第５回：１１月４日（金）

エネルギーが最低の状態のことを**基底状態**という。それ以外の、基底状態よりもエネルギーが高い状態のことを**励起状態**という。

図 14 において、状態はそのエネルギーによって 3 つに分けることができる。つまり、$U_2 < E$ である状態 (a)、$U_1 < E < U_2$ である状態 (b)、そして $E < U_1$ である状態 (c) である。（ここでは $U_1 < U_2$ と仮定した。）これらはそれぞれ、図 14 に与えた古典的運動に対応している。(a) は、粒子は $x = \pm\infty$ のどちらにも到達

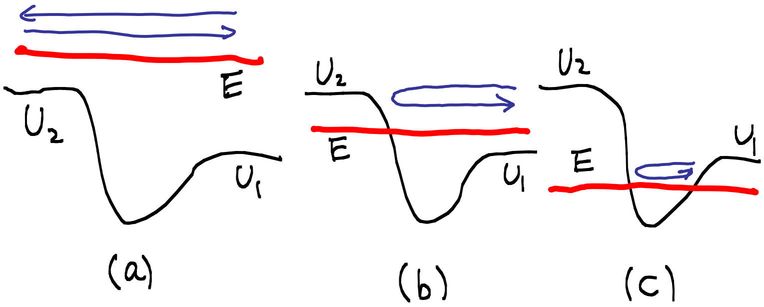

図 14: 古典的運動３通り

することができ、右から左への運動と左から右への運動の二通りがある。これが、状態が二重に縮退していることに対応する。(b) では粒子が $x = -\infty$ へは到達することができないから、左側から運動してきた粒子はポテンシャルに跳ね返されて再び左側へ戻っていく。(c) は粒子は有限の領域に閉じ込められており、このような状態は**束縛状態**と呼ばれる。

束縛状態では、波動関数は遠方で指数関数的に 0 になる。

$$\psi \overset{x\to+\infty}{\sim} e^{-bx}, \quad \psi \overset{x\to-\infty}{\sim} e^{b'x}. \tag{175}$$

従って、積分

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx \tag{176}$$

が収束し、規格化可能である。つまり、次の関係が成り立つ。

$$\boxed{\text{束縛状態} \leftrightarrow \text{離散スペクトル} \leftrightarrow \text{規格化可能状態}}$$

(175) は、束縛状態の波動関数が（適当に位相因子を選ぶことで）遠方で実になることを意味している。時間に依存しないシュレーディンガー方程式は実数のみを含むから、遠方で波動関数が実であることは、波動関数がいたるところ実であることを意味する。

例題 4.1 束縛状態の運動量期待値はいくらになるか求めよ。

解答: 1 次元束縛状態の波動関数は実数であり、無限遠方で 0 になる。よって

$$\begin{aligned}\overline{p} &= \int \psi^* \widehat{p}\psi dx \\ &= \int \psi(-i\hbar)\frac{d}{dx}\psi dx \\ &= -\frac{i\hbar}{2}\int \frac{d}{dx}\psi^2 dx \\ &= -\frac{i\hbar}{2}\left[\frac{d}{dx}\psi^2\right]_{-\infty}^{\infty} \\ &= 0 \end{aligned} \tag{177}$$

これは、束縛状態が往復運動であり、運動量が正である確率と負である確率が一致するためである。

任意のエネルギー固有状態のエネルギーはポテンシャルの最低値 $U_{\min}$ よりも小さくなることはない。すなわち次の式が成り立つ。

$$\boxed{E \geq U_{\min}} \tag{178}$$

古典的には、これは運動エネルギーが負にならないことを用いて簡単に示されるが、量子力学においても同様であり、以下のように示すことができる。

まず、$E < U_{\min}$ と仮定してみよう。このとき明らかに $E < U_1$ かつ $E < U_2$ であるから、そのような状態が存在したとすれば束縛状態であり、規格化可能であるはずである。そこで次のように規格化されているとしよう。

$$\int |\psi|^2 dx = 1. \tag{179}$$

このとき、運動エネルギー演算子を $\widehat{K} = \widehat{p}^2/2m$ とおくと、その期待値に対して

$$\int \psi^* \widehat{K}\psi dx = -\frac{\hbar^2}{2m}\int \psi^* \frac{d^2}{dx^2}\psi dx = \frac{\hbar^2}{2m}\int \left|\frac{d\psi}{dx}\right|^2 dx \geq 0 \tag{180}$$

