

2.3 進行波の波動関数

2.3.1 自由空間を進む波の波動関数

自由空間を Z 軸方向に飛行する波の波動関数を考える。自由空間とは粒子に何の力もかからないような状況で、このような状況下では粒子は止まっているか、等速直線運動をしているかのいずれかである。

さて、ポテンシャルが一定の場合には、前にも触れたようにポテンシャルエネルギーの基準値はどこにおいても良いことから、0 としてかまわないことになる。よって、シュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi = E\psi \quad (2.12)$$

となる。この授業では、これまでも述べてきたように、微分方程式をまじめに解くことはしない。それよりは、解として現れる波動関数が物理的にどのような意味を持つかに力点を置きたいのだ。そこで、ここでも安直に、波の一般的な式を持ってきて、それが、シュレディンガー方程式の解になっているかを見て、なっているなら、その関数の性質を眺めていくことにしよう。さて以前にこの方程式は三角関数を解に持つことを確かめている。実際

$$\psi = \sin kx \quad (2.13)$$

をシュレディンガー方程式に代入すると¹³、前にもやったように

$$\frac{k^2 \hbar^2}{2m} \sin kx = E \sin kx \quad (2.14)$$

と、方程式を満足する。この時のエネルギーは

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} \quad (2.15)$$

である。エネルギーは、波数 k の 2 乗に比例して、連続的に変化できる。つまり、自由空間では波の波長にはなんら制限はない。この波動関数から、空間における粒子の存在確率密度に比例する値は

$$|\psi^2| = \sin^2 kx \quad (2.16)$$

と求められる。当たり前だけれど、倍周期の三角関数になったわけだ。この解は物理的に自由空間を運動する粒子は、空間的に存在確率密度が一様でないことを主張している。これは、明らかにおかしい。自由空間を動く粒子を空間のある場

¹³ $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ は波数である。

所で見つける確率は均一であるべきで、量子力学になったからといって、それが崩れる理由がないからである。

唯一空間的に分布がない答は $\psi = \text{定数}$ だけれども、それは確かに波動関数の解ではあるけれども運動エネルギーは0の粒子という、妙な実体でしかない¹⁴

では、どうすれば、0でない運動エネルギーを持ち、空間的に確率密度分布が均一な波を表す数式を作り出すことができるのだろうか。実は、一つの面内で振動する波だけを考える限りは数式を作り出すのは不可能である。というのは、任意の三角関数は合成して一つの三角関数にまとめることができるからで、その結果として振動のない構造を作り出すことは不可能だからだ。

従って、この困難を解消するためには、波の進行方向に垂直な、もう一つの座標軸を導入する必要がある。具体的には最初の波の振動面に垂直な方向に2番目の軸を取り、そちら側にも振動する波を考える。話をわかりやすくするために、最初の軸をx軸、2番目の軸をy軸とおき、それぞれの軸への波の射影成分が

$$\begin{aligned} x &= \sin z \\ y &= \cos z \end{aligned} \quad (2.17)$$

である波を考えてみよう。x軸とy軸で位相が90度ずれた波で、これを図示する

と図2.5のように、らせんを描く波となっている。この時の波の振幅（波動関数の絶対値は、x y 平面の原点かららせんまでの距離になるから、z座標の値によらず

$$|\psi|^2 = x^2 + y^2 = \sin^2 z + \cos^2 z = 1 = \text{const} \quad (2.18)$$

であり、場所に依存せず一定値となる。

これなら、空間を進行する波として文句はない。しかしながら、その代償として2変数関数になってしまっている。これは、大きな問題だ。そもそも、x軸とy軸の関数は数学的には独立なので、それで同一の粒子の運動をあらわそうとするのには本質的な困難がある。

