§9 量子力学と一粒子エネルギーの量子化

量子力学によると，非相対論的な粒子は Schrödinger 方程式に従って運動する。ここでは一粒子 Schrödinger 方程式をいくつかの簡単な場合に対して解き，一粒子エネルギーが量子化されることを具体的に確かめる。

[1] 長さ L の一次元領域に閉じ込められた粒子の運動

長さ L の一次元領域に閉じ込められた粒子の運動を考える。その定常状態における Schrödinger 方程式は次式で与えられる。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+V(x)\right]\varphi(x)=\varepsilon\varphi(x), \qquad V(x)=\begin{cases}0 & : 0\le x\le L\\ \infty & : \text{その他}\end{cases} \tag{1}$$

ここで $\varphi(x)$ は粒子の波動関数，ε は固有エネルギーである。ポテンシャル $V(x)$ が $0\le x\le L$ 以外では ∞ であることから，$\varphi(x)$ が有限の値を持つのは $0\le x\le L$ の領域のみであり，連続性の要請から境界 $x=0,L$ において

$$\varphi(0)=\varphi(L)=0 \tag{2}$$

を満たすことが結論づけられる。

(1) 式は $0\le x\le L$ で以下のように書き換えられる。

$$\frac{\mathrm{d}^2\varphi(x)}{\mathrm{d}x^2}+k^2\varphi(x)=0, \qquad k^2\equiv\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}. \tag{3}$$

この式は φ に対する定数係数二階常微分方程式であり，$\varphi(x)=C\mathrm{e}^{\lambda x}$（$C$ と λ は定数）と置くことで容易に解くことが出来る。すなわち，$\varphi(x)=C\mathrm{e}^{\lambda x}$ を代入することで $\lambda=\pm ik$ が得られ，これから，一般解が二つの積分定数 A,B を用いて

$$\varphi(x)=A\mathrm{e}^{ikx}+B\mathrm{e}^{-ikx} \tag{4}$$

と書き下せる。この式を (2) 式に代入すると，$\varphi(0)=0$ より

$$B=-A$$

が得られる。また，$\varphi(L)=0$ より

$$0=A\mathrm{e}^{ikL}+B\mathrm{e}^{-ikL}=A(\mathrm{e}^{ikL}-\mathrm{e}^{-ikL})=2iA\sin kL$$

が出てくる。ここで第二の等式では $B=-A$ を用いた。(4) 式が $\varphi(x)\neq0$ の解を持つためには，n をゼロでない整数として

$$kL=n\pi$$

が成り立つ必要がある。以上より，境界条件 (2) 式を満たす (3) 式の非自明な（＝有限な）解が以下のように得られた。

$$\varphi_n(x)=A_n\sin k_nx, \qquad k_n\equiv\frac{n\pi}{L} \quad (n=\pm1,\pm2,\cdots). \tag{5}$$

ここで n の異なる解を区別するために波動関数 φ や k に添字 n をつけ，また $2iA\to A_n$ の置き換えを行った。また (3) 式より，一粒子エネルギー ε が以下のように量子化されることがわかる。

$$\varepsilon_n=\frac{\hbar^2k_n^2}{2m}.$$

定数 A_n は次の規格化条件により決める。

$$1 = \int_0^L |\varphi(x)|^2 \mathrm{d}x = |A_n|^2 \int_0^L \sin^2 k_n x \mathrm{d}x = |A_n|^2 \int_0^L \frac{1-\cos 2k_n x}{2} \mathrm{d}x = |A_n|^2 \frac{L}{2}.$$

これより

$$|A_n| = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

が結論づけられる。このように，規格化定数 A_n は位相を除いて一義的にきまる。この位相の任意性は「ゲージ変換」の自由度と関係しており，物理量の期待値には表れない。従って以下ではこの位相を 0 と選ぶことにする。さらに，$k_{-n} = -k_n$ より，$\varphi_{-n}(x)$ と $\varphi_n(x)$ の間には比例関係 $\varphi_{-n}(x) = -(A_{-n}/A_n)\varphi_n(x)$ があることがわかる。すなわちこれら二つの波動関数はせいぜい位相が異なるだけで，物理的には全く同等である。従って (5) 式の n を正の値に限ることにする。

以上をまとめると，(1) 式の解として次の固有関数が得られた。

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin k_n x, \qquad k_n = \frac{n\pi}{L} \quad (n = 1, 2, 3, \cdots). \tag{6a}$$

