調和振動子

数理化学・物理化学 B 補助資料

安藤耕司 (東京女子大学数理科学科情報理学専攻)

1 ハミルトニアン

1 次元の調和振動子を考える．質量 m の粒子がばね定数 k の調和ポテンシャル

$$V(x) = \frac{k}{2}x^2 \tag{1}$$

の下にあるとする．振動周波数 $\omega = \sqrt{k/m}$ (式 (39) 参照) を用いると, Hamilton 演算子は

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 \tag{2}$$

となる．Schrödinger 方程式

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \tag{3}$$

を解き方を示すのがこの文書の目的である．

式 (2) の Hamiltonian は $\hbar, m, \omega$ を含んでいるが, 適当な変数変換によって, 式 (3) の係数を単純化できる．この変数変換は, 変数を無次元化することによる．まず, この変数変換を次節で示す．3 節では, 演算子の代数を活用した解法を述べる．4 節では, Hermite 多項式を用いた標準的な議論を紹介する．

2 変数の無次元化

新たな変数として

$$y = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x \tag{4}$$

とおくと, この y は無次元となり,

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2}\left(-\frac{d^2}{dy^2} + y^2\right) \tag{5}$$

となる．これにより, Schrödinger 方程式 (3) は,

$$\left(-\frac{d^2}{dy^2} + y^2\right)\psi(y) = \varepsilon\psi(y) \tag{6}$$

と書き換えられる．ただし,

$$\varepsilon \equiv \frac{2E}{\hbar\omega} \tag{7}$$

である．また, $\psi(x) = \psi(\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}y)$ を $\psi(y)$ と書いた．

■**問題**　式 (6) を確認せよ．　(ヒント: $\dfrac{df}{dx} = \dfrac{df}{dy}\dfrac{dy}{dx} = \sqrt{\dfrac{m\omega}{\hbar}}\dfrac{df}{dy}$)

3　代数的解法

3.1　微分演算子の代数的性質

微分演算子 $\hat{D} \equiv \dfrac{d}{dy}$ を定義すると, 式 (6) は

$$(-\hat{D}^2 + y^2)\psi = \varepsilon\psi$$

となる．通常の数であれば, $-a^2 + b^2 = (-a+b)(a+b)$ のように因数分解されるが, 演算子の場合はそうならず, 例えば

$$(-\hat{D} + y)(\hat{D} + y)f = (-\hat{D} + y)(f' + yf) = -f'' - f + y^2 f$$

となる．よって, 演算子の関係式としては

$$(-\hat{D} + y)(\hat{D} + y) = -\hat{D}^2 + y^2 - 1$$

のように, 余分な -1 という項が右辺に付く．積の順序を変えたものを同様に考察すると,

$$(\hat{D} + y)(-\hat{D} + y) = -\hat{D}^2 + y^2 + 1$$

を得る．ここで, 新たな演算子 $\hat{u}$ と $\hat{d}$ を

$$\hat{u} = -\hat{D} + y, \qquad \hat{d} = \hat{D} + y \tag{8}$$

と定義すると,

$$-\hat{D}^2 + y^2 = \hat{u}\hat{d} + 1 = \hat{d}\hat{u} - 1 \tag{9}$$

となる．よって, Schrödinger 方程式 (6) は次の 2 通りに書ける．

$$(\hat{u}\hat{d} + 1)\psi = \varepsilon\psi, \qquad (\hat{d}\hat{u} - 1)\psi = \varepsilon\psi \tag{10}$$

上の関係式を利用して $\hat{u}\psi$ および $\hat{d}\psi$ の性質を調べてみると,

$$\begin{aligned}(\hat{u}\hat{d} + 1)(\hat{u}\psi) &= (\hat{u}\hat{d}\hat{u} + \hat{u})\psi = \hat{u}(\hat{d}\hat{u} + 1)\psi \\ &= \hat{u}(\hat{d}\hat{u} - 1 + 2)\psi = \hat{u}(\varepsilon + 2)\psi = (\varepsilon + 2)(\hat{u}\psi)\end{aligned} \tag{11}$$

2 行目で式 (10) の第 2 式を用いた．つまり,

$$(\hat{u}\hat{d} + 1)(\hat{u}\psi) = (\varepsilon + 2)(\hat{u}\psi) \tag{12}$$

である．この式は, ψ が固有値 ε の固有関数ならば, $\hat{u}\psi$ は固有値 $\varepsilon + 2$ の固有関数であることを示している．

■**問題**　同様にして, ψ が固有値 ε の固有関数ならば, $\hat{d}\psi$ は固有値 $\varepsilon - 2$ の固有関数であることを示せ.

