

量子力学 I

富山大学理学部物理学教室
栗本 猛

平成 29 年 6 月 12 日版

目次

第1章 世界観のシフト	2
第2章 波動関数 (状態ベクトル)	7
第3章 シュレーディンガー方程式	12
第4章 時間に依存しないシュレーディンガー方程式	17
第5章 量子力学の一般原理	21
第6章 量子力学の一般原理 (2)	25
第7章 量子力学の応用例 -ポテンシャル問題-	29
第8章 角運動量	38
第9章 原子構造	49
第10章 時間に依存しない摂動論	55

第1章 世界観のシフト

常識の限界 — 所変われば品変わる —

古典物理学 (力学, 電磁気学) の破綻

光電効果, 原子スペクトル, コンプトン効果, 固体比熱, 黒体輻射, ...

19世紀までの物理学では説明できない諸現象が存在する ⇒ 新しい物理の考え方が必要

物理で大事なものは観測, 実験の結果を説明できること. 理論に実験を合わせるのではなく, 実験結果に合う理論を作らねばならない. そのためには過去の常識の枠にとらわれず, 柔軟に思考を発展させねばならない. (だからといって, それまで通用していた理論を完全に否定することはない. それぞれの理論の適用範囲をしっかりと認識しておくことが大事.)

光電効果

実験事実: 光や紫外線を金属に照射すると, その表面から電子が飛び出すことがある.

- 電子が飛び出すかどうかは, 光の波長によって決まり, 照射量によらない. (ある波長より小さい波長の光を照射すると飛び出すが, それより大きい波長では飛び出さない.)
- 飛び出す電子のエネルギーは照射する光の波長で決まる. 飛び出す電子の個数は照射量に依存する.

電磁気学では, 電磁波 (光) のエネルギーは $\int \frac{1}{2}(\epsilon|\vec{E}|^2 + \frac{1}{\mu}|\vec{B}|^2) d^3x$ (\vec{E}, \vec{B} は電磁波を構成する電場, 磁場) で与えられる. すなわち, 電磁波の振幅 (電場, 磁場の大きさ) で決まる.

⇒ たくさん照射すれば電子が金属から飛び出すに必要なエネルギーが与えられるはずだが...

光量子仮説 (アインシュタイン 1905)

- 光は波としての性質だけでなく, エネルギー $h\nu$ (h はプランク定数, $\nu = c/\lambda$ は振動数), 運動量 $h\nu/c$ を持つ粒子 (光量子) の集まりとしての性質も持つ. ⇐ 黒体輻射の説明のためのプランクのエネルギー量子仮説 (1900) を応用 (古典物理学では受け入れがたい考え)
- 電子は一度に一つの光量子からエネルギーをもらう. (何度も光量子からエネルギーをもらって蓄積できないのか?? ⇐ 原子の構造が関わる (次節))

↓ (光電効果の説明)

電子が金属表面から飛び出すのに必要なエネルギーを E_{th} とすると $E_{th} < h\nu = hc/\lambda$ なら飛び出せるが, そうでないと飛び出せない.

光全体のエネルギーは, 一定の振動数なら $Nh\nu$ (N は光量子の個数)

原子スペクトル

実験事実:

- 原子が輻射する光はその原子に固有の一定の振動数のみをとる。

$$\nu = R_Z \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad (R_Z \text{ は原子に固有の定数, } n, k \text{ は自然数})$$

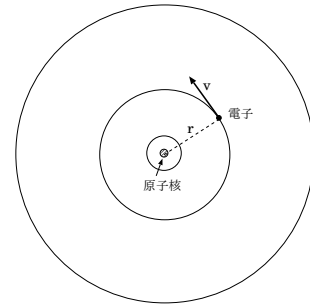
(古典物理学では n, m のような自然数が現れる離散的な公式は困難)

- ラザフォードの研究により, 原子は中心にある原子核とそれを取りまく電子からなる。

(電子が惑星運動のように原子核の回りを運動しているなら, それは加速度運動であり, 加速度運動を行う電荷からは電磁波が放出される。その分のエネルギーを失って電子はすぐに原子核へ落ち込んでしまう。)

原子模型 (ボーア 1913)

- 原子内での電子は, その角運動量の大きさが $n\hbar$ (n は自然数, $\hbar = h/2\pi$) となる軌道上にのみ存在でき, その軌道上にいと電子は電磁波を出さない。
(古典物理学では説明不可能)
- 電子と光量子とのエネルギーのやりとりは, 一つの軌道から別の軌道への遷移の形で起こる。



この仮定に基づき, 電子の軌道を半径 r の円にとり計算してみる。電子の質量を m , 電荷を $-e$ とし, 原子核の電荷を Ze とする。電子の速さが v のとき, 角運動量の大きさは mvr 。仮定より

$$mvr = n\hbar$$

一方, 電子に働く電気のクーロン力が円運動の向心力になるので,

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} = \frac{m}{r} \left(\frac{n\hbar}{mr} \right)^2 = \frac{n^2\hbar^2}{mr^3}$$

よって $r = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2 n^2}{Ze^2 m}$ となり, 電子のとりうる軌道の半径は自然数 n に依存して, とびとびの値をとる。このときの電子のエネルギーは, 運動エネルギーと位置エネルギーの和で与えられる。

$$E_n = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Z^2 e^4 m}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}$$

これから, 自然数 k で指定される軌道から自然数 n で指定される軌道へ電子が遷移するには

$$\Delta E = E_m - E_n = \frac{Z^2 e^4 m}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right)$$

だけのエネルギーが放出 ($k > n$) または吸収 ($k < n$) されることになる。水素原子 ($Z = 1$) の場合の当時の実験結果とこの計算結果はよく一致していることが示された。

(フランク-ヘルツの実験 (1914) も参照)

先の光電効果で, 金属内の電子が光量子からもらうエネルギーを蓄積できないこともこの模型で説明できる。エネルギーの低い(振動数の低い)光量子では電子は外の軌道や原子の外へ出て行くだ

けのエネルギーを得ることができない。原子内では電子は中途半端な位置に存在できないので、光子とエネルギーのやりとりをすることができない。

物質波 — どちらが裏やら表やら —

光量子仮説では、光が粒子のように振る舞っていた。では、粒子が波のように振る舞うこともあるのか？

ボーアの原子模型での条件、 $mvr = n\hbar = nh/2\pi$ 、は何を意味するか $\Rightarrow 2\pi r = n(h/mv)$

光の場合、 $h/p = \lambda$ 、をそのまま電子にもあてはめ、運動量 p の電子は波長 $\lambda = h/p = h/(mv)$ の波のように振る舞うと考えると $2\pi r = n\lambda$ 。← 波が定常波となるための条件。

ド・ブロイ (1923)

「電子(物質)は波動としての性質も持つ。電子のエネルギーと運動量の大きさをそれぞれ E, p とするとその振動数は E/h で与えられ、波長は h/p で与えられる。」

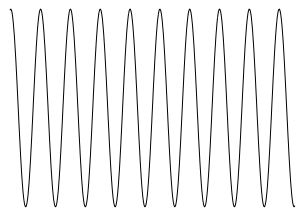
(注意!) 物質の速さ v が光速 c よりもかなり遅い場合、($v \ll c$ 。これを「非相対論的」という。高エネルギーでの素粒子反応などの特殊な場合を除いて通常は非相対論的としてよい。)、その運動エネルギーは $mv^2/2 = p^2/(2m)$ で与えられるので、物質波の振動数は $p^2/(2mh)$ で与えられ、波長は h/p で与えられることになる。このとき

$$(\text{波の速さ}) = (\text{振動数}) \times (\text{波長}) = \frac{p^2}{2mh} \times \frac{h}{p} = \frac{p}{2m} = \frac{v}{2}$$

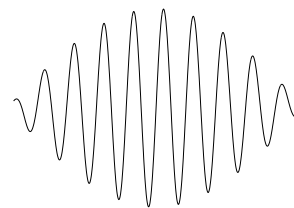
となつて、物質波の速さと実際の物質の速さが異なる結果が得られる。これは理論に矛盾があるわけではなく、上の計算で得られる速さは波の「位相速度」とよばれるものであり、波の山や谷が移動する速さである。一方、「群速度」とよばれる量があり、

$$(\text{群速度}) = \frac{dE}{dp}$$

で定義できる。波が情報やエネルギーを伝えるには平面波でなく、複数の波の集まりを用いて次の右図のような形(波束)でなければならない。



平面波



波束

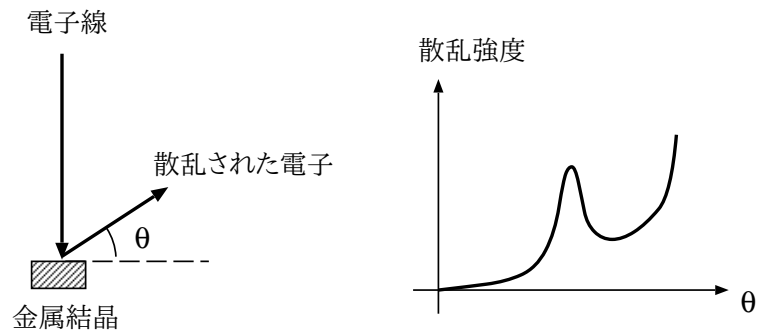
波束に対して、群速度は膨らんだ部分が移動する速さを与える。群速度の定義で計算すると

$$\frac{dE}{dp} = \frac{d}{dp} \left(\frac{p^2}{2m} \right) = \frac{p}{m} = v$$

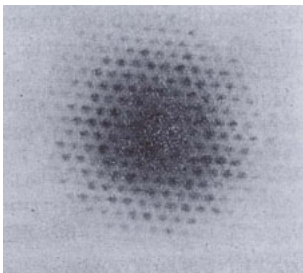
となり、物質の速さと一致する。

[デビッソン-ジャーマーの実験] (1927)

電子ビームを金属結晶に照射すると、その散乱角と強度の間には X 線の場合と似たような振る舞い(回折、干渉)を示した。



G.P. トムソン (1927), 菊池正士 (1928) も実験で電子線の回折を確認した。



菊池正士が得たマイカ薄膜の電子線回折パターン
(「電子の波で見る量子の世界」 外村 彰 より
http://www.kgt.co.jp/avs_conso/event/vc10/summary/data/key2.pdf)

⇒ 電子顕微鏡へと発展

演習問題：世界観のシフト

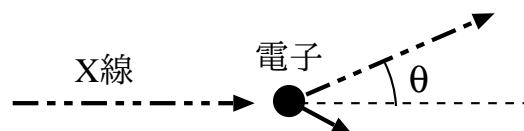
以下では必要ならばプランク定数 $h = 6.6 \times 10^{-34}$ [J·s] を用いよ．その他の定数は適当な資料を用いて調べよ．

1. 日常の我々の常識が別の場所や環境では通用しない例を可能なかぎり述べよ．(自然科学に限らなくてよい．)
2. 赤外線電気ヒーターに長時間あたっていても日焼けしないが，紫外線を含む日光にあたると比較的短時間でも日焼けする．この理由を光量子仮説に基づいて考察せよ．
3. あるレーザーポインターからは波長 650 nm の光が 1mW の出力で放出される．このレーザーポインターから 1 秒間に放出される光量子の数を求めよ．また，このレーザー光を真正面から浴び，それを全て吸収しているときに受ける力の大きさを求めよ．
4. プランク定数の単位が角運動量の単位と等しいことを確かめよ．
5. 水素原子の場合で， $n = 1$ で指定される軌道にある電子のエネルギーと軌道半径を求めよ．
6. 古典物理学に従って電子が水素原子核のまわりを回転運動しているとす．原子核から半径 r の位置にあるときの電子のエネルギー E は，授業ノートで示したように位置エネルギーの半分になって $E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$ である．一方，加速度運動する電荷は電磁波の放出によってエネルギーを失い，エネルギーの単位時間あたりの変化量 $\frac{dE}{dt}$ は古典電磁気学に基づいて計算すると以下で与えられる．

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m r^2} \right)^2$$

これから r と時間 t についての微分方程式を立て，それを解いて時刻 $t = 0$ に $r = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m}$ にいた電子が原子核 ($r = 0$) に落ち込むまでの時間を求めよ．

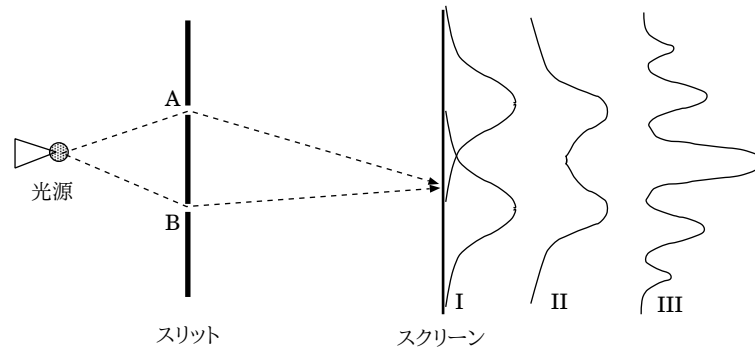
7. 1 KeV のエネルギーを持つ電子の物質波の波長を求めよ．
8. 体重 60 kg の人間が速さ 1 m/s で歩いているときの物質波の波長を求めよ．
9. 静止している電子 (質量 m) に波長 λ の X 線を照射した．入射方向に対して角度 θ の方向に散乱された X 線の波長を λ' とするとき， $\lambda' - \lambda$ を m と θ の関数として表せ．ただし，運動量 p で運動している電子のエネルギーには相対論的な表式 $\sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2}$ を用いること．



第2章 波動関数(状態ベクトル)

光子の裁判 — あちらと思えばまたこちら —

図のように点光源から光を放出し，A, B 二つの孔を開けたスリットを通してスクリーン上で検出する実験を考える．スクリーンに映る像は以下ようになる．



孔 A を開け，B を塞いだ場合	I の上の図 ($ \text{波}_A ^2$)
孔 A を塞ぎ，B を開けた場合	I の下の図 ($ \text{波}_B ^2$)
孔 A, B 両方を開けた場合	III の図 (干渉パターンが現れる) ($ \text{波}_A + \text{波}_B ^2$)

II は I の二つの図を足し合わせたものであり ($|\text{波}_A|^2 + |\text{波}_B|^2$)，光でなく古典的な粒子 (マクロな大きさをもつ粒子) を放出した場合に観測される．

孔 A, B 両方を開けている場合，「スクリーンに届いた光子はどちらの孔を通ってきたのか」と問うことは無意味である．スクリーンに干渉パターンが現れるのは $|\text{波}_A + \text{波}_B|^2$ という重ね合わせの効果であり，どちらの孔を通ってきたかを確定できるなら重ね合わせは起こらない．

AB 間の距離が光の波長よりも十分大きくなると ($\lambda \ll \overline{AB}$)，干渉の効果が小さくなり図 II に近づく．

光でなく電子線を照射した場合，AB 間の距離が電子の物質波の波長程度になれば干渉が観測される．

波動関数による物理的状態の表現 — 木を見て森を見ず，森を見て木を見ず —

ミクロな世界では，粒子と思っていたものが波のように振る舞うこともあれば，波と思っていたものが粒子のように振る舞うこともある．では，そういうものをどうやって表せばいいのか??

力学での粒子の表現 — $\vec{r}(t)$ ：時刻 t での粒子の位置 \vec{r} を表す．(\vec{r} は t の関数)

波の表現 — $Ae^{-i2\pi\nu(t - \frac{\vec{e}_v \cdot \vec{r}}{v})} = e^{-i2\pi(\nu t - \frac{\vec{e}_v \cdot \vec{r}}{\lambda})} = Ae^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$ ：時刻 t ，位置 \vec{r} での波の変位を表す．
(\vec{r} と t は独立な変数)

ルール 1

- エネルギー，運動量を持つ物理的オブジェクト (電子，光子など) の波動的な性質を表すために波動関数とよばれる \vec{r} と t の関数を導入し，一つの物理的状態を表現する：

自由粒子の場合

$$\Psi(\vec{r}, t) = Ae^{-i2\pi(\nu t - \frac{e\vec{v}\cdot\vec{r}}{\lambda})} = Ae^{-i2\pi(\frac{E}{h}t - \frac{\vec{p}\cdot\vec{r}}{h})} = Ae^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \vec{p}\cdot\vec{r})} \quad (\text{ド・ブロイの関係式を用いた})$$

- 波動関数は重ね合わせの原理に従う: $\Psi_1 + \Psi_2 + \dots$ (\Leftarrow 複数の状態が共存) が観測に関わる。
「光子の裁判」の例では A の孔を通った状態と B の孔を通った状態の重ね合わせの結果、干渉パターンが生じた。

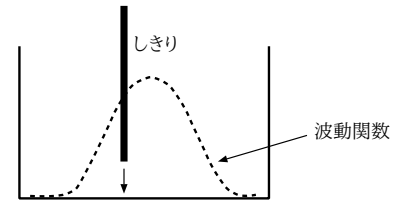
確率解釈 — 神はサイコロをふる —

波動関数をどう解釈すればいいのだろうか。実在する波か？

あるいは...

