

< シュレーディンガー方程式はどのようにして導かれるか >

楽理会 月例会
09-1/29 森

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} + U(x,t)\psi(x,t)$$

(1) H-Jの方程式より導出 (1926年の第一論文、変分の意味が謎)

$$\frac{\partial S(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial S(x,t)}{\partial x} \right)^2 + V(x)$$

(2) ドブロイの物質波の概念より導出 (考え易いが理論的に問題あり)

$$\varphi = e^{i(kx - \omega t)} = e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \varphi = \frac{ip}{\hbar} \varphi \quad \frac{\partial}{\partial t} \varphi = -\frac{iE}{\hbar} \varphi$$

$$p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad E = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad E = \frac{P^2}{2m}$$

(3) 交換関係を満たす微分演算子から導出 (マトリックス力学と整合性大)

$$xp - px = i\hbar \quad Et - tE = i\hbar$$

$$p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad E = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad E = \frac{P^2}{2m}$$

(4) 量子のジグザグ運動より導く (拡散方程式とブラウン運動の関係の類似)

$$\frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{シュレーディンガー方程式 (量子の存在確率)}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = D \frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{拡散方程式 (ジグザグ運動粒子の位置確率)}$$

$$\text{ジグザグ運動の移動距離} \quad \Delta x = \sqrt{2D} \sqrt{\Delta t} = (\sigma) = \sqrt{\frac{\hbar}{m} t}$$

$$X(t + \Delta t) = X(t) + U(t)\Delta t + P(t)\sqrt{\frac{\hbar}{m}}\sqrt{\Delta t}$$

ジグザグ運動の微分方程式導出

遷移確率を1/2とすると

$$p(x, t + \Delta t) = \frac{1}{2} p(x - \Delta x, t) + \frac{1}{2} p(x + \Delta x, t) \quad \text{----- (1)}$$

上式をテーラ展開すると

$$p(x, t + \Delta t) = \cancel{p(x, t)} + \frac{\partial p(x, t)}{\partial t} \Delta t + \frac{1}{2} \cancel{\frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial t^2}} \Delta t^2 \quad \text{----- (2)}$$

$$p(x + \Delta x, t) = \cancel{p(x, t)} + \frac{\partial p(x, t)}{\partial x} \Delta x + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} \Delta x^2 \quad \text{----- (3)}$$

$$p(x - \Delta x, t) = \cancel{p(x, t)} - \frac{\partial p(x, t)}{\partial x} \Delta x + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} \Delta x^2 \quad \text{----- (4)}$$

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = \frac{\Delta x^2}{2\Delta t} \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2}$$

 $\Delta x, \Delta t$ の極限を $\lim_{\Delta x, \Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta x^2}{2\Delta t} = D$ とすると拡散方程式を得る
(Δt 時間後の Δx の平均は0であるが、 $(\Delta x)^2$ は存在する)

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2}$$

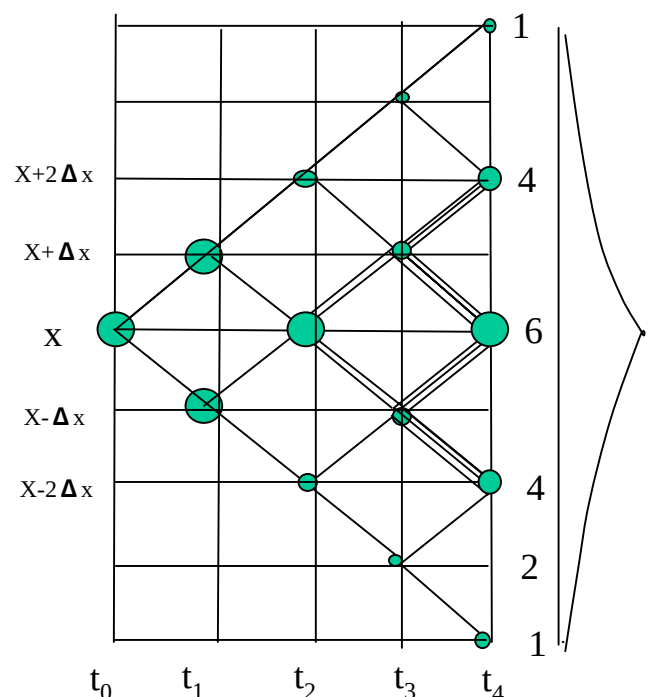
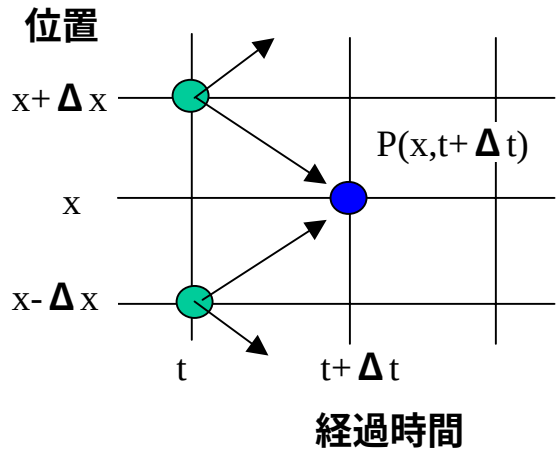
また、 $\Delta x, \Delta t$ の関係は

