

量子力学

—琉球大学理学部物質地球科学科 2004 年度講義テキスト—

前野昌弘

平成 17 年 5 月 6 日

目次

第 1 章	量子力学の概観—初等量子力学の復習	1
1.1	シュレーディンガー方程式ができるまでの歴史	1
1.2	古典力学と量子力学の対応	2
1.3	二重スリットで考える、波動関数の意味	3
1.4	シュレーディンガーの猫	5
第 2 章	波動関数と物理量	7
2.1	粒子の位置を表すもの	7
2.2	分散と標準偏差	8
2.3	運動量の期待値	9
2.4	固有値と固有関数	10
2.5	期待値の意味で成立する古典力学・交換関係	11
2.6	一般の物理量の期待値・固有値	14
2.7	不確定性関係と交換関係	17
2.8	波動関数をベクトルとして見る	20
第 3 章	1次元の簡単なポテンシャル内の粒子	25
3.1	箱に閉じ込められた粒子	25
3.2	有限の高さのポテンシャル障壁にぶつかる波	27
3.3	波動関数の浸み出し	32
3.4	井戸型ポテンシャル：束縛状態	37
3.5	井戸型ポテンシャル：束縛されていない状態	40
3.6	ポテンシャルの壁を通過する波動関数	41
3.7	周期ポテンシャル内の波動関数	44
第 4 章	2次元のシュレーディンガー方程式	47
4.1	直交座標と極座標でのシュレーディンガー方程式	47
4.2	2次元における角運動量	51
4.3	動径方向の波動関数	52
4.4	ベッセル方程式を級数展開で解く	53
4.5	二つの波動関数の関係	57
第 5 章	3次元のシュレーディンガー方程式	59
5.1	3次元での変数分離	59
5.2	3次元の角運動量	60
5.3	ルジャンドル多項式: $m = 0$ の波動関数	62
5.4	ルジャンドル陪関数: $m \neq 0$ の波動関数	68
5.5	3次元球に閉じ込められた粒子	71

第6章	水素原子	73
6.1	水素原子のシュレーディンガー方程式	73
第7章	調和振動子	79
7.1	1次元調和振動子のシュレーディンガー方程式	79
7.2	演算子による解法	80
7.3	電磁波のエネルギーが $h\nu$ であること	83

第1章 量子力学の概観—初等量子力学の復習

まず前期の授業「初等量子力学」で学んだことのうち、特に今後の講義で必要な事実を簡単にまとめつつ、量子力学の概観を見ておこう。

1.1 シュレーディンガー方程式ができるまでの歴史

20世紀の初め頃から、1900年のプランクの黒体輻射の研究に始まり光電効果（発見は1887年ヘルツ、量子論的意味づけは1905年アインシュタイン）、コンプトン効果（1923年）などの研究から、波長 λ （波数 $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ）、振動数 ν （角振動数 $\omega = 2\pi\nu$ ）を持つ光は一個あたりエネルギー $h\nu = \hbar\omega$ 、運動量 $\frac{h}{\lambda} = \hbar k$ を持っている粒子（光子）の集団と考えることができることがわかった¹。

この時重要だったことは光のエネルギーの不連続性であったが、原子から出る光のスペクトルの研究から原子内の電子の持つエネルギーにも不連続性があることがわかった。ボーアはこの不連続性をプランク定数を使った式（量子条件）から導いた（1913年）が、その量子条件が物理的にどのような意味を持つかは理解されていなかった。

1923年にド・ブロイが電子などの物質粒子についても光子同様にエネルギー E 、運動量 p は $E = h\nu = \hbar\omega$ と $p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$ のように表される、波動的性質を持つという仮説をとった。この仮説はボーアの量子条件を再現して原子の出す光のスペクトルを説明するのみならず、電子線の回折など他の実験の中で確認されていった。

このような経過によって、波だと思っていた光には粒子性があり、粒子だと思っていた物質には波動性があることがわかった。どちらも、粒子性と波動性をあわせ持っていたのである。さまざまな形の物質（電子だとか陽子だとか）という、全く性質が違って見えるものに対して、同じプランク定数 h を用いた式が成立するのは、量子力学というものの普遍性を表していると言えるだろう。

物質可能方法物質を波として表現する時の表現方法の一つは波動関数と呼ばれる複素数の値を持つ関数である。一定の振動数 ν と波長 λ および振幅 A を持つ波は

$$Ae^{2\pi i\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right)} = Ae^{i(kx - \omega t)} \quad (1.1)$$

のような形の複素関数で表すことができる。このような関数の前では、

$$\text{エネルギー } E = h\nu = \hbar\omega \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad \text{運動量 } p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (1.2)$$

のように置き換えることができる。この置き換えを使って、古典力学におけるエネルギーと運動量の関係式であるところの、

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad (1.3)$$

を

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi(x, t) \quad (1.4)$$

¹ h はプランク定数、 \hbar は $\frac{h}{2\pi}$ で「ディラックの h 」とか「エッチバー」と呼ばれる。

と置き直したものがシュレーディンガー方程式である。

1.2 古典力学と量子力学の対応

このようにシュレーディンガー方程式によって表された量子力学は、我々のよく知っている古典力学と関係づけられたものでなくてはならない。以下は、ハミルトン形式で書いた古典力学と、シュレーディンガー方程式を使った量子力学²との対応関係を表にしたものである。

	座標	運動量	エネルギー	力学変数	方程式	極値を取るもの
古典	$x(t)$	$p(t)$	H	$x(t), p(t)$	$\begin{cases} \frac{dx(t)}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p} \\ \frac{dp(t)}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x} \end{cases}$	$\int \left(p \frac{dx}{dt} - H \right) dt$
量子	$\langle x \rangle$	$\langle -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \rangle$	$\langle i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rangle$	$\psi(x, t)$	$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H\psi$	$2\pi \int \left(\frac{dx}{\lambda} - \nu dt \right)$

この表についていくつか注釈を加えておく。まず記号 $\langle A \rangle$ は「 A の期待値」であり、具体的にはたとえば、

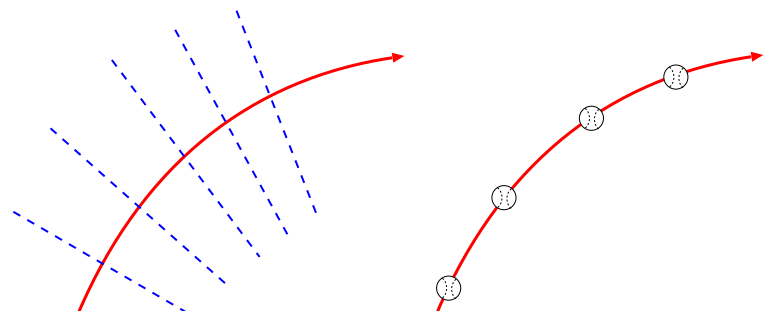
$$\int \psi^* A \psi dx \quad (1.5)$$

という積分によって計算される。4つめの欄の「力学変数」というのは今考えている理論の中で時間発展していくものである。古典力学では物体の位置や運動量そのものが時間によって変わって行くが、シュレーディンガー形式の量子力学では x や $p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ は時間変化せず、波動関数 $\psi(t)$ が変化することによってその期待値が変化していく。

スペースの都合でシュレーディンガー方程式を $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H\psi$ と略記したが、この H は古典力学におけるハミルトニアン $H(x(t), p(t))$ に $p \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ という置き換えを行ったもの $H(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x})$ である。

波として考えた時、たとえば「空中に放たれたボールが放物線を描いて曲がる」のような現象はどのように起こると考えればよいのか。

古典力学的に考えると、位置エネルギーの高い方から低い方へと向かう「力」が働くことによって物体は「落ちる」。一方、シュレーディンガー方程式から考えると、位置エネルギー V が大きいところでは運動エネルギーに対応する項が小さくなる。それは「高いところでは波長が長くなれ」と



波長が長くなりながら曲がっていく波 二 速度を失いながら上昇していくボール

²わざわざ「シュレーディンガー方程式を使った量子力学」と書いたのは、量子力学の表現形式としてもう一つ、ハイゼンベルクの形式があるからである。この講義では取り上げない。

ということにほかならない。それゆえ、波が進行していくと、「落ちる」方向へ波が曲がって行くことになる。

また表の最後の欄にあるように、このような法則は作用または位相が極値を取るという原理から導くことができる。波と考えれば位相(=作用 $\div\hbar$)が極値を取るのは波が干渉によって消されない条件となる。

歴史的には古典力学がニュートンによって作られ、ラグランジュやハミルトンによって最小作用の原理という形に整備された後で量子力学ができた。それゆえ、歴史的順序としては古典力学が基本なのだが、この世界を司っている法則は何なのか、という意味では間違いなく、量子力学こそが本質である。古典力学は量子力学の近似にすぎない。野球のボールが放物線を描いて飛ぶ時、我々は「重力が作用して軌道が曲がったなあ」と感じる。しかし本当は「波長が上へ行くほど長くなるもんだから、下へ下へと屈折していく」という現象が起こっているのである。

古典力学において「物質の位置が x で運動量が p で」というふうに考えて計算していったが、量子力学の観点に立つと、このような計算はある意味「幻想」である。波動関数というのは常にある程度の拡がりを持つから「物質の位置」などというものは「だいたいこのあたり」というふうにしか指定できない。ただたいていの場合、我々の行う観測の観測誤差の方が波動関数の拡がりよりも大きいので、この拡がりには問題にならない。しかし、状況によっては、波動関数の拡がりというものが物理現象に目に見える形で入ってくるのである。

x の期待値 $\langle x \rangle$ は、まさに「粒子がどのあたりにいるのか」を表す量であるが、なぜそうなのかは、粒子が x から $x+dx$ の間にいる確率が $\psi^*\psi dx$ で表されるということから理解できる。 $\int x\psi^*\psi dx$ という量は、「確率の大きい($\psi^*\psi$ の大きい)部分は大きな重みになるようにして x の平均を取る」という操作を式にしたものであり、それは期待値という言葉の定義そのものである。

上の表で、量子力学においては力学変数が $\psi(x,t)$ であることに注意しよう。つまり量子力学においては物理法則(この場合シュレーディンガー方程式)にしたがって時間発展していくものは x や p ではなく ψ である。そして、物体の位置だの運動量だのは、 ψ の状態から導かれる2次的な量である。

つまり、波動関数の中には「座標」「運動量」「エネルギー」など、古典力学ではおなじみの(比較的目で確認しやすい)物理量が埋め込まれているわけである。古典力学では目で見えていた「座標」が量子力学では「期待値」などというものに置き換えられてしまうことは、量子力学の理解をより難しいものにする。この置き換えについては次の章でくわしく述べることにしよう。

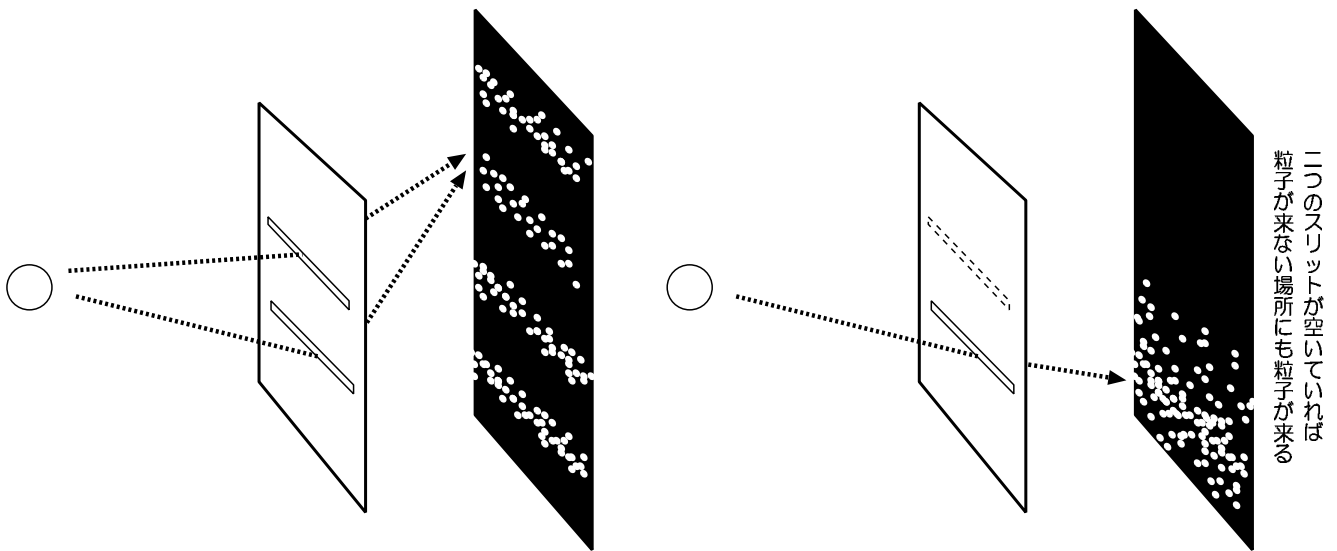
1.3 二重スリットで考える、波動関数の意味

ヤングの実験やニュートンリングなど、光で見られる干渉現象は、電子などでも起こることが知られている。つまり、二つの波動関数が重なることによって、ある場所では強めあい、ある場所では弱めあう(極端な場合消失する)ということもある。では、この強め合ったり弱め合ったりしているものは何なのだろう？

二重スリットの実験を考えてみよう。光でも電子でもいいが、波源から出た波が二つのスリットを通過して干渉するという現象がおきる。しかしスクリーンに到着した時、そこには一個の粒子がスクリーンのどこか一点に到着する。たとえばスクリーンに感光剤が塗られていたとすればスクリーンの一点のみが感光する(その場所にある感光剤の原子が化学変化する)。光の強さをじゅうぶん弱くすれば、一回に一個の原子が化学変化するようにもできる。スクリーンに到着する時にもまだ物質が拡がりをもったままであったとすると、化学変化を起こすだけのエネルギーは一点に集中しない(このあたりは光電効果の量子性に関する議論と同じ)。

よって、「 $\int_a^b \psi^*\psi dx = 0.1$ ならば $a\sim b$ 間には10分の1個の粒子が到着する」などと考えるはいけない。そこには10分の1の確率で粒子が1個到着するか、10分の9の確率でまるで到着しないか、

どちらかである。 $\psi^*\psi$ が表すのは確率密度であって物質密度ではないのである。粒子の数が非常に多い場合、たとえば全部で10000個あるのなら、 $a \sim b$ 間には1000個の粒子が到着することになる。



スリットの片方を閉じると干渉縞は消滅する。そしてこの時、「スリットが両方開いていた時には粒子がやってこなかった場所」にも粒子がやってくるようになる。波として考えれば「消し合わなくなったから」と考えれば普通の話だが、「粒子が通ってくる道が増えたことによって、粒子がある場所にやって来る可能性が少なくなった」という現象は、粒子描像だけでは納得しがたい。スリットを通過している間は波であって、スクリーンに到着したとたん粒子性が復活しているかのような印象を与える。

ここで、「スリットが両方空いている時は、上を通って来た粒子と下を通って来た粒子、この二つの粒子が消し合っている」などと考えるはいけない。それではエネルギーや粒子数が保存されないことになってしまいうし、粒子を一個ずつ送り込んでも干渉縞ができるという実験に反する。

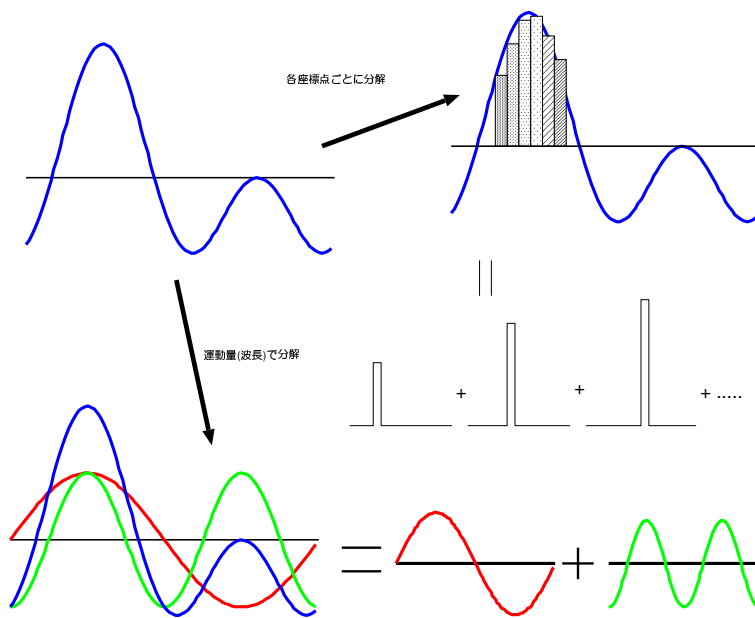
一つ注意しておくとして、一般に波が干渉する時には、ある点で弱め合うならば、それと条件が違う別の点でかならず強め合いが起こっている。これは波動関数に限らず、どんな波でも同じである³。だから、波動関数の重なりによって粒子の数やエネルギーが減ってしまうような現象は決して起こらない。

上で述べたように、量子力学では波動関数が物理量であり、古典力学では物理量であった座標や運動量は、波動関数の中に埋め込まれている。波動関数から古典力学と対応した物理量(量子力学ではこのような量を「観測可能量 (observable)」と呼ぶ)を取り出すにはなんらかの操作をしてやらなくてはならない。たとえば位置座標を取り出すならば、 $\langle x \rangle = \int \psi^* x \psi dx$ 、運動量を取り出すならば $\int \psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi dx$ といったぐあいに。このように、古典力学的物理量がどのような値を取るかは、その物理量に対応する演算子(今の例では x とか $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ だとか)の期待値で決まる。具体的にどのように物理量を演算子として表していくのかは、次章以降で詳細に述べる。

簡単に期待値が求まる例を二つあげる。波動関数が $\psi(x) = A\delta(x - x_0)$ のような形をしている⁴時は、物体の位置は $x = x_0$ 一点に確定していることになる。

³外部の雑音とちょうど消し合うような音を出して雑音を聞こえなくするヘッドフォンが市販されているが、この場合、ヘッドフォン内部で消し合っている分、ヘッドフォン外部では音の大きさが2倍に増えている。

⁴デルタ関数 $\delta(x)$ は、 $x = 0$ 以外では0であって、積分すると1になるような関数。つまり $x = 0$ になにかが集中している様子を表す。



関数が出てくるだろう。

また、波動関数が $Ae^{\frac{i}{\hbar}px}$ という形をしている時は、運動量が p に確定している。

しかしこのように座標や運動量が確定した形の波動関数は現実には存在しない。一般の波動関数はこのどちらでもなく、位置も運動量もぼやけた状態になっている。

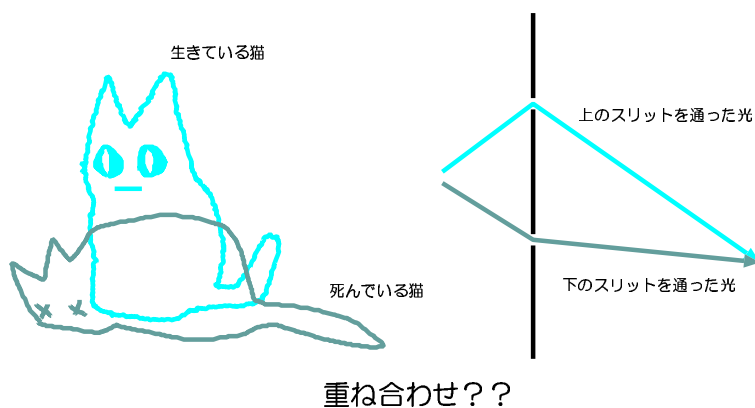
一つの波動関数 ψ が与えられた時、この波動関数は $A\delta(x - x_0)$ のような波動関数が重ね合わされて作られていると考えることもできるし、 $Ae^{\frac{i}{\hbar}px}$ のような波動関数が重ね合わされて作られていると考えることもできる。それだけではなく、もっと別の適当な関数の重ね合わせで作られていると考えることもできるし、そうした方が計算が楽になることもある。後で次々といろんな

1.4 シュレーディンガーの猫

波動関数の収縮の問題に関して、「シュレーディンガーの猫」という有名な話がある。シュレーディンガーが、上のような「観測するまでは重ね合わせ状態」という考え方を批判するために持ち出した、以下のような例え話である（シュレーディンガー自身は量子力学を確率的に解釈することを嫌っていた）。

放射性物質が崩壊すると毒ガスが出て、中にある猫が死ぬような仕掛けのしてある箱があったとする。放射性物質の崩壊というのも量子力学的現象で崩壊がいつ起るかは確率的にしか予言できない。だから、放射性物質の状態は（観測する前は）「まだ崩壊してない」と「すでに崩壊した」の二つの状態の重ね合わせになっている。しかし、「まだ崩壊していない」は猫の生と、「崩壊した」は猫の死と結び付いている。だから、観測する前は「まだ崩壊していない」と「崩壊した」のどちらにあるかわからない—つまり二つの状態の重ね合わせになっている—という状態を認めるのであれば、同様に、観測する前は猫が「生」と「死」の二つの状態にどちらにあるかわからない—つまり二つの状態の重ね合わせになっている—という状態の存在も認めなくてはならない。

しかし我々は「生」と「死」の二つの混ざりあった状態の猫なんて、見たことはない...



この疑問をどう解決するのは難しい問題で、考え始めると夜も眠れないほどに「はまってしまう」問題である。それゆえとりあえずはあまり深く考えない方が精神衛生上はいいのだが、量子力学において「状態の重ね合わせ」という概念が非常に重要であり、ミクロな話をする時にはこのような考え方を避けることはできないということは理解しておいて欲しい。

量子力学の標準的解釈であるコペンハーゲン解釈（または確率解釈）においては、観

測することによって波動関数は重ね合わせの状態からいっきにどれか一つの状態へと収縮すると考える。そして、どの状態に収縮するかの確率が $\psi^*\psi$ によって表されると考える。

シュレーディンガーの猫の話の焦点は、『波動関数の収縮はいつ起こるのか』という疑問である。これに対する答えとして、一つ有り得るのは、「測定器が放射性物質の崩壊を測定した時点でもう波動関数は収縮している」という考えかたである。この考えかたならば、生きた猫と死んだ猫の重ね合わせなどを考えなくてもすむ。しかし、「ではいったい何が波動関数が収縮するかしないかを分ける境界なのか?」という点はいまいである。

もう一つの考え方はウィグナーらによる「人間の意識に到達した時に波動関数は収縮する」という考え方である。人間が感知していない時に波動関数が収縮していようがしてしまいがちである意味「知ったことではない」と考えるとこの考え方には一理あるが、人間の意識など所詮は一連の化学反応ではないかという立場に立つと、「人間の意識が物理現象にとってそんなに重要だと考えるのは傲慢ではないか」とも思われる。

また一つの考えかたは、波動関数の収縮などを考えず、観測した後も「猫が死んだと観測する観測者」と「猫が生きていると観測する観測者」の重ね合わせができていると考える。さらには観測者だけでなく、世界全体を重なり合ってたくさんあると考えてしまう。観測者がそれぞれ別の世界に存在しているので、各々の観測者はけっして重ね合わせを見ない。この解釈では、ありとあらゆる世界が並列して(しかし、互いの間には何の干渉も相互作用もないままに)存在していることになる。これを多世界解釈と言う。

もう一つの立場としては、確率で決まるようなものはどこにもなく、実際には粒子がどの場所にいるかは最初から決まっているという考えかたであるが、この考えかたで実験を説明するには、非常に複雑で、かつ不自然な相互作用があると考えなくてはいけないため、主流とはなっていない。

大事なことは確率解釈でも多世界解釈でも、計算の結果出てくる答は変化しないということである。たてるべきシュレーディンガー方程式も同じであるし、結果を見て「なるほど、50%の確率でこの粒子は崩壊しているな」と判断するところも同じである。

したがって、実用の面からすれば、どの解釈を取るべきかということに悩む必要は、(一応)ない。そこでこの講義では今後はどの解釈を取るべきかという話はいっさいしないつもり(基本的にはもっともスタンダードな確率解釈の線にそって説明する)なので、興味のある人はいろんな本を読んでみる⁵。

このように量子力学というのは、ある意味我々の常識からは考えられないような現象を扱うものである。

だが、このような「一般常識が通用しない」が「しかし真実」であったことは科学においてはこれまでもいくらでもある。たとえば「太陽が地球の回りを回っている」という常識は地動説にとってかわったし、「物体が運動している時はその物体に力が働いている」という常識は慣性の法則によって間違いであることがわかった。

我々のすんでいる世界は、我々が目で見て直感的に感じるとおりに動いているとは限らない。「地球が動いている」と悟ったコペルニクスのように、慣性の法則を発見したガリレイのように、世界を注意深く調べることができる者だけが、直感によって覆い隠されていた真実を見抜くことができる。量子力学を勉強する時には、量子力学の常識破りな部分が、どのように注意深く組み立てられてきたものであるかを学びとっていかなくてはならない。「誰かがこう言ったから」「教科書にそう書いてあるから」ではなく、どのような過程でこの不思議な量子力学ができあがるにいたったか、そして物理学者達の苦勞の末にできあがった量子力学というものがどのようにこの世界を記述しているのか、を自分で納得しながら学習して行って欲しい。量子力学はなかなか納得できない、不思議な学問であるが、だからこそしっかり理解できた時の喜びは大きいと思う。

⁵多世界解釈派の書いた読みものとしては「宇宙の究極理論は存在するか」(ドイッチェ)などが面白い。

第2章 波動関数と物理量

以下しばらくの間、一般的な波動関数の性質や計算方法などを説明していくが、簡単のため空間を x のみで表される 1 次元であると仮定する。もちろん現実的な問題を解く時には x, y, z (あるいは r, θ, ϕ などでもよい) の 3 次元空間で考えなくてはならないが、それは後に回し、まず 1 次元で感じをつかんで欲しい。

2.1 粒子の位置を表すもの

「初等量子力学」でも学習し、前章でも述べたように、量子力学においては力学変数 (時間の経過にしたがって変化していく物理量) は波動関数であって、粒子の位置や運動量など、古典力学で力学変数として扱っていたものは波動関数からなんらかの操作によって導かれる量である。

たとえば、図のように形を崩しながら進行していく波を考えよう。この波は一個の粒子の波動関数の実部である。このような波が進行していった時、我々は「粒子が一個進んでいった」と感知する。その粒子の「位置」は図に $\langle x \rangle$ で示した位置であると考えられる (おそらく多くの場合、我々の観測装置はこの波の拡がりの幅よりも幅の広い精度でしか位置測定ができないであろうと考えられる)。

この $\langle x \rangle$ はいわば「波の中心」であるわけだが、これを「なんとなくこのへん」と指さすのではなく、具体的計算によって出したい。その計算方法が「期待値」と呼ばれるものである。たとえば 30% の確率で $x = 20$ にいて、70% の確率で $x = 40$ にいるのなら、

$$20 \times \frac{30}{100} + 40 \times \frac{70}{100} = 34 \quad (2.1)$$

となって、「だいたい $x = 34$ 付近にいる」ということが言える。このように

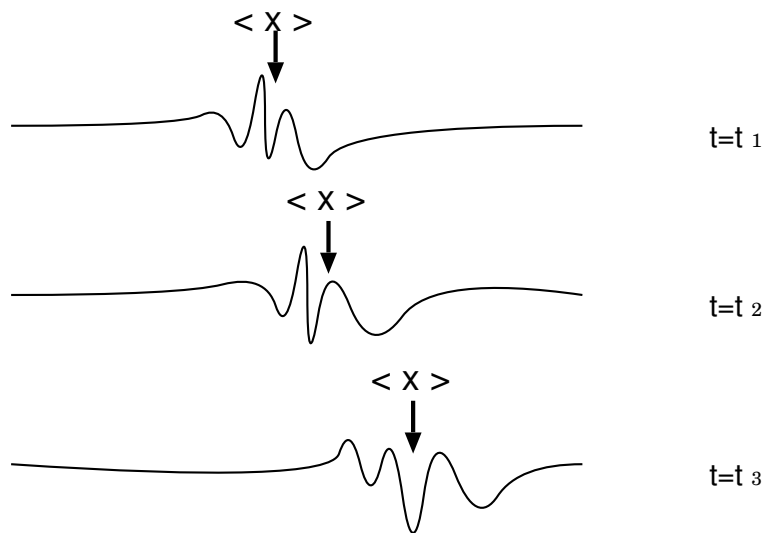
$$(\text{取り得る数}) \times (\text{その数を取る確率}) \quad (2.2)$$

の和をとったものを「期待値」と呼ぶ。

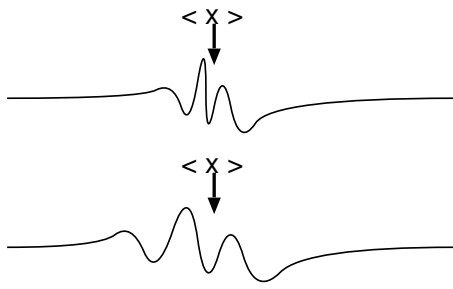
波動関数は、 $\psi^*(x)\psi(x)dx$ が $x \sim x + dx$ の間に粒子がいる確率になるように定義されている (ただし、 $\int \psi^* \psi dx = 1$ と規格化されているものとする)。 x の値も、その場所にいる確率も、連続的に変化するから、 x の期待値 $\langle x \rangle$ は、

$$\langle x \rangle = \int x \times \psi^*(x)\psi(x)dx = \int \psi^*(x)x\psi(x)dx \quad (2.3)$$

のようにして、確率が高いところが大きい重みを持つように平均をとるような積分で計算できる (上の式の第二式から第三式への変形は、 x のいる場所を $\psi^*\psi$ の前から間に変えただけである。なぜこうしたのは後で述べる)。



2.2 分散と標準偏差



左の図のように、おなじ $\langle x \rangle$ を持っていても、拡がりかたが全然違う場合もある。拡がりについても「だいたいこれくらい」ではなく目安となる数字を計算する方法が欲しい。

そこでまず、ある値 x と平均値 $\langle x \rangle$ とのずれ $(x - \langle x \rangle)$ を考える。単純にこれの平均を取ると $\langle x - \langle x \rangle \rangle = \langle x \rangle - \langle x \rangle = 0$ になってしまう(平均値からのずれはプラスとマイナスが均等に表れるので足し算するとゼロになるのだから当然である)。そこでずれを自乗して(プラスになるようにして)から平均をとる。これが「分散」で、式で書くなれば、 $\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$ となる。つまり、「 x と、その期待値 $\langle x \rangle$ の差を自乗して、その期待値をとったもの」である。この量は確かに、 x が平均値から外れれば外れるほど大きな値をとる。

「拡がり具合の目安にする」という条件だけならば絶対値 $|x - \langle x \rangle|$ の平均でもよいし、自乗でなく4乗にしてもよさそうである。しかし計算する時は自乗平均が一番楽であるし、昔から使われているので、この計算をする。

分散を計算するには、

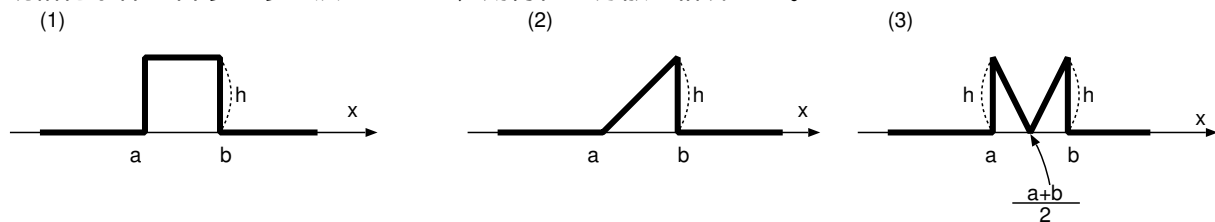
$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 - 2x \langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - 2 \langle x \rangle \langle x \rangle + \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \quad (2.4)$$

という計算をした方が簡単にできる。

なお、分散の平方根を標準偏差 (standard deviation) と言う。標準偏差は x と同じ次元になり、 x の拡がり具合と直接結び付いた量となる¹。量子力学の世界では分散を $(\Delta x)^2$ と書いて、標準偏差にあたる Δx を x の不確定性 (uncertainty) を表す数字として使う。

以上からわかるように、期待値 ($\langle x \rangle$) や分散 ($\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$ または $\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$) あるいはその平方根である Δx は、波動関数が含まれている情報のうち、ほんの一部分にすぎない。古典力学においては、位置 x と運動量 p がわかり、運動方程式を知っていればその系について全てを予言することができた。しかし量子力学では $\langle x \rangle$ や $\langle p \rangle$ (この後考える運動量の期待値) がわかっただけでは、全体がわかったとは言えない。しかも観測できるのは期待値だけであって、波動関数 ψ そのものは我々には見えない。つまり、我々が「見ている」世界というのはその裏に隠れている波動関数というものの、ほんの一部に過ぎないのである。「物理量に対応する演算子をもってきて、その期待値を取る」という計算は、波動関数という非常にたくさんの情報を含むものの中の一部の情報を引き出す計算であるということを中心にとどめておくべきである。

[問い1] 確率密度 $\psi^* \psi$ が以下のようなグラフで表される波動関数がある。それぞれについて、 h の値を規格化条件に合うように決めたのち、期待値と分散を計算せよ。



計算の前に各々の分散の大小関係を予測し、結果と比較すること。

¹受験で悪名高い偏差値というのは、平均(期待値)を偏差値50と定め、平均点から標準偏差分だけ外れたら偏差値が10違う、というふうに決めた数字。平均点が72点で標準偏差が15という分布があったとすると、87点取った人が偏差値60、57点取った人は偏差値40ということになる。

[問い2] 波動関数が

$$\psi = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2}$$

である時、 x の期待値と分散を計算せよ。 x の範囲は $-\infty < x < \infty$ である。

(hint: 公式 $\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$)

2.3 運動量の期待値

次に運動量の期待値を計算する方法を考えよう。ただし、この節では規格化の問題を簡単にするために、 x の範囲を $-\pi < x < \pi$ とし、周期境界条件をおく²。

このように定義された関数は

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} F_n e^{inx} \quad (2.5)$$

のようにフーリエ級数で展開できる。つまり、波数 n を持った波 e^{inx} を適当な重み F_n をかけて足し算(重ね合わせ)していくことで、いろんな形の関数を作ることができる³。この n は整数に限るが、それは周期境界条件 $\psi(\pi) = \psi(-\pi)$ を満足するようにである。

この関数 $f(x)$ を波動関数だと考えると、波数 n ということは運動量 $\hbar n$ を持っているということだから、 F_n は、「波動関数の中に運動量 $\hbar n$ を持った成分がどの程度含まれているか」を示すことができる。確率は $\psi^* \psi$ に比例するから、運動量が $\hbar n$ になる確率は $F_n^* F_n$ に比例する (F_n は一般に複素数であることに注意。うまく規格化されていれば、「比例する」ではなく $F^* F$ は確率そのものとなる)。

単純な例を考えよう。ある波動関数が

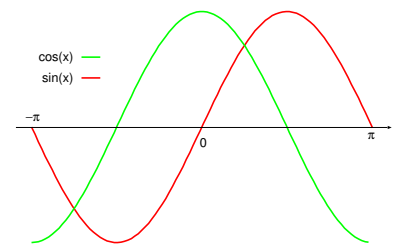
$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (F_1 e^{ix} + F_2 e^{2ix} + F_3 e^{3ix}) \quad (2.6)$$

のように、3つの波動関数の和として与えられたとする。各成分であるところの e^{ix}, e^{2ix}, e^{3ix} はそれぞれ、 $\hbar, 2\hbar, 3\hbar$ の運動量を持っている粒子を表す波動関数と解釈でき、 F_1, F_2, F_3 はそれぞれの波がどの程度混じっているかを表す数字である。まず規格化条件を考える。 $\psi^* \psi$ を積分すると

$$\int_{-\pi}^{\pi} \psi^* \psi dx = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} (F_1^* e^{-ix} + F_2^* e^{-2ix} + F_3^* e^{-3ix}) (F_1 e^{ix} + F_2 e^{2ix} + F_3 e^{3ix}) dx \quad (2.7)$$

となる。

ここで e^{inx} ($n \neq 0$) のような振動関数を範囲 $-\pi < x < \pi$ (n 周期分に対応する) で積分すると、答えはゼロになることを思い出そう。波の山と谷を足して行くことになるからである。これを使うと、かけ算の結果 e^{ix} が残るような項(たとえば $F_1^* e^{-ix}$ と $F_2 e^{2ix}$ の積)はどうせゼロだから計算する必要はない。このように違う運動量を持った波動関数の積を積分すると0になる(同じ運動量を持つものどうしの積だけが残る)のはすぐ後で学ぶ一般的な法則「エルミートな演算子に対して異なる固有値を持つ固有関数は直交する」(「エルミート」「固有値」「固有関数」の意味はすぐに出てくる)の一例である。



² x の範囲を $(-\infty, \infty)$ にしても、ここで行ったように e^{ikx} の重ね合わせで波動関数を表すことは可能である。ただその場合、 $\int \psi^* \psi dx = 1$ にすることが難しくなる。これについてはまた後で述べる。

³「波数」という言葉は誤解を受けやすいが、単に「波の数」と思っはいけない。正確な定義は「単位距離あたりの位相変化」ということになる。 e^{inx} の場合、距離 2π に対して $2\pi n$ 位相が変わる。

さて以上のような考察から、

$$\begin{aligned}\int_{-\pi}^{\pi} \psi^* \psi dx &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} (F_1^* F_1 + F_2^* F_2 + F_3^* F_3) dx \\ &= F_1^* F_1 + F_2^* F_2 + F_3^* F_3\end{aligned}\quad (2.8)$$

なので、規格化条件から、 $F_1^* F_1 + F_2^* F_2 + F_3^* F_3 = 1$ でなくてはならない。この時、 $F_1^* F_1, F_2^* F_2, F_3^* F_3$ という3つの数は、運動量がそれぞれ、 $\hbar, 2\hbar, 3\hbar$ になる確率を表す。よって、この場合の運動量の期待値は (値) \times (確率) の和として計算して、

$$\langle p \rangle = \hbar F_1^* F_1 + 2\hbar F_2^* F_2 + 3\hbar F_3^* F_3 \quad (2.9)$$