が成り立つ。これは古典力学において、運動エネルギーが負にならないことに対応する式である。また、

$$\int \psi^* U\psi dx \geq U_{\min}\int |\psi|^2 dx = U_{\min} \tag{181}$$

が成り立つ。(180) と (181) を加えると、

$$\int \psi^* \widehat{H}\psi \geq U_{\min} \tag{182}$$

が得られる。ここで、ψ が $\widehat{H}$ の固有状態であり固有値が E であるとすれば、

$$E \geq U_{\min} \tag{183}$$

が得られる。これは明らかに仮定 $E < U_{\rm min}$ に反しているから、仮定が間違っていること、つまり、(178) が成り立つことを意味している。

$E < U_1$ または $E < U_2$ のときに縮退が無いことは上で説明したとおりであるが、別の証明を与えておこう。まず、ψ_1 と ψ_2 が同じエネルギー固有値 E を持つと仮定しよう。すなわちどちらも同じ微分方程式を満足する。

$$
\begin{aligned}
-\frac{\hbar^2}{2m}\psi_1'' + (U-E)\psi_1'' = 0, \\
-\frac{\hbar^2}{2m}\psi_2'' + (U-E)\psi_2'' = 0.
\end{aligned} \tag{184}
$$

ただし、x による微分をダッシュによって表した。示したいのは、これら二つの関数が実は定数係数を除いて等しく、同じ状態を表わす波動関数であるということである。まず、上の式を組み合わせて次の式を得る。

$$
\frac{\psi_1''}{\psi_1} = \frac{2m}{\hbar^2}(U-E) = \frac{\psi_2''}{\psi_2} \tag{185}
$$

あるいは

$$
\psi_1''\psi_2 - \psi_1\psi_2'' = 0. \tag{186}
$$

これは

$$
(\psi_1'\psi_2 - \psi_1\psi_2')' = 0. \tag{187}
$$

と書くことができるから、

$$
\psi_1'\psi_2 - \psi_1\psi_2' = \text{const} \tag{188}
$$

が得られる。この左辺は**ロンスキアン**と呼ばれる。ここで、$E < U_1$ または $E < U_2$ であるという仮定により、波動関数は $x \to \pm\infty$ の少なくとも一方で 0 になる。このことから、(188) の右辺の定数が 0 であることがわかる。つまり、

$$
\psi_1'\psi_2 - \psi_1\psi_2' = 0 \tag{189}
$$

あるいは

$$
\frac{\psi_1'}{\psi_1} = \frac{\psi_2'}{\psi_2}. \tag{190}
$$

これを積分することにより、次の式が得られる。

$$
\log\psi_1 = \log\psi_2 + \text{const}. \tag{191}
$$

これは ψ_1 と ψ_2 が比例していることを表しており、従って ψ_1 と ψ_2 は同じ状態を表す波動関数である。

5　シュレーディンガー方程式の解

5.1　ポテンシャルの特異点における波動関数の振る舞い

ポテンシャル $U(x)$ が滑らかな連続関数であれば、時間に依存しないシュレーディンガー方程式の解 $\psi(x)$ もやはり滑らかである。以下で考える例では、ポテンシャル $U(x)$ は必ずしも滑らかな関数ではない。そのような場合、時間に依存しないシュレーディンガー方程式を解く際には、ポテンシャルが折れ曲がったり、不連続に変化したりする点において波動関数がどのように振舞うかを知ることが重要である。

波動関数の基本的な性質として次のことが成り立つ。

[1] 波動関数は連続である。
[2] ポテンシャル $U(x)$ が有界（発散しない）であれば、波動関数は滑らか（ψ' が連続）である。

[1] の仮定を満足しないようなポテンシャルを無理やり構成することは可能であるが、物理的な問題においてそのようなものは現れない。（少なくともこの授業では現れない。）そこで [1] については証明を与えることはせず、単に仮定することにする。

[2] を証明しておこう。時間に依存しないシュレーディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi = (E-U)\psi \tag{192}$$

をある微小区間 $x_0-\epsilon < x < x_0+\epsilon$ で積分すると、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}[\psi'(x_0+\epsilon)-\psi'(x-\epsilon)] = \int_{x_0-\epsilon}^{x_0+\epsilon}(E-U)\psi dx \tag{193}$$

が得られる。[1] の仮定より右辺の被積分関数は有界であるから $\epsilon \to 0$ の極限で 0 になる。よって

$$\lim_{\epsilon\to 0}\psi'(x_0+\epsilon) = \lim_{\epsilon\to 0}\psi'(x_0-\epsilon). \tag{194}$$

つまり、$\psi'(x)$ は $x = x_0$ において連続である。

さらに詳しくポテンシャルと波動関数の振る舞いを調べていこう。そのために、シュレーディンガー方程式を、波動関数 ψ が与えられたときにそこからポテンシャル U を決める式

$$U = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\psi''}{\psi} + E \tag{195}$$

