

# 量子力学II講義プリント

加藤雄介

2007年度夏学期

講義内容（教養学部基礎科学科；学部講義概要より転載）

量子力学 I では量子力学の基本的な考え方と枠組みを学んだ。量子力学がミクロな世界の物理法則を記述するのなら、ミクロな物質の性質を理解し、どのような状況で量子効果が顕著になり、どのようにして量子効果を応用することができるかを知るためには、具体的な量子系へのアプローチを学ぶことが不可欠である。量子力学 II ではとくに一粒子量子系の性質を切り分け、理解する具体的な手法について学ぶ。

# 目次

<b>第 1 章</b>	<b>量子力学 I の復習</b>	<b>1</b>
1.1	量子系の記述	1
1.2	正準量子化	2
1.2.1	古典力学の正準方程式	2
1.2.2	正準量子化	3
1.2.3	シュレディンガー表現	4
1.2.4	エルミートの微分方程式	5
1.2.5	級数解法	7
1.2.6	エルミートの多項式	10
1.2.7	不確定性関係を用いた基底状態エネルギーの見積もり	13
1.2.8	エネルギーが大きい極限と古典的振る舞い	13
<b>第 2 章</b>	<b>対称性と保存量</b>	<b>15</b>
2.1	古典力学における保存則	15
2.2	運動量保存則	16
2.3	空間並進演算子	17
2.4	空間並進対称性と運動量保存則	18
2.5	時間並進対称性とエネルギー保存則	19
2.6	回転演算子と角運動量 (2 次元)	20
2.7	回転演算子と角運動量 (3 次元)	21
2.8	一般的な角運動量	25
<b>第 3 章</b>	<b>中心力場の問題</b>	<b>31</b>
3.1	変数分離法	31
3.2	球面調和関数	33
3.3	動径成分	36
3.4	3 次元自由粒子	38
3.5	三次元井戸型ポテンシャル	39
3.6	水素原子	41
<b>第 4 章</b>	<b>スピン</b>	<b>53</b>
4.1	電磁場中の荷電粒子のハミルトニアン	53
4.2	磁気モーメントと軌道角運動量	54
4.3	ゼーマン効果	55
4.4	スピン 1/2 の固有関数	57
4.5	軌道角運動量とスピン角運動量の合成	61

<b>第 5 章 摂動論</b>	<b>67</b>
5.1 時間に依存しない摂動論 I(縮退がない場合)	67
5.2 時間に依存しない摂動論 II(縮退がある場合)	72
5.3 時間に依存する摂動論	75
5.4 2 準位系のラビ振動	79
5.5 連続スペクトルへの遷移	80

# 第1章 量子力学Iの復習

本講義のはじめは量子力学Iの復習である。復習といってもIで扱うべきであったが時間の都合により扱えなかったものを含む。

## 1.1 量子系の記述

複素ヒルベルト空間、状態ベクトル 複素ヒルベルト空間：複素数をスカラーとする完備な内積空間。平たく言えば内積が定義されている線形空間で、ノルムが有限なもの集まり。ある基底ベクトルを持ってくればそれによって展開可能、と置いていけばよい

物理量 物理量は、状態ベクトル空間  $\mathcal{H}$  上の自己随伴演算子（エルミート演算子）として表される<sup>1</sup>。つまり

$$|\psi\rangle \in \mathcal{H} \rightarrow \hat{A}|\psi\rangle \in \mathcal{H}$$

かつ

$$\langle\psi'|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi'\rangle^*$$

( $\hat{A}$  の随伴演算子  $\hat{A}^\dagger$  とは任意の  $\psi'$   $\psi$  に対して

$$\langle\psi'|\hat{A}^\dagger|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi'\rangle^*$$

を満たす演算子のこと。)

交換する物理量の完全集合  $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C} \dots$

$\hat{A}, \hat{B}, \hat{C} \dots$  の同時固有ベクトル（これを基礎ベクトルという）が量子状態の基底をなす。

$$\hat{A}|a, b, c\rangle = a|a, b, c\rangle, \quad \hat{B}|a, b, c\rangle = b|a, b, c\rangle, \quad \hat{C}|a, b, c\rangle = c|a, b, c\rangle \dots$$

のとき、与えられた状態ベクトル  $|\psi\rangle$  に対して

$$|\psi\rangle = \sum_{a,b,c,\dots} \psi(a, b, c, \dots) |a, b, c\rangle \quad (1.1)$$

を満たす展開係数  $\psi(a, b, c, \dots)$  が一意に決まる。つまり基礎ベクトルは完全系をなす。

なお以下では基礎ベクトルは規格化（正規化）されているものとする。

Ex.1 内部自由度のない一粒子一次元系；交換する物理量の完全集合  $\hat{x}$

<sup>1</sup>随伴 (adjoint) は量子力学 I では共役といていたもの。行列でいうと共役というともとの行列を複素共役にしたものをいい、随伴は標準内積が入った線形空間では複素共役転置したものをいう。なるべく前学期の講義の用語を用いるようにしたいがここはやはり改めておきたい。

このとき基礎ベクトル

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle$$

を用いてこの量子系の任意の状態ベクトルは

$$|\psi\rangle = \int dx \psi(x)|x\rangle \quad (1.2)$$

と展開できる。但しここでの基礎ベクトルは以下のように規格化されているものとする。

$$\langle x|x'\rangle = \delta(x - x') \quad (1.3)$$

与えられた量子系に対して、交換する物理量の完全集合を見つけることはたいていの場合難しい。

状態ベクトルと波動関数

状態ベクトルを基礎ベクトルで展開したときの展開係数を波動関数という。上の例では Ex.1 における  $\psi(x)$  が波動関数である。波動関数は二乗可積分である。

Ex. 1 では

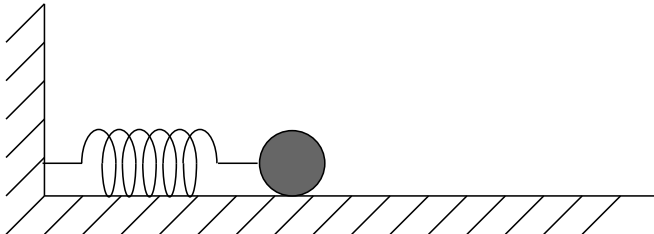
$$\langle \psi|\psi\rangle = \int dx |\psi(x)|^2 < \infty$$

## 1.2 正準量子化

正準量子化はある系の物理的性質を古典理論での記述を参考に、量子論で記述する手続き（系の古典的性質がわかっている場合に使える方法）である。量子力学 II で扱うのはほとんど古典的にはその性質がわかっているもの（水素原子ほか中心力場中の粒子の運動、調和振動子）であるから、正準量子化の復習からはじめることにする。

### 1.2.1 古典力学の正準方程式

例 1 単振動する質点



$$m \frac{d^2 q}{dt^2} = -kq \quad (1.4)$$

系の性質は運動方程式が書き下せれば、古典系として記述できたことになるのではあるが、この運動方程式を次のような正準形式で与えるのが解析力学といわれる理論形式である

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial H(q,p)}{\partial p}, \quad \frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H(q,p)}{\partial q}, \quad (1.5)$$

ここで

$$H(q,p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{kq^2}{2}$$

はハミルトニアンとよばれ、系の古典的エネルギーを与える物理量である。(1.5)を実際に計算すれば(4.1)は得られることはすぐに確かめることができる。古典力学系を記述する(1.5)を正準方程式という。また $(q,p)$ の組を正準変数という。ここまでは古典力学の話である。

### 1.2.2 正準量子化

ここから、与えられた系を量子系として扱う。正準変数をシュレディンガー描像の交換関係

$$[\hat{p}, \hat{q}] = \frac{\hbar}{i} \quad (1.6)$$

を満たす線形演算子 $\hat{q}, \hat{p}$ として扱う。それらの作用するヒルベルト空間は、 $|q\rangle$ を基礎ベクトルとする複素ヒルベルト空間

$$\mathcal{H} = \left\{ |\psi\rangle = \int dq \psi(q)|q\rangle; \quad \langle\psi|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dq |\psi(q)|^2 < \infty \right\} \quad (1.7)$$

である。ただしここで

$$\hat{q}|q\rangle = q|q\rangle, \quad \langle q'|q\rangle = \delta(q - q') \quad (1.8)$$

であるものとする。さらに $\hat{q}, \hat{p}$ は $\mathcal{H}$ で自己随伴であるとする。さてシュレディンガー方程式は

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = H(\hat{q}, \hat{p})|\psi(t)\rangle \quad (1.9)$$

として与えられる。これを初期条件

$$|\psi(t=0)\rangle = |\psi_0\rangle$$

のもとで解くことで時刻 $t$ における状態ベクトル $|\psi(t)\rangle$ を得ることができる。

さて今の場合のように、 $H(\hat{q}, \hat{p})$ があらわには $t$ に依らない場合には(1.9)を直接解くよりも、まずハミルトニアンの固有値問題

$$H(\hat{q}, \hat{p})|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (1.10)$$

をとく、その固有関数

$$H(\hat{q}, \hat{p})|n, l\rangle = E_n|n, l\rangle, \quad \langle n, l|n', l'\rangle = \delta_{n,n'}\delta_{l,l'}$$

を基底とし、状態ベクトルを

$$|\psi\rangle = \sum_{n,l} c_{n,l}(t)|n, l\rangle$$

と展開し、その展開係数についての運動方程式

$$i\hbar \frac{dc_{n,l}(t)}{dt} = E_n c_{n,l}(t) \quad (1.11)$$

を解くとよい。この微分方程式の解は

$$c_{n,l}(t) = c_{n,l}(0) \exp(-iE_n t/\hbar)$$

として得られ、(1.9)の一般解は

$$|\psi\rangle = \sum_{n,l} c_{n,l}(0) \exp(-iE_n t/\hbar) |n,l\rangle \quad (1.12)$$

初期条件より、

$$c_{n,l}(0) = \langle n,l|\psi_0\rangle$$

と得られる。以上をまとめると、シュレディンガー方程式を解くことは結局(1.10)の固有値問題を解き、固有値と固有ベクトルを求めることに帰着する。今の場合は基底を $|q\rangle$ から $|n,l\rangle$ に取り替えたが、有限自由度系のヒルベルト空間では、両者が張る空間は同値であるから心配しなくてよい。

### 1.2.3 シュレディンガー表現

ではどうやって(1.10)を解くのが問題だが、一般に、線形代数の問題は基底を定めベクトルを基底で展開した係数や線形代数の行列表現を扱うのが普通である。ここでは無限次元のヒルベルト空間を扱うので、やや勝手が違うが大筋は有限次元の線形代数の場合と同じようなものと考えてよい。今の場合、任意の状態ベクトルは

$$|\psi\rangle = \int dq \psi(q) |q\rangle$$

と書かれ、各物理量がこの状態ベクトルに作用するわけである。 $\hat{q}$ の作用

$$\hat{q}|\psi\rangle = \int dq \psi(q) \hat{q}|q\rangle = \int dq \psi(q) q |q\rangle$$

を見ると、 $\psi(q)$ はただの数なので当然 $\hat{q}$ はこれをすり抜け基底ベクトル $|q\rangle$ に作用する。しかし上の最左辺と最右辺を比べると $\hat{q}$ は波動関数に作用し、 $\psi(q)$ を $q\psi(q)$ に変えると見立てることができる。線形代数において基底ベクトルに作用する演算子を展開係数に作用する演算子と見立てることは常套手段のひとつである。はじめはやや技巧的に感じるかもしれないが、量子力学で群論を使う際にもよく使われるなかなか便利な手法である。

次に $\hat{p}$ の作用を考える。ここで $\hat{p}$ は正準交換関係(1.6)を満たす自己随伴演算子であれば何でもよい。その条件をみたまものとして

$$\hat{p}|\psi\rangle = \int dq \frac{\hbar d\psi(q)}{idq} |q\rangle$$

がある。これは確かに

$$(\hat{p}\hat{q} - \hat{q}\hat{p})|\psi\rangle = -i\hbar|\psi\rangle, \quad \langle \tilde{\psi}|\hat{p}|\psi\rangle^* = \langle \hat{p}\tilde{\psi}|\psi\rangle, \quad \langle \tilde{\psi}|\hat{q}|\psi\rangle^* = \langle \psi|\hat{q}|\tilde{\psi}\rangle$$



を満たすので「合格」である。すべての物理量は今の場合は  $\hat{q}, \hat{p}$  の関数として表されるので、物理量をすべて、基底ベクトルにかかる演算子としてみる代わりに波動関数にかかる演算子とみなることができる。たとえば、ハミルトニアンは

$$H(\hat{q}, \hat{p})|\psi\rangle = H(\hat{q}, \hat{p}) \int dq \psi(q)|q\rangle = \int dq \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(q)}{dq^2} + \frac{kq^2}{2} \psi(q) \right\} |q\rangle \quad (1.13)$$

と書き表すことができる。

われわれの目的は (1.10) を解くことだった。そこでその式の左辺を (1.13) を用いて書き直す

$$\int dq \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(q)}{dq^2} + \frac{kq^2}{2} \psi(q) \right\} |q\rangle = E \int dq \psi(q)|q\rangle \quad (1.14)$$

の両辺と  $\langle q'|$  との内積をとり規格化条件 (1.8) を用いると微分方程式の形式でシュレディンガー方程式

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{kq^2}{2} \right] \psi(q) = E\psi(q) \quad (1.15)$$

が得られる。

さて今までに井戸型ポテンシャル中の粒子に対するシュレディンガー方程式として微分方程式を解いたことと思う。その際には境界条件、すなわち  $q$  が端のときに波動関数  $\psi(q)$  がどのようなになっているかの情報も必要であった。今の場合も同様である。(1.7) より

$$\int dq |\psi(q)|^2 < \infty \quad (1.16)$$

であるから

$$\psi(q \rightarrow \pm\infty) = 0 \quad (1.17)$$

が今の場合の境界条件である。

#### 1.2.4 エルミートの微分方程式

物理の問題として (1.15) を扱う際、このまま解くのもひとつの方法だが、方程式が次元をもつ物理量を含むのだから、係数、変数を無次元化することを試みるのも系の性質をつかむのによい方法である。変数、係数の無次元化をしていくと、今までに見覚えのある微分方程式に到達する。

今の場合の変数  $q$  は  $[q] = L$  の次元を持っているので、

$$q = l\xi, \quad [l] = L, \quad [\xi] = 1.$$

とおく。これを (1.15) に代入して

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2ml^2} \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{kl^2\xi^2}{2} \right] \psi(l\xi) = E\psi(l\xi) \quad (1.18)$$

ここで

$$\frac{\hbar^2}{2ml^2} = \frac{kl^2}{2}$$

となるように  $l$  を定めると、

$$l = \left( \frac{\hbar^2}{km} \right)^{1/4}$$

を得る。さらに (1.18) の両辺を  $\frac{\hbar^2}{ml^2} = \hbar\sqrt{k/m}$  でわると

$$E = \lambda\hbar\sqrt{k/m}, \quad \frac{1}{2} \left[ -\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right] \psi(l\xi) = \lambda\psi(l\xi) \quad (1.19)$$

を得る。この表式から特徴的なエネルギースケールは  $\hbar\sqrt{k/m}$ 、特徴的な長さのスケールは  $l = \left( \frac{\hbar^2}{km} \right)^{1/4}$  で与えられることがわかる。ここで (1.19) の  $\xi \rightarrow \infty$  における漸近形について考える。その極限では

$$|\xi^2\psi(l\xi)| \gg |\lambda\psi(l\xi)|$$

であろう。  $|\xi^2\psi(l\xi)|$  と  $|d^2\psi(l\xi)/d\xi^2|$  の大小関係はよくわからないので両者を残しておくとして (1.19) は

$$\left[ -\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right] \psi(l\xi) \sim 0 \quad (1.20)$$

この方程式の解として

$$\psi \sim \exp(\pm\xi^2/2)$$

を得るが、境界条件より

$$\psi \sim \exp(-\xi^2/2) \quad (1.21)$$

であることがわかる。そこで

$$\psi = f(\xi) \exp(-\xi^2/2)$$

とおき、  $f(\xi)$  が満たすべき方程式を求める。

$$\frac{d\psi}{d\xi} = \left( -\xi f(\xi) + \frac{df(\xi)}{d\xi} \right) \exp(-\xi^2/2) \quad (1.22)$$

より

$$\begin{aligned} \frac{d^2\psi}{d\xi^2} &= -\xi \left( -\xi f(\xi) + \frac{df(\xi)}{d\xi} \right) \exp(-\xi^2/2) + \left( -f(\xi) - \xi \frac{df(\xi)}{d\xi} + \frac{d^2f(\xi)}{d\xi^2} \right) \exp(-\xi^2/2) \\ &= \left( (\xi^2 - 1)f(\xi) - 2\xi \frac{df(\xi)}{d\xi} + \frac{d^2f(\xi)}{d\xi^2} \right) \exp(-\xi^2/2) \end{aligned}$$

を得る。これを (1.19) に代入すると

$$\frac{d^2f(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi \frac{df(\xi)}{d\xi} + (2\lambda - 1) f(\xi) = 0 \quad (1.23)$$

となる。これはエルミートの微分方程式である。

## 1.2.5 級数解法

(1.23) を解く際に、思い起こすべきは以下の3点である。

1. 線形2階の微分方程式であること。
2.  $\xi = \xi_0$  において  $P(\xi)$ ,  $Q(\xi)$  の両方が正則であるとき、微分方程式

$$\frac{d^2 f(\xi)}{d\xi^2} + P(\xi) \frac{df(\xi)}{d\xi} + Q(\xi) f(\xi) = 0$$

の解は級数展開の形

$$f(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n (\xi - \xi_0)^n$$

で与えることができる。

3. 任意の  $\lambda$  に対して (1.23) の一般解を作ることができる。しかし境界条件を満たす解は、特定の条件を満たす  $\lambda$  に対してだけ存在する。

これらの点を説明しながら以下微分方程式 (1.23) を解く。

1. 線形2階同次微分方程式  
関数から関数への写像として

$$L[f(\xi)] := \frac{d^2 f(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi \frac{df(\xi)}{d\xi} + (2\lambda - 1) f(\xi)$$

とおくと、写像としての線形性

$$L[c_1 f_1(\xi) + c_2 f_2(\xi)] = c_1 L[f_1(\xi)] + c_2 L[f_2(\xi)], \quad c_1, c_2 \text{ はスカラー}$$

が成り立つ (このとき  $L$  は線形写像という)。これより、

$$L[f_1(\xi)] = L[f_2(\xi)] = 0 \rightarrow L[c_1 f_1(\xi) + c_2 f_2(\xi)] = 0$$

が導かれる。これは微分方程式

$$L[f(\xi)] = 0$$

の解が線形空間をなすことを示している。解が線形空間をなすので、この微分方程式は線形微分方程式と呼ばれる。2階微分が最高次数の微分であるので、線形2階微分方程式と呼ばれる。そして右辺がゼロであることから線形2階同次微分方程式と呼ばれる。

基本解 線形2階同次微分方程式の解のうち、線形独立な二つの解を基本解という。すなわち、 $f_1(\xi)$ ,  $f_2(\xi)$  が

$$L[f_1(\xi)] = L[f_2(\xi)] = 0 \tag{1.24}$$

$$c_1 f_1(\xi) + c_2 f_2(\xi) = 0 \leftrightarrow c_1 = c_2 = 0 \tag{1.25}$$

をみたすなら、 $f_1(\xi)$ ,  $f_2(\xi)$  は基本解である。

一般解 線形2階同次微分方程式の解のうちふたつの積分定数を含むものを一般解という。一般解は基本解の線形結合

$$f(\xi) = c_1 f_1(\xi) + c_2 f_2(\xi) \tag{1.26}$$

で表される。よって微分方程式を解くということは、二つの基本解を求めることに帰着する。

## 2. 級数解法

さてこの微分方程式における  $P(\xi) = -2\xi$ ,  $Q(\xi) = (2\lambda - 1)$  はそれぞれ、 $\xi = 0$  で正則であるから

$$f(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \xi^n \quad (1.27)$$

とにおいて、解を求めることができる。この表式を微分方程式に代入することで  $c_n$  についての漸化式を得ることができる。この漸化式は  $c_0, c_1$  を初期値として  $n \geq 2$  に対する  $c_n$  を決定する。初期値

$$c_0 = 1, \quad c_1 = 0 \quad (1.28)$$

を満たす解を  $f_1(\xi)$ ,

$$c_0 = 0, \quad c_1 = 1 \quad (1.29)$$

を満たす解を  $f_2(\xi)$  とすると、

定理  $f_1(\xi), f_2(\xi)$  は基本解をなす。

ので、以下では  $f_1(\xi), f_2(\xi)$  を求めればよい。まずは漸化式を導くことにする。

$$\frac{df(\xi)}{d\xi} = \sum_{n=1}^{\infty} n c_n \xi^{n-1} \quad (1.30)$$

より

$$-2\xi \frac{df(\xi)}{d\xi} = \sum_{n=1}^{\infty} -2n c_n \xi^n \quad (1.31)$$

である。右辺の summand ( $\sum$  のあとの部分) は  $n = 0$  でゼロなので

$$-2\xi \frac{df(\xi)}{d\xi} = \sum_{n=0}^{\infty} -2n c_n \xi^n \quad (1.32)$$

と書いてもよい。

$$\frac{d^2 f(\xi)}{d\xi^2} = \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) c_n \xi^{n-2} = \sum_{n'=0}^{\infty} (n'+2)(n'+1) c_{n'+2} \xi^{n'} \quad (1.33)$$

最右辺の式では  $n' = n - 2$  とした。ダミー変数は名前を変えても結果は変わらないので以下  $n'$  を  $n$  と書く。(1.32), (1.33) より、元の微分方程式 (1.23) は

$$L[f(\xi)] = \sum_{n=0}^{\infty} ((n+2)(n+1)c_{n+2} + (2\lambda - 1 - 2n)c_n) \xi^n = 0 \quad (1.34)$$

と書くことができる。これが任意の  $\xi$  に対して成立するためには

$$(n+2)(n+1)c_{n+2} + (2\lambda - 1 - 2n)c_n = 0 \quad (1.35)$$

が成り立つことが条件である。この漸化式からわかることは、 $c_0$  から  $c_2$  が決まり、 $c_2$  から  $c_4$  が決まり……と、偶数次の係数は  $c_0$  から全て決まり、同様に奇数次の係数は  $c_1$  から全て決まることを示している。

さて初期条件 (1.28) を満たす解を考える。奇数次の係数はすべてゼロになり、偶数次の係数は

$$c_{2n} = \frac{\prod_{m=1}^n (4m - 3 - 2\lambda)}{(2n)!} \quad (1.36)$$

となる。これより

$$f_1(\xi) = 1 + \frac{(1-2\lambda)\xi^2}{2} + \frac{(5-2\lambda)(1-2\lambda)\xi^4}{4!} + \frac{(9-2\lambda)(5-2\lambda)(1-2\lambda)\xi^6}{6!} + \dots \quad (1.37)$$

を得る。

つぎに初期条件 (1.29) を満たす解を考える。偶数次の係数はすべてゼロになり、奇数次の係数は

$$c_{2n+1} = \frac{\prod_{m=1}^n (4m - 1 - 2\lambda)}{(2n+1)!} \quad (1.38)$$

となる。これより

$$f_2(\xi) = \xi + \frac{(3-2\lambda)\xi^3}{3!} + \frac{(7-2\lambda)(3-2\lambda)\xi^5}{5!} + \frac{(11-2\lambda)(7-2\lambda)(3-2\lambda)\xi^7}{7!} + \dots \quad (1.39)$$

を得る。(1.37), (1.39) が (1.23) の基本解を与える。

3. ただし、境界条件；

$$\lim_{\xi \rightarrow \pm\infty} f(\xi) \exp(-\xi^2/2) \rightarrow 0 \quad (1.40)$$

はまだ考慮されていない。以下これについて考える。まず  $f_1(\xi)$  における全ての級数がゼロでないとしよう。すなわち

$$2n + 1/2 \neq \lambda \quad \text{for all } n \geq 0 \quad (1.41)$$

であるとすると、 $f_1(\xi)$  は無限級数となる。境界条件の成立の有無を調べるために級数の比を取ると  $n \gg 1$  のとき

$$\frac{c_{2n}}{c_{2n-2}} = \frac{4n - 3 - 2\lambda}{2n(2n-1)} \sim \frac{1}{n} \quad (1.42)$$

であることがわかる。これは  $n \gg 1$  のとき

$$c_{2n} \sim \frac{K}{n!}, \quad K \text{ は定数} \quad (1.43)$$

という漸近形を持つことを意味し  $\xi \rightarrow \pm\infty$  において

$$f_1(\xi) \sim K \exp[\xi^2], \quad f_1(\xi) \exp[-\xi^2/2] \sim K \exp[\xi^2/2] \quad (1.44)$$

のように発散し、境界条件 (1.40) は成立しないことがわかる。

上の議論における前提 (1.41) が成り立たない場合、すなわち

$$2n + 1/2 = \lambda \quad \text{for an } n \geq 0 \quad (1.45)$$

となる場合には、 $f_1(\xi)$  は  $2n$  次の多項式となるので、 $|\xi| \gg 1$  において

$$f_1(\xi) \sim \xi^{2n}, \quad \lim_{\xi \rightarrow \pm\infty} f_1(\xi) \exp[-\xi^2/2] \rightarrow 0 \quad (1.46)$$

となり、境界条件 (1.40) を満足する。ここまでの議論で、 $f_1(\xi)$  が境界条件を満たす条件が得られた。

同様の議論により、 $f_2(\xi)$  が境界条件を満たす条件を得ることができる。結果だけ書くと

$$(2n + 1) + 1/2 = \lambda \quad \text{for an } n \geq 0 \quad (1.47)$$

となる場合には、 $f_2(\xi)$  は  $2n + 1$  次の多項式となるので、 $|\xi| \gg 1$  において

$$f_2(\xi) \sim \xi^{2n+1}, \quad \lim_{\xi \rightarrow \pm\infty} f_2(\xi) \exp[-\xi^2/2] \rightarrow 0 \quad (1.48)$$

となり、境界条件 (1.40) を満足する。(1.47) が成立しないとき、 $f_2(\xi)$  は無限級数になり、

$$f_2(\xi) \sim K \exp[\xi^2], \quad f_2(\xi) \exp[-\xi^2/2] \sim K \exp[\xi^2/2] \quad (1.49)$$

のように発散し、境界条件 (1.40) は成立しない。

以上をまとめると次のようになる。微分方程式 (1.23) の解として (1.40) を満たすものは  $\lambda$  が

$$\lambda = n + 1/2, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

の形のときのみ存在し、その具体形は

$$\begin{aligned} \lambda = 1/2, \quad n = 0, \quad f_1(\xi) &= 1 \\ \lambda = 3/2, \quad n = 1, \quad f_2(\xi) &= \xi \\ \lambda = 5/2, \quad n = 2, \quad f_1(\xi) &= 1 - 2\xi^2 \\ \lambda = 7/2, \quad n = 3, \quad f_2(\xi) &= \xi - \frac{2\xi^3}{3} \\ \lambda = 9/2, \quad n = 4, \quad f_1(\xi) &= 1 - 4\xi^2 + \frac{4\xi^4}{3} \\ &\dots \end{aligned} \quad (1.50)$$

で与えられる。

### 1.2.6 エルミートの多項式

この多項式解 (1.50) の具体形から、これらが定数倍の違いを除いてエルミートの多項式

$$H_n(\xi) = (-1)^n \exp(\xi^2) \frac{d^n}{d\xi^n} \exp(-\xi^2) \quad (1.51)$$

そのものであることは想像がつく。

問題 1.1 (エルミート関数とエルミートの微分方程式) (1.51) が (1.23) において  $\lambda = n + 1/2$  とおいた方程式

$$\frac{d^2 f(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi \frac{df(\xi)}{d\xi} + 2nf(\xi) = 0 \quad (1.52)$$

