

# 量子力学

Anko

2023 年 7 月 16 日

## 1 量子力学の基礎

TODO: 実験的背景: 電子線を用いた二重スリット実験など

定義.

すべての粒子は波動性を持つ。

定義.

波動方程式を満たす関数  $\psi(\mathbf{r}, t) \in C^1(\mathbb{C})$  を粒子の場とし、これを波動関数 (wave function) という。また  $\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2$  を粒子の確率密度 (probability density) と解釈し、この規格化条件を満たすように波動関数を定義する。

$$\int \rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = 1 \quad (1)$$

光子や電子の性質から粒子の性質と対応付ける。

定義 (ド・ブロイの関係式).

光子と同様に任意の粒子は次のような関係式が成り立つとする。

$$E = \hbar\omega, \quad p = \hbar k \quad (2)$$

また質量  $m$  の粒子の持つ力学的エネルギーは運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和で与えられる。

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (3)$$

定理 1 (Schrödinger の方程式).

このとき波動関数  $\psi(\mathbf{r}, t)$  について次の関係式が成り立つ。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (4)$$

◇

証明

波動関数は波動方程式を満たすので次のように書ける。

$$\frac{k^2}{\omega^2} \frac{\partial^2 \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) \quad (5)$$

このときダランベールの解より  $|\mathbf{k}|^2 = k^2$  を満たす  $\mathbf{k}$  を用いて波動関数は  $f(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$  の重ね合わせとなる。ここでは特に次の関数となると考える。

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int_{\mathbf{k}} \tilde{\varphi}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{k} \quad (6)$$

よって波動方程式は次のようになる。

$$-k^2 \psi(\mathbf{r}, t) = \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) \quad (7)$$

$$k^2 = \frac{p^2}{\hbar^2} = \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(\mathbf{r})) = \frac{2m}{\hbar^2} (\hbar\omega - V(\mathbf{r})) \quad (8)$$

$$\hbar\omega \psi(\mathbf{r}, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (9)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (10)$$

□

定理 2.

粒子の確率密度について連続の方程式を満たす。

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\mathbf{r},t) + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r},t) = 0 \quad (11)$$

◇

証明

確率密度の時間微分を考えると

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\mathbf{r},t) = \psi^*(\mathbf{r},t)\left(\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},t)\right) + \left(\frac{\partial}{\partial t}\psi^*(\mathbf{r},t)\right)\psi(\mathbf{r},t) \quad (12)$$

$$= \psi^*(\mathbf{r},t)\left(-\frac{i}{\hbar}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r},t)\right) + \left(\frac{i}{\hbar}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)\psi^*(\mathbf{r},t)\right)\psi(\mathbf{r},t) \quad (13)$$

$$= \frac{i\hbar}{2m}\left(\psi^*(\mathbf{r},t)\nabla^2\psi(\mathbf{r},t) - \nabla^2\psi^*(\mathbf{r},t)\psi(\mathbf{r},t)\right) \quad (14)$$

$$= \frac{i\hbar}{2m}\nabla \cdot (\psi^*(\mathbf{r},t)\nabla\psi(\mathbf{r},t) - \nabla\psi^*(\mathbf{r},t)\psi(\mathbf{r},t)) \quad (15)$$

より確率の流れ  $\mathbf{j}(\mathbf{r},t)$  を次のように解釈する。

$$\mathbf{j}(\mathbf{r},t) := -\frac{i\hbar}{2m}(\psi^*(\mathbf{r},t)\nabla\psi(\mathbf{r},t) - \nabla\psi^*(\mathbf{r},t)\psi(\mathbf{r},t)) \quad (16)$$

これより連続の方程式を満たす。

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\mathbf{r},t) + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r},t) = 0 \quad (17)$$

□

定理 3.

粒子の全存在確率は保存する。

◇

証明

$$\frac{d}{dt} \int \rho(\mathbf{r},t) dV = - \int \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r},t) dV = - \lim_{|\mathbf{r}| \rightarrow \infty} \int \mathbf{j}(\mathbf{r},t) \cdot \mathbf{n} dS = 0 \quad (18)$$

□

定義.

物理量  $F$  に対する期待値を次のように定義する。

$$\langle F \rangle := \int \psi^*(\mathbf{r},t) F \psi(\mathbf{r},t) d\mathbf{r} \quad (19)$$

定理 4.