3.2　基底状態の決定

式 (6) より $\varepsilon = 2E/\hbar\omega$ であったから, $\varepsilon \pm 2$ は $E \pm \hbar\omega$ に相当する. このように, 固有関数が一つ見つかれば, $\hat{u}$ または $\hat{d}$ を次々と演算していくことによって, エネルギーの異なる固有関数が得られていく. ところが, 調和振動子のポテンシャルエネルギーは $V \geq 0$ なので, $\hat{d}$ によってエネルギー固有値を下げていくことを際限なく続けることは許されないはずである. よって, これはどこかで終端されなくてはならない. この条件を

$$\hat{d}\psi_0 = 0 \tag{13}$$

と表し, 最低エネルギー状態 ψ_0 の定義とする. これは,

$$(\hat{D} + y)\psi_0(y) = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \frac{d\psi_0}{dy} = -y\psi_0 \tag{14}$$

であるから, 解は

$$\psi_0(y) = C_0\ \mathrm{e}^{-y^2/2} \tag{15}$$

の形となる. C_0 は波動関数の規格化条件から定めるべき定数である. 対応する固有値は,

$$\varepsilon_0 = 1 \quad \Rightarrow \quad E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} \tag{16}$$

となる.

■**問題**　式 (15), (16) を確かめよ.

ヒント: 式 (15) $\Rightarrow \displaystyle\int \frac{1}{\psi_0} d\psi_0 = -\int y dy.$　　式 (16) については, 式 (13) と (10) を利用.

3.3　全状態の漸化的な決定

固有値 ε は $\hat{u}$ により 2 ずつ増えていくので, $\varepsilon_1 = 3,\ \varepsilon_2 = 5,\ \varepsilon_3 = 7, \cdots$ すなわち

$$\varepsilon_n = 2n + 1 \quad \Rightarrow \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \tag{17}$$

が得られる. 固有関数 ψ_n は ψ_0 に $\hat{u}$ を n 回演算したものとして,

$$\psi_n(y) \propto (\hat{u})^n \mathrm{e}^{-y^2/2} \tag{18}$$

の形となる.

> ■**問題**　$n=1$ と 2 について, 式 (18) を計算せよ.

(答: $2y\mathrm{e}^{-y^2/2}, (4y^2-2)\mathrm{e}^{-y^2/2}$)

3.4　補遺: 規格化定数の計算

規格化定数の決定は, 次のようにする*. まず, 式 (15) の C_0 を考える. 規格化条件は,

$$\int_{-\infty}^{\infty}\left|\psi_0\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right)\right|^2 dx = 1 \tag{19}$$

のように, 元の変数 x の積分で与えられる. 左辺の積分変数を y に変換し, 式 (15) を用いて

$$\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\int_{-\infty}^{\infty}|\psi_0(y)|^2 dy = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}|C_0|^2\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-y^2}dy = \sqrt{\frac{\hbar\pi}{m\omega}}|C_0|^2$$

となる†. よって, 式 (19) が成立つためには

$$C_0 = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \tag{20}$$

とすればよい.

次に, $\psi_1(y)$ を考える. 規格化条件は, 上式と同様に変数に注意して

$$\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\int_{-\infty}^{\infty}|\psi_1(y)|^2 dy = 1 \tag{21}$$

となる. ここで,

$$\psi_1(y) = C_1\hat{u}\psi_0(y)$$

とおく. この ψ_0 は既に規格化されているものとする. 式 (21) の左辺は

$$\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}|C_1|^2\int_{-\infty}^{\infty}(\hat{u}\psi_0(y))(\hat{u}\psi_0(y))dy \tag{22}$$

ここで, $y\to\pm\infty$ で消える一般の関数 $f(y), g(y)$ について, 部分積分により

$$\int_{-\infty}^{\infty}(-\hat{D}f(y))g(y)dy = \int_{-\infty}^{\infty}f(y)(\hat{D}g(y))dy$$

であるから, 式 (22) の積分は

$$\int_{-\infty}^{\infty}(\hat{u}\psi_0(y))(\hat{u}\psi_0(y))dy = \int_{-\infty}^{\infty}\psi_0(y)\hat{d}\hat{u}\psi_0(y)dy \tag{23}$$

---

* 本節は, 初学の際は省略して構わない.

