原子衝突研究協会誌　2010年第7巻第3号

しょうとつ

Journal of Atomic Collision Research

The Society for
ATOMIC COLLISION
RESEARCH

原子衝突研究協会　2010年5月15日発行
http://www.atomiccollision.jp/

しょうとつ

第 7 巻 第 3 号

目 次

巻頭言　変革への過渡期：会長に就任して	（伊藤秋男）	… 4
(シリーズ) 衝突論ノート　はじめに Ⅰ．連続状態波動関数は直交しない　－関数ではないデルタ関数－	（島村勲）	… 5
第 17 回原子衝突セミナー報告	（行事委員会）	… 9
第 17 回原子衝突セミナーに参加して	（池上剛史）	… 10
第 17 回原子衝突セミナーに参加して	（入澤歩）	… 11
第 35 回原子衝突研究協会年会のお知らせ	（行事委員会）	… 11
International Conference on Many Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules, Clusters and Surfaces (MPS2010) のお知らせ		… 12
第7 回反応性プラズマ国際会議，第28 回プラズマプロセシング研究会，第63 回電離気体会議のお知らせ［7th International Conference on Reactive Plasmas, 28th Symposium on Processing Plasmas, 63rd Gaseous Electronics Conference］		… 13
第 50 回真空夏季大学のご案内		… 13
第 30 回表面科学学術講演会・第 51 回真空に関する連合講演会開催のお知らせ		… 14
2010 年度第1回運営委員会（新旧合同）報告	（庶務幹事）	… 15
広報渉外委員会からのお知らせ	（広報渉外委員会）	… 15
編集委員会からのお知らせ	（編集委員会）	… 16
若手奨励賞受賞者決定のお知らせ	（庶務幹事）	… 16
国際会議発表奨励事業に関するお知らせ	（庶務幹事）	… 16
「しょうとつ」原稿募集	（編集委員会事務局）	… 17
今月のユーザー名とパスワード		… 17

シリーズ

衝突論ノート

島村　勲
理化学研究所原子物理研究室
shimamur@ribf.riken.jp

平成 22 年 4 月 13 日 原稿受付

はじめに

衝突論の基礎を講義しながら時々入門書，手頃な教科書をちらちら眺めていると，いろいろ気付くことがあります．これこれについてのまとまった議論があまり見当たらない，これについてはもう少し噛み砕いた解説ができないだろうか，この書き方では初心者は意義・重要性を見落とし易くはなかろうか，間違いではないがこれでは多くの読者が誤解するだろう，この説明はよく見かけるけれど少しおかしくないか，などの考えが頭をよぎります．そんな類のことをご紹介するため，少なくとも数回に亘る断片的なおしゃべりを試みよう，というのが私の意図です．系統的な議論を進めようという気はさらさらありません．私の考えが足りないこともあるかも知れません．また，いろいろな教科書をくまなく調べたわけでもないので，どこかにもっと分かり易く書かれた入門的解説があるかも知れません．それらにお気づきでしたらご教示願えれば幸いです．ともかく，おしゃべりを聞いてみてください．

I．連続状態波動関数は直交しない
− 関数ではないデルタ関数 −

1　固有関数の直交性と疑問

同じハミルトニアンの固有関数 ψ_E，$\psi_{E'}$ は固有エネルギー E，E' が異なれば直交すると量子論の教科書に書いてあります．内積

$$(\psi_{E'}, \psi_E) = \int \psi_{E'}^* \psi_E d\tau \qquad (1)$$

がゼロと積分計算をせずに分かり，理論展開の上で大変便利で，このことからいろいろ重要な結果が導かれます ($\int d\tau$ は系を記述する座標空間全体に亘る積分です)．ところで，学生さん達が量子論の何かを学んだとき，結論だけを記憶し，それを導く前提が何であったか，どんな事実や条件からその結論が出てきたかを忘れてはいないでしょうか．例えば，内積 (1) がゼロになる証明にはどんな条件を使ったでしょう．

衝突論で入射ビームを表す平面波，つまり自由粒子の波動関数は基本的なものですが，その内積を計算してみましたか．実は，エネルギーが異なる二つの平面波同士は直交しません．これは簡単に証明できるわりに重要な事実ですが，それを注意している入門書を知りません．直交性の一般的証明はよく見ますが，ではなぜ平面波が一般論と矛盾するのでしょう．