の解であることを示せ。

ここまでの結果から、固有エネルギー

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

に対する固有関数は

$$\psi_n(\xi) := N_n H_n(\xi) \exp(-\xi^2/2) \quad (1.53)$$

で与えられる。ここで規格化因子  $N_n$  は

$$\int_{-\infty}^{\infty} dq |\psi_n(\xi)|^2 = 1$$

実際に計算すると

$$\int_{-\infty}^{\infty} dq |\psi_n(\xi)|^2 = l N_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\xi |H_n(\xi)|^2 \exp(-\xi^2) \quad (1.54)$$

から決まる定数である。ここで

$$I_n = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi (H_n(\xi))^2 \exp(-\xi^2) \quad (1.55)$$

とおく。

問題 1.2 (エルミート多項式の規格化因子)  $I_n$  が満たす漸化式と  $I_0$  から  $I_n$  を求めよ。

この問題を解くと、規格化因子が

$$N_n = 2^{-n/2} (n!)^{-1/2} \pi^{-1/4} l^{-1/2} \quad (1.56)$$

で与えられることがわかる。さてこの結果や図 (1.1) をみると次のことに気づく。

- (今の場合はすべてのエネルギー固有値が離散的であるが) 離散スペクトルに縮退がない。
- 節の数が  $n$  に等しい。

量子力学 I で習ったように、この二つの性質は 1 次元 1 粒子に対する時間に依存しないシュレディンガー方程式について一般的に成り立つことである。ほかの例として、井戸型ポテンシャルについては参考書 [1]p.156 参照。節の数が増えるに従いエネルギー固有値も上がるというのは次のように理解できる。まずエネルギー固有値を次のように書き直す

$$\begin{aligned} E_n &= \int dq \psi_n^*(q) E_n \psi_n(q) \\ &= \int dq \psi_n^*(q) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{m\omega^2 q^2}{2} \right) \psi_n(q) \\ &= \int dq \left( \frac{\hbar^2}{2m} \left| \frac{d\psi_n(q)}{dq} \right|^2 + \frac{m\omega^2 q^2}{2} |\psi_n(q)|^2 \right) \end{aligned} \quad (1.57)$$

最後の等号では部分積分を用いた。これを見ると、被積分関数の第一項は運動エネルギー、第二項がポテンシャルエネルギーであることをがわかる。波動関数のゼロ点が多くなればそれだけ波動関数の空間変化も大きくなるので、運動エネルギーも大きくなるのが理解できる。またゼロ点が多くなると、波動関数の空間的な広がりも大きくなり、ポテンシャルエネルギーの高いところでの波動関数の重みを増えるのでポテンシャルエネルギーの期待値も大きくなる。

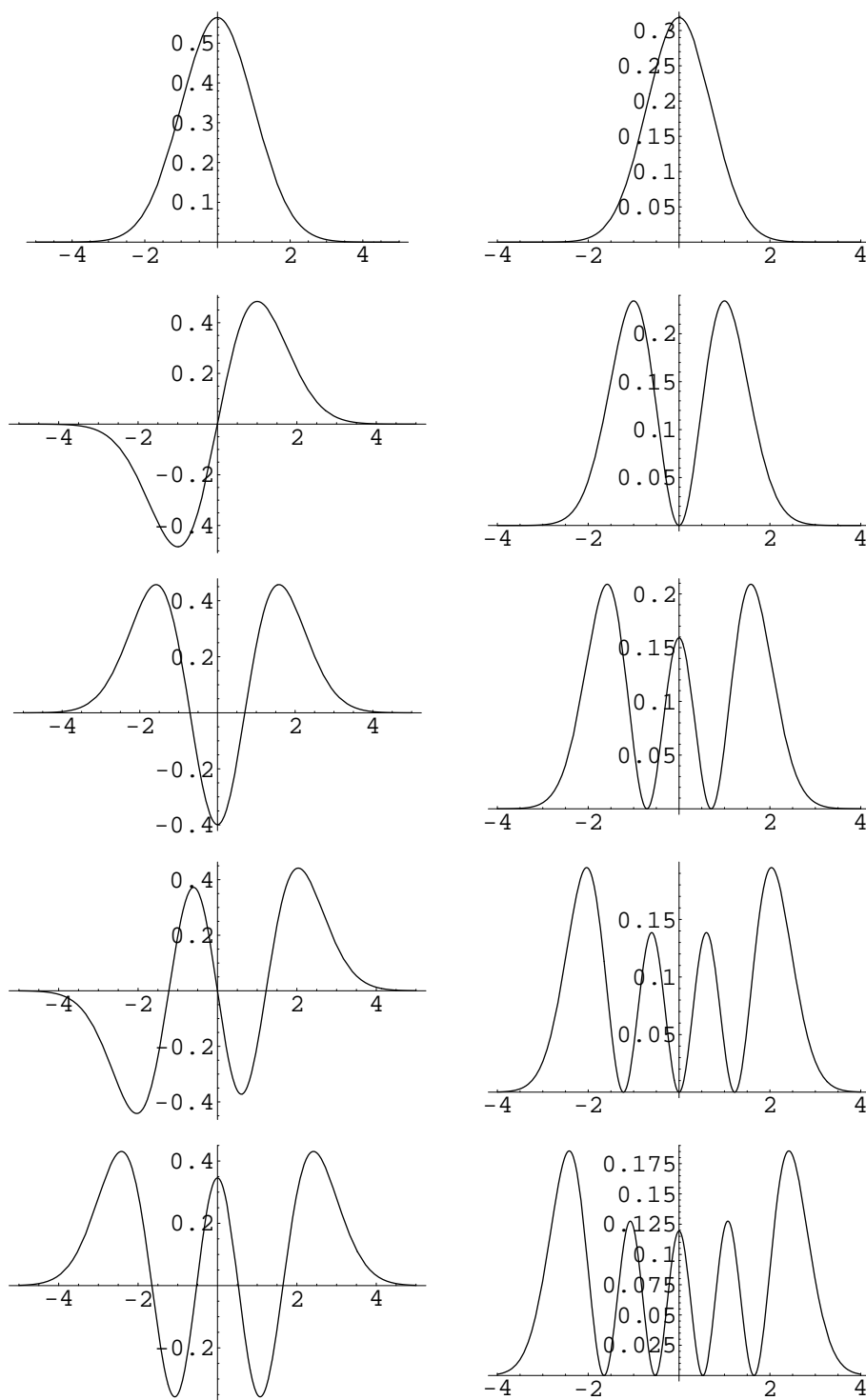


図 1.1: 規格化された波動関数  $\psi_n(\xi)$  (左) と密度  $|\psi_n(\xi)|^2$  (右)。上から  $n = 0, 1, 2, 3, 4$



## 1.2.7 不確定性関係を用いた基底状態エネルギーの見積もり

量子力学 I では、井戸型ポテンシャル中の 1 粒子量子系の基底状態エネルギー（と、もしかしたらクーロンポテンシャル中の 1 粒子量子系の基底状態エネルギー）を、不確定性関係を用いて見積もった（参考書 [1]p.161-163）。そのやり方をここでも応用してみる。まずは用語の確認からはじめる。ひとつ状態を指定したとき

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

$$\delta A = \sqrt{\langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle}$$

で定義される  $\delta A$  は物理量  $\hat{A}$  を統計的回数測定したときの測定値のばらつき（標準偏差）を与えるもので、揺らぎとか不確定さという。

運動量  $\hat{p}$  と空間座標  $\hat{q}$  の揺らぎの間には

$$\delta p \delta q \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.58)$$

の関係が成り立つ。これを不確定性関係という。さて、 $\delta q$  が与えられたとき、不確定性関係を用いると運動エネルギーは、 $\langle \hat{p} \rangle = \langle \hat{q} \rangle = 0$  となる状態において

$$\langle \frac{\hat{p}^2}{2m} \rangle \geq \frac{\hbar^2}{8m(\delta q)^2} \quad (1.59)$$

となる。これより運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和の期待値  $E$  は

$$E \geq \frac{\hbar^2}{8m(\delta q)^2} + \frac{m\omega^2(\delta q)^2}{2} \quad (1.60)$$

なる不等式を満たす。この式の右辺を最小化するように、 $\delta q$  を決めると

$$\delta q = l/\sqrt{2} \quad (1.61)$$

となり、

$$E_{\min} = \frac{\hbar\omega}{2}$$

を得る。これは基底状態のエネルギー固有値と一致している。1 程度の大きさの数因子の違いは一般のポテンシャル（例 井戸型、クーロン型）の場合にはあるのだが、調和振動子の場合には、不確定性関係を用いた議論がたまたま厳密な基底状態エネルギーと一致するのである。

問題 1.3 (波動関数の描画)  $n = 0, 1, 2, 3$  に対して  $\psi_n, |\psi_n|^2$  のグラフをグラフィックソフトを用いて描け。用いたソフトウェアも記すこと。

## 1.2.8 エネルギーが大きい極限と古典的振る舞い

次にエネルギーの大きい極限での振る舞いについて調べる。図 1.2 は  $n = 20$  の状態における  $|\psi_n(\xi)|^2$  をプロットしたものである。

さてこの図をみて古典極限すなわち、ニュートン力学で扱った単振動の場合との対応関係を見て取ることができるであろうか?

古典的単振動

$$\frac{d^2q}{dt^2} + \omega_0^2 q = 0 \quad (1.62)$$

の振幅が  $a$  であるとき、 $(q, q + \delta q)$  に粒子を見出す確率は

$$W(q)dq = \frac{\theta(a^2 - |q|^2)dq}{\pi\sqrt{a^2 - q^2}} \quad (1.63)$$

で与えられる (参考書 [9]p.35)。振幅  $a$  はエネルギー  $E$  が与えられれば

$$E = \frac{m\omega^2 a^2}{2} \quad (1.64)$$

で与えられる。 $\theta(x)$  はヘビサイド関数

$$\theta(x) = \begin{cases} 1, & x \geq 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases} \quad (1.65)$$

である。古典解の結果が、 $|q| \sim a$  付近で増大しているのは、古典解

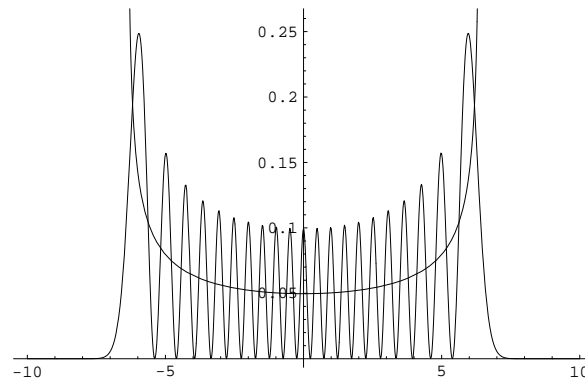


図 1.2:  $n = 20$  に対する規格化された波動関数の密度  $|\psi_n(\xi)|^2$ 。

$$q(t) = a \cos(\omega t + \phi) \quad (1.66)$$

における速度  $\dot{q}$

$$\dot{q} = \omega \sqrt{a^2 - q^2}$$

が  $|q| \sim a$  付近で小さくなり、その領域での滞在時間が増えるためである。さて激しく振動する関数を空間的にならすと、振動の中点を結んで得られる滑らかな曲線が得られる。エネルギーの大きい状態における波動関数を空間的に粗視化したものが、古典解に対応することを図 1.2 は示している。

## 第2章 対称性と保存量

古典力学の基本方程式といえば多くの人がニュートンの運動方程式  $F = ma$  を思い浮かべる。これは時間  $t$  についての2階の微分方程式であるから、初期条件が与えられれば、現在の状態から運動状態がどのように時間発展するかを決定する方程式である。そうはいても力学の講義が運動方程式の解法の説明に終始しているわけではなかったはずである。摩擦が粘性がない場合には力学的エネルギーが保存し、衝突の際には運動量が保存し、回転運動においては角運動量が保存すること、それらの保存則が運動方程式から導かれることを学んだことと思う。運動量保存則があるから、衝突現象を調べる際に、衝突する二つの物体の間にはたらく複雑な相互作用に立ち入らなくてすむし、エネルギー保存則があるから、初めと終わりの状態の、物体の速さと位置だけで運動状態を調べることができるのである。保存則の便利さに異論はないであろう。ところで、時々刻々変わり行く運動状態の中で「変わらないもの = 保存量」に注目し運動状態を解析するのは、力学に限らず、物理学一般の基本戦略の一つである。熱力学がよい例である。そこで扱うのははじめとおわりだけは熱平衡状態であって、その途中は一般には複雑でとても手に負えない非平衡状態である。熱力学では、途中については仕事と熱の出入りだけ勘定しておいて、あとは変わらないもの（内部エネルギー）と減らないもの（エントロピー）を用いて状態の変化を議論したのであった。

ところで保存量の存在は、対象とする物理系が持っている対称性と密接に関連している。運動量は孤立系、つまり外力がない場合に保存するが、これを  $x \rightarrow x + a$  としても系の性質が変わらないとき、すなわち「系が空間並進対称性を持つとき、全運動量は保存する」ということができる。角運動量は中心力場のもとで保存するがこれも「系が回転対称性をもつとき系の全角運動量が保存する」と言い直すこともできる。系が持っている対称性の帰結として保存則を導くことができる。そして量子力学においても保存量と対称性は重要な役割を果たす。それについて述べる。

### 2.1 古典力学における保存則

以下では摩擦や粘性がない場合を考える（そのような熱を発生する散逸力は系のマクロな性質の帰結として考えられる。ミクロな系を対象とする量子力学にとってそのような複雑さは当面のところ本質的ではない）。また力学的エネルギー保存則とエネルギー保存則ということにする。

古典力学における一粒子系に対する運動量保存則を考える。運動方程式

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F} = -\frac{dU(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}}$$

において、ポテンシャル  $U(\mathbf{r})$  が  $\mathbf{r}$  によらないとき、

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = 0$$

すなわち運動量は保存する。これは単に、 $U(\mathbf{r})$  が  $\mathbf{r}$  によらないから力がゼロ、つまり自由粒子だから等速度運動することになっているにすぎない。ところで、ハミルトニアン  $H(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = \mathbf{p}^2/(2m) + U(\mathbf{r})$  が任意の  $\mathbf{r}'$  について

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{r} + \mathbf{r}', t) = H(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$$

が成立するなら、この系は並進対称性を持つという。上の結果は系の並進対称性から運動量保存則が導かれることを示している

次に一粒子系に対する角運動量の保存則を考える。

$$|\mathbf{r}| = |\mathbf{r}'| \rightarrow H(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = H(\mathbf{p}, \mathbf{r}', t)$$

が成り立つとき系は回転対称性を持つという。そのときポテンシャル  $U(\mathbf{r})$  が場所には依存するが  $r = |\mathbf{r}|$  だけの関数であるので、角運動量  $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$  は

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \underbrace{\frac{d\mathbf{r}}{dt} \times \mathbf{p}}_{(\mathbf{p}/m) \times \mathbf{p} = 0} + \mathbf{r} \times \underbrace{\frac{d\mathbf{p}}{dt}}_{-\frac{dU(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}}} = -\mathbf{r} \times \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{dU(r)}{dr} = 0$$

より保存する。この結果は回転対称性から角運動量保存則が導かれることを示している。最後に力学的エネルギー保存則について考える。ハミルトニアンが  $\mathbf{p}, \mathbf{r}$  を通してのみ、 $t$  に依存する

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = H(\mathbf{p}, \mathbf{r})$$

とき系は時間並進対称性をもつという。このとき、

$$\frac{dH(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{dt} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} \frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{p}} + \frac{d\mathbf{r}}{dt} \frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} = 0$$

より力学的エネルギーは保存する。この結果は時間並進対称性から力学的エネルギー保存則が導かれることを示している。

以上3つの例により、古典力学系において対称性から保存則が導かれることがわかる。

## 2.2 運動量保存則

対称性は置いておいて、運動量保存則について考える。時刻  $t$  における運動量の期待値について

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{p} | \psi(t) \rangle &= \left( \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \right) \hat{p} | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \hat{p} \frac{d}{dt} | \psi(t) \rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle \psi(t) | [\hat{p}, \hat{H}] | \psi(t) \rangle \end{aligned}$$

が成り立つ。このことから

$$[\hat{p}, \hat{H}] = 0 \tag{2.1}$$

がなりたつとき、運動量保存則

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle = 0$$

が成り立つことがわかる。逆を示すことも簡単である。よって

$$[\hat{p}, \hat{H}] = 0 \leftrightarrow \text{運動量保存則}$$

を得る。

(2.1) は既に別のところに出てきたことと思う。そのときは (2.1) が成り立てば、 $\hat{p}, \hat{H}$  は同時対角化可能である。という文脈であった。そのことはエネルギー固有状態として運動量の固有状態でもあるように取ることができることを意味する。状態としてエネルギーと運動量の同時固有状態を考えれば、運動量が保存するのは当然である。しかし上の議論は、エネルギーや運動量の固有状態でなくても当てはまる。エネルギーの固有状態でなければ、もはや定常状態ではなく時々刻々その量子状態は変化する。しかしその運動量の期待値は時間に依らず一定であるというのが、上の議論の示すところである。

## 2.3 空間並進演算子

ここでは空間並進演算子  $\hat{T}(a)$  を導入し、それが運動量演算子を用いて表すことができることを示す。  $|q\rangle$  は規格化された状態ベクトルとして

$$\hat{T}(a)|q\rangle = |q+a\rangle$$

と空間並進演算子を定義する。これから得られる関係式

$$\lim_{a \rightarrow 0} \hat{T}(a) = 1$$

$$\hat{T}(-a)\hat{T}(a) = 1$$

はほぼ自明である。さらにノルム保存の条件

$$|q\rangle|^2 = |\hat{T}(a)|q\rangle|^2$$

から

$$\langle q|\hat{T}^\dagger(a)\hat{T}(a)|q\rangle = \langle q|q\rangle$$

$$\hat{T}^\dagger(a)\hat{T}(a) = 1$$

つまり  $\hat{T}(a)$  がユニタリー演算子であることがわかる。上の結果とあわせて

$$\hat{T}^\dagger(a) = \hat{T}(-a)$$

であることもわかる。さて一般の状態ベクトルに対する作用は

$$\hat{T}(a)|\psi\rangle = \int dq \psi(q) \hat{T}(a)|q\rangle = \int dq \psi(q) |q+a\rangle = \int dq \psi(q-a) |q\rangle$$

となる。最後の等式ではダミー変数の変換をした。 $\hat{T}(a)$  が作用する相手が、基礎ベクトルではなく波動関数と考えると、 $\hat{T}(a)$  の作用は  $\psi(q) \rightarrow \psi(q-a)$  とすること。さてテイラー展開を用いると

$$\begin{aligned} \psi(q-a) &= \psi(q) - a \frac{d\psi(q)}{dq} + \frac{(-a)^2}{2!} \frac{d^2\psi(q)}{dq^2} + \frac{(-a)^3}{3!} \frac{d^3\psi(q)}{dq^3} + \dots \\ &= \left( 1 - a \frac{d}{dq} + \frac{(-a)^2}{2!} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{(-a)^3}{3!} \frac{d^3}{dq^3} + \dots \right) \psi(q) \\ &= \exp\left(-a \frac{d}{dq}\right) \psi(q) \end{aligned}$$

と表すことができる。並進演算子と運動量演算子の波動関数に対する作用を比較すると

$$\hat{T}(a); \quad \psi(q) \rightarrow \exp\left(-a\frac{d}{dq}\right)\psi(q) \quad (2.2)$$

$$\hat{p}; \quad \psi(q) \rightarrow \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dq}\psi(q) \quad (2.3)$$

$$\hat{T}(a) = \exp\left(-\frac{ia\hat{p}}{\hbar}\right)$$

と書けることがわかる。

## 2.4 空間並進対称性と運動量保存則

つぎに量子力学において空間並進対称性を定式化する。古典力学との類推から任意の  $a$  において

$$H(\hat{p}, \hat{q}, t) = H(\hat{p}, \hat{q} + a, t) \quad (2.4)$$

となるとき、系は空間並進対称性をもつという。この形式を書き直して保存則との関連を見る。まずつぎの関係式を示す

$$\hat{T}^\dagger(a)\hat{q}\hat{T}(a) = \hat{T}(-a)\hat{q}\hat{T}(a) = \hat{q} + a. \quad (2.5)$$

左辺の演算子を  $a$  をパラメーターとする演算子とみたと  $\hat{q}(a)$  とおく。

$$\frac{d\hat{q}(a)}{da} = \frac{d\hat{T}(-a)}{da}\hat{q}\hat{T}(a) + \hat{T}(-a)\hat{q}\frac{d\hat{T}(a)}{da} = \frac{i}{\hbar}\hat{T}(-a)[\hat{p}, \hat{q}]\hat{T}(a) = 1 \quad (2.6)$$

と「初期値」 $\hat{q}(a=0) = \hat{q}$  より

$$\hat{q}(a) = \hat{q}(0) + \int_0^a da' \underbrace{\frac{d\hat{q}(a')}{da'}}_1 = \hat{q} + a \quad (2.7)$$

を得る。同様にして

$$\hat{T}^\dagger(a)\hat{q}^n\hat{T}(a) = (\hat{q} + a)^n \quad (2.8)$$

を得る。これをもとに、

$$A(\hat{q}) = \sum_{n=0} A_n \hat{q}^n$$

に対しても

$$\hat{T}^\dagger(a)A(\hat{q})\hat{T}(a) = A(\hat{q} + a) \quad (2.9)$$

を得る。演算子としてハミルトニアンをとると系が空間並進対称性をもつことは

$$\hat{T}^\dagger(a)H(\hat{p}, \hat{q}, t)\hat{T}(a) = H(\hat{p}, \hat{q}, t) \quad (2.10)$$

が成り立つこととすることができる。つぎにこの関係式の両辺を  $a$  で微分し、 $a \rightarrow 0$  とおくと

$$\lim_{a \rightarrow 0} \frac{i}{\hbar} \hat{T}(-a)[\hat{p}, H(\hat{p}, \hat{q}, t)]\hat{T}(a) = \frac{i}{\hbar} [\hat{p}, H(\hat{p}, \hat{q}, t)] = 0, \quad (2.11)$$

すなわち (2.1) を得る。前々節で、(2.1) から運動量保存則が得られることを示した。一方 (2.1) から (2.10) を導くこともできる；

$$\hat{H}(\hat{p}, \hat{q}, t, a) = \hat{T}^\dagger(a) H(\hat{p}, \hat{q}, t) \hat{T}(a)$$

とおくと、(2.1) がなりたつとき

$$\frac{\partial \hat{H}(\hat{p}, \hat{q}, t, a)}{\partial a} = \frac{i}{\hbar} \hat{T}^\dagger(a) [\hat{p}, H(\hat{p}, \hat{q}, t)] \hat{T}(a) = 0$$

を得る。これより  $\hat{H}(\hat{p}, \hat{q}, t, a) = \hat{H}(\hat{p}, \hat{q}, t)$  すなわち (2.10) を得る。ここまででわかったことと前節の結果を合わせると

$$\text{空間並進対称性} \leftrightarrow [\hat{p}, \hat{H}] = 0 \leftrightarrow \text{運動量保存則}$$

という道筋が示されたことになる。これは量子力学における保存則と対称性の関係の一つの例である。繰り返しになるが  $[\hat{p}, \hat{H}] = 0$  には3つの読み方（物理的意味）

- 同時対角化可能。エネルギー固有状態として運動量固有状態をとることができる。
- 運動量が保存量である。
- ハミルトニアンが空間並進に対して不変である。

がある。そのことをよく憶えておいてほしい。

## 2.5 時間並進対称性とエネルギー保存則

エネルギー保存則も対称性と結び付けて理解することができる。

$$H(\hat{p}, \hat{q}, t) = H(\hat{p}, \hat{q})$$

がなりたつとき、系は時間並進対称性をもつという。このときハミルトニアンの期待値  $\langle \psi(t) | \hat{H} | \psi(t) \rangle$  は

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{H} | \psi(t) \rangle &= \left( \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \right) \hat{H} | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \hat{H} \left| \frac{d}{dt} \psi(t) \right\rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle \psi(t) | [\hat{H}, \hat{H}] | \psi(t) \rangle = 0 \end{aligned}$$

より保存量である。この結果も、エネルギー固有状態でない一般の状態について成り立つことに注意してほしい。

## 2.6 回転演算子と角運動量 (2次元)

空間2次元の系を考える。基本変数として  $\hat{p}_x$ ,  $\hat{p}_y$ ,  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  をとり、基礎ベクトルとして

$$\hat{x}|x, y\rangle = x|x, y\rangle, \quad \hat{y}|x, y\rangle = y|x, y\rangle$$

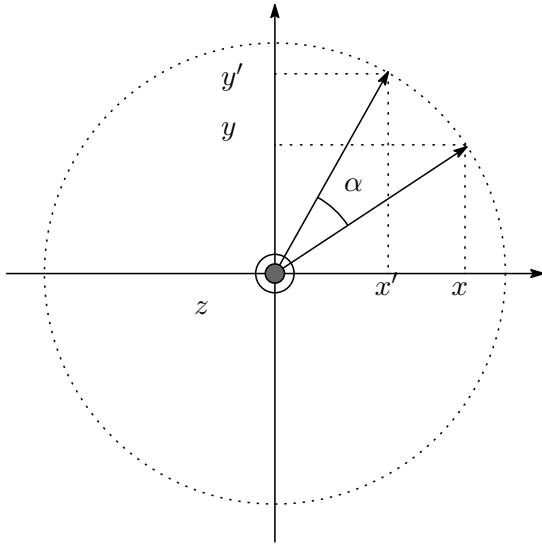
をとる。状態ベクトル  $|\psi\rangle$  は上の基礎ベクトルを用いて

$$|\psi\rangle = \int dx \int dy \psi(x, y) |x, y\rangle$$

と展開することができる。ここでの展開係数  $\psi(x, y)$  を波動関数と呼ぶ。

この系における回転演算子を次のように定義する。

$$\hat{U}(\alpha)|x, y\rangle = |x', y'\rangle, \quad x' = x \cos \alpha - y \sin \alpha, \quad y' = x \sin \alpha + y \cos \alpha \quad (2.12)$$



状態ベクトル  $|\psi\rangle$  に対する作用は

$$\begin{aligned} \hat{U}(\alpha)|\psi\rangle &= \int dx \int dy \psi(x, y) \hat{U}(\alpha)|x, y\rangle \\ &= \int dx \int dy \psi(x, y) |x \cos \alpha - y \sin \alpha, x \sin \alpha + y \cos \alpha\rangle \\ &= \int dx \int dy \psi(x \cos \alpha + y \sin \alpha, -x \sin \alpha + y \cos \alpha) |x, y\rangle \end{aligned} \quad (2.13)$$

と得られる。回転演算子が波動関数に作用するとみなすと

$$\hat{U}(\alpha)\psi(x, y) = \psi(x \cos \alpha + y \sin \alpha, -x \sin \alpha + y \cos \alpha)$$

となる。波動関数の変数を

$$x = r \cos \phi, \quad y = r \sin \phi \quad (2.14)$$

となる2変数  $r, \phi$  であるとみなすと

$$x \cos \alpha + y \sin \alpha = r \cos(\phi - \alpha), \quad -x \sin \alpha + y \cos \alpha = r \sin(\phi - \alpha)$$