ということになる。

では、運動量の期待値を計算するには、まず波動関数を (2.5) のようにフーリエ級数で展開して、係数 F_n を求めておかななくてはならないのだろうか？

実はその心配はない。「運動量を演算子 $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ で置き換えることができる」ということのありがたさがここでも出てくる。波動関数にこの演算子をかけると、

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) (F_1 e^{ix} + F_2 e^{2ix} + F_3 e^{3ix}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (\hbar F_1 e^{ix} + 2\hbar F_2 e^{2ix} + 3\hbar F_3 e^{3ix}) \quad (2.10)$$

となる。つまり、波動関数の各成分の前に、それぞれの成分の持つ運動量がかげ算された形で出てくる。これに ψ^* をかけて積分すると、さっきと同じ理由で e^{ix} が残らない部分だけがノンゼロで残るから、

$$\begin{aligned}\int_{-\pi}^{\pi} \psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi dx &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} (F_1^* e^{-ix} + F_2^* e^{-2ix} + F_3^* e^{-3ix}) (\hbar F_1 e^{ix} + 2\hbar F_2 e^{2ix} + 3\hbar F_3 e^{3ix}) \\ &= \hbar F_1^* F_1 + 2\hbar F_2^* F_2 + 3\hbar F_3^* F_3\end{aligned}\quad (2.11)$$

である。もっと一般的な波動関数であっても同じことが言える。つまり、 F_n を計算しなくても、

$$\langle p \rangle = \int \psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi dx \quad (2.12)$$

と計算すればよいのである。前に $\langle x \rangle$ の計算でわざわざ x を ψ^* と ψ の間に置いたのは、この式と同じ形になるようにである。 $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ の方は微分演算子であるからどこにおいてもよいというわけにはいかない。

[問い3] $-\pi < x < \pi$ で定義された波動関数が $\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin x$ だったとする。この場合の $\langle p \rangle$ と Δp を求めよ。

[問い4] 前問での $\langle p \rangle$ の答えは、計算せずとも、 $\sin x = \frac{1}{2i}(e^{ix} - e^{-ix})$ から簡単にわかる。どのようにわかるのか？

[問い5] 波動関数が $\psi = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2}$ である時、 p の期待値と分散を計算せよ。 x の範囲は $-\infty < x < \infty$ である。

2.4 固有値と固有関数

ここで、 e^{inx} という関数は $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ をかけると

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} e^{inx} = \hbar n e^{inx} \quad (2.13)$$

のように、 $\hbar n \times (\text{元の関数})$ という形にもどる。このようにある演算子をかけてその関数の形が変わらず、ただ元の形の定数倍になる時、その関数を固有関数と呼び、その時出てきた数(今の場合 $\hbar n$)を固有値と呼ぶ⁴。

上では3種類の運動量を持つ状態の足し合わされた状態になっている波動関数を考えた。このような波動関数は固有関数ではない(一個一個の成分は固有関数)。波動関数が運動量の固有関数になっている(e^{inx} 一項のみからなる)ということは、その波動関数で表されている量子力学的状態は運動量が一つの値($\hbar n$)に決まっていて、ゆらぎがないということである。

この時、 $\psi^* \psi$ を計算すると、 x によらない定数となる。なぜならば、 $e^{-inx} e^{inx} = 1$ という計算から x が消えてしまうからである。つまり、このような波動関数は確率密度が定数、すなわち、「どこにいるんだかさっぱりわからない」ということである。運動量が確定すると位置が不確定になるという不確定性関係が、ここでも実現している。

実際に存在する波動関数では、いろんな運動量を持った波動関数の重ね合わせになっており、運動量が一つの値に確定していない(それゆえ逆に x に関してはある程度は決まっている)。任意の関数がフーリエ変換によって e^{ikx} の和の形にかけるということはすなわち、任意の波動関数があるような運動量を持った波動関数の重ね合わせでかならず書けるということである。

2.5 期待値の意味で成立する古典力学・交換関係

何度もくり返し書いているが、量子力学では位置座標 x や運動量 p は力学変数ではなく、波動関数 ψ が力学変数である。だから‘運動’は、「 x や p の値が変わる」のではなく、「 ψ の形が変わることによって x や p の期待値が変わる」ことの結果として表れる。

では、期待値 $\langle x \rangle$ はどんな“運動”をするのだろうか。それを調べるために、時間微分 $\frac{d}{dt} \langle x \rangle$ を計算してみよう。この時微分されるものは x ではなく、 ψ である。シュレーディンガー方程式 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H\psi$ と、シュレーディンガー方程式の複素共役である $-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^* = H\psi^*$ を使いつつ計算を行うと、

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int dx \psi^*(x, t) x \psi(x, t) &= \int dx \left(\psi^*(x, t) x \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) + \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(x, t) x \psi(x, t) \right) \\ &= \frac{1}{i\hbar} \int dx (\psi^*(x, t) x H \psi(x, t) - (H \psi(x, t))^* x \psi(x, t)) \end{aligned} \quad (2.14)$$

となる。

【以下長い註】この部分は、最初に勉強する時は理解できなくともよい。

たまに、「この式の左辺では微分が常微分 $\frac{d}{dt}$ なのに、右辺に行くとも偏微分 $\frac{\partial}{\partial t}$ になっている。おかしいではないか」という人がいるので、少し説明しておく。左辺において微分されている $\int \psi^*(x, t) \psi(x, t) dx$ は、 x はすでに積分が終わっている(つまり、 x はいろんな値が代入されて足し算が終わっている)ので、実は x の関数ではない。だから、左辺はあきらかに偏微分ではない。また、「右辺の x を t で微分したら $\frac{dx}{dt}$ は出てこないのか」と不安に思う人もいるようだが、 $\psi(x, t)$ の中の x は時間によって変化する量ではない。「場所 x 、時刻 t での波動関数 $\psi(x, t)$ 」のように ψ の場所を指定する、いわば「番地」である。ここも古典力学の $x(t)$ と量子力学で x の違いが表れているところである。

【長い註終わり】

⁴歴史的事情から、英語の本でも、これらの「固有」はドイツ語である eigen(発音は仮名書きするとアイゲン)を使う。固有関数は eigen function、固有値は eigen value。

ここで、ハミルトニアンが

$$\int (H\psi(x,t))^* \psi(x,t) dx = \int \psi^*(x,t) H\psi(x,t) dx \quad (2.15)$$

という性質を持っていると仮定する (H は x 微分を含む演算子であるから、これは自明な関係ではない)。このような性質を「 H はエルミートである」と言う。実際物理的な状況で出てくるハミルトニアンはエルミートになっている⁵。

[問い6] ある演算子 A (微分などを含んでよい) が任意の関数 ψ, ϕ に対し、

$$\int \psi^*(A\phi) dx = \int (A\psi)^* \phi dx$$

を満たすとき、エルミートな演算子であるという。

1. 位置座標 x
2. 運動量 $p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$
3. ハミルトニアン $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$

がエルミートであることを証明せよ。ただし、 x の積分範囲は (a, b) として、 $x = a$ と $x = b$ では ψ, ϕ やその微分は0になっているという境界条件で考えよ。

この仮定を使うと、

$$\frac{d}{dt} \int dx \psi^*(x,t) x \psi(x,t) = \frac{1}{i\hbar} \int dx \psi^*(x,t) (xH - Hx) \psi(x,t) \quad (2.16)$$

という形に式をまとめることができる。ここで気をつけなくてはならないことは $xH - Hx$ は0ではないということである。なぜなら、たいていの場合、 H は $\frac{p^2}{2m}$ を含んでいるが、 p は $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ のような微分演算子であるからである。

以後の計算で、 $xH - Hx$ のような演算子の順番を変えて引き算したものがよく出てくる。そこでこれを

$$[A, B] = AB - BA \quad (2.17)$$

のように記号で書いて「 A と B の交換関係」(commutation relation または commutator) と呼ぶことにする。 $[A, B] = 0$ の時、すなわち $AB = BA$ の時、「 A と B は交換する」と言う。

まず x と $\frac{\partial}{\partial x}$ の交換関係を計算しよう。任意の関数を f として、

$$[x, \frac{\partial}{\partial x}]f = x \frac{\partial}{\partial x} f - \frac{\partial}{\partial x} (xf) = x \frac{\partial f}{\partial x} - \left(f + x \frac{\partial f}{\partial x} \right) = -f \quad (2.18)$$

となるので、

$$[x, \frac{\partial}{\partial x}] = -1 \quad (2.19)$$

と書くことができる。これから

$$[x, p] = [x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}] = i\hbar \quad (2.20)$$

⁵ 「エルミート」は人名。フランス人数学者でつづりは Hermite (フランス語なので H が発音されない)。英米人は『ハーミート』と読んだりするので注意。

である。この x と p の交換関係は量子力学において非常に重要な式である⁶。

[問い7] 交換関係に関する、以下の公式を証明せよ。

1. $[A, B + C] = [A, B] + [A, C]$
2. $[A, BC] = B[A, C] + [A, B]C$
3. $[A, B^n] = nB^{n-1}[A, B]$ (ただし、 $[A, B]$ が B と交換する場合)
4. $[A, f(B)] = \frac{df(B)}{dB}[A, B]$ (ただし、 $[A, B]$ が B と交換する場合)
5. $[A, [B, C]] + [B, [C, A]] + [C, [A, B]] = 0$ (この式を Jacobi の恒等式と呼ぶ)

以上のような公式を使うと、量子力学の計算を少しずつ簡単にしながら実行することができる。

上の問題の第2問の式 $[A, BC] = B[A, C] + [A, B]C$ については、「積 BC と何か (今の場合 A) との交換関係を取るときは、前にあるもの (今の場合 B) を前に出して後ろにあるもの (今の場合 C) を交換関係の中に残したものと、後ろにあるもの (今の場合 C) を後ろに出して前にあるもの (今の場合 B) を前に出したものになる」と覚える。「前にあるものは前に、後ろにあるものは後ろに出す」ことが大事。こうしないと演算子の順番が狂う。

$$\mathbf{B} [A, \mathbf{BC}] \mathbf{C} = \mathbf{B} [A, \mathbf{C}] + [A, \mathbf{B}] \mathbf{C}$$

↙
↘
↙
↘

前にあるものは前に 後ろにあるものは後ろに

H が $\frac{p^2}{2m} + V(x)$ という形だったとしよう。 $V(x)$ と x は交換する (つまり、 $xV(x) = V(x)x$ すなわち、 $[x, V(x)] = 0$) ので、計算すべきものは $\left[x, \frac{p^2}{2m}\right]$ である。これを計算するために以下の様な計算を行う。

$$\left[x, \frac{p^2}{2m}\right] = \frac{1}{2m} \left(\underbrace{[x, p]}_{=i\hbar} p + p \underbrace{[x, p]}_{=i\hbar} \right) = \frac{i\hbar}{m} p \quad (2.21)$$

これを代入すれば、

$$\frac{d}{dt} \int \psi^*(x, t) x \psi(x, t) dx = \frac{1}{i\hbar} \int \psi^* \left[x, \frac{p^2}{2m} \right] \psi dx = \int \psi^*(x, t) \frac{p}{m} \psi(x, t) dx = \left\langle \frac{p}{m} \right\rangle \quad (2.22)$$

となる。これは $p = m \frac{dx}{dt}$ という古典力学でおなじみの関係が出てきたということである。

より一般的な形の H に対しては、 $[x, H] = i\hbar \frac{\partial H}{\partial p}$ であると考えれば、

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \left\langle \frac{\partial H}{\partial p} \right\rangle \quad (2.23)$$

が成立する。これは正準方程式のうち一方が、期待値の意味で成立していることを示している。

⁶物理の各分野で「もっとも重要な式を選べ」と言われたとする。力学ならニュートンの運動方程式 $\vec{f} = m\vec{a}$ 、電磁気ならマクスウェル方程式、熱力学なら $dU = TdS - PdV$ 、統計力学なら $S = k \log W$ であろうが、量子力学ならば $[x, p] = i\hbar$ がもっとも重要な式といえる。この式の重要性は、量子力学をある程度勉強して全体を俯瞰できるようにならないと実感できないだろう。

[問い8] 同様に $\frac{d}{dt} \langle p \rangle$ を計算し、もう一方の正準方程式も期待値の意味で成立していることを示せ。

一般の演算子 $A(p, x, t)$ (時間にもあらわに依存している) の期待値の時間微分 $\frac{d}{dt} \langle A(p, x, t) \rangle$ は

$$\frac{d}{dt} \langle A(p, x, t) \rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial t} A(p, x, t) + \frac{1}{i\hbar} [A, H] \right\rangle \quad (2.24)$$

となる。

[問い9] (2.24) を証明せよ。

[問い10] $\int \psi^*(x, t) \psi(x, t) dx$ の値は時間が経っても変化しない (確率の保存則) ことを、Schrödinger 方程式を使って証明せよ。ただし、 H はエルミートであると仮定する。

2.6 一般の物理量の期待値・固有値

波動関数を運動量の固有関数で展開することができた。同じようなことを、他の物理量に対しても実行可能である。たとえばエネルギーの期待値は $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ あるいはハミルトニアン H を ψ^* と ψ の間にはさむことで計算できる (シュレーディンガー方程式があるので、どちらであっても結果は同じ)。たとえば今ある波動関数を

$$\psi(x, t) = \phi_1(x)e^{-i\omega_1 t} + \phi_2(x)e^{-i\omega_2 t} + \phi_3(x)e^{-i\omega_3 t} + \dots \quad (2.25)$$

のように、各々が ω_i の角振動数を持った波 $e^{-i\omega_i t}$ の重ね合わせで表現したとする。これらの各項はシュレーディンガー方程式の解になっていて、

$$\begin{aligned} H\phi_i(x)e^{-i\omega_i t} &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\phi_i(x)e^{-i\omega_i t}) \\ H\phi_i(x)e^{-i\omega_i t} &= \hbar\omega_i \phi_i(x)e^{-i\omega_i t} \end{aligned} \quad (2.26)$$

という式を満たしている。最後の式は両辺を $e^{-i\omega_i t}$ で割ると

$$H\phi_i = E_i \phi_i \quad (2.27)$$

という形になる (ただし $E_i = \hbar\omega_i$)。この形の式は「定常状態のシュレーディンガー方程式」と呼ばれる。これの解は、エネルギーが固有値 E で確定している状態を表す。なぜ「定常状態」かというと、波動関数が $\psi(x, t) = \phi_i(x)e^{-i\omega_i t}$ という形をしていると、 $\psi^* \psi$ の中には時間依存性が入らない ($e^{i\omega_i t} \times e^{-i\omega_i t}$ となって消し合う) からである。

このようにして展開した波動関数の各成分は $\hbar\omega_i$ ずつのエネルギーを持っている (そしてそれは演算子であるハミルトニアン H の固有値でもある) ので、 e^{ikx} が $\hbar k$ ずつ運動量 (演算子 $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ の固有値でもある) を持っていた場合と同じような計算ができる。すなわち、

$$\begin{aligned} & \int \psi^* \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi dx \\ &= \int (\phi_1^*(x)e^{i\omega_1 t} + \phi_2^*(x)e^{i\omega_2 t} + \dots) \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) (\phi_1(x)e^{-i\omega_1 t} + \phi_2(x)e^{-i\omega_2 t} + \dots) dx \\ &= \hbar\omega_1 \int \psi_1^* \psi_1 dx + \hbar\omega_2 \int \psi_2^* \psi_2 dx + \hbar\omega_3 \int \psi_3^* \psi_3 dx + \dots \end{aligned} \quad (2.28)$$

である。最後の行では、運動量同様、 H の固有値が違うものどうしをかけて積分すると 0 になる (直交する) という事実を使って計算を楽にしている。これは運動量やハミルトニアンでなくても、エルミートな演算子であれば成立する (下の問題参照)。波動関数に関する計算を簡単にしてくれるありがたい法則である。

[問い 11] 演算子 A がエルミートであるとする。 ψ, ϕ が $A\psi = a\psi, A\phi = b\phi (a \neq b)$ のように、異なる固有値を持つ固有関数であった時、

$$\int \psi^* \phi dx = 0$$

となることを証明せよ。

(2.28) の最後の表現を見ると、エネルギーの値である $\hbar\omega_i$ に、エネルギーがその値を取る確率 $\int \psi_i^* \psi_i dx$ をかけ、全ての場合で足し算されている。すなわちエネルギーの期待値を計算したものになっている。ここでも、 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ なり H なりを ψ^* と ψ の間にはさむことでエネルギーの期待値が得られた。

量子力学では、古典力学での物理量に対応するものはなんらかの形で演算子となり、古典力学的な量はその演算子の期待値に対応する。「物理量が演算子になる」と言われると「いったいどういうこと？」と戸惑ってしまう人が多いと思うが、その意味はこういうことである。量子力学では、時間発展する力学変数は波動関数⁷であって、観測によって得られる量 (古典力学では力学変数だった量) は波動関数から得られる期待値や固有値に対応する。波動関数から期待値なり固有値なり、なんらかの値を取り出すために必要になる操作が今考えている「演算子」なのである。

以下で証明する定理があるので、実数の観測値を持つ物理量に対応する演算子はエルミートでなくてはならない⁸。

[問い 12] 演算子がエルミートであれば、その固有値はかならず実数であることを証明せよ。

(Hint: $\int (A\psi)^* \psi dx = \int \psi^* A\psi dx$ に、固有値方程式 $A\psi = a\psi$ を代入する。もし a が複素数だったらどうなるだろう?)

時間依存性が $e^{-i\omega t}$ だけになっているような状態はエネルギーが確定している状態であるが、この場合、確率密度 $\psi^* \psi$ は時間によって変化しなくなってしまう。この事情は運動量の固有状態について考えた時に、 e^{ikx} 一つで表される状態 ($\Delta p = 0$) が、空間に均等に広がってしまい、 $\Delta x = \infty$ になるのと同様である。この意味で、 $\Delta x \Delta p$ 同様に、 $\Delta E \Delta t$ も h 程度より大きいという制限 (不確定性関係) がある。

ここで一つ注意。不確定性関係についてはよく「一方を観測しようとするともう一方の観測誤差が大きくなる」という感じの表現が見られる。しかし、不確定性関係自体は「観測しようとする」という前提があって成立するものではない。誰かが観測するかしないかとは関係なく、一つの状態における Δp と Δx (あるいは ΔE と Δt) の間の関係なのである。標準偏差として計算される Δx などの量は「 ψ がこれぐらいの範囲に広がっている」という意味での数値であって、観測誤差を示しているのではない。もちろん、そのように広がった状態を観測すれば x の観測値は Δx ぐらいの幅をもって広がってしまうのは当然であるから、「観測誤差は最良の実験装置でも Δx ぐらいになる」というこ

⁷なお、正確に言うと「波動関数」というのは量子力学的「状態 (state)」の表示方法の一つであり、実は他にも状態を表現する方法はある。だから『力学変数は量子力学的状態である』とする方が正しい。しかもこれが成立するのはシュレーディンガー描像の場合であって、ハイゼンベルク描像 (この講義では扱わない) の場合では演算子の方を力学変数にする。

⁸もし古典的に複素数で表されるような量を考えているのなら、それに対応する演算子はエルミートでなくてもよい。ただ、あまりそういう量を使う例はない。

とは間違っていない。間違っていないがしかし、ほんとうに大事なものは観測前からある「状態の拡がり具合」であることを忘れてはいけない。

$\Delta E \Delta t > h$ の場合も同じで、 Δt は波動関数の「ある状態」の時間的拡がり、すなわち「この範囲では $\psi^* \psi$ にほとんど変化が見られない」という時間的長さなのだとして解釈すべきである。その範囲で状態変化がない(その時間内ならどの時間も同等)のだから、何か実験を行った時、「何かが起こる時刻」はそれぐらいの幅の間のどこで起こるのか予測不可能になる(ゆらぎを持つ)だろう。だが、 Δt (時間的拡がり)は観測前からそこにあったのである。そしてその最初からあった不確定性が、 $\Delta E \Delta t > h$ という式を満たすのである。

ハミルトニアン H は今考えている系がどんなものかによって、いろんな形(調和振動子なら $\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$ 、クーロン力なら $\frac{p^2}{2m} - \frac{ke^2}{r}$) を取る。そのようなそれぞれの場合について、固有状態(エネルギーが確定した状態)がどのようなものを求めて行けば、実際に存在する状態はその固有状態の重ね合わせで得られる。よって、エネルギー固有値を求めることが今後行うべき計算の第一歩になる。実は量子力学で行う計算のほとんどはこれである。「量子力学の計算ってエネルギー固有値を求めるだけなのか。なんだつまらない」などと思っはいけない。エネルギー固有値や固有状態が求められれば、それを重ね合わせることでどんな状態の時間発展も計算できてしまうのだから、エネルギー固有値と固有関数を求める作業が完成すれば、完全な時間発展を求めたことと同じである。

エネルギーに限らず、その他の物理量(たとえば角運動量 $\vec{x} \times \vec{p}$ など、 x や p の組合せで表現できるものでもよい)も同様に ψ^* と ψ の間に対応する演算子をはさみこむという操作で計算できると考えられる。演算子であるということを強調するのに、文字の上にハット(^)を加えて、 $\hat{x}, \hat{p}, \hat{E}$ のように書くことがある。

一般の演算子 A に対して固有関数となる関数を $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ とする(すなわち $A\psi_i = a_i\psi_i$ のようにいろんな固有値 a_1, a_2, \dots を出す関数を考える)。一般の波動関数 ψ は、

$$\psi = f_1\psi_1 + f_2\psi_2 + f_3\psi_3 + \dots \quad (2.29)$$

のように重ね合わせで表現できる。 f_i は、どの波動関数がどの程度まざっているかを示す係数である。各々の波動関数 ψ_i が規格化済みだとすると、 f_i を求めるには以下のようにすればよい。

$$\begin{aligned} \int \psi_i^* \psi dx &= \int \psi_i^* (f_1\psi_1 + f_2\psi_2 + f_3\psi_3 + \dots + f_i\psi_i + \dots) dx \\ &= f_i \int \psi_i^* \psi_i dx = f_i \end{aligned} \quad (2.30)$$

このように、 ψ_i^* をかけて積分することによって、 ψ_i を含む部分以外はゼロになってくれるおかげで、 f_i を計算できる。これはさっき証明した「異なる固有値を持つ固有関数は直交する」という性質のおかげである⁹。この計算法は、波動関数をいろんな形で表示する時に役に立つ(フーリエ変換はまさにこの計算法の一例である)。

【以下長い註】この部分は、最初に勉強する時は理解できなくともよい。

「 $p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ や $E = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ を演算子扱いするのはわかるが、 x は単に数だとして扱ってもいいのではないのか。なぜ演算子だと思わなくてはいけないのか」という質問をよく聞かれる。こう思うのは我々が波動関数を $\psi(x, t)$ のように x の関数として表しているため、 x に関しては順序をどう入れ換えても問題ないからである。しかし、例えば、 ψ をフーリエ変換¹⁰

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \psi(p, t) e^{\frac{i}{\hbar} px} dp \quad (2.31)$$

⁹ただし、同じ固有値を持つ固有関数が複数個あるような場合には少々話が複雑である(いずれ出てくるので注意)。このような場合、「波動関数が(あるいは状態が)縮退(degenerate)している」と言う。

¹⁰ここで前についている係数に \hbar がついていないのは、 $e^{\frac{i}{\hbar} px}$ の方にも \hbar がついていないため。

して、 p の関数 $\psi(p, t)$ を「波動関数」と考える立場もとれる。 $\psi(x, t)$ が決まれば $\psi(p, t)$ は決まるし、この逆も真だから、この二つは同等なのである。

このような書き直しをすると、たとえば x の関数である、ある演算子 $A(x)$ の期待値 $\langle A \rangle$ は

$$\begin{aligned}\langle A(x) \rangle &= \int \psi^*(x, t) A(x) \psi(x, t) dx \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int \left(\int \psi^*(p', t) e^{-\frac{i}{\hbar} p' x} dp' \right) A(x) \left(\int \psi(p, t) e^{\frac{i}{\hbar} p x} dp \right)\end{aligned}\quad (2.32)$$

のようにして $\psi(p, t)$ を使った式に書き換えていくことができる。さらに後ろに $e^{\frac{i}{\hbar} p x}$ がある時には

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial p} e^{\frac{i}{\hbar} p x} = x e^{\frac{i}{\hbar} p x} \quad (2.33)$$

となることを使って、 $A(x) \rightarrow A\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial p}\right)$ と置き換える。ただし、ここの微分は $e^{\frac{i}{\hbar} p x}$ にかかっている。つまり、

$$\int \psi(p, t) \left[A\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial p}\right) e^{\frac{i}{\hbar} p x} \right] dp \quad (2.34)$$

という形になっている。ここで部分積分をして、微分が $\psi(p, t)$ の方にかかるようにする。こうすると部分積分のおかげでマイナス符号が一個出て、さらに $-i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial p}$ と置き換わる。これで $e^{\frac{i}{\hbar} p x}$ には微分がかからなくなったから前にもっていきことができ、

$$\begin{aligned}\langle A(x) \rangle &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int \left(\int \psi^*(p', t) e^{-\frac{i}{\hbar} p' x} dp' \right) \int \left[A\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p}\right) \psi(p, t) \right] e^{\frac{i}{\hbar} p x} dp \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int \int \underbrace{\left(\int e^{\frac{i}{\hbar}(p-p')x} dx \right)}_{=2\pi\hbar\delta(p-p')} \psi^*(p', t) A\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p}\right) \psi(p, t) dp dp' \\ &= \int \psi^*(p, t) A\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p}\right) \psi(p, t) dp\end{aligned}\quad (2.35)$$

のように x 積分を実行して、 p を変数とする表示に書き直すことができる。こうなってしまうと今度は x の方が p を微分する演算子となり、むしろ p の方が「数」に見えてくる。

$\psi(x, t)$ を使うのは x -表示、 $\psi(p, t)$ を使うのは p -表示などと言うが、これ以外にも他の表示もあり、その時その時で便利な表現を使って問題を解くのがよい。一般的には (x -表示以外では) x も立派な演算子なのである。なお、もし運動量の関数であるような演算子 $B\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)$ がはさまっていたとしたら、

x -表示での $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ は p -表示では単なる数 p に置き換わって、 $B(p)$ という表現になるだろう。

以下この講義ではほとんど x -表示しか使わないが、いろんな場合を計算しているうちに「 x も一般的に演算子として扱った方がよいのだな」ということがわかってくると思う。

【長い註終わり】

2.7 不確定性関係と交換関係

位置の不確定度 Δx と運動量の不確定度 Δp の間には、 $\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$ という関係¹¹があった。これを期待値および分散という考えかたから導こう。まず、不確定度を分散の平方根であるとして、

$$(\Delta p)^2 = \langle (p - \langle p \rangle)^2 \rangle = \int \psi^* (p - \langle p \rangle)^2 \psi dx \quad (2.36)$$

$$(\Delta x)^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \int \psi^* (x - \langle x \rangle)^2 \psi dx \quad (2.37)$$

¹¹たいていの場合、 $\Delta x \Delta p > \hbar$ と書いてあるが、正確にはこう。

としよう。これの積が一定値よりも大きいことを証明する。このふたつの量は、

$$\psi_1 = (p - \langle p \rangle)\psi, \quad \psi_2 = (x - \langle x \rangle)\psi \quad (2.38)$$

のような形の波動関数を考えると、

$$(\Delta p)^2 = \int \psi_1^* \psi_1 dx = (\psi_1, \psi_1), \quad (\Delta x)^2 = \int \psi_2^* \psi_2 dx = (\psi_2, \psi_2) \quad (2.39)$$

と書ける。ただし $(\psi, \phi) = \int \psi^* \phi dx$ という、ベクトルの内積の真似をした記法を使って書いている(波動関数をベクトル的に扱うことの意味は、この後で少し説明する)。

すぐにはわかるように、 $(\psi, \phi) = (\phi, \psi)^*$ であり、特に $(\phi, \phi) \geq 0$ である(もちろん (ϕ, ϕ) は実数。等号が成立するのは ϕ がいたるところで0である場合のみ)¹²。波動関数 ψ に対し、 $\sqrt{\int \psi^* \psi dx}$ のことを波動関数のノルム(norm)と呼ぶ。ノルムはベクトルの長さに対応し、規格化されているならば1である。

物理においてよく使われる空間ベクトルに関する公式として

$$(\vec{a} \cdot \vec{a})(\vec{b} \cdot \vec{b}) \geq (\vec{a} \cdot \vec{b})^2 \quad (2.40)$$

というものがある。この式は内積の定義 $\vec{a} \cdot \vec{b} = |\vec{a}||\vec{b}| \cos \theta$ から導けるし、二つのベクトルを任意に実数 α をかけて引いたベクトル $\vec{a} - \alpha \vec{b}$ の長さが、 α の値にかかわらず常に0以上であること(式で書けば $(\vec{a} - \alpha \vec{b})^2 \geq 0$) から証明できる。すぐ後でこの波動関数バージョンの証明をする。

[問い 13] (2.40) を証明せよ。

この式の左辺が二つのベクトルの長さの自乗の形になっていることに注意せよ。今求めたい $\Delta p \Delta x$ も自乗すれば、 $(\Delta p)^2 (\Delta x)^2 = (\psi_1, \psi_1)(\psi_2, \psi_2)$ となって、(2.40) の左辺に似た形となる。この式の波動関数バージョンの式を使うと、 $\Delta x \Delta p$ の最小値への手がかりが得られそうである。

そこでまず、以下で(2.40)の波動関数バージョンとなる一般的な式を証明しよう。まずは ψ_1, ψ_2 を一般の波動関数として、 $\psi - \alpha \phi$ という波動関数を作る。 α は複素数としよう。自分自身との内積(ノルムの自乗)は0以上になるということから、

$$\begin{aligned} (\psi_1 - \alpha \psi_2, \psi_1 - \alpha \psi_2) &\geq 0 \\ (\psi_1, \psi_1) - \alpha (\psi_1, \psi_2) - \alpha^* (\psi_2, \psi_1) + \alpha \alpha^* (\psi_2, \psi_2) &\geq 0 \end{aligned} \quad (2.41)$$

になる。ここで、内積の定義から $(\psi_1, \alpha \psi_2) = \alpha (\psi_1, \psi_2)$ および $(\alpha \psi_2, \psi_1) = \alpha^* (\psi_2, \psi_1)$ が言えることに注意。すなわち、定数が内積の中から外に出る時は、後ろから出るならそのままだが、前から出るなら複素共役になって出てくる(定義 $(\psi, \phi) = \int \psi^* \phi dx$ をよく見よ)。

ここで $\alpha = k$ として k が実数であるとすれば、

$$(\psi_1, \psi_1) - k ((\psi_1, \psi_2) + (\psi_2, \psi_1)) + k^2 (\psi_2, \psi_2) \geq 0 \quad (2.42)$$

となるし、 $\alpha = ik$ のように α が純虚数だとすれば、

$$(\psi_1, \psi_1) - ik ((\psi_1, \psi_2) - (\psi_2, \psi_1)) + k^2 (\psi_2, \psi_2) \geq 0 \quad (2.43)$$

という式が出る。

どちらの式も、 $ak^2 + bk + c \geq 0$ という k に関する二次不等式の形に書けた。双方とも、 $a = (\psi_2, \psi_2)$ 、 $c = (\psi_1, \psi_1)$ であり、 b は上の式では、 $-((\psi_1, \psi_2) + (\psi_2, \psi_1))$ 、下の式では $-i((\psi_1, \psi_2) - (\psi_2, \psi_1))$ である。係数 a, b, c は全て実数であることに注意せよ。だから実数係数の二次不等式での公式がすべて使える。

¹² 「場の量子論」と呼ばれる量子力学の無限自由度系バージョンにおいては、自分自身との内積が負になるような場合を考えなくてはならない場合もある。量子力学では $(\phi, \phi) \geq 0$ と考えてよい。

これらの式は k の値によらず成立しなくてはならないが、もし (左辺) = 0 という方程式が二つの実数解を持つと、右のようなグラフが書けることになってしまっ負になってしまう。それゆえこの式は実数解をせいぜい一つしかもたない。その条件は判別式が 0 以下であるということ、すなわち $b^2 - 4ac \leq 0$ である。ゆえに



$$[-((\psi_1, \psi_2) + (\psi_2, \psi_1))]^2 - 4(\psi_1, \psi_1)(\psi_2, \psi_2) \leq 0 \quad (2.44)$$

または

$$[-i((\psi_1, \psi_2) - (\psi_2, \psi_1))]^2 - 4(\psi_1, \psi_1)(\psi_2, \psi_2) \leq 0 \quad (2.45)$$

という式が出る。一見二つの式のようなのだが、実は (2.44) で $\psi_2 \rightarrow i\psi_2$ と置き換えを行えば (2.45) が出てくる。以下では (2.45) だけ計算する。

ここまでは一般式だったが、ここで (2.45) の中の ψ_1, ψ_2 に (2.38) で定義された波動関数を代入する。第二項は $-4(\Delta x)^2(\Delta p)^2$ となる。第一項を計算しよう。

$$\begin{aligned} [-i((\psi_1, \psi_2) - (\psi_2, \psi_1))]^2 &= \left[-i \int \psi^*(p - \langle p \rangle)(x - \langle x \rangle)\psi dx - \int \psi^*(x - \langle x \rangle)(p - \langle p \rangle)\psi dx \right]^2 \\ &= \left[-i \int \psi^* \underbrace{[p - \langle p \rangle, x - \langle x \rangle]}_{=-i\hbar} \psi dx \right]^2 \\ &= \left[-\hbar \int \psi^* \psi dx \right]^2 = \hbar^2 \end{aligned} \quad (2.46)$$

となる。ここで $[p - \langle p \rangle, x - \langle x \rangle]$ を計算する時には、 $\langle x \rangle, \langle p \rangle$ はもはや数であって演算子ではないので、 x や p と交換することを用いた。よって、

$$\hbar^2 - 4(\Delta x)^2(\Delta p)^2 \leq 0 \quad (2.47)$$

である。これからただちに、

$$(\Delta x)^2(\Delta p)^2 \geq \frac{\hbar^2}{4} \quad \text{すなわち} \quad \Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.48)$$

が導かれる。これが不確定性関係である。

[問い 14] 導出方法からわかるように、 $\Delta x \Delta p$ が最小値である $\frac{\hbar}{2}$ になる時は、 $\psi_1 = (p - \langle p \rangle)\psi, \psi_2 = (x - \langle x \rangle)\psi$ のような形の波動関数の間に $\psi_1 - ik\psi_2 = 0$ (k はある実数) が成立する時である (この時のみ $(\psi_1 - ik\psi_2, \psi_1 - ik\psi_2) = 0$ になる)。簡単のために $\langle x \rangle = \langle p \rangle = 0$ の場合についてこの式を解いて、 $\Delta x \Delta p$ が最小になる時の波動関数がどんな形になるか、求めよ。この波動関数は、「不確定性が最小になっている」ということで、最小波束 (minimum packet) と呼ばれる。

以上の導出方法からわかるように、別に x, p でなくても、演算子 A, B があって、 $[A, B] = k$ (k は定数) であったならば、 $\Delta A \Delta B \geq \frac{|k|}{2}$ を導くことができる。よって、量子力学において交換しないような二つの物理量の不確定度の両方をゼロにすることはできない。

たとえば二つの演算子を \hat{A}, \hat{B} として、

$$\hat{A}\psi = a\psi, \quad \hat{B}\psi = b\psi \quad (2.49)$$

(a, b は固有値であって、数である) になるような状態 ψ があつたら、この ψ は「演算子 \hat{A} と演算子 \hat{B} の同時固有状態」と言う。

交換しない二つの演算子は同時固有状態を持ってない。それは以下のように証明できる。

$[\hat{A}, \hat{B}] = c$ (c は定数) とする。もし、同時固有状態があったとすると、

$$\begin{aligned}\hat{A}\hat{B}\psi &= \hat{A}(b\psi) = ab\psi \\ \hat{B}\hat{A}\psi &= \hat{B}(a\psi) = ba\psi\end{aligned}\tag{2.50}$$

となる。数であるところの a, b は当然交換するので、この式から $\hat{A}\hat{B}\psi = \hat{B}\hat{A}\psi$ となってしまうが、これは $[A, B] = c$ に反する (ただし、この証明には抜け道がある。下の問題参照)。

[問い 15] $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{C}$ (\hat{C} は演算子) である場合は、 \hat{A}, \hat{B} の両方の固有状態があってもよい。ただし、その状態は \hat{C} のゼロ固有値状態 (つまり、 $\hat{C}\psi = 0$) でなくてはならないことを証明せよ。

この抜け道の部分を除くと、交換しない演算子に対応する物理量は、同時に確定できないということがわかる。したがってこのような物理量の両方を同時測定するような実験は不可能だということになる。演算子の交換関係が 0 となるか否かは、大きな物理的意味を持っているのである。

2.8 波動関数をベクトルとして見る

線形代数を勉強した人は、「エルミート共役」とか「エルミートな演算子」などの言葉が、行列に関する言葉として出てきたことを覚えていると思う。ここで行列の場合のエルミート性の定義と、それからどのような結果が得られるかをまとめておく。量子力学でも行列的思考かたは役に立つからである。

行列におけるエルミート共役とは、行と列を入れ換えた後で各成分の複素共役をとることを意味する。2 × 2 行列なら

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}^\dagger = \begin{pmatrix} a^* & c^* \\ b^* & d^* \end{pmatrix}\tag{2.51}$$

である。エルミート共役をとると自分自身にもどる行列を「エルミート行列」と呼ぶ。列ベクトルのエルミート共役は

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}^\dagger = (x^* \ y^*)\tag{2.52}$$

となって、行ベクトルとなる。二つの列ベクトル $X = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$ と $U = \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}$ の内積は

$$(U, X) = \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}^\dagger \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = (u^* \ v^*) \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = u^*x + v^*y\tag{2.53}$$

