ハミルトニアンとエネルギー

前項目の「シュレディンガーの波動方程式」のところで、ハミルトニアン H は全エネルギー($E=T+V$)を表す演算子であり、対応する解の波動関数ψと次の関係にあることを述べた。

$$H\psi = E\psi \tag{1}$$

この式の両辺に、左側からψに共役な波動関数ψ^*を掛けて、全空間にわたって積分すると、

$$\int \psi^* H\psi \mathrm{d}\tau = \int \psi^* E\psi \mathrm{d}\tau = E\int \psi^* \psi \mathrm{d}\tau \tag{2}$$

となり、エネルギーは

$$E = \frac{\int \psi^* H\psi \mathrm{d}\tau}{\int \psi^* \psi \mathrm{d}\tau} \tag{3}$$

と表されることがわかる。dτ は体積要素である。共役な波動関数とは、関数中の i を-i で置き換えた関数を言う。もし波動関数が規格化されておれば、分母が 1 であるので、

$$E = \int \psi^* H\psi \mathrm{d}\tau \tag{4}$$

を用いてエネルギーが求まる。

この方法を「１次元の箱の中の粒子」の波動関数に適用してそのエネルギーを求めてみよう。この系に対しては、波動関数の存在する部分で V=0 であるからハミルトニアンは１次元で、

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} \tag{5}$$

である。

n 番目の波動関数は(1.10)式より

$$\psi = A\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \qquad \text{ただし、} \quad A = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2}$$

であるので、これらを(3)式に代入すると、

$$E = \frac{-\dfrac{h^2}{8\pi^2 m}\int_0^L A\sin(n\pi x/L)\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}A\sin(n\pi x/L)\mathrm{d}x}{\int_0^L A\sin(n\pi x/L)A\sin(n\pi x/L)\mathrm{d}x} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{-\left(\dfrac{n\pi}{a}\right)^2 A^2\int_0^L \sin^2(n\pi x/L)\mathrm{d}x}{A^2\int_0^L \sin^2(n\pi x/L)\mathrm{d}x}$$ となって、

$$= \frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$$

(1.9)式と一致することが分かる。

ψ がハミルトニアン H の真の固有関数でない場合でも、(3)式は近似的なエネルギーを与える。ただし、そのエネルギーは真の値よりも高くなることが解って

いる。もし、n=1 の真の固有関数ψ=Asin($\pi x/L$) の代わりに、0 と L でゼロになる 2 次関数 ψ= Cx(L-x) を用いるとエネルギーはいくらになるかを見てみよう。

(3)式にψ= Cx(L-x)を代入すると、

$$E=\frac{-\dfrac{h^2}{8\pi^2 m}\int_0^L Cx(L-x)\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}Cx(L-x)\mathrm{d}x}{\int_0^L C^2 x(L-x)x(L-x)\mathrm{d}x}=-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{-2C^2\int_0^L (Lx-x^2)\mathrm{d}x}{C^2\int_0^L x^2(L-x)^2\,\mathrm{d}x}$$

$$=\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{L^3/3}{L^5/30}=\frac{h^2}{8mL^2}\left(\frac{10}{\pi^2}\right)$$

となる。(1.9)式より、真の固有関数を用いたとき n=1 のエネルギーは $h^2/(8mL^2)$ であるから、これと比べて、$(10/\pi^2)$=1.013 であるので、1.3%高いエネルギーとなっている。近似関数でもかなり良い E の値を与えていることが解る。