

4. 一次元ポテンシャル問題

この章では、1次元のポテンシャル $V(x)$ 内の粒子の運動を量子力学的に扱う。この目的には、前章で導いた位置表示のSchrödinger方程式を使う。

古典力学では、全力的エネルギー E がポテンシャルエネルギー $V(x)$ より大きい範囲で運動が可能である。その範囲では、運動エネルギー $T(x) = E - V(x) \geq 0$ となるからである。ある領域で $T(x) \geq 0$ ($x_1 \leq x \leq x_2$) の場合、粒子はその領域の外に出れないので「**束縛状態** (bound state)」にあるという。粒子が無限遠方にも存在するような場合（例えば、正の無限遠方より粒子がやって来て $x = x_1$ でポテンシャルにより反射されて戻って行くような場合）は、「**散乱状態** (scattering state)」あるいは「**非束縛状態** (unbound state)」にあるという。

本章では、2、3の準備の後、簡単なポテンシャルの場合について厳密な波動関数の解を求める。また、解析的に解くのが難しい一般的なポテンシャルの形の場合についても定性的な議論を行う。

4-1. 自由粒子の波動関数

最初に、いたるところで $V(x) = 0$ であるような場合（自由粒子（非束縛状態））を見ておく。

3-8-5節の手順に従って進む。

[手順1] $V(x) = 0$ なので、ハミルトニアン H は、

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}. \quad (4-1-1)$$

[手順2] 自由粒子に対する「（位置表示の）時間に依存しないSchrödinger方程式（ハミルトニアンの固有値方程式）」は、式(4-1-1)を使って、

$$H\varphi_j(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi_j(x)}{dx^2} = E_j\varphi_j(x) \quad (4-1-2)$$

となる。この式はハミルトニアン(4-1-1)式の固有値 E_j と固有関数 $\varphi_j(x)$ を求める2階線形常微分方程式である。書き換えると、

$$\frac{d^2\varphi_j(x)}{dx^2} = -\frac{2mE_j}{\hbar^2}\varphi_j(x) = -k^2\varphi_j(x). \quad (4-1-3)$$

ここで、 $k^2 \equiv \frac{2mE_j}{\hbar^2}$, $(E_j = \frac{\hbar^2 k^2}{2m})$ とした。この方程式はすぐに解けて、一般解は

$$\varphi_j(x) = c_{k+}e^{ikx} + c_{k-}e^{-ikx} \quad (4-1-4)$$

となる。ここで、 c_{k+} , c_{k-} は任意の複素数の係数である。また、 k の値は $-\infty < k < +\infty$ の任意の実

数が許される。エネルギー固有値 $E_j = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ は k の値にともなって

連続的な値 ($0 \leq E < +\infty$ の範囲の**連続スペクトル**) を取り得る¹。そこで、その状態のラベルとして j の代わりに k を使うと、固有関数は、

$$\varphi_k(x) = c_{k+} e^{ikx} + c_{k-} e^{-ikx}, \quad \left(E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right), \quad (4-1-5)$$

となる。

式(4-1-5)の $\varphi_k(x)$ の右辺のそれぞれの項は、(3-8-76)式の「運動量の位置表示の固有関数 $u_p(x)$, $u_{-p}(x)$ 」になっていて、それぞれが、運動量の固有値 $p = \hbar k$, $p = -\hbar k$ を持つ固有状態に対応する。($u_p(x)$, $u_{-p}(x)$ は運動量の状態は異なるが、どちらも同じエネルギー固有値に対応している ($k = 0$ 以外は二重に縮退している) ^{2, 3} ($E = \frac{(\hbar k)^2}{2m} = \frac{(-\hbar k)^2}{2m}$)。)

(4-1-5)式の $\varphi_k(x)$ は一般解なので、右向きの進行波 $u_p(x)$ と左向きの進行波 $u_{-p}(x)$ を含むが、自由粒子 (いたるところで $V(x) = 0$) の場合、初期条件でどちらかになるので、例えば、 $\varphi_k(x) = c_k e^{ikx}$ なる解のみ考えれば良い。

[手順3] 自由粒子の波動関数の一般的な表式は、式(4-1-4)の $\varphi_j(x)$, E_j を式(3-8-65)

$$\Psi(x, t) = \sum_j \alpha_j(0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_j t} \varphi_j(x) \text{ に代入すれば良い。ただし、今は、 } E_j \text{ は連続的な固有値 } (E_k)$$

となるので、式(4-1-5)を使い、(3-8-65) の和を積分としなければならない。

$$\begin{aligned} \Psi(x, t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha(k) e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \varphi_k(x) dk \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha(k) e^{i(kx - \frac{\hbar k^2}{2m} t)} dk \end{aligned} \quad (4-1-6)$$

ここで、式(4-1-5) には、 k と $-k$ の項が現れるので、式(4-1-6)では $\varphi_k(x) = c_k e^{ikx}$ なる解のみ考え、 k を正負の値をとるようにした。また、 $\alpha_j(0) \rightarrow \alpha(k)$ (連続的な k の関数) とした。

具体的な例として、初期条件を $\Psi(x, 0) = u_p(x)$ とした場合 (運動量固有値が $p = \hbar k$ に対応する固有状態 (右向きの進行波) とした場合)、

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{i(kx - \omega_k t)} \quad (4-1-7)$$

となる (ここで、 $\omega_k \equiv \frac{E_k}{\hbar}$)。規格化定数 $\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$ の求め方は演習9-3を参考にせよ⁴。

