そこで, 次は問題となっている, 定常状態 $|\psi_n\rangle$ の x 表示の関数 $\psi_n(x)=\langle x|\psi_n\rangle$ に対応する運動量波動関数 (momentum wave function) : $\langle p|\psi_n\rangle$ について考察してみましょう. $|p\rangle$ はもちろん $\hat{p}|p\rangle=p|p\rangle$ を満たす, 運動量固有状態の固有ベクトルです. 運動量波動関数はランダウの本での記法 (notation) では添字 (index) n が 1 の場合だけを考察しているので $a(p)$ となっていますが, ここでは添字 n を考慮して $a_n(p)=\langle p|\psi_n\rangle$ と書くことにします.

さて一般的問題としては, $\hat{H}=p^2/(2\mathrm{m})+\hat{V}$ のときに $\langle p|\hat{H}-\{p^2/(2\mathrm{m})+\hat{V}\}|\psi\rangle=0$ という式は自明な恒等式 (trivial identity) ですから, $|\psi\rangle$ に $|\psi_n\rangle$ を代入しても成立します, そして $|\psi\rangle$ に $|\psi_n\rangle$ を代入した式に, さらに $\hat{H}|\psi_n\rangle=E_n|\psi_n\rangle$ と $\langle p|\hat{p}=\langle p|p$ を代入します. 後者は $\hat{p}$ がエルミート演算子 (Hermitian operator) であれば成立します.

すると $\langle p|\hat{H}-\{p^2/(2\mathrm{m})+\hat{V}\}|\psi\rangle=0$ は $\{E_n-p^2/(2\mathrm{m})\}\langle p|\psi_n\rangle+\langle p|\hat{V}|\psi_n\rangle=0$ となります. そして右辺の最後の項は

$$\langle p|\hat{V}|\psi_n\rangle=\int \mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2\langle p|x_1\rangle\langle x_1|\hat{V}|x_2\rangle\langle x_1|\psi_n\rangle=\int \mathrm{d}x\langle p|x\rangle V(x)\psi_n(x)$$

と変形できますが, x の積分区間 $(-\infty,\infty)$ のうちで $x\in[0,a]$ においては $V(x)=0$, それ以外の領域 $\neg x\in[0,a]$ では $V(x)=\infty$ ですが, $\psi_n(x)=0$ です.

そもそも,波動関数解 $\psi(x)$ が $\neg x\in[0,a]$ なる領域では $\psi(x)=0$ となるべきことを要求した理由は, そこでも波動方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2}+V(x)\psi(x)=E\psi(x)$$

が成立するためでした. そこで, 波動方程式の項を移項して,

$$V(x)\psi(x)=\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2}+E\psi(x)$$

なる形に書くと, $x\in[0,a]$ 以外の $\psi(x)$ が恒等的にゼロであるべき領域では, 右辺がゼロなので, 左辺の $V(x)\psi(x)$ もゼロであるべきです.

したがって, $V(x)=\infty$, かつ $\psi(x)=0$ ですから一般には $V(x)\psi(x)$ の値については全く評価 (estimate) することが不可能ですが, 今の場合は物理的に考えて, これをゼロであると考えるのが妥当であると思われます. すると, 積分区間 $(-\infty,\infty)$ 全体で $V(x)\psi(x)=0$ と考えることができます.

さらにその係数: $\langle p|x\rangle$ も別に特異 (singular) な関数ではなく有限ですから, どこかに無理に関数とはいえない超関数 (distribution or hyperfunction) のようなものを想定しない限り,

$$\langle p|\hat{V}|\psi_n\rangle=\int \mathrm{d}x\langle p|x\rangle V(x)\psi_n(x)=0$$

としていいと思われます.