† Gauss 積分 $\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-y^2}dy = \sqrt{\pi}$

となる．これに式 (10) を用いると式 (22) は

$$|C_1|^2(\varepsilon_0+1)\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\int_{-\infty}^{\infty}\{\psi_0(y)\}^2\,dy=|C_1|^2(\varepsilon_0+1)$$

となる．ここで，$\psi_0(y)$ が規格化されていることを使った．上式が 1 に等しいというのが $\psi_1(y)$ の規格化条件なので，結局

$$C_1=\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0+1}}=\frac{1}{\sqrt{2}}$$

となる．上と同様の考察により，$\psi_{n-1}(y)$ が規格化されているとしたとき，

$$\psi_n(y)=C_n\hat{u}\psi_{n-1}(y)$$

の規格化条件は，

$$C_n=\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_{n-1}+1}}=\frac{1}{\sqrt{2n}}$$

となる．ここで，$\varepsilon_n=2n+1$ を使った．よって，漸化的に

$$\begin{aligned}\psi_n(y)&=\frac{1}{\sqrt{2n}}\frac{1}{\sqrt{2(n-1)}}\cdots\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{u})^n\psi_0(y)\\&=\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\frac{1}{\sqrt{2^n n!}}(\hat{u})^n\mathrm{e}^{-y^2/2}\end{aligned}\tag{24}$$

となる．変数を x に書き換えれば，調和振動子の固有関数 $\psi_n(x)$ が規格化定数まで完全に決定されたことになる．

3.5　まとめと補足

調和振動子の固有エネルギーは式 (17)

$$E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

固有関数の基本形は式 (18)，規格化したものは式 (24)

$$\psi_n(y)=C_n(\hat{u})^n\mathrm{e}^{-y^2/2},\quad C_n=\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\frac{1}{\sqrt{2^n n!}}$$

である．(ただし，式 (4) で導入した変数 y を x に戻す必要がある．)

この節の導出では，積分計算は ψ_0 に関するものだけであり，その他は演算子の性質を活用して議論が進められた点が特徴的である．

■補足　量子力学の標準的な教科書では, $\hat{u}$ と $\hat{d}$ の代りに, 式 (5) の 1/2 の因子を振り分けた演算子である $\hat{a}^\dagger$ と $\hat{a}$ を

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}\hat{u} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(-\frac{d}{dy}+y\right), \qquad \hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}\hat{d} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{d}{dy}+y\right)$$

で定義し,

$$\hat{H} = \hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}+\frac{1}{2}\right) = \hbar\omega\left(\hat{a}\hat{a}^\dagger-\frac{1}{2}\right)$$

とする. 上式の最初の等号が, $E_n = \hbar\omega(n+1/2)$ と対応し, $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ の固有値が量子数 n であることが見てとれる. また, 定数が掛かるだけなので, E を $\pm\hbar\omega$ 増減させる点は $\hat{u}, \hat{d}$ と同様であり, $\hbar\omega$ のエネルギー量子を生成消滅させるという意味で, $\hat{a}^\dagger$ を生成演算子, $\hat{a}$ を消滅演算子と呼ぶ. 本節で $\hat{u}, \hat{d}$ を用いた理由は, 標準的教科書からは少し目先を変えてみたということの他に, 次節の Hermite 多項式との関連が見られることによる.

4　Hermite 多項式

本節では, 前節の代数的方法とは異る方法で式 (6) を解く. まず, 式 (6) において

$$\psi(y) = u(y)\,\mathrm{e}^{-y^2/2} \tag{25}$$

とおく[‡]. すると, $u(y)$ の満たすべき微分方程式は

$$\frac{d^2u}{dy^2} - 2y\frac{du}{dy} + (\varepsilon-1)u = 0 \tag{26}$$

となる. この形の微分方程式はよく調べられており, 解は Hermite 多項式と呼ばれるものとなる.

