

あもんノート

ユークリッド幾何学、ニュートン力学から、相対論、宇宙論、量子論、場の量子論、素粒子論、そして超ひも理論まで、理論物理学を簡潔にかつ幅広く網羅したノートです。TOP へは下の URL をクリックして行けます。専用の画像掲示板で、ご意見、ご質問等も受け付けております。

<http://amonphys.web.fc2.com/>

目次

第 12 章 量子力学	3
12.1 井戸型ポテンシャル	3
12.2 運動量の確率密度	5
12.3 調和振動子系	7
12.4 調和振動子代数	9
12.5 調和振動子系の固有関数の一般形	11
12.6 波動関数の時間発展	13
12.7 角運動量代数	14
12.8 角運動量の極座標表示	17
12.9 角運動量の固有関数	18
12.10 水素原子	20
12.11 3次元調和振動子系	23
12.12 エネルギーの摂動論	25
12.13 摂動が加えられた調和振動子系	26
12.14 電場中の水素原子	27

第12章 量子力学

ここではいくつかの具体的なモデルにおいて、シュレーディンガー方程式を解き、固有関数とエネルギー固有値を求めます。3次元空間で特に外部ポテンシャルが球対称な場合は、角運動量が保存量となり、ハミルトニアンと可換になります。そこでエネルギーと角運動量の同時固有関数を構成することになります。多くの量子力学の教科書では直交多項式に関する知識を仮定しますが、ここではその知識を仮定しません。最後にエネルギーの摂動論について簡単に触れます。

12.1 井戸型ポテンシャル

1次元空間におけるシュレーディンガー方程式は、

$$\left(-\frac{1}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + U(x)\right)\phi(x) = E\phi(x)$$

です。 m は粒子の質量、 $U(x)$ は外部ポテンシャルです。 $\hbar = 1$ の単位系を採用しています。いま、長さ L の領域に束縛されている粒子を考え、外部ポテンシャルを、

$$U(x) = \begin{cases} 0 & (0 < x < L) \\ V & (x < 0, L < x) \end{cases}$$

とします。ただし $V > 0$. これを井戸型ポテンシャルといいます (図 12.1)。

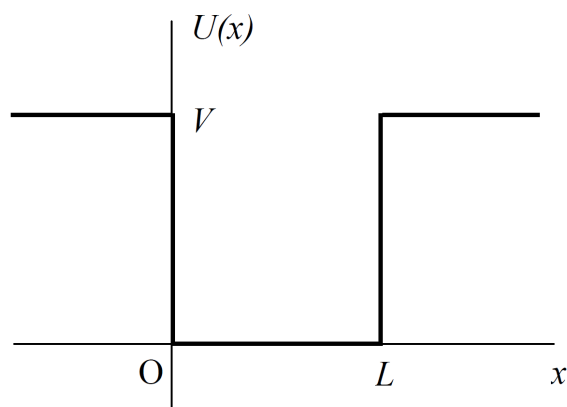


図 12.1: 井戸型ポテンシャル

シュレーディンガー方程式を変形すると、

$$\phi''(x) = 2m(U(x) - E)\phi(x).$$

ダッシュは x 微分を意味します。外部ポテンシャル $U(x)$ は $x = 0, L$ において不連続になっているので、 $\phi''(x)$ はこれらの点で連続とはいえないことに注意。一方、上式を $-\epsilon < x < +\epsilon$ において積分して、 $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} [\phi'(x)]_{-\epsilon}^{+\epsilon} = 0$ を得るので、 $\phi'(x)$ は $x = 0$ において連続です。同様に $x = L$ においても連続です。

$V > E$ を仮定すると、それぞれの領域の一般解は、規格化可能性 $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \phi(x) = 0$ に注意して、

$$\phi(x) = \begin{cases} A e^{\sqrt{2m(V-E)}x} & (x < 0) \\ B \sin(\sqrt{2mE}x) + C \cos(\sqrt{2mE}x) & (0 < x < L) \\ D e^{-\sqrt{2m(V-E)}(x-L)} & (L < x). \end{cases}$$

ここで A, B, C, D は任意の複素数です。 $x = 0$ における $\phi(x)$ と $\phi'(x)$ の連続性から、

$$A = C = \sqrt{\frac{E}{V-E}} B.$$

$x = L$ における $\phi(x)$ と $\phi'(x)$ の連続性から、

$$\begin{aligned} D &= B \sin(\sqrt{2mE}L) + C \cos(\sqrt{2mE}L) \\ &= -\sqrt{\frac{E}{V-E}} \left(B \cos(\sqrt{2mE}L) - C \sin(\sqrt{2mE}L) \right) \end{aligned}$$

を得るでしょう。

簡単のため井戸は十分に深いものとし、 $V \rightarrow \infty$ の極限を考えると、

$$A = C = D = \sin(\sqrt{2mE}L) = 0.$$

よって $\sqrt{2mE}L = n\pi$ (n は整数) で、さらに規格化条件： $\int dx |\phi(x)|^2 = 1$ に注意して、固有関数は、

$$\phi(x) = \phi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} & (0 < x < L) \\ 0 & (x < L, L < x). \end{cases}$$

ここで $n = 1, 2, \dots$ です。なぜなら $n = 0$ の関数は規格化不可能で、また、 $n = -1, -2, \dots$ の関数は $n = 1, 2, \dots$ のそれと、それぞれ独立でないからです。

エネルギーの固有値は、

$$E = E_n = \frac{n^2\pi^2}{2mL^2} \quad (n = 1, 2, \dots)$$

となります。エネルギーの取り得る値が離散的(とびとび)であることがわかりますが、これは束縛されている粒子について一般的な事柄です。エネルギーが最小となる固有状態 ($n = 1$) を系の基底状態といい、それ以外の状態 ($n = 2, 3, \dots$) を励起状態といいます。

固有関数 $\phi(x)$ の大きさ自乗のグラフは図 12.2 のようになりますが、このように存在確率密度が波打つのも束縛された粒子について一般的な事柄です。波の数はエネルギーが高いほど多くなります。

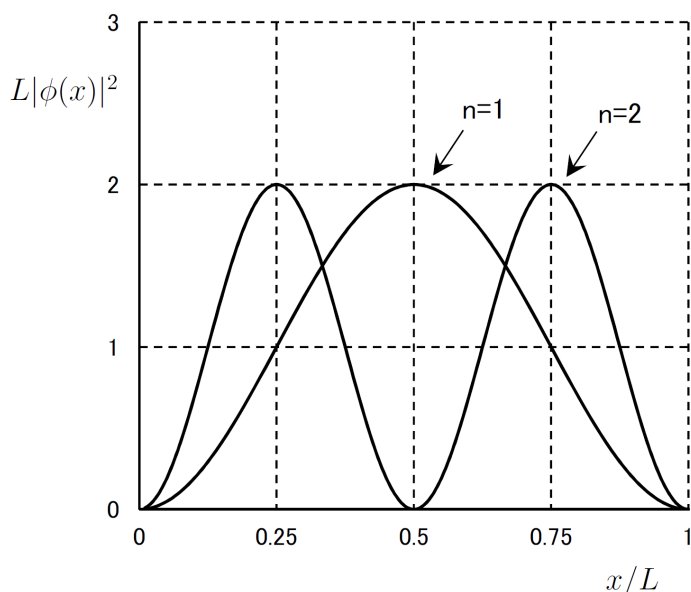


図 12.2: 井戸型ポテンシャルの固有関数

12.2 運動量の確率密度

ここで、1次元の無限井戸に閉じ込められた質量 m の粒子が持つ運動量について考えてみましょう。例えば古典論においては、粒子の運動は左右の壁で跳ね返り往復するバウンス運動となり、粒子のエネルギーを E とすれば、運動量は $p = \pm\sqrt{2mE}$ です。では量子論ではどうなるのでしょうか？

上の結果から、座標の固有値 x の固有ベクトルを $|x\rangle$ 、エネルギーの固有値 E_n の固有ベクトルを $|n\rangle$ とし、

$$\langle x|n\rangle = \phi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} & (0 < x < L) \\ 0 & (x < 0, L < x) \end{cases}$$