を用いて

$$\hat{U}(\alpha)\psi(r, \phi) = \psi(r, \phi - \alpha) \quad (2.15)$$

となる。状態ベクトルを角度  $\alpha$  だけ回転する演算子は、波動関数の変数を  $-\alpha$  だけ回転する演算子とみなすこともできる。テイラー展開を用いると

$$\begin{aligned} \psi(r, \phi - \alpha) &= \psi(r, \phi) - \alpha \frac{\partial \psi(r, \phi)}{\partial \phi} + \frac{(-\alpha)^2}{2!} \frac{\partial^2 \psi(r, \phi)}{\partial \phi^2} + \frac{(-\alpha)^3}{3!} \frac{\partial^3 \psi(r, \phi)}{\partial \phi^3} + \dots \\ &= \left( 1 - \alpha \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{(-\alpha)^2}{2!} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{(-\alpha)^3}{3!} \frac{\partial^3}{\partial \phi^3} \dots \right) \psi(r, \phi) \\ &= \exp\left(-\alpha \frac{\partial}{\partial \phi}\right) \psi(r, \phi) \end{aligned}$$

と表すことができる。空間並進演算子と運動量の関係からの類推で

$$\hat{U}(\alpha) = \exp\left(-i\alpha \frac{\hat{L}_z}{\hbar}\right)$$

として角運動量  $\hat{L}_z$  を定義する。空間2次元系を考えているのに添え字  $z$  をつけたのは、 $xy$  面内の回転は  $z$  軸方向に回転ベクトルを持つ回転と考えることができるからである。この  $\hat{L}_z$  の波動関数に対する作用は

$$\hat{L}_z \psi(r, \phi) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(r, \phi)}{\partial \phi} \quad (2.16)$$

となる。さて古典力学の角運動量

$$\mathbf{r} \times \mathbf{p}$$

の  $z$  成分

$$L_z = xp_y - yp_x$$

は量子力学において

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

となる。これを波動関数に作用する演算子とみなすと

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

となる。これを2次元極座標 (2.14) を用いて書き直すと (2.16) と一致することがわかる。

## 2.7 回転演算子と角運動量 (3次元)

前節の結果を3次元系に拡張をすることは難しくない。ここではまず角運動量を定義し、それから回転演算子との関係を議論する。まず基本変数として  $\hat{p}_x$ ,  $\hat{p}_y$ ,  $\hat{p}_z$ ,  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$ ,  $\hat{z}$  をとり、

$$\hat{\mathbf{L}} = (\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z) = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$$

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

として角運動量を定義する。基礎ベクトルとして

$$\hat{x}|x, y, z\rangle = x|x, y, z\rangle, \quad \hat{y}|x, y, z\rangle = y|x, y, z\rangle, \quad \hat{z}|x, y, z\rangle = z|x, y, z\rangle$$

をとる。状態ベクトル  $|\psi\rangle$  は上の基礎ベクトルを用いて

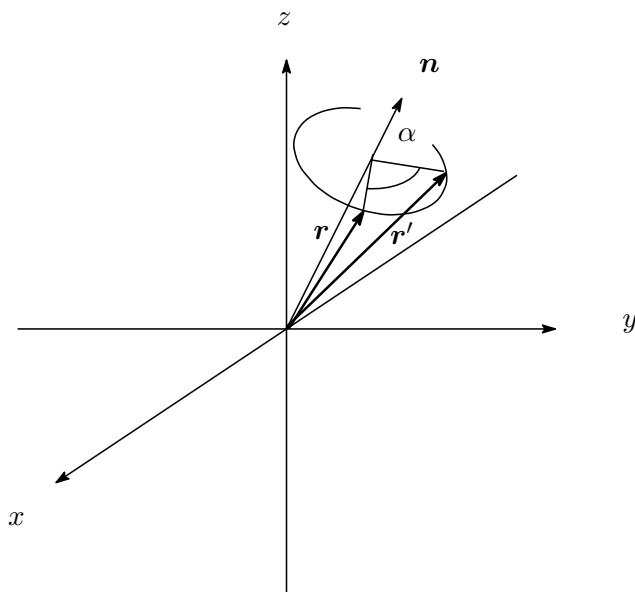
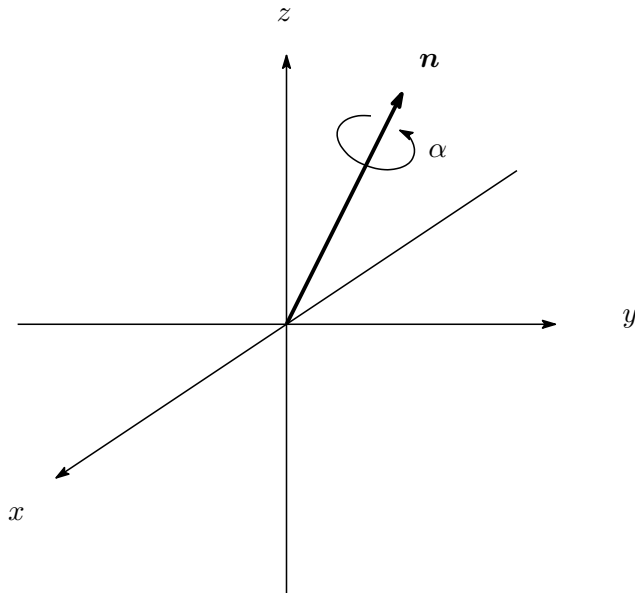
$$|\psi\rangle = \int dx \int dy \int dz \psi(x, y, z) |x, y, z\rangle = \int d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) |\mathbf{r}\rangle$$

と展開するとき、波動関数に作用する演算子としての角運動量は

$$\hat{L}_x \psi(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi(\mathbf{r}), \quad \hat{L}_y \psi(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{i} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \psi(\mathbf{r}), \quad \hat{L}_z \psi(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(\mathbf{r})$$

となる。以下ではここで定義した角運動量と回転対称性の関連を議論するために、回転演算子を定義する。

空間3次元の系における回転は、回転軸  $\mathbf{n}$  ( $|\mathbf{n}| = 1$ ) とそのまわりの回転角  $\alpha$  の組で表される。



この系における回転演算子を次のように定義する。

$$\hat{U}(\mathbf{n}, \alpha)|\mathbf{r}\rangle = |\mathbf{r}'\rangle = |R(\mathbf{n}, \alpha)\mathbf{r}\rangle \quad (2.17)$$

但し  $\mathbf{r}'$  は  $\mathbf{r}$  を  $\mathbf{n}$  軸まわりに角度  $\alpha$  だけ回転させて得られるベクトルであり、 $R(\mathbf{n}, \alpha)$  はその回転を表す行列である。演算子  $\hat{U}(\mathbf{n}, \alpha)$  の状態ベクトル  $|\psi\rangle$  に対する作用は

$$\begin{aligned} \hat{U}(\mathbf{n}, \alpha)|\psi\rangle &= \int d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) \hat{U}(\mathbf{n}, \alpha)|\mathbf{r}\rangle \\ &= \int d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) |R(\mathbf{n}, \alpha)\mathbf{r}\rangle \\ &= \int d\mathbf{r}' \psi(R(\mathbf{n}, -\alpha)\mathbf{r}') |\mathbf{r}'\rangle \end{aligned} \quad (2.18)$$

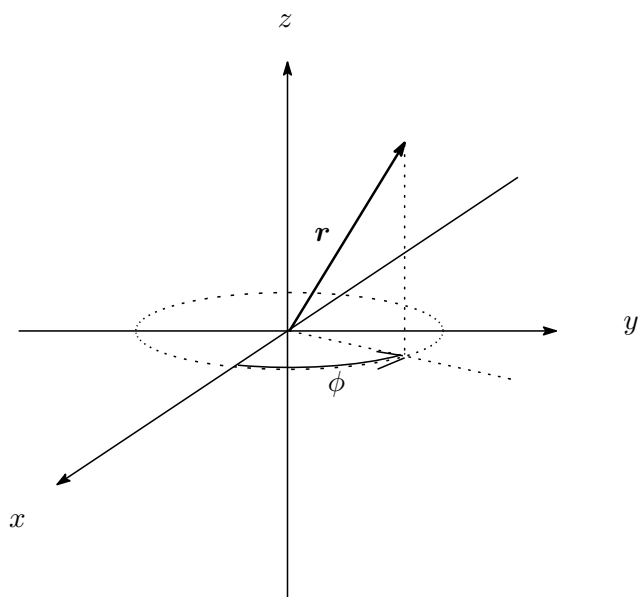
と得られる。回転演算子が波動関数に作用するとみなすと

$$\hat{U}(\mathbf{n}, \alpha)\psi(\mathbf{r}) = \psi(R(\mathbf{n}, -\alpha)\mathbf{r})$$

となる。 $\mathbf{n} = \mathbf{e}_z$  とすると、これは前節の (2.15) に相当する。よって前節と同様な議論により

$$\hat{U}(\mathbf{e}_z, \alpha)\psi(\mathbf{r}) = \exp\left(-i\alpha \frac{\partial}{\partial \phi}\right) \psi(\mathbf{r})$$

と書くことができる。 $\phi$  の定義については図を参照のこと。



$$x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial \phi}$$

は、これもまた前節と同じく成り立ち

$$\hat{U}(\mathbf{e}_z, \alpha) = \exp\left(-i\alpha \frac{\hat{L}_z}{\hbar}\right)$$

と書くことができる。 $\mathbf{n} = \mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y$  についても同様に

$$\hat{U}(\mathbf{e}_x, \alpha) = \exp\left(-i\alpha \frac{\hat{L}_x}{\hbar}\right) \quad \hat{U}(\mathbf{e}_y, \alpha) = \exp\left(-i\alpha \frac{\hat{L}_y}{\hbar}\right)$$

が成り立つ。さらに回転軸が一般の向き

$$\mathbf{n} = n_x \mathbf{e}_x + n_y \mathbf{e}_y + n_z \mathbf{e}_z$$

を持つとき

$$\hat{U}(\mathbf{n}, \alpha) = \exp\left(-i\alpha \frac{\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{L}}}{\hbar}\right)$$

を導くことができる。(但しいささかややこしい。ともあれ、)これにより量子力学において角運動量と回転演算子の関係が得られたことになる。

系の回転対称性; ハミルトニアンが

$$\hat{U}^\dagger(\mathbf{n}, \alpha) H(\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{q}}, t) \hat{U}(\mathbf{n}, \alpha) = H(\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{q}}, t)$$

を満たすとき、系は回転対称性を持つという。この両辺を  $\alpha$  で微分したあと  $\alpha = 0$  とおくと

$$\sum_{\mu=x,y,z} n_\mu [\hat{L}_\mu, H(\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{q}}, t)] = 0$$

を得る。任意の  $\mathbf{n}$  に対してこの式が成り立つとき

$$\mu = x, y, z \quad [\hat{L}_\mu, H(\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{q}}, t)] = 0$$

を得る。さて次は保存則について考える。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{\mathbf{L}} | \psi(t) \rangle &= \left( \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \right) \hat{\mathbf{L}} | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \hat{\mathbf{p}} \left| \frac{d}{dt} \psi(t) \right\rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle \psi(t) | [\hat{\mathbf{L}}, \hat{H}] | \psi(t) \rangle \end{aligned}$$

より

$$[\hat{\mathbf{L}}, \hat{H}] = 0 \leftrightarrow \text{角運動量保存則}$$

を得る。まとめると

$$\text{回転対称性} \leftrightarrow [\hat{\mathbf{L}}, \hat{H}] = 0 \leftrightarrow \text{角運動量保存則}$$

となる。  $[\hat{\mathbf{L}}, \hat{H}] = 0$  には3つの読み方(物理的意味)

- 同時対角化可能。エネルギー固有状態として角運動量固有状態をとることができる。
- 角運動量が保存量である。
- ハミルトニアンが回転に対して不変である。

がある。

さて「角運動量の固有状態」という言葉には少々注意が必要である。3つの成分のうち、すべてか? どうか。ここで各成分間の交換関係を見る。直接計算の結果

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y. \quad (2.19)$$

を得る。各成分は同時対角化できないことになる。この性質のために、「エネルギーと角運動量の同時固有状態」とは何を意味するかをはっきりさせる必要がある。

ここで角運動量の大きさを表す演算子

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

を導入する。すると

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_\mu] = 0, \quad \mu = x, y, z$$

すなわち、この演算子は3成分全てと可換である。したがって3成分のうちの一つ、例えば  $z$  成分と  $\hat{L}^2$  は同時対角化可能である。さらに系が回転対称性を持つとき、すなわち

$$\mu = x, y, z \quad [\hat{L}_\mu, H(\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{q}}, t)] = 0$$

が成り立つ

$$[\hat{L}^2, H(\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{q}}, t)] = 0$$

が成り立つ。系に回転対称性があり、かつ余計な保存量が存在しないとき、交換する物理量の完全集合として

$$\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$$

を採り、これらの同時固有ベクトル

$$\hat{H}|E, \beta, M\rangle = E|E, \beta, M\rangle, \quad \hat{L}^2|E, \beta, M\rangle = \hbar^2\beta|E, \beta, M\rangle, \quad \hat{L}_z|E, \beta, M\rangle = \hbar M|E, \beta, M\rangle$$

を基礎ベクトル、すなわち状態ベクトルの基底とすることができる。系に回転対称性がある場合の典型例として中心力場中の運動

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(|\hat{\mathbf{r}}|) \quad (2.20)$$

がある。これは次章で扱うが、中心力の関数形に関わらず、角運動量の固有値  $\beta, M$  がとりうる値は量子化されていて、特定の値しかとり得ない。それは角運動量の各成分間の交換関係 (2.19) からくる。次の節で一般化された角運動量を定義し、角運動量の量子化について説明する。

## 2.8 一般的な角運動量

量子力学における角運動量 量子力学においては角運動量は次の交換関係を満たすエルミート演算子として定義される。

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z, \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar\hat{J}_x, \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar\hat{J}_y. \quad (2.21)$$

角運動量の固有値が  $\hbar$  の整数または半奇整数に量子化されることも導くことができる。

定理： 角運動量の量子化

$[\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0$  より  $\hat{J}^2$  と  $\hat{J}_z$  は同時対角化可能。よって

$$\hat{J}^2|\beta, M\rangle = \hbar^2\beta|\beta, M\rangle, \quad \hat{J}_z|\beta, M\rangle = \hbar M|\beta, M\rangle \quad (2.22)$$

と書くことができる。このとき交換関係と状態ベクトルのノルムは非負の量であることから

$$\beta = J(J+1), \quad J = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots$$

そして、ある  $J$  値の下で

$$M = \overbrace{-J, -J+1, \dots, J-1, J}^{2J+1 \text{ 個}}$$

が導かれる。(証明は例えばディラック p.192-p.195 にも載っている。)

角運動量でも軌道角運動量  $\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p}$  については半奇整数の角運動量はでてこない。(2.21) のように定義を抽象化してはじめて半奇整数の角運動量が許されることになる。軌道角運動量以外の角運動量としてスピン (後出) がある。

### 証明の手順

1. 角運動量の昇降演算子  $\hat{J}_\pm$  の定義。
2.  $\hat{J}_+ \hat{J}_-, \hat{J}_- \hat{J}_+$  を  $\hat{J}^2, \hat{J}_z$  などで表す。
3. 状態ベクトル  $\hat{J}_\pm |\beta, M\rangle$  のノルム  $|\hat{J}_\pm |\beta, M\rangle|^2$  を計算する。あとはこれらが非負の量である条件から、 $\beta \geq 0$  の条件がまず得られる。次に  $\beta = J(J+1)$   $J \geq 0$  とすると、 $M$  の上限と下限がそれぞれ  $J, -J$  で与えられることもわかる。
4. 次に  $M$  がとりうる値が  $J, J-1, J-2, \dots$  に限られることを示す。
5. 次に  $M$  がとりうる値が  $-J, -J+1, -J+2, \dots$  に限られることを示す。
6. 前手順と前々手順の結果から、 $J$  は半奇整数か整数であることがわかり、 $M$  のとりうる値は

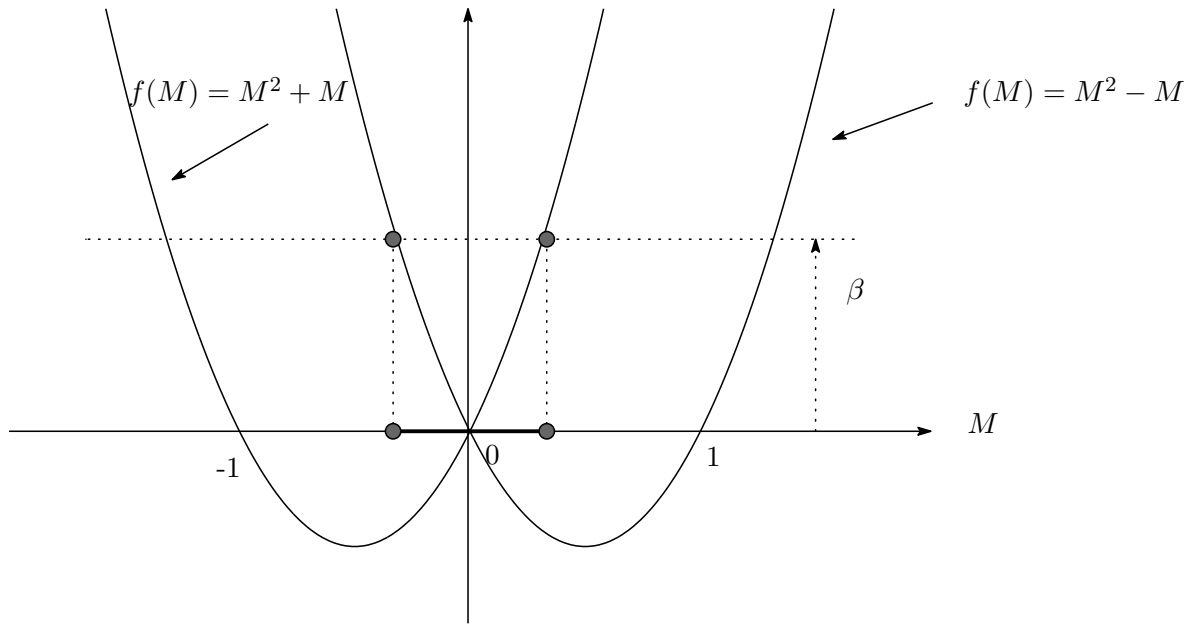
$$\overbrace{-J, -J+1, \dots, J-1, J}^{2J+1}$$

であることがわかる。

### 証明

1. 角運動量の昇降演算子を  $\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$  と定義する。このとき  $\hat{J}_\pm^\dagger = \hat{J}_\mp$  が成り立つ。
2.  $\hat{J}_+ \hat{J}_-, \hat{J}_- \hat{J}_+$  を  $\hat{J}^2, \hat{J}_z$  などで表す。

$$\begin{aligned} \hat{J}_+ \hat{J}_- &= (\hat{J}_x + i\hat{J}_y)(\hat{J}_x - i\hat{J}_y) \\ &= \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 - i(\underbrace{\hat{J}_x \hat{J}_y - \hat{J}_y \hat{J}_x}_{i\hbar \hat{J}_z}) \\ &= \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar \hat{J}_z \end{aligned}$$



同様に

$$\hat{J}_- \hat{J}_+ = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z$$

を得る。

3. 状態ベクトル  $\hat{J}_\pm |\beta, M\rangle$  のノルム  $|\hat{J}_\pm |\beta, M\rangle|^2$  を計算する。

$$\begin{aligned} |\hat{J}_+ |\beta, M\rangle|^2 &= \langle \beta, M | \hat{J}_+^\dagger \hat{J}_+ |\beta, M\rangle \\ &= \langle \beta, M | \hat{J}_- \hat{J}_+ |\beta, M\rangle \\ &= \langle \beta, M | (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z) |\beta, M\rangle \\ &= \hbar^2 (\beta - M^2 - M) \langle \beta, M | \beta, M\rangle \end{aligned}$$

同様に

$$|\hat{J}_- |\beta, M\rangle|^2 = \hbar^2 (\beta - M^2 + M) \langle \beta, M | \beta, M\rangle$$

を得る。さてノルムは非負であるはずだから

$$|\hat{J}_+ |\beta, M\rangle|^2 \geq 0, \quad |\hat{J}_- |\beta, M\rangle|^2 \geq 0, \quad \langle \beta, M | \beta, M\rangle \geq 0$$

これらより

$$\beta - M^2 - M \geq 0, \quad \beta - M^2 + M \geq 0 \quad (2.23)$$

が満たされなければならない。この条件を図にあらわすと次のようになる。 $M$  が横軸上の太線部分にあるとき、条件 2.23 を満たす。 $\beta \geq 0$  でないと、条件 2.23 が成立しないこともわかる。 $\beta \geq 0$  に対して

$$J(J+1) = \beta$$

は  $J \geq 0$  となる  $J$  を一意に定める。こうすると、 $\beta = J(J+1) > 0$  に対して図の太線上に  $M$  が存在する条件は、

$$-J \leq M \leq J$$

と書くことができる。これが与えられた  $J$  の下での  $M$  の上限と下限を与える。

4. しかし、 $M$  は  $-J$  から  $J$  の間の任意の値を取ることができるわけではない。たとえば、 $M \in (J-1, J)$  の値であるとするすると矛盾が生じることを示すことができる。

以下誤解がないと思うので

$$|\beta(= J(J+1)), M\rangle \rightarrow |J, M\rangle$$

と書き直す。

$$|J, M\rangle$$

が規格化されているものとして

$$|a\rangle = \hat{J}_+ |J, M\rangle$$

と定義された状態ベクトルは

$$\|a\rangle|^2 = \hbar^2 (J(J+1) - M^2 - M) \|J, M\rangle|^2 = \hbar^2 (J-M)(J+M+1) > 0$$

を満たし、

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 |a\rangle &= \hat{J}^2 \hat{J}_+ |J, M\rangle \\ &= \hat{J}_+ \hat{J}^2 |J, M\rangle \\ &= \hbar^2 J(J+1) \hat{J}_+ |J, M\rangle \\ &= \underbrace{\hbar^2 J(J+1)}_{\text{固有値}} |a\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{J}_z |a\rangle &= \hat{J}_z \hat{J}_+ |J, M\rangle \\ &= (\hat{J}_+ \hat{J}_z + \hbar \hat{J}_+) |J, M\rangle \\ &= \hbar(M+1) \hat{J}_+ |J, M\rangle \\ &= \underbrace{\hbar(M+1)}_{\text{固有値}} |a\rangle \end{aligned}$$

となる。よって

$$\frac{|a\rangle}{\sqrt{\hbar^2 (J-M)(J+M+1)}} = |J, M+1\rangle$$

となるが右辺の式において  $M+1 > J$  となり、 $\hat{J}_z$  の固有値の上限を超えるので矛盾が生じる。この原因はそもそも  $M$  が  $(J-1, J)$  の範囲にあると仮定したことに起因する。以上より  $\hat{J}_z$  の固有値は  $(J-1, J)$  の範囲外にある。

同様にして  $\hat{J}_z$  の固有値は  $(J-2, J-1)$  の範囲の値には成り得ない。

同様にして  $\hat{J}_z$  の固有値は  $(J-3, J-2)$  の範囲の値には成り得ない。

これを繰り返していくと  $M$  として取りうる値は  $J, J-1, J-2, \dots$  のうち、 $-J$  以上のものであることがわかる。



5. 同様にして  $M \in (-J, -J + 1)$  の値であるとする矛盾が生じることを示すことができる。

$$|J, M\rangle$$

が規格化されているものとして

$$|b\rangle = \hat{J}_- |J, M\rangle$$

と定義された状態ベクトルは

$$\|b\rangle|^2 = \hbar^2 (J(J+1) - M^2 + M) \| |J, M\rangle \|^2 = \hbar^2 (J+M)(J-M+1) > 0$$

を満たし、

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 |b\rangle &= \hat{J}^2 \hat{J}_- |J, M\rangle \\ &= \hat{J}_- \hat{J}^2 |J, M\rangle \\ &= \hbar^2 J(J+1) \hat{J}_- |J, M\rangle \\ &= \underbrace{\hbar^2 J(J+1)}_{\text{固有値}} |b\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{J}_z |b\rangle &= \hat{J}_z \hat{J}_- |J, M\rangle \\ &= (\hat{J}_- \hat{J}_z - \hbar \hat{J}_-) |J, M\rangle \\ &= \hbar(M-1) \hat{J}_- |J, M\rangle \\ &= \underbrace{\hbar(M-1)}_{\text{固有値}} |b\rangle \end{aligned}$$

となる。よって

$$\frac{|b\rangle}{\sqrt{\hbar^2 (J+M)(J-M+1)}} = |J, M-1\rangle$$

となるが右辺の式において  $M-1 < -J$  となり、 $\hat{J}_z$  の固有値の下限より小さくなるので矛盾が生じる。この原因はそもそも  $M$  が  $(-J, -J+1)$  の範囲にあると仮定したことに起因する。以上より  $\hat{J}_z$  の固有値は  $(-J, -J+1)$  の範囲外にある。

同様にして  $\hat{J}_z$  の固有値は  $(-J+1, -J+2)$  の範囲の値には成り得ない。

同様にして  $\hat{J}_z$  の固有値は  $(-J+2, -J+3)$  の範囲の値には成り得ない。

これを繰り返していくと  $M$  として取りうる値は  $-J, -J+1, -J+2, \dots$  のうち、 $J$  以下のものであることがわかる。

- 6.

$$J, J-1, J-2, \dots$$

と

$$-J, -J+1, -J+2, \dots$$

とともに満たす  $M$  が存在するためには、

$$J - N = -J + N', \quad \leftrightarrow \quad 2J = N + N'$$

すなわち、 $J$  は整数か、半奇整数でなければならないことがわかる。

(証明おわり)

## 第3章 中心力場の問題

### 3.1 変数分離法

ここで扱うのは、3次元空間における1粒子が中心力ポテンシャルの下で運動している系である。古典力学系としてみた場合、 $(p_x, p_y, p_z, x, y, z)$  で状態が指定され、ハミルトニアンは、

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(|\mathbf{r}|) \quad (3.1)$$

で与えられる。この系を量子力学的に扱うとき、状態ベクトル

$$|\psi\rangle = \int dx \int dy \int dz \psi(x, y, z) |x, y, z\rangle \quad (3.2)$$

の波動関数  $\psi(x, y, z)$  が従うべき「時間に依存しないシュレディンガー方程式」は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) + V(|\hat{\mathbf{r}}|) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \quad (3.3)$$

で与えられる。以下ではこの方程式の解を求め、その物理的意味を吟味する。1次元調和振動子に対するシュレディンガー方程式と、(3.3)の大きな違いは、前者が一変数関数に対する常微分方程式であるのに対して、後者が3変数関数に対する偏微分方程式である点であろう。偏微分方程式には電磁気学で既に出会っていることと思うが、ここでもそこで同じ戦略をとる。すなわち、偏微分方程式を、いくつかの常微分方程式に分解する。それが可能であるのは、系の対称性（あるいは方程式の）を反映して、変数の分離が可能であるときである。今の場合、中心力場の問題であるから、系には回転対称性がある。そこで、電磁気学での経験を思い起こすと、極座標に変数変換すると良さそうであると見当がつく。

極座標表示

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cos \theta \quad (3.4)$$

これと偏微分の公式

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (3.7)$$

を用いると Laplacian の極座標表示

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (3.8)$$

を得る。(3.8)の導出は演習か電磁気学の講義で扱うであろうからここでは省略する。ここまできれば、あとは波動関数  $\psi(x, y, z)$  として  $r, \theta, \phi$  に関する一変数関数  $R(r), \Theta(\theta), \Phi(\phi)$  の積で与えられる解を探しに行く…すなわち変数分離法で扱うことができる。

ここでそのまま計算を進める前に、軌道角運動量、

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) = i\hbar \left( \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (3.9)$$