このとき以下の物理量の期待値は次のようになる。

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \langle \mathbf{r} \rangle, \quad \langle \mathbf{p} \rangle = \langle -i\hbar \nabla \rangle, \quad m \frac{d^2 \langle \mathbf{r} \rangle}{dt^2} = -\langle \nabla V(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (20)$$

◇

証明

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \mathbf{r} \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \int \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (21)$$

$$\langle \mathbf{p} \rangle = m \frac{d \langle \mathbf{r} \rangle}{dt} = m \frac{d}{dt} \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \mathbf{r} \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (22)$$

$$= m \int \left( \psi^*(\mathbf{r}, t) \mathbf{r} \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) + \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(\mathbf{r}, t) \mathbf{r} \psi(\mathbf{r}, t) \right) d\mathbf{r} \quad (23)$$

$$= -m \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \mathbf{r} \frac{i}{\hbar} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} + m \int \frac{i}{\hbar} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi^*(\mathbf{r}, t) \mathbf{r} \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (24)$$

$$= \frac{i\hbar}{2} \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \mathbf{r} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} - \frac{i\hbar}{2} \int \nabla^2 \psi^*(\mathbf{r}, t) \mathbf{r} \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (25)$$

$$= \frac{i\hbar}{2} \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \mathbf{r} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} - \frac{i\hbar}{2} \int \psi^*(\mathbf{r}, t) (\nabla^2 \mathbf{r} \psi(\mathbf{r}, t)) d\mathbf{r} \quad (26)$$

$$= -i\hbar \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (27)$$

$$= \langle -i\hbar \nabla \rangle \quad (28)$$

$$m \frac{d^2 \langle \mathbf{r} \rangle}{dt^2} = \frac{d \langle \mathbf{p} \rangle}{dt} = -i\hbar \frac{d}{dt} \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (29)$$

$$= - \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) \right) d\mathbf{r} + \int \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(\mathbf{r}, t) \right) \nabla \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (30)$$

$$= - \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla \left( \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}, t) \right) d\mathbf{r} + \int \left( \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi^*(\mathbf{r}, t) \right) \nabla \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (31)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla (\nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t)) d\mathbf{r} - \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla (V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t)) d\mathbf{r} \quad (32)$$

$$- \frac{\hbar^2}{2m} \int (\nabla^2 \psi^*(\mathbf{r}, t)) \nabla \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} + \int (V(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}, t)) \nabla \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (33)$$

$$= - \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla V(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (34)$$

$$= - \langle \nabla V(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (35)$$

□

このようなことから物理量に対して演算子を定義する。

定義.

位置演算子  $\hat{r}$ 、運動量演算子  $\hat{p}$ 、ハミルトニアン  $\hat{H}$  を次のように定義する。

$$\hat{r} := \mathbf{r}, \quad \hat{p} := -i\hbar\nabla, \quad \hat{H} := \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r}, t) \quad (36)$$

ただし任意の演算子はエルミート演算子であるとする。

$$\int \phi^*(\mathbf{r}, t) \hat{F} \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \int (\hat{F} \phi(\mathbf{r}, t))^* \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (37)$$

これより期待値は実数である。

$$\hat{H} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (38)$$

定義 (固有関数、固有値).

次のように演算子  $\hat{F}$  に対して定数倍を除いて波動関数に変化しないとき、波動関数  $\psi_f(\mathbf{r}, t)$  を演算子  $\hat{F}$  の固有関数、定数  $f$  を固有値と呼ぶ。

$$\hat{F} \psi_f(\mathbf{r}, t) = f \psi_f(\mathbf{r}, t) \quad (39)$$

定理 5.

エルミート演算子  $\hat{F}$  において異なる固有値  $f, f'$  を持つ固有関数  $\psi_f(\mathbf{r}, t), \psi_{f'}(\mathbf{r}, t)$  は直交する。◇

証明

エルミート演算子の性質より

$$\int \psi_{f'}^*(\mathbf{r}, t) \hat{F} \psi_f(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \int (\hat{F} \psi_{f'}(\mathbf{r}, t))^* \psi_f(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (40)$$

$$f \int \psi_{f'}^*(\mathbf{r}, t) \psi_f(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = f' \int \psi_{f'}^*(\mathbf{r}, t) \psi_f(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (41)$$

$$(f - f') \int \psi_{f'}^*(\mathbf{r}, t) \psi_f(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = 0 \quad (42)$$

$$\int \psi_{f'}^*(\mathbf{r}, t) \psi_f(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = 0 \quad (43)$$

□

定理 6 (不確定性原理).

ある波動関数においてある 2 つの物理量の標準偏差の積は一定値以上である。

$$\Delta r_i \Delta p_j \geq \frac{\hbar}{2} \delta_{ij} \quad (44)$$

◇

証明

波動関数が次のような関数のとき

$$\Psi(\mathbf{r}, t) := (is(\hat{r}_i - \langle \hat{r}_i \rangle) + (\hat{p}_j - \langle \hat{p}_j \rangle))\psi(\mathbf{r}, t) \quad (45)$$

$$\int |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = \int \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (46)$$

$$= \int (is(\hat{r}_i - \langle \hat{r}_i \rangle) + (\hat{p}_j - \langle \hat{p}_j \rangle))\psi(\mathbf{r}, t)^* (is(\hat{r}_i - \langle \hat{r}_i \rangle) + (\hat{p}_j - \langle \hat{p}_j \rangle))\psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (47)$$

$$= \int \psi^*(\mathbf{r}, t) (-is(\hat{r}_i - \langle \hat{r}_i \rangle) + (\hat{p}_j - \langle \hat{p}_j \rangle)) (is(\hat{r}_i - \langle \hat{r}_i \rangle) + (\hat{p}_j - \langle \hat{p}_j \rangle)) \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (48)$$