のように、一方のエルミート共役をとってからかけ算したものと定義されている (もしベクトルの成分が実数ならば、これは普通の 2 次元ベクトルの内積である)。演算子に固有値や固有関数があったように、行列にも固有値や固有ベクトルがある。

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \alpha \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}\tag{2.54}$$

となるならば、 α が固有値、 $\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$ が固有ベクトルである。

$$\left[\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \right]^\dagger = (x^* \ y^*) \begin{pmatrix} a^* & c^* \\ b^* & d^* \end{pmatrix} \quad (2.55)$$

となることに注意しよう。左辺はベクトル $\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$ に行列 $\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$ をかけるという計算が終了したのちに、結果のエルミート共役を取るという計算を意味している。具体的に計算してみると、左辺は $\begin{pmatrix} ax + by \\ cx + dy \end{pmatrix}^\dagger$ となり、右辺は $(a^*x^* + b^*y^* \quad c^*x^* + d^*y^*)$ となり、等式が成立することが確認できる。行列がエルミート行列であれば、

$$\left[\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \right]^\dagger \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = (u^* \ v^*) \begin{pmatrix} a^* & c^* \\ b^* & d^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \left[\begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \right]^\dagger \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad (2.56)$$

が成立する。演算子の場合のエルミート性

$$\int (A\psi)^* \psi dx = \int \psi^* A\psi dx \quad (2.57)$$

と、行列のエルミート性が同様の性質を持つ、似た条件であることがわかる。

このように定義されている時、これまで波動関数や演算子について成立していた性質が行列に対しても成り立っていることを確かめることができる。以下のことを証明してみよう。

[問い 16] 列ベクトルの、自分自身との内積は常に 0 以上である。

[問い 17] 任意のベクトル U, X に対して、 $(U, X) = (X, U)^*$ である。

[問い 18] エルミート行列の固有値は常に実数である。

[問い 19] エルミート行列に対して固有値が異なる二つのベクトルが直交する。

波動関数がなぜベクトルと考えられるかがわかりにくいならば、関数 $\psi(\vec{x}, t)$ を

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi(x_1, t) \\ \psi(x_2, t) \\ \psi(x_3, t) \\ \vdots \\ \psi(x_N, t) \end{pmatrix} \quad (2.58)$$

のような複素 N 成分を縦に並べたもの(列ベクトル)と考えてやればよい。ただしこの x_1, x_2, \dots, x_N は今考えている空間内の全ての場所各点各点に 1 から順に番号を振っていったものとする。実際にはもちろん、 $N = \infty$ と考えなくてはならない¹³。つまり、 ψ は無限個の複素数成分を持つベクトルであると考えてよい。

この列ベクトルに対してエルミート共役であるような行ベクトルは

$$\Psi^\dagger = (\psi^*(x_1, t), \psi^*(x_2, t), \psi^*(x_3, t), \dots, \psi^*(x_N, t)) \quad (2.59)$$

である。この二つのベクトルの内積を取って、結果に空間の各点各点の間の距離 Δx をかけてから $N \rightarrow \infty$ の極限を取れば、

$$\sum_{n=1}^N \psi^*(x_n, t) \psi(x_n, t) \Delta x \rightarrow \int \psi^*(x, t) \psi(x, t) dx \quad (2.60)$$

¹³念の為に補足しておくと、実際には空間内の点の数は連続無限個、すなわち数え上げることが不可能な無限大であるので、このように 1 から順番に数を割り振ることはほんとうはできない。

という形になる。つまり、いつも計算している $\int \psi^* \psi dx$ は、ベクトルの内積と本質的には同じものなのである。だから、不確定性関係の証明の計算でも、二つの波動関数 ψ と ϕ の内積を $(\psi, \phi) = \int \psi^* \phi dx$ と内積であるかのように表記しておいたのであった。

【以下長い註】この部分は、最初に勉強する時は理解できなくともよい。

このように行列的に考えると、座標 x というのは

$$X = \begin{pmatrix} x_1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & x_2 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x_3 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & x_{N-1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & x_N \end{pmatrix} \quad (2.61)$$

という行列である。こうすれば、

$$X\Psi = \begin{pmatrix} x_1\psi(x_1, t) \\ x_2\psi(x_2, t) \\ x_3\psi(x_3, t) \\ \vdots \\ x_N\psi(x_N, t) \end{pmatrix} \quad (2.62)$$

となる。これまでの量子力学の表示において「 ψ に x をかけたら $x\psi$ 」のように計算していたのは、実はこのような行列計算を暗黙のうちに行っていたのであった。

行列表示では、 p すなわち $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ は

$$P = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{-i\hbar}{\Delta x} \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & -1 & 1 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & -1 & 1 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & -1 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots \end{pmatrix} \quad (2.63)$$

となる。ただし、 $\Delta x (= x_2 - x_1 = x_3 - x_2 = \cdots = x_N - x_{N-1})$ は空間を N 等分した一個の長さである。残念なことにこの行列 P はエルミートでないが、連続極限 ($\Delta x \rightarrow 0$) ではエルミートである。

このような行列を (2.58) にかけて、

$$P\Psi = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{-i\hbar}{\Delta x} \begin{pmatrix} \psi(x_2) - \psi(x_1) \\ \psi(x_3) - \psi(x_2) \\ \psi(x_4) - \psi(x_3) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (2.64)$$

となって、これは確かに微分である ($\Delta x \rightarrow 0$ の極限において)。この行列で表した x と p の間にも、交換関係 $[x, p] = i\hbar$ が成立している (実際に計算すると少しだけ $i\hbar \times$ 単位行列とはずれた形で出てくるが、その理由は本来連続的なものである微分を不連続に置き換えたせいである)。

【長い註終わり】

演算子 A の場合でも、 $(A\phi, \psi) = (\phi, A^\dagger\psi)$ 、すなわち、

$$\int (A\phi)^* \psi dx = \int \phi A^\dagger \psi dx \quad (2.65)$$

として A のエルミート共役 A^\dagger を定義できる。エルミートな演算子の場合、 $A^\dagger = A$ である。 $A^\dagger = -A$ となる演算子を反エルミートな演算子と言う。

【問い 20】 演算子 A, B の積 AB のエルミート共役 $(AB)^\dagger$ は $B^\dagger A^\dagger$ であることと、行列でもそうであることを証明せよ。

【問い 21】 エルミートな演算子の交換関係は反エルミートであることを証明せよ。

【以下長い註】 この部分は、最初に勉強する時は理解できなくともよい。

前に波動関数 $\psi(x, t)$ を運動量の固有状態で分解すること (ということはすなわちフーリエ変換すること) を行ったが、その手順の概略は以下のようなものだった。

運動量演算子の固有関数を求める。運動量演算子は $p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ だから、固有関数は $e^{\frac{i}{\hbar} p x}$ であった。

任意の波動関数を運動量の固有状態の和で書く。運動量が離散的である時は

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \left(F_1 e^{\frac{i}{\hbar} p_1 x} + F_2 e^{\frac{i}{\hbar} p_2 x} + F_3 e^{\frac{i}{\hbar} p_3 x} + \dots \right) \quad (2.66)$$

(L は考えている空間の大きさ) であり、連続的であれば、

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \psi(p) e^{\frac{i}{\hbar} p x} dp \quad (2.67)$$

と展開できる。

係数 F_n を求める。こうやって分解された波動関数に前から $e^{-\frac{i}{\hbar} p_n x}$ をかけて積分すれば係数 F_n (あるいは $\psi(p)$) を求めることができた。この積分によって運動量 p_n を持っている成分以外は消えてしまうからである。

運動量の期待値を計算する。任意の運動量の固有状態 $e^{\frac{i}{\hbar} p x}$ の和で書き表された状態に運動量演算子をかけると、

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \left(p_1 F_1 e^{\frac{i}{\hbar} p_1 x} + p_2 F_2 e^{\frac{i}{\hbar} p_2 x} + p_3 F_3 e^{\frac{i}{\hbar} p_3 x} + \dots \right) \quad (2.68)$$

のように、各固有状態の波動関数に対応する固有値をかけたものになる。これにさらに前から ψ^* をかけて積分すると、波動関数の直交性から、答えは

$$p_1 F_1^* F_1 + p_2 F_2^* F_2 + p_3 F_3^* F_3 + \dots \quad (2.69)$$

に比例した形となる。つまり、 $F_n^* F_n$ のように同じ成分どうしの積になっているところ以外は、最終的な答えの中に入らない。

このような計算は、行列で見るとどのような計算をしていることになるのかを見ておこう。

行列の固有ベクトルを求める。エルミートな行列 $A = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$ に対して

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \end{pmatrix} = \lambda_1 \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \end{pmatrix} = \lambda_2 \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \end{pmatrix} \quad (2.70)$$

のように、二つの固有ベクトルが見つかったとする¹⁴。ここでは $\lambda_1 \neq \lambda_2$ としよう¹⁵。さらにこの固有ベクトルはともに規格化済みとする。

¹⁴ 2×2 行列ならば、固有ベクトルは二つしかない。

¹⁵ $\lambda_1 = \lambda_2$ の時は、この二つのベクトルが直交するようにとるものとする。

任意のベクトルを固有ベクトルの和で書く。任意のベクトルは

$$X = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = k_1 \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \end{pmatrix} + k_2 \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \end{pmatrix} \quad (2.71)$$

のように固有ベクトルに適当な複素数の係数 k_1, k_2 をかけて足し算することで作ることができる。

係数 k_1 を求める。ベクトルの分解の係数 k_1 は、 $\begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix}$ の前から $(x_1^* \ y_1^*)$ をかけることで求めることができる。この行ベクトルは異なる固有値を持つ $\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \end{pmatrix}$ と直交し、 $\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \end{pmatrix}$ との内積が1だからである。

行列を対角化する。この二つのベクトルを並べて作った行列

$$U = \begin{pmatrix} x_1 & x_2 \\ y_1 & y_2 \end{pmatrix} \quad (2.72)$$

を作る。一般に $A^\dagger A = I$ (単位行列) となる行列をユニタリ行列と呼ぶが、 U はユニタリ行列である (行列を作っているベクトルが互いに直交して長さが1になっていることに注意)。

U のエルミート共役 U^\dagger は

$$\begin{pmatrix} x_1^* & y_1^* \\ x_2^* & y_2^* \end{pmatrix} \quad (2.73)$$

であるが、 $U^\dagger U = I$ となることは二つのベクトルの直交性と規格化から明らかである。 U を使って、 $U^\dagger A U$ という行列を作る。このような変換をユニタリ変換と呼ぶ。

$$\begin{pmatrix} x_1^* & y_1^* \\ x_2^* & y_2^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 & x_2 \\ y_1 & y_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} \quad (2.74)$$

となって、この行列は対角行列 (対角要素以外は0になっている行列) になる。こうなる理由は、 U を $\left(\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \end{pmatrix} \right)$ のように考えると、行列 A をかけると、 $\left(\lambda_1 \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \end{pmatrix} \ \lambda_2 \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \end{pmatrix} \right)$ となることから納得できる。ここでも、 $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (F_1 e^{\frac{i}{\hbar} p_1 x} + F_2 e^{\frac{i}{\hbar} p_2 x} + F_3 e^{\frac{i}{\hbar} p_3 x} + \dots)$ が $p_1 F_1 e^{\frac{i}{\hbar} p_1 x} + p_2 F_2 e^{\frac{i}{\hbar} p_2 x} + p_3 F_3 e^{\frac{i}{\hbar} p_3 x} + \dots$ のようになることと同様の計算を行列で行っていることになる。

結局、フーリエ変換 (あるいは x -表示から p -表示への変換) というのは「無限行無限列行列を使ったユニタリ変換」ととらえることができる。

ここではフーリエ変換の場合で話をしたが、量子力学では「何かの演算子 (ハミルトニアンでもいいし角運動量でもいい) の固有関数」の形で任意の関数を分解して計算するという方法をよく使う。このような計算方法を「演算子を対角化する」という言いかたをする。演算子を行列と考えた時、 $\begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}$ のような形に行列をユニタリ変換していることに対応しているからである。

【長い註終わり】

第3章 1次元の簡単なポテンシャル内の粒子

この章では、1次元でポテンシャルの中での波動関数を考える。1次元では現実(3次元)に比べ簡単すぎてつまらないように感じるかもしれないが、1次元に限っても量子力学にはいろいろと面白い現象がある。

3.1 箱に閉じ込められた粒子

一次元の箱(長さ L)に閉じ込められた質量 m の粒子のエネルギーを Schrödinger 方程式を解くことなしにおおざっぱに評価しよう。計算結果に現れる量は \hbar, L, m のみのはずである。 L は文字通り $[L]$ の次元を、 m も $[M]$ の次元を持つ。 \hbar は時間で割る(振動数をかける)とエネルギー $[ML^2T^{-2}]$ になるのだから、 $[ML^2T^{-1}]$ という次元を持っている。この3つの量からエネルギーの次元を持った量を作ろうとすると、 $[T]$ を含むのは \hbar のみだから、 $\hbar^2 [M^2L^4T^{-2}]$ に比例させなくてはいけない。後 L と m を適当にかけることで次元あわせをすると、 $\frac{\hbar^2}{mL^2}$ でエネルギーの次元となる。実際に計算した結果はこれの数倍程度の量になるだろう。

この結果は不確定性関係を用いた考察からも出てくる。長さ L の箱に閉じ込められているということは、位置の不確定性は最大でも $\Delta x = L$ である。一方 $\Delta x \Delta p > \hbar$ であるから、運動量は $\Delta p = \frac{\hbar}{L}$ 程度の不確定性を持たなくてはいけない。この場合、エネルギーも $\frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2mL^2}$ 程度を持っているはずである。

[問い22] ばね定数 k のばねにつながれた質量 m の粒子(エネルギーは $\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$ と書ける)について、次元解析および不確定性関係から、最小のエネルギーの値を予想せよ。

以上の考察をした後、具体的に Schrödinger 方程式を解いていってみよう。一次元の空間 ($0 \leq x \leq L$) 内に閉じ込められた、自由な粒子 ($V(x) = 0$) を考える。粒子の質量を m とする。

解くべき方程式は、

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

である(時間的に定常な場合)。エネルギー E を与えられた定数と考えて、上の方程式を解く。このような定数係数の線形同次微分方程式の場合、解は $e^{\lambda x}$ と置くことができる。 λ の値を求めるためにこの解を代入すると、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \lambda^2 e^{\lambda x} = E e^{\lambda x} \quad (3.1)$$

となるから、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \lambda^2 = E \quad (3.2)$$

を解いて、 $\lambda = \pm i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ となる。

これから、境界条件を考慮しなければ、 $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ と置いて、

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (3.3)$$

という解が出る。

ここで波動関数に境界条件を与えよう。粒子は $0 \leq x \leq L$ に閉じ込められているとしたのだから、この範囲の外側では $\psi = 0$ である。その外側の波動関数とつながるためには $\psi(0) = \psi(L) = 0$ でなくてはならない。これから、

$$A + B = 0, \quad Ae^{ikL} + Be^{-ikL} = 0 \quad (3.4)$$

という式が出てくる。第一式より $B = -A$ であるから、

$$A(e^{ikL} - e^{-ikL}) = 2Ai \sin kL = 0 \quad (3.5)$$

A が 0 では波動関数が全部 0 になってしまうので、 $\sin kL = 0$ ということになる。ゆえに、

$$kL = n\pi (n \text{ は自然数}) \quad (3.6)$$

という条件がつく。つまり、

$$\begin{aligned} \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} L &= n\pi \\ \frac{2mEL^2}{\hbar^2} &= n^2\pi^2 \\ E &= \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2} \end{aligned} \quad (3.7)$$

のようにエネルギーが決まった (最初の予想と比較してみよう。多少数はずれているがだいたいの値は出ている)。結局波動関数は

$$\psi_n(x) = 2Ai \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (3.8)$$

となり、 n の値に応じて $E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$ というエネルギーを持つことになる。エネルギーが任意の値を取らず、何か整数 n を使って表せるようなとびとびの値を取る (量子化される) ことは量子力学でよく現れる現象であるが、これは束縛状態 (粒子が空間の一部に集中して存在している状態) の特徴である。

規格化条件 $\int \psi^* \psi dx = 1$ を満たすように A を決めよう。

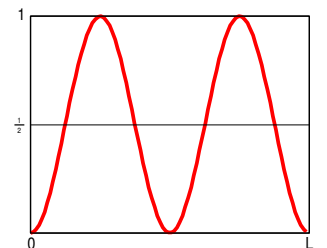
$$\begin{aligned} \int_0^L \psi^* \psi dx &= \int_0^L \left(-2A^*i \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\right) \left(2Ai \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\right) dx \\ &= 4A^*A \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx \end{aligned} \quad (3.9)$$

この式の積分は $\sin^2 \theta = \frac{1 - \cos 2\theta}{2}$ を使って積分することもできるが、グラフを思い浮かべれば右のようになり、「山と谷が消し合う」ということを考えればちょうど底辺 L 、高さ $\frac{1}{2}$ の長方形の面積になることがわかって、答えは $\frac{L}{2}$ になる。これから、

$$2A^*AL = 1 \quad (3.10)$$

よって $A = \frac{1}{\sqrt{2L}}e^{i\theta}$ となる。 $A^* = \frac{1}{\sqrt{2L}}e^{-i\theta}$ なので、 A^*A という組合せの中には θ は入っていない。つまりこの θ は規格化条件をつけても決まらないのである。ここでは

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (3.11)$$



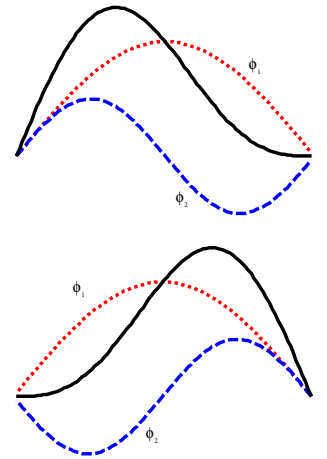
となるように、つまり最初ついていた i が消えるように選んでおこう (こうしなくてもまったく問題ないが)。

こうして $n = 1$ に始まって $n = \infty$ まで続く、無限個の波動関数が得られた。各々は違う大きさのエネルギー固有値を持つ固有関数になっている。したがって、状態をエネルギーの固有値で分類した、と考えることができる。

今求めたエネルギー固有状態では、粒子の存在確率 ($\psi_n^* \psi_n$) は時間によらない。つまり、粒子は動いていない。それはあたりまえで、エネルギーの固有状態であるということは $\psi(x, t) = \phi(x)e^{-i\omega t}$ という形で時間依存性 $e^{-i\omega t}$ が空間依存性 $\phi(x)$ と分離してしまっている。だから、 $\psi^*(x, t)\psi(x, t) = \phi^*(x)\phi(x)$ となって、時間がたったときに確率分布が変化しなくなっている。

それでは、古典力学における‘運動’はどこへ行ってしまったのか。これが気になる人のために、エネルギー固有状態でない状態ではどうなるのかを考えよう。一番簡単な例として、以上で求めた波動関数のうち、もっともエネルギーの低いものから二つ ($\psi_1 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)$ と、 $\psi_2 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right)$) を考えよう。

$$\psi_{mix} = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 \tag{3.12}$$



のように二つの状態がまざった状態として作ることができる。このように二つの波が重なりあい、しかも ϕ_1 と ϕ_2 は違うエネルギーを持っていて違う振動数で振動しているので、これらの和は状況によって左側が強め合ったり、右側が強め合ったりするのである (右の図参照)。つまり、「いつたりきたり」という現象が表れている。つまり、古典力学的な意味で動いている (期待値が振動している) 状態というのは、エネルギー固有状態でない状態 (複数のエネルギー固有状態の重ね合わせ) として実現しているわけである。

[問い 23] ψ_{mix} が規格化されているための C_1, C_2 の条件を求めよ。

[問い 24] 時間発展を考慮して、

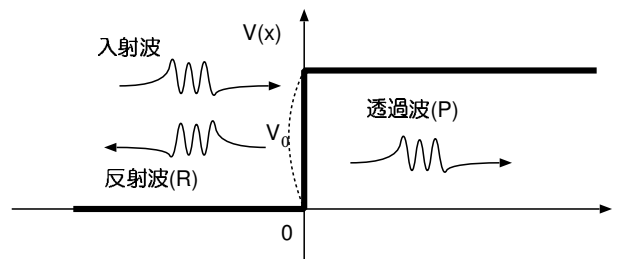
$$\psi_{mix} = C_1\sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) e^{-\frac{i}{\hbar}E_1t} + C_2\sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) e^{-\frac{i}{\hbar}E_2t}$$

とする。 x の期待値 $\langle x \rangle$ を計算し、振動するような答えであることを確認せよ。

[問い 25] エネルギーの期待値を計算してみよ。

3.2 有限の高さのポテンシャル障壁にぶつかる波

前節で考えたのは、粒子が箱の中に閉じ込められている場合であった。そこでは「境界より外では波動関数が 0 になる」と考えたが、これはつまりそこに「無限の位置エネルギーの、越えられない壁」があって、波動関数がそちらに侵入できないのだと考えられる。しかし、実際にはそう単純なものではなく、なんらかの有限の高さのエネルギーの障壁によって跳ね返されると考えた方がいいだろう。そこでこの節と次の節では、ポテンシャルの障壁に波があたった時に何が起こるかを考えよう。2枚の壁にはさまれた場合については、次の次の節で計算する。



そこで

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & x > 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases} \quad (3.13)$$

のように、 $x = 0$ を境に階段状に増加するポテンシャルに、 x 軸負の方向から粒子を入射させてみよう（図では $V_0 > 0$ として書いているが、場合によっては負であってもよい）。解くべきシュレーディンガー方程式は $x < 0$ 領域では

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi \quad (3.14)$$

であり、 $x > 0$ 領域では

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_0 \right) \psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi \quad (3.15)$$

である。とりあえず定常状態解（つまりエネルギー固有関数）を求めることにして、左辺を $E\psi$ と置き換える。すると結局、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi = \begin{cases} E\psi & x < 0 \\ (E - V_0)\psi & x > 0 \end{cases} \quad (3.16)$$

を解けばよいことになる。 $E - V_0$ の符号に注意せねばならないが、まずは $E - V_0 > 0$ だとするならば、解は

$$\psi = \begin{cases} e^{ikx} + Re^{-ikx} & x < 0 \\ Pe^{ik'x} & x > 0 \end{cases} \quad (3.17)$$

となる。ただし、 $\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E$, $\frac{\hbar^2 (k')^2}{2m} = E - V_0$ である。ここで、 $x > 0$ の領域にいるのは、左からやってきた波 e^{ikx} の一部が壁を乗り越えてやってきているのだから、どれくらい透過したかを示す係数 P をつけて表した。一方 $x < 0$ では、壁のところで一部反射して左行きの波ができる可能性がある、その波が R という係数をもっているとして足し合わせた。 P, R は一般に複素数でよいが、その値は $x = 0$ における接続で決まる。 $|P|$ は透過波の、 $|R|$ は反射波の振幅に対応する。

なお、係数を簡単にするために入射波の振幅を 1 にしたので、この波動関数は規格化されていないことに注意せよ。実際このように無限に広がった波動関数を考える時、運動量の固有状態である e^{ikx} を 1 に規格化することはできない。有限の体積であれば、

$$\int_V \psi^* \psi dx = \int_V e^{-ikx} e^{ikx} dx = \int_V dx = V \quad (3.18)$$

であるから、 $\frac{1}{\sqrt{V}} e^{ikx}$ と規格化しておくことができる。しかし $V = \infty$ ではこれは不可能である。

【以下長い註】この部分は、最初に勉強する時は理解できなくともよい。

体積無限大でなんらかの規格化をしたい時は、以下のように定義されたデルタ関数を使って、 $\int \psi_k^* \psi_{k'} = \delta(k - k')$ となるように規格化（デルタ関数的規格化と呼ぶ）することが多い。

デルタ関数とは、任意の関数 $f(x)$ とかけて積分することにより、

$$\int f(x) \delta(x) dx = f(0) \quad (3.19)$$

となるような関数である。当然、これを平行移動した $\delta(x - a)$ に対しては、

$$\int f(x) \delta(x - a) dx = f(a) \quad (3.20)$$

が成立する。単純に考えると「 $x = 0$ 以外では 0 になっていて、 $x = 0$ でだけ無限大の高さを持っているが、積分すると 1 になるような関数」ということになる。

デルタ関数にはいくつかの表現がある。もっとも単純な表現は

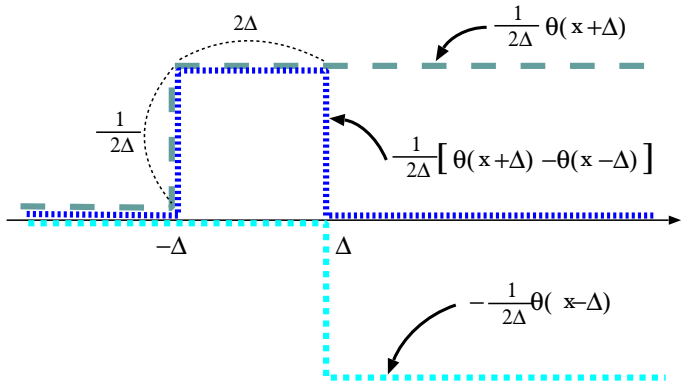
$$\delta(x) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\theta(x + \Delta) - \theta(x - \Delta)}{2\Delta} = \frac{d\theta(x)}{dx} \quad (3.21)$$

である。ただし $\theta(x)$ は階段関数と呼ばれ、

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & x > 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases} \quad (3.22)$$

で定義されている。この関数のグラフは図のよ

うになるので、 $\Delta \rightarrow 0$ では $x = 0$ でのみ (無限大の) 値を持ち、0 を含む範囲で積分すれば答えは 1 である (グラフの四角形の面積を計算することになるから)。任意の関数 $f(x)$ をかけてから積分すれば $f(0)$ が出てくることも確かめることができる (ただし、それが成立するためには、 $\lim_{x \rightarrow 0} f(x)$ が有限で確定した値を持たなくてはだめ)。



[問い 26] 以下のデルタ関数の性質を証明せよ。

1. $\delta(-x) = \delta(x)$
2. $\delta(cx) = \frac{1}{|c|}\delta(x)$ (c は定数)
3. $\delta((x-a)(x-b)) = \frac{1}{|a-b|}(\delta(x-a) + \delta(x-b))$

デルタ関数にはいろいろな表現があるが、ここで便利なのは

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dk = \delta(x) \quad (3.23)$$

である。

[問い 27] (3.21) と (3.23) が同じ意味を持つことを、以下の手順で示せ。

1. (3.21) の極限 $\Delta \rightarrow 0$ をとらずに、フーリエ変換する。
2. フーリエ変換の結果の、 $\Delta \rightarrow 0$ の極限をとる。
3. 逆フーリエ変換で戻す。

註：

フーリエ変換：
$$F(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x)e^{-ikx} dx$$

逆フーリエ変換：
$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} F(k)e^{ikx} dk$$

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} \quad (3.24)$$

のように $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ という係数をつけて ψ_k を定義すると、

$$\int \psi_{k'}^* \psi_k dx = \frac{1}{2\pi} \int e^{i(k-k')x} dx = \delta(k - k') \quad (3.25)$$

となる。この時、 $k = k'$ では $\int \psi_k^* \psi_k dx = \infty$ となっていることになる¹。我々が今計算したいのは、「入射してきた波のうちどの程度が反射し、どの程度が透過していくのか」という割合であって、割合を計算する分には規格化は必要ない。そういうわけでここではこの規格化は使わないが、いずれ使うことになるだろうから説明をいれた。

【長い註終わり】

以下では規格化はおこなわず、入射波の振幅を1として他の波の相対的な大きさだけを考えることにする。この場合は $\psi^* \psi$ は確率密度を表さないが、確率密度に比例した量にはなっている。

(3.17) で $x > 0$ と $x < 0$ にわけてシュレーディンガー方程式の解を求めた。 $x = 0$ では、この二つの解の、 ψ と $\frac{d\psi}{dx}$ が連続的になっているという条件を置こう。 ψ や一階微分がつながってなかったとしたら、シュレーディンガー方程式は絶対に満足できない²。一方、シュレーディンガー方程式を見るとわかるが $V(x)$ が不連続なのだから、二階微分 $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ は必然的に不連続となる(ということは三階以上の微分は定義できない)。 $\psi(x=0)$ の接続条件から、

$$1 + R = P \quad (3.26)$$

という式が出る。また微分 $\frac{d\psi}{dx}|_{x=0}$ の接続から、

$$ik(1 - R) = ik'P \quad (3.27)$$

が成立する。この二つを解く。 $ik' \times (3.26) - (3.27)$ により、

$$ik'(1 + R) - ik(1 - R) = 0 \quad \rightarrow \quad R = \frac{k - k'}{k + k'} \quad (3.28)$$

が出るし、 $ik \times (3.26) + (3.27)$ によって、

$$2ik = i(k + k')P \quad \rightarrow \quad P = \frac{2k}{k + k'} \quad (3.29)$$

が出る。

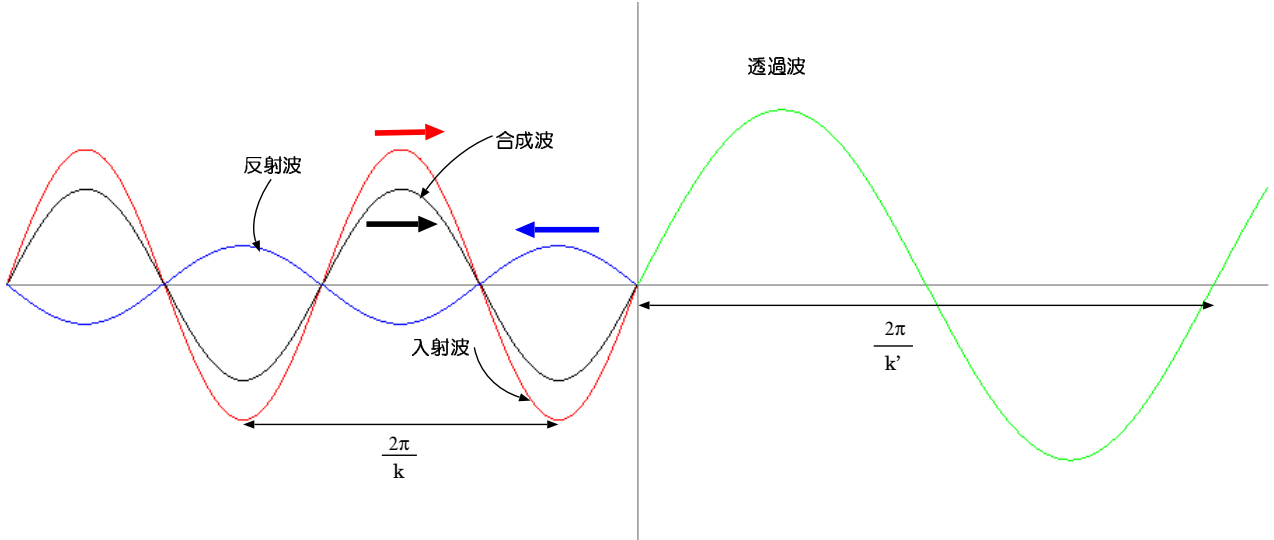
ここで、 P は常に正であるが、 R は $k > k'$ なら正、 $k < k'$ なら負である。 $\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E$, $\frac{\hbar^2 (k')^2}{2m} = E - V_0$ なので、 $V_0 > 0$ ならば $k > k'$ である。この場合はポテンシャル的には「壁を登る」ということになる。逆に $V_0 < 0$ の時 $k < k'$ となるが、この場合は壁を登るというよりは「階段を下りる」感じになる。この二つで反射の様子は大きく異なる。たとえば電子が金属内から空気中に飛び出す時などが $V_0 > 0$ の状況に値する。ポテンシャルは空気中の方が高い(金属は電子を引っ張りこもうとする)ので、飛び出した後、電子の運動エネルギーが減少する。もし十分な運動エネルギーを持たなければ空気中には出て行けない(光電効果の話思い出せ)。

まず、 $k > k'$ の場合のグラフを見よう。この場合、粒子はポテンシャルの高い方向に向けて入射・透過するので、透過後は運動エネルギーを減らして波長がのびる。そして、反射波の位相はずれていない。このことを理解するには、「グラフの入射波が壁にあらずにそのまま続いたとしたらどんな波ができたのか」と考えるとよい。このグラフの場合、もし壁がなければ、境界のすぐ右には山ができていたはずである。実際には境界があって反射が起こったわけであるが、本来境界のすぐ右にできるはずだった山は向きをかえて、境界のすぐ左に存在している。つまり、「山が山として跳ね返った」ということである。

¹数学的にうるさいことを言うと、このような規格化を使ったのではベクトルの計算で使える公式や定理が使えなくなるのであまりよろしくない。ただ、物理屋はあまりそういうことを気にせずにながんと計算してしまうのが普通である。

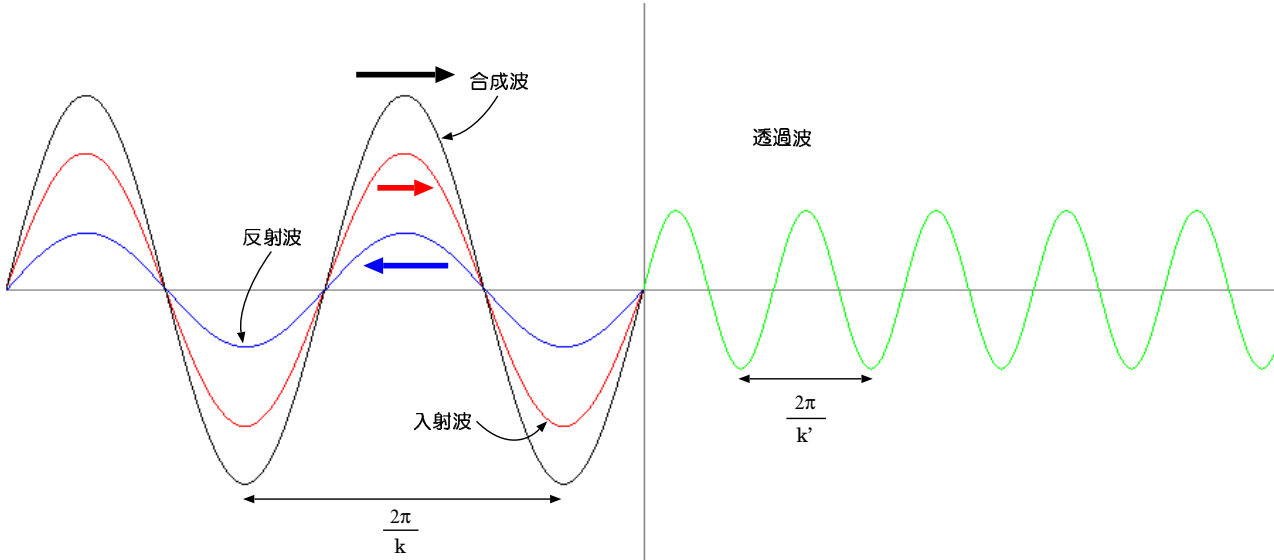
²シュレーディンガー方程式自体に $\delta(x)$ のような発散項が入っている場合は別。

$k > k'$ の場合の反射と透過



[問い 28] $k > k'$ のグラフをよく見ると、透過波の振幅は入射波の振幅より大きくなっている。これは透過波の振幅の絶対値 $\frac{2k}{k+k'}$ という式からもわかる。しかし入射波が透過波と反射波に分かれると考えると、振幅が増えるのはおかしいような気がする。なぜ振幅が大きくなるのか、物理的理由を考えよ。(hint:古典的に考えると、 $k > k'$ ということは、透過後の方が粒子の運動量が小さくなっているのだが...)