です。一方、運動量の固有値 k の固有ベクトルを $|k\rangle$ とすると、

$$\langle x|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx}$$

ですから、 $|x\rangle$ の完全性： $\int dx |x\rangle\langle x| = 1$ に注意して、

$$\langle k|n\rangle = \int dx \langle k|x\rangle\langle x|n\rangle = \int_0^L dx \left(\frac{e^{ikx}}{\sqrt{2\pi}} \right)^* \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}$$

これを計算して、

$$\langle k|n\rangle = \frac{\sqrt{\pi L} n (1 - e^{in\pi - ikL})}{(n\pi)^2 - (kL)^2}$$

$$\therefore |\langle k|n\rangle|^2 = \frac{4\pi L n^2}{((n\pi)^2 - (kL)^2)^2} \sin^2 \frac{n\pi - kL}{2}$$

を得ます。これは状態 $|n\rangle$ において運動量が k に観測される確率密度を意味しています。 $n = 1$ と $n = 4$ の場合のグラフを図 12.3 に示します。

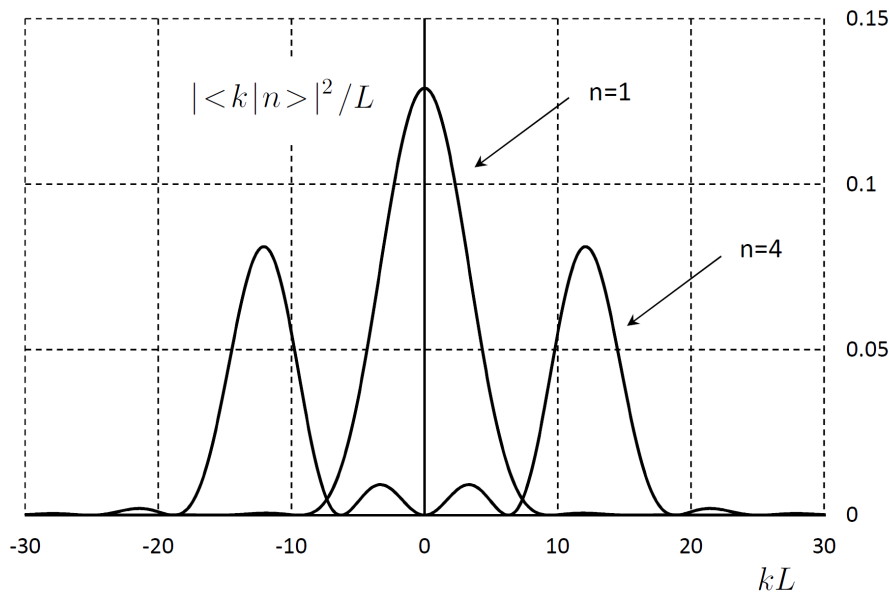


図 12.3: 運動量の確率密度

基底状態 ($n = 1$) においては、運動量の確率密度は $k = 0$ を中心としたほぼ単一の釣鐘状ですが、励起状態 ($n > 1$) においては確率密度の特に濃い部分が左右にそれぞれ生じることがわかります。これは古典論のバウンス運動が反映された効果と考えられます。

12.3 調和振動子系

次にやはり1次元空間において、外部ポテンシャルが、

$$U(x) = \frac{m\omega^2}{2} x^2$$

という x の2次関数で与えられる場合を考えてみましょう。これを調和振動子系といいます。 ω は調和振動子の角振動数と呼ばれ、正の定数です。このときシュレーディンガー方程式は、

$$\left(-\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \right) \phi = E\phi \quad \therefore \frac{d^2\phi}{dx^2} - m^2\omega^2 x^2 \phi + 2mE\phi = 0$$

です。これを解いてみましょう。

まず空間の遠方 $x \rightarrow \pm\infty$ において考えます。このとき $2mE\phi$ の項が無視できるはずで、 $d^2\phi/dx^2 = m^2\omega^2 x^2 \phi$ 。さらに規格化可能性から $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \phi(x) = 0$ なので、遠方における固有関数の振る舞いは、 $\phi \sim e^{-m\omega x^2/2}$ と予想されます。そこで、

$$\phi = f(\xi) e^{-\xi^2/2}, \quad \xi = \sqrt{m\omega} x$$

とおきます。そうすると、

$$\begin{aligned} \frac{d^2\phi}{dx^2} &= m\omega \frac{d^2}{d\xi^2} f(\xi) e^{-\xi^2/2} = m\omega \frac{d}{d\xi} \left(f'(\xi) e^{-\xi^2/2} - \xi f(\xi) e^{-\xi^2/2} \right) \\ &= m\omega \left(f''(\xi) - 2\xi f'(\xi) - f(\xi) + \xi^2 f(\xi) \right) e^{-\xi^2/2} \end{aligned}$$

に注意して、シュレーディンガー方程式は、

$$f''(\xi) - 2\xi f'(\xi) + \left(\frac{2E}{\omega} - 1 \right) f(\xi) = 0$$

という微分方程式を与えることがわかります。これを解くために、

$$f(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} C_k \xi^k = C_0 + C_1 \xi + C_2 \xi^2 + \dots$$

と多項式展開し、上の微分方程式に代入すると、

$$C_{k+2} = \frac{2k+1-2E/\omega}{(k+2)(k+1)} C_k, \quad k=0, 1, 2, \dots$$

という係数数列 C_k に関する漸化式を得るでしょう。

固有関数の規格化可能性から、 $f(\xi)$ は項が1つ以上の有限の多項式であるべきで、よって C_k は零数列でない有限数列でなければなりません。すなわち数列 C_k

は、少なくとも一つの項は 0 でなく、またある整数 t が存在して $k \geq t \Rightarrow C_k = 0$ です。このことを満たすためには、上の漸化式に注意して、

$$\frac{2E}{\omega} = 2n + 1, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

で、 n が偶数のときは $C_0 = 1, C_1 = 0$, 奇数のときは $C_0 = 0, C_1 = 1$ とすれば良いこととなります。実際このとき、各 n における数列 C_0, C_1, C_2, \dots の値を書き下すと、

$$\begin{aligned} n = 0 \text{ のとき、} & 1, 0, 0, 0, 0, \dots, & n = 1 \text{ のとき、} & 0, 1, 0, 0, 0, \dots, \\ n = 2 \text{ のとき、} & 1, 0, -2, 0, 0, \dots, & n = 3 \text{ のとき、} & 0, 1, 0, -2/3, 0, \dots \end{aligned}$$

のようになるので、固有関数 $\phi = \phi_n$ は、規格化は別として、

$$\begin{aligned} \phi_0 &\propto e^{-\xi^2/2}, & \phi_1 &\propto \xi e^{-\xi^2/2}, \\ \phi_2 &\propto (1 - 2\xi^2) e^{-\xi^2/2}, & \phi_3 &\propto \left(\xi - \frac{2}{3}\xi^3\right) e^{-\xi^2/2}, \quad \dots \end{aligned}$$

となります ($\xi = \sqrt{m\omega}x$)。

また、各固有状態のエネルギーは、

$$E = E_n = \omega \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

であり、やはり離散的になることがわかります。

固有関数を規格化する場合は、

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx \xi^{2n} e^{-\xi^2} &= \frac{2}{\sqrt{m\omega}} \int_0^{\infty} d\xi \xi^{2n} e^{-\xi^2} = \frac{2}{\sqrt{m\omega}} \int_0^{\infty} \frac{ds}{2\sqrt{s}} s^n e^{-s} \\ &= \frac{1}{\sqrt{m\omega}} \int_0^{\infty} ds s^{n-1/2} e^{-s} = \frac{1}{\sqrt{m\omega}} \Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) \end{aligned}$$

およびガンマ関数の性質：

$$\Gamma(n+1) = n\Gamma(n), \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$$