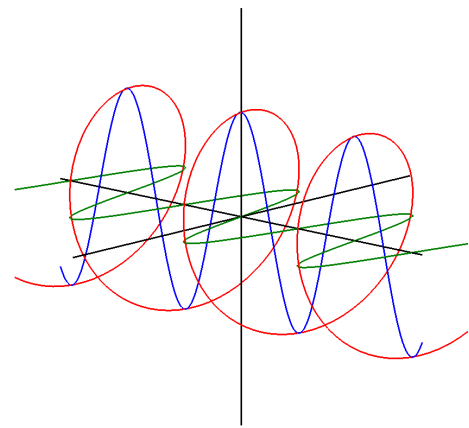


図 2.5: らせんを描いて進む波。z軸からの距離は一定となる。

¹⁴これは、動いていないものが一つの場所にいないことを示しているのだけれども、それについては、少しあとに不確定性関係のところで改めて採り上げることにする。

2.3.2 2元数

二つの変数を用いることの困難を解消するために、ここで、数の拡張を行うことにしよう。数の拡張は、皆さんが小学校から算数や数学を習ってきた範囲でも何回も行われてきたことだ。まず、最初に習ったのは自然数のはずである。それから、0 が加わって、負の数加わり、そして有理数が加わりさらに無理数が加わってきている。そこで行われたのは基本的には数直線の穴を埋めていく作業である。つまり、1次元の線の範囲で数の拡張が行われてきたのである。それに対して、ここでは数を数直線から「数平面」に拡張する。別の言い方をすると、 x y 座標で表されるような領域を一つの数で表そうとする試みである。

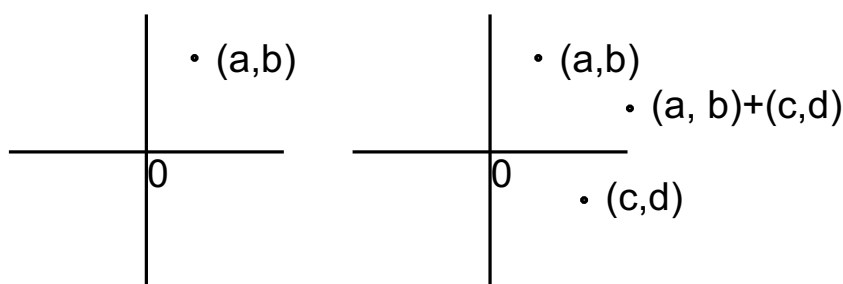


図 2.6: 2元数で表される数平面と足し算

この拡張された数の表記法として、とりあえず (a,b) のように二つの要素をかくてくった書き方を用いることにする。なにしろ、二つの直交した軸方向の成分を持つので、2つの要素が数の指定に必要なのだ（それ故に2元数と呼ばれる）。さて、2元数であるけれども、このような書き方をすると、ベクトルのように思えるかもしれない。確かに、似たところはあるのだけれど、違うところもある。それは、数に対する計算規則である。

普通の1次元の数直線上の実数を考えてみると、普通の数には足し算・かけ算・引き算・割り算の四則演算ができて、それから、 $a \times b = b \times a$ のような交換則や $a(b+c) = ab+bc$ のような分配則も成立している。これから考える平面数での四則演算でもこれらの規則が成立するものとしよう。

さて、2元数 (a, b) であるけれども、混乱を避けるために、 a 、 b 等の文字は全て正の値とし、負の数を出す時にはマイナス符号を頭につけるものとする。数の範囲は無理数も含んだ実数であることにしよう。まず、加法で

$$(a, b) + (c, d) = (a + c, b + d) \quad (2.19)$$

とすると、個々の要素に関しては $a + b = b + a$ のように交換則が成立している
ので、

$$(a, b) + (c, d) = (c, d) + (a, b) \quad (2.20)$$

は問題なく成立している。加法の単位元は $(0, 0)$ であり、 (a, b) の逆元は $(-a, -b)$
となる。これは、ベクトルの加減算とまったく同じだ。

続いて乗法を考えてみよう。2 元数が普通の数直線を拡張したものであるとする
ならば、2 つめの要素が 0 である場合には、計算規則は普通の数計算と同一でな
ければならない。これより

$$\begin{aligned} (a, 0) \times (b, 0) &= (ab, 0) \\ (-a, 0) \times (b, 0) &= (-ab, 0) \end{aligned} \quad (2.21)$$

であり、ある数 b を乗じることは、原点からの距離を b 倍することに対応する。こ
のルールが一般的に成立するとするならば

$$\begin{aligned} (0, 1) \times (a, 0) &= (0, a) \\ (0, b) \times (a, 0) &= (0, ba) \end{aligned} \quad (2.22)$$