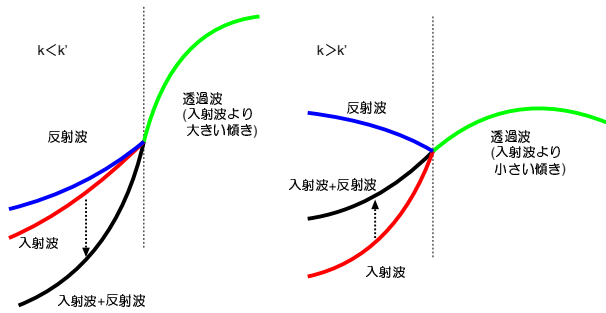
$k < k'$ の場合の反射と透過



$k < k'$ の時 R は負の実数である。つまり、 e^{ikx} と Re^{-ikx} は、 $x = 0$ において符号反転している。 $e^{i(\theta+\pi)} = -e^{i\theta}$ であるので、このことを「位相が π ずれる」という言いかたをする³。グラフ上で符号が反転していることは次のように確認できる。この $k < k'$ の場合も、グラフでは境界のすぐ左には入射波が谷になっている。もし壁がなかったとするならば、境界のすぐ右には山ができていたはずである。ところが壁があるので波が反射された。反射波は壁のすぐ左で谷となっている。つまり「山が谷になって跳ね返って来た」のである。

$k < k'$ で符号反転し、 $k > k'$ ではしない理由をおおざっぱに言うと以下のような説明ができる。

³この場合は「反転する」というもっとわかりやすい言葉があるんだから、かっこつけて「位相が π ずれる」なんて言わなくていいのになあ、と思うかもしれない。こんな言葉を使うのは、後で π ではない「位相のずれ (phase shift)」が出てくるからである。



透過波の微係数の絶対値 $k'P = \frac{2kk'}{k+k'}$ は、入射波の傾きの絶対値 k に比べ、 $k < k'$ では大きくなり、 $k > k'$ では小さくなる。これは、 $k < k'$ では波長が短くなり、波が圧縮された形になる（当然、傾きは増える）ということの反映である。入射波より透過波の方が傾きが急になっているが、合成波（入射波+反射波）の傾きは透過波と同じでなくてはならない。そのため、反射波は入射波の傾きを強める波でなくてはならない。

$k > k'$ では逆に傾きを弱めなくてはならない。

もう一つの説明は、 $k < k'$ では透過波は入射波より大きい振幅を持つことを使う。透過波と合成波はつながっているのだから、合成波が境界で強め合っていないと困る。つまり反射波は符号反転せずに足し算されねばならない（なぜ振幅が大きくなるのかは問い28の答えである）。

まとめると、ここで起こった現象は以下の表のようになる⁴。

波数の関係	ポテンシャル	波長	位相速度	群速度	反射波の位相	境界で波は
$k > k'$	高い方へ	長くなる	速くなる	遅くなる	ずれない	強め合う
$k < k'$	低い方へ	短くなる	遅くなる	速くなる	π ずれる	弱め合う

[問い29] $x < 0$ 、 $x > 0$ のそれぞれの領域での $\psi^* \psi$ を計算せよ。これは確率密度に比例する。 $x < 0$ の領域において、 $\psi^* \psi$ が極大となるのはどんな点か。

3.3 波動関数の浸み出し

前節で問題を解く時、 $E - V_0 >$ を仮定した。そうでないと $\frac{\hbar^2(k')^2}{2m} = E - V_0$ から決まる k' が虚数になってしまうからである。しかし、物理的状況としては $E - V_0 < 0$ という状況だって有り得る。その場合どうなるのだろうか。もう一度シュレーディンガー方程式を解き直そう。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi = (E - V_0) \psi \tag{3.30}$$

であるが $E - V_0 < 0$ なので、この解は

$$\psi = De^{-\kappa x} + Ee^{\kappa x} \tag{3.31}$$

となる。ただし、 κ は

$$\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} = V_0 - E \tag{3.32}$$

を満たす正の実数である。二つの解ではあるが、 $Ee^{\kappa x}$ の方は無限遠で発散してしまうので、物理的にこんな答えは有り得ないということで捨ててしまおう。すると、今度は接続条件として、

$$1 + R = D \tag{3.33}$$

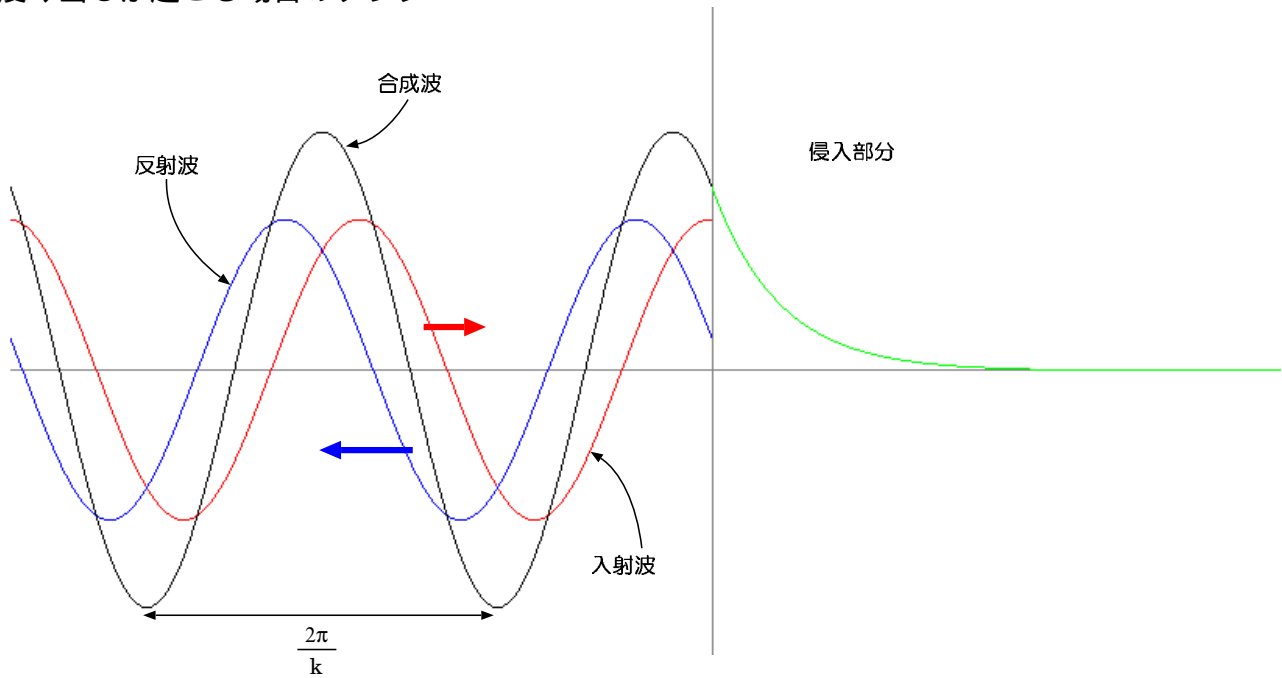
$$ik(1 - R) = -\kappa D \tag{3.34}$$

という式が出ることになる。この式を解けば、

$$D = \frac{2k}{k + i\kappa}, \quad R = \frac{k - i\kappa}{k + i\kappa} \tag{3.35}$$

⁴ $k > k'$ の場合を自由端反射、 $k < k'$ の場合を固定端反射と分類する場合もあるが、この場合は $k < k'$ でも、端にあたる壁の部分の波は固定されているわけではない。

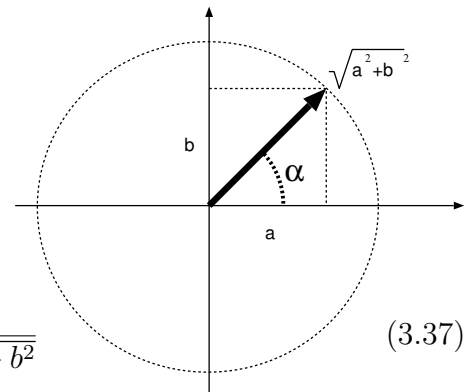
浸み出しが起こる場合のグラフ



となる。この場合、 D, R が複素数となることに注意しよう。なお、結果だけを見ていると、 $E - V_0 > 0$ であった時の P, R の k' の部分を単純に $k' \rightarrow i\kappa$ と置き換えた形になっている。

まず、 R の位相を計算しておこう。一般の複素数 $a + ib$ は

$$\begin{aligned} a + ib &= \sqrt{a^2 + b^2} \left(\frac{a}{\sqrt{a^2 + b^2}} + i \frac{b}{\sqrt{a^2 + b^2}} \right) \\ &= \sqrt{a^2 + b^2} (\cos \alpha + i \sin \alpha) \\ &= \sqrt{a^2 + b^2} e^{i\alpha} \end{aligned} \tag{3.36}$$



のようにして絶対値 $\sqrt{a^2 + b^2}$ と、位相部分 $e^{i\alpha}$ に分離できる。ただし α は

$$\cos \alpha = \frac{a}{\sqrt{a^2 + b^2}}, \quad \sin \alpha = \frac{b}{\sqrt{a^2 + b^2}} \tag{3.37}$$

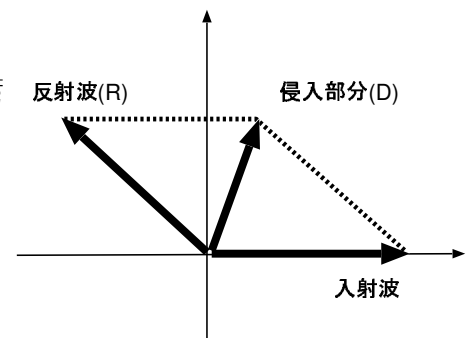
によって決まる (この式は $\cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha = 1$ を満たしていることに注意)。

$R = \frac{k - i\kappa}{k + i\kappa}$ の位相を求めるために、まず分母を

$$k + i\kappa = \sqrt{\kappa^2 + k^2} e^{i\phi} \quad \text{つまり、} \quad \cos \phi = \frac{k}{\sqrt{\kappa^2 + k^2}}, \quad \sin \phi = \frac{\kappa}{\sqrt{\kappa^2 + k^2}} \tag{3.38}$$

とおく。すると、

$$\begin{aligned} k + i\kappa &= \sqrt{\kappa^2 + k^2} e^{i\phi} \\ k - i\kappa &= \sqrt{\kappa^2 + k^2} e^{-i\phi} \end{aligned} \tag{3.39}$$



となる。よって、 R は、

$$R = \frac{\sqrt{\kappa^2 + k^2} e^{-i\phi}}{\sqrt{\kappa^2 + k^2} e^{i\phi}} = e^{-2i\phi} \tag{3.40}$$

つまりこの場合、反射波の位相は -2ϕ だけずれることになる。定義からして、 ϕ は $0 < \phi < \frac{\pi}{2}$ を満たす角度 (第一象限内) である。この計算でわかったように、 $E < V_0$ の場合、反射波の振幅を表す R の絶対値が1になる。つまり、結局は全部が跳ね返っていることになる。

同様に計算すると D は

$$\begin{aligned} D &= \frac{2k}{\sqrt{\kappa^2 + k^2} e^{i\phi}} \\ &= 2 \cos \phi e^{-i\phi} \end{aligned} \quad (3.41)$$

となる。 D の位相のずれは $-\phi$ となり、 R の位相のずれのちょうど半分である。複素平面上に図を書いてみると、 $1+R=D$ という式が右のように書ける。 $|R|=1$ を考えると、 D の位相が R の位相のちょうど半分であること、長さが $2 \cos \phi$ であることの両方が、グラフ上でも理解できる。

[問い30] $\psi^*\psi$ の値を計算し、極大になる点と極小になる点がどこか求めよ (ϕ を使って答えてよい)。

$D=0$ でないから、壁の内側でも粒子の存在確率はゼロにならない。ただし、その確率は壁の中に入るにしたがってどんどん小さくなる。「大きくなる方の解を捨てたから、小さくなる解だけが残ったのではないか。大きくなる解が残ったらどうなるのか」と気にする人がたまにいる。しかし、 $\psi^*\psi$ が確率密度を表すことを思い出して欲しい。壁の内側でどんどん確率密度が大きくなってしまおうとすると、 $\int \psi^*\psi dx$ が無限大になってしまう。相対的に考えると、入射波 (振幅が1) の存在確率は0である。つまり、そんな粒子は入射してこれない。

このようにシュレーディンガー方程式を解くと、古典力学的にはありえない、「運動エネルギーが負の状態」が解として出てきて、古典力学的には到達し得ないところにまで波動関数が浸み出してくることになる。3.1節で考えた、波動関数が壁でぴたりと0になるような場合というのは、ポテンシャルの高さ V が無限大の極限になっている。この場合は $\kappa = \infty$ であって壁に入るなり波動関数は0になる。

ここで、古典的に見て運動エネルギーがプラスの時とマイナスの時の波動関数のグラフの違いを指摘しておこう。グラフ上の違いの話なので、波動関数の実部の部分だけを考える。運動エネルギーが $E_{\text{運}}$ という固有値を持っているとすると、

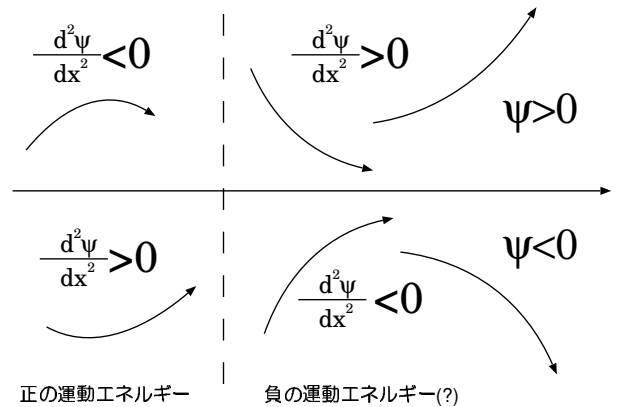
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi = E_{\text{運}} \psi \quad \text{つまり、} \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi = -\frac{2mE_{\text{運}}}{\hbar^2} \psi \quad (3.42)$$

という式が成立する。 $E_{\text{運}} > 0$ ならば、 ψ と $\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi$ の符号が反対になる。二階微分はグラフで書いた時、線の曲がり具合を表す (もし二階微分が正ならば傾きが大きくなっていくし、負ならば小さくなっていく)。つまり $E_{\text{運}} > 0$ の時、 ψ は正の領域では傾きが小さくなる方向に曲がり、負の領域では傾きが大きくなる方向に曲がる。これは結局、 ψ がプラス側にある時はマイナス側に曲がり、マイナス側にある時はプラス側に曲がるということであるから、振動が起こることになる。

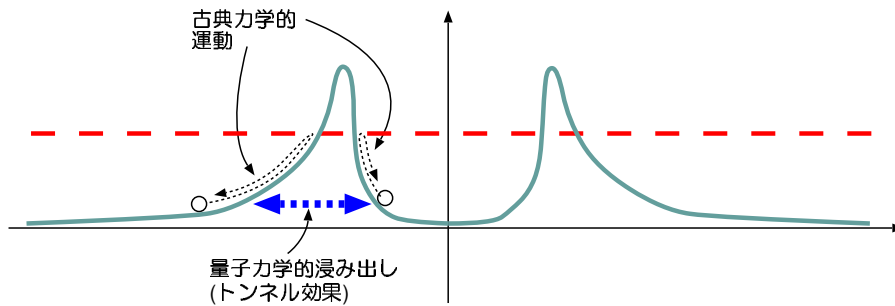
$E_{\text{運}} < 0$ ならば、この傾向がまったく逆になり、むしろ0から離れる方向に曲がる。結果として、もし最初に0から離れる方向へ変化していたとすると、 ψ はどんどん0から遠い方へ離れて行き、最終的には発散する。もし最初に0に近づく方向へ変化していたなら、その変化がどんどん減るが、曲がり具合 (二階微分) も0に近付いて行くため、 $\psi = 0$ という直線に漸近的に近付いていくことになる。いずれにせよ、 x の関数としての ψ は振動しない。そういう意味では波動関数が「波動」であるのは $E_{\text{運}} > 0$ の場合だけである。

$E_{\text{運}} < 0$ ならば、この傾向がまったく逆になり、むしろ0から離れる方向に曲がる。結果として、もし最初に0から離れる方向へ変化していたとすると、 ψ はどんどん0から遠い方へ離れて行き、最終的には発散する。もし最初に0に近づく方向へ変化していたなら、その変化がどんどん減るが、曲がり具合 (二階微分) も0に近付いて行くため、 $\psi = 0$ という直線に漸近的に近付いていくことになる。いずれにせよ、 x の関数としての ψ は振動しない。そういう意味では波動関数が「波動」であるのは $E_{\text{運}} > 0$ の場合だけである。

もともとシュレーディンガー方程式を作った時は、アインシュタインとド・ブロイの関係式 ($E = h\nu, p = \frac{h}{\lambda}$) を満たすような波動方程式として作ったのだから、解として「波ではない関数」が出てき



た時に、「こんな状況でもシュレーディンガー方程式を信用してもいいのか？」ということが気になるかもしれない⁵。実際のところこういう状況でもシュレーディンガー方程式が成立してくれるのかどうかは実験で確かめるべきことである。

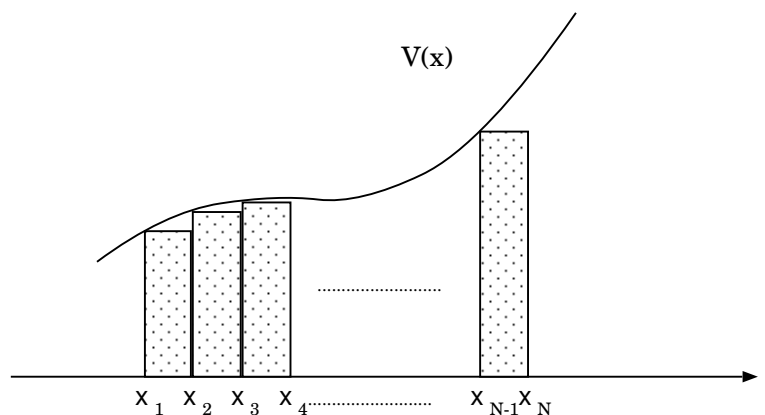


結果を述べると、実際にこんな現象が起きていることがいろいろな現象で確認されている。例えば原子核の崩壊(原子核内部から粒子すなわち ${}^4_2\text{He}$ の原子核が飛び出してくるという現象)は、古典的には起こり得ない。原子核の結合エネルギー(核力という力で陽子や中性子どうしが互いに引っ張りあう引力による)を計算すると、粒子は外に出ることはできない。しかし量子力学的な浸み出しによって外に出る。いったん外に出てしまうと粒子と原子核(どちらもプラスに帯電)はクーロン斥力によって離れていくので、粒子の放出が起こる(上の図参照)。

よりこの状況に近いモデルでのシュレーディンガー方程式を次の節で解く。このようにして古典力学では越えられない壁を量子力学的に越えてしまうことを「トンネル効果」と呼ぶ。半導体などの中を走る電子のトンネル効果は現代のエレクトロニクスの基礎となっている。

さらには、実は太陽が輝いているのもトンネル効果のおかげである。太陽内部では陽子(水素原子核)が衝突して核融合しているが、実は古典力学的に計算すると陽子は衝突できない。プラス電気を持っているために反発して、衝突前に離れてしまうのである。この場合のポテンシャルの壁はクーロンポテンシャル $\frac{ke^2}{r}$ である。ところが、この場合も波動関数の浸み出しによって小さい確率だが陽子と陽子が接触することができて、核融合が起こる。小さい確率なのに太陽があのように光輝いている理由は、その小さい確率を補うにあまりあるほど、太陽が多くの陽子を含んでいるからである。通常、ミクロな世界にだけ顔を出すとされている量子力学だが、太陽の光という、目に見える恩恵をもたらしてくれるものでもあるのである⁶。

ここでは階段状のポテンシャルを考えた。もっと複雑なポテンシャルの場合、シュレーディンガー方程式を解くのは難しくなるが、波動関数がどう減衰して行くかを近似計算することができる。まず考えている空間 $x_0 < x < x_N$ を N 等分して、 $\Delta x = \frac{x_N - x_0}{N}$ ごとに刻む。その一区画 $x_n < x < x_n + \Delta x$ の中ではポテンシャル $V(x)$ が定数であると近似する(つまり、ポテンシャルを細かい階段状ポテンシャル



⁵というより、物理をやる人はこういうことを気にして欲しい。たとえ方程式が解けても、答えとして出てきたものが妥当ではない場合だっていくらでもあるのだから。

⁶さらには宇宙の始まりすら「無」からトンネル効果で産まれたなどと言う人もいる。何年か前に「虚数の時間で考えれば、宇宙には始まりも終わりもない」と言うホーキングの言葉がCMで使われていたが、あの「虚数の時間」というのはトンネル効果を意味している。ここまでの式でも、 $k \rightarrow i\kappa$ と波数(運動量)を虚数にするとトンネル効果が記述できている。これは虚数の時間を使っていることに対応する。もっとも、これがほんとうなのかどうかはまだわからない。

で置き換える)。そうすれば波動関数の振幅は、その区画内で $e^{-\kappa_n \Delta x}$ 倍に減衰することになる。ただ

し、 $\kappa_n = \frac{\sqrt{2m(V(x_n) - E)}}{\hbar}$ である。

$x = x_0$ から $x = x_N$ までの波動関数の減衰を考えると、

$$e^{-\kappa_1 \Delta x} e^{-\kappa_2 \Delta x} \dots e^{-\kappa_N \Delta x} = e^{-(\kappa_1 + \kappa_2 + \dots + \kappa_N) \Delta x} \quad (3.43)$$

となるが、 $\Delta x \rightarrow 0$ とすれば

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} (\kappa_1 + \kappa_2 + \dots + \kappa_N) \Delta x \rightarrow \int_{x_0}^{x_N} \frac{\sqrt{2m(V(x) - E)}}{\hbar} dx \quad (3.44)$$

と置き換えられる。すなわち、 x_0 での波動関数は x_N での波動関数の

$$\exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^{x_N} \sqrt{2m(V(x) - E)} dx \right] \quad (3.45)$$

倍に減衰していることになる。exp の肩の $\frac{1}{\hbar}$ という (日常の生活レベルにおいては) 大きな数字が来ているおかげで、この減衰は非常に速い。

なお、今行った計算は近似計算であり、厳密解ではない。一般に $e^{F(x)}$ のような関数を二階微分すると、

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} e^{F(x)} &= \frac{d}{dx} \left(\frac{dF}{dx}(x) e^{F(x)} \right) \\ &= \left(\frac{d^2 F}{dx^2}(x) + \left(\frac{dF}{dx}(x) \right)^2 \right) e^{F(x)} \end{aligned} \quad (3.46)$$

という形になる。今の場合

$$F(x) = -\frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^x \sqrt{2m(V(x') - E)} dx' \quad (3.47)$$

$$\frac{dF}{dx}(x) = -\frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V(x) - E)} \quad (3.48)$$

$$\frac{d^2 F}{dx^2}(x) = -\frac{1}{\hbar} \frac{m \frac{dV}{dx}}{\sqrt{2m(V(x) - E)}} \quad (3.49)$$

となる。この $\frac{d^2 F}{dx^2}$ の項はシュレーディンガー方程式を成立させるには邪魔な項になる。シュレーディンガー方程式の左辺の ψ に $e^{-\frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^x \sqrt{2m(V(x') - E)} dx'}$ を代入すると、

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \psi = \left(E + \frac{1}{2} \frac{\frac{dV}{dx}}{\sqrt{2m(V(x) - E)}} \right) \psi \quad (3.50)$$

となり、答えは $E\psi$ とならず、 $\frac{dV}{dx}$ に比例する項が残る。この項を無視する近似をすれば、これが解となるのである。以上のような計算は $V(x)$ の変化が十分ゆっくりな時のみ使える近似であることに注意せねばならない。

[問い31] 垂直投げ上げ運動を量子的に扱おうと、そのシュレーディンガー方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + mgx \right) \psi = E\psi \quad (3.51)$$

である。 $mgH = E$ とする。古典力学的に考えると $x = H$ が最高点である。その最高点より ΔH 上での波動関数は $x = H$ の場所の何倍になっているか？ 上で説明した近似計算で求めてみよ。

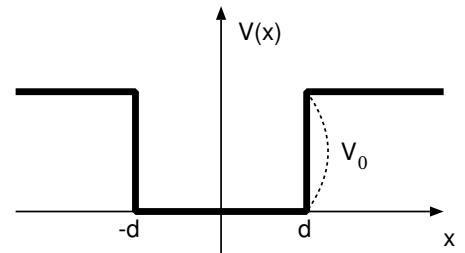
$\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 、 $m = 1 \text{ kg}$ 、 $g = 9.8 \text{ m/s}^2$ 、 $\Delta H = 0.001 \text{ m} (= 1 \text{ mm})$ として、数値を出してみよ。

[問い32] 太陽の中心部では、 $1.5 \times 10^7 \text{K}$ 程度の温度になっていて、陽子と陽子の核融合が起こっている。単純に考えると陽子是一个あたり $\frac{3}{2}kT$ (k はボルツマン定数 $1.38 \times 10^{-23} [\text{J/K}]$ 、 T は絶対温度) ぐらいのエネルギーを持っているはずである。このエネルギーではたとえ二つの陽子がうまく正面衝突したとしても、(古典力学的に考えるかぎり) 陽子どうしが接触できないことをしめせ。電荷 e を持つ荷電粒子が距離 r にある時、ポテンシャルエネルギーは $\frac{ke^2}{r}$ である。陽子の電荷 e は $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ 、クーロンの法則の比例定数 k は 9.0×10^9 、陽子の半径は $R = 1.0 \times 10^{-15} \text{m}$ とする。

[問い33] おおざっぱに見積もれば、陽子が接触する確率は $e^{-2\sqrt{2m(V-E)}\Delta r/\hbar}$ となる。ただし、 E は陽子の持っているエネルギー、 V がポテンシャルの平均値で、陽子の半径でのクーロンポテンシャルの値として近似できる (E は小さいとして無視してよい)。 Δr が通り抜けなくてはいけない距離で、 Δr は (古典的にもっとも接近できる距離) - (陽子の半径) だが、これも陽子の半径は無視できる。以上の近似をして、だいたいの確率を計算してみよ。陽子の質量を $1.7 \times 10^{-27} \text{kg}$ とする。

3.4 井戸型ポテンシャル：束縛状態

今度は、2枚の有限なポテンシャルの壁にはさまれた領域での波動関数を考えてみる。この領域を「井戸の穴」と見て「井戸型ポテンシャル」と呼ばれることが多い。具体的には、下のようなポテンシャルの中にある質量 m の粒子に対しての量子力学を考える。



$$V(x) = \begin{cases} V_0 & x < -d \\ 0 & -d < x < d \\ V_0 & d < x \end{cases} \quad (3.52)$$

粒子がこのポテンシャルに束縛される場合とされない場合があるが、まず束縛される場合を考えよう。「束縛される」とは「遠方まで逃げ出さない」ということである。つまり、 $|x| \rightarrow \infty$ で $\psi \rightarrow 0$ となっている場合を考える。

解は $|x| > d$ の範囲では

$$e^{\pm\kappa x} \quad \text{ただし、} \kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (3.53)$$

$|x| < d$ の範囲では

$$e^{\pm ikx} \quad \text{ただし } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (3.54)$$

となる。遠方で減衰する、という条件を満たすためには、 $E < V_0$ である (κ の式のルートの中が正になる条件) ことがわかる。また $E > 0$ になっているとしよう。

計算を簡単にするために以下の定理を証明しよう。

ポテンシャルが左右対称になっている時 ($V(-x) = V(x)$ の時)、シュレーディンガー方程式の解は偶関数 ($\psi(-x) = \psi(x)$) であるか、奇関数 ($\psi(-x) = -\psi(x)$) であるか、どちらかである。

この定理を証明するにはまず、「ポテンシャルが左右対称になっている時、シュレーディンガー方程式の解 $\psi(x)$ が見つかったとすると、 $\psi(-x)$ も解である」ということを示す。これは単に方程式の中に出てくる x をすべて $-x$ に置き換えればよい。仮定から位置エネルギーの部分は変化しない。また運動エネルギーの部分は $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ のように自乗の形になっているので、符号が変化しても変わらない。よって、 $\psi(x)$ が解ならば $\psi(-x)$ も解である。 $\psi(x)$ と $\psi(-x)$ が独立であるか独立でないかによって場合分けする。もし独立ならば、

$$\psi_E(x) = \frac{1}{2}(\psi(x) + \psi(-x)), \quad \psi_O(x) = \frac{1}{2}(\psi(x) - \psi(-x)) \quad (3.55)$$

という重ね合わせを考えれば、解は偶関数 (ψ_E) であるか、奇関数 (ψ_O) であるかのどちらかとなる。独立でなければ、

$$\psi(-x) = P\psi(x) \quad (3.56)$$

のように、 P という係数をつけて比例しているということになる。ここで、

$$\psi(-(-x)) = P\psi(-x) = P^2\psi(x) \quad (3.57)$$

のように、 x の反転を2回行ったとすると、結果は元にもどるので、 $P^2 = 1$ である。必然的に、 $P = \pm 1$ となり、偶関数 ($P = 1$) か奇関数 ($P = -1$) かのどちらかとなる。この定理を使えば、最初から偶関数もしくは奇関数を仮定して計算をすればよいことになる。偶関数の場合、「波動関数は偶 (even) のパリティを持つ」あるいは「正のパリティを持つ」と言い、奇関数の場合は「奇 (odd) のパリティを持つ」あるいは「負のパリティを持つ」と言う。 P の値 (± 1) をパリティと呼ぶ場合もある。

ではまず偶関数の場合を考える。波動関数を

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{\kappa x} & x < -d \\ \cos kx & -d < x < d \\ Ae^{-\kappa x} & x > d \end{cases} \quad (3.58)$$

と置く。ここでも規格化は気にしないことにしたので、中央の波動関数を $\cos kx$ と、係数1に選んだ。接続条件は

$$Ae^{-\kappa d} = \cos kd, \quad -\kappa Ae^{-\kappa d} = -k \sin kd \quad (3.59)$$

の二つである。辺々割り算すると、

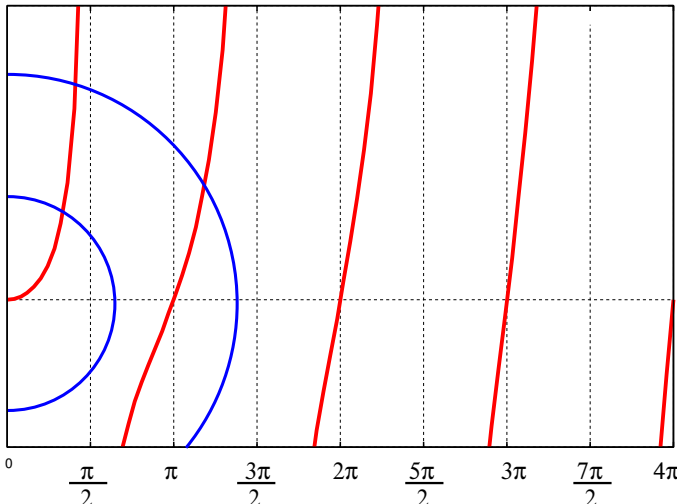
$$\frac{-\kappa Ae^{-\kappa d}}{Ae^{-\kappa d}} = \frac{-k \sin kd}{\cos kd} \quad (3.60)$$

$$\kappa = k \tan kd$$

という式が成立しなくてはいけないことがわかる。 k も κ もエネルギー E で決まる量なので、この式が成立するのかどうかはちゃんと計算する必要がある。エネルギーの関係式から、 $\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E$, $\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} = V_0 - E$ であるから、

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} = V_0 \quad \text{すなわち} \quad k^2 + \kappa^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2} \quad (3.61)$$

となる。



結局我々が求めるべきは $\kappa = k \tan kd$ と $k^2 + \kappa^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}$ という連立方程式の解である。質量 m やポテンシャルの深さ V_0 が与えられれば、この式から k, κ が計算でき、つまりは許されるエネルギー E が決まることになる。

とはいえ、この連立方程式は解析的に解を求められない(式変形で答えは出せない)ので、グラフか数値計算に頼ることになる。左の図は $\kappa = k \tan kd$ と $k^2 + \kappa^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}$ の両方をグラフに書き込んだもので、少しスケールを変えて横軸は kd 、縦軸は κd になっている。タンジェントの性質により、 $kd = m\pi$ (m は整数) では $\kappa = 0$ と

なる。グラフでは $\kappa < 0$ の部分も書いているが、実際にはもちろん $\kappa > 0$ でなくてはならない。

図に二つの円が書いてあるが、これは V_0 がいろんな値をとっている場合での $k^2 + \kappa^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}$ を表している。小さい円では $\kappa = k \tan kd$ との交点は一つしかない。一方、大きい方の円では交点は二つある。円の半径が大きくなれば (V_0 が大きくなれば) 交点の数はどんどん増えて行く。この交点の位置のエネルギーだけが許されるわけであるから、やはりエネルギーが量子化されていることになる。それゆえ、束縛されている状態の時「離散スペクトルを持つ」とか「離散的固有値を持つ」というふうに言う。グラフの形から、かならず一つは交点があることになるが、いくつあるかは d や V_0 など、問題設定によって変わる。

次に奇関数の場合を考えてみよう。

$$\psi(x) = \begin{cases} -Be^{\kappa x} & x < -d \\ \sin kx & -d < x < d \\ Be^{-\kappa x} & x > d \end{cases} \quad (3.62)$$

とおけばよい。

[問い 34] 接続条件を式で書け。

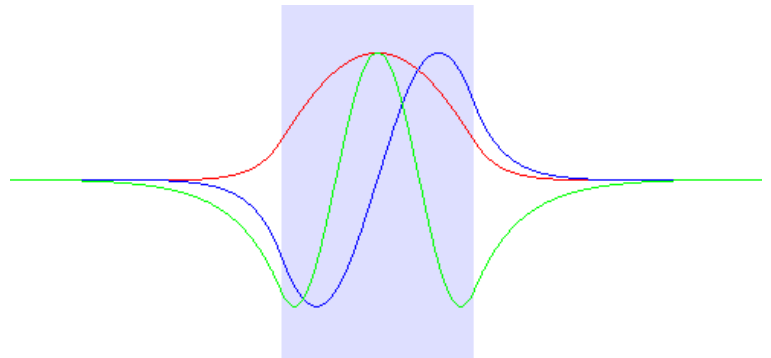
[問い 35] k と κ のグラフの概形を書いてみよ。

[問い 36] 偶関数解と違って、 V_0 の値によっては一つも解がない場合がある。一つも奇関数解がない条件を求めよ。

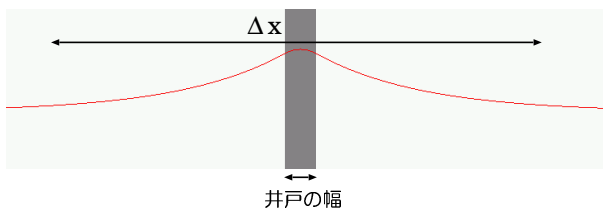
[問い 37] 奇関数解の中に、偶関数解と同じエネルギーを持つものがない (縮退がない) ことを示せ。

[問い 38] ポテンシャルの高さ V_0 が無限大の時、偶関数および奇関数の場合のエネルギー固有関数とエネルギー固有値は 3.1 節の答えと同じになることを示せ。

右の図はエネルギー固有値の低い方から 3 つ (偶関数二つ、奇関数一つ) の解をグラフで表したものである。真中の薄く塗られた部分が井戸の穴である。この中では $E_{\text{運}} > 0$ となっている (グラフの曲がり具合を確認しよう)。



井戸の外では $E_{\text{運}} < 0$ となり、波動関数は急速に減衰せねばならない。エネルギー固有値の大小は k の大小、つまりは運動量の大小で決まる。これより運動量の大きい、つまり波長の短い波は、この井戸の内部に閉じ込めることはできない。



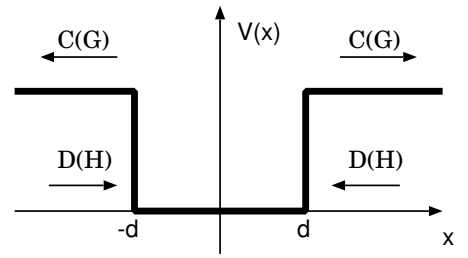
不確定性関係を使って見積ると、井戸の幅が $2d$ なので、この中に入る波は最小でも $\Delta p = \frac{h}{2d}$ ぐらいの運動量の不確定性をもたなくてはならない。そのために $\frac{(\Delta p)^2}{2m} = \frac{h^2}{8md}$ ぐらいのエネルギーはもってしまう。そのエネルギーが井戸の深さよりも大きいと、波は外に広がってしまうわけである。

基底状態 (偶関数解で、もっともエネルギーが低く波長の長いもの) は、井戸の外まで広がるような波の形になっているおかげでこの制約をまぬがれていると言える。上の図は、狭い井戸に束縛された粒子の基底状態を示している。波の Δx が井戸の幅よりもかなり大きくなっている。

3.5 井戸型ポテンシャル：束縛されていない状態

前節では遠方で減衰する解を計算した。その条件は $V_0 > E$ であった。この条件が満たされない時は、遠方で減衰せずに波が進行していくことになる。このような場合の解を求めよう。やはり偶関数解を仮定すると、

$$\psi(x) = \begin{cases} Ce^{-ik'(x+d)} + De^{ik'(x+d)} & x < -d \\ \cos kx & -d < x < d \\ Ce^{ik'(x-d)} + De^{-ik'(x-d)} & x > d \end{cases} \quad (3.63)$$



となる。井戸の中 ($-d < x < d$) の波動関数は偶関数であることから \cos でなくてはならない。井戸の外に関しては「偶関数だから \cos 」などと短絡的に考えてはいけない。 $x \rightarrow -x$ をすると、 $x < -d$ の領域と $x > d$ の領域が入れ替わることに注意しよう。それぞれの領域での波動関数を $\psi_{\text{左}}$ と $\psi_{\text{右}}$ とすれば、この二つの関数について $\psi_{\text{左}}(x) = \psi_{\text{右}}(-x)$ が成立せねばならない⁷。この条件は、二つの関数の間に関係があることを示しているのであって、決して $\psi_{\text{左}}(x) = \psi_{\text{左}}(-x)$ のような条件をつけない。だから、 $|x| > d$ の領域の関数は \cos でも \sin でもなく、一般的な波である。

また、ここでも規格化をせず（どうせこのように無限に広がった波を $\int \psi^* \psi dx = 1$ にはできない）、原点での波の振幅を 1 にしておいた。

さて接続条件を計算すると、

$$C + D = \cos kd, \quad ik'(C - D) = -k \sin kd \quad (3.64)$$

という二つの式が出るので、これで C, D を求められる。

$$C = \frac{1}{2} \left(\cos kd + i \frac{k}{k'} \sin kd \right) \quad (3.65)$$

$$D = \frac{1}{2} \left(\cos kd - i \frac{k}{k'} \sin kd \right) \quad (3.66)$$

というのが答である。

奇関数解は同様の考察のもと、

$$\psi(x) = \begin{cases} -Ge^{-ik'(x+d)} - He^{ik'(x+d)} & x < -d \\ \sin kx & -d < x < d \\ Ge^{ik'(x-d)} + He^{-ik'(x-d)} & x > d \end{cases} \quad (3.67)$$

とにおいて、接続条件

$$G + H = \sin kd, \quad ik'(G - H) = k \cos kd \quad (3.68)$$

から、 G, H が求められる。

$$G = \frac{1}{2} \left(\sin kd - i \frac{k}{k'} \cos kd \right) \quad (3.69)$$

$$H = \frac{1}{2} \left(\sin kd + i \frac{k}{k'} \cos kd \right) \quad (3.70)$$

となった。 C, D および G, H は互いに複素共役である ($C^* = D, G^* = H$) ことに注意せよ。これは、左行きの波と右行きの波は位相がずれているだけで同じ振幅であることを意味する（そういう答えが出てくるのは当然である）。

