量子力学入門　第12回　固有値・固有関数と観測値のゆらぎ　小山　裕

【前回の復習から固有値問題へ】

先週、磁気量子数 m についてお話をしました。角運動量 L が　$L = r \times p$　で与えられ、量子力学では、運動量が微分演算子、　$p = -i\hbar\nabla\left(= -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}\right)$　となりますから、これを　$L = r \times p$　に入れると、量子力学の角運動量になることを示しました。 このベクトル積を実行すると、角運動量 L のz成分（電子の軌道運動平面を x−y 平面としています）は $L_z = xp_y - yp_x = -i\hbar\left(x\dfrac{\partial}{\partial y} - y\dfrac{\partial}{\partial x}\right) = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial \varphi}$　と変形できるので、　$y(\varphi) = e^{im\varphi}$　の形の波動関数を作用させると、

$L_z y(\varphi) = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial \varphi}y(\varphi) = m\hbar \times e^{im\varphi} = m\hbar y(\varphi)$　となります。　$H\Psi = E\Psi$　の関係が成り立つときに、ハミルトニアン H という演算子に対して、Ψを固有関数といって、E を（エネルギー）固有値といったのと同じように、　$y(\varphi) = e^{im\varphi}$　が角運動量 L のz成分の演算子に対する固有関数で、　$m\hbar$　が固有値となります。m の意味は、従って、角運動量の大きさが $L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ の時、角運動量のz成分が量子化されて、離散的な値 $m\hbar$ しか取れないことを意味しています。

ここで、磁気量子数 m は、方位量子数エル（これも整数）と関係して、　$|m| \le l$　（ゼロを含む）の整数値をとります。ここで、$L_z y(\varphi) = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial \varphi}y(\varphi) = m\hbar \times e^{im\varphi} = m\hbar y(\varphi)$　あるいは　シュレジンガーの波動方程式 $H\Psi = E\Psi$ は、同じ形をしていることに気づきます。いずれも何らかの演算子×関数＝定数×元の関数という形になっています。ここで、「×」と書いたのは少し正しくなくて、正確には演算子ですから、関数に作用させる・・・という意味になります。具体的には、角運動量演算子のz成分 L_z は

$L_z y(\varphi) = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial \varphi}y(\varphi) = m\hbar \times e^{im\varphi} = m\hbar y(\varphi)$ですから

$L_z = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial \varphi}$　ですし、電子の全エネルギー・・つまり、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの総和であるハミルトニアン H は $-\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + \left(-\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{q^2}{r}\right)\psi = E\psi$ と $H\Psi = E\Psi$　ですから、これを比較すると、$H = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \left(-\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{q^2}{r}\right)$　ということになります。第一項が運動エネルギーで、第二項目がこの場合はクーロン力によるポテンシャルエネルギーです。これは古典的には運動エネルギーが $\dfrac{p^2}{2m}$　と与えられることに対応して、量子力学では、運動量演算子　$p = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$　三次元では $p = -i\hbar\nabla$ で与えられることに対応しています。この $\nabla^2 \equiv \Delta$ 演算子は電磁気学でも出てきたと思いますが、一次元のデカルト座標系では

$\nabla^2 = \dfrac{\partial^2}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial y^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial z^2}$　という二階の偏微分を行なう演算子です。

このような　何らかの演算子×関数＝定数×元の関数　という形になる問題は、線形代数や行列の数学で古くから研究されてきた問題で、**固有値問題**と言っています。量子力学の問題に限らず、一般にこの関係を満たす「関数」を「**固有関数**」といって、**演算子を関数に作用させた結果得られる「定数」を「固有値」**といっています。
もっと一般的には、この演算子はこの場合は微分という数学的演算を行なうものですが、微分などに限らず単なる変数でもよいです。行列の場合が、その意味がもうちょっと良く分かりますので説明しますと、N 行 n 列の行列 A と、n 行1列の列ベクトルcをかけた結果が、ベクトルcの定数倍 λ になっているとき、つまり　$Ac = \lambda c$　の時、λ とcをそれぞれ、行列 A の固有値、固有ベクトルであると言っています。
もし、固有ベクトルでないベクトルに行列 A をかけると、元のベクトルとは違う方向のベクトルが生じることになります。つまり、行列 A に固有ベクトルをかける場合は、方向は元のベクトルと同じで、大きさだけが λ 倍されたベクトルとなりますが、もし固有ベクトルでない場合は、方向も大きさも元のベクトルと違うベクトルが作られる･･･という意味があります。
微分演算子などの場合の固有値、固有関数も、一種のベクトルと考えることが出来ます。つまり、関数は無限個の変数の値に対して、無限個の関数の値を並べたベクトルと考えることができます。
例えば、少しここで簡単な固有値問題の例題を示しましょう。演算子のことを英語で operator といいますので、演算子を O と表します。

