

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。

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³⁸。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 ハミルトニアン以外の演算子

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

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

³⁸ 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 $\times$ 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。

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。そこで、これに運動量演算子という名前をつけることにする³⁹。

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。左辺と右辺で関数の形が変わってしまっているから、相殺もできず運動量を定数値として求められないのである。つまり、 $\cos kx$ は運動量演算子の固有関数ではないのである。物理的には三角関数の波動関数が定常波であることに由来する。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。

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

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。この状態は古典的には、粒子がいたり来たりしている状態に対応する。この状態で運動量の測定を行うと、半々の確率で右に進む粒子の運動量か、左に進む粒子の運動量が観察されるはずである。

定常波の運動量は、一つの値に定まらないので定常波の波動関数は運動量演算子の固有関数とはならないが、運動量演算子の固有関数である、波動関数に分離することができ、実際に、その状態の運動量の測定を行うと、分離された波動関数から求められる値のどれかになるのである。

$\cos kx$ の場合には、 e^{ikx} と e^{-ikx} という2つの波動関数に容易に分離できた。しかし、定常波といっても、バネの振動の解となっていたガウス型関数の場合には、容易に運動量演算子の固有関数に分解できる気がしないだろうと思う。確かに、分解操作をするのには、幾つかの数学的な概念を知った上で、フーリエ変換と呼ばれる数学的なテクニックを用いる必要がある。少しばかりの寄り道にはなるが、汎用性の高い概念なので、ざっくりと眺めていくことにする。

2.7 固有値と固有関数、エルミート性

2.7.1 ベクトルの直交と関数の直交

2つのベクトルが直交しているかを調べるには、ベクトルの内積を取ればよい。ベクトルの内積は2つのベクトルの間の角 θ をつかって

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = |\vec{a}| |\vec{b}| \cos \theta \quad (2.49)$$

³⁹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。

で定義されるが、デカルト座標系では

$$\begin{aligned}\vec{a} &= (a_1, a_2) \\ \vec{b} &= (b_1, b_2) \\ \vec{a} \cdot \vec{b} &= a_1 b_1 + a_2 b_2\end{aligned}\tag{2.50}$$

のように、それぞれの軸の射影成分を掛け合わせたものを足しあわせ、その結果が0になれば直交していると判断できる。

この例では2次元平面でベクトルの要素はそれぞれ2つだったけれど、n次元の空間では

$$\begin{aligned}\vec{a} &= (a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6, \dots, a_n) \\ \vec{b} &= (b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, b_6, \dots, b_n) \\ \vec{a} \cdot \vec{b} &= a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3 + a_4 b_4 + a_5 b_5 + a_6 b_6 + \dots + a_n b_n = \sum_{k=1}^n a_k b_k\end{aligned}\tag{2.51}$$

となる。n次元空間では、ベクトルの要素についている番号は離散的だが、ここで、少しばかりの飛躍をしてベクトルの要素についている番号が連続的に変化する場合を考える。これは∞次元空間を考えることに対応している。∞次元となると、全ての要素をそれぞれの順番毎に掛け合わせて足すのに無限の手間がかかってしまいそうだが、番号が連続的なら、足し合わせを積分に変えることができる。即ち

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = \int_{-\infty}^{\infty} a_k b_k dk\tag{2.52}$$

とすれば内積が計算できるし、また、その値が0なら二つのベクトルは直交していると判断できる。

ところで、無限個の要素をもつベクトル

$$\vec{a} = (a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6, \dots, a_k, \dots, a_\infty)\tag{2.53}$$

は、ある入力に別の一つの値を対応づけた物になっている。これは、別の言い方をすれば関数である。つまり、無限次元の要素を持つベクトルを関数と呼ぶことができる。そうすると、無限次元のベクトルの直交というのを関数の直交と呼び変えても良いことになる。

関数に対して直交という概念が適用できるなら、任意のベクトルを直交する基底の単位ベクトルの合成で表記できるのと同じように、任意の関数を、直交する(規格化された)関数の合成で表記できるはずである。この芸は、元の関数が素性

がよくなく、展開に用いる直交した関数が素性がよい場合には、つかえる手法となる。フーリエ展開・変換は、その一つの例であるし、また液晶などの配向秩序を評価するのに、ルジャンドルの多項式を用いるのもその一例である。

量子化学に関して言うと、異なるエネルギー固有値に対応する波動関数は直交している。例えば、水素原子の1s軌道の波動関数と2p軌道や2s軌道、3s、3p、3d軌道の波動関数はそれぞれ直交している。1s状態の水素原子に外から電場をかけることを考えると、電場の影響で1sの球面状の構造にゆがみが生じる。電場の影響下にあるこの状態は、1sの他に他の軌道の波動関数を使って展開できる。別の言い方をすると、電場により複数の波動関数が混ざり合った状態が出現する。この混ざり合った状態が、光（の電場）による1sから他の状態への光吸収による変化が生じる元となっている。