⁷井戸内については $\psi_{\text{内}}(x) = \psi_{\text{内}}(-x)$ のように一つの関数に対して要求している。

ここで束縛されていた状態との大きな違いは、 k, k' の値にはなんら制限が付かないということである。よってエネルギー固有値 $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ も $E > V_0$ であるという以外には、なんの制限もつかない。束縛状態で起こった、エネルギーの量子化は、ここでは起きない。数式上そのようになる理由は、束縛されている場合はされていない場合に比べ、遠方で増大する解が落ちるといった条件が余分に加わっているからである。よってエネルギーは連続的な値を取れる。これを「連続スペクトルを持つ」とか「連続的固有値を持つ」とか言う。

なお、ここで求めた解は偶関数または奇関数であるため、必然的に左行きの波と右行きの波が同じ重みで(同じ振幅で)入っている。よって、「左から粒子が入射して、真中のポテンシャルで反射する波と、ポテンシャルを通り抜ける波に分かれる」という状況は、上の答えの中には入っていない。そのような状況にするためには、偶関数解と奇関数解を適当に組み合わせる必要がある。たとえば、(偶関数解) $- \frac{D}{H}$ (奇関数解) とすることで、

$$\psi(x) = \begin{cases} \left(C + \frac{GD}{H}\right) e^{-ik'(x+d)} + 2De^{ik'(x+d)} & x < -d \\ \cos kx - \frac{D}{H} \sin kx & -d < x < d \\ \left(C - \frac{GD}{H}\right) e^{ik'(x-d)} & x > d \end{cases} \quad (3.71)$$

という解が作れる。この解では $x > d$ の領域には左行きの波が存在しないので、左側から入射して波が反射している場合を計算していることになる。このような状況での計算については次節でより詳しく行う。

3.6 ポテンシャルの壁を通過する波動関数

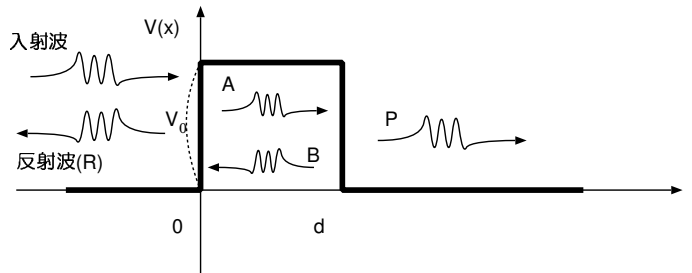
次に、図のように有限の長さを持つ壁と有限の高さを持つ壁を考えよう。 $0 < x < d$ の間だけ $V(x) = V_0$ となり、通り抜けた後は再び $V(x) = 0$ となるようなポテンシャルである⁸。

まず、壁の左側では入射波を e^{ikx} (これを振幅1として基準にする)、反射波を Re^{-ikx} とおく。壁の内部では $Ae^{ik'x} + Be^{-ik'x}$ のように、左行きと右行きの波が共存している。壁を抜けて透過して行く粒子の波動関数が $Pe^{ik(x-d)}$ (これは右行きのみ) で表せるとしよう。

ここで k' は

$$k' = \begin{cases} \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar} & E \geq V_0 \\ i \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} = i\kappa & E < V_0 \end{cases} \quad (3.72)$$

としておく。



⁸前節の最後の計算では一部がくぼんでいたが、この節で行う計算では一部が盛り上がっている。ポテンシャルの符号が逆になっていると思えばよい。

接続条件は4つ出て、

$$\begin{aligned}
 x=0 \text{ での } \psi & 1 + R = A + B \\
 x=0 \text{ での } \frac{\partial \psi}{\partial x} & ik(1 - R) = ik'(A - B) \\
 x=d \text{ での } \psi & Ae^{ik'd} + Be^{-ik'd} = P \\
 x=d \text{ での } \frac{\partial \psi}{\partial x} & ik'(Ae^{ik'd} - Be^{-ik'd}) = ikP
 \end{aligned} \tag{3.73}$$

となる。未知数4つで条件も4つなので、これで R, A, B, P はすべて求められる。計算は少々面倒であるが、ここでは結果を書いておくことにする。計算の答は

$$P = \frac{4kk'}{D} \tag{3.74}$$

$$R = \frac{((k')^2 - k^2)(e^{ik'd} - e^{-ik'd})}{D} \tag{3.75}$$

$$A = \frac{2k(k + k')e^{-ik'd}}{D} \tag{3.76}$$

$$B = \frac{2k(k' - k)e^{ik'd}}{D} \tag{3.77}$$

である。ただし、共通分母 D は

$$D = (k + k')^2 e^{-ik'd} - (k - k')^2 e^{ik'd} \tag{3.78}$$

である。

[問い39] (3.75) を見るとわかるように、ある条件が満たされると反射波がなくなってしまう。その条件を求め、その物理的意味を考察せよ。

[問い40] 反射波がなくなってしまう時、透過波の振幅が1になっていることを確かめよ。その物理的意味は？

$E < V_0$ の場合、すなわち k' が虚数になる場合は $k' = i\kappa$ と置き換えて、

$$P = \frac{i4k\kappa}{D} \tag{3.79}$$

$$R = \frac{(-\kappa^2 - k^2)(e^{-\kappa d} - e^{\kappa d})}{D} \tag{3.80}$$

$$A = \frac{2k(k + i\kappa)e^{\kappa d}}{D} \tag{3.81}$$

$$B = \frac{2k(i\kappa - k)e^{-\kappa d}}{D} \tag{3.82}$$

となる。この場合の共通分母は

$$D = (k + i\kappa)^2 e^{\kappa d} - (k - i\kappa)^2 e^{-\kappa d} \tag{3.83}$$

となる。

たとえ $V_0 > E$ でも、 P は0にはならない。つまり、古典的には通過できないはずの壁がそこにあっても、粒子が向こう側へ通り抜ける確率は存在しているのである。ただし、その確率振幅には $e^{-\kappa d}$ の因子がかかっているから、 d が大きい時や κ が大きい(つまり E より V_0 の方がずっと大きい)時にはその確率は非常に0に近くなる。

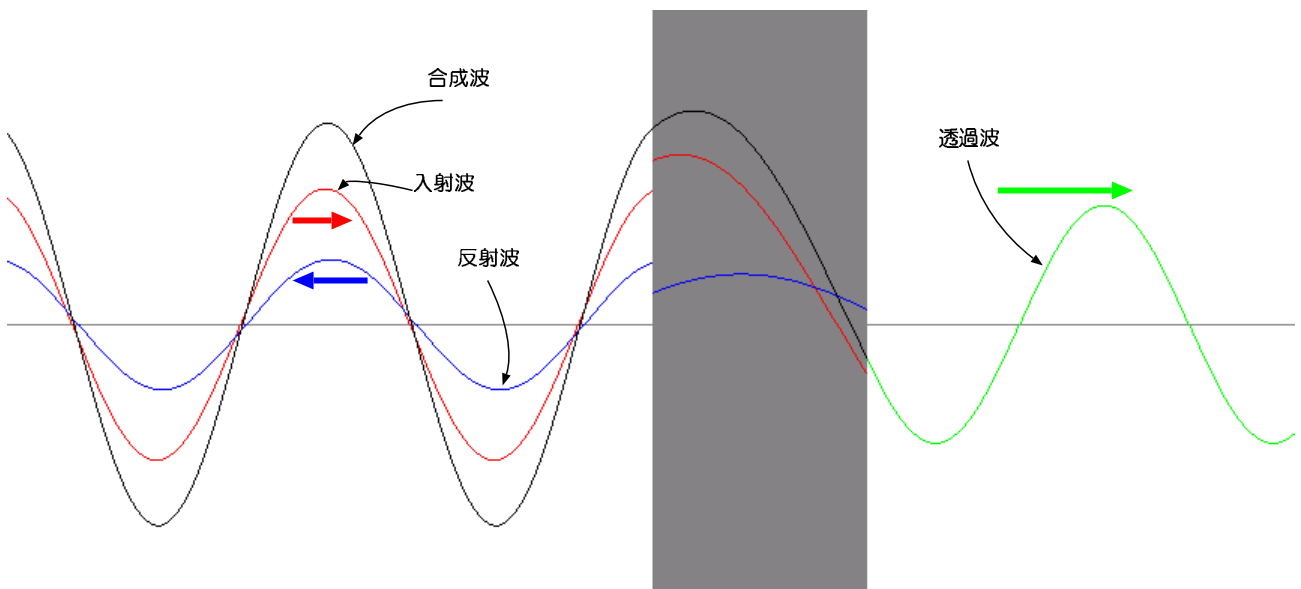
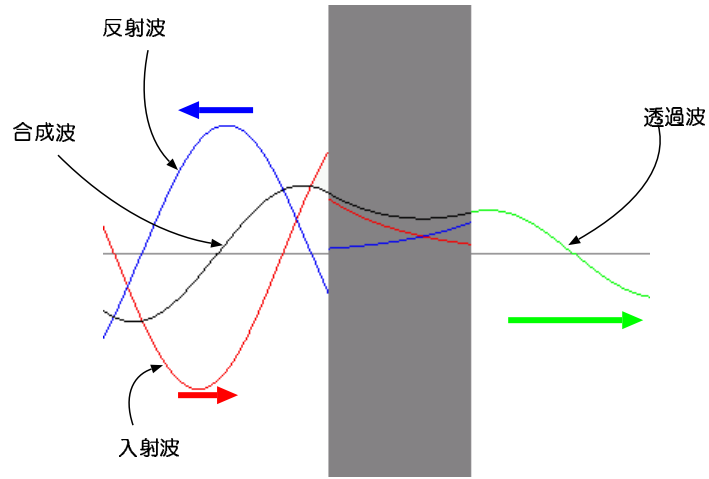
なお、この場合、壁の中の波動関数は

$$Ae^{-\kappa x} + Be^{\kappa x} \quad (3.84)$$

となる。この場合、どんどん振幅が増大する波である $e^{\kappa x}$ も解の中に入って来る。壁が有限の距離しかないため、このような場合でも発散しなくてすむからである。もっとも、式の形からわかるように係数 B は $e^{-2\kappa d}$ という因子を持っていて非常に小さく、この振幅が増大する解は決して波の主要な部分にはならない。

このような状態の一例が右の図である。壁内部（濃く塗られた部分）では波は振幅が減衰する波と振幅が増大する波の和になっているが、増大する方の波は小さく、全体の波の形にあまり大きな影響を与えていない。

k' が実数である場合のグラフの一例を下に挙げておく。



[問い41] k が実数の場合も虚数の場合も、反射波の振幅 $|R|$ と透過波の振幅 $|P|$ の間には、 $|R|^2 + |P|^2 = 1$ が成立することを確かめよ。

このような長方形ポテンシャルで、長方形の面積を変えずに壁の幅を少しずつ狭くしていく（つまり壁の高さは高くしていく）と何が起こるかを考えておこう。シュレーディンガー方程式を $-d$ から d までという、狭い範囲で積分する。

$$\begin{aligned} \int_{-d}^d dx \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \psi &= \int_{-d}^d dx E \psi \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dx} \psi \right]_{-d}^d &= \int_{-d}^d dx (E - V(x)) \psi \\ \frac{d}{dx} \psi(d) - \frac{d}{dx} \psi(-d) &= -\frac{2m}{\hbar^2} \int_{-d}^d dx (E - V(x)) \psi \end{aligned} \quad (3.85)$$

この式の右辺はもし $V(x)$ に発散がないなら $d \rightarrow 0$ で 0 になり、微分 $\frac{d}{dx} \psi$ は連続的につながる。しかしもしこの範囲で $V(x) = V_0 \delta(x)$ のような発散があれば、

$$\lim_{d \rightarrow 0} \left(\frac{d}{dx} \psi(d) - \frac{d}{dx} \psi(-d) \right) = \frac{2mV_0}{\hbar^2} \psi(0) \quad (3.86)$$

となり、微分が $x = 0$ の点で不連続となる (だいたい、下右の図のような状況となる)。

$x = 0$ の点にだけこのデルタ関数的発散をするポテンシャルがある場合、つまり定常状態のシュレーディンガー方程式が

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 \delta(x) \right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (3.87)$$

で表される場合を考えよう。 $x = 0$ 以外では自由なシュレーディンガー方程式が成立しているのだから、解は $Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ の形になる (当然、 $\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E$)。 $x > 0$ と $x < 0$ で係数 A, B が変化するだろう。これまで同様、入射波+反射波を $e^{ikx} + Re^{-ikx}$ 、透過波を Pe^{ikx} とおけば、接続条件は

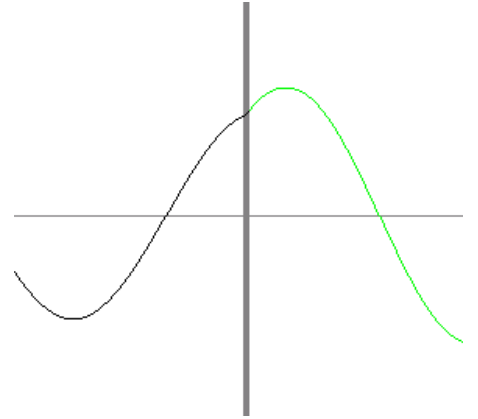
$$1 + R = P \quad (3.88)$$

$$ikP - ik(1 - R) = \frac{2mV_0}{\hbar^2} P \quad (3.89)$$

となる。二つめ (微係数の接続) にデルタ関数的ポテンシャルの影響が現れている。この式の右辺は (境界の右の領域での $\frac{d\psi}{dx}$) - (境界の左の領域での $\frac{d\psi}{dx}$) という形になっていることに注意せよ。この解は

$$P = \frac{ik}{ik - \frac{mV_0}{\hbar^2}}, \quad R = \frac{\frac{mV_0}{\hbar^2}}{ik - \frac{mV_0}{\hbar^2}} \quad (3.90)$$

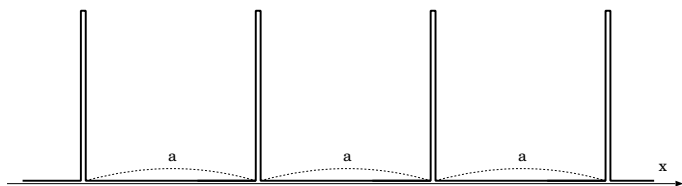
となる。 P, R はどちらも複素数になるので、反射、透過の際に位相がずれることがわかる。



3.7 周期ポテンシャル内の波動関数

位置エネルギー $V(x)$ が

$$V(x + a) = V(x) \quad (3.91)$$



のような周期性を持つ場合のシュレーディンガー方程式を解こう。このような周期的ポテンシャル内での波動関数は、「固体中の電子が、規則正しく並んだ原子核の間を通り抜けて行く」ような現象をモデルにしたものと考えることができ、固体の電気的性質を量子力学を用いて考える手がかりとしては有用である (もちろん、まじめにやるにはここでやるように1次元でやっていたのではだめで、3次元でちゃんとシュレーディンガー方程式を解かなくてはならない)。

上の周期的条件はポテンシャルに対するもので、波動関数に対するものではない。前に周期境界条件を考えた時には波動関数自体に $\psi(x + a) = \psi$ という条件を置いたが、ここでは少しだけ条件をゆるめて、

$$\psi(x + a) = e^{iKa} \psi(x) \quad (3.92)$$

と置く (ブロッホの条件と呼ばれる)。 K は定数であり、一周期ごとに Ka だけ位相が変化すると考えていることになる。波動関数に周期境界条件を置いた時はいわば空間自体をまるめて左端と右端がつながっているような状況を考えてののだが、今は空間自体は無限にひろがっていて、その空間内に周期的なポテンシャルがおかれている状態を考えている。だから波動関数が一致する必要はない。

問題設定が周期的なのだから、波動関数も観測の範囲内では同じ状態になっているだろう。しかし上のように位相がずれることは許される。この位相差があっても、

$$\psi^*(x+a)\psi(x+a) = \psi^*(x)\psi(x) \quad (3.93)$$

は成立しているからである。このように考えるとブロッホの条件が出てくることが納得できる⁹。

計算を簡単にするため、ポテンシャルとしては前節の最後に示したようなデルタ関数的ポテンシャルが周期的にならんでいるものを考えよう。 $x = ma$ (m は整数) に $V_0\delta(x - ma)$ で表現される「幅は狭いが高さの高い壁」があると言う状況である。この時の波動関数の解を

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (3.94)$$

とおく。 $\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E$ なのはこれまで通りである。ただしこの式が成立するのは $0 \leq x < a$ の範囲である ($x = 0$ や $x = a$ では波動関数がなめらかにつながらない)。 $a \leq x$ の範囲や $x < 0$ の範囲には別の関数となる。たとえば $a \leq x < 2a$ の範囲にあったならば、その時の波動関数の値は

$$\begin{aligned} \psi(x) &= e^{iKa}\psi(x-a) \\ &= e^{iKa} \left(Ae^{ik(x-a)} + Be^{-ik(x-a)} \right) \end{aligned} \quad (3.95)$$

となる。 $0 \leq x - a < a$ であるため、 $\psi(x-a) = Ae^{ik(x-a)} + Be^{-ik(x-a)}$ と書くことができることに注意。同様に $ma \leq x < (m+1)a$ (m は整数) であったならば、 $\tilde{x} = x - ma$ として、 \tilde{x} が $0 < \tilde{x} < a$ の範囲に入るようにする。この領域での $\psi(x)$ は

$$\psi(x) = \psi(\tilde{x} + ma) = \left(e^{iKa} \right)^m \psi(\tilde{x}) = e^{imKa} \left(Ae^{ik\tilde{x}} + Be^{-ik\tilde{x}} \right) \quad (3.96)$$

となる。

今考えている波動関数は、 $x = 0$ や $x = a$ (一般には $x = ma$) の左右で関数形が変わるから、そこでうまくつながるように接続条件を設定しよう。つまり、(3.94) で $x \rightarrow a$ としたものと、(3.95) で $x \rightarrow a$ としたものを比較する。

結果は

$$Ae^{ika} + Be^{-ika} = e^{iKa} (A + B) \quad (3.97)$$

$$ike^{iKa} (A - B) - ik (Ae^{ika} - Be^{-ika}) = \frac{2mV_0}{\hbar^2} (Ae^{ika} + Be^{-ika}) \quad (3.98)$$

という式である。この式を解いて A, B を求めるわけであるが、この式を行列を使って書くと、

$$\begin{pmatrix} e^{ika} & e^{-ika} \\ e^{iKa} - e^{ika} & -e^{iKa} + e^{-ika} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{iKa} & e^{iKa} \\ \frac{2mV_0}{ik\hbar^2} e^{ika} & \frac{2mV_0}{ik\hbar^2} e^{-ika} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} \quad (3.99)$$

であり、整理すると、

$$\begin{pmatrix} e^{ika} - e^{iKa} & e^{-ika} - e^{iKa} \\ e^{iKa} - e^{ika} - \frac{2mV_0}{ik\hbar^2} e^{ika} & -e^{iKa} + e^{-ika} - \frac{2mV_0}{ik\hbar^2} e^{-ika} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = 0 \quad (3.100)$$

⁹波動関数がこの形になることはブロッホの定理と呼ばれ、厳密な証明があるが、ここではだいたいの雰囲気としてこう考えておくことにする。

である。もしこの行列に逆行列が存在したら、それを両辺にかけることで A も B も 0 という答えが出てしまう。これは粒子がどこにもいないということになって意味のない解である。そこで逆行列が存在しない、つまり行列式=0 という条件をおいて、整理すると、

$$\cos Ka = \cos ka + \frac{mV_0}{\hbar^2 k} \sin ka \tag{3.101}$$

という式ができる。この式の右辺は、 $\cos ka$ という振幅 1 の振動と、振幅が $\frac{1}{k}$ に比例する $\sin ka$ による振動の和であり、 k などの値によっては絶対値が 1 より大きくなることは有り得る。一方左辺は $-1 < \cos Ka < 1$ という範囲の量である。それゆえ、 k の値によってはこの方程式に解がなくなり、そのような波数 k を持った波はこの空間内に存在できない。

具体的に数値をいれて (3.101) の右辺のグラフを書いてみると例えば右の図のようになり、 $|\cos Ka|$ が 1 を越えないと条件が満たせない領域が現れる (グラフに網掛けで表した)。この粒子が存在し得ない領域を「禁止帯」と呼ぶ。粒子のエネルギー・運動量のこのような制限を「バンド構造」と呼ぶ。

なお、グラフでは、定数 $\frac{mV_0}{\hbar^2}$ を $-C$ と書いていて、 $V_0 < 0$ の場合である¹⁰。

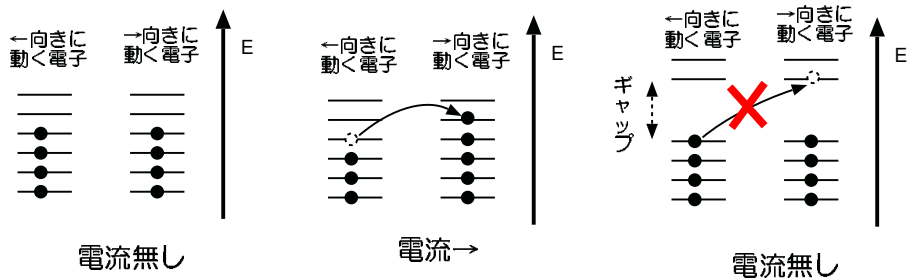
ここでは k が実数として考えたが、もちろん k が虚数になる事もありえて、その場合、 $k = i\kappa$ とすると、

$$\cos Ka = \cosh \kappa a + \frac{mV_0}{\hbar^2 \kappa} \sinh \kappa a \tag{3.102}$$

という式になる。 κ がある値より小さいところでしか解は存在しない。

すでに述べたようにこのようなポテンシャルは結晶のように規則的に並んだ原子の間に存在する電子の感じるポテンシャルをモデル化したものと考えることができる。実際に物質中の電子の状態にはバンド構造が現れる。自由に空間内を飛び回っている電子はどんなエネルギーでも持つことができるが、物質中ではそうではない。この空白部分を「エネルギーギャップ」などと呼ぶ。

物質 (金属など) 内部の電子はここで求めたような波動関数で表せる状態にある。この物質に電流が流れていない時は、いろいろな方向へ進む電子それぞれの持つ運動量が互いに打ち消し合って、全体としては運動していない。電圧をかけるなどすると電流が流れるが、その時は電子のうち一部が最初持っていたよりも大きなエネルギーを持つ必要がある (上図左から中央への変化)。



しかし、ちょうどその「最初持っていたよりも少しだけ大きいエネルギー」の状態にエネルギーギャップがある (つまり、今より運動量の大きい状態に変化するためには、禁止帯を越えなくては行けない) と、電子は簡単には動き出すことができない (上図右)¹¹。すると電子は自由に動けず、電気が流れない。物質が絶縁体になったり導体になったりする理由の一つである。

¹⁰電子と原子核の場合、引力が働くから $V_0 < 0$ と考えられる。

¹¹ここでは詳しく述べないが、これは電子がフェルミ統計に従う (つまり、二つ以上の電子が同じ状態に属せない) からである。一つの状態に二つの電子が入ってよければ上のエネルギーに移る必要はない。

第4章 2次元のシュレーディンガー方程式

4.1 直交座標と極座標でのシュレーディンガー方程式

この次の章から3次元のSchrödinger方程式を解く。そのためこの章ではそのための練習として2次元のSchrödinger方程式を考える。自由粒子を考えて、それを直交座標と極座標と、2種類の座標で解いてみる。

直交座標でのハミルトニアンは

$$H = \frac{1}{2m} \left((p_x)^2 + (p_y)^2 \right) \quad (4.1)$$

である。

これに対応するシュレーディンガー方程式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \psi \quad (4.2)$$

であり、これは1次元の時と全く同様に、

$$\psi = A \exp \left[\frac{i}{\hbar} \left(p_x x + p_y y - \frac{(p_x)^2 + (p_y)^2}{2m} t \right) \right] \quad (4.3)$$

という解を持つ。これは1次元の解である $\exp \left[\frac{i}{\hbar} \left(p_x x - \frac{(p_x)^2}{2m} t \right) \right]$ と、この中の x を y で置き換えたもの $\exp \left[\frac{i}{\hbar} \left(p_y y - \frac{(p_y)^2}{2m} t \right) \right]$ の単純な積である。この場合、エネルギーは $E = \frac{1}{2m} \left((p_x)^2 + (p_y)^2 \right)$ となる。

では次に、同じことを極座標 (r, θ) を使って解いてみる。

$\dot{x}, \dot{y}, \dot{r}, \dot{\theta}$ の間には、

$$(\dot{x})^2 + (\dot{y})^2 = (\dot{r})^2 + (r\dot{\theta})^2 \quad (4.4)$$

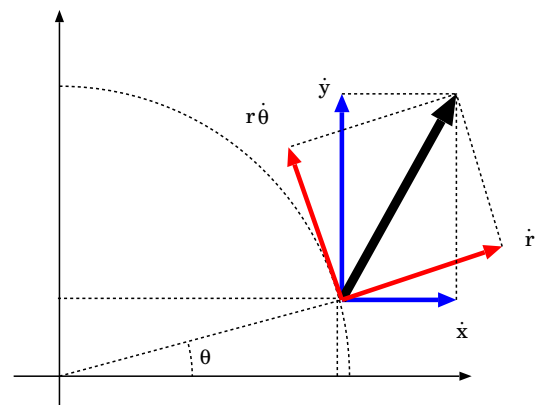
という関係がある。なぜなら二つの座標系で速度の自乗を考えればこの式の左辺と右辺になるからである(右図参照。 θ 方向の「速度」(単位時間の移動距離)は $\dot{\theta}$ ではなく $r\dot{\theta}$ であることに注意)。よって極座標でのラグランジアンは

$$L = \frac{1}{2} m \left((\dot{r})^2 + (r\dot{\theta})^2 \right) \quad (4.5)$$

であり、これから運動量を求めると、

$$r \text{ 方向} : p_r = \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} = m\dot{r}, \quad \theta \text{ 方向} : p_\theta = \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = mr^2\dot{\theta} \quad (4.6)$$

である。



ここで注意すべきことがある。以下のようにやると間違えるのである。

—以下は間違い—

極座標でのハミルトニアンは

$$H = p_r \dot{r} + p_\theta \dot{\theta} - L = \frac{1}{2m} \left((p_r)^2 + \frac{1}{r^2} (p_\theta)^2 \right) \quad (4.7)$$

である。 $p_r = -i\hbar \frac{\partial}{\partial r}$, $p_\theta = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta}$ と書き直すと、シュレーディンガー方程式に現れるハミルトニアンは

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) \quad (4.8)$$

となる。 —以上は間違い—

—見何も悪いことをしていないように思えるが、上の計算は間違えている。古典的なハミルトニアン (4.7) を出すところまでは間違っていない。その量子力学版が (4.8) だと考えるのが間違いなのである。問題は $(p_r)^2$ を単純に $-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2}$ と置き換えたところにある¹。

古典論においては r と p_r は可換であるので、たとえば $\frac{1}{r}(p_r)^2 r$ と書いても $(p_r)^2$ と書いても同じである。ところが量子論では同じではない。 r と p_r は交換しないからである。古典論から量子論への翻訳を行う時には「演算子の順序をどうするか」に注意しなくてはならない。上の「間違い」は「座標と運動量は交換しない」ということを尊重しない計算をしていることになっているのである²。

では、正しい計算をどのようにすればよいかと以下で述べよう。まず最初に、「直角座標形での形を正解と考えて、それから変換していく」という方法で考える。

直角座標系の微分 $\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial y}$ と、極座標系での微分 $\frac{\partial}{\partial r}$, $\frac{\partial}{\partial \theta}$ の関係は、

$$\frac{\partial}{\partial x} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (4.9)$$

および

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (4.10)$$

のようにして求めることができる。

演算子の順番に注意しつつ、ハミルトニアンを書き直そう。 $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ は

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^2 = \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \quad (4.11)$$

と書ける。演算子の場合一般には $ab \neq ba$ であるから、 $(a+b)^2 = a^2 + 2ab + b^2$ という計算は成立しない。

$$(a+b)^2 = a^2 + ab + ba + b^2 = \underbrace{a^2 + 2ab + b^2}_{\text{古典力学的計算}} + \underbrace{[b, a]}_{\text{量子力学的おつり}} \quad (4.12)$$

¹実は $p_r = -i\hbar \frac{\partial}{\partial r}$ というのも間違い。これだとエルミートな演算子になっていない。エルミートなのは $p_r = -\frac{i\hbar}{\sqrt{r}} \frac{\partial}{\partial r} (\sqrt{r})$ である。この形でないと、 $\int dr d\theta r \psi^* p_r \phi = \int dr d\theta r (p_r \psi)^* \phi$ とならない。

²直角座標の場合にそういうことを考えなくてもうまく行ったのは、直角座標がそれだけ“素直な座標”だったからだとと言える。

なのである。

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 = \left(\cos\theta\frac{\partial}{\partial r}\right)^2 - 2\cos\theta\frac{\partial}{\partial r}\frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \left(\frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\right)^2 + \left[-\frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}, \cos\theta\frac{\partial}{\partial r}\right] \quad (4.13)$$

最後の交換関係を計算しておくとして、

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}, \cos\theta\frac{\partial}{\partial r}\right] &= -\frac{\sin\theta}{r}\left[\frac{\partial}{\partial\theta}, \cos\theta\right]\frac{\partial}{\partial r} - \sin\theta\cos\theta\left[\frac{1}{r}, \frac{\partial}{\partial r}\right]\frac{\partial}{\partial\theta} \\ &= \frac{\sin^2\theta}{r}\left[\frac{\partial}{\partial\theta}, \theta\right]\frac{\partial}{\partial r} + \sin\theta\cos\theta\frac{1}{r^2}\left[r, \frac{\partial}{\partial r}\right]\frac{\partial}{\partial\theta} = \frac{\sin^2\theta}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2}\cos\theta\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} \end{aligned} \quad (4.14)$$

ゆえに、

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} = \left(\cos\theta\frac{\partial}{\partial r}\right)^2 - 2\cos\theta\frac{\partial}{\partial r}\frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \left(\frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\right)^2 + \frac{\sin^2\theta}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2}\cos\theta\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} \quad (4.15)$$

同様の計算により $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$ は

$$\left(\frac{\partial}{\partial y}\right)^2 = \left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial r}\right)^2 + 2\cos\theta\frac{\partial}{\partial r}\frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \left(\frac{\cos\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\right)^2 + \frac{\cos^2\theta}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\cos\theta\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} \quad (4.16)$$

となるので、 $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$ を計算すると、古典的には出ない項が一つ出て、

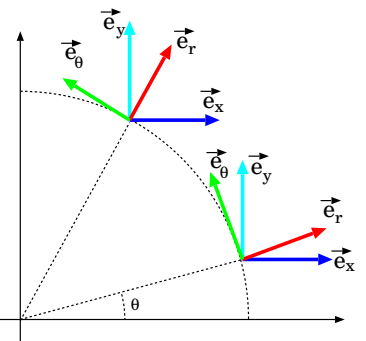
$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \left(\frac{\partial}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\right)^2 + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} \quad (4.17)$$

となる。これから、

$$-\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) = -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right) \quad (4.18)$$

となるのである。

別の方法で(4.18)を導く。まず、直交座標の x 方向、 y 方向を向いた単位ベクトルをそれぞれ \vec{e}_x, \vec{e}_y とする。極座標の r 方向、 θ 方向を向いた単位ベクトルを $\vec{e}_r, \vec{e}_\theta$ とする。



[問い 42] $\vec{e}_r, \vec{e}_\theta$ を \vec{e}_x, \vec{e}_y で表せ。

[問い 43] \vec{e}_x, \vec{e}_y は定数ベクトル(どこでも同じ方向を向いているベクトル)だが、 $\vec{e}_r, \vec{e}_\theta$ はそうではないことに注意しよう。ゆえに、 $\vec{e}_r, \vec{e}_\theta$ の微分は0ではない場合もある。 $\frac{\partial}{\partial r}\vec{e}_r, \frac{\partial}{\partial\theta}\vec{e}_r, \frac{\partial}{\partial r}\vec{e}_\theta, \frac{\partial}{\partial\theta}\vec{e}_\theta$ を求めよ。

[問い 44] 直交座標ではナブラ記号は $\vec{\nabla} = \vec{e}_x\frac{\partial}{\partial x} + \vec{e}_y\frac{\partial}{\partial y}$ と定義されている。極座標では $\vec{\nabla}$ はどう書けるか。

[問い 45] $\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}$ を直交座標と極座標でそれぞれ計算せよ^a。

^aこのような微分演算子の計算では、常に「後ろに任意の関数がある」ということを忘れないように。

[問い46] (4.18) を、微分演算子の間の関係式として導け。

[問い47] この微分演算子は

$$-\hbar^2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right)$$

とも書けることを示せ。

【以下長い註】この部分は、最初に勉強する時は理解できなくともよい。

さらにもう一つの方法を示そう。古典力学で座標変換を行う時、ラグランジュ形式を経由するという方法があったことを思い出そう。運動方程式を座標変換するのは骨が折れる作業だが、「運動方程式を導くような作用を考え、その作用を座標変換してから新しい座標形での運動方程式を出す」という方法で少し作業を軽減できる。たとえば2次元の粒子の運動方程式は、ラグランジュアンを

$$L = \frac{1}{2}m \left((\dot{x})^2 + (\dot{y})^2 \right) = \frac{1}{2}m \left((\dot{r})^2 + (r\dot{\theta})^2 \right) \quad (4.19)$$

として、作用 $\int L dt$ が停留値を取るという条件からオイラー・ラグランジュ方程式

$$\frac{\partial L}{\partial X} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \left(\frac{dX}{dt} \right)} \right) = 0 \quad (4.20)$$

を使って導くことができる (X には x, y, r, θ のどれかが入る)。

量子力学でも同じようにして座標変換を簡単にすることができる。シュレーディンガー方程式を導くような作用として、

$$\int L dx dy dt = \int \left(i\psi^* \frac{\partial}{\partial t} \psi + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla} \psi^* \cdot \vec{\nabla} \psi \right) dx dy dt = \int \left(i\psi^* \frac{\partial}{\partial t} \psi + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{\partial \psi^*}{\partial y} \frac{\partial \psi}{\partial y} \right) \right) dx dy dt \quad (4.21)$$

を考える。これに対するオイラー・ラグランジュ方程式

$$\frac{\partial L}{\partial \psi} - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial L}{\partial \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial L}{\partial \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial L}{\partial \left(\frac{\partial \psi}{\partial y} \right)} \right) = 0 \quad (4.22)$$

または、

$$\frac{\partial L}{\partial \psi^*} - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial L}{\partial \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right)} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial L}{\partial \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right)} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial L}{\partial \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial y} \right)} \right) = 0 \quad (4.23)$$

からシュレーディンガー方程式が導ける³。

ここで、作用を極座標に書き直す (上の問題で計算した極座標での $\vec{\nabla}$ を使えばすぐできる) と、

$$\int \left[i\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial \psi^*}{\partial \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \right] r dr d\theta dt \quad (4.24)$$

となる。これを $\int L dr d\theta dt$ と書くと、

$$L = \left[i\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial \psi^*}{\partial \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \right] r \quad (4.25)$$

³ $\frac{\partial}{\partial \psi}$ する時、 ψ^* は微分しなくてよいのか? と疑問 (不安?) に思う人がいるかもしれない。しかし複素数 $z = x + iy$ による微分は $\frac{\partial}{\partial z} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right)$ が定義である。この微分演算子を z にかけては答は1であり、 $z^* = x - iy$ にかけては答が0であることはすぐ確かめられる。安心して、 $\frac{\partial}{\partial \psi} \psi^* = 0$ としてよい。

となる。積分が $dx dy dt$ から $r dr d\theta dt$ に変わった分だけ、 r が後ろにくっついていることに注意しよう。この L に対してオイラー・ラグランジュ方程式を作ると、

$$\frac{\partial L}{\partial \psi^*} - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial L}{\partial \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right)} \right) - \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial L}{\partial \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial r} \right)} \right) - \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial L}{\partial \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial \theta} \right)} \right) = 0 \quad (4.26)$$

であるが、これをちゃんと計算すれば、

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) \psi \quad (4.27)$$

となる。2回めの r 微分をする時に L についている因子 (直交座標の時にはなかった) である r を含めて微分することになるので、「量子力学のお釣りの」部分が出てくることになっている⁴。

[問い 48] (4.26) から (4.27) が出てくることを確かめよ。

【長い註終わり】

結局解くべきシュレーディンガー方程式は (定常状態で考えて)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) \psi = E\psi \quad (4.28)$$

ということになった。

4.2 2次元における角運動量

直交座標での運動量は p_x, p_y 、極座標での運動量は p_r, p_θ となったが、このうち p_θ は原点回りの角運動量である。古典力学では角運動量は $x p_y - y p_x$ のように位置ベクトルと運動量ベクトルの外積で書かれる⁵。実際に計算してみると、

$$x p_y - y p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (4.29)$$

となってちゃんと対応していることがわかる。

[問い 49] 具体的計算により (4.29) を確かめよ。

ここで、ハミルトニアンは θ を含まないから、 $[p_\theta, H] = 0$ である。この事実 (角運動量とハミルトニアンが交換すること) から重要なことが二つわかる。

一つは「角運動量は保存する」ということである。一般の演算子 $A(x, p, t)$ の期待値の時間微分が

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial t} A \right\rangle + \left\langle \frac{1}{i\hbar} [A, H] \right\rangle \quad (4.30)$$

で表したことを思い出そう。今考えている角運動量の場合、 t には依存していないので右辺第一項はない。これは今の場合に限らず、ハミルトニアンが特定の座標を全く含まない時には常に言える。

⁴ 3次元の極座標でやれば、余分な因子は $r^2 \sin \theta$ である。これから3次元の極座標でのラプラシアンがどういう形になるかがわかる。

⁵ 2次元なので外積は1成分の量 (スカラー) となる。3次元ならば $y p_z - z p_y, z p_x - x p_z, x p_y - y p_x$ の3成分となって、外積はベクトルになる。

