

第3章 量子論：手法と応用

3.1 自由空間中の粒子 (三度)

与えられたポテンシャルに対する波動関数を眺めて（求める操作はしない）、その様子を考えることをこれから行うけれども、その最初の対象として自由空間中の粒子についてもう一度採り上げることにしよう。自由空間のシュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad (3.1)$$

で、その一般解は

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (3.2)$$

となる。指数の肩が正のものと負の物は、それぞれ逆方向に進む粒子に対応している。運動エネルギー E は、

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3.3)$$

となり、波数の2乗に比例する。ここで、重要なことは、波数は任意の値をとれるということ、波数とエネルギーの間には一対一の関係があるという点で古典的な波とは異なっているけれども、波数が任意の値という点では特に特定のエネルギーといった制限は生じていない。

3.2 井戸型ポテンシャル中の粒子

続いて、特定の領域に閉じ込められた粒子を考えることにしよう。ここまで、ひたすら抽象的な話が続けていたので、ここらで、一つばかり、リアルな分子を出すことにしよう。

エチレンから鎖長と二重結合数を増やしていった分子はポリエチレンと呼ばれ、その高分子版がポリエチレンになる（気があったら、ポリエチレンの実物を持って行く）。ポリエチレンは、導電性高分子と呼ばれる一群の物質の一つで、

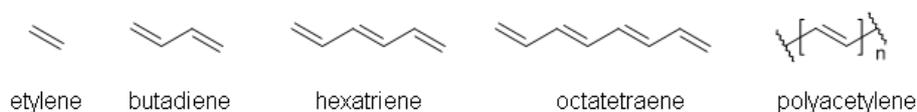


図 3.1: 幾つかのポリエンとポリアセチレン

ドーピング操作により、アルミなみに電気を流す状態になることが知られている。ポリアセチレンには、単結合に関与するシグマ電子と二重結合に関与する π 電子

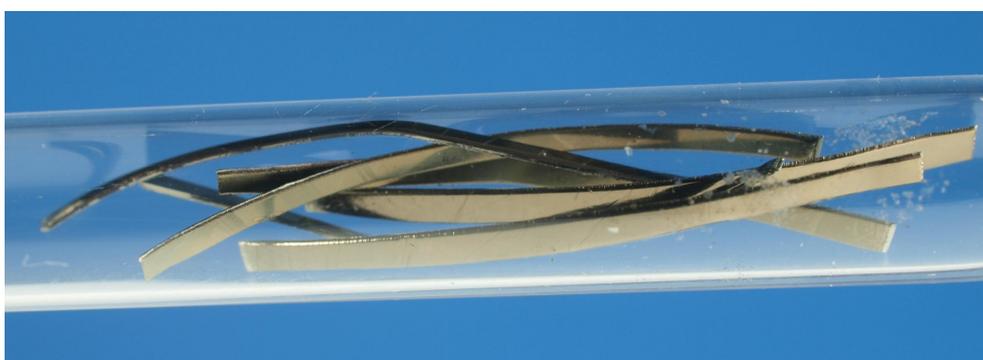


図 3.2: トランス型ポリアセチレン。金属光沢を持つ高分子である。酸素に弱いためにガラス管に封じてある。

がある。両者がどのように違うのかは、2年の前期の話になるのだけれども、シグマ電子は結合部位に局在している一方で、 π 電子は、分子内をふらふらと動き回れる。ただし、分子から外に出ることはない。ポリアセチレン中の電子の運動は高分子鎖にそった方向に制限されている。このような系を一次元系といい、色々興味深い性質があることから、活発に研究されている¹。

このような状態に対応するシュレディンガー方程式を考える。といっても、シュレディンガー方程式の中でいじれるところは、ポテンシャルエネルギーの部分しかない。バネの例を考えても分かるように、粒子がある領域に閉じ込められるということは、そのポテンシャルが低くなっているはずだ。実際のポリアセチレンは、金属と同様に光電効果を示すので、内部ポテンシャルは外部ポテンシャルより有限の値しか低くはない。しかし、ここでは、計算を楽にするために、内部と外部のポテンシャル差は無限大であるとしよう。

さて、内部のポテンシャルを0とすると、外部のポテンシャルは正の無限大に

¹電子の運動は大きく一方向に制限されているけれども、実際の物質は数学的な意味では1次元ではないので、準一次元系とか擬1次元系と言われることが多い

なる。ということは、この領域に粒子が行くためには無限大のエネルギーが必要であるということになる。無限大のエネルギーを持つことはできないので、この領域には粒子は存在できない。従って、波動関数の絶対値の2乗は0であり、波動関数自体も0となる。

そして、波動関数の連続性を考えると、両端でも波動関数の値は0となるべきである。

この条件下で波動関数を解くことを考える。井戸の内側ではポテンシャルを0としたのでシュレディンガー方程式は自由空間と同じ形になる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi = E\Psi \quad (3.4)$$

しかし、両端で波動関数が0であるべきという条件からは、波動関数は定常波になるはずなので、解は複素数ではなく、実数の三角関数の和として表記できるはずである。そこで、一般解を

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx \quad (3.5)$$

としよう。ここでは確かめないけれど、この関数はシュレディンガー方程式の解となっている。さて、話を先に進めるために、座標の位置を、ポリアセチレン鎖の一端を0、もう一端をLとしておく。すると、上に記した固定端の条件から、 $x=0$ と $x=L$ で波動関数は0になっている必要がある。このような条件を「境界条件」と呼ぶ。

$$\psi(0) = A \sin 0 + B \cos 0 = B \quad (3.6)$$

より $B=0$ である必要がある。そして、 $x=L$ より

$$A \sin kL = 0 \quad (3.7)$$

であるべきだけれど、ここで $A=0$ とすると、波動関数は全ての場所で0になってしまう。波動関数の絶対値の2乗が粒子の存在確率であることを思い出すと、この状況は、粒子がどこにも存在していないことを意味することになる。従って井戸の中の粒子の波動関数としては不適切である。

では、どうすればよいかというと、正弦関数の特徴から考えて、引数の kL が π の整数倍になっていればこの条件は満たせるので、

$$kL = n\pi \quad (3.8)$$

ただし、 n は自然数である。よって、

$$k = \frac{n\pi}{L} \quad (3.9)$$

となる。これより、この状態のエネルギーは

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} A \sin \frac{n\pi}{L} x = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \Psi = E\Psi \quad (3.10)$$

より

$$E = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \quad (3.11)$$

となる。先ほどの自由空間の式の k を $n\pi/L$ に変えた式であるが、自由空間では k が任意の値を取れたのに対して、今回はポリアセチレン鎖の長さ L を基準として、離散的に変化し、その結果としてエネルギーも離散的に変化する²。

3.2.1 零点エネルギー

ところで、 n は 1 が最低値で、その時のエネルギーが系の最低エネルギーである。ここで、注意すべきことは、この式には温度の項がないことである。温度が高くなれば、ボルツマン分布に従って、これより高いエネルギーの状態になる粒子が出現するのだけれども、絶対0度でも、粒子は有限の運動エネルギーを持っているのである。

古典力学の枠組みでは、粒子の運動エネルギーは温度に比例して、絶対0度でエネルギーも0になる。量子論の枠組みでも、自由空間にいる粒子に関しては、波数の最小値が0になるので、このことは成立している³。しかし、有限の領域に閉じ込められた粒子に関してはこのことは成立していない。

ただし、その時の周辺温度から期待されるよりも大きな運動エネルギーを持っているからといって、そこからエネルギーを取り出せないことにも注意する必要がある⁴⁵。

²ここで、改めてエネルギーを求めるにあたって波動関数を規格化していないことを注意しておく。

³宇宙の大きさは分かっている限りでは有限なので、そういう意味では、すべての粒子は0でない最低エネルギーを持つことになるが、でもそれが問題になるほどの低温状態が存在するような気はあんまりしない

⁴零点エネルギーが重要な役割を果たしていると考えられている現象に、ヘリウムが常圧下で固化しないというものがある。零点エネルギーによる粒子の動きが粒子間力に打ち勝ってしまい、結晶とならない

⁵閉じ込められた粒子だけでなく、黒体放射の元になる電磁場にも零点振動がある。従って、真空空間も0でないエネルギーを持っているのである。真空空間中で2枚の金属板を平行に設置すると、その2枚の間に存在する定常波の数は板の間隔に依存し、間隔が短いほど定常波の数が減る。つまり、エネルギー的に低くなるので、2枚の板間に引力が働くようになる。この引力は実際に測定されている

演習

1. 長さ 0.1nm の直線空間に閉じ込められた電子の最低エネルギーと速度を求めよ。
2. 長さ 0.1nm の直線空間に閉じ込められた陽子の最低エネルギーと速度を求めよ。
3. 長さ 1 ミクロンの直線空間に閉じ込められた窒素分子の最低エネルギーと速度を求めよ。