に注意して、

$$\begin{aligned} \phi_0 &= \left(\frac{m\omega}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\xi^2/2}, & \phi_1 &= \left(\frac{m\omega}{\pi}\right)^{1/4} \sqrt{2} \xi e^{-\xi^2/2}, \\ \phi_2 &= \left(\frac{m\omega}{\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2}} (1 - 2\xi^2) e^{-\xi^2/2}, & \phi_3 &= \left(\frac{m\omega}{\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{3}} (3\xi - 2\xi^3) e^{-\xi^2/2}, \quad \dots \end{aligned}$$

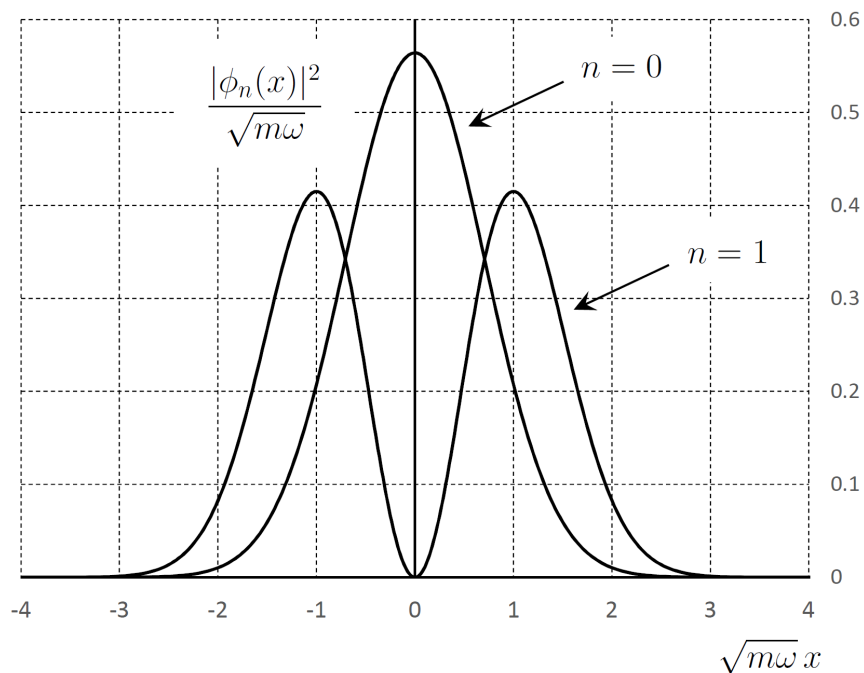


図 12.4: 調和振動子系の固有関数

となることがわかるでしょう (図 12.4)。

(余談) もし古典論なら、粒子がポテンシャルの最下点 $x = 0$ に静止した状態が最もエネルギーが低く、基底状態のエネルギーは 0 と考えられます。しかし量子論では、不確定性原理からもわかるように、そのような状態は許されず、基底状態は空間的にも運動量的にもゆらくこととなります。このゆらぎを古典的な振動になぞらえて零点振動といいます。また、基底状態のエネルギー $E_0 = \omega/2$ を零点エネルギーといいます。

12.4 調和振動子代数

次に調和振動子系を、正準量子論に立ち返って、代数的に解く方法を紹介しましょう。これは特に場の量子論において重要となる方法で、よく理解しておく必要があります。

調和振動子系の古典的なラグランジアンは、座標変数を q として、

$$L = \frac{m}{2} \dot{q}^2 - U(q) = \frac{m}{2} \dot{q}^2 - \frac{m\omega^2}{2} q^2$$

です。このときラグランジュ方程式：

$$\frac{\partial L}{\partial q} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} = 0$$

は、

$$\ddot{q} = -\omega^2 q$$

を与えるので、一般解は、 q の実性に注意して、

$$q = \frac{1}{\sqrt{2m\omega}} (ae^{-i\omega t} + a^*e^{i\omega t})$$

となります。 $1/\sqrt{2m\omega}$ は後の便宜上つけた因子です。 $*$ は複素共役を意味します。古典論なら a は任意の複素数で、この解は角振動数 ω の単振動を意味します。量子論では a は演算子(代数)とみなされ、 a^* は a のエルミート共役と解されます。

正準共役変数は、

$$p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} = m\dot{q} = -i\sqrt{\frac{m\omega}{2}} (ae^{-i\omega t} - a^*e^{i\omega t})$$

となるので、正準交換関係： $[q, p] = i$ は、

$$[a, a^*] = 1$$

を与えます。これを調和振動子代数といいます。いま、

$$N = a^*a$$

で個数演算子を定義すると、これはエルミート演算子なので、固有方程式、

$$N|n\rangle = n|n\rangle$$

において、固有値 n は実数です。このとき、

$$[N, a] = -a, \quad [N, a^*] = a^*$$

を簡単に示せますから、

$$Na|n\rangle = (aN - a)|n\rangle = (n-1)a|n\rangle,$$

$$Na^*|n\rangle = (a^*N + a^*)|n\rangle = (n+1)a^*|n\rangle.$$

すなわち、 $a|n\rangle$ の N の固有値は $n-1$ 、 $a^*|n\rangle$ の N の固有値は $n+1$ で、 a は N の固有値を 1 下げ、 a^* は N の固有値を 1 上げる演算子であることがわかります。このため a, a^* は昇降演算子と呼ばれることもあります。そこで、

$$a|n\rangle = C(n)|n-1\rangle, \quad a^*|n\rangle = D(n)|n+1\rangle$$

とおきます。全ての $|n\rangle$ が規格化されているとすると、

$$\langle n|a^*a|n\rangle = |C(n)|^2 \langle n-1|n-1\rangle \therefore n = |C(n)|^2$$

ですから、位相因子の不定性を除き $C(n) = \sqrt{n}$ と求め、 $n \geq 0$ がわかります。以下、等号は位相(大きさ 1 の複素数)の不定性を持つことに注意してください。さ

らに n は整数です。さもなくば $|n\rangle$ に a を何回か作用させたときに $n < 0$ のベクトルを生じ矛盾するからです。逆に n が 0 以上の整数なら、このような操作の途中で零ベクトルを生じ、矛盾を生じません。

同様に $D(n) = \sqrt{n+1}$ がわかり、

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \quad a^*|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle.$$

これを用いて、

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} a^*|n-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n(n-1)}} (a^*)^2|n-2\rangle = \dots = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^*)^n|0\rangle$$

を得ます。 N の固有ベクトル $|n\rangle$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) は、このように $|0\rangle$ から構成されるわけです。

ハミルトニアンは、

$$H = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{m\omega^2}{2} q^2 = \frac{\omega}{2} (aa^* + a^*a) = \omega \left(N + \frac{1}{2} \right)$$

と計算されるので、エネルギー固有値は、

$$E_n = \omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

これはシュレーディンガー方程式による解析的計算の結果と一致しています。

(余談) 等号には位相の不定性があったわけですが、 $|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^*)^n|0\rangle$ を不定性なく書くと、

$$|n\rangle = \frac{e^{i\alpha_n}}{\sqrt{n!}} (a^*)^n|0\rangle.$$

一方、固有ベクトルの運動方程式から、

$$i\dot{|n\rangle} = iH|n\rangle = i \left(n + \frac{1}{2} \right) \omega |n\rangle.$$

これらの両立から $\alpha_n = n\omega t + \beta_n$ (β_n は定数) が得られます。固有ベクトルの時間依存性が位相に隠れていることに注意してください。

12.5 調和振動子系の固有関数の一般形

調和振動子系の規格化された固有ベクトル $|n\rangle$ が構成できたので、ここから規格化された固有関数を次のように求めることができます。

基底状態 $|0\rangle$ は、

$$a|0\rangle = 0$$

で特徴づけられますが、 q, p の式を a について解くと、

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{m\omega} q + \frac{ip}{\sqrt{m\omega}} \right) e^{i\omega t}$$

となるので、

$$(m\omega q + ip)|0\rangle = 0.$$

よって固有関数 $\phi_n(x) = \langle x|n\rangle$ に対し、

$$\left(m\omega x + \frac{d}{dx} \right) \phi_0(x) = 0.$$

これは変数分離形ですから簡単に解けて、

$$\phi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi} \right)^{1/4} e^{-m\omega x^2/2}$$