$$= \int \psi^*(\mathbf{r}, t) (s^2(\hat{r}_i - \langle \hat{r}_i \rangle)^2 - is(\hat{r}_i - \langle \hat{r}_i \rangle)(\hat{p}_j - \langle \hat{p}_j \rangle) + is(\hat{p}_j - \langle \hat{p}_j \rangle)(\hat{r}_i - \langle \hat{r}_i \rangle) + (\hat{p}_j - \langle \hat{p}_j \rangle)^2) \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (49)$$

$$= s^2 \langle (\hat{r}_i - \langle \hat{r}_i \rangle)^2 \rangle + s\hbar\delta_{ij} + \langle (\hat{p}_j - \langle \hat{p}_j \rangle)^2 \rangle \quad (50)$$

$$= s^2 \Delta r_i^2 + s\hbar\delta_{ij} + \Delta p_j^2 \quad (51)$$

$$= \left( s + \frac{\hbar\delta_{ij}}{2\Delta r_i^2} \right)^2 \Delta r_i^2 - \frac{\hbar^2\delta_{ij}^2}{4\Delta r_i^2} + \Delta p_j^2 \geq 0 \quad (52)$$

$$(53)$$

$s = \frac{\hbar\delta_{ij}}{2\Delta r_i^2}$  と代入すると

$$\Delta r_i \Delta p_j \geq \frac{\hbar}{2} \delta_{ij} \quad (54)$$

□

## 2 時間に依存しないポテンシャル

ここではポテンシャルが時間に依存せず、シュレーディンガー方程式が時間に依存しないときを考える。時間成分について波動関数は  $\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r})e^{-i\omega t}$  と分けられるからシュレー

ディンガー方程式は次のように書ける。

$$\hbar\omega\varphi(\mathbf{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)\varphi(\mathbf{r}) \quad (55)$$

$$\hat{H}\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}) \quad (56)$$

## 2.1 有限ポテンシャル

ポテンシャルが有限のとき

$$\lim_{\epsilon \rightarrow +0} \nabla\psi(\mathbf{r}, t)|_{\mathbf{r}_0}^{r_0+\epsilon} = \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \int_{\mathbf{r}_0}^{r_0+\epsilon} \nabla^2\psi(\mathbf{r}, t) \quad (57)$$

$$= -\frac{2m}{\hbar^2} \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \int_{\mathbf{r}_0}^{r_0+\epsilon} (E - V(\mathbf{r}))\psi(\mathbf{r}, t) \quad (58)$$

$$\rightarrow 0 \quad (59)$$

ポテンシャルが空間反転対称性をもつとき

$$E\varphi(-\mathbf{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}(-\nabla)^2 + V(-\mathbf{r})\right)\varphi(-\mathbf{r}) \quad (60)$$

$$= \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)\varphi(-\mathbf{r}) \quad (61)$$

より  $\varphi(\mathbf{r}), \varphi(-\mathbf{r})$  は解となる。線形従属、線形独立のときを考えると偶関数または奇関数としても一般性は失われない。

## 2.2 平面波

ポテンシャルが全くないとき平面波となる。

命題 7.

ポテンシャルがないときを考える。

$$V(x) = 0 \quad (62)$$

このとき波数  $\mathbf{k}$  の波動関数は次のようになる。

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = \frac{e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega_{\mathbf{k}}t)}}{(2\pi)^{3/2}} \quad \left(\hbar\omega_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) \quad (63)$$

◇

証明

このとき波数  $\mathbf{k}$  の波動関数は次のようになる。

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = C e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} \quad \left( \hbar \omega_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) \quad (64)$$

一辺の長さ  $L$  の箱の中に閉じ込めるという周期境界条件を考える。

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r} + L \mathbf{e}_i, t) \iff e^{i k_i L} = 1 \iff k_i = \frac{2\pi n_i}{L} \quad (n_i \in \mathbb{Z}) \quad (65)$$

また規格化条件より次のようになる。

$$\int |\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = |C|^2 L^3 = 1 \iff |C| = \frac{1}{L^{3/2}} \quad (66)$$

また正規直交関係式より

$$\int \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}, t) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \quad (67)$$

一辺の長さが無限大の箱を考えるとディラックのデルタ関数を用いると

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \int \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}, t) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = |C|^2 e^{-i(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}'} )t} \lim_{L \rightarrow \infty} \int e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (68)$$

$$= |C|^2 e^{-i(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}'} )t} \prod_{i=x,y,z} \lim_{L \rightarrow \infty} \int_{-L/2}^{L/2} e^{i(k_i - k'_i) r_i} dr_i \quad (69)$$

$$= |C|^2 e^{-i(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}'} )t} \prod_{i=x,y,z} \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{e^{i(k_i - k'_i)L/2} - e^{-i(k_i - k'_i)L/2}}{i(k_i - k'_i)} \quad (70)$$

$$= |C|^2 e^{-i(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}'} )t} \prod_{i=x,y,z} 2\pi \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{\sin((k_i - k'_i)L/2)}{\pi(k_i - k'_i)} \quad (71)$$

$$= |C|^2 e^{-i(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}'} )t} \prod_{i=x,y,z} 2\pi \delta(k_i - k'_i) \quad (72)$$

$$= |C|^2 e^{-i(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}'} )t} (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \quad (73)$$

$$= e^{-i(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}'} )t} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \quad \left( \because |C| = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \right) \quad (74)$$

$$= \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \quad (75)$$

□

## 2.3 剛体壁ポテンシャル

命題 8.