2.7.2 固有値と固有ベクトル

固有値と固有ベクトルが物理的に有用な意味を持つ実例として連成振動を取り上げる。

図2.9に示すような2つの同じ質量 m の質点が3つの同じバネ定数 k のバネでつながっている連成振動系を考える。それぞれの質点の変位を x_1 、 x_2 とするとそれぞれの質点に関する運動方程式は

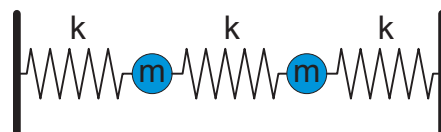


図 2.9: 2つの質点の連成系

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 x_1}{dt^2} &= -kx_1 - k(x_1 - x_2) = -2kx_1 + kx_2 \\ m \frac{d^2 x_2}{dt^2} &= -k(x_2 - x_1) - kx_2 = kx_1 - 2kx_2 \end{aligned} \quad (2.54)$$

となる。バネによる振動なので、運動は単振動になると考えられる。そこで、単振動の解であることが分かっている

$$\begin{aligned} x_1 &= X_1 \sin \omega t \\ x_2 &= X_2 \sin \omega t, \end{aligned} \quad (2.55)$$

を運動方程式に代入する。ここで、 X_1 と X_2 はそれぞれの振動の振幅である。そして、 ω は角周波数であり、ここに同じ記号を用いるということは、二つの質点が同じ振動数で振動する条件を求めることを示している。

x_1 について計算を進めると

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 X_1 \sin \omega t}{dt^2} &= -2k X_1 \sin \omega t + k X_2 \sin \omega t \\ -\omega^2 m X_1 \sin \omega t &= -2k X_1 \sin \omega t + k X_2 \sin \omega t \\ -\omega^2 m X_1 &= -2k X_1 + k X_2 \end{aligned} \quad (2.56)$$

であり、同様に x_2 も

$$-\omega^2 m X_2 = k X_1 - 2k X_2 \quad (2.57)$$

となる。これより、

$$\begin{aligned} \omega^2 m / k X_1 &= 2X_1 - X_2 \\ \omega^2 m / k X_2 &= -X_1 + 2X_2 \end{aligned} \quad (2.58)$$

であるが、これを行列を用いて表記すると

$$\begin{pmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix} \quad (2.59)$$

となる。ただし、 $\lambda = \omega^2 m / k$ である。

この行列の固有値を求めると

$$\begin{vmatrix} 2 - \lambda & -1 \\ -1 & 2 - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (2.60)$$

より $\lambda = 1, 3$ となる。 $\lambda = 1$ の場合の固有ベクトルは $X_1 = X_2$ より、 $(1, 1)$ 、 $\lambda = 3$ の固有ベクトルは $X_1 = -X_2$ より $(1, -1)$ となる⁴⁰。ここで、 λ と ω の関係式より、それぞれの固有値での振動角周波数を求めると

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \sqrt{k/m} \\ \omega_3 &= \sqrt{3k/m} \end{aligned} \quad (2.61)$$

となる。 ω_1 の値は、質量 m の錘が、バネ定数 k のバネについている場合の角周波数となっている。 ω_3 の方は、それより $\sqrt{3}$ ほど高い周波数の振動になっている。この違いがどこから出現しているかは、振動の様子を図示すると容易に理解できる。

⁴⁰ この固有ベクトルは単位長さではない。最初は $1/\sqrt{2}$ をつけて単位長さにしたのだけれど、あとの例示が面倒なことになったので、単純さを優先するようにした。固有ベクトルは相互の割合が同じなら任意の長さにとれる。これは、波動関数が整数倍しても固有関数であるのと同様の事象である。

$\lambda = 1$ の場合は、図 2.10 の上側に示すように、2つの質点が距離を変えずに同じ方向に振動する状況となっている。この場合、2つの質点間に力は働かないので、それぞれの質点は一つのパネで壁とつながった質点と同じ運動となる。 $\lambda = 3$ の場合は図 2.10 のしたのように、2つの質点は逆方向に動くので、質点の変位に対して、壁側のパネは同じだけ変位するのに対して質点に挟まれたパネは外側のパネの変位の2倍の変位となる。このため、質点にかかる復元力は $\lambda = 1$ の場合の3倍となる。その結果、 $\lambda = 3$ の場合の周波数は $\lambda = 1$ の $\sqrt{3}$ 倍となるのである。

$\lambda = 1$ の場合と $\lambda = 3$ の場合の固有ベクトルの内積を取ると値が0になるので、2つの固有ベクトルが直交していることが確認できる。同じ直線内の動きなので直交と言われると不思議に感じるかもしれないが、考えているのは、2つの質点の動きをそれぞれの座標軸方向にとった平面座標で、その時に $\lambda = 1$ の動きは両方の軸の動きが同位相で+45度方向に振動する動きであるのに対して、 $\lambda = 3$ の場合は両方の軸の動きが逆位相で、-45度方向に振動する動きになっている。2つの固有ベクトルの内積を取れば0となり、直交していることが確認できる。