実在する波なら、適当な操作で分割できる。

電子を一つ箱に閉じこめてから仕切りを入れても、分割された電子は観測されない \Rightarrow 実在する波と考えるには無理がある



粒子が粒子として観測されるのは局在しているから \Leftrightarrow 波動関数の広がりとうどう両立させるか

\Downarrow

ルール2

波動関数の絶対値の二乗 $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ を、粒子が時刻 t に位置 \vec{r} で観測される確率と考える。

\Rightarrow 波動性と粒子性の統一的理解

$$\text{規格化条件: } \int |\Psi|^2 d^3r = 1 \quad (\text{粒子が空間のどこかにいる確率は1})$$

一般の重ね合わせられた状態 $\Psi_1 + \Psi_2 + \dots$ で、それぞれの状態が排他的 (一つが実現されると他は実現されない) な場合、状態 1 を観測する確率は $|\Psi_1|^2$ に比例する。

いったん状態 1 が観測されると、その直後の波動関数は $\Psi_1 + \Psi_2 + \dots$ でなく、 Ψ_1 になる。

\Rightarrow 「観測」という手続きによって波動関数がいきなり変化する。(波動関数の収縮)

観測量と期待値

粒子が位置 \vec{r} で観測される確率が $|\Psi(\vec{r})|^2$ で与えられるなら、粒子の位置の期待値は

$$\langle \vec{r} \rangle = \int \vec{r} |\Psi(\vec{r})|^2 d^3r$$

運動量の期待値は？

自由粒子の波動関数 $\Psi(\vec{r}, t) = Ae^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \vec{p}\cdot\vec{r})}$ から運動量 \vec{p} を得るには

$$\nabla \Psi(\vec{r}, t) = \frac{i}{\hbar} \vec{p} \Psi(\vec{r}, t)$$

これに習い、一般の場合でも $-i\hbar\nabla$ を波動関数に演算することで運動量が得られるとして、

$$\langle \vec{p} \rangle = \int \Psi^*(\vec{r})(-i\hbar\nabla)\Psi d^3r$$

ルール 3

位置，運動量，エネルギーなどの物理量にはそれぞれに対応する演算子 (operator) を導入し，その期待値は次式で求める．

$$\langle X \rangle = \int \Psi^* O_X \Psi d^3r \quad (O_X \text{ は求める物理量の演算子})$$

物理量	演算子
位置	\vec{r}
運動量	$-i\hbar\nabla$
角運動量	$\vec{r} \times \vec{p} = \vec{r} \times (-i\hbar\nabla)$
エネルギー	$\frac{(\vec{p})^2}{2m} + V(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})$

不確定性原理 — 両雄並び立たず —

自由粒子の波動関数は $\Psi(\vec{r}, t) = Ae^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \vec{p}\cdot\vec{r})}$ とした．この場合， $|\Psi|^2 = |A|^2$ であり，位置 \vec{r} によらずに $|\Psi|^2$ の値は一定である．これは空間中のどの地点でも，そこで粒子を観測する確率が等しいことを意味する．すなわち，粒子は空間中のどこにも特定の居場所を持たない．粒子の居場所は不定である．一方，運動量は

$$\Psi^*(-i\hbar\nabla)\Psi = \vec{p}|\Psi|^2$$

であり， \vec{p} という決まった値をとっている．

一方，重ね合わせの原理に従って，全ての \vec{p} について波動関数を重ね合わせると

$$\int Ae^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \vec{p}\cdot\vec{r})} d^3p = Ae^{-\frac{i}{\hbar}Et} \int e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}} d^3p = Ae^{-\frac{i}{\hbar}Et} (2\pi\hbar)^3 \delta^3(\vec{r})$$

この場合，デルタ関数が現れることから分かるように，波動関数は原点でのみ値をとり，粒子の位置は決まっているが，運動量の値は不定になる (全て足し合わせているから)．

運動量を決定すると位置が不定になり，位置を決定すると運動量が不定になって，両者を同時に決定することができない．一つの次元 (x 軸方向，y 軸方向など) についての位置の不定性を Δx ，運動量の不定性を Δp とすると，両者の間には

$$(\Delta x)(\Delta p) \geq \frac{\hbar}{2}$$

という関係が成立することを示すことができる．これを不確定性原理という．古典力学では現れなかった関係である．これは位置の演算子と運動量の演算子を波動関数に演算するのに順序が変わると結果が変わることに起因する．(一般論は後の授業を参照) 簡単のため，x 軸だけで考えると

$$\begin{aligned} x\left[(-i\hbar)\frac{d}{dx}\Psi(x)\right] &= (-i\hbar)x\Psi'(x) \\ (-i\hbar)\frac{d}{dx}[x\Psi(x)] &= (-i\hbar)x\Psi'(x) + (-i\hbar)\Psi(x) \end{aligned}$$

となって，どちらを先に演算するかによって $(-i\hbar)\Psi(x)$ だけ結果が異なっている．

デルタ関数の復習

次の性質を満たすもの $\delta(x - a)$ をディラックのデルタ関数とよぶ。

$$\begin{aligned} \text{任意の連続関数 } f(x) \text{ に対し} & \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x - a) dx = f(a) \\ \text{かつ, } x \neq a \text{ のとき} & \delta(x - a) = 0 \end{aligned}$$

デルタ関数の表現

$$\begin{aligned} \delta(x) &= \frac{1}{2\pi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in(x-a)} \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dk \\ \delta^3(\vec{r}) &= \delta(x)\delta(y)\delta(z) \end{aligned}$$

演習問題: 波動関数

- ある粒子の波動関数を Ψ として, $\int |\Psi(r, t)|^2$ の値が時間と共に変化するならば, それは物理的に何を意味するかを考察せよ.
- 体積 V の領域内に閉じこめられた粒子の波動関数が $Ae^{i\vec{p}\cdot\vec{r}}$ で与えられる時, 規格化条件から A の値を決めよ.
- 1次元だけで考える. 粒子の波動関数が $Ae^{-(k/2)(x-c)^2}$ ($A, k > 0, c$ は実数の定数) で与えられている時,
 - 規格化条件から A を求めよ.
 - x の期待値を求めよ.
 - $(x - c)^2$ の期待値を求めよ.
 - 運動量 $p = -i\hbar \frac{d}{dx}$ の期待値を求めよ.
 - 上で求めた運動量の期待値を p_0 とするとき, $(p - p_0)^2$ の期待値を求めよ.
- 3次元の球座標で, 波動関数が $Ne^{-r/a}$ の場合,
 - 規格化条件から N を求めよ.
 - r の期待値を求めよ.
 - 粒子が $r \leq a$ に存在する確率を求めよ.
- 波動関数へ演算する演算子として $\vec{r} \times \vec{p}$ と $-\vec{p} \times \vec{r}$ との差を, 実際にそれぞれを \vec{r} の関数 $\Psi(\vec{r})$ にかけることによって調べよ.
- (物理数学の復習)
ディラックの δ 関数に関する以下の性質が成立することを, 関係式の両辺に任意の関数 $f(x)$ をかけて $x = -\infty \rightarrow \infty$ の区間で積分し, その結果が両辺で等しくなることから示せ.

a) $\delta(x) = \delta(-x)$

b) $x\delta(x) = 0$

c) $\delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x)$ (a は 0 でない実数定数)

d) $x\delta'(x) + \delta(x) = 0$

第3章 シュレーディンガー方程式

時間に依存するシュレーディンガー方程式—行く川の流りは絶えずして—

物理的状态を波動関数で表すことを知った。波動関数を求めるのに、力学におけるニュートンの運動方程式や電磁気学でのマクスウェル方程式のような量子力学の基本となるような方程式は無いだろうか、有るならそれはどんな形をしているだろうか。

自由粒子の波動関数を思い出すと

$$\Psi(\vec{r}, t) = Ae^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \vec{p} \cdot \vec{r})}$$

この関数が満たす微分方程式を作る。

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, t) &= -\frac{i}{\hbar}E\Psi(\vec{r}, t) \\ \nabla\Psi(\vec{r}, t) &= \frac{i}{\hbar}\vec{p}\Psi(\vec{r}, t) \\ \nabla^2\Psi(\vec{r}, t) &= -\frac{1}{\hbar^2}(\vec{p})^2\Psi(\vec{r}, t)\end{aligned}$$

$$E = \frac{(\vec{p})^2}{2m} \text{ より}$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r}, t) = E\Psi(\vec{r}, t)$$

が成立する。自由粒子でなく、位置エネルギー $V(\vec{r})$ が存在する場合のエネルギーは $E = \frac{(\vec{p})^2}{2m} + V(\vec{r})$ で与えられるので、上の方程式を一般化すると

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}, t)$$

これを時間に依存するシュレーディンガー方程式という。

解析力学で習ったように、ハミルトン形式ではエネルギーを運動量と座標で表してハミルトニアンという、 $H = \frac{(\vec{p})^2}{2m} + V(\vec{r})$ 。時間に依存するシュレーディンガー方程式で右辺の [] 内はハミルトニアン演算子である。

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, t) = \hat{H}\Psi(\vec{r}, t) \quad (\text{演算子であることを示すため } H \text{ に } \hat{\text{ を付けている})$$

解析力学の復習 —温故知新—

量子化の話に行く前に解析力学について復習しておく。(よく勉強して解析力学をある程度以上理解している者はこの節を省略してよい。) 量子力学の形成時には解析力学が重要な役割を果たした。ラグランジアンとオイラー・ラグランジュの方程式

質点の位置を示す座標を直交座標に限らず一般的な変数 (球座標での r, θ, ϕ など) で表し, 力学系を普遍的に扱う事を考える. そこで用いられる変数を一般座標といい, 一般には時間の関数である. 一般座標を q_i で表し, q_i と \dot{q}_i の汎関数であるラグランジアン $L(q_i, \dot{q}_i)$ に対し,

$$S = \int L(q_i, \dot{q}_i) dt$$

で定義される作用 S が極値をとるような q_i が実際の物理を表すという原理 (変分原理) をとる. 作用が極値をとるための条件は

$$\begin{aligned} 0 = \delta S &= \int [L(q_i + \delta q_i, \dot{q}_i + \delta \dot{q}_i) - L(q_i, \dot{q}_i)] dt \\ &= \int \left[\frac{\partial L}{\partial q_i} \delta q_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta \dot{q}_i \right] dt = \int \left[\frac{\partial L}{\partial q_i} \delta q_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \frac{d}{dt} (\delta q_i) \right] dt \\ &= \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta q_i \right] + \int \left[\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) \right] \delta q_i dt \end{aligned}$$

積分の端点で $\delta q_i = 0$ という境界条件をとる任意の δq_i で上式が成立するには

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right)$$

この方程式をオイラー・ラグランジュの方程式という. ラグランジアンとして, 運動エネルギー T から位置エネルギー V を引いたものを取り, 直交座標を用いると

$$\begin{aligned} L = T - V &= \sum_i \frac{m}{2} (\dot{x}_i)^2 - V(x_i) \\ \frac{\partial L}{\partial x_i} &= -\frac{\partial V}{\partial x_i}, \quad \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} = m\dot{x}_i \quad \Rightarrow \quad -\frac{\partial V}{\partial x_i} = \frac{d}{dt} (m\dot{x}_i) = m\ddot{x}_i \end{aligned}$$

となり, 通常の力学での運動方程式が再現される.

ラグランジアン $L(q_i, \dot{q}_i)$ に対し, 一般運動量は $p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$ で定義される. 直交座標では

$$\frac{\partial}{\partial \dot{x}_i} \left(\sum_i \frac{m}{2} (\dot{x}_i)^2 - V(x_i) \right) = m\dot{x}_i$$

となって普通の運動量になる. ハミルトニアンは

$$H = \sum_i p_i \dot{q}_i - L.$$

で定義される.

$$\frac{\partial H}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial}{\partial \dot{q}_i} \left(\sum_i p_i \dot{q}_i - L \right) = p_i - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = 0$$

となるので, ハミルトニアンは \dot{q}_i に陽に依存せず, q_i と p_i の汎関数となる. 数学的には q_i と \dot{q}_i の汎関数であるラグランジアンから q_i と p_i の汎関数への (ルジャンドル) 変換を行ったことに相応する. 直交座標でのハミルトニアンは

$$H = \sum_i p_i \dot{x}_i - L = \sum_i p_i \frac{p_i}{m} - \left[\sum_i \frac{m}{2} \left(\frac{p_i}{m} \right)^2 - V(x_i) \right] = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V(x_i)$$

となって、力学的エネルギーに対応する。

ハミルトニアンを用いる場合、運動方程式に相当するものとして

$$\begin{aligned}\frac{\partial H}{\partial p_i} &= \dot{q}_i + p_i \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial p_i} - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial p_i} = \dot{q}_i \\ \frac{\partial H}{\partial q_i} &= 0 - \frac{\partial L}{\partial q_i} = -\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = -\dot{p}_i\end{aligned}$$

を得る。これを正準方程式という。

量子化 — 郷に入っては郷に従え —

ハミルトニアン演算子を得るには、古典力学でのハミルトニアン $H(p_i, x_i)$ を求めて、そこで運動量 p_i 、位置 x_i を演算子で置き換えればよい。

$$p_i \rightarrow \hat{p}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i}, \quad x_i \rightarrow \hat{x}_i = x_i \text{ (そのまま)}$$

この置き換えの手続きを量子化という。量子力学の問題を解くには、技術的には以下の手順を行えばよい。

1. 直交座標をとり、扱う物理系のハミルトニアンを位置と運動量の関数として古典的に求める。
2. 量子化を行い、運動量を上の微分演算子に置き換える。
3. 得られたハミルトニアン演算子を用いて、シュレーディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x_i, t) = \hat{H}(\hat{p}_i, x_i) \Psi(x_i, t)$$

を解いて波動関数を得る。

4. 得られた波動関数 (規格化されたもの) を用いて、求める物理量に対応する演算子の期待値を計算する。

量子化の手続きを行うと奇妙なことに気付く。掛け算の順序によって結果が異なる場合が出てくる。

$$\begin{aligned}\hat{x}\hat{p}\Psi(x) &= x(-i\hbar) \frac{\partial}{\partial x} \Psi(x) = -i\hbar x \frac{\partial \Psi}{\partial x} \\ \hat{p}\hat{x}\Psi(x) &= (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial x} \{x\Psi(x)\} = -i\hbar x \frac{\partial \Psi}{\partial x} + (-i\hbar)\Psi(x)\end{aligned}$$

これを演算子間の関係式として次のように表す。

$$[\hat{x}, \hat{p}] = \hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = i\hbar$$

多次元の場合は

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij}$$

となる。

上式では顕わに書かれていないが、右辺に関数が掛けられていると思って演算子間の計算を行う。一般の演算子 \hat{a} 、 \hat{b} の間でも

$$[\hat{a}, \hat{b}] = \hat{a}\hat{b} - \hat{b}\hat{a}$$

と定義して、これを \hat{a} , \hat{b} の間の交換関係とよぶ。

(古典) 解析力学でのポアソン括弧式を思い出そう、

$$\{ a, b \} \equiv \frac{\partial a}{\partial q} \frac{\partial b}{\partial p} - \frac{\partial b}{\partial q} \frac{\partial a}{\partial p}$$

ここで座標を直交座標にとり ($q = x$), $a = x$ $b = p$ とおくと

$$\{ x, p \} \equiv \frac{\partial x}{\partial x} \frac{\partial p}{\partial p} - \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial p} = 1 - 0 = 1$$

となる。量子力学での交換関係は解析力学のポアソン括弧に対応している。

演習問題: 時間に依存するシュレーディンガー方程式

1. 波動関数 $\Psi(t, \vec{r})$ が時間だけに依存する部分 $F(t)$ と位置だけに依存する部分 $G(\vec{r})$ の積で表される場合, $\Psi(t, \vec{r}) = F(t)G(\vec{r})$, ハミルトニアン演算子は時間に依存しないとして以下の問いに答えよ.
 - (a) シュレーディンガー方程式に $\Psi(t, \vec{r}) = F(t)G(\vec{r})$ を代入し, 両辺を $F(t)G(\vec{r})$ で割った式を求めよ.
 - (b) 上で求めた式の左辺は時間だけの関数で右辺は位置だけの関数となる. 等号が成立するためには, それらの値は定数とならねばならない. その定数を E として, $F(t), G(\vec{r})$ の満たす方程式を求めよ.
2. 質量 m の粒子の一次元での運動で位置エネルギーが $\frac{1}{2}m\omega^2x^2$ (ω は正の定数) で与えられているとする. 波動関数の形を $\Psi = e^{-i\frac{E}{\hbar}t}e^{-ax^2}$ と仮定して, シュレーディンガー方程式に代入し, 以下の問いに答えよ.
 - (a) E が定数となるために a がとるべき値を求めよ.
 - (b) 上で求めた a の値を用いて E を計算せよ.
3. 1次元調和振動子 (位置エネルギー $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$) のオイラー・ラグランジュ方程式と正準方程式を求めよ.
4. 交換関係で $[A, [B, C]] + [B, [C, A]] + [C, [A, B]] = 0$ が成立することを示せ.
5. 交換関係 $[\hat{x}, (\hat{p})^2], [(\hat{x})^2, \hat{p}], [(\hat{x})^2, (\hat{p})^2]$ を計算せよ.
6. 古典力学では角運動量は $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ で定義される. 以下の問いに答えよ.
 - (a) L_x, L_y, L_z を x, y, z, p_x, p_y, p_z で表せ.
 - (b) 上で求めた L_x, L_y, L_z を量子化 (運動量を演算子で置き換える) して, 角運動量演算子 $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ を求めよ.
 - (c) $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ の間の交換関係を全て計算せよ.

第4章 時間に依存しないシュレーディンガー方程式

—八百比丘尼—

波動関数 $\Psi(t, \vec{r})$ が時間だけに依存する部分 $f(t)$ と位置だけに依存する部分 $\psi(\vec{r})$ の積で表されるとする, $\Psi(t, \vec{r}) = f(t)\psi(\vec{r})$. これを時間に依存するシュレーディンガー方程式に代入すると

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [f(t)\psi(\vec{r})] = \hat{H} [f(t)\psi(\vec{r})].$$

左辺の時間微分は $f(t)$ だけに作用するので, 偏微分から普通の微分に置き換えることができる. ハミルトニアン演算子が時間 t に依存しなければ,

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) i\hbar \frac{d}{dt} f(t) &= f(t) \hat{H} \psi(\vec{r}) \\ \frac{1}{f(t)} i\hbar \frac{d}{dt} f(t) &= \frac{1}{\psi(\vec{r})} \hat{H} \psi(\vec{r}) \end{aligned}$$

左辺は t だけの関数で右辺は \vec{r} だけの関数である. 等式が成立するには双方とも定数でなければならない. その定数を E と置いて

$$i\hbar \frac{d}{dt} f(t) = E f(t), \quad \hat{H} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

最初の $f(t)$ についての方程式はすぐに解けて

$$f(t) = A e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \quad (A \text{ は定数})$$

2番目の式は, ハミルトニアン演算子を陽に記して

$$\hat{H} \psi(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

となる. これを時間に依存しないシュレーディンガー方程式という. この方程式の解 $\psi(\vec{r})$ が得られれば, 時間に依存する部分も含めたトータルの波動関数は

$$\Psi(t, \vec{r}) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \psi(\vec{r})$$

と表される. ($f(t)$ の定数 A は $\psi(\vec{r})$ に吸収させた.)

固有値と固有関数

時間に依存しないシュレーディンガー方程式を見ると $\hat{H}\psi = E\psi$ となって, ある関数 ψ に演算子 \hat{H} を作用させると, その結果が元の関数 ψ に比例するという形になっている. 一般に, 演算子 \hat{O} に対し, ある関数 ξ があって

$$\hat{O}\xi = C\xi \quad (C \text{ は定数})$$

となる時、 ξ を \hat{O} の固有関数、定数 C を固有値という。時間に依存しないシュレーディンガー方程式はハミルトニアン演算子の固有関数と固有値を求める方程式である。ハミルトニアン演算子以外にも、たとえば運動量演算子 $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$ に対して、関数 $e^{ikx/\hbar}$ は固有値 k の固有関数である。

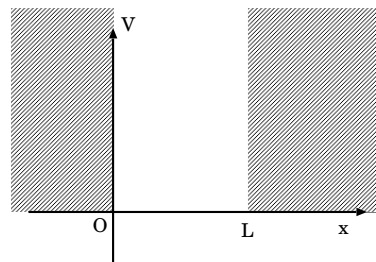
$$\hat{p}_x e^{ikx/\hbar} = -i\hbar \frac{d}{dx} e^{ikx/\hbar} = k e^{ikx/\hbar}$$

線形代数を思い出すと、ある行列 M に対し、縦ベクトル \vec{v} があって $M\vec{v} = m\vec{v}$ (m は定数) となる時、 \vec{v} を M の固有ベクトル、定数 m を固有値といった。(適当な線形代数の参考書を参照せよ。例 <http://moodle.sci.u-toyama.ac.jp/kyozai/int2math.pdf> の 16.3 節) 行列と演算子という見た目は違っていても、両者は同じ内容を表しており、その数学的表現が異なるだけである。なので、微分演算子を用いずに行列を用いて量子力学を表すことも可能である。行列を用いた量子力学の形式をハイゼンベルグ表示、または行列力学という。

一般に、演算子の固有関数や固有値は一つだけでなく複数存在する。異なる固有関数に対し固有値が同じになる場合もある。そのような場合を縮退しているという。例えば、演算子 \hat{p}^2 について、 $e^{ikx/\hbar}$ と $e^{-ikx/\hbar}$ は同じ固有値 k^2 を持ち、縮退している。

時間に依存しないシュレーディンガー方程式の具体例: 無限に深い一次元井戸型ポテンシャル
一次元だけで考え、次のポテンシャルの下で運動する質量 m の粒子を考える。

$$V(x) = \begin{cases} \infty & (x < 0 \text{ または } L < x) \\ 0 & (0 \leq x \leq L) \end{cases}$$



時間に依存しないシュレーディンガー方程式は

$$\hat{H}\psi(x) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E\psi(x)$$

となる。

$x < 0$ または $L < x$ ではポテンシャルエネルギーの値が無限大となるので粒子は存在できない。よって

$$\psi(x) = 0 \quad (x < 0 \text{ または } L < x)$$

$0 \leq x \leq L$ では $V(x) = 0$ なので、シュレーディンガー方程式は次のようになる。

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

この微分方程式は容易に解けて一般解は

$$\psi(x) = C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx} \quad \left(k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \right)$$