対応する一粒子エネルギー固有値は以下のように量子化され，離散的になる。

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}. \tag{6b}$$

[2] 長さ L のリング内に閉じ込められた粒子の運動

次に長さ L のリング内に閉じ込められた粒子の運動を考察する。リング内ではポテンシャルはゼロであるとすると，対応する Schrödinger 方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\varphi(x) = \varepsilon\varphi(x), \tag{7}$$

と書き下せる。境界条件は，$x = 0$ と $x = L$ が同じ点であることを反映して，

$$\varphi(0) = \varphi(L), \qquad \varphi'(0) = \varphi'(L), \tag{8}$$

で与えられる。この条件は,「周期的境界条件」と呼ばれる。

(7) 式は再び (3) 式のように書き換えられ，その解は (4) 式で与えられる。(4) 式を境界条件 (8) に代入すると，

$$A + B = A\mathrm{e}^{ikL} + B\mathrm{e}^{-ikL}, \qquad ik(A - B) = ik(A\mathrm{e}^{ikL} - B\mathrm{e}^{-ikL}),$$

が得られる。これらの連立方程式は

$$\begin{bmatrix} \mathrm{e}^{ikL} - 1 & \mathrm{e}^{-ikL} - 1 \\ \mathrm{e}^{ikL} - 1 & -(\mathrm{e}^{-ikL} - 1) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \tag{9}$$

と表せる。この式が非自明な解（$A = B = 0$ ではない解）を持つためには，左辺の 2×2 行列の行列式が 0 となる必要がある。すなわち

$$0 = -2(\mathrm{e}^{ikL} - 1)(\mathrm{e}^{-ikL} - 1) = -4(1 - \cos kL)$$

が成り立たなければならない。この式より $kL = 2n\pi$ $(n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots)$ が結論づけられる。以上より，(8) 式を満たす (7) 式の独立解が

$$\varphi_n(x) = A_n \mathrm{e}^{ik_n x}, \qquad k_n \equiv \frac{2n\pi}{L} \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots). \tag{10}$$

と求まった。この固有関数は (4) 式で $B = 0$ と置いた場合に相当するが，$A = 0$ と置いても同じ固有関数群が得られることを指摘しておく。

定数 A_n は次の規格化条件により決める。

$$1 = \int_0^L |\varphi(x)|^2 \mathrm{d}x = |A_n|^2 \int_0^L \mathrm{d}x = |A_n|^2 L.$$

すなわち

$$|A_n| = \frac{1}{\sqrt{L}}$$

が得られる。A_n の位相は 0 と選ぶことにする。

以上をまとめると，(8) 式を満たす (7) 式の独立解（＝固有関数）が次のように求まった。

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \mathrm{e}^{ik_n x}, \qquad k_n = \frac{2n\pi}{L} \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \cdots). \tag{11a}$$

対応するエネルギー固有値は，(3) 式より以下のように量子化され，離散的になる。

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}. \tag{11b}$$

[3] (一粒子エネルギー) 状態密度

統計力学では，量子化された一粒子エネルギー ε_n が，エネルギー 軸上にどのように分布しているのかが重要となる。この情報を与えるのが，次式で定義される (一粒子エネルギー) 状態密度 $D(\epsilon)$ である。

$$D(\epsilon) \equiv \sum_n \delta(\epsilon - \varepsilon_n). \tag{12}$$

これを，まず，(6) 式の固有状態について計算してみよう。固有波数 k_n が $0 \leq k_n$ を満たし，その間隔が $\Delta k_n \equiv k_{n+1} - k_n = \pi/L$ と一定であることを考慮すると，(12) 式の和が以下のように変形できる。

$$\begin{aligned}
D(\epsilon) &= \sum_n \delta(\epsilon - \varepsilon_n) && \frac{1}{\Delta k_n}\Delta k_n \text{を挿入} \\
&= \frac{L}{\pi} \sum_n \Delta k_n \delta(\epsilon - \varepsilon_n) && \text{和を積分で近似} \\
&= \frac{L}{\pi} \int_0^\infty \mathrm{d}k_n \delta(\epsilon - \varepsilon_n) && \text{変数変換：} \begin{cases} k_n = \left(\dfrac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \varepsilon_n^{1/2} \\ \mathrm{d}k_n = \left(\dfrac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \dfrac{\mathrm{d}\varepsilon_n}{2\varepsilon_n^{1/2}} \end{cases} \\
&= \frac{L}{2\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \int_0^\infty \mathrm{d}\varepsilon_n \frac{\mathrm{d}\varepsilon_n}{\varepsilon_n^{1/2}} \delta(\epsilon - \varepsilon_n) \\
&= \frac{L}{2\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \frac{1}{\epsilon^{1/2}}.
\end{aligned} \tag{13a}$$