¹ 束縛状態では p (あるいは E) は離散的な値を持つ。後節で扱う。

² 「自由粒子のハミルトニアン演算子 H 」と「運動量演算子 p 」は交換関係 $[H, p] = 0$ が成り立つ (演習)。このため、 H と p は同時固有状態を持つ (すなわち、 H の固有状態は p の固有状態にもなっている)。

³ $u_p(x)$, $u_{-p}(x)$ の一次結合も、それぞれと同じエネルギー固有値に属する。

⁴ 連続スペクトルの場合、波動関数の規格化の方法はいくつかあるが、ここでは $\langle p | p' \rangle = \delta(p - p')$ より実施している。

4-2. 1次元ポテンシャル問題における波動関数の条件

4-2-1. 束縛状態

時間に依存しない1次元Schrödinger方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \varphi(x) = E\varphi(x) \quad (4-2-1)$$

を解く際に波動関数 $\varphi(x)$ に課される条件を以下に列挙しておく。この節と次節はポテンシャル問題を実際に解かなければイメージがわからないと思うので、ここでは軽く目を通すだけにして、必要な時に参照すれば良い。

① 束縛状態においては、波動関数 $\varphi(x)$ は有界（値が有限）

$\int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(x)|^2 dx = 1$ の条件より要求される。 $x \rightarrow \pm\infty$ で $\varphi(x) \rightarrow 0$ とならなければいけない（無限遠での境界条件）⁵。

② $\varphi(x)$ と $\frac{d\varphi(x)}{dx}$ は連続

$\varphi(x)$ と $\frac{d\varphi(x)}{dx}$ が連続とは、それぞれ、 $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} [\varphi(x+\epsilon) - \varphi(x-\epsilon)] = 0$ 、 $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left[\frac{d\varphi(x+\epsilon)}{dx} - \frac{d\varphi(x-\epsilon)}{dx} \right] = 0$ のことで

ある。連続の場合は、その点に+側から近づいた場合と-側から近づいた場合で $\varphi(x)$ と $\frac{d\varphi(x)}{dx}$ は値が同じ値になる。

不連続の時は値が異なるため、その点に2つの値が存在する（1価にならない）。(4-2-1)式は空間に対する2階の微分方程式なので、ある点 x_0 で $\varphi(x_0)$ と $\frac{d\varphi(x_0)}{dx}$ が与えられれば、他のすべての点で解が一義的に求まる

が、このためには、 $\varphi(x_0)$ と $\frac{d\varphi(x_0)}{dx}$ が連続でなければ（1価でなければ）ならない。確率密度 $|\varphi(x)|^2$ が全領域で1価でなければならない条件からも $\varphi(x)$ の連続性は要求される。 そうでなければ、1つの点に2つの確率の値が存在してしまう。

③ ポテンシャル $V(x)$ にある点で有限の跳びがあっても、その点で $\frac{d\varphi(x)}{dx}$ は連続になる（その点で $\varphi(x)$ はなめらかにつながる）。これは、異なるポテンシャル領域の波動関数の接続条件となる。証明は次頁に示す。

④ $V(x)$ が「ある点」で発散する場合、必ずしもその点で $\frac{d\varphi(x)}{dx}$ は連続でなくて良い。例) $V(x) = V_0\delta(x)$

証明は次頁に示す。この場合は、不連続値に条件がつく。

⑤ $V(x)$ が「ある区間の全て」で発散する場合、その区間では $\varphi(x) = 0$ ⁶

これは、完全剛体の壁の中に粒子が進入できない事を意味している。

⑥ 1次元ポテンシャル問題（束縛状態）ではエネルギー固有値に縮退がない⁷

2次元以上では一般的には縮退があるのが普通。

⑦ ポテンシャルに鏡映対称性 $V(x) = V(-x)$ がある時、 $\varphi(x)$ は偶関数（偶パリティ）か奇関数（奇パリティ）となる⁸。

⁵ 非束縛状態（散乱問題）では、無限遠方から粒子が来たり、無限遠方に行き行ったりするので、この条件は当てはまらない。

⁶ 「有限の障壁を持つ井戸型ポテンシャル」を取り扱う節で、これが妥当である事を示す。

⁷ 講義では証明を略するが、猪木、川合 著「量子力学」3.1節（講談社サイエンティフィック）、鈴木 他著「演習しよう量子力学」基本問題4.4（数理工学者）など参照

⁸ 4-2-2節で説明

(条件3、4の証明)

(3) ポテンシャル $V(x)$ にある点で有限の跳びがあってもその点で $\frac{d\varphi(x)}{dx}$ は連続であることを示す。

$V(x)$ に $x=0$ で有限の跳びがあったとする ($\varphi(x)$ は $x=0$ で連続とする)。上のSchrödinger方程式を原点を挟む $-\varepsilon$ から $+\varepsilon$ まで積分すると、

$$\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} dx + \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} V(x)\varphi(x) dx = \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} E\varphi(x) dx \quad (4-2-2)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d\varphi(x)}{dx} \right]_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} + \varphi(0) \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} V(x) dx = E \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} \varphi(x) dx \quad (4-2-3)$$

$$\frac{d\varphi(+\varepsilon)}{dx} - \frac{d\varphi(-\varepsilon)}{dx} = \frac{2m}{\hbar^2} \varphi(0) \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} V(x) dx - \frac{2mE}{\hbar^2} \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} \varphi(x) dx \quad (4-2-4)$$

ここで、 $\varepsilon \rightarrow 0$ の極限を取ると、 $V(0)$ も $\varphi(0)$ も有限なので、右辺の積分は0になる。