となります。積分定数は規格化条件から決めました。

励起状態を含めた一般の固有ベクトルは、

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^*)^n |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!2^n}} \left(\sqrt{m\omega} q - \frac{ip}{\sqrt{m\omega}} \right)^n |0\rangle$$

と書けますから、その固有関数は、

$$\phi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{n!2^n}} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\xi^2/2} \Big|_{\xi=\sqrt{m\omega}x}$$

となります。これは解析的方法による結果と、符号(位相)の違いを除き、一致しています。

(余談) $(\xi - d/d\xi)^n e^{-\xi^2/2} = H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}$ で $H_n(\xi)$ を定義すると、調和振動子系の固有関数は、

$$\phi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{n!2^n}} H_n(\xi) e^{-\xi^2/2} \Big|_{\xi=\sqrt{m\omega}x}$$

と書けますが、

$$\left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right) e^{-\xi^2/2} f(\xi) = e^{-\xi^2/2} \left(2\xi - \frac{d}{d\xi} \right) f(\xi)$$

に注意すると、 $H_n(\xi)$ は、

$$H_n(\xi) = \left(2\xi - \frac{d}{d\xi} \right)^n 1 \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

と表すことができます。 $H_n(\xi)$ はエルミート多項式と呼ばれます。具体的な形は、

$$H_0(\xi) = 1, \quad H_1(\xi) = 2\xi, \quad H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2, \quad H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi, \quad \dots$$

となることがわかるでしょう。

12.6 波動関数の時間発展

調和振動子系の基底状態の波動関数は、時間変数を t として、

$$\psi(x, t) = \phi_0(x) e^{-iE_0 t} = \left(\frac{m\omega}{\pi}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2} - \frac{i\omega t}{2}\right).$$

いま、時刻 $t = 0$ に外部ポテンシャルが突然消え、粒子が自由になった場合を考えてみましょう。このとき波動関数はどのように時間発展するのでしょうか？

$t > 0$ において、時間を含むシュレーディンガー方程式が、

$$\dot{\psi}(x, t) = -iH\psi(x, t), \quad H = -\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

であることに注意すると、解は、

$$\psi(x, t) = e^{-iHt} \psi(x, 0) = \left(\frac{m\omega}{\pi}\right)^{1/4} \exp\left(\frac{i\omega t}{2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2}\right) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) \Big|_{\xi=\sqrt{m\omega}x}$$

と書けます。 $\exp(-\xi^2/2)$ をフーリエ展開すると、

$$\exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) = \int \frac{dk}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{k^2}{2} + ik\xi\right)$$

となるので、

$$\begin{aligned} \exp\left(\frac{i\omega t}{2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2}\right) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) &= \exp\left(\frac{i\omega t}{2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2}\right) \int \frac{dk}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{k^2}{2} + ik\xi\right) \\ &= \int \frac{dk}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{i\omega t k^2}{2} - \frac{k^2}{2} + ik\xi\right) \\ &= \int \frac{dk}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1+i\omega t}{2} \left(k - \frac{i\xi}{1+i\omega t}\right)^2 - \frac{\xi^2}{2(1+i\omega t)}\right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{1+i\omega t}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{2(1+i\omega t)}\right). \end{aligned}$$

ここで $\sqrt{1+i\omega t}$ は、 $(1+i\omega t)^{1/2}$ のうち、特に第1象限の解を意味しています^(*)。すなわち、

$$\sqrt{1+i\omega t} = (1+\omega^2 t^2)^{1/4} \exp\left(\frac{i \arctan(\omega t)}{2}\right).$$

結果、

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \left(\frac{m\omega}{\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{1+i\omega t}} \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2(1+i\omega t)}\right) \\ \therefore |\psi(x, t)|^2 &= \sqrt{\frac{m\omega}{\pi(1+\omega^2 t^2)}} \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{1+\omega^2 t^2}\right) \quad (t > 0) \end{aligned}$$

です。時間経過にともなって波動関数はどんどん潰れ、平らになっていくことがわかります。粒子が自由になったため、波動関数は遠方に広がっていくというわけです。ちなみに波動関数の時間発展がこのように簡単に求められるのはガウス分布の特殊性です。

(*注) $\operatorname{Re} a > 0$ のとき、積分、

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{-az^2}$$

は、 $a^{1/2}$ の特に第1象限もしくは第4象限にあるものを \sqrt{a} として、 $z = w/\sqrt{a}$ で変数変換すれば、

$$I = \frac{1}{\sqrt{a}} \lim_{R \rightarrow \infty} \int_{-R\sqrt{a}}^{R\sqrt{a}} dw e^{-w^2}$$

となります。被積分関数が複素平面全体で正則なので積分経路はその端点だけで指定していますが、図 12.5 のように積分経路をとってやると、 $\operatorname{Re}\sqrt{a} > 0$ 、 $\operatorname{Re} a > 0$ から $-\pi/4 < \arg\sqrt{a} < \pi/4$ なので、弧の部分の積分は $R \rightarrow \infty$ で消えることがわかり、

$$I = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_{-\infty}^{\infty} dw e^{-w^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{a}}$$

を得ます。

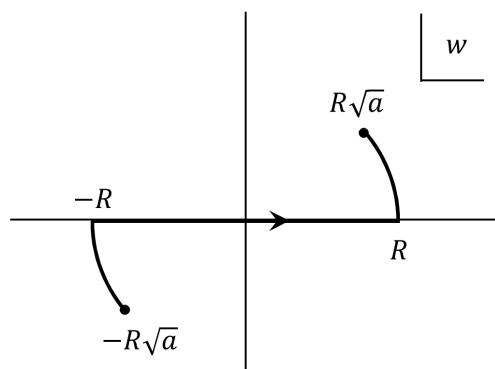


図 12.5: 積分経路

12.7 角運動量代数

次に3次元空間にある質量 m の粒子の系を考えましょう。粒子のデカルト座標を q_i ($i = 1, 2, 3$) として、ラグランジアンは、

$$L = \frac{m}{2} \dot{q}_i \dot{q}_i - U(q).$$

もし外部ポテンシャル $U(q)$ が $|q|^2 = q_i q_i$ にしか依存しない場合、すなわちポテンシャルが球対称のとき、ラグランジアンは空間の回転、

$$\delta q_i = \epsilon_{ijk} \theta_j q_k \quad (\theta_j \text{ は無限小パラメータ})$$

に関して不変となります。よってネーターの定理から、

$$J_j = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \epsilon_{ijk} q_k = \epsilon_{jki} q_k p_i = (q \times p)_j$$

が保存し、これは角運動量と呼ばれます。角運動量は量子論においてはエルミート演算子になります。また、

$$[J_i, J_j] = i \epsilon_{ijk} J_k$$

という交換関係が確かめられ、この交換関係を持つ代数を一般に角運動量代数といえます。

[証明] 量子論におけるエルミート共役を $*$ で表すと、正準量子化の定義から、 $q_i^* = q_i$, $p_i^* = p_i$. また、正準交換関係: $[q_i, p_j] = i \delta_{ij}$ に注意して、

$$\begin{aligned} J_i^* &= \epsilon_{ijk} (q_j p_k)^* = \epsilon_{ijk} p_k^* q_j^* = \epsilon_{ijk} p_k q_j \\ &= \epsilon_{ijk} (q_j p_k - i \delta_{ij}) = \epsilon_{ijk} q_j p_k = J_i. \end{aligned}$$

よって角運動量はエルミート演算子です。また、角運動量の定義から、

$$[J_i, J_j] = \epsilon_{ikl} \epsilon_{jmn} [q_k p_l, q_m p_n]$$

ですが、交換子のライプニッツ則: $[a, bc] = [a, b]c + b[a, c]$, および正準交換関係を用いて、

$$\begin{aligned} [q_k p_l, q_m p_n] &= [q_k p_l, q_m] p_n + q_m [q_k p_l, p_n] \\ &= q_k [p_l, q_m] p_n + q_m [q_k, p_n] p_l = -i \delta_{lm} q_k p_n + i \delta_{kn} q_m p_l \end{aligned}$$