■補足　式 (25) のようにおいたのは, $y\to\infty$ における振舞いの考察による. そのために, 式 (6) において $y^2 = z$ とおく. このとき,

$$\frac{d^2}{dy^2} = 2\frac{d}{dz} + 4z\frac{d^2}{dz^2}$$

であるから, 式 (6) に代入して $4z$ で割ることにより

$$-\frac{d^2\psi}{dz^2} - \frac{1}{2z}\frac{d\psi}{dz} + \frac{1}{4}\psi = \frac{\varepsilon}{4z}\psi$$

[‡] $u(y)$ は, 前節の $\hat{u}$ とは無関係である.

を得る．よって, $y \to \infty$ すなわち $z \to \infty$ では

$$-\frac{d^2\psi}{dz^2} + \frac{1}{4}\psi = 0$$

のように振舞う．この解 $\psi(z) \sim \mathrm{e}^{\pm z/2}$ のうち, 発散しない方の

$$\psi \sim \mathrm{e}^{-z/2}$$

をとる．よって, y の大きい所で解は

$$\psi(y) \sim \mathrm{e}^{-y^2/2}$$

のように振舞う．これを反映させたのが, 式 (25) である．

Hermite 多項式は,

$$H_n(y) = (-1)^n \mathrm{e}^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} \mathrm{e}^{-y^2} \tag{27}$$

で定義される．例えば,

$$H_0(y) = 1, \quad H_1(y) = 2y, \quad H_2(y) = 4y^2 - 2 \tag{28}$$

である．式 (27) の微分項について

$$\frac{d^{n+1}}{dy^{n+1}} \mathrm{e}^{-y^2} = \frac{d^n}{dy^n} (\mathrm{e}^{-y^2})' = \frac{d^n}{dy^n} (-2y\mathrm{e}^{-y^2}) = -2 \left\{ {}_n\mathrm{C}_0 \, y \frac{d^n}{dy^n} \mathrm{e}^{-y^2} + {}_n\mathrm{C}_1 \, \frac{d^{n-1}}{dy^{n-1}} \mathrm{e}^{-y^2} \right\} \tag{29}$$

が成り立つので, 次の漸化式が導かれる．

$$H_{n+1}(y) = 2yH_n(y) - 2nH_{n-1}(y) \tag{30}$$

よって, この漸化式と式 (28) の H_0, H_1 によって Hermite 多項式の定義とすることもできる．

■補足　式 (29) の 2 行目では, 積の微分に関する二項展開を用いた． a, b は x の関数で, a', a'', a''' は x による $1, 2, 3$ 階微分, $a^{(n)}$ は n 階微分を表すものとする．

$$\begin{aligned}
&(ab)' = a'b + ab' \\
&(ab)'' = a''b + 2a'b' + ab'' \\
&(ab)''' = a'''b + 3a''b' + 3ab'' + ab''' \\
&\cdots \\
&(ab)^{(n)} = \sum_{k=0}^{n} {}_n\mathrm{C}_k \, a^{(n-k)} b^{(k)}
\end{aligned}$$

ここで, b を変数 x の 1 次式とすると $k \geq 2$ の微分は消えるので, $k = 0, 1$ の 2 項のみが残る．

式 (27) を微分したものに式 (30) を用いると

$$H_n'(y) = 2nH_{n-1}(y) \tag{31}$$

を得る．これと式 (30) より, H_n の満たす微分方程式として

$$H_n''(y) - 2yH_n'(y) + 2nH_n(y) = 0 \tag{32}$$

を得る．これは, 式 (26) で $\varepsilon - 1 = 2n$ としたものになっている．よって, 式 (25) より

$$\psi_n(y) = H_n(y)\,\mathrm{e}^{-y^2/2} \tag{33}$$

は Schrödinger 方程式 (6) の解であることが分かる．また, $\varepsilon = 2n+1$ より,

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \qquad (n = 0, 1, 2, \cdots)$$