$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) = i\hbar \left( -\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (3.10)$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (3.11)$$

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

を用いると、(3.8)において下線を引いた部分が、

$$\left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) = -\hat{\mathbf{L}}^2 / \hbar^2 \quad (3.12)$$

と表されることを指摘しておく。これよりラプラシアンは

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2} \quad (3.13)$$

と表される。(3.9), (3.10), (3.11) と偏微分の公式を組み合わせれば、(3.12)を示すことはできる。それでもいいが(3.13)をデカルト座標を用いて示す方が簡単である。

(3.13)の導出

$$-\frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2} = \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \quad (3.14)$$

$$= x^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + y^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) + z^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned} & -2xy \left( \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \right) - 2yz \left( \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \right) - 2zx \left( \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} \right) \\ & -2x \frac{\partial}{\partial x} - 2y \frac{\partial}{\partial y} - 2z \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} (\mathbf{r} \cdot \nabla)^2 &= \left( x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 \\ &= x^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + y^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} + z^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \\ &\quad + 2xy \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + 2yz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} + 2zx \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} + x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned} \quad (3.17)$$

(3.16) と (3.17) の和は、

$$-\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2} + (\mathbf{r} \cdot \nabla)^2 = r^2 \nabla^2 - \mathbf{r} \cdot \nabla \quad (3.18)$$

となる。これを变形して、

$$\nabla^2 = \frac{\mathbf{r} \cdot \nabla}{r^2} - \frac{(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2 + \hat{L}^2}{\hbar^2 r^2} \quad (3.19)$$

を得る。

$$\mathbf{r} \cdot \nabla = r \frac{\partial}{\partial r}, \quad (\mathbf{r} \cdot \nabla)^2 / r^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} \quad (3.20)$$

より、(3.13) が得られる。( (3.13) の導出おわり )

ここでシュレディンガー方程式に戻り、変数分離する。シュレディンガー方程式の解として、変数分離型の解

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (3.21)$$

を仮定し、これを Schrödinger 方程式

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2} + \frac{2mr^2}{\hbar^2} (E - V(r)) \right\} \psi = 0 \quad (3.22)$$

に代入し、さらに  $R(r)Y(\theta, \phi)$  でわったあと、移項すると

$$\underbrace{\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} (E - V(r))}_{\theta, \phi \text{ によらない}} = \underbrace{\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2} Y(\theta, \phi)}_{r \text{ によらない}} \quad (3.23)$$

を得る。左辺が  $\theta, \phi$  に依存しないのなら、等号で結ばれている右辺もやはり  $\theta, \phi$  に依存しない。右辺が  $r$  に依存しないのなら、等号で結ばれている左辺もやはり  $r$  に依存しない。ということは、両辺とも  $r, \theta, \phi$  のいずれにも依存しない定数である。(3.23) の両辺を  $\lambda$  とおく。その結果二つの固有値問題

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} (E - V(r)) R = \lambda R \quad (3.24)$$

$$\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2} Y(\theta, \phi) = \lambda Y(\theta, \phi) \quad (3.25)$$

次の節ではまず角度部分 (3.25) について考察する。こちらはどんな中心力場  $V(r)$  にも当てはまるのでより一般的であるからである。

## 3.2 球面調和関数

(3.25) において角運動量との関連はひとまずおいて、書き直した微分方程式、

$$\left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) Y(\theta, \phi) = -\lambda Y(\theta, \phi) \quad (3.26)$$

の解を考える。関数の定義域は単位球面であるから境界条件  $Y(\theta, \phi + \pi) = Y(\theta, \phi)$  を満たし、かつ有界な解を求める。さて変数分離型の解

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (3.27)$$

を仮定し、これを微分方程式 (3.26) に代入したあと全体を  $\sin^2 \theta / (\Theta(\theta)\Phi(\phi))$  倍すると、

$$\frac{\sin \theta}{\Theta(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta = -\frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{d^2 \Phi(\phi)}{d\phi^2} \quad (3.28)$$

を得る。この両辺はふたたび定数であるので、これを  $m^2$  とおくと二つの微分方程式

$$\frac{d^2 \Phi(\phi)}{d\phi^2} + m^2 \Phi(\phi) = 0, \quad (3.29)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \left( \lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta(\theta) = 0 \quad (3.30)$$

が得られる。(3.29) の解はひとめでわかる。規格化条件

$$\int_0^{2\pi} d\phi |\Phi(\phi)|^2 = 1$$

と境界条件  $\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi)$  を満たす解は

$$\Phi_m(\phi) = \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.31)$$

である。つぎに (3.30) の解を求める。まず  $x = \cos \theta$  とおき、 $\Theta(\theta) = \tilde{P}(x)$  として

$$\frac{d}{dx} \left( (1-x^2) \frac{d\tilde{P}}{dx} \right) + \left( \lambda - \frac{m^2}{1-x^2} \right) \tilde{P}(x) = 0 \quad (3.32)$$

を定義域  $x \in [-1, 1]$  において解く。ここで  $m = 0$  としたもの

$$\frac{d}{dx} \left( (1-x^2) \frac{dP}{dx} \right) + \lambda P(x) = 0 \quad (3.33)$$

を考える (簡単な特殊例から攻めるのは物理の常道) と、これはルジャンドルの微分方程式 (既習) である。これは 2 階の線形同次微分方程式であるから、どんな値の  $\lambda$  に対しても線形独立な二つの解 (基本解) があり、それらの線形結合で一般解が与えられる。とくに

$$\lambda = l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (3.34)$$

を満たすときのみ、基本解のひとつとして、多項式解 (ルジャンドル多項式)

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \quad (3.35)$$

が存在する。このときこれと線形独立な解は、 $x = \pm 1$  で発散してしまう。よって (3.34) が成り立つときに、物理的な解は、ルジャンドル多項式だけになる。さて (3.34) が成り立たない  $\lambda$  のもとでは、

どんな解も  $x = \pm 1$  で発散してしまう。よって物理的な解は、(3.34) が成り立つときのみ存在することになる。ここまでは  $m = 0$  のときの話である。

さて  $m$  がゼロでない整数のときの解は、 $m = 0$  のときの解を用いて

$$\tilde{P}(x) = (1 - x^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|} P(x)}{dx^{|m|}} \quad (3.36)$$

と書けることは直接確かめることができる。  $m = 0$  の解  $P(x)$  が  $x = \pm 1$  でそもそも特異性を持っていると、その  $P(x)$  から得られる  $\tilde{P}(x)$  は ( $m$  階微分がかかるので) さらに強い特異性を持つ。よって  $m \neq 0$  の場合においても、物理的な解は (3.34) の下でしか存在しないことになる。(3.34) の下での物理的な解は

$$P_l^m(x) = (1 - x^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|} P_l(x)}{dx^{|m|}} \quad (3.37)$$

で与えられる。(3.37) はルジャンドルの陪関数と呼ばれる ( $|m|$  が奇数のときは多項式ではないことに注意)。この式の右辺において  $P_l(x)$  は  $l$  次の多項式だから、 $|m| \leq l$  のときのみ自明でない解が存在することになる。

(3.31) と (3.37) の積 (に規格化因子をつけたもの)

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^{(m+|m|)/2} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (3.38)$$

を球面調和関数という。規格化因子は、規格化条件

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) = \delta_{mm'} \delta_{ll'} \quad (3.39)$$

による (符号は慣用で決められたもの)。

この節のここまでの結果を (3.38) を用いて、まとめる。(3.26) あるいは、(3.25) に対する物理的な解 (=球面上で特異性のない解) は (3.34) がなりたつときのみ存在し、そのときの解は

$$\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2} Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad m = -l, -l+1, \dots, l-1, l \quad (3.40)$$

で与えられる。すなわち (3.34) をみたく  $\lambda$  に対しては、 $2l+1$  の独立な、物理的な解がある。前章の最後の節の結果と比べると、整数  $l$  が角運動量の大きさに対応する量子数であることがわかる。一方  $m$  の意味は、

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

であるので、

$$\hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar m Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.41)$$

となることからわかるように、角運動量の  $z$  成分に対応する量子数であることがわかる。前章では、角運動量の交換関係とノルムが負にならないという条件から角運動量の固有値に対する量子化条件を求めたが、それに相当することがここで扱った微分方程式においても得られたことがわかる。ただし前章のときと異なるのは、一般的な角運動量では大きさに対応する量子数  $J$  は非負整数だけでなく、正の半奇整数までも許されていたが、今の軌道角運動量では  $l$  は非負整数だけをとりうる。このことは、軌道角運動量以外の角運動量の存在を示唆している。もう一つの違いは、角運動量の量子化条件が、前章では交換関係とノルムが非負であることによっていたが、ここで

は  $\phi$  についての周期性や、 $\theta = 0, \pi$  での連続性（正則性）すなわち境界条件の帰結であったことである。一次元調和振動子におけるエネルギー固有値の量子化も、波動関数で扱ったときは境界条件によってもたらされたものであった。古典力学における波動現象において基準振動の固有振動数の量子化条件が弦の固定端や自由端といった境界条件によってもたらされたことを思い出すと、理解しやすいのではないだろうか。

### 3.3 動径成分

$$\underbrace{\left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right)}_{\text{運動エネルギー}} R(r) + \frac{2m}{\hbar^2} \left( \underbrace{E - V(r) - l(l+1) \frac{\hbar^2}{2mr^2}}_{\text{実効的なポテンシャル}} \right) R(r) = 0 \quad (3.42)$$

扱うポテンシャルの特徴

- $r \rightarrow \infty$  で  $V(r)$  は  $1/r$  より早く減衰する。
- $r \rightarrow 0$  で  $V(r)$  は  $1/r^2$  より弱い特異性を持つ。

動径部分を以下 1 次元系とみるために

$$R(r) = \frac{u(r)}{r} \quad (3.43)$$

とおき  $u(r)$  の満たす方程式を求める。

$$\underbrace{\left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right)}_{\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right)} \frac{u(r)}{r} = \frac{1}{r^2} \left( \frac{d}{dr} r^2 \left( \frac{u'}{r} - \frac{u}{r^2} \right) \right) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (ru' - u) = \frac{1}{r^2} (ru'') = \frac{u''}{r} \quad (3.44)$$

これを用いて

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left( V(r) + l(l+1) \frac{\hbar^2}{2mr^2} \right) u = Eu \quad (3.45)$$

を得る。こうなると 1 次元系の Schrödinger 方程式と同形である。ただし変数  $r$  の定義域は

$$r \in (0, \infty)$$

であり、 $r = 0$  で  $R(r) < \infty$  であるので  $u(r)$  に対する境界条件は、

$$u(r=0) = 0 \quad (3.46)$$

である。ここで  $r \in (-\infty, \infty)$  における次の微分方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r)u = Eu \quad (3.47)$$

を考える。ここで  $V_{\text{eff}}(r)$  は

$$V_{\text{eff}}(r) = \begin{cases} V(r) + \frac{\hbar l(l+1)}{2mr^2}, & r > 0 \\ \infty, & r < 0 \end{cases} \quad (3.48)$$



で与えられるものとする。(3.47) は実効ポテンシャル  $V_{\text{eff}}(r)$  中の 1 次元粒子の Schrödinger 方程式である。さらに、(3.47) の解のうち  $r > 0$  の部分は、境界条件 (3.46) を満たし、かつ微分方程式 (3.45) を満たす。これより動径成分の振る舞いは、対応する 1 次元系の解の振る舞いとして議論できることがわかる。

波動関数の振る舞いは、たいていの場合、原点付近の振る舞いと無限遠方での漸近形をみれば大体のことがわかる。極端な場合を抑えれば、つまり極端な条件のもとでの状況を把握すれば) 後の部分の振る舞いは容易に想像できるというのも物理ではよくあることである。以下では原点と無限遠方での漸近形を評価する。

1.  $r \rightarrow 0$  での主要部分は

$$-\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2}u = 0 \quad (3.49)$$

で与えられる。この解として  $u = r^s$  とおき、これを微分方程式に代入すると

$$s = l + 1, -l$$

を得る。境界条件より、原点で  $u \rightarrow 0$  であることから、

$$s = l + 1$$

だけが残る。よって

$$u \sim r^{l+1}, \quad \text{i.e. } R(r) \sim r^l$$

2.  $r \rightarrow \infty$  での主要部分は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{du^2}{dr^2} = Eu \quad (3.50)$$

•  $E < 0$  のとき、

$$E = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m}, \quad \kappa > 0$$

とおき、(3.50) を解くと、基本解として

$$u = \exp(-\kappa r), \quad \exp(\kappa r)$$

を得る。このうち、2 番目の解は無限遠方での境界条件を満たさないので

$$u \propto \exp(-\kappa r)$$

が無限遠方での漸近形を与える。

•  $E > 0$  のとき、

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad k > 0$$

とおき、(3.50) を解くと、基本解として

$$u = \exp(ikr), \quad \exp(-ikr)$$

を得る。これらはともに無限遠方での境界条件を満たすので、これらの線形結合、たとえば

$$u \propto \cos(kr + \phi), \quad \phi; \text{ constant}$$

が無限遠方での漸近形を与える。

## 3.4 3次元自由粒子

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$\frac{d^2 u}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} u + k^2 u = 0$$

$\rho = kr$

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} u + u = 0$$

$l = 0$

$$u = \cos \rho, \quad \sin \rho$$

$\rho \rightarrow 0, u \rightarrow 0$

$$u = \sin \rho = \sin kr, \quad R = \frac{\sin kr}{r}$$

$$R_l(\rho) = \frac{u(\rho)}{\rho} \propto j_l(\rho) = (-\rho)^l \left( \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \left( \frac{\sin \rho}{\rho} \right) \quad (3.51)$$

$$l = 0, \quad j_0(\rho) = \frac{\sin \rho}{\rho}$$

$$l = 1, \quad j_1(\rho) = -\rho \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \frac{\sin \rho}{\rho} = - \left( \frac{\cos \rho}{\rho} - \frac{\sin \rho}{\rho^2} \right)$$

$$l = 2, \quad j_2(\rho) = \left( \frac{3}{\rho^3} - \frac{1}{\rho} \right) \sin \rho - \frac{3 \cos \rho}{\rho^2}$$

漸近形

1.  $\rho \rightarrow 0,$ 

$$j_l(\rho) \sim \frac{\rho^l}{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2l+1)}$$

2.  $\rho \rightarrow \infty,$ 

$$j_l(\rho) \sim (-1)^l \rho^l \frac{1}{\rho^{l+1}} \frac{d^l}{d\rho^l} \sin \rho = \frac{1}{\rho} \sin \left( \rho - \frac{\pi l}{2} \right)$$

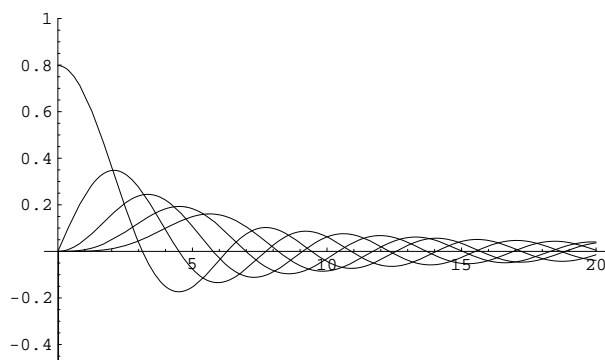


図 3.1:  $n = 0, 1, 2, 3, 4$  に対する球ベッセル関数

### 3.5 三次元井戸型ポテンシャル

$$V(r) = \begin{cases} 0 & r < a \\ \infty & r > a \end{cases}$$

$r < a$  で  $V(r) = 0$  だから

$$R_l(\rho) = j_l(kr), \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

ポテンシャルの影響は境界条件からくる。

$$R(r = a) = j_l(ka) = 0$$

これは  $k$  を決める式。  $k_{ln}$  を  $l$  次の球ベッセルのゼロ点

$$j_l(k_{ln}a) = 0, \quad k_{l0} < k_{l1} < k_{l2} \dots$$

とすると、固有状態は  $ln$  で指定され、その固有エネルギーは

$$E_{ln} = \frac{\hbar^2 k_{ln}^2}{2m}$$

で与えられる。

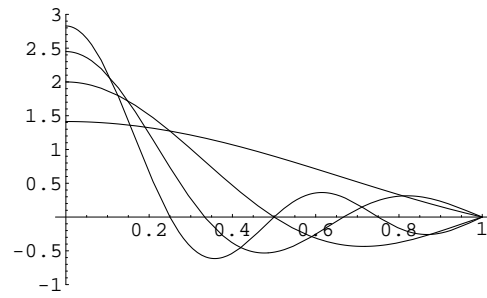


図 3.2: 3次元井戸型ポテンシャルに対する  $l=0$  の解

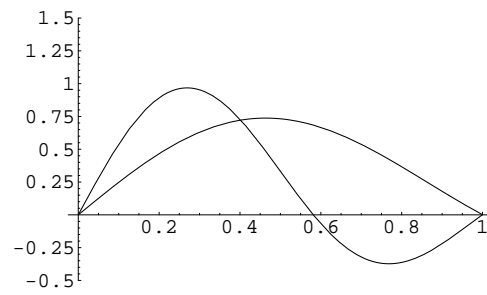


図 3.3: 3次元井戸型ポテンシャルに対する  $l=1$  の解

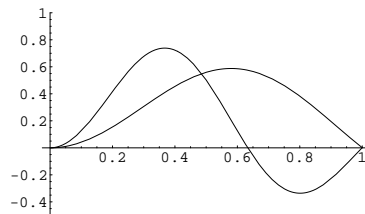


図 3.4: 3次元井戸型ポテンシャルに対する  $l=2$  の解

### 3.6 水素原子

ここでは、中心力ポテンシャルがクーロン力

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3.52)$$

である場合の運動について考える。この場合のシュレディンガー方程式の解析方法と、その結果が§3.3で扱った場合とどこが異なるかを知ることがここでの目的である。タイトルを「水素原子」と銘打っているように、もともと関心がある系は陽子（水素原子核）と電子の2体系である。そのハミルトニアンは

$$H = \frac{\mathbf{p}_e^2}{2m_e} + \frac{\mathbf{p}_n^2}{2m_n} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_n|} \quad (3.53)$$

で与えられる。下付き添え字 e, p はそれぞれ電子、原子核を表す。Z は原子核の価数を表す。

孤立した2体系の運動は、重心運動と相対運動に分けることができる；重心座標と相対座標

$$\mathbf{R} = \frac{m_e \mathbf{r}_e + m_n \mathbf{r}_n}{m_e + m_n}, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_n$$

を導入し、対応する重心運動量と相対運動量

$$\mathbf{P} = \mathbf{p}_e + \mathbf{p}_n, \quad \mathbf{p} = \frac{m_n \mathbf{p}_e - m_e \mathbf{p}_n}{m_e + m_n}$$

を導入すると、ハミルトニアンは

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(|\mathbf{r}|) \quad (3.54)$$

と書くことができる。ただしここで

$$M = m_e + m_n, \quad \mu = \frac{m_e m_n}{M}$$

はそれぞれ、重心質量、換算質量を表す。正準交換関係

$$[\hat{p}_{e,\mu}, \hat{r}_{e,\nu}] = \frac{\hbar}{i} \delta_{\mu,\nu} \quad [\hat{p}_{n,\mu}, \hat{r}_{n,\nu}] = \frac{\hbar}{i} \delta_{\mu,\nu}$$

より、重心座標、相対座標についても正準交換関係

$$[\hat{P}_\mu, \hat{R}_\nu] = \frac{\hbar}{i} \delta_{\mu,\nu}, \quad [\hat{p}_\mu, \hat{r}_\nu] = \frac{\hbar}{i} \delta_{\mu,\nu}$$

を示すことができる。これより波動関数  $\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  に対するシュレディンガー方程式は

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} + \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - E_{\text{tot}} \right] \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = 0$$

と書くことができる。この式の左辺 [ ] の中は、 $\mathbf{R}$  を含まない部分と  $\mathbf{r}$  を含まない部分の和で書かれている。よって固有関数として変数分離形

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \psi_R(\mathbf{R}) \psi_r(\mathbf{r})$$

のものがあるはずである。重心運動についてはポテンシャル項がないので自由粒子の波動関数として

$$\psi_R(\mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{P} \cdot \mathbf{R}/\hbar)$$

とおくと、 $\psi_r(\mathbf{r})$  に対する固有値問題は

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - E \right] \psi_r(\mathbf{r}) = 0$$

$$E = E_{\text{tot}} - \frac{P^2}{2M}$$

となる。以下、下付き添え字を省略し  $\psi_r(\mathbf{r}) \rightarrow \psi(\mathbf{r})$  と書く。クーロン問題も中心力場の問題なので、固有関数を動径部分  $R(r)$  と角度部分  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  の積で与えられるとしてよい。動径部分  $R(r)$  が満たすべき微分方程式は

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2d}{rdr} \right) R + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right) R = 0 \quad (3.55)$$

で与えられる。以下固有値が  $E < 0$  を満たす固有関数を探す ( $E > 0$  に対応する解は量子力学 III で扱うはずの散乱問題で導く)。さて (3.55) のような微分方程式はどのような手順で扱ったらよいだろう。それには調和振動子のシュレディンガー方程式の捌き方を思い起こせばよい。すなわち方針

1. まず変数を無次元化する。
2. つぎに漸近形を求める。
3. 波動関数を (漸近形) × (それ以外の部分) として、漸近部分を除いた (=factor out した) 微分方程式を求める。
4. 級数展開して、境界条件を満たす解と、それが存在する条件を求める。

というのが、調和振動子のときにも、水素原子のときにも当てはまる解析の方針である。

実際

1. 変数は長さの次元を持つので、これを無次元化するには、式の中で長さの次元を持った物理量を探せばよい。

$$\left[ 2\mu E/\hbar^2 \right] = L^{-2}$$

なので

$$r = \left( \frac{\hbar^2}{8\mu|E|} \right)^{1/2} \rho$$

として  $\rho$  を新たな変数とする。(3.55) を  $\hbar^2/(8\mu|E|)$  で割ると

$$\left( \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2d}{\rho d\rho} \right) R + \left( -\frac{1}{4} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) R = 0 \quad (3.56)$$

となる。ただしここで

$$\lambda = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \left( \frac{\mu}{2|E|} \right)^{1/2}$$

を導入した。λ はエネルギー固有値の絶対値を表す無次元量である。

2. つぎに漸近形を求める。 $\rho \rightarrow \infty$ の漸近形だけでなく、 $\rho \rightarrow 0$ での漸近形も求める。その理由は(3.56)をみると原点で特異的になっている関数 $\lambda/\rho$ 、 $l(l+1)/\rho^2$ があるからである。このあたりは調和振動子のときとはいささか異なる。

(a)  $\rho \sim 0$ のときの主要項を残すと

$$\left( \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2d}{\rho d\rho} \right) R - \frac{l(l+1)}{\rho^2} R \sim 0 \quad (3.57)$$

となる。これは前節で扱ったものと同じで

$$R(\rho) \sim \rho^l, \rho^{-(l+1)}$$

原点で波動関数は有界なので  $R(\rho) \sim \rho^l$  を得る。

(b)  $\rho \rightarrow \infty$ のときの主要項を残すと

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} - \frac{R}{4} \sim 0 \quad (3.58)$$

となるので

$$R(\rho) \sim \exp(\pm\rho/2)$$

波動関数は無限遠で発散しないので、 $R(\rho) \sim \exp(-\rho/2)$  を得る。

3. ここで波動関数  $R(\rho)$  を

$$R(\rho) = \rho^l \exp(-\rho/2) w(\rho)$$

とおき、 $w(\rho)$  に対する微分方程式を求める。いささか面倒な計算の後

$$\rho \frac{dw^2}{d\rho^2} + (2l+2-\rho) \frac{dw}{d\rho} + (\lambda-l-1)w = 0 \quad (3.59)$$

を得る。

4. (3.59) に

$$w(\rho) = \sum_{n=0} c_n \rho^n \quad (3.60)$$

を代入して、係数  $c_n$  が満たす漸化式を求める。(3.60) からただちに得られる式

$$\frac{dw(\rho)}{d\rho} = \sum_{n=0} (n+1)c_{n+1}\rho^n, \quad \rho \frac{dw(\rho)}{d\rho} = \sum_{n=0} n c_n \rho^n$$

$$\rho \frac{d^2 w(\rho)}{d\rho^2} = \sum_{n=0} (n+1)n c_{n+1} \rho^n$$

から

$$\sum_{n=0} [(n+1)(n+2l+2)c_{n+1} + (\lambda-n-l-1)c_n] \rho^n = 0 \quad (3.61)$$

を得る。これが  $\rho$  の値に関わらず成立するためには  $[ ] = 0$  となることが必要である。よって漸化式

$$(n+1)(n+2l+2)c_{n+1} + (\lambda-n-l-1)c_n = 0$$

を得る．

さてこの漸化式を用いて  $\rho \rightarrow \infty$  における  $w(\rho)$  の漸近形を求める．まずは  $c_n$  が無限級数を与えるものとする． $\rho \rightarrow \infty$  では  $n$  が大きい項の寄与が支配的になる． $n$  が十分に大きく  $n+l-\lambda > 0$  となれば、 $c_n, c_{n+1}, c_{n+2} \dots$  は全て同符号になるので発散の可能性はある．さて  $n \gg 1$  のとき

$$\frac{c_n}{c_{n-1}} \sim \frac{1}{n}$$

より

$$c_n \sim \frac{K}{n!}$$

となるので  $w \sim K \exp(\rho)$  すなわち

$$\rho^l \exp(-\rho/2)w(\rho) \rightarrow \rho^l \exp(\rho/2)$$

となり、これは境界条件

$$\rho^l \exp(-\rho/2)w(\rho) \rightarrow 0$$

を満たさない．境界条件をみたすのは

$$\lambda = n_r + l + 1$$

となる非負整数が存在し  $w(\rho)$  が  $n_r$  次多項式になるときのみ．このとき

$$n_r + l + 1 = n$$

を主量子数と呼ぶ．さて

$$\lambda = \left( \frac{\mu}{2|E|} \right)^{1/2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hbar}$$

に戻ると、境界条件を満たす固有関数が存在するのは

$$E = -\frac{\mu}{2} \left( \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \right)^2 \frac{1}{n^2}, \quad n \geq l + 1 \quad (3.62)$$

となるときのみである．(3.62) はやや複雑な形をしているので、少々手を加えて整理する．(3.62) を

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{1}{\text{長さの次元をもつ物理量}}$$

の形にすると

$$(3.62) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2}{2n^2} \frac{\mu e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2}$$

となる．ここで

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}$$

を導入する． $a_0$  は  $\mu \rightarrow m_e$  とおきかえるとボーア半径に一致する長さのスケールである． $a_0 \sim 0.53 \times 10^{-10} \text{m}$  である．これを用いると (3.62) は

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$$



と書き直すことができる．ボア半径程度はなれた二つの電荷  $e$  の間に働くクーロン力が水素原子のエネルギー準位の大きさの程度を与えることがわかる． $Z = 1$  のとき

$$E_1 \sim -13.6\text{eV}$$

より

$$E_n \sim -\frac{Z^2}{n^2} \times 13.6\text{eV}$$

と書くこともできる．

特殊関数との関係

先に行った級数解法の結果を特殊関数を用いてまとめておく．(3.59) は合流型超幾何微分方程式

$$\rho \frac{d^2 y}{d\rho^2} + (\gamma - \rho) \frac{dy}{d\rho} - \alpha y = 0 \quad (3.63)$$

における  $\alpha = -n$ ,  $\gamma = 2l + 2$  の場合に相当している．この方程式の解のうち、原点で正則な解は

$$F(\alpha; \gamma | \rho) = 1 + \frac{\alpha \rho}{\gamma} + \frac{\alpha(\alpha+1)\rho^2}{2!\gamma(\gamma+1)} + \frac{\alpha(\alpha+1)(\alpha+2)\rho^3}{3!\gamma(\gamma+1)(\gamma+2)} + \dots \quad (3.64)$$