$x = 0$ で $\psi(x) = 0$ となるため

$$\psi(0) = C_1 + C_2 = 0 \Rightarrow \psi(x) = C_1 [e^{ikx} - e^{-ikx}] = 2iC_1 \sin(kx) \equiv A \sin(kx) \quad (A = 2iC_1)$$

$x = L$ で $\psi(x) = 0$ となるため

$$\psi(L) = A \sin(kL) = 0 \Rightarrow k = \frac{n\pi}{L} \quad (n \text{ は整数})$$

$n = 0$ は任意の x で $\psi(x) = 0$ となるので採用しない。 n が負のときは $n = -\ell$ とおいて、

$$\psi = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) = A \sin\left(\frac{-\ell\pi}{L}x\right) = -A \sin\left(\frac{\ell\pi}{L}x\right)$$

規格化定数 A には位相の不定性があるので $-A$ をあらためて A としてよい。 よって n が自然数の時だけを考えればよい。 定数 A は規格化条件より

$$1 = \int_0^L |\psi(x)|^2 dx = \int_0^L |A|^2 \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = \frac{|A|^2 L}{2} \Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{L}} e^{i\theta} \quad (\theta \text{ は任意の実数})$$

と求められて、波動関数は以下ようになる。(位相の不定性 $e^{i\theta}$ は省略)

$$\psi(x) = \begin{cases} 0 & (x < 0 \text{ または } L < x) \\ \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) & (0 \leq x \leq L) \end{cases}$$

このとき、エネルギー E の値は $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2}$ (n は自然数) であたえられ、とびとびの値をとる。

この例のように、ポテンシャルによって粒子の位置が有限の範囲に限られる状態を束縛状態という。この場合、一般にエネルギーはとびとびの値をとる。

波動関数の連続性

簡単のため一次元で考える。ポテンシャル $V(x)$ の下でのシュレーディンガー方程式は

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

で与えられている。波動関数の絶対値 (より正確には $|\psi(x)|^2 dx$) は任意の x で有限でなければならない。(さもないと確率が無限大になる。) $V(x)$ は任意の x で有限であるが、ある $x = a$ で不連続だとする。上の方程式を

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

と変形すると、もし波動関数 $\psi(x)$ がある点で不連続ならば $\frac{d\psi}{dx}$, $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ は無限大となるが、右辺は有限なので矛盾する。よって波動関数は任意の x で連続でなければならない。また、もし $\frac{d\psi}{dx}$ が連続でないと、 $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ が無限大になり、やはり上の式と矛盾する。よって $\frac{d\psi}{dx}$ も連続でなければならない。この議論はより高次元の場合でもあてはまる。

(注：先の例では $V(x)$ が $x = 0, L$ で不連続になるが、その値が無限大になるのでこの議論は必ずしも当てはまらない。その場合は $V(x)$ が無限大となる点で波動関数の値が 0 になることだけが条件となる。)

演習問題：時間に依存しないシュレーディンガー方程式

1. 無限に深い一次元井戸型ポテンシャルの場合で， $E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2}$ を与える波動関数を $\psi_n(x)$ と記す．このとき以下の問いに答えよ．

- (a) エネルギーの値が異なるとそれに対応する波動関数は直交することを示せ．(具体的には以下を示す．)

$$\int_{-\infty}^{\infty} (\psi_n(x))^* \psi_\ell dx = 0 \quad (n \neq \ell)$$

- (b) 波動関数が $\psi_n(x)$ のときの x と x^2 の期待値を求めよ．
 (c) 波動関数が $\psi_n(x)$ のときの p と p^2 の期待値を求めよ．

2. 1次元の束縛状態には縮退が無いことを以下の手順に従って示す．同じエネルギー E を与える波動関数 ψ_1, ψ_2 があつたとすると以下が成立している．

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi_1(x) = E\psi_1(x), \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi_2(x) = E\psi_2(x)$$

- (a) 上から次式が成立することを示せ．

$$\frac{d}{dx} \left[\phi_2 \frac{d\psi_1}{dx} - \phi_1 \frac{d\psi_2}{dx} \right] = 0$$

- (b) (a) の結果から ψ_1 と ψ_2 は比例していることを示せ．

3. 1次元運動をしている質量 m の粒子があり，ポテンシャル $V(x)$ は $V(x) = V(-x)$ をみたすものとする．このとき以下の問いに答えよ．

- (a) $\phi(x)$ がハミルトニアン演算子 \hat{H} の固有関数であるとき， $\phi(x)$ と $\phi(-x)$ は \hat{H} の同じ固有値に属することを示せ．
 (b) $\phi(x)$ と $\phi(-x)$ が線形独立でないとき (片方がもう片方の定数倍) $\phi(x) = \phi(-x)$ または $\phi(x) = -\phi(-x)$ であることを示せ．

4. 一次元のポテンシャルが以下の場合につき考察せよ．ただし， V_0 は正で有限の値である．

$$V(x) = \begin{cases} \infty & (x < 0) \\ 0 & (0 \leq x \leq a) \\ V_0 & (a < x) \end{cases}$$

5. 一次元のポテンシャルが以下の場合につき考察せよ．ただし， V_0 は正で有限の値である．

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & (x < -a) \\ 0 & (-a \leq x \leq a) \\ V_0 & (a < x) \end{cases}$$

6. 一辺の長さが a の立方体に閉じこめられた質量 m の粒子につき，その固有関数とエネルギーを求めよ．

第5章 量子力学の一般原理

—朝に道を聞かば夕べに死すとも可なり—

これまで学んできたことを整理し，必要ならばさらに説明を加えていく．

物理的状態

物理で扱う系の量子力学的な状態を表すものとして，時刻 t と位置 \vec{r} の関数を用い，それを波動関数とよぶ．

$$\text{波動関数: } \Psi(\vec{r}, t)$$

確率振幅

波動関数の絶対値の二乗は，その時刻と位置で粒子が観測される確率に比例する．

粒子が有限の領域内でしか存在できない場合 (束縛状態) では，その領域内のどこかで粒子を見いだす確率は 1 なので

$$\int_V |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r} = 1 \quad (V \text{ は粒子が束縛されている領域})$$

となるように $\Psi \rightarrow C\Psi$ (C は上の条件を満たすようにとる定数) と波動関数の大きさを調節する (規格化する) ．

$$\rho(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2$$

を確率密度という．

粒子が束縛されていない場合の規格化については後述する．

観測量と期待値

エネルギーや位置，運動量などの物理的に観測可能な量 (以下物理量とよぶ) に対して，それに対応する演算子があり，その物理量を観測すると，測定値は対応する演算子の固有値のいずれかになる．測定の直後の波動関数は測定値を固有値とする固有関数になる． (波動関数の収縮)

ある演算子を \hat{O} と記すと，関数 ϕ に対し

$$\hat{O}\phi = a\phi \quad (a \text{ は定数})$$

となる場合， ϕ を演算子 \hat{O} の固有関数， a を固有値という．演算子の固有値は一般に複数個あるので，それらを適当な指標，たとえば n で区別すると

$$\hat{O}\phi_n = a_n\phi_n \quad (a \text{ は定数})$$

のようになる．この指標を量子数という．

例) 以前に紹介した無限に深い1次元井戸型ポテンシャルの場合で, ハミルトニアン演算子 \hat{H} に対し, 波動関数 $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$ ($0 \leq x \leq L$) は

$$\hat{H}\psi_n(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_n(x) = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2} \psi_n(x) = E_n \psi_n(x)$$

量子数 n (この場合 $n = 1, 2, 3, \dots$), 固有値 E_n の固有関数になっている.

ある物理量を測定する場合, 系の波動関数 Ψ がその物理量に対応する演算子の固有関数であるとは限らない. その場合, 多数の測定を行った結果の平均値 (期待値) は対応する演算子について, 以下の計算をすることで得られる.

$$\langle \hat{O} \rangle = \int (\Psi)^* \hat{O} \Psi d^3\vec{r}$$

物理量は実数でなくてはならないので, 物理量に対応する演算子には制限がつく. 上式の複素共役をとると

$$\langle \hat{O} \rangle^* = \int \Psi (\hat{O} \Psi)^* d^3\vec{r}$$

期待値が実数であるには

$$\int (\Psi)^* \hat{O} \Psi d^3\vec{r} = \int \Psi (\hat{O} \Psi)^* d^3\vec{r} = \int (\hat{O} \Psi)^* \Psi d^3\vec{r}$$

であるべしという条件がつく.

数学的に, ある演算子 \hat{A} と \hat{B} の間に, 任意の関数 ξ, η に対して

$$\int (\hat{A}\xi)^* \eta d^3\vec{r} = \int \xi^* \hat{B}\eta d^3\vec{r}$$

となるとき, \hat{B} を \hat{A} のエルミート共役演算子といい, \hat{A}^\dagger と記す. 自分とそのエルミート共役が等しい演算子をエルミート演算子 (あるいは単にエルミート) という: $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$.

物理量に対応する演算子はエルミートでなければならない.

重ね合わせの原理

物理量の演算子 \hat{O} の固有関数を ϕ_n (n は量子数) とする. このとき, 任意の波動関数 Ψ は

$$\Psi = \sum_n a_n \phi_n$$

という形に表すことができる. (固有関数での展開. これを数学的には関数の集合 $\{\phi_n\}$ が完全系をなすという. 逆にこれが可能なことが物理量の演算子である条件にもなる.) 演習問題 1,2 で示されるように ϕ_n は

$$\int (\phi_n)^* \phi_k d^3\vec{r} = 0 \quad (n \neq k \text{ のとき})$$

とできる (直交する) ので, $\int (\phi_n)^* \phi_n d^3\vec{r} = 1$ と規格化すれば

$$a_n = \int (\phi_n)^* \Psi d^3\vec{r}$$

である．このように互いに直交し，かつ規格化された関数の集合を規格直交系という． $\{\phi_n\}$ は完全規格直交系にとることができる．この場合

$$1 = \int (\Psi)^* \Psi d^3\vec{r} = \int \sum_n \sum_k (a_n \phi_n)^* a_k \phi_k d^3\vec{r} = \sum_n \sum_k (a_n)^* a_k \delta_{nk} = \sum_n |a_n|^2$$

である．これは， \hat{O} の測定値が n 番目の量子数の固有値になる確率が $|a_n|^2$ であることを示している．(測定値は固有値のいずれかになるが，それぞれの場合の確率の和が 1 となっている．)

波動関数の決定

波動関数はシュレーディンガー方程式に従う．

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t)$$

波動関数がハミルトニアン(エネルギー)の固有値 E の固有状態である場合は $\Psi(\vec{r}, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(\vec{r})$ と表せて次の方程式が成立する．

$$\hat{H} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

連続固有値と非束縛系の規格化

エネルギーがポテンシャルの最大値よりも大きい場合，古典力学では粒子は束縛されずに空間中の全ての領域に存在することができる．量子力学でも当然ながら同じ状況を記述しなければならない．簡単のため 1 次元の自由粒子を考えよう．エネルギー E の粒子の波動関数は $\Psi(x, t) = A e^{-i(Et - px)/\hbar}$

(A は定数) で与えられ， $E = \frac{p^2}{2m} > 0$ である．時間変化の部分 $e^{-iEt/\hbar}$ を除いた部分を $\psi_p(x)$ と書くと， $\psi_p(x)$ は運動量演算子 $-i\hbar \frac{d}{dx}$ の固有関数であり，固有値は

$$-i\hbar \frac{d}{dx} (A e^{ipx/\hbar}) = p (A e^{ipx/\hbar})$$

となる．束縛状態の時と違って p は任意の実数値をとりうる．フーリエ変換を思い出すと，任意の関数 $f(x)$ は

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} C(k) e^{ikx} dk, \quad C(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ikx} dx$$

と表すことができた．ここで $k = p/\hbar$ と変数変換すれば

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} c(p) e^{ipx/\hbar} dp, \quad c(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ipx/\hbar} dx$$

と表すことができる．($C(k)$ と $c(p)$ は $\sqrt{\hbar}$ だけ違うことに注意) よって $\{\psi_p(x)\}$ は完全系をなす．規格直交化としては $A = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$ にとり

$$\int_{-\infty}^{\infty} (\psi_p(x))^* \psi_{p'}(x) dx = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ipx/\hbar} e^{ip'x/\hbar} dx = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(p'-p)\tilde{x}} d\tilde{x} = \delta(p - p')$$

(2 番目の等式の際に $\tilde{x} = \frac{x}{\hbar}$ とした．) が成立するようにする．3 次元の場合は固有値もデルタ関数も 3 次元にとればよい．

$$\int (\psi_{\vec{p}}(\vec{r}))^* \psi_{\vec{p}'}(\vec{r}) d^3\vec{r} = \delta^3(\vec{p} - \vec{p}')$$

運動量だけでなく，一般の連続固有値をとる固有関数の集合についても，規格直交化は δ_{mn} でなくデルタ関数を用いる．

演習問題: 量子力学の一般原理

1. 縮退の無い場合, エルミート演算子の異なる固有値に属する固有関数は直交することを示せ.
2. 上の問題で, 縮退がある場合でも, 同じ固有値に属する固有関数から適当な一次結合を作れば新たな関数同士は直交するようにできることを示せ. (Shumidt の方法)
3. 波動関数が無限遠で 0 になる場合, 運動量演算子はエルミートであることを示せ.
4. 一般の演算子 \hat{O}_1, \hat{O}_2 に対し $(\hat{O}_1\hat{O}_2)^\dagger = \hat{O}_2^\dagger\hat{O}_1^\dagger$ を示せ.
5. 物理量に対応する 0 でない演算子 $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}$ の間に

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}$$

という関係が成立しているとする. 期待値からのずれを

$$\Delta X = \hat{X} - \langle X \rangle$$

で定義すると,

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle \langle (\Delta B)^2 \rangle \geq \frac{1}{4} \langle C \rangle^2$$

となることを示せ.

6. 1次元の自由な粒子で束縛の無い場合, 波動関数を $\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} c(p)e^{ipx/\hbar} dp$ と表して

$$c(p) = e^{-p^2/(2\Delta p)} \quad (\Delta p \text{ は定数})$$

にとった場合の波動関数 $\psi(x)$ と確率密度 $|\psi(x)|^2$ を計算せよ.

7. 1次元の自由な粒子の運動で, 波動関数 $\psi(x)$ が L だけ進むと元にもどる, $\psi(x+L) = \psi(x)$, という周期境界条件をつけた場合に運動量とエネルギーがとりうる値を求めよ.
8. 1次元の粒子の運動で,

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (x < 0) \\ V_0 & (0 \leq x \leq d) \\ 0 & (d < x) \end{cases}$$

というポテンシャルに $x < 0$ の領域から x 軸の正の方向へ入射する場合について考察せよ.

第6章 量子力学の一般原理 (2)

—学の難きに非ず，学を解すること難きなり—

Dirac の記法

これまで，ある物理的状態を表すのに波動関数 ψ を用いて，その規格直交性を $\int (\psi_n)^* \psi_m d^3\vec{r} = \delta_{mn}$ のように表したり，期待値を $\int (\psi_n)^* \hat{O} \psi_m d^3\vec{r}$ のように積分を用いて表してきた．より抽象的に，ある物理的状態を $|\psi\rangle$ ，あるいは量子数を指定して $|n\rangle$ と表すことにし，複素共役の状態を $\langle\psi|$ ， $\langle n|$ と，さらに積分は $\langle\psi|\psi\rangle$ ， $\langle m|n\rangle$ と表すことがある．これを Dirac の記法という．これまで出てきた式のいくつかを Dirac の記法を用いて表すと

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \hat{H} |\Psi\rangle, \quad \langle m|n\rangle = \delta_{mn}, \quad \langle \hat{O} \rangle = \langle\psi|\hat{O}|\psi\rangle$$

と記せる．また，固有関数の集合の完全性は

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = 1 \quad \text{または連続固有値の場合は} \quad \int |p\rangle\langle p| dp = 1$$

で表現できる．なぜならば， $a_n = \int (\phi_n)^* \Psi d^3\vec{r} = \langle n|\Psi\rangle$ なので，

$$|\Psi\rangle = \sum_n a_n |n\rangle = \sum_n \langle n|\Psi\rangle |n\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|\Psi\rangle$$

と表されるからである．

行列を用いた表現

演算子 \hat{O} をある完全系 $\{\phi_n\}$ (\hat{O} の固有関数でなくてよい) に含まれる任意の2つの関数で挟んだものを

$$\int (\phi_m)^* \hat{O} \phi_n d^3\vec{r} = \langle m|\hat{O}|n\rangle \equiv O_{mn}$$

と記すことにする．(完全系として \hat{O} の直交化された固有関数の集合を用いれば， O_{mn} は対角化された行列となる．) \hat{O} がエルミート演算子の場合，

$$\int \psi_m^* \hat{O} \psi_n d^3\vec{r} = \int (\hat{O} \psi_m)^* \psi_n d^3\vec{r} = \left(\int \psi_n^* \hat{O} \psi_m d^3\vec{r} \right)^*$$

すなわち $\langle m|\hat{O}|n\rangle = (\langle n|\hat{O}|m\rangle)^* \implies O_{mn} = O_{nm}^*$

が成立するので，行列 O_{mn} はエルミート行列になる．

時間に依存しないシュレーディンガー方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$ で，波動関数 ψ を完全規格直交系 $\{\phi_n\}$ を用いて $\psi = \sum_n a_n \phi_n$ と展開し，Dirac の記法を用いると

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$\begin{aligned}\hat{H} \sum_n a_n \phi_n &= E \sum_n a_n \phi_n \\ \sum_n a_n \hat{H} |n\rangle &= E \sum_n a_n |n\rangle \\ \langle m| \text{ を左からかけて } \sum_n a_n \langle m | \hat{H} |n\rangle &= E \sum_n a_n \langle m | n\rangle = \sum_n a_n E \delta_{mn} = E a_m \\ \sum_n H_{mn} a_n &= E a_m\end{aligned}$$

H_{mn} , $\{a_n\}$ をそれぞれ以下のように行列と縦ベクトルと見なすと, この結果は行列 H に対する固有値と固有ベクトルの関係を表している.

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots \\ H_{21} & H_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \end{pmatrix}, \quad \vec{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \implies H\vec{a} = E\vec{a}$$

ユニタリー変換

自分と自分自身のエルミート共役演算子との積が1になるような演算子をユニタリー演算子といい, ユニタリー演算子による変換をユニタリー変換という.

$$\hat{U}\hat{U}^\dagger = \hat{U}^\dagger\hat{U} = 1$$

ユニタリー変換では確率密度が変わらない.

$$\begin{aligned}\int \psi^* \psi d^3\vec{r} &\rightarrow \int (\hat{U}\psi)^* \hat{U}\psi d^3\vec{r} = \int \psi^* \hat{U}^\dagger \hat{U} \psi d^3\vec{r} = \int \psi^* \psi d^3\vec{r} \\ \langle \psi | \psi \rangle &\rightarrow \langle U\psi | U\psi \rangle = \langle \psi | \hat{U}^\dagger \hat{U} | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle\end{aligned}$$

物理的に意味のある変換の多くはユニタリー変換である. たとえば, 時間に依存するシュレーディンガー方程式 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle$ を考えると, 形式的には

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar} |\psi(0)\rangle$$

という解が得られる. この場合 $e^{-i\hat{H}t/\hbar}$ が時間推進の演算子になり, これはユニタリーである.

$$(e^{-i\hat{H}t/\hbar})^\dagger e^{-i\hat{H}t/\hbar} = e^{i\hat{H}^\dagger t/\hbar} e^{-i\hat{H}t/\hbar} = e^{i\hat{H}t/\hbar} e^{-i\hat{H}t/\hbar} = 1$$

ユニタリー演算子を行列で表現したものはユニタリー行列になる.