となる。ここで乗法でも交換則が成立するとしているので、

$$\begin{aligned} (a, 0) \times (0, 1) &= (0, 1) \times (a, 0) = (0, a) \\ (a, 0) \times (0, b) &= (0, b) \times (a, 0) = (0, ba) \end{aligned} \quad (2.23)$$

である。上の式は、1 番目の数 a に 2 番目の数の 1 をかけると、2 次元平面で数の
方向が反時計回りに 90 度回転することを意味している。さらに、2 番目の式はよ
り一般的に 1 番目の数 a に 2 番目の数 b をかけると、最初の数 a の方向を 90 度回転
した上で、原点からの距離を b 倍することを意味している。

かけ算をすると数の方向が 90 度回転するなんていう数学は、これまで（明示的
には）聞いたこともないかもしれない。でも数学は、その体系の中で論理矛盾が
なければ OK な世界なので、このような計算規則で問題が生じないかをもう少し、
広い場合について検討してみることにしよう。

2 番目の数をかけると 90 度反時計回りに回転するというルールが 2 番目の数ど
おしの掛け算でも成立するとすれば、

$$(0, 1) \times (0, 1) = (-1, 0) \quad (2.24)$$

$$(-1, 0) \times (0, 1) = (0, -1) \quad (2.25)$$

$$(0, -1) \times (0, 1) = (1, 0) \quad (2.26)$$

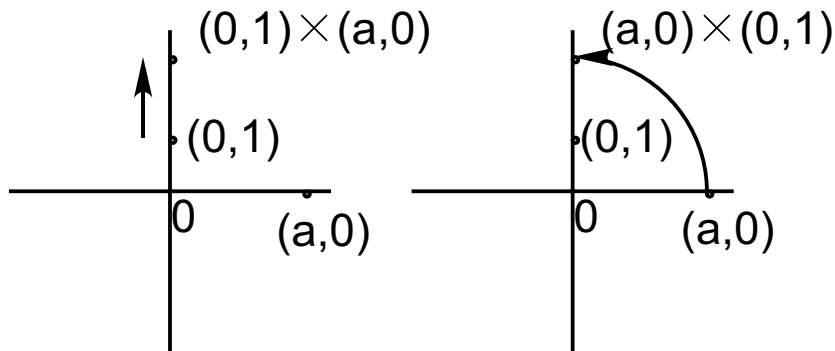


図 2.7: 2 元数の掛け算

となる。2 番目の数を 2 乗するとマイナスの数になるのである。より一般的な 2 元数の乗法は

$$(a, b) \times (c, d) = (ac - bd, ad + bc) \quad (2.27)$$

となる。乗法の単位元は

$$(a, b) \times (1, 0) = (a, b) \quad (2.28)$$

なので、 $(1, 0)$ である。よって逆元も計算可能で

$$(a, b) \times (c, d) = (ac - bd, ad + bc) = (1, 0) \quad (2.29)$$

となる (c, d) をもとめればよいので、

$$\begin{aligned} ac - bd &= 1 \\ ad + bc &= 0 \end{aligned} \quad (2.30)$$

の式を c と d について解けばよい。結果は

$$\begin{aligned} c &= \frac{a}{a^2 + b^2} \\ d &= \frac{-b}{a^2 + b^2} \end{aligned} \quad (2.31)$$

であり、 (a, b) の逆元は $(\frac{a}{a^2+b^2}, \frac{-b}{a^2+b^2})$ と定まる。乗法の逆元が定義できるということは、除法も定義できることになる。これがベクトルの算法とは大きく異なるところである（ベクトル同士の掛け算は、内積とか外積とかあるけれども、普通の意味の掛け算ではないよね。ましてや、ベクトル同士の割り算なんて考えたこともないと思う）。

2 元数の二番目の表記法

2 元数の 2 番目の項の 2 乗として $(0, 1) \times (0, 1) = (-1, 0)$ が出てきたあたりで、実は $(0, 1) = i$ ではないかと思った人もいるかと思う。これはまったくその通りで、いままでベクトル風に 2 元数を表記して行ってきた計算は、虚数単位 i を使って

$$\begin{aligned}(a + bi) + (c + di) &= (c + di) + (a + bi) = (a + b) + (c + d)i \\ (a + bi)(c + di) &= (c + di)(a + bi) = (ac - bd) + (ad + bc)i\end{aligned}\tag{2.32}$$

