シュレディンガー方程式とは

量子力学的粒子はどんな運動をするのか。量子力学的粒子の振る舞いはシュレディンガー方程式によって記述される。自然な手続きでシュレディンガー方程式を「導いて」みよう。そこではフーリエ変換とデルタ関数が重要な役割を演ずる。この２つの数学的手段は、道具としてだけでなく量子力学の概念としても大変重要である。

自由な粒子

量子力学的粒子はどのような方程式に従って運動するのであろうか、あるいは波動関数はどのように決められるのであろうか。われわれは量子力学的粒子を記述する波動関数には、「重ね合わせの原理」が成り立つことを知っている。波動関数を決める方程式の解がψ_1とψ_2とあったとき、c_1を定数として $c_1\psi_1$ も同じ方程式の解であり、また c_2 を別の任意の定数として $c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ も同じ方程式の解である。重ね合わせの原理が成り立つときに得られる、この解の性質を**線形性**といい、方程式を**線形方程式**という。波動関数を決める方程式は線形方程式でなくてはならない。

外力に束縛されない自由な粒子は光と同じように振る舞う。したがって、3 次元空間での波動を考えるならば、

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \exp(i\{\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t\}) \tag{1}$$

と書き下すことができる。ωは波動の角振動数である。係数 $1/(2\pi)^{3/2}$は、今のところ便宜的に決められていると考えてよい。波面が波数ベクトル $\boldsymbol{k}$ に垂直な平面の形で進行するから、この形 (1) を**平面波**という。時間が $\triangle t$ 経ったところで、空間座標を $\triangle\boldsymbol{r} = (\boldsymbol{k}/|\boldsymbol{k}|)(\omega/|\boldsymbol{k}|)\triangle t$ だけ進めれば式 (1) の位相は変わらない 。ここで $(\boldsymbol{k}/|\boldsymbol{k}|)$ は波数ベクトル $\boldsymbol{k}$ 方向の単位ベクト

ルである。したがって、この式 (1) は**位相速度**が $(\boldsymbol{k}/|\boldsymbol{k}|)(\omega/|\boldsymbol{k}|)$ で $\boldsymbol{k}$ 方向に進行する波動を表わしている。

量子力学的波動では位相が重要である。古典的波動を表わすのならば sin あるいは cos 関数を用いてもよいのだが、量子力学的波動であるから式 (1) では指数関数で表わした。このことは、波動関数を記述する式が時間に関して 1 階の微分方程式でなければならないということと密接に関係している。

エネルギー E と角振動数 ω の間の関係

$$E = \hbar\omega \quad (\omega = 2\pi\nu) \tag{2}$$

および運動量 $\boldsymbol{p}$ と波数 $\boldsymbol{k}$（または波長 λ）との間の関係である式

$$\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k} \qquad (k = |\boldsymbol{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}) \tag{3}$$

が量子力学的粒子に関して成立するという事実を用いると、波動関数 (1) は

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \exp(i\{(\boldsymbol{p}/\hbar)\cdot\boldsymbol{r} - (E/\hbar)t\}) \tag{4}$$

と書いてもよい。今考えているのは外力ポテンシャルが無い自由粒子であるから、エネルギーと運動量の間には、粒子の質量を m として

$$E = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} \tag{5}$$

の関係がある。(5) を満足し (4) を解として与えるもっとも簡単な線形微分方程式がわれわれの求めている方程式である。

例題 1: 式 (4) および (5) を満足する微分方程式が

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\boldsymbol{r}, t) \tag{6}$$

であることを示せ。

答: 今考えているのは位置と時間の空間であるから、微分は位置に関するものと時間に関するものとがある。波動関数 (4) を空間座標および時間に関してそれぞれ偏微分すれば

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t) = -i(E/\hbar)\psi(\boldsymbol{r},t), \tag{7a}$$

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial x}\psi(\boldsymbol{r},t) = -i(p_x/\hbar)\psi(\boldsymbol{r},t), \\ \dfrac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(\boldsymbol{r},t) = -(p_x/\hbar)^2\psi(\boldsymbol{r},t) \end{cases} \tag{7b}$$

となる。空間に関してはもう少し工夫して x, y, z 方向の 2 回偏微分係数を組み合わせ、(5) を用いると

$$\begin{aligned} \{\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\}\psi(\boldsymbol{r},t) &= -(\boldsymbol{p}^2/\hbar^2)\psi(\boldsymbol{r},t) \\ &= -(2m/\hbar^2)E\psi(\boldsymbol{r},t) \end{aligned} \tag{7c}$$

となる。(7a) と (7c) から E を消去すると (6) が得られる。■

式 (6) が今導きたいと考えた外力ポテンシャルのない場合の粒子（自由粒子）の運動を決める方程式である。ここで記号 ∇ はナブラと呼び、ベクトル微分演算子

$$\nabla = (\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$$

である。また ∇^2 はラプラシアン Δ で

$$\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla = \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