もう一つはエネルギーと角運動量の同時固有状態が存在するということである(互いに交換する演算子には同時固有状態が許されるということ思い出せ)。逆に言えば、「 p_r と H の同時固有状態」は存在しない。直交座標では p_x, p_y, H の全ての同時固有状態が存在する(ただし、 p_x, p_y, H の固有値のうち、独立なものは2つだけである)。

以下では p_θ と H の同時固有状態を求めて行くことにする。まず角運動量の固有状態を考えると、

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta} e^{in\theta} = \hbar n e^{in\theta} \quad (4.31)$$

となることから、固有関数は $e^{in\theta}$ で固有値は $\hbar n$ である。

$\theta = 0$ と $\theta = 2\pi$ は同じ点だから、そこで波動関数は等しくならなくてはならない。つまり θ が周期 2π の周期関数でなくてはならない。つまり、

$$e^{i2\pi n} = 1 \quad (4.32)$$

であるから、 n は整数であることがわかる。つまり、角運動量は $\hbar \times (\text{整数})$ という値に量子化される。角運動量の値が \hbar の整数倍になるということは、後でやる3次元の場合でも(一般の次元でも)成立する。実はこの世の中には \hbar の半整数倍⁶の角運動量(電子のスピンなど)も存在しているのだが、この講義では触れない。

4.3 動径方向の波動関数

エネルギーと角運動量の同時固有状態を考えることにすれば、

$$\psi(r, \theta) = R(r)e^{in\theta} \quad (4.33)$$

という形の解を探すことになる。これをシュレーディンガー方程式に代入すると、

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) R e^{in\theta} &= E R e^{in\theta} \\ \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{n^2}{r^2} \right) R e^{in\theta} &= -\frac{2mE}{\hbar^2} R e^{in\theta} \\ \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{n^2}{r^2} \right) R &= -\frac{2mE}{\hbar^2} R \end{aligned} \quad (4.34)$$

となる。

このような方程式を解く時、「無次元化」を行っておくといろんな点で便利である。この方程式の変数 r は長さの次元を持っているが、 $r = \alpha \xi$ として、長さの次元を持つ定数 α と、次元のない変数 ξ を導入する。そして、以後は ξ を変数と考えて式を解いて行くことにする。

[問い50]

ξ を使って式を書き換え、かつ $\alpha = \frac{\hbar}{\sqrt{2mE}}$ と選ぶと、我々が解くべき方程式は

$$\left(\frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{d}{d\xi} \right) R + \left(1 - \frac{n^2}{\xi^2} \right) R = 0 \quad (4.35)$$

という式になることを示せ。

⁶半整数とは、 $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ などのように、 $\frac{(\text{奇数})}{2}$ で表せる数字。言葉の原義(整数の半分)からすると、半整数の中には $\frac{(\text{偶数})}{2}$ (つまりは整数)が入ってもよさそうだが、普通はいれない。厳密に言いたい人は「半奇数」という言葉を使う。

このようにして無次元化することには、

一般的な問題になる 物理においては、一見違うように見える現象が、同じ方程式で記述できることがよくある。無次元化しておくところを見つけやすい。実際、上で求めた (4.35) はベッセルの微分方程式と呼ばれる有名な式であり、光学の回折でも現れる式である。

変数の大きさに普遍的意味がある 長さの次元のある変数の場合、「1 より小さい」とか「大きい数である」ということにはあまり意味がない。メートルを単位とするかミリメートルを単位とするかで、値そのものは 1000 倍違ってしまう。問題によっては『0.001 メートルだから短い』と考えることもあれば『1 ミリだから無視できない』と考えることもある。無次元化することで「今考えている問題にとって、この数字は大きいのか小さいのか」を判断できる。

というようなメリットがある。

4.4 ベッセル方程式を級数展開で解く

この方程式を解いてみよう。方程式が簡単に積分できるような形になっていない場合に線形微分方程式を解く方法としてよく使われるのが級数展開である。この後の計算でも解くのが難しい微分方程式をこの方法を使って解くことがあるので、ここで級数展開を使って微分方程式を解く方法について述べておく。

方程式が $\xi = 0$ で発散する係数を持っていない場合、その解は

$$f(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k \xi^k \quad (4.36)$$

と展開される (この場合 A_k は $f(\xi)$ の微係数で表すことができる)。そうでなく、微分方程式が $\xi = 0$ が確定特異点⁷ になっている場合 (ベッセルの微分方程式もそう) は、その解は

$$R(\xi) = \sum_{k=0} a_k \xi^{k+k_0} \quad (4.37)$$

のように展開できることが知られている。 k_0 は後で定まる。

級数展開で微分方程式を解くということはすなわち、この展開係数 a_k を一つずつ決めて行くということである。

ベッセルの微分方程式に級数展開された関数を代入すると、

$$\begin{aligned} & \left(\frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{d}{d\xi} + \left(1 - \frac{n^2}{\xi^2} \right) \right) \left(\sum_{k=0} a_k \xi^{k+k_0} \right) = 0 \\ & \sum_{k=0} a_k \left(\frac{d^2}{d\xi^2} \xi^{k+k_0} + \frac{1}{\xi} \frac{d}{d\xi} \xi^{k+k_0} + \left(1 - \frac{n^2}{\xi^2} \right) \xi^{k+k_0} \right) = 0 \\ & \sum_{k=0} a_k \left((k+k_0)(k+k_0-1) \xi^{k+k_0-2} + (k+k_0) \xi^{k+k_0-2} + \xi^{k+k_0} - n^2 \xi^{k+k_0-2} \right) = 0 \end{aligned} \quad (4.38)$$

となつて、

$$\sum_{k=0}^{\infty} \left((k+k_0)^2 a_k \xi^{k+k_0-2} + a_k \xi^{k+k_0} - n^2 a_k \xi^{k+k_0-2} \right) = 0 \quad (4.39)$$

⁷微分方程式を

$$\frac{d^2 f}{d\xi^2} + P(\xi) \frac{df}{d\xi} + Q(\xi) = 0$$

と書いた時、 $P(\xi)$ や $Q(\xi)$ は $\xi = 0$ で極になっているが、 $\xi P(z)$ と $\xi^2 Q(z)$ が正則である場合、 $\xi = 0$ は確定特異点であると言う。

という式を解いて行けばよいことがわかる。この式は ξ に関する恒等式だから、 ξ の各次数で 0 になる必要がある。

真中の $a_k \xi^{n+k_0}$ だけ ξ の次数が 2 大きいことに注意して、

$$\sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^{k+k_0} = \sum_{k=2}^{\infty} a_{k-2} \xi^{k+k_0-2} \quad (4.40)$$

と書き換える⁸。結局、

$$\sum_{k=0}^{\infty} \left((k+k_0)^2 - n^2 \right) a_k \xi^{k+k_0-2} = - \sum_{k=2}^{\infty} a_{k-2} \xi^{k+k_0-2} \quad (4.41)$$

という式になる。これから、 $k \geq 2$ に対しては、

$$\left((k+k_0)^2 - n^2 \right) a_k = -a_{k-2} \quad (4.42)$$

という式が出る。 $k=0, 1$ だけは右辺の寄与がないので特別で、

$$(k_0^2 - n^2) a_0 = 0 \quad (4.43)$$

$$\left((k_0+1)^2 - n^2 \right) a_1 = 0 \quad (4.44)$$

という式になる。 a_0 は 0 ではない (もし 0 だったとしたら、級数は ξ^{k_0} の項からではなく ξ^{k_0+1} から始まるということだから、 k_0+1 を改めて k_0 と置いて問題を解き直すことになる) ので、 $k_0^2 = n^2$ すなわち $k_0 = \pm n$ ということになる。しかし実は k_0 が負の数、すなわち $-|n|$ の場合は仮定に矛盾することが以下のようにしてわかる。

(4.42) で $k_0 = -|n|$ とすると

$$\begin{aligned} \left((k-|n|)^2 - n^2 \right) a_k &= -a_{k-2} \\ k(k-2|n|) a_k &= -a_{k-2} \end{aligned} \quad (4.45)$$

となるが、 $k=2|n|$ の時、上の式は

$$0 = -a_{2|n|-2} \quad (4.46)$$

となってしまう。(4.42) からわかるように $a_{2|n|-2}$ がゼロならば添字がそれよりも 2 少ない $a_{2|n|-4}$ もゼロになる。同じことを $|n|$ 回続ければ、結局 $a_0 = 0$ になってしまう。しかし a_0 は 0 ではない。

よって $k_0 = |n|$ としよう。結果、 a_1 は 0 にならなくてはならない⁹。

一般式から

$$a_k = \frac{1}{n^2 - (k+|n|)^2} a_{k-2} = \frac{-1}{k(2|n|+k)} a_{k-2} \quad (4.47)$$

が出る。この式を次々と使うと、 $a_{奇数}$ は結局は a_1 に比例することがわかる。 $a_1 = 0$ なのだから、すべての $a_{奇数} = 0$ である。 $a_{偶数}$ に関しては $k=2j$ (j は整数) とおいて、

$$\begin{aligned} a_{2j} &= \frac{-1}{2j(2|n|+2j)} a_{2j-2} = \frac{-1}{2j(2|n|+2j)} \frac{-1}{(2j-2)(2|n|+2j-2)} a_{2j-4} = \cdots \\ &= \frac{-1}{2j(2j-2)(2j-4) \cdots 6 \times 4 \times 2 \times (2|n|+2j)(2|n|+2j-2) \cdots (2|n|+4)(2|n|+2)} a_0 \end{aligned} \quad (4.48)$$

⁸ $k \rightarrow k-2$ と置換えたので、「新しい k 」の和は 0 からではなく 2 からになる。こうすれば「古い k 」および「新しい $k-2$ 」はどちらも、 $0, 1, 2, 3, \dots$ になる。

⁹ 本来、二階微分方程式を解いているのだから、独立な解は二つであるはずである。もう一つの解は Neumann 関数と言って、 $\log \xi$ を含む複雑な関数だが、原点で発散するので今考えている問題の解にはならない。

と求めることができる。

$$\begin{aligned} & 2j(2j-2)(2j-4)\cdots 6 \times 4 \times 2 \\ &= 2j \times 2(j-1) \times 2(j-2)\cdots (2 \times 3) \times (2 \times 2) \times (2 \times 1) \\ &= 2^j j(j-1)(j-2)\cdots 3 \times 2 \times 1 = 2^j j! \end{aligned} \tag{4.49}$$

と書き直そう。同様にして、

$$\begin{aligned} & (2|n|+2j)(2|n|+2j-2)\cdots(2|n|+4)(2|n|+2) \\ &= \frac{(2|n|+2j)(2|n|+2j-2)\cdots(2|n|+4)(2|n|+2)2|n| \times (2|n|-2) \times (2|n|-4)\cdots 6 \times 4 \times 2}{2|n| \times (2|n|-2) \times (2|n|-4)\cdots 6 \times 4 \times 2} \\ &= \frac{2^{n+j}(|n|+j)!}{2^{|n|}|n|!} = \frac{2^j(|n|+j)!}{|n|!} \end{aligned} \tag{4.50}$$

となるので、

$$a_{2j} = \frac{(-1)^j |n|!}{2^{2j} j! (|n|+j)!} a_0 \tag{4.51}$$

である。

よって解は

$$\sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j |n|!}{2^{2j} j! (|n|+j)!} \xi^{2j+|n|} a_0 \tag{4.52}$$

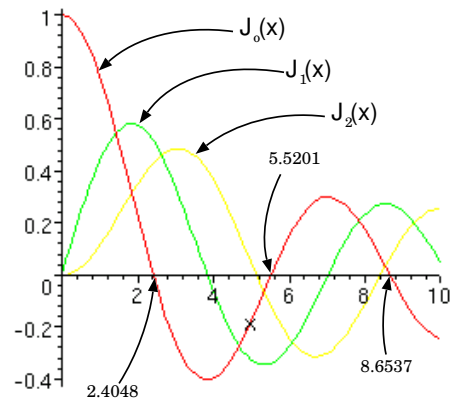
とまとまる。方程式は R に関して線形だから、全体を定数倍しても解になる。つまり a_0 は決定できない。 a_0 は全体の規格化によって決まることになる。ここでは $a_0 = \frac{1}{2^{|n|}|n|!}$ と選ぶと、この関数は

$$\sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j}{j! (|n|+j)!} \left(\frac{\xi}{2}\right)^{2j+|n|} \tag{4.53}$$

と書ける。

一方、

$$J_n(\xi) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j}{j! (n+j)!} \left(\frac{\xi}{2}\right)^{2j+n} \tag{4.54}$$



はよく知られているベッセル関数の定義式の一つである¹⁰。解は $J_{|n|}(\xi)e^{in\theta}$ と書けることになる。次の問題で示すように $J_n(\xi)$ と $J_{-n}(\xi)$ は符号を除いて同じ関数なので、 $J_n(\xi)e^{in\theta}$ と書いてもよい。右は $J_0(x), J_1(x), J_2(x)$ のグラフである。グラフの形は \sin や \cos に似た振動であるが遠方に行くほど(原点から離れるほど)振幅が減衰しているし、周期も一定ではない。

[問い51] ベッセル関数の定義式から

$$(-1)^n J_{-n}(x) = J_n(x)$$

を証明せよ。ただし、計算の中で(負の整数)!が出てきた時は ∞ と考え、 $\frac{1}{(\text{負の整数})!} = 0$ としてよい。

以上で、直交座標の場合と極座標の場合で自由粒子のシュレーディンガー方程式を解いた。この計算だけを見たら、直交座標の方が圧倒的に簡単で、極座標で解くメリットは感じられないかもしれな

¹⁰この式では n は整数だが、一般のベッセル関数ではこれは任意の実数である(その場合、 $(n+j)!$ は $\Gamma(n+j+1)$ に変わる)。

い。しかし、たとえば、 $\psi|_{r=r_0} = 0$ のような境界条件が与えられた場合 (つまり、半径 r_0 の円内に閉じ込められた粒子の波動関数を求めなくてはならない場合) などは、直交座標で計算することは難しい。極座標を使った場合では、ベッセル関数の零点がちょうど $r = r_0$ に来るようにエネルギーを調整してやればよい。

$J_n(x)$ が 0 になる場所は、(たとえば $\sin x$ の零点が $x = n\pi$ であるようには) 簡単な式で表すことはできない。以下の表の数字は数値的に求めたもので、厳密ではない。また、 $n = 0$ 以外の $J_n(x)$ は $J_n(0) = 0$ となるが、それは表にいていない。

	1 番め	2 番め	3 番め	4 番め	...
$J_0(x)$	2.40482556	5.52007811	8.65372791	11.7915344	...
$J_1(x)$	3.83170597	7.01558667	10.1734681	13.3236919	...
$J_2(x)$	5.13562230	8.41724414	11.6198412	14.7959518	...
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

$r = r_0$ の場所で波動関数が 0 になるような境界条件が置かれたとすると、その場所の ξ が上にあげた数値のどれかにならなくてはならない。上の表の数値、すなわち「 $J_n(x)$ の m 番めの零点 ($x = 0$ を含まない)」を $Z_{n,m}$ と書くことにすると、 $\xi = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} r$ であるから、

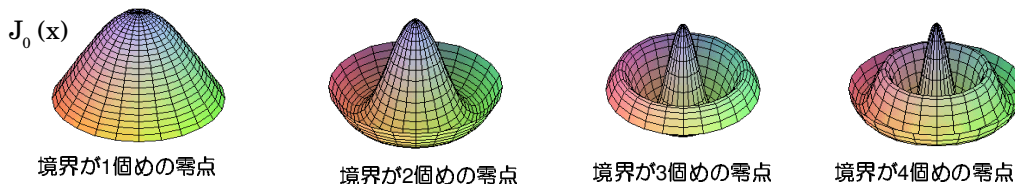
$$Z_{n,m} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} r_0 \quad (4.55)$$

である。これから、エネルギー固有値 E が

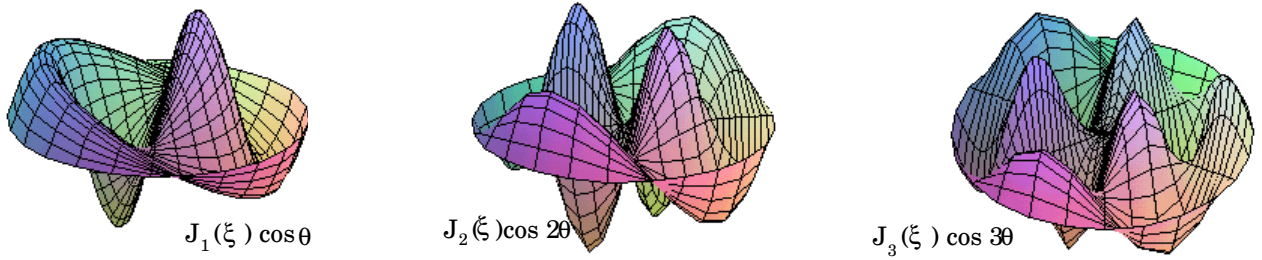
$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{Z_{n,m}}{r_0} \right)^2 \quad (4.56)$$

と求められる。エネルギーの値は、 n, m が大きいほど大きくなる。 n は角運動量の大きさを示す。 m は $r = 0$ から $r = r_0$ までの間に波動関数が何回 0 になるかを示す数字 (ただし、 $n \neq 0$ の時の原点での 0 は含まない。端での 0 は含む) であるから、これが大きいほど、動径方向にたくさんの波が入っていることになる。

角運動量を持たない $J_0(x)$ の場合で、 m が大きくなるにつれて波動関数がどう変化していくか、グラフで示すと以下のようなになる。



また、 m を変えることなく n を増やす、つまり角運動量を増やして行くと以下のようなグラフで表せる波動関数になる (ただし、実部のみをグラフにしている)。



[問い52] $n \neq 0$ の時 $J_n(0) = 0$ であること、つまり「角運動量がゼロでない時、原点での波動関数は0である」ということには、どのような物理的意味があるだろうか？

4.5 二つの波動関数の関係

ここで直交座標で表した波動関数、極座標で表した波動関数、二つの表示が出てきた。

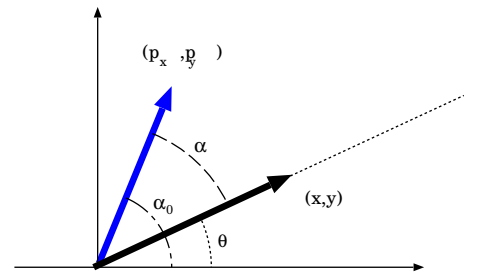
$$\begin{aligned}
 \text{直交座標 : } \psi &= A \exp \left[\frac{i}{\hbar} (p_x x + p_y y) \right] \\
 \text{極座標 : } \psi &= A' J_n \left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} r \right) e^{in\theta}
 \end{aligned}
 \tag{4.57}$$

である。どちらも $e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$ という時間依存性を持つ (直交座標形の場合、 $E = \frac{(p_x)^2 + (p_y)^2}{2m}$)。この二つはまったく違って見えるが、同じ方程式の解なのだから関係がある。実は

$$\exp \left[\frac{i}{\hbar} (p_x x + p_y y) \right] = \sum_{n=-\infty}^{\infty} A'_n J_n \left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} r \right) e^{in\theta}
 \tag{4.58}$$

のように、 J_n の適当な線形結合によって平面波を作ることができるのである。

この式の両辺に $e^{-in\theta}$ をかけて積分すると、 $e^{in\theta}$ に比例する成分を取り出すことができる。そのために左辺を極座標で書いておこう。 $p_x x + p_y y$ はベクトル (p_x, p_y) と (x, y) の内積であるから、 $= \sqrt{(p_x)^2 + (p_y)^2} \sqrt{x^2 + y^2} \cos \alpha = \sqrt{2mE} r \cos \alpha$ と書ける。 α は二つのベクトルのなす角度である。 θ の方はベクトル (x, y) が x 軸となす角である。 θ を変化させていくと、 α もそれにつられて変化する (図参照)。ここでは $\theta = 0$ の時の α を α_0 とおいて、 $\alpha = \alpha_0 - \theta$ と書いておこう。



$$\begin{aligned}
 \int d\theta e^{-in'\theta} \exp \left[i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} r \cos(\alpha_0 - \theta) \right] &= \int d\theta e^{-in'\theta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} A'_n J_n \left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} r \right) e^{in\theta} \\
 \int d\phi e^{-in'\theta} \exp \left[i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} r \cos(\alpha_0 - \theta) \right] &= 2\pi A'_{n'} J_{n'} \left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} r \right)
 \end{aligned}
 \tag{4.59}$$

α_0 は座標軸の取りかたを変えることで自由に選ぶことができるので、ここでは $\alpha_0 = \frac{\pi}{2}$ と選んでおく (こうすると A'_n が簡単になるのを知っているのだから)。この時、 $\cos(\alpha_0 - \theta) = \sin \theta$ となる。さらに、 $\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} r = \xi$ とおいて、

$$\int_0^{2\pi} d\theta e^{-in\theta} \exp[i\xi \sin \theta] = 2\pi A'_n J_n(\xi) \quad (4.60)$$

という式が成立する。

[問い53] (4.60) の両辺から ξ^k の項の係数を取り出して比較して、 A'_n を求めよ。 $\sin \theta = \frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{2i}$ と、 $\int_0^{2\pi} d\theta e^{-in\theta} e^{im\theta} = 2\pi \delta_{mn}$ を使えばよい。

上で求めた関係をうまく使うと、

$$e^{i\xi \sin \theta} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(\xi) e^{in\theta} \quad (4.61)$$

という式を作ることができる。この式で $e^{i\theta} = t$ と置くと、

$$e^{\frac{\xi}{2}(t - \frac{1}{t})} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(\xi) t^n \quad (4.62)$$

となる。つまり、 $e^{\frac{\xi}{2}(t - \frac{1}{t})}$ を t の関数と見て級数展開した時の t^n の係数が $J_n(\xi)$ である。

一般に級数展開するとその各項の係数が関数列になるような関数を「母関数」と呼ぶ。 $e^{\frac{\xi}{2}(t - \frac{1}{t})}$ は $J_n(\xi)$ の母関数である。

母関数の式 (4.62) を使うと、便利な公式をいろいろ作ることができる。たとえば (4.62) の式の $t \rightarrow -\frac{1}{t}$ と置き換える。こうしても、 $t - \frac{1}{t}$ という組み合わせは不変なので、左辺は変化しない。一方右辺は

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(\xi) t^n \xrightarrow{t \rightarrow -\frac{1}{t}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(\xi) (-t)^{-n} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_{-n}(\xi) (-1)^n t^n \quad (4.63)$$

と変化する。これから、前に証明した $(-1)^n J_{-n}(x) = J_n(x)$ が証明できる。

[問い54] ベッセル関数の加法定理 $J_n(x+y) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m(x) J_{n-m}(y)$ を証明せよ。

[問い55] ベッセル関数の漸化式 $2\frac{d}{dx} J_n(x) = J_{n-1}(x) - J_{n+1}(x)$ を証明せよ。

量子力学の計算ではいろんな演算子の固有関数を求めて、波動関数をその固有関数で展開するというのをよく行う。前章までは運動量やエネルギーの固有関数は $\sin kx$ だったり e^{ikx} だったり、比較的簡単な関数で表すことができたのだが、実際に具体的な問題を解こうとすると、この章で出てきたベッセル関数のようなややこしい関数も必要となってくる。次の章の3次元の場合でも同様の計算を行う。

第5章 3次元のシュレーディンガー方程式

5.1 3次元での変数分離

この章では3次元で球対称なポテンシャル $V(r)$ が存在している場合のシュレーディンガー方程式を極座標で解いていくことにする。2次元の時と同様に、ラプラシアン演算子

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (5.1)$$

の極座標での表示が

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (5.2)$$

または

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (5.3)$$

となることに注意しよう。ここでは具体的にどのようにこの式を出すかは説明しないが、やり方は2次元の場合と本質的に同じである。

[問い56] どのような方法でもよいので、極座標でのラプラシアンを求める過程を示せ。

[問い57] 円筒座標の場合のラプラシアンを求めよ。

これからシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \psi + V(r)\psi = E\psi \quad (5.4)$$

となる¹。これを解いて行きたいのだが、ここで2次元の場合にシュレーディンガー方程式が2次元の場合の自由粒子のシュレーディンガー方程式は次のようになる。

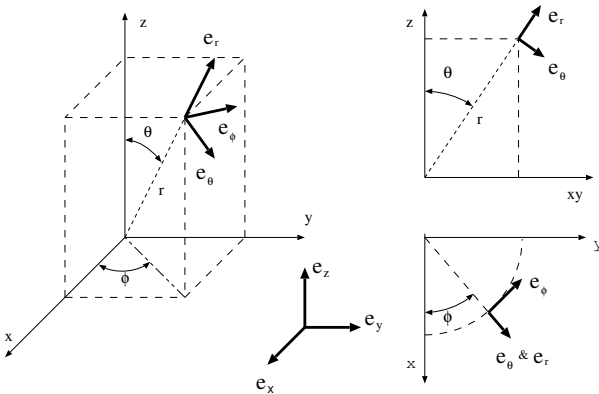
$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \psi \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \psi = E\psi \quad (5.5)$$

であったが、第2項の $-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \psi$ は $\frac{1}{2\mu r^2} (L_z)^2 \psi$ と書くことができる。さらにこの L_z の固有値が $n\hbar$ であることを使って式を簡単にしていくことができた。

古典論でも運動エネルギーは(動径部分) $+\frac{1}{2\mu r^2} |\vec{L}|^2$ と表すことができたので、その類推から、3次元の自由粒子のシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \psi \right) + \frac{1}{2\mu r^2} \left((L_x)^2 + (L_y)^2 + (L_z)^2 \right) \psi = E\psi \quad (5.6)$$

¹ m という文字を後で別の意味で使うので、この章では質量を μ とした



という形になるであろうと考えられる。 L_x, L_y, L_z は3次元の角運動量である。そこでまず、3次元の角運動量について考えて行こう。

5.2 3次元の角運動量

古典力学においては、角運動量 \vec{L} は $\vec{r} \times \vec{p}$ のように、原点からの位置ベクトルと運動量ベクトルの外積であった。2次元の角運動量は $xp_y - yp_x$ の一成分しかないが、3次元では角運動量は

$$L_x = yp_z - zp_y \quad (5.7)$$

$$L_y = zp_x - xp_z \quad (5.8)$$

$$L_z = xp_y - yp_x \quad (5.9)$$

の3つの成分を持ち、それぞれが x 軸回りの角運動量、 y 軸回りの角運動量、 z 軸回りの角運動量である。 z 成分である L_z については2次元における角運動量演算子 $xp_y - yp_x$ と同じであるから、

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (5.10)$$

と書ける。

まず、 L_x, L_y を計算しよう。角運動量は回転の運動量であるから、 r 方向への運動は関係ない。そのため、角運動量の中には $\frac{\partial}{\partial r}$ は存在しないはずである。よってその部分は最初から計算しないことにして考えると、

$$\begin{aligned} L_x &= yp_z - zp_y \\ &= -i\hbar \left(y \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \phi} + (r \text{ 微分の項}) \right) - z \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi} + (r \text{ 微分の項}) \right) \right) \\ &= -i\hbar \left(r \sin \theta \sin \phi \left(-\frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - r \cos \theta \left(\frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right) \\ &= -i\hbar \left(-\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \end{aligned} \quad (5.11)$$

および

$$\begin{aligned} L_y &= zp_x - xp_z \\ &= -i\hbar \left(z \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi} + (r \text{ 微分の項}) \right) - x \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \phi} + (r \text{ 微分の項}) \right) \right) \\ &= -i\hbar \left(r \cos \theta \left(\frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) - r \sin \theta \cos \phi \left(-\frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right) \\ &= -i\hbar \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \end{aligned} \quad (5.12)$$

と計算できる。

角運動量の絶対値の自乗 $|\vec{L}|^2 = (L_x)^2 + (L_y)^2 + (L_z)^2$ を計算してみよう。まず、

$$\begin{aligned} (L_x)^2 &= \left[-i\hbar \left(-\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right]^2 \\ &= -\hbar^2 \left[\sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \\ &= -\hbar^2 \left[\sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + 2 \cot \theta \sin \phi \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} - \frac{\sin \phi \cos \phi}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + \cot \theta \cos^2 \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right. \\ &\quad \left. - \cot^2 \theta \cos \phi \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} + \cot^2 \theta \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \end{aligned} \quad (5.13)$$

となる。同様の計算により

$$(L_y)^2 = -\hbar^2 \left[\cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - 2 \cot \theta \sin \phi \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\sin \phi \cos \phi}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + \cot \theta \sin^2 \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right. \\ \left. + \cot^2 \theta \sin \phi \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} + \cot^2 \theta \sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (5.14)$$

である。よって、

$$(L_x)^2 + (L_y)^2 + (L_z)^2 = -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial}{\partial \phi^2} \right] \\ = -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (5.15)$$

である。これから無事に、(5.6)を示すことができた。

2次元の場合にハミルトニアンと角運動量 L_z との同時固有状態を考えたように、3次元でもハミルトニアンと角運動量の同時固有状態を考えて行きたい。しかし同時固有状態であるためには互いに交換する演算子でなくてはならない。

そこでここで出てきた演算子 $|\vec{L}|^2, L_x, L_y, L_z$ およびハミルトニアン H との相互の交換関係を考えておこう。まず L_x と L_y の交換関係を計算する。 $[L_x, L_y] = [yp_z - zp_y, zp_x - xp_z]$ であるが、交換関係の中身を見ると、交換しない組み合わせは「 yp_z の中の p_z と zp_x の中の z 」、 $「-zp_y$ の中の z と $-xp_z$ の中の p_z 」の二つだけである。ゆえに、

$$[L_x, L_y] = y [p_z, z] p_x + x [z, p_z] p_y = i\hbar(xp_y - yp_x) = i\hbar L_z \quad (5.16)$$

である。サイクリックな交換 ($x \rightarrow y, y \rightarrow z, z \rightarrow x$) を行うことで、 $[L_y, L_z] = i\hbar L_x, [L_z, L_x] = i\hbar L_y$ が求められる。自分自身とは当然交換する (たとえば $[L_x, L_x] = 0$) し、これ以外のものは上で求めたものの逆符号になる (たとえば $[L_y, L_x] = -[L_x, L_y] = -i\hbar L_z$) ので、これで L_x, L_y, L_z の組み合わせについてはすべて計算した。

$|\vec{L}|^2$ と L_x との交換関係を計算すると、

$$[|\vec{L}|^2, L_x] = [(L_x)^2, L_x] + [(L_y)^2, L_x] + [(L_z)^2, L_x] \quad (5.17)$$

であるが、 $[L_x, L_x] = 0$ だから第1項は0。第2項は

$$[L_y L_y, L_x] = L_y [L_y, L_x] + [L_y, L_x] L_y = -i\hbar [L_y L_z + L_z L_y] \quad (5.18)$$

となり0ではないが、第3項が

$$[L_z L_z, L_x] = L_z [L_z, L_x] + [L_z, L_x] L_z = i\hbar [L_z L_y + L_y L_z] \quad (5.19)$$

となって互いに逆符号でキャンセルし、 $[|\vec{L}|^2, L_x] = 0$ である (L_y, L_z に関しても同様)。今考えているハミルトニアンは $H = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2\mu r^2} |\vec{L}|^2 + V(r)$ となっている。 $L_x, L_y, L_z, |\vec{L}|^2$ は全て r 微分を含まず、かつこれらは全て $|\vec{L}|^2$ と交換するのだから、 $L_x, L_y, L_z, |\vec{L}|^2$ はハミルトニアンと交換する。

L_x, L_y, L_z は互いの交換関係が0でないことに注意すると、 H との同時固有状態を持てるのは $|\vec{L}|^2$ と、 L_x, L_y, L_z のうちどれか一つである (通常は L_z を選ぶ)。

L_z の固有状態については2次元の時と同じで、 $e^{im\phi}$ という形の固有関数に対して、 L_z の固有値が $m\hbar$ となる (2次元の時と同様に、 m は整数)。よって $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)e^{im\phi}$ とおいて、波動関数

を動径部分と角運動量部分に、さらに角運動量部分は z 成分の固有関数部分とそれ以外の部分に分解する。

$|\vec{L}|^2$ の固有値が $\hbar^2\lambda$ であるとして、 Θ 部分の方程式を

$$\begin{aligned} -\hbar^2 \frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d}{d\theta} \Theta \right) + \frac{\hbar^2 m^2}{\sin^2\theta} \Theta &= \hbar^2 \lambda \Theta \\ \frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d}{d\theta} \Theta \right) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \Theta &= -\lambda \Theta \end{aligned} \quad (5.20)$$

と書き直す。

波動関数は、 H の固有値 E (エネルギー) と $|\vec{L}|^2$ の固有値 $\hbar^2\lambda$ 、 L_z の固有値 $m\hbar$ で分類されることになる。

次の節で $|\vec{L}|^2$ の固有値方程式を解くが、その前に、 L_z の固有値に関する、有用な式を示しておく。

$$[L_z, L_x] = i\hbar L_y \quad (5.21)$$

$$[L_z, L_y] = -i\hbar L_x \quad (5.22)$$

という二つの式は (5.21) $\pm i \times$ (5.22) と組み合わせることで、

$$[L_z, L_x \pm iL_y] = i\hbar L_y \pm \hbar L_x = \pm\hbar (L_x \pm iL_y) \quad (5.23)$$

とまとめることができる。 $L_{\pm} = L_x \pm iL_y$ として新しい演算子 L_{\pm} を定義すると、

$$[L_z, L_{\pm}] = \pm\hbar L_{\pm} \quad (5.24)$$

である。この式は

$$L_z L_{\pm} = L_{\pm} L_z \pm \hbar L_{\pm} = L_{\pm} (L_z \pm \hbar) \quad (5.25)$$

とも書ける。ここで今、 L_z の固有値が $m\hbar$ であるような波動関数 ψ_m が求められたとしよう ($L_z \psi_m = m\hbar \psi_m$)。この時、

$$L_z L_{\pm} \psi_m = L_{\pm} \left(\underbrace{L_z}_{\rightarrow m\hbar} \pm \hbar \right) \psi_m = (m \pm 1) \hbar L_{\pm} \psi_m \quad (5.26)$$

となる。つまり、 $L_{\pm} \psi_m$ の L_z 固有値は $(m \pm 1)\hbar$ である。 L_x, L_y は $|\vec{L}|^2$ と交換するから、 L_{\pm} は L_z の固有値を \hbar だけ変化させるが、 $|\vec{L}|^2$ の固有値は変えない。この演算子はたいへん便利な演算子である。なぜなら、 ψ_m を一つ求めておけば、 L_{\pm} をかけることで次々と $\psi_{m\pm 1}, \psi_{m\pm 2}, \dots$ を求めることができるからである。

$L_+(L_-)$ を「 L_z の固有値を上げる (下げる) 演算子」ということで、上昇 (下降) 演算子と呼ぶ。

[問い 58] L_+, L_- の微分演算子による具体的な表現を求めよ。

[問い 59] L_{\pm} と L_z の交換関係を、具体的な表現を使って確かめよ。

[問い 60] $[L_+, L_-]$ を計算せよ。

5.3 ルジャンドル多項式: $m = 0$ の波動関数

前節で出した微分方程式 (5.20) において、 $x = \cos\theta$ という座標変換をすると、

$$dx = \sin\theta d\theta \quad \text{ゆえに} \quad \frac{d}{d\theta} = \sin\theta \frac{d}{dx} \quad (5.27)$$

なので、

$$\frac{d}{dx} \left(\sin^2 \theta \frac{d}{dx} \Theta \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Theta + \lambda \Theta = 0 \quad (5.28)$$

となる。ここで $\sin^2 \theta = 1 - \cos^2 \theta = 1 - x^2$ と書き直すと全部 x の式となり、

$$\frac{d}{dx} \left((1 - x^2) \frac{d}{dx} \Theta \right) - \frac{m^2}{1 - x^2} \Theta + \lambda \Theta = 0 \quad (5.29)$$

この方程式はルジャンドル (Legendre) の方程式という有名な方程式である。この方程式も、前章でベッセルの方程式を級数展開で解いたのと同じような方法で解いて行くことができる。

ある一つの m の値の解がわかれば、 L_{\pm} を使って m がそれ以外の場合の解を作ることができるから、まず一番簡単そうな $m = 0$ の場合について解こう。

今求めようとしている関数は $x = 0$ すなわち $\theta = \frac{\pi}{2}$ において発散しないはずであるから、その点を中心に

$$\Theta = \sum_{k=0} A_k x^k = A_0 + A_1 x + A_2 x^2 + \dots \quad (5.30)$$

と展開できるだろう。これを代入していくと、

$$\begin{aligned} \Theta &= \sum_{k=0} A_k x^k \\ \frac{d}{dx} \Theta &= \sum_{k=1} k A_k x^{k-1} \\ (1 - x^2) \frac{d}{dx} \Theta &= \sum_{k=0} k A_k x^{k-1} - \sum_{k=0} k A_k x^{k+1} \\ \frac{d}{dx} \left((1 - x^2) \frac{d}{dx} \Theta \right) &= \sum_{k=0} k(k-1) A_k x^{k-2} - \sum_{k=0} k(k+1) A_k x^k \\ \frac{d}{dx} \left((1 - x^2) \frac{d}{dx} \Theta \right) + \lambda \Theta &= \sum_{k=0} k(k-1) A_k x^{k-2} + \sum_{k=0} (\lambda - k(k+1)) A_k x^k \end{aligned} \quad (5.31)$$

ここで、第一項をよく見ると、 $k = 0, k = 1$ の場合は 0 になっている (この項は 2 階微分された項だから定数項と x の 1 次項が消えているのは当然のことである)。だからこの和は $\sum_{k=2} k(k-1) A_k x^{k-2}$ と書いても同じことである。こうしておいて、 $k \rightarrow k+2$ と置き直す。すると、

$$\frac{d}{dx} \left((1 - x^2) \frac{d}{dx} \Theta \right) + \lambda \Theta = \sum_{k=0} (k+2)(k+1) A_{k+2} x^k + \sum_{k=0} (\lambda - k(k+1)) A_k x^k \quad (5.32)$$