3.2.2 井戸型ポテンシャルの応用：ポリエンの吸収スペクトル

井戸型ポテンシャルというのは、無限大のポテンシャルを考えている時点で、現実に即さない議論であるかのように感じるかもしれない。しかし、1次元型のモデルとしては、単純な割に半定量的な結果をも導き出せるものなのである。その一つの例として、ポリエンの吸収スペクトル波長を井戸型ポテンシャルの枠内で扱ってみることにしよう。

ポリエンは、単結合と二重結合が交互につながった直鎖状の物質である。二重結合は σ 結合と π 結合からなっている。 σ 結合の方は、基本的には単結合と同じ状態にある。二種類の電子のうち、 π 結合を作る電子 (π 電子) は σ 結合を作る電子 (σ 電子) に比べてはるかに動きやすい。有機物に電気を流すためには、動きやすい電子があることが必要で、必然的に有機物の半導体や超伝導体は π 電子を含む化合物になる。

さて、ポリエンであるが、鎖の数が伸びていくと、図??にすごく適当に示すように、透明だった物質が黄色に着色して、それがだんだんと赤っぽくなっていくことが知られている。

この現象は半定量的にはポリエンを井戸型ポテンシャルでモデル化することにより理解できる。ポリエンには、 π と σ が含まれるが、 σ 電子は π 電子に比べて強く束縛されていて吸収には直接寄与しないので、 π 電子のみを考える。ポリエンの繰り返し周期長を a 、繰り返し数を n_r とする。するとポリエンの全長は $L = n_r a$ となる。繰り返し数 n_r の時に π 電子の数は $2n_r$ 個なので、下から

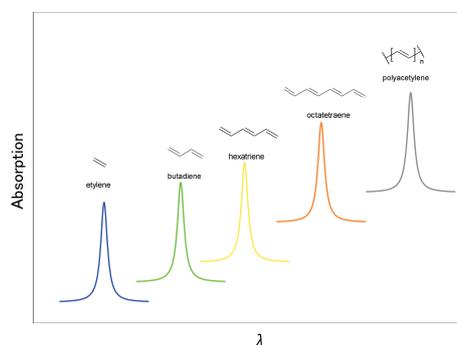


図 3.3: ポリエンの鎖長と吸収ピークの関係。形状と位置は適当。

n_r 番目の準位まで電子が詰まっていることになる⁶。電子が選挙していない一番エネルギーの低い軌道は $n_r + 1$ 番目だ。光を吸収して電子が別の状態に変化するためには、出発点となるエネルギー状態に電子が存在し、行く先の状態には余裕があることが必要である。その中で、もっとも低いエネルギーで変化が生じるのは、電子が詰まっている高いエネルギー状態の軌道から、空きがある最も低いエネルギー状態との間だ。この2つの軌道のエネルギー差は

$$\Delta E = \frac{(n_r + 1)^2 \hbar^2 \pi^2}{2m(n_r a)^2} - \frac{n_r^2 \hbar^2 \pi^2}{2m(n_r a)^2} = \frac{(2n_r + 1)\hbar^2 \pi^2}{2m(n_r a)^2} \cong \frac{\hbar^2 \pi^2}{m n_r a^2} \quad (3.12)$$

となり、繰り返し数の逆数で小さくなっていく。波長はエネルギーに反比例するので、ポリエンが長くなるほど吸収波長も長くなるのである。ただし、この理論に従うと、ポリアセチレンでは鎖長が実質的に無限になるので、吸収波長も無限大にならなければならない。しかし、ポリエンを長くしていくと、ある波長でシフトが頭打ちになる。この理論では取り入れられていない別の効果を考えなければならぬのである。

もちろん、実際のポリエンには、ここで取り上げた π 電子の他に σ 電子もあり、それらもきちんと含めて計算しなければならない。最近では「量子化学計算ソフト」により簡単な分子なら、それなりの計算がパーソナルコンピュータでも出来るようになっている。一例を付録に示した。

3.2.3 波動関数の規格化

エネルギーを求めるのには規格化は不必要だけれども、ある区間での存在確率の計算などには規格化した波動関数が必要になるので、波動関数の規格化もしておくことにしよう。規格化の定義より、全空間での積分が必要だけれども、井戸の外では波動関数の値は0なので、その積分値も0となるから、積分は井戸の中だけで行えばよい。

$$\int_0^L N^2 \sin^2 \frac{n\pi}{L} x dx = \frac{LN^2 n\pi - LN^2 \cos(n\pi) \sin(n\pi)}{2n\pi} = \frac{LN^2}{2} \quad (3.13)$$

より⁷、

$$N = \sqrt{\frac{2}{L}} \quad (3.14)$$

⁶電子には一つの軌道に2つまでしか入らないという性質がある。これは、パウリの排他原理として知られるもので、授業の後半で改めて説明する。

⁷この積分計算は Calking というソフトでやっている。ついでに記すと、Tex の式のソース部分も Calking に頼っている

となり、規格化された波動関数は

$$\Psi = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L} x \quad (3.15)$$

となる。

3.3 波動関数の様子と古典的状況へのつながり

ここで、 n が小さな場合の波動関数と、その 2 乗の様子を図に描いて眺めてみることにしよう。この図は左側は $\hbar^2 \pi^2 / 2mL^2$ 単位のエネルギー、右側は、それぞれのエネルギーの場所を 0 とおいて Ψ の値を示す図となっている。エネルギーは n の 2 乗に比例して増えていく。 $n=1$ の時の波動関数は節がなく井戸の両側で折れ曲がって 0 になっている。⁸

$n=1$ の波動関数の 2 乗は、中央で値が最大で両方の壁に向かって値が小さくなっていく。これは、日常的な世界で生じていることとは大きな隔たりがある状況だ。というのは、閉じ込められた粒子というのは、この区間を左右に等速で運動している状態で存在確率は一定であるはずだからである⁹。今、見られている状況は、壁の付近で粒子の存在確率が小さいので、古典的に理解するなら壁

の付近で速度が早くなって、滞在時間が短くなっているかのように見える状況だ。

$n=2$ の波動関数は、井戸の真ん中で 0 になっている。つまり、ここでは粒子を見つけることはない。日常的な感覚からは、存在確率が 0 のところがあったら、そこ

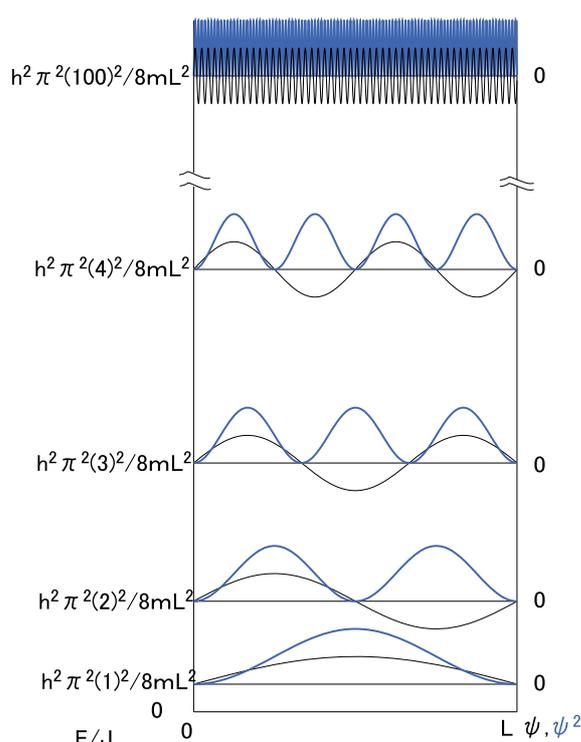


図 3.4: 左側はエネルギー軸で、それぞれの状態のエネルギー値を示す。右側は、波動関数で 0 点はそれぞれの波動関数毎になっている。

⁸ 井戸の両側で折れ曲がっているのは、前にやった波動関数に対する要請に反する第 1 の事例である。この事例は、無限大のポテンシャルがある場合に生じることが知られている。

⁹ 井戸の中のポテンシャルは平坦なので、微係数も 0 となる。従って粒子には力は働かず一定速度での運動になる。

を超えて粒子が移動することはないはずである。しかし、ここでは、中央で0であるにも関わらず、左右に同等の確率で粒子が存在している。

粒子の言葉でこれを考えると、粒子はどうやって真ん中を通り抜けたのかという話になってしまう。一方、波として考えれば、中心部が節になる振動というのは容易に想像できるものである。粒子として動くと考え、真ん中の波動関数が0なのは不気味かもしれないが、波動としてなら、特に驚くには値しないことである。

図の一番上に $n = 100$ の場合の波動関数を示した。波動関数の波長は短くなり、波動関数の2乗は区間に100個の極大と101個の極小を持つようになっている。より一般的には n 個の極大と $n + 1$ 個の極小を持つことになる。ここで、もし、極大間や極小間の距離が計測限界以下なら、その粒子を区間内で見いだす確率は場所依存なく一定になる。これが、日常的に生じていることである。