と表記できる。

i が虚数単位なら、はじめからそのように導入すれば良いじゃないかと思う人もいると思う。ここで、そのような道筋を取らなかったのは、 i の本性は 2 乗すると -1 になるような現実に存在しないと思われるような数ではなく、数平面という概念において、今までの数と同等な立場で出て来る数であることを強調したかったからである。

波動関数が複素数で表記されることに関して、「実際の粒子を記述するのになんで想像上の数である虚数を使うのか」という質問がよくやってくるのだけれど、それに対する答えは「複素数は 2 次元的な振動面を持つ波を表現するために拡張された数の表現形式であって、それで表現される実体は決して想像上のものではない（というか、複素数を想像上のものというのなら、すべての数は想像上のものなのである）。」ということである。余談になるけれども、複素数のことを 2 元数と記したのは、数学的には、この先に四元数とか八元数があるからだ。この話には、後で少しばかり戻ってくることにしよう。

さて、このような形で複素数を導入した理由をお話したところで、複素数の計算について、もう少し考えてみることにしよう。

複素数を (a, b) と表記した場合の掛け算のルールから、 i をかけるということは、かけられた数の方向を原点から反時計回りに 90 度回転することと理解される。さらに、 $-1 = i \times i$ であることを考えると、ある数に負の符号の数をかけるということは、その数を原点回りに 180 度（90 度を 2 回）回転することに対応することがわかる。これまでは、負の数をかけると、計算結果の符号が反転すると理解していたとおもうけれど、それを数平面上で考えると、計算結果を 180 度回転することに対応している。今までは、180 度回転しかなかったから、回転と反転が同じ結果をもたらしていたけれども、より一般性が高いのは 180 度回転と考える方だ。たとえば、 $a + bi \times -1 = -a - bi$ となるけれども、これは、まさに原点回りに数を 180 度回転しているのに対応している。もし、マイナス符号を掛けることが、反転と理解すると、それぞれの数ごとに反転する対称線が異なることになるけれども、回転と考えれば全て同じ操作で行う事ができる。

さて、続いて $-i$ をかけることの意味を確認しておこう。 $a \times -i = a \times -1 \times i$ であるので、これは a を180度回して、それから反時計回りに90度回すという操作であることを意味している。180度の回転は時計回りでも反時計回りでも同じなので、それからすると、270度反時計回りに回す、もしくは90度時計回りに回すと言うことができる。

以上のことを、改めて整理してみよう。今、 a を正の数とする。この時、もう一つの数 b に対して a をかける事は、原点に対する b の方向は変えずに、大きさを a 倍することを意味する。 b に対して ai をかけるというのは、 b の方向を反時計回りに90度回転して a 倍する。 $-a$ をかけるのは、 b の方向を180度回転して a 倍する。 $-ai$ をかけることは、 b の方向を反時計回りに270度回転して a 倍するという操作を意味する。

2元数の3番目の表記方法

ここで、平面極座標を使って、ある数 $A = (a + a'i)$ に別の数 $B = (b + b'i)$ をかける操作をより簡便に行うことを行ってみよう。

$$\begin{aligned} A &= \alpha \cos \theta + \alpha i \sin \theta = \alpha(\cos \theta + i \sin \theta) \\ B &= \beta \cos \theta' + \beta i \sin \theta' = \beta(\cos \theta' + i \sin \theta') \end{aligned} \quad (2.33)$$

ただし、 $\alpha = \sqrt{a^2 + a'^2}$ と $\beta = \sqrt{b^2 + b'^2}$ は両方の数の原点からの距離とすると、両者のかけ算は

$$\begin{aligned} &\alpha(\cos \theta + i \sin \theta)\beta(\cos \theta' + i \sin \theta') \\ &= \alpha\beta((\cos \theta \cos \theta' - \sin \theta \sin \theta') + i(\cos \theta \sin \theta' + \sin \theta \cos \theta')) \\ &= \alpha\beta(\cos(\theta + \theta') + i \sin(\theta + \theta')) \end{aligned} \quad (2.34)$$

となる。ここで

$$e^{\pm i\theta} = \cos \theta \pm i \sin \theta \quad (2.35)$$

を思い出すと¹⁵、上の計算は

$$\alpha e^{i\theta} \times \beta e^{i\theta'} = \alpha\beta e^{i(\theta+\theta')} \quad (2.36)$$