とみなし、いろいろな振る舞いをする波動関数に対して、そのような波動関数を与えるポテンシャルがどのようなものかを試してみるのがよい。

たとえば、波動関数がある領域で完全に 0 になるのはどのような場合かを見てみよう。(15) に与えたように、もとは滑らかな波動関数から出発して、$x < 0$ の

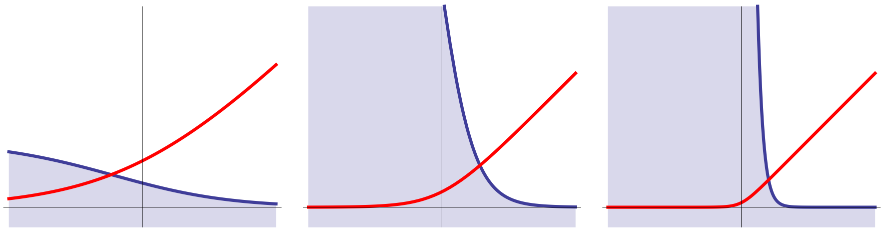

図 15: 負の領域で 0 であるような波動関数を与える極限。赤い線が波動関数であり、青い線は対応するポテンシャルを与える。

領域で 0 になるような波動関数へと変化させてみる。その結果、(195) によって与えられるポテンシャルは $x < 0$ の部分で正の無限大に発散することが分かる。このような解析より、波動関数は一般に次の性質を満たすことがわかる。

[3] $U(x)$ が幅が 0 でないある区間で $+\infty$ であるとき、その区間内で波動関数は 0 である。
[4] ポテンシャルが $x > x_0$ で有限、$x < x_0$ で $+\infty$ である場合、$x = x_0$ において波動関数は連続、しかし $\psi'(x)$ は不連続でも良い。

すなわち、ポテンシャルが急に発散する点においては次の固定端条件を課す必要がある。

$$\psi(x)|_{x=x_0} = 0. \tag{196}$$

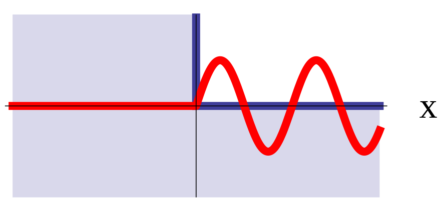

図 16: 固定端条件を満足する波動関数の例

次の性質は、以下で問題を解く際に便利である。

[5] ポテンシャル $U(x)$ が偶関数であるとき、$\psi(x)$ は偶関数または奇関数に取ることができる。

ここで、「取ることができる」ということの意味について先に述べておこう。もし縮退がない状態であれば、波動関数は全体の係数を除き一意的に定まる。しかし、縮退がある場合には、それらの波動関数の任意の重ね合わせも同じ時間に依

存しないシュレーディンガー方程式を満足するので、独立な波動関数をどのように取るかは任意性がある。このような場合に上の定理が主張するのは、うまく線形独立な波動関数を選べばそれらを全て偶関数または奇関数に選ぶことができるということである。

このことを踏まえたうえで [5] を証明しておこう。ポテンシャルが偶関数、すなわち $U(-x) = U(x)$ のとき $\psi(x)$ がシュレーディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + U(x)\psi(x) = E\psi(x) \tag{197}$$

の解であったとしよう。このとき、$x \to -x$ の置き換えを行うと、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(-x) + U(x)\psi(-x) = E\psi(-x) \tag{198}$$

が得られる。すなわち、

$$\widetilde{\psi}(x) \equiv \psi(-x) \tag{199}$$

も同じシュレーディンガー方程式を満足する。

もし $\psi(x)$ と $\widetilde{\psi}(x)$ が数係数を除き同じ関数であるとしてみよう。つまり、

$$\psi(-x) = a\psi(x) \tag{200}$$

が成り立つとしてみよう。このとき x に $-x$ を代入すれば、

$$\psi(x) = a\psi(-x) \tag{201}$$

(200) と (201) を組み合わせれば、$a = \pm 1$ が得られる。$a = +1$ の場合には $\psi(x)$ は偶関数、$a = -1$ の場合には $\psi(x)$ は奇関数である。

$\psi(x)$ と $\widetilde{\psi}(x)$ が線形独立である場合には

$$a\psi(x) + b\widetilde{\psi}(x) \tag{202}$$

によって与えられる任意の関数がやはりシュレーディンガー方程式の解になっている。そこで独立な解として次の二つを選ぶことができる。

$$\begin{aligned} \psi_{\text{even}}(x) &= \psi(x) + \widetilde{\psi}(x), \\ \psi_{\text{odd}}(x) &= \psi(x) - \widetilde{\psi}(x). \end{aligned} \tag{203}$$