中心から距離  $L$  以降には粒子が入れないような 1 次元ポテンシャルを考える。

$$V(x) = \begin{cases} +\infty & (|x| > L) \\ 0 & (|x| < L) \end{cases} \quad (76)$$



このとき固有関数、固有エネルギーは次のようになる。

$$\varphi_n(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{L}} \cos\left(\frac{n\pi}{2L}x\right) & (n = 1, 3, 5, \dots) \\ \frac{1}{\sqrt{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{2L}x\right) & (n = 2, 4, 6, \dots) \end{cases} \quad (77)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{2L}\right)^2 \quad (78)$$

◇

### 証明

$|x| > L$  においてポテンシャルの深さが無限大となるので粒子は侵入出来ない為に波動関数はゼロとなる。また  $|x| < L$  においては次の微分方程式となる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = E \varphi(x) \quad (|x| < L) \quad (79)$$

これより波動関数の解は次のようになる。

$$\varphi(x) = \begin{cases} 0 & (|x| > L) \\ Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & (|x| < L) \end{cases} \quad (80)$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} > 0 \quad (81)$$

波動関数は連続的につながっていなければならないので

$$\varphi(\pm L) = 0 \iff \begin{cases} Ae^{ikL} + Be^{-ikL} = 0 \\ Ae^{-ikL} + Be^{ikL} = 0 \end{cases} \quad (82)$$

$$\iff \begin{cases} Ae^{2ikL} + B = 0 \\ Ae^{-2ikL} + B = 0 \end{cases} \quad (83)$$

$$\iff \begin{cases} Ae^{2ikL} + B = 0 \\ Ae^{-2ikL} - Ae^{2ikL} = 0 \end{cases} \quad (84)$$

$$\iff \begin{cases} B = -Ae^{2ikL} \\ A(e^{4ikL} - 1) = 0 \end{cases} \quad (85)$$

ここで  $A = B = 0$  となる解は意味を成さないので排除すると次のように  $k$  が離散化される。

$$e^{4ikL} = 1 \iff k = \frac{n\pi}{2L} \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (86)$$

これより波動関数は次のようになる。

$$B = -Ae^{in\pi} = \begin{cases} +A & (n = 1, 3, 5, \dots) \\ -A & (n = 2, 4, 6, \dots) \end{cases} \quad (87)$$

$$\varphi_n(x) = Ae^{i\frac{n\pi}{2L}x} + Be^{-i\frac{n\pi}{2L}x} = \begin{cases} 2A \cos\left(\frac{n\pi}{2L}x\right) & (n = 1, 3, 5, \dots) \\ 2Ai \sin\left(\frac{n\pi}{2L}x\right) & (n = 2, 4, 6, \dots) \end{cases} \quad (88)$$

最後に  $A$  を規格化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\varphi_n(x)|^2 dx = \int_{-L}^L |\varphi_n(x)|^2 dx = (2A)^2 L = 1 \quad (89)$$

より決定すると、固有関数とエネルギー固有値は

$$\varphi_n(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{L}} \cos\left(\frac{n\pi}{2L}x\right) & (n = 1, 3, 5, \dots) \\ \frac{1}{\sqrt{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{2L}x\right) & (n = 2, 4, 6, \dots) \end{cases} \quad (90)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{2L}\right)^2 \quad (91)$$

のように離散化される。

□

## 2.4 井戸型ポテンシャル

命題 9.

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & (|x| < L) \\ 0 & (|x| > L) \end{cases} \quad (92)$$

$V_0 < E < 0$  のとき

◇

証明

空間反転対称性より偶関数と奇関数  $\varphi_+(x), \varphi_-(x)$  としてよい。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi_{\pm}(x) = (E - V_0) \varphi_{\pm}(x) \quad (|x| < L) \quad (93)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi_{\pm}(x) = E \varphi_{\pm}(x) \quad (|x| > L) \quad (94)$$

まず  $V_0 < E < 0$  となる場合を考える。

$$\varphi_{\pm}(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & (|x| < L) \\ C_{\pm}e^{\kappa(x-L)} + D_{\pm}e^{-\kappa(x-L)} & (|x| > L) \end{cases} \quad (95)$$

$$E - V_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} > 0, \quad E = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} < 0 \quad (96)$$

$|x| < L$  において偶奇性より

$$\begin{cases} \varphi_+(x) = A_+ \cos(kx) \\ \varphi_-(x) = A_- \sin(kx) \end{cases} \quad (97)$$