である。

なぜ時間に関しては１階の微分方程式なのだろう

座標 $\boldsymbol{r}$、時刻 t に粒子を見い出す確率密度は

$$P(\boldsymbol{r},t) = |\psi(\boldsymbol{r},t)|^2 \tag{8}$$

である。このことを出発点とすれば、微分方程式が時間に関して１階の方程式であることが、**確率の保存**すなわち粒子を見出だす確率の総和が時間的に変化しないことを保証している。これを説明しよう。今、粒子の生成・消滅がないとすると、空間内のすべての点での確率密度を足し合わせれば

$$\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} P(\boldsymbol{r},t) = 1 \tag{9a}$$

のように、時間によらず 1 とならねばならない。これが「確率の保存」である。

例題 2: 平面波の (1) について、粒子を見い出す確率密度が

$$P(\boldsymbol{r},t) = \frac{1}{(2\pi)^3}$$

であることを示せ。

答: (1) を用いて $P(\boldsymbol{r},t) = |\psi(\boldsymbol{r},t)|^2 = \psi(\boldsymbol{r},t)^*\psi(\boldsymbol{r},t)$ により、$P(\boldsymbol{r},t) = \frac{1}{(2\pi)^3}$が得られる。したがって平面波の確率密度はいたるところ一定で全体に広がっている。これは波動が空間全体に広がっているという描像と一致するが、全空間にわたって積分した結果は無限大に発散する。反対に確率密度を全空間で積分したとき確率が 1 になるようにすると、各点各点で確率密度は全空間の体積の逆数ほどの小さな量となり、局所的に到るところゼロであるという奇妙な結果になる。■

平面波に関するこの困難を避けるには、2 つの方法がある。第 1 の方法では、平面波を式 (1) のままにして、確率密度を任意の領域の体積 V にわたり積分すれば、その体積に比例して

$$\int_V \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} P(\boldsymbol{r},t) = \frac{1}{(2\pi)^3} V = \frac{V}{(2\pi)^3} \tag{9b}$$

となっていると了解する。平面波の場合には確率密度が相対的なものであって、式 (9a) のような絶対的確率の意味はないと考えるのである。

第 2 の方法では、「空間は１辺が L で体積が $V = L^3$ の立方体の集まりであって、種々の物理量はこの「格子」にたいして周期的であり、粒子を見出す確率もこの体積 V の単位の立方体の中で 1 に規格化されている」と考える。したがって波動関数は規格化を考えれば

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = \frac{1}{L^{3/2}} \exp(i\{(\boldsymbol{p}/\hbar) \cdot \boldsymbol{r} - (E/\hbar)t\}) \tag{10}$$

としなくてはならない。この場合は波動関数は周期的で、運動量も

$$\begin{aligned} \boldsymbol{p} &= \hbar \boldsymbol{k} \\ \boldsymbol{k} &= \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z) \end{aligned} \tag{11}$$

ととびとびの値のみをとる。ただし n_x などはゼロまたは正または負の整数である。空間を１辺 L の立方体の周期的な集まりと考えるのは随分と人為的ではあるが、しかし L を十分大きくとっておけば何も困ることも生じない。これを**周期的境界条件**という。

なぜシュレディンガー方程式が時間に関して 1 階の微分方程式でなければならないか考えよう。

例題 3: 粒子の確率保存の条件から、時刻 t によらず常に

$$\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}[\frac{\partial \psi^*}{\partial t}\psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t}] = 0 \tag{12}$$

が成り立たなければならないことを示せ。

答: 式 (9a) または (9b) の左辺を時間 t で微分すると、（微分と積分の順序を交換して）

$$\frac{\partial}{\partial t}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} P(\boldsymbol{r}, t) = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \frac{\partial}{\partial t} P(\boldsymbol{r}, t) = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}[\frac{\partial \psi^*}{\partial t}\psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t}]$$

となる。一方 (9a) あるいは (9b) の右辺に関しては定数 1 を時間で微分するのであるからこれは 0 となる。■

もし波動関数を決める微分方程式が時間 t について 2 階の微分方程式であるなら、初期条件として波動関数ψとその時間微分$\partial\psi/\partial t$ とを独立に選ぶことができる。したがって $[\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\psi+\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t}]$ はその選び方によりさまざまな値をとり、一般に式 (12) の積分が時間によらず 0 になるということはない。では時間に関して 1 階の微分方程式である場合にはどうだろう。式 (12) の右辺に式 (6) を代入すると

$$\frac{\partial}{\partial t}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}P(\boldsymbol{r},t)=\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}(i\frac{\hbar}{2m})[-(\Delta\psi^*)\psi+\psi^*(\Delta\psi)] \qquad (13)$$

となる。(13) 式の右辺$\psi^*\Delta\psi=\psi^*\mathrm{div\ grad}\psi$は、ベクトル場 $\psi^*\mathrm{grad}\psi$の発散（外へ逃げていく量）を含むから、**グリーンの公式**を使って、立体の表面から外へ逃げていく量を計算することができる。（あるいはグリーンの公式は「部分積分の公式」であると言ってもよい。）グリーンの公式は

$$\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\{u(\Delta v)-(\Delta u)v\}=\int \mathrm{d}S\{u\frac{\partial v}{\partial n}-\frac{\partial u}{\partial n}v\}$$

