３．９　三次元の箱の中の粒子

領域 $0 \le x \le a,\ 0 \le y \le b,\ 0 \le z \le c$ に閉じこめられた粒子のシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)=E\,\psi(x,y,z) \qquad (3.44)$$

であり次のようにも書ける。

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi=E\,\psi$$

$$\nabla^2=\Delta=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2} \qquad (3.45)$$

ここに Δ はラプラシアンという。

境界条件：波動関数は全ての壁でゼロになる。

$$\begin{aligned}\psi(0,y,z)&=\psi(a,y,z)=0\\ \psi(x,0,z)&=\psi(x,b,z)=0\\ \psi(x,y,0)&=\psi(x,y,c)=0\end{aligned} \qquad (3.46)$$

これも変数分離法で解く。波動関数は各座標の関数の積で次のように表す。

$$\psi(x,y,z)=X(x)\,Y(y)\,Z(z) \qquad (3.47)$$

（3.47）式を（3.44）式に代入して全体を（3.47）式で割って

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{X(x)}\frac{d^2X(x)}{dx^2}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{Y(y)}\frac{d^2Y(y)}{dy^2}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{Z(z)}\frac{d^2Z(z)}{dz^2}=E \qquad (3.48)$$

x, y, z はそれぞれ独立だからそれぞれが定数でなければならない

$$E=E_x+E_y+E_z \qquad (3.49)$$

と置いて整理すると

$$\begin{aligned}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{X(x)}\frac{d^2X(x)}{dx^2}&=E_x\\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{Y(y)}\frac{d^2Y(y)}{dy^2}&=E_y\\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{Z(z)}\frac{d^2Z(z)}{dz^2}&=E_z\end{aligned} \qquad (3.50)$$

一次元と同様にして境界条件を入れて各々を解くと

$$\begin{aligned}X(x)&=B_x\sin\frac{n_x\pi x}{a} & n_x&=1,2,3,\cdots\\ Y(y)&=B_y\sin\frac{n_y\pi y}{b} & n_y&=1,2,3,\cdots\\ Z(z)&=B_z\sin\frac{n_z\pi z}{c} & n_z&=1,2,3,\cdots\end{aligned} \qquad (3.52)$$

これを（3.47）式に代入して

$$\psi(x, y, z) = B_x B_y B_z \sin\frac{n_x \pi x}{a} \sin\frac{n_y \pi y}{b} \sin\frac{n_z \pi z}{c} \tag{3.53}$$

を得る。これを規格化すると

$$\int_0^a dx \int_0^b dy \int_0^c dz\, (B_x B_y B_z)^2 \sin^2\frac{n_x \pi x}{a} \sin^2\frac{n_y \pi y}{b} \sin^2\frac{n_z \pi z}{c} = 1 \tag{3.54}$$

より規格化定数が求まる。

$$(B_x B_y B_z)^2 = \frac{2}{a}\frac{2}{b}\frac{2}{c}$$

波動関数は

$$\psi(x, y, z) = \left(\frac{8}{abc}\right)^{1/2} \sin\frac{n_x \pi x}{a} \sin\frac{n_y \pi y}{b} \sin\frac{n_z \pi z}{c} \tag{3.56}$$

と得られ、これをシュレーディンガー方程式（3.44）式に入れれば

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right) \tag{3.57}$$

が得られる。

領域が立方体となる時、即ち $a = b = c$ となる時にはまた正方形の膜の時と同じように縮退が生じる。エネルギーは

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \tag{3.60}$$

となり、n_x, n_y, n_z が全て異なる時には６重に、どれか１つが異なる時には３重に縮退する。エネルギー準位と縮重度を図３．６に示す。

ハミルトニヤンが座標成分のそれぞれの和として書ける場合には、ハミルトニヤンは分離可能であると言われ、固有関数は個々の固有関数の積としてまた固有値は個々の固有値の和として求められる。