この系の任意の運動は、ふたつの固有ベクトルで表される振幅の組み合わせに分解できる。例えば質点 x_1 は安定位置に固定したまま x_2 のみを単位だけ伸ばした状態は

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (2.62)$$

より $a = 1/2$ 、 $b = -1/2$ であることが分かる。図 2.11 に示すように、 $\lambda = 1$ と $\lambda = 3$ の振動を逆位相で足しあわせることにより、片方は元の位置にとどまった状態で、もう一方が変形した状態を作り出すことができる。 a と b の比率を保ったまま絶対値を大きくすれば、左側の質点は原点にとどまったままで右側の質点のみ任意の場所まで移動している状態を作り出すことができる。これ以外の任意の初期状態も2つの成分の合成により作り出せる。

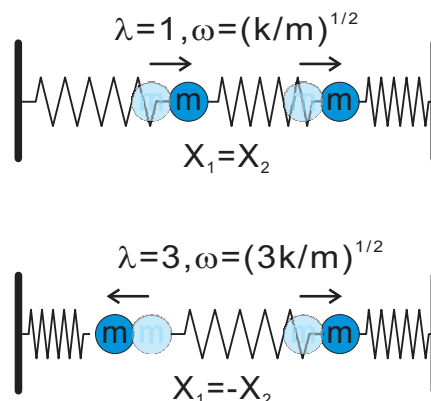


図 2.10: 2つの質点の連成系

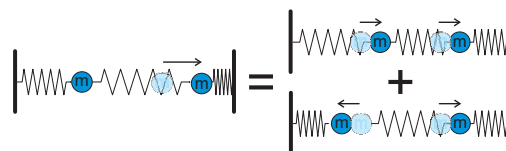


図 2.11: 運動を2つの直交する基準運動に分解する

右側の質点が静止位置で、左側の質点のみ静止位置からずれている状態で手を離すと、左側の質点は質点の左側のバネは静止位置なので力はなく、右側のバネの張力のみが働いているので右側に動き出す。右側の質点は左側のバネの張力と、右側のバネの斥力の合力で駆動されるので、左側の質点よりも大きな加速度で左側に動き出す。それぞれの粒子の動きと、その背景にある基準振動の動き方を図 2.12 に示した。上側の 2 つの質点の動きを見ると、極めてランダムで周期性が感じられない。一方、下側の振動を見ると、2 つの完全に周期的な動きとなっている。元の振動が周期的であるに上側の振動に周期性が見られないのは、2 つの基準となる振動の周波数が $1:\sqrt{3}$ で、整数比の関係にないためである。2 つの質点の運動をずっと観察し続けても、完全に同じパターンは出現しない。

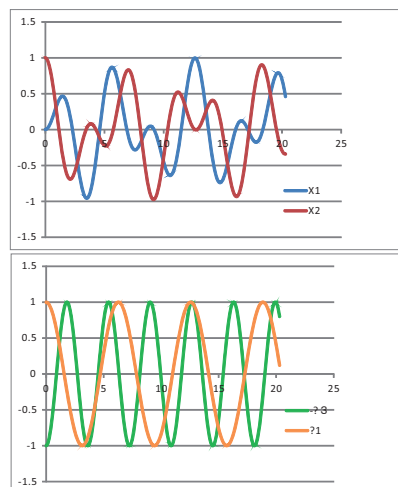


図 2.12: X_1 , X_2 の動きと、その背景にある 2 つの基準振動の動き

2.7.3 エルミート性

上に示した連成振動では、二つの固有値（振動数）は実数値となったが、2 次方程式の係数である以上は、行列式の係数によっては複素数になることも数学的にはあり得る。物理的には振動数は実数であるべきものであり、それが保証されるような条件が欲しい所である。必要条件がどうなっているのかは知らないけれど、正方行列 A の全ての成分 a_{ij} について a_{ji} が a_{ij} の複素共役と等しい時には全ての固有値が実数になることが知られている。成分が全て実数の対称行列は、この要件を満たしている。上の連成振動はその一例である。

全ての成分 a_{ij} について a_{ji} が a_{ij} の複素共役と等しい正方行列をエルミート行列と呼ぶ。エルミート行列については固有値が全て実数であるほか、個々の固有値に対応する固有ベクトルが互いに直交することが知られている。

関数を無限次数のベクトルとして考えると、シュレディンガー方程式に出て来るハミルトニアン（エネルギー演算子）や運動量演算子などは、行列に対応するものとなる。行列に対してエルミート行列が存在したのと同様に、演算子に対してもエルミート演算子が存在する。ここでは、エルミート演算子の定義には触れずに、それが

- 固有値が全て実数となること
- 固有関数が全て互いに直交すること

を保証するものであることを記しておく。エネルギー演算子も運動量演算子もそれ以外の量子力学の枠組みで出て来る演算子はエルミート演算子である。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。