である。（上式の右辺の積分は、左辺の体積積分を行う領域の表面 Sについて の表面積分で、微分$\partial v/\partial n$ はその表面での外向き法線ベクトル方向の微分である。）これを用いて

$$\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}(i\frac{\hbar}{2m})[-(\Delta\psi^*)\psi+\psi^*(\Delta\psi)]=\int \mathrm{d}S(i\frac{\hbar}{2m})[\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial n}-\frac{\partial\psi^*}{\partial n}\psi] \quad (14)$$

となる。有限の空間的広がりしか持たない波動関数については、(14) 右辺の積分を十分広い領域について行うと、境界の表面上でψ自身がゼロになっているから、結果はゼロである。平面波のように空間全域に広がった波動については、周期的境界条件を考えることによって、全体に正味の粒子の流入・流出がないということから右辺の表面積分の値はゼロになる。こうしてシュレディンガー方程式が時間に関し 1 階の微分方程式であるために (12) が時間によらず成立する。

式 (6) が時間に関して 1 階の微分方程式であれば確かに「確率の保存」が成り立つが、2 階の微分方程式である場合には「確率の保存」は保証されない。波動関数の 2 乗を粒子を見い出す確率であると考えるためには、波動関数を決める式が時間に関して 1 階の微分方程式であることが必要である。そして微分方程式が時間に関して 1 階の方程式であるから、その解は (1) のように複素数値をとる指数関数になる。単に便利だから波動関数を複素数値をとる関数を用いているのではない。ここが古典力学の単振動の場合との本質的な違いである。

勝手な形の波動を伝播させよう：フーリエ変換

上の議論では、平面波 (1) から出発した。もし波がこのような形ではなくてもっと複雑な形をしていたらどうだろう。そのときにはフーリエ変換を用いるのが便利である。$-\infty < x < \infty$ の区間で関数 $f(x)$ が与えられたとき

$$\hat{f}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-ikx} f(x) \mathrm{d}x \tag{15a}$$

を $f(x)$ の**フーリエ変換**という。また同様な積分

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{ikx} \hat{f}(k) \mathrm{d}k \tag{15b}$$

を**フーリエ逆変換**といい、この積分でもとの $f(x)$ にもどる。フーリエ変換は、波の「重ね合わせ」の一種である。ただ、波を特徴づけるパラメーター kが連続の値をとるため、積分形になっている。

このフーリエ変換を波動関数の空間部分に対して用いると、振幅が $\hat{\psi}(k)$ である 1 次元の平面波 $(1/\sqrt{2\pi})\exp\{i(kx - \hbar k^2/(2m)t)\}$ を様々な波数 kについて「重ね合わせ」て

$$\psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\psi}(k) \mathrm{e}^{i(kx - \hbar k^2/(2m)t)} \mathrm{d}k \tag{16a}$$

という波動をつくることができる。また逆に振幅$\hat{\psi}(k)$ は時刻 $t=0$ の波動関数$\psi_0(x)=\psi(x,0)$ から

$$\hat{\psi}(k)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\psi_0(x)\mathrm{e}^{-ikx}\mathrm{d}x \tag{16b}$$

と計算することができる。フーリエ変換を用いて波数 kの平面波の成分（フーリエ成分）に分解すれば、その各成分は平面波がしたがう時間的変化をする。任意の時刻における振動の振る舞いを見るには、その時刻での成分を重ね合わせてやればよい。

例題 4: 1 次元空間で時刻 $t=0$ において

$$\psi_0(x)=(\pi\sigma_0^2)^{-1/4}\exp(-\frac{x^2}{2\sigma_0^2}+ik_0x) \tag{17}$$

と与えられる波動関数を考えよう。この波動関数は、粒子を見いだす確率が原点を中心とした幅σ_0のガウス分布となるので**ガウス型波動関数**という。ガウス型波動関数の振幅 $\hat{\psi}(k)$ を求めよ。

答: 複素積分によって示される積分公式

$$\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-a^2x^2+ibx}\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-a^2(x-ib/(2a^2))^2-b^2/(4a^2)}\mathrm{d}x=\frac{\sqrt{\pi}}{a}\mathrm{e}^{-b^2/(4a^2)}$$

を用いる。計算により振幅は

$$\begin{aligned}\hat{\psi}(k)&=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-ikx}\psi_0(x)\mathrm{d}x\\&=(\frac{4\pi\sigma_0^2}{(2\pi)^2})^{1/4}\exp[-\frac{\sigma_0^2}{2}(k-k_0)^2]\end{aligned} \tag{18}$$

となる。■

このガウス型波動関数のように、空間的に有限の領域に広がった波動関数を**波束**という。k_0を中心に幅 $1/\sigma_0$程度の範囲の波数を持った平面波を重ね合わせればこのような波束が得られることを、式 (18) は示してい

る。波束の幅を狭くしようとすると広い範囲の波数 k について平面波を重ね合わせなくてはならないし、逆に少しの平面波しか使わないならば波束の幅は狭くはできない。波動関数の空間的広がりと波数の広がりとのこの関係は、**不確定性原理**そのものである。

例題 5: 式 (18) の振幅$\hat{\psi}(k)$ を式 (16a) に代入して重ね合わせることにより、時刻 $t=0$ に (17) と与えられたガウス型波束の、その後の任意の時刻での波動関数を求めよ。またそのときの確率振幅が

$$P(x,t)=|\psi(x,t)|^2=(\pi\sigma(t)^2)^{-1/2}\mathrm{exp}[-\frac{(x-\hbar k_0 t/m)^2}{\sigma(t)^2}]$$