演習

幅1mの壁の間を100gのボールが秒速1mで行き来している。これを井戸型ポテンシャル中の粒子とみて、量子数 n を求めよ。(有効数字に注意すること)。またこの時の波動関数の2乗の極大間の間隔を求めよ。これは計測可能であるかを議論せよ。

3.4 2次元井戸型ポテンシャル中の粒子

ここまで、1次元で、ある区間だけポテンシャルが0の空間中の粒子を扱ってきた。これに対して、実際の原子における電子の運動は3次元空間に拡がっており、クーロンポテンシャルという原点からの距離に依存する関数型をもったポテンシャルに束縛されている。原子の話に行き着くためには、次元性を拡張することと、より複雑なポテンシャルでの状況を扱う2つの拡張が必要になる。ここでは、まず次元性を拡張した場合に何が起こるかを調べてみる。

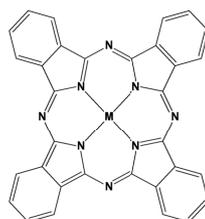


図 3.5: フタロシアニンは環状の二重結合を持つリングが特徴の分子。中心金属が銅の銅フタロシアニンは青色顔料として新幹線のブルーの帯に使われている。周囲の水素を塩素に置換すると色が緑に変化する。フタロシアニン類は有機太陽電池の材料としても注目されている。

平面上を動ける粒子を考える。 x, y の2次元の座標を考える。この場合には波動関数は $\Psi(x, y)$ と2変数関数になるはずである。この状況に対応する分子を考えるとすると、皆さんがご存知のところでは、ベンゼン、そして多分見たことがあるものとしては、フタロシアニンやポルフィリンを上げることが出来る。

これらの分子は正確な正方形や長方形ではないけれども、モデルとしては長方形（正方形を含む）の井戸を考える。ポテンシャル V は、 $0 \leq x \leq L_x, 0 \leq y \leq L_y$ の領域でのみ0で、その外側では無限大であるとする。この時井戸の中のシュレディンガー方程式は V の項を省いて書くと

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \psi(x, y) = E \psi(x, y) \quad (3.16)$$

となる。ハミルトニアン（二階微分演算子）の中は、 x 方向の運動エネルギーを作り出す項と、 y 方向の運動エネルギーを作り出す項であり、 x と y の運動は独立なので、それぞれの演算子は足しあわせになっている¹⁰。微分は特定の方向のみ必要になるので、偏微分の形式になっている。

この方程式はこのままでは解析的に解くことが出来ない¹¹。一般に2変数以上の変数をもつ方程式は解くことが出来ない。

ここで、粒子の運動が x 方向と y 方向で独立であることを思い出すと、この方程式を x 方向の運動に関する方程式と y 方向の運動に関する方程式という、相互に独立な2つの方程式に分解出来れば、先に進めるような気がしてこないであろうか。これは、数学的に変数分離と言われている手法で、多変数の波動関数を扱う場合には、まず変数分離を行う必要がある。

3.4.1 変数分離

波動関 $\Psi(x, y)$ が、 x 軸方向の波動関数 $X(x)$ と y 軸方向の波動関数 $Y(y)$ に分離できるとしよう。この時、 Ψ と x, y はどのような関係にあるべきだろうか。この疑問に対しては、波動関数の絶対値が確率密度を与えることを思い出すと、正しい答えにたどり着くことができる。井戸の中の任意の点 $\Psi(x, y)$ での存在確率密度 $P_{x,y}$ は x 方向と y 方向の運動が独立だとすると、 x 方向の確率と y 方向の確率の積になるはずである。それぞれの確率を $P(x), P(y)$ とすると

$$[\Psi(x, y)]^2 = P(x, y) = P(x)P(y) = [\Psi(x)]^2 [\Psi(y)]^2 \quad (3.17)$$

¹⁰演算により、運動エネルギーなり位置エネルギーが固有値として出てくる作りになっているので、全エネルギーを求める過程ではそれらの和になるので、式のなかでもハミルトニアンの要素が和で入っているのは自然なことである

¹¹解析的に解くことは出来ないというのは、微分方程式を積分して方程式の解となる関数をきちんと求めることが出来ないという意味

であり、これより、素直には、全体の波動関数は x の波動関数と y の波動関数の積になっているであろうと予想がつく。つまり

$$\Psi(x, y) = \pm X(x)Y(y) \quad (3.18)$$

であるけれども、ここでは正の符号がつく方を用いることにしよう。一方、右辺のエネルギーに関しては、 x と y との運動が独立なら、全エネルギーは x 方向の運動によるエネルギーと y 方向の運動によるエネルギーの和である¹²。 $v^2 = v_x^2 + v_y^2$ であるので、これより、

$$E_{x,y} = E_x + E_y \quad (3.19)$$

と表記できるはずである¹³。以上をまとめると

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) X(x)Y(y) = (E_x + E_y)X(x)Y(y) \quad (3.20)$$

である。

ここからが式の変形だ。まず、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} X(x)Y(y) + \frac{\partial^2}{\partial y^2} X(x)Y(y) \right) = (E_x + E_y)X(x)Y(y) \quad (3.21)$$

とする。ここで、 $X(x)$ と $Y(y)$ はそれぞれ x と y のみの関数なので偏微分の前に出せる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(Y(y) \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + X(x) \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} \right) = (E_x + E_y)X(x)Y(y) \quad (3.22)$$

続いて、両辺を $X(x)Y(y)$ で割る。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} + \frac{1}{Y(y)} \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} \right) = (E_x + E_y) \quad (3.23)$$

$X(x)$ と $Y(y)$ はそれぞれ x と y だけの変数なので微分は偏微分ではなく普通の一変数の微分となるので、記号を改めている。

この式は x と y が独立変数なので、それぞれの値によらずに成立するべきである。その為には、 x だけが含まれる部分と y だけが含まれる部分でそれぞれに等号が成立している必要がある。よって、この式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} \right) = E_x \quad (3.24)$$

¹²積にはならない。積にするとディメンジョンがあわないことに注意せよ。波動関数の方は、そもそもディメンジョンがないので、掛け合わせても大丈夫だ

¹³授業では、微分演算子の部分についても、最初はまとめた書き方をした後に、それが運動エネルギーを与えるものであり、X方向とY方向の運動は独立であることを根拠にして、それぞれの偏微分の和になるという説明をした。そのついでに「オーバーフローする脳」の話を入れている。

と

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{Y(y)} \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} \right) = E_y \quad (3.25)$$

という二つの式に分離することができる。

これらの方程式は1次元の井戸型ポテンシャルと同型であり、よって、これらの方程式の解は、1次元井戸型ポテンシャルの物と同一になるはずである。従って、2次元の井戸型ポテンシャル中の粒子の全波動関数は

$$\Psi(x, y) = \frac{2}{\sqrt{L_x L_y}} \sin \frac{n_x \pi}{L_x} x \sin \frac{n_y \pi}{L_y} y \quad (3.26)$$

となる。ただし、 $n_x = 1, 2, 3, \dots$ 、 $n_y = 1, 2, 3, \dots$ である。そして全エネルギーは

$$E = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{\hbar^2}{2m} \quad (3.27)$$

である。

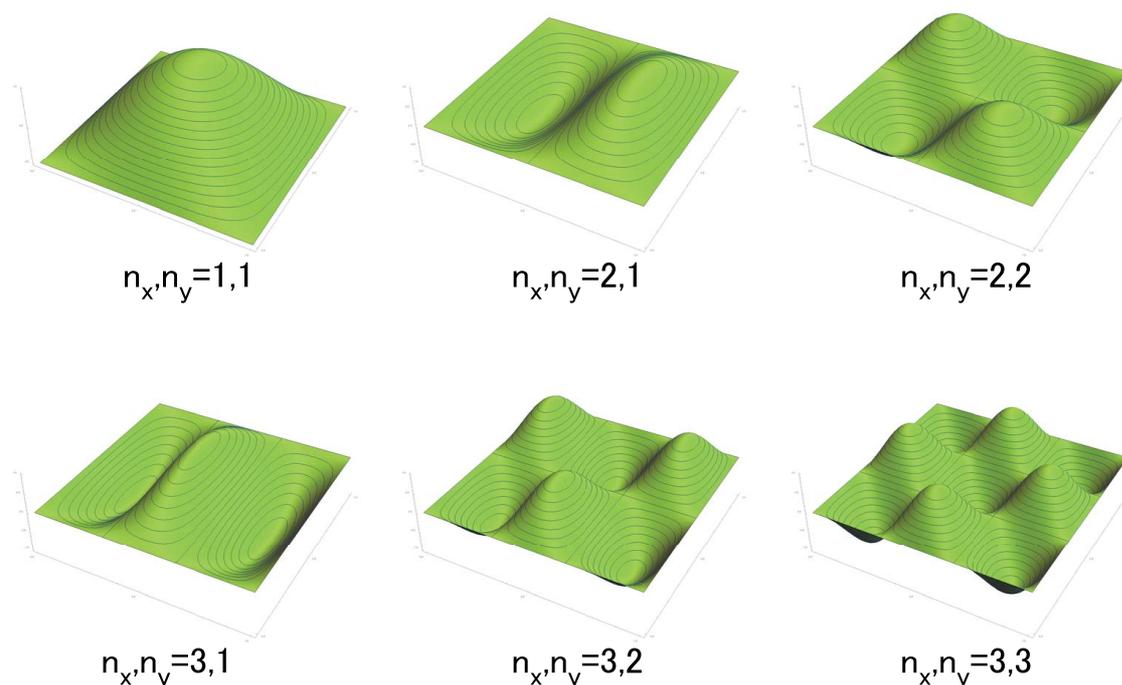


図 3.6: 2次元井戸型ポテンシャル中の波動関数。

図 3.6 についてエネルギーの低い幾つかの正方井戸中の粒子の波動関数を示す。

3.4.2 縮退

正方形の井戸の場合には、2番目にエネルギーが低い状態として2種類が考えられる。これら2つの状態は、図3.7の2つに対応しており、90度回転すれば重なる状態ではある。

