量子力学入門　第５回　　波動関数が意味する事（確率解釈）　　　小山　裕

【シュレジンガー波動方程式の作り方】

波動方程式から得られるものは、第一に**波動関数**、そして第二に**固有値**です。前回の講義では、電子の振る舞いを表す「シュレジンガーの波動方程式」を導きました。それは、一次元では、次のような形をした偏微分方程式でした。

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=E\psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+V(x,t)\psi=\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x,t)\right\}\psi$$

三次元空間では、

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=E\psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+V(r,t)\psi=\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r,t)\right\}\psi$$

と書きます。ここでΨ（ギリシャ語でΨプサイといいます）は波動関数で、E がエネルギー固有値です。∇は電磁気学でも出てきますが、「ナブラ」と呼び、直交座標系では $\nabla^2\equiv\Delta=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ です。そして、この｛｝の中は、**ハミルトニアン**で、考えている**系の全エネルギー（運動エネルギー+ポテンシャルエネルギー）**です。これは E（エネルギー）であるわけですが、演算子であることを示すためにハミルトニアンといっており、H で表しています。そして $H\psi=E\psi$　という形でシュレジンガーの波動方程式が表されます。

シュレジンガーの**波動方程式の簡単なレシピ**（作り方）は以下のようになります。この通りに進めば、誰でも具体的な問題を量子力学的に解く波動方程式を作る事が出来ます。

① 古典力学つまりニュートン力学で、その系のエネルギーを表す。エネルギーE は、運動エネルギーT とポテンシャルエネルギーU の足し算（和）で、E=T+U です。

② エネルギーを空間座標 r と運動量 p を変数として表す。大抵の場合、運動エネルギーは運動量 p の関数として与えられる。ポテンシャルエネルギーU は座標 r の関数で与えられる。

③ エネルギーの中の運動量 p の部分を運動量演算子 $\frac{\hbar}{i}\nabla=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$（一次元ならば）で置き換えたものがハミルトニアン H です。

④ Ψを波動関数として作られるΨH＝EΨという固有値問題が、この解くべきシュレジンガー方程式となります。

全エネルギーであるハミルトニアンのうち、ポテンシャルエネルギーの項を具体的に数式で表して、このシュレジンガー波動方程式を解くことができれば、電子の波動としての解答が得られます。しかし、電子を波動として表した**波動関数 ψ は何を表しているか・・**・が問題です。

【波動関数が意味するもの】

古典的なニュートン力学の運動方程式であれば、その解は電子のある時間での位置を示すことになりますが、これは電子を粒子としてみた場合です。しかし電子の波動性としての解は、粒子と

して電子が一個という・・ニュートン力学の議論とは異なります。それではシュレジンガーの波動方程式を解いて得られるΨという波動関数は電子の個数を表しているか。それでは大変困ったことになります。何が困るかというと、先週示したように、波動関数は複素指数関数になります。例えば$\psi = Ae^{i(\omega t - kx)}$ のような形です。しかし、もしこの波動関数Ψが電子の数そのものを表しているとすると、これは sin などの三角関数であらわされるように周期関数ですから、場所的にそして時間的に、周期的にいわばどこにでも電子がある・・・ということになってしまい、世の中に現実に見られる現象と全く違う結果になります。
そこで考えられたのが、**マックス・ボルンによる「確率解釈」**という仮説です。つまり、シュレジンガーの波動方程式を解いて得られるΨという**波動関数は、電子が存在する確率を表す**というものです。そして、波の強度が、電子の存在する確率に対応すると考えることができる。
ばねが振動する波を考えてみます。電子の波動と同じ波です。そこで、ばねのエネルギーE は、ばね定数を k として、$E = \frac{1}{2}kx^2$　（ここで、x は、ばねの伸びです）と表されます。これは波動関数で言えば、波動関数の振幅に相当するわけですから、ばねの振動の場合に、波のエネルギーが上の式で得られることから類推できるように、電子の波動関数の強度、それに相当する**存在確率は波動関数の二乗**で求められます。波動関数は複素指数関数であるので、複素数の大きさは、**共役複素数**と掛け算することで得られます。共役複素数というのは、例えば$\psi = a + ib$　に対して、複素数の虚部の符号が反対である複素数ですから、$a - ib$　が共役複素数です。この共役複素数を＊をつけてψ^*と表します。つまり　$\psi^* = a - ib$ です。