となる。つまり、係数のかかった指数の掛け合わせのルールで、2元数のかけ算は実行できる。そして、上の式は、数平面でのかけ算では、かけられる数の原点か

¹⁵ 思い出せない人や、見たことがなかった人は、付録 A を参照のこと。

らの距離をかける数の原点からの距離倍した上で、かける数の角度分だけ回転する操作であることを示している。

ここまで i を掛けることは 90 度の反時計回り、 -1 を掛けるのは 180 度回転だと説明してきたけれども、もっと一般的に実軸から θ の方向にかかる数を掛けるということは、掛けられる数を θ 回転することなのである。こうなると、逆元もあっさりと計算できる。単位元は 1 なので、

$$\alpha e^{i\theta} \times \frac{1}{\alpha} e^{-i\theta} = 1 \quad (2.37)$$

であるから、逆元は極めてシンプルに定められる。

先にもちよつと触れたように、2 元数としての複素数の上には 4 元数とか 8 元数という数がある。4 元数は、ハミルトンという数理物理学者により見いだされ、現在ではコンピュータの 3 D グラフィックスでよく使われている。というのは 4 元数は 3 次元空間での回転操作を簡単に表記・計算できるという特徴をもっている。4 元数では 1 つの実数単位その他、3 つの虚数単位がでてくる。また、物理理論でも 4 元数や 8 元数は超弦理論などで使われている (らしい) ¹⁶

2.3.3 進行波の波動関数

随分と長い寄り道をしてしまったが、数学的な準備ができたので、進行波の波動関数に話を戻すことにしよう。

先ほどは $x = \cos \theta, y = \sin \theta$ という具合に x と y という独立な座標を使って書き表したらせん状の波は、複素数 (2 元数) を用いれば、一つの数として $\psi = \cos \theta + i \sin \theta$ と表記できる。さらに、オイラーの式 ($\cos \theta \pm i \sin \theta = e^{\pm i\theta}$) を使えば、さらにすっきりと書き表すことができる。指数関数というと、通常は単調に減少するか増加する関数なのだけれど、引数に虚数単位が入って、平面上の関数となると、円を描く周期関数になる。

実際にこの関数をシュレディンガー方程式に代入してみると $\frac{d^2}{dx^2} e^{ikx} = -k^2 e^{ikx}$ より

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \psi = E \psi \quad (2.38)$$

と、 $\sin kx$ の場合と同じエネルギーがもとめられる。一方、存在確率密度は、複素数の絶対値の 2 乗は、複素共役を掛ければよいので、

$$|\psi|^2 = e^{ikx} e^{-ikx} = e^0 \quad (2.39)$$

¹⁶2012 年の授業では、この後、「考え方の枠組み」に関係する話をした。2013 年は行って折らず、2014 年以降はどうするか未定。

と、定数となり、等速直線運動をする粒子の波動関数として物理的にも大丈夫なものであることが分かる。

2.4 波動関数の規格化

ある関数 $\Psi(x)$ がシュレディンガー方程式の解になるのなら、その関数を定数倍した $N\Psi(x)$ もシュレディンガー方程式の解になる。シュレディンガー方程式では数学的に定数を定めるすべはないのである。しかし、波動関数の絶対値の2乗が確率密度を表すなら、定数は一意的に定められる。

今一次元上に1個の粒子が存在する場合を考えよう。区間 $-\infty$ から ∞ の間で粒子を発見する確率は1である。従って、

$$\int_{-\infty}^{\infty} |N\Psi(x)|^2 dx = N^2 \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x)\Psi(x) dx \equiv 1 \quad (2.40)$$

$$N = \frac{1}{\sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x)\Psi(x) dx}} \quad (2.41)$$

である。

このようにして定数を定めた波動関数を「規格化した波動関数」と呼ぶ。

とはいえ、これまで出てきている進行波の波動関数は定義域が全空間なので、規格化しようとする、規格化因子が0になってしまって、何をやっているのか分からなくなる。そこで、規格化の例として、空間のある領域に閉じ込められた波を考えてみることにしよう。

