第 2 章

波束の概念

2.1 時間依存 Schrödinger 方程式

時間に依存しない Schrödinger 方程式

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \tag{2.1}$$

は, 時間依存 Schrödinger 方程式

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) = \hat{H}\psi(x,t) \tag{2.2}$$

の特別な場合すなわち定常状態を与える式となっている. $\hat{H}$ が時間 t をあらわに含まないとき, 式 (2.2) は変数分離型となり, 波動関数は $\psi(x,t) = \psi(x)f(t)$ のように座標関数と時間関数との積になる*. 節末の補足に示した通り, 座標部分 $\psi(x)$ の満たすべき方程式が式 (2.1) となり, 時間部分 $f(t)$ の満たすべき方程式が

$$i\hbar\frac{df}{dt} = Ef(t) \tag{2.3}$$

となる. この解は $f(t) = f(0)\exp(-iEt/\hbar)$ である. 定数である $f(0)$ は $\psi(x)$ に含めることにして,

$$\psi(x,t) = \psi(x)\exp(-iEt/\hbar) \tag{2.4}$$

となる. これは, 振幅が $|\psi(x)|$ で, 時間周波数が $\omega = E/\hbar$ で振動する定在波である. $\exp(iEt/\hbar)$ の絶対値は t によらず常に 1 であるから, 確率密度は $|\psi(x,t)|^2 = |\psi(x)|^2$ となり, 時間によらず一定である.

---

* $\psi(x,t)$ と座標部分 $\psi(x)$ に同じ文字 ψ を用いたが, 文脈から区別してほしい.

■問題　式 (2.4) を式 (2.2) に代入すると式 (2.1) が得られることを確かめよ.

■注　上の問題では代入によって確かめたが, 実際は上述のように,「$\hat{H}$ が時間をあらわに含まないときは, 式 (2.2) は式 (2.3) と式 (2.1) に分離され, 解は式 (2.4) となる.」

■補足: 変数分離型　演算子 $\hat{X}$ は座標 x だけを含み, 演算子 $\hat{Y}$ は座標 y だけを含むとき,

$$(\hat{X}+\hat{Y})F(x,y)=0 \tag{2.5}$$

の形の微分方程式を変数分離型という．このとき, $F(x,y)=p(x)q(y)$ のように各変数だけの関数の積に分離でき (このことの証明は省略), 式 (2.5) は

$$(\hat{X}p(x))q(y)+p(x)(\hat{Y}q(y))=0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\hat{X}p(x)}{p(x)}=-\frac{\hat{Y}q(y)}{q(y)} \tag{2.6}$$

となる．y を含まない左辺と, x を含まない右辺が等しいということなので, 上式は x も y も含まない定数であることになる．それを E とおくと,

$$\hat{X}p(x)=Ep(x), \quad \hat{Y}q(y)=-Eq(y) \tag{2.7}$$

となる．各々の解の積をとれば, 元の式 (2.5) の解が得られる.

2.2　平面波の重ね合わせ

ポテンシャルエネルギーがゼロ $V(x)=0$ である場合を自由粒子と呼ぶ (AN[†] 5.2 節). 自由粒子の Schrödinger 方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)=E\psi(x) \tag{2.8}$$

の解は, 二つの特解 $\exp(ikx), \exp(-ikx)$ の線形結合として

$$\psi(x)=A\exp(ikx)+B\exp(-ikx) \tag{2.9}$$

と表すことができる[‡]．エネルギー固有値は

$$E=\frac{\hbar^2k^2}{2m} \tag{2.10}$$

[†] 安藤, 中井「物理化学」(化学の基本シリーズ 3), 化学同人, 2019．以下, 引用の際には AN を付ける (例: AN 式 (10.16)).

[‡] AN 式 (5.2) では, $\sin kx$ と $\cos kx$ の線形結合とした．これらは $\exp(ikx)$ と $\exp(-ikx)$ の線形結合で表されるので, AN 式 (5.2) と上の式 (2.9) は同等である.

である. 式 (2.4) で見たように, 定常状態の波動関数の時間依存性は

$$\psi(x)\exp(-iEt/\hbar) \tag{2.11}$$

と表される. これに上の式 (2.9) と (2.10) を代入すると,

$$\begin{aligned}\psi(x)\exp(-iEt/\hbar) &= A\ \exp\left[ik\left(x-\frac{\hbar k}{2m}t\right)\right]+B\ \exp\left[-ik\left(x+\frac{\hbar k}{2m}t\right)\right] \\ &= A\ \psi_k(x,t)+B\ \psi_{-k}(x,t)\end{aligned} \tag{2.12}$$

となる. 2 行目によって $\psi_{\pm k}(x,t)$ を定義した. 第一項の指数部分は $x-(\hbar k/2m)t$ に比例しているので, この項は速度 $\hbar k/2m$ で x の正方向に進む進行波を表す. (この $\hbar k/2m$ を波の「位相速度」と呼ぶ.) 同様に, 第二項は同じ位相速度で x の負方向に進む進行波を表す.

