

1.2.4 波動性と不確定性原理

通常の力学の場合には常微分方程式を解くことで系の時間発展を求めることができるのに対し、波動性の取扱には、偏微分方程式を解くことが必要となる。得られる解は空間的な広がりを持ち、これがハイゼンベルグの不確定関係と密接に関係している。つまり、ハイゼンベルグの不確定性関係は、量子状態が波動性をもつことの反映であると考えることができる。

空間的、時間的な広がりをもつ関数 $f(x, t)$ に対し、フーリエ変換を用いることにより、それぞれ以下のように波数や周波数に関する積分の形に表すことができる。

空間依存性 フーリエ変換を用いることにより、空間的な広がりをもつ座標 x についての関数 $f(x)$ を次のように表すことができる。

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int dk e^{ikx} C(k) \quad (7)$$

これは、関数 $f(x)$ を正弦波や余弦波の重ね合わせで表したことに対応し、積分変数 k は波数と呼ばれ（単位は 1/長さ）、波長と次の関係がある。

$$k = 2\pi/\lambda$$

いま、関数 $f(x)$ の空間的な広がりが d 程度であると考えよう。つまりある点 x_0 の近くだけ $f(x)$ は値を持ち、 $|x - x_0| > \Delta x$ となる x の値に対して関数の値はほとんどゼロである場合を考えることにする。このように、ある限られた範囲 Δx だけで値をもつような関数を正弦波や余弦波の重ね合わせで表現しようとする、 $\lambda < \Delta x$ を満たす波長をもつような波だけの重ね合わせにならざるを得ない。つまりこれから波数に対する制限として次の不等式が得られる。

$$1 < \frac{\Delta x}{\lambda} = \frac{k\Delta x}{2\pi}$$

ここで、ド・ブロイの関係式 $p = h/\lambda = \hbar k$ を利用すると次の不等式が得られ、

$$h < p\Delta x$$

これがハイゼンベルグの不確定性の関係式である。

時間依存性 一方、時間依存性をもつ関数 $f(t)$ について同様な次のフーリエ変換を考えてみよう。

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int d\omega e^{-i\omega t} C(\omega)$$

アインシュタインの光量子説によれば $\hbar\omega$ はエネルギーに対応する。また、周期 T が波長 λ に対応する。したがって、 Δt 時間程度の時間間隔だけ有限の値をもつような関数を時間に関する正弦波や余弦波の重ね合わせで表そうとすると、それらの波の周期 T 、したがって周波数は次の条件を満たす必要がある。

$$\frac{2\pi}{\omega} = T < \Delta t,$$

つまり、波に含まれるエネルギーと時間 Δt の間には次の不確定性関係が成り立つ。

$$h < E\Delta t$$

参考

数学的な観点からは、2つの演算子 \hat{A} と \hat{B} が互いに交換しないことが不確定性の原因である。座標と運動量の間には次のような交換関係が成り立ち、互いの交換しない。

$$[x, p] = xp - px = i\hbar$$

この場合の交換関係を次のように示すことができる。

ある規格化された量子状態 $|\alpha\rangle$ (波動関数と考えてよい) から次の状態を定義する。

$$|\beta\rangle = [\Delta\hat{x} + i\lambda\Delta\hat{p}]|\alpha\rangle, \quad \Delta\hat{x} = \hat{x} - \langle\alpha|\hat{x}|\alpha\rangle, \Delta\hat{p} = \hat{p} - \langle\alpha|\hat{p}|\alpha\rangle$$

$\langle\alpha|\beta\rangle$ は内積を表す。このとき任意の実数 λ に対し、次の不等号が常に成り立つがわかる。

$$\langle\beta|\beta\rangle = \lambda^2 \langle\Delta\hat{p}^2\rangle + \langle\Delta\hat{x}^2\rangle + i\lambda[\Delta\hat{x}, \Delta\hat{p}] \geq 0$$

実数 λ に関する2次関数について、この不等号が常に成り立つための条件から次の不等号が成り立つことがわかる。

$$\sqrt{\langle\Delta\hat{p}^2\rangle \langle\Delta\hat{x}^2\rangle} \geq \hbar/2$$

不確定性関係が得られる。。この不等号の右辺の $\hbar/2$ が現れたのは、座標と運動量演算子の交換関係が原因である。つまり、交換関係が不確定性の原因であると考えられる。

