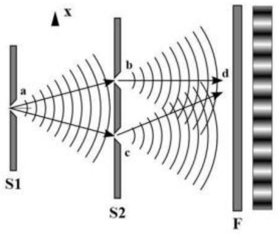
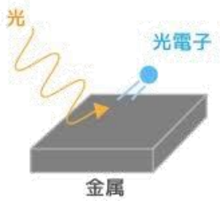
〈光の二重性〉



高校物理の既習内容だが、ヤングの実験により光の干渉（波動性）が示され、光電効果により光子の存在（粒子性）が示される。



光を波動とみなすと、そのエネルギーEは振動数に比例し、$E = h\nu \cdots$①
また、一般の粒子のエネルギーは特殊相対性理論に基づくと、

$$E = m_v c^2 = \frac{m_0}{\sqrt{1-(v/c)^2}} c^2$$

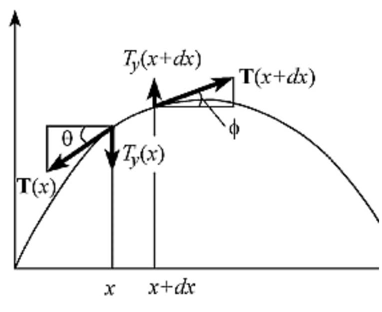
と表せる。この式から、$E^2 = ({m_0}^2c^2 + {m_v}^2v^2)c^2 = {m_0}^2c^4 + p^2c^2$が求まる。これを$m_0 = 0$の粒子すなわち光子の場合に当てはめて考えると、①を用いて$h\nu = pc$ つまり$p = h/\lambda$（ド・ブロイ波長に関する式）が求まる。この式は、光の波動としての性質（波長）と光子としての性質（運動量）をつなげるという意味で非常に重要な式である。

参考

二重性を持つのは何も光だけではない。電子や X 線などの微視的な物質も同様の性質を持つ。それらの物質一般に関する波動現象をド・ブロイ波（物質波）とよぶ。

〈波動方程式〉

前述の通り、量子化学で扱う微視的な物質は波動性を持つ。よって、波動の運動を記述するために、一次元の波動方程式を導く。



一次元の波である一様な弦の振動を考える。弦の微小部分$x \sim x + dx$の運動方程式は、右図のように考えると、

$$\begin{cases} 0 = T(x+dx)\cos\phi - T(x)\cos\theta \cdots ② \\ \rho dx \times \ddot{y} = T(x+dx)\sin\phi - T(x)\sin\theta \cdots ③ \end{cases}$$

ただし、ρ, Tはそれぞれ弦の密度、張力を表す。
$\phi, \theta \ll 1$のとき
②より、$T(x+dx) = T(x)(=T)$ これと③より、$\rho dx \times \ddot{y} = T(\tan\phi - \tan\theta)$
$dx \to 0$ のとき $\tan\phi - \tan\theta \to \dfrac{\partial^2 y}{\partial x^2} \times dx$なので、$\ddot{y} = \dfrac{T}{\rho}\dfrac{\partial^2 y}{\partial x^2}$となる。（一次元の波動方程式）

（続き）

次に、この方程式を解く。$v = T/\rho$とし、$y = A(x)\cos(\omega t + \phi)$を基準振動として代入すると、

$A''(x) = -\left(\frac{\omega}{v}\right)^2 A(x) \to A(x) = A\sin\left(\frac{\omega}{v}x + \theta\right)$となる。このとき、弦の両端が固定されていること（境界条件）を考えると、$A(0) = A(l)$が言える。（lは原点でない弦端のx座標）

$\theta = 0, \frac{\omega l}{v} = m\pi$なので、結局、基準振動（特殊解）は$A\sin\frac{m\pi x}{l}\cos\left(\frac{m\pi v}{l}t + \phi\right)$となる。