ハイゼンベルグ方程式

これまでは波動関数に時間依存性があり, それは時間に依存するシュレーディンガー方程式 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle$ を解くことによって得られるとしてきた. しかし, 上でみたように時間推進の演算子を用いてユニタリー変換すると

$$e^{i\hat{H}t/\hbar} |\Psi(t)\rangle = |\Psi(0)\rangle$$

波動関数は時間に依存しなくなる. (波動関数の初期条件 $\Psi(0)$ だけを考えればよい.) このとき, 物理量の演算子の期待値は,

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \Psi(t) | \hat{O} | \Psi(t) \rangle = \langle \Psi(0) | e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{O} e^{-i\hat{H}t/\hbar} | \psi(0) \rangle$$

より，時間に依存する演算子 $\hat{O}(t) = e^{i\hat{H}t/\hbar}\hat{O}e^{-i\hat{H}t/\hbar}$ を $\Psi(0)$ で挟むことで計算できる．時間に依存する演算子が満たす方程式は

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\hat{O}(t) &= \frac{d}{dt}\{e^{i\hat{H}t/\hbar}\hat{O}e^{-i\hat{H}t/\hbar}\} = \frac{i}{\hbar}\hat{H}e^{i\hat{H}t/\hbar}\hat{O}e^{-i\hat{H}t/\hbar} + e^{i\hat{H}t/\hbar}\hat{O}e^{-i\hat{H}t/\hbar}\left(\frac{-i}{\hbar}\right)\hat{H} \\ &= -\frac{i}{\hbar}[\hat{O}(t), \hat{H}]\end{aligned}$$

で与えられる．これをハイゼンベルグの運動方程式といい，このように時間発展を演算子に委ねるやり方をハイゼンベルグ表示という．(これまでの波動関数に時間発展を委ねるやり方はシュレーディンガー表示という．)

解析力学でのハミルトン形式では，ポアソン括弧を用いて位置 q と運動量 p の関数である物理量の時間変化を

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}O(p, q) &= \frac{\partial O}{\partial p}\frac{dp}{dt} + \frac{\partial O}{\partial q}\frac{dq}{dt} = \frac{\partial O}{\partial p}\left(-\frac{\partial H}{\partial q}\right) + \frac{\partial O}{\partial q}\frac{\partial H}{\partial p} \\ &= \{O, H\}_{PB}\end{aligned}$$

で記述した．このポアソン括弧を交換関係 ($\times(-i/\hbar)$) に変えたものがハイゼンベルグ方程式になっている．ハイゼンベルグ表示での量子力学は古典物理の解析力学を踏襲して発展させた形になっている．

演習問題: 量子力学の一般原理 (2)

1. エルミート行列の固有値は実数であることを示せ .
2. ユニタリー演算子を行列で表現したものはユニタリー行列になることを示せ .
3. 2つのユニタリー演算子 U_1 と U_2 の積 U_1U_2 はユニタリー演算子であることを示せ .
4. \hat{H} がエルミート演算子の場合 , $e^{i\hat{H}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \hat{H}^n$ がユニタリー演算子であることを示せ .
5. 運動量演算子 $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$ と何回でも微分可能な関数 $\psi(x)$ につき , 以下が成立することを示せ .

$$e^{ia\hat{p}/\hbar}\psi(x) = \psi(x+a) \quad (a \text{ は実数定数})$$

6. $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$ のとき , \hat{A} の2次までで以下が成立することを示せ .

$$e^{\hat{A}}\hat{B}e^{-\hat{A}} = \hat{B} + [\hat{A}, \hat{B}] + \frac{1}{2!}[\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] + O(\hat{A}^3)$$

7. 1次元運動をしている質量 m の質点のハミルトニアンが

$$H = \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + V(x), \quad (V(x) \text{ は実数関数})$$

で与えられている .

- (a) 演算子 A は t を陽に含まないとして , $\frac{d}{dt}\langle A \rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle [A, H] \rangle$ であることを示せ .
- (b) エーレンフェストの定理

$$\frac{d}{dt}\langle x \rangle = \frac{1}{m}\langle p \rangle, \quad \frac{d}{dt}\langle p \rangle = -\left\langle \frac{dV(x)}{dx} \right\rangle$$

が成り立つことを示せ .

8. 波動関数が $\Psi(t, \vec{r}) = \sum_n a_n(t)\psi_n(\vec{r})$ と完全規格直交系 $\{\phi_n\}$ で展開されているとする . このとき , 時間に依存するシュレーディンガー方程式 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi = \hat{H}\Psi$ を , \hat{H} の行列表現 H_{mn} と a_n との間方程式に書き直せ .

第7章 量子力学の応用例 -ポテンシャル問題-

調和振動子 — 百年休まずに，チクタク，チクタク—

調和振動子を量子力学で取扱う．まず，1次元で考えて古典的ハミルトニアンは以下で与えられる．

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$

古典力学でのこの系の運動方程式は

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -kx \implies m\ddot{x} = -kx$$

となって，よく知られた調和振動子の運動， $x(t) = A \cos(\omega t) + B \sin(\omega t)$ ， $\omega = \sqrt{k/m}$ (A, B は初期条件で決まる定数)，を表す．

量子力学へ移行するため，運動量 p を運動量演算子 $-i\hbar \frac{d}{dx}$ で置き換え，系のエネルギーを E とし，時間に依存しないシュレーディンガー方程式を得る．

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right] \psi(x) = E\psi(x)$$

ここで $x = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} z$ ， $\psi(x) = \phi(z)$ と置くと，この方程式は以下のように変形できる．

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{m\omega}{\hbar} \frac{d^2}{dz^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 \frac{\hbar}{m\omega} z^2 \right] \phi(z) &= E\phi(z) \\ -\frac{\hbar\omega}{2} \left[\frac{d^2}{dz^2} - z^2 \right] \phi(z) &= E\phi(z) \\ \frac{d^2\phi(z)}{dz^2} + (\lambda - z^2)\phi(z) &= 0 \quad (\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}) \end{aligned}$$

この微分方程式を解くと (数学的補足参照)，次の結果が得られる．

$$\begin{aligned} \lambda &= 2n + 1 \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \\ \phi(z) &= e^{-z^2/2} H_n(z) \end{aligned}$$

ここで $H_n(z)$ はエルミート多項式である． λ, z を E, x に戻して

$$\begin{aligned} E_n &= \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \\ \psi_n(x) &= C_n e^{-m\omega x^2/(2\hbar)} H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) \end{aligned}$$

を得る．ここで n は系を特徴づける量子数であり， C_n は規格化の定数である． C_n を求めるにはエルミート多項式の直交性

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} H_n(x) H_m(x) dx = 2^n n! \sqrt{\pi} \delta_{nm}$$

を用いる．

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_n(x)|^2 dx = |C_n|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-m\omega^2 x^2/\hbar} \{H_n(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x)\}^2 dx \\ \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x = s \text{ と置いて} &= |C_n|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-s^2} \{H_n(s)\}^2 \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} ds = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} |C_n|^2 2^n n! \sqrt{\pi} \\ C_n &= \left(\frac{1}{2^n n! \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

物理的に興味深いのは， $n = 0$ の状態でもエネルギーは $E_0 = \hbar\omega/2$ という 0 でない有限の値をとることである．エネルギーが 0 になるには運動エネルギー $\frac{p^2}{2m}$ と位置エネルギー $\frac{1}{2} m\omega^2 x^2$ が同時に 0，すなわち $p = x = 0$ とならねばならないが，不確定原理 $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$ のため，そのような状況は量子力学的には実現不可能である．

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \right\rangle \geq 2 \sqrt{\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle \left\langle \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \right\rangle} = \omega \sqrt{\langle p^2 \rangle \langle x^2 \rangle} \geq \frac{\hbar\omega}{2}$$

これを零点振動という．

中心力ポテンシャルの下での粒子 — 世界の中心で ... —

3次元で時間に依存しないシュレーディンガー方程式を考える．

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}), \quad (\Delta = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2})$$

ポテンシャル $V(\vec{r})$ が距離 $|\vec{r}|$ だけの関数になっていて，方向に依存しない中心力ポテンシャルの場合を取り扱う．座標を (x, y, z) から球座標 (r, θ, ϕ) に変換する．

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cos \theta \quad (0 \leq r, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi)$$

このときラプラシアン Δ の関数 f への作用は以下のように表される．

$$\begin{aligned} \Delta f &= \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial f}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} \\ &= \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rf) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right] + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} \end{aligned}$$

これを用いてシュレーディンガー方程式を書き直すと，ポテンシャルは r だけの関数なので

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \psi(\vec{r}) + V(r) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

となる．波動関数 ψ が $\psi = R(r)Y(\theta, \phi)$ と変数分離の形にかけるとしてシュレーディンガー方程式に代入し，両辺を RY/r^2 で割る．

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right] Y - \frac{\hbar^2}{2m} R \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 Y}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial Y}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right] + V(r) R Y = E R Y \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{r^2}{R} \left[\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right] + r^2 (V(r) - E) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Y} \left[\frac{\partial^2 Y}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial Y}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right] = 0 \end{aligned}$$

左辺の $r^2(V(r) - E)$ までの部分は r だけの関数であり，残りの部分は θ, ϕ の関数となる．任意の r, θ, ϕ で，この和が 0 (定数) となるにはそれぞれの部分もまた定数でなければならない．

$$\frac{1}{Y} \left[\frac{\partial^2 Y}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial Y}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right] = -\lambda \quad (\text{定数})$$

この方程式は $\lambda = \ell(\ell + 1)$ (ℓ は 0 以上の整数) の場合に限り，意味を持つ．(後の角運動量の章で説明する．) よって R についての方程式は次のようになる．

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right] + \left[V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2m r^2} \right] R = ER$$

ここで $\frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2m r^2}$ の部分は遠心力ポテンシャルとよばれる．古典力学で，角速度 ω で半径 r の円運動をしている系の遠心力は，角運動量 $L = mvr$ で表せば

$$mr\omega^2 = \frac{mv^2}{r} = \frac{(mvr)^2}{mr^3} = \frac{L^2}{mr^3}$$

となるので， L が一定の場合 $\int_r^\infty \frac{L^2}{mr'^3} dr' = \frac{L^2}{2mr^2}$ を遠心力を導くポテンシャルとして考えることができる．この結果と対応させると， $\hbar^2 \ell(\ell + 1)$ が (角運動量)² に相当する．(角運動量の章で具体的に導出する．)

水素原子 —宇宙は水素でできている—

ポテンシャル $V(r)$ が電気のクーロン力による場合を考える．中心に Ze (Z は原子番号， $e = 1.6 \times 10^{-19}$ [C] は電気素量) の電荷を持つ原子核があり，その周囲に電子 (電荷 $-e$ ，質量 m) が一つあるとする．

$$V(r) = -k \frac{Ze^2}{r} \quad (k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0})$$

位置エネルギーが負であるので，電子が束縛されて無限遠にいかないためには，電子のエネルギー E も負でなくてはならない．動径方向の波動関数 R の満たすべき方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right] + \left[-k \frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2m r^2} \right] R = ER = -|E|R$$

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[\frac{2mkZe^2}{\hbar^2} \frac{1}{r} - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} \right] R = \frac{2m|E|}{\hbar^2} R$$

$$r = As \text{ と置くと} \quad \frac{1}{A^2} \frac{d^2 R}{ds^2} + \frac{1}{A^2 s} \frac{dR}{ds} + \left[\frac{2mkZe^2}{\hbar^2} \frac{1}{As} - \frac{\ell(\ell + 1)}{A^2 s^2} \right] R = \frac{2m|E|}{\hbar^2} R$$

$$A = \frac{\hbar}{\sqrt{8m|E|}} \text{ として} \quad \frac{d^2 R}{ds^2} + \frac{2}{s} \frac{dR}{ds} + \left[\frac{mkZe^2}{\hbar\sqrt{2m|E|}} \frac{1}{s} - \frac{\ell(\ell + 1)}{s^2} \right] R = \frac{1}{4} R$$

$$\lambda = \frac{mkZe^2}{\hbar\sqrt{2m|E|}} \text{ として} \quad \frac{d^2 R}{ds^2} + \frac{2}{s} \frac{dR}{ds} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{\lambda}{s} - \frac{\ell(\ell + 1)}{s^2} \right] R = 0$$

$s(r)$ が十分大きい領域を考え，そこで R や dR/ds は大きな値をとらない(とると波動関数の値が大きくなって確率が 1 を超える) と考えると， $1/s, 1/s^2$ に関わる項は無視できる．このとき

$$\frac{d^2 R}{ds^2} - \frac{1}{4} R \simeq 0$$

これを解いて, $s \rightarrow \infty$ で $R \simeq e^{\pm s/2}$ を得る. $R \simeq e^{+s/2}$ は $s \rightarrow \infty$ で発散するので採用しない. $R = e^{-s/2}u(s)$ とおいて元の方程式へ代入すると,

$$\begin{aligned}\frac{d}{ds}R &= \frac{d}{ds}(e^{-s/2}u) = \left(-\frac{1}{2}u + u'\right)e^{-s/2} \\ \frac{d^2}{ds^2}R &= \frac{d}{ds}\left[\left(-\frac{1}{2}u + u'\right)e^{-s/2}\right] = \left[-\frac{1}{2}\left(-\frac{1}{2}u + u'\right) + \left(-\frac{1}{2}u' + u''\right)\right]e^{-s/2} = \left[\frac{u}{4} - u' + u''\right]e^{-s/2}\end{aligned}$$

よって

$$\begin{aligned}\left[\frac{u}{4} - u' + u''\right]e^{-s/2} + \frac{2}{s}\left(-\frac{1}{2}u + u'\right)e^{-s/2} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{\lambda}{s} - \frac{\ell(\ell+1)}{s^2}\right]ue^{-s/2} &= 0 \\ u'' + \left(\frac{2}{s} - 1\right)u' + \left[\frac{\lambda - 1}{s} - \frac{\ell(\ell+1)}{s^2}\right]u &= 0\end{aligned}$$

この方程式を解くのに, $u = s^q \sum_{i=0}^{\infty} a_i s^i$ を代入する.

$$\begin{aligned}\sum_{i=0}^{\infty} (q+i)(q+i-1)a_i s^{q+i-2} + \left(\frac{2}{s} - 1\right) \sum_{i=0}^{\infty} (q+i)a_i s^{q+i-1} + \left[\frac{\lambda - 1}{s} - \frac{\ell(\ell+1)}{s^2}\right] \sum_{i=0}^{\infty} a_i s^{q+i} &= 0 \\ \sum_{i=0}^{\infty} (q+i)(q+i-1)a_i s^{q+i-2} + \sum_{i=0}^{\infty} 2(q+i)a_i s^{q+i-2} - \sum_{i=0}^{\infty} (q+i)a_i s^{q+i-1} \\ + \sum_{i=0}^{\infty} (\lambda - 1)a_i s^{q+i-1} - \ell(\ell+1) \sum_{i=0}^{\infty} a_i s^{q+i-2} &= 0 \\ \sum_{i=0}^{\infty} [(q+i)(q+i-1) + 2(q+i) - \ell(\ell+1)]a_i s^{q+i-2} + \sum_{i=0}^{\infty} [\lambda - 1 - (q+i)]a_i s^{q+i-1} &= 0 \\ [q(q+1) - \ell(\ell+1)]a_0 s^{q-2} + \sum_{i=1}^{\infty} \{[(q+i)(q+i+1) - \ell(\ell+1)]a_i + (\lambda - q - i)a_{i-1}\} s^{q+i-2} &= 0\end{aligned}$$

任意の s で上の式が成り立つには s の各べきの係数が 0 でなくてはならないので,

$$\begin{aligned}q(q+1) - \ell(\ell+1) &= 0 \\ [(q+i)(q+i+1) - \ell(\ell+1)]a_i + (\lambda - q - i)a_{i-1} &= 0\end{aligned}$$

最初の式から $q = \ell$, $-\ell - 1$ が出る. $q = -\ell - 1$ は u が $s = 0$ で発散するので採用しない. $q = \ell$ を 2 番目の式に代入し

$$\begin{aligned}[(\ell+i)(\ell+i+1) - \ell(\ell+1)]a_i + (\lambda - \ell - i)a_{i-1} &= 0 \\ i(i+2\ell+1)a_i + (\lambda - \ell - i)a_{i-1} &= 0 \\ a_i &= \frac{\ell+i-\lambda}{i(i+2\ell+1)}a_{i-1}\end{aligned}$$

$s \rightarrow \infty$ で $e^{-s/2}u$ が無限大にならないために, ある自然数 i で $\ell+i-\lambda=0$ となって級数が有限で終わることを要求する. ℓ は 0 以上の整数だから $\lambda = \ell+i$ は自然数となるので, それを n と記す. このとき

$$E = -\frac{(mkZe^2)^2}{2m\hbar^2\lambda^2} = -\frac{mk^2Z^2e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{mZ^2e^2}{32\pi\epsilon_0^2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

となり, エネルギー E は自然数 n で規定されるとびとびの値をとる. この結果は以前にボーアの原子模型の取り扱いで得られた結果と一致している. 以下に留意すべき点を上げておく

- $n = \ell + i$ なので, (i, ℓ) の取りうる値は $(n, 0), (n-1, 1), \dots, (1, n-1)$ となり, ℓ の範囲は 0 から $n-1$ までである.
- 得られたエネルギーの式を変形すると

$$E = -\frac{mk^2Z^2e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{k}{2} \frac{Ze^2}{(a_0/Z)} \frac{1}{n^2}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{kme^2}$$

となる. この a_0 は水素原子 ($Z = 1$) の場合の電子の最低軌道の半径に相当し, ボーア半径とよばれる.

- こうして得られる多項式 u はラゲールの多項式とよばれる.

この結果から得られる原子の性質については, 角運動量の量子力学的取扱いを説明したのちに改めて解説する.