なので、レビ・チビタの性質: $\epsilon_{ijk} \epsilon_{ilm} = \delta_{jl} \delta_{km} - \delta_{jm} \delta_{kl}$ に注意して、

$$\begin{aligned} [J_i, J_j] &= -i \epsilon_{ikl} \epsilon_{jln} q_k p_n + i \epsilon_{ikl} \epsilon_{jmk} q_m p_l \\ &= -i (\delta_{in} \delta_{kj} - \delta_{ij} \delta_{kn}) q_k p_n + i (\delta_{lj} \delta_{im} - \delta_{lm} \delta_{ij}) q_m p_l \\ &= i (q_i p_j - q_j p_i). \end{aligned}$$

一方、 $\epsilon_{ijk} J_k = \epsilon_{ijk} \epsilon_{klm} q_l p_m = (\delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}) q_l p_m = q_i p_j - q_j p_i$ ですから、与題が得られます。[証明終]

角運動量の各成分 J_i が互いに可換でないことは、それらの同時固有ベクトルが存在しないということです。どれか1つの成分の固有ベクトルを作ることが精一杯なわけです。そこでいま、角運動量の大きさ自乗、 $|J|^2 = J_i J_i$ を考えると、これは各成分と交換することが簡単に確かめられます:

$$[|J|^2, J_i] = 0.$$

よって例えば、 $|J|^2$ と J_3 は交換するので、これらの同時固有ベクトルを考え、

$$|J|^2|l, m\rangle = l(l+1)|l, m\rangle, \quad J_3|l, m\rangle = m|l, m\rangle$$

とおきます。 $|J|^2$ と J_3 はエルミート演算子ですから、 l, m は実数です。左式の両辺に $|l, m\rangle$ を内積すると、

$$\sum_i |J_i|l, m\rangle|^2 = l(l+1) \quad \therefore l(l+1) \geq 0$$

ですから、一般性を失うことなく $l \geq 0$ を仮定できます。 l は角運動量の方位置子数、 m は磁気量子数と呼ばれます。

一方、

$$J_{\pm} = J_1 \pm iJ_2$$

で2つの代数 J_+, J_- を定義すると、

$$[J_3, J_{\pm}] = \pm J_{\pm}$$

がわかるので、 J_{\pm} は J_3 の固有値を ± 1 だけ変えます。すなわち、

$$J_{\pm}|l, m\rangle = A_{\pm}(l, m)|l, m \pm 1\rangle.$$

ここで $A_{\pm}(l, m)$ は複素数。この式の自己内積を作り、

$$J_{\pm}^* = J_{\mp}, \quad J_{\mp}J_{\pm} = |J|^2 - J_3^2 \mp J_3$$

という関係式に注意すると、

$$(l \mp m)(l \pm m + 1) = |A_{\pm}(l, m)|^2$$

を得るでしょう。左辺が複号の両方において0以上であることから $-l \leq m \leq l$ が必要であるとわかり、このとき、

$$J_{\pm}|l, m\rangle = \sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)} |l, m \pm 1\rangle.$$

特に J_+, J_- を作用して零ベクトルとなるのは、 $J_+|l, l\rangle = 0, J_-|l, -l\rangle = 0$ であり、またこのときに限られます。このことから、

$$m = -l, -l+1, \dots, l \quad ((2l+1) \text{ 通り})$$

が必要とわかり、よって $2l$ は整数、つまり、 l は0以上の整数または半整数 ということになります。

12.8 角運動量の極座標表示

ここで数学的準備として、角運動量の極座標表示を作っておきます。3次元デカルト座標 (x, y, z) を、

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

$$(r \geq 0, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi)$$

と表したとき、 (r, θ, ϕ) を3次元極座標といいます。逆に解けば、

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad \theta = \arctan \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z}, \quad \phi = \arctan \frac{y}{x}.$$

また、 $\frac{d}{ds} \arctan s = \frac{1}{1+s^2}$ に注意して、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ &= \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}. \end{aligned}$$

同様に、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial y} &= \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}, \\ \frac{\partial}{\partial z} &= \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \end{aligned}$$

と計算されるので、角運動量の座標表示は、

$$\begin{aligned} J_1 &= -i \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) = i \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \\ J_2 &= -i \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) = i \left(-\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin \phi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \\ J_3 &= -i \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i \frac{\partial}{\partial \phi}. \end{aligned}$$

また、

$$J_{\pm} = J_1 \pm iJ_2 = e^{\pm i\phi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{i}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right),$$

$$|J|^2 = J_- J_+ + J_3^2 + J_3 = -\Lambda, \quad \Lambda = \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

とそれぞれ極座標で表されることがわかります。

一方、ラプラシアン of 極座標表示は、上から真面目に計算しても良いですが、リーマン幾何学を用いると、一般座標において、

$$\Delta = g^{ij} \nabla_i \partial_j = g^{ij} \partial_i \partial_j - \Gamma^{ij}_k \partial_i$$

です。3次元極座標 $x^i = (r, \theta, \phi)_i$ においては、

$$g_{11} = 1, \quad g_{22} = r^2, \quad g_{33} = r^2 \sin^2 \theta. \quad (\text{他の成分は } 0)$$

$$g^{11} = 1, \quad g^{22} = \frac{1}{r^2}, \quad g^{33} = \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \quad (\text{他の成分は } 0)$$

であり、ここから、

$$\Gamma^{1j}_j = -\frac{2}{r}, \quad \Gamma^{2j}_j = -\frac{1}{r^2 \tan \theta}, \quad \Gamma^{3j}_j = 0$$

がわかるので、

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda$$

と Λ を用いて整理されます。

12.9 角運動量の固有関数

$|J|^2$, J_3 に関する固有方程式は、座標表示において、

$$-\Lambda \Phi = l(l+1)\Phi, \quad -i \frac{\partial \Phi}{\partial \phi} = m\Phi.$$

ここで Φ は固有関数です。右式は簡単に解けて、

$$\Phi = C(r, \theta) e^{im\phi}.$$

境界条件 $\Phi|_{\phi=0} = \Phi|_{\phi=2\pi}$ より、 m は整数でなくてはなりません (半整数は許されない)。そうすると、各 l に対して $m \neq 0$ の固有関数は $m = 0$ のそれから J_{\pm} により構成できるので、とりあえず $m = 0$ の場合だけを考えれば十分です。このとき $\partial \Phi / \partial \phi = 0$ であり、 $-\Lambda \Phi = l(l+1)\Phi$ は、

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + l(l+1) \right) \Phi = 0$$

となるでしょう。変数変換、

$$\Phi = R(r)P(\xi), \quad \xi = \cos \theta$$

を行えば、

$$(1 - \xi^2)P''(\xi) - 2\xi P'(\xi) + l(l+1)P(\xi) = 0$$

という微分方程式になりますが、

$$P(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \xi^n$$

と多項式展開して代入すれば、

$$C_{n+2} = \frac{n(n+1) - l(l+1)}{(n+1)(n+2)} C_n$$

という漸化式を得ます。

l が 0 以上の整数であることに注意すると、 C_0 または C_1 のどちらか一方を 0 に選ぶことにより、 C_n を零数列でない有限数列にすることが可能です。特に、

$$\int_{-1}^1 d\xi P(\xi)^2 = \frac{1}{2\pi}$$

で規格化された $P(\xi)$ を $P_l(\xi)$ と書けば、

$$P_0(\xi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad P_1(\xi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \xi, \quad P_2(\xi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\xi^2 - 1), \quad \dots$$

となります^(*)。このような多項式 $P_l(\xi)$ を用いて、 $m = 0$ のときの固有関数は $\Phi = R(r)P_l(\cos \theta)$ と書けるわけです。そして一般に $m \neq 0$ のときは、

$$|l, m \pm 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)}} J_{\pm} |l, m\rangle$$

に注意して、

$$Y_{l, m \pm 1} = \frac{e^{\pm i\phi}}{\sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)}} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{i}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) Y_{lm}, \quad Y_{l0} = P_l(\cos \theta)$$