$$\Delta x = \sqrt{2D} \sqrt{\Delta t}$$

分布関数 $P(x)$ は 正規分布に従う

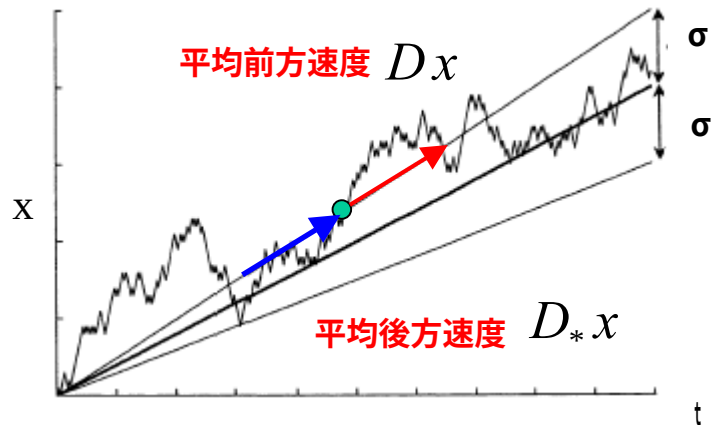
$$\sigma = \sqrt{2D} \sqrt{\Delta t}$$

$$P(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}} e^{-\frac{(x - \zeta)^2}{4 D t}}$$



電子はジグザグ運動を行う

電子の軌跡方程式



$$\begin{aligned}
 X(t + \Delta t) &= X(t) + U(t)\Delta t + P(t)\sqrt{\frac{\hbar}{m}}\sqrt{\Delta t} \\
 &= X(t) + DX(t)\Delta t + P(t)\sqrt{\frac{\hbar}{m}}\sqrt{\Delta t} \\
 &= X(t) + b(t)\Delta t + P(t)\sqrt{\frac{\hbar}{m}}\sqrt{\Delta t}
 \end{aligned}$$

シュレーディンガー方程式と電子の軌跡の関係

$$\psi = e^{R+iS} = e^R e^{i(px-Et)} \quad |\psi|^2 = |e^{R+iS}|^2 = e^{2R}$$

$$S = (px - Et) / \hbar \longrightarrow p = \frac{\partial S}{\partial x} \hbar = mv$$

$$\begin{aligned}
 \text{速度} \quad v(t) &= \frac{1}{2} (DX(t) + D_*X(t)) = \frac{\hbar}{m} \frac{\partial S}{\partial x} \\
 \text{拡散速度} \quad u(t) &= \frac{1}{2} (DX(t) - D_*X(t)) = \frac{\hbar}{m} \frac{\partial R}{\partial x}
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} v(t) \\ u(t) \end{aligned}} \right\} DX(t) = v + u = \frac{\hbar}{m} \left(\frac{\partial R}{\partial x} + \frac{\partial S}{\partial x} \right)$$

$$X(t + \Delta t) = X(t) + \frac{\hbar}{m} (Rx + Sx) \Delta t + P(t) \sqrt{\frac{\hbar}{m}} \sqrt{\Delta t}$$

電子の運動方程式

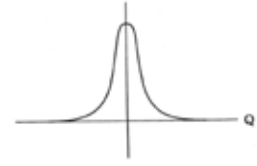
電子も ニュートンの運動方程式 質量×加速度=力 に従う

$$\frac{1}{2} m (D_*DX(t) + DD_*X(t)) = - \frac{\partial V}{\partial x}$$

但し、加速度の定義は

$$\alpha = \frac{1}{2} (D_*DX(t) + DD_*X(t))$$

拡散方程式 $\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = D \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2}$



$$P(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}}$$

の特別解を持つ

検算

$$P(x, t) = \frac{A}{\sqrt{t}} e^{\frac{B(x-\xi)^2}{t}}$$

の特別解を持つとする

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{A}{2t\sqrt{t}} e^{\frac{B(x-\xi)^2}{t}} - \frac{A}{\sqrt{t}} \frac{B(x-\xi)^2}{t^2} e^{\frac{B(x-\xi)^2}{t}}$$