境界における波動関数とその微分係数の連続性を要請すると

$$\begin{cases} \varphi_+(L) = A_+ \cos(kL) = C_+ + D_+ \\ \varphi_-(L) = A_- \sin(kL) = C_- + D_- \\ \varphi'_+(L) = -A_+ k \sin(kL) = C_+ \kappa - D_+ \kappa \\ \varphi'_-(L) = A_- k \cos(kL) = C_- \kappa - D_- \kappa \end{cases} \iff \begin{cases} 2C_+ = A_+ \cos(kL) - A_+ \frac{k}{\kappa} \sin(kL) \\ 2D_+ = A_+ \cos(kL) + A_+ \frac{k}{\kappa} \sin(kL) \\ 2C_- = A_- \sin(kL) + A_- \frac{k}{\kappa} \cos(kL) \\ 2D_- = A_- \sin(kL) - A_- \frac{k}{\kappa} \cos(kL) \end{cases} \quad (98)$$

□

## 2.5 1次元調和振動子

命題 10.

ポテンシャルが質点の遠心力を仕事とした調和振動子とする。

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (99)$$

固有関数と固有エネルギーは次のようになる。

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}}} H_n \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}} \quad (100)$$

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (101)$$

◇

証明

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (102)$$

$\xi = \sqrt{m\omega/\hbar}x$  とおくと

$$H\psi(x) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\right)\psi(x) \quad (103)$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2} \left(-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2\right)\psi(\xi) \quad (104)$$

より  $\epsilon = 2E/\hbar\omega$  とおくと

$$\psi'' + (\epsilon - \xi^2)\psi(\xi) = 0 \quad (105)$$

となる。この解は  $\psi(\xi) = X(\xi)e^{\pm \frac{\xi^2}{2}}$  と予測されるのでこれを微分方程式に代入とすると

$$X'' \pm 2\xi X' + (\epsilon \pm 1)X = 0 \quad (106)$$

よりこの微分方程式の解  $X(\xi)$  はエルミート多項式の定数倍  $cH_n(\xi)$  となる。このとき無限大で発散する  $\psi(\xi) = X(\xi)e^{\frac{\xi^2}{2}}$  は不適。// TODO なぜ + の場合を排除できるのかを明確に記す。これより  $\psi_n(\xi) = cH_n(\xi)e^{-\frac{\xi^2}{2}}$  となる。規格化条件を考えると

$$\int_{\mathbb{R}} \psi_m^* \psi_n d\xi = c^2 \int_{\mathbb{R}} \left(H_m(\xi)e^{-\frac{\xi^2}{2}}\right)^* H_n(\xi)e^{-\frac{\xi^2}{2}} d\xi \quad (107)$$

$$= c^2 \int_{\mathbb{R}} H_m(\xi)H_n(\xi)e^{-\xi^2} d\xi \quad (108)$$

$$= 2^n n! \sqrt{\pi} c^2 \delta_{m,n} \quad (109)$$

$$= \delta_{m,n} \quad (110)$$

よって次のようになる。

$$\psi_n(\xi) = \sqrt{\frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}}} H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \quad (111)$$

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}}} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right) e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}} \quad (112)$$

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (113)$$

□

**定義.**

上昇演算子  $\hat{a}^\dagger$ , 下降演算子  $\hat{a}$ , 数演算子  $\hat{N}$  を次のように定義する。

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi - \frac{d}{d\xi}\right) \quad \hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi + \frac{d}{d\xi}\right) \quad \hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a} \quad (114)$$

命題 11.

上昇・下降演算子により

$$\hat{a}^\dagger \psi_n(\xi) = \sqrt{n+1} \psi_{n+1}(\xi) \quad (115)$$

$$\hat{a} \psi_n(\xi) = \sqrt{n} \psi_{n-1}(\xi) \quad (116)$$

$$\hat{N} \psi_n(\xi) = n \psi_n(\xi) \quad (117)$$

◇

証明

これらを波動関数に掛けると

$$\hat{a}^\dagger \psi_n(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi - \frac{d}{d\xi} \right) \left( \sqrt{\frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}}} H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \right) \quad (118)$$

$$= \sqrt{\frac{n+1}{2^{n+1} (n+1)! \sqrt{\pi}}} (\xi H_n(\xi) - (H'_n(\xi) - \xi H_n(\xi))) \quad (119)$$

$$= \sqrt{n+1} \psi_{n+1}(\xi) \quad (120)$$

$$\hat{a} \psi_n(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi + \frac{d}{d\xi} \right) \left( \sqrt{\frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}}} H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \right) \quad (121)$$

$$= \sqrt{\frac{1}{2^{n-1} (n-1)! \sqrt{\pi}}} \frac{1}{2\sqrt{n}} (\xi H_n(\xi) + (H'_n(\xi) - \xi H_n(\xi))) \quad (122)$$

$$= \sqrt{n} \psi_{n-1}(\xi) \quad (123)$$

$$\hat{N} \psi_n(\xi) = n \psi_n(\xi) \quad (124)$$

となる。

□

命題 12.