しかし、波動関数とは別々のものである。この2つの状態のように、異なる波動関数の組み合わせであるにも関わらず、エネルギーが等しい状態を「縮退」しているという。今の場合には2つの同じ状態があるので2重に縮退しているという。¹⁴

縮退（そして、縮退の破れ）は、物質の性質に、いろいろな形で影響を及ぼす。身近なところでは、K殻には電子が2個しか入らないのに、L殻には電子が8個入るのはL殻が4重に縮退しているためである¹⁵。

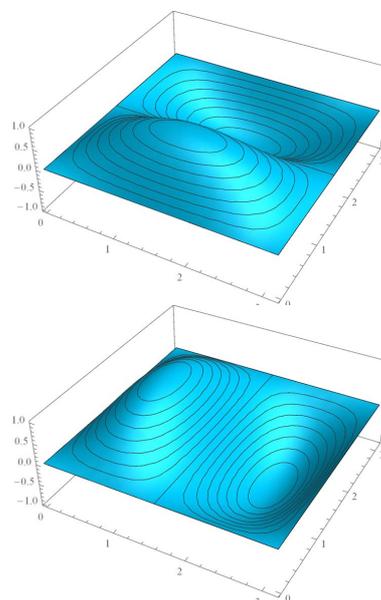


図 3.7: 2次元井戸型波動関数の2番目のエネルギーの状態

3.5 有限深さの井戸とトンネル効果

ポテンシャル障壁が無限の井戸型ポテンシャルの場合に引き続いて、ポテンシャルが有限の値になったら何が起こるかを調べてみよう。ただし、粒子のエネルギーは井戸の外側のポテンシャルの値よりも小さいものとする。

¹⁴ 2 0 1 3はポリエンはやっていない：ポリエンの光吸収のところで少しばかり触れたように、一つの量子数の組み合わせを占有できる電子数は2個までに限られている。従って通常は同じエネルギー状態に電子は2つしか入れないのだけれど、もし、その状態が縮退しているなら、縮退数×2個の電子が同じエネルギー状態を取ることができる。K殻には2個しか電子が入れないにもかかわらずL殻に電子が8個入れることはL殻の波動関数が4重に縮退していることを示唆している。

また、この授業の範囲では出てこないが、基底状態が縮退していると状態が不安定になって、新たな基底状態になることが知られている。たとえば、1次元系におけるパイエルズ転移はこのような不安定性の一つと理解することができる。

¹⁵ 4重に縮退するのは、電子間の相互作用を考えない場合で、相互作用を考えると、エネルギーの低い1つの状態（s軌道）と高い3つの状態（p軌道：こちらは三重に縮退している）に分かれる。授業ではついでにトランスポリアセチレンとシスポリアセチレンの電気伝導度がことなるけれど、それはトランスポリアセチレンが縮退しているのに、シスはしていないところから来ているなんていう話をした

ポテンシャルが無限大の井戸型ポテンシャルでは、ポテンシャルが0となる範囲を0~Lまでの間としたけれども、井戸の外側を考える場合には、 $x = 0$ 側と $x = L$ 側で x の値の絶対値が異なり扱いあが面倒なので、井戸の領域を $-L/2 \sim L/2$ に取ることにする。

井戸の内側ではポテンシャルが0なのでシュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = E\Psi(x) \quad (3.28)$$

である。この方程式の一般解は正弦関数と余弦関数の和になる。ポテンシャルが無限大の井戸型ポテンシャルでは、井戸の範囲と井戸の両端で波動関数が0となるという境界条件より、波動関数は正弦関数でのみ記述できた。一方、現在の場合は、井戸の範囲を $-L/2 \sim L/2$ としている上、井戸の両端で波動関数が0にはならないために、事情が異なる。とはいえ、ポテンシャルの形は原点に対して対象であり、これより、粒子の存在確率分布が箱の中心に対して対称であるべきである。よって、波動関数は原点に対して線対称の偶関数か、点対称の奇関数になっているはずである。量子数が増える毎に波動関数の節の数が増加することを思い出すと、一番エネルギーの低い節のない関数は余弦関数、二番目に低エネルギーの節が一個ある関数は正弦関数、そして、その次はまた余弦関数と一個ごとに余弦関数と正弦関数が入れ替わっていくことが想像できる。いずれにせよ、正弦関数と余弦関数を含む一般的な解をシュレディンガー方程式に代入してエネルギーを求めると、

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E \quad (3.29)$$

より

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (3.30)$$

となる。

井戸の外側では、ポテンシャルがVがEよりも大きいことを考えて、ポテンシャル項を右辺に整理したシュレディンガー方程式は

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E)\Psi(x) \quad (3.31)$$

となる。井戸の中では波動関数を2回微分すると符号が反転したので、三角関数が解となったが、井戸の外側では波動関数を2回微分しても符号が反転しないので、三角関数ではなく、指数関数が解となる。井戸の外側を $x < L/2$ 側で考えると、波動関数は

$$\psi = Ae^{-\alpha X} \quad (3.32)$$

である。 V は無有限大ではないので、境界で波動関数は有限で、井戸の外側で指数関数的に減少する形となる。井戸の内側と同様にエネルギーを求めると

$$\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} = V - E$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{2m(V - E)}}{\hbar} \quad (3.33)$$

となる。対称性を考えると $x = L/2$ 側でも同様に減少する指数関数になっているはずである。

一番エネルギーの低い状態について、箱の両端で指数関数にスムーズにつながる波動関数を書き込んだのが図 3.8 である。箱の外側に外挿した三角関数は点線で示してある。

ここまでの議論より、井戸外側のポテンシャルが有限になると、粒子のエネルギーが低下することが結論できる。何故なら、井戸の内側の波動関数の波長が長くなっているからである。この時、 $L/2$ 側の井戸の内側では

$$\psi = B \cos \frac{kL}{2}$$

$$\psi' = -kB \sin \frac{kL}{2} \quad (3.34)$$

であり、井戸の外側では

$$\psi = A e^{-\frac{\alpha L}{2}}$$

$$\psi' = -\alpha A e^{-\frac{\alpha L}{2}} \quad (3.35)$$

である。

これより、境界で波動関数が等しく、かつなめらかに接続するためには、

$$B \cos \frac{kL}{2} = A e^{-\frac{\alpha L}{2}}$$

$$-kB \sin \frac{kL}{2} = -\alpha A e^{-\frac{\alpha L}{2}} \quad (3.36)$$

よって、

$$\tan \frac{kL}{2} = \frac{\alpha}{k} \quad (3.37)$$

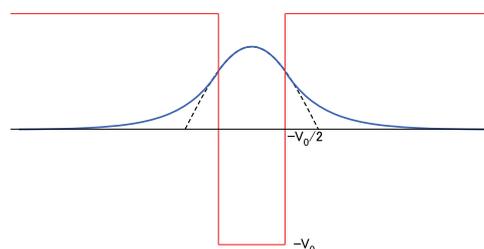


図 3.8: 有限の深さの井戸型ポテンシャル中の粒子の波動関数。無限の井戸と異なり、境界で波動関数は有限の値を持ち、井戸の外側と連続に滑らかにつながっている。

となる。

残念ながら、与えられた外部ポテンシャル V について、この式を k か α について解いて k と α の関係を解析的に求めることはできない。そこで、ここでは、逆に、非常に限られた条件下において、ある仮定した k に対して対応する α を求め、その上で、 V を整合的に定めて、その結果を元に、井戸の外側で何が起きているのかを確かめる。

