

量子力学 I (暫定版)

1 古典力学におけるエネルギー

x 軸上を運動している質点を考える. 質点の位置 x は時間 t に応じて変化する. つまり x は t の関数である. 質点の速度 v と加速度 a は

$$v = \frac{dx}{dt}, \quad a = \frac{dv}{dt} \quad (1.1)$$

により定められる. つまり位置 x を時間 t で微分すると速度 v が得られ, 速度 v を時間 t で微分すると加速度 a が得られる. 従って位置 x を 2 回微分すると加速度 a が得られる. つまり加速度 a は

$$a = \frac{d^2x}{dt^2} \quad (1.2)$$

と表すこともできる. 質点の運動方程式

$$ma = F \quad (1.3)$$

は質点の加速度 a と質点の受けている力 F の関係を表す. ここで m は質点の質量である. いま質点の受ける力 F が質点の位置 x のみで決まり, 質点の速度などには無関係であるとする. このとき式

$$F = -\frac{dV}{dx} \quad (1.4)$$

を満たすような x の関数 V がある (下注 1). この V を力の ポテンシャル と呼ぶ. 質点のエネルギー E は

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + V(x) \quad (1.5)$$

で定められる. 位置 x にある質点の位置エネルギーとは右辺第 2 項の $V(x)$ のことである. エネルギー E は時間 t に依存しない定数となる. 実際, 上式を t で微分して微分法の公式

$$\frac{df}{dt} = \frac{df}{dx} \frac{dx}{dt} \quad (1.6)$$

を用いると (右辺の dx を約すと左辺となる),

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2}mv^2 + V \right) \quad ((1.5) \text{ より})$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2}m \frac{dv^2}{dt} + \frac{dV}{dt} \\
&= \frac{1}{2}m \left(2v \frac{dv}{dt} \right) + \frac{dV}{dx} \frac{dx}{dt} \quad ((1.6) \text{ を用いた}) \\
&= m \frac{dv}{dt} v - F \frac{dx}{dt} \quad ((1.4) \text{ を用いた}) \\
&= mav - Fv \quad ((1.1) \text{ より}) \\
&= (ma - F)v = 0 \quad ((1.3) \text{ より})
\end{aligned}$$

となるから、 E は定数である。

例えば質点の受けている力がばね定数 k のばねの力

$$F = -kx \quad (1.7)$$

であるとする。このとき運動方程式 (1.3) は

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx \quad (1.8)$$

となる。ここで (1.2) を用いた。上式を満たす x は

$$x = A \cos \omega t + B \sin \omega t \quad (1.9)$$

で与えられる。ここで A, B は任意の定数、また

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1.10)$$

である（この (1.9) が (1.8) を満たすことは代入すればわかる）。(1.9) の ωt は t が 2π 変化すれば $\omega \times 2\pi$ 変化する。これは関数 $\sin \theta$ や $\cos \theta$ の周期 2π の ω 倍である。従って (1.9) の x の値は t が 2π 変化する間に ω 回振動する。この振動の回数 ω を x の 角振動数 と呼ぶ。力 (1.7) に対して (1.4) を満たす V は

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 + C \quad (1.11)$$

である。ここで C は任意の定数である。ポテンシャル自身はこのように任意定数を持つが、2点 x_1, x_2 におけるポテンシャルの差

$$V(x_1) - V(x_2) = \frac{1}{2}kx_1^2 + C - \left(\frac{1}{2}kx_2^2 + C \right) = \frac{1}{2}kx_1^2 - \frac{1}{2}kx_2^2$$

は任意定数 C を含まない．このことから物理的に重要なのはポテンシャルの値そのものではなく，異なる位置でのポテンシャルの差であることがわかる（従ってエネルギー E についても同様なことが言える）．上のポテンシャルは $x = 0$ のとき $V(x) = 0$ となるように $C = 0$ と選べば

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

となる．これを 調和振動子のポテンシャル と呼ぶ．これは (1.10) より $k = m\omega^2$ であることを使って

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \quad (1.12)$$

と表すこともできる．

空間内を運動している質点を考える場合，質点の受ける力とポテンシャルの関係式 (1.4) は

$$F_x = -\frac{\partial V}{\partial x}, \quad F_y = -\frac{\partial V}{\partial y}, \quad F_z = -\frac{\partial V}{\partial z}$$

に置き換えられる（下注 1）．ここで F_x, F_y, F_z は質点の受けている力の x, y, z 軸方向の成分である．また質点のエネルギーの式 (1.5) は

$$E = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + V(x, y, z) \quad (1.13)$$

に置き換えられる．ここで v_x, v_y, v_z は質点の速度の x, y, z 軸方向の成分， x, y, z は質点の位置の x, y, z 座標である．質点の運動量の x, y, z 軸方向の成分 p_x, p_y, p_z は

$$p_x = mv_x, \quad p_y = mv_y, \quad p_z = mv_z \quad (1.14)$$

で定められる．これより $v_x = p_x/m, v_y = p_y/m, v_z = p_z/m$ であるから上のエネルギーの式 (1.13) は

$$E = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z) \quad (1.15)$$

と表すこともできる．

例えば質点が電荷 q_1 を持ち，座標原点に固定された電荷 q_2 からの電

氣的力を受けているとする（この力は電荷 q_1 と q_2 の符号が異なれば引力、同じであれば斥力である）。この場合 (1.15) のポテンシャル V は

$$V(x, y, z) = k \frac{q_1 q_2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} + C$$

という形となる。ここで k はある比例定数、 $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ は座標原点から点 (x, y, z) までの距離、 C は任意の定数である。上のポテンシャルで $C = 0$ と選んだ

$$V(x, y, z) = k \frac{q_1 q_2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (1.16)$$

を クーロン型のポテンシャル と呼ぶ。

注 1. この式を

$$\frac{dV}{dx} = -F$$

と書き直せばわかるように、 V は微分すると $-F$ となる関数である。つまり V は $-F$ の（不定）積分

$$V = - \int F dx$$

である。

注 2. $\partial/\partial x$ は x についての偏微分の記号である。従ってある関数 f に対し $\partial f/\partial x$ を求めるときは、関数 f の持つ x 以外の変数を全て定数と見なして x についての微分を実行する。例えば $f(x, y) = x^2 + 2xy^2 + y^3$ なら $\partial f/\partial x = 2x + 2y^2 + 0$ である。

2 シュレディンガー方程式

以下で粒子というときは、通常の力学を適用することのできない電子、陽子、中性子などの基本的な粒子を意味する（特に電子を想定する）。このような粒子は質量や電荷などを持ち得るが、空間内の点ではなくある種の波として表される。この波の関数を粒子の 波動関数 と呼ぶ。以下では波動関数を記号 ψ で表す。光速の有限性や粒子の持つスピンという属性は考慮しない。

粒子の波動関数 ψ は時間 t と空間座標 x, y, z を変数に持ち、複素数の値をとる。この波動関数はある方程式を満たす。この方程式は次の手続きにより書き下せる（下注 1）。まず粒子を通常の力学に従う質点と見なすと、そのエネルギーは (1.15) の形に書ける。このエネルギー式の E, p_x, p_y, p_z をそれぞれ

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t}, \quad \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \quad (2.1)$$

で置き換える。ここで i は虚数単位 ($i^2 = -1$)、 $\hbar$ はプランク定数と呼ばれる定数 h を 2π で割ったものであり ‘h bar’ と読まれる。上の置き換えで (1.15) は

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \quad (2.2)$$

となる。ここで

$$\left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 = \left(\frac{\hbar}{i} \right)^2 \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

などを使った。(2.2) を ψ に掛けた形の式をつくると

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + V\psi \quad (2.3)$$

となる。これが粒子の波動関数 ψ の満たす方程式である。 m は粒子の質量、 V は通常の力学におけるポテンシャルである。(2.3) を シュレディンガー方程式 と呼ぶ。

量子力学はシュレディンガー方程式 (2.3) やこれを一般化した方程式を基本方程式とする力学である。

以後、複素数 z の複素共役を $\bar{z}$ で表す。従って $z = a + ib$ なら $\bar{z} = a - ib$ である。 $z = \bar{z}$ なら z は実数 ($b = 0$) であり、この逆も言える。つまり

$$z = \bar{z} \Leftrightarrow z \text{ は実数} \quad (2.4)$$

である。関数 $e^{i\theta}$ は

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta \quad (2.5)$$

で定められ, 複素数の値をとる. 上式より $\overline{e^{i\theta}} = \cos \theta - i \sin \theta$ であり, 上式の θ を $-\theta$ に変えたものも $e^{-i\theta} = \cos(-\theta) + i \sin(-\theta) = \cos \theta - i \sin \theta$ となる. つまり

$$\overline{e^{i\theta}} = e^{-i\theta} \quad (2.6)$$

である. $e^{i\theta}$ に対し通常の指数関数 e^x と同様に

$$\begin{aligned} e^{i(a+b)} &= e^{ia} e^{ib}, \\ \frac{de^{iat}}{dt} &= ia e^{iat}, \end{aligned} \quad (2.7)$$

などが成り立つ. これらは (2.5) を使って次のように確かめられる:

$$\begin{aligned} e^{ia} e^{ib} &= (\cos a + i \sin a)(\cos b + i \sin b) \\ &= \cos a \cos b + i \cos a \sin b + i \sin a \cos b + i^2 \sin a \sin b \\ &= \cos a \cos b - \sin a \sin b + i(\sin a \cos b + \cos a \sin b) \\ &= \cos(a+b) + i \sin(a+b) = e^{i(a+b)}, \\ \frac{de^{iat}}{dx} &= \frac{d}{dt}(\cos at + i \sin at) = -a \sin at + ia \cos at \\ &= ia(\cos at + i \sin at) = ia e^{iat} \end{aligned}$$

複素数 $z = a + ib$ の絶対値は

$$|z| = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (2.8)$$

で定められる. 従って $e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$ の絶対値は

$$|e^{i\theta}| = \sqrt{\cos^2 \theta + \sin^2 \theta} = \sqrt{1} = 1 \quad (2.9)$$

である. z と w を複素数とするとき

$$\overline{z+w} = \bar{z} + \bar{w}, \quad \overline{zw} = \bar{z} \bar{w}, \quad \overline{w/z} = \bar{w}/\bar{z}, \quad \bar{\bar{z}} = z, \quad |z|^2 = \bar{z}z \quad (2.10)$$

などが成り立つ. c を実数とするとき, (2.4) と (2.10) の 2 番目の等式より

$$c\bar{z} = \bar{c} \bar{z} = \overline{cz} \quad (2.11)$$

を得る. (2.10) の最後の等式と 2 番目の等式を使えば, 複素数 z_1, z_2 に対し

$$|z_1 z_2|^2 = \overline{z_1 z_2} z_1 z_2 = \bar{z}_1 \bar{z}_2 z_1 z_2 = \bar{z}_1 z_1 \bar{z}_2 z_2 = |z_1|^2 |z_2|^2$$

を得る．従って

$$|z_1 z_2| = |z_1| |z_2|$$

である．複素共役の記号は微分や積分の内外に移動できる．例えば

$$\overline{\frac{\partial f}{\partial x}} = \frac{\partial \bar{f}}{\partial x}, \quad \overline{\int_a^b f dx} = \int_a^b \bar{f} dx \quad (2.12)$$

などが成り立つ．

注 1．ここでは多少天下りの手続きを述べる．波動関数の満たす方程式は，時空の対称性から導かれるある波動方程式に光速を ∞ とする極限操作を施して得ることもできる．

3 波動関数の規格化

波動関数 ψ に対し，積分

$$Q = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(t, x, y, z)|^2 dx dy dz \quad (3.1)$$

を考える．ここで

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f dx dy dz = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \left(\int_{-\infty}^{\infty} f dx \right) dy \right) dz$$

である．(3.1) は変数 t, x, y, z を持つ関数を x, y, z についてのみ定積分したものであるから，通常なら積分結果には変数 t が残る．つまり積分の値は変数 t の関数となる．シュレディンガー方程式 (2.3) を満たす波動関数 ψ の持つ性質のひとつは，後に示すように，積分 (3.1) の値が時間 t に無関係な一定値となることである．つまり Q は定数となる．また積分 (3.1) 内の関数は負の値をとらないから，積分の値は負とならない．つまり $Q \geq 0$ でもある．