となる (k の和が再び 0 からに戻ったことに注意)。この式は任意の x で成立せねばならないから、各次数で 0 となる必要がある。そこで x^k 次の係数を取り出して

$$A_{k+2}(k+2)(k+1) + A_k(\lambda - k(k+1)) = 0 \quad (5.33)$$

となることがわかる。この式をくり返し使えば、

$$A_{k+2} = \frac{k(k+1) - \lambda}{(k+2)(k+1)} A_k = \frac{k(k+1) - \lambda}{(k+2)(k+1)} \frac{(k-1)(k-2) - \lambda}{k(k-1)} A_{k-2} = \dots \quad (5.34)$$

のようにして、 k が偶数なら最後は A_0 に、 k が奇数なら最後は A_1 にたどり着く。

しかし、ここで $k \rightarrow \infty$ を考えてみると、係数 $\frac{k(k+1) - \lambda}{(k+2)(k+1)}$ が 1 に収束する。つまり、 k が大きいところではこの級数は $1 + x + x^2 + x^3 + x^4 + \dots$ と同じような形になる。この級数は $x = 1$ 付近で

は収束しない²。そこで、「この級数は無限次まで行かず、途中で止まらなくてはならない」という条件をつける。この条件が成立するためには、 $k = \ell$ のところで、

$$\lambda = \ell(\ell + 1) \quad (5.35)$$

となって $A_{\ell+2}$ 以降が全て0にならねばならない。これで λ が決定される。演算子 $|\vec{L}|^2$ の固有値が $\hbar^2\lambda$ であったことを考えると、 $|\vec{L}|^2$ の固有値は $\hbar^2\ell(\ell + 1)$ という決まった値になる。波動関数の何らかの演算子の固有値が決まった値しかとれないことを「量子化される」というが、角運動量の固有値も量子化されているのである。

今求めたように、 $A_{\text{偶数}}$ は全て A_0 に比例し、 $A_{\text{奇数}}$ は A_1 に比例している。今求めた条件が満たされているとすると、 ℓ が偶数ならば $A_{\text{偶数}}$ が有限次で終わる。その時に $A_{\text{奇数}}$ が無限に続いてしまつては困るから、 ℓ が偶数の時には $A_1 = 0$ として、すべての $A_{\text{奇数}} = 0$ にしよう。同様に、 ℓ が奇数ならば $A_{\text{奇数}}$ が有限次で終わり、 $A_{\text{偶数}} = 0$ とする。こうすれば全ての関数が有限次の多項式となる。

A_m の一般式を求めよう。

$$A_{k+2} = \frac{-\ell(\ell + 1) + k(k + 1)}{(k + 2)(k + 1)} A_k = -\frac{(\ell + k + 1)(\ell - k)}{(k + 2)(k + 1)} A_k \quad (5.36)$$

となることを使うと、 ℓ が偶数の場合、

$$A_2 = -\frac{(\ell + 1)\ell}{2 \times 1} A_0 \quad (5.37)$$

$$A_4 = -\frac{(\ell + 3)(\ell - 2)}{4 \times 3} A_2 = \frac{(\ell + 3)(\ell + 1)\ell(\ell - 2)}{4 \times 3 \times 2 \times 1} A_0 \quad (5.38)$$

$$A_6 = -\frac{(\ell + 5)(\ell - 4)}{6 \times 5} A_4 = -\frac{(\ell + 5)(\ell + 3)(\ell + 1)\ell(\ell - 2)(\ell - 4)}{6 \times 5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1} A_0 \quad (5.39)$$

のようになり、一般式は

$$A_{2m} = (-)^m \frac{(\ell + 2m - 1)(\ell + 2m - 3) \cdots (\ell + 3)(\ell + 1) \times \ell(\ell - 2) \cdots (\ell - 2m + 2)}{(2m)!} A_0 \quad (5.40)$$

となる。これで最終的な答えは

$$A_0 \times \sum_{m=0}^{\frac{\ell}{2}} (-)^m \frac{(\ell + 2m - 1)(\ell + 2m - 3) \cdots (\ell + 3)(\ell + 1) \times \ell(\ell - 2) \cdots (\ell - 2m + 2)}{(2m)!} x^{2m} \quad (5.41)$$

同様に、 ℓ が奇数の場合も、

$$A_3 = -\frac{(\ell + 2)(\ell - 1)}{3 \times 2} A_1 \quad (5.42)$$

$$A_5 = -\frac{(\ell + 4)(\ell - 3)}{5 \times 4} A_3 = \frac{(\ell + 4)(\ell + 2)(\ell - 1)(\ell - 3)}{5 \times 4 \times 3 \times 2} A_1 \quad (5.43)$$

$$A_7 = -\frac{(\ell + 6)(\ell - 5)}{7 \times 6} A_5 = -\frac{(\ell + 6)(\ell + 4)(\ell + 2)(\ell - 1)(\ell - 3)(\ell - 5)}{7 \times 6 \times 5 \times 4 \times 3 \times 2} A_1 \quad (5.44)$$

のようになるので、

$$A_1 \times \sum_{m=0}^{\frac{\ell-1}{2}} \frac{(\ell + 2m)(\ell + 2m - 4) \cdots (\ell + 2)\ell \times (\ell - 1)(\ell - 3) \cdots (\ell - 2m + 1)}{(2m + 1)!} x^{2m+1} \quad (5.45)$$

²ベッセル関数の場合は $a_k = \frac{-1}{k(2|n| + k)} a_{k-2}$ だったので、 a_k は $k \rightarrow \infty$ でどんどん小さくなるので、発散する心配はしなくてよかった。

と求められる。この形だと k は偶数の場合は $1, x^2, x^4, \dots$ と和を取り、 k が奇数の場合は x, x^3, x^5, \dots と和の取っている。そこで和の取りかたを $x^\ell, x^{\ell-2}, x^{\ell-4}, \dots$ という順番にかえて、 ℓ が奇数の場合でも偶数の場合でも同じ式が使えるようにしておくことと便利である。そこで、偶数に対しては $2m = \ell - 2j$ とし、奇数に対しては $2m = \ell - 2j - 1$ とし、 j による和に書き直す。こうすると偶数の場合も奇数の場合も、

$$(A_0 \text{ または } A_1) \times \sum_{0 \leq j \leq \frac{\ell}{2}} (-1)^m \frac{(2\ell - 2j - 1)(2\ell - 2j - 3) \cdots (\ell + 3)(\ell + 1) \times \ell(\ell - 2) \cdots (2j + 2)}{(\ell - 2j)!} x^{\ell - 2j} \quad (5.46)$$

とまとめることができ便利である。 j の範囲は 0 から、 $\frac{\ell}{2}$ を越えない範囲までである (ℓ が偶数なら $\frac{\ell}{2}$ 、奇数なら $\frac{\ell - 1}{2}$)。

ここで、分子の因子について、以下のような書き直しを行う。

$$\begin{aligned} & (2\ell - 2j - 1)(2\ell - 2j - 3) \cdots (\ell + 3)(\ell + 1) \\ = & \frac{(2\ell - 2j)(2\ell - 2j - 1)(2\ell - 2j - 2)(2\ell - 2j - 3) \cdots (\ell + 4)(\ell + 3)(\ell + 2)(\ell + 1)}{(2\ell - 2j)(2\ell - 2j - 2) \cdots (\ell + 4)(\ell + 2)} \end{aligned} \quad (5.47)$$

式で下線を引いた部分どうしは約分すれば元に戻る。ここで分母の $(2\ell - 2j) = 2(\ell - j)$ としたり、 $(\ell + 2) = 2\left(\frac{\ell}{2} + 1\right)$ としたりなどとして 2 を出せる限り外に出す。2 は $(\ell - j) - \left(\frac{\ell}{2} + 1\right) + 1 = \frac{\ell}{2} - j$ 個出てくるので、

$$\begin{aligned} & = \frac{(2\ell - 2j)(2\ell - 2j - 1)(2\ell - 2j - 2)(2\ell - 2j - 3) \cdots (\ell + 4)(\ell + 3)(\ell + 2)(\ell + 1)}{2^{\frac{\ell}{2} - j} (\ell - j)(\ell - j - 1) \cdots \left(\frac{\ell}{2} + 2\right)\left(\frac{\ell}{2} + 1\right)} \\ & = \frac{(2\ell - 2j)!}{\ell!} = \frac{(2\ell - 2j)! \left(\frac{\ell}{2}\right)!}{2^{\frac{\ell}{2} - j} \ell! (\ell - j)!} \end{aligned} \quad (5.48)$$

となる。

同じように、

$$\begin{aligned} \ell(\ell - 2) \cdots (2j + 2) & = 2^{\frac{\ell}{2} - j} \left(\frac{\ell}{2}\right) \left(\frac{\ell}{2} - 1\right) \cdots (j + 1) \\ & = 2^{\frac{\ell}{2} - j} \frac{\left(\frac{\ell}{2}\right)!}{j!} \end{aligned} \quad (5.49)$$

となるので、まとめて、

$$A_0 \sum_{j=0}^{\frac{\ell}{2}} (-1)^{\frac{\ell}{2} - j} \frac{\left(\left(\frac{\ell}{2}\right)!\right)^2 (2\ell - 2j)!}{\ell! j! (\ell - j)! (\ell - 2j)!} x^{\ell - 2j} \quad (5.50)$$

となる。 A_0 を後で出てくる境界条件を充たすように、適当に選んで、

$$P_\ell(x) = \sum_{0 \leq j \leq \frac{\ell}{2}} (-1)^j \frac{(2\ell - 2j)!}{2^\ell j! (\ell - j)! (\ell - 2j)!} x^{\ell - 2j} \quad (5.51)$$

と書く。

このようにして求められた多項式をルジャンドル多項式と呼び、 $P_\ell(x)$ で表す³。 A_0 もしくは A_1 の値は全体の normalization で決まるのでルジャンドル方程式からは決まらないが、 $P_\ell(1) = 1$ となるように決めるのが昔からの習慣で、ここでもそれにしている。

³方程式の解としてはもう一つ、 $Q_\ell(x)$ と表される関数があるが、この関数は $x = 0$ で発散するのでシュレーディンガー方程式の解としては採用しない。

証明は略すが、この展開は

$$P_\ell(x) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{dx^\ell} (x^2 - 1)^\ell \tag{5.52}$$

とまとめられる (Rodrigues の公式)。

[問い61] Rodrigues の式が境界条件 $P_\ell(1) = 1$ を満たしていることを示せ。
 (hint: $(x^2 - 1)^\ell$ は因数分解すると $(x - 1)^\ell (x + 1)^\ell$ となる。これを ℓ 階微分する時、微分がすべて $(x - 1)$ の方にかからない限り、最後に $x = 1$ を代入すると 0 になる)

ℓ が小さい場合について、具体的な形を出しておく、

$$P_0(x) = 1, \quad P_1(x) = x, \quad P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1), \quad P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x), \quad P_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3), \dots \tag{5.53}$$

のように計算される。

$P_\ell(x)$ の最初の 5 つのグラフは右のようになる。 ℓ が偶数の時 $P_\ell(x)$ は偶関数となり、 ℓ が奇数の時奇関数となる。グラフでもわかるように、 ℓ が大きくなるにつれて複雑になっていく (波動関数としてみると、「波の山・谷が増えて行く」) 関数になっている。

各々の $P_\ell(x)$ は ℓ の値に応じてそれぞれ違う $|\vec{L}|^2$ の固有値を持った波動関数 (実際には「波動関数のうち θ 依存する部分」と言うべき) と考えることができる。「異なる固有値を持つ固有関数は直交する」という定理のおかげで、

$$\int_{-1}^1 dx P_m(x) P_n(x) = 0 \quad (m \neq n \text{ の時}) \tag{5.54}$$

がわかる。あるいは $x = \cos \theta$ であることを思い出せば、

$$\int_0^\pi d\theta \sin \theta P_m(\cos \theta) P_n(\cos \theta) = 0 \quad (m \neq n \text{ の時}) \tag{5.55}$$

である。 $\theta = 0$ で $x = 1$ 、 $\theta = \pi$ で $x = -1$ であり、積分の方向が逆になっているが、その符号は $dx = -\sin \theta d\theta$ の符号とキャンセルする。

θ 積分の形にすると、積分の中に $\sin \theta$ という因子が入るが、3次元の体積要素が $dr d\theta d\phi r^2 \sin \theta$ であったためであり、これで正しい。

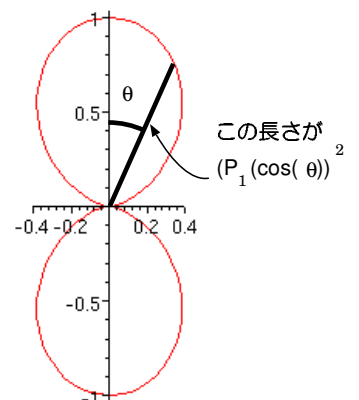
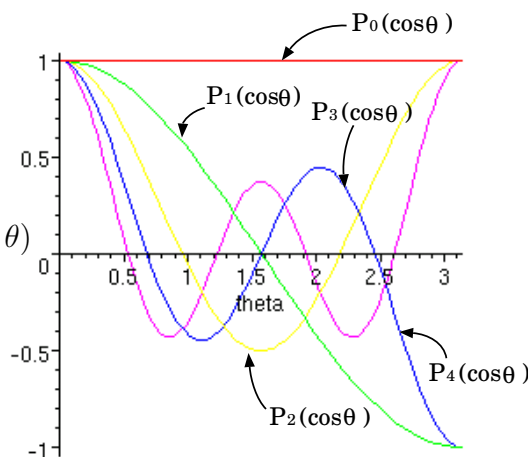
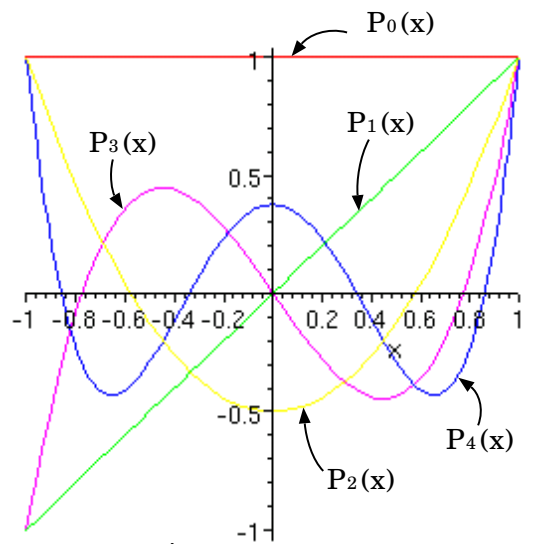
なお、 $m = n$ の時は

$$\int_{-1}^1 dx P_n(x) P_n(x) = \frac{2}{2n + 1} \tag{5.56}$$

となる。

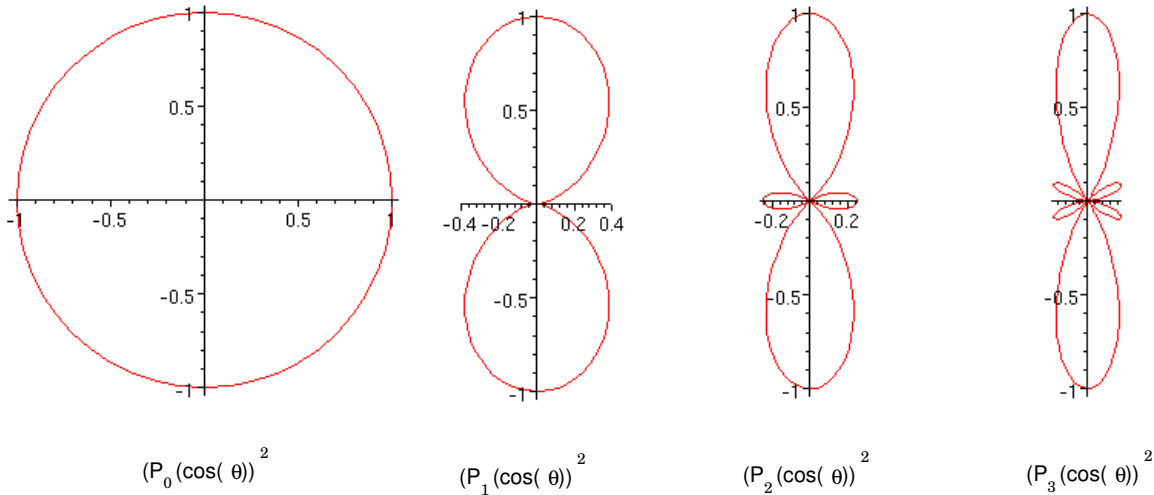
角度 θ の関数としてグラフを書くと、右図のようになる。 $\theta = 0$ (北極) が $x = 1$ に、 $\theta = \pi$ (南極) が $x = -1$ に対応することに注意せよ。

さらに右の図では、 $P_1(\cos \theta)$ で表せる波動関数の確率分布の様子を平面的に表



した。図の曲線は、「中心からの距離」が「その角度の方向に粒子のいる確率密度」になるように書かれている。「このグラフの線の上に粒子がいる」とか「この線の内側に粒子が集中している」という意味ではないので勘違いしないように！⁴

このグラフからわかることは、 $P_1(\cos \theta)$ で表せる状態では、南極部分と北極部分にたくさん粒子がいて、赤道部分には全くいない状態になっているということである。 $\ell = 1$ 以外で確率分布の様子を同様のグラフで書くと、



になる。

われわれが求めることができるのは、 L_x, L_y, L_z のうち、一つの演算子にたいしてのみ固有状態であるということ、今求めているのは L_z の固有状態であり、それゆえ L_x や L_y に関してはまったく決定できない⁵ということに注意しよう。この節で計算したのは $|\vec{L}|^2 > 0$ で $L_z = 0$ という状態である。古典論なら「この状態は x 方向か y 方向か、あるいはその中間とか、とにかく z 軸と垂直な軸の回りの回転をしている」と考えるところだが、波動関数を見ると、 x 方向や y 方向に回っているというイメージは見えない。それは L_x や L_y に関しては全く固有状態になっていないからである。

ルジャンドルの多項式にはベッセル関数同様に母関数があり、

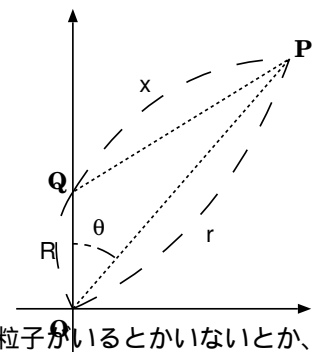
$$\frac{1}{\sqrt{1 - 2xz + z^2}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} z^{\ell} P_{\ell}(x) \tag{5.57}$$

である。

【以下長い註】 この部分は、最初に勉強する時は理解できなくともよい。

この母関数の幾何学的意味を述べておく。今平面に極座標を取り、原点から $\theta = 0$ 方向に R だけ離れた位置に点 Q を置く。点 P を極座標で (r, θ) と表される位置に置く。PQ の長さを x とすると、

$$\begin{aligned} x &= \sqrt{(r \cos \theta - R)^2 + (r \sin \theta)^2} = \sqrt{R^2 - 2rR \cos \theta + r^2} \\ &= R \sqrt{1 - 2 \frac{r}{R} \cos \theta + \left(\frac{r}{R}\right)^2} \end{aligned} \tag{5.58}$$



⁴そもそも、まだ動径方向の波動方程式は解いていないので、 r がどれくらいのところ粒子がいるとかいないとか、判定することもまだできないのである。

⁵例外として「全部固有値 0」だけがあり得る。これは不確定性関係の話のところ注意した通り。

となる。これから、

$$\frac{1}{x} = \frac{1}{R\sqrt{1 - 2\frac{r}{R}\cos\theta + \left(\frac{r}{R}\right)^2}} = \frac{1}{R} \sum_{\ell=0}^{\infty} \left(\frac{r}{R}\right)^{\ell} P_{\ell}(\cos\theta) \quad (5.59)$$

となる。たとえばQ点に電荷 e が存在している時、P点の電位は $V_{PQ} = \frac{e}{4\pi\epsilon x}$ であるから、

$$V_{PQ} = \frac{e}{4\pi R} \left(1 + \frac{r}{R}\cos\theta + \frac{1}{2}\left(\frac{r}{R}\right)^2(3\cos^2\theta - 1) + \frac{1}{2}\left(\frac{r}{R}\right)^3(5\cos^3\theta - 3\cos\theta) + \dots \right) \quad (5.60)$$

と展開されるということがわかる。極座標を使ってポテンシャル問題を考える時などによく使われる展開である。

【長い註終わり】

5.4 ルジャンドル陪関数: $m \neq 0$ の波動関数

$m = 0$ の場合の解が求まったので、 $m \neq 0$ の場合の解をこれから作っていきこう。そのためには L_+ を使えばよい(もちろん、級数展開を使ってごりごりと解いて行くことも可能である。ただし、その時は、 $m \neq 0$ では $x = \pm 1$ が確定特異点であることに注意が必要)。

具体的計算に入るまえに、一つの疑問を考えよう。 L_+ を使って L_z の固有値をあげていけるわけだが、いくらでも大きくできるのであろうか。そんなことは物理的に見てありえない。なぜならば、 L_+ は $L^2 = (L_x)^2 + (L_y)^2 + (L_z)^2$ の固有値を変えない。古典的に考えると L^2 はベクトル (L_x, L_y, L_z) の長さの自乗である。これが変わらない以上、 L_z の固有値には上限がある。上限は古典的に考えると $|L| = \sqrt{L^2}$ であるが、今は L は数ではなくて演算子なので、 L_z の最大値は $\sqrt{L^2}$ と等しくならない。具体的に最大値を計算するためには、

$$|\vec{L}|^2 = L_-L_+ + \hbar L_z + (L_z)^2 \quad (5.61)$$

と書けることを利用する。

[問い62] 上の式を確認せよ。

今、 $|\vec{L}|^2$ の固有値が $\hbar^2\ell(\ell+1)$ で、 L_z の固有値が $m\hbar$ であるような状態があり、それが m の最大値であったとする。この状態 ψ_{max} に $|\vec{L}|^2$ をかけると、

$$\begin{aligned} |\vec{L}|^2\psi_{max} &= \left(L_- \underbrace{L_+}_{\psi_{max}\text{にかかる}0} + \hbar L_z + (L_z)^2 \right) \psi_{max} \\ \hbar^2\ell(\ell+1)\psi_{max} &= \hbar^2(m+m^2)\psi_{max} \end{aligned} \quad (5.62)$$

$\ell(\ell+1) = m(m+1)$ の解は $m = \ell$ または $m = -\ell - 1$ である。しかし m の最大値が負であるのはおかしいので、 $m = \ell$ の方を取る。

さて、 $m = 0$ の固有関数は $P_{\ell}(\cos\theta)$ である。これにまず L_+ の具体的表現 $\hbar e^{i\phi} \left(\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta \frac{\partial}{\partial\phi} \right)$ をかける。答えは

$$L_+P_{\ell}(\cos\theta) = \hbar e^{i\phi} \frac{d}{d\theta} P_{\ell}(\cos\theta) \quad (5.63)$$

である。これが L_z の固有値が \hbar である状態となる。さらに L_+ をかけると、

$$\begin{aligned} (L_+)^2 P_\ell(\cos \theta) &= \hbar^2 e^{i\phi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \underbrace{\frac{\partial}{\partial \phi}}_{\text{固有値が } i} \right) \left(e^{i\phi} \frac{d}{d\theta} P_\ell(\cos \theta) \right) \\ &= \hbar^2 e^{2i\phi} \left(\frac{d}{d\theta} - \cot \theta \right) \frac{d}{d\theta} P_\ell(\cos \theta) \end{aligned} \quad (5.64)$$

となる。 L_z の固有値が $m\hbar$ である状態は因子 $e^{im\phi}$ を持っているのだから、その状態にかかる時には L_z の中の $\frac{\partial}{\partial \phi}$ は im に置き換えられることになる。つまり、 L_z の固有値が $m\hbar$ から $(m+1)\hbar$ に変わる時に作用した L_+ は、

$$L_+ \Big|_{m \rightarrow m+1} = \hbar e^{i\phi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} - m \cot \theta \right) \quad (5.65)$$

と書ける。

ここで微分演算子の関係として、

$$\left(\frac{d}{d\theta} - m \cot \theta \right) f(\theta) = \sin^m \theta \frac{d}{d\theta} \left(\frac{1}{\sin^m \theta} f(\theta) \right) \quad (5.66)$$

が成立することに注意する。 $\frac{d}{d\theta} \left(\frac{1}{\sin^m \theta} \right) = -m \frac{\cos \theta}{\sin^{m+1} \theta}$ ということに気をつければ上の式が成立することはすぐわかる。これを使うと、

$$L_+ \Big|_{m \rightarrow m+1} = \hbar e^{i\phi} \sin^m \theta \frac{d}{d\theta} \left(\frac{1}{\sin^m \theta} \right) \quad (5.67)$$

である。さらに $\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} = \frac{d}{dx}$ と、 $\sin \theta = \sqrt{1-x^2}$ を使って、

$$L_+ \Big|_{m \rightarrow m+1} = \hbar e^{i\phi} (1-x^2)^{\frac{m+1}{2}} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{(1-x^2)^{\frac{m}{2}}} \right) \quad (5.68)$$

と書ける。

$$\begin{aligned} L_+ \Big|_{m+1 \rightarrow m+2} L_+ \Big|_{m \rightarrow m+1} &= \hbar e^{i\phi} (1-x^2)^{\frac{m+2}{2}} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{(1-x^2)^{\frac{m+1}{2}}} \right) \hbar e^{i\phi} (1-x^2)^{\frac{m+1}{2}} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{(1-x^2)^{\frac{m}{2}}} \right) \\ &= \hbar^2 (1-x^2)^{\frac{m+2}{2}} \frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{1}{(1-x^2)^{\frac{m}{2}}} \right) \end{aligned} \quad (5.69)$$

のように、 L_+ をどんどんかけていくと、 $(1-x^2)^{\frac{m+1}{2}}$ の因子は一個ずつ消しあっていく。よって、

$$L_+ \Big|_{m-1 \rightarrow m} L_+ \Big|_{m-2 \rightarrow m-1} \cdots L_+ \Big|_{1 \rightarrow 2} L_+ \Big|_{0 \rightarrow 1} = \hbar^m e^{im\phi} (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} \quad (5.70)$$

とまとまる。同じように $P_\ell(\cos \theta)$ に L_- をどんどんかけていけば、

$$L_- \Big|_{-m+1 \rightarrow -m} L_- \Big|_{-m+2 \rightarrow -m+1} \cdots L_- \Big|_{-1 \rightarrow -2} L_- \Big|_{0 \rightarrow -1} = \hbar^m e^{-im\phi} (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} \quad (5.71)$$

となることはすぐわかる。

まとめると、 m が $-\ell \leq m \leq \ell$ の範囲で変化するとして、

$$P_\ell^m(x) = (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_\ell(x) \quad (5.72)$$

という関数が $|\vec{L}|^2$ と L_z の同時固有関数 ($|\vec{L}|^2$ の固有値が $\hbar\ell(\ell+1)$ 、 L_z の固有値が $m\hbar$) の θ 依存部分であることがわかる。 $P_\ell^m(x)$ をルジャンドル陪関数と呼ぶ。 $m=0$ はルジャンドル多項式 $P_\ell(x)$ と一致する。

ここで、 m の最大値が ℓ であることを確認しておこう。もし $P_\ell^{\ell+1}(x)$ という関数が存在するとすれば、

$$P_\ell^{\ell+1}(x) = (1-x^2)^{\frac{\ell+1}{2}} \frac{d^{\ell+1}}{dx^{\ell+1}} P_\ell(x) \tag{5.73}$$

のような形になるわけだが、 $P_\ell(x)$ は x の ℓ 次の多項式なので、上のように $\ell+1$ 回微分すれば答えは 0 である。つまり、 $P_\ell^{\ell+1}(x)$ は存在できない。よって最初の予想どおり、 m の最大値は ℓ である (最小値が $-m$ であることも同様)。

低い次数でのルジャンドル陪関数を書いておくと、

$$P_1^{-1}(x) = \sqrt{1-x^2}, P_2^{-1}(x) = 3x\sqrt{1-x^2}, P_2^0(x) = 3(1-x^2), P_3^{-1}(x) = \frac{3}{2}\sqrt{1-x^2}(5x^2-1), \dots \tag{5.74}$$

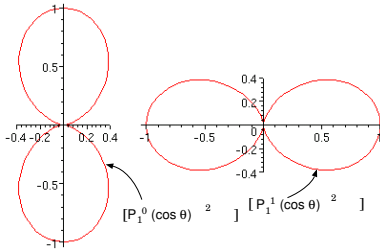
のようになる。三角関数で表せば、

$$P_1^{-1}(\cos\theta) = \sin\theta, P_2^{-1}(\cos\theta) = 3\cos\theta\sin\theta, P_2^0(\cos\theta) = 3\sin^2\theta, P_3^{-1}(\cos\theta) = \frac{3}{2}\sin\theta(5\cos^2\theta-1), \dots \tag{5.75}$$

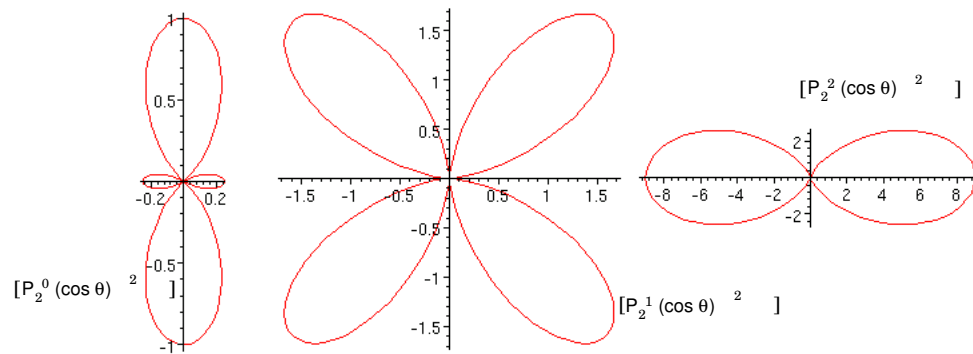
のようになる。

ルジャンドル陪関数には、 m が等しい場合について、

$$\int_{-1}^1 dx P_n^m(x) P_{n'}^m = \delta_{nn'} \frac{2}{2n+1} \frac{(n+m)!}{(n-m)!} \tag{5.76}$$



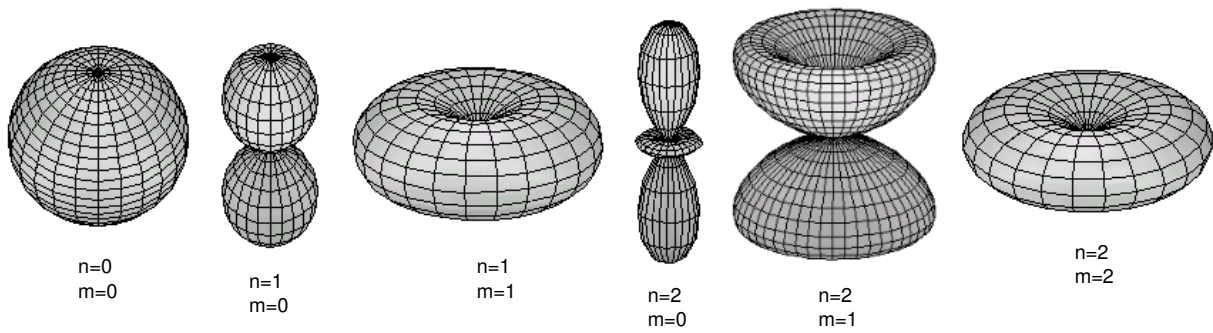
という直交関係がある。 $n \neq n'$ で答えが 0 になるのは、異なる固有値に属するからである。なお、 m が等しくない場合は ϕ 積分の方で直交してしまうので、 θ 積分 (x 積分) の方は直交しなくても問題はない。



$P_n(\cos\theta)$ の時と同様に、原点からの距離がその角度方向の確率密度であるようにして書いたグラフが左の一連の図である。 P_1^0, P_1^1 および P_2^0, P_2^1, P_2^2 の自乗が示されている。 m が大きくなるほど角運動量が大きいので、波動関数はより「外」つまり赤道部にひっぱられている様子が

グラフで確認できる。また、 m が大きくなるほどこのグラフに現れる「波の山」の数が減っているが、その分、グラフに現れていない回転方向の「波の山」は増えている。

三次元的な絵にしたのが以下の図である。くどいようだが、この図の原点からの距離は「本当の距離」である r ではなく、「 θ 方向の波動関数²」であるので、その点を勘違いしないように！



結局、 $|\vec{L}|^2$ の固有値が $\hbar^2 \ell(\ell+1)$ で L_z の固有値が $m\hbar$ であるような状態は、

$$Y_\ell^m(\theta, \phi) = (-1)^m \sqrt{\left(\frac{2\ell+1}{4\pi}\right) \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} P_\ell^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (5.77)$$

と書ける。前についている係数は規格化などのためにつけたもので、あまり深い意味はない。この Y_ℓ^m を「球面調和関数」と呼ぶ。球対称な3次元問題を考える時は、解は球面調和関数を使って表現すると便利ことが多い。

[問い63] Y_ℓ^m が規格化されていること

$$\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \sin\theta Y_n^m Y_{n'}^{m'} = \delta_{nn'} \delta_{mm'} \quad (5.78)$$

を証明せよ。

以上で、波動関数を $|\vec{L}|^2$ と L_z の固有値で分類するという作業が終わったわけであるが、ここで、

「 z 軸などというものは人間が勝手に定めたものであって、どんなふうに座標軸を取ろうが物理は変わらないはず。それなのにその座標軸方向の角運動量である L_z の固有値で状態が分類される（量子化される）のは何か変だ」

と感じるかもしれない。これはもっともな疑問であって、たとえば L_z ではなく L_x の固有値を使って状態を分類してもよいはずである。もちろん、 $\frac{1}{\sqrt{2}}(L_x + L_z)$ のように適当な線形結合で考えてもよいだろう。

実は L_z 固有値で分類したのと、 L_x 固有値で分類したのは本質的には同じである。 L_x を使って分類すれば、上で求めた Y_ℓ^m とは違った波動関数 y_ℓ^m ができあがるだろう。しかしその場合も、新しい波動関数は独立なものではなく、

$$y_\ell^m = \sum_{m'} A_{m'} Y_\ell^{m'} \quad (5.79)$$

のように $Y_\ell^{m'}$ の線形結合で表されるものになっている。

5.5 3次元球に閉じ込められた粒子

自由粒子の場合について動径方向の波動関数を求めておく。ポテンシャルの項はなくなるので、

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} R \right) + \hbar^2 \frac{\ell(\ell+1)}{2\mu r^2} R = ER \quad (5.80)$$

である。例によって無次元化を行うと、

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{d}{d\xi} R \right) + \left(1 - \frac{\ell(\ell+1)}{\xi^2} \right) R = 0 \quad (5.81)$$

となる。ただし、 $\xi = \frac{2\mu E}{\hbar^2} r$ である。この式は $R = \frac{Q}{\sqrt{\xi}}$ とおくことで、

$$\begin{aligned} \frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{d}{d\xi} \left(\frac{Q}{\sqrt{\xi}} \right) \right) + \left(1 - \frac{\ell(\ell+1)}{\xi^2} \right) \frac{Q}{\xi} &= 0 \\ \frac{1}{\xi^{\frac{3}{2}}} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^{\frac{3}{2}} \frac{dQ}{d\xi} - \frac{1}{2} \sqrt{\xi} Q \right) + \left(1 - \frac{\ell(\ell+1)}{\xi^2} \right) Q &= 0 \\ \frac{d^2}{d\xi^2} Q + \frac{1}{\xi} \frac{dQ}{d\xi} - \frac{1}{4\xi^2} Q + \left(1 - \frac{\ell(\ell+1)}{\xi^2} \right) Q &= 0 \\ \frac{d^2}{d\xi^2} Q + \frac{1}{\xi} \frac{dQ}{d\xi} + \left(1 - \frac{\left(\ell + \frac{1}{2}\right)^2}{\xi^2} \right) Q &= 0 \end{aligned} \quad (5.82)$$

と変形できる。これはベッセルの微分方程式 (4.35) の n に $\ell + \frac{1}{2}$ が代入されたものであるから、解もベッセル関数の定義式 (4.54) の n に $\ell + \frac{1}{2}$ が代入されたもの ($J_{\ell+\frac{1}{2}}(\xi)$) となる⁶。なお、 $\ell \geq 0$ に対する $\sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{\ell+\frac{1}{2}}(x)$ を $j_\ell(x)$ と書いて「球ベッセル関数」と呼ぶこともある⁷。三次元問題用のベッセル関数だから、「球」を頭につけるのである。

[問い64] 0次の球ベッセル関数 $j_0(x)$ は、実は三角関数を使って表せる。ベッセル関数の級数展開の式 (4.54) を使ってそれを示せ。

結局解は

$$\begin{aligned} \psi(r, \theta, \phi) &= \frac{A}{\sqrt{r}} J_{\ell+\frac{1}{2}} \left(\sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}} r \right) P_\ell^m(\cos \theta) e^{im\phi} \\ &= A' j_\ell \left(\sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}} r \right) P_\ell^m(\cos \theta) e^{im\phi} \end{aligned} \quad (5.83)$$

である。与えられた境界条件に応じて適当な線形結合を取ることで解が得られる。たとえば半径 R の球内に束縛されているとしたら、 $\psi(r = R, \theta, \phi) = 0$ でなくてはならないが、その条件から $j_\ell \left(\sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}} r \right) = 0$ となるから、これが満たされるように E の値をきめていかなくてはならない。

⁶ $\left(\ell + \frac{1}{2}\right)^2$ の形になっているので、 $-\ell - \frac{1}{2}$ を代入したのもも解になりそうだが、原点で正則でなくなるのでここでは考えない。