1.2.5 境界条件と進行波、空間的に局在した波

波動方程式の解について、どのような状況でどのような性質をもつ解が得られることを理解しておくことはためになる。

波に対するポテンシャルの影響

一般の波動の問題と同様に、空間的に波がどのように伝わるかを求めることが、量子力学的な粒子の運動を考えるということになる。そこで、波の伝わり方についてのイメージをつかむために、波の周波数が一定の場合について、以下のような簡単な問題を考えてみよう。下図に示すように、 x 軸の負と正の領域 I, II のそれぞれでポテンシャル $V(x)$ が異なる場合を考えよう。ただし、ポテンシャルの値は一定であるとする。周波数が一定であることは、2つの領域でエネルギーが同じであることを意味する。各領域における運動エネルギーと、対応する物質波の波長 $\lambda = 2\pi\hbar/p$ は次のように与えられる。

ポテンシャルの存在により、各領域における波長が互いに異なる値をもつことがわかる。運動エネルギーの値が場所により変化するためである。ポテンシャルが山ようになり、低い運動エネルギーの領域では、波の波長が長くなり、一方ポテンシャルにくぼみがあるような場合、その内部では運動エネルギーが高くなり波の波長は短くなる。領域 I, II の

$$\begin{aligned} \frac{p_-^2}{2m} = E, \quad \lambda_- = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2mE}}, \quad \text{領域 I } (x < 0 \text{ の場合}) \\ \frac{p_+^2}{2m} = E - V, \quad \lambda_+ = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m(E-V)}}, \quad \text{領域 II } (x \geq 0 \text{ の場合}) \end{aligned}$$

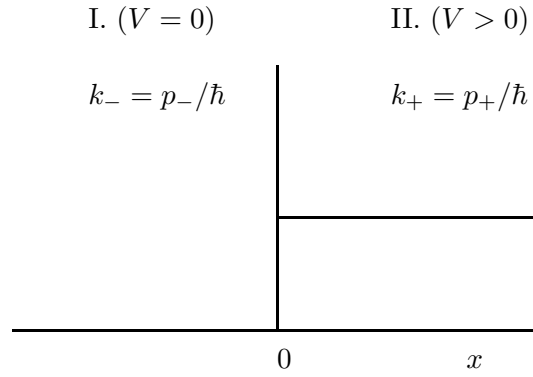


図 1: 空間変化するポテンシャルの例

間で波の屈折が起る場合、その屈折率は $n_{I,II} = \lambda_I / \lambda_{II}$ で与えられる。したがって、ポテンシャルは波の伝播についての屈折率に関係すると考えることもできる。

束縛状態と固有振動

通常の波の場合と同様に物質波の場合についても、状況の応じては空間的に局在した定在波の存在が可能である。このような場合、波の周波数はある特定の値に限られる。これを波の固有振動と呼ぶ。境界条件の存在がこのような現象が発生に密接な関係をもつ。以下ではこのような現象が発生する原因を理解するために、次の図に示すようなポテンシャル中の粒子の運動を量子力学的に考えてみよう。ポテンシャルは次のように与えられる。

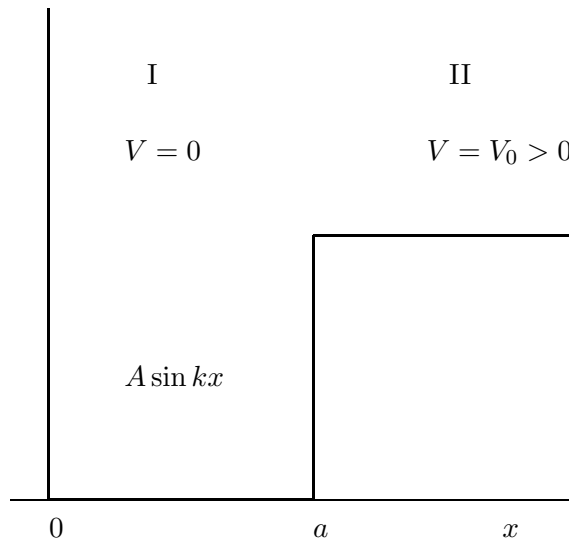


図 2: 固有振動の例

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & x < 0 \text{ のとき} \\ 0, & 0 \leq x < a \text{ のとき} \\ V_0(> 0), & a \leq x \text{ のとき} \end{cases}$$

x -軸の負の領域に無限に高いポテンシャルのために波は存在できない。 $x \geq 0$ 領域を I, II の2つに分け、周波数 ω に対応するエネルギー $E = \hbar\omega < V_0$ の波を考えることにする。それぞれの領域における波動方程式 $Hf(x) = Ef(x)$ の解は次のように表される。

$$f(x) = \begin{cases} A \sin kx, & 0 \leq x < a \text{ のとき} \\ B \exp(-\kappa x) + C \exp(\kappa x), & a \leq x \text{ のとき} \end{cases}$$

$$\hbar^2 k^2 / 2m = E, \quad \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} = V_0 - E$$