で与えられる．これを合流型超幾何関数という． $n$  を正の整数であるとしたとき、 $F(-n; \gamma | \rho)$  が  $n$  次の多項式になることはすぐにわかる．(3.59) の解は

$$w(\rho) \propto F(-n; 2l+2 | \rho) \quad (3.65)$$

で与えられる．

また (3.59) はラゲールの陪微分方程式

$$\rho \frac{dw^2}{d\rho^2} + (\beta + 1 - \rho) \frac{dw}{d\rho} + (\alpha - \beta)w = 0 \quad (3.66)$$

において

$$\alpha = n + l, \quad \beta = 2l + 1$$

とおいたものに等しい．(3.66) の (2 つの解のうち) 多項式解はラゲールの陪多項式 (associate Laguerre polynomial)

$$L_\alpha^\beta(\rho) = \frac{d^\beta L_\alpha(\rho)}{d\rho^\beta}, \quad L_\alpha(\rho) = \exp(\rho) \frac{d^\alpha}{d\rho^\alpha} (\rho^\alpha \exp(-\rho)) \quad (3.67)$$

で与えられる．ここに現れた  $L_\alpha(\rho)$  はラゲール多項式 (Laguerre polynomial) である．規格化条件

$$1 = \int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr$$

と直交関係の公式

$$\int_0^\infty d\rho \left[ e^{-\rho/2} \rho^{\beta+1} L_\alpha^\beta(\rho) \right] \left[ e^{-\rho/2} \rho^{\beta+1} L_{\alpha'}^\beta(\rho) \right] = \frac{(2\alpha - \beta + 1)(\alpha!)^3}{(\alpha - \beta)!} \delta_{\alpha\alpha'}$$

を用いると

$$R_{nl}(r) = -\sqrt{\frac{4(n-l-1)!}{n^4((n+l)!)^3}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^l \exp(-\rho/2) L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \quad (3.68)$$

となる。右辺のマイナスは  $\rho = 0$  付近を正にするための便宜上のものであって、特に一般的な慣用ではない。(3.68) に現れる  $\rho$  は

$$\rho = \frac{2Zr}{na_0}$$

である。エネルギー固有値が異なれば(すなわち  $n$  が異なれば)、 $\rho$  が意味するスケールも異なることに注意すること。角度部分まで含めた固有関数は  $(n, l, m)$  で指定され、

$$R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi), \quad n \geq l+1, -l \leq m \leq l \quad (3.69)$$

で与えられる。 $l$  を方位量子数  $m$  を磁気量子数という。 $l = 0, 1, 2, 3, \dots$  に対して符号 s, p, d, f, ... を用いる(分光学の用語。sharp, principal, diffuse, fundamental)。今の場合、たまたまエネルギーが  $n$  にしか依存しないが、一般の中心力場中のスペクトルは  $n, l$  の組で指定される。それを考慮して  $nl$  状態のうち、 $(n, l) = (1, 0)$  を 1S 状態、 $(n, l) = (2, 0)$  を 2S 状態, ...,  $(n, l) = (2, 1)$  を 2p 状態、 $(n, l) = (3, 1)$  を 3p 状態... $(n, l) = (3, 2)$  を 3d 状態と呼ぶ。

各エネルギー準位の性質

エネルギー準位は (3.62) で与えられる。 $n = 1, 2, 3, \dots$  が与えられればエネルギーは決まるが、それで状態がひとつに決まるわけではない。与えられた  $n$  の下で複数の  $l, m$  の値をとり得る、すなわちエネルギー準位は一般に縮退している。以下各エネルギー準位に属する状態の性質を調べる。

- $n = 1$  (基底状態) このとき  $(l, m)$  のとり得る値は  $l = m = 0$  に限られる。基底状態には縮退がない。 $\rho$  と  $r$  の関係は

$$\rho = \frac{2Zr}{a_0}$$

で与えられる。

$$L_1^1(\rho) = -1, \quad Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$R_{10}(r)Y_{00}(\theta, \phi) \propto \exp(-\rho/2) = \exp(-Zr/a_0)$$

動径方向に節はなく、角度成分も球対称。

- $n = 2$  (第一励起状態) この場合は  $l = 0, l = 1$  の二通りが許される。 $\rho$  と  $r$  の関係は

$$\rho = \frac{Zr}{a_0}$$

で与えられる。

1.  $l = 0$  のとき、 $m = 0$  であり、波動関数は

$$R_{20}(r)Y_{00}(\theta, \phi) \propto \exp(-\rho/2)L_2^1(\rho)Y_{00}(\theta, \phi) \propto \exp(-\rho/2)(2-\rho) \propto \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)\left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right)$$

で与えられる。動径方向に節がひとつ、角度成分は球対称。

2.  $l = 1$  のときは  $m = -1, 0, 1$  の 3 通りあり、それぞれの波動関数は

$$R_{21}(r)Y_{1m}(\theta, \phi) \propto \rho \exp(-\rho/2)L_3^3(\rho)Y_{1m}(\theta, \phi) \propto r \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right) \begin{cases} \sin \theta \exp(i\phi) & m = 1 \\ \cos \theta & m = 0 \\ \sin \theta \exp(-i\phi) & m = -1 \end{cases}$$

で与えられる。動径方向に節はなく、角度成分は方向依存性をもつ。

第一励起状態は 4 重に縮退している。

•  $n = 3$  (第二励起状態)  $l$  のとり得る値は  $l = 0, 1, 2$  である。 $\rho$  と  $r$  の関係は

$$\rho = \frac{2Zr}{3a_0}$$

で与えられる。

1.  $l = 0$  のとき、 $m = 0$  である。波動関数は

$$\begin{aligned} R_{30}(r)Y_{00}(\theta, \phi) &\propto \exp(-\rho/2)L_3^1(\rho)Y_{00}(\theta, \phi) \\ &\propto \exp(-\rho/2)(6 - 6\rho + \rho^2) \\ &\propto \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right) \left(27 - 18\left(\frac{Zr}{a_0}\right) + 2\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right) \end{aligned}$$

で与えられる。

2.  $l = 1$  のときは  $m = -1, 0, 1$  の 3 通りあり、それぞれの波動関数は

$$\begin{aligned} R_{31}(\rho)Y_{1m}(\theta, \phi) &\propto \rho \exp(-\rho/2)L_4^3(\rho)Y_{1m}(\theta, \phi) \\ &\propto \rho(4 - \rho) \exp(-\rho/2)Y_{1m}(\theta, \phi) \\ &\propto r \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right) \begin{cases} \sin \theta \exp(i\phi) & m = 1 \\ \cos \theta & m = 0 \\ \sin \theta \exp(-i\phi) & m = -1 \end{cases} \end{aligned}$$

で与えられる。

3.  $l = 2$  のときは  $m = -2, -1, 0, 1, 2$  の 5 通りあり、それぞれの波動関数は

$$\begin{aligned} R_{32}(r)Y_{2m}(\theta, \phi) &\propto \rho^2 \exp(-\rho/2)L_5^5(\rho)Y_{2m}(\theta, \phi) \\ &\propto \rho^2 \exp(-\rho/2)Y_{2m}(\theta, \phi) \\ &\propto r^2 \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right) \begin{cases} \sin^2 \theta \exp(i2\phi) & m = 2 \\ \sin \theta \cos \theta \exp(i\phi) & m = 1 \\ 3 \cos^2 \theta - 1 & m = 0 \\ \sin \theta \cos \theta \exp(-i\phi) & m = -1 \\ \sin^2 \theta \exp(-i2\phi) & m = -2 \end{cases} \end{aligned}$$

で与えられる。

第二励起状態は 9 重に縮退している。

- $n = 4$  (第三励起状態)  $l = 3, 2, 1, 0$  の値をとり得る。それぞれの場合に許される  $m$  がとり得る場合の数は 7, 5, 3, 1 だから、第三励起状態は 16 重に縮退している。

大きな縮退度

各エネルギー準位の縮退度が  $n^2$  で与えられるのはクーロンポテンシャルの特徴である (3次元井戸型ポテンシャル中のエネルギー準位において、

$$E_{2s} \neq E_{2p}, \quad E_{3s} \neq E_{3p} \neq E_{3d}$$

であることを思い起こしてほしい。) エネルギー準位が  $m$  に依らないのは、系が回転対称性を持つことに起因する。エネルギー準位が  $l$  によらず  $n$  だけで決まるのはクーロンポテンシャルの系において、さらに別の対称性が存在することを示唆している。その対称性や保存量についてここではこれ以上触れないが、エネルギー準位が縮退するとき、対称性や保存量の存在が背後にあることを憶えておいてほしい。

動径波動関数の振る舞い

図 3.5 には  $R_{nl}(r)$  が示されている。

- 原点近くの振る舞いが  $r^l$  で与えられること、よって  $l$  が大きいほど、より原点から遠ざかった分布になる。
- 波動関数の指数関数の部分が  $\exp(-2Zr/(na_0))$  で与えられること、よって  $n$  が大きくなると、指数関数の部分による効果が弱くなり、動径分布関数はより広がった分布を見せる。
- 原点を除くと動径波動関数のゼロ点の数は  $n - l - 1$  個である。

$$\int dr r^2 d\Omega |\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2 = \int dr r^2 R_{nl}^2(r) = 1$$

より  $r^2 R_{nl}^2(r) dr$  は半径  $r$ 、 $r + dr$  の二つの球面にはさまれた領域に電子が存在する確率とみなすことができる。よって  $r^2 R_{nl}^2(r)$  を動径分布関数と呼ぶ。それは図 3.6 に示されている。これをみると

- $n$  が大きくなるとピークの位置が原点から遠ざかること
- $n$  を固定して  $l$  を大きくしたときピーク位置が原点に近づくこと

がわかる。一番目の点は用意に予想できるが、二番目の点は動径分布関数をグラフにしてみないことにはやや気づきにくい。

角度依存性

角度依存性については二つの理由で図示することが難しい。一つは、 $\theta, \phi$  の二変数であることであり、もうひとつは  $Y_{lm}$  が一般には複素数であることである。与えられた  $nl$  状態において、縮退した状態の角度部分の直交基底が

$$Y_{l,l}, \quad Y_{l,l-1}, \dots, Y_{l,-l} \quad (3.70)$$

で与えられる。ただし今の場合、その縮退した状態の基底として  $\hat{L}_z$  の固有状態にとる必然性はない。 $\hat{L}_x$  の固有状態にとってもいいし、 $\hat{L}_y$  の固有状態にとってもいい。もっと便利な、たとえば全

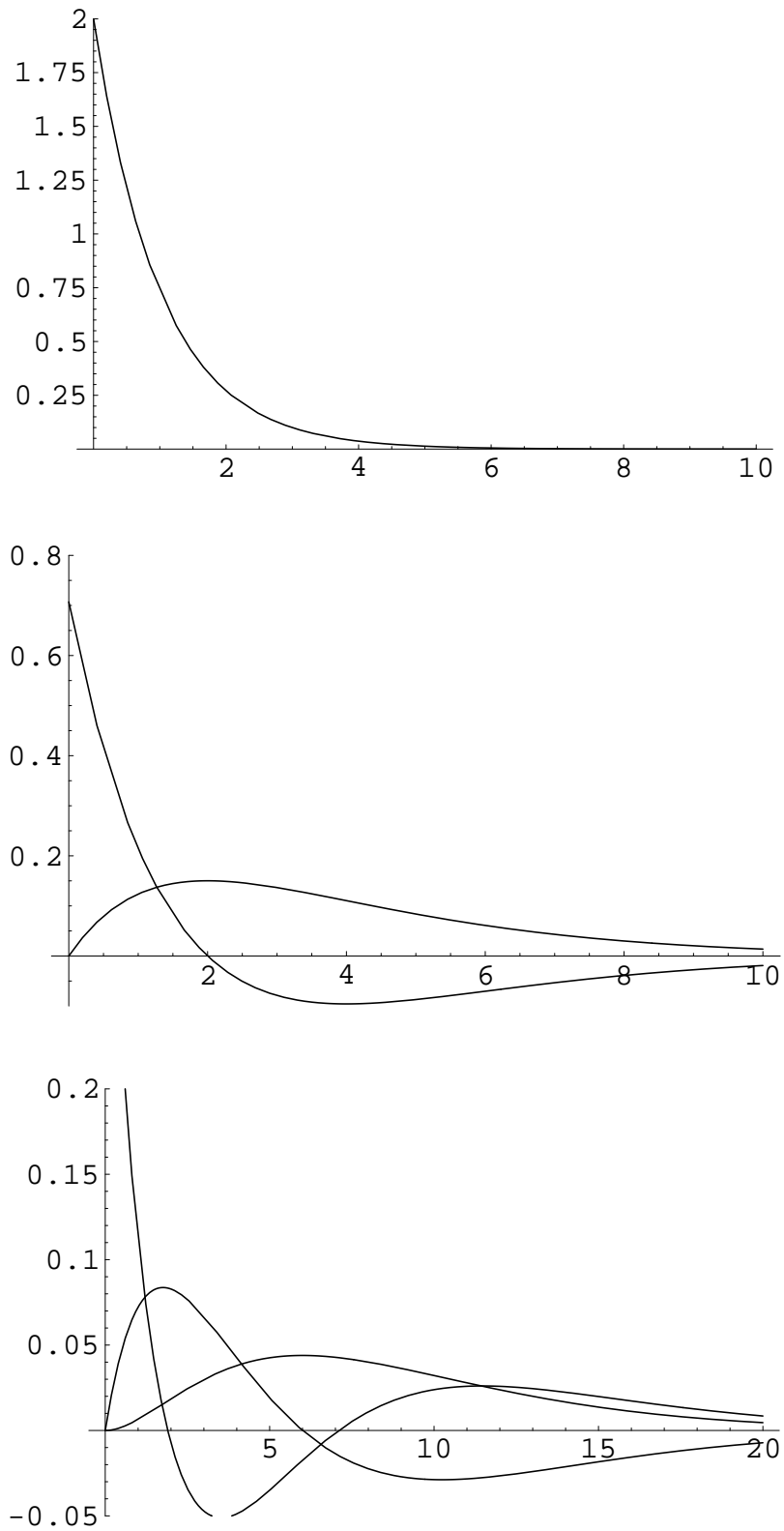


図 3.5: 水素原子の  $nl$  状態の動径波動関数  $R_{nl}(r)$ . 上は  $R_{10}(r)$ , 2 番目の図は  $R_{20}(r)$ ,  $R_{21}(r)$ , 下の図は  $R_{30}(r)$ ,  $R_{31}(r)$ ,  $R_{32}(r)$  を示している。横軸は  $Zr/a_0$  を表す。

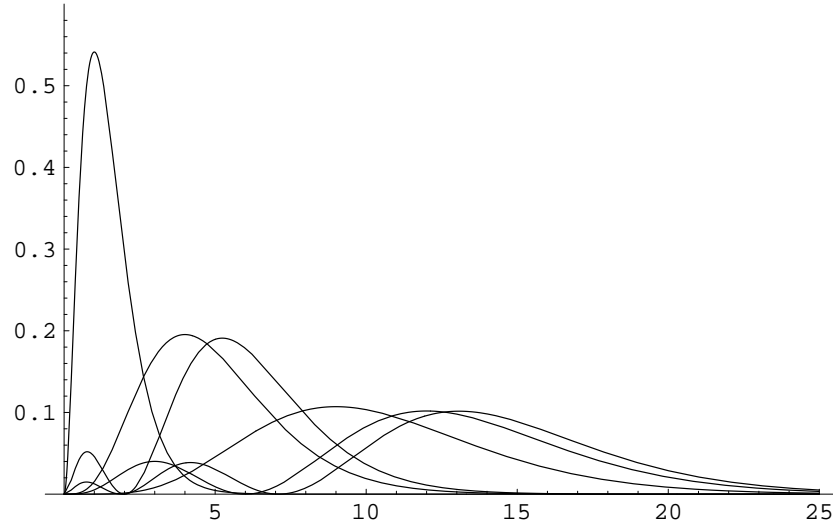


図 3.6: 水素原子の  $nl$  状態の動径分布関数  $r^2 R_{nl}(r)$ .  $nl = 10(1s), 20(2s), 21(2p), 30(3s), 31(3p), 32(3d)$ . 横軸は  $Zr/a_0$  を表す.

てが実数になるような基底をとってもいい。(3.70)の基底を変換して実関数の規格直交基底を作るには、球関数から実関数

$$Y_{lm}^+ = \frac{Y_{l,m} + Y_{l,-m}}{\sqrt{2}}, \quad Y_{lm}^- = \frac{Y_{l,m} - Y_{l,-m}}{\sqrt{2}i} \quad (3.71)$$

を作り、

$$Y_{l,l}^+, Y_{l,l-1}^+, \dots, Y_{l,1}^+, Y_{l,0}, Y_{l,1}^-, \dots, Y_{l,l}^-, \quad (3.72)$$

を基底とすればいい。 $l = 1$ の場合に3つの基底波動関数は

$$Y_{1,\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}, \quad Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

と採ってもよいが、

$$Y_{1,1}^+ = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}, \quad Y_{1,1}^- = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}, \quad Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \quad (3.73)$$

とした方が、各基底の性質を議論しやすい。(3.73)の3つの関数が、立体角の積分について、規格直交系をなすことは容易に示すことができる。同様にして  $l = 2$ の場合に5つの基底は

$$Y_{2,2}^+ = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2}, \quad Y_{2,1}^+ = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{zx}{r^2}, \quad Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2}, \quad Y_{2,1}^- = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2}, \quad Y_{2,2}^- = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xy}{r^2} \quad (3.74)$$

によって与えられるとしてよい。

問題 (3.74) が規格直交基底をなすことを示せ。

波動関数の角度部分を実関数にしたところで、まだ角度分布を図示するのは容易ではない。ここ

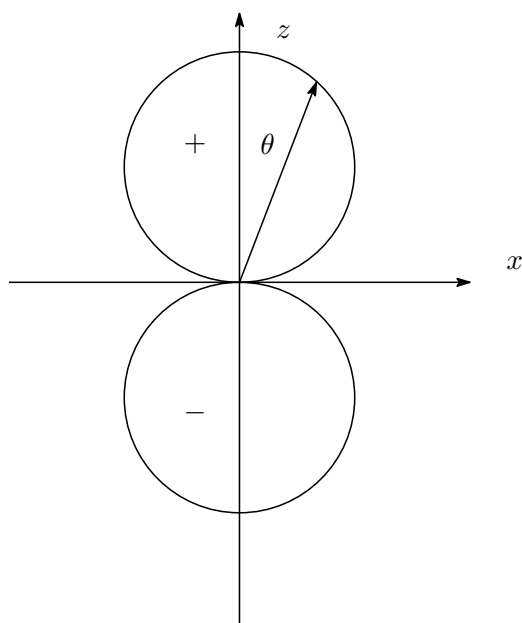


図 3.7:  $Y_{10}(\theta, \phi)$  の極座標図の  $zx$  面内における断面図

では極座標図と呼ばれる従来の表示法を紹介する。極座標図では、 $Y_{lm}^{\pm}(\theta, \phi)$  を、原点からの距離が方向  $\theta, \phi$  の関数として

$$r(\theta, \phi) = |Y_{lm}^{\pm}(\theta, \phi)|$$

として点の集合、すなわち曲面として表示し、 $Y_{lm}^{\pm}(\theta, \phi)$  の符号は図に  $+, -$  で示す。たとえば、

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$$

の極座標図を考える。この関数は  $z$  軸まわりに回転対称性を持つので、 $z$  軸を含む平面における極座標図を求め、それを  $z$  軸まわりに回転させたものが 3 次元空間における極座標図になる。たとえば  $zx$  面内  $\phi = 0$  で考えると

$$r(\theta) = a \cos \theta, \quad a = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}$$

であるから

$$x = r \sin \theta = a \sin \theta \cos \theta = \frac{a \sin 2\theta}{2}, \quad z = r \cos \theta = a \cos^2 \theta = \frac{a(1 + \cos 2\theta)}{2}$$

となる。これから  $\theta$  を消去すると

$$x^2 + \left(z - \frac{a}{2}\right)^2 = \left(\frac{a}{2}\right)^2$$

を得る。この結果が半径  $a/2$  の二つの円が原点で接している曲線を表していることはすぐにわかるだろう。その図は図 3.7 に示してある。





## 第4章 スピン

### 4.1 電磁場中の荷電粒子のハミルトニアン

電磁場  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ ,  $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$  の荷電粒子 (質量  $m$ , 電荷  $q$ ) の運動方程式は

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = q (\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{v}(\mathbf{r}) \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)) \quad (4.1)$$

で与えられる．さてこの系を量子力学的に扱うためにはこれを正準形式

$$\frac{dr_\mu}{dt} = \frac{\partial H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial p_\mu}, \quad \frac{dp_\mu}{dt} = -\frac{\partial H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial r_\mu}, \quad (4.2)$$

に書き直す必要がある．やや天下りだが、(4.1) を与えるハミルトニアンが

$$H = \frac{(\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t))^2}{2m} - q\phi(\mathbf{r}, t) \quad (4.3)$$

であることを以下示す．ここで  $\phi(\mathbf{r}, t)$ ,  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  はそれぞれスカラーポテンシャル、ベクトルポテンシャルであり、電磁場と

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla\phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A} \quad (4.4)$$

の関係式で結ばれている．実際 (4.3) を (4.2) に代入すると

$$\frac{dr_\mu}{dt} = \frac{p_\mu - qA_\mu}{m}, \quad \frac{dp_\mu}{dt} = \frac{q}{m} (p_\mu - qA_\mu) \frac{\partial A_\nu}{\partial r_\mu} - q \frac{\partial \phi}{\partial r_\mu} = q \frac{dr_\nu}{dt} \frac{\partial A_\nu}{\partial r_\mu} - q \frac{\partial \phi}{\partial r_\mu} \quad (4.5)$$

これらより、

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 r_\mu}{dt^2} &= \frac{dp_\mu}{dt} - q \frac{dA_\mu}{dt} \\ &= -q \left( \frac{\partial \phi}{\partial r_\mu} + \frac{\partial A_\mu}{\partial t} \right) + q \underbrace{\left( v_\nu \frac{\partial A_\nu}{\partial r_\mu} - v_\nu \frac{\partial A_\mu}{\partial r_\nu} \right)}_{(\mathbf{v} \times (\nabla \times \mathbf{A}))_\mu} \\ &= q (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})_\mu \end{aligned}$$

が導かれる．

## 4.2 磁気モーメントと軌道角運動量

(4.3)において $\phi = 0$ として、一粒子量子系における弱い磁場の効果を考える(何に比べて「弱い」かについては後ほど考察する)。波動関数に対する(時間に依存しない)Schrödinger方程式は

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + \frac{iq\hbar}{m} \mathbf{A} \cdot \nabla \psi(\mathbf{r}) + \frac{iq\hbar}{m} (\nabla \cdot \mathbf{A}) \psi(\mathbf{r}) + \frac{q^2 A^2}{2m} \psi - q\phi \psi = E\psi \quad (4.6)$$

で与えられる。ベクトルポテンシャルのゲージを

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$$

を満たすように採ると

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + \frac{iq\hbar}{m} \mathbf{A} \cdot \nabla \psi(\mathbf{r}) + \frac{q^2 A^2}{2m} \psi - q\phi \psi = E\psi \quad (4.7)$$

を得る。

以下、磁場が空間的に一様であるとする。そのときベクトルポテンシャルは

$$\mathbf{A} = \frac{\mathbf{B} \times \mathbf{r}}{2}$$

と置くことができる。このとき(4.7)において $B$ に比例する項を変形して

$$\frac{iq\hbar}{2m} \mathbf{B} \times \mathbf{r} \cdot \nabla \psi = -\frac{q}{2m} \mathbf{B} \cdot \mathbf{r} \times \frac{\hbar}{i} \nabla \psi = -\frac{q}{2m} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L} \psi$$

を得る。ここで古典電磁気学において磁場中の磁気モーメント $\mu$ のエネルギー

$$-\mu \cdot \mathbf{B}$$

と比較すると、軌道角運動量と磁気モーメントの関係式

$$\mu = \frac{q\mathbf{L}}{2m} \quad (4.8)$$

を得る。この関係式は古典電磁気学の範囲内でも理解できる。半径 $a$ の円周上を一定の速さ $v$ で動く電荷 $q$ は、環状電流 $I = qv/(2\pi a)$ に等しい。半径 $a$ が微小であるときこの環状電流が作る磁場は大きさが

$$m = I(\pi a^2) = \frac{qva}{2} = \frac{q(mva)}{2m} = \frac{q\mathbf{L}}{2m}$$

で与えられる磁気モーメントが作る磁場に等しい。よって円運動している荷電粒子は(4.8)で与えられる磁気モーメントを持つ。さて以下、

$$-\mathbf{B} \cdot \mu \quad (4.9)$$

の項の効果、影響について議論したい。そのために(4.7)において $B^2$ に比例する項

$$\frac{q^2 A^2}{2m} = \frac{q^2}{8m} (\mathbf{r} \times \mathbf{B})^2 \quad (4.10)$$

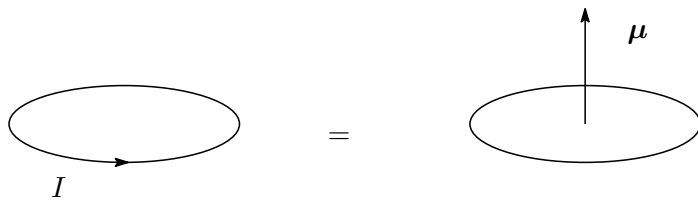


図 4.1: 微小環状電流と磁気モーメントの等価性。両者が遠方に作る磁場は等しい。これは古典電磁気学の結果。

が  $-B \cdot \mu$  に比べて無視できる条件を求める。  $B \parallel z$  とすると (4.10) は

$$\frac{q^2}{8m} (r^2 B^2 - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{B})^2) = \frac{q^2 B^2}{8m} (x^2 + y^2)$$

となる。ここで二つの項 (4.9) (4.10) の比

$$\frac{q^2 B^2 \langle x^2 + y^2 \rangle / (8m)}{q \langle L_z \rangle / (2m)} \quad (4.11)$$

を評価する。荷電粒子として束縛された電子を考えると  $q = e$ ,  $\langle x^2 + y^2 \rangle \sim a_0^2$  を得る。  $\langle L_z \rangle \sim \hbar$  であるから

$$(4.11) \sim \frac{q B a_0^2}{\hbar} \sim \frac{B}{9 \times 10^5 \text{T}}$$

となる。強力な永久磁石でも 1T(テスラ)= $10^4$ gauss (ガウス) 程度だから、この比は著しく小さい。よってボーア半径程度の領域に閉じ込められた電子については  $B^2$  に比例する効果は無視することができる (もちろん空間的に広がった電子についてはこの限りではない)。  $B$  の高次項 (今の場合は 2 次) が無視できるという意味で「弱い」磁場を考える。

### 4.3 ゼーマン効果

(この節では、電子の質量に相当するものとして換算質量  $\mu$  をとる。  $\mu$  と磁気モーメントを混同しないようにしてほしい)。中心力ポテンシャルによって束縛されている電子に対して (4.9) の効果を考える。たとえば水素原子における束縛準位に対する磁場の効果は

$$\frac{e \langle L_z \rangle}{2\mu} / (e^2 / 4\pi\epsilon_0 a_0) \sim \frac{B}{5 \times 10^5 \text{T}} \quad (4.12)$$

