

| 科 目 名     | 学年 | 番号 | 学 籍 番 号 | 氏 名 |
|-----------|----|----|---------|-----|
| 量子力学I 第6回 | 2  |    |         |     |

全問解答し、答え合わせ（自己採点）をして提出せよ。

授業時間外の学習時間： \_\_\_\_\_ 時間 \_\_\_\_\_ 分

このプリントでは、次式を公式として用いてよい。  $\sin^2 x = \frac{1 - \cos 2x}{2}$  (1)

[1] 「詳解 量子化学の基礎」の3章の3.5節～3.7節（38頁～45頁）を読みなさい。

[2] 次の波動関数が  $n = 1, 2, 3$  の場合にどのような形になるのか、表計算ソフトを用いて数値計算することで、波動関数の概形を見よ（グラフをプロットしたものをこのプリントの最後に一緒に綴じて提出せよ）。簡単化のため、定数  $a$  は  $a = 1$  と仮定してよい。

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \quad \text{ただし, } n = 1, 2, 3 \quad (2)$$

[3] 無限に深い1次元井戸型ポテンシャル（井戸の幅は  $a$ ）にトラップされた粒子の位置を観測すると、その平均値（すなわち、期待値）はいくつになるか計算せよ。なお、物理量  $F$  の期待値  $\langle F \rangle$  は次式で計算できる。

$$\langle F \rangle = \int \psi_n^* \hat{F} \psi_n d^3r \quad (3)$$

ヒント

(i) 位置  $x$  の演算子  $\hat{x}$  は単に  $x$  である。

(ii) 1次元の問題であるから、積分  $\int d^3r$  は  $\int dx$  でよい。

(iii) 波動関数は、 $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$  を用いよ。

- [4] **数学** 物理量  $A$  の期待値（平均値）を  $\langle A \rangle$  と書く。 $a$  を定数とすれば、明らかに  $\langle a \rangle = a$  である。また、 $\langle a\hat{A} \rangle = a\langle \hat{A} \rangle$  も明らかだろう。この関係を「期待値の (a) 」という。ところで、 $\langle \hat{A} \rangle$  は  $\hat{A}$  の期待値（平均値）だから、ただの (b) である。

ここで、(問題 [5] の (9) 式のために)  $\langle \langle \hat{A} \rangle \hat{A} \rangle$  という量を考えると、

$$\underbrace{\langle \langle \hat{A} \rangle \hat{A} \rangle}_{\text{定数}} = \text{(c)} \langle \hat{A} \rangle = \langle \hat{A} \rangle^2 \quad (4)$$

とできる。これよりただちに、

$$\langle 2\langle \hat{A} \rangle \hat{A} \rangle = \text{(d)} \langle \hat{A} \rangle = 2\langle \hat{A} \rangle^2 \quad (5)$$

とできる。

次に、 $\langle \langle \hat{A} \rangle \rangle$  という量を考える。これは、「期待値のさらに (e) 」であるが、期待値は1回とればただの (b) 再出 であること、さらに  $\langle a \rangle = a$  の関係を用いて、

$$\langle \langle \hat{A} \rangle \rangle = \langle \hat{A} \rangle \quad (6)$$

とできる。これよりただちに、

$$\langle \langle \hat{A} \rangle^2 \rangle = \text{(f)} \quad (7)$$

とできる。

- [5] **数学** 次に、平均値からのずれについて考える。物理量  $A$  について、その平均値（期待値）からのずれ  $\Delta\hat{A} = \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle$  の自乗平均の平方根をとった  $\sqrt{\langle (\Delta\hat{A})^2 \rangle}$  を (g) といい、これを  $\delta A$  で表すと、

$$\delta A = \sqrt{\langle (\Delta\hat{A})^2 \rangle} \quad \text{ただし、} \Delta\hat{A} = \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle \quad (8)$$