また，連続状態では内積 (1) はデルタ関数 $\delta(E-E')$ に比例するとも言われます．それならやはり $E' \neq E$ でゼロになりそうなものです．これをどう理解すればよいのでしょう．

2 証明：平面波同士は直交しない

まず，平面波の非直交性を証明します．式を単純にするため，波数 k で座標 z 方向に進む平面波 $\exp(ikz)$ を扱います．粒子質量を m とすると $E=(\hbar k)^2/2m$ なので，$E'\neq E$ は $k'\neq k$ を意味します．以下，$q=k-k'$ としましょう．

内積は z の全領域 $(-\infty,+\infty)$ に亘る積分ですが，まず有限領域 $(-Z,+Z)$ での積分

$$\begin{aligned} I_Z(q) &= \int_{-Z}^{+Z} e^{-ik'z}e^{ikz}dz = \int_{-Z}^{+Z} e^{iqz}dz \\ &= (iq)^{-1}(e^{+iqZ}-e^{-iqZ}) \\ &= (2/q)\sin qZ \end{aligned} \tag{2}$$

を求めます．その一例を図1に示します．$Z\to\infty$ での $I_Z(q)$ の極限が内積 $(e^{ik'z},e^{ikz})$ ですが，q を固定して Z を増やすと $I_Z(q)$ はいつまでも振動し，ゼロに収束しません．$k'=k$ なら被積分関数は定数1なので内積は無限大です．なお，3次元空間での平面波 $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})=\exp(ik_xx+ik_yy+ik_zz)$ でも，変数 x，y，z それぞれについて上の議論をすれば結論は同じことです．

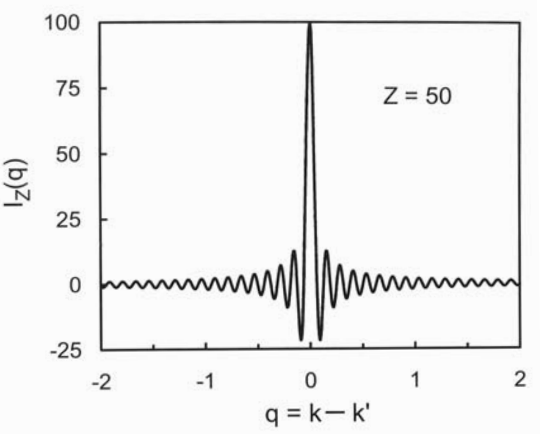

図1．式 (2) の関数の一例 $I_{Z=50}(q)$．波数 q と座標 Z の単位は互いに逆数なら何でも同じ．

3 箱による離散化は正しいか

一方，自由粒子を箱に閉じ込めて離散状態化できますが，その波動関数はエネルギーが違えば直交します．例えば1次元領域 $0\leq z\leq Z$ に閉じ込めると，(実は周期性条件が望ましいのですが，直交性の議論は同じなので) 両端でゼロとの条件から，整数 n で規定された固有関数 $\psi_n(z)=N_n\sin(n\pi z/Z)$ を得ます．N_n は規格化定数です．$x=\pi z/Z$ と置くと内積 $I_{n'n}=(\psi_{n'},\psi_n)$ は

$$\begin{aligned} \frac{I_{n'n}}{N_{n'}N_n} &= \frac{Z}{\pi}\int_0^\pi \sin n'x \sin nx dx \\ &= \frac{Z}{2\pi}\int_0^\pi \{\cos(n'-n)x-\cos(n'+n)x\}dx \\ &= \frac{Z}{2\pi}\left[\frac{\sin(n'-n)x}{n'-n}-\frac{\sin(n'+n)x}{n'+n}\right]_0^\pi \\ &= 0 \quad (n'\neq n\ \text{の場合}) \end{aligned} \tag{3}$$

となり，明らかに直交します．

箱が十分大きく，例えば銀河系サイズならば，これら離散状態のエネルギー間隔は極端に狭く，殆ど連続状態と見なせます．平面波の実部，虚部とまず違いがなさそうです．それなのに，なぜこちらは直交するのでしょう．直交するのかしないのか，どちらが正しいのでしょう．どうせ現実には銀河系サイズの自由空間でなど実験しないのに，その先までも自由空間とする平面波でしか成り立たない事実を物理学の真理と考えることがそもそも間違いなのでしょうか．