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial x} = \frac{2AB(x-\xi)}{t\sqrt{t}} e^{\frac{B(x-\xi)^2}{t}}$$

$$D \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} = D \frac{2AB}{t\sqrt{t}} e^{\frac{B(x-\xi)^2}{t}} + D \frac{2AB(x-\xi)}{t\sqrt{t}} \frac{2B(x-\xi)}{t} e^{\frac{B(x-\xi)^2}{t}}$$

$$-\frac{1}{2} = 2DB \quad -1 = 4DB \quad \text{より} \quad B = -\frac{1}{4D}$$

$$P(x, t) = \frac{A}{\sqrt{t}} e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}}$$

の正規化よりAを求める

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x, t) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{A}{\sqrt{t}} e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}} dx$$

$$\frac{(x-\xi)^2}{4Dt} = X^2 \text{ で変数変換する}$$

$$= 2A\sqrt{D} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-X^2} dX$$

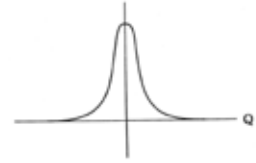
$$= 2A\sqrt{D}\sqrt{\pi} = 1$$

$$A = \frac{1}{2\sqrt{\pi D}}$$

よって $P(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}}$

拡散方程式の解の平均と分散を計算する

$$P(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{(x-\zeta)^2}{4Dt}}$$



平均

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} x P(x, t) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} x \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{(x-\zeta)^2}{4Dt}} dx \\ \frac{(x-\zeta)^2}{4Dt} &= X^2 \text{ で変数変換する} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} (\sqrt{4\pi Dt} X + \zeta) \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-X^2} dX \\ &= \zeta \end{aligned}$$

偏差

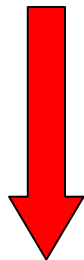
$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} x^2 P(x, t) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{(x-\zeta)^2}{4Dt}} dx \\ \frac{(x-\zeta)^2}{4Dt} &= X^2 \text{ で変数変換する} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} (\sqrt{4\pi Dt} X + \zeta)^2 \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-X^2} dX \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} (4Dt \frac{1}{\sqrt{\pi}} X^2 e^{-X^2} dX + \zeta^2 \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-X^2} dX) \\ &= 2Dt + \zeta^2 \end{aligned}$$

$$\sigma^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

$$\sigma = \sqrt{2Dt}$$

電子の位置の測定、計算は

- ・実験で調べることは不可能 (不確定性原理より)
- ・ハイゼンベルグ方程式 (無限行列) は計算が困難
- ・シュレディンガー方程式では平均化した位置しか計算できない
- ・ファイマンの経路積分は無限積分になっており、計算できない



ネルソンの確率力学 (1966年)

- ・運動を確率過程 (微分形式) で表現する
- ・計算ソフトで運動に軌跡をグラフ表示する。

シュレーディンガーの波動関数を求める

$$\psi(x, y, z, t) = e^{R(x, y, z, t) + iS(x, y, z, t)}$$



$$R(x, y, z, t) = \text{Re} \{ \log \psi(x, y, z, t) \}$$

$$S(x, y, z, t) = \text{Im} \{ \log \psi(x, y, z, t) \}$$

確率方程式を求める

$$X(t + \Delta t) = X(t) + \frac{\hbar}{m} (Rx + Sx) \Delta t + P(t) \sqrt{\frac{\hbar}{m}} \sqrt{\Delta t}$$

但し、A(t)は正規確率分布



$$DX(t) \Delta t = \frac{\hbar}{m} (Rx + Sx) \Delta t \quad \text{但し、} DX(t) \text{は平均前方速度}$$

表計算ソフトで計算し、グラフ表示する。

例：自由粒子の場合 $E = \frac{p^2}{2m} \quad i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2}$

$$\psi(x, y, z, t) = ae^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)}$$

$$Rx = 0 \quad Sx = \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\hbar} (px - Et) = \frac{p}{\hbar}$$

$$X(t + \Delta t) = X(t) + \frac{p}{m} \Delta t + A(t) \sqrt{\frac{\hbar}{m}} \sqrt{\Delta t}$$