以上から, 常識的に考えると $\{E_n-p^2/(2\mathrm{m})\}\langle p|\psi_n\rangle=0$ なる等式が成立することがわかります. この式によれば, $E_n-p^2/(2\mathrm{m})\neq 0$ なら $\langle p|\psi_n\rangle=0$ でなければならないと考えられ, そこで $p^2/(2\mathrm{m})=E_n$ を満たす 2 つの運動量値: $p=\pm p_n$, $p_n=\hbar k_n=n\pi\hbar/a$ $(n=1,2,3,\cdots)$ 以外では $a_n(p)=\langle p|\psi_n\rangle=0$ となるべきであり, 定常状態を展開すべき p の関数であるところの運動量波動

関数 $a_n(p)=\langle p|\psi_n\rangle$ は p の離散的 (descrete) な2つの値：$p=\pm p_n$ を取るときにのみゼロでない値を取る関数であると結論されます.

ところがランダウの教科書の演習問題によれば

$$a_n(p)=\langle p|\psi_n\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}x\,\langle p|x\rangle\langle x|\psi_n\rangle=\int_0^a\langle x|p\rangle^*\psi_n(x)\mathrm{d}x$$

に

$$\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{p_n x}{\hbar}\right),\quad \langle x|p\rangle=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\exp\left(\frac{ipx}{\hbar}\right)$$

を代入して, 運動量 p が $p\sim p+dp$ に存在する確率 (probability) として

$$\frac{|a_n(p)|^2}{2\pi\hbar}\mathrm{d}p=4\pi\hbar^2 a\frac{\cos^2(pa/2\hbar)}{(p^2a^2-n^2\pi^2)^2}\mathrm{d}p=4\pi\hbar^2 a\frac{\cos^2(pa/2\hbar)}{(p^2a^2-p_n{}^2a^2)^2}\mathrm{d}p$$

となり, この関数は確かに $p=\pm p_n$ では絶対値 (absolute value) がピーク (peak) を取りますが, それ以外の p でもゼロであるというわけではありません.

しかし, 2008 年 8 月 14 日の記事「三角関数を含むある関数の定積分」で確かめたように, この $\dfrac{|a_n(p)|^2}{2\pi\hbar}\mathrm{d}p$ による確率分布に基づいて期待値 $\langle\hat{p}^k\rangle$ を計算すると k が奇数のときは確かにゼロで k が偶数で $k=2$ のときは $p_n{}^k$ に一致しますが, k が 4 以上の偶数では期待値は ∞ に発散して $p_n{}^k$ に一致しないという矛盾が生じますから, 上で書いたように計算方法のどこかに間違いがあるはずです. ただ, 当時はこうした微妙な問題にはタッチ (touch) せず, 純粋に数学の問題として書いたのでした.

そこで

$$a_n(p)=\langle p|\psi_n\rangle=\int_0^a\langle x|p\rangle^*\psi_n(x)\mathrm{d}x,$$

$$\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{p_n x}{\hbar}\right),\ \langle x|p\rangle=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\exp\left(\frac{ipx}{\hbar}\right)$$

から, $p\neq\pm p_n\ (p^2/2m\neq E_n)$ でも $a_n(p)=\langle p|\psi_n\rangle\neq 0$ と, $\langle x|\hat{H}|\psi_n\rangle=E_n\langle x|\psi_n\rangle$ で $x\in[0,a]$ では $\hat{H}=\hat{p}^2/(2\mathrm{m})$, かつ $\{E_n-p^2/(2\mathrm{m})\}\langle p|\psi_n\rangle=0$ なる定式化との間にどういう矛盾があるかを探せばいいだけです. そして間違いはランダウの演習問題の解のほうにあるはずです.

この中で疑問があるとしたら, 運動量固有状態 $|p\rangle$ の x 表示の固有関数を

$$\langle x|p\rangle=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\exp\left(\frac{ipx}{\hbar}\right)$$

として, これを代入したという部分だけですね.

古典的 (classical) かつ非相対論的 (non-relativistic) には $p=mv$ ですが, さらに自由粒子(free particle) だとすれば, $E=p^2/(2m)=mv^2/2$ で外力のポテンシャル V がゼロで一定速度 (constant velocity) v で慣性運動 (inertial motion) をしているので, この粒子の時間を含んだ運動量の固有状態 $|p,t\rangle$ の波動関数＝x 表示は

$$\langle x|p,t\rangle=\langle x,t|p\rangle=C\exp\left(\frac{ipx-ip^2t/(2m)}{\hbar}\right)=C\int\exp\left(\frac{ipx-iEt}{\hbar}\right)\delta\left(E-\frac{p^2}{2m}\right)\mathrm{d}E$$

ですね.