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1 \quad (125)$$

$$[\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a}^\dagger \quad (126)$$

$$[\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a} \quad (127)$$

$$\hat{H} = \hbar\omega \left( \hat{N} + \frac{1}{2} \right) \quad (128)$$

◇

証明

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} \quad (129)$$

$$= \frac{1}{2} \left( \left( \xi + \frac{d}{d\xi} \right) \left( \xi - \frac{d}{d\xi} \right) - \left( \xi - \frac{d}{d\xi} \right) \left( \xi + \frac{d}{d\xi} \right) \right) \quad (130)$$

$$= \frac{1}{2} \left( \left( \xi^2 + 1 - \frac{d^2}{d\xi^2} \right) - \left( \xi^2 - 1 - \frac{d^2}{d\xi^2} \right) \right) \quad (131)$$

$$= 1 \quad (132)$$

$$[\hat{N}, \hat{a}] = [\hat{a}^\dagger\hat{a}, \hat{a}] = \quad (133)$$

$$[\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a} \quad (134)$$

$$(135)$$

□

## 2.6 3次元調和振動子

命題 13.

3次元等方調和振動子について

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\mathbf{r}^2 \quad (136)$$

固有関数、固有エネルギーは次のようになる。

$$\psi_{n_1, n_2, n_3}(\mathbf{r}) = \prod_{i=1}^3 \sqrt{\frac{1}{2^{n_i} n_i! \sqrt{\pi}}} H_{n_i} \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} r_i \right) e^{-\frac{m\omega r_i^2}{2\hbar}} \quad (137)$$

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^3 \hbar\omega \left( n_i + \frac{1}{2} \right) \quad (138)$$

◇

証明

波動関数を  $\psi(\mathbf{r}) = X_1(r_1)X_2(r_2)X_3(r_3)$  と変数分離すると 1次元調和振動子と同様に解ける。

$$E_i X_i(r_i) = \left( \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 r_i^2 \right) X_i(r_i) \quad (139)$$

$$X_i(r_i) = \sqrt{\frac{1}{2^{n_i} n_i! \sqrt{\pi}}} H_{n_i}(\xi_i) e^{-\frac{\xi_i^2}{2}} \quad \left( \xi_i = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} r_i \right) \quad (140)$$

$$E_i = \hbar\omega \left( n_i + \frac{1}{2} \right) \quad (141)$$

より

$$\psi_{n_1, n_2, n_3}(r_1, r_2, r_3) = \prod_{i=1}^3 \sqrt{\frac{1}{2^{n_i} n_i! \sqrt{\pi}}} H_{n_i}(\xi_i) e^{-\frac{\xi_i^2}{2}} \quad (142)$$

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^3 \hbar \omega \left( n_i + \frac{3}{2} \right) \quad (143)$$

となる。

□

## 2.7 2次元中心力ポテンシャル

命題 14.

2次元中心力ポテンシャルのとき、波動関数は  $\psi(r, \theta) = R(r)e^{i\mu\theta}$  として  $R(r)$  は次の微分方程式を満たす関数である。

$$R'' + \frac{1}{r}R' - \left( \frac{2m(V(r) - E)}{\hbar^2} + \mu^2 \right) R = 0 \quad (144)$$

◇

証明

極座標

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \quad (145)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) + V(r) \quad (146)$$

$$0 = \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{2m(E - V(r))}{\hbar^2} \right) \psi(r, \theta) \quad (147)$$

波動関数を  $\psi(r, \theta) = R(r)\Theta(\theta)$  と変数分離する。

$$\frac{R''}{R} + \frac{1}{r} \frac{R'}{R} + \frac{1}{r^2} \frac{\Theta''}{\Theta} + \frac{2m(E - V(r))}{\hbar^2} = 0 \quad (148)$$

依存する変数を分けることで定数  $\mu$  を用いて次のようになる。

$$\begin{cases} R'' + \frac{1}{r}R' + \frac{2m(E - V(r))}{\hbar^2}R = \mu^2 R \\ \Theta'' = -\mu^2 \Theta \end{cases} \quad (149)$$

$\Theta(\theta)$  については次のように解ける。

$$\Theta(\theta) = \begin{cases} Ae^{i|\mu|\theta} + Be^{-i|\mu|\theta} & (\mu^2 \neq 0) \\ C\theta + D & (\mu^2 = 0) \end{cases} \quad (150)$$

波動関数は連続であるから  $\Theta(0) = \Theta(2\pi)$  であり、規格化条件を満たす。これより  $C = D = 0$  となる解は意味を成さず、 $m \in \mathbb{Z}$  となる。

$$\Theta(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\mu\theta} \quad (\mu \in \mathbb{Z}) \quad (151)$$

よって波動関数は  $\psi(r, \theta) = R(r)e^{i\mu\theta}$  として  $R(r)$  は次の微分方程式を満たす関数である。

$$R'' + \frac{1}{r}R' + \left( \frac{2m(E - V(r))}{\hbar^2} - \mu^2 \right) R = 0 \quad (152)$$

□

## 2.8 2次元等方調和振動子

命題 15.