よって、左辺も0となり、 $x=0$ で $\frac{d\varphi(x)}{dx}$ は連続であることが示せた。

(4) $V(x) = V_0\delta(x)$ の場合において、 $x=0$ で $\varphi(x)$ は有限でも $\frac{d\varphi(x)}{dx}$ は不連続になることを示す。

(4-2-4)式の中に $V(x) = V_0\delta(x)$ を代入し、 $\varepsilon \rightarrow 0$ の極限を取ると

$$\frac{d\varphi(+0)}{dx} - \frac{d\varphi(-0)}{dx} = \frac{2mV_0}{\hbar^2} \varphi(0) \quad (4-2-5)$$

となり、 $x=0$ で $\frac{d\varphi(x)}{dx}$ は(4-2-5)式の右辺の値だけ不連続となる。

4-2-2. パリティ

パリティ (parity)は「偶奇性」と呼ばれることもある。前節の条件7では、ポテンシャルに鏡映対称性 $V(x) = V(-x)$ がある時、波動関数 $\varphi(x)$ は偶関数 (偶パリティ) か奇関数 (奇パリティ) となる、と述べた。このように、ポテンシャル (ハミルトニアン) の対称性が波動関数の対称性にも影響を与える。今の場合、ハミルトニアン $H(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$ にもポテンシャルと同じ対称性がある ($H(x) = H(-x)$)。この $V(x)$ の対称性のため、粒子は $x < 0$ と $x > 0$ の領域で存在確率密度が等しくなるはずである。すなわち、 $|\varphi(x)|^2 = |\varphi(-x)|^2$ 。よって、 $\varphi(x) = \pm \varphi(-x)$ なので、 $\varphi(x)$ は偶関数 (偶パリティ) か奇関数 (奇パリティ) となる (注)。

(注) もう少しきちっとした議論をしたいなら、パリティ演算子 $\hat{\mathcal{P}}$ ($\hat{\mathcal{P}}|x\rangle \equiv |-x\rangle$) を導入してこれを示すことができる⁹。

このとき、原点 ($x=0$) のところで、

$$\text{偶パリティ (even parity) の場合、} \quad \left. \frac{d\varphi(x)}{dx} \right|_{x=0} = 0, \quad (4-2-6)$$

$$\text{奇パリティ (odd parity) の場合、} \quad \varphi(0) = 0, \quad \left. \frac{d\varphi(x)}{dx} \right|_{x=0} \neq 0. \quad (4-2-7)$$

の性質がある¹⁰。これらの性質は、後で見るようにポテンシャル問題を解く際に役に立つことがある。

⁹ 例えば、松居哲生 著「量子力学基礎」(共立出版)の5.5節参照。

¹⁰ それぞれのパリティを持つ適当な波動関数を描いて確かめよ。または、この後の節で出てくる井戸型ポテンシャルの固有関数 (波動関数) の図参照。

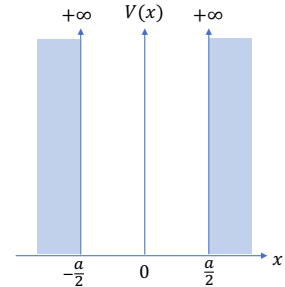
4-3. 1次元井戸型ポテンシャル（束縛状態）

もっとも基本的な束縛問題である1次元の井戸型ポテンシャル(square well potential)を取り上げる。この問題だけでも量子力学的な振る舞いについて、いろいろと見る事ができる。

4-3-1. 無限に高い障壁を持つ場合

右図のようなポテンシャル $V(x)$ を考える¹¹。

$$V(x) = \begin{cases} 0 & |x| \leq \frac{a}{2} \\ \infty & |x| > \frac{a}{2} \end{cases} \quad (4-3-1)$$



粒子は長さ a の1次元の完全剛体からできた箱の内部に閉じ込められているとみても良い。粒子は完全剛体壁の中には進入できないから、 $|x| > a/2$ では $\varphi(x) = 0$ (4-2-1節の条件[5])。

したがって、 $|x| > a/2$ では、 $|\varphi(x)|^2 = 0$ 。

次に $|x| \leq a/2$ の場合を調べる。この領域では $V(x) = 0$ なので (4-2-1)式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} = E \varphi(x). \quad (4-3-2)$$

ここで、 $k^2 \equiv \frac{2mE}{\hbar^2}$ 、あるいは、 $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ 、(4-3-3)

とおくと、 $\frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} = -k^2 \varphi(x)$ (4-3-4)

となる。方程式 (4-3-4)は自由粒子の場合の方程式(4-1-3)と同じであるから、すぐ解けて一般解は、

$$\varphi(x) = C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx} \quad (4-3-5)$$

となる。しかし、自由粒子の場合と異なり、 $|x| > a/2$ では $\varphi(x) = 0$ なので、 $x = \pm a/2$ で連続となるためには、

$$\varphi(-a/2) = \varphi(a/2) = 0 \quad (4-3-6)$$

になるという境界条件がつく¹²。

この条件を満たすような解を見つけるためには、式 (4-3-5)のような形より次のような形に書き直した方が便利である¹³ (A, B は任意の係数)。

$$\varphi(x) = A \sin kx + B \cos kx \quad (4-3-7)$$

¹¹ この講義ではパリティの概念を身に付けるため、ポテンシャルが $x>0$ と $x<0$ で対称的になるように座標を選んだ。いくつかの教科書にあるように、 $x=0$ と $x=a$ に障壁があるようにして問題を解いても、エネルギー固有値はこの節と同じ結果になる(固有関数も変わらないが、座標が変わるため数学的な表式は変わるので注意)。