(3.1) の両辺を Q で割ると

$$\frac{1}{Q} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx dy dz = 1 \quad (3.2)$$

を得る．この左辺の $1/Q$ を積分内に移動すると

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left| \frac{1}{\sqrt{Q}} \psi \right|^2 dx dy dz = 1$$

を得る．上式より， ψ に定数 $1/\sqrt{Q}$ を掛けたものを再び ψ と書けば

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx dy dz = 1 \quad (3.3)$$

となる．このように波動関数に定数を掛けて (3.3) を満たすようなものにするを波動関数の 規格化 と呼ぶ (下注 1)．この規格化によって得られる波動関数，つまり (3.3) を満たす波動関数 ψ を 規格化された波動関数 と呼ぶ．

波動関数を規格化するとき波動関数に定数を掛けるが，波動関数はこのように定数倍してもやはりシュレディンガー方程式を満たす．実際，いまシュレディンガー方程式 (2.3) の両辺に定数 C を掛けると

$$-\frac{\hbar}{i} C \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(C \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + C \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + C \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + VC\psi$$

となる．定数 C は微分の内側に移動してよいから上式は

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial (C\psi)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 (C\psi)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 (C\psi)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 (C\psi)}{\partial z^2} \right) + VC\psi$$

と書き直せる．この式は ψ の定数倍 $C\psi$ もシュレディンガー方程式 (2.3) を満たすことを示す．

前述したように積分 (3.1) の値は時間 t に無関係な定数である．以下にこれを示す．このためには

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx dy dz = 0 \quad (3.4)$$

を示せばよい．まずこの左辺の微分を実行すると

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx dy dz \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial |\psi|^2}{\partial t} dx dy dz \quad (\text{下注 2}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial(\bar{\psi}\psi)}{\partial t} dx dy dz \quad ((2.10) \text{ の最後の等式より}) \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} \psi + \bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) dx dy dz \quad (\text{積の微分法より}) \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} \psi + \bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) dx dy dz \quad ((2.12) \text{ より})
\end{aligned}$$

となる．次に，得られたこの結果

$$\begin{aligned}
&\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx dy dz \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} \psi + \bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) dx dy dz \quad (3.5)
\end{aligned}$$

の右辺の積分内の関数をシュレディンガー方程式を用いて書き直す．いま波動関数 ψ が満たすシュレディンガー方程式 (2.3) の両辺に $-i/\hbar$ を掛けると

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - \frac{i}{\hbar} V \psi \quad (3.6)$$

となる．この式の複素共役をとると

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} &= \overline{\frac{i\hbar}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - \frac{i}{\hbar} V \psi} \\
&= \frac{i\hbar}{2m} \overline{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right)} - \frac{i}{\hbar} \overline{V \psi} \quad ((2.10) \text{ より}) \\
&= -\frac{i\hbar}{2m} \overline{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right)} + \frac{i}{\hbar} \overline{V \psi}
\end{aligned}$$

を得る．上の最後の結果の第2項のポテンシャル V は実数の値をとる関数であるので，(2.4) より $\overline{V} = V$ である．従って上の結果は

$$\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} = -\frac{i\hbar}{2m} \overline{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right)} + \frac{i}{\hbar} V \bar{\psi} \quad (3.7)$$

と書ける．(3.7) と (3.6) を用いて (3.5) の右辺の積分内の関数を書き直すと

$$\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} \psi + \bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ -\frac{i\hbar}{2m} \overline{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right)} + \frac{i}{\hbar} V \bar{\psi} \right\} \psi$$

$$\begin{aligned}
& +\bar{\psi} \left\{ \frac{i\hbar}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - \frac{i}{\hbar} V \psi \right\} \\
& = -\frac{i\hbar}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) \psi \\
& \quad + \frac{i\hbar}{2m} \bar{\psi} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right)
\end{aligned}$$

となる．この結果より等式 (3.5) は

$$\begin{aligned}
& \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx dy dz \\
& = -\frac{i\hbar}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) \psi dx dy dz \\
& \quad + \frac{i\hbar}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) dx dy dz \quad (3.8)
\end{aligned}$$

と書き直せる．いまこの右辺第2項にある積分が

$$\begin{aligned}
& \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) dx dy dz \\
& = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) \psi dx dy dz \quad (3.9)
\end{aligned}$$

と変型できることを示す．まず上式左辺の積分内の第1項の x についての積分

$$\int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} dx \quad (3.10)$$

を考える．この積分は部分積分を2回くり返すと

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} dx & = \left[\bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial x} dx \\
& = \left[\bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right]_{-\infty}^{\infty} - \left(\left[\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x} \psi \right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial^2 \bar{\psi}}{\partial x^2} \psi dx \right)
\end{aligned}$$

となり，この結果は (2.12) より

$$\int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} dx = \left[\bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right]_{-\infty}^{\infty} - \left[\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x} \psi \right]_{-\infty}^{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial^2 \bar{\psi}}{\partial x^2} \psi dx \quad (3.11)$$

と表せる．波動関数 ψ やその微分 $\partial\psi/\partial x, \partial\psi/\partial y, \partial\psi/\partial z$ は空間無限遠方では 0 に近付くとしてよい．つまりこれらの関数の値は変数 x, y, z のどれが ∞ や $-\infty$ に近付いても 0 に近付くとしてよい（このとき ψ やその微分の複素共役も 0 に近付く）．従って (3.11) の右辺第 1 項は

$$\begin{aligned} \left[\bar{\psi} \frac{\partial\psi}{\partial x} \right]_{-\infty}^{\infty} &= \lim_{x \rightarrow \infty} \left(\bar{\psi} \frac{\partial\psi}{\partial x} \right) - \lim_{x \rightarrow -\infty} \left(\bar{\psi} \frac{\partial\psi}{\partial x} \right) \\ &= \lim_{x \rightarrow \infty} \bar{\psi} \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\partial\psi}{\partial x} - \lim_{x \rightarrow -\infty} \bar{\psi} \lim_{x \rightarrow -\infty} \frac{\partial\psi}{\partial x} = 0 \end{aligned}$$

となる．同様に (3.11) の右辺第 2 項も 0 となる．従って (3.11) は

$$\int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}} \psi dx \quad (3.12)$$

となる．この結果を残りの変数 y と z で積分して

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} dx dy dz = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}} \psi dx dy dz \quad (3.13)$$

を得る．同様な議論で

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} dx dy dz = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}} \psi dx dy dz, \quad (3.14)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} dx dy dz = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}} \psi dx dy dz \quad (3.15)$$

も得られる（上の (3.10) から (3.12) までの議論において文字 x を y や z に変えればよい）．これら 3 つの等式 (3.13), (3.14), (3.15) を辺々加えて (3.9) を得る．等式 (3.8) の最後の積分を (3.9) を用いて書き直せば，等式 (3.8) の右辺は 0 となる．従って (3.4) が示された．

注 1．積分 (3.1) の値が $Q = 0$ や $Q = \infty$ となる場合は (3.1) の両辺を Q で割るという計算ができないので式 (3.2) を得ることができず，従って規格化された波動関数をつくることができない．つまり積分 (3.1) の値が 0 や ∞ となるような波動関数 ψ は規格化できない．

注 2．1 行目の積分は t, x, y, z の関数 $|\psi(t, x, y, z)|^2$ の x, y, z についての定積分であり，積分結果に残り得る変数は t のみである．1 行目の積分はこのように t のみの関数だから，その微分を表すのに偏微分の記号

$\partial/\partial t$ ではなく通常の d/dt を用いる。一方、2行目では t 微分の演算を積分内に移動した。ここでは微分する関数が複数の変数 t, x, y, z を持つ関数 $|\psi|^2$ となる。従ってその t 微分を表すのに偏微分の記号 $\partial/\partial t$ を用いる。

4 波動関数の確率解釈

電子などの基本的な粒子は波として振るまい波動関数で表される。しかしながら、ある状況ではこれらの粒子は点粒子としての痕跡を残す。粒子の位置の測定とは、そのような状況をつくり、粒子の痕跡の位置を記録することである。粒子が痕跡を残す位置は測定時に確率的に定まる（粒子自身もその位置がどこになるかを知らない）。以下に述べるように、この確率は粒子の波動関数 ψ を用いて求めることができる。

いま ψ を規格化されて (3.3) を満たす粒子の波動関数とする。この (3.3) の左辺は空間全体 ($-\infty < x, y, z < \infty$) を積分範囲とする積分である。いまこの積分範囲を空間内のある領域 Ω （例えば空間内の直方体）に変えた積分を

$$P = \iiint_{\Omega} |\psi(t, x, y, z)|^2 dx dy dz \quad (4.1)$$

と表す（下注1）。この積分 P の値は（時刻 t に）粒子の位置を測定したとき粒子の位置が領域 Ω 内にある確率を表す。これを波動関数の確率解釈と呼ぶ。

領域 Ω として空間全体をとった場合、 P は測定された粒子の位置が空間全体内にある確率を表すことになる。粒子の位置が空間全体のどこかとなるのは確実であるから、この確率 P は 1（確実ということ）のはずである。(4.1) において (3.3) を満たす規格化された波動関数を用いるのは、 Ω がこのように全空間 ($-\infty < x, y, z < \infty$) である場合に積分 (4.1) の値が正しく 1 となるように調整するためである。

粒子の位置だけではなく粒子の運動量や他の物理量もそれを測定した時に確率的に定まる。従って、粒子に対し位置や運動量といった物理量の測定をくり返したとき、粒子の状態を表す波動関数 ψ が毎回同じであっても、測定値は通常測定のたびに異なる。いま粒子に対し物理量の

このような測定を限りなくくり返すとする。このとき得られるであろう測定値の平均値を、その物理量の期待値（あるいは平均値）と呼ぶ。以下では記号 $\langle A \rangle$ で A という物理量の期待値を表す。

粒子の x 座標, y 座標, z 座標の測定をしたときのこれらの期待値 $\langle x \rangle, \langle y \rangle, \langle z \rangle$ は, ψ を規格化された粒子の波動関数とするとき,

$$\begin{aligned}\langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} x \psi dx dy dz \\ \langle y \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} y \psi dx dy dz \\ \langle z \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} z \psi dx dy dz\end{aligned}$$

で与えられる。つまり粒子の座標 x, y, z の期待値はこれらを $\bar{\psi}$ と ψ で挟んだものを全空間に渡って積分したものである。

通常の力学におけるエネルギーの式 (1.15) からシュレディンガー方程式 (2.3) を得る際に、質点の運動量の x, y, z 成分の p_x, p_y, p_z をそれぞれ

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \quad (4.2)$$

で置き換えた。これらは運動量演算子と呼ばれ、量子力学において粒子の運動量の x, y, z 成分を考える場合に用いられる。以下では記号 p_x, p_y, p_z を運動量演算子 (4.2) を表すために用いる。つまり

$$p_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \quad (4.3)$$

と定める。粒子の運動量の x 成分, y 成分, z 成分の測定をしたときのこれらの量の期待値は, ψ を規格化された粒子の波動関数とするとき, それぞれ

$$\begin{aligned}\langle p_x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} p_x \psi dx dy dz \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} dx dy dz \\ \langle p_y \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} p_y \psi dx dy dz\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial y} dx dy dz \\
\langle p_z \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} p_z \psi dx dy dz \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial z} dx dy dz
\end{aligned}$$

で与えられる。このように、粒子の運動量の x, y, z 成分の期待値は運動量演算子 p_x, p_y, p_z を $\bar{\psi}$ と ψ で挟んだものを全空間に渡って積分すれば得られる。

粒子についての他の物理量の測定を行うときの期待値を得る場合も同様である。 ψ を規格化された粒子の波動関数とすると、例えば

$$\langle p_x^2 + x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} (p_x^2 + x^2) \psi dx dy dz$$