例題1

$O = \frac{d}{dx}$ の時、固有値、固有関数を求めなさい。

この場合は $O\varphi(x) = \lambda\varphi(x)$ に $O = \frac{d}{dx}$ を代入すると、線形の微分方程式　$\frac{d}{dx}\varphi(x) = \lambda\varphi(x)$　が得られます。これを解くと　$\varphi_\lambda(x) = Ce^{\lambda x}$　が得られます。実際にこの関数を微分方程式に代入すると、解であることが分かります。この場合、$\varphi_\lambda(x)$ が固有値 λ に対する固有関数です。λ は任意の数ですから、この場合は固有値、固有関数の組が無数にあることになります。

【観測値の期待値とユラギ】

次に観測できる値の期待値とその値の**ユラギ**についてお話をします。ユラギは、その値の変動幅、変化する範囲をいいます。**期待値**については、これまでも水素原子の周りの電子が最も見つかりやすい軌道半径などの例で示してきたように、**最も高い確率で見出される「観測可能な物理量」**という意味でした。つまり、色々な半径で見つかる可能性がある軌道半径の平均値です。参考書にはその例として、試験の点数の場合が出ています。身近で分かりやすいのでそれを例にとって説明しましょう。これは初歩的な統計の問題です。平均値つまり期待値と、ユラギ（つまり統計では分散）それらの意味についての復習です。
10人のクラスで、ある試験を行なった結果、色々な点数をとる人が居るわけですが、10点満点でその点数の分布がこのようになったとします。

0点	1点	2点	3点	4点	5点	6点	7点	8点	9点	10点
0人	0人	0人	1人	1人	2人	3人	2人	0人	1人	0人

平均点･･･これを $\langle x \rangle$ と表しておきます･･･は、もちろん合計の得点を計算して、クラスの人数で割ればよいわけですから、

$$\langle x \rangle = \frac{1\times0+2\times0+3\times1+4\times1+5\times2+6\times3+7\times2+8\times0+9\times1+10\times0}{10} = \frac{58}{10} = 5.8\text{点}$$

となります。量子力学で「位置」や「運動量」などの期待値＝平均値を求める方法も、これと全く同じです。つまり、1点及び2点を取る確率は0／10でゼロ、3点を取る確率は 1/10 で 0.1・・・・となります。つまり、量子力学的な表現をすると、観測可能な物理量(この場合点数)、点数xの平均値$\langle x \rangle$＝期待値は規格化された確率分布、つまりそれぞれの点数xの規格化された確率分布を P(x)として、この場合は、1点が 0/10、2点が 0/10、3点が 1/10、4点が 1/10、5点が 2/10・・・・・$\langle x \rangle = \sum x \times P(x)$で計算できることが理解できると思います。点数の場合は、xは1点とか2点という離散的な値ですから、Σという足し合わせ操作をしますが、量子力学のような物理では、観測される物理量xは「位置」や「運動量」等ですから、1や2という離散的な値ではなく、連続的な値です。従ってΣの足し合わせるという操作は、積分する操作に置き換えることができますから、規格化された波動関数が$\psi(x)$であれば、確率密度分布 *P(x)*は$P(x)=\psi^*(x)\times\psi(x)$で与えられるので、物理量xの期待値＝平均値は

$$\langle x \rangle = \sum x \times P(x) \Rightarrow \int_{\text{全空間}} xP(x)dx = \int_{\text{全空間}} \psi^*(x)\times x \times \psi(x)dx$$

で計算できることになります。ここでxと書くと、位置の変数と紛らわしいので、今後は物理量を$\hat{A}$ (A ハットと読みます)と表しておくことにします。つまり、もちろん同じですが

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum \hat{A} \times P(x) \Rightarrow \int_{\text{全空間}} \hat{A}P(x)dx = \int_{\text{全空間}} \psi^*(x)\times \hat{A} \times \psi(x)dx$$

ということになります。$\hat{A}$は例えば電子が発見される場所、つまり「位置」だけではなく、電子のエネルギーや、運動量等、その他なんでも計算することができます。

次に**物理量の「ユラギ」**についてです。先ほどの点数の例に戻ります。点数分布の場合には、ユラギとは、平均の点数からどれだけずれているか・・・という統計的な値です。つまり　$A-\langle A \rangle$　で計算できると考えられます。点数の例では、平均点が5．8点でしたから、平均からのずれは