と書ける。 $\delta A$  の自乗は<sup>じじょう</sup>自乗ゆらぎ（あるいは、単に「ゆらぎ」）とか (h) とよばれ、(g) 再出 とともに関数の広がりの程度を表す量として用いられる。自乗ゆらぎは、

$$\begin{aligned} (\delta\hat{A})^2 &:= \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \rangle \\ &= \text{(i) 2 乗を展開すると} \\ &= \text{(j) 3 つの項に展開すると} \\ &= \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2 \end{aligned} \quad (9)$$

のように変形できるので、実際の計算にはこの形を用いることも多い。

[6] 1次元の無限に深い井戸型ポテンシャルに閉じ込められた粒子の「位置」の自乗ゆらぎを求める。問題[3]より、 $\langle \hat{x} \rangle = \langle x \rangle$  はすでに  $a/2$  であることがわかっているの、あとは  $\langle x^2 \rangle$  を求めれば自乗ゆらぎが求まる。これは、以下のように、部分積分を2回繰り返すことで計算できる。

$$\begin{aligned}
\langle x^2 \rangle &= \int_0^a \psi_n^* x^2 \psi_n dx = \int_0^a x^2 \psi_n^2 dx \\
&= \frac{2}{a} \int_0^a x^2 \sin^2 \left( \frac{n\pi}{a} x \right) dx \\
&= \frac{1}{a} \int_0^a x^2 \left[ 1 - \cos \left( \frac{2n\pi}{a} x \right) \right] dx \\
&= \frac{1}{a} \int_0^a x^2 dx - \frac{1}{a} \int_0^a x^2 \cos \left( \frac{2n\pi}{a} x \right) dx \\
&= \frac{1}{a} \left[ \frac{x^3}{3} \right]_0^a - \frac{1}{a} \int_0^a x^2 \frac{d}{dx} \left[ \left( \frac{a}{2n\pi} \right) \sin \left( \frac{2n\pi}{a} x \right) \right] dx \\
&= \frac{a^2}{3} - \frac{1}{a} \underbrace{\left[ x^2 \left( \frac{a}{2n\pi} \right) \sin \left( \frac{2n\pi}{a} x \right) \right]_0^a}_{=0-0=0} \\
&\quad + \frac{2}{a} \left( \frac{a}{2n\pi} \right) \int_0^a x \sin \left( \frac{2n\pi}{a} x \right) dx \\
&= \frac{a^2}{3} - \frac{1}{n\pi} \int_0^a x \frac{d}{dx} \left[ \boxed{\text{(k)}} \right] dx \\
&= \frac{a^2}{3} - \frac{1}{n\pi} \underbrace{\left[ x \left( \frac{a}{2n\pi} \right) \cos \left( \frac{2n\pi}{a} x \right) \right]_0^a}_{=a^2/(2n\pi)} \\
&\quad + \frac{1}{n\pi} \left( \frac{a}{2n\pi} \right) \int_0^a \cos \left( \frac{2n\pi}{a} x \right) dx \\
&= \frac{a^2}{3} - \frac{a^2}{2(n\pi)^2} + \frac{a}{2(n\pi)^2} \underbrace{\left[ \left( \frac{a}{2n\pi} \right) \sin \left( \frac{2n\pi}{a} x \right) \right]_0^a}_{=0-0=0} \\
&= \frac{a^2}{3} - \frac{a^2}{2(n\pi)^2} \tag{10}
\end{aligned}$$

すなわち、粒子の位置の自乗ゆらぎは、

$$\begin{aligned}
(\delta x)^2 &= \underbrace{\frac{a^2}{3} - \frac{a^2}{2(n\pi)^2}}_{\langle x^2 \rangle} - \underbrace{\left( \frac{a}{2} \right)^2}_{\langle x \rangle^2} \\
&= \boxed{\text{(ℓ)}} \tag{11}
\end{aligned}$$

と計算される。

[7] 1次元の無限に深い井戸型ポテンシャルに閉じ込められた粒子の「運動量」

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx} \tag{12}$$

の自乗ゆらぎを計算せよ。

[8] 3次元空間において、ポテンシャルエネルギーが  $U(x, y, z) = U(x) + U(y) + U(z)$  と書き表せる場合、Schrödinger 方程式は以下のように書き表すことができる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + (U(x) + U(y) + U(z))\psi = E\psi \quad (13)$$