は運動量の x 成分の 2 乗と x 座標の 2 乗の和の測定を行うときの期待値である。

いま $(x - \langle x \rangle)^2$ と $(p_x - \langle p_x \rangle)^2$ という量の期待値

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} (x - \langle x \rangle)^2 \psi dx dy dz \quad (4.4)$$

$$\langle (p_x - \langle p_x \rangle)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} (p_x - \langle p_x \rangle)^2 \psi dx dy dz \quad (4.5)$$

を考える。期待値は測定値の平均値であるから、期待値 $\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$ が小さいということは $(x - \langle x \rangle)^2$ をくり返し測定したときの測定値の平均値が小さいということである。これは粒子の位置 x がその平均値 $\langle x \rangle$ から大きく異なることが少ないことを意味する。つまり粒子の位置の測定値の不確定さが小さいことを意味する（下注 2）。また期待値 $\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$ が大きければ粒子の x 座標の測定値の不確定さが大きいことを意味する。期待値 $\langle (p_x - \langle p_x \rangle)^2 \rangle$ についても同様であり、これが小さな値であれば運動量の x 成分の測定値の不確定さが小さく、大きな値であれば不確定さが大きいことになる。

(4.4) と (4.5) は $\langle \rangle$ 内に 2 乗された量を持つので平方根をとって

$$\Delta x = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle}, \quad \Delta p_x = \sqrt{\langle (p_x - \langle p_x \rangle)^2 \rangle} \quad (4.6)$$

と置く．後に示すように，これらの積に対し

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (4.7)$$

という不等式が成り立つ．これは位置と運動量についてのハイゼンベルグの 不確定性原理 と呼ばれるものである．この不等式より Δx と Δp_x が同時に $\sqrt{\hbar/2}$ より小さくなることはない．つまり，(4.7) は粒子の x 座標の測定値の不確定さと粒子の運動量の x 成分の測定値の不確定さが同時に小さくなるような状態（つまり波動関数）を粒子がとれないことを示している．

粒子の位置の x 座標が確定しているような状態，つまり何回測定をくり返しても粒子の x 座標 x の測定値がある決まった値 x_0 をとる状態では，測定値の平均値 $\langle x \rangle$ は x_0 である．粒子がこのような状態にある場合， $(x - \langle x \rangle)^2$ の測定をすると測定値は常に 0 となる（いま述べたように x も $\langle x \rangle$ も x_0 に等しいから）．従ってこの測定値の平均値（期待値） $\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$ は 0 となる．つまり $\Delta x = 0$ となる．この場合もし Δp_x が有限の値であれば $\Delta x \Delta p_x = 0 \times \Delta p_x = 0$ となり (4.7) に反するから $\Delta p_x = \infty$ でなければならない．つまり粒子の x 座標が確定している状態のときは，その運動量の x 成分の測定値は完全に不確定となる．同様に粒子の運動量の x 成分が確定している場合，粒子の x 座標の測定値は完全に不確定となる．

上の (4.4) 以降の議論は x, p_x を y, p_y や z, p_z に置き換えても同様に成り立つ．特に，(4.7) と同じく

$$\Delta y \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \Delta z \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2}$$

が成り立つ．粒子の x, y, z 座標が確定している場合，粒子の運動量のどの成分も完全に不確定となる．つまり粒子の位置が確定している状態では，粒子の運動量というものは意味を持たない．同様に粒子の運動量が確定している状態では，粒子の位置というものは意味を持たない．

以下に (4.7) を示す（下注 3）．いま

$$D = (x - a)\psi + c \left(\frac{\partial}{\partial x} - ib \right) \psi$$

と置く．ここで a, b, c は定数であり，これらの値は後に定める．この D の複素共役 $\bar{D}$ は (2.10) と (2.11) より

$$\begin{aligned}
\bar{D} &= \overline{(x-a)\psi + c\left(\frac{\partial}{\partial x} - ib\right)\psi} = \overline{(x-a)\psi + c\left(\frac{\partial\psi}{\partial x} - ib\psi\right)} \\
&= \overline{(x-a)\psi} + \overline{c\left(\frac{\partial\psi}{\partial x} - ib\psi\right)} = \overline{(x-a)}\bar{\psi} + \bar{c}\overline{\left(\frac{\partial\psi}{\partial x} - ib\psi\right)} \\
&= (x-a)\bar{\psi} + c\overline{\left(\frac{\partial\psi}{\partial x} - ib\psi\right)} = (x-a)\bar{\psi} + c\overline{\left(\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x} - i\bar{b}\bar{\psi}\right)} \\
&= (x-a)\bar{\psi} + c\left(\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x} - i\bar{b}\bar{\psi}\right) = (x-a)\bar{\psi} + c\left(\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x} + ib\bar{\psi}\right)
\end{aligned}$$

となる．これを用いて $|D|^2$ を計算すると

$$\begin{aligned}
0 &\leq |D|^2 = \bar{D}D \quad ((2.10) \text{ の最後の等式より}) \\
&= \left\{ (x-a)\bar{\psi} + c\left(\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x} + ib\bar{\psi}\right) \right\} \left\{ (x-a)\psi + c\left(\frac{\partial\psi}{\partial x} - ib\psi\right) \right\} \\
&= (x-a)^2\bar{\psi}\psi + c(x-a)\bar{\psi}\left(\frac{\partial\psi}{\partial x} - ib\psi\right) \\
&\quad + c(x-a)\left(\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x} + ib\bar{\psi}\right)\psi + c^2\left(\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x} + ib\bar{\psi}\right)\left(\frac{\partial\psi}{\partial x} - ib\psi\right) \\
&= (x-a)^2\bar{\psi}\psi + c(x-a)\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial x} - icb(x-a)\bar{\psi}\psi \\
&\quad + c(x-a)\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x}\psi + icb(x-a)\bar{\psi}\psi + c^2\left(\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x} + ib\bar{\psi}\right)\left(\frac{\partial\psi}{\partial x} - ib\psi\right) \\
&= (x-a)^2\bar{\psi}\psi + c(x-a)\left(\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial x} + \frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x}\psi\right) \\
&\quad + c^2\left(\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x} + ib\bar{\psi}\right)\left(\frac{\partial\psi}{\partial x} - ib\psi\right) \\
&= (x-a)^2\bar{\psi}\psi + c(x-a)\frac{\partial(\bar{\psi}\psi)}{\partial x} + c^2\left(\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x} + ib\bar{\psi}\right)\left(\frac{\partial\psi}{\partial x} - ib\psi\right)
\end{aligned}$$

となる．上の計算の始めの行の $|D|^2$ は負でないから，これに等しい上の最後の結果も負でない．従って上の最後の結果を積分したのも負でない．つまり

$$\int_{-\infty}^{\infty} (x-a)^2\bar{\psi}\psi dx + c \int_{-\infty}^{\infty} (x-a)\frac{\partial(\bar{\psi}\psi)}{\partial x} dx$$

$$+c^2 \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x} + ib\bar{\psi} \right) \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} - ib\psi \right) dx \geq 0 \quad (4.8)$$

である。この (4.8) の左辺第 2 項の積分は部分積分により

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} (x-a) \frac{\partial(\bar{\psi}\psi)}{\partial x} dx &= [(x-a)\bar{\psi}\psi]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial(x-a)}{\partial x} \bar{\psi}\psi dx \\ &= [(x-a)\bar{\psi}\psi]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi}\psi dx \end{aligned}$$

となる。波動関数 ψ やこれに空間座標を掛けたものは空間無限遠方では 0 に近付くとしてよいので、上の最後の結果の第 1 項は

$$[(x-a)\bar{\psi}\psi]_{-\infty}^{\infty} = \lim_{x \rightarrow \infty} \{(x-a)\bar{\psi}\psi\} - \lim_{x \rightarrow -\infty} \{(x-a)\bar{\psi}\psi\} = 0$$

となる。これより上の結果は

$$\int_{-\infty}^{\infty} (x-a) \frac{\partial(\bar{\psi}\psi)}{\partial x} dx = - \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi}\psi dx \quad (4.9)$$

となる。また (4.8) の左辺第 3 項の積分は

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x} + ib\bar{\psi} \right) \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} - ib\psi \right) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} - ib\psi \right) dx + \int_{-\infty}^{\infty} ib\bar{\psi} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} - ib\psi \right) dx \\ &= \left[\bar{\psi} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} - ib\psi \right) \right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} - ib\psi \right) dx \\ &\quad + \int_{-\infty}^{\infty} ib\bar{\psi} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} - ib\psi \right) dx \quad (\text{上の第 1 項を部分積分した}) \\ &= \left[\bar{\psi} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} - ib\psi \right) \right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \left(\bar{\psi} \frac{\partial}{\partial x} - ib\bar{\psi} \right) \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} - ib\psi \right) dx \\ &= \left[\bar{\psi} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} - ib\psi \right) \right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} \left(\frac{\partial}{\partial x} - ib \right) \left(\frac{\partial}{\partial x} - ib \right) \psi dx \\ &= \left[\bar{\psi} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} - ib\psi \right) \right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} \left(\frac{\partial}{\partial x} - ib \right)^2 \psi dx \end{aligned}$$

と書き直せる。波動関数 ψ やその微分は空間無限遠方では 0 に近付くとしてよいので、上の最後の結果の第 1 項は

$$\left[\bar{\psi} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} - ib\psi \right) \right]_{-\infty}^{\infty}$$

$$= \lim_{x \rightarrow \infty} \left\{ \bar{\psi} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} - ib\psi \right) \right\} - \lim_{x \rightarrow -\infty} \left\{ \bar{\psi} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} - ib\psi \right) \right\} = 0$$

となり，従って上の結果は

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x} + ib\bar{\psi} \right) \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} - ib\psi \right) dx = - \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} \left(\frac{\partial}{\partial x} - ib \right)^2 \psi dx \quad (4.10)$$

となる．(4.9) と (4.10) より (4.8) は

$$\int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi}(x-a)^2 \psi dx - c \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} \psi dx - c^2 \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} \left(\frac{\partial}{\partial x} - ib \right)^2 \psi dx \geq 0$$

と書き直せる．この式を y と z について積分すると

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi}(x-a)^2 \psi dx dy dz - c \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} \psi dx dy dz \\ - c^2 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} \left(\frac{\partial}{\partial x} - ib \right)^2 \psi dx dy dz \geq 0 \end{aligned} \quad (4.11)$$

を得る．この式の左辺第2項の積分は ψ が規格化された波動関数であり，従って (3.3) を満たすことから

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} \psi dx dy dz = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx dy dz = 1 \quad (4.12)$$

となる（最初の等号は (2.10) の最後の等式より）．また (4.11) の左辺第3項の積分は

$$\frac{\partial}{\partial x} - ib = \frac{i}{\hbar} \left(\hbar \frac{\partial}{\partial x} - \hbar b \right) = \frac{i}{\hbar} (p_x - \hbar b)$$

より

$$\int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} \left(\frac{\partial}{\partial x} - ib \right)^2 \psi dx = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} (p_x - \hbar b)^2 \psi dx \quad (4.13)$$

と表せる．(4.12) と (4.13) より (4.11) は

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi}(x-a)^2 \psi dx dy dz - c \\ + \frac{c^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} (p_x - \hbar b)^2 \psi dx dy dz \geq 0 \end{aligned}$$

となる．この左辺第1項と第3項は (4.4), (4.5) と同様にそれぞれ $(x-a)^2$ の期待値 $\langle (x-a)^2 \rangle$ と $(p_x - \hbar b)^2$ の期待値 $\langle (p_x - \hbar b)^2 \rangle$ を表すから，上式は

$$\langle (x-a)^2 \rangle - c + \frac{c^2}{\hbar^2} \langle (p_x - \hbar b)^2 \rangle \geq 0$$

と表せる．この式は定数 c の値を $c = 2 \langle (x-a)^2 \rangle$ と選ぶと

$$- \langle (x-a)^2 \rangle + \frac{4}{\hbar^2} \langle (x-a)^2 \rangle^2 \langle (p_x - \hbar b)^2 \rangle \geq 0$$

となり，この式を $\langle (x-a)^2 \rangle$ で割った式から

$$\langle (x-a)^2 \rangle \langle (p_x - \hbar b)^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}$$

を得る．この両辺の平方根を取れば

$$\sqrt{\langle (x-a)^2 \rangle} \sqrt{\langle (p_x - \hbar b)^2 \rangle} \geq \frac{\hbar}{2}$$

となる．この式で定数 a, b の値を

$$a = \langle x \rangle, b = \frac{\langle p_x \rangle}{\hbar}$$

と選べば

$$\sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle} \sqrt{\langle (p_x - \langle p_x \rangle)^2 \rangle} \geq \frac{\hbar}{2}$$

となる．これと (4.6) より (4.7) を得る．

注1．この積分は

$$P = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{\Omega}(x, y, z) |\psi(t, x, y, z)|^2 dx dy dz$$

と書くこともできる．ここで $\chi_{\Omega}(x, y, z)$ は領域 Ω 内で1，外で0という値をとる関数である．上の積分内の関数は Ω 内で $|\psi(t, x, y, z)|^2$ ，外で0となるから，この積分は積分範囲が Ω の積分 (4.1) と同じものとなる．

注2．粒子の x 座標の測定値の不確定度を表現するとき $\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$ の代わりに $\langle x - \langle x \rangle \rangle$ を用いることはできない．実際

$$\langle x - \langle x \rangle \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi}(x - \langle x \rangle) \psi dx dy dz$$

$$\begin{aligned}
&= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} x \psi dx dy dz - \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} \langle x \rangle \psi dx dy dz \\
&= \langle x \rangle - \langle x \rangle \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi} \psi dx dy dz \\
&= \langle x \rangle - \langle x \rangle \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx dy dz \\
&= \langle x \rangle - \langle x \rangle \quad (\psi \text{ は規格化されていて (3.3) を満たすから}) \\
&= 0
\end{aligned}$$

となり $\langle x - \langle x \rangle \rangle$ は常に 0 になってしまう.