により、極めて小さく、前章で求めたエネルギー準位が磁場によって大きく変わることはないように思える。たとえば  $1S$  状態と  $2P$  状態のエネルギー準位が磁場に入れ替わるなどということはない。しかし縮退した準位が存在するとき、磁場の影響は (磁場がたとえ弱くても) 無視することはできない。さて水素原子に  $z$  方向に磁場がかかった状況を考えよう。このときの Schrödinger 方程式は

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{eB}{2\mu} \hat{L}_z \right] \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (4.13)$$

で与えられる。磁場がなかった場合の固有関数

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (4.14)$$

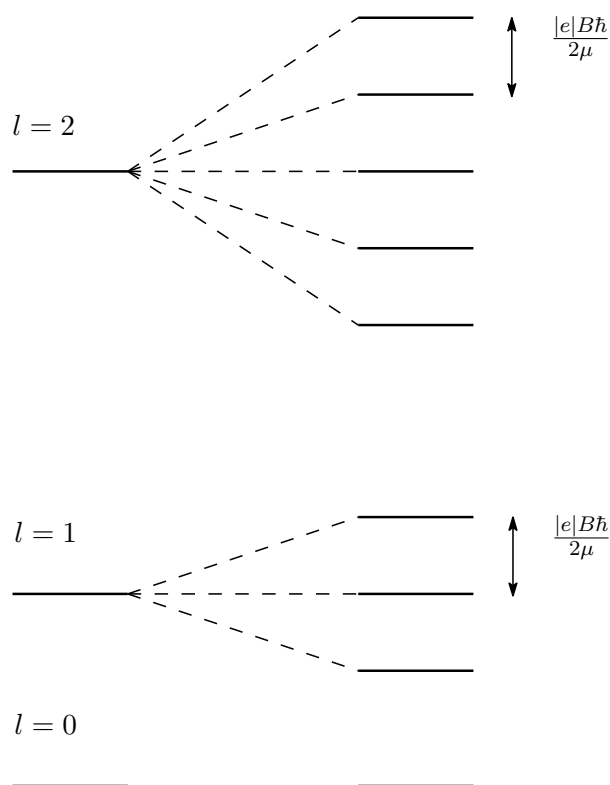


図 4.2: 磁場による正常ゼーマン効果。軌道角運動量  $l$  をもつ状態が  $2l + 1$  のエネルギー準位に分裂する様子を表すダイアグラム。

はそのまま (4.13) の固有関数になっている。実際、磁場に比例する項に対して

$$-\frac{eB}{2\mu} \hat{L}_z R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) = -\frac{eB}{2\mu} R_{nl}(r) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} Y_{lm}(\theta, \phi) = -\frac{\hbar m e B}{2\mu} R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (4.15)$$

となり無磁場のときの固有関数が磁場がある場合にも固有関数になっている。これは縮退した準位の基底としてあらかじめ  $\hat{L}_z$  の固有関数を用いたためである。さて今の考察から、磁場の効果は角運動量の縮退した  $(2l + 1)$  個の固有状態を  $2l + 1$  個のエネルギー準位に分裂させる働きをもつことがわかる。この効果をゼーマン効果という。特に奇数個の準位に分裂することを強調するとき、正常ゼーマン効果という。ところが実際には磁場をかけて偶数個の準位に分裂することがある。これは半奇整数の角運動量が磁気モーメントを持っていると考えると理解できる。しかし軌道角運動量は整数値の角運動量しか持ち得ないので、それとは別の角運動量を電子が持っていると考えしかない。その角運動量のことをスピン角運動量またはスピンという。電子は空間座標と、内部自由度であるスピン角運動量の状態によって指定される。内部自由度という意味あいを含めて「スピンとは電子の自転から生じる角運動量」などともいう。

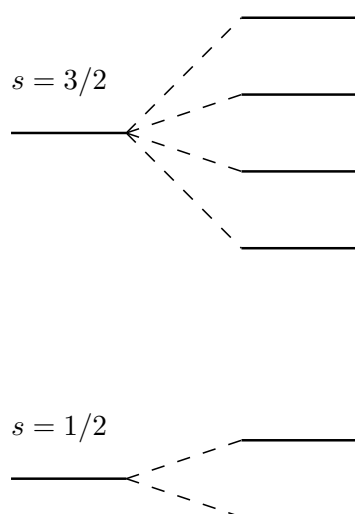


図 4.3: 磁場による異常ゼーマン効果。偶数個の状態に分裂する。これは半奇整数の角運動量の存在を示唆している。

#### 4.4 スピン 1/2 の固有関数

基礎ベクトル

電子がスピンという角運動量 (おおきさ 1/2)

$$\hat{S}_\mu, \quad \mu = x, y, z$$

を内部自由度として持っているならば、一電子の状態を記述する基礎ベクトルは

$$\hat{r}_\mu |\mathbf{r}, \sigma\rangle = r_\mu |\mathbf{r}, \sigma\rangle \quad \hat{S}^2 |\mathbf{r}, \sigma\rangle = \frac{\hbar^2}{2} \left(1 + \frac{1}{2}\right) |\mathbf{r}, \sigma\rangle, \quad \hat{S}_z |\mathbf{r}, \sigma\rangle = \hbar \sigma |\mathbf{r}, \sigma\rangle \quad \sigma = \pm \frac{1}{2}$$

ととるべきである。もちろんほかの取り方もある。たとえば水素原子なら

$$|E_n, l, m, \sigma\rangle = \int d\mathbf{r} \psi_{nlm}(\mathbf{r}) |\mathbf{r}, \sigma\rangle$$

を導入すれば

$$\hat{H} |E_n, l, m, \sigma\rangle = E_n |E_n, l, m, \sigma\rangle, \quad \hat{L}^2 |E_n, l, m, \sigma\rangle = \hbar^2 l(l+1) |E_n, l, m, \sigma\rangle$$

$$\hat{L}_z |E_n, l, m, \sigma\rangle = \hbar m |E_n, l, m, \sigma\rangle, \quad \hat{S}_z |E_n, l, m, \sigma\rangle = \hbar \sigma |E_n, l, m, \sigma\rangle$$

を満たす。これを基礎ベクトルとすることができる。さて軌道角運動量の固有波動関数は実空間における角度  $\theta, \phi$  を変数とする球面調和関数を用いて与えられたがスピンは内部自由度であってそのような実空間表示はない。古典的に対応する物理量がないのでスピンは軌道角運動量より抽象的な概念である。以下スピン 1/2 の波動関数の性質を見ていく。スピン演算子は  $E_n, l, m$  について対角的であるので、それらの部分は書かないことにし状態ベクトルを  $|\sigma\rangle$  と書く。スピンも一般化された角運動量の仲間であるから、一般化された角運動量の固有関数が満たす性質

$$\hat{J}^2 |J, M\rangle = \hbar^2 J(J+1) |J, M\rangle, \quad \hat{J}_z |J, M\rangle = \hbar M |J, M\rangle \quad (4.16)$$

$$\hat{J}_+|J, M\rangle = \hbar\sqrt{(J-M)(J+M+1)}|J, M+1\rangle, \quad \hat{J}_-|J, M\rangle = \hbar\sqrt{(J+M)(J-M+1)}|J, M-1\rangle. \quad (4.17)$$

において  $(J, M) = (1/2, \sigma)$  とした関係式

$$\hat{\mathbf{S}}^2|\sigma\rangle = \frac{3\hbar^2}{4}|\sigma\rangle, \quad \hat{S}_z|\sigma\rangle = \hbar\sigma|\sigma\rangle \quad (4.18)$$

$$\hat{S}_+|1/2\rangle = 0, \quad \hat{S}_+|-1/2\rangle = \hbar|1/2\rangle, \quad \hat{S}_-|1/2\rangle = \hbar|-1/2\rangle, \quad \hat{S}_-|-1/2\rangle = 0 \quad (4.19)$$

が成立する。

スピン波動関数

スピン  $1/2$  の粒子の状態ベクトル  $|\chi\rangle$  はこの基礎ベクトルを用いて

$$|\chi\rangle = \sum_{\sigma=\pm\frac{1}{2}} \chi(\sigma)|1/2, \sigma\rangle \quad (4.20)$$

のように展開できる。このときの展開係数  $\chi(\sigma)$  をスピン波動関数といい  $\sigma$  をスピン座標という。スピン演算子のスピン波動関数に対する作用 状態ベクトルに作用する演算子を波動関数に作用する演算子として読み替える。

スピンの状態ベクトルに作用する演算子  $\hat{f}$  が基礎ベクトルに作用した場合の行列要素

$$\hat{f}|\sigma\rangle = \sum_{\sigma'=\pm 1/2} f_{\sigma'\sigma}|\sigma'\rangle$$

がわかっているものとする。このとき一般の状態ベクトル (4.20) に対して  $\hat{f}$  を作用させると次のようになる。

$$\hat{f}|\chi\rangle = \sum_{\sigma=\pm 1/2} \chi(\sigma) \sum_{\sigma'=\pm 1/2} f_{\sigma'\sigma}|\sigma'\rangle = \sum_{\sigma=\pm 1/2} \left\{ \sum_{\sigma'=\pm 1/2} f_{\sigma'\sigma}\chi(\sigma') \right\} |\sigma\rangle \quad (4.21)$$

上の結果はもともと基礎ベクトルに作用する演算子は波動関数にかかる演算子

$$[\hat{f}\chi](\sigma) = \sum_{\sigma'=\pm 1/2} f_{\sigma'\sigma}\chi(\sigma')$$

とみなすことができることを意味する (基底を変換するとみても係数を変換すると見ても同等)。上の式における左辺は状態  $\chi$  に  $\hat{f}$  が作用した結果得られた状態の波動関数を意味するものとする。

例  $\hat{f} = \hat{s}_z$

$$\hat{s}_z|\chi\rangle = \sum_{\sigma} \chi(\sigma) \underbrace{\hat{s}_z|\sigma\rangle}_{\hbar\sigma|\sigma\rangle} = \sum_{\sigma} \hbar\sigma\chi(\sigma)|\sigma\rangle$$

より

$$[\hat{S}_z\chi](\sigma) = \hbar\sigma\chi(\sigma)$$

以下  $\chi(1/2) = u$ ,  $\chi(-1/2) = v$  とおき、スピン波動関数を 2 行の列ベクトル

$$\begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}$$

で表すと

$$\hat{S}_z \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} u \\ -v \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}}_{\sigma_z} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}$$

となるので、

$$\frac{\hbar}{2}\sigma_z$$

は  $\hat{S}_z$  の 2 行 2 列の行列表示である。  $\sigma_z$  はパウリ行列と呼ばれるもののひとつであり、その他には

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (4.22)$$

がある。さて  $\hat{S}_x, \hat{S}_y$  についても同様な行列表示を求めることができる。そのために  $\hat{S}_+, \hat{S}_-$  の行列表示をまず求める。(4.19) より、

$$\hat{S}_+ \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} v \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_- \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 0 \\ u \end{pmatrix} \quad (4.23)$$

を読み取ることができる。  $\hat{S}_+, \hat{S}_-$  の行列表示はそれぞれ

$$\hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.24)$$

となる。

$$\hat{S}_x = \frac{\hat{S}_+ + \hat{S}_-}{2}, \quad \hat{S}_y = \frac{\hat{S}_+ - \hat{S}_-}{2i}$$

を用いると、  $\hat{S}_x, \hat{S}_y$  の行列表示はそれぞれ

$$\frac{\hbar}{2}\sigma_x, \quad \frac{\hbar}{2}\sigma_y, \quad (4.25)$$

となることも導くことができる。スピン演算子がパウリ行列を用いて表すことができるのはスピンの大きさが 1/2 のときに限られる。パウリ行列には以下のようなさまざまな数学的性質

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.26)$$

$$\sigma_x\sigma_y + \sigma_y\sigma_x = 0, \quad \sigma_y\sigma_z + \sigma_z\sigma_y = 0, \quad \sigma_z\sigma_x + \sigma_x\sigma_z = 0$$

がある。これらの数学的性質が、スピン 1/2 の計算においてパウリ行列を有用なものにしている(その有用性については演習か各自独習で味わってほしい)。

固有関数の列ベクトル表示

列ベクトルで、スピン固有関数を求める。まずは  $\hat{S}_z$  の固有関数を求める。もちろんほとんど自明な問題である。

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \pm \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \quad (4.27)$$

これは

$$\begin{pmatrix} u \\ -v \end{pmatrix} = \pm \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \quad (4.28)$$

と書き換えることができるので、正、負それぞれの固有値に対する固有関数は

$$\begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (4.29)$$

として得られる。つぎは  $\hat{S}_x, \hat{S}_y$  の固有関数をまとめて求める。そのために固有値問題、

$$(\hat{S}_x \cos \phi + \hat{S}_y \sin \phi) \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \frac{\hbar \lambda}{2} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \quad (4.30)$$

すなわち

$$\begin{pmatrix} 0 & \cos \phi - i \sin \phi \\ \cos \phi + i \sin \phi & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \quad (4.31)$$

を考える。これを成分ごとに書き下すと

$$v \exp(-i\phi) = \lambda u, \quad u \exp(i\phi) = \lambda v$$

となり、これから  $\phi$  を消去して固有値に関する条件式

$$uv(\lambda^2 - 1) = 0$$

を得る。  $u, v$  のどちらかがゼロだと、もう一方もゼロになってしまうので、

$$\lambda = \pm 1$$

を得る。  $\lambda = 1$  のとき

$$v = \exp(i\phi)u$$

より

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \exp(i\phi) \end{pmatrix}$$

が規格化された固有関数になる。全体にかかる位相因子は任意なので

$$u_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \exp(-i\phi/2) \\ \exp(i\phi/2) \end{pmatrix}$$

を  $\lambda = 1$  に対する固有関数としてよい。  $\lambda = -1$  に対する固有関数は

$$u_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \exp(-i\phi/2) \\ -\exp(i\phi/2) \end{pmatrix}$$

として得られる。この状態における  $\hat{S}_x, \hat{S}_y$  の期待値は

$$\langle \hat{S}_x \rangle = \frac{\hbar}{2} (u^*, v^*) \begin{pmatrix} 0, 1 \\ 1, 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \frac{\hbar (uv^* + u^*v)}{2} = \pm \hbar \cos \phi/2 \quad (4.32)$$

$$\langle \hat{S}_y \rangle = \frac{\hbar (u^*v - uv^*)}{2i} = \pm \hbar \sin \phi/2$$

となる。ここで  $\phi \rightarrow \phi + 2\pi$  とすると、波動関数は符号を変えることが分かる。一方スピン演算子の期待値は元に戻る。波動関数あるいは状態ベクトルで位相因子だけ異なる状態は同一視できるので問題はないが、スピン 1/2 のこの性質は波動関数が空間表示 ( $\psi(\mathbf{r})$ ) できるものではないことを示している。



## 4.5 軌道角運動量とスピン角運動量の合成

中心力場中の電子のエネルギー固有値は、(水素様原子の場合と異なり)角運動量の大きさ  $l$  にも依存する。よってエネルギー固有状態

$$|E_{nl}, l, m, \sigma\rangle$$

は  $2(2l+1)$  重に縮退している。その縮退した準位の規格直交基底としてなにも  $\hat{L}_z$  と  $\hat{S}_z$  の固有状態を選ぶ必要はない。 $x$  軸に磁場がかかったときの効果を考えるときには  $\hat{L}_x$  と  $\hat{S}_x$  の同時固有状態を選べば便利であろう(それがそのまま磁場がかかった場合の固有状態になってる)。ここでは

$$\hat{J}_\mu = \hat{L}_\mu + \hat{S}_\mu, \quad \mu = x, y, z \quad (4.33)$$

として定義される合成角運動量を導入し、

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 \quad (4.34)$$

と  $\hat{J}_z$  の同時固有関数となる規格直交基底を求める。以下

- (4.33) が角運動量と考えていい理由を説明し
- なぜ (4.33) の固有状態をとるかを説明し
- 実際に  $L = 1$  のときの 6 重縮退した状態の規格直交基底を  $\hat{J}^2$  と  $\hat{J}_z$  の固有状態となるようにとる。

(4.33) の各成分は、交換関係

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z, \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar\hat{J}_x, \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar\hat{J}_y$$

を満たすので、 $\hat{J}_\mu$  は角運動量とみなすことができる。さて軌道角運動量とスピン角運動量の間にはスピン軌道相互作用

$$\lambda\hat{L} \cdot \hat{S}$$

が存在する。 $\lambda$  は縮退した準位に依存する(すなわち  $L, S$  に依存する)定数である。この相互作用を考慮したあとでも縮退した準位がエネルギー固有関数になるように基底をとれば便利であろう。ところでこのスピン軌道相互作用について

$$\hat{L} \cdot \hat{S} = \frac{\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2}{2}$$

と書き直すことができる上、縮退した準位はすでに  $\hat{L}^2, \hat{S}^2$  の固有関数であるので、あとは  $\hat{J}^2$  について対角化すればよい。さらに

$$[\hat{L} \cdot \hat{S}, \hat{J}_z] = 0 \quad (4.35)$$

であるので、 $\hat{J}^2$  と  $\hat{J}_z$  の同時固有関数をとるとスピン軌道相互作用を考慮してもエネルギー固有関数である規格直交基底になっているはずである。

さて  $l = 1$  の場合に、

$$|l = 1, m = 1, 0, -1, \sigma = \pm 1/2\rangle \quad (4.36)$$

の線形結合を作って  $\hat{J}^2$  と  $\hat{J}_z$  の同時固有関数を求める具体的な手順について説明する。まず (4.36) は

$$\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z$$

について既に固有関数になっているので、その固有値ごとに状態を整理する。

$$\begin{aligned} J_z = 3/2 & \quad |l = 1, m = 1, \sigma = 1/2\rangle \\ J_z = 1/2 & \quad |l = 1, m = 0, \sigma = 1/2\rangle \quad |l = 1, m = 1, \sigma = -1/2\rangle \\ J_z = -1/2 & \quad |l = 1, m = 0, \sigma = -1/2\rangle \quad |l = 1, m = -1, \sigma = 1/2\rangle \\ J_z = -3/2 & \quad |l = 1, m = -1, \sigma = -1/2\rangle \end{aligned} \quad (4.37)$$

となる。 $J_z = 3/2$  となる状態はひとつだけである。この状態はそれ自身だけで既に  $\hat{J}^2$  の固有関数になっている。実際

$$\hat{J}_+ |l = 1, m = 1, \sigma = 1/2\rangle = \hat{L}_+ |l = 1, m = 1, \sigma = 1/2\rangle + \hat{S}_+ |l = 1, m = 1, \sigma = 1/2\rangle = 0$$

と

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_z^2 + \hbar \hat{J}_z + \hat{J}_- \hat{J}_+$$

により

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 |l = 1, m = 1, \sigma = 1/2\rangle &= \left( \hat{J}_z^2 + \hbar \hat{J}_z \right) |l = 1, m = 1, \sigma = 1/2\rangle \\ &= \left( \hbar^2 \left( \frac{3}{2} \right)^2 + \hbar^2 \frac{3}{2} \right) |l = 1, m = 1, \sigma = 1/2\rangle \\ &= \hbar^2 \frac{3}{2} \left( 1 + \frac{3}{2} \right) |l = 1, m = 1, \sigma = 1/2\rangle \end{aligned}$$

を得る。同様にして  $J_z = -3/2$  の固有値を持つ状態  $|l = 1, m = -1, \sigma = -1/2\rangle$  が

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 |l = 1, m = -1, \sigma = -1/2\rangle &= \left( \hat{J}_z^2 + \hbar \hat{J}_z - \hat{J}_+ \hat{J}_- \right) |l = 1, m = -1, \sigma = -1/2\rangle \\ &= \left( \hbar^2 \left( \frac{3}{2} \right)^2 + \hbar^2 \frac{3}{2} \right) |l = 1, m = 1, \sigma = 1/2\rangle \\ &\quad - \underbrace{\hat{J}_+ \hat{J}_- |l = 1, m = -1, \sigma = -1/2\rangle}_{=0} \\ &= \hbar^2 \frac{3}{2} \left( 1 + \frac{3}{2} \right) |l = 1, m = 1, \sigma = 1/2\rangle \end{aligned} \quad (4.38)$$

$$(4.39)$$

を示すことができる。さて角運動量の固有状態

$$\hat{J}^2 |J, J\rangle = \hbar^2 J(J+1) |J, J\rangle, \quad \hat{J}_z |J, J\rangle = \hbar J |J, J\rangle$$

から、ほかの固有状態

$$|J, J-1\rangle, \quad |J, J-2\rangle, \dots, |J, -J\rangle$$

は  $|J, J\rangle$  に  $\hat{J}_-$  をかけることで生成することができる。その際に用いる公式は以下の (4.40)-(4.43) である。

$$|J, J_z - 1\rangle = \frac{\hat{J}_- |J, J_z\rangle}{\hbar\sqrt{(J - J_z + 1)(J + J_z)}} \quad (4.40)$$

$$\hat{J}_- = \hat{L}_- + \hat{S}_- \quad (4.41)$$

$$\hat{L}_- |L, L_z\rangle = \hbar\sqrt{(L - L_z + 1)(L + L_z)} |L, L_z - 1\rangle \quad (4.42)$$

$$\hat{S}_- |S, S_z\rangle = \hbar\sqrt{(S - S_z + 1)(S + S_z)} |S, S_z - 1\rangle \quad (4.43)$$

である。たとえば

$$\begin{aligned} |J = 3/2, J_z = 1/2\rangle &\propto \hat{J}_- |J = 3/2, J_z = 3/2\rangle \\ &= (\hat{L}_- + \hat{S}_-) |l = 1, m = 1, \sigma = 1/2\rangle \\ &= \sqrt{2}\hbar |l = 1, m = 0, \sigma = 1/2\rangle + \hbar |l = 1, m = 1, \sigma = -1/2\rangle \end{aligned}$$

より

$$|J = 3/2, J_z = 1/2\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} |l = 1, m = 0, \sigma = 1/2\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |l = 1, m = 1, \sigma = -1/2\rangle$$

であり、

$$\begin{aligned} |J = 3/2, J_z = -1/2\rangle &\propto \hat{J}_- |J = 3/2, J_z = 1/2\rangle \\ &= (\hat{L}_- + \hat{S}_-) \left( \sqrt{\frac{2}{3}} |l = 1, m = 0, \sigma = 1/2\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |l = 1, m = 1, \sigma = -1/2\rangle \right) \\ &\propto \sqrt{\frac{2}{3}} |l = 1, m = 0, \sigma = -1/2\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |l = 1, m = -1, \sigma = 1/2\rangle \end{aligned}$$

を得る。さらに  $\hat{J}_-$  をかけて

$$\begin{aligned} |J = 3/2, J_z = -3/2\rangle &\propto \hat{J}_- |J = 3/2, J_z = -1/2\rangle \\ &= (\hat{L}_- + \hat{S}_-) \left( \sqrt{\frac{2}{3}} |l = 1, m = 0, \sigma = -1/2\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |l = 1, m = -1, \sigma = 1/2\rangle \right) \\ &\propto |l = 1, m = -1, \sigma = -1/2\rangle \end{aligned}$$

を得ることができるが、これは (4.39) において既に求めた結果でもある。これで  $J = 3/2$  の 4 状態

$$\begin{aligned} J = 3/2, \quad J_z = +3/2 & |l = 1, m = 1, \sigma = 1/2\rangle \\ J = 3/2, \quad J_z = +1/2 & \sqrt{\frac{2}{3}} |l = 1, m = 0, \sigma = 1/2\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |l = 1, m = 1, \sigma = -1/2\rangle \\ J = 3/2, \quad J_z = -1/2 & \sqrt{\frac{2}{3}} |l = 1, m = 0, \sigma = -1/2\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |l = 1, m = -1, \sigma = 1/2\rangle \\ J = 3/2, \quad J_z = -3/2 & |l = 1, m = -1, \sigma = -1/2\rangle \end{aligned} \quad (4.44)$$

が全て得られた。あとは残りの二つの状態を求める。

ここまでの作業を規格直交系から別の規格直交系の変換であることに注目し、 $J_z = 1/2$  の状態について考える。規格直交系の変換

$$\begin{aligned} &\{|l = 1, m = 0, \sigma = 1/2\rangle, |l = 1, m = 1, \sigma = -1/2\rangle\} \\ &\rightarrow \left\{ \sqrt{\frac{2}{3}} |l = 1, m = 0, \sigma = 1/2\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |l = 1, m = 1, \sigma = -1/2\rangle, \quad ? \right\} \end{aligned}$$

として眺めると、求めるべきスピン関数が

$$\sqrt{\frac{1}{3}}|l=1, m=0, \sigma=1/2\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|l=1, m=1, \sigma=-1/2\rangle$$

であることがわかる。これが  $J_z = 1/2$  の状態であることと

$$\hat{J}_+ \left( \sqrt{\frac{1}{3}}|l=1, m=0, \sigma=1/2\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|l=1, m=1, \sigma=-1/2\rangle \right) = 0$$

であることから、 $J = J_z = 1/2$  の固有関数であることがわかる。またこれに  $\hat{J}_-$  を作用させると

$$\begin{aligned} |J=1/2, J_z=-1/2\rangle &= \frac{\hat{J}_-}{\hbar} |J=1/2, J_z=1/2\rangle \\ &= \frac{\hat{L}_- + \hat{S}_-}{\hbar} \left( \sqrt{\frac{1}{3}}|l=1, m=0, \sigma=1/2\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|l=1, m=1, \sigma=-1/2\rangle \right) \\ &= \sqrt{\frac{2}{3}}|l=1, m=-1, \sigma=1/2\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}}|l=1, m=0, \sigma=-1/2\rangle \end{aligned}$$

を得る。これで (4.36) から、新たな規格直交基底

$$\begin{aligned} &|J=3/2, J_z=+3/2\rangle \\ &|J=3/2, J_z=+1/2\rangle, \quad |J=1/2, J_z=+1/2\rangle \\ &|J=3/2, J_z=-1/2\rangle, \quad |J=1/2, J_z=-1/2\rangle \\ &|J=3/2, J_z=-3/2\rangle \end{aligned}$$

を得る作業が完了したことになる。

一般に二つの角運動量

$$\begin{aligned} &\hat{L}_x, \quad \hat{L}_y, \quad \hat{L}_z \\ &\hat{S}_x, \quad \hat{S}_y, \quad \hat{S}_z \end{aligned}$$

に対して  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{S}^2$ ,  $\hat{S}_z$  の同時固有関数

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 |L, L_z, S, S_z\rangle &= \hbar^2 L(L+1) |L, L_z, S, S_z\rangle \\ \hat{L}_z |L, L_z, S, S_z\rangle &= \hbar L_z |L, L_z, S, S_z\rangle \\ \hat{S}^2 |L, L_z, S, S_z\rangle &= \hbar^2 S(S+1) |L, L_z, S, S_z\rangle \\ \hat{S}_z |L, L_z, S, S_z\rangle &= \hbar S_z |L, L_z, S, S_z\rangle, \end{aligned}$$

がなす規格直交基底から、合成角運動量

$$\hat{J}_\mu = \hat{L}_\mu + \hat{S}_\mu, \quad \mu = x, y, z$$

の固有関数

$$\hat{J}^2 |J, J_z\rangle = \hbar^2 J(J+1) |J, J_z\rangle$$

になるような規格直交基底へ変換することを角運動量の合成という。上の例は  $L=1, S=1/2$  の場合に相当する。一般には、合成する二つの角運動量は、両方とも軌道角運動量でもいいし、両

方ともスピン角運動量でもよい。角運動量の合成は規格直交基底間の変換であるから、新たな基底はもとの基底を用いて

$$|J, J_z\rangle = \sum_{L_z, S_z} C(J, J_z; L, L_z, S, S_z) |L, L_z, S, S_z\rangle$$