¹² この条件により、「両端を固定端とした場合の弦の振動」と同等になる。

¹³ $\cos \theta = (e^{i\theta} + e^{-i\theta})/2$ 、 $\sin \theta = (e^{i\theta} - e^{-i\theta})/(2i)$ を使う事により(4-3-7)式は(4-3-5)式と同等である事を示せる。式(4-3-7)も(4-3-5)も式(4-3-4)の一般解である。

境界条件(4-3-6)式を課すと、

$$\varphi(a/2) = A \sin(ka/2) + B \cos(ka/2) = 0 \quad (4-3-8)$$

$$\varphi(-a/2) = -A \sin(ka/2) + B \cos(ka/2) = 0$$

これらの式の和と差を作ると、

$$2B \cos(ka/2) = 0, \quad 2A \sin(ka/2) = 0 \quad (4-3-9)$$

となる。

(4-3-9)式を満たす条件は4通り出てくる。まず、 $A = B = 0$ 。これは、常に $\varphi(x) = 0$ となるから、粒子がどこにもいない事を意味するので採用できない。 $\cos(ka/2) = \sin(ka/2) = 0$ の条件は成立することはない。したがって、(4-3-9)式を満たす条件は、次の2つになる。

$$A = 0, \quad \cos(ka/2) = 0 \rightarrow k = n\pi/a \quad (n = 1, 3, 5, \dots) \quad (4-3-10)$$

$$B = 0, \quad \sin(ka/2) = 0 \rightarrow k = n\pi/a \quad (n = 2, 4, 6, \dots) \quad (4-3-11)$$

これらの条件を満たすためには k は離散的な値を持つことが要求され、 $A = 0$ の時は π/a の奇数倍、 $B = 0$ の時は偶数倍となる。式(4-3-3)より、これは、エネルギーも離散的になる事を意味する（エネルギーの量子化）。

結局、

$$k_n \equiv \frac{n\pi}{a} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (4-3-12)$$

なので、固有値は、

$$E_n \equiv \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (4-3-13)$$

ここで、 n のことを量子数(quantum number)といい、固有状態を区別するのに使われる。

$E_1, E_2, E_3, \dots, E_n, \dots$ をエネルギー準位 (energy level) といい、 $n = 1$ の状態を「基底状態(ground state)」、 $n \geq 2$ の状態を「励起状態(excited state)」という。さらに、 $n = 2$ は「第1励起状態」、 $n = 3$ は「第2励起状態」… のように呼ぶ。

式 (4-3-13)より、 E_n は n^2 に比例して増加することがわかる。なので、 E_n に縮退は無い（同じエネルギーを持つ複数の状態が無い）ことがわかる（4-2-4節の条件[6]）。

次に、(4-3-10)(4-3-11)式の条件から求まる波動関数（ハミルトニアン（エネルギー）の固有関数）を以下に示す。

$|x| \leq a/2$ の場合

$$\varphi_n(x) = \begin{cases} B \cos k_n x = B \cos\left(\frac{n\pi}{a}x\right) & (n = 1, 3, 5, \dots) \\ A \sin k_n x = A \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) & (n = 2, 4, 6, \dots) \end{cases} \quad (4-3-14)$$

$$|x| > a/2 \text{ では } \varphi_n(x) = 0 \quad (\text{すべての } n \text{ に対して}) \quad (4-3-15)$$

$n = 1 \sim 3$ の場合の $\varphi_n(x)$, E_n , $\rho_n(x) \equiv |\varphi_n(x)|^2$ の図を次ページに示した。

係数の A, B は規格化条件、 $\int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi_n(x)|^2 dx = \int_{-a/2}^{+a/2} |\varphi_n(x)|^2 dx = 1$ より決まり、すべての n に対して

$$A = B = \sqrt{\frac{2}{a}} \quad (4-3-16)$$

となることを示せる¹⁴ ($|x| > a/2$ では $\varphi(x) = 0$ なので積分の下限と上限を $x = -a/2, +a/2$ とした)。

n が1から増えていくと、 $\varphi_n(x)$ は、 $\cos, \sin, \cos, \sin, \dots$ のように $\cos$ と $\sin$ が交互に現れ、その波数 k は π/a の n 倍に増加していく。 $\cos$ (偶パリティ) と $\sin$ (奇パリティ) しか現れないのは、すでに述べたように、今考えているポテンシャルが鏡映対称性 (偶関数) を持つためである (4-2-1節のパリティの条件[7])。

次に、最初のいくつかの固有状態を順番に見ていく。

・ $n=1$ (基底状態)

波動関数 $\varphi_1(x)$ 、確率密度 $\rho_1(x)$ 、エネルギー E_1 は、

$$\varphi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right), \quad (4-3-17)$$

$$\rho_1(x) = |\varphi_1(x)|^2 = \frac{2}{a} \cos^2\left(\frac{\pi}{a}x\right), \quad (4-3-18)$$

$$E_1 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{a^2} \quad (4-3-19)$$

右上図の $\varphi_1(x)$ の形を見ると、「節 (node)」は無く、 $x = 0$ に「腹」を持っている。すなわち、 $x = 0$ で $\varphi_1(x)$ の一階微分が0になっている。これは、偶パリティの場合の原点での性質 ((4-2-6)式) の例となっている¹⁵。

また、 $x = \pm a/2$ で $\varphi_1(x)$ は連続になっているが、その一階微分は $x = \pm a/2$ で不連続 ($|x| > a/2$ では $\varphi_n(x) = 0$ であることに注意)。これは、 $|x| > a/2$ の区間で $V(x) = \infty$ になっているからである (4-2-1節の条件[5])。