注 3. (4.7) の通常の証明は

$$p_x(x\psi) - x(p_x\psi) = \frac{\hbar}{i}\psi$$

となることと, シュワルツの不等式と呼ばれるものを用いる. この証明法の方が物理的意味がわかりやすく一般化も容易であるが, ここでは直接的な方法で示す.

5 定常シュレディンガー方程式

ある確定したエネルギー E を持つ粒子の波動関数は後に示すように

$$\psi(t, x, y, z) = \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right) u(x, y, z) \quad (5.1)$$

の形となる (下注 1). ここで $u(x, y, z)$ は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + Vu = Eu \quad (5.2)$$

を満たす関数である. 方程式 (5.2) を 定常シュレディンガー方程式 と呼ぶ. この式はシュレディンガー方程式 (2.3) の左辺の $-(\hbar/i)\partial/\partial t$ を定数 E に置き換えたものと同じ形をしている.

通常 of 力学では物体のエネルギーの値を自由に調節できる. これに対し, 量子力学で扱われる粒子のエネルギーは一般にある特殊な値しか取り得ない (そのような値は無数にあるが). これを粒子のエネルギーの

量子化と呼ぶ。定常シュレディンガー方程式 (5.2) は、粒子のエネルギーがどのような値を取り得るかを調べる場合に用いられる。

方程式 (5.2) は E の値がどのようなものであっても $u = 0$ という解を持つ。しかしながら、 $u = 0$ であると (5.1) の波動関数 ψ は 0 となってしまう、粒子の波動関数としては不適切なものとなる。従って $u = 0$ という (5.2) の解は物理的に許容できない。

方程式 (5.2) が物理的に許容できるような解 u を持つかどうかは、右辺の定数 E の値による。方程式 (5.2) が物理的に許容できるような解 u を持つような E の値が、粒子の取り得るエネルギーの値である（下注 2）。

u が定常シュレディンガー方程式 (5.2) の解であるとき、その定数倍も (5.2) の解である。実際、(5.2) の両辺に定数 C を掛けると

$$-\frac{\hbar^2}{2m}C\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right) + VCu = ECu$$

となり、定数 C を微分の中に移動させれば

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2(Cu)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2(Cu)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2(Cu)}{\partial z^2}\right) + VCu = ECu$$

となる。これは Cu も (5.2) の解であることを示している。いま定数 R を

$$R = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |u(x, y, z)|^2 dx dy dz$$

で定めれば、この両辺を R で割ることにより

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left|\frac{1}{\sqrt{R}}u(x, y, z)\right|^2 dx dy dz = 1$$

となる。つまり u を前もって定数 $1/\sqrt{R}$ 倍しておけば

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |u(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1 \quad (5.3)$$

となる。 u を定数倍してこの式 (5.3) を満たすようにすることを u を規格化するという。(5.1) に対し

$$|\psi(x, y, z)| = |e^{-i(E/\hbar)t}| |u(x, y, z)| = |u(x, y, z)| \quad ((2.9) \text{ より})$$

が成り立ち、この結果を積分して

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(t, x, y, z)|^2 dx dy dz \\ = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |u(x, y, z)|^2 dx dy dz \end{aligned} \quad (5.4)$$

を得る。この式より、(5.1) の u を (5.3) を満たすように規格化しておけば ψ は (3.3) を満たす規格化された波動関数となる。

エネルギー E を持つ粒子の波動関数が (5.1) のように表されることを示す。通常の力学におけるエネルギーの式 (1.15) からシュレディンガー方程式 (2.3) を得る際に、(1.15) のエネルギーの記号 E を

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \quad (5.5)$$

に置き換えた。このことから (5.5) を掛けるとある定数 E を得るような粒子の波動関数 ψ ，つまり

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \psi = E\psi \quad (5.6)$$

となるような ψ は、粒子がエネルギー E を持つときの波動関数と解釈される。 ψ が (5.1) の形のとき上式の左辺を計算すると

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(t, x, y, z)}{\partial t} &= -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial (e^{-i(E/\hbar)t} u(x, y, z))}{\partial t} \\ &= -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial e^{-i(E/\hbar)t}}{\partial t} u(x, y, z) \quad (t \text{ に無関係な量は } t \text{ 微分の外に出せるから}) \\ &= -\frac{\hbar}{i} \left(-i \frac{E}{\hbar} \right) e^{-i(E/\hbar)t} u(x, y, z) \quad ((2.7) \text{ より}) \\ &= E e^{-i(E/\hbar)t} u(x, y, z) = E\psi(t, x, y, z) \end{aligned} \quad (5.7)$$

となるから波動関数 (5.1) に対し (5.6) が成り立つ。従って (5.1) は粒子がエネルギー E を持つときの波動関数である。(5.1) の u に対する方程式が (5.2) となることは、波動関数 ψ に対するシュレディンガー方程式 (2.3) から従う。実際、 ψ が (5.1) の形のとき (2.3) は

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial (e^{-i(E/\hbar)t} u)}{\partial t}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2(e^{-i(E/\hbar)t}u)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2(e^{-i(E/\hbar)t}u)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2(e^{-i(E/\hbar)t}u)}{\partial z^2} \right) + V e^{-i(E/\hbar)t}u$$

となるが、この左辺は (5.7) を導く計算の途中に示したように $E e^{-i(E/\hbar)t}u$ となる。また右辺にある x, y や z についての2階微分において x, y, z に無関係な $e^{-i(E/\hbar)t}$ は微分の外に出すことができる。これらより上式は

$$E e^{-i(E/\hbar)t}u = e^{-i(E/\hbar)t} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + V u \right\}$$

となる。この両辺を $e^{-i(E/\hbar)t}$ で割れば (5.2) を得る。

注1. $\exp(\dots)$ は $e^{(\dots)}$ の別の書き方である。つまり $\exp x = e^x$ 。

注2. 許容できる解というもののや粒子の取り得るエネルギーというものを正確に述べるためには、多少立ち入った数学が必要となる（作用素のスペクトル理論）。ここでは詳細にはこだわらないことにする。

6 1次元シュレディンガー方程式

空間内を運動する粒子ではなく x 軸上を運動する粒子を考える場合は、変数 y, z は不要となる。このとき波動関数 ψ は t と x のみを変数に持つ関数となり、(2.3) は

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V \psi \quad (6.1)$$

となる。この (6.1) を 1次元シュレディンガー方程式 と呼ぶ（1次元とは直線上のという意味である）。また

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f dx dy dz$$

の形の積分は全て

$$\int_{-\infty}^{\infty} f dx$$

の形の積分に置き換わる。例えば、規格化された波動関数の満たす式 (3.3) は

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(t, x)|^2 dx = 1 \quad (6.2)$$

に置き換わる．粒子の位置の測定をしたとき粒子を領域 Ω 内に見出す確率 (4.1) は

$$P = \int_{\Omega} |\psi(t, x)|^2 dx \quad (6.3)$$

に置き換わる．ここで Ω は x 軸上の領域（例えばある区間）であり， ψ は (6.2) を満たすように規格化された波動関数である．粒子のエネルギーが E であるときの波動関数 (5.1) は

$$\psi(t, x) = \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right) u(x) \quad (6.4)$$

に置き換わる．またこの右辺の u が満たすべき式，つまり (5.2) に対応する式は，

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dx^2} + V u = E u \quad (6.5)$$

となる．ここでは u は x のみを変数とする関数となるので， u の x についての 2 階微分を $\partial^2 u / \partial x^2$ ではなく $d^2 u / dx^2$ と書いた．(6.5) を 1 次元定常シュレディンガー方程式 と呼ぶ．規格化された u の満たす式 (5.3) は

$$\int_{-\infty}^{\infty} |u(x)|^2 dx = 1 \quad (6.6)$$

に置き換わる．

7 調和振動子

x 軸上の粒子がばね型の力を受けているとき，粒子のエネルギーが取り得る値を調べる．このために 1 次元定常シュレディンガー方程式 (6.5) で V をばね型の力に対するポテンシャル (1.12) とした方程式，つまり

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 u = E u \quad (7.1)$$

を考える．この方程式が物理的に許容できる解 u を持つような E の値が粒子の取り得るエネルギーである．

そのような E の値を求めるために (7.1) を扱い易い形に書き直す．まず (7.1) の両辺に $-2m/\hbar^2$ を掛けた後，右辺を左辺に移項すれば

$$\frac{d^2 u}{dx^2} - \frac{m^2 \omega^2}{\hbar^2} x^2 u + \frac{2mE}{\hbar^2} u = 0$$

となる．この式を $m\omega/\hbar$ で割ると

$$\frac{1}{m\omega/\hbar} \frac{d^2u}{dx^2} - \frac{m\omega}{\hbar} x^2 u + \frac{2E}{\hbar\omega} u = 0 \quad (7.2)$$

となり，第1項の分母が第2項にある $(m\omega/\hbar)x^2$ に類似した形となる．いま a を定数とすると

$$\frac{1}{a} \frac{d}{dx} = \frac{d}{d(ax)} \quad (7.3)$$

が成り立つことから（下注1）

$$\frac{1}{a^2} \frac{d^2}{dx^2} = \left(\frac{1}{a} \frac{d}{dx} \right)^2 = \left(\frac{d}{d(ax)} \right)^2 = \frac{d^2}{d(ax)^2} \quad (7.4)$$

を得る．これを用いると (7.2) の左辺第1項は

$$\frac{1}{m\omega/\hbar} \frac{d^2u}{dx^2} = \frac{1}{(\sqrt{m\omega/\hbar})^2} \frac{d^2u}{dx^2} = \frac{d^2u}{d(\sqrt{m\omega/\hbar}x)^2}$$

と書き直せる．従って (7.2) は

$$\frac{d^2u}{d(\sqrt{m\omega/\hbar}x)^2} - \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right)^2 u + \frac{2E}{\hbar\omega} u = 0 \quad (7.5)$$

と書ける．この式は

$$q = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x, \quad \lambda = \frac{2E}{\hbar\omega} \quad (7.6)$$