となることを示せ。ただし$\sigma(t)^2=\sigma_0^2[1+\{\hbar t/(m\sigma_0^2)\}^2]$ である。

答: 振幅$\hat{\psi}(k)$ を式 (16a) に従って重ね合わせることにより、

$$\begin{aligned}\psi(x,t)&=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\hat{\psi}(k)\mathrm{e}^{i(kx-\hbar k^2/(2m)t)}\mathrm{d}k\\&=(\frac{\sigma_0^2}{4\pi^3})^{1/4}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}k\mathrm{exp}[-\frac{\sigma_0^2}{2}(k-k_0)^2+i(kx-\frac{\hbar k^2}{2m}t)]\\&=(\pi\sigma_0^2)^{-1/4}(1+\frac{i\hbar t}{m\sigma_0^2})^{-1/2}\mathrm{exp}[-\frac{x^2-2i\sigma_0^2k_0x+i\hbar k_0^2\sigma_0^2t/m}{2(\sigma_0^2+i\hbar t/m)}]\end{aligned}\tag{19}$$

が得られる。またこれから確率振幅 $P(x,t)=|\psi(x,t)|^2$が問のような形であることが分かる。■

上の例題 5 の結果によれば、最初 (17) で与えられたガウス型波動関数の中心は速度 $(\hbar k_0/m)$ で運動し、その幅は$\sigma(t)$ にしたがって広がっていく。

今ここで考えた有限の広がりを持った波束が、粒子の実体なのだと考えることはできない。なぜならば、波束をある時刻に空間的にせまい領域に閉じこめて粒子に見立てても、時間が経てばこの波束の幅が時間的に増大し空間的に広がってしまうからである。

デルタ関数

関数 $f(x)$ について、積分 $\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}x|f(x)|$ が有限の確定した値をとるとしよう。（これを絶対積分可能または絶対可積分という。）この場合には

$$|\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}x\mathrm{e}^{-ikx}f(x)| < \int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}x|\mathrm{e}^{-ikx}f(x)| = \int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}x|f(x)|$$

と評価できるから、(15a) の積分は存在しフーリエ変換が可能である。フーリエ（逆）変換には微分を代数的関係に変換する便利な性質がある。

例題 6: (15a∼b) のフーリエ（逆）変換の定義から

$$i\frac{\mathrm{d}\hat{f}(k)}{\mathrm{d}k} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-ikx}xf(x)\mathrm{d}x \tag{20a}$$

$$ik\hat{f}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-ikx}\frac{\mathrm{d}f(x)}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x \tag{20b}$$

を導け。

答: (20a) は

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-ikx}xf(x)\mathrm{d}x = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}i\frac{\mathrm{d}\mathrm{e}^{-ikx}}{\mathrm{d}k}f(x)\mathrm{d}x$$
$$= i\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}k}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-ikx}f(x)\mathrm{d}x = i\frac{\mathrm{d}\hat{f}(k)}{\mathrm{d}k}$$

と示される。(20b) は部分積分を用いて

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-ikx}\frac{\mathrm{d}f(x)}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x$$
$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}[\mathrm{e}^{-ikx}f(x)]_{-\infty}^{\infty} + ik\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-ikx}f(x)\mathrm{d}x = ik\hat{f}(k)$$

と導かれる。絶対積分可能であれば $f(x)$ は $x=\pm\infty$ でゼロであるということを用いた。■

フーリエ変換には絶対積分可能性の条件が不可欠なのだろうか。今まではフーリエ変換を行うときには絶対積分可能性を仮定してきた。しか

しそうすると自由粒子の波動関数である平面波は絶対積分可能ではないので、フーリエ変換が使えない。そうして全系に広がった波動関数を取り扱うとき、例えば平面波波動関数は別扱いをしなくてはならない。ところが次に説明するディラックのデルタ関数を用いると、そのようなことをしないですむ。

次のような台形の関数$\delta_a(x)$を定義しよう。（$a>0$）

$$\delta_a(x)=\begin{cases}1/a, & a/2\geq |x|\ ;\\ 0, & a/2<|x|.\end{cases}\ . \tag{21}$$

この関数は原点$x=0$の周りの十分大きな領域$[-X,X]$（ただし$X>a/2$）で積分すると

$$\int_{-X}^{X}\delta_a(x)\mathrm{d}x=1$$

である。aを徐々に小さくしていくと、この関数$\delta_a(x)$はどうなるだろう。この関数がゼロでない値を持つ幅は狭くなり、関数の形は背が高く尖っていくが、全体の面積は一定で1に保たれる。この極限によって

$$\delta(x)=\lim_{a\to 0}\delta_a(x) \tag{22}$$

と定義されるのが**ディラックのデルタ関数**（あるいは単にデルタ関数）である。

デルタ関数はまた

$$\delta(x-x')=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}k\mathrm{e}^{ik(x-x')} \tag{23}$$