今、自由空間の波がある領域内に閉じ込められているとする。すると、これは定常波になるけれども、そのときには、両末端は自由端になるか固定端になるかのいずれかである。自由端の波と固定端の波を2乗と共に描くと図2.8となる。閉じ込められている空間の長さを L とすると、さらっと眺める限りで積分は $L/2$ になるので、これより、

$$N = \sqrt{\frac{2}{L}} \quad (2.42)$$

と規格化因子を求める事ができる¹⁷。

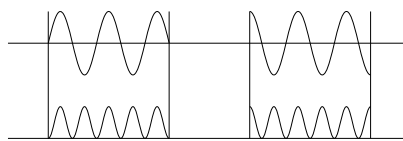


図 2.8: 固定端（右）と自由端（左）の定常波

¹⁷教科書では、規格化した波動関数を示すのに $\int \psi^* \psi d\tau = 1$ のように積分変数として τ を用いているが、これは、座標系や次元によらない積分を示すために用いられている。その説明のために2次元系を考えてみよう。2次元面内に存在する粒子に関しては、積分範囲は面になるので、

2.4.1 波動関数の規格化が必要な場合と不必要な場合

ここまでの、いくつかの実例で分かるように、規格化されていない波動関数でも、その波動関数の状態に対応するエネルギー値は正確に求められる。波動関数が左右両辺で相殺するので、定数項があっても、それも相殺されてしまうのである。これと同様に（後に出て来る手法で）運動量などの値を求める場合には、波動関数は規格化されていなくても問題ない。

一方、存在確率に関する情報が必要な場合には、規格化した波動関数を用いないと妙なことが生じてしまう。例えば、粒子がある領域に存在する確率を求める場合には、規格化した波動関数を使わないと正しい値が出てこない。従って、ある分子における永久双極子の値（これは、原子核を固定して、電子の波動関数を求めれば計算できる）も、規格化した波動関数を使わないと正しい値が求められない。

また、（そのうちに出て来るけれど）複数の波動関数が混ざった状態を扱う時には、混ぜるのに使う波動関数が規格化されていないと、それぞれの波動関数の重み付け因子が意味が無くなるので規格化したものを用いる必要がある。

2.5 波動関数に対する物理的な制限

波動関数の絶対値の2乗がある点における粒子の存在確率密度を与えるというのは、物理的な要請であり、それに反する関数は、たとえシュレディンガー方程式の数学的な解であったとしても、実世界の波動関数とはなりえない。物理的要請から波動関数に科せられる制限には次の4つがある。

1. 波動関数は、有限の領域で絶対値が無限大になってはいけない
2. 波動関数は一価の関数でなければならない
3. 波動関数は連続した関数でなければならない
4. 波動関数はなめらかな関数でなければならない

波動関数が規格化されているなら $\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx dy = 1$ が成立する。ここで、引力で太陽の周りを回転する惑星のような運動を考えると、この運動を記述するには、通常の直交座標系よりも極座標系の方が都合が良い。通常の座標と極座標は $x = r \cos \phi$ 、 $y = r \sin \phi$ で結ばれる。 r の定義域は0から ∞ 、 ϕ の定義域は0 $\sim$ 2 π である。この座標系においては、上式に対応する積分は $\int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \psi^* \psi r dr d\phi = 1$ 最後に出てきた余計な r は、原点から r 離れた距離では、 $\Delta \phi$ の方位角変化に対応する周長変化が $r \Delta \phi$ であることから出現している。この例のように、座標系により積分範囲も、式の形も異なるのだけれど、積分範囲を明示せずに、 τ を用いれば、これらを気にしないでとりあえずの表記が可能となる。

最初の条件は、波動関数の絶対値の2乗が確率密度であることから来ている。有限の範囲で絶対値が無限大になると規格化ができなくなる¹⁸。

二番目の条件である一価という言葉はある与えられた x の値に対して $\psi(x)$ が一つの値を返す関数であるという意味である。これは、波動関数の絶対値の2乗が確率密度を表しており、もし、ある x に対して2つ以上の波動関数値があると、その点での存在確率密度を定義できなくなることから出ている。

三番目と四番目の条件は、シュレディンガー方程式が2階の微分方程式であるために、解を持つためにはなめらかで連続した関数であるという必然から説明することは可能である。物理的には、波は連続であるべきものだから、不連続な波を考えることは困難であるし、なめらかでない波というのも普通は考えられない¹⁹。