数学的補足

エルミート多項式

微分方程式

$$\frac{d^2}{dx^2}f(x) + (\lambda - x^2)f(x) = 0 \quad (\lambda \text{ は正の定数})$$

を解くために、まず $x \rightarrow \infty$ での振る舞いを考えると $(\lambda - x^2)$ の λ は x^2 に比べて無視できる．ここで $f(x) = e^{y(x)}$ と仮定して代入すると、

$$[y'' + (y')^2]e^y - x^2e^y = 0 \Rightarrow y'' + (y')^2 - x^2 = 0$$

(' は x についての微分を意味する .) ここで、さらに $y = ax^n$ ($x = 0$ が特異点にならないよう $n \geq 0$) と置いてみると

$$n(n-1)ax^{n-2} + a^2n^2x^{2n-2} - x^2 = 0$$

$n > 0$ で $x \rightarrow \infty$ では $|x^{n-2}| \ll |x^{2n-2}|$ なので、第一項を無視すると $n = 2$, $a = \pm 1/2$. $x \rightarrow \infty$ で発散しない解を得るためには $a = -1/2$ を選び、 $f(x) \sim e^{-x^2/2}$ となる．よって $f(x) = u(x)e^{-x^2/2}$ において元の微分方程式に代入すると、

$$\begin{aligned} [u'' - 2xu' - (1 - x^2)u]e^{-x^2/2} + (\lambda - x^2)ue^{-x^2/2} &= 0 \\ u'' - 2xu' + (\lambda - 1)u &= 0 \end{aligned}$$

最後に現れた u についての方程式はエルミートの微分方程式とよばれる．この微分方程式についても $u(x) = e^{z(x)}$ を代入してみると

$$[z'' + (z')^2 - 2xz' + (\lambda - 1)]e^z = 0$$

$z = bx^n$ を代入して

$$bn(n-1)x^{n-2} + b^2n^2x^{2n-2} - 2bnx^n + (\lambda - 1) = 0$$

$x \rightarrow \infty$ で $b^2n^2x^{2n-2} - 2bnx^n = 0$ より $n = 2$, $b = 1$. しかし、これでは $f(x) \sim e^{x^2}e^{-x^2/2} = e^{x^2/2}$ となり、 $x \rightarrow \infty$ で発散してしまう．一方、エルミートの微分方程式の解を得るために、 $u(x) = \sum_{k=0} a_k x^k$ と置いて代入すると

$$\begin{aligned} \sum_{k=2} k(k-1)a_k x^{k-2} - 2x \sum_{k=1} ka_k x^{k-1} + (\lambda - 1) \sum_{k=0} a_k x^k &= 0 \\ \sum_{k=0} [(k+2)(k+1)a_{k+2} + (-2k + \lambda - 1)a_k] x^k &= 0 \end{aligned}$$

よって

$$a_{k+2} = \frac{(2k - \lambda + 1)}{(k+2)(k+1)} a_k$$

ここで、ある整数 n のときに $2n - \lambda + 1 = 0$ となれば、 $u(x)$ は有限級数となり、前にのべた問題 ($x \rightarrow \infty$ で発散) は無くなる．よって、 $x \rightarrow \infty$ で意味のある解を得るためには

$$\lambda = 2n + 1 \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

という条件が出てくる．

$n = 0$ のとき : $\lambda = 1$

$$u(x) = a_0 \Rightarrow f(x) = a_0 e^{-x^2/2}$$

$n = 1$ のとき : $\lambda = 3$

$$u(x) = a_1 x \Rightarrow f(x) = a_1 x e^{-x^2/2}$$

$n = 2$ のとき : $\lambda = 5$

$$u(x) = a_0(1 - 2x^2) \Rightarrow f(x) = a_0(1 - 2x^2)e^{-x^2/2}$$

$n = 3$ のとき : $\lambda = 7$

$$u(x) = a_1(x - \frac{2}{3}x^3) \Rightarrow f(x) = a_1(x - \frac{2}{3}x^3)e^{-x^2/2}$$

⋮

と決定されていく . $u(x)$ の一般的な形を求めよう . $\lambda = 2n + 1$ を元の微分方程式に代入すると

$$u'' - 2xu' + 2nu = 0$$

ここで $G(x, t) = e^{2xt-t^2}$ を考え , t についてテーラー展開し , その係数を $H_n(x)$ とする .

$$G(x, t) = e^{2xt-t^2} \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(x)}{n!} t^n$$

この両辺に $\frac{d}{dx}, \frac{d^2}{dx^2}, t \frac{d}{dt}$ を作用させると ,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} e^{2xt-t^2} &= 2te^{2xt-t^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{dH_n}{dx} t^n \\ \frac{d^2}{dx^2} e^{2xt-t^2} &= 4t^2 e^{2xt-t^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^2 H_n}{dx^2} t^n \\ t \frac{d}{dt} e^{2xt-t^2} &= t(2x - 2t)e^{2xt-t^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(x)}{n!} n t^n \end{aligned}$$

これから

$$0 = 4t^2 - 2x \times 2t + 2t(2x - 2t)]e^{2xt-t^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[\frac{d^2 H_n}{dx^2} - 2x \frac{dH_n}{dx} + 2nH_n \right] t^n$$

すなわち , $H_n(x)$ が微分方程式 $u'' - 2xu' + 2nu = 0$ の解となる . この $H_n(x)$ をエルミート多項式 , $G(x, t) = e^{2xt-t^2}$ をエルミート多項式の母関数という . エルミート多項式の一般的な形を求めるために , 母関数を展開すると

$$\begin{aligned} e^{2xt-t^2} &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2xt - t^2)^k}{k!} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \sum_{\ell=0}^k \frac{k!}{\ell!(k-\ell)!} (2xt)^{k-\ell} (-t^2)^\ell \\ k + \ell = n \text{ として} &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\ell=0}^{[n/2]} \frac{(-1)^\ell (2x)^{n-2\ell}}{\ell!(n-2\ell)!} t^n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} \left[\sum_{\ell=0}^{[n/2]} \frac{(-1)^\ell n! (2x)^{n-2\ell}}{\ell!(n-2\ell)!} \right] \end{aligned}$$

ここで $[n/2]$ は $n/2$ を超えない最大の整数である。(和の取り直しについては図を参照せよ。) 最後の結果の $[]$ 内が $H_n(x)$ の定義なので,

$$H_n(x) = \sum_{\ell=0}^{[n/2]} \frac{(-1)^\ell n! (2x)^{n-2\ell}}{\ell! (n-2\ell)!}$$

を得る. $n = 0, 1, 2, 3$ の場合で具体的に計算すると

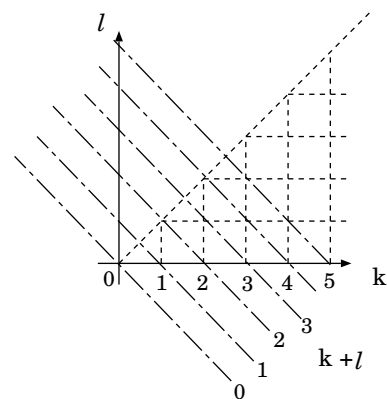
$$H_0(x) = \frac{(-1)^0 0! (2x)^{0-2 \times 0}}{0! (0-2 \times 0)!} = 1$$

$$H_1(x) = \frac{(-1)^0 1! (2x)^{1-2 \times 0}}{0! (1-2 \times 0)!} = 2x$$

$$H_2(x) = \frac{(-1)^0 2! (2x)^{2-2 \times 0}}{0! (2-2 \times 0)!} + \frac{(-1)^1 2! (2x)^{2-2 \times 1}}{1! (2-2 \times 1)!} = 4x^2 - 2$$

$$H_3(x) = \frac{(-1)^0 3! (2x)^{3-2 \times 0}}{0! (3-2 \times 0)!} + \frac{(-1)^1 3! (2x)^{3-2 \times 1}}{1! (3-2 \times 1)!} = 8x^3 - 12x$$

となって, a_0, a_1 を適当に選んだ場合の以前の結果と一致している.



演習問題: ポテンシャル問題

1. 1次元の調和振動子で運動量演算子を \hat{p} とし, 新しい演算子を以下で定義する.

$$\hat{a} = \frac{i}{\sqrt{2m\omega\hbar}}(\hat{p} - im\omega x), \quad \hat{a}^\dagger = \frac{-i}{\sqrt{2m\omega\hbar}}(\hat{p} + im\omega x)$$

このとき, 以下の問いに答えよ.

- 交換関係 $[x, \hat{p}] = i\hbar$ を用いて $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger]$ を計算せよ.
- 演算子 \hat{N} を $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ で定義する. このとき, $[\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a}$, $[\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger$ を示せ.
- \hat{N} の固有値 λ_n の固有状態を $|n\rangle$ とする. ($\hat{N}|n\rangle = \lambda_n|n\rangle$) このとき $\hat{N}\hat{a}|n\rangle = (\lambda_n - 1)\hat{a}|n\rangle$, $\hat{N}\hat{a}^\dagger|n\rangle = (\lambda_n + 1)\hat{a}^\dagger|n\rangle$ を示せ.
- \hat{N} の固有値 λ_n が 0 以上の実数であることを示せ.
- $\hat{N}\hat{a}|n\rangle = (\lambda_n - 1)\hat{a}|n\rangle$ から, 固有値 λ_n の最小値は 0 でなくてはならないことを示せ.
- \hat{N} の最小の固有値 0 の固有状態を $|0\rangle$ と記す. このとき状態 $(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle$ (n は 0 以上の整数) が \hat{N} の固有値 n の固有状態であることを示せ.
- $\langle 0|0\rangle = 1$ とする. $|n\rangle = c_n(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle$ と定義するとき, $\langle n|n\rangle = 1$ となるように c_n を求めよ.
- $n \neq m$ のとき $\langle n|m\rangle = 0$ を示せ.
- $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 = \hbar\omega(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2})$ を示せ.
- \hat{H} の固有値と固有状態を求めよ.
- $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$ を用いて $\hat{a}|0\rangle = 0$ となる状態 $|0\rangle$ の波動関数を求めよ.

2. 球座標でラプラシアン Δ が以下のように表されることを示せ.

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

3. 3次元の球座標でポテンシャルが距離 r だけに依存する次の関数で与えられる場合につき, ハミルトニアン固有値と固有関数を求めよ.

$$V(r) = \begin{cases} 0 & (r \leq a) \\ V_0 & (r > a) \end{cases} \quad (a, V_0 \text{ は正の定数})$$

4. 上の問題で $V_0 \rightarrow \infty$ の場合を考察せよ.

第8章 角運動量

—それでも地球は回っている—

角運動量演算子と Δ

中心力ポテンシャルの議論で、角度座標 θ, ϕ に関する部分 $Y(\theta, \phi)$ の微分方程式が以下のようになることを導いた。

$$\left[\frac{\partial^2 Y}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial Y}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right] = -\lambda Y \quad (\lambda \text{ は定数})$$

この方程式を数学的に解いていくことは可能だが、物理的意味をよりはっきりさせるために角運動量の演算子を考える。 $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ より

$$\hat{L}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y, \quad \hat{L}_y = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z, \quad \hat{L}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x$$

これらの間には次の交換関係が成立する。

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z, \quad [L_y, L_z] = i\hbar L_x, \quad [L_z, L_x] = i\hbar L_y$$

角運動量演算子を具体的に微分を用いて表現すると以下ようになる。

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= -i\hbar \left[y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right] \\ &= -i\hbar \left[r \sin \theta \sin \phi \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - r \cos \theta \left(\sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \\ &= -i\hbar \left[-\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos \theta \cos \phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right], \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left[z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right] = -i\hbar \left[\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos \theta \sin \phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right], \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \left[x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right] = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \end{aligned}$$

後のために $\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$ も計算しておく

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y = \hbar e^{i\phi} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} + i \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right], \quad \hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y = \hbar e^{-i\phi} \left[-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right]$$

ここで

$$\begin{aligned} \hat{L}_+ \hat{L}_- &= (\hat{L}_x + i\hat{L}_y)(\hat{L}_x - i\hat{L}_y) = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 - i[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hbar \hat{L}_z \\ &= \hbar e^{i\phi} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} + i \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \hbar e^{-i\phi} \left[-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \hbar^2 \left[\frac{\partial}{\partial \theta} + i \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right] \left[-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \\
&= \hbar^2 \left[-\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - i \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{i}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + i \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} - \frac{\cos^2 \theta}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + i \frac{\cos^2 \theta}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \\
&= \hbar^2 \left[-\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos^2 \theta}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} - i \frac{\partial}{\partial \phi} \right]
\end{aligned}$$

よって

$$\begin{aligned}
\hat{L}^2 &= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = L_+ L_- - \hbar \hat{L}_z + \hat{L}_z^2 \\
&= -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] = -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]
\end{aligned}$$

すなわち

$$\hat{L}^2 Y = \hbar^2 \lambda Y$$

が成立し, $Y, \hbar^2 \lambda$ は, それぞれ角運動量の二乗の固有関数, 固有値になっていることがわかる. この微分方程式を具体的に解いて Y を求めてもよいが (数学的補足を参照せよ), 計算が複雑なので以下では別の方法で固有関数と固有値を求める.

角運動量の固有状態

まず, 求めた \hat{L}^2 と \hat{L}_z を見て $[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$ であることがわかる. この場合のように, 2つの演算子 \hat{A}, \hat{B} が交換可能であるとき, 同時に \hat{A}, \hat{B} 双方の固有状態であるような状態 (波動関数) をとることができる. これを同時固有状態という. 行列の言葉で表現すれば, エルミート行列 A, B を同時に対角化するユニタリー行列が存在することになる. $\vec{J}^2 = \hat{L}^2 / \hbar^2$ と $J_z = \hat{L}_z / \hbar$ の同時固有状態を考え, \vec{J}^2 の固有値を λ , J_z の固有値を m とし, それを $|\lambda, m\rangle$ と表すことにする. (取扱いを簡単にするため, 常に現れる定数 \hbar の部分を除いた.)

$$\vec{J}^2 |\lambda, m\rangle = \lambda |\lambda, m\rangle, \quad J_z |\lambda, m\rangle = m |\lambda, m\rangle, \quad \langle \lambda, m | \lambda', m' \rangle = \delta_{\lambda, \lambda'} \delta_{m, m'}$$

ここで $|\lambda, m\rangle$ に $J_{\pm} = \hat{L}_{\pm} / \hbar$ を作用させてみる. 交換関係に留意して計算すると

$$\begin{aligned}
J_+ J_z |\lambda, m\rangle &= (J_x + i J_y) J_z |\lambda, m\rangle \\
J_+ (m |\lambda, m\rangle) &= \{J_z J_x - i J_y + i (J_z J_y + i J_x)\} |\lambda, m\rangle \\
m J_+ |\lambda, m\rangle &= \{J_z (J_x + i J_y) - (J_x + i J_y)\} |\lambda, m\rangle = (J_z - 1) J_+ |\lambda, m\rangle \\
J_z (J_+ |\lambda, m\rangle) &= (m + 1) (J_+ |\lambda, m\rangle)
\end{aligned}$$

すなわち, $J_+ |\lambda, m\rangle$ は J_z の固有値 $m + 1$ の固有状態になっている. $[\vec{J}^2, J_{\pm}] = 0$ なので, \vec{J}^2 の固有値は変わらない. 同様にして $J_- |\lambda, m\rangle$ は J_z の固有値 $m - 1$ の固有状態になっている.

$$J_+ |\lambda, m\rangle = C_m^+ |\lambda, m + 1\rangle, \quad J_- |\lambda, m\rangle = C_m^- |\lambda, m - 1\rangle$$

一方

$$0 \leq \langle \lambda, m | (J_x^2 + J_y^2) | \lambda, m \rangle = \langle \lambda, m | (\vec{J}^2 - J_z^2) | \lambda, m \rangle = (\lambda - m^2)$$

よって $|m| \leq \sqrt{\lambda}$ であり, m のとりうる値には制限があることがわかる. $|\lambda, m\rangle$ に J_+ または J_- を何度も作用させていいくと, J_z の固有値は1ずつ変化していくが, この制限によりどこかで

$$J_+|\lambda, m_{max}\rangle = 0, \quad J_-|\lambda, m_{min}\rangle = 0$$

とならねばならない. (さもないと制限を超えた m の値になってしまう.) そのような状態を考えると

$$\begin{aligned} 0 &= J_-J_+|\lambda, m_{max}\rangle = (\vec{J}^2 - J_z^2 - J_z)|\lambda, m_{max}\rangle = (\lambda - m_{max}^2 - m_{max})|\lambda, m_{max}\rangle \\ 0 &= J_+J_-|\lambda, m_{min}\rangle = (\vec{J}^2 - J_z^2 + J_z)|\lambda, m_{min}\rangle = (\lambda - m_{min}^2 + m_{min})|\lambda, m_{min}\rangle \end{aligned}$$

これより

$$m_{max}^2 + m_{max} = \lambda = m_{min}^2 - m_{min} \Rightarrow (m_{max} + m_{min})(m_{max} - m_{min} + 1) = 0$$

$m_{max} \geq m_{min}$ なので $m_{max} = -m_{min}$ となる. m の値は1ずつの変化なので, 結局取りうる値は

$$m_{max}, m_{max} - 1, \dots, -m_{max} + 1, -m_{max}$$

となり, m_{max} から0以上の整数(引き算の回数)を引いたものが $-m_{max}$ となるので, $m_{max} - k = -m_{max}$ (k は0以上の整数), $m_{max} = k/2$ が得られ, m のとりうる値は整数もしくは半奇数となる. また, このとき

$$\lambda = m_{max}^2 + m_{max} = m_{max}(m_{max} + 1)$$

となり, これも制限される.

前に出した $J_{\pm}|\lambda, m\rangle = C_m^{\pm}|\lambda, m \pm 1\rangle$ の C_m^{\pm} を求める. $(J_+)^{\dagger} = J_-$ であることを用いて

$$\begin{aligned} |C_m^+|^2 \langle \lambda, m+1 | \lambda, m+1 \rangle &= \langle \lambda, m | J_- J_+ | \lambda, m \rangle = \langle \lambda, m | (\vec{J}^2 - J_z^2 - J_z) | \lambda, m \rangle = (\lambda^2 - m^2 - m) \\ |C_m^+| &= \sqrt{m_{max}(m_{max} + 1) - m^2 - m} = \sqrt{(m_{max} - m)(m_{max} + m + 1)} \\ |C_m^-|^2 \langle \lambda, m-1 | \lambda, m-1 \rangle &= \langle \lambda, m | J_+ J_- | \lambda, m \rangle = \langle \lambda, m | (\vec{J}^2 - J_z^2 + J_z) | \lambda, m \rangle = (\lambda^2 - m^2 + m) \\ |C_m^-| &= \sqrt{m_{max}(m_{max} + 1) - m^2 + m} = \sqrt{(m_{max} + m)(m_{max} - m + 1)} \end{aligned}$$

m のとりうる値は整数または半奇数であることは示したが, 実際に元の微分方程式を解くと, 整数値しかあり得ないことがわかる. ここで議論した角運動量は粒子がある中心の周りを運動する場合の角運動量であって, 軌道角運動量とよばれる. それ以外にも, 粒子が固有の角運動量を持つことがあり, それをスピンという.スピンの場合は半奇数の角運動量が可能となる.たとえば電子のスピンでは $m_{max} = 1/2$ になる.(軌道角運動量が太陽の周りの地球の公転のようなイメージであり, スピンは自転のイメージとよくいわれる.しかし, 電子などの素粒子は大きさを持たないので実際に自転しているのでは無く, スピンは相対論の効果を考えることで導かれるものである.)