もちろん、波動関数は  $x, y, z$  の関数  $\psi = \psi(x, y, z)$  である。ここで、 $\psi(x, y, z)$  が  $x$  だけの関数  $\phi(x)$ 、 $y$  だけの関数  $\phi(y)$ 、 $z$  だけの関数  $\phi(z)$  の積で書き表せると「仮定」しよう。これを (m) という。

$$\psi(x, y, z) = \phi(x)\phi(y)\phi(z) \quad (14)$$

すると、たとえば  $\partial^2 \psi / \partial x^2$  は、

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial x^2} &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi(x)\phi(y)\phi(z) && (14) \text{ 式を代入した} \\ &= \boxed{(n)} \frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} && x \text{ での微分にとって } \phi(y)\phi(z) \text{ は定数} \end{aligned} \quad (15)$$

と書けるので、Schrödinger 方程式は次のように書ける。

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \boxed{(n) \text{ 再出}} \frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} + \phi(x)\phi(z) \frac{d^2 \phi(y)}{dy^2} + \boxed{(o)} \frac{d^2 \phi(z)}{dz^2} \right) \\ + (U(x) + U(y) + U(z))\phi(x)\phi(y)\phi(z) = E\phi(x)\phi(y)\phi(z) \end{aligned} \quad (16)$$

ここで、両辺を  $\phi(x)\phi(y)\phi(z)$  で割ると次のように変形できる。

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{\phi(x)} \frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} + \boxed{(p)} \frac{1}{dy^2} + \frac{1}{\phi(z)} \frac{d^2 \phi(z)}{dz^2} \right) + (U(x) + U(y) + U(z)) &= E \\ \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\phi(x)} \frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} + U(x)}_{x \text{ だけを含む項}} + \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\boxed{(p) \text{ 再出}}} \frac{d^2 \phi(y)}{dy^2} + U(y)}_{y \text{ だけを含む項}} + \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\phi(z)} \frac{d^2 \phi(z)}{dz^2} + U(z)}_{z \text{ だけを含む項}} &= E \end{aligned} \quad (17)$$

これが、あらゆる  $x, y, z$  に関して成立するためには、左辺のそれぞれの項が定数でなければならない。これには、次のように左辺には  $x$  だけを含む項を残し、残りをすべて右辺に移項して考えるとよい。

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\phi(x)} \frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} + U(x)}_{x \text{ だけを含む項}} = E + \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\boxed{(p) \text{ 再出}}} \frac{d^2 \phi(y)}{dy^2} + U(y)}_{y \text{ だけを含む項}} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\phi(z)} \frac{d^2 \phi(z)}{dz^2} + U(z)}_{z \text{ だけを含む項}} \quad (18)$$

左辺は  $x$  だけを変数として含み、右辺は  $y$  と  $z$  を変数として含む。 $x$  だけを変数として含む  $\psi(x)$  や  $U(x)$  にどのような操作をしようとも、その結果が  $y$  や  $z$  を変数として含むわけがない。しかし、(18) 式は左辺と右辺が等号で結ばれている。これが成り立つのは、左辺も右辺も定数である場合に限られる。同様に考えれば、(17) 式の左辺の3つの項がすべて定数であることが理解できる。そこで、それぞれの定数を  $E_x, E_y, E_z$  とすれば、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\phi(x)} \frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} + U(x) = E_x \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\phi(y)} \frac{d^2 \phi(y)}{dy^2} + U(y) = E_y \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\phi(z)} \frac{d^2 \phi(z)}{dz^2} + U(z) = E_z \quad (19)$$