と書くことができる。このときの展開係数を Clebsch-Gordan 係数といい、数表として関連文献に掲載されていることが多い。しかし  $L, S$  が小さい数のときには自ら構成すると合成の手順の感覚が理解できるのでよい。合成の際に用いる公式は (4.40)(4.41)(4.42)(4.43) である。

合成の手順は

(1)  $|L, L_z, S, S_z\rangle$  を  $J_z$  の固有値によって分類する。

(2)  $J = L + S$  の状態の構成

- $|L, L, S, S\rangle = |J = L + S, J_z = L + S\rangle$  である。
- $|J = L + S, J_z = L + S\rangle$  から

$$|J = L + S, J_z = L + S - 1\rangle, \quad |J = L + S, J_z = L + S - 2\rangle, \dots |J = L + S, J_z = -(L + S)\rangle$$

を生成する。

(3)  $J = L + S - 1$  の状態の構成

- $J_z = L + S - 1$  となる状態のうち、 $|J = L + S, J_z = L + S - 1\rangle$  と直交する状態を作る。それが  $|J = L + S - 1, J_z = L + S - 1\rangle$  である。
- $|J = L + S - 1, J_z = L + S - 1\rangle$  から

$$|J = L + S - 1, J_z = L + S - 1\rangle, \quad |J = L + S - 1, J_z = L + S - 2\rangle, \dots |J = L + S - 1, J_z = -(L + S - 1)\rangle$$

を生成する。

(4)  $J = L + S - 2$  の状態の構成

- $J_z = L + S - 2$  となる状態のうち、 $|J = L + S, J_z = L + S - 2\rangle$  と  $|J = L + S - 1, J_z = L + S - 2\rangle$  に直交する状態を作る。それが  $|J = L + S - 2, J_z = L + S - 2\rangle$  である。
- $|J = L + S - 2, J_z = L + S - 2\rangle$  から

$$|J = L + S - 2, J_z = L + S - 3\rangle, \quad |J = L + S - 2, J_z = L + S - 4\rangle, \dots |J = L + S - 2, J_z = -(L + S - 2)\rangle$$

を生成する。

(5) これを繰り返して、 $J$  の大きい状態から小さい状態の順に構成し、 $L + S$  が半奇整数のとき、 $J = 1/2$  で作業が終了、 $L + S$  が整数のとき、 $J = 0$  で作業が終了する。

書き出してみると一見ややこしそうだが、前の例はまさにこの手順に従っている。ぜひとも各自、具体例を構成してほしい。



## 第5章 摂動論

いままで Schrödinger 方程式が解ける例として、一次元調和振動子、三次元井戸型ポテンシャル、水素原子を取り上げた。しかし Schrödinger 方程式が解ける例は数少なく、何らかの方法で近似的な手法を用いて系の性質を調べる必要がある。いくら計算機が発達したといっても、やみくもに計算しても何の情報も得られない。ここでは近似的な解析手法としての摂動論を学ぶ。

### 5.1 時間に依存しない摂動論 I(縮退がない場合)

ハミルトニアン  $\hat{H}_0$  を性質のよく分かっているハミルトニアンとし、その固有エネルギーと固有関数

$$\hat{H}_0 \phi_n = E_n^{(0)} \phi_n \quad (5.1)$$

は既にわかっており、エネルギー準位に縮退がないことがわかっているものとする。このとき

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \quad (5.2)$$

と書かれるハミルトニアンの固有エネルギーと固有関数

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) \psi_n(\lambda) = E_n(\lambda) \psi_n(\lambda) \quad (5.3)$$

を求めることがこの節のテーマである。ここで  $\lambda$  は無次元パラメータである。 $\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1$  の固有関数や固有エネルギーを解析的に求められないとき、近似解法を用いる。図 5.1 はエネルギー準位の  $\lambda$  依存性を示している。 $\lambda = 0$  のときには、 $E_n(\lambda = 0)$  はわかっているが  $E_n(\lambda)$  の関数形はわからない。しかし  $E_n(\lambda = 0) = E_n^0$  と  $\phi_n$  が得られていれば、すくなくとも  $\lambda$  が小さいときの  $E_n(\lambda)$  の振る舞いはわかる。図中の点線は  $E_n(\lambda) \sim E_n^0 + \lambda E_n^{(1)}$  と直線近似したものを表している。その直線の傾き  $E_n^{(1)}$  は解析的に求めることができる。さらに曲線  $E_n(\lambda)$  を 2 次曲線近似

$$E_n(\lambda) \sim E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)}$$

するときの関数形も、解析的に求めることができる。 $|\lambda| \ll 1$  であれば、これらの近似で十分  $E_n(\lambda)$  の振る舞いをとらえることができるであろう。一般に各エネルギー準位は  $\lambda$  のべき展開

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (5.4)$$

が可能であるとし、べき展開の各項  $E_n^{(i)}$  を解析的に求めることを摂動法という。以下  $\hat{H}_1$  を摂動ハミルトニアンという。 $\hat{H}_0$  を非摂動ハミルトニアンといい、 $\psi_n$  に対して  $\phi_n$  を非摂動状態という。摂動法は (5.3) の固有値だけでなく固有関数も扱う。固有関数を

$$\psi_n(\lambda) = N(\lambda) \left\{ \phi_n + \sum_{k(\neq n)} c_{nk}(\lambda) \phi_k \right\} \quad (5.5)$$

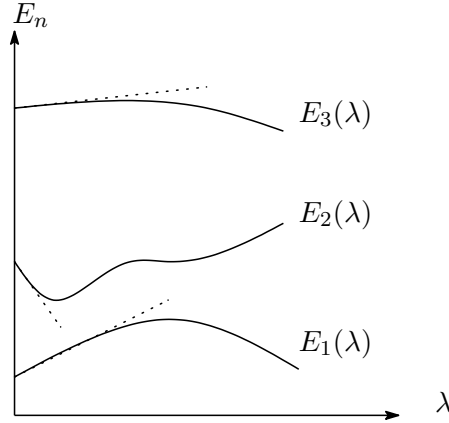


図 5.1: エネルギー準位の  $\lambda$  依存性。点線は一次摂動の結果を表す。

書き表す。  $N(\lambda)$  は規格化定数、  $c_{nk}(\lambda)$  は、  $\lambda$  がゼロでないときに、どれだけ、  $\phi_n$  以外の成分が  $\psi_n$  のなかに混じるかを表す係数である。それぞれ、

$$N(\lambda = 0) = 1, \quad c_{nk}(\lambda = 0) = 0$$

を満たす。係数、  $c_{nk}(\lambda)$  も  $\lambda$  についてのべき展開が可能であるとし

$$c_{nk}(\lambda) = \lambda c_{nk}^{(1)} + \lambda^2 c_{nk}^{(2)} + \dots \quad (5.6)$$

とおき、  $c_{nk}^{(i)}$   $i = 1, 2, \dots$  を求めることも摂動法の守備範囲である。さてエネルギー固有値、固有関数をべき展開の形に表したものを時間に依存しない Schrödinger 方程式に代入したもの

$$\begin{aligned} & \left( \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \right) \left( \phi_n + \lambda \sum_{k(\neq n)} c_{nk}^{(1)} \phi_k + \lambda^2 \sum_{k(\neq n)} c_{nk}^{(2)} \phi_k + \dots \right) \\ &= \left( E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \right) \left( \phi_n + \lambda \sum_{k(\neq n)} c_{nk}^{(1)} \phi_k + \lambda^2 \sum_{k(\neq n)} c_{nk}^{(2)} \phi_k \dots \right) \end{aligned} \quad (5.7)$$

の両辺を  $\lambda$  のべきの各項ごとに整理する。両辺において  $\lambda^0$  に比例する項は

$$\hat{H}_0 \phi_n = E_n^{(0)} \phi_n$$

であり、これはもとの Schrödinger 方程式そのものである。(5.7) の両辺において  $\lambda^1$  に比例する項は

$$\hat{H}_0 \sum_{k(\neq n)} c_{nk}^{(1)} \phi_k + \hat{H}_1 \phi_n = E_n^{(0)} \sum_{k(\neq n)} c_{nk}^{(1)} \phi_k + E_n^{(1)} \phi_n \quad (5.8)$$

となる。左辺第二項

$$\hat{H}_1 \phi_n$$

を  $\phi_k$  の線形結合で展開すると

$$\hat{H}_1 \phi_n = \sum_k \langle \phi_k | \hat{H}_1 | \phi_n \rangle \phi_k$$



となる。ここで基底の規格直交性

$$\langle \phi_k | \phi_n \rangle = \delta_{kn} \quad (5.9)$$

を用いた。さてここでの未知数は  $E_n^{(1)}$  と  $c_{nk}^{(1)}$  である。(5.8) の両辺のうち  $\phi_n$  に比例する成分をとりだすと

$$E_n^{(1)} = \langle \phi_n | \hat{H}_1 | \phi_n \rangle \quad (5.10)$$

を得る。また (5.8) の両辺のうち  $\phi_k$  に比例する成分をとりだすと

$$c_{nk}^{(1)} = \frac{\langle \phi_k | \hat{H}_1 | \phi_n \rangle}{E_n^0 - E_k^0} \quad (5.11)$$

ここで規格化条件について考える。

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = N^2(\lambda) \left\{ 1 + \lambda^2 \sum_{k(\neq n)} |c_{nk}^{(1)}|^2 + \dots \right\} = 1 \quad (5.12)$$

より

$$N(\lambda) = \left\{ 1 + \lambda^2 \sum_{k(\neq n)} |c_{nk}^{(1)}|^2 + \dots \right\}^{-1/2}$$

より、規格化定数は  $\lambda$  について一次の寄与を考える際には 1 とおいてよい。よって

$$\psi_n = \phi_n + \lambda \sum_{k(\neq n)} \frac{\langle \phi_k | \hat{H}_1 | \phi_n \rangle}{E_n^0 - E_k^0} \phi_k + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad (5.13)$$

と書くことができる。

(5.10) を一次摂動によるエネルギーシフトといい、(5.11) を一次摂動による固有関数の補正という。

### 例題 1

一次元調和振動子

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega_0^2 x^2}{2}$$

に摂動

$$\hat{V} = \lambda x^4 \quad (5.14)$$

が掛かったとき、一次摂動で基底状態の固有エネルギーはどれだけ変化するか？

$$\phi_0(x) = N_0 e^{-(x/l)^2/2}, \quad l = \left( \frac{\hbar}{m\omega} \right)^{1/2}, \quad N_0 = \pi^{-1/4} l^{-1/2} \quad (5.15)$$

より

$$E_{(0)}^{(1)} = \frac{3\lambda l^2}{4}.$$

第  $n$  励起状態における一次摂動

$$E_n^{(1)} = \frac{3(2n^2 + 2n + 1)\lambda l^2}{4}.$$

も同様に導くことができる。

### 例題 2

前問の例題において摂動ハミルトニアンが

$$\hat{V} = \lambda x \quad (5.16)$$

に置き換わったとき、基底状態の波動関数に対する一次摂動を求めよ。  
行列要素  $\langle \phi_n | x | \phi_n \rangle$  は  $n = 1$  以外はゼロになる。第一励起状態の波動関数

$$\phi_1(x) = N_1 x e^{-(x/l)^2/2}, \quad N_1 = \pi^{-1/4} 2^{1/2} l^{-3/2}$$

と (5.15) より

$$\langle \phi_1 | x | \phi_0 \rangle = \frac{l}{\sqrt{2}}$$

となり、

$$|\psi_0\rangle = |\phi_0\rangle - \frac{\lambda l}{\sqrt{2}\hbar\omega} |\phi_1\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

を得る。波動関数で表すと

$$\psi_0(x) = N_0 \left( 1 - \frac{\lambda x}{\hbar\omega} \right) e^{-(x/l)^2/2} + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad (5.17)$$

となる。これを図に描くと、基底状態の波動関数は、電位によりポテンシャルエネルギーが低い領域の重みが増えることがわかる。

つぎに 2 次摂動について考える。(5.7) の両辺において  $\lambda^2$  に比例する項をとりだすと

$$\hat{H}_0 \sum_{k(\neq n)} c_{nk}^{(2)} \phi_k + \hat{H}_1 \sum_{k(\neq n)} c_{nk}^{(1)} \phi_k = E_n^0 \sum_{k(\neq n)} c_{nk}^{(2)} \phi_k + E_n^{(1)} \sum_{k(\neq n)} c_{nk}^{(1)} \phi_k + E_n^{(2)} \phi_n \quad (5.18)$$

を得る。ここで未知数は  $E_n^{(2)}$  と  $c_{nk}^{(2)}$  である。ここでもまた (5.18) の両辺の  $\phi_n$  成分、 $\phi_{k(\neq n)}$  成分を比較すればよい。(5.18) の左辺第二項は

$$\hat{H}_1 \sum_{k(\neq n)} c_{nk}^{(1)} \phi_k = \sum_{l(\neq n)} c_{nl}^{(1)} \hat{H}_1 \phi_l = \sum_{l(\neq n)} c_{nl}^{(1)} \sum_k \langle \phi_k | \hat{H}_1 | \phi_l \rangle \phi_k \quad (5.19)$$

として得られる。両辺の  $\phi_n$  成分を比較して

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \sum_{k(\neq n)} \langle \phi_n | \hat{H}_1 | \phi_k \rangle c_{nk}^{(1)} = \sum_{k(\neq n)} \frac{\langle \phi_n | \hat{H}_1 | \phi_k \rangle \langle \phi_k | \hat{H}_1 | \phi_n \rangle}{E_n^0 - E_k^0} \\ &= \sum_{k(\neq n)} \frac{|\langle \phi_n | \hat{H}_1 | \phi_k \rangle|^2}{E_n^0 - E_k^0} \end{aligned} \quad (5.20)$$

を得る。ただし

$$\langle \phi_k | \hat{H}_1 | \phi_n \rangle = \langle \phi_n | \hat{H}_1 | \phi_k \rangle^*$$

を用いた。 $\lambda^2 E_n^{(2)}$  を 2 次摂動によるエネルギーシフトという。  
問題 (5.18) の両辺の  $\phi_{k(\neq n)}$  成分を比較して、 $c_{nk}^{(2)}$  を求めよ。

## 例題

(5.16) で摂動ハミルトニアンが与えられるとき一次元調和振動子の基底状態に対する 2 次摂動によるエネルギーシフトは、

$$\lambda^2 E_n^{(2)} = \lambda^2 \sum_{n(\neq 0)} \frac{|\langle \phi_n | x | \phi_0 \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} = \lambda^2 \frac{|\langle \phi_1 | x | \phi_0 \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_1^{(0)}} = -\frac{\lambda^2 l^2}{2\hbar\omega} \quad (5.21)$$

で与えられる。基底状態に対する 2 次摂動は負またはゼロである。この例題はその一例を述べている。ここで  $q$  を粒子の電荷、 $\varepsilon$  を電場とし  $\lambda = -q\varepsilon$  で与えられるとすると基底状態のエネルギーの電場依存性から電気双極子モーメント

$$p = -\frac{\partial E_0}{\partial \varepsilon} = \frac{q^2 l^2 \varepsilon}{\hbar\omega} \quad (5.22)$$

となる。この例では、(5.21) は電場によって引き起こされた分極の効果でエネルギーが下がったと解釈することができる。

ここまでで、摂動計算の手続きはわかったと思う。その結果からわかることを述べる。一次摂動のエネルギー (5.10) は非摂動状態だけで決まる。一次摂動までの近似が有効なのは、 $|\lambda| \ll 1$  というよりはむしろ

$$\left| \frac{\lambda \langle \phi_n | \hat{H}_1 | \phi_n \rangle}{E_n - E_{n\pm 1}} \right| \ll 1$$

が成立するときである。摂動法では常に、二つのエネルギースケールの比

$$\frac{|\text{行列要素のおおきさ}|}{|\text{エネルギー準位間隔}|}$$

が重要になる。それは波動関数に対する一次摂動 (5.11) や 2 次摂動のエネルギー (5.20) についても当てはまる。非摂動状態  $n$  に対する (5.11) や (5.20) に大きな寄与をするのは  $E_n^{(0)} - E_k^{(0)}$  が小さい状態  $k$  である。

2 次摂動のエネルギー (5.20) については、各項の寄与の符号はエネルギー差だけで決まってしまう。たとえば、基底状態に対する 2 次摂動のエネルギーシフト

$$E_g^{(2)} = \sum_{k(\neq g)} \frac{|\langle \phi_n | \hat{H}_1 | \phi_k \rangle|^2}{E_g^0 - E_k^0} < 0$$

は負になる。図 5.1 においても、基底状態のエネルギー準位を表す曲線が常に上に凸になっているのはそのためである。また隣接した二つのエネルギー準位があれば、それぞれの状態  $n, n+1$  への 2 次摂動のエネルギーは

$$E_n^{(2)} = \sum_{k(\neq n)} \frac{|\langle \phi_n | \hat{H}_1 | \phi_k \rangle|^2}{E_n^0 - E_k^0} \sim \frac{|\langle \phi_n | \hat{H}_1 | \phi_{n+1} \rangle|^2}{E_n^0 - E_{n+1}^0} < 0$$

$$E_{n+1}^{(2)} = \sum_{k(\neq n+1)} \frac{|\langle \phi_{n+1} | \hat{H}_1 | \phi_k \rangle|^2}{E_{n+1}^0 - E_k^0} \sim \frac{|\langle \phi_{n+1} | \hat{H}_1 | \phi_n \rangle|^2}{E_n^0 - E_{n+1}^0} > 0$$

となる。すなわち図 5.2 に示すように、隣接した二つの準位のうち、下の準位は 2 次摂動によって、より低エネルギーに、上の準位はより高エネルギーにシフトする。これを準位反発という。

摂動論は単なる計算手法のひとつといわれるが、その結果から得られる知見を用いて「計算せずに系の性質を知る」ことができる。さらにそれらの知見をもとに他の近似計算や数値計算の妥当性を調べることができるし、よりよい近似法を発見する手がかりを得ることもできる。

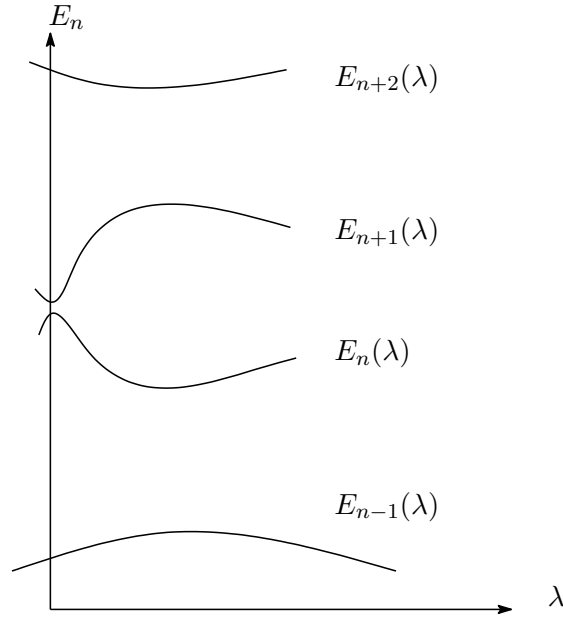


図 5.2: 隣接した二つのエネルギー準位  $n, n + 1$  の準位反発。  $|E_{n+2} - E_{n+1}|, |E_n - E_{n-1}| \gg |E_{n+1} - E_n|$  という状況を考えている。

## 5.2 時間に依存しない摂動論 II(縮退がある場合)

系が回転対称性をもっているとき、各エネルギー準位には一般に縮退がある。またハミルトニアンがスピンの依存しない場合、電子のエネルギー準位には縮退がある。エネルギー準位に縮退がある場合に前節の摂動論をどのように適用したらよいかがこの問題である。結論を先に言ってしまうと、ちょっとだけ下ごしらえすれば前節の結果はそのまま使える。その下ごしらえとは「縮退準位の基底の変換」である。

前節の結果 (5.11) や (5.20) を縮退した準位が存在する場合には、一般には破綻することは明らかであろう。エネルギー準位のインデックスを  $n$ 、縮退エネルギー準位内  $n$  の基底のインデックスを  $i, j$  とすると、(5.11) や (5.20) において

$$\frac{\langle \phi_{n,i} | \hat{H}_1 | \phi_{n,j} \rangle}{E_{n,i} - E_{n,j}}$$

という項が含まれる。分母はゼロであるので、分子がゼロでないと発散するので、摂動論は適用できない。そこで、基底を縮退準位内でユニタリ変換

$$\tilde{\phi}_{n,i} = \sum_j c_{ji} \phi_{n,j} \quad (5.23)$$

し、少なくとも縮退準位内  $n$  で異なる状態  $i, j$  の間では

$$\langle \tilde{\phi}_{n,i} | \hat{H}_1 | \tilde{\phi}_{n,j} \rangle = 0 \quad (5.24)$$

あるいは

$$n = n', i \neq j \rightarrow \langle \tilde{\phi}_{n,i} | \hat{H}_1 | \tilde{\phi}_{n',j} \rangle = 0$$

となるように縮退準位の規格直交基底  $\{\tilde{\phi}_{n,i}\}$  を採ることにしよう。(5.23), (5.24) を満たす  $\tilde{\phi}_{n,i}$  を求めるには、 $\langle i|\mathcal{H}|j\rangle = \langle \phi_{n,i}|\mathcal{H}|\phi_{n,j}\rangle$  と略記して、固有値問題

$$\begin{pmatrix} \langle 1|\mathcal{H}|1\rangle & \langle 1|\mathcal{H}|2\rangle & \cdots \\ \langle 2|\mathcal{H}|1\rangle & \langle 2|\mathcal{H}|2\rangle & \cdots \\ \cdot & \cdot & \cdots \\ \cdot & \cdot & \cdots \\ \cdot & \cdot & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix} \quad (5.25)$$

を解けばいい。この固有値問題の特性方程式

$$\begin{vmatrix} \langle 1|\mathcal{H}|1\rangle - E & \langle 1|\mathcal{H}|2\rangle & \cdots \\ \langle 2|\mathcal{H}|1\rangle & \langle 2|\mathcal{H}|2\rangle - E & \cdots \\ \cdot & \cdot & \cdots \\ \cdot & \cdot & \cdots \\ \cdot & \cdot & \cdots \end{vmatrix} = 0 \quad (5.26)$$

を特に永年方程式という。いったん基底  $\tilde{\phi}_{n,i}$  を求めてしまえば、あとは、前節と同じやり方で

$$E_{n,i}^{(1)} = \langle \tilde{\phi}_{n,i}|\mathcal{H}_1|\tilde{\phi}_{n,i}\rangle \quad (5.27)$$

$$E_{n,i}^{(2)} = \sum_{k(\neq n)} \sum_j \frac{|\langle \tilde{\phi}_{n,i}|\hat{H}_1|\tilde{\phi}_{k,j}\rangle|^2}{E_n^0 - E_k^0} \quad (5.28)$$

$$\tilde{\psi}_{n,i} = \tilde{\phi}_{n,i} + \lambda \sum_{k(\neq n)} \sum_j \frac{\langle \tilde{\phi}_{k,j}|\hat{H}_1|\tilde{\phi}_{n,i}\rangle}{E_n^0 - E_k^0} + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad (5.29)$$

などの結果を得ることができる。

例題 水素原子  $n=2$  状態のシュタルク効果

水素原子の  $n=2$  の状態は、 $2s$  (1 状態),  $2p$  (3 状態) の4つの状態がエネルギー的に縮退している。これに電場

$$\hat{V} = e\epsilon_0 z \quad (5.30)$$

をかけたときに、エネルギー準位がどのように分裂するかを述べよ。

縮退準位の基底を  $n, l, m$  で指定する。その波動関数は

$$\phi_{200} = \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{4\pi}a_0^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/(2a_0)} \quad (5.31)$$

$$\begin{pmatrix} \phi_{2,1,1} \\ \phi_{2,1,0} \\ \phi_{2,1,-1} \end{pmatrix} = \frac{1}{2^{3/2}a_0^{3/2}\sqrt{4\pi}} e^{-r/(2a_0)} \begin{pmatrix} (x+iy)/\sqrt{2}a_0 \\ z/a_0 \\ (x-iy)/\sqrt{2}a_0 \end{pmatrix} \quad (5.32)$$

で与えられる。この4状態の基底にとったとき、摂動ハミルトニアン (5.30) の行列要素は、基底の順序を

$$\phi_{2,0,0}, \quad \phi_{2,1,+1}, \quad \phi_{2,1,0}, \quad \phi_{2,1,-1}$$

とするとき

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -3e\varepsilon_0 a_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -3e\varepsilon_0 a_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.33)$$

で与えられる。これを対角的にする基底と、対応する期待値  $\langle \tilde{\phi} | \hat{V} | \tilde{\phi} \rangle$  は次のとおりである：

基底関数	$\hat{V}$ の期待値
$\frac{\phi_{200} + \phi_{210}}{\sqrt{2}}$	$-3e\varepsilon_0 a_0$
$\phi_{211}$	0
$\phi_{21-1}$	0
$\frac{\phi_{200} - \phi_{210}}{\sqrt{2}}$	$+3e\varepsilon_0 a_0$

(5.34)

図5.3も参照のこと。さてこの例題では、摂動ハミルトニアン<sup>2</sup>の行列要素のほとんどがゼロであったので、本来4行4列の行列の対角化をするべきところがすでにブロック対角化されていて、実際の計算はせいぜい2行2列の行列の対角化で済んでしまった。この事情は、縮退基底は  $\hat{L}_z$  の固有関数であり、かつ

$$[\hat{V}, \hat{L}_z] = 0 \quad (5.35)$$

を満たすことからくる。縮退準位の基底を

$$\hat{L}_z |L_z\rangle = \hbar L_z |L_z\rangle, \quad \hat{L}_z |L'_z\rangle = \hbar L'_z |L'_z\rangle \quad (5.36)$$

に採り、(5.35)の両辺を  $\langle L_z |, |L'_z\rangle$  ではさむと

$$\hbar(L'_z - L_z) \langle L_z | \hat{V} | L'_z \rangle = 0 \quad (5.37)$$

となるので、 $L_z \neq L'_z$  のとき

$$\langle L_z | \hat{V} | L'_z \rangle = 0$$

すなわち、 $\hat{L}_z$  に対して異なる固有値をもつ固有関数の間で、摂動ハミルトニアンはゼロになる。今の例題の場合、 $L_z = \pm 1$  の固有状態はそれぞれひとつしかないので、非対角行列要素を持たない。 $L_z = 0$  の固有状態は  $\phi_{200}, \phi_{210}$  の二つあるので、両者の間でのみ非対角行列要素が存在しうる。

なお、 $\phi_{200}, \phi_{210}$  は  $\hat{L}^2$  の固有関数で、かつ固有値が異なる。しかし

$$[\hat{V}, \hat{L}^2] \neq 0 \quad (5.38)$$

であるので、一般には、軌道各運動量の大きさが異なる二つの状態間で、 $\hat{V}$  の行列要素がゼロでない値を持つことはありうる。

例題2 スピン軌道相互作用による縮退準位の分裂

スピンまで含めると、回転対称性をもつハミルトニアンのもとで(4.36)は6重に縮退している。この縮退準位が摂動ハミルトニアン

$$\hat{V} = \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} \quad (5.39)$$