角運動量の合成

二つの独立な各運動量演算子 \vec{J}_1 と \vec{J}_2 を考える. $([\vec{J}_1, \vec{J}_2] = 0)$ $(\vec{J}_1)^2, J_{1z}, (\vec{J}_2)^2, J_{2z}$ は互いに交換可能なので, 同時固有状態として $|\ell_1, m_1\rangle |\ell_2, m_2\rangle$ をとる. ($\ell_i = m_{max}$) この状態に対して演算子 \vec{J}_1 は前のケットだけに, \vec{J}_2 は後ろのケットだけに作用する. 例えば α, β を定数として,

$$\begin{aligned} J_{1i}J_{2j}|\ell_1, m_1\rangle |\ell_2, m_2\rangle &= (J_{1i}|\ell_1, m_1\rangle)(J_{2j}|\ell_2, m_2\rangle) \\ (\alpha J_{1i} + \beta J_{2j})|\ell_1, m_1\rangle |\ell_2, m_2\rangle &= \alpha(J_{1i}|\ell_1, m_1\rangle)|\ell_2, m_2\rangle + \beta|\ell_1, m_1\rangle(J_{2j}|\ell_2, m_2\rangle) \end{aligned}$$

である．(このような状態を，状態 $|\ell_1, m_1\rangle$ と状態 $|\ell_2, m_2\rangle$ の直積といい， $|\ell_1, m_1\rangle \otimes |\ell_2, m_2\rangle$ と表すことがある．) 一方， $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$ とすると， $(\vec{J})^2$ ， J_z ， $(\vec{J}_1)^2$ ， $(\vec{J}_2)^2$ も互いに交換可能なので，それらの固有値を用いて $|\ell, m; \ell_1, \ell_2\rangle$ という状態を考えることもできる．完全性から，これらの状態の間には以下の関係が成立する．

$$\begin{aligned} |\ell, m; \ell_1, \ell_2\rangle &= \sum_{\ell_1, m_1, \ell_2, m_2} |\ell_1, m_1\rangle |\ell_2, m_2\rangle \langle \ell_1, m_1 | \langle \ell_2, m_2 | \ell, m; \ell_1, \ell_2\rangle \\ &= \sum_{\ell_1, m_1, \ell_2, m_2} (\langle \ell_1, m_1 | \langle \ell_2, m_2 | \ell, m; \ell_1, \ell_2\rangle) |\ell_1, m_1\rangle |\ell_2, m_2\rangle \\ &\equiv \sum_{\ell_1, m_1, \ell_2, m_2} C_{\ell_1, m_1, \ell_2, m_2}^{\ell, m} |\ell_1, m_1\rangle |\ell_2, m_2\rangle \end{aligned}$$

ここで現れた係数 $C_{\ell_1, m_1, \ell_2, m_2}^{\ell, m}$ はクレプシュ・ゴルダン係数とよばれる． $J_z = J_{1z} + J_{2z}$ を両辺に作用させると

$$\begin{aligned} J_z |\ell, m; \ell_1, \ell_2\rangle &= (J_{1z} + J_{2z}) \sum_{\ell_1, m_1, \ell_2, m_2} C_{\ell_1, m_1, \ell_2, m_2}^{\ell, m} |\ell_1, m_1\rangle |\ell_2, m_2\rangle \\ m |\ell, m; \ell_1, \ell_2\rangle &= \sum_{\ell_1, m_1, \ell_2, m_2} C_{\ell_1, m_1, \ell_2, m_2}^{\ell, m} (J_{1z} |\ell_1, m_1\rangle |\ell_2, m_2\rangle + |\ell_1, m_1\rangle J_{2z} |\ell_2, m_2\rangle) \\ &= \sum_{\ell_1, m_1, \ell_2, m_2} C_{\ell_1, m_1, \ell_2, m_2}^{\ell, m} (m_1 |\ell_1, m_1\rangle |\ell_2, m_2\rangle + m_2 |\ell_1, m_1\rangle |\ell_2, m_2\rangle) \\ &= \sum_{\ell_1, m_1, \ell_2, m_2} C_{\ell_1, m_1, \ell_2, m_2}^{\ell, m} (m_1 + m_2) |\ell_1, m_1\rangle |\ell_2, m_2\rangle \end{aligned}$$

よって和 $\sum_{\ell_1, m_1, \ell_2, m_2}$ は $m_1 + m_2 = m$ の制限が付いているものとして行う．

ℓ_1, ℓ_2 を固定して，最も大きな m の値の場合を考えると， $m = \ell = m_1 + m_2 = \ell_1 + \ell_2$ の場合しかないので

$$|\ell, \ell; \ell_1, \ell_2\rangle = |\ell_1, \ell_1\rangle |\ell_2, \ell_2\rangle$$

この右辺は $(\vec{J}_1 + \vec{J}_2)^2$ の固有値 $(\ell_1 + \ell_2)(\ell_1 + \ell_2 + 1)$ の固有状態になっている．両辺に $J_- = J_{1-} + J_{2-}$ を作用させる．

$$\begin{aligned} J_- |\ell, \ell; \ell_1, \ell_2\rangle &= J_{1-} |\ell_1, \ell_1\rangle |\ell_2, \ell_2\rangle + |\ell_1, \ell_1\rangle J_{2-} |\ell_2, \ell_2\rangle \\ \sqrt{(\ell + \ell)(\ell - \ell + 1)} |\ell, \ell - 1; \ell_1, \ell_2\rangle &= \sqrt{(\ell_1 + \ell_1)(\ell_1 - \ell_1 + 1)} |\ell_1, \ell_1 - 1\rangle |\ell_2, \ell_2\rangle \\ &\quad + \sqrt{(\ell_2 + \ell_2)(\ell_2 - \ell_2 + 1)} |\ell_1, \ell_1\rangle |\ell_2, \ell_2 - 1\rangle \\ |\ell, \ell - 1; \ell_1, \ell_2\rangle &= \sqrt{\frac{\ell_1}{\ell}} |\ell_1, \ell_1 - 1\rangle |\ell_2, \ell_2\rangle + \sqrt{\frac{\ell_2}{\ell}} |\ell_1, \ell_1\rangle |\ell_2, \ell_2 - 1\rangle \end{aligned}$$

これで $|\ell, \ell - 1; \ell_1, \ell_2\rangle$ の状態をつくることができた．同様にして J_- を作用させていくことにより， $|\ell, \ell - 2; \ell_1, \ell_2\rangle$ ， $|\ell, \ell - 3; \ell_1, \ell_2\rangle$ ， \dots ， $|\ell, -\ell; \ell_1, \ell_2\rangle$ までの状態 ($2\ell + 1$ 個) を作る事ができる．

次に $\sqrt{\frac{\ell_1}{\ell}} |\ell_1, \ell_1 - 1\rangle |\ell_2, \ell_2\rangle + \sqrt{\frac{\ell_2}{\ell}} |\ell_1, \ell_1\rangle |\ell_2, \ell_2 - 1\rangle$ に直交する状態として

$$\sqrt{\frac{\ell_2}{\ell}} |\ell_1, \ell_1 - 1\rangle |\ell_2, \ell_2\rangle - \sqrt{\frac{\ell_1}{\ell}} |\ell_1, \ell_1\rangle |\ell_2, \ell_2 - 1\rangle$$

を考える．これに $(\vec{J}_1 + \vec{J}_2)^2 = (\vec{J}_1)^2 + (\vec{J}_2)^2 + J_{1+} J_{2-} + J_{1-} J_{2+} + 2J_{1z} J_{2z}$ を作用させると

$$(\vec{J}_1 + \vec{J}_2)^2 \left[\sqrt{\frac{\ell_2}{\ell}} |\ell_1, \ell_1 - 1\rangle |\ell_2, \ell_2\rangle - \sqrt{\frac{\ell_1}{\ell}} |\ell_1, \ell_1\rangle |\ell_2, \ell_2 - 1\rangle \right]$$

$$\begin{aligned}
&= \sqrt{\frac{\ell_2}{\ell}} \{ \ell_1(\ell_1 + 1) + \ell_2(\ell_2 + 1) + 2(\ell_1 - 1)\ell_2 \} | \ell_1, \ell_1 - 1 \rangle | \ell_2, \ell_2 \rangle \\
&+ \sqrt{\frac{\ell_2}{\ell}} \sqrt{(\ell_1 - \ell_1 + 1)(\ell_1 + \ell_1 - 1 + 1)} \sqrt{(\ell_2 + \ell_2)(\ell_2 - \ell_2 + 1)} | \ell_1, \ell_1 \rangle | \ell_2, \ell_2 - 1 \rangle \\
&- \sqrt{\frac{\ell_1}{\ell}} \{ \ell_1(\ell_1 + 1) + \ell_2(\ell_2 + 1) + 2\ell_1(\ell_2 - 1) \} | \ell_1, \ell_1 \rangle | \ell_2, \ell_2 - 1 \rangle \\
&- \sqrt{\frac{\ell_1}{\ell}} \sqrt{(\ell_1 + \ell_1)(\ell_1 - \ell_1 + 1)} \sqrt{(\ell_2 - \ell_2 + 1)(\ell_2 + \ell_2 - 1 + 1)} | \ell_1, \ell_1 - 1 \rangle | \ell_2, \ell_2 \rangle \\
&= (\ell_1 + \ell_2 - 1)(\ell_1 + \ell_2) \left[\sqrt{\frac{\ell_2}{\ell}} | \ell_1, \ell_1 - 1 \rangle | \ell_2, \ell_2 \rangle - \sqrt{\frac{\ell_1}{\ell}} | \ell_1, \ell_1 \rangle | \ell_2, \ell_2 - 1 \rangle \right]
\end{aligned}$$

となつて、固有値 $(\ell_1 + \ell_2 - 1)(\ell_1 + \ell_2)$ の固有状態である。これに J_- を何度も作用させれば、 $| \ell - 1, \ell - 1; \ell_1, \ell_2 \rangle, | \ell - 1, \ell - 2; \ell_1, \ell_2 \rangle, \dots, | \ell - 1, -(\ell - 1); \ell_1, \ell_2 \rangle$ までの状態 ($2\ell - 1$ 個) を作る事ができる。

さらにこのやり方を進めていくと、

m_{max}	とりうる m	状態の数
$\ell = \ell_1 + \ell_2$	$\ell, \ell - 1, \dots, -\ell$	$2\ell + 1$
$\ell - 1$	$\ell - 1, \ell - 2, \dots, -\ell + 1$	$2\ell - 1$
\vdots	\vdots	\vdots
$ \ell_1 - \ell_2 $	$ \ell_1 - \ell_2 , \ell_1 - \ell_2 - 1, \dots, - \ell_1 - \ell_2 $	$2 \ell_1 - \ell_2 + 1$

となり、元々 $(2\ell_1 + 1)(2\ell_2 + 1)$ 個あった可能な状態が、 $\ell_1 \geq \ell_2$ として、

$$\begin{aligned}
\sum_{k=|\ell_1 - \ell_2|}^{\ell_1 + \ell_2} (2k + 1) &= (\ell_1 + \ell_2)(\ell_1 + \ell_2 + 1) - (\ell_1 - \ell_2 - 1)(\ell_1 - \ell_2) + (\ell_1 + \ell_2) - (\ell_1 - \ell_2) + 1 \\
&= 4\ell_1\ell_2 + 2\ell_1 + 2\ell_2 + 1 = (2\ell_1 + 1)(2\ell_2 + 1)
\end{aligned}$$

で尽くされることがわかる。すなわち、 $| \ell_1, m_1 \rangle, | \ell_2, m_2 \rangle$ で合成される角運動量の大きさの可能な値は $\ell_1 + \ell_2$ から $|\ell_1 - \ell_2|$ までである。この結果は当然ながら古典力学と一致している。

数学的補足

ルジャンドル多項式

ヘルムホルツ型方程式 $[\Delta + a]\Psi(x, y, z) = 0$ でラプラシアン Δ を球座標 (r, θ, ϕ) で表し, 変数分離して ϕ のみに依存する関数 $\Phi(\phi)$ が満たす方程式

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 R}{d\phi^2} \Phi(\phi) = -m^2 \quad (\text{定数})$$

が得られる. これを解いて, さらに z 軸のまわりに一周すると関数は元に戻るという条件 $\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi)$ を課すと次の結果を得る.

$$\Phi(\phi) = C_1^\phi e^{im\phi} + C_2^\phi e^{-im\phi} \quad (m \text{ は整数})$$

θ にのみ依存する関数 $\Theta(\theta)$ が満たすべき方程式は, この結果を用いると

$$\frac{d^2 \Theta}{d\theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{d\Theta}{d\theta} + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0 \quad (\lambda \text{ は定数})$$

となる. $\cos \theta = z$ と変数変換して $\Theta(\theta) = L(z)$ と置いて

$$(1 - z^2) \frac{d^2 L}{dz^2} - 2z \frac{dL}{dz} + \left(\lambda - \frac{m^2}{1 - z^2} \right) L = 0$$

ルジャンドルの陪微分方程式が得られた. 以下で, この解を求めていく.

まず $m = 0$ の場合を考える.

$$(1 - z^2) \frac{d^2 L}{dz^2} - 2z \frac{dL}{dz} + \lambda L = 0$$

この2階常微分方程式で $z = 0$ は特異点ではないので $L(z) = \sum_{k=0} a_k z^k$ を代入する.

$$(1 - z^2) \sum_{k=2} a_k k(k-1) z^{k-2} - 2z \sum_{k=1} a_k k z^{k-1} + \lambda \sum_{k=0} a_k z^k = 0$$

$$\sum_{k=0} a_{k+2} (k+2)(k+1) z^k - \sum_{k=2} a_k k(k-1) z^k - \sum_{k=1} 2a_k k z^k + \lambda \sum_{k=0} a_k z^k = 0$$

$$(2a_2 + \lambda a_0) + (6a_3 - 2a_1 + \lambda a_1)z + \sum_{k=2} [(k+2)(k+1)a_{k+2} - \{k(k-1) + 2k - \lambda\}a_k] z^k = 0$$

これから

$$a_{k+2} = \frac{k(k+1) - \lambda}{(k+2)(k+1)} a_k$$

という関係が得られる. (最後の式の右辺第1項と第2項が0になるという関係もこの結果に含まれる.) ここで $k \rightarrow \infty$ とすると $a_{k+2} \simeq a_k$ となり, a_k が無限に続くと $\sum_{k=0} a_k z^k$ は発散してしまう.

よって, 意味のある解を得るには, ある0以上の整数 n で $n(n+1) = \lambda$ とならねばならない. このとき $a_{n+2} = a_{n+4} = a_{n+6} = \dots = 0$ となるが, $a_{n+1}, a_{n+3}, a_{n+5}, \dots$ は $n(n+1) = \lambda$ の条件だけでは必ずしも0にならないので, まだ $\sum_{k=0} a_k z^k$ は発散する可能性がある. これをさけるため

$$n \text{ が偶数のとき } a_1 = 0 \rightarrow a_1 = a_3 = a_5 = \dots = 0$$

$$n \text{ が奇数のとき } a_0 = 0 \rightarrow a_0 = a_2 = a_4 = \dots = 0$$

ととる．係数の漸化式から $L(z)$ の一般形を求めることはできるが，より見通しよくするために次の関数を考える．

$$P_n(z) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dz^n} (z^2 - 1)^n$$

このとき

$$\begin{aligned} \frac{d^{n+1}}{dz^{n+1}} \left[(z^2 - 1) \frac{d}{dz} (z^2 - 1)^n \right] &= (z^2 - 1) \frac{d^{n+2}}{dz^{n+2}} (z^2 - 1)^n + (n+1) 2z \frac{d^{n+1}}{dz^{n+1}} (z^2 - 1)^n \\ &\quad + \frac{n(n+1)}{2} 2 \frac{d^n}{dz^n} (z^2 - 1)^n \end{aligned}$$

一方

$$\begin{aligned} \frac{d^{n+1}}{dz^{n+1}} \left[(z^2 - 1) \frac{d}{dz} (z^2 - 1)^n \right] &= \frac{d^{n+1}}{dz^{n+1}} [n(z^2 - 1)^n 2z] = 2n \frac{d^{n+1}}{dz^{n+1}} [z(z^2 - 1)^n] \\ &= 2n \left[z \frac{d^{n+1}}{dz^{n+1}} (z^2 - 1)^n + (n+1) \frac{d^n}{dz^n} (z^2 - 1)^n \right] \end{aligned}$$

どちらも同じものを計算したので結果を等しいと置いて

$$\begin{aligned} 2n \left[z \frac{d^{n+1}}{dz^{n+1}} (z^2 - 1)^n + (n+1) \frac{d^n}{dz^n} (z^2 - 1)^n \right] &= (z^2 - 1) \frac{d^{n+2}}{dz^{n+2}} (z^2 - 1)^n + (n+1) 2z \frac{d^{n+1}}{dz^{n+1}} (z^2 - 1)^n \\ &\quad + \frac{n(n+1)}{2} 2 \frac{d^n}{dz^n} (z^2 - 1)^n \\ \{2n(n+1) - n(n+1)\} \frac{d^n}{dz^n} (z^2 - 1)^n &= (z^2 - 1) \frac{d^{n+2}}{dz^{n+2}} (z^2 - 1)^n + 2z \frac{d^{n+1}}{dz^{n+1}} (z^2 - 1)^n \\ -n(n+1) \frac{d^n}{dz^n} (z^2 - 1)^n &= (1 - z^2) \frac{d^{n+2}}{dz^{n+2}} (z^2 - 1)^n - 2z \frac{d^{n+1}}{dz^{n+1}} (z^2 - 1)^n \end{aligned}$$

両辺に $\frac{1}{2^n n!}$ をかけて

$$\begin{aligned} -n(n+1)P_n(z) &= (1 - z^2) \frac{d^2}{dz^2} P_n(z) - 2z \frac{d}{dz} P_n(z) \\ (1 - z^2) \frac{d^2}{dz^2} P_n(z) - 2z \frac{d}{dz} P_n(z) + n(n+1)P_n(z) &= 0 \end{aligned}$$

よって $P_n(z)$ が元の微分方程式の解になっている． $P_n(z)$ の定義から級数解を求める．

$$(z^2 - 1)^n = \sum_{j=0}^n \frac{n!}{j!(n-j)!} z^{2(n-j)} (-1)^j$$

$z^{2(n-j)}$ を z で n 階微分すると， $n - 2j \geq 0$ のとき

$$\frac{d^n}{dz^n} z^{2(n-j)} = (2n-2j)(2n-2j-1) \cdots (2n-2j-n+1) z^{n-2j} = \frac{(2n-2j)!}{(2n-2j-n)!} z^{n-2j} = \frac{(2n-2j)!}{(n-2j)!} z^{n-2j}$$

$n - 2j < 0$ では 0 になる．よって

$$P_n(z) = \sum_{j=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} \frac{1}{2^n n!} \frac{(-1)^j n!}{j!(n-j)!} \frac{(2n-2j)!}{(n-2j)!} z^{n-2j} = \frac{1}{2^n} \sum_{j=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} \frac{(-1)^j (2n-2j)!}{j!(n-j)!(n-2j)!} z^{n-2j}$$

この $P_n(z)$ をルジャンドルの多項式という．

$$P_0(z) = 1, \quad P_1(z) = z, \quad P_2(z) = \frac{1}{2}(3z^2 - 1), \quad P_3(z) = \frac{1}{2}(5z^3 - 3z), \dots$$

ルジャンドルの多項式どうしの積分

前の議論で $\cos \theta = z$ と置いたことから考えられるように、普通ルジャンドル多項式の変数は -1 から 1 の範囲で考えられることが多い。そこで、 $\int_{-1}^1 P_n(x)P_m(x)dx$ を求めてみる。前に求めた関係

式 $P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^2 - 1)^n$ を用いて

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 P_n(x)P_m(x)dx &= \int_{-1}^1 \frac{1}{2^n n!} \frac{1}{2^m m!} \left\{ \frac{d^n}{dx^n} (x^2 - 1)^n \right\} \left\{ \frac{d^m}{dx^m} (x^2 - 1)^m \right\} dx \\ \text{部分積分して} &= \frac{1}{2^{n+m} n! m!} \left[\left\{ \frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}} (x^2 - 1)^n \right\} \left\{ \frac{d^m}{dx^m} (x^2 - 1)^m \right\} \right]_{-1}^1 \\ &\quad - \frac{1}{2^{n+m} n! m!} \int_{-1}^1 \left\{ \frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}} (x^2 - 1)^n \right\} \left\{ \frac{d^{m+1}}{dx^{m+1}} (x^2 - 1)^m \right\} dx \end{aligned}$$

右辺第1項は $(x^2 - 1)^n$ を x で $n - 1$ 回しか微分しないので、 $(x^2 - 1)$ が少なくとも1つ以上かかったものになる。よって $x = \pm 1$ では0になる。部分積分をくり返せば

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 P_n(x)P_m(x)dx &= \frac{-1}{2^{n+m} n! m!} \int_{-1}^1 \left\{ \frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}} (x^2 - 1)^n \right\} \left\{ \frac{d^{m+1}}{dx^{m+1}} (x^2 - 1)^m \right\} dx \\ &= \frac{(-1)^2}{2^{n+m} n! m!} \int_{-1}^1 \left\{ \frac{d^{n-2}}{dx^{n-2}} (x^2 - 1)^n \right\} \left\{ \frac{d^{m+2}}{dx^{m+2}} (x^2 - 1)^m \right\} dx \\ &= \dots \\ &= \frac{(-1)^n}{2^{n+m} n! m!} \int_{-1}^1 (x^2 - 1)^n \left\{ \frac{d^{m+n}}{dx^{m+n}} (x^2 - 1)^m \right\} dx \end{aligned}$$