【波動関数の規格化】
結局、電子の存在確率は、シュレジンガーの波動方程式を解いて、Ψという波動関数が得られたら、Ψ×Ψ＊で与えられることになります。この共役複素数と、もとの複素数をかけると、その結果は複素数ではなく、実数となり、これが電子の存在確率を示すことになります。
そして、電子は波として存在するとしても、空間中のどこかには実際にあるわけですから、存在確率として与えられたとしても、電子が存在すると考えられる空間中で、その存在確率を積分すれば、電子が 1 個であれば、存在確率の積分は 1 になるはずです。つまり、
$\int_{\text{電子が居る場所の下限}}^{\text{電子が居る場所の上限}} \psi(x)\psi^*(x)dx = 1$　とならなければいけません。これを$\boxed{\textbf{波動関数の規格化}}$といいます。
量子力学の世界では色々な独自の記号を使いますが、この共役複素関数の掛け算の積分を、全部記号で表して$\langle \psi | \psi^* \rangle \equiv \int_{\text{電子が居る場所の下限}}^{\text{電子が居る場所の上限}} \psi(x)\psi^*(x)dx = 1$と略して書いてしまいます。この$\langle \ | \ \rangle$を「ブラケット」と呼びます。

【存在確率密度】
さて、波動関数は連続的な値を持つ複素数つまり波ですから、もしある場所を決めてしまうと、電子の運動量つまり速度が決まらず、電子の存在を認識することができなくなります。**不確定性原理**です。これは前にも説明したように、波動の一般的な性質から来ています。
このとき、もし電子がいる場所に、ある幅を持たせる、つまりこの辺に電子が居る、という幅を

持たせれば、電子の運動量もある程度決まる、という限定をすることができます。
これを数式で表すと、場所にある幅を持たせる、つまりΔｘ=dx という場所の範囲で電子を見出す確率を**確率密度 *P(x)***とすると、それは電子の波動関数Ψを使って $P(x)dx = \psi(x)\psi^*(x)dx$ と書けますから、これを電子が存在するあらゆる範囲で積分した値が、電子が必ず１個ある、つまり存在確率が１であるという波動関数Ψにします。これを、無限大の深さのポテンシャルに閉じ込められた１個の電子の波動関数を使って、具体的に計算してみます。このポテンシャルを**「井戸型ポテンシャル」、あるいは「量子井戸」**と言います。波動関数自体を導くことは、次週以降にすることにします。ここでは波動関数は、このように与えられると考えます。規格化されていない波動関数Ψは $\psi' = \cos\frac{3\pi x}{L}e^{i\omega t}$ で与えられます。ここで電子は幅が L の量子井戸の中に、$\pm\frac{L}{2}$ の範囲に閉じ込められています。つまり、量子井戸の外側はポテンシャルが無限大なので、電子は存在するはずが無く、存在確率がゼロであり、量子井戸の中にしかいないと考えます。
そして何らかの係数ｋを波動関数にかけると、その波動関数が規格化されるとすると、Ψを規格化された波動関数として、

$$\begin{aligned}P(x)dx &= \psi(x)\psi^*(x)dx\\ &= k\cos\frac{3\pi x}{L}e^{i\omega t}\times k\cos\frac{3\pi x}{L}e^{-i\omega t}dx\\ &= k^2\cos^2\frac{3\pi x}{L}dx\end{aligned}$$