と置けば

$$\frac{d^2u}{dq^2} - q^2 u + \lambda u = 0 \quad (7.7)$$

と表せる．

(7.1) を書き直した式 (7.7) の解を求めるために， u を

$$u = e^{-q^2/2} v \quad (7.8)$$

の形に書く． u が (7.7) を満たすために v が満たさなければならない式を求める．いま (7.8) を微分すると

$$\frac{du}{dq} = \frac{d(e^{-q^2/2} v)}{dq} = \frac{de^{-q^2/2}}{dq} v + e^{-q^2/2} \frac{dv}{dq} \quad (\text{積の微分法より})$$

$$\begin{aligned}
&= -qe^{-q^2/2}v + e^{-q^2/2}\frac{dv}{dq} \quad \left(\frac{de^{ax^2}}{dx} = \frac{de^{ax^2}}{d(ax^2)} \frac{d(ax^2)}{dx} = 2axe^{ax^2} \text{ より} \right) \\
&= e^{-q^2/2} \left(-qv + \frac{dv}{dq} \right)
\end{aligned}$$

となる. この結果を用いると

$$\begin{aligned}
\frac{d^2u}{dq^2} &= \frac{d}{dq} \left(\frac{du}{dq} \right) = \frac{d}{dq} \left(e^{-q^2/2} \left(-qv + \frac{dv}{dq} \right) \right) \\
&= \frac{de^{-q^2/2}}{dq} \left(-qv + \frac{dv}{dq} \right) + e^{-q^2/2} \frac{d}{dq} \left(-qv + \frac{dv}{dq} \right) \quad (\text{積の微分法}) \\
&= -qe^{-q^2/2} \left(-qv + \frac{dv}{dq} \right) + e^{-q^2/2} \left(-\frac{d(qv)}{dq} + \frac{d^2v}{dq^2} \right) \\
&= -qe^{-q^2/2} \left(-qv + \frac{dv}{dq} \right) + e^{-q^2/2} \left(-\frac{dq}{dq}v - q\frac{dv}{dq} + \frac{d^2v}{dq^2} \right) \\
&= -qe^{-q^2/2} \left(-qv + \frac{dv}{dq} \right) + e^{-q^2/2} \left(-v - q\frac{dv}{dq} + \frac{d^2v}{dq^2} \right) \\
&= e^{-q^2/2} \left(\frac{d^2v}{dq^2} - 2q\frac{dv}{dq} + (q^2 - 1)v \right)
\end{aligned}$$

となる. この結果と (7.8) より u に対する方程式 (7.7) は

$$e^{-q^2/2} \left(\frac{d^2v}{dq^2} - 2q\frac{dv}{dq} + (q^2 - 1)v \right) - q^2e^{-q^2/2}v + \lambda e^{-q^2/2}v = 0$$

と書ける. これを整理すれば

$$e^{-q^2/2} \left(\frac{d^2v}{dq^2} - 2q\frac{dv}{dq} + (\lambda - 1)v \right) = 0$$

となり, この式を $e^{-q^2/2}$ で割れば

$$\frac{d^2v}{dq^2} - 2q\frac{dv}{dq} + (\lambda - 1)v = 0 \quad (7.9)$$

となる. こうして u が (7.7) を満たすのは (7.8) の v が上式を満たすときであることがわかった.

方程式 (7.9) は

$$\lambda = 2n + 1 \quad (n \text{ は } 0 \text{ 以上の整数}) \quad (7.10)$$

のとき エルミート多項式

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n e^{-x^2}}{dx^n} \quad (7.11)$$

を用いて解ける (下注 2). 後に示すように, $H_n(x)$ は式

$$\frac{d^2 H_n(x)}{dx^2} - 2x \frac{dH_n(x)}{dx} + 2nH_n(x) = 0 \quad (7.12)$$

を満たす. 方程式 (7.9) の λ を (7.10) の形としたもの

$$\frac{d^2 v}{dx^2} - 2x \frac{dv}{dx} + 2nv = 0 \quad (7.13)$$

と式 (7.12) の文字 x を文字 q に変えたもの

$$\frac{d^2 H_n(q)}{dq^2} - 2q \frac{dH_n(q)}{dq} + 2nH_n(q) = 0$$

を比較すると, (7.13) は

$$v = H_n(q) \quad (7.14)$$

と置けば満たされることがわかる. この v を定数倍した

$$v = CH_n(q) \quad (7.15)$$

も (7.13) の解である. 実際, v が (7.13) の解のときその定数倍 Cv も解であることは

$$\begin{aligned} \frac{d^2(Cv)}{dx^2} - 2x \frac{d(Cv)}{dx} + 2nCv &= C \left(\frac{d^2 v}{dx^2} - 2x \frac{dv}{dx} + 2nv \right) \\ &= 0 \quad (v \text{ は (7.13) の解だから}) \end{aligned}$$

となることによりわかる.

始めの方程式 (7.1) は (7.6), (7.8) のように置くことにより方程式 (7.13) に帰着され, この (7.13) は λ が (7.10) の形であるとき (7.15) で与えられる解 v を持つことがわかった. λ と v で表されたこの結果を始めの方程式 (7.1) に用いられている記号で表すには (7.6), (7.8) を逆にたどればよい. まず得られた結果 (7.15) と (7.8) より

$$u = Ce^{-q^2/2} H_n(q)$$

である。これは (7.6) の左式より

$$u = C \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right) \quad (7.16)$$

となる。また (7.6) 右式よりより $E = (\hbar\omega/2)\lambda$ だから、(7.10) は

$$E = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (7.17)$$

と表せる。結局、始めの方程式 (7.1) は定数 E が (7.17) (n は 0 以上の整数) の形のときに解 (7.16) を持つことになる。他の E の値に対しては方程式 (7.1) が物理的に許容できる解を持たないことも示せる (下注 3)。

結局、ばね型の力を受けている x 軸上の粒子が取り得るエネルギー E の値は (7.17) で $n = 0, 1, 2, \dots$ としたものの、つまり $\hbar\omega/2, 3\hbar\omega/2, 5\hbar\omega/2, \dots$ という値だけであることが示された。従ってこの粒子のエネルギーを増加させるには少なくとも $\hbar\omega$ のエネルギーを与えることが必要となる。この粒子の取り得るエネルギーの最小の値 $\hbar\omega/2$ は正であるから、粒子をエネルギー 0 の状態にすること、つまり粒子を静かな状態に置くことは不可能である。これに対し、通常の力学ではばね型の力を受けている物体のエネルギーは与えたエネルギーに応じて増加し、物体を変位 0 の位置に静止させれば 0 にできる。

エルミート多項式 (7.11) が式 (7.12) を満たすことを以下に示す。このためにまず

$$F(x) = \frac{d^n e^{-x^2}}{dx^n} \quad (7.18)$$

とおき、 $F(x)$ の満たす式を求める。いまライプニッツの公式

$$\frac{d^n(fg)}{dx^n} = \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!(n-k)!} \frac{d^k f}{dx^k} \frac{d^{n-k} g}{dx^{n-k}} \quad (7.19)$$

を用いる。ここで

$$0! = 1, \quad \frac{d^0 f}{dx^0} = f \quad (7.20)$$

である (単なる規約)。 (7.19) において $f = x, g = e^{-x^2}$ としたものを

$$\frac{de^{ax^2}}{dx} = \frac{de^{ax^2}}{d(ax^2)} \frac{d(ax^2)}{dx} = e^{ax^2} \frac{d(ax^2)}{dx} = 2axe^{ax^2} \quad (7.21)$$

(最初の等式の右辺の書き方は形式的なものである) であることを用いて計算すると

$$\begin{aligned}
\frac{d^n}{dx^n} (xe^{-x^2}) &= \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!(n-k)!} \frac{d^k x}{dx^k} \frac{d^{n-k} e^{-x^2}}{dx^{n-k}} \\
&= \sum_{k=0}^1 \frac{n!}{k!(n-k)!} \frac{d^k x}{dx^k} \frac{d^{n-k} e^{-x^2}}{dx^{n-k}} \quad (k \geq 2 \text{ のとき } \frac{d^k x}{dx^k} = 0 \text{ より}) \\
&= \frac{n!}{0!n!} \frac{d^0 x}{dx^0} \frac{d^n e^{-x^2}}{dx^n} + \frac{n!}{1!(n-1)!} \frac{dx}{dx} \frac{d^{n-1} e^{-x^2}}{dx^{n-1}} \\
&= x \frac{d^n e^{-x^2}}{dx^n} + n \frac{d^{n-1} e^{-x^2}}{dx^{n-1}} \quad ((7.20) \text{ を用いた})
\end{aligned}$$

を得る. (7.18) の微分を (7.21) と上の結果を用いて求めると

$$\begin{aligned}
\frac{dF(x)}{dx} &= \frac{d^{n+1} e^{-x^2}}{dx^{n+1}} = \frac{d^n}{dx^n} \left(\frac{de^{-x^2}}{dx} \right) = -2 \frac{d^n}{dx^n} (xe^{-x^2}) \\
&= -2x \frac{d^n e^{-x^2}}{dx^n} - 2n \frac{d^{n-1} e^{-x^2}}{dx^{n-1}} = -2xF(x) - 2n \frac{d^{n-1} e^{-x^2}}{dx^{n-1}}
\end{aligned}$$

となる. この結果を用いると

$$\begin{aligned}
\frac{d^2 F(x)}{dx^2} &= \frac{d}{dx} \left(\frac{dF(x)}{dx} \right) = \frac{d}{dx} \left(-2xF(x) - 2n \frac{d^{n-1} e^{-x^2}}{dx^{n-1}} \right) \\
&= -\frac{d(2xF(x))}{dx} - 2n \frac{d^n e^{-x^2}}{dx^n} \\
&= -\frac{d(2xF(x))}{dx} - 2nF(x) \\
&= -\frac{d(2x)}{dx} F(x) - 2x \frac{dF(x)}{dx} - 2nF(x) \\
&= -2F(x) - 2x \frac{dF(x)}{dx} - 2nF(x) \\
&= -2x \frac{dF(x)}{dx} - 2(n+1)F(x)
\end{aligned}$$

となる. この最初の等式の左辺と最後の等式の右辺が等しいという結果を書き直すと

$$\frac{d^2 F(x)}{dx^2} + 2x \frac{dF(x)}{dx} + 2(n+1)F(x) = 0 \quad (7.22)$$

となる．いま (7.11) と (7.18) より

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} F(x)$$

である．この両辺に $(-1)^n e^{-x^2}$ を掛ければ

$$F(x) = (-1)^n e^{-x^2} H_n(x) \quad (7.23)$$

となる．これを微分すると

$$\begin{aligned} \frac{dF(x)}{dx} &= \frac{d}{dx} \left((-1)^n e^{-x^2} H_n(x) \right) = (-1)^n \frac{d}{dx} \left(e^{-x^2} H_n(x) \right) \\ &= (-1)^n \left(\frac{de^{-x^2}}{dx} H_n(x) + e^{-x^2} \frac{dH_n(x)}{dx} \right) \\ &= (-1)^n \left(-2xe^{-x^2} H_n(x) + e^{-x^2} \frac{dH_n(x)}{dx} \right) \quad ((7.21) \text{ より}) \\ &= (-1)^n e^{-x^2} \left(\frac{dH_n(x)}{dx} - 2xH_n(x) \right) \end{aligned}$$

この結果を用いると

$$\begin{aligned} \frac{d^2 F(x)}{dx^2} &= \frac{d}{dx} \left(\frac{dF(x)}{dx} \right) \\ &= \frac{d}{dx} \left\{ (-1)^n e^{-x^2} \left(-2xH_n(x) + \frac{dH_n(x)}{dx} \right) \right\} \\ &= \frac{d(-1)^n e^{-x^2}}{dx} \left(-2xH_n(x) + \frac{dH_n(x)}{dx} \right) \\ &\quad + (-1)^n e^{-x^2} \frac{d}{dx} \left(-2xH_n(x) + \frac{dH_n(x)}{dx} \right) \\ &= (-1)^n (-2x) e^{-x^2} \left(-2xH_n(x) + \frac{dH_n(x)}{dx} \right) \\ &\quad + (-1)^n e^{-x^2} \left(-2 \frac{dx}{dx} H_n(x) - 2x \frac{dH_n(x)}{dx} + \frac{d^2 H_n(x)}{dx^2} \right) \\ &= (-1)^n (-2x) e^{-x^2} \left(-2xH_n(x) + \frac{dH_n(x)}{dx} \right) \\ &\quad + (-1)^n e^{-x^2} \left(-2H_n(x) - 2x \frac{dH_n(x)}{dx} + \frac{d^2 H_n(x)}{dx^2} \right) \\ &= (-1)^n e^{-x^2} \left(\frac{d^2 H_n(x)}{dx^2} - 4x \frac{dH_n(x)}{dx} + 2(2x^2 - 1)H_n(x) \right) \end{aligned}$$

となる. (7.22) の左辺第 2 項と第 1 項をそれぞれ上の 2 つの結果を用いて表し, 第 3 項を (7.23) を用いて表すと, 等式 (7.22) は

$$(-1)^n e^{-x^2} \left(\frac{d^2 H_n(x)}{dx^2} - 4x \frac{dH_n(x)}{dx} + 2(2x^2 - 1)H_n(x) \right) + 2x(-1)^n e^{-x^2} \left(\frac{dH_n(x)}{dx} - 2xH_n(x) \right) + 2(n+1)(-1)^n e^{-x^2} H_n(x) = 0$$

となる. この両辺を $(-1)^n e^{-x^2}$ で割った後, 整理すると

$$\frac{d^2 H_n(x)}{dx^2} - 2x \frac{dH_n(x)}{dx} + 2nH_n(x) = 0$$

となり (7.12) が示された.