原点におけるポテンシャル障壁のため、固定端の余弦波の形の波だけが領域 I で可能である。領域 II に関しては、あえて2つの指数関数の和として解を表した。

2つの領域の境界 $x = a$ における波の接続の条件（関数の値とその導関数の値が連続）から、これらの係数に対する次のような条件が得られる。

$$\begin{aligned} \sin ka &= b \exp(-\kappa a) + c \exp(\kappa a) \\ k \cos ka &= -\kappa b \exp(-\kappa a) + \kappa c \exp(\kappa a) \end{aligned} \quad (8)$$

ただし、波の振幅の絶対値は問題にしないことにして、係数の比 $b = B/A$, $c = C/A$ の値だけ考えることにする。これら2の未定のパラメータは、(8)の2つの条件、つまり連立方程式を解くことによりその解を E の関数として次のように求めることができる。

$$\begin{aligned} 2\kappa b &= e^{\kappa a} (\kappa \sin ka - k \cos ka) \\ 2\kappa c &= e^{-\kappa a} (\kappa \sin ka + k \cos ka) \end{aligned} \quad (9)$$

波動関数 $f(x)$ に対する2つの連続の条件は、対数微分 $f'(x)/f(x)$ が連続であるという1つの条件に置き換えることもできる。その場合、(8)は次のように表すことができる。

$$k \cot ka = \kappa \frac{-be^{-\kappa a} + ce^{\kappa a}}{be^{-\kappa a} + ce^{\kappa a}} \quad (10)$$

ここで注目すべき点は、任意のエネルギーの値を考えると、係数 C の値は一般に有限の値をもつということである。ただし、波の振幅は x の値の増大に伴い指数関数的に発散する。このような振幅が発散するような波は許されないと考えのが自然である。そこで、 $C = 0$ でなくてはならないと考えると、今度はエネルギーの値に対して次の条件を満たすことが求められる。

$$\kappa \sin ka + k \cos ka = 0, \quad \text{または、} \quad \frac{k \cos ka}{\sin ka} = k \cot ka = -\kappa$$

この条件を満たすエネルギー、つまり周波数は離散的な値となり、これが固有振動の周波数である。つまり、 $E < V_0$ の場合を考えると、大部分の波は、 x の正の領域で発散を示すようなふるまいを示し存在できない。有限個に限られた特定の周波数の振動だけが許さ

れる。原子、分子などの固有エネルギーを求める問題は、この空間的に限られた領域内に存在する固有振動を求める問題である。

[参考]

$x > 0$ の領域で解が減衰する、つまり $c = 0$ となる条件を数値的なグラフで理解する方法を考えてみよう。これは次の式、

$$y = \kappa \sin ka + k \cos ka = 0$$

を満たす k の値を求める問題と考えられる。ここでは、波数 k の代わりに単位をもたないパラメータ $x = ka$ を導入し、この値を求める方法について考えよう。 x とエネルギーとの関係や、 κ と x や V_0 との関係は次ように与えられる。

$$x = ka = \frac{\sqrt{2ma^2E}}{\hbar}, \quad (\kappa a)^2 = \frac{2ma^2V_0}{\hbar^2} - (ka)^2 = v_0 - x^2 \geq 0$$

問題は次の関数 $F(x)$ の零点を $0 \leq x \leq \sqrt{v_0}$ の範囲で探すことと等価である。

$$F(x) = \frac{\kappa a}{ka} \sin ka + \cos ka = \sqrt{v_0 - x^2} \frac{\sin x}{x} + \cos x$$

適当な v_0 の値を仮定して、上の $F(x)$ を $0 \leq x \leq \sqrt{v_0}$ の範囲までプロットしたとき、このグラフの零点から x の値、つまり固有エネルギーが求まる。この関数は、 x の値とともに振動するふるまいを示す。 v_0 の値を増加すると、それに応じて可能な解が増える。

この問題の例からもわかるように、数値的な方法で問題を解く場合には、現実の問題に現れる変数をそのまま用いるのではなく、この例のように系を特徴つけるパラメータで規格化した変数を求めるように問題を設定しなおすべきである。波数やポテンシャルの値を直接問題にするのではなく、単位をもたないパラメータ ka や v_0 などを用いることが大切である。