参考

・上の結果より、一次元の波動方程式の一般解は$\sum A_m \sin\frac{m\pi x}{l}\cos(\frac{m\pi v}{l}t + \phi_m)$。これは、$\left\{\sin\frac{\pi x}{l}, \sin\frac{2\pi x}{l}, \sin\frac{3\pi x}{l}, \cdots\right\}$を基底とする線形ベクトル空間で、各特殊解を線形結合したものである。詳しくは「振動・波動論」を各々調べることを勧める。

・$v = \frac{\omega l}{m\pi} = 2\pi f_m \times \lambda_m = v_m$より、$v = \frac{T}{\rho}$は波の伝播速度と等価であることが理解できる。

〈波動方程式の解の意味〉

一次元の波動方程式の解は、波動性を持った物質の運動を数式的に表している。電子等もその式に則った運動をするのである。ここで、これまでの古典力学と異なるのは、これまでの位置ベクトルにあたる値が波動として与えられるということ、つまりある時刻tを定めても粒子の位置rが一つに確定しないのである。しかし、実際に、粒子の存在が流体のように分布していることはあり得ない。よって、解として与えられた波動が表すのは「粒子がその時間にその位置に存在する確率の分布」であると考えられる。

上で求めた解の形を見ると、この確率分布は位置と時間によって変化するように見えるが、エネルギーについて閉じた系においては確率が時間によって変化することはない。（任意の位置で解の波動が$\cos(\omega t + \phi)$で振動するのでこれによる影響がキャンセルされるため。）
結局のところ、確率分布は位置のみに依存する関数$A\sin\frac{m\pi}{l}x$で表せる。

参考

・$y = \psi(x)\cos(\omega t + \phi)$を波動方程式に代入すると、$\psi''(x) = -\left(\frac{\omega}{v}\right)^2\psi(x)$となり、時間に依存しない微分方程式が得られる。これにより、上の事実を数式的にも確認できる。

・正確には、確率分布を表すのは波動関数$\psi(x)$というより、$|\psi(x)|^2$である。（理由は後述）

〈シュレーディンガー方程式〉

波動方程式は波動性を持つ一般の物質の運動を記述するのに用いる。そこでさらに、波動性に加えて粒子性も持つような物質一般の運動（存在確率）を示す式を考える。そのためには、波動方程式に関して、波動性と粒子性をつなげる式$p = h/\lambda$を用いれば良い。

波動方程式の解のうち存在確率に関わる部分$\psi(x) = A\sin\frac{m\pi}{l}x$を考えると、前述の通り、$\psi''(x) = -\left(\frac{\omega}{v}\right)^2\psi(x)$となる。ここで、$\frac{\omega}{v} = \frac{2\pi f}{\lambda f} = \frac{2\pi p}{h} = \frac{p}{\hbar}$より、$\psi''(x) = -\left(\frac{p}{\hbar}\right)^2\psi(x)$が成立する。この時点で上記の目的は達成されているが、$p^2 = 2mK = 2m\{E - U(x)\}$を用いて整理することで、以下の式を導出できる。

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + U(x)\right)\psi(x) = E\psi(x)$$（定常状態におけるシュレーディンガー方程式）

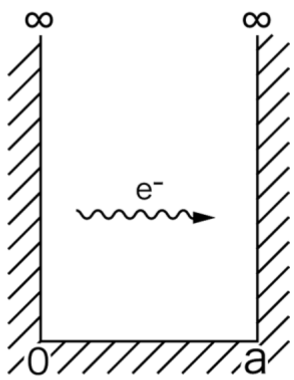
この式によって、我々は閉じた場のポテンシャルエネルギーさえ分かれば、そこにおける電子等の存在確率の分布およびその固有エネルギー量を求められるようになったわけである。

参考

わざわざ上の変形を施した理由は$\psi(x)$の固有値問題の形に帰着させ、式として解きやすい形にするため。また、（　）内の演算子項をまとめてハミルトニアンと呼ぶ。余談だが、ハミルトニアンの定義は解析力学と量子力学において異なる。そこに共通しているのは位置、運動量を用いてその物体の全エネルギーを記述しているという点にある。