注 1. これを示す. 関数の x についての微分と他の変数 q についての微分の関係は

$$\frac{df}{dq} = \frac{df}{dx} \frac{dx}{dq}$$

で与えられる (この右辺の dx を約せば左辺となる). いま a を定数とし $q = ax$ とすると $dx/dq = d(q/a)/dq = 1/a$ となるから上式は

$$\frac{df}{dq} = \frac{1}{a} \frac{df}{dx}$$

となる. これは f を略せば

$$\frac{d}{dq} = \frac{1}{a} \frac{d}{dx}$$

となる.

注 2. u に対する式 (7.7) を v に対する式 (7.9) に書き直すのは (7.9) がエルミート多項式を使って解けるということを利用するためである. 始めの幾つかの n に対する $H_n(x)$ を計算すると

$$H_0(x) = 1, \quad H_1(x) = 2x, \quad H_2(x) = 4x^2 - 2, \\ H_3(x) = 8x^3 - 12x, \quad H_4(x) = 16x^4 - 48x^2 + 12, \dots$$

となる. $H_n(x)$ はこのように n が偶数であれば偶数次の項, 奇数であれば奇数次の項のみを持つ n 次多項式である.

注3. 他の E の値に対する方程式 (7.1) の解 u は規格化できない. つまり定数倍して (6.6) を満たすようにすることができない. この規格化できない解 u は物理的に許容できない. 実際, u を規格化できないなら, u から得られる波動関数 (6.4) も規格化できない. 従って, 規格化された波動関数を必要とする波動関数の確率解釈 (6.3) ができない.

8 原子内の電子

原子内の電子の取り得るエネルギーを定常シュレディンガー方程式 (5.2) を用いて調べる. このために原子の中心部にある原子核の位置を座標原点にとる. 原子核は電荷 e を持つ陽子と電荷を持たない中性子から構成され, 原子核が含む陽子の数を Z とすると原子核の電荷は Ze となる. 電荷 $-e$ の電子がこの原子核からの電氣的引力を受けている場合, ポテンシャル V はクーロン型のポテンシャル (1.16) で $q_1 = -e$, $q_2 = Ze$ とした

$$V(x, y, z) = -k \frac{Ze^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (8.1)$$

となる. 定常シュレディンガー方程式 (5.2) のポテンシャル $V(x, y, z)$ がこのように座標原点から点 (x, y, z) までの距離 $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ にのみ依存する場合, 方程式を空間極座標を用いて表すと便利である.

いま点 P を x, y, z 座標軸を持つ空間内のある点とする. 座標原点 O と点 P を結ぶ線分 OP の長さを記号 r で表し, この線分 OP が z 軸となす角度を記号 θ で表す. 点 P から xy 平面に下ろした垂線が xy 平面と交わる点を Q とするとき, 原点 O とこの点 Q を結ぶ線分 OQ が x 軸となす角度を記号 φ で表す. 点 P の 空間極座標 とはこのように定めた r, θ, φ のことである.

作図によりわかるように, 点 P の xyz 座標 x, y, z はこの点の空間極座標 r, θ, φ を用いて

$$x = r \sin \theta \cos \varphi \quad (8.2)$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi \quad (8.3)$$

$$z = r \cos \theta \quad (8.4)$$

と表せる（下注1）． r は座標原点から点 P の位置 (x, y, z) までの距離であるから常に正であり

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (8.5)$$

となる（空間内でのピタゴラスの定理）．変数 x, y, z で表された量を変数 r, θ, φ で表すときやその逆を行うときには上の関係式 (8.2)-(8.4) を用いる．この関係式と合成関数の微分法を用いると関数の x, y, z についての2階微分の和

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}$$

は空間極座標 r, θ, φ を用いて

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial u}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2} \right) \end{aligned} \quad (8.6)$$

と表せることを示せる（合成関数の偏微分の公式を用いる）．

ポテンシャル V が (8.1) である定常シュレディンガー方程式 (5.2) を空間極座標を使って表す．まず (8.1) は (8.5) を用いて

$$V(r) = -k \frac{Ze^2}{r} \quad (8.7)$$

と表せる．右辺は r にしか依存しないので $V(x, y, z)$ を $V(r)$ と書いた．定常シュレディンガー方程式 (5.2) でポテンシャル V を (8.7) としたもの

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + V(r)u = Eu \quad (8.8)$$

を (8.6) を用いて空間極座標 r, θ, φ で表すと

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial u}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2} \right) + V(r)u = Eu \quad (8.9)$$

となる．空間極座標を用いて表したこの定常シュレディンガー方程式を用いて原子内の電子のエネルギー E の取り得る値を調べる．以下では

$$E < 0 \quad (8.10)$$

であるような場合のみを考える。これは電子が原子核の電氣的引力から抜け出すのに充分エネルギーを持たない場合に相当する。

方程式 (8.9) の両辺に $-2mr^2/\hbar^2$ を掛けてから右辺を左辺に移項すると

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial u}{\partial \theta} \right) \\ + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2} + \frac{2mr^2}{\hbar^2} (E - V(r))u = 0 \end{aligned} \quad (8.11)$$

となる。いま u が

$$u = v(r)Y(\theta, \varphi) \quad (8.12)$$

のように r を変数とする関数と θ, φ を変数とする関数の積の形であるとする。このとき上の (8.11) 式は

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial (vY)}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial (vY)}{\partial \theta} \right) \\ + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 (vY)}{\partial \varphi^2} + \frac{2mr^2}{\hbar^2} (E - V(r))vY = 0 \end{aligned} \quad (8.13)$$

となる。微分する変数に無関係な量は微分の外に出せるから、この式の第1項は

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial v(r)Y(\theta, \varphi)}{\partial r} \right) &= \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 Y(\theta, \varphi) \frac{\partial v(r)}{\partial r} \right) \\ &= Y(\theta, \varphi) \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial v(r)}{\partial r} \right) \\ &= Y(\theta, \varphi) \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dv(r)}{dr} \right) \end{aligned}$$

と書き直せる。上の2行目にある微分は変数 r のみを持つ関数の微分なので偏微分の記号 $\partial/\partial r$ を通常の微分の記号 d/dr に直した。同様に (8.13) の第2項と第3項はそれぞれ

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial v(r)Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) &= \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta v(r) \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) \\ &= v(r) \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right), \\ \frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2} &= \frac{\partial^2 v(r)Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} = v(r) \frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} \end{aligned}$$

と書き直せる。これらより (8.13) は

$$Y \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dv}{dr} \right) + \frac{v}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{v}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \frac{2mr^2}{\hbar^2} (E - V(r)) v Y = 0$$

と書き直せる。この式を vY で割ると

$$\frac{1}{v} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dv}{dr} \right) + \frac{1}{Y} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{Y} \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \frac{2mr^2}{\hbar^2} (E - V(r)) = 0$$

となる。この式の θ や φ を含む左辺第2項と第3項を右辺に移項して

$$\begin{aligned} & \frac{1}{v} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dv}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} (E - V(r)) \\ &= -\frac{1}{Y} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{Y} \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \end{aligned}$$

を得る。上式左辺の関数 $v, V(r)$ の変数は r のみであるから、左辺は r のみを変数に持つ。一方右辺の関数 Y の変数は θ, φ のみであるから、右辺全体は θ, φ のみを変数に持つ。いま変数 r を変化させると、 r を含まない右辺は変化しないから左辺も変化しない。つまり左辺は実際にはその変数 r に依存せず定数である。この定数を λ と書けば、左辺に等しい右辺も同じ定数 λ である。つまり上式は左辺 $= \lambda$, 右辺 $= \lambda$ という2つの式

$$\begin{aligned} & \frac{1}{v} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dv}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} (E - V(r)) = \lambda, \\ & -\frac{1}{Y} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{Y} \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} = \lambda \end{aligned}$$

となる。この1行目の式と2行目の式にそれぞれ v/r^2 と $-Y$ を掛ければ

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dv}{dr} \right) + \left(\frac{2m}{\hbar^2} (E - V(r)) - \frac{\lambda}{r^2} \right) v = 0, \quad (8.14)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \lambda Y = 0 \quad (8.15)$$

となる．結局，空間極座標を用いて表したシュレディンガー方程式 (8.9) は u が (8.12) の形のときこれら 2 式に帰着されることが示された．

(8.15) の解 $Y(\theta, \varphi)$ で

$$Y(\theta, \varphi) = w(\theta)e^{im\varphi} \quad (8.16)$$

のように θ を変数とするある関数 $w(\theta)$ と $e^{im\varphi}$ の積の形であるものを求める．この場合 (8.15) は

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial(w(\theta)e^{im\varphi})}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2(w(\theta)e^{im\varphi})}{\partial \varphi^2} + \lambda w(\theta)e^{im\varphi} = 0 \quad (8.17)$$

となる．微分する変数に無関係な量は微分の外に出せることを再び使うと，この式の始めの 2 つの項はそれぞれ

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial(w(\theta)e^{im\varphi})}{\partial \theta} \right) = \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta e^{im\varphi} \frac{\partial w(\theta)}{\partial \theta} \right) = e^{im\varphi} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial w(\theta)}{\partial \theta} \right)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2(w(\theta)e^{im\varphi})}{\partial \varphi^2} &= w(\theta) \frac{\partial^2 e^{im\varphi}}{\partial \varphi^2} = w(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial e^{im\varphi}}{\partial \varphi} \right) = w(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} (ime^{im\varphi}) \\ &= imw(\theta) \frac{\partial e^{im\varphi}}{\partial \varphi} = (im)^2 w(\theta) e^{im\varphi} = -m^2 w(\theta) e^{im\varphi} \end{aligned}$$

となる．従って (8.17) は

$$\frac{e^{im\varphi}}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dw(\theta)}{d\theta} \right) - \frac{m^2 e^{im\varphi}}{\sin^2 \theta} w(\theta) + \lambda w(\theta) e^{im\varphi} = 0$$

のように書き直せる．ここでは θ について微分する関数は全て θ のみを変数とする関数であるから $\partial/\partial\theta$ を $d/d\theta$ に直した．この式を $e^{im\varphi}$ で割れば

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dw}{d\theta} \right) + \left\{ \lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right\} w = 0 \quad (8.18)$$

を得る．いま

$$x = \cos \theta \quad (8.19)$$

と置く（ここでの x は $\cos \theta$ を表すために用いた記号であり，空間座標 x, y, z の x とは関係がない）．このとき

$$\frac{df}{d\theta} = \frac{df}{dx} \frac{dx}{d\theta} = \frac{df}{dx} \frac{d \cos \theta}{d\theta} = -\frac{df}{dx} \sin \theta$$