これらはそれぞれ偶関数、奇関数である。

5.2 井戸型ポテンシャル（深さ ∞）

最も簡単な例として、井戸型ポテンシャルと呼ばれる図 17 のようなポテンシャルを考えよう。つまり、$U(x)$ は次のように与えられる。

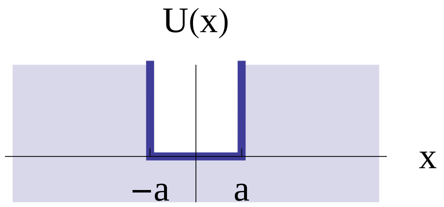

図 17: 無限に深い井戸型ポテンシャル

$$U(x) = 0 \quad (-a < x < a), \quad U(x) = +\infty(|x| > a) \tag{204}$$

このようなポテンシャルのもとでは、粒子は $|x| \leq a$ の領域から外へ出ることはできない。従って、箱の中に閉じ込められた粒子を表していると考えられる。

ルール [3] より、波動関数は領域 $|x| < a$ の外側では 0 である。領域の中では $U = 0$ であるから、シュレーディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi = E\psi \tag{205}$$

を満足する。エネルギースペクトルの一般論より、このポテンシャルについては束縛状態のみが存在し、それらのエネルギーは負ではない。そこで、次の式によって k を定義するのが便利である。

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}. \tag{206}$$

この k を用いれば、シュレーディンガー方程式は次のように書くことができる。

$$\psi'' = -k^2\psi. \tag{207}$$

この微分方程式の一般解は

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \tag{208}$$

である。領域の両端 $x = \pm a$ で波動関数が 0 になるという条件を課そう。

$$\psi(a) = Ae^{ika} + Be^{-ika} = 0, \quad \psi(-a) = Ae^{-ika} + Be^{ika} = 0. \tag{209}$$

この二つの式を組み合わせることで、係数 A と B の間に次の関係が成り立つことがわかる。

$$A^2 = B^2. \tag{210}$$

すなわち、$B = \pm A$ である。

$B = A$ の場合には波動関数は

$$\psi = A(e^{ikx} + e^{-ikx}) = 2A\cos kx \tag{211}$$

となり、$B=-A$ の場合には

$$\psi = A(e^{ikx} - e^{-ikx}) = 2iA\sin kx \tag{212}$$

となる。ルール [5]、すなわち、ポテンシャルが偶関数であるとき、エネルギー固有状態の波動関数は偶関数または奇関数であるということが確かに成り立っている。

さらに、条件 (209) の片方を用いることで、k に対して条件が課される。波動関数が偶関数 (211) の場合には、(209) より次の条件が得られる。

$$\cos ka = 0 \quad \rightarrow \quad k = \frac{\pi}{2a}n, \quad n = 1, 3, 5, 7, \ldots \tag{213}$$

波動関数が奇関数 (212) の場合には

$$\sin ka = 0 \quad \rightarrow \quad k = \frac{\pi}{2a}n, \quad n = 2, 4, 6, 8, \ldots \tag{214}$$

となる。$n=0$ だと波動関数が完全に 0 になってしまうので許されないことに注

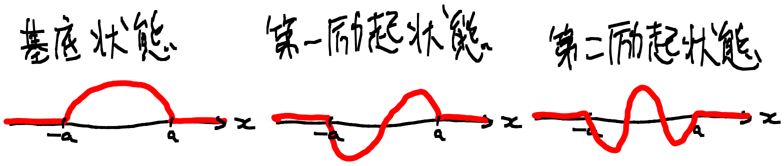

図 18: 無限に深い井戸型ポテンシャル中の波動関数の例

意。従って、エネルギー固有値は次のように与えられる。

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi n}{2a}\right)^2, \quad n = 1, 2, 3, 4, \ldots. \tag{215}$$

$n=0$ が許されないということは、（ポテンシャルの底が $U(x)=0$ であるのにもかかわらず）エネルギーが 0 にならないことを意味する。これは、粒子がある有限の範囲内に閉じ込められると、粒子の位置の不確定性 Δx が有限になるために、不確定性原理のために粒子の運動量の不確定性 Δp が 0 になることができず、粒子が完全に静止できないためである。

束縛状態なので、波動関数を規格化することができる。規格化された波動関数は次のように与えられる。

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{a}}\sin kx \quad \text{or} \quad \frac{1}{\sqrt{a}}\cos kx. \tag{216}$$

ここで考えた例も含め、一次元の束縛状態の波動関数に対して次のことが成り立つことが知られている。

振動定理（node-counting theorem）

束縛状態の波動関数の（両端を除く）節の数はエネルギーがより低い状態の数に一致する。

この定理より、基底状態の波動関数は節を持たない。また、ポテンシャルが対称なとき、束縛状態においては偶関数と奇関数が交互に現れることがわかる。