と定義することもできる。

例題 7: (23)の指数関数をまず有限の領域$[-K,K]$で積分する。

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-K}^{K}\mathrm{d}k\mathrm{e}^{ik(x-x')}=\frac{1}{\pi}\cdot\frac{1}{x-x'}\sin\{K(x-x')\}. \tag{23$'$}$$

この関数は $x=x'$ に鋭いピークをもち、振動する裾を引いている。このことを使って積分 (23) によるデルタ関数の定義が、(22) の定義と同じであることを示せ。

答: 上の $x=x'$ にピークを持ち激しく振動する関数の全体の面積は

$$\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}x\frac{1}{x-x'}\sin\{K(x-x')\}=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}x\frac{1}{x}\sin x$$
$$=\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}z\frac{\mathrm{e}^{iz}}{z}=\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}\lim_{\rho\to 0}\{\int_{-\infty}^{-\rho}\mathrm{d}z\frac{\mathrm{e}^{iz}}{z}+\int_{\rho}^{\infty}\mathrm{d}z\frac{\mathrm{e}^{iz}}{z}\}=1$$

と求められる。最後の式の評価には複素積分の留数の定理を用いた。ここで $K\to\infty$ とすることによって、式 (23) の積分は $x=x'$ に鋭いピークを持ちその外ではゼロになり、さらに全体を x で積分すると 1 になるということが分かる。したがって、この関数はデルタ関数そのものである。■

デルタ関数のような関数がどんな役に立つのだろう。デルタ関数はいろいろな計算の途中で出てくるが、最後は積分の中に入っているのが普通である。デルタ関数はごく狭い領域でのみゼロでない値を持っているのだから一緒に現れた関数 $f(x)$ はその狭い領域では変化せずに積分の外に出すことができる。

$$\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}xf(x)\delta(x-x_0)=f(x_0)\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}x\delta(x)=f(x_0) \tag{24}$$

デルタ関数はそれと対で現れた関数 $f(x)$ の特定な場所 x_0 での値を「引っ張り出す」役目をする便利な関数である。このような関数は**超関数**として、より一般的な数学の枠組みの中で議論されている。

もう一度フーリエ変換に戻ろう。式 (15b) のように $\hat{f}(k)$ のフーリエ逆変換で元の $f(x)$ に戻るということも、デルタ関数を用いると簡単に示すことができる。(15b) に (15a) を代入して

$$f(x)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}yf(y)\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}k\mathrm{e}^{ik(x-y)}=\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}yf(y)\delta(x-y)$$

となるからである。また (20b) も (20a) をもちい、デルタ関数の助けをかりれば、

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-ikx}\frac{\mathrm{d}f(x)}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}k' ik'\hat{f}(k')\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}x\mathrm{e}^{-i(k-k')x}$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}k' ik'\hat{f}(k')\delta(k-k') = ik\hat{f}(k)$$

と示される。

デルタ関数の積分表示 (23) を用いると

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}x\mathrm{e}^{-ikx}\mathrm{e}^{ik_0x} = \sqrt{2\pi}\delta(k-k_0)$$

である。また、その逆変換は

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}k\mathrm{e}^{ikx}\sqrt{2\pi}\delta(k-k_0) = \mathrm{e}^{ik_0x}$$

である。これらのことは**指数関数とデルタ関数がお互いにフーリエ変換とフーリエ逆変換の関係にある**ことを示している。したがってデルタ関数を用いれば、一様に広がった関数のフーリエ変換を定義することができる。

実は式 (1) に現れた係数 $1/(2\pi)^{3/2}$は、フーリエ変換の定義 (15) あるいは (23) の 2πに対応して定義されている。デルタ関数のように空間の一点でのみ有限の値を持つ関数を平面波の重ね合わせで構成しようとすれば、すべての波数の平面波を用いねばならず、このような関係はまた再び**不確定性原理**とも関係している。

波動関数をどう使うか

波動関数$\psi(\boldsymbol{r},t)$ が分かれば、いろいろな物理量を求めることができる。たとえば、粒子を最も見い出しやすいのは原点からどれほどの距離のところであろうか、平均的な距離を求めてみよう。

例題 8: 波動関数$\psi(\boldsymbol{r})$ で表される粒子の広がりの、平均的な半径を求めよ。

答: 例えば、$A(\boldsymbol{r}) = \sqrt{|\boldsymbol{r}|^2}$で与えられる物理量に注目し、それがそれぞれの場所で見い出される確率の重みをつけて平均することにより

$$\bar{A} = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} P(\boldsymbol{r}) A(\boldsymbol{r}) = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} |\psi(\boldsymbol{r})|^2 A(\boldsymbol{r}) \tag{25}$$

が得られる。これが粒子の広がりである。このような平均値を、**物理量の期待値**という。■

物理量が運動量 $\boldsymbol{p}$ の関数、たとえば $B(\boldsymbol{k}) = \hbar k_x$ であったらどうしたらよいだろうか（$\boldsymbol{k}$ は波数ベクトルで $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{p}/\hbar$ である）。確率密度 $P(\boldsymbol{r}) = |\psi(\boldsymbol{r})|^2$は座標空間における確率密度であって運動量に関する確率密度ではないから

$$\bar{B} = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{k} P(\boldsymbol{r}) B(\boldsymbol{k}) = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{k} |\psi(\boldsymbol{r})|^2 B(\boldsymbol{k})$$