井戸のポテンシャルが無限大だとすると、 $x = L/2$ と $x = -L/2$ で波動関数の値は 0 になるべきであり、最低時の波動関数は

$$\psi = \cos \frac{\pi}{L}x \quad (3.38)$$

である¹⁶。ちょうど、その 2 倍の波長の波

$$\psi = A \cos \frac{\pi}{2L}x \quad (3.39)$$

を考える。この波動関数を井戸の中のシュレディンガー方程式に代入すると

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \sin \frac{\pi}{2L}x &= E \sin \frac{\pi}{2L}x \\ \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m4L^2} \sin \frac{\pi}{2L}x &= E \sin \frac{\pi}{2L}x \\ E &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{8mL^2} \end{aligned} \quad (3.40)$$

よりエネルギーが求まる。ポテンシャルが無限大の井戸中の粒子と比較して、波長が倍になっているのでエネルギーが 1/4 になっている。

この波長を選んだのは、 $x = L/2$ で三角関数の引数は $\pi/4$ となり、正弦関数の値と余弦関数の値が等しく、正接は 1 となり、先ほどの α と k の関係式 (式 3.37) より $k = \alpha$ となるからである。これより、

$$\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{\sqrt{2m(V-E)}}{\hbar} \quad (3.41)$$

$$V = 2E$$

と V と E の関係が求められる。ポテンシャル V が井戸の中の粒子の運動エネルギー E の 2 倍に等しい時に、波動関数の波長は無限大の井戸型ポテンシャルの場合の倍になり、運動エネルギーは 1/4 となる。

¹⁶この波動関数は井戸の両端でなめらかには 0 になっていないので、波動関数がなめらかに接続するという境界条件を満たしていない。2 回前の授業で、なめらかについては例外があるといったのは、このことを指している。何故例外が起こるのかというと、ポテンシャルが無限大になっているからで、ポテンシャルが無限大になるところでは、波動関数のなめらかさが破れても良い。この授業の中でもう一つ、この例外に相当するものが出て来る。それは水素原子の波動関数で、原点では、ポテンシャルが負の無限大になるために、波動関数がなめらかでなくつながるようになる

ポテンシャルの大きさは粒子の運動エネルギーの2倍なので、粒子は井戸の中に捉えられており、井戸の外側に逃げ出すことはできない¹⁷。とはいえ、深さが無限大の井戸とは異なり、井戸の外側の有限領域でも有限の存在確立を持っている。古典力学的には、井戸の深さが有限でも、ポテンシャルが粒子の全エネルギーよりも大きければ、粒子は完全に井戸の内側に閉じ込められており、外側にしみ出すことはない。有限の深さの井戸における波動関数の染みだしは量子力学で初めて見られる現象であり、古典的禁止領域への染みだしと呼ばれている。

古典的禁止領域への染みだしは、量子力学に特有というよりは、波動性をもったものに特有な現象である。実際、古典的な電磁気学においても、古典的禁止領域への染みだしに対応する現象がある。それは、全反射界面におけるエバネッセント波である。空気と物質の間の屈折の法則 $\sin \theta = n \sin \theta'$ において物質の屈折率は $n > 1$ であるので、 $\sin \theta' = 1/n$ より大きな物質側の角度に対応する空気側の角度は存在しない。このような場合、物質側からやってきた光は界面で完全に反射されてしまう。全反射と呼ばれる現象である。全反射というと界面で完全に反射が起こるので界面の外側には光は到達できないようにおもえるけれども、実際には漏れ出している光がある。電磁気学では、界面の両側でEの接線成分が等しくなることが要求される。これは全反射の場合にも成立するので、物質側から光が来た場合でも、界面をはさんだ空気側にも有限の電場が存在する。ただし、その電場強度は界面からの距離に対して指数関数的に減衰するもので、決して光線として伝播しない。このような光はエバネッセント光（近接場光）と呼ばれている。光の染みだしがあるために、界面での反射光は幾何的に折れ曲がるのではなく、界面より少し奥に本当の反射面があるかのように折れ曲がることが知られている。

3.5.1 トンネル効果

有限の井戸型ポテンシャルで、井戸の外側で何が起きているかを少し詳しく調べてみよう。整合性がとれる場合のポテンシャルの大きさは $V = 2E = 2\hbar^2\pi^2/8mL^2$ で、 $\alpha = k = \pi/2L$ である。このポテンシャルと α の値を井戸の外のシュレディン

¹⁷2 番目のエネルギーレベルでは運動エネルギーがポテンシャル以上になり束縛は出来なくなりそうな

ガ一方程式に代入すると。

$$\begin{aligned}
 -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} e^{-\alpha x} + 2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{8mL^2} e^{-\alpha x} &= E e^{-\alpha x} \\
 -\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} e^{-\alpha x} + 2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{8mL^2} e^{-\alpha x} &= E e^{-\alpha x} \\
 -\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \frac{\pi^2}{4L^2} e^{-\alpha x} + 2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{8mL^2} e^{-\alpha x} &= E e^{-\alpha x} \\
 \frac{\hbar^2 \pi^2}{8mL^2} &= E
 \end{aligned} \tag{3.42}$$

とエネルギーは井戸の中で計算した場合と同じ値になる。この計算結果はエネルギー収支からすれば有り難いものであるけれども、一つだけ、運動エネルギー相当項がマイナスの値を取っているという問題がある。

このことを物理的に説明する手段を残念ながら私は持ち合わせていない¹⁸。しかし、全エネルギー値といい、波動関数の連続性といい、議論は矛盾なく構築されている。点としての粒子が禁止領域に飛び込んでポテンシャルに押されて戻ってくると考えてしまうから気分が悪くなるのであり、粒子のイメージをすてて波動と思えば、少しは幸せになれるかもしれない。

古典的には、 $V > E$ なら井戸の外にまったく粒子がいけないはずである。しかし、量子力学的な回答は、井戸の外側にも有限の確率をもたらす。これは、古典的禁止領域へのしみだしと言われる現象で、トンネル効果につながるものである。

ここまでは、井戸の外のポテンシャルが無限に続いているとしていたけれども、そのポテンシャル障壁が有限の範囲で終わっており、そこで、波動関数の値が有限であるならば、そこから先は、波動関数は再び三角関数(というより、複素数の指数関数としてという方が正確だ)として伝播する形態となる。これが、トンネル効果である。何故トンネル効果というかという、ポテンシャルを山に見立て、この山に向かって粒子を飛ばした時に、古典的には粒子の運動エネルギーが山の高さを超えない限りは粒子は山を越えられない。

しかし、現実には山の頂きを通過するには足りないエネルギーの粒子でも山を通り抜けることがあり、それは、あたかも山の中腹にトンネルがあつて、そこを

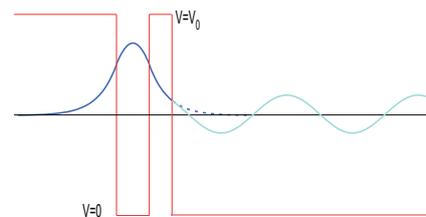


図 3.9: 有限の井戸側ポテンシャルで一方のポテンシャル壁の幅が狭く、波動関数が 0 になる前に壁がなくなると、壁の外側の界面での境界条件を満たすためには、壁の外側に有限の振幅を持った波動関数が生じる必要がある。

¹⁸物理の理論屋さんを訪ねたことはあるのだけれど、彼も、すぐには説明できず、時間を虚数と考えるのかなあという漠然とした答が戻ってきた。それを聞いて、本職の人にとってもわけの分からない状況なんだろうということが感じられ、そのままにしている。

すり抜けて粒子が出てくる（これならポテンシャルが足りなくてもよい）ように思えるからである。もちろん、このトンネルは仮想的なものであり、実際のポテンシャルにこのような穴が空いていることはない¹⁹。

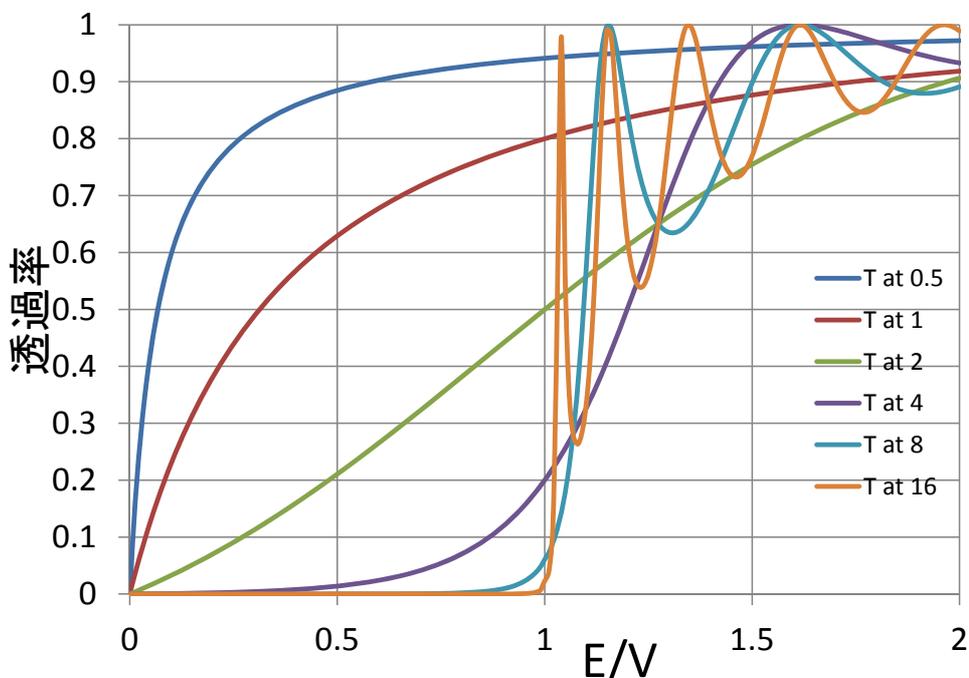


図 3.10: トンネル確率の変化。

ある厚さの障壁を通り抜ける確率を計算するには、それぞれの境界面での波動関数の連続性となめらかさを保つように、それぞれの領域の波動関数を調整してやればよい。教科書には代数計算の結果の式があり、それを用いて描いたのが図 3.10 である。図の横軸はエネルギーとポテンシャルの比率を、縦軸に透過確率を示している。図中の 0.5 から 16 までの数字は粒子の質量 m に関連したものである。