$n \geq m$ としても一般性を失わない。最後の $\{ \}$ 内は x の $2m$ 次を $n + m \geq 2m$ 回微分するので、 $n \neq m$ では0になる。 $n = m$ では

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 P_n(x)P_n(x)dx &= \frac{(-1)^n}{2^{2n} (n!)^2} \int_{-1}^1 (x^2 - 1)^n \left\{ \frac{d^{2n}}{dx^{2n}} (x^2 - 1)^n \right\} dx \\ &= \frac{(-1)^n}{2^{2n} (n!)^2} (2n)! \int_{-1}^1 (x^2 - 1)^n dx \\ x = 2t - 1 \text{ とおくと} &= \frac{(-1)^n}{2^{2n} (n!)^2} (2n)! \int_0^1 (4t^2 - 4t)^n 2dt = \frac{2}{(n!)^2} (2n)! \int_0^1 t^n (1 - t)^n dt \\ &= \frac{2}{(n!)^2} (2n)! B(n + 1, n + 1) = \frac{2}{(n!)^2} (2n)! \frac{\Gamma(n + 1)\Gamma(n + 1)}{\Gamma(2n + 2)} \\ &= \frac{2}{(n!)^2} (2n)! \frac{n!n!}{(2n + 1)!} = \frac{2}{2n + 1} \end{aligned}$$

よって以下の結果を得る。

$$\int_{-1}^1 P_n(x)P_m(x)dx = \frac{2}{(2n + 1)} \delta_{mn}$$

ルジャンドル陪関数

これまではルジャンドルの陪微分方程式

$$(1 - z^2) \frac{d^2 L}{dz^2} - 2z \frac{dL}{dz} + \left(n(n + 1) - \frac{m^2}{1 - z^2} \right) L = 0$$

で $m = 0$ の場合を考えてきた。(注: 以前のルジャンドルの陪微分方程式で $\lambda = n(n+1)$ としている.) $m \neq 0$ の場合を以下で考える. $m > 0$ として一般性を失わない. $z = \pm 1$ が特異点であるので, まず $z = 1$ 付近での振る舞いを調べる. $z = 1$ の近傍で $L(z) = (1-z)^s f(z)$ と置いて代入すると

$$(1-z^2)[s(s-1)(1-z)^{s-2}f - 2s(1-z)^{s-1}f' + (1-z)^s f''] - 2z[-s(1-z)^{s-1}f + (1-z)^s f'] + \left(n(n+1) - \frac{m^2}{1-z^2}\right)(1-z)^s f = 0$$

ここで $1-z = t$ とし, $|t| \ll 1$ で考えると

$$\begin{aligned} & t(2-t)[s(s-1)t^{s-2}f - 2st^{s-1}f' + t^s f''] - 2(1-t)[-st^{s-1}f + t^s f'] \\ & + \left(n(n+1) - \frac{m^2}{t(2-t)}\right)t^s f = 0 \\ t^s \text{ で割って} & \frac{2-t}{t}s(s-1)f - 2s(2-t)f' + t(2-t)f'' + 2s\frac{1-t}{t}f - 2(1-t)f' \\ & + \left(n(n+1) - \frac{m^2}{t(2-t)}\right)f = 0 \\ & \frac{1}{t}\left[2s(s-1) + 2s - \frac{m^2}{2}\right]f + O(1) = 0 \end{aligned}$$

$|t| \ll 1$ で $1/t$ の部分が 0 ならねばならないので

$$2s(s-1) + 2s - \frac{m^2}{2} = 0 \Rightarrow s = \pm \frac{m}{2}$$

$z \rightarrow 1$ で L が発散しないよう $s = m/2$ を採用する. $z \rightarrow -1$ でも同様に考えて (元の微分方程式は $z \leftrightarrow -z$ で形が不変), 結局

$$L(z) = (1-z)^{m/2}(1+z)^{m/2}f(z) = (1-z^2)^{m/2}f(z)$$

を得る. これを元の方程式に代入して整理すると以下ようになる.

$$(1-z^2)\frac{d^2 f}{dz^2} - 2(m+1)z\frac{df}{dz} + \{n(n+1) - m(m+1)\}f = 0$$

これをそのまま級数を用いて解いてもよいが, ここでは別のやり方で解を求めてみる. $m = 0$ の場合のルジャンドルの陪微分方程式を思い出すと, 解は $P_n(z)$ なので

$$(1-z^2)\frac{d^2 P_n}{dz^2} - 2z\frac{dP_n}{dz} + n(n+1)P_n = 0$$

この両辺を z で微分すると

$$\begin{aligned} (1-z^2)\frac{d^3 P_n}{dz^3} - 2z\frac{d^2 P_n}{dz^2} - 2z\frac{d^2 P_n}{dz^2} - 2\frac{dP_n}{dz} + n(n+1)\frac{dP_n}{dz} &= 0 \\ (1-z^2)\frac{d^3 P_n}{dz^3} - 4z\frac{d^2 P_n}{dz^2} + \{n(n+1) - 2\}\frac{dP_n}{dz} &= 0 \end{aligned}$$

これを見ると, $\frac{dP_n}{dz}$ が先ほどの微分方程式で $m = 1$ とした場合の解になっていることがわかる. 数学的帰納法を用いて, f が

$$(1-z^2)\frac{d^2 f}{dz^2} - 2(m+1)z\frac{df}{dz} + \{n(n+1) - m(m+1)\}f = 0$$

の解であると仮定して、両辺を z で微分すれば

$$(1-z^2)\frac{d^3f}{dz^3} - 2z\frac{d^2f}{dz^2} - 2(m+1)z\frac{d^2f}{dz^2} - 2(m+1)\frac{df}{dz} + \{n(n+1) - m(m+1)\}\frac{df}{dz} = 0$$

$$(1-z^2)\frac{d^3f}{dz^3} - 2(m+2)z\frac{d^2f}{dz^2} + \{n(n+1) - (m+1)(m+2)\}\frac{df}{dz} = 0$$

すなわち、 $\frac{df}{dz}$ が m を一つ増やした場合の微分方程式の解になっている。よって

$$f(z) = \frac{d^m}{dz^m} P_n(z) \rightarrow L(z) = (1-z^2)^{m/2} \frac{d^m}{dz^m} P_n(z) \equiv P_n^m(z)$$

ここで現れた $P_n^m(z)$ がルジャンドル陪微分方程式の解 (の一つで物理に有用なもの) である。 $P_n(z)$ は z^n の多項式なので、 $m \leq n$ の時のみ有効である。負の m については $P_n(z) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dz^n} (z^2 - 1)^n$ を用いて

$$P_n^m(z) = \frac{1}{2^n n!} (1-z^2)^{m/2} \frac{d^{n+m}}{dz^{n+m}} (z^2 - 1)^n$$

を定義とすれば、 $m \geq -n$ で有効となり、結局 m のとりうる値は $-n, -n+1, \dots, n-1, n$ となる。

球面調和関数

これまでの結果を基に、球座標での角度座標 θ, ϕ に関する部分 $Y(\theta, \phi)$ が満たす微分方程式

$$\left[\frac{\partial^2 Y}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial Y}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right] = -\lambda Y \quad (\lambda \text{ は定数})$$

の解を議論する。 ϕ に依存する部分は、定数を除いて $e^{\pm im\phi}$ (m は整数) であった、 $Y(\theta, \phi) = e^{\pm im\phi} L(\theta)$ として

$$e^{\pm im\phi} \left[\frac{\partial^2 L}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial L}{\partial \theta} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} L \right] = -\lambda e^{\pm im\phi} L$$

$$\frac{\partial^2 L}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial L}{\partial \theta} + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) L = 0$$

$\cos \theta = z$ として

$$(1-z^2)\frac{d^2L}{dz^2} - 2z\frac{dL}{dz} + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-z^2} \right) L = 0$$

この解は $L(z) = P_n^m(z)$ で与えられた。よって

$$Y_n^m(\theta, \phi) = C_n^m e^{im\phi} P_n^m(\cos \theta)$$

が求める解となる。ここで C_n^m は n, m に依存する定数であり、

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \{Y_n^m(\theta, \phi)\}^* Y_{n'}^{m'}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{nn'} \delta_{mm'}$$

となるように決める。この Y_n^m を球面調和関数という。 n は 0 以上の整数であり、 m は $-n$ から n までの整数である。

演習問題：角運動量

1. 角運動量演算子 L_y, L_z, \hat{L}_\pm が球座標で以下のように表されることを示せ .

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left[\cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\cos\theta \sin\phi}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} \right], \quad \hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi}$$

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y = \hbar e^{i\phi} \left[\frac{\partial}{\partial\theta} + i \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} \right], \quad \hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y = \hbar e^{-i\phi} \left[-\frac{\partial}{\partial\theta} + i \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} \right]$$

2. $\hat{L}_- \hat{L}_+ = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 - \hbar \hat{L}_z$ を示せ .

3. $[\vec{L}^2, \hat{L}_x] = [\vec{L}^2, \hat{L}_y] = [\vec{L}^2, \hat{L}_z] = 0$ となることを, $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ 間の交換関係を用いて示せ . (微分を用いた具体的な表示を使わないこと)

4. $J_- |\lambda, m\rangle$ は J_z の固有値 $m - 1$ の固有状態になっていることを示せ .

5. パウリ行列は以下で与えられる .

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

これを用いてスピン演算子を $\hat{s}_x = (1/2)\sigma_1, \hat{s}_y = (1/2)\sigma_2, \hat{s}_z = (1/2)\sigma_3$ で定義する .

- (a) $\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z$ 間の交換関係を求めよ .
 (b) \hat{s}_z の固有値と固有ベクトルを求めよ .
 (c) $\vec{\hat{s}}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2$ の固有値と固有ベクトルを求めよ .

- 6.

$$M_x = -i \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad M_y = -i \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad M_z = -i \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

と定義した場合に ,

- (a) M_x, M_y, M_z 間の交換関係を求めよ .
 (b) M_z の固有値と固有ベクトルを求めよ .
 (c) $\vec{M}^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$ の固有値と固有ベクトルを求めよ .

7. 二つの独立な各運動量演算子 \vec{J}_1 と \vec{J}_2 を考えたとき, $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$ とすると, $(\vec{J})^2, J_z, (\vec{J}_1)^2, (\vec{J}_2)^2$ が互いに交換可能であることを示せ .

8. $|\ell_1, \ell_1\rangle |\ell_2, \ell_2\rangle$ が $(\vec{J}_1 + \vec{J}_2)^2$ の固有値 $(\ell_1 + \ell_2)(\ell_1 + \ell_2 + 1)$ の固有状態になっていることを示せ .

第9章 原子構造

—スィハイリーベ—ぼくのふね—

多粒子系の取扱い

二つの粒子の運動を考える．それぞれの質量を m_1, m_2 ，座標を \vec{r}_1, \vec{r}_2 ，運動量を \vec{p}_1, \vec{p}_2 とし，全体としての位置エネルギーを $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ と表せば，この系のハミルトニアンは

$$H = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

で与えられる．これを量子力学で考えるとハミルトニアン演算子は

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad \left(\Delta_{1,2} = \frac{\partial^2}{\partial x_{1,2}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_{1,2}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_{1,2}^2} \right)$$

となり，シュレーディンガー方程式が以下ようになる．

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \hat{H} \Psi(t, \vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

さらに粒子の数が N 個まで増えれば，ハミルトニアン演算子は

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_k} \right) \Delta_k + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

で与えられ，系を表す波動関数は一つの時間 t と N 個の座標ベクトル $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ ，すなわち合計 $1+3N$ 個の変数を持つ複雑な関数になる， $\Psi(t, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ ． $N=2$ でも，特殊な場合を除いて，シュレーディンガー方程式を数学的に解くことは困難であり，一般の N では何らかの近似を導入せざるを得ない．シュレーディンガー方程式が解ける特殊な例を紹介する．

2 粒子で，かつ位置エネルギーが相対座標 $\vec{r}_1 - \vec{r}_2$ だけに依存する場合

まず，古典力学の場合で，重心座標 $\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2}$ と相対座標 $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ を導入する．全質量 $M = m_1 + m_2$ と換算質量 $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ を定義すると，運動エネルギーは

$$\begin{aligned} \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} &= \frac{m_1}{2}(\dot{\vec{r}}_1)^2 + \frac{m_2}{2}(\dot{\vec{r}}_2)^2 = \frac{m_1 + m_2}{2}(\dot{\vec{R}})^2 + \frac{m_1 m_2}{2(m_1 + m_2)}(\dot{\vec{r}})^2 \\ &= \frac{\vec{P}^2}{2M} + \frac{\vec{p}^2}{2\mu} \quad (\vec{P} = M\dot{\vec{R}}, \quad \vec{p} = \mu\dot{\vec{r}}) \end{aligned}$$

と書ける．これを量子力学に移行させれば，シュレーディンガー方程式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t, \vec{R}, \vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_R - \frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_r + V(\vec{r}) \right] \Psi(t, \vec{R}, \vec{r})$$

となり, $\Psi(t, \vec{R}, \vec{r}) = \psi(t, \vec{R})\phi(t, \vec{r})$ と変数分離して代入することで,

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \phi(t, \vec{r}) + \psi(t, \vec{R}) i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_R \psi \right] \phi + \psi \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r + V(\vec{r}) \right] \phi$$

が得られる.

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_R \psi = E_1 \psi, \quad i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r + V(\vec{r}) \right] \phi = E_2 \phi$$

を満たす ψ, ϕ から, 全体のエネルギー $E_1 + E_2$, 波動関数 $E_1 + E_2$ を得ることができる. それぞれは1粒子のシュレーディンガー方程式となっている. 陽子と電子からなら水素原子を取り扱う際にも, 実はこの操作を前提とした上で陽子の質量が電子の質量よりもはるかに大きい (約2千倍) ことを用い $\mu = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e} \cong m_e$ とした後者のシュレーディンガー方程式だけを考えた. (前者は自由粒子のシュレーディンガー方程式と一致し, 水素原子全体としての運動を表す.)

粒子間に相互作用が働かない場合

このとき, 位置エネルギーは個々の粒子の位置エネルギーの和で表される.

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = V_1(\vec{r}_1) + V_2(\vec{r}_2) + \dots + V_N(\vec{r}_N)$$

シュレーディンガー方程式が変数分離できて, $\Psi(t, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(t, \vec{r}_1)\phi_2(t, \vec{r}_2) \cdots \phi_N(t, \vec{r}_N)$ と置くと

$$\begin{aligned} & i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t_1, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \\ &= \left(i\hbar \frac{\partial \phi_1}{\partial t} \right) \phi_2 \cdots \phi_N + \phi_1 \left(i\hbar \frac{\partial \phi_2}{\partial t} \right) \phi_3 \cdots \phi_N + \dots + \phi_1 \phi_2 \cdots \phi_{N-1} \left(i\hbar \frac{\partial \phi_N}{\partial t} \right) \\ & \hat{H} \Psi(t_1, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \\ &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 \phi_1 + V_1 \phi_1 \right) \phi_2 \cdots \phi_N + \phi_1 \left(-\frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 \phi_2 + V_2 \phi_2 \right) \phi_3 \cdots \phi_N \\ & \quad + \dots + \phi_1 \phi_2 \cdots \phi_{N-1} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_N} \Delta_N \phi_N + V_N \phi_N \right) \end{aligned}$$

これより, 各 ϕ_k が1粒子のシュレーディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial \phi_k}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_N} \Delta_k \phi_k + V_k \phi_k = E_k \phi_k$$

の解ならば, 系全体のエネルギーは

$$E_{tot} = E_1 + E_2 + \dots + E_N$$

で与えられ, 波動関数は各々の積である $\phi_1(t, \vec{r}_1)\phi_2(t, \vec{r}_2) \cdots \phi_N(t, \vec{r}_N)$ となる.

スピンと統計の関係

複数個の同じ種類の粒子からなる系を考える. ここで同じ種類ということは質量や電荷, その他の性質が全く同じであることを意味する. 例えば, ボールや石ころのようなマクロな粒子ではその形や

キズなどによって区別することができる。しかし、電子のようなミクロな粒子は質量、電荷、スピンの大きさ、その他の数少ない性質しか持たないので、それらが全て同じであれば見分けが付かない。そのため、ある粒子と別の粒子を区別するには、その粒子の運動を時間とともに観測し続けなければならない。それは古典力学では原理的には可能であるが、量子力学では不確定性原理によって位置と運動量を同時に正確に測定することはできないため、同じ種類の粒子どうしを入れ替えても区別できない。

N 個の同種粒子からなる系の波動関数を $\Psi(t, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ とし、粒子 1 と 2 を入れ替える演算子を P_{12} とする。

$$P_{12}\Psi(t, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi(t, \vec{r}_2, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

量子力学では同じ種類の粒子どうしを入れ替えても区別できないので、ここで現れた波動関数は元の波動関数と同じ状態を記述するべきなので、元の波動関数の定数倍でなければならない。

$$\Psi(t, \vec{r}_2, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = C\Psi(t, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

粒子 1 と 2 の入れ替えを 2 回行うことは、何もしないことと同じなので

$$P_{12}(P_{12}\Psi(t, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)) = P_{12}C\Psi(t, \vec{r}_2, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = C^2\Psi(t, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi(t, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

この結果から $C = \pm 1$ 。すなわち、同種粒子の入れ替えによって波動関数は

$$\begin{aligned} \text{対称:} \quad & \Psi(t, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi(t, \vec{r}_2, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \\ \text{反対称:} \quad & \Psi(t, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(t, \vec{r}_2, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \end{aligned}$$

のいずれかになる。ここでは粒子 1 と 2 の入れ替えを考えたが、任意の二つの粒子の入れ替えで同様である。入れ替えで対称となる粒子をボーズ粒子、反対称となる粒子をフェルミ粒子という。粒子のスピン (固有角運動量) が整数の場合はボーズ粒子、半奇数の場合はフェルミ粒子となることが相対論的場の量子論で証明されている。これをスピンと統計の関係という。

	粒子の入替	スピン	例
ボーズ粒子	対称	整数	光子, α 粒子 (質量数 4 のヘリウム原子核)
フェルミ粒子	反対称	半奇数	電子, 陽子, 中性子

電子などのフェルミ粒子の場合、この関係から重要な結果が出てくる。電子 2 個からなる系を考えてみよう。時間と位置以外に、その粒子の状態を指定する量子数 (スピンの z 成分など) も考慮して、それをまとめて λ と記す。この系の波動関数を

$$\Psi(t; \vec{r}_1, \lambda_1; \vec{r}_2, \lambda_2)$$

と表す。スピンと統計の関係により、粒子を入れ替えに対し波動関数は反対称なので

$$\Psi(t; \vec{r}_1, \lambda_1; \vec{r}_2, \lambda_2) = -\Psi(t; \vec{r}_2, \lambda_2; \vec{r}_1, \lambda_1)$$

ここで $\vec{r}_1 = \vec{r}_2, \lambda_1 = \lambda_2$ ならば、波動関数は自分自身にマイナスを掛けたものと等しいので 0 になる。これは、フェルミ粒子は位置や量子数が同じ状態には複数の粒子が存在できないことを意味する。これをパウリの排他律といい、原子、分子の性質を決定する上で重要な意味を持つ。

ボーズ粒子の場合は同じ位置、同じ状態にいくつでも粒子が存在することができる。非常に多数の粒子からなる系で、たとえば系の温度を下げていくと粒子は可能なかぎりエネルギーの低い状態に移ろうとするので、最もエネルギーの低い状態に多くの粒子が集中する。そのような状態をボーズ・アインシュタイン凝縮といい、低温物理などでは重要になる。

原子構造と周期律表

前章までに考察した水素型原子の系を復習すると、そのエネルギー固有状態の波動関数は球座標を用いて以下のように与えられる。

$$\begin{aligned}\psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) &= C_{n\ell m} R_{n\ell}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \phi) S(s_z) \\ &\quad (C_{n\ell m} \text{ は規格化定数, } Y_{\ell}^m \text{ は球面調和関数, } S \text{ は電子のスピン状態}) \\ \hat{s}_z &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ にとって } S(+\frac{1}{2}) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad S(-\frac{1}{2}) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ R_{n\ell}(r) &= e^{-\frac{Zr}{na_0}} \left(\frac{Zr}{na_0}\right)^{\ell} L_{n-\ell}^{2\ell+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right) \quad (L_p^q \text{ はラゲールの陪多項式}) \\ E_n &= -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{(a_0/Z)} \frac{1}{n^2}, \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \quad (Z \text{ は原子番号, } m \text{ は電子質量, } e \text{ は電気素量})\end{aligned}$$

系の状態は量子数 n, ℓ, m で決定され、 n を主量子数、 ℓ を方位量子数、 m を磁気量子数という。それぞれのとりうる範囲は以下のとおりである。

$$\begin{aligned}n &= 1, 2, \dots \quad (\text{正の整数}) \\ \ell &= 0, 1, \dots, n-1 \quad (0 \text{ 以上 } n-1 \text{ までの整数}) \\ m &= -\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell \quad (-\ell \text{ から } \ell \text{ までの整数})\end{aligned}$$

エネルギーの値は主量子数 n だけに依存している。一つの n につき ℓ が 0 から $n-1$ まで、各 ℓ の値につき m が $-\ell$ から ℓ までをとりうるので

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = n(n-1) + n = n^2$$

さらに電子のスピン成分は $\pm 1/2$ のいずれかなので、主量子数の値 n に対して $2n^2$ 個の状態が縮退していることになる。方位量子数 ℓ の値によって電子のとりうる軌道に以下の名前がついている。

ℓ	0	1	2	3	4	...
軌道	s	p	d	f	g	...