例えば、進行波の波動関数 $\psi = e^{ikx}$ と $\psi' = e^{ik'x}$ も、 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} e^{ik'x} dx$ を計算すると、 $k = k'$ の場合のみ有限になり、それ以外の場合は 0 となるので、異なる周期の三角関数は直交していることになる⁴¹。また、 $\psi = e^{ikx}$ と $\psi = e^{-ikx}$ のように同じ波数で反対方向に進む波も内積をとると 0 になってしまうので、直交している。

2.8 波の重ね合わせとフーリエ変換

2.8.1 重ね合わせと期待値

より一般的に、規格化された波動関数 ψ を考える。 ψ 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

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots, c_n\phi_n \quad (2.63)$$

と表記出来る物としよう。この時 ψ は規格化されているので、 $c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_n^2 = 1$ となる。ここで、少し前にやった積分でエネルギー固有値を求める式を転用して

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* P \psi dx &= \\ \int_{-\infty}^{\infty} (c_1\phi_1^* + c_2\phi_2^* + \dots c_n\phi_n^*) P (c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots c_n\phi_n) dx &= \\ \int_{-\infty}^{\infty} (c_1\phi_1^* + c_2\phi_2^* + \dots c_n\phi_n^*) (c_1P_1\phi_1 + c_2P_2\phi_2 + \dots c_nP_n\phi_n) dx &= \\ \int_{-\infty}^{\infty} (c_1^2P_1\phi_1^*\phi_1 + c_2^2P_2\phi_2^*\phi_2 + \dots c_n^2P_n\phi_n^*\phi_n) + (CrossTerm) dx &= \\ c_1^2P_1 + c_2^2P_2 + \dots c_n^2P_n \end{aligned} \quad (2.64)$$

となる。クロスタームはエルミート演算子の性質から個々の波動関数が直交しているので積分の結果 0 になるので計算結果に影響しない。

⁴¹ 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

最後の式はそれぞれの波動関数から計算される値に、その値を取る確率を掛け合わせたものの和になっており、期待値を求める式そのものになっている。

2.8.2 フーリエ展開

前節より運動量が単体では計算できない任意の波形の波動関数でも、運動量演算子の固有関数の和に分解出来れば、運動量の期待値が計算できることが分かった。しかし、運動量演算子の固有関数となりそうなのは e^{ikx} しか思い当たる物がなく、それを分解の目標にせざるをえない。そこまで一気に分解を進めるのは、直感的に困難そうなので、ここでは、間に三角関数をはさむことにする。一度三角関数に分解できれば、三角関数は容易に e^{ikx} に持ち込めるので、最終目標に到達できる。

さて、ある関数が無限回微分可能なら、マクローリン展開（もう一寸一般的にはテイラー展開）で、べき関数の和に分解できる。べき関数が周期性を持たない関数であるのに対して、三角関数はご存じのように、周期関数であるけれども、その三角関数がマクローリン展開によって、非周期関数の和で記述できるからには、その逆も可能性としては否定できなような気分になる。とはいえ、最初から非周期関数を三角関数で展開するのは、困難なので、まずは周期関数を三角関数で展開するところから話を始めることにしよう。

その一つの例として、矩形波を⁴²三角関数の和に分解することを考えてみる⁴³。この分解は、フーリエ展開として知られた手法により実現出来る。矩形波の場合は、まず、最初に同じ周期の三角関数波を当てはめる（図として、真中が矩形波より上下に出っ張るようにしておく）。これでは、真中が出ていて、両側の値が足りていない。そこで、これを補正するために波長が $1/3$ の波を足しあわせることにしよう。そして、次は $1/5$ 。波長でいうと $1/(2n-1)$ 倍になっていくけれども、波数で考えれば、単純に $(2n-1)$ 倍になっていくので、そちらの方が筋がよいので、以後、波数で示すことにすると、とにかく、補正に必要な波数はもとの波数 k_0 の $(2n+1)$ 倍になりそうで、これを最終的には $n=\infty$ まで足しあわせればよい。矩形波の一般式は

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{(2n-1)\pi} \sin((2n-1)x) \quad (2.65)$$

⁴²実際に矩形波の波動関数があるかと言われると、あんまりない気がする。だいたい、矩形波は、なめらかな曲線ではないので、波動関数としての要請を満たしていないのだ。でも、ここでは、それに目をつぶってもらって、とにかく先に進ませてほしい

⁴³えっと、運動量の期待値は計算するまでもなく 0 である。だって、どう見ても定常波のなれの果てなのだから…、でも、まあ、それも無視してつきあってほしい

となる⁴⁴。

本当にこれでいいのかは、実際に計算をしてみればよい。大昔は、これを手計算しなければならなかったけれど、現在ではコンピュータという便利な物がある。とはいえ、便利なものはそれなりに習熟しないと使えない⁴⁵⁴⁶。とはいえ、最初から、わけの分からない高度なものを使う必要はなく、とりあえず、そこら辺に転がっているエクセルでも、随分といろいろなことができる⁴⁷。