簡単な例でシュレーディンガー方程式を解いてみよう。

（例１）　一次元井戸型ポテンシャル（$0 \leq x \leq a$では$U = 0$, 他では$U = \infty$）



シュレーディンガー方程式を立てると、$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = E\psi(x)$

これを単振動型の運動方程式と同様に解くと、$\psi(x) = A\sin kx$

（cos型は$x = 0$で振動して境界条件を満たさないので解でない）

境界条件より、$\psi(a) = 0$なので、$k = \frac{n\pi}{a}$　（$n \in \mathbb{N}$）

よって、求める解は

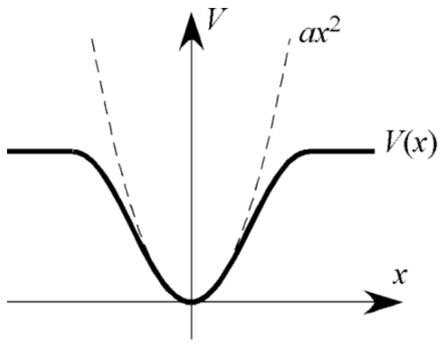
$$\psi(x) = A\sin\frac{n\pi}{a}x,\ E = \frac{h^2n^2}{8ma^2}$$となる。

このとき、Aは０でない任意定数で、nは振動の量子数を表す。

（例２）　調和振動子（$U=\frac{1}{2}m\omega^2x^2$）

シュレーディンガー方程式を立てると、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)=(E-\frac{1}{2}m\omega^2x^2)\psi(x)$$



$x=\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}X, E=\frac{\hbar\omega}{2}\varepsilon$ とすると、$-\frac{d^2\psi}{dX^2}=(\varepsilon-X^2)\psi$となる。

これから上式を満たすψ, Eを求めるが、過程が複雑なので、結果から先に読んでも別に構わない。

まず、これを満たすψを推測する。具体的な手法としては、εとXが

混ざっている状態を解消するために、Xが十分に大きいときを考える。このとき、

このとき、$\frac{d^2\psi}{dX^2}=X^2\psi$ これを解いて$\psi=He^{-\frac{X^2}{2}}$となる。よって、元の方程式

の解もこれに類似した形$\psi=H(X)e^{-\frac{X^2}{2}}\cdots$①になると推測を立てることができる。

次に、①を元の方程式に代入すると、

$$\left(\frac{d^2}{dX^2}-2X\frac{d}{dX}+\varepsilon-1\right)H(X)=0\cdots②$$

任意のXの関数$H(X)$をテイラー展開した形で、$H(X)=\sum a_kX^k$と表し、②に代入する。

$$\sum_{k=2}k(k-1)a_kX^{k-2}-2\sum_{k=1}ka_kX^k+\sum_{k=0}(\varepsilon-1)a_kX^k=0$$

$$\sum_{k=0}(k+2)(k+1)a_{k+2}X^k-2ka_kX^k+(\varepsilon-1)a_kX^k=0$$

これが任意のXについて成り立つので、

$$(k+2)(k+1)a_{k+2}-2ka_k+(\varepsilon-1)a_k=0\rightarrow a_{k+2}=\frac{2k+1-\varepsilon}{(k+2)(k+1)}a_k$$

これを満たすような任意の$H(X)$は上の方程式の解である。しかし、一つ気を付

けなければならないのは$\psi=H(X)e^{-\frac{X^2}{2}}$が有界関数である必要がある。つまり、

発散してはならないということだ。これはψが存在確率分布を表すことから考えて明らかである。

実際に、$a_k=0$となるようなkが存在しないならば、ψは発散する。（理由は参考参照）よって、$\varepsilon=2n+1(n\in\mathbb{Z}_{>0})$である必要がある。
従って、求める解は

$$\psi(x)=AH\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right)e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}},E=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)\text{となる。}$$