この図を仔細に眺める前に、この図と対応する古典的な状況を考えておこう。古典的に、もっとも簡単なポテンシャルのイメージは位置エネルギーであり、くぼみの中を球がいたり来たりする状況を考えることができる。この時、球がくぼみから抜け出せるかは、球の持っている運動エネルギーが、くぼみの深さのポテンシャルエネルギーより大きいかどうか依存する。運動エネルギーがポテンシャルエネルギーより小さく、 $E/V < 1$ なら球はくぼみから永久に抜け出せず抜け出す確率 T は 0 である。そして $E/V > 1$ なら、球は確実にくぼみから抜け出す。つまり $T = 1$ である。

¹⁹この効果により生じているもっとも有名な現象は α 崩壊である。 α 崩壊の機構にトンネル効果が関与していることが認識されるまでは、 α 崩壊の特性は極めてなぞめいたものであった。

量子論による計算結果は古典的な場合と大きく異なる。まず、粒子の質量が小さな場合を眺めてみよう ($m = 0.5$)。透過確率は $E < V$ で有限の値となる。それどころか、 $E/V = 0.5$ で透過確率は 0.9 に近い値になっている。粒子の持っている運動エネルギーの 2 倍の深さを持つポテンシャルが粒子がポテンシャルを振り切って逃げ出すのを、ほとんど阻止できないのである。これがトンネル効果である。その一方で、 $E > V$ の部分でも、透過率が 1 より小さくなっている。これは、トンネル効果の裏の面で、古典的には問題なく越えられるはずのポテンシャルに対して、有限の確率で反射されてしまうようになる。

トンネル効果は波動が境界面で瞬時に 0 になれないことから来ている。同じように、古典的に透過率が 1 になる領域でも反射が生じるのは、ポテンシャルの変わり目で反射がおきるという波の性質から来ている。実際、電磁波であるところの光がガラスのように透明な物質に入射することを考えると、大部分の光は透過していくが一部の光は反射してしまう。屈折率と反射率は式の上で変形可能で、光のガラス面での反射はポテンシャルより大きなエネルギーをもった粒子の反射と類似したところのある現象である²⁰。

粒子の質量が増していくと、 $E < V$ 領域での透過確率が急激に小さくなっていく。そして、 $E > V$ の領域で透過率に振動構造が出現するようになる。この振動構造も粒子が波動性をもっていることから出現している。粒子の反射は壁の両側で生じている。そして、壁の両側で反射した波動関数の位相が壁の内側で打ち消し合うように干渉する場合には、一つの面だけ見た場合には反射波があるはずであるにもかかわらず、反射波がなくなる。逆に、内側の干渉が強め合うように起これば、内側に反射される波動関数の強度が大きくなり、透過する確率は少なくなる。

粒子の質量をさらに増すと振動構造の周期は短くなり、最終的には $E = V$ の部

²⁰帰って来なかった無効全反射実験：トンネル効果が生じるのは、ポテンシャル障壁が有限の時には、波動関数が連続かつなめらかという条件から、有限なポテンシャル領域に対して染みこみが生じるためである。ということは、本質は量子力学にあるのではなく、波動性にあると言っても良い。そうだとすると、電子や α 粒子といった粒子だけでなく、電磁波に対してもトンネル効果的なことが見られてもよいはずである。

光領域に関しては、この効果は「無効全反射」と呼ばれている。光が界面を通過する場合に、界面の両側での電場の界面に平行な成分は等しくなければならない。通常は入射光+反射光の電場が透過光の電場と等しいという状況になる。しかし、全反射の場合には、透過光は存在しないのだけども上記の要請から界面の外側にも電場は存在し、しかし、急速に減衰していく（減衰波、またはエバネッセント波）。これは粒子のエネルギーが高いポテンシャル領域への染みだしに相当する現象である。この時染みだし領域に適切な屈折率を持った受け口を持って行くと、二つの界面の間が離れていても、光を拾えるようになる。全反射が破れるので無効全反射と呼ばれる現象である。

ただし、この現象をきちんとやるには、光の波長より短い間隔にまでプリズム表面を近づける必要がある。平面性の高いプリズムをつかっても、空気中では埃等の影響で、なかなか困難な実験である。

分に張り付いて見えなくなっていく。その極限は、もちろん、古典的な状況に対応する。

走査トンネル顕微鏡

20世紀末におけるトンネル効果のもっとも重要な応用は、走査トンネル顕微鏡 (STM) の発明であろう。発明が報告されたのが1982年で、発明者はそれにより1986年にはノーベル賞を受賞していることから、そのインパクトの大きさは分かる。STMの原理は非常に簡単で、導電性の試料に金属の針を近づける。すると、接触以前に微弱なトンネル電流が観察される。トンネル電流の大きさは針と物質の距離により指数関数的に変化する。このため、トンネル電流を一定に保つようしながら、針で試料の上をなぞっていくと、非常に精密に試料表面の凹凸を測定できる²¹。

一見、原始的に見えるこの手法で、物質表面の原子の並びを見ることができるのは、非常に驚くべき事である。上に記したように、STMの短針は金属製の針を用いるが²²、その先端は、原子サイズでとがっているような物ではなく、複数の凹凸を持つ原子に比べて緩やかな曲面になっている。また、原子サイズの分解能でものを観察するためには、原子サイズ以下の精度で針の位置を動かす機構が必要であるが、機械的にそのような精度で針を動かす構造は存在していない。

2番目の点に関してはSTMをはじめとする走査型の顕微鏡は、ピエゾ素子を使ってポジショニングをしている。ピエゾ素子とは電圧により歪みが生じる材料を使った素子で、外部電場により連続的に変位を作り出すことができる。最初の点に関しては、トンネル現象の特質故に、数多く存在する凸凹の中で、試料表面に最も近づける凸の寄与が他のものに比べて圧倒的に大きいためであろうと理解されている。

STMの心臓部分は、ピエゾ素子に取り付けられた金属針であり、機構的には単純なものである。このため、STMの発明以降に、自作によるSTMの作製が多くの研究室で試みられ、その中には米国の高校生が作った物もある。

また、STMを使って表面を観察するだけでなく、表面の分子や原子を走査するというも行われており、世界最小の文字なども記述されている。

²¹ただし、この方法だと針の走査時に上下の運動をとめない、針の移動速度をあまり早くできないので、針の高さは一定のまま、流れる電流量を測定して、針と試料との間隔を評価する測定法もある。

²²通常は金属表面の酸化による影響を防ぐために貴金属の針を用いる

STM 以外の走査型顕微鏡

STMは、材料の表面解析に非常に有用なものであるが、導電性の物質にしか使えないという弱点がある。STMの発明以降、短針による走査という手法で、高分解能の表面測定を行う方法が、いろいろと開発され、日常的に使われるようになってきている。特に、原子間のファンデアワールス力を感知して、探針の制御を行う原子間力顕微鏡（AFM）は有機材料の研究に大いに活躍している。

3.6 調和振動子

調和振動子は、変位に比例した復元力によって動くものである。復元力が変位に比例するならば、ポテンシャル V は $V = kx^2/2$ となる。これはバネの運動でおなじみのポテンシャルである。

原子分子の世界で調和振動をするものの例として窒素分子の伸縮運動をあげられる。窒素分子のポテンシャルは図 3.11 に示したような形をしている。ある平衡位置があり、平衡状態より原子間隔を近づけようとするとき反発力が働き、引き離そうとすると引力が働く。引力は、ある程度以上離れると弱くなり、最終的には力が働かなくなる。これは窒素分子が二つの窒素原子に解離してしまっていて独立に存在している状態に対応する。窒素分子のポテンシャル形状は放物線ではなく、厳密には調和振動子ではない。しかし、平衡位置にあるポテンシャルの底の形状は放物線で近似でき、その近傍で窒素原子の動きは調和振動子となる²³。