としても意味が無い。

物理量 $B(\boldsymbol{k})$ が運動量の関数なのだから、確率密度も運動量の関数として求めておかなくてはならない。フーリエ変換を用いてそれぞれの運動量成分を持った波動関数の振幅に分解したのだから、その振幅を用いて運動量についての確率密度を定義し、その確率密度について平均することができるはずである。式 (16a,b) を 3 次元フーリエ変換に拡張して、3 次元の「重ね合わせ」の式

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}k_x \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}k_y \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}k_z \hat{\psi}(\boldsymbol{k}, t) \mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{26}$$

が得られる。振幅$\hat{\psi}(\boldsymbol{k}, t)$ はフーリエ逆変換

$$\hat{\psi}(\boldsymbol{k}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}y \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}z \psi(\boldsymbol{r}, t) \mathrm{e}^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{27}$$

である。ただし運動量は $\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}$ である。

$\hat{\psi}(\boldsymbol{k},t)$ は運動量 $\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}$ を持った平面波の成分の振幅なのだから、運動量空間での確率密度（運動量 $\boldsymbol{p}$ の平面波を見い出す確率）は

$$P_k(\boldsymbol{k}) = |\hat{\psi}(\boldsymbol{k},t)|^2 \tag{28}$$

と定義することができる。そのようにして平面波について運動量の平均を計算してみよう。

例題 9: 運動量空間での確率密度 (28) を用い、また関係式 (20b) によって、平面波についての運動量 p_x の期待値を求めよ。

答: 関係式 (20b) を用いると

$$\begin{aligned}
\bar{p}_x &= \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{k}\hbar k_x|\hat{\psi}(\boldsymbol{k},t)|^2 \\
&= \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{k}[\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\psi(\boldsymbol{r},t)^*\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}] \\
&\qquad\qquad \times \hbar k_x[\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\psi(\boldsymbol{r}',t)\mathrm{e}^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}'}] \\
&= \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\psi(\boldsymbol{r},t)^*\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi(\boldsymbol{r}',t)}{\partial x'}[\frac{1}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{k}\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}'}] \\
&= \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\psi(\boldsymbol{r},t)^*\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi(\boldsymbol{r}',t)}{\partial x'}\delta^{(3)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \\
&= \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\psi(\boldsymbol{r},t)^*\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi(\boldsymbol{r},t)}{\partial x}
\end{aligned} \tag{29}$$

となる。ここで 3 次元のデルタ関数

$$\delta^{(3)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') = \delta(x-x')\delta(y-y')\delta(z-z') \tag{30}$$

を用いた。■

$\bar{p}_y$, $\bar{p}_z$ についても同じようにすることができる。(29) を見ると運動量 p_x を計算するということは、空間座標 $\boldsymbol{r}$ で書かれた波動関数に対して、$(\hbar/i)\frac{\partial}{\partial x}$ という微分演算を施すことに対応している。こうして量子力学にとってはたいへん重要な事実、運動量 $\boldsymbol{p}$ と演算子 $(\hbar/i)\nabla$ との対応関係

$$\boldsymbol{p} \leftrightarrow \hat{\boldsymbol{p}} = \frac{\hbar}{i}\nabla. \tag{31}$$

が示された。**実空間における粒子の振舞いを与える波動関数を扱うときは、運動量 p に対応する量は (31) のように演算子$\hat{p}$で置き換えなくてはいけない。**一般に物理量 Bが運動量 $\boldsymbol{p}$ の関数であるなら、その期待値は $B(\boldsymbol{p})$ 内の $\boldsymbol{p}$ をすべて$\hat{\boldsymbol{p}} = (\hbar/i)\nabla$ に置き換え

$$\bar{B} = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\psi(\boldsymbol{r},t)^* B(\frac{\hbar}{i}\nabla)\psi(\boldsymbol{r},t) \tag{32}$$

と計算される。

波動関数 (1) または (4) における $\boldsymbol{p}$ はパラメーターで、単なる数である。運動量演算子$\hat{\boldsymbol{p}} = (\hbar/i)\nabla$ を演算すると

$$\hat{\boldsymbol{p}}\psi(\boldsymbol{r},t) = \frac{\hbar}{i}\nabla\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-i\omega t} = \hbar\boldsymbol{k}\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-i\omega t}$$

すなわち

$$\hat{\boldsymbol{p}}\psi(\boldsymbol{r},t) = \hbar\boldsymbol{k}\psi(\boldsymbol{r},t) \tag{33}$$

となる。$\hbar\boldsymbol{k}$ は**演算子$\hat{\boldsymbol{p}}$** に対する**固有値**となっていることが分かる。今後、特に演算子と普通の数との区別をしなくてはならないときには、演算子を$\hat{\boldsymbol{p}}$と書き、数を $\boldsymbol{p}$ と書くことにする。区別が明らかなときには、そのような書き方による区別は行わない。

シュレディンガー方程式

今までに、波動関数が従う方程式は (1) 線形で、(2) 時間に関して 1 階の微分方程式であるべきことが分かった。したがって微分を含む演算子を Hとしてその微分方程式は