2次元等方調和振動子のポテンシャルにおいて固有関数と固有エネルギーは次のようになる。

$$\psi(\rho, \theta) = \rho^{|\mu|} e^{-\frac{\rho^2}{2}} L_n^{|\mu|}(\rho) e^{i\mu\theta} \quad (153)$$

$$E_{n,\mu} = \quad (154)$$

◇

証明

極座標で2次元等方調和振動子を考える。まず  $r$  を無次元化すると

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 \quad (155)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) + \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 \quad (156)$$

$$= -\frac{\hbar\omega}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \rho^2 \right) \quad \left( \rho = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} r \right) \quad (157)$$

波動関数を  $\psi(\rho, \theta) = R(\rho)e^{i\mu\theta}$  と変数分離する。

$$R'' + \frac{1}{\rho}R' + \left( \frac{2E}{\hbar\omega} - \rho^2 - \frac{\mu^2}{\rho^2} \right) R = 0 \quad (158)$$

$\rho \rightarrow 0$  のとき  $R(\rho) = \rho^s$  とおくと  $R(\rho) = \rho^{|\mu|}$  が適する。

$$\rho^2 R'' + \rho R' - \mu^2 R = 0 \quad (\rho \rightarrow 0) \quad (159)$$

$$\rho^2 s(s-1)\rho^{s-2} + \rho s\rho^{s-1} - \mu^2 \rho^s = 0 \quad (160)$$

$$(s^2 - \mu^2)\rho^s = 0 \quad (161)$$



$\rho \rightarrow \infty$  のとき  $R = e^{-\frac{\rho^2}{2}}$  が適する。

$$\rho R'' + R' - \rho^3 R = 0 \quad (\rho \rightarrow \infty) \quad (162)$$

$$\rho(-1 + \rho^2)e^{-\frac{\rho^2}{2}} - \rho e^{-\frac{\rho^2}{2}} - \rho^3 e^{-\frac{\rho^2}{2}} = 0 \quad (163)$$

この結果を用いて微分方程式に代入するとそれらはラゲールの陪関数によって補完されることが分かる。

$$R(\rho) = \rho^{|\mu|} e^{-\frac{\rho^2}{2}} L_n^{|\mu|}(\rho) \quad (|\mu| \leq n \in \mathbb{Z}) \quad (164)$$

$$\psi(\rho, \theta) = \rho^{|\mu|} e^{-\frac{\rho^2}{2}} L_n^{|\mu|}(\rho) e^{i\mu\theta} \quad (165)$$

$$E_{n,\mu} = \quad (166)$$

□

## 2.9 3次元中心力 (球対称) ポテンシャル

命題 16.

3次元中心力ポテンシャルのとき、波動関数は  $\psi_{lm}(r, \theta, \phi) = R_l(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$  と変数分離するとそれぞれ次のようになる。

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (m \in \mathbb{Z}) \quad (167)$$

$$\Theta_{lm}(\theta) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right) \frac{(l - |m|)!}{(l + |m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) \quad (l \in \mathbb{Z}) \quad (168)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{d^2}{dr^2}(rR_l(r)) + \left(V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right)rR_l(r) = ErR_l(r) \quad (169)$$

◇

証明

動径方向のみに依存するポテンシャル  $V(r)$  を考える。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \quad (170)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + V(r) \quad (171)$$

$$0 = \left( \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{2\mu r^2(E - V(r))}{\hbar^2} \right) \psi(r, \theta, \phi) \quad (172)$$

と書ける。波動関数  $\psi(r, \theta, \phi)$  を  $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$  と変数分離すると定数  $\lambda$  を用いて

$$\left( \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{2\mu r^2 (E - V(r))}{\hbar^2} \right) R(r) = \lambda R(r) \quad (173)$$

$$\left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) Y(\theta, \phi) = -\lambda Y(\theta, \phi) \quad (174)$$

となる。また  $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$  と変数分離すると定数  $m$  を用いて

$$\left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta \right) \Theta(\theta) = m^2 \Theta(\theta) \quad (175)$$

$$\frac{d^2 \Phi(\phi)}{d\phi^2} = -m^2 \Phi(\phi) \quad (176)$$

となる。よって次の 3 式を解けばよい。

$$\left( \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2 (E - V(r))}{\hbar^2} \right) R(r) = \lambda R(r) \quad (177)$$

$$\left( \sin \theta \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta \right) \Theta(\theta) = m^2 \Theta(\theta) \quad (178)$$

$$\frac{d^2 \Phi(\phi)}{d\phi^2} = -m^2 \Phi(\phi) \quad (179)$$

まず  $\Phi(\phi)$  の一般解は次のようになる。

$$\frac{d^2 \Phi(\phi)}{d\phi^2} + m^2 \Phi(\phi) = 0 \quad (180)$$

$$\Phi(\phi) = \begin{cases} Ae^{im\phi} + Be^{-im\phi} & (m^2 \neq 0) \\ C\phi + D & (m^2 = 0) \end{cases} \quad (181)$$