となる．この結果は f を略せば

$$\frac{d}{d\theta} = -\sin\theta \frac{d}{dx}$$

と表せる．これを用いると (8.18) の第1項は

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{dw}{d\theta} \right) &= -\frac{d}{dx} \left(-\sin^2\theta \frac{dw}{dx} \right) = \frac{d}{dx} \left(\sin^2\theta \frac{dw}{dx} \right) \\ &= \frac{d}{dx} \left((1 - \cos^2\theta) \frac{dw}{dx} \right) = \frac{d}{dx} \left((1 - x^2) \frac{dw}{dx} \right) \quad ((8.19) \text{ より}) \\ &= \frac{d(1 - x^2)}{dx} \frac{dw}{dx} + (1 - x^2) \frac{d^2w}{dx^2} = -2x \frac{dw}{dx} + (1 - x^2) \frac{d^2w}{dx^2} \end{aligned}$$

と書き直せる．(8.18) の第2項の $\sin^2\theta$ も (8.19) より $\sin^2\theta = 1 - \cos^2\theta = 1 - x^2$ と書き直せる．これらより (8.18) は

$$(1 - x^2) \frac{d^2w}{dx^2} - 2x \frac{dw}{dx} + \left\{ \lambda - \frac{m^2}{1 - x^2} \right\} w = 0$$

と表せる．いま ℓ を

$$\ell = 0, 1, 2, \dots \quad (8.20)$$

という値をとる整数とする．上の方程式は定数 λ を

$$\lambda = \ell(\ell + 1) \quad (8.21)$$

と選ぶと

$$(1 - x^2) \frac{d^2w}{dx^2} - 2x \frac{dw}{dx} + \left\{ \ell(\ell + 1) - \frac{m^2}{1 - x^2} \right\} w = 0 \quad (8.22)$$

となり，この式は関数

$$P_\ell^m(x) = (1 - x^2)^{m/2} \frac{(-1)^\ell}{2^\ell \ell!} \frac{d^{\ell+m}}{dx^{\ell+m}} (x^2 - 1)^\ell, \quad -\ell \leq m \leq \ell \quad (8.23)$$

を用いて解ける．ここで m は条件

$$-\ell \leq m \leq \ell \quad (8.24)$$

を満たす整数である．(8.23) の微分の部分が意味を持つためには $\ell + m \geq 0$ ，つまり $m \geq -\ell$ でなければならない．条件 (8.24) の左の不等号はこのためのものである．また (8.23) において微分する関数 $(x^2 - 1)^\ell$ は展開

すると $x^{2\ell} + ax^{2\ell-2} + \cdots + 1$ の形となるから、これを $2\ell + 1$ 回以上微分しても 0 となるだけで新しい関数は得られない。従って (8.23) 微分は 2ℓ 回までに制限する必要がある。つまり $\ell + m \leq 2\ell$ としなければならない。条件 (8.24) の右の不等号はこのためのものである。 (8.23) で $m = 0$ とした関数を $P_\ell(x)$ と書き ルジャンドルの多項式 と呼ぶ。 (8.23) の $P_\ell^k(x)$ は式

$$(1 - x^2) \frac{d^2 P_\ell^m(x)}{dx^2} - 2x \frac{dP_\ell^m(x)}{dx} + \left\{ \ell(\ell + 1) - \frac{m^2}{1 - x^2} \right\} P_\ell^m(x) = 0$$

を満たす。これは (8.22) と同じものであるから (8.22) は

$$w = P_\ell^m(x)$$

という解を持つ。 (8.19) により、これを元の変数 θ で表すと

$$w(\theta) = P_\ell^m(\cos \theta)$$

となり、 (8.16) は

$$Y(\theta, \varphi) = P_\ell^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (8.25)$$

となる。結局、 (8.15) は λ が (8.21) ($\ell = 0, 1, 2, \dots$) の形であるとき (8.25) ($-\ell \leq m \leq \ell$) で与えられる解を持つことが示された。上の関数

$$Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = P_\ell^m(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

を 球面調和関数 と呼ぶ。

次に方程式 (8.14) の解 v を求める。 $V(r)$ は (8.7) で与えられ、また λ は既に (8.21) のように選んだから、この方程式は

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dv}{dr} \right) + \left(\frac{2m}{\hbar^2} (E + k \frac{Ze^2}{r}) - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} \right) v = 0 \quad (8.26)$$

となる。いま a_0 を定数とし r を

$$r = a_0 q \quad (8.27)$$

と書く (つまり $q = r/a_0$ と定める)。このとき (8.26) は

$$\frac{1}{(a_0 q)^2} \frac{d}{dq} \left((a_0 q)^2 \frac{dv}{dq} \right) + \left(\frac{2m}{\hbar^2} (E + k \frac{Ze^2}{a_0 q}) - \frac{\ell(\ell + 1)}{(a_0 q)^2} \right) v = 0$$

と書ける．(7.3) を利用して左辺第 1 項の微分記号分母内の定数 a_0 を微分記号の外に出せば，この式は

$$\frac{1}{(a_0 q)^2} \frac{1}{a_0} \frac{d}{dq} \left((a_0 q)^2 \frac{1}{a_0} \frac{dv}{dq} \right) + \left(\frac{2m}{\hbar^2} \left(E + k \frac{Ze^2}{a_0 q} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{(a_0 q)^2} \right) v = 0$$

となる．左辺第 1 項の定数 a_0 の部分を整理すれば，この式は

$$\frac{1}{a_0^2 q^2} \frac{d}{dq} \left(q^2 \frac{dv}{dq} \right) + \left(\frac{2m}{\hbar^2} \left(E + k \frac{Ze^2}{a_0 q} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{a_0^2 q^2} \right) v = 0$$

となる．この式に a_0^2 を掛ければ

$$\frac{1}{q^2} \frac{d}{dq} \left(q^2 \frac{dv}{dq} \right) + \left(\frac{2ma_0^2}{\hbar^2} E + \frac{kZe^2 ma_0}{\hbar^2} \frac{2}{q} - \frac{\ell(\ell+1)}{q^2} \right) v = 0 \quad (8.28)$$

となる．左辺第 2 項の括弧内にある $2/q$ の係数が 1 となるように，定数 a_0 の値を

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{kZe^2 m} \quad (8.29)$$

と定める．また同じ括弧内の第 1 項を ε と書く．つまり

$$\varepsilon = \frac{2ma_0^2}{\hbar^2} E$$

と定める．(8.29) よりこれは

$$\varepsilon = \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{\hbar^2}{kZe^2 m} \right)^2 E = \frac{2\hbar^2}{kZ^2 e^4 m} E \quad (8.30)$$

と表せる．上のように a_0 と ε を定めると (8.28) は

$$\frac{1}{q^2} \frac{d}{dq} \left(q^2 \frac{dv}{dq} \right) + \left(\varepsilon + \frac{2}{q} - \frac{\ell(\ell+1)}{q^2} \right) v = 0$$

となる．この式は左辺第 1 項を

$$\begin{aligned} \frac{1}{q^2} \frac{d}{dq} \left(q^2 \frac{dv}{dq} \right) &= \frac{1}{q^2} \left(\frac{dq^2}{dq} \frac{dv}{dq} + q^2 \frac{d^2 v}{dq^2} \right) = \frac{1}{q^2} \left(2q \frac{dv}{dq} + q^2 \frac{d^2 v}{dq^2} \right) \\ &= \frac{2}{q} \frac{dv}{dq} + \frac{d^2 v}{dq^2} \end{aligned}$$

と書き直せば

$$\frac{d^2 v}{dq^2} + \frac{2}{q} \frac{dv}{dq} + \left(\varepsilon + \frac{2}{q} - \frac{\ell(\ell+1)}{q^2} \right) v = 0 \quad (8.31)$$

となる.

(8.10) と (8.30) より $\varepsilon < 0$ である. いま v を

$$v = q^\ell \exp(-\sqrt{-\varepsilon} q) F(q) \quad (8.32)$$

の形に書く. この v が (8.31) を満たすために $F(q)$ が満たさなければならぬ式は

$$q \frac{d^2 F(q)}{dq^2} + 2(\ell + 1 - \sqrt{-\varepsilon} q) \frac{dF(q)}{dq} + 2(1 - \sqrt{-\varepsilon}(\ell + 1)) F(q) = 0 \quad (8.33)$$

である. これを示すために

$$a = \sqrt{-\varepsilon} \quad (8.34)$$

と置き, (8.32) を

$$v = q^\ell e^{-aq} F(q) \quad (8.35)$$

と書いておく (単に計算を見やすくするためである). まず (8.35) を微分すると

$$\begin{aligned} \frac{dv}{dq} &= \frac{d(q^\ell e^{-aq} F(q))}{dq} \\ &= \frac{dq^\ell}{dq} e^{-aq} F(q) + q^\ell \frac{de^{-aq}}{dq} F(q) + q^\ell e^{-aq} \frac{dF(q)}{dq} \\ &= \ell q^{\ell-1} e^{-aq} F(q) - a q^\ell e^{-aq} F(q) + q^\ell e^{-aq} \frac{dF(q)}{dq} \\ &= q^{\ell-1} e^{-aq} \left(\ell F(q) - a q F(q) + q \frac{dF(q)}{dq} \right) \\ &= q^{\ell-1} e^{-aq} \left((\ell - a q) F(q) + q \frac{dF(q)}{dq} \right) \end{aligned}$$

を得る. この結果を用いると

$$\begin{aligned} \frac{d^2 v}{dq^2} &= \frac{d}{dq} \left(\frac{dv}{dq} \right) = \frac{d}{dq} \left\{ q^{\ell-1} e^{-aq} \left((\ell - a q) F(q) + q \frac{dF(q)}{dq} \right) \right\} \\ &= \frac{d(q^{\ell-1} e^{-aq})}{dq} \left((\ell - a q) F(q) + q \frac{dF(q)}{dq} \right) \\ &\quad + q^{\ell-1} e^{-aq} \frac{d}{dq} \left((\ell - a q) F(q) + q \frac{dF(q)}{dq} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \left(\frac{dq^{\ell-1}}{dq} e^{-aq} + q^{\ell-1} \frac{de^{-aq}}{dq} \right) \left((\ell - aq)F(q) + q \frac{dF(q)}{dq} \right) \\
&\quad + q^{\ell-1} e^{-aq} \left(\frac{d(\ell - aq)}{dq} F(q) + (\ell - aq) \frac{dF(q)}{dq} + \frac{dq}{dq} \frac{dF(q)}{dq} + q \frac{d^2 F(q)}{dq^2} \right) \\
&= ((\ell - 1)q^{\ell-2} e^{-aq} - aq^{\ell-1} e^{-aq}) \left((\ell - aq)F(q) + q \frac{dF(q)}{dq} \right) \\
&\quad + q^{\ell-1} e^{-aq} \left(-aF(q) + (\ell - aq) \frac{dF(q)}{dq} + \frac{dF(q)}{dq} + q \frac{d^2 F(q)}{dq^2} \right) \\
&= (\ell - 1 - aq)q^{\ell-2} e^{-aq} \left((\ell - aq)F(q) + q \frac{dF(q)}{dq} \right) \\
&\quad + q^{\ell-1} e^{-aq} \left(-aF(q) + (\ell - aq + 1) \frac{dF(q)}{dq} + q \frac{d^2 F(q)}{dq^2} \right) \\
&= q^{\ell-2} e^{-aq} \{ (\ell - 1 - aq)(\ell - aq) - aq \} F(q) \\
&\quad + 2q^{\ell-1} e^{-aq} (\ell - aq) \frac{dF(q)}{dq} + q^{\ell} e^{-aq} \frac{d^2 F(q)}{dq^2} \\
&= q^{\ell-2} e^{-aq} \left(\{ (\ell - aq)^2 - \ell \} F(q) + 2q(\ell - aq) \frac{dF(q)}{dq} + q^2 \frac{d^2 F(q)}{dq^2} \right)
\end{aligned}$$