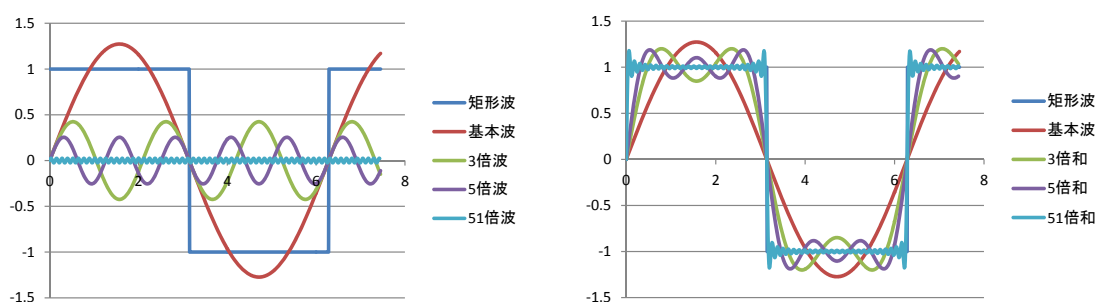


図 2.13: 矩形波と、それを再現するための正弦波の幾つかの成分。正弦波の成分を足しあわせて矩形波を再現していくプロセス。最終的には ∞ 倍波まで足しあわせる必要がある。

実際に上の矩形波の式をエクセルを使って計算してみた。表の作りは簡単で、各列は先ほどの式の n 次の項を計算して、それに $n-1$ 次までの項（一つ前の列）を

⁴⁴ ついでに三角波のフーリエ展開は $f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{8}{\pi n^2} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \sin(nx)$ となる。

⁴⁵ コンピュータの活用というと SNS やインターネットでの調べ物が標準的な活用法になっているかのような印象があるけれども、やはりプログラマ的なことやらないと本当にコンピュータを活用しているとは言いがたいだろうと思う。プログラムというのは、ある論理に従って行う計算を、アホな機械にも分かるような形で翻訳して渡す作業で、これをやることにより、自分のやろうとしていることを論理的に分解する修練となる。これは、単にプログラムだけでなく、実験計画を立てるにも、人に何かを説明するときにも非常に有効な技術の訓練になっている。

⁴⁶ だいぶ前にアメリカから来たポスドクさんに聞いた話（現在 40 才ぐらい）では、彼が学部に入った当時はレポートは電卓を使った手計算が中心だったけれど、修士の頃にはコンピュータの解析ソフトの使用が可になっていて、博士のころは学部のレポートはコンピュータの解析ソフトの使用が必須になっていたという。確かに、解析ソフト類は非常に強力なツールで、これを使いこなす相手に電卓で対抗するのは、機関銃を持っている相手に竹槍で突っ込むようなものだろうと思う。

⁴⁷ 昔、1 年次の計算機教育を立ち上げるために WG で、計算科学の人々がワードを教える気はないけれど、エクセルにはプログラムの概念があるから教えても悪くないと言っていた。確かに、VB を使わなくても、1 次元の熱伝導のシミュレーションは可能で、使い方によっては悪くないと思う。ちなみに、そんな WG が出来たのは、当時は 1 年次の計算機教育がなく、その遅れを文部省（当時）視学官という人から文書で指摘されて、突然にやらなければならないようになったためである。その結果として現在の 1 年次のコンピュータ関連科目があるけれども、2 年次以降のものは、特に手をつけられていなくて、そのままになっている。ということは平均として非常に遅れた状況にある。

足す作りになっている⁴⁸。加算する項を増やしていくと、確かに矩形波に近づいていく。

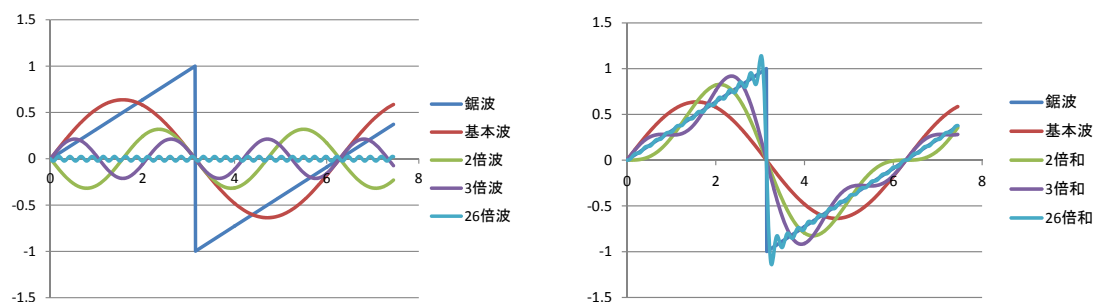


図 2.14: 鋸波と、それを再現するための正弦波の幾つかの成分。正弦波の成分を足しあわせて鋸波を再現していくプロセス。最終的には ∞ 倍波まで足しあわせる必要がある。