2.6 量子力学的原理

2.6.1 波動関数に含まれる情報

ここまでで、波動関数という概念と、それを求めるためのシュレディンガー方程式という枠組みが呈示された。では、ある物質について、シュレディンガー方程式を解いて波動関数を求めると、エネルギーが、そして波動関数の全体値の2乗から、空間のある点における粒子の存在確率密度が分かるという話をしてきた。では、それ以外には何が分かるのだろうか。

原理的には系のすべてが求められる。そもそもシュレディンガー方程式を解いて波動関数を求めるということは、ある与えられたポテンシャル条件下で粒子が存在できる関数型を求めることである。通常は波というと、三角関数になってしまいうけれども、例えばバネで固定された粒子を考えると、平衡位置を中心にその回りで振動運動している。従って空間的には無限に続く三角関数ではなく、有限の範囲に収まる形状の関数になっているはずである。水素原子も同じで、クーロンポテンシャルのもとで原子核の回りに閉じ込められた電子の波動関数は決して単純な三角関数にはなっていない。

あるポテンシャル（境界条件）下でシュレディンガー方程式を解く数学的な方法はよく研究されている。前にも述べたように、この授業では、その数学的過程に深入りすることなく、その結果を扱うことに注力する。

¹⁸教科書のコメントにもあるとおり、ある一点でのみ無限大で、それ以外の場所では値が0の関数（ディラックの δ 関数）は有限の値に規格化できるので、これは波動関数となりうる。ただし、それはこの授業の範囲内では明示的には出てこない

¹⁹古典的にも波がなめらかでない状況が出現する場合はある。それは、固定端による反射である。固定端の反対側の波の振幅が0であるとする、固定端で波は連続だが、なめらかではない。これに対応する状況は量子力学では無限大のポテンシャルが存在する場合に出現する。その例は次の章で現れる

求めた波動関数（規格化されている必要はない）を再びシュレディンガー方程式に代入することにより、これまでもいくつかの例で示したようにエネルギーが求められる。シュレディンガー方程式は

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

であるが、これを

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

と記すと、 ψ という関数に微分演算とポテンシャルをかけると ψ に定数をかけた物になるという形になっている。この大きな括弧をまとめて「演算子」と呼ぶことにする。すると、これは

$$(\text{演算子})(\text{関数}) = \text{定数} \times ((\text{同じ}) \text{関数}) \quad (2.43)$$

という形式になっている。ここで、この関数を、この演算子の固有関数、定数を固有値と呼ぶ。前に示したように、シュレディンガー方程式で使われている演算子部分を波動関数に作用させると、その波動関数のエネルギーが定数として頭に出て来る。この演算子はエネルギー演算子または、ハミルトニアンと呼ばれるもので、時には H と記される。この書き方を使うとシュレディンガー方程式は

$$H\psi = E\psi \quad (2.44)$$

と一見シンプルになる。何でこんな事でその粒子のエネルギーと波動関数が求まるのかというと、微分の部分から運動エネルギーが、そして、ポテンシャルの所からポテンシャルエネルギーが出て来るからである。波動関数にハミルトニアン演算子を作用させると、もとの関数にエネルギーが定数としてかかったものが出て来るようにハミルトニアンが作られているのである。

2.6.2 エネルギー以外の値を求める

ハミルトニアンを波動関数に作用させると、固有値としてエネルギーが求まる。では、それ以外の情報はどのようにして得られるかというと、ハミルトニアンと同様に、波動関数に作用させると固有値として、ある情報が得られるような関数を用意してやればよいだろうという気分になれる。

たとえば、運動量は $k\hbar$ で与えられるので、波動関数に作用させると、この値が定数としてくり出されるような関数を考えればよい。自由空間の波 $\psi = e^{ikx}$ について考えると、 $\psi' = ike^{ikx}$ なので、これより

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \quad (2.45)$$

という関数操作を考えると

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} e^{ikx} = \frac{\hbar}{i} ike^{ikx} = k\hbar\psi = p\psi \quad (2.46)$$

とこの操作により左辺は定数×波動関数となるので、運動量の値として $k\hbar$ が出て来るような作りにできていることが分かる。というわけで、これに運動量演算子という名前をつけることにしよう^{20,21}。