４章　量子力学の仮説と一般原理

仮説１　量子力学の状態は波動関数で完全に指定される。

粒子が $x \sim x + dx$ に存在する確率は $\psi^* \psi\, dx$ に比例する。

粒子は空間のどこかに居るので全空間に渡る積分を行えば確率１になる。

$$\int \psi^* \psi\, dx = 1 \tag{4.2}$$

（4.2）式を満足する波動関数は規格化されているという。

仮説２　古典力学のどの観測量に対しても、量子力学においては対応する線形演算子がある。

表４－１に例があるが省略

固定点のまわりの粒子の回転運動を考える。回転の振動数をν_{rot} とすると粒子の速度は $\boldsymbol{v} = 2\pi \boldsymbol{r}\,\nu_{rot} = \boldsymbol{r}\,\omega_{rot}$ となる。ここに $\omega_{rot} = 2\pi\nu_{rot}$ は角速度である。運動エネルギーは

$$K = \frac{1}{2}\,m\,v^2 = \frac{1}{2}\,m\,r^2\,\omega^2 = \frac{1}{2}\,I\,\omega^2 \tag{4.3}$$

となる、ここに $I = m\,r^2$ は慣性モーメントと言われる。角運動量は次の式で定義される。

$$L = I\,\omega = m\,r^2\,\frac{v}{r} = m\,v\,r \tag{4.4}$$

運動エネルギーは直線運動では

$$K = \frac{m\,v^2}{2} = \frac{(m\,v)^2}{2\,m} = \frac{p^2}{2\,m} \tag{4.5}$$

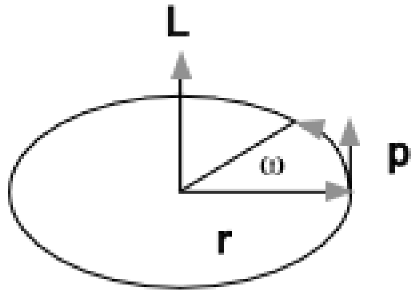
回転運動では

$$K = \frac{I\,\omega^2}{2} = \frac{(I\,\omega)^2}{2\,I} = \frac{L^2}{2\,I} \tag{4.6}$$

となる。直線系と回転系の対応は次のようになる。

$$m \leftrightarrow I,\ \ v \leftrightarrow \omega,\ \ \ p \leftrightarrow L$$

角運動量は次式で定義されるベクトルである。



$$L = r \times\ p$$

その成分と対応する演算子は次のようになる。

$$\begin{aligned}
L_x &= y\ \ p_z - z\ \ p_y & \hat{L}_x &= -i\hbar\,(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}) \\
L_y &= z\ \ p_x - x\ \ p_z & \hat{L}_y &= -i\hbar\,(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}) \\
L_z &= x\ \ p_y - y\ \ p_x & \hat{L}_z &= -i\hbar\,(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x})
\end{aligned} \tag{4.7}$$

仮説３　演算子 $\hat{A}$ についての測定値は固有値 a_nであり次の固有値方程式を満足する

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n \tag{4.8}$$

エネルギーの満足すべき式はシュレーディンガー方程式である。

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \tag{4.9}$$

仮説４　規格化された波動関数で記述された状態の演算子に対する観測量の平均値は次式で与えられる。

$$< a > = \int \psi^* \hat{A}\psi\, dx \tag{4.11}$$

ψ_n が $\hat{A}$ の固有関数の一つであるならば

$$< a > = \int \psi_n^* \hat{A}\psi_n\, dx = \int \psi_n^* a_n\psi_n\, dx = a_n \int \psi_n^* \psi_n\, dx = a_n \tag{4.12}$$

となりまた

$$\hat{A}^2\psi_n = \hat{A}[\hat{A}\psi_n] = \hat{A}a_n\psi_n = a_n\hat{A}\psi_n = a_n^2\psi_n$$