波動関数の重ね合わせ (量子力学特有)

$$\psi = \alpha\psi_1 + \beta\psi_2 \quad \alpha = \sqrt{q}, \beta = \sqrt{1-q^2} \quad \psi = \exp(R + iS)$$

$$\alpha\psi_1 = \exp(R_1 + iS_1) \quad \beta\psi_2 = \exp(R_2 + iS_2)$$

$$R = \frac{1}{2} \log \left[2e^{R_1+R_2} \{ \cosh(R_1 - R_2) + \cosh(S_1 - S_2) \} \right]$$

$$S = \arctan \frac{e^{R_1} \sin S_1 + e^{R_2} \sin S_2}{e^{R_1} \cos S_1 + e^{R_2} \cos S_2}$$

$$X(t + \Delta t) = X(t) + \frac{\hbar}{m}(Rx + Sx)\Delta t + A(t)\sqrt{\frac{\hbar}{m}}\sqrt{\Delta t}$$

例:自由運動粒子

$$i \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$$

正の方向の運動 $\psi_1(x, t) = A \exp \left\{ ipx - i \frac{p^2}{2} t \right\} \longrightarrow dx_1(t) = p dt + dw(t)$

負の方向の運動 $\psi_2(x, t) = B \exp \left\{ -ipx - i \frac{p^2}{2} t \right\} \longrightarrow dx_2(t) = p dt + dw(t)$

定在波の運動

$$\alpha = \sqrt{q}, \beta = \sqrt{1-q^2}$$

$$\psi(x, t) = \alpha\psi_1(x, t) + \beta\psi_2(x, t) \longrightarrow dx(t) = -2p \tan px(t) dt + dw(t)$$

$$\text{但し } \alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \beta = \frac{1}{\sqrt{2}}$$



図 14 ψ_1 での電子の運動を表す確率過程 $x_1(t)$

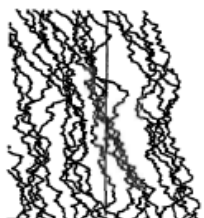


図 15 ψ_2 での電子の運動を表す確率過程 $x_2(t)$

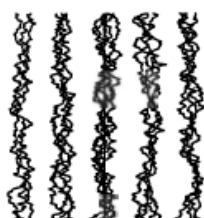
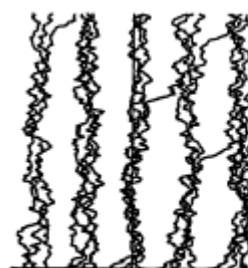


図 16 ψ での電子の運動を表す確率過程 $x(t)$

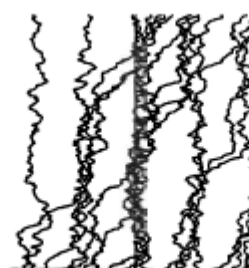
q=0.5

q=1

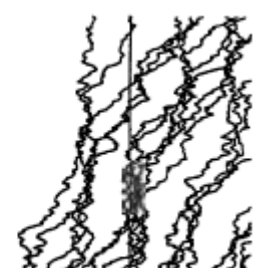
q=0



q=0.7



q=0.8



q=0.9

量子力学:保江邦夫著より引用

● 量子の運動方程式 (スタート)

$$dX = b dt + \sqrt{\frac{\hbar}{2m}} dW$$



フォッカ・プランクの式

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\nabla \cdot b p + \frac{\hbar}{2m} \Delta p$$

$$dX = b_* dt + \sqrt{\frac{\hbar}{2m}} dW_*$$



時間反転の式

フォッカ・プランクの式

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\nabla \cdot b_* p - \frac{\hbar}{2m} \Delta p$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot \frac{1}{2}(b + b_*) p = 0$$

$$\frac{1}{2}(b - b_*) p = \frac{\hbar}{2m} \Delta p$$

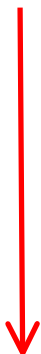
$$\psi = \sqrt{p} e^{\frac{iS}{\hbar}}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$$

ニュートンの運動方程式

$$m \frac{1}{2} (DD_* X + D_* DX) Db_* = -\nabla V$$

$$m \frac{1}{2} (Db_* + D_* b) Db_* = -\nabla V$$



$$\times \quad Db_* = \frac{\partial b_*}{\partial t} + b \nabla b_* + \frac{\hbar}{2m} \Delta b_*$$

$$\times \quad D_* b = \frac{\partial b}{\partial t} + b_* \nabla b - \frac{\hbar}{2m} \Delta b$$

$$m \frac{1}{2} \left(\frac{\partial b_*}{\partial t} + b \nabla b_* + \frac{\hbar}{2m} \Delta b_* + \frac{\partial b}{\partial t} + b_* \nabla b - \frac{\hbar}{2m} \Delta b \right) = -\nabla V$$

p, b, b_* : 未知数3個の連立方程式を得る

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \frac{1}{2} (b + b_*) p = 0$$

$$\frac{1}{2} (b - b_*) p = \frac{\hbar}{2m} \nabla p$$

$$m \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{2} (b + b_*) + \frac{1}{2} (b \nabla b_* + b_* \nabla b) - \frac{\hbar}{2m} \Delta (b - b_*) \right\} = -\nabla V$$