⁷ さっき捨てた、負の次数に対応する関数は「球ノイマン関数」と呼ばれる。

第6章 水素原子

この章では水素原子の回りの電子の Schrödinger 方程式を具体的に解いて、電子がどのような波動関数で表せるかを計算し、原子の構造を量子力学で考えていく。

6.1 水素原子のシュレーディンガー方程式

電子の換算質量¹を μ とし、電子と陽子の間のクーロン力のポテンシャルエネルギーを $-\frac{ke^2}{r}$ として、シュレーディンガー方程式

$$-\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \psi \right) + \frac{1}{r^2} |\vec{L}|^2 \psi - \frac{ke^2}{r} \psi = E \psi \quad (6.1)$$

を解こう。球対称な問題であるから、前の章で計算した球面調和関数を使って波動関数を

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_\ell(r) Y_\ell^m(\theta, \phi) \quad (6.2)$$

のように、角運動量演算子 $|\vec{L}|^2$ と L_z の固有状態 (ℓ は 0 から ∞ まで、 m の和は $-\ell \leq m \leq \ell$ の範囲) と考えて計算を進めることができる。

求めるべきは $R_\ell(r)$ であり、そのみたすべき方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} R_\ell \right) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \ell(\ell+1) R_\ell - \frac{ke^2}{r} R_\ell = E R_\ell \quad (6.3)$$

である (角運動量部分はすでに固有値 $\hbar^2 \ell(\ell+1)$ に置き換えた)。これを解くためにまた無次元化をする。まず $r = \alpha \rho$ として、

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu \alpha^2 \rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{d}{d\rho} R_\ell \right) + \frac{\hbar^2}{2\mu \alpha^2 \rho^2} \ell(\ell+1) R_\ell - \frac{ke^2}{\alpha \rho} R_\ell = E R_\ell \quad (6.4)$$

として、両辺に $-\frac{2\mu \alpha^2}{\hbar^2}$ をかけて、

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{d}{d\rho} R_\ell \right) - \frac{1}{\rho^2} \ell(\ell+1) R_\ell + \frac{2\mu \alpha ke^2}{\hbar^2 \rho} R_\ell = -\alpha^2 \frac{2\mu E}{\hbar^2} R_\ell \quad (6.5)$$

となる。

以下では、電子が原子核の近くに束縛されて遠くへいけない状態を考えることにする。 $r \rightarrow \infty$ に粒子が脱出できない条件は $E < 0$ なので、 $\alpha = \sqrt{-\frac{\hbar^2}{8\mu E}}$ とする (ルートの中はこれでプラス)。さらに $\frac{2\mu \alpha ke^2}{\hbar^2} = \lambda$ とおく。こうすると左辺最終項は $-\frac{\lambda}{\rho} R_\ell$ に、右辺は $-\frac{1}{4} R_\ell$ となる²。

¹水素原子は陽子+電子からなるが、この二つの粒子は共通重心の回りを運動する。この問題を陽子の方が静止しているような座標系で考える時、電子の質量 m を $\mu = \frac{Mm}{M+m}$ と置き換える (M は陽子の質量) とよいことがわかっている。この μ が換算質量。

²係数を $\frac{1}{4}$ にするのは昔からの慣習。

解くべき式は

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{d}{d\rho} R_\ell \right) - \frac{1}{\rho^2} \ell(\ell+1) R_\ell + \frac{\lambda}{\rho} R_\ell - \frac{1}{4} R_\ell = 0 \quad (6.6)$$

である。まずこの式が $\rho \rightarrow \infty$ および $\rho \rightarrow 0$ の極限でどのような形になるかを考えて、解を予想しよう。

$\rho \rightarrow \infty$ では方程式が

$$\frac{d^2}{d\rho^2} R_\ell = \frac{1}{4} R_\ell \quad (6.7)$$

となるので、遠方での解は $R_\ell = e^{\pm \frac{1}{2}\rho}$ となる。例によって $e^{+\frac{1}{2}\rho}$ は発散するから捨てる。よって解は $e^{-\frac{\rho}{2}}$ という因子をもつであろう。

次に $\rho \rightarrow 0$ では、

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{d}{d\rho} R_\ell \right) = \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} R_\ell \quad (6.8)$$

を考えればよい ($\frac{1}{\rho^2}$ の項が一番効く)。 ρ^s という解を入れてみると、

$$s(s+1)\rho^s = \ell(\ell+1)\rho^s \quad (6.9)$$

という式になる。 $s(s+1) = \ell(\ell+1)$ ということは $s = \ell$ または $s = -\ell - 1$ となるが $\rho^{-\ell-1}$ では原点で発散してしまうから、原点付近での解は ρ^ℓ とする。

以上の二つから、

$$R_\ell(r) = e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^\ell L_\ell(\rho) \quad (6.10)$$

と置いてみる。これを元の式に代入して整理して、 L_ℓ に対する方程式は

$$\frac{d^2 L_\ell(\rho)}{d\rho^2} + \left(\frac{2\ell+2}{\rho} - 1 \right) \frac{dL_\ell(\rho)}{d\rho} + \frac{\lambda - \ell - 1}{\rho} L_\ell(\rho) = 0 \quad (6.11)$$

となった。これを例によって級数展開で解く。

$$L_\ell(\rho) = \sum_k a_k \rho^k \quad (6.12)$$

とおく。

$$\begin{aligned} \sum_k \left(k(k-1)a_k \rho^{k-2} + 2k(\ell+1)a_k \rho^{k-2} - k a_k \rho^{k-1} + (\lambda - \ell - 1)a_k \rho^{k-1} \right) &= 0 \\ \sum_k \left(k(2\ell+k+1)a_k \rho^{k-2} + (\lambda - \ell - k - 1)a_k \rho^{k-1} \right) &= 0 \end{aligned} \quad (6.13)$$

となるので、 k のずらしを行ってから ρ^k の項を取り出すことによって、

$$(\lambda - \ell - k)a_{k-1} + k(2\ell+k+1)a_k = 0 \quad (6.14)$$

という漸化式が出る。これから、

$$\begin{aligned} a_k &= -\frac{\lambda - \ell - k}{k(2\ell+k+1)} a_{k-1} \\ &= \frac{\lambda - \ell - k}{k(2\ell+k+1)} \times \frac{\lambda - \ell - k + 1}{(k-1)(2\ell+k)} a_{k-2} \\ &= \vdots \\ &= (-1)^k \frac{(\lambda - \ell - k)(\lambda - \ell - k + 1) \cdots (\lambda - \ell - 1)}{k!(2\ell+k+1)(2\ell+k)(2\ell+k-1) \cdots (2\ell+2)} a_0 \end{aligned} \quad (6.15)$$

のように a_k を求めていくことができる。 k の大きいところでは $\frac{k + \ell - \lambda}{2k(\ell + 1) + k(k - 1)} \simeq \frac{1}{k}$ であり、その場合 $a_k \simeq \frac{1}{k!} a_0$ と考えてよいから、この関数はほぼ $e^\rho = \sum_k \frac{1}{k!} \rho^k$ と同じように無限遠で発散することになってしまう。今考えている波動関数はさらに $e^{-\frac{1}{2}\rho}$ という関数がかけているが、これをいれてもまだ $e^{\frac{1}{2}\rho}$ の発散が残る³。よってこの係数がどこかで 0 にならなくてはならない。 $k = n' + 1$ になったところで、

$$a_{n'+1} = \frac{\lambda - \ell - n' - 1}{(n' + 1)(2\ell + n' + 2)} a_{n'} = 0 \quad (6.16)$$

になるためには $n' = \lambda - \ell - 1$ でなくてはならない。これが λ の値に制限を加える式となる。以後、 $\lambda = n' + \ell + 1$ を n と書くことにしよう。

この制限の物理的意味を考えよう。もともとの λ の定義から、 $\frac{2\mu\alpha k e^2}{\hbar^2} = n$ であるから、 $\alpha = \frac{n\hbar^2}{2\mu k e^2}$ となる。 $\alpha = \sqrt{-\frac{\hbar^2}{8\mu E}}$ (E は負であることに注意) であったから、

$$\sqrt{-\frac{\hbar^2}{8\mu E}} = \frac{n\hbar^2}{2\mu k e^2} \quad \text{より} \quad E = -\frac{\mu k^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} \quad (6.17)$$

となる。つまり、エネルギーがとびとびの値に量子化された。その値はボーア模型でのエネルギーの値を再現している。

これで a_k は全て求めることができた。結果は

$$a_k = (-1)^k \frac{(n - \ell - 1)!(2\ell + 1)!}{k!(2\ell + k + 1)!(n - \ell - k - 1)!} a_0 \quad (6.18)$$

となる。 k は 0 から $n' = n - \ell - 1$ までの範囲である。

$a_0 = \frac{((n + \ell)!)^2}{(n - \ell - 1)!(2\ell + 1)!}$ と選ぶことにすれば、微分方程式の解は

$$a_k = \sum_{k=0}^{n-\ell-1} (-1)^k \frac{((n + \ell)!)^2}{k!(2\ell + k + 1)!(n - \ell - k - 1)!} \rho^k \quad (6.19)$$

である。これは

$$L_p^q(x) = \sum_{s=0}^p (-1)^s \frac{((p + q)!)^2}{(p - s)!(q + s)!s!} x^s \quad (6.20)$$

で定義される Laguerre の陪多項式の、 $p = n - \ell - 1$, $q = 2\ell + 1$ としたものに一致する。よって動径方向の方程式の解は

$$R_\ell(\rho) = L_{2\ell+1}^{n-\ell-1}(\rho) \quad (6.21)$$

と書ける。

結局まとめると、水素原子のシュレーディンガー方程式の解は規格化定数をつけて、

$$\psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = -\sqrt{\frac{4(n - \ell - 1)!}{n^4 [(n + 1)!]^3}} (r_B)^{-\frac{3}{2}} \rho^\ell e^{-\frac{1}{2}\rho} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho) Y_\ell^m(\theta, \phi) \quad (6.22)$$

と書ける⁴。なお、 $\rho = \frac{r}{\alpha} = \frac{2\mu k e^2}{n\hbar^2} r$ であり、 n の値によって定義が違ふ。 r_B をボーア半径 $\frac{\hbar^2}{\mu k e^2}$ として $\alpha = \frac{r_B}{2}$ と書けば、 $\rho = \frac{2r}{r_B}$ である。 $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$ であり、 $-\ell \leq m \leq \ell$ であることはすでにの

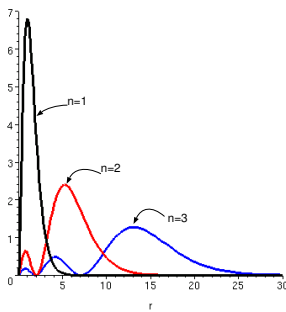
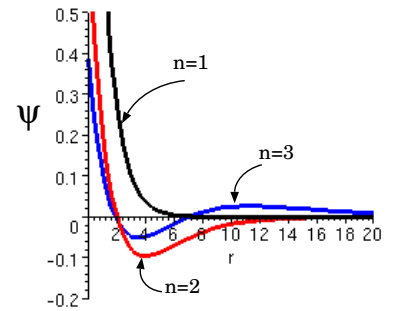
³これはつまり、さっき落とした $e^{+\frac{1}{2}\rho}$ がしぶとく生き残っていたということ。

⁴最初にマイナス符号があるが、どうせ波動関数の符号には深い意味はない。

べた。 n' は $L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho)$ の最高冪の次数なので、 $n' = 0, 1, 2, \dots$ であり、以上から $n = 1, 2, 3, \dots$ であることがわかる。

n を主量子数と呼ぶ。これが全エネルギーに関連する量子数である。 n' は動径量子数と呼ばれ、動径方向の運動に関連する量子数となる。右のグラフは $n = 1, 2, 3$ で $\ell = 0$ であるような波動関数をプロットしたものである。 $n = 1$ (基底状態) は原点に集中した形であるが、 $n > 1$ では原点以外にも波動関数の山もしくは谷がある。 $\ell = 0$ ということは球面調和関数の部分は $P_0^0(\cos\theta) = 1$ であって角度依存性がない。つまりこのような分布で球対称な形の波動関数になっている。「球 (spherical) 対称」なのでこのような状態を「s 波状態」と呼ぶ。

なお、上のグラフではいかにも原点に確率が集中しているように見えるが、「半径 r から $r + dr$ のところに粒子がいる確率」を計算したいとすると、 $\psi^*\psi$ にさらに厚さ dr で半径 r の球殻の体積である $4\pi r^2 dr$ をかけなくてはならない。



そのようにしてかけ算して作ったグラフが左のものである。グラフの横軸はボーア半径 $r_B = 1$ になる単位で書いてある。これを見ると、 $n = 1$ の場合、粒子がいる確率がもっとも大きいところにボーア半径がくる。つまり、「原点から距離 r_B 離れたある1点にいる確率」は「原点にいる確率」より小さいが、「原点から距離 r_B 離れた点のどこかにいる確率」だと「原点にいる確率」より大きくなるわけである（「原点」は一点「原点から距離 r_B 離れた点」は一点ではないことに注意）。 r_B は「電子がその場所を回っている」というような古典的な意味合いではなく、「波動関数の広がり」の大きさを表すものであったことがわ

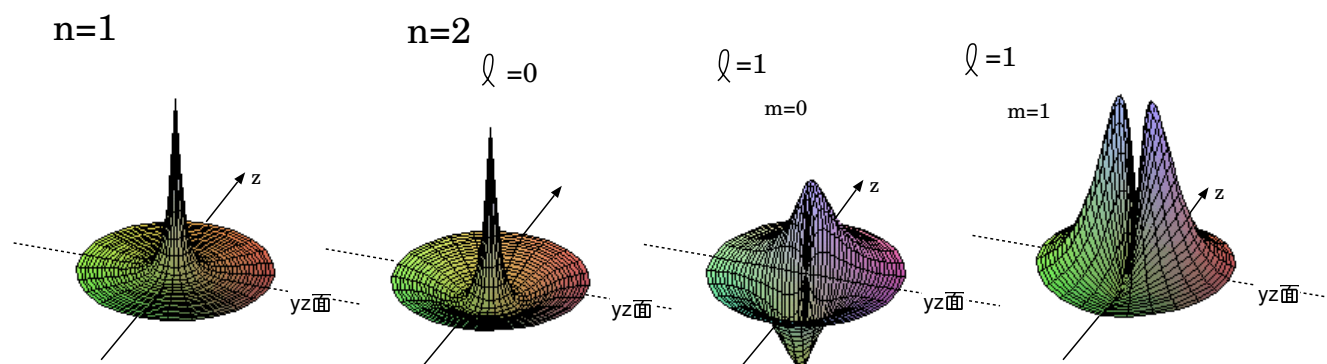
かる。

$n = 2, 3$ とあがるにつれ、粒子がより外側に分布するようになっている。つまりは「電子がより外側の軌道にいる」。ボーア・ゾンマーフェルトの量子化条件を使って計算していた時にはあくまで古典力学と対応づけて考えていたのだが、実際はこのような波動関数という形で粒子が存在している、というのが正しい描像である。

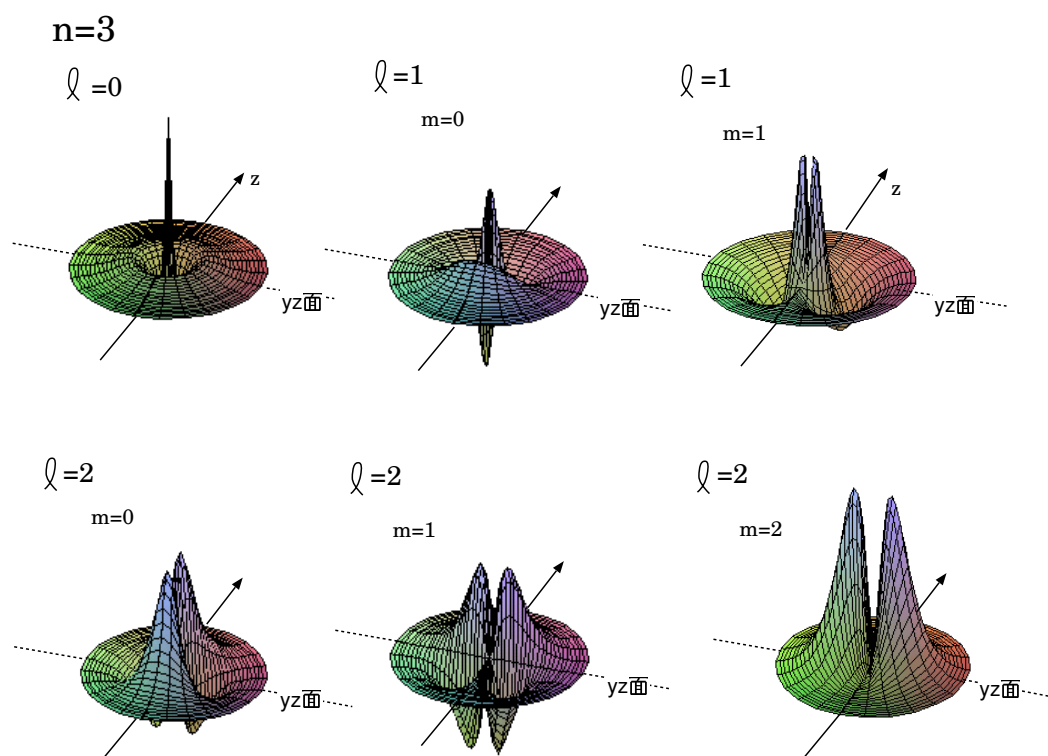
ただし、ここで考えているのは $\ell = 0$ だから「回っている」のではないことに注意しよう。もっとも、 $\ell \neq 0$ なら回っているのかというと、そうも言えない。今考えているのは定常状態のみなので、そういう意味ではどの状態も「確率密度が時間的に変化していく」という意味の運動は起こっていないので、「回っていない」。しかし、角運動量を持っているという意味では「回っている」のである⁵。

以下は、 z 軸を通りその面上で $\phi = 0, \pi$ であるような平面で切った断面上で $n = 1, 2$ の波動関数が、どのような値をとっているかをグラフで表わしたものである。この図の上下方向は ψ であって、3次元的な「波動関数の形」を書いたものではないので注意しよう。

⁵これは運動量の固有状態である $\psi = e^{ikx}$ の場合も確率密度 $\psi^*\psi$ が空間にも時間にもよらない一定値になるのと同じである。



同様に $n = 3$ について書いた図が以下ようになる。



水素原子の持つエネルギーは主量子数 n だけで決まる。 n が決まると、 l は 0 から $n - 1$ までの数字をとり、それに応じて n' の値が決まる。 n, l が決まっても、 $l \neq 0$ ならば m の値が $-l$ から l まで、 $2l + 1$ 段階に変化できる。それゆえ、主量子数 n の状態が何個あるかを数えると、

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2 \quad (6.23)$$

となる。

つまり、主量子数 n の状態は n^2 重に縮退している。電子にはスピンという自転に対応する自由度がある。スピンは角運動量 \vec{L} と同様の性質を持っていて、その z 成分の固有値が $S_z = \frac{1}{2}\hbar$ と $S_z = -\frac{1}{2}\hbar$ の二つある。それゆえスピンも考慮すると状態の数が 2 倍となり、主量子数 n の状態は $2n^2$ 個あることになる。

原子番号	元素記号	$n=1$		$n=2$		$n=3$		
		$\ell=0$		$\ell=0$	$\ell=1$	$\ell=0$	$\ell=1$	$\ell=2$
1	H	1						
2	He	2						
3	Li	2	1					
4	Be	2	2					
5	B	2	2	1				
6	C	2	2	2				
7	N	2	2	3				
8	O	2	2	4				
9	F	2	2	5				
10	Ne	2	2	6				
11	Na	2	2	6	1			
12	Mg	2	2	6	2			
13	Al	2	2	6	2	1		
14	Si	2	2	6	2	2		
15	P	2	2	6	2	3		
16	S	2	2	6	2	4		
17	Cl	2	2	6	2	5		
18	Ar	2	2	6	2	6		
19	K	2	2	6	2	6	1	
20	Ca	2	2	6	2	6	2	

$n=1$ の状態は2個、 $n=2$ の状態は8個、 $n=3$ の状態は18個ある。 n が小さいほどエネルギーが低いので、電子が原子の回りに束縛される時には、なるべく n の小さい状態を占めようとする。ところが電子には(この講義では説明していないが)「パウリの排他律」という法則が働いて、すでに電子が入っている状態にはそれ以上電子が存在できないため、電子は下の方の状態から順に「詰まって行く」ことになる。原子番号の小さい方から、電子が順に詰まって行く様子を表したのが左の表である。 $\ell=0, 1, 2$ の箱には、それぞれ2個、6個、10個ま

での電子が入ることができる。実際の原子では、電子と電子の間の相互作用などの関係で、主量子数 n が等しくてもエネルギーが同じとは限らない⁶。実際には同じ n どうしでは ℓ が大きいほどエネルギーが高くなるので、表のように ℓ の小さい方から順に詰まっていく。

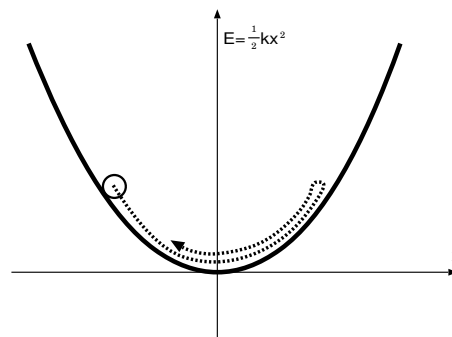
これを見ると、不活性元素(He, Ne, Ar)は、くぎりのいいところまでの電子状態がぴったりと埋められていることがわかる。また、アルカリ金属(Li, Na, K)には「ぴったり埋まった状態に、さらに電子が1個だけ入っている」という共通点があるし、ハロゲン(B, Cl)には「あとひとつ電子を足せばちょうど埋まる」という共通点がある。電子の状態が物質の化学的性質(アルカリ金属は電子を放出して陽イオンになりやすい、ハロゲンは電子を獲得して陰イオンになりやすい、など)を決めていることがわかる。

以上のように、量子力学によって水素原子の構造を解いていくことができた。現実に存在するものは水素原子のような簡単なもの(これでも「簡単」なのである!)ばかりではない。原子の回りの電子も一つではないことの方が多いし、複数の原子があつまって分子をつくったりもする。このような場合については適当な近似を行わないと計算はできない。しかし、量子力学的な計算を行うことで原子や分子の構造や性質を解き明かしていくことができるのである。

⁶この章で行った計算では、電子は一個として考えていて、電子と電子の間の力は考慮されていない。

第7章 調和振動子

この章では粒子がポテンシャルエネルギー $\frac{1}{2}kx^2$ で表されているようなポテンシャル内に存在している場合について解く。古典的に考えるならばこれはばねにつながれた粒子の運動である。「ばねにつながれた量子力学的粒子なんてないから、こんな問題は単なる練習問題であって、現実的な物理と関係ないだろう」などと思っはいけない。むしろ逆に、現実的な物理のいろんなところでこの調和振動子は顔を出すのである。というのは近似的に考えればたいていの力学系は平衡点を中心として変位に比例するような力を受けている物体と考えることができるからである。たとえば固体の分子に発生する振動も調和振動子と考えてよい。



また、電磁場など、連続的に空間に広がっているような系も、フーリエ変換などの技法を用いてうまく分解してやることで調和振動子の集まりと考えることができる。そもそも量子力学の始まりはプランクが光（電磁場）のエネルギーが $nh\nu$ のように $h\nu$ の整数倍に「量子化」されることに気づいたからであった。以下で具体的計算を述べるが、 $nh\nu$ のようにエネルギーが量子化されることはまさに調和振動子の特徴である。つまり調和振動子は最初に見付けられた量子力学的系であるとも言える。理論的にも応用的にも、調和振動子の量子力学は非常に重要なのである。

7.1 1次元調和振動子のシュレーディンガー方程式

1次元調和振動子を古典力学で扱う場合、ハミルトニアンは

$$H = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \quad (7.1)$$

である（ばね定数 k を $m\omega^2$ と置いた）。これを量子力学で考えるには、シュレーディンガー方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (7.2)$$

を、無限遠で0になるという境界条件で解いていけばよい。この境界条件は、無限遠では位置エネルギー $\frac{1}{2}m\omega^2x^2$ が無限大となることを考えれば当然である。

まず方程式の無次元化を行う。 $x = \alpha\xi$ として、 ξ が無次元の量であり、 α が長さの次元を持っているとする。 $\frac{d}{dx} = \frac{1}{\alpha} \frac{d}{d\xi}$ と変化するから、

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m\alpha^2} \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{1}{2}m\omega^2\alpha^2\xi^2 \right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (7.3)$$

ここで両辺を $\hbar\omega$ で割って右辺の係数を無次元化する¹。

$$\left(-\frac{\hbar}{2m\omega\alpha^2} \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{m\omega\alpha^2}{2\hbar} \xi^2 \right) \psi(x) = \frac{E}{\hbar\omega} \psi(x) \quad (7.4)$$

¹定数として使える文字は \hbar, ω, m しかない。この組み合わせでエネルギーを作るとすると $\hbar\omega$ 。

$\alpha = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$, $E = \left(\lambda + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$ としておく²と係数が簡単になって

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{1}{2} \xi^2\right) \psi &= \left(\lambda + \frac{1}{2}\right) \psi(x) \\ \frac{d^2}{d\xi^2} \psi &= (\xi^2 - 2\lambda - 1) \psi \end{aligned} \quad (7.5)$$

という形になる。

無限遠でのこの波動関数は $e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$ に比例することは方程式の形からわかる。無限遠方すなわち $|\xi| \rightarrow \infty$ では、この方程式は

$$\frac{d^2}{d\xi^2} \psi = \xi^2 \psi \quad (7.6)$$

という形になる。それゆえ、「二階微分すると ξ^2 が前に出てくるような関数」になっているだろう。 $e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$ は一階微分すると ξ が前に出てくる関数であるから、これを満たしている (厳密に計算すると多少ずれるが、そのずれは $|\xi| \rightarrow \infty$ で無視できる量)。この条件だけならば $e^{\frac{1}{2}\xi^2}$ も OK だが、この解は遠方で発散するので有り得ない。

[問い65] こうやって求めた漸近解 $e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$ を元の方程式に代入すると、 $\lambda = 0$ すなわち $E = \frac{1}{2}\hbar\omega$ の時の解になっていることを示せ。

これでとりあえず、一つの解

$$\psi = A e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \quad (7.7)$$

が求まった。この場合、 $E = \frac{1}{2}\hbar\omega$ である。実はこれが解の中では最低のエネルギー固有値を持つもので、基底状態の波動関数である。

これ以外の E の値でも、解は遠方では $e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$ の形になると考えられるので、

$$\psi = H(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \quad (7.8)$$

と置いてみよう。ただし、 $H(\xi)$ は ξ の多項式で、 $H(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$ は $|\xi| \rightarrow \infty$ で 0 に収束するとする ($H(\xi)$ をかけたことで「無限遠で 0」という性質を失わないとする)。元の微分方程式にこれを代入して $H(\xi)$ に対する微分方程式を作ると、

$$\frac{d^2 H}{d\xi^2}(\xi) - 2\xi \frac{dH}{d\xi}(\xi) + 2\lambda H(\xi) = 0 \quad (7.9)$$

となる。この式は量子力学の誕生以前に知られていたエルミートの微分方程式である。

[問い66] 実際に (7.9) という結果が出ることを確かめよ。

後はこれを級数展開を使ってえっちらおっちらと解いていってもいいのだが、ここではもう少し楽な方法を紹介する。

7.2 演算子による解法

ルジャンドル陪関数の時に、 L_{\pm} を使って次々と固有関数を求めた。あの時は

² λ は無次元の定数。 $+\frac{1}{2}$ をつけて定義したのは、後で出てくる式を簡単にするため。

1. $[L_z, L_{\pm}] = \pm \hbar L_{\pm}$ となる演算子 L_{\pm} を作る。この演算子は L_z の固有値を \hbar ずつ上昇下降させる。
2. L_z の固有値が 0 である関数を求める。
3. その答えに L_{\pm} をかけて L_z の固有値が $m\hbar$ となる関数を求める。

という手順で行った。この真似をして、調和振動子のエネルギー固有値と固有関数を求めて行く。

1. $[H, a^{\dagger}] = \epsilon a^{\dagger}$ (ϵ は正の実数) となる演算子 a^{\dagger} を作る。この演算子は H の固有値を ϵ ずつ上昇させる。
2. H の固有値が最低である関数を求める (これは前節ですで行った。固有値は $\frac{1}{2}\hbar\omega$ だった)。
3. その答えに a^{\dagger} をかけて H の固有値が $\frac{1}{2}\hbar\omega + n\epsilon$ となる関数を求める。

という手順で計算していく。上昇演算子をわざわざ a^{\dagger} と \dagger つきで書いているのは、昔から下降演算子の方を a と書くのが習慣だからである。 a が下降演算子であるということは $[H, a] = -\epsilon a$ だということ。この式の両辺のエルミート共役をとると、 $[a^{\dagger}, H] = -\epsilon a^{\dagger}$ となる (交換関係のエルミート共役を取ると順番がひっくりかえることに注意) ことから、 a が下降演算子なら a^{\dagger} が上昇演算子であることがわかる (実は角運動量の場合も $(L_-)^{\dagger} = L_+$ が成立していた)。

a を求めるのはそんなに難しくない。まず、

$$a^{\dagger} = A(x + \alpha p) \quad (7.10)$$

のように x, p の一次式で書けることを仮定する (A, α は後で決めるが、複素数の定数)。今 $H = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ であるから、交換関係をとってやると、

$$\begin{aligned} [H, a^{\dagger}] &= A \left[\frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2, x + \alpha p \right] \\ &= \frac{1}{2m}A [p^2, x] + \frac{1}{2}m\omega^2 A\alpha [x^2, p] \\ &= \frac{1}{2m}A(-2i\hbar p) + \frac{1}{2}m\omega^2 A\alpha(2i\hbar x) \\ &= -i\hbar A \left(\frac{1}{m}p - m\omega^2 \alpha x \right) \end{aligned} \quad (7.11)$$

この式の右辺が $\epsilon A(x + \alpha p)$ になればよいので、

$$-i\hbar \frac{1}{m} = \epsilon \alpha \quad (7.12)$$

$$i\hbar m\omega^2 \alpha = \epsilon \quad (7.13)$$

これを解くためにまず (7.12) に (7.13) を代入すると $-i\hbar \frac{1}{m} = (i\hbar m\omega^2 \alpha) \alpha$ となるので、

$$-\frac{1}{m^2\omega^2} = \alpha^2 \quad (7.14)$$

となり、結果 $\alpha = \pm \frac{i}{m\omega}$ とわかる。これを元の式に代入して

$$\pm \hbar\omega = \epsilon \quad (7.15)$$

となるが、 ϵ は正の数なので、復号はプラスをとる ($\epsilon = \hbar\omega$) ことにして、

$$a = A \left(x + i \frac{1}{m\omega} p \right) \quad (7.16)$$

となる。

$$a^\dagger = A^* \left(x - i \frac{1}{m\omega} p \right) \quad (7.17)$$

である。ここで a と a^\dagger の交換関係をとってみると、

$$\begin{aligned} [a, a^\dagger] &= AA^* \left[x + i \frac{1}{m\omega} p, x - i \frac{1}{m\omega} p \right] \\ &= i \frac{1}{m\omega} AA^* ([p, x] - [x, p]) \\ &= \frac{\hbar}{m\omega} AA^* \end{aligned} \quad (7.18)$$

となる。 $A = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} e^{i\theta}$ とすれば右辺は1となって後々楽なので、そうすることにする。 A の位相 θ は決まらないので、これまた簡単のため0と選んでおく。結局、 a, a^\dagger に関しては

$$[a, a^\dagger] = 1 \quad (7.19)$$

という交換関係を満たす。

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x + i \frac{1}{m\omega} p \right), \quad a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x - i \frac{1}{m\omega} p \right) \quad (7.20)$$

逆に解くと、

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^\dagger), \quad p = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (a^\dagger - a) \quad (7.21)$$

である。これを元のハミルトニアンに代入すると、

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m} \left(i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (a^\dagger - a) \right)^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 \left(\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^\dagger) \right)^2 \\ &= -\frac{1}{4} \hbar\omega (a^\dagger - a)^2 + \frac{1}{4} \hbar\omega (a + a^\dagger)^2 \\ &= -\frac{1}{4} \hbar\omega ((a^\dagger)^2 - aa^\dagger - a^\dagger a + a^2) + \frac{1}{4} \hbar\omega (a^2 + aa^\dagger + a^\dagger a + (a^\dagger)^2) \\ &= \frac{1}{2} \hbar\omega (aa^\dagger + a^\dagger a) = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (7.22)$$

この形になると、 $[H, a^\dagger] = \hbar\omega a^\dagger$ は自明である。この a, a^\dagger を無次元化された変数 ξ で表せば、

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi + \frac{\partial}{\partial \xi} \right), \quad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi - \frac{\partial}{\partial \xi} \right) \quad (7.23)$$

である。

角運動量演算子の L_\pm の場合でもそうだったが、固有値はどんな値でもとれるわけではない。エネルギー固有値には下限がなくてはならない。そうでない(底無し)場合、「物事はエネルギーの低い方に落ちていく」という法則³にしたがってどんどんエネルギーが低くなっていってしまう。

³よく言われるが、実際には物理にはこんな法則はない。物理に存在するのは「一つの物体がエネルギーを占有しているとエントロピーが低いから、回りにエネルギーをばらまいてエントロピーがあがった状態に以降する」という法則(つまりは熱力学第2法則)である。

最低状態があるとする、それに a をかけて新しい状態を作ることはいできない(もしできたら、その状態は「最低状態よりも低い状態(?)になってしまう)。そこで、最低状態の波動関数 ψ_0 は $a\psi_0 = 0$ をみたとしよう。すなわち、

$$\left(\xi + \frac{\partial}{\partial \xi}\right) \psi_0 = 0 \quad (7.24)$$

である。こうなるような関数は

$$\psi_0 = e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \quad (7.25)$$

である。この ψ_0 で表される状態を「基底状態」と呼ぶ。

基底状態の波動関数に a^\dagger をかけていくことでそれよりも $\hbar\omega$ だけエネルギーが高い状態を次々と作り出していくことができる。

$$a^\dagger e^{-\frac{1}{2}\xi^2} = \sqrt{2}\xi e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \quad (E = \frac{3}{2}\hbar\omega) \quad (7.26)$$

$$\begin{aligned} a^\dagger (\sqrt{2}\xi e^{-\frac{1}{2}\xi^2}) &= \left(\xi - \frac{\partial}{\partial \xi}\right) (\xi e^{-\frac{1}{2}\xi^2}) \\ &= (2\xi^2 - 1) e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \end{aligned} \quad (7.27)$$

以下同様にエネルギー固有値と固有関数を求めていくことができる。当然、まじめに微分方程式を級数展開をつかって解いても、結果は一致する。

基底状態は $E = \frac{1}{2}\hbar\omega$ だけのエネルギーを持つ。この最低エネルギーのことを「零点振動のエネルギー」と呼ぶ。古典力学的には最低エネルギーとは粒子が原点に静止した状態であり、エネルギーは 0 である。しかし量子力学的には原点で静止している(つまり運動量も位置も 0 という値に確定している)ということは有り得ない。これは不確定関係のおかげである。

我々に観測できるのは常にエネルギーの変化量なので、エネルギーの原点はどこに選んでもよい。よって、零点振動のエネルギーを 0 と置いてもよい。ただしその場合は古典的な調和振動子のエネルギー $H = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ に比べ、 $\frac{1}{2}\hbar\omega$ だけ小さい量になっている。

7.3 電磁波のエネルギーが $h\nu$ であること

最後に量子力学の始まりとなった事実、「光のエネルギーが $h\nu$ の整数倍」ということを確認しておこう。 z 方向に進行する電磁波の場合、電場の x 成分 E_x の満たす方程式は

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) E_x = 0 \quad (7.28)$$

この E_x をフーリエ変換して

$$E_x(x, y, z, t) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int dk_x dk_y dk_z E_x(k_x, k_y, k_z, t) e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} \quad (7.29)$$

としよう。これを方程式に代入すると、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) \left(\frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int dk_x dk_y dk_z E_x(k_x, k_y, k_z, t) e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}\right) &= 0 \\ \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int dk_x dk_y dk_z \left(-k_z^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) E_x(k_x, k_y, k_z, t) e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} &= 0 \end{aligned} \quad (7.30)$$

これはつまり、

$$\left(-k_z^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) E_x(k_x, k_y, k_z, t) = 0 \quad (7.31)$$

あるいは、

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} E_x(k_x, k_y, k_z, t) = -c^2 k_z^2 E_x(k_x, k_y, k_z, t) \quad (7.32)$$

ということであり、調和振動子の運動方程式

$$\frac{d^2}{dt^2} x(t) = -\omega^2 x(t) \quad (7.33)$$

と比べると、 $\omega = ck_z$ とすれば、 $E_x(k_x, k_y, k_z, t)$ が $x(t)$ に対応していることになる。つまり、電場をフーリエ展開した各成分が一個一個、調和振動子に対応していることになるのである。

粒子の量子力学で「座標 x 、運動量 p を演算子と考える」という方法でシュレーディンガー方程式を作ったように、電磁場にたいしても「電場 \vec{E} 、磁場 \vec{H} を演算子と考える⁴」という方法で「電磁場の量子論」を作ることができるが、上に述べたように方程式が同じ形をしているので、結果も同様になる。ただ電磁場の方が (k_x, k_y, k_z) の関数である分だけ「数が多い」だけのことである。

光のエネルギーが $\hbar\omega$ を単位として量子化されたのは、光（電磁場）が無数個の調和振動子のあつまりでできているからであると考えることができる。光に限らず、電子などその他の物質についても、空間に分布した物質場を調和振動子の集まりと考えて量子化することができる。これを「量子場の理論」と呼び、現代の素粒子論、物性理論などの基礎となる考え方である。

⁴実際には電場や磁場より、ベクトルポテンシャル \vec{A} と静電ポテンシャル ϕ を基本に考えることが多い。