この状態で粒子の位置を観測すると、測定するたびに、 $-a/2 < x < a/2$ の範囲のどこかの点の近傍で $\rho_1(x)dx$ の確率で粒子が見つかる。 $\varphi_1(x)$ (右上図)、 $\rho_1(x) = |\varphi_1(x)|^2$ (右下図) の形より、その期待値は $\langle x \rangle_{\varphi_1} = 0$ となる。

この基底状態の波動関数の時間変化は、

$$\psi_1(x, t) = \varphi_1(x) e^{-i \frac{E_1}{\hbar} t} \quad (4-3-20)$$

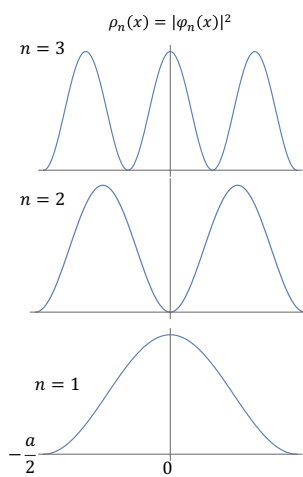
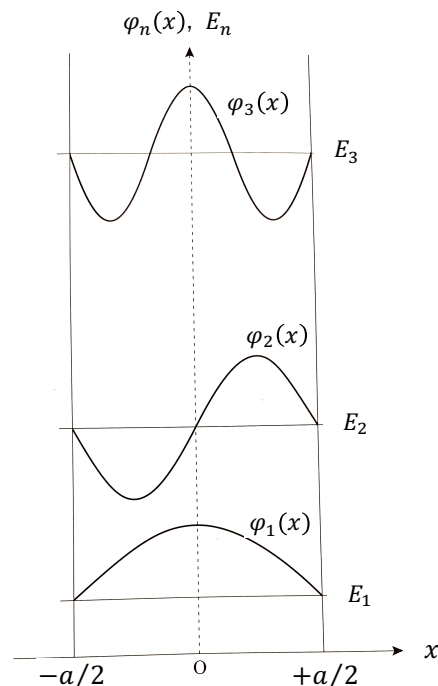
となるので、その確率密度の時間変化は、

$$\rho_1(x, t) = |\psi_1(x, t)|^2 = |\varphi_1(x)|^2 \quad (4-3-21)$$

となり、時間の項は無くなる。このため、確率密度分布は時間変化せず、位置の期待値も

$$\langle x \rangle_{\varphi_1} = 0 \quad (4-3-22)$$

のままで時間変化しない。



¹⁴ 演習

¹⁵ ポテンシャルに鏡映対称性がある場合、基底状態の固有関数は常に偶関数になる。この理由を考えよ。

ここで、古典力学との違いを見る。基底状態＝最低のエネルギー状態であるが、古典力学では、それは「粒子が静止している状態」である。その時、運動エネルギーは0となるので、 $E_1 = 0$ となる。しかし、(4-3-19)式では $E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2} > 0$ となって有限の値を持っている。これを古典力学のイメージで言えば、「最低のエネルギー状態でも粒子が静止することは許されず動き回っており、その運動エネルギーの分が E_1 になっている」、ということになる。しかし、 $k = \pi/a$ とおくと、 $\varphi_1(x) \propto \cos(kx) = 1/2(e^{ikx} + e^{-ikx})$ なので、運動量を観測すると同じ確率で $p = \hbar k$ と $p = -\hbar k$ が得られるため、 $\langle p \rangle_{\varphi_1} = 0$ となる。すでに述べたように、波動関数は $x > 0$ と $x < 0$ で対称的なので、 $\langle x \rangle_{\varphi_1} = 0$ 。これらの運動量と位置の期待値は時間変化しないので粒子が動いていると言うイメージはない（粒子が壁の間を往復運動するというふうに見ることはできない）¹⁶。むしろ、期待値は壁の間の中央にとどまっているので、測定するたびに期待値からずれた場所に粒子が観測されるのは、ある種の「ゆらぎ」のように考えられる（ブラウン運動のような「熱ゆらぎ」ではなく「量子的なゆらぎ」である）。

この現象は「不確定性関係」に由来する。粒子の位置と運動量の間の不確定性関係は、

$$\langle (\Delta \hat{x})^2 \rangle \langle (\Delta \hat{p})^2 \rangle \geq \frac{1}{4} \hbar^2 \quad (4-3-23)$$

$$(\delta \hat{x})(\delta \hat{p}) \geq \frac{1}{2} \hbar \quad (4-3-23-2)$$

であった。(4-3-23-2) 式は、位置と運動量の測定値の標準偏差（分散の平方根）をそれぞれ、 $(\delta \hat{x}) = \sqrt{\langle (\Delta \hat{x})^2 \rangle}$ 、 $(\delta \hat{p}_x) = \sqrt{\langle (\Delta \hat{p}_x)^2 \rangle}$ とし、(4-3-23)式を書き直したものである（実質は何も変わらない）。この関係があるため、 $(\delta \hat{x})$ 、 $(\delta \hat{p})$ を両方とも 0 にすることはできない。もし、粒子が静止していたならば、位置も運動量も両方とも正確に決まったことになってしまい不確定性関係に反するのである。

粒子の位置が井戸の中で $(\delta \hat{x}) \sim a/4$ 程度揺らいでいるとすると、(4-3-23-2)式より $(\delta \hat{p}) = (\hbar/2)(1/(\delta \hat{x}))$ 、