の3式が独立に成り立つことになる。ここで、 $E_x, E_y, E_z$  は、

$$E = E_x + E_y + E_z \quad (20)$$

を満たす定数である。次に、(19) 式それぞれの両辺に  $\phi(x), \phi(y), \phi(z)$  をかけると次式を得る。

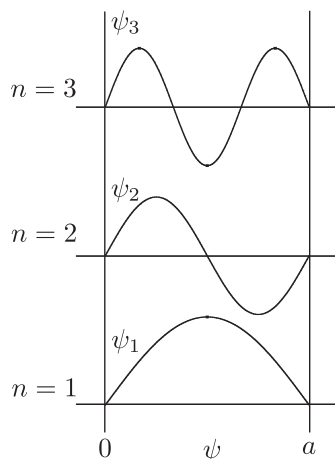
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} + U(x)\phi(x) = E_x \phi(x) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \phi(y)}{dy^2} + U(y)\phi(y) = E_y \phi(y) \quad \boxed{(q)} = E_z \phi(z) \quad (21)$$

# 解答

[1] なし

[2] 量子数  $n = 1$  の場合のみを示すが、計算は下記のような簡単な表計算によって行える。なお、ここでは、 $x$  の値は 0.02 刻みで設定している。量子数が大きくなると、波動関数は「節」の数が増えるので、スムーズな曲線を得るためにはもう少し小さい刻みでとるのがいいだろう。

| $x$      | $\pi x$     | $\sqrt{2} \sin(\pi x)$ | $2 \sin^2(\pi x)$ |
|----------|-------------|------------------------|-------------------|
| 0        | 0           | 0                      | 0                 |
| 0.02     | 0.062831853 | 0.088799204            | 0.007885299       |
| 0.04     | 0.125663706 | 0.177247958            | 0.031416839       |
| 0.06     | 0.188495559 | 0.264997196            | 0.070223514       |
| $\vdots$ | $\vdots$    | $\vdots$               | $\vdots$          |
| 0.98     | 3.078760801 | 0.088799204            | 0.007885299       |
| 1        | 3.141592654 | 1.73185E-16            | 2.99932E-32       |



[3]

$$\begin{aligned}
 \langle x \rangle &= \int_0^a \psi_n^* x \psi_n dx = \int_0^a x \psi_n^2 dx \\
 &= \frac{2}{a} \int_0^a x \sin^2 \left( \frac{n\pi}{a} x \right) dx \\
 &= \frac{1}{a} \int_0^a x \left[ 1 - \cos \left( \frac{2n\pi}{a} x \right) \right] dx \\
 &= \frac{1}{a} \int_0^a x dx - \underbrace{\frac{1}{a} \int_0^a x \cos \left( \frac{2n\pi}{a} x \right) dx}_{=A} \\
 &= \frac{1}{a} \left[ \frac{x^2}{2} \right]_0^a - \frac{1}{a} A \\
 &= \frac{a}{2} - \frac{1}{a} A
 \end{aligned}$$

$\psi_n$  は虚数  $i$  を含まないから  $\psi_n^* = \psi_n$  とおける

波動関数を代入した

(1) 式より

展開した

第 1 項は積分計算した

式中で定義した  $A$  は、部分積分を使って計算する。

$$\begin{aligned}
 A &= \int_0^a x \frac{d}{dx} \left[ \left( \frac{a}{2n\pi} \right) \sin \left( \frac{2n\pi}{a} x \right) \right] dx && \text{部分積分を利用するため、定番の変形をした} \\
 &= \underbrace{\left[ x \left( \frac{a}{2n\pi} \right) \sin \left( \frac{2n\pi}{a} x \right) \right]_0^a}_{=0-0=0} - \left( \frac{a}{2n\pi} \right) \int_0^a \sin \left( \frac{2n\pi}{a} x \right) dx && \text{部分積分をした} \\
 &= \left( \frac{a}{2n\pi} \right)^2 \underbrace{\left[ \cos \left( \frac{2n\pi}{a} x \right) \right]_0^a}_{=1-1=0} = 0 && \text{計算した}
 \end{aligned}$$

これを上式に代入すれば、粒子の位置の期待値として  $\langle x \rangle = a/2$  を得る。

[4] (a) : 線形性 (b) : 定数 (c) :  $\langle \hat{A} \rangle$  (d) :  $2\langle \hat{A} \rangle$  (e) : 期待値 (f) :  $\langle \hat{A} \rangle^2$