(0 点 x0 人−5.8 点)＋(1 点 x0 人−5.8 点)＋(2 点 x0 人−5.8 点)＋(3 点 x1 人−5.8 点)＋(4 点 x1 人−5.8 点)＋・・・・・(9 点 x1 人−5.8 点)＋(10 点 x0 人−5.8 点)

になりますが、この括弧の中の最初の点数の合計は当然、総点数ですから、58点になりますし、平均点の合計も、もちろん5．8点×人数の10人で58点になるので、この計算結果は当然ゼロになります。そこで、平均値からのずれを表すために、その平均値からのずれは、平均値からプラスとマイナスの両方があるわけですが、このずれを全てプラスだけにして、ずれを足し合わせてずれ具合を示すために、そのずれの二乗を足し合わせて平均をとることにします。これをユラギ・統計の言葉では**分散**とします。分散の平方根を**標準偏差**といいます。これは　$\langle F \rangle = \left\langle \left(A-\langle A \rangle\right)^2 \right\rangle$　となります。

二乗の部分を展開すると、

$$\begin{aligned}
&\langle F \rangle = \left\langle \left(A-\langle A \rangle\right)^2 \right\rangle \\
&= \left\langle A^2 - 2A\langle A \rangle + \langle A \rangle^2 \right\rangle = \langle A^2 \rangle - 2\langle A \rangle\langle A \rangle + \langle A \rangle^2 \\
&= \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2
\end{aligned}$$

となります。つまり、観測値の二乗の平均と、観測値の平均の二乗の差で計算されることになります。このことを、量子力学の問題に適用してみます。最初の例は、ポテンシャルにとらわれた電子のエネルギーの期待値とユラギを求める問題です。当然ですが、エネルギー

期待値ははじめから分かっていて、エネルギー固有値 E ですが、ポテンシャルにとらわれた電子のエネルギーのユラギは無い・・・つまりエネルギーは確定するという結果が得られます。これは当然のことで、エネルギー固有値 E がある・・・ということ自体を示しているに過ぎませんが。具体的に示すと、ポテンシャルエネルギーV にとらわれた1個の電子のシュレジンガー波動方程式は $\begin{array}{c} Hu = eu \\ \left(-\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)u = eu \end{array}$ です。エネルギー演算子を $\hat{H}$ 、その観測される値を E、固有値を e とします。何らかの測定方法でエネルギーを測定したとき、E が得られますが、この E は測定のたびに統計的に色々な値を示すでしょう。一方、e はエネルギー固有値ですから、一定の値です。エネルギーの期待値は

$\langle E \rangle = \int_{全空間} u^* \hat{H} u \quad dV$ で計算できます。しかしシュレジンガーの波動方程式は $\hat{H}u = eu$ ですから、上のエネルギー期待値を計算する式は $\langle E \rangle = \int_{全空間} u^* \hat{H} u \quad dV = \int_{全空間} u^* eu \quad dV = e\int_{全空間} u^* u \quad dV = e$

波動関数は規格化されているので、積分はもちろん1になるからです。当たり前の結果ですが、エネルギー観測値E期待値＝平均値は、エネルギー固有値である e になります。

次にエネルギーのユラギの計算です。ユラギは $\langle F \rangle = \langle E \rangle^2 - \langle E^2 \rangle$ ですが、最初の項の $\langle E \rangle^2$ は、もちろん e^2 だから、第二項を計算してみましょう。

$$\langle E^2 \rangle = \langle E \times E \rangle$$

$$= \int_{全空間} u^* E \times Eu \quad dV = \int_{全空間} u^* \hat{H} \times \hat{H} u \quad dV$$

$$= \int_{全空間} u^* \hat{H} \times eu \quad dV = e\int_{全空間} u^* \hat{H} u \quad dV = e\int_{全空間} u^* eu \quad dV = e^2 \int_{全空間} u^* u \quad dV = e^2$$

従って、ユラギはゼロになり、水素原子のエネルギーの値はユラギが無く、つまり平均値からずれて観測されることはなく、全く確定していることを意味しています。

【例題】次の演算子に対する固有値、固有関数を求めなさい。

(1) $o = \frac{d}{dx} + x$ 　ヒント　$\varphi(x) = e^{z(x)}$ としてみてください。

(2) $o = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d}{dx}$ 　ヒント　$\varphi(x) = e^{Dx}$ 　とおいてみてください。

回答

固有値をλ、任意定数を C とすると、ヒントから

$\frac{dz(x)}{dx} + x = \lambda$ 従って、固有値λに対して、固有関数は $\varphi(x) = Ce^{-\frac{x^2}{2} + \lambda x}$

(2)　$D^2 + D = \lambda$ 　よって　$D = \frac{1}{2}\left(\pm\sqrt{4\lambda + 1} - 1\right)$