注意すべきことは，物理学の理論は複雑な現実の物理系から本質的な部分だけを抽出して理想化し，理論体系を単純化できるモデルを作り上げて構築されていることです．例えば，平面波 e^{ikz} は x，y 方向に同じ値でいくらでも延び続ける，無限に太く，無限に長いビームを表します．ですから，実験に使う有限なビームを正確には記述しませんが，これは理論をきれいに単純化して物理の本質が導き易く，見え易いようにするとともに，この理想化による悪影響は事実上無いに等しいと考えて使うわけです．

もちろん，箱に閉じ込めるのももう一つの理想化で，どちらを選んでも構いません．大事なのは，平面波を使うなら一貫してその理論の枠組を守ること，箱で離散化するならそれを終始使い続けることです．平面波を採るなら直交しないことを，箱を採るなら普通の直交関係をしっ

かり認識すべきです．平面波による理論を展開しながら箱による規格化でだけ成り立つ事実を使えば，大きな間違いを犯しかねません．

4　デルタ関数による直交化の誤解

次の問題は，平面波の非直交性と内積がデルタ関数 $\delta(k-k')$ に比例することの矛盾です．実は見かけだけの矛盾で，名前が悪くてデルタ関数を関数と勘違いするために起きるのです．$k' \neq k$ なら $\delta(k-k')=0$，$k'=k$ で無限大という，至る所で見る漫画の弊害です．この漫画は「当たらずと言えども遠からず」で，物理学では大いに役立ちますが，誤りを引き起こす数少ない例外の一つが連続状態の内積なのです．

$k'=k$ で連続な勝手な関数 $F(k')$ につき式

$$F(k)=\int_{-\infty}^{+\infty} F(k')\delta(k-k')dk' \tag{4}$$

が必ず成り立つような $\delta(k-k')$ が本当のデルタ関数です．確かに，どんな関数 $F(k')$ からでも $k'=k$ での値だけを取り出すので，ほかの k' では δ はゼロだと思うのはもっともです．しかし，δ が変数 k' でどう表されるかを問いませんし，積分演算を伴って初めて意味をなすものです．超関数 (distribution) と呼ばれる，ふつうの関数とはひと味違う代物です．入門書 [1] にもデルタ関数は‘distribution’であると断ってありますが，distribution とは何か説明が見当たりません．

平面波に限らず一般に「連続状態波動関数はデルタ関数により規格直交化される」と言われます．その意味は，平面波に即して言えば，

$$\begin{aligned}\delta(k-k') &= (\psi_{E'},\psi_E)=(2\pi)^{-1}(e^{ik'z},e^{ikz})\\ &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(k-k')z}dz \end{aligned}\tag{5}$$

と仮に書くと「この $\delta(k-k')$ は」$k'=k$ で連続な勝手な $F(k')$ につき式 (4) を満たすということです．心落ち着かないかも知れませんが，式 (5) の右辺の値には一切触れていません．

なお，ここで k と z の役割を入れ換えると

$$\begin{aligned}&\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} |e^{ikz}><e^{ikz'}|dk\\ &=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(z-z')k}dk=\delta(z-z')\end{aligned}\tag{6}$$

となり，これは平面波の完備性を表しますが，このデルタ関数の意味も式 (4) に準じます．

積分 (4) の右辺で $\delta(k-k')$ に式 (2) の $I_Z(q)$ を代入してみます (積分の結果は k だけの関数なので $J_Z(k)$ と書きます)．Z が大きいと $I_Z(q)$ は狭い $q\ (\neq 0)$，つまり狭い $k'\ (\neq k)$ の勝手な区間内で細かく正負を振動する (図 1 参照) ので，積分 $J_Z(k)$ の被積分関数も細かく振動し，正負の打ち消し合いでこの k' 区間の積分は殆どゼロになります．つまり，この区間内で $I_{Z\to\infty}(q)$ は「実質的に」ゼロのようなものです．例外は $k'\to k\ (|q|\to 0)$ のときで，$I_Z(q)=(2Z/qZ)\sin qZ\to 2Z$ と大きな正の値を取ります．つまり，平面波の内積 $I_{Z\to\infty}(q)$ は上に述べた漫画の関数と「実質的に」同等で，式 (5) が式 (4) を満たすことは (定数因子を除き) 納得できます．