となりますから、これを電子が存在するはずの範囲で積分したら、その結果が１になるように係数ｋを決めてやります。
これは積分を実行して $\int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}}P(x)dx = \int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}}k^2\cos^2\frac{3\pi x}{L}dx = 1$ となるｋを決めます。ここで三角関数の公式を使います。$\cos^2\theta = \frac{1+\cos 2\theta}{2}$ という公式を使って、$k^2\int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}}\frac{1+\cos\frac{6\pi x}{L}}{2}dx = 1$
ここで、cos 関数は、２πで１周期で、１周期で積分するとゼロになりますが、幅Ｌの間に６πですから、３周期入っているのですから、いずれにしても積分はゼロになります。従って、三角関数のところの積分はゼロになり、

$$k^2\left[\frac{1}{2}x\right]_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}} = \frac{L}{2}k^2 \Rightarrow 1 \quad ,k = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

となります。従って、規格化された波動関数は $\psi = \sqrt{\frac{2}{L}}\cos\frac{3\pi x}{L}e^{i\omega t}$ と得られることになります。

シュレジンガーの波動方程式を作るときに、運動量 p を $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$ という運動量演算子で置き換えました。このように量子力学の世界では、一般に**物理量は演算子**で表現されます。このように演算子で表現される量を普通の数と区別して**ｑ数(quamtum mechanical number)**と呼ぶことがあります。これに対して、古典力学で現れるような普通の数を、**ｃ数(cardinal number)**といいます。演算子とは、関数に作用して演算を行なうものです。例えばＤという演算子 $D = \frac{\partial}{\partial x}$ は関

数 f(x)に作用して、一階の微分を行ないます。位置 r や時間 t は一見、演算子ではないように見えますが、これらもそれぞれ r をかける、あるいは t をかけるという演算を行なうと解釈すれば演算子と考えられます。波動関数の意味を考えれば、時間 t に粒子が最も存在しそうな場所、つまり位置の期待値は、場所の演算子 r を用いて$\langle r\rangle = \int r|\psi(r,t)|^2 dr = \int \psi^*(r,t) r \psi(r,t) dr$と表される。

つまり、物理量 r に存在確率の重みをつけて和をとった値が「粒子が最も存在しそうな位置・場所」と考えられるわけです。**＜＞は量子力学で、期待値を表す記号**です。期待値は q 数ではなく、普通の数、 c 数です。
これを一般化して拡張すれば、量子力学の世界では、物理量例えばエネルギーや運動量等の物理量を表す演算子 A の**期待値**・最も確率的に高い頻度で得られる物理量は$\langle A\rangle = \int \psi^*(r) A \psi(r) dr$で与えられると考えられます。例えば、ハミルトニアン H（これは全エネルギーです）の期待値を求めてみると$\langle H\rangle = \int \psi^* H \psi dr$とかけます。

ここで HΨ＝EΨですから、$\langle H\rangle = \int \psi^* H \psi dr = \int \psi^* E \psi dr = E\int \psi^* \psi dr = E$となりますから、確かにハミルトニアン H の期待値はエネルギーを表すものだということが分かります。

【例題】

$H-E$及び　$(H-E)^2$の期待値を求めなさい。

【解答例】

$$\langle H-E\rangle = \int \psi^*(H-E)\psi dr = \int \psi^*(H\psi - E\psi)dr = \int \psi^*(E\psi - E\psi)dr = 0$$

つまり H の期待値が E であることと同じことを意味している。

つぎに

$$\langle (H-E)^2\rangle = \int \psi^*(H-E)^2\psi dr = \int \psi^*(H-E)\times(H-E)\psi dr$$
$$= \int \psi^*(H-E)(H\psi - E\psi)dr = \int \psi^*(H-E)(E\psi - E\psi)dr = 0$$

これは、$\langle (H-E)^2\rangle$のような期待値（平均値）からのずれの２乗平均の平方根は、標準偏差と呼ばれ、分布の広がりを表す尺度です。これがゼロだということは、エネルギーはいつも同じ一定の値をしめすことを表し、これはいわゆるエネルギー保存則が成り立つことを表しています。