$E(p)=p^2/(2m)$ と定義して $|p,t\rangle=|p\rangle\exp(-iE(p)t/\hbar)$ と書けば空間部分 (spacial part): $|p\rangle$ だけでなく, 時間依存の位相部分 (phase part): $\exp(-iE(p)t/\hbar)$ も p の関数ですね. つまり, 運動量 p が増えれば連動して運動エネルギー (kinetic energy): $E(p)$ が増えるので $E(p)$ が一定の定常状態になるのは, 一方の係数がゼロの場合も含めて, 状態が $|p\rangle$ と $|-p\rangle$ の重ね合わせ (superposition) になるときだけです.

当たり前ですが, "振動数 (frequency) が一定＝エネルギーが一定"の場合, すなわち, 定常状態: $\psi(x,t)=\psi(x)\exp(-iEt)$ なら位相部分は確率には無関係で $|\psi(x,t)|^2=|\psi(x)|^2$ ですが, エネルギーが一定でない非定常状態 (unstationary state) なら最も単純な重ね合わせ:

$$\psi(x,t)=\psi_1(x)\exp(-iE_1t)+\psi_2(x)\exp(-iE_2t)$$

でさえ, 確率密度として $|\psi(x,t)|^2$ を計算するとき"位相部分＝時間依存部分"の干渉 (interferance) が効いてきます.

そして x 表示の運動量演算子: $\hat{p}=-i\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ の固有状態の時間依存 (time dependence) を陽 (explicit) に書いた波動関数は

$$\varphi_p(x,t)=\langle x,t|p\rangle=\langle x|p\rangle\exp\left(-i\frac{E(p)t}{\hbar}\right)=C\exp\left(\frac{ipx-ip^2t/(2m)}{\hbar}\right)$$

となります.

一方, 時間依存を陽に書いた定常状態: $|\psi_n\rangle$ の x 表示波動関数は

$$\psi_n(x,t)=\langle x,t|\psi_n\rangle=\langle x|\psi_n\rangle\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)=\psi(x)\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{p_nx}{\hbar}\right)\exp\left(-\frac{i\,p_n{}^2t}{2m\hbar}\right)$$

となりますね.

元々のランダウの本に書いてある

$$a_n(p)=\langle p|\psi_n\rangle=\int_0^a\langle x|p\rangle^*\psi_n(x)\,\mathrm{d}x,$$

$$\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{p_nx}{\hbar}\right),\qquad\langle x|p\rangle=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\exp\left(\frac{ipx}{\hbar}\right)$$

は, 時間依存部分の干渉を無視し, エネルギー保存などの物理的制約もない, 単なる数学的なフーリエ積分 (Fourier integral) です.

そこで, 状態空間の母体であるヒルベルト空間 (Hilbert space) の中でも自由粒子のハミルトニアンであれ何であれ, 少なくとも波動方程式の解のみで構成される1つの完全系の物理的状態関数によって

$$a_n(p,t)=\langle p,t|\psi_n\rangle=\int_0^a\langle x,t|p,t\rangle^*\psi_n(x,t)\,\mathrm{d}x$$

のような展開をすれば，少しはましな計算ができるのではないかと考えました．

実際， $x \in [0,a]$ なら

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{p_n x}{\hbar}\right) = -\frac{i}{\sqrt{2a}}\left[\exp\left(\frac{ip_n x}{\hbar}\right) - \exp\left(-\frac{ip_n x}{\hbar}\right)\right]$$

で， $\neg x \in [0,a]$ なら $\psi_n(x)=0$ なので $\psi_n(x)$ は，元々，運動量固有値が $\pm p_n$ の固有状態の単純な代数和に展開された形をしていますね。