$E \sim (\delta \hat{p})^2/2m = 2\hbar^2/(ma^2)$ と見積もられる。この値は、正確な基底状態のエネルギー $E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2}$ とオーダーが一致する。実際に、基底状態が不確定性関係 (4-3-23) を満たすことを直接示すことは演習で行う。

ところで、粒子が壁の間を往復運動するという古典的イメージに対応する運動は、量子力学ではどのようにして実現できるのであろうか。これについては、後の節(4-3-2節)で述べる。

・ $n=2$ (第1励起状態)

波動関数 $\varphi_2(x)$ 、確率密度 $\rho_2(x)$ 、エネルギー E_2 は、

$$\varphi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{2\pi}{a}x\right), \quad (4-3-24)$$

$$\rho_2(x) = |\varphi_2(x)|^2 = \frac{2}{a} \sin^2\left(\frac{2\pi}{a}x\right), \quad (4-3-25)$$

$$E_2 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi^2}{a^2} = 4E_1 \quad (4-3-26)$$

となる（前ページの図参照）。

この場合、 $\varphi_2(x)$ は奇関数(奇パリティ)となっていて、原点のところに節が1個ある。奇パリティの場合の $\varphi(0) = 0$ 、 $\left. \frac{d\varphi(x)}{dx} \right|_{x=0} \neq 0$ という性質が見て取れる（式(4-2-7)）。 $\rho_2(x)$ は $x = \pm a/4$ で最大になるが、原点では0となる。このため、粒子は原点の場所では観測されないことになる。しかし、 $\rho_2(x)$ は偶関

¹⁶ 古典力学との対応は期待値に対して見なければならない。スピンの実験の場合を思い出そう。

数なので、第1励起状態でも位置を測定する場合の期待値は $\langle x \rangle_{\varphi_2} = 0$ となり、その時間変化は無い。
 ($\langle p \rangle_{\varphi_2}$ も0のまま時間変化しない)。

・ $n=3$ (第2励起状態)

波動関数 $\varphi_3(x)$ 、確率密度 $\rho_3(x)$ 、エネルギー E_3 は、

$$\varphi_3(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cos\left(\frac{3\pi}{a}x\right), \quad (4-3-24)$$

$$\rho_3(x) = |\varphi_3(x)|^2 = \frac{2}{a} \cos^2\left(\frac{3\pi}{a}x\right), \quad (4-3-25)$$

$$E_3 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{9\pi^2}{a^2} = 9E_1 \quad (4-3-26)$$

となる (p76の図を見よ)。この場合、 $\varphi_3(x)$ は再び 偶パリティとなっていて原点のところでは腹になっている。また、節の数は増え2個になる。これに伴い、 $\rho_3(x)$ も0となる箇所が2個になる。やはり、
 $\langle x \rangle_{\varphi_3} = 0$ 、 $\langle p \rangle_{\varphi_3} = 0$ で、その時間変化もない。

・ 一般のnの状態

こうして、量子数 n が大きくなるにつれ、固有関数の波数は増えてゆき、節の数は $n-1$ 個になる。すなわち、運動エネルギーが大きい状態ほど、節の数が多く、空間的に変化が激しい波動関数の形になる。

この理由は、運動量に対応する演算子が位置の微分 $\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)$ になっており、波動関数の空間的な変化が大きいところでは、運動量が大きくなり、また、運動エネルギーも大きくなるからである。

ところで、井戸型ポテンシャルの内部において節の箇所では、粒子の観測される確率密度が0になった。古典力学では粒子が観測されないような場所はでてこない。 n が非常に大きい時 (古典的な場合) を考えると、井戸の中の波長は大変小さくなり、粒子を観測する場合の位置の測定幅がその波長より大きくなってしまいうので、平均的な確率には節の影響がなくなってしまうのだと考えられる。

また、どの n の場合も、 $\langle x \rangle_{\varphi_n} = 0$ 、 $\langle p \rangle_{\varphi_n} = 0$ ¹⁷となり、その時間変化もない。

4-3-2. 時間的に変化する量子状態 (箱の中の粒子の運動)

前節で無限大障壁の井戸型ポテンシャル問題で得られたエネルギーの固有状態を求めたが、それらの状態の時間依存の波動関数は、

$$\psi_n(x, t) = \varphi_n(x) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} \quad (4-3-27)$$

となる¹⁸。その確率密度は、

$$\rho_n(x, t) = |\psi_n(x, t)|^2 = \varphi_n^*(x) e^{+i \frac{E_n}{\hbar} t} \varphi_n(x) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} = |\varphi_n(x)|^2 \quad (4-3-28)$$

となるため、実際には、時間変化は無くなる。このため、どの固有状態でも確率密度は時間変化せず、位置の期待値も $\langle x \rangle_{\varphi_n} = 0$ のまま変化しない。(また、エネルギーの期待値も時間変化しない)。位置の期待値が時間変化しないので、粒子が壁の間を往復運動している、というふうに見ることはできない。したがって、一つの固有状態そのままでは古典的な粒子の運動に対応するものが見られないことになる。

¹⁷ 位置の期待値がどの固有状態でも0になるのは、その固有関数の2乗 (確率密度) が常に偶関数となるので、粒子を箱の右半分と左半分で見出す確率が同じになるからである。運動量の期待値が0になるのは、どの n の固有関数も、正負の向きに進む運動量の固有関数を同じ係数で重ね合わせたものになっているからである。