矩形波の場合は、波数は $2n+1$ 倍の波数のみだったけれど鋸波だと偶数成分も必要となる。また、矩形波でも原点を上に出っ張っている部分の中心にとると、正弦関数ではなく余弦関数で展開することになる。それ故、任意の位相の矩形波を展開するには、正弦・余弦両関数が必要になる。こうしてみると、一般論としてある繰り返し波数 k_0 の波 $F(x)$ は

$$F(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \sin nk_0x + b_n \cos nk_0x \quad (2.66)$$

という具合に、もとの波数の整数倍の三角関数波を足しあわせていけば再現できることが想像できる。係数 a_n と b_n は一意的に定められ、その数学的手法も確立している。

2.8.3 フーリエ変換

ところで、この矩形波の波長を無限大、あるいは波数を 0 にするとステップ関数になる。

⁴⁸授業中に、その場でエクセルでグラフを描こうと思ったのだけれど、妙に時間がかかってまた、望みのグラフの切替ができないことが分かった。そこで授業中には igor というソフトを使うことにした。別にグラフを描くだけなので igor でなくてもかまわないのだけれど、ついでにソフトの紹介をしておくなら、igor はデータ解析ソフトと言われる類のソフトの一種で、エクセルなどの表計算ソフトに比べて、データ解析に特化した優れた機能を持っている。例えば、測定データのフィッティングは igor ではフィッティング関数も自分で作れるし、一つのデータを領域を区切って別の関数でフィットするなんてことも出来る。

この時は、 k_0 が 0 なので、その n 倍の波数も、離散的ではなく連続変化するものになる。このため、先ほどと同様に三角関数による展開を行うと、倍波の波数が連続的な値になることを受けて、和ではなく積分の形で書かなければならなくなる。上のフーリエ展開の式の k_0 が 0 になるわけだけでも、 nk_0 は常に 0 でなくちゃん

と無限大まで変化するはずなので、そこを y と書くと (そして、ごまかしがあるのだけれど a_n などの係数項については、さらっと y の関数であることにすると)

$$F(x) = \int_{y=0}^{\infty} a(y) \sin yx + b(y) \cos yx dx \quad (2.67)$$

となる。これはフーリエ変換として知られるものである⁴⁹。 $k_0=0$ の関数は、もはや周期関数ではない。それが三角関数の積分で書き表されるわけで、フーリエ変換と、オイラーの関係式を使えば、このような変換が可能なすべての関数について、運動量の期待値を求める事が出来る。

フーリエ変換はフーリエ展開とともに、2 年の基礎工業数学で学ぶはずだけれども、ここでは、ガウス型関数のフーリエ変換を先走って示そうと思う。フーリエ変換の結果を知るのには、適当な公式集を探してもよいのだけれど、今だと mathematica にお伺いを立てる方がよいだろうと思う。すると

$$e^{-ax^2} \quad (2.68)$$

をフーリエ変換すると

$$\frac{1}{\sqrt{2a}} e^{-\frac{k^2}{4a}} \quad (2.69)$$

になるというご託宣がくだる⁵⁰。これもついでに、エクセルで波を加えていく過程を計算してみた。確かに、ガウス型に分布した波数の波を足しあわせると、ガウス型関数が再現できるようだ。

ガウス型関数はガウス型関数のままだけれども、 a が大きくなって、もとの関数の幅が狭くなると、それを再現するためには、より広い波数の波を足しあわせ

⁴⁹実は、積分自体にかかる係数が無視されており、正しいフーリエ変換の式にはなっていない

⁵⁰mathematica は文字の数式を扱えるソフトで、たいていの人間よりは、微分や不定積分の計算を上手にこなす。大学のコンピュータには入っているので、これを使ってみない手はないと思う。

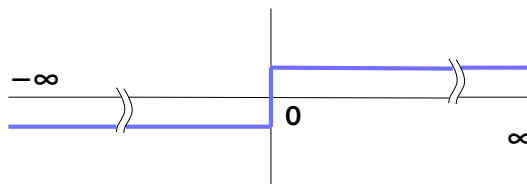


図 2.15: ステップ関数

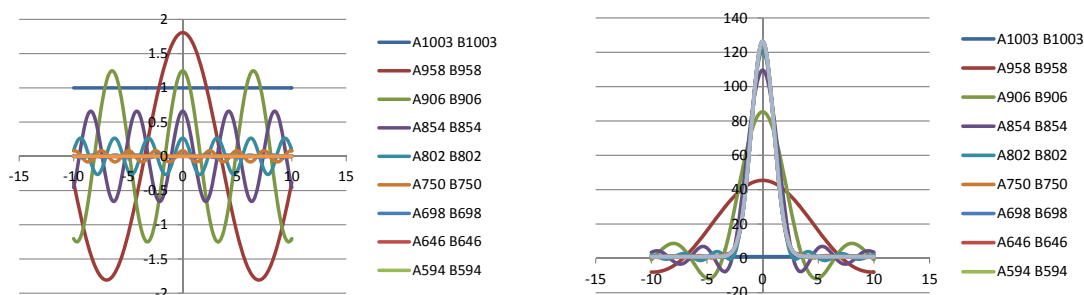


図 2.16: ガウス関数を再現するための正弦波の幾つかの成分。余弦波の成分を足しあわせてガウス関数を再現していくプロセス。本来は波数が連続で積分でなければならない。