で構成される球面調和関数 Y_{lm} を用いて、

$$\Phi = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

と表せることとなります。動径方向の関数 $R(r)$ は決定できません。これを決定するには、角運動量と交換する別の物理量 (例えばエネルギー) を考える必要があります。

$P_l(\xi)$ の規格化により、球面調和関数は、

$$\int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \sin \theta |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 = 1$$

という規格化条件を満たします。具体的な形は次のようになるでしょう：

$$\begin{aligned}
 Y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, & Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, & Y_{1,\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}, \\
 Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1), & Y_{2,\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}, \\
 Y_{2,\pm 2} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}, & \dots & & &
 \end{aligned}$$

(*注) $P_l(\xi)$ はルジャンドル多項式と呼ばれる有名な直交多項式の定数倍です。

12.10 水素原子

ここでは例として水素原子における軌道電子を考え、外部ポテンシャルを、

$$U = -\frac{e^2}{4\pi r}$$

とし、角運動量とエネルギーの同時固有関数を構成してみましょう。 e は素電荷で、 $c = \epsilon_0 = \hbar = 1$ とする自然単位系では $e \sim 0.30282$ という無次元量になります。

エネルギーの固有方程式、すなわちシュレーディンガー方程式は、ラプラシアンの極座標表示に注意して、

$$\left(-\frac{1}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda \right) - \frac{e^2}{4\pi r} \right) \Phi = E\Phi$$

と書けます。 $m_e \sim 0.51100 \text{ MeV}$ は電子の質量です。角運動量との同時固有関数を考え、

$$\Phi = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

とおくと、

$$R'' + \frac{2}{r} R' + \left(-\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{m_e e^2}{2\pi r} - 2m_e |E| \right) R = 0$$

という微分方程式を得ます。ただしここでは束縛状態だけを考え、 $E < 0$ を仮定しています。

$r \rightarrow \infty$ で考えると、上式は $R'' - 2m_e |E| R = 0$ ですから、遠方における解の振る舞いは $R(r) \sim \exp(-\sqrt{2m_e |E|} r)$ です。このことを踏まえ、

$$R(r) = F(\rho) e^{-\rho}, \quad \rho = \sqrt{2m_e |E|} r$$

で変数変換すれば、

$$F'' + \left(\frac{2}{\rho} - 2\right) F' + \left(-\frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2(n-1)}{\rho}\right) F = 0, \quad n = \frac{e^2}{4\pi} \sqrt{\frac{m_e}{2|E|}}$$

を得ます。ここでさらに、

$$F(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} C_k \rho^k$$

と多項式展開すれば、漸化式、

$$(k(k+1) - l(l+1)) C_k = 2(k-n) C_{k-1}$$

を得るでしょう。

固有関数の規格化可能性から、数列 C_k は有限数列でなければなりません。その下限の k を s とすると、 $C_{s-1} = 0$, $C_s \neq 0$ であり、上の漸化式で $k = s$ とおけば、 $s \geq 0$ に注意して、 $s = l$ を得ます。一方、上限の k を t とすると、 $C_t \neq 0$, $C_{t+1} = 0$ であり、上の漸化式において $k = t+1$ とおけば $t = n-1$ を得ます。よって、 n は $l < n$ を満たす整数 です。 n を主量子数といいます。

可能な (n, l) の組み合わせは、 $(1,0)$, $(2,1)$, $(2,0)$, $(3,2)$, $(3,1)$, $(3,0)$, \dots ですが、これらの状態(軌道)を $1s$, $2p$, $2s$, $3d$, $3p$, $3s$, \dots と呼ぶのが慣習です。

	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$
$n = 1$	1s		
$n = 2$	2s	2p	
$n = 3$	3s	3p	3d

各 l に対し $m = -l, -l+1, \dots, l$ でしたから、これらの軌道はそれぞれ $(2l+1)$ 個あることに注意^(*)。

エネルギーの固有値は、上の n の式から、

$$E = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 n^2}, \quad n = 1, 2, \dots$$

であり、これはボーアの前期量子論による結果と一致しています。ボーアの前期量子論は、ある意味まぐれ当りだったわけです。一方、角運動量の固有値は、すでにわかっているように、 $|J|^2 = l(l+1)$, $J_3 = m$ です。

また、各 n, l の値に対し、上の漸化式で決定される多項式 $F(\rho)$ で、特に、

$$\int_0^{\infty} d\rho \rho^2 F(\rho)^2 e^{-2\rho} = \frac{1}{4}$$

で規格化されたものを $F_{nl}(\rho)$ と書くと、規格化された固有関数は、

$$\Phi = \frac{2}{\sqrt{n^3 a^3}} F_{nl} \left(\frac{r}{na} \right) e^{-r/(na)} Y_{lm}(\theta, \phi)$$

と書けます。ここで、

$$a = \frac{4\pi}{m_e e^2} \sim 2.682 \times 10^{-4} \text{ eV}^{-1} \sim 0.5292 \text{ \AA}$$

はボーア半径です。 $F_{nl}(\rho)$ の具体的な形は次のようになるでしょう：

$$F_{10}(\rho) = 1, \quad F_{20}(\rho) = 1 - \rho, \quad F_{21}(\rho) = \frac{\sqrt{3}}{3} \rho,$$

$$F_{30}(\rho) = 1 - 2\rho + \frac{2}{3}\rho^2, \quad F_{31}(\rho) = \frac{2\sqrt{2}}{3} \left(\rho - \frac{1}{2}\rho^2 \right), \quad F_{32}(\rho) = \frac{\sqrt{10}}{15} \rho^2, \quad \dots$$