■**問題** $\psi_k(x,t)$ と $\psi_{-k}(x,t)$ は運動量演算子 $\hat{p}$ の固有関数であることを示せ.

■**補足** 上の問題で見たように, 波動関数 ψ_k で表される状態は確定した運動量 $\hbar k$ を持つ. よって, 速度は $v=p/m=\hbar k/m$ となり, 位相速度 $\hbar k/2m$ の 2 倍となる. これは若干紛らわしいが矛盾ではない. 2.3 節の Gauss 波束で見るように, $\hbar k/m$ の速度に対応するのは, 波束の**群速度** (包絡線の移動速度, Gauss 波束の場合は中心の移動速度) である. 位相速度は波束内部の波の動きを表すので, 群速度と異なっていて構わない.

波動関数 $\psi_{\pm k}(x,t)$ は, 数学的には自由粒子の Schrödinger 方程式 (2.8) の解になっているが, 物理的には問題がある. それは, この波動関数が空間全体 $-\infty<x<+\infty$ に拡がっていて, 規格化積分が発散してしまうことである.

$$\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi_k(x,t)|^2dx=\int_{-\infty}^{+\infty}1dx=\infty \tag{2.13}$$

これは, Heisenberg の不確定性を表している. 上の問題で見たように, 波動関数 ψ_k で表される状態は確定した運動量 $p=\hbar k$ を持つので, 位置は完全に不確定となる.

この規格化積分の発散を回避する一つの考え方は, 十分大きいが有限であるような領域内に粒子があるとするものである. 例えば, 学部教科書で標準的に扱われる箱型ポテンシャル (AN 5.2 節) を用いれば, 波動関数は有限の領域内に閉じ込められるので, 規格化積分は発散しない[§].

[§] 類似の考え方として, 周期的境界条件がある. この場合, 波動関数は周期的に無限に広がるとするが, 規格化積分の積分範囲を周期の単位領域とすれば, やはり規格化積分は発散しない.

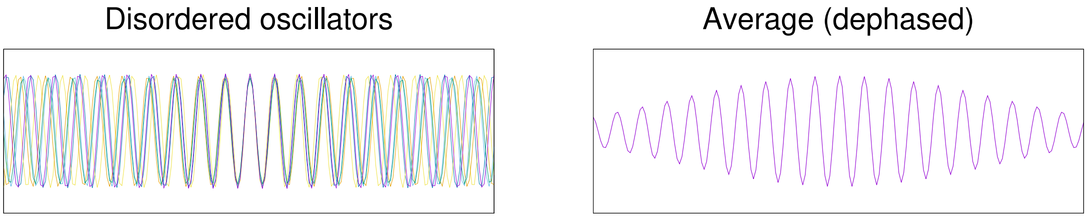

図 2.1　波数のずれた波 (左) の重ね合わせによる局在化 (右)

一方, 重ね合せによって波動関数を局在させるという考え方もある. 図 2.1 のように波長のずれた波を重ね合わせると, 中心から離れるにつれて強く打消し合う. このように, 波数 k の値が少しずつ異った一連の ψ_k を重ね合せ干渉させると, 局在した波束が得られる.

上記を式で表すには, 次のように考えるとよい. ある k の値 k_0 を中心として適当な幅を持つような重み因子 w_k を設定し,

$$\psi_{\mathrm{wp}}(x,t) = \sum_k w_k \psi_k(x,t) \tag{2.14}$$

とする. あるいは, 連続的な重み関数 $w(k)$ を設定して

$$\psi_{\mathrm{wp}}(x,t) = \int w(k)\psi_k(x,t)dk \tag{2.15}$$

とする. 典型的な例として, Gauss 関数型の波束について次節で述べる.

ここで, 各成分 ψ_k は定常状態の Schrödinger 方程式 (2.8) の固有関数だが, それらの重ね合せである ψ_{wp} は固有関数ではない. しかし, これは ψ_{wp} の欠陥ではない. 時間に依存しない Schrödinger 方程式の固有関数であることは, 単に確定したエネルギーを持つ定常状態であることを示すに過ぎない. より基本的な物理法則は時間依存 Schrödinger 方程式 (2.2) であり, それによって波動関数 $\psi_{\mathrm{wp}}(x,t)$ の振舞いが記述される.

