と座標に依存しない定数に等しい。この定数を E とおくと、時間に関する部分は解けて次のようになる。

$$g(t) = \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) \quad (1\cdot12)$$

したがって座標部分の波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ に対する方程式は次のような、座標に関する 2 階の偏微分方程式になる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (1\cdot13)$$

これはハミルトニアン H の固有値 E を求める方程式である。 E はエネルギーで、エネルギーが決まった値をとる状態を定常状態と呼ぶ。この方程式は古典的には次のエネルギー保存の式に対応する。

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) = E \quad (1\cdot14)$$

12 群 - 5 編 - 1 章

1-2 期待値と不確定性関係

(執筆者：清水清孝)[2009 年 1 月受領]

ある状態が演算子の固有状態でなくても、その状態でその演算子を観測した場合の平均値に対応する期待値を定義できる。まず状態の内積を以下のように 1 となるように規格化しておく。

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})dxdydz = 1 \quad (1\cdot15)$$

ここで $\psi(\mathbf{r})^*$ は $\psi(\mathbf{r})$ の複素共役を表す。このように規格化された状態 $|\psi\rangle$ に対して A の期待値を次のように定義する。

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r})A(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})dxdydz \quad (1\cdot16)$$

期待値はもちろん固有状態に対しては、その演算子の固有値に等しい。固有状態でない場合は、次のような量がゼロでなくなる。

$$(\Delta A)^2 = \langle \psi | (A - \langle A \rangle)^2 | \psi \rangle \quad (1\cdot17)$$

これは演算子 A の期待値 $\langle A \rangle$ からのばらつきを表している。これを演算子 A の状態 $|\psi\rangle$ での不確定さと呼ぶことにしよう。

一般に、交換しない演算子の同時固有状態はつukれないから演算子の両方の不確定さをゼロにすることはできない。例えば交換しない演算子である運動量と座標に対して、不確定さの積が以下の不等式を満たすことを示すことができる。

$$(\Delta x)(\Delta p_x) \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1\cdot18)$$

これはハイゼンベルグの不確定性関係と呼ばれる。

12 群 - 5 編 - 1 章

1-3 粒子密度と流れの保存則

(執筆者：清水清孝)[2009年1月受領]

前節で状態の規格化を 1 とするように約束した。それは何を意味するのだろうか。演算子 $A(r)$ の期待値は、式 (1・15) の被積分関数に $A(r)$ をかけて積分することに注目すれば、被積分関数は粒子が座標 r のところにいる確率を表すと解釈できる。したがってそれを全空間で積分して 1 となるように決めたのは、 $\psi^*(r)\psi(r)$ を粒子密度と解釈したことになる。時間まで含めた密度は以下ようになる。

$$\rho(t, \mathbf{r}) = \Psi^*(t, \mathbf{r})\Psi(t, \mathbf{r}) \quad (1\cdot19)$$

時間を含むシュレーディンガー方程式 (1・9) を使うと、以下の関係が得られる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^*(t, \mathbf{r})\Psi(t, \mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla \cdot \{\Psi^*(t, \mathbf{r})\nabla\Psi(t, \mathbf{r}) - (\nabla\Psi^*(t, \mathbf{r}))\Psi(t, \mathbf{r})\} \quad (1\cdot20)$$

ここでポテンシャルはエルミート演算子、つまり $V^\dagger = V$ である*とした。上記の式より、粒子の流れ j を以下のように定義する。

$$\mathbf{j}(t, \mathbf{r}) = \frac{\hbar}{2im} \{\Psi^*(t, \mathbf{r})\nabla\Psi(t, \mathbf{r}) - (\nabla\Psi^*(t, \mathbf{r}))\Psi(t, \mathbf{r})\} \quad (1\cdot21)$$

すると以下のような流れの保存則が成立する。

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t, \mathbf{r}) + \nabla \cdot \mathbf{j}(t, \mathbf{r}) = 0 \quad (1\cdot22)$$

流れ j は速度= p/m を波動関数で挟んだかたちであることに注意しよう。この式はポテンシャルがエルミートの場合は粒子数が保存されることを表している。

* V は演算子であることからエルミート共役を表す \dagger を使ったが、座標表示のシュレーディンガー方程式においては、複素共役 $*$ としてよい。