図 12.6 に x - z 平面における $|\Phi|^2$ のグラフを示します。関数値(高さ)のスケールは見やすいように適当に調整しています。

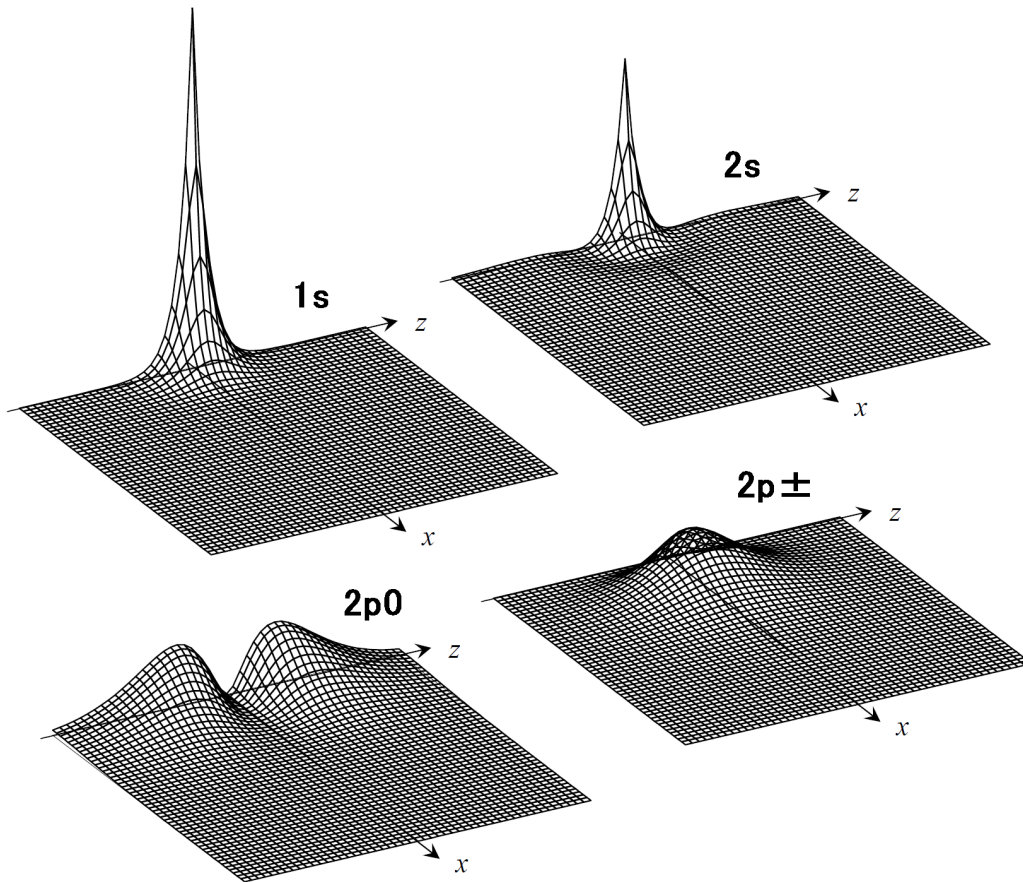


図 12.6: 水素原子の固有関数

$|\Phi|^2$ が z 軸のまわりで軸対称であることに注意すると、例えば $2p_0$ は、 z 軸上に 2 箇所、団子が 2 つ並んだ形状で確率密度 (電子雲) が濃い部分があり、 $2p_{\pm}$ はトーラス (ドーナツ) 状に濃い部分を生じていることが見てとれるでしょう。一方、 $1s$, $2s$ は共に球対称な分布になっていますが、 $2s$ の方は中心部分のさらに外側に薄い電子雲があることがわかります。一般にエネルギーや角運動量が大いほど、電子雲の形状は複雑になります。

(*注) スピンを考慮すると電子の内部自由度は 2 なので、これらの軌道は実際にはそれぞれ 2 つの軌道を意味します。すなわち、 $1s$ は 2 個、 $2s$ は 2 個、 $2p$ は 6 個の軌道を意味します。スピンのについては場の量子論の章で解説します。

12.11 3次元調和振動子系

もう一つ同様な例として、外部ポテンシャルが、

$$U = \frac{M\omega^2}{2} r^2$$

で与えられる、質量 M 、角振動数 ω の 3次元調和振動子系を考えてみましょう。シュレーディンガー方程式は、

$$\left(-\frac{1}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda \right) + \frac{M\omega^2}{2} r^2 \right) \Phi = E\Phi.$$

角運動量との同時固有関数を考え、 $\Phi = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ とすると、

$$R'' + \frac{2}{r} R' + \left(-\frac{l(l+1)}{r^2} - M^2\omega^2 r^2 + 2ME \right) R = 0.$$

遠方での解の振る舞いから、

$$R(r) = F(\rho) e^{-\rho^2/2}, \quad \rho = \sqrt{M\omega} r$$

と変数変換して、

$$F'' + \left(\frac{2}{\rho} - 2\rho \right) F' + \left(-\frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2E}{\omega} - 3 \right) F = 0.$$

ここで多項式展開 $F(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} C_k \rho^k$ を行くと、漸化式、

$$((k+2)(k+3) - l(l+1)) C_{k+2} = 2 \left(k - \frac{E}{\omega} + \frac{3}{2} \right) C_k$$

を得るでしょう。数列 C_k の下限を $k = s$ とすると、 $C_{s-2} = 0$, $C_s \neq 0$ から $s = l$ 。上限を $k = n$ とすると、 $C_n \neq 0$, $C_{n+2} = 0$ から、

$$E = \left(n + \frac{3}{2}\right) \omega.$$

ここで n は $n \geq l$ を満たす整数。また、数列 C_k の奇数項または偶数項は恒等的に 0 で、 $n - l$ は偶数である必要があります。よって可能な (n, l) の組み合わせは、 $(0, 0)$, $(1, 1)$, $(2, 2)$, $(2, 0)$, $(3, 3)$, \dots となります (下表)。

	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$
$n = 0$	0s		
$n = 1$		1p	
$n = 2$	2s		2d

上の漸化式により得られる $F(\rho)$ で、特に、

$$\int_0^\infty d\rho \rho^2 F(\rho)^2 e^{-\rho^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{4}$$

を満たすものを $F_{nl}(\rho)$ と書くと、規格化された固有関数は、

$$\Phi = 2 \left(\frac{M^3 \omega^3}{\pi}\right)^{1/4} F_{nl}(\sqrt{M\omega} r) e^{-M\omega r^2/2} Y_{lm}(\theta, \phi).$$

$F_{nl}(\rho)$ の具体的な形は、

$$F_{00}(\rho) = 1, \quad F_{11}(\rho) = \frac{\sqrt{6}}{3} \rho,$$

$$F_{20}(\rho) = \frac{\sqrt{6}}{2} \left(1 - \frac{2}{3} \rho^2\right), \quad F_{22}(\rho) = \frac{2\sqrt{15}}{15} \rho^2, \quad \dots$$

となることが確かめられるでしょう。

(余談) 3次元調和振動子系のハミルトニアンは、

$$H = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{1}{2M} p_i^2 + \frac{M\omega^2}{2} x_i^2 \right)$$

と表すことができるため、この系は3つの1次元調和振動子系の合成であることに注意。例えば基底状態 0s のエネルギーは $E = 3\omega/2$ ですが、これは1次元調和振動子系の零点エネルギー $\omega/2$ の3倍になっています。また、基底状態 0s の固有関数は、 $\Phi = (M\omega/\pi)^{3/4} e^{-M\omega r^2/2}$ となりますが、これは各方向の1次元調和振動子系の基底状態固有関数の積になっていることがわかります。さらに、第一励起状態 ($n = 1$) の状態数は3, 第二励起状態 ($n = 2$) の状態数は $5 + 1 = 6$ ですが、このことも3つの1次元調和振動子系の合成であることと整合していることがわかるでしょう。

12.12 エネルギーの摂動論

摂動論は近似法の1つです。ある系のエネルギーに関する固有方程式、

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle$$

が解けているとします。ここで H は系のハミルトニアンです。いま、 H に比較的小さな項 (摂動) H_I が加わったとき、各状態 $|n\rangle$ のエネルギー E_n がどれだけ変化するか考えてみましょう。

ある状態 $|n\rangle$ の、摂動 H_I によるエネルギー変化量を ΔE_n 、新しい状態の固有ベクトルを一般に $\sum_i a_{ni}|i\rangle$ とすると、エネルギー固有方程式は、

$$(H + H_I) \sum_i a_{ni}|i\rangle = (E_n + \Delta E_n) \sum_i a_{ni}|i\rangle$$

$$\therefore \sum_i E_i a_{ni}|i\rangle + \sum_i a_{ni} H_I |i\rangle = (E_n + \Delta E_n) \sum_i a_{ni}|i\rangle .$$

両辺に $\langle j|$ を施し、規格直交性: $\langle j|i\rangle = \delta_{ji}$ を用いて整理すると、

$$\sum_i \langle j|H_I|i\rangle a_{ni} = (E_n - E_j)a_{nj} + \Delta E_n a_{nj}$$

を得ます。摂動が十分小さいとすると、 $\langle j|H_I|i\rangle$ や ΔE_n の項を無視できるので、まずは、 $(E_n - E_j)a_{nj} = 0 \therefore E_n \neq E_j \Rightarrow a_{nj} = 0$ がいえます。そうすると上式は、

$$\sum_{i:E_i=E_n} \langle j|H_I|i\rangle a_{ni} = \Delta E_n a_{nj}$$

を与えます。これは行列表記で、

$$M \mathbf{a}_n = \Delta E_n \mathbf{a}_n, \quad (M)_{ji} = \langle j|H_I|i\rangle, \quad (\mathbf{a}_n)_i = a_{ni}$$

のように表せばわかりやすいですが、エネルギーの縮退したセクターに関する固有方程式 (永年方程式) になっていて、この固有方程式を解いて混合の係数 a_{ni} とエネルギー補正 ΔE_n が求まるわけです。

一方、もし状態 $|n\rangle$ が縮退していないなら、 $E_j = E_n \Leftrightarrow j = n$ に注意して、

$$\langle n|H_I|n\rangle = \Delta E_n$$

を得ます。

(余談) このようなエネルギーに関する摂動論は、時間に依存しない摂動論とも呼ばれます。一方で、時間経過による状態の遷移を問題とする摂動論は時間に依存する摂動論と呼ばれます。後者については散乱問題の章で扱います。