この関数をプロットした例を参考のため示す。この図から最初の零点が、 π の値より少し小さな値をもつことがわかる。この理由は、ポテンシャル V_0 が有限の値をもつ場合、物質波の振幅が $x > a$ の領域で有限の値をもち、一番低いエネルギーの波の波長が少しだけ長くなるために、対応する波数が短くなるためである。

進行波 (散乱状態)

エネルギーが $E > V_0$ の条件を満たす場合、広い空間内を伝わる波、進行波が問題となる。その場合には、固有振動数を求めるような必要性は生じない。では何が問題となるのか。このような場合の波動方程式の解についての理解を得るために、局在波の場合と同じ問題を考えてみよう。領域 I, II のそれぞれに対し、解は次の形に表される。

$$f(x) = \begin{cases} A \sin kx, & x < a \text{ (領域 I)} \\ B e^{-i\kappa x} + C e^{i\kappa x}, & a \leq x \text{ (領域 II)} \end{cases} \quad (11)$$

原点近くの実数の正弦波と連続して接続するためには、領域 II の波も実数でなければならない。そのためには、上の係数 B, C は互いに複素共役の関係でなくてはならない。そこで、これらの係数を絶対値と位相を用いて次のようにおく。

$$B = i|B|e^{-i\phi}, \quad C = -i|B|e^{i\phi}$$

つまり領域 II の (11) の解は、次のように表される。

$$f(x) = i|B|(e^{-i\kappa x - i\phi} - e^{i\kappa x + i\phi}) = 2|B|\sin(\kappa x + \phi)$$

今の場合、 $x \geq a$ の領域で (11) の2つの解はどちらも有限の振幅のままであり、その内の片方だけを排除する理由はない。ここが、局在した波の場合との大きな違いである。2つの解の可能性が、振幅と位相の自由度として表されている。

2つの領域におけるこれらの正弦波の形の波についての接続の条件（対数微分の連続性）から次の式が成り立つ。

$$k \cot ka = \kappa \cot(\kappa a + \phi)$$

先ほどの問題では、 $x \geq 0$ では1種類の解しか問題にならなかったのに位相の自由度は必要がなかった。今回は、振幅以外に位相も含めた2つの自由度があるのに対し、それらを定めるための条件は1つしかない。つまり、接続の条件では、両方同時に決めることはできない。したがってどのようなエネルギー（つまり周波数）をもつ波も可能であり、条件から導かれることはせいぜいで位相がエネルギーの関数として決まるだけである。このような連続的な分布をもち、空間的に広がった波のことを量子力学では散乱状態と呼ぶ。一方、固有振動に対応する波を束縛状態と呼び、これは空間的には限られた領域に局在している。

ポテンシャル $V(x) = V_0$ の場合の解は、容易に次のように与えられることがわかる。

$$f(x) \propto \sin(\kappa x)$$

この解と上で求めた解とを比較すると、ポテンシャルによって位相 ϕ が余分に付け加わったことがわかる。散乱状態の場合、解として問題となるのはエネルギーの値ではなく、エネルギーの値を決めたときの波の形、ポテンシャルの存在による位相の変化が問題となる。

波の時間変化

すでに述べたように、物質波の時間変化は次の波動方程式、つまり時間と空間座標の両方に関係した偏微分方程式によって記述される。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = H\psi(x, t)$$

この問題は、ハミルトニアンが時間に依存しない場合には、変数分離の形をしているので解を次のように仮定して解くことができる。

$$\psi(x, t) = \phi(x)e^{-i\omega t}$$

この形を波動方程式に代入することにより、波動方程式は次のように表される。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \hbar\omega\phi(x)e^{-i\omega t} = e^{-i\omega t} H\phi(x)$$

つまり、 $H\phi_n(x) = \varepsilon_n\phi_n(x)$ という固有値問題が解けて固有値と固有関数が求めれば、波の時間発展が記述されることになる。これらの解の重ね合わせにより、一般的な波の時間変化は次のように表すことができる。

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n \phi_n(x) e^{-i\omega_n t}, \quad (\varepsilon_n = \hbar\omega_n)$$

この解が波動方程式を満たすことは簡単に示すことができる。ただし、上の係数 c_n は、ある時刻における波の形 $\psi(0, t)$ が初期条件として与えられれば決めることができる。したがって、時間に依存しない波動方程式

$$H\psi(x) = E\psi(x)$$

の解がすべてわかれば、任意の量子状態の時間依存を知ることができる。

ハミルトニアンが時間依存性をもつ場合は、いまの議論が適用できないことに注意する必要がある。外力が存在する場合などがこのような場合に関係している。