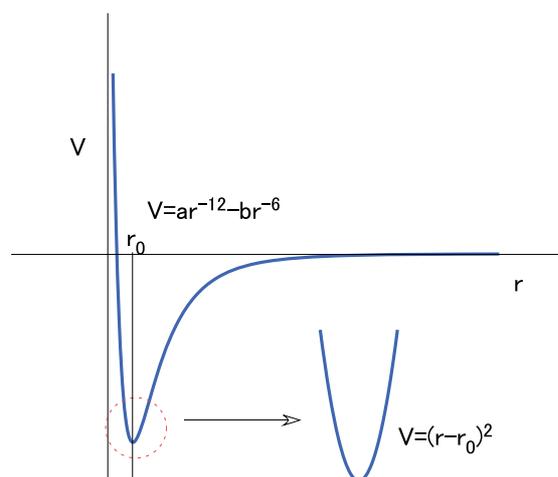


図 3.11: 2 原子分子の模式的なポテンシャル。横軸は 2 つの原子間距離で縦軸がポテンシャルエネルギーである。二つの原子を無限遠まで引き離れたときのエネルギーを基準として、原子を近づけると、徐々に引力が働き、ある極小点からは斥力に転じる。曲線全体は、原子間距離の 12 乗と 6 乗の関数の和で近似されるものであるが、その底の部分に限っては 2 乗で近似が可能である。

²³授業中には、量子化学計算ソフトで求めたアセトンの分子振動の様子などを見せることがある。量子化学計算で分子が最もエネルギーの低い状態にいる場合から、原子間距離を変化させるとどのようにエネルギーレベルが変化するかを計算してやれば、そのポテンシャル曲線よりばね定数なども求められるので、それと原子の質量より、振動周期も計算できる。結晶の場合には、光学フォノンと呼ばれているものが、原子の振動によるもので、どんな材料においても原子の振動がらみの現

上か下に凸な曲線をみたら、まず2乗で近似するのが物理のやり方である。それでだめだと4乗…と近似レベルをあげていく（ほとんどの関数は x のべき関数の和で表される）。また、非対称性があるなら、3乗などの奇数次の項をいれていく。そういう意味で最初の近似レベルでは、すべてのなめらかなポテンシャルカーブは調和振動子であり、それ故に調和振動子の議論が適用できる系はかなり多くなる。極値付近で関数を x のべき乗で展開することを考えれば、頂点の値を $x=0$ とおいた座標系では、頂点付近ではべき乗が大きくなるほど、値は0に近く無視できるようになる。だから、どんなカーブでも2乗でうまくフィットできる領域が必ず存在するのである。

1次元の調和振動子のシュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\Psi = E\Psi \quad (3.43)$$

となる。方程式を満たす波動関数は、きちんとした数学的技法を使えば解くことができる。しかし、この授業では、数学的技法は抜きにして、先人がもとめた波動関数を拾ってきて、それが何を意味しているのかを理解することに注力したいと思う。調和振動の波動関数は

$$\begin{aligned} \Psi_v &= N_v H_v(y) e^{-\frac{y^2}{2}} \\ y &= \frac{x}{\alpha} \\ \alpha &= \left(\frac{\hbar^2}{mk} \right)^{\frac{1}{4}} \\ N_v &= \frac{1}{(\alpha\pi^{1/2}2^v v!)^{1/2}} \\ H_v(y) &= (-1)^v e^{y^2} \frac{d^v}{dy^v} (e^{-y^2}) \end{aligned} \quad (3.44)$$

で与えられる。振動の量子数は歴史的な理由により v で与えられており、その範囲は0と自然数になっている。 N_v は規格化因子である。調和振動における規格化因子は無限の深さの井戸型ポテンシャルの場合とは異なり、量子数に依存する。そして、 $H_v(y)$ はエルミート多項式と呼ばれる多項式である²⁴。表3.6に $v=4$ までの多項式を示した。

図3.12に量子数が小さい場合の波動関数の大まかな形を示す。ポテンシャルは x^2 に比例するので無限遠方では無限大に発散する。それ故に、無限大では波動関

象は重要であり、そこには調和振動が使われるのである。

²⁴英語では Hermite polynomial のみだけれど、Hermite はフランス人なので、H は発音しない

v	Hv	Ev	波動関数の節
0	1	$\hbar\omega/2$	0
1	$2y$	$3\hbar\omega/2$	1
2	$4y^2 - 2$	$5\hbar\omega/2$	2
3	$8y^3 - 12y$	$7\hbar\omega/2$	3
4	$16y^4 - 48y^2 + 12$	$9\hbar\omega/2$	4

表 3.1: エルミート多項式とエネルギー

数の値は0に収束するべきである²⁵。言い換えると、この波動関数は有限な領域に閉じ込められた定常波動的なもので、複素数ではなく普通の1元数で示されるはずである。

$v = 0$ でエルミート多項式は定数なので、単純にガウス型曲線となる。 $v = 1$ では中心に節を持つ曲線、そして、 v が大きくなるにつれて節の数が増えていく。 $v = 4$ までで、1次元の無限に深い井戸型ポテンシャルの場合と比べてみよう。両者の類似点として

- エネルギーの離散化
- 量子数と共に節の数が増加
- 零点エネルギーの存在

が上げられる。一方、相違点として

- 井戸型ではエネルギーが量子数の2乗に比例するが、調和振動では線形
- 調和振動では波動関数の広がり量子数とともに増加
- 調和振動では古典的禁止領域への染みだしがある
- 井戸型では井戸の中で波動関数の波長が一定だが、調和振動では波長に場所依存がある

がある。類似点は、基本的には粒子が空間の特定の領域内部に局在することから生じている。相違点は、ポテンシャル形状が異なっていることから生

²⁵確かに、ガウス型関数の指数関数的減少は、どんなべき関数よりも強く収束することが知られており、数式上でこの条件は満たされている。

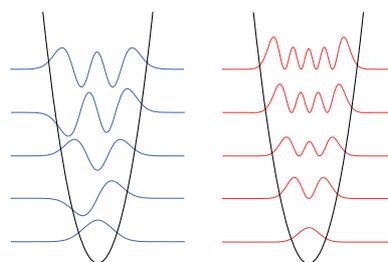


図 3.12: 調和振動子の波動関数。最低次から順に、節の数が増え、そしてエネルギーも高くなっていく。ポテンシャルが連続であるので、波動関数も連続で滑らかであるはずである。

じており、量子数とエネルギーの関係の違いは、井戸型では波動関数が値を持つ領域が量子数に依存しないのに対して、井戸型ポテンシャルでは量子数が上がると、波動関数が値を持つ領域が広がり（振動が激しいと振幅も大きいことに対応する）、その結果として節の数が増えても、それに比例して波数ベクトルが大きくなる（波長が反比例して短くならない）ことによっている。古典的禁止領域への染みだしは、ポテンシャルが遠方では無限大になるけれども、中心点付近では有限値でしかないことに依存している。そして三番目の波長が変化するということは、振動の両端では、粒子の速度が遅くなることに対応している。

調和振動の波動関数（もちろん、規格化されていなくてよい）をシュレディンガー方程式に代入すれば、それぞれの状態のエネルギーを計算できる。改めて、一番エネルギーの低い状態の式を代入してみると

$$\frac{d^2 e^{-\frac{x^2}{2\alpha^2}}}{dx^2} = \frac{-e^{-\frac{x^2}{2\alpha^2}} x^2 + e^{-\frac{x^2}{2\alpha^2}} \alpha^2}{-\alpha^4} = \frac{mk}{\hbar^2} \left(\psi \sqrt{\frac{\hbar^2}{mk}} - x^2 \psi \right) \quad (3.45)$$

より、

$$H\psi = \frac{k}{2} \left(\sqrt{\frac{\hbar^2}{mk}} - x^2 \right) \psi + \frac{1}{2} kx^2 \psi = E\psi \quad (3.46)$$

$$E = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2} \hbar \omega = \frac{1}{2} h\nu$$

とエネルギーが求められる。より大きな量子数の場合も、計算はややこしくなっていくけれども、同様に計算ができ、それをまとめると

$$E_v = \frac{1}{2} (v+1) \hbar \omega \quad (3.47)$$

となる。

続いて、古典的な調和振動の動きとの関係を考えることにしよう。古典的単振動では、運動の折り返し点で速度が0で、中心部分で最大となる。ある点での存在確率密度は速度に反比例するから、存在確率密度は図3.13に示すように振動範囲の両端で最大になる分布となる。確率密度は、

$$\frac{1}{2} mv^2 + \frac{1}{2} kx^2 = E \quad (3.48)$$

より

$$mv^2 = 2E - kx^2$$

$$v = \sqrt{\frac{2E - kx^2}{m}} \quad (3.49)$$

$$P \propto \frac{1}{v} = \sqrt{\frac{m}{2E - kx^2}}$$

と求められる²⁶。

これと $v = 0$ の時の様子を比べると、分布がまったく異なっている。古典的にはもっとも存在確率密度が小さくなる中央部分で波動関数は大きな値を持ち、周辺で小さくなっている。しかし、井戸型ポテンシャルの場合も、 $n = 1$ では古典的状况と大きく異なる分布で、 n が大きくなると古典的な分布になったことを思い出すと、 v が大きくなっていけば、古典的状况に近づくであろうことが想像できる。じっさい、 $v = 2$ を見ると、真ん中の山が小さく、両端の2つの山の方が大きく、また波長をみても長くなっている。これは、折り返し点に近づくにつれて、速度が遅くなり、存在確率密度が高くなることに対応する。 $v = 4$ でもその傾向は出ているので、さらに先まで進んでみることにしよう。