の必要がある。ここで、関数の幅（値がピーク値に対して適当な小ささ（ $1/2$ とか $1/e$ など）になる幅を考えると、一方は a が分子に、もう一方は分母にはいる形になっているはずで、両方の値を掛けると a によらず（ピーク値の何分の一の高さを基準にしたかだけで定まる）ある値になることが示せる。

2.9 不確定性関係

2.9.1 位置と運動量の不確定性関係

古典物理学の枠組みでは、質点の位置は正確に定められた。もちろん、現実の世界では測定精度の問題があるから、無限に正確に位置を決定できるわけではないけれども、物質の運動を記述する物理理論においては、数学的な厳密さでもって、物質の位置を扱っているのである。

ところが、量子力学の枠組みでは、粒子は波動関数が有限の値を持つ領域のどこかにいて、そして、ある場所で粒子を見つける確率は波動関数の絶対値の 2 乗に比例するとされている。粒子がどこにいるかは、測定されるまでは定まらないのである。

とは言え、粒子が存在出来るのは、波動関数が 0 ではない領域に限られている。それ故、空間の一点だけで有限の値をもつ波動関数を作り出せるなら、古典力学的な意味で粒子の場所を確定出来ることになる。それを実現する数学的手法は簡単で、前の節で出てきたガウス型関数の指数の方にある係数 a の値を無限大に大きくすれば良いのである。こうすると、 $x = 0$ の時だけ関数は 0 でない値を持ち、 x が有限になった瞬間に関数値は 0 となる。物質が波動性を持っていたとしても、ある場所に局在した状態を考えることは出来るのである。

ただし、これには、ある代償が伴っている。式2.68と2.69の関係を見れば分かるように、係数 a はフーリエ変換後の式では指数関数の分母に入っているのですが、これが無限大になってしまうと、全ての k ⁵¹の値が等しく含まれる波となってしまうのである。波数 k と運動量 p の間には $p = k\hbar$ という比例関係がある。全ての k が等しく含まれるということは、全ての運動量の運動状態が等しく重ね合わされているということである。物理的な言葉で言うなら、空間の一点に局在している粒子の運動量は全ての値をとる可能性があるということだ。

逆に波数 k がある単一の値をもつ状態を考えよう。この場合には、式2.69の k を $k - k_0$ 、 $a = 0$ とすれば、 $k_0\hbar$ という単一の運動量をもつ状態を記述できる。しかし、その結果として、粒子の位置に関しては、全空間を通して均一であるという状況になってしまう。

式2.68と2.69とで、指数関数への a の入り方が逆であることに注意すると、この二つを掛け合わせると、 a に独立な式となることが見て取れる。そして、式2.68は粒子の位置に、式2.69は波数を通して粒子の運動量に不確定さを規定する式なので、両方の掛け算が a に独立ということは、位置の不確かさと運動量の不確かさの積には、ある制限値があることが理解できる。もちろん、このような一般化をしてしまう前に、ガウス関数以外の関数系を用いた場合にも同様のことが生じるかを確かめておかねばならないのだけれども、それは確かめられていて、ガウス関数以外の関数では位置と運動量の不確かさの積がガウス関数の場合より大きくなってしまっていることが知られている。位置の不確かさを Δx 、運動量の不確かさを Δp とすると、

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar/2 \quad (2.70)$$

となる⁵²。これがハイゼンベルグの不確定性関係として、知られている事柄である⁵³。

ニュートン力学の枠組みでは、質点の位置と運動量を初期状態として与えれば、その後の質点の運動は数学的厳密さで計算出来る⁵⁴。しかし、量子力学の枠組みで

⁵¹この k は波数の k だ。

⁵²最近では、有限値はもう少し小さいという話もある。が、とにかく重要なのは、有限の制限があることである。

⁵³ハイゼンベルグはドイツの物理学者。量子力学の成立に大きく関わった人物で、この授業では触れない量子力学の定式化（行列力学）の創始者。不確定性関係は、粒子が波動性を持っているにもかかわらず、霧箱の中で、あたかも粒子であるかのように軌跡が見えることが何故かを考える中から出てきたと、何かで読んだ記憶がある。ハイゼンベルグは、戦時中にナチスドイツの政策に対して親和的と見える態度を取ったことから（本人の意識がどうだったかは分からないが）、かなりの響きを買った。

⁵⁴計算できるのは、ただしくはその質点と相互作用をする他者が1つ以下の場合である。ある質点がそれ以外の2つの質点と相互作用をする3体問題は、厳密には解けない問題であり、ニュートン物理学の枠組みでも近似的な答えしか得られない。