が導かれる．これは, 前節で得た式 (17) と一致している．ただし, 上の $\psi_n(y)$ は規格化されていない．規格化のために, 積分

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m(y)\psi_n(y)dy = \int_{-\infty}^{\infty} H_m(y)H_n(y)\mathrm{e}^{-y^2}dy$$

を考える．いま, $n > m$ として定義式 (27) を用いると,

$$= (-1)^n \int_{-\infty}^{\infty} H_m(y)\frac{d^n}{dy^n}\mathrm{e}^{-y^2}dy$$

部分積分し, e^{-y^2} の全ての導関数は $x \to \pm\infty$ で 0 となることより,

$$= -(-1)^n \int_{-\infty}^{\infty} H_m'(y)\frac{d^{n-1}}{dy^{n-1}}\mathrm{e}^{-y^2}dy$$

部分積分を繰り返すと, $H_m(y)$ は m 次多項式なので, $(m+1)$ 回目で $H_m^{(m+1)}(y) = 0$ となり, 積分は 0 となる．$n < m$ のときも同様で, 結局

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_m(y)H_n(y)\mathrm{e}^{-y^2}dy = 0 \quad (m \neq n) \tag{34}$$

となる．これは, 固有関数系 $\{\psi_n(y)\}$ の直交性を表している．

次に, $m = n$ のときは, 同様の計算によって

$$\int_{-\infty}^{\infty} \{H_m(y)\}^2\mathrm{e}^{-y^2}dy = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^m H_m(y)}{dy^m}\mathrm{e}^{-y^2}dy$$

となるが, 漸化式 (30) と $H_0 = 1, H_1 = 2y$ より, $H_m(y)$ の最高次の項は $(2y)^m$ であることが分かるので,

$$= 2^m m! \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-y^2}dy = 2^m m!\sqrt{\pi}$$

となる．以上より，

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m(x)\psi_n(x)dx = \delta_{mn}$$

となるように規格化された波動関数は，

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(y)\ \mathrm{e}^{-y^2/2} \tag{35}$$

となる[§]．

■補足　式 (35) を前節の式 (24) と比較すると，

$$(\hat{u})^n \mathrm{e}^{-y^2/2} = H_n(y)\ \mathrm{e}^{-y^2/2} \tag{36}$$

であることが見てとれる．実際，$n = 0, 1, 2$ については，式 (18) 以下の問題と式 (28) によって確認される．一般には，上式に $\hat{u}$ を演算して，右辺は

$$\hat{u}H_n(y)\mathrm{e}^{-y^2/2} = (-\hat{D} + y)H_n(y)\mathrm{e}^{-y^2/2} = (-H_n'(y) + 2yH_n(y))\ \mathrm{e}^{-y^2/2}$$

となり，式 (31) と (30) から，これは $H_{n+1}(y)\ \mathrm{e}^{-y^2/2}$ に等しいことが分かる．よって，数学的帰納法から $n \geq 0$ について式 (36) が確認される．

5　補遺: 古典力学

ポテンシャルが式 (1) のとき，粒子の受ける力 F は

$$F = -\frac{dV}{dx} = -kx \tag{37}$$

であるから，Newton の運動方程式は

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = F = -kx \tag{38}$$

となる．

$$\omega^2 = \frac{k}{m} \tag{39}$$

とおけば，

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\omega^2 x \tag{40}$$

となる．この解は

$$x(t) = A\sin\omega t + B\cos\omega t \tag{41}$$

[§] $y \equiv \sqrt{\dfrac{m\omega}{\hbar}}x$ に注意．

と書ける．A, B は初期条件で決まる定数である．式 (39) で導入した ω は振動の角周波数であることが分かる．式 (41) で $t = 0$ とおけば $B = x(0)$ となって B が決まる．式 (41) を t で微分したものが速度

$$v(t) = \omega A \cos \omega t - \omega B \sin \omega t \tag{42}$$

であり, $t = 0$ とおけば $A = v(0)/\omega$ と決まる．以上より, 調和振動子の古典解

$$x(t) = \frac{v(0)}{\omega} \sin \omega t + x(0) \cos \omega t \tag{43}$$

が得られる．