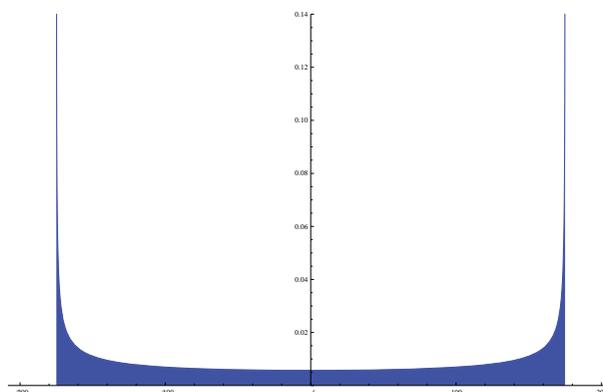


図 3.13: 古典的調和振動子の存在確率密度分布。中心部分で小さく、折り返し点で大きな値となる。

式 (3.44) の一番下の式を使えば、微分操作で高次のエルミート多項式を求めることが出来る。 $v = 30$ の状態を計算したかったら、30 回ほどの微分操作を繰り返せばよい。もちろん、途中の 20 回の成果も使えるので、ある程度効率よく作業をすることは可能ではある。逆に言うと、途中で一回でも計算間違いをすると、それ以降は全て使えない計算結果になってしまう。最近ではこの手の計算をしてくれる科学技術計算ソフトがあるので、人間が計算をするよりは、それに任せた方が楽に正しい結果を早く得られるであろう²⁷。

計算ソフトとして有名な Mathematica でエルミート多項式の計算するには、先

²⁶この式の値は $2E - kx^2 = 0$ となる折り返し点で発散してしまうので、プロット範囲をそこより少し短めにとって発散しないようにしている

²⁷計算ソフトとしては Mathematica というものが有名である（このソフトは東工大の教育システムに入っている（1 年次用にも入っている。）。Mathematica は計算の嫌いな物理屋さんにより開発が始まったソフトだ。非常に優秀なソフトで、そこら辺の大学の先生よりはよっぽど数式の取り扱い能力が優れている。唯一の問題点は、学生向けのアカデミックは通常の版に比べるとはるかに安い（一般向けの価格の 9 割引以上だ）とはいえ 3 万円ほどすることであろう。それ以外だとホームディションが 6 万程度のはずだ。Mathematica 以外では、それより機能は劣るかもしれないけれど、それでも普通の人よりは計算能力の有りそうなソフトがいくつかある。フリーソフトで有名なところでは Maxima というのがある。

ほどの微分の式を使って

```
E^(x^2)*D[E^-x^2,{x,10}]
```

と入力する。ここで、

```
D[E^-x^2,{x,10}]
```

は e^{-x^2} を x で 10 回微分する命令である。この計算をすると、

$$e^{x^2}(-30240e^{-x^2} + 302400e^{-x^2}x^2 - 403200e^{-x^2}x^4 + 161280e^{-x^2}x^6 - 23040e^{-x^2}x^8 + 1024e^{-x^2}x^{10}) \quad (3.50)$$

という計算結果がでてくる²⁸。少し微妙な表現なので、括弧の外の指数関数部分を掛け合わせるようなコマンドを入れてやると

$$-30240 + 302400x^2 - 403200x^4 + 161280x^6 - 23040x^8 + 1024x^{10} \quad (3.51)$$

という結果が得られる²⁹。これと、ガウス関数を掛け合わせれば、 $v = 12$ の波動関数の出来上がりだ。 $v = 10, 100, 1000, 4000, 16000$ の存在確率密度分布を古典的な分布と合わせて示した。

横軸のスケールは図によって異なっている。 $v = 10, 100$ では振動構造が明瞭に見られる。 $v = 100$ の方がエネルギーが 10 倍高いが、エネルギーは振幅の 2 乗に比例しているので、振幅は 3 倍程度にしか広がっていない。振幅の広がりを考えても、 $v = 100$ の方が振動間隔が短くなっていることが分かる。また、両端の最大値と中心部分の波動関数の値の比が $v = 100$ の方が大きくなっている。

さらに $v = 1000$ になると表示スケール程度では振動構造を見るのが困難になる。また両側の落ち方も急峻になり、いわゆる古典的禁止領域への染みだしが無くなっていくのが見て取れる。しかし、この状態でも古典的な分布と比べると、両端に対する中央部の値が大きすぎるのが目につく。両端に対する中央部の値は $v = 4000$ となると、より古典的な分布に近づき、 $v = 16000$ になると、ほぼ古典的な分布と同じような形状になる。

²⁸これは Ver.8 によるもの。バージョンによって、表記は違っているかもしれない。

²⁹実は、Mathematica にはエルミート多項式を計算するコマンドもあるので、そちらを使った方が手早くグラフの描画が行える。以下のグラフはエルミート多項式で求めた物だ。なお、Mathematica ほどパワフルでないが、より人間に優しい表記してくれるソフトにカルキングがある。カルキングで上と同じ計算をすると $e^{x^2} \frac{d^{10}}{dx^{10}} e^{-x^2} = 1024x^{10} - 23040x^8 + 161280x^6 - 403200x^4 + 302400x^2 - 30240$ とはるかに見やすく答を出してくれる。Mathematica にもカルキングにも数式を Tex の形式に変換する機能があり、このテキストの数式の複雑なものはカルキングを使っている。

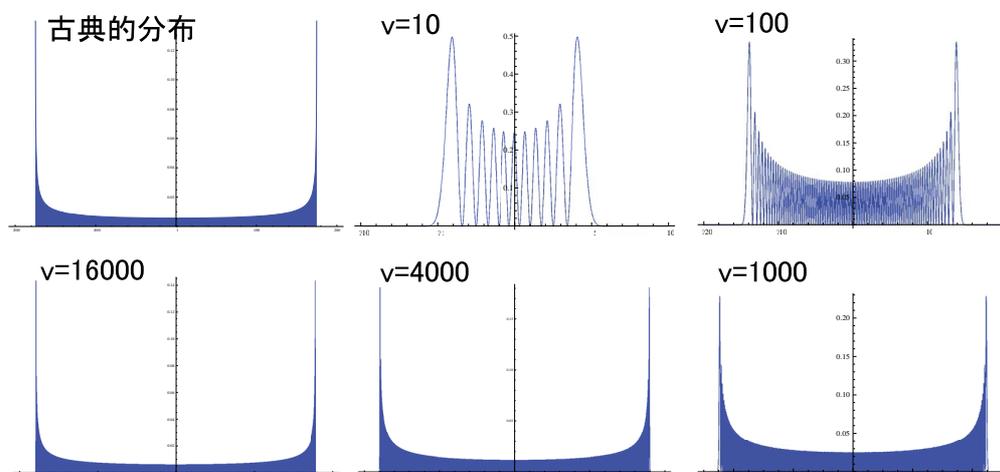


図 3.14: $v = 10, 100, 1000, 4000, 16000$ の調和振動子の波動関数から求めた存在確率密度分布。 v が大きくなるにつれて、古典的な分布に近づいていく。

3.6.1 調和振動子の運動量

最低値の波動関数の運動量を求めるために、波動関数を運動量演算子に代入してみると、運動量演算子に含まれている虚数単位が残ってしまうし、微分により関数系が変わるので、式として成立せず、この波動関数は運動量演算子の固有関数でないことが確認できる。これは、井戸型ポテンシャルと同じように往復運動になるのだから、物理的に唯一運動量が出てこないのは当然のことである。前の章の不確定性原理のところで行ったように、波動関数をフーリエ変換すると、ガウス分布の波数分布が求まり、それからこの状態に含まれている運動量の分布を知ることができる。

3.7 2次元の回転

水素原子は古典的には陽子（原子核）の周りを電子が回っているものである。それが、量子論的にどのようなイメージになるかは、先の話になるのだけれど、そこに行きつくためには、回転運動をどのように扱うかを理解していなければならない。ここでは、まず、2次元の回転を扱った後で、3次元の回転に移る。2次元の回転は基本的には、それほど難しくはない。ただ、座標系の変換と周期的境界条件という2つのことに気をつけてほしい。