によってどのように分裂し、一次摂動のエネルギーシフトがいくらになるかを求めよ。

(4.36)を基底にとり、 $\hat{V}$ の行列要素を求め、対角化してもよいが、前例題の知見を生かしてより見通しのよい方法をとる。まず(5.39)を、合成角運動量

$$\hat{J}_\mu = \hat{L}_\mu + \hat{S}_\mu, \quad \mu = x, y, z$$

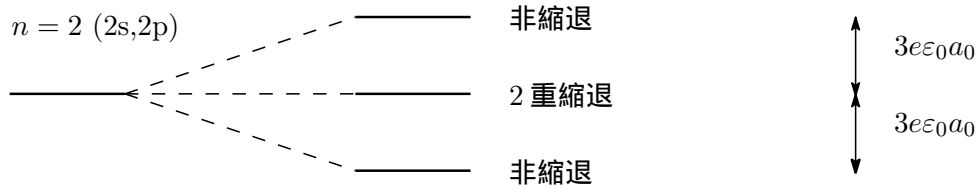


図 5.3: 電場による縮退の分裂 (シュタルク効果). スピン自由度は無視している。水素原子  $n = 2$  の 4 重縮退の状態が、2つの非縮退状態と、1つの 2重縮退の状態に分裂する。

を用いて

$$\hat{V} = \lambda \frac{\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2}{2} \tag{5.40}$$

と書き直す。縮退準位内では

$$\hat{L}^2 \rightarrow \hbar l(l+1) = 2\hbar^2 \quad \hat{S}^2 \rightarrow \frac{3\hbar^2}{4}$$

と置けるので、 $\hat{V}$  を対角的にする基底を求めるには、縮退準位内で、 $\hat{J}^2$  の固有状態を求めればよい。ただし一般には  $\hat{J}^2$  の固有状態は縮退しているので、 $\hat{J}^2$  と  $\hat{J}_z$  の同時固有状態を求める。さて軌道角運動量とスピン角運動量の同時固有状態から、合成角運動量の固有状態を求める作業は角運動量の合成として前章で説明した。今の場合、6重縮退の状態は  $J = 3/2$  の 4 状態と  $J = 1/2$  の 2 状態に分かれる。 $\hat{J}^2$  に対する固有値  $\hbar^2 J(J+1)$  の状態に対して、

$$\hat{V} \rightarrow \frac{\lambda\hbar^2}{2} \left( J(J+1) - \frac{11}{4} \right) \tag{5.41}$$

おくことができるので、一次摂動によるエネルギーシフトは

$$\begin{aligned} \lambda E^{(1)} &= \frac{\lambda\hbar^2}{2} \quad J = 3/2 (4 \text{ 重縮退}) \\ \lambda E^{(1)} &= -\lambda\hbar^2, \quad J = 1/2 (2 \text{ 重縮退}) \end{aligned}$$

で与えられる。

### 5.3 時間に依存する摂動論

励起された原子がどのような光をどのような強度で放出するか。これに答えるために電磁波を摂動ハミルトニアンと扱う手法が必要になる。摂動ハミルトニアンが時間に依存するとき、これを扱う手法を紹介する。まず非摂動ハミルトニアン  $\hat{H}_0$  の固有値と固有関数

$$\hat{H}_0 \phi_n = E_n^{(0)} \phi_n \tag{5.42}$$

は既知であるものとする。摂動ハミルトニアン  $\hat{V}(t)$  を加えた以下の Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = [\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}(t)] \psi(t) \tag{5.43}$$

を以下、近似的に解く。非摂動固有関数  $\phi_n$  が規格直交系

$$\langle \phi_m | \phi_n \rangle = \delta_{mn} \quad (5.44)$$

をなすものとして、波動関数

$$\psi(t) = \sum_n c_n(t) \exp(-iE_n^{(0)}t/\hbar) \phi_n \quad (5.45)$$

を展開し、係数  $c_n(t)$  についての微分方程式を解く。ここで  $\hat{V}(t) = 0$  のとき、 $c_n(t)$  は定数となるように、位相因子  $\exp(-iE_n^{(0)}t/\hbar)$  をあらかじめ前に括りだしておく。(5.45) を (5.43) に代入し

$$\sum_n \left[ i\hbar \frac{dc_n(t)}{dt} + E_n^{(0)}c_n(t) \right] \exp(-iE_n^{(0)}t/\hbar) \phi_n = \hat{H}\psi(t) = \sum_n \left[ E_n^{(0)} + \lambda V(t) \right] c_n(t) \exp(-iE_n^{(0)}t/\hbar) \phi_n \quad (5.46)$$

を得る。両辺の下線を引いた部分は打ち消しあい、

$$i\hbar \sum_n \frac{dc_n(t)}{dt} \exp(-iE_n^{(0)}t/\hbar) \phi_n = \lambda \sum_n V(t)c_n(t) \exp(-iE_n^{(0)}t/\hbar) \phi_n \quad (5.47)$$

を得る。 $\langle \phi_m |$  との内積をとり、規格直交性 (5.44) を用いると

$$i\hbar \frac{dc_m(t)}{dt} = \lambda \sum_n c_n(t) \exp(i(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})t/\hbar) \langle \phi_m | V(t) | \phi_n \rangle \quad (5.48)$$

を得る。ここまでは近似を使わない厳密な結果である。ここからは  $\lambda$  の一次までの精度で  $c_n^{(0)}(t)$  を計算する。 $\lambda^0$  の項は

$$c_n(0) = \delta_{nk} \quad (5.49)$$

である。初期時間  $t_0 = 0$  とおいた。初期時間を  $t_0 = -\infty$  とする流儀もあるのでそのときは

$$\lim_{t_0 \rightarrow -\infty} c_n(t_0) = \delta_{nk} \quad (5.50)$$

となる。(5.48) の両辺を  $\lambda$  の一次までの精度で扱うとき、右辺にはすでに  $\lambda$  が掛かっているので  $c_n(t) = \delta_{nk}$  とおいてよい。すると  $\sum_n$  の和は消えて

$$m \neq k, \quad i\hbar \frac{dc_m^{(1)}(t)}{dt} = \lambda \exp(i(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})t/\hbar) \langle \phi_m | V(t) | \phi_n \rangle \quad (5.51)$$

となる。この方程式は摂動ハミルトニアンによって  $k$  以外の状態にどれほどの確率振幅が存在するかを表す。これは簡単に積分できて、初期条件  $c_m(t) = 0$  も考慮すると

$$c_m^{(1)}(t) = \frac{\lambda}{i\hbar} \int_0^t dt' \exp(i(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})t'/\hbar) \langle \phi_m | V(t') | \phi_n \rangle \quad (5.52)$$

を得る。ここまですべて時間に依存する摂動論の一般的な内容である。ここで二つの具体的を論じる。

例題 1 水素原子に電場をかける

摂動ハミルトニアンは

$$\hat{V} = e\varepsilon_0 z e^{-t^2/\tau^2} \quad (5.53)$$



で与えられるものとする。すなわち  $t = 0$  の前後  $\tau$  程度の時間しか電場はかかっていない。 $t_0$  として  $-\infty$  をとり、はじめは基底状態にいるという初期条件

$$|\psi(t = -\infty)\rangle = |\phi_{100}\rangle$$

のもので、時刻  $t$  において励起状態にいる確率を求める。ここで電場がかかる前のエネルギー固有状態を 3 つの量子数  $(n, l, m)$  (エネルギー量子数、角運動量の大きさを表す量子数、角運動量の  $z$  成分を表す量子数) を用いて  $|\phi_{lmn}\rangle$  と表すものとする。

ここでは励起状態として  $n = 2$  の状態に制限して考える。まず摂動ハミルトニアンの上列要素は

$$\langle\phi_{210}|\hat{V}(t)|\phi_{100}\rangle \quad (5.54)$$

以外はゼロになる。波動関数の表式

$$\phi_{100} = \frac{2}{\sqrt{4\pi}a_0^{3/2}}e^{-r/a_0}, \quad \phi_{210} = \frac{1}{2^{3/2}a_0^{3/2}\sqrt{4\pi}}(z/a_0)e^{-r/(2a_0)} \quad (5.55)$$

を用いると

$$\langle\phi_{210}|\hat{V}(t)|\phi_{100}\rangle = \frac{2^{15/2}}{3^5}e\varepsilon_0a_0e^{-t^2/\tau^2} \quad (5.56)$$

を得る。これを用いて得られる式

$$c_{210}^{(1)}(t) = \frac{2^{15/2}}{3^5} \frac{e\varepsilon_0a_0}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' e^{-t'^2/\tau^2} e^{-i\Delta\omega t'}, \quad \Delta\omega = (E_{210}^{(0)} - E_{100}^{(0)})/\hbar \quad (5.57)$$

において、 $t \gg \tau$ 、すなわち電場のスイッチを切ってから十分時間がたったときの状態を評価する。

$$\int_{-\infty}^t dt' e^{-t'^2/\tau^2} e^{-i\delta\omega t'} \sim \sqrt{\pi}\tau e^{-(\Delta\omega)^2\tau^2/4} \quad (5.58)$$

を用いて

$$|c_{210}^{(1)}(t)|^2 = \frac{2^{15}\pi}{3^{10}} \left| \frac{e\varepsilon_0a_0\tau}{\hbar} \right|^2 e^{-(\Delta\omega)^2\tau^2/2} \quad (5.59)$$

を得る。以下の議論では数因子  $\frac{2^{15}\pi}{3^{10}} \sim 1.74$  は重要ではない。水素原子において  $\Delta\omega \sim 10\text{eV}/\hbar \sim 10^{16}\text{s}^{-1}$  より、たいていの状況では

$$\Delta\omega\tau \gg 1$$

すなわち、電場の時間変化は十分緩やかと考えてよい。そのとき励起状態にいる確率は、(5.59) における  $e^{-(\Delta\omega)^2\tau^2/2}$  の因子のために非常に小さくなる。今はひとつの励起状態に注目したが、他の励起状態にいる確率についても同様なことがいえる。すなわち

「 $\tau$  が十分長いと系は基底状態にとどまる」(断熱定理)

ことがわかる。摂動ハミルトニアンの時間変化を表す特徴的な時間を  $\tau$  とすると、(5.59) にみるように、初期状態  $k$  以外の状態  $n$  にいる確率は

$$|c_n^{(0)}|^2 \sim \left| \frac{\langle\hat{V}\rangle_\tau}{\hbar} \right|^2 \times (\Delta\omega\tau \text{ の関数}) \quad (5.60)$$

の形で与えられる。

### 例題 2

摂動ハミルトニアンが

$$\hat{V}(t) = \begin{cases} \hat{V}_0 e^{-t/\tau} & t < 0 \\ \hat{V}_0 & t > 0 \end{cases} \quad (5.61)$$

で与えられる。 $\hat{V}_0$  は時間に依存しないものとする。 $t = -\infty$  において  $k$  状態にいるとして、 $t = 0$  で  $n (\neq k)$  状態にいる確率を求めよ。

$$|c_n^{(1)}(t=0)|^2 = \left| \frac{\langle \phi_n | \hat{V}_0 | \phi_k \rangle \tau}{\hbar} \right|^2 \frac{1}{1 + (\omega_{kn} \tau)^2} \quad (5.62)$$

ここで、 $\omega_{kn} \tau \gg 1$  のとき、

$$c_n^{(1)}(t=0) \rightarrow \left| \frac{\langle \phi_n | \hat{V}_0 | \phi_k \rangle}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \right|^2 \quad (5.63)$$

となる。これは時間に依存しない摂動論から得られる結果

$$|\psi_k\rangle = |\phi_k\rangle + \sum_{n(\neq k)} \frac{\langle \phi_n | \hat{V} | \phi_k \rangle |\phi_n\rangle}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (5.64)$$

に一致する。 $k$  が非摂動系における基底状態を表すとすれば断熱定理の一例となる。

以下では摂動ハミルトニアンの時間依存性が調和的である場合

$$V(t) = \hat{V}_0 \exp(-i\omega t) + \hat{V}_0^\dagger \exp(i\omega t) \quad (5.65)$$

を考える。原子、分子に交流電磁場をかけた場合に相当する（電磁波を照射する場合も含まれる。） $\hat{V}_0$  はあらわには時間に依存しないものとする。この表式を (5.52) に代入すると

$$c_m(t) = \frac{\lambda}{i\hbar} \int_0^t dt' \exp(i\omega_{mk} t') \left[ \exp(-i\omega t') \langle \phi_m | \hat{V} | \phi_k \rangle + \exp(i\omega t') \langle \phi_m | \hat{V}^\dagger | \phi_k \rangle \right] \quad (5.66)$$

$$\omega_{mk} = (E_m^{(0)} - E_k^{(0)})/\hbar$$

を得る。上の式の積分を実行し、

$$\int_0^t dt' \exp(i(\omega_{mk} - \omega) t') = \exp(i(\omega_{mk} - \omega) t/2) \frac{\sin(\omega_{mk} - \omega) t/2}{(\omega_{mk} - \omega)/2} \quad (5.67)$$

を得る。これを用いて

$$\begin{aligned} c_m^{(1)} &= \frac{1}{i\hbar} \left( \exp(i(\omega_{mk} - \omega) t/2) \frac{\sin(\omega_{mk} - \omega) t/2}{(\omega_{mk} - \omega)/2} \langle \phi_m | \hat{V} | \phi_k \rangle \right. \\ &\quad \left. + \exp(i(\omega_{mk} + \omega) t/2) \frac{\sin(\omega_{mk} + \omega) t/2}{(\omega_{mk} + \omega)/2} \langle \phi_m | \hat{V}^\dagger | \phi_k \rangle \right) \end{aligned} \quad (5.68)$$

を得る。ここで任意の  $t$  について摂動論が成立するための条件は

$$\left| \frac{\langle \phi_m | \hat{V} | \phi_k \rangle}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)} \pm \hbar\omega} \right| \ll 1 \quad (5.69)$$

で与えられる。この結果から、非摂動状態  $k, m$  のエネルギー差が、摂動ハミルトニアン  $\hat{V}$  の周波数に  $\hbar$  をかけたものに近いき、

$$E_k^{(0)} - E_m^{(0)} \pm \hbar\omega \sim 0 \quad (5.70)$$

時間に依存する摂動論が破綻する時間領域がわかる。(5.70) を共鳴条件という。共鳴条件のもとで摂動論の結果が正しい時間領域は、

$$0 < t \ll \frac{\hbar}{\langle \phi_n | \hat{V} | \phi_k \rangle}$$

で与えられる。このとき、 $\lim_{x \rightarrow 0} \sin x / x = 1$  を用いると、

$$c_m^{(1)} = \frac{t \langle \phi_m | \hat{V} | \phi_k \rangle}{i\hbar} \quad (5.71)$$

を得る。その後、(5.71) がどのように時間発展していくかは、摂動論を超えた扱いが必要となる。以下では、共鳴条件を満たす二つの状態だけを考慮し、2準位系に時間に依存するポテンシャルがかかっている場合のシュレディンガー方程式を近似を用いることなく解く。

## 5.4 2準位系のラビ振動

非摂動状態の基底を  $i = 1, 2$  とし、非摂動ハミルトニアンと摂動ハミルトニアンは

$$\hat{\mathcal{H}}_0 |\phi_i\rangle = E_i^{(0)} |\phi_i\rangle, \quad \hat{V}(t) = \hat{V}_0 e^{i\omega t} + \hat{V}_0^\dagger e^{-i\omega t} \quad (5.72)$$

で与えられるものとする。時間依存しない  $\hat{V}_0$  は以下のような行列要素を持つものとする。

$$\langle \phi_i | \hat{V} | \phi_j \rangle = \delta_{12} V_{12}, \quad \langle \phi_i | \hat{V}^\dagger | \phi_j \rangle = \delta_{21} V_{12}^*, \quad (5.73)$$

(5.73) の条件をつけたのは話を単純にするためであり、その条件をつけずとも以下の話の本質は変わらない。状態ベクトルを

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{i=1}^2 c_i(t) e^{-iE_i^{(0)}t/\hbar} |\phi_i\rangle \quad (5.74)$$

とおき、その展開係数  $c_i(t)$   $i = 1, 2$  の時間発展を表す方程式を求める。ここで記号

$$\Delta\omega = \omega - \frac{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}}{\hbar}$$

を導入すると、時間に依存するシュレディンガー方程式は

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dc_1(t)}{dt} &= e^{i\Delta\omega t} V_{12} c_2(t) \\ i\hbar \frac{dc_2(t)}{dt} &= e^{-i\Delta\omega t} V_{12}^* c_1(t) \end{aligned} \quad (5.75)$$

で与えられる。 $c_1(t)$  を消去すると  $c_2(t)$  に対する方程式

$$\frac{d^2 c_2(t)}{dt^2} + i\Delta\omega \frac{dc_2(t)}{dt} + \frac{|V_{12}|^2}{\hbar^2} c_2(t) = 0 \quad (5.76)$$

を得る。これは定数係数の2階線形同次微分方程式であるから、

$$c_2(t) = e^{i\lambda t}$$

とおき、特性方程式

$$\lambda^2 + \Delta\omega\lambda - \frac{|V_{12}|^2}{\hbar^2} = 0$$

を求め、その解

$$\lambda = -\frac{\Delta\omega}{2} \pm \underbrace{\sqrt{(\Delta\omega)^2/4 + |V_{12}|^2/\hbar^2}}_{\Omega}$$

を用いれば、一般解

$$c_2(t) = e^{-i\Delta\omega t} (ae^{i\Omega t} + be^{-i\Omega t})$$

を得る。 $(a, b)$  は積分定数である。初期条件

$$c_2(t=0) = 0, \quad c_1(t=0) = 1 \rightarrow \frac{V_{12}^*}{i\hbar}$$

より、

$$c_2(t) = \frac{V_{12} \sin \Omega t}{i\hbar \Omega} \quad (5.77)$$

として得られ、これの絶対値の二乗

$$|c_2(t)|^2 = \frac{(|V_{12}|^2/\hbar^2) \sin^2 \Omega t}{\Omega^2} \quad (5.78)$$

が状態2にある確率を与える。これをラビの公式という。これと時間に依存する摂動論の結果が一致するのは

- $|\Delta\omega| \gg |V_{12}|/\hbar$  が成立。
- $|\Delta\omega| \gg |V_{12}|/\hbar$  は成り立たないが  $0 < t \ll \hbar/|V_{12}|$  の時間領域

であることがわかる。 $|c_2|$  の時間依存性が  $\Delta\omega$  ではなく、 $\Omega$  で与えられることに注意。特に共鳴条件が成り立つとき  $\Omega \sim |V_{12}|/\hbar$  であり、摂動ハミルトニアン of 行列要素の大きさが振動周期を決めている。

## 5.5 連続スペクトルへの遷移

非摂動状態のエネルギー間隔が十分密であり、かつ摂動ハミルトニアンが時間的に調和的に振動する時 (5.61) に、初期状態の非摂動状態から他の非摂動状態へ移る確率を求める。初期状態  $k$  以外の状態のひとつ  $m$  に状態がある確率振幅は前々節の (5.68) で与えられている。どんな状態  $m$  に対しても、初期の時間依存性は

$$|c_m^{(1)}(t)|^2 \propto t^2 \quad (5.79)$$

という依存性が導かれるが、エネルギー固有値の分布が十分密であるときは

$$\sum_{m(\neq k)} |c_m^{(1)}(t)|^2 \propto t \quad (5.80)$$

となる。(5.80)の左辺を  $t$  で割った量

$$\Gamma = \sum_{m(\neq k)} |c_m^{(1)}(t)|^2 / t \quad (5.81)$$

は、初期状態以外の状態に、単位時間辺りどれだけ遷移するかを表し、遷移確率という。以下は(5.80)(5.81)を導く。状況は以下のように与える。

- $\omega_{mk} = \pm\omega$  (共鳴条件) となる  $m$  は存在しない。
- どんな状態  $m$  に対しても

$$\left| \frac{V_{mk}}{\hbar(\omega_{mk} \pm \omega)} \right| \gg 1$$

が成り立ち、摂動法が適用可能である。ここで

$$V_{mk} = \langle \phi_m | \hat{V} | \phi_k \rangle$$

と略記した。

- エネルギー固有値の分布は十分密であり、摂動ハミルトニアンが作用し始めてからの時間  $t$  はどんな  $m$  に対しても

$$\left| E_{m+1}^{(0)} - E_m^{(0)} \right| \ll \frac{\hbar}{t} \quad (5.82)$$

を満たす。

- $|V_{mk}|$  の  $E_m^{(0)}$  依存性は十分緩やかで、エネルギーが  $\hbar/t$  程度変化しても、一定とみなすことができる。

さて、初期状態  $k$  以外の状態にある確率は前々節の(5.68)により、

$$\sum_{m(\neq k)} \frac{1}{\hbar^2} \left| \exp(i(\omega_{mk} - \omega)t/2) \frac{\sin(\omega_{mk} - \omega)t/2}{(\omega_{mk} - \omega)/2} V_{mk} + \exp(i(\omega_{mk} + \omega)t/2) \frac{\sin(\omega_{mk} + \omega)t/2}{(\omega_{mk} + \omega)/2} V_{km}^* \right|^2 \quad (5.83)$$

で与えられるのでこれを評価する。展開すると3つの項がでる。ひとつは

$$\sum_{m(\neq k)} \left( \frac{\sin(\omega_{mk} - \omega)t/2}{(\omega_{mk} - \omega)/2} \right)^2 \left| \frac{V_{mk}}{\hbar} \right|^2 \quad (5.84)$$

という形をしている。2つ目の項は、これを  $\omega \rightarrow -\omega$  としたものである。3つ目の項は

$$\exp(i\omega t) \frac{\sin[(\omega_{mk} - \omega)t/2]}{(\omega_{mk} - \omega)/2} \frac{\sin[(\omega_{mk} + \omega)t/2]}{(\omega_{mk} + \omega)/2} + \text{c.c.} \quad (5.85)$$

という因子を含んでいる。これは  $t$  が大きいとき  $\omega$  の変化に対して激しく符号を変えながら振動する関数であるので、無視してよい。一方 (5.84) は

$$f(t; \omega) = \frac{4}{\omega^2} \sin^2 \frac{t\omega}{2} \quad (5.86)$$

とおくと、

$$\sum_{m(\neq k)} \left| \frac{V_{mk}}{\hbar} \right|^2 f(t; \omega_{mk} - \omega) \quad (5.87)$$

と表される。これはさらに

$$\int dE' \sum_{m(\neq k)} \left| \frac{V_{mk}}{\hbar} \right|^2 \delta(E' - E_m^{(0)}) f\left(t; \frac{E' - E_k^{(0)}}{\hbar} - \omega\right) \quad (5.88)$$

と変形できる。上の被積分関数のうち、 $f(t; \dots)$  の部分は、 $E'$  の関数として、 $\hbar/t$  程度のエネルギースケールで変化するのに対して、

$$\sum_{m(\neq k)} \left| \frac{V_{mk}}{\hbar} \right|^2 \delta(E' - E_m^{(0)}) \quad (5.89)$$

は、エネルギー準位間隔程度のスケールで激しく変化する。ここで (5.89) を

$$|E_{m+1}^{(0)} - E_m^{(0)}| \ll \Delta E \ll \hbar/t$$

を満たすスケールで粗視化した物理量

$$A_k(E) = \frac{1}{\Delta E} \int_{E-\Delta E/2}^{E+\Delta E/2} dE' \sum_{m(\neq k)} \left| \frac{V_{mk}}{\hbar} \right|^2 \delta(E - E_m^{(0)}) \quad (5.90)$$

を導入する。すると、エネルギー準位が連続的とみなせる極限において、(5.88) は

$$\int dE' \sum_{m(\neq k)} \left| \frac{V_{mk}}{\hbar} \right|^2 \delta(E' - E_m^{(0)}) f\left(t; \frac{E' - E_k^{(0)}}{\hbar} - \omega\right) \rightarrow \int dE' A_k(E') f\left(t; \frac{E' - E_k^{(0)}}{\hbar} - \omega\right) \quad (5.91)$$

で与えられる。さて、 $A_k(E)$  のエネルギー変化の特徴的なエネルギースケールは  $V_{mk}$  の  $E_m^{(0)}$  依存性で与えられるから、 $f(t; \dots)$  のエネルギー依存性に比べて緩やかである。 $f(t; \omega)$  は図 5.4 に示すように  $t$  が大きいとき、 $\omega = 0$  まわりに分布が集中する。よって、(5.91) は

$$\int dE' A_k(E') f\left(t; \frac{E' - E_k^{(0)}}{\hbar} - \omega\right) \rightarrow A_k(E_k^{(0)} + \hbar\omega) \int dE' f\left(t; \frac{E' - E_k^{(0)}}{\hbar} - \omega\right) = 2\pi\hbar A_k(E_k^{(0)} + \hbar\omega) t \quad (5.92)$$

となる。最後の等号では、定積分

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\xi \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} = \pi$$

を用いた。 $\omega \rightarrow -\omega$  とすれば (5.83) のうちの、残りの主要項を与える。まとめると、

$$\sum_{m(\neq k)} |c_m^{(1)}|^2 = t\Gamma$$

$$\Gamma = 2\pi\hbar \left( A_k(E_k^{(0)} + \hbar\omega) + A_k(E_k^{(0)} - \hbar\omega) \right)$$

となる。 $t$  に比例して振幅が大きくなるのは、古典力学の振動子の共鳴と対応している。これは実際上大変有用な式で、フェルミの黄金率と呼ばれる。

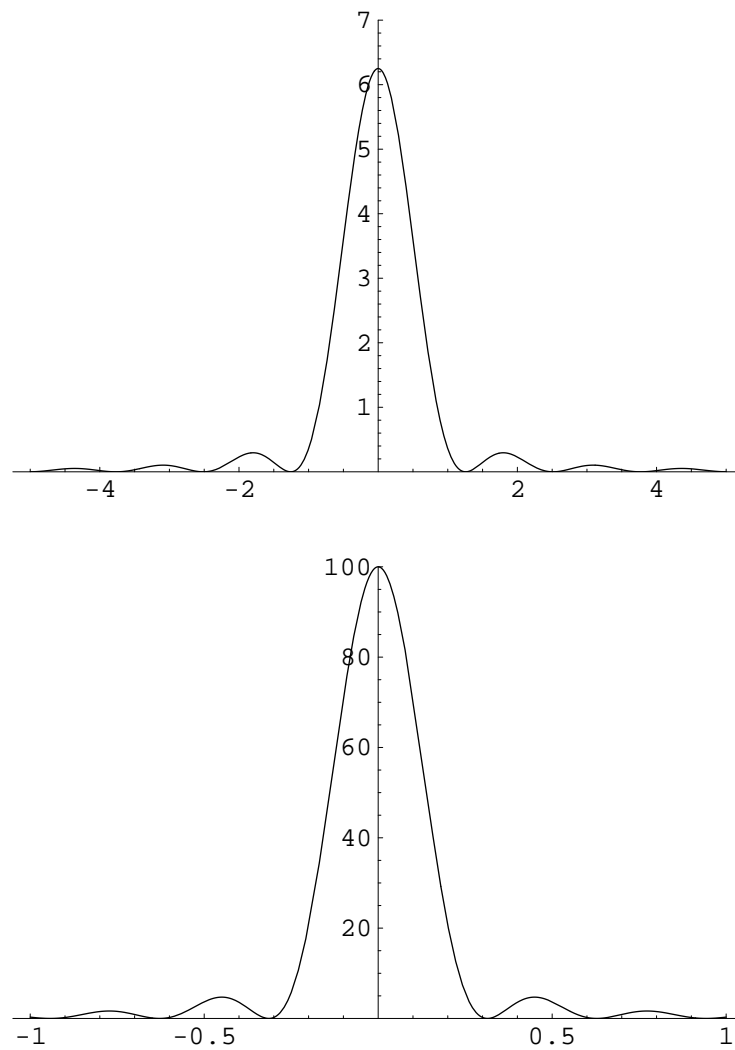


図 5.4:  $\sin^2 \frac{t\omega}{\omega^2}$  のグラフ。横軸は  $\omega$ 。上は  $t=5$ , 下は  $t=20$ 。  $t$  が大きいほど、原点でより鋭く、かつ幅はより狭くなることがわかる。