12.13 摂動が加えられた調和振動子系

エネルギーの摂動論の簡単な例として、1次元の調和振動子系に、

$$H_I = \lambda q^4$$

という座標変数の4次式の摂動が加わった場合を考えてみましょう。 λ は定数で、次元解析から質量次元5です。

座標変数 q が調和振動子代数 a を用いて、

$$q = \frac{1}{\sqrt{2m\omega}} (ae^{-i\omega t} + a^*e^{i\omega t})$$

と書けることを思い出すと、基底状態 $|0\rangle$ のエネルギー補正は、

$$\Delta E_0 = \langle 0|H_I|0\rangle = \langle 0|\lambda q^4|0\rangle = \frac{\lambda}{4m^2\omega^2} \langle 0|(ae^{-i\omega t} + a^*e^{i\omega t})^4|0\rangle$$

ですが、 $a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$, $a^*|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$ に注意して、

$$\Delta E_0 = \frac{\lambda}{4m^2\omega^2} \langle 0|(aaa^*a^* + aa^*aa^*)|0\rangle = \frac{3\lambda}{4m^2\omega^2}.$$

念のため、解析的にも計算し、チェックしておきましょう。調和振動子系基底状態の固有関数が、

$$\phi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi}\right)^{1/4} e^{-m\omega x^2/2}$$

であったことを思い出すと、

$$\begin{aligned} \Delta E_0 &= \langle 0|\lambda q^4|0\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \lambda x^4 |\phi_0(x)|^2 \\ &= \lambda \sqrt{\frac{m\omega}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^4 e^{-m\omega x^2} = \frac{2\lambda}{m^2\omega^2\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} d\xi \xi^4 e^{-\xi^2} \end{aligned}$$

ですが、この式の積分部は、

$$\int_0^{\infty} d\xi \xi^4 e^{-\xi^2} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} ds s^{3/2} e^{-s} = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3\sqrt{\pi}}{8}$$

と評価されるので、上と同じ結果を得ます。

(余談) 一般に状態 $|n\rangle$ のエネルギー補正は、

$$\Delta E_n = \langle n|\lambda q^4|n\rangle = \frac{3\lambda}{4m^2\omega^2} (2n^2 + 2n + 1)$$

となります。代数的方法を用いれば、導出はそう難しくないでしょう。

12.14 電場中の水素原子

もう一つの例として、水素原子の系に弱い電場 E が加わった場合を考えてみましょう。電場の方向を z 方向とすると、摂動は、

$$H_I = -e|\mathbf{E}|z$$

です。 e は素電荷です。

まず基底状態 $1s$ については、縮退がないため、エネルギー補正は $|E|$ の最低次において、

$$\Delta E_{1s} = \langle 1s | H_I | 1s \rangle = \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi r^2 \sin\theta (-e|\mathbf{E}|r \cos\theta) \Phi_{1s}^* \Phi_{1s}$$

と評価されますが、 $1s$ の固有関数：

$$\Phi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a} \quad \left(a = \frac{4\pi}{m_e e^2} \text{ はボーア半径} \right)$$

に θ 依存性がないため、これは 0 になります：

$$\Delta E_{1s} = 0.$$

次に第一励起状態 $2s, 2p_0, 2p_\pm$ ですが、これらは縮退しているため、行列、

$$M_{ji} = \langle j | H_I | i \rangle = \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi r^2 \sin\theta (-e|\mathbf{E}|r \cos\theta) \Phi_j^* \Phi_i$$

の成分を全て計算してやる必要があります。ここで $i = 2s, 2p_0, 2p_+, 2p_-$ で、 j についても同様です。固有関数が、

$$\begin{aligned} \Phi_{2s} &= \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}} \left(1 - \frac{r}{2a} \right) e^{-r/2a}, & \Phi_{2p_0} &= \frac{1}{\sqrt{32\pi a^5}} r e^{-r/2a} \cos\theta, \\ \Phi_{2p_\pm} &= \mp \frac{1}{\sqrt{64\pi a^5}} r e^{-r/2a} \sin\theta e^{\pm i\phi} \end{aligned}$$

であることに注意すると、 M_{ji} の対角成分については、それぞれ θ 積分が 0 になることが確かめられるため全て 0 です。また非対角成分で特に $2p_\pm$ が含まれるものは ϕ 積分が 0 を与えるため 0 です。よって 0 でない可能性のある成分は $M_{2s,2p_0} = M_{2p_0,2s}$ だけですが、これは、

$$M_{2s,2p_0} = M_{2p_0,2s} = 3ea|\mathbf{E}| = \frac{12\pi|\mathbf{E}|}{m_e e}$$

と計算されます。そうすると、固有方程式：

$$\begin{pmatrix} 0 & \epsilon \\ \epsilon & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{2s} \\ a_{2p_0} \end{pmatrix} = \Delta E \begin{pmatrix} a_{2s} \\ a_{2p_0} \end{pmatrix}$$

の解が、

$$\Delta E = \pm \epsilon. \text{ このとき } \begin{pmatrix} a_{2s} \\ a_{2p0} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix} \quad (\text{複号同順})$$

であることに注意して、

$$\Phi_{\pm} := \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_{2s} \pm \Phi_{2p0}) \text{ に対して } \Delta E_{\pm} = \pm \frac{12\pi|\mathbf{E}|}{m_e e} \quad (\text{複号同順})$$

また、

$$\Delta E_{2p\pm} = 0$$

です。電場の存在により4重に縮退していた第一励起状態は3つに分岐し、2つの状態 $2p_{\pm}$ については縮退が解けないことがわかります (図 12.7)。

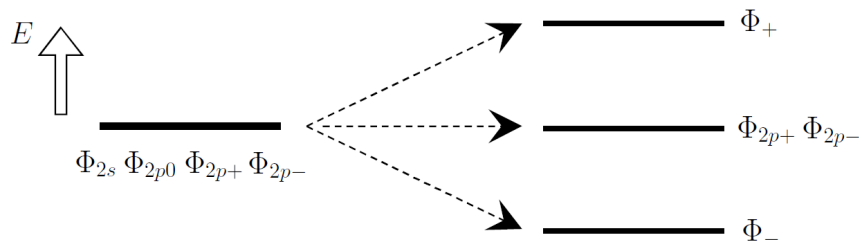


図 12.7: 2p の分岐

このように、電場を与えることで系のエネルギー準位が分岐する現象は、一般にシュタルク効果と呼ばれます。

(余談) 摂動論のより本格的な例は場の量子論の章で紹介します。量子力学の計算はそこそこに、とっとと場の量子論に進んでしまうというのが量子物理学の正しい学び方だと私は思っています。一方で、場の量子論の学習で挫折してしまう人は実に多いのですが、それは波動力学と正準量子論を混同していること、また、特に和書においては適切な場の量子論の教科書が少ないことが原因として考えられます。物性よりの教科書はあまり洗練されておらず、それゆえ明解なものが少なく、また素粒子論よりの教科書は経路積分法による抽象化が進み、教育的配慮に欠けているものが多いのです。連続群について学ぶ機会が少ないというのも原因の1つでしょう。私のノートの量子論編はこれらの点を留意し、構成してみました。これにより最小限の労力で量子物理学を正しく理解できるようになるでしょう。

索引

あ	
井戸型ポテンシャル	3
永年方程式	25
エルミート多項式	12
か	
角運動量	15
角運動量代数	15
基底状態	5
軌道	21
球面調和関数	19
個数演算子	10
さ	
3次元調和振動子系	23
時間に依存しない摂動論	25
時間に依存する摂動論	25
磁気量子数	16
縮退	25
シュタルク効果	28
主量子数	21
昇降演算子	10
水素原子	20
摂動	25
摂動論	25
零点エネルギー	9
零点振動	9
た	
調和振動子系	7
調和振動子代数	10
電子雲	23
は	
バウンス運動	5
分岐	28
方位量子数	16
ボーア半径	22
ら	
ルジャンドル多項式	20
励起状態	5