このように，長さ L の一次元有限領域を自由運動する粒子の状態密度は，低エネルギーで $\epsilon^{-1/2}$ のように発散する。

同様にして，(11) 式の固有状態の $D(\epsilon)$ は，$-\infty \le k_n \le \infty$ と $\Delta k_n \equiv k_{n+1} - k_n = 2\pi/L$ とを考慮して，次のように計算できる。

$$
\begin{aligned}
D(\epsilon) &= \sum_n \delta(\epsilon - \varepsilon_n) = \frac{2\pi}{L}\sum_n \Delta k_n \delta(\epsilon - \varepsilon_n) && \text{和を積分で近似} \\
&= \frac{L}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}k_n \delta(\epsilon - \varepsilon_n) && \text{変数変換 } k = -k' \text{ により，} k < 0 \text{ の積分を正の領域に} \\
&= \frac{L}{2\pi} 2\int_0^{\infty} \mathrm{d}k_n \delta(\epsilon - \varepsilon_n) && \text{変数変換：} \begin{cases} k_n = \left(\dfrac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \varepsilon_n^{1/2} \\ \mathrm{d}k_n = \left(\dfrac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \dfrac{\mathrm{d}\varepsilon_n}{2\varepsilon_n^{1/2}} \end{cases} \\
&= \frac{L}{2\pi}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} \mathrm{d}\varepsilon_n \frac{\mathrm{d}\varepsilon_n}{\varepsilon_n^{1/2}} \delta(\epsilon - \varepsilon_n) \\
&= \frac{L}{2\pi}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \frac{1}{\epsilon^{1/2}}.
\end{aligned} \tag{13b}
$$

このように，固有状態 (11) の状態密度 $D(\epsilon)$ は，先に計算した固有状態 (6) の状態密度 $D(\epsilon)$，すなわち (13a) 式と一致する。固有状態 (6) と固有状態 (11) の違いは，境界条件だけであったことに注意しよう。このように，考える系が大きいとき，その状態密度は境界条件の詳細によらなくなる。従って，統計力学では，(現実的に作り出すことは不可能であるが）計算に便利な「周期的境界条件」が頻繁に採用される。

周期的境界条件による (13b) 式の計算を，三次元に拡張する。固有波数 $\mathbf{k}$ と固有エネルギー $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ が

$$
\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_1, n_2, n_3), \qquad \varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}
$$

であり，系の体積が $V = L^3$ であることを考慮すると，この拡張は以下のように容易に実行できる。

$$
\begin{aligned}
D(\epsilon) &= \sum_{\mathbf{k}} \delta(\epsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \\
&= \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int \mathrm{d}^3k \delta(\epsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) && \text{極座標に変換 (角度積分} \to 4\pi) \\
&= \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{\infty} \mathrm{d}k k^2 \delta(\epsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) && \text{変数変換：} \begin{cases} k = \left(\dfrac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \varepsilon_{\mathbf{k}}^{1/2} \\ \mathrm{d}k = \left(\dfrac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \dfrac{\mathrm{d}\varepsilon_{\mathbf{k}}}{2\varepsilon_{\mathbf{k}}^{1/2}} \end{cases} \\
&= \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} \mathrm{d}\varepsilon_{\mathbf{k}} \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{2\varepsilon_{\mathbf{k}}^{1/2}} \delta(\epsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \\
&= \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \epsilon^{1/2}.
\end{aligned} \tag{14}
$$

このように，体積 V の三次元有限領域を自由運動する粒子の状態密度は，低エネルギーで $\epsilon^{1/2}$ のように零に近づく。

(13) 式と (14) 式に，二次元の結果を加えてまとめると，自由粒子のエネルギー状態密度が，次元により以下の異なる振る舞いをすることがわかる。

$$D(\epsilon) = \begin{cases} \dfrac{L}{2\pi}\left(\dfrac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}\epsilon^{-1/2} & ：一次元 \\ \dfrac{S}{4\pi}\left(\dfrac{2m}{\hbar^2}\right) & ：二次元 \\ \dfrac{V}{4\pi^2}\left(\dfrac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\epsilon^{1/2} & ：三次元 \end{cases} . \tag{15}$$

ただし，$S = L^2$。一般に，自由粒子の状態密度は，d を次元として $D(\epsilon) \propto \epsilon^{(d-2)/2}$ のように振る舞う。この次元による状態密度の異なるエネルギー依存性は，次元性の違いによる物質の物理的性質の変化として現れる。