[5] (g) : 標準偏差 (h) : 分散 (i) :  $\langle \hat{A}^2 - 2\langle \hat{A} \rangle \hat{A} + \langle \hat{A} \rangle^2 \rangle$  (j) :  $\langle \hat{A}^2 \rangle - \langle 2\langle \hat{A} \rangle \hat{A} \rangle + \langle \langle \hat{A} \rangle^2 \rangle$

[6] (k) :  $\left( \frac{a}{2n\pi} \right) \cos \left( \frac{2n\pi}{a} x \right)$  ( $\ell$ ) :  $\frac{a^2}{12} - \frac{a^2}{2(n\pi)^2}$

[7]  $\langle \hat{p} \rangle$  と  $\langle \hat{p}^2 \rangle$  は次のように計算される。

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{p} \rangle &= \int_0^a \psi_n^* \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \right) \psi_n dx && (12) \text{ 式より} \\
 &= -i\hbar \left( \frac{2}{a} \right) \underbrace{\int_0^a \sin \left( \frac{n\pi}{a} x \right) \frac{d}{dx} \left( \sin \left( \frac{n\pi}{a} x \right) \right) dx}_{=B} && (2) \text{ 式を代入した, } B \text{ を定義した} \\
 B &= \underbrace{\left[ \sin^2 \left( \frac{n\pi}{a} x \right) \right]_0^a}_{=0-0=0} - \underbrace{\int_0^a \frac{d}{dx} \left( \sin \left( \frac{n\pi}{a} x \right) \right) \sin \left( \frac{n\pi}{a} x \right) dx}_{=B} && B \text{ を部分積分した} \\
 \xrightarrow{\text{これよりただちに}} B &= 0 \quad \xrightarrow{\text{すなわち}} \langle \hat{p} \rangle = 0 && (22)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{p}^2 \rangle &= \int_0^a \psi_n^* \left( -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} \right) \psi_n dx && (12) \text{ 式より} \\
 &= -\hbar^2 \left( \frac{2}{a} \right) \int_0^a \sin \left( \frac{n\pi}{a} x \right) \frac{d^2}{dx^2} \left( \sin \left( \frac{n\pi}{a} x \right) \right) dx && (2) \text{ 式を代入した} \\
 &= \hbar^2 \left( \frac{2}{a} \right) \left( \frac{n\pi}{a} \right)^2 \int_0^a \sin \left( \frac{n\pi}{a} x \right) \sin \left( \frac{n\pi}{a} x \right) dx && 2 \text{ 回微分した} \\
 &= \frac{(\hbar n \pi)^2}{a^3} \int_0^a \left( 1 - \cos \left( \frac{2n\pi}{a} x \right) \right) dx && (1) \text{ 式より} \\
 &= \frac{(\hbar n \pi)^2}{a^3} \underbrace{\left[ x - \left( \frac{a}{2n\pi} \right) \sin \left( \frac{2n\pi}{a} x \right) \right]_0^a}_{=a-0-(0-0)=a} = \left( \frac{\hbar n \pi}{a} \right)^2 && \text{積分した} && (23)
 \end{aligned}$$

以上より、次の結果を得る。

$$\begin{aligned}
 (\delta p)^2 &= \langle \hat{p}^2 \rangle - \langle \hat{p} \rangle^2 \\
 &= \left( \frac{\hbar n \pi}{a} \right)^2 - 0^2 = \left( \frac{\hbar n \pi}{a} \right)^2 && (24)
 \end{aligned}$$

$$[8] \quad (m) : \text{変数分離} \quad (n) : \phi(y)\phi(z) \quad (o) : \phi(x)\phi(y) \quad (p) : \phi(y) \quad (q) : -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \phi(z)}{dz^2} + U(z)\phi(z)$$


---

今日の講義でわからないことがあれば、お伝えください。また、講義に対する要望があればお書きください。感想などでも結構です。もちろん、成績等には一切関係ありません。

 記述欄