ニュートン・ネルソンの運動方程式

$$v = \frac{1}{2} (b + b_*) \quad v: \text{流れ速度場}$$

$$u = \frac{1}{2} (b - b_*) \quad u: \text{拡散速度場}$$

で変数変換する

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \nabla p v = 0$$

$$u p = \frac{\hbar}{2m} \nabla p \quad \longrightarrow \quad u = \frac{\hbar}{2m} \nabla \log p \quad \text{が求まる}$$

$$m \frac{\partial v}{\partial t} + m v \nabla v - m u \nabla u - \frac{\hbar}{2} \Delta u = -\nabla V$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \nabla p v = 0$$

$$m \frac{\partial v}{\partial t} + m v \nabla v - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla \left(\frac{\Delta \sqrt{p}}{\sqrt{p}} \right) = -\nabla V$$

$$v = \frac{\hbar}{m} \nabla S \quad \text{で変数変換する}$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\hbar}{m} \nabla p \nabla S + \frac{\hbar}{m} p \Delta S = 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\hbar}{2m} |\nabla v|^2 + \frac{1}{\hbar} V - \frac{\hbar}{2m} \frac{\Delta \sqrt{p}}{\sqrt{p}} = 0$$

$$\psi = \sqrt{p} e^{iS} \quad \text{の未知関数を導入する}$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V \psi$$

シュレーディンガー方程式を得る

逆変数変換で波動方程式より p, b, b_* を求める

$$p = |\psi|^2$$

$$b = \frac{\hbar}{m} \left(\operatorname{Re} \frac{\nabla \psi}{\psi} + \operatorname{Im} \frac{\nabla \psi}{\psi} \right)$$

$$b_* = \frac{\hbar}{m} \left(\operatorname{Re} \frac{\nabla \psi}{\psi} - \operatorname{Im} \frac{\nabla \psi}{\psi} \right)$$

$$dX = b dt + \sqrt{\frac{\hbar}{2m}} dW$$

$$dX = b_* dt + \sqrt{\frac{\hbar}{2m}} dW_*$$

粒子の運動方程式

確率微分方程式

$$dX_t = b(X_t)dt + \sigma(X_t)dW_t \quad 0 \leq t \leq T$$

$$DX_t = b(X_t) \quad 0 \leq t \leq T$$

1. 伊藤の定理により解 X_t は一意的に求まる。

2. 確率分布密度関数 $p(x, t)$ が存在するとき、フォッカ・プランクの式を満足する。

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial bp}{\partial x} + \frac{\partial^2 \sigma^2 p}{\partial x^2}$$

説明:

$$Df(X_t) = b(X_t)f'(X_t) + \frac{1}{2}\sigma^2(X_t)f''(X_t)$$

$$E[Df(X_t)] = E\left[b(X_t)f'(X_t) + \frac{1}{2}\sigma^2(X_t)f''(X_t)\right]$$

$$\text{左辺は } E[Df(X_t)] = \frac{d}{dt} E[f(X_t)]$$

$$\frac{d}{dt} E[f(X_t)] = E\left[b(X_t)f'(X_t) + \frac{1}{2}\sigma^2(X_t)f''(X_t)\right]$$



X_t が確率分布密度関数 $p(x, t)$ を持つことから

$$\times \quad \frac{d}{dt} \int_R f(x)p(x, t)dx = \int_R \left\{ b(x)f'(x) + \frac{1}{2}\sigma^2(x)f''(x) \right\} p(x, t)dx$$

これに部分積分の公式をあてはめ、 f が任意であったことから

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial bp}{\partial x} + \frac{\partial^2 \sigma^2 p}{\partial x^2}$$

が得られる。

参考までに、積分計算のせませす。

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

$$I(\alpha) = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx \quad X^2 = \alpha x^2 \text{ で変数変換する}$$

$$= \int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\alpha}} e^{-X^2} dX = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$\frac{d}{d\alpha} I(\alpha) = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = - \int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx$$

$$\frac{d}{d\alpha} I(\alpha) = \frac{d}{d\alpha} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = - \frac{1}{4} \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha \sqrt{\alpha}}$$

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$