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t) = H\psi(\boldsymbol{r},t) \tag{34}$$

と書くことができる。右辺の演算子 Hは外力ポテンシャルが無い自由粒子に対しては

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \tag{35}$$

である。これは関係式 (31) を用いれば、$H = \boldsymbol{p}^2/2m$ となって粒子の運動エネルギーであり、外力ポテンシャルのない場合の粒子の全エネルギー（あるいは解析力学における**ハミルトニアン**、ハミルトン関数という）になっている。

それでは外力が働いている系では Hはどのような関数であろうか。(35) が粒子の全エネルギー（ハミルトニアン、ハミルトン関数）でなければならないという事実は、外力ポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$ のある場合にも変わらない条件である。したがって、一般に (34) の右辺 Hはポテンシャルのある場合のハミルトニアン

$$H = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + V(\boldsymbol{r}) \tag{36}$$

である。これに (31) を用いれば (34) 式は

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t) = \{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r})\}\psi(\boldsymbol{r},t) \tag{37}$$

となる。この微分方程式を**（時間に依存した）シュレディンガー方程式**という。

(36) を示す方法は色々ある。ここでは粒子の運動が古典的極限 $(\hbar \to 0)$ でニュートンの運動方程式と一致しなければならないということを要請して導くことができる。この要請を「対応原理」という。ニュートンの運動方程式はポテンシャル・エネルギーが $V(\boldsymbol{r})$ で与えられるとき、

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t} = \frac{\boldsymbol{p}}{m} \quad , \quad \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}}{\mathrm{d}t} = -\nabla V(\boldsymbol{r})$$

である。したがって、今の場合は (25)(32) に従えば、粒子の座標および運動量の期待値は

$$\frac{\mathrm{d}\bar{\boldsymbol{r}}}{\mathrm{d}t} = \frac{\bar{\boldsymbol{p}}}{m} = \frac{1}{m}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\psi^*\frac{\hbar}{i}\nabla\psi \tag{38a}$$

$$\frac{\mathrm{d}\bar{\boldsymbol{p}}}{\mathrm{d}t} = -\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\psi^*\{\nabla V(\boldsymbol{r})\}\psi \tag{38b}$$

を満たしている。(38a,b) を**エーレンフェスト の定理**という。座標 $\boldsymbol{r}$、運動量 $\boldsymbol{p}$ はパラメーターまたは演算子であるから、時間に陽に依存しない。すなわち演算子として $\frac{\partial \hat{\boldsymbol{r}}}{\partial t} = 0$ ， $\frac{\partial \hat{\boldsymbol{p}}}{\partial t} = 0$ であることを注意しておこう。粒子の座標および運動量の期待値に対して、(38a,b) を要求することにより (36) が導かれるのである。

自由な粒子では H は式 (35) のように定まっているから、今

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + G \tag{39}$$

という形を仮定しよう。一般の物理量 A について、その期待値を時間で微分すれば

$$\frac{\mathrm{d}\bar{A}}{\mathrm{d}t} = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}[\frac{\partial \psi^*}{\partial t}A\psi + \psi^* A\frac{\partial \psi}{\partial t}] + \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\psi^*\frac{\partial A}{\partial t}\psi$$

である。最後の項は、演算子 A が陽に時間 t に依存するときにはゼロでない。$\partial\psi/\partial t$ および $\partial\psi^*/\partial t$ に関しては、(34) およびその複素共役を用いて変形すれば

$$\frac{\mathrm{d}\bar{A}}{\mathrm{d}t} = \frac{i}{\hbar}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}[(H\psi)^*A\psi - \psi^*A(H\psi)] + \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\psi^*\frac{\partial A}{\partial t}\psi$$

である。

ここで少し回り道になるが $A = 1$、つまり $\bar{A} = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}P(\boldsymbol{r})$ の場合を考えておこう。この場合は

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}P(\boldsymbol{r},t) = \frac{i}{\hbar}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}[(H\psi)^*\psi - \psi^*(H\psi)] = 0$$

でなくてはならない。したがってもし演算子 H が

$$\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}(H\psi)^*\psi = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\psi^*H\psi \tag{40}$$

を満足しなければ、確率の保存

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}P(\boldsymbol{r},t) = 0$$

が成り立たない。(40) の条件を「演算子 Hについてのエルミート性」という。今、我々は求める演算子 Hを、式 (40) を満足するように定めることにしよう。したがって、一般の物理量 A については

$$\frac{\mathrm{d}\bar{A}}{\mathrm{d}t} = \frac{i}{\hbar}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}[\psi^*(HA - AH)\psi] + \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\psi^*\frac{\partial A}{\partial t}\psi \tag{41}$$

となる。

関係式 (41) を用いると、

$$\frac{\mathrm{d}\bar{\boldsymbol{r}}}{\mathrm{d}t} = \frac{i}{\hbar}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}[\psi^*(H\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}H)\psi], \tag{42a}$$

$$\frac{\mathrm{d}\bar{\boldsymbol{p}}}{\mathrm{d}t} = \frac{i}{\hbar}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}[\psi^*(H\boldsymbol{p} - \boldsymbol{p}H)\psi] \tag{42b}$$