2.6.3 エルミート演算子

ハミルトニアン演算子では、固有値が実数である必要がある。何故なら、エネルギーは物理的に実数値であるべき（単一の数であるから、2元数、即ち複素数ではなく、数直線上に現される1元数である）だからである。また、異なるエネルギーの値（固有値）となる波動関数は、関数として直交していることが知られている。

関数が直交していると言われてもイメージはわからないかもしれないけれど、ベクトルの内積の延長みたいなもので、二つの関数を掛け合わせたものを定義域全体にわたって積分したときに、積分値が0になる場合に、二つの関数は直交しているという。具体例を挙げるなら、二つの進行波の波動関数 $\psi = e^{ikx}$ と $\psi' = e^{ik'x}$ において、 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} e^{ik'x} dx$ が $k = k'$ の場合のみ有限になり、異なる場合には0と

²⁰ これ以外に教科書には位置演算子が出て来るのだけれども、この位置演算子は普通の関数で固有関数となるものがなく、混乱を引き起こすだけなので、ここでは省いている。

²¹ もし、手元に規格化された波動関数があるなら、 $\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* H \psi dx$ という計算でエネルギーが求められる。ただし、 ψ^* は波動関数の複素共役を示す。何故なら、波動関数にハミルトニアンを作用するとエネルギー値×波動関数になるので、 $\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* H \psi dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* E \psi dx = E \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx = E$ となるからである。エネルギーは定数なので、積分の外側に出すことができる。そして、波動関数が規格化されているので、積分値は1になる。波動関数が規格化されていないと積分が1にならないので正しいエネルギー値にはならない。

この場では、このような計算をすることの意味は分からないと思う。しかし、少し後に複数の波が混ざった状態での期待値を求める時に、この計算手法は非常に有効になる。その時には、改めてこの計算のやり方のことにふれることになると思う。

なるので、異なる周期の三角関数は直交していることになる²²。このことは後ほどの重ね合わせのところの計算で活用される。

固有値が実数になり、また、異なる固有値を与える関数が直交するようになる演算子を「エルミート演算子」と呼ぶ。アルファベット表記だと「Hermitian operator」なのだけれど、エルミートさんはフランス人らしく、最初の H は発音しない。量子力学ではハミルトニアン以外にも、いくつかの演算子が出て来るけれども、いずれもエルミート演算子であることが知られている。

2.7 重ね合わせと期待値

続いて、 $\psi = \cos kx$ に運動量演算子を作用させることを考える。すると、

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \cos kx = \frac{\hbar}{i} - k \sin kx = p \cos kx \quad (2.47)$$

となってしまう、式が成立しなくなる。そもそも、左辺と右辺で関数の形が変わってしまっているから、相殺すらできない。この関数は運動量演算子の固有関数ではないのである。これは、物理的には三角関数の波動関数では、運動量が一定の値にならないことを意味している²³。

これは、物理的には三角関数の波が定常波であることに由来する。ご存じのように、定常波は逆方向に進行する二つの進行波の重ね合わせで出現する。

$$\cos kx = \frac{e^{ikx} + e^{-ikx}}{2} \quad (2.48)$$

で、先ほど確認したように、足しあわせの第1成分は $k\hbar$ という運動量を持つ成分で、2番目は容易に確かめられるように $-k\hbar$ という、大きさは同じで符号が逆の運動量を持つ成分となっている。このため、何らかの方法で定常波状態で表される粒子の運動量の測定を行うと、 $+k\hbar$ か $-k\hbar$ のいずれかの値が測定値として出て来る。では、その割合はというと、今の場合は1対1になることは直感的に明らかだろうと思う。

より一般的に、規格化された波動関数 ϕ を考える。 ϕ 自体は $\sin kx$ と同様に、運動量演算子の固有関数ではないけれども、運動量演算子の固有関数である $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ (いずれも規格化された波動関数) の和として

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots + c_n\phi_n \quad (2.49)$$

²² ψ の関数が e^{ikx} ではなく e^{-ikx} となっているのは、複素共役 ($a+ib \rightarrow a-ib$) をとっているため

²³ もちろん、バネの運動の波動関数として示したガウス型関数も運動量演算子の固有関数ではない。