2.3　Gauss 型波束

式 (2.15) の重み関数として

$$w(k) \propto \exp(-a^2(k-k_0)^2/2) \tag{2.16}$$

を用いると,

$$\psi_{\mathrm{wp}}(x,t) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-a^2(k-k_0)^2/2)\psi_k(x,t)dk \tag{2.17}$$

となる．この積分は若干面倒だが容易で¶, 結果は

$$\psi_{\rm wp}(x,t) \propto \left(1+\frac{i\hbar t}{ma^2}\right)^{-1/2} \exp\left[-\frac{(x-\hbar k_0 t/m)^2}{2a^2(1+i\hbar t/ma^2)} + ik_0 x + \frac{i\hbar k_0^2}{2m}t\right] \tag{2.18}$$

となる．これは $t=0$ では

$$\psi_{\rm wp}(x,0) \propto \exp\left[-\frac{x^2}{2a^2} + ik_0 x\right] \tag{2.19}$$

のように, $x=0$ にピークをもち, 幅は $\simeq a$ である．

■**問題**　式 (2.18) を導け．

確率密度もガウス型

$$|\psi_{\rm wp}(x,t)|^2 \propto \exp\left[-\frac{(x-\hbar k_0 t/m)^2}{a^2(1+\hbar^2 t^2/m^2 a^4)}\right] \tag{2.20}$$

で, ピークと幅は

$$\text{ピーク位置} \ = \frac{\hbar k_0}{m}t, \qquad \text{波束幅} \ \simeq a\sqrt{1+\frac{\hbar^2 t^2}{m^2 a^4}} \tag{2.21}$$

のように時間に依存する．すなわち, 波束中心は一定速度 $\hbar k_0/m$ で移動する．この値は, 重み関数 $w(k)$ の中心 k_0 で決まる．波束の幅は, 時間に沿って広がっていく．

この波束の規格化積分は収束することを示すことができる．

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_{\rm wp}(x,t)|^2 dx = \text{有限} \tag{2.22}$$

この意味で, この波束は平面波成分 $\psi_k(x,t)$ とは異なり, 自由粒子の記述として物理的に許容可能なものとなっている．ただし, 式 (2.15) の下でも触れたように, $\psi_{\rm wp}(x,t)$ は定常状態の Schrödinger 方程式の解 (固有関数) にはなっていない．

2.4　最小不確定性波束

Gauss 波束における位置と運動量の不確定性について見てみよう．

$$\psi(x) \propto \exp\left(-\frac{x^2}{4\sigma_x^2}\right) \tag{2.23}$$

を考える．σ_x は波束の幅を表す．

¶　公式 $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2+ibx}dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}e^{-b^2/4a}$ を使う．

■**問題**　式 (2.23) の $\psi(x)$ は

$$\psi(x) = \frac{1}{(2\pi\sigma_x^2)^{1/4}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\sigma_x^2}\right)$$

により規格化されることを示し, $\sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle$, すなわち σ_x^2 は x^2 の期待値に等しいことを確かめよ.

この状態 ψ の運動量表示 $\psi(p)$ は, $\psi(x)$ の Fourier 変換

$$\psi(p) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) e^{ipx/\hbar} dx \tag{2.24}$$

により与えられる. 積分を実行すれば,

$$\psi(p) \propto \exp\left(-\frac{p^2\sigma_x^2}{\hbar^2}\right) \tag{2.25}$$

が得られる[‖]. 式 (2.23) と (2.25) より, σ_p を次式により定義する.

$$\exp\left(-\frac{p^2}{4\sigma_p^2}\right) = \exp\left(-\frac{p^2\sigma_x^2}{\hbar^2}\right)$$

すると,

$$\sigma_x\sigma_p = \frac{\hbar}{2} \tag{2.26}$$

が得られる. $\sigma_x = \sqrt{\langle x^2 \rangle}$ および $\sigma_p = \sqrt{\langle p^2 \rangle}$ は x と p の不確定性を表し, Heisenberg の不確定性関係は

$$\sigma_x\sigma_p \geq \frac{\hbar}{2} \tag{2.27}$$

であるから, 上の式 (2.26) は, 式 (2.23) の Gauss 波束が最小の不確定性を持つことを示している.

‖ 指数部分を平方完成して,

$$-\frac{x^2}{4\sigma_x^2} + \frac{ipx}{\hbar} = -\frac{1}{4\sigma_x^2}\left(x - \frac{2ip\sigma_x^2}{\hbar}\right)^2 - \frac{p^2\sigma_x^2}{\hbar^2}$$

より, 右辺最終項が積分後に残る.