このとき、Aは0でない任意定数で、nは振動の量子数を表す。

参考

・$a_k=0$となるkが存在しないとき、$\sum a_k X^k$の項の中でkが十分に大きい部分は$a_{k+2}\cong\frac{2}{k}a_k$で、$e^{X^2}=\sum_{k=0}\frac{X^{2k}}{k!}$の各項に近似できるので、$\psi\cong e^{X^2}\times e^{-\frac{X^2}{2}}=e^{\frac{X^2}{2}}$
よって、ψは発散する。

・$H(X)$についてだが、初期係数a_0,a_1は任意にとって良い。しかし、nが奇数の時は$\varepsilon=2n+1$という条件だけではa_{2m}の発散が止められないので、$a_0=0$が必要。同様に、nが偶数の時は$a_1=0$が必要になる。それを踏まえると、$H(X)$は有限項の多項式になり、以下のようになる。（n次の$H(X)$を特に$H_n(X)$とする）

$$H_0(X)=a_0,H_1(X)=a_1X,H_2(X)=a_0(1-2X^2),H_3(X)=a_1\left(X-\frac{2}{3}X^3\right)\cdots$$

このような性質を持つ多項式$H_n(X)$をエルミート多項式といい、数式表示すると

$$H_n(X)=(-1)^n e^{X^2}\frac{d^n}{dx^n}e^{-X^2}\text{が考えられる。}$$

その過程を説明するためにはルジャンドル多項式、ロドリゲスの公式等を示す必要があるので、このプリントでは省略する。

〈波動関数の規格化〉

波動関数の2乗$|\psi(x)|^2$は粒子の存在確率に比例する。これは、エネルギーEが振幅の2乗に比例すること（波動性）と$E=h\nu\times$粒子数（粒子性）を考えれば理解できる。

よって、$\int_{-\infty}^{\infty}|\psi(x)|^2\,dx=$確率の総和の整数倍、となる。これが1になるように$\psi(x)$の係数の任意定数の部分を決定することを「波動関数の規格化」という。

（例1）だと、$\int_{-\infty}^{\infty}\left(B\sin\frac{n\pi}{a}x\right)^2dx=1\rightarrow B=\pm\sqrt{\frac{2}{a}}$となるわけだ。これをすることで、$|\psi(x)|^2$を粒子の存在確率に比例する関数から存在確率そのものに昇華させることができるのだ。

最後に、上で得たシュレーディンガー方程式の解をもう一度見てみる。
（例１）
・これは箱の中の粒子の存在確率分布を考えるのと同義。

・mが小さいとE_nの値はより離散的なもの（量子的）になり、大きいと連続的なもの（古典的）になる。同様に、aが小さいとψやE_nの値はより量子的になり、大きいと古典的なものになる。

・$U=0$であっても物体は少なくとも正のエネルギー$E_1=\frac{h^2}{8ma^2}$をもつ。(ゼロ点エネルギー)つまり、常に何らかの運動をしていると言える。
（例 2）
・これは任意のポテンシャル場における平衡点での粒子の存在確率分布を考えるのと同義（平衡点に限りなく近い範囲のポテンシャル場は二次関数の形で近似できるため)。二原子分子の振動運動を考えるときにも用いられる。
・(例１）と同様に、ゼロ点エネルギーが存在する。つまりゼロ点振動が起こるのだ。

・(例１）と違い、$\Delta E=E_n-E_{n-1}=\hbar\omega$は$n$によらない。まるで粒子が一粒あたり$\hbar\omega$のエネルギーをもつ粒を放出・吸収するかのようである。

・$E_n=U(=\frac{1}{2}m\omega^2x^2)$として、$x$について解くと、$x=\pm\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}(2n+1)}$となる。古典力学では、これは粒子の存在範囲の境界を表す。しかし量子力学ではこの考えは誤りである。理由は

$|x|>\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}(2n+1)}$においても$\psi\neq 0$ となるxが存在するからである。(トンネル効果)

物質の存在が波動関数の形で表されるからこそ、粒子性から導かれる結果が必ずしも正しくならない。ここに我々は微小粒子の二重性の限界を見ることができる。

以上が第１回～第５回の講義内容の復習となる。