は、位置と運動量を同時に、数学的正確さで決定することは出来ない。別の言い方をすれば、未来を確実に計算することは出来ない⁵⁵。

位置と運動量の不確定性関係は、取り扱いに悩む項目だ。何故悩むかという、教えることの意味合いが、複数あって、それをどのように整理するかが簡単ではないのだ。一番目の意味合いは、上に記した人間の認識の問題にも絡む事柄で、これにより決定論的な世界観が否定されたことである。例えば、古典的なモンキーハンティングなどの例題では、砲弾の方向は初期状態で厳密に定まっている。しかし、不確定性関係があると、発射後の砲弾の位置は、もはや、天気予報における台風の予想円みたいな感じで、ある点を中心とした円の内部（それも 100 % 確率ではなく）という形になる。これは、未来予想ができなくなるという意味で大きな話になる⁵⁶。

不確定性関係に含まれる 2 番目の意味合いは、粒子が有限の領域に閉じ込められると運動量の不確定性が生じ、その不確定性を生じると言うことは粒子が動いている事だから、粒子は運動エネルギーを持たなければならないと言うところから出てくる。この考えにより、いわゆる零点エネルギーとか、水素原子が潰れない理由を説明することが出来る。一方で零点エネルギーは最低次の波動関数がエネルギーを持っていることから出てくるのだけれど、不確定性関係を使うと、正確さは低いけれども概算の値として目安をつけることが出来る。

演習

1. 日常的には物がある場所で静止している。これが不確定性関係に反していないのかを考えることにする。一円玉（質量 1g）の位置の決定精度が原子サイズ程度（0.1nm）であるとし、どの程度以上の速度を持つ必要があるかと、その速度が検出可能かを議論せよ。
2. ライフル銃の射撃に対して不確定関係が問題になるかを考える。銃口を発射するとき弾丸の重心位置には銃身と垂直方向に 0.1mm の不確定さがある。話を簡単にするために、射撃は宇宙空間で行われており、重力と空気抵抗の影響は考えなくてよい物とする。不確定性関係の制限がない場合に 400m 先の直径 1cm の的の中心にあてることのできる狙撃手による狙撃で、不確定性関係を入れると、どの程度の確率で的に当てられなくなるかを見積もれ。ただし、弾丸の質量は 10g、初速度は 800m / 秒とする。

⁵⁵波動関数の確率解釈の時点で、ニュートン力学的な意味での決定論は失われているのだけれども、ハイゼンベルグの不確定性関係も、人間の知りうることの限界を与える物として、自然科学者だけでなく文系の人間にも影響を与えたい。これ以外に、アインシュタインの相対性理論も専門家以外にも波及したし、ゲーデルの不完全性定理も同様のインパクトがある話である。

⁵⁶また、この系統で試験問題を作るのはそれほど大変ではない

3. 鉛の原子核の半径は $10^{-14}m$ 程度である。鉛の原子核において、陽子どうしのクーロン反発と不確定性関係由来の運動エネルギーのどちらが重要であるかを議論せよ

2.9.2 時間とエネルギーの不確定性関係

位置と波数のフーリエ変換の関係式と $k\hbar = p$ という式から位置と運動量の不確定性関係が出て来るのだけれど、時間と振動数のフーリエ変化の関係式と、 $E = h\nu$ という式から、時間とエネルギーの不確定性関係が出て来る。それは

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$$

という物で、時間とエネルギーの不確定性関係と呼ばれている。この関係式より、非常に短い時間に生じることでは、大きなエネルギーの不確かさがあることになる。これは、真空がダイナミックなものであるという自然観のもとになる概念である。

2.10 時間依存のあるシュレディンガー方程式

この授業で取り上げるシュレディンガー方程式は先にも説明したように「時間に依存しないシュレディンガー方程式」と呼ばれているもので、時間とともに変化する定常状態を扱う方程式である。この方程式で、原子や分子の定常状態を問題無く扱えるけれども、光によって原子中の電子がより高いエネルギーの状態に変化する場合などは、時間に依存する項を含むシュレディンガー方程式でなければ取り扱いができなくなる。

光の吸収以外にも化学反応などを考えると「時間に依存するシュレディンガー方程式」が必要になる。時間依存のあるシュレディンガー方程式は、時間になう波動関数の変化を扱うものになるから、波動関数の時間微分の項が含まれた物になるはずである。

ところで、定常状態の波動関数を考えたときに、波動関数の形は振動の各々の場所での振幅を与えるもので、その振幅で時間的にある周波数で振動しているはずである。そして、 $E = h\nu = \hbar\omega$ という関係式を考えると、その時のエネルギー値を満たす振動数となっているはずである。一定の振動数での振動は単振動である。これを $\psi(t) = \sin \omega t$ のように実三角関数で書いてしまうと、ある時刻では振幅が0となってしまうので、進行波と同じように $\psi(t) = e^{i\omega t}$ と表記すべきである

う。すると、

$$\frac{d\psi(t)}{dt} = i\omega e^{i\omega t} = i\omega\psi(t) \quad (2.71)$$

なので、これに $\hbar$ を掛けて i で割れば $\hbar\omega = E$ となる。というわけで、時間に依存するシュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x, t) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} \quad (2.72)$$

あたりとなりそうである。