¹⁸ すでに基底状態に対しては前節で議論した

そこで、初期状態($t=0$)として、基底状態と第1励起状態の2つの固有状態の重ね合わせを作ってみることにする。

$$\Psi(x,0) = \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_1(x) + \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_2(x) \quad (4-3-29)$$

ここで、 $\varphi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right)$, $\varphi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{2\pi}{a}x\right)$ である。

この時、 $|\Psi(x,0)|^2$ を図に書いてみると、箱の右半分の真ん中に近いところで山を持つことがわかる（次ページの図の左上）。つまり、粒子の位置を観測すれば、その期待値は $\langle x \rangle_\Psi > 0$ となる。また、この状態でエネルギーを測定すれば、 E_1 と E_2 のどちらかが、それぞれ1/2の確率で観測される（このとき、 Ψ は φ_1 か φ_2 に収縮する）ので、エネルギーの期待値は、 $\langle \hat{H} \rangle_\Psi = (E_1 + E_2)/2$ である。

この時間変化を調べてみることにする。式(3-8-65)より、

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_1(x)e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} + \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_2(x)e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t} \quad (4-3-30)$$

確率密度 $|\Psi(x,t)|^2$ を Mathematica で計算した結果を次のページの図に示した（ただし、計算を簡単にするために、 $a=2$, $E_1/\hbar=1$, $E_2/\hbar=4$ と置いた）。 $t=0$ の時、箱の右半分の真ん中に近いところで山を持っていたのが、次第にその山は左側に移っていく。 $t=\pi/3$ で、山は折り返し、時間とともに今度は右方向に移動していく。 $t=2\pi/3$ で元の位置に戻ることがわかる。

この結果は、式(4-3-30)を

$$\Psi(x,t) = e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1(x) + \varphi_2(x)e^{-i\frac{E_2-E_1}{\hbar}t}) \quad (4-3-31)$$

のように書き直してみるとわかる。 $E_2 - E_1 = 3E_1$ なので $t = 2\pi\left(\frac{\hbar}{3E_1}\right)$ ($E_1/\hbar=1$ とおいたので、 $t = \frac{2\pi}{3}$) で $|\Psi(x,t)|^2$ は元の状態に戻る。これに伴い、粒子の位置を観測した時の期待値、

$$\langle \hat{x} \rangle_{\Psi(x,t)} = \int_{-a/2}^{+a/2} \Psi^*(x,t)x\Psi(x,t)dx \quad (4-3-32)$$

も、同じ周期で時間変化することがわかる。今の場合、これを計算すると、

$$\langle \hat{x} \rangle_{\Psi(x,t)} = \frac{16a}{9\pi^2} \cos\left(\frac{1}{\hbar}(E_1 - E_2)t\right) \quad (4-3-33)$$

となる。¹⁹

結局、異なるエネルギーの固有状態をいくつか重ね合わせることで「波束」を作れば、その期待値に対応する場所が時間変化（移動）をすることがわかった。これは、古典的には粒子が左右に行ったり来たりすることに対応する。エネルギーは測定するたびに1/2の確率で E_1 と E_2 のどちらかが観測される。このように、複数のエネルギーに広がった状態の重ね合わせになっているが、その期待値（今の場合は $(E_1 + E_2)/2$ ）は変化しない。（量子力学でのエネルギー保存）。

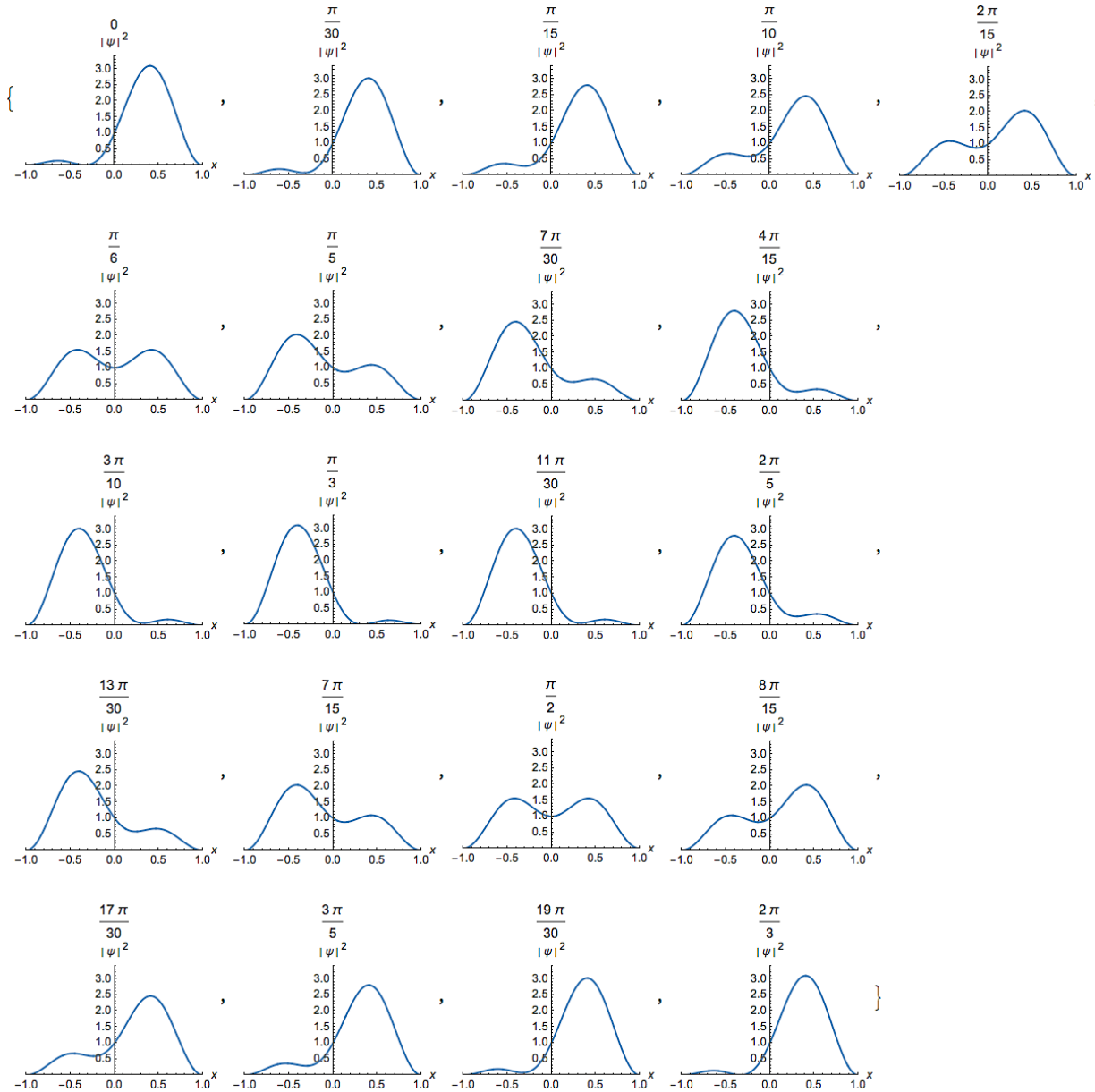
(* 無限大の障壁を持つポテンシャル内で $n=1$ と $n=2$ を重ね合わせた波動関数(確率密度)の運動 *)