5　フーリエ変換とデルタ関数

ここで別の説明を紹介しましょう [2, 3]．連続関数 $F(k)$ のフーリエ変換 $f(z)$，つまり

$$f(z)=\frac{1}{(2\pi)^{1/2}}\int_{-\infty}^{+\infty} F(k')e^{-ik'z}dk' \tag{7}$$

はフーリエの反転公式と呼ばれる関係

$$F(k)=\frac{1}{(2\pi)^{1/2}}\int_{-\infty}^{+\infty} f(z)e^{ikz}dz \tag{8}$$

を満たすことが知られています [4]．式 (7) を式 (8) に代入すると，

$$\begin{aligned}F(k) &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\left\{\int_{-\infty}^{+\infty}F(k')e^{-ik'z}dk'\right\}e^{ikz}dz\\ &=\int_{-\infty}^{+\infty}F(k')\left[\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{i(k-k')z}dz\right]dk'\end{aligned}\tag{9}$$

となります．大括弧の中身は正に式 (5) の右辺で，それを $\delta(k-k')$ と書けば，式 (9) は式 (4) そのものになります．こうして，平面波の内積が

デルタ関数になるという式 (5) の主張が証明できました．いや，できたように見えますが，実はその結論と同等な式 (7)，(8) の対を証明せずに使ったのですから，式 (5) をきちんと証明したことにはなりません．でも，平面波の内積がフーリエ反転公式から自然に導かれる同等な式ということは，知っていて損はないでしょう．

6 固有関数の直交性の証明：何がいけないのか

最後に，固有関数の直交性の標準的な証明法をおさらいします．ハミルトニアン H の一つの固有関数 ψ_i が満たすシュレーディンガー方程式と，他の固有関数 ψ_j が満たす式の複素共役は

$$E_i\psi_i = H\psi_i, \tag{10}$$

$$E_j\psi_j^* = (E_j\psi_j)^* = (H\psi_j)^* \tag{11}$$

と書けます．式 (10) に ψ_j^* を掛けて積分すると

$$E_i(\psi_j, \psi_i) = (\psi_j, H\psi_i), \tag{12}$$

また，式 (11) に ψ_i を掛けて積分し，ハミルトニアンのエルミート性を使うと

$$E_j(\psi_j, \psi_i) = (H\psi_j, \psi_i) = (\psi_j, H\psi_i), \tag{13}$$

さらに式 (12)，(13) を辺々引き算すると

$$(E_i - E_j)\,(\psi_j, \psi_i) = 0, \tag{14}$$

したがって，$E_i \neq E_j$ ならば $(\psi_j, \psi_i) = 0$，つまり ψ_i と ψ_j の直交性が結論されます．

平面波の非直交性は，この議論が平面波には当てはまらないことを意味します．なぜなのか，それが冒頭の疑問でした．不定になる積分 (ψ_j, ψ_i) を含む式を使っているのが問題なのでしょうか．それが心配なら，積分領域を非常に大きな有限領域として式 (14) まで進み，その積分については直交性が成り立つという結果をまず得ます．領域をいくら大きくしていってもこの結果に変わりはありませんから，結局，無限領域まで拡大した極限でも同じ結論が導かれます．要するに，この議論は (ψ_j, ψ_i) が不定ではなくゼロであることの証明になっているはずです．もちろんこれは第 2 節の結果に矛盾しますから，間違った証明なのでしょう．では，いったいどこがいけないのか，それは次号までの宿題としましょう．

[1] B. H. Bransden and C. J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules* (Pearson Education, Harlow, 1983, 2nd ed. 2003), p.66. (ペーパーバック: Longman, Prentice Hall).
[2] 江沢洋, 量子力学 I (裳華房, 2002), §7.3.
[3] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Quantum Mechanics* (Hermann, Paris, 1977), Vol. 2, Appendix II.
[4] フーリエ変換の定義は指数関数の肩の係数が文献により違うが，本質的な違いではない．反転公式が成り立つ $F(k)$ の詳しい条件は省略．