となるので、二乗平均値は

$$< a^2 > = \int \psi_n^* \hat{A}^2\psi_n\, dx = a_n^2 \int \psi_n^* \psi_n\, dx = a_n^2 \tag{4.13}$$

となる。それで分散は

$$\sigma_a^2 = < a^2 > - < a >^2 = a_n^2 - a_n^2 = 0 \tag{4.14}$$

となり、結局観測されるのは a_n だけということになる。

例題　箱の中の粒子について $\sigma_E^2 = < E^2 > - < E >^2 = 0$ となることを示せ。

$$< E > = \int_0^a \psi_n^* \hat{H}\psi_n\, dx = \int_0^a \psi_n^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\psi_n\, dx$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{2}{a}\int_0^a \sin\frac{n\pi x}{a}\left\{-\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \sin\frac{n\pi x}{a}\right\} dx$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\left\{-\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2\right\} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} = \frac{n^2h^2}{8ma^2}$$

同様にして

$$< E >^2 = \int_0^a \psi_n^* \hat{H}^2\psi_n\, dx = \int_0^a \psi_n^* \frac{\hbar^4}{4m^2}\frac{\partial^4}{\partial x^4}\psi_n\, dx$$

$$= \frac{\hbar^4}{4m^2}\frac{2}{a}\int_0^a \sin\frac{n\pi x}{a}\frac{d^4}{dx^4}\sin\frac{n\pi x}{a}\, dx$$

$$= \frac{\hbar^4}{4m^2}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^4 \frac{2}{a}\int_0^a \sin^2\frac{n\pi x}{a}\, dx = \frac{n^4\pi^4\hbar^4}{4m^2a^4}$$

が得られる。そこで

$$\sigma_E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{n^4 \pi^4 \hbar^4}{4 m^2 a^4} - \frac{n^4 \pi^4 \hbar^4}{4 m^2 a^4} = 0$$

となるので、箱の中の粒子のエネルギーはいつも $\frac{n^2 h^2}{8 m a^2}$ が観測される。

仮説５　系の状態関数は時間に依存するシュレーディンガー方程式に従う。

$$\hat{H}\Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \tag{4.15}$$

ハミルトニヤン $\hat{H}$ が時間を含まない時には変数分離法が使える。

$$\Psi(x, t) = \psi(x) f(t)$$

と置いて解こう。（4.15）式に代入して波動関数で割ると

$$\frac{1}{\psi(x)} \hat{H}\psi(x) = \frac{i\hbar}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t} = E \tag{4.16}$$

が得られる。分離定数を E と置いてまとめると

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \tag{4.17}$$

$$\frac{\partial f(t)}{\partial t} = \frac{E}{i\hbar} f(t) \tag{4.18}$$

が得られる。時間について積分すると

$$\ln f(t) = \frac{E t}{i\hbar} + c$$

となるから

$$f(t) = e^{-iEt/\hbar + c} = A e^{-iEt/\hbar}$$

と求まる。この規格化定数は $A = 1$ であるから波動関数は

$$\Psi(x, t) = \psi(x) e^{-iEt/\hbar} \tag{4.19}$$

となる。エネルギーの関係式 $E = h\nu = \hbar\omega$ を用いると

$$\Psi(x, t) = \psi(x) e^{-i\omega t} \tag{4.20}$$

とも書き表せる。（4.19）式の１組の解を

$$\Psi_n(x, t) = \psi_n(x) e^{-iEt/\hbar} \tag{4.21}$$

と書く。系が（4.21）式で与えられる固有状態の１つをとれば

$$\begin{aligned}\Psi_n^*(x, t)\Psi_n(x, t)\,dx &= \psi_n^*(x) e^{iEt/\hbar} \psi_n(x) e^{-iEt/\hbar} dx \\ &= \psi_n^*(x)\psi_n(x)\,dx\end{aligned} \tag{4.22}$$

となるので（4.21）式から求まる確率密度と平均値は時間に依存しなくなる。時間に依存しないということから、ψ_n を定常状態の波動関数という。