を得る．上の2つの結果と (8.35) より v に対する式 (8.31) は

$$\begin{aligned}
&q^{\ell-2} e^{-aq} \left(\{ (\ell - aq)^2 - \ell \} F(q) + 2q(\ell - aq) \frac{dF(q)}{dq} + q^2 \frac{d^2 F(q)}{dq^2} \right) \\
&\quad + 2q^{\ell-2} e^{-aq} \left((\ell - aq)F(q) + q \frac{dF(q)}{dq} \right) \\
&\quad + \left(\varepsilon + \frac{2}{q} - \frac{\ell(\ell+1)}{q^2} \right) q^{\ell} e^{-aq} F(q) = 0
\end{aligned}$$

と書ける．この式を $q^{\ell-2} e^{-aq}$ で割ると

$$\begin{aligned}
&\left(\{ (\ell - aq)^2 - \ell \} F(q) + 2q(\ell - aq) \frac{dF(q)}{dq} + q^2 \frac{d^2 F(q)}{dq^2} \right) \\
&\quad + 2 \left((\ell - aq)F(q) + q \frac{dF(q)}{dq} \right) + \left(\varepsilon + \frac{2}{q} - \frac{\ell(\ell+1)}{q^2} \right) q^2 F(q) = 0
\end{aligned}$$

となる．この式を整理すると

$$\begin{aligned}
&q^2 \frac{d^2 F(q)}{dq^2} + 2q(\ell + 1 - aq) \frac{dF(q)}{dq} \\
&\quad + \{ (a^2 + \varepsilon)q^2 + 2(1 - a(\ell + 1))q \} F(q) = 0
\end{aligned}$$

となる．上式を q で割れば

$$q \frac{d^2 F(q)}{dq^2} + 2(\ell + 1 - aq) \frac{dF(q)}{dq} + \{(a^2 + \varepsilon)q + 2(1 - a(\ell + 1))\} F(q) = 0$$

となる．(8.34) より（これより $a^2 = -\varepsilon$ であるから上式の左辺第 3 項の F の係数にある $a^2 + \varepsilon$ は 0 となる）上式は (8.33) となる．

式 (8.33) は ラゲールの多項式

$$L_n^k(x) = \frac{1}{n!} x^{-k} e^x \frac{d^n (x^{n+k} e^{-x})}{dx^n} \quad (8.36)$$

を利用すれば解ける．ここで

$$n = 0, 1, 2, \dots, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (8.37)$$

である．この $L_n^k(x)$ は式

$$x \frac{d^2 L_n^k(x)}{dx^2} + (k + 1 - x) \frac{dL_n^k(x)}{dx} + nL_n^k(x) = 0 \quad (8.38)$$

を満たす．この式を (8.33) と比較しやすい形に直するために、いま x を

$$x = bq$$

の形に書く（つまり $q = x/b$ と定める）．ここで b は定数である．このとき (8.38) は

$$bq \frac{d^2 L_n^k(bq)}{d(bq)^2} + (k + 1 - bq) \frac{dL_n^k(bq)}{d(bq)} + nL_n^k(bq) = 0$$

となる．(7.4) と (7.3) を用いて左辺第 1 項と第 2 項の微分記号分母の定数 b を微分記号の外に出すと

$$bq \frac{1}{b^2} \frac{d^2 L_n^k(bq)}{dq^2} + (k + 1 - bq) \frac{1}{b} \frac{dL_n^k(bq)}{dq} + nL_n^k(bq) = 0$$

この式に b を掛けると

$$q \frac{d^2 L_n^k(bq)}{dq^2} + (k + 1 - bq) \frac{dL_n^k(bq)}{dq} + bnL_n^k(bq) = 0$$

となる．この左辺第2項の係数を (8.33) の左辺第2項の係数と同じにするために $k = 2\ell + 1$ と置き，定数 b を $b = 2\sqrt{-\varepsilon}$ と選ぶと，上式は

$$q \frac{d^2 L_n^{2\ell+1}(2\sqrt{-\varepsilon}q)}{dq^2} + 2(\ell + 1 - \sqrt{-\varepsilon}q) \frac{dL_n^{2\ell+1}(2\sqrt{-\varepsilon}q)}{dq} + 2\sqrt{-\varepsilon}n L_n^{2\ell+1}(2\sqrt{-\varepsilon}q) = 0 \quad (8.39)$$

となる． F に対する式 (8.33) と $L_n^{2\ell+1}(2\sqrt{-\varepsilon}q)$ に対する上式が同じ形の式となるのは，(8.33) の第3項の係数が上式の第3項の係数と等しい場合，つまり

$$2(1 - \sqrt{-\varepsilon}(\ell + 1)) = 2\sqrt{-\varepsilon}n \quad (8.40)$$

のとき，言い換えれば

$$\sqrt{-\varepsilon} = \frac{1}{n + \ell + 1} \quad (8.41)$$

のときである．いま $\sqrt{-\varepsilon}$ がこの (8.41) のような値であるとする．このとき F に対する式 (8.33) と $L_n^{2\ell+1}(2\sqrt{-\varepsilon}q)$ に対する式 (8.39) は同じ式となるのだから，(8.33) は

$$F(q) = L_n^{2\ell+1}(2\sqrt{-\varepsilon}q) \quad (8.42)$$

という解を持つ．このときこの解の定数倍

$$F(q) = C L_n^{2\ell+1}(2\sqrt{-\varepsilon}q) \quad (8.43)$$

も (8.33) の解となる．実際，(8.33) の両辺に定数 C を掛けた後，定数 C を微分の中に移動すれば

$$q \frac{d^2(CF)}{dq^2} + 2(\ell + 1 - \sqrt{-\varepsilon}q) \frac{d(CF)}{dq} + 2(1 - \sqrt{-\varepsilon}(\ell + 1))CF = 0$$

となるから F が (8.33) の解ならその定数 C 倍も解である．結局， $\sqrt{-\varepsilon}$ が (8.41) のような値であるとき (8.33) は解 (8.43) を持ち，従って (8.32) の $F(q)$ をこの解 (8.43) とした

$$v = C q^\ell \exp(-\sqrt{-\varepsilon}q) L_n^{2\ell+1}(2\sqrt{-\varepsilon}q) \quad (8.44)$$

は (8.31) の解となる．この結果を始めの方程式 (8.26) に用いられている記号 r, E で表す．いま (8.30) より

$$E = \frac{k^2 Z^2 e^4 m}{2\hbar^2} \varepsilon \quad (8.45)$$

である．(8.41) の両辺を 2 乗すると

$$-\varepsilon = \frac{1}{(n + \ell + 1)^2}$$

となり，これより (8.45) の E は

$$E = -\frac{k^2 Z^2 e^4 m}{2\hbar^2 (n + \ell + 1)^2} \quad (8.46)$$

という値となる．また (8.44) は (8.41) と (8.27) より

$$v(r) = C \frac{r^\ell}{a_0^\ell} \exp\left(-\frac{r}{a_0(n + \ell + 1)}\right) L_n^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{a_0(n + \ell + 1)}\right) \quad (8.47)$$

と書くことができる．ここで a_0 は (8.29) で定められている（この a_0 はボーア半径と呼ばれ，原子の半径と見なすことができる）． n_r を $n_r = n + \ell + 1$ で定めれば (8.46) と (8.47) は

$$E = -\frac{k^2 Z^2 e^4 m}{2\hbar^2 n_r^2} \quad (8.48)$$

$$v(r) = C r^\ell \exp\left(-\frac{r}{a_0 n_r}\right) L_{n_r-\ell-1}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{a_0 n_r}\right) \quad (8.49)$$

と表せる．ただし (8.47) の右辺先頭の C/a_0^ℓ は定数なのでこれを新たに C と書いた． n と ℓ は 0 以上の整数であるから $n_r = n + \ell + 1$ の取る値は $1, 2, 3, \dots$ である．また n_r を固定したときこの等式で ℓ が最大になるのは $n = 0$ のときであり，このとき $\ell = n_r - 1$ となる．これらより n_r と ℓ の範囲は

$$n_r \geq 1, \quad 0 \leq \ell \leq n_r - 1 \quad (8.50)$$

と表せる．後のために (8.51), (8.49), (8.50) の記号 n_r を記号 n に変更して，これらを

$$E = -\frac{k^2 Z^2 e^4 m}{2\hbar^2 n^2} \quad (8.51)$$

$$v(r) = C r^\ell \exp\left(-\frac{r}{a_0 n}\right) L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{a_0 n}\right) \quad (8.52)$$

$$n \geq 1, \quad 0 \leq \ell \leq n - 1 \quad (8.53)$$

と表しておく．結局，方程式 (8.26) は E の値が (8.51) のとき解 (8.52) を持つことが示された．ただし n と ℓ は (8.53) を満たす整数である．

以上より、元の方程式 (8.9) は E の値が (8.51) のとき (8.52) と (8.25) の積 (8.12), つまり

$$u = Cr^\ell \exp\left(-\frac{r}{a_0 n}\right) L_{n-\ell-1}^{2\ell+1} \left(\frac{2r}{a_0 n}\right) P_\ell^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (8.54)$$

を解に持つことがわかった。ここで (8.53) と (8.24) より n, ℓ, m は

$$n \geq 1, \quad 0 \leq \ell \leq n-1, \quad -\ell \leq m \leq \ell \quad (8.55)$$

を満たす整数である。つまり原子内の電子のエネルギー E がとり得る値は (8.51) で $n = 1, 2, 3, \dots$ としたものであり、また各 n に対しエネルギー (8.51) を持つ電子の波動関数は (8.54) と (5.1) より

$$\psi = C \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right) r^\ell \exp\left(-\frac{r}{a_0 n}\right) L_{n-\ell-1}^{2\ell+1} \left(\frac{2r}{a_0 n}\right) P_\ell^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (8.56)$$

で与えられる。ここで ℓ と m はそれぞれ (8.55) の中央と右の式の範囲で自由に選べるから、 ℓ と m の選び方の数は (0 から $n-1$ までの各 ℓ に対し $-\ell$ から ℓ までの $2\ell+1$ 個の m を選べる)

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = \sum_{\ell=0}^{n-1} ((\ell+1)^2 - \ell^2) = n^2$$

となる。つまり、各 n に対し、エネルギー (8.51) を持つ電子の波動関数 (8.56) は n^2 種類ある。このことをこのエネルギーを持つ電子の状態は n^2 重に縮退しているという。 n を 主量子数、 ℓ を 方位量子数、 m を 磁気量子数 と呼ぶ。(8.51) に示した電子のエネルギーの値は負であり n が大きくなれば増加して 0 に近づく。 n が n' と n'' ($n' < n''$) という値であるときのエネルギー (8.51) をそれぞれ E', E'' と書くと

$$E'' - E' = \frac{k^2 Z^2 e^4 m}{2\hbar^2} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} \right)$$

となる。電子がエネルギー E'' の状態からより低いエネルギー E' の状態に移るとき、電子は余ったエネルギー $E'' - E'$ をそのエネルギーを持つ光として放出する。この光の振動数 ν はそのエネルギー $E'' - E'$ を $\hbar$ で割ったものであり、これは上式より

$$\nu = R \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} \right), \quad R = \frac{k^2 Z^2 e^4 m}{2\hbar^3}$$

となる．また電子のエネルギーが E' からより高いエネルギー E'' の状態に移るのは上の振動数 ν の光を吸収したときである．上式で n' と n'' の値を様々にとれば原子内の電子が放出や吸収し得る光の振動数 ν の値を網羅できる．原子が吸収や放出をする光の周波数についての上の規則は通常の力学では説明できない．

ここでは $E < 0$ の場合を扱ったが、 $E \geq 0$ の場合は (8.32) の $\sqrt{-\varepsilon}$ を $i\sqrt{\varepsilon}$ に置き換えればよい．このとき (8.33) はこの式の $\sqrt{-\varepsilon}$ を $i\sqrt{\varepsilon}$ で置き換えた式に置き換わり、これを満たす F を求めることになる．電子のエネルギー E の取り得る値は $E \geq 0$ の範囲では (8.51) ($n = 1, 2, 3, \dots$) のようなとびとびの値とはならない．

注 1．OQ の長さは $r \sin \theta$ となり、従って Q の x 座標と y 座標はそれぞれ $r \sin \theta \cos \varphi$ と $r \sin \theta \sin \varphi$ となる．この Q の x, y 座標は P の x, y 座標に他ならない．また P の z 座標は $r \cos \theta$ となる．