これに主量子数を頭につけて、 $1s, 3p, 4d$ の様によばれる。エネルギーの低い状態から、並べていくと右の表のようになる。

原子番号 Z の原子核は $+Ze$ の電荷を持っている。これに電子を一つ一つ加えていくことを考えよう。まず第一近似として電子間の相互作用を無視することにする。電子はなるべく低いエネルギー状態になろうとするので、最初の電子は $1s$ 状態になる。2 個目の電子は、スピンの向きを最初の電子と逆にとることで同じ $1s$ 状態に入ることができる。これを $(1s)^2$ と記す。(一つだけの場合は $(1s)$ 。)

n	ℓ	軌道名	状態数
1	0	$1s$	2
2	0	$2s$	2
	1	$2p$	6
3	0	$3s$	2
	1	$3p$	6
	2	$3d$	10
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

3 個目の電子は、パウリの排他律によって $1s$ 状態に入ることにはできないので、次にエネルギーの低い $n=2$ の状態に行かざるを得ない。 $2s$ と $2p$ は、ここまでの取扱いでは同じエネルギーの状態だが、ここで電子間の相互作用を考慮すると $2s$ の方がエネルギーが低くなる。一般に、 ℓ の大きな状態はそれだけ大きな角運動量を持つので ℓ がより小さい状態に比べて原子核の近くに存在しにくい。原子核を ℓ がより小さい状態の電子が取り囲むようになり、そのため原子核の電荷が部分的に遮蔽され、 ℓ の大きな状態に働く電気力は減少される。そのため ℓ の大きな状態がとりうるエネルギー

の値が大きくなるのである。よって、3 個目の電子は $2s$ へ、4 個目の電子は 3 個目の電子とスピンの向きを変えてやはり $2s$ へ入る。5 番目の電子は次にエネルギーの低い $2p$ へ入る。 $\ell = 1$ の p 状態は $2\ell + 1 = 3$ 重に縮退しており、さらにスピンの向きによってそれぞれ 2 重の縮退があるので、計 6 個の電子が入ることができる。次はさらに $3s, 3p, 3d, \dots$ という順に電子が入り、電子の電荷の合計が $-Ze$ になって、原子全体で電氣的に中性になるまで電子を入れることができる。

このように考えていって $Z = 18$ の Ar までは周期律表の並びが上手く説明できる。しかし、 $Z = 18$ の K は、 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)$ と予想されるのに、実際は $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)$ であって、 $3d$ よりも $4s$ の方に先に電子が入っている。これは $3d$ 状態と $4s$ 状態のエネルギーの値が非常に近く、かつ $4s$ の方がややエネルギーが低いためである。(これを定量的に説明するには複雑な計算を必要とするので、ここで詳細には立ち入らない。) この事実が周期律表の第 4 周期以降に遷移元素が入る原因となっている。

元素の化学的性質は、電子の結びつきによって概ね決まる。ある主量子数 n に対し、その n に関する軌道 (ns, np など) が全て電子で詰まっている状態を閉殻というが、これは非常に安定な状態である。閉殻になっていない不完全な軌道にある電子が元素の化学的性質の大部分を決めると考えられる。このため、不完全な殻の状態が似ている Li と Na (ともに 外の s 軌道に電子が一つ存在)、F と Cl

(ともに 外の p 軌道で電子が一つ埋まっていない) などが似たような化学的性質を示すことになる。周期律表は元々似たような化学的性質をもつ元素を分類したものであり、量子力学が生まれる以前から存在していたが、量子力学を用いることによって自然な説明を与えることができる。

Z	元素	電子の状態
1	H	$(1s)$
2	He	$(1s)^2$
3	Li	$(1s)^2(2s)$
4	Be	$(1s)^2(2s)^2$
5	B	$(1s)^2(2s)^2(2p)$
6	C	$(1s)^2(2s)^2(2p)^2$
7	N	$(1s)^2(2s)^2(2p)^3$
8	O	$(1s)^2(2s)^2(2p)^4$
9	F	$(1s)^2(2s)^2(2p)^5$
10	Ne	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6$
11	Na	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)$
	⋮	⋮
18	Ar	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$
19	K	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)$
20	Ca	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2$
21	Sc	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)$
	⋮	⋮

演習問題: 原子構造

1. 2 粒子の場合で重心座標 \vec{R} と相対座標 \vec{r} を導入した場合で以下を示せ .

$$\nabla_1 = \frac{m_1}{(m_1 + m_2)} \nabla_R + \nabla_r, \quad \nabla_2 = \frac{m_2}{(m_1 + m_2)} \nabla_R - \nabla_r$$
$$\frac{1}{m_1} \Delta_1 + \frac{1}{m_2} \Delta_2 = \frac{1}{M} \Delta_R + \frac{1}{\mu} \Delta_r$$

2. 一次元で, 質量 m_1 と m_2 の粒子がバネ定数 k のバネで接続されている系で, 相対運動の古典力学と量子力学を論ぜよ .
3. 水素原子の場合で, 電子の換算質量が実際の電子の質量から何%ずれるかを求めよ .
4. エネルギーが $E = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ で与えられる 1 次元調和振動子が N 個ある . 調和振動子どうしの間には相互作用が働かないとして, 系全体のエネルギーが $\hbar\omega(M + \frac{N}{2})$ (M は N より大きい整数) となる場合の数を, 以下のそれぞれの場合につき求めよ .
- (a) 調和振動子どうしの区別がつく場合
- (b) 調和振動子どうしの区別ができない場合
5. 同種粒子を考え, 1 つの粒子についての波動関数が $\phi_n(x_1)$ (n は量子数) で与えられるとする . 系全体の波動関数が

$$\phi_{n_1}(x_1)\phi_{n_2}(x_2)\cdots\phi_{n_N}(x_N)$$

といった個々の粒子の波動関数の積, およびその線形結合で与えられる場合

- (a) $N = 2$ でボーズ粒子の場合の系全体の波動関数を書け
- (b) $N = 2$ でフェルミ粒子の場合の系全体の波動関数を書け
- (c) $N = 3$ でボーズ粒子の場合の系全体の波動関数を書け
- (d) $N = 3$ でフェルミ粒子の場合の系全体の波動関数を書け
6. 以下の粒子がボーズ粒子かフェルミ粒子かを, 理由をつけて答えよ .
- (a) 水素原子
- (b) 重陽子 (陽子 1 個と中性子 1 個が結びついている)
- (c) 3 重陽子 (陽子 1 個と中性子 2 個が結びついている)
7. 原子番号 12(Mg) から 17(Cl) まで元素の電子状態を記せ .
8. もし電子がボーズ粒子なら様々な元素の性質はどうなるか論ぜよ .

第10章 時間に依存しない摂動論

—雨垂れ石を穿つ—

量子力学の計算で厳密に実行できるものは数少ない。自由粒子の場合，調和振動子の場合，箱形ポテンシャルの場合，クーロン型ポテンシャル(水素原子)の場合など，数える程である。扱う粒子の数が増えると，計算はさらに困難になる。現実の問題には様々な要素がからみあって影響するので，厳密な計算を行うことは実質上不可能である。そこで何らかの近似を用いて，状況をより簡単にしたモデルを考察するなり，計算を簡略化する工夫が必要となる。ここでは最もよく使われる近似法として摂動論を紹介する。そのなかでも，時間に依らないシュレーディンガー方程式

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

を逐次近似で解く方法を説明する。

摂動法の原理

ハミルトニアン演算子 \hat{H} が

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1$$

と分割できる場合を考える。ここで \hat{H}_0 が主要部分で， \hat{H}_1 の影響による影響は小さく，それを無視した場合の解に少しの変更を与えるだけのものとする。この少しの影響を摂動という。 λ は摂動の影響を \hat{H}_1 の1次，2次，... と逐次的に求めるのに便宜的に導入した定数であり，後で $\lambda = 1$ としてよい。 \hat{H}_0 の固有値と固有関数は正確に分かっているとす。

$$\hat{H}_0|n\rangle = \epsilon_n|n\rangle$$

ここでエネルギー固有値 ϵ_n には縮退が無い(一つの固有値に属する固有関数は一つしかない)とする。(縮退がある場合は演習問題)。摂動 $\lambda\hat{H}_1$ を含んだ実際の場合のエネルギー固有値を E_n ，固有関数を $|\psi_n\rangle$ と記し，それぞれを

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &= |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k |\psi_n^{(k)}\rangle \\ E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_n^{(k)} \end{aligned}$$

と λ で展開した場合の係数， $|\psi_n^{(k)}\rangle$ と $E_n^{(k)}$ を求めていく。上の展開を元のシュレーディンガー方程式に代入すると

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1)|\psi_n\rangle &= E_n|\psi_n\rangle \\ (\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1) \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k |\psi_n^{(k)}\rangle &= \left(\sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i E_n^{(i)} \right) \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k |\psi_n^{(k)}\rangle \end{aligned}$$

この両辺で λ のべきが同じ項を比較していく。

λ の 0 次

$$\hat{H}_0|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle$$

これは摂動が無い場合に相当するので

$$E_n^{(0)} = \epsilon_n, \quad |\psi_n^{(0)}\rangle = |n\rangle$$

λ の 1 次

$$\lambda [\hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{H}_1|\psi_n^{(0)}\rangle] = \lambda [E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle]$$

0 次の結果を代入すると

$$\hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{H}_1|n\rangle = \epsilon_n|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|n\rangle$$

$|n\rangle$ の集合は完全規格直交系にとれるので, $|\psi_n^{(1)}\rangle$ をそれで展開する.

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_j a_{nj}^{(1)}|j\rangle$$

これを代入して

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \sum_j a_{nj}^{(1)}|j\rangle + \hat{H}_1|n\rangle &= \epsilon_n \sum_j a_{nj}^{(1)}|j\rangle + E_n^{(1)}|n\rangle \\ \sum_j \epsilon_j a_{nj}^{(1)}|j\rangle + \hat{H}_1|n\rangle &= \epsilon_n \sum_j a_{nj}^{(1)}|j\rangle + E_n^{(1)}|n\rangle \end{aligned}$$

左から $\langle n|$ をかけ, $\langle n|j\rangle = \delta_{nj}$ を用いて

$$\begin{aligned} \epsilon_n a_{nn}^{(1)} + \langle n|\hat{H}_1|n\rangle &= \epsilon_n a_{nn}^{(1)} + E_n^{(1)} \\ E_n^{(1)} &= \langle n|\hat{H}_1|n\rangle \end{aligned}$$

前の式に, 左から $\langle k|$ ($k \neq n$) をかけて

$$\begin{aligned} \epsilon_k a_{nk}^{(1)} + \langle k|\hat{H}_1|n\rangle &= \epsilon_n a_{nk}^{(1)} \\ a_{nk}^{(1)} &= \frac{\langle k|\hat{H}_1|n\rangle}{\epsilon_n - \epsilon_k} \end{aligned}$$

$a_{nn}^{(1)}$ は $|\psi_n\rangle = |n\rangle + \lambda \sum_k a_{nk}^{(1)}|k\rangle + \dots$ の規格化条件によって決まるが, $|\psi_n\rangle$ の位相を適当にとることで 0 にできる. よってまとめると, λ の 1 次までで

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} = \epsilon_n + \langle n|\hat{H}_1|n\rangle \\ |\psi_n\rangle &= |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle = |n\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} \frac{\langle k|\hat{H}_1|n\rangle}{\epsilon_n - \epsilon_k} |k\rangle \end{aligned}$$

λ の 2 次

$$\begin{aligned} \lambda^2 [\hat{H}_0|\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{H}_1|\psi_n^{(1)}\rangle] &= \lambda^2 [E_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle] \\ \hat{H}_0|\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{H}_1 \sum_{k \neq n} \frac{\langle k|\hat{H}_1|n\rangle}{\epsilon_n - \epsilon_k} |k\rangle &= \epsilon_n |\psi_n^{(2)}\rangle + \langle n|\hat{H}_1|n\rangle \sum_{k \neq n} \frac{\langle k|\hat{H}_1|n\rangle}{\epsilon_n - \epsilon_k} |k\rangle + E_n^{(2)}|n\rangle \end{aligned}$$

左から $\langle n|$ をかけて

$$\langle n|\hat{H}_0|\psi_n^{(2)}\rangle + \sum_{k \neq n} \frac{\langle n|\hat{H}_1|k\rangle\langle k|\hat{H}_1|n\rangle}{\epsilon_n - \epsilon_k} = \epsilon_n \langle n|\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(2)}$$

$\langle n|\hat{H}_0 = \epsilon_n \langle n|$ より, 両辺の第一項が等しいので

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{\langle n|\hat{H}_1|k\rangle\langle k|\hat{H}_1|n\rangle}{\epsilon_n - \epsilon_k}$$

$|\psi_n^{(2)}\rangle$ を $|n\rangle$ で展開し, $|\psi_n^{(2)}\rangle = \sum_j a_{nj}^{(2)}|j\rangle$, 前の式に代入

$$\hat{H}_0 \sum_j a_{nj}^{(2)}|j\rangle + \hat{H}_1 \sum_{k \neq n} \frac{\langle k|\hat{H}_1|n\rangle}{\epsilon_n - \epsilon_k}|k\rangle = \epsilon_n \sum_j a_{nj}^{(2)}|j\rangle + \langle n|\hat{H}_1|n\rangle \sum_{k \neq n} \frac{\langle k|\hat{H}_1|n\rangle}{\epsilon_n - \epsilon_k}|k\rangle + E_n^{(2)}|n\rangle$$

左から $\langle i|$ ($i \neq n$) をかける

$$\begin{aligned} \epsilon_i a_{ni}^{(2)} + \sum_{k \neq n} \frac{\langle i|\hat{H}_1|k\rangle\langle k|\hat{H}_1|n\rangle}{\epsilon_n - \epsilon_k} &= \epsilon_n a_{ni}^{(2)} + \frac{\langle n|\hat{H}_1|n\rangle\langle i|\hat{H}_1|n\rangle}{\epsilon_n - \epsilon_i} \\ a_{ni}^{(2)} &= \sum_{k \neq n} \frac{\langle i|\hat{H}_1|k\rangle\langle k|\hat{H}_1|n\rangle}{(\epsilon_n - \epsilon_k)(\epsilon_n - \epsilon_i)} - \frac{\langle n|\hat{H}_1|n\rangle\langle i|\hat{H}_1|n\rangle}{(\epsilon_n - \epsilon_i)^2} \end{aligned}$$

以下, 必要に応じて λ の 3 次, 4 次... と逐次的に計算できる.

応用例

1 次元の調和振動子 $\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ に摂動として $\hat{H}_1 = bx^2$ (b は正の定数) が加わった場合を考える. 摂動が加わる前のエネルギー固有値と固有関数は以下で与えられていた.

$$\begin{aligned} \epsilon_n &= \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (n \text{ は } 0 \text{ 以上の整数}) \\ |n\rangle &= \left(\frac{1}{2^n n!} \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar\pi}}\right)^{1/2} e^{-m\omega x^2/(2\hbar)} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right) \end{aligned}$$

1 次の摂動を考える

$$E_n^{(1)} = \langle n|bx|n\rangle = b \left(\frac{1}{2^n n!} \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar\pi}}\right) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-m\omega x^2/\hbar} x^2 \left\{H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right)\right\}^2 dx$$

これをまともに計算してもよいが, ここでは簡単のため, 基底状態 $|0\rangle$ のエネルギーがどれだけずれるかを求めてみる.

$$\begin{aligned} |0\rangle &= \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4} e^{-m\omega x^2/(2\hbar)} \\ E_0^{(1)} &= b\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-m\omega x^2/\hbar} x^2 dx = b\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar\pi}} \left(-\frac{\hbar}{\omega}\right) \frac{\partial}{\partial m} \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-m\omega x^2/\hbar} dx\right) \\ &= -b\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar\pi}} \frac{\hbar}{\omega} \frac{\partial}{\partial m} \sqrt{\frac{\hbar\pi}{m\omega}} = -b\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar\pi}} \frac{\hbar}{\omega} \sqrt{\frac{\hbar\pi}{\omega}} \left(-\frac{1}{2m^{3/2}}\right) = \frac{b\hbar}{2m\omega} \end{aligned}$$

よって

$$E = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{b\hbar}{2m\omega} = \frac{1}{2}\hbar\omega \left(1 + \frac{b}{m\omega^2}\right)$$

となるが、この系は摂動によらなくても

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + bx^2 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\left(\omega^2 + \frac{2b}{m}\right)x^2$$

であるので $\omega^2 \rightarrow \omega^2 + \frac{2b}{m}$ と置き換えれば厳密に解ける。このとき基底状態のエネルギーは

$$\frac{1}{2}\hbar\sqrt{\omega^2 + \frac{2b}{m}} = \frac{1}{2}\hbar\omega\sqrt{1 + \frac{2b}{m\omega^2}} = \frac{1}{2}\hbar\omega \left(1 + \frac{b}{m\omega^2} + O(b^2)\right)$$

であり、 b の 1 次で摂動計算の結果と、当然ながら一致する。

演習問題: 時間に依存しない摂動論

1. 独立な固有状態が3つしかない場合で, エネルギー固有値に縮退がある場合につき, 1次の摂動を求めよ.
2. 1次の摂動で $a_{nn}^{(1)} = 0$ にとれることを示せ.
3. 基底状態 (最もエネルギーが低い状態) を $\langle 0|$ と記す. 1次の摂動 $\langle 0|H_1|0\rangle$ が0になるとき, 2次の摂動の効果によってエネルギーは摂動が無い場合よりも低くなることを示せ.
4. 摂動の応用例の計算を, 「ポテンシャル問題」の演習問題1で用いた a, a^\dagger の形式で計算せよ.
5. 1次元の調和振動子に摂動として $\hat{H}_1 = cx^4$ (c は正の定数) が加わった場合に, 基底状態のエネルギーが1次の摂動でどれだけずれるか求めよ.