$\psi[x_, t_] := \text{Cos}[(\pi/2) x] \text{Exp}[-i t] + \text{Sin}[\pi x] \text{Exp}[-i 4 t]$
余弦 指数関数 正弦 指数関数

Table[

リストを作成

Plot[($\psi[x, t]$)*($\psi[x, t]$), {x, -1, 1}, PlotRange -> {{-1.0, 1.0}, {0.0, 3.4}}, AxesLabel -> {x, Abs[ψ]²}, PlotLabel -> t],
プロット プロット範囲 軸のラベル プロットラベル
 {t, 0, 2 π /3, 2 π /60}]



(注: $a = 2$, $E_1/\hbar = 1$, $E_2/\hbar = 4$ の場合。 Ψ は $\frac{1}{\sqrt{2}}$ で割ってある)

演習10

- 自由粒子の場合、 $\hat{H}$ と $\hat{p}$ の交換関係は $[\hat{H}, \hat{p}] = 0$ となる事を示せ
- 無限に高い障壁からできた次の1次元井戸型ポテンシャル問題について、以下の問いに答えよ。

$$V(x) = \begin{cases} 0 & |x| \leq \frac{a}{2} \\ \infty & |x| > \frac{a}{2} \end{cases}$$

- 基底状態の固有関数が奇関数でなく偶関数である理由を考えよ。
- 固有関数 $\varphi_n(x)$ の規格化定数は、量子数 n によらず $\sqrt{2/a}$ であることを示せ。
- 量子数の異なる固有関数 $\varphi_n(x)$ 、 $\varphi_m(x)$ は互いに直交していることを示せ。
- 質量が $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{kg}$ 、井戸の幅が $a = 10^{-10} \text{m}$ 、プランク定数が $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{Js}$ として基底状態のエネルギー E_1 を求めよ。
- 質量、井戸の幅、プランク定数を増減すると何が変わるか。
- $n = 4$ のエネルギー固有関数 $\varphi_4(x)$ と 確率密度 $\rho_4(x) = |\varphi_4(x)|^2$ のグラフの概略を書きなさい
- 基底状態 ($n = 1$) において、 $\langle \hat{x} \rangle_{\varphi_1}^2$ 、 $\langle \hat{x}^2 \rangle_{\varphi_1}$ 、 $\langle \hat{p} \rangle_{\varphi_1}^2$ 、 $\langle \hat{p}^2 \rangle_{\varphi_1}$ を求め、不確定性関係を満たしていることを示せ。
- 基底状態と第一励起状態の固有関数 $\varphi_1(x)$ 、 $\varphi_2(x)$ を重ね合わせた波動関数 $\Psi(x, t)$ の時間変化を考

える。

$$\Psi(x, t) = C_1 \varphi_1(x) e^{-i \frac{E_1}{\hbar} t} + C_2 \varphi_2(x) e^{-i \frac{E_2}{\hbar} t}$$

ここで、 $C_1 = C_2 = 1/\sqrt{2}$ とする。

この時の位置の期待値の時間変化

$$\langle \hat{x} \rangle_{\Psi(x, t)} = \int_{-a/2}^{+a/2} \Psi^*(x, t) x \Psi(x, t) dx$$

を計算しなさい。

また、エネルギーの期待値

$$\langle \hat{H} \rangle_{\Psi(x, t)} = \int_{-a/2}^{+a/2} \Psi^*(x, t) \hat{H} \Psi(x, t) dx$$

は時間変化しないことを示せ。

- このポテンシャルに閉じ込められている粒子が、量子数 n の状態から量子数 $n - 1$ の状態へ、光子を放出して遷移する場合の光子の振動数を求めよ。 $n \gg 1$ の時、これはエネルギー E_n を持つ古典的な粒子が、このポテンシャルの中を往復運動する時の振動数に等しいことを示せ。