が得られる。(2.42b) で $\boldsymbol{p}$ と $\boldsymbol{p}^2$は交換するから

$$\frac{\mathrm{d}\bar{\boldsymbol{p}}}{\mathrm{d}t} = \frac{i}{\hbar}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}[\psi^*(G\boldsymbol{p} - \boldsymbol{p}G)\psi]$$

となる。さらに、$\boldsymbol{p} = (\hbar/i)\nabla$ であるから

$$(G\boldsymbol{p} - \boldsymbol{p}G)\psi = -(\hbar/i)\{\nabla G\}\psi$$

である。このことを用いれば、式 (38b) を得るには

$$\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\psi^*\{-\nabla G\}\psi = -\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\psi^*\{\nabla V(\boldsymbol{r})\}\psi$$

であることが必要となる。任意の波動関数ψについて、この関係が成り立たなければならないから一般に

$$\nabla G = \nabla V(\boldsymbol{r})$$

が要求される。これを積分して、

$$G = V(\boldsymbol{r}) + K(\boldsymbol{p})$$

である。ただし K は $\boldsymbol{p}$ のみの関数である。

次に、実は恒等的に $K=0$ でなければならぬことを示そう。(42a) は上と同様の議論により、

$$\frac{\mathrm{d}\bar{\boldsymbol{r}}}{\mathrm{d}t}=\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{i}{\hbar}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}[\psi^*(\nabla^2\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}\nabla^2)\psi]+\frac{i}{\hbar}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}[\psi^*(K\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}K)\psi]$$

となる。ここでは、$V(\boldsymbol{r})$ が $\boldsymbol{r}$ と交換することを用いた。

$$\nabla^2\boldsymbol{r}\psi=\boldsymbol{r}\nabla^2\psi+2\nabla\psi$$

であるから、

$$\frac{\mathrm{d}\bar{\boldsymbol{r}}}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{m}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\psi^*[\frac{\hbar}{i}\nabla\psi]+\frac{i}{\hbar}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}[\psi^*(K\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}K)\psi]$$

となる。上式が (38a) になるためには、

$$\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}[\psi^*(K\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}K)\psi]=0$$

すなわち一般には

$$K\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}K=0$$

であることが必要である。K は運動量 $\boldsymbol{p}$ の関数であるから、K が $\boldsymbol{r}$ と交換するのは、$\boldsymbol{p}$ によらず恒等的に $K=0$ である場合に限られる。こうして、我々は V をポテンシャル・エネルギーとして $G=V$、すなわち

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r}) \tag{43}$$

であることを知った。(34) に戻れば、波動関数 ψ の従う微分方程式は一般に

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t)=\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\}\psi(\boldsymbol{r},t) \tag{44}$$

であることが分かる。これが我々の求めたかった方程式である。この微分方程式を「**（時間に依存した）シュレディンガー方程式**」と呼ぶ。式 (14) とその下で

$$\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}[(\Delta\psi^*)\psi-\psi^*(\Delta\psi)]=0$$

を示してあるので、確かに H がエルミート性の条件 (40) を満足していることがわかる。(41) で演算子$-\hbar^2/(2m)\nabla^2$を $\boldsymbol{p}^2/(2m)$ と書けば Hは古典力学におけるハミルトン関数（ハミルトニアン）であることに注意しよう。今後は Hをハミルトニアンと呼ぶ。ハミルトニアンに関するエルミート性の条件が「確率の保存」からも要求されることを強調しておこう。

系が保存系である場合には、古典力学のハミルトニアンは時間に依存せず運動の**不変量**を与える。（ポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$ から $\boldsymbol{F} = -\nabla V(\boldsymbol{r})$ と導かれる力を**保存力**という。系に作用する力が保存力だけの系を保存系という。）この不変量がエネルギー

$$E = H(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}) = [\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + V(\boldsymbol{r})] \tag{45}$$

である。今、粒子に力が働いていてもそれが保存力である限りエネルギーは不変量で一定なのだから、波動関数として (1) の時間部分を別にして

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = e^{-i(E/\hbar)t}\phi(\boldsymbol{r}) \tag{46}$$

と書くことにする。これを (34) または (37) に代入すれば**時間に依存しないシュレディンガー方程式**

$$E\phi(\boldsymbol{r}) = H(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})\phi(\boldsymbol{r}) = [\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + V(\boldsymbol{r})]\phi(\boldsymbol{r}) \tag{47}$$

が得られる。(47) ではもちろん $\boldsymbol{p} = \frac{\hbar}{i}\nabla$ である。

2 つの式 (45) と (37) を比較してほしい。いままで見てきたことを一般的に次のようにまとめることができる。

古典力学系のハミルトニアン (36) **が与えられれば、そこで**

$$\boldsymbol{p} \to \frac{\hbar}{i}\nabla \tag{42}$$

および

$$E \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \tag{43}$$

の置き換えを行うことによって時間に依存したシュレディンガー方程式が得られる。

　ここでは対応原理を出発点としたため、量子力学系のハミルトニアンに量子力学的スケールでのみ存在する項（$\hbar$ 程度の項）を取り落としている可能性は残っている。実際、古典力学には対応するものがない量子力学的自由度である「スピン角運動量」による項が存在する。