波動関数は連続であるから  $\Phi(0) = \Phi(2\pi)$  であり、規格化条件を満たす。  $C = D = 0$  となる解は意味を成さず、  $m \in \mathbb{Z}$  となる。  $L_z$  の固有関数となることから

$$\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (m \in \mathbb{Z}) \quad (182)$$

となる。次に  $\Theta(\theta)$  について解く。  $z = \cos \theta$  とおくと、

$$\left( \sin \theta \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta \right) \Theta(\theta) = m^2 \Theta(\theta) \quad (183)$$

$$\frac{d}{dz} \left( (1 - z^2) \frac{d\Theta}{dz} \right) + \left( \lambda - \frac{m^2}{1 - z^2} \right) \Theta(z) = 0 \quad (184)$$

となる。  $m = 0$  において  $\Theta(z)$  はルジャンドルの微分方程式を満たす。  $\Theta(z)$  をべき展開することで

$$(1 - z^2)\Theta'' - 2z\Theta' + \lambda\Theta = 0, \quad \Theta(z) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k z^k \quad (185)$$

$$(1 - z^2) \sum_{k=2}^{\infty} k(k-1)a_k z^{k-2} - 2z \sum_{k=1}^{\infty} k a_k z^{k-1} + \lambda \sum_{k=0}^{\infty} a_k z^k = 0 \quad (186)$$

$$\sum_{k=0}^{\infty} ((k+1)(k+2)a_{k+2} + (\lambda - k(k+1))a_k)z^k + \mathcal{O}(z) = 0 \quad (187)$$

$$a_{k+2} = \frac{k(k+1) - \lambda}{(k+2)(k+1)} a_k \quad (188)$$

となる。よって  $z$  について一般に発散しない為には  $\lambda = l(l+1)$  ( $l \in \mathbb{Z}_{>0}$ ) とならなければならない。すると  $m \neq 0$  のときはルジャンドルの陪微分方程式となる。

$$\frac{d}{dz} \left( (1 - z^2) \frac{d\Theta}{dz} \right) + \left( l(l+1) - \frac{m^2}{1 - z^2} \right) \Theta(z) = 0 \quad (189)$$

これよりルジャンドルの陪関数  $P_l^m(z)$  と規格化条件から

$$\Theta_{lm}(\theta) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right) \frac{(l - |m|)!}{(l + |m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) \quad (190)$$

$$P_l^m(z) = (1 - z^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m P_l(z)}{dz^m} \quad (191)$$

$$P_l^{-m}(z) = (-1)^m \frac{(l - |m|)!}{(l + |m|)!} P_l^m(z) \quad (192)$$

$$P_l(z) = \frac{1}{2^l} \frac{d^l}{dz^l} (z^2 - 1)^l \quad (193)$$

と書ける。また  $R_l(r)$  については  $R_l(r) = \frac{\chi_l(r)}{r}$  とおくと

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{d^2}{dr^2} \chi_l(r) + \left( V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right) \chi_l(r) = E \chi_l(r) \quad (194)$$

となり, 1 次元のシュレーディンガー方程式に帰着する。  $\square$

## 2.10 自由な 3 次元系

命題 17.

ポテンシャルが球対称に無いとき

$$V(r) = 0 \quad (195)$$

球ベッセル関数  $j_l(\xi)$  と球ノイマン関数  $n_l(\xi)$  の線形結合で書かれる。

$$R_l(\xi) = \alpha j_l(\xi) + \beta n_l(\xi) \quad (196)$$

◇

証明

動径方向のシュレーディンガー方程式について  $k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}$ ,  $\xi = kr$  とすると

$$\frac{d^2}{dr^2} R_l(r) + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} R_l(r) + \left( \frac{2\mu E}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R_l(r) = 0 \quad (197)$$

$$\frac{d^2}{d\xi^2} R_l(\xi) + \frac{2}{\xi} \frac{d}{d\xi} R_l(\xi) + \left( 1 - \frac{l(l+1)}{\xi^2} \right) R_l(\xi) = 0 \quad (198)$$

となり, 一般解は球ベッセル関数  $j_l(\xi)$  と球ノイマン関数  $n_l(\xi)$  の線形結合で書かれる。

$$R_l(\xi) = \alpha j_l(\xi) + \beta n_l(\xi) \quad (199)$$

球ノイマン関数は原点に極を持つので大体の場合排除される。

例えば球面波のとき  $\psi_{lm}(r, \theta, \phi) = j_l(kr)Y_l^m(\theta, \phi)$  となる。

平面波のとき  $\psi_{lm}(r, \theta, \phi) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  となる。特に  $z$  方向のとき次のようになるらしい。

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{z}} = e^{ikr \cos \theta} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta) \quad (200)$$

□

## 2.11 球対称剛体壁ポテンシャル

命題 18.

次のようなポテンシャルのとき

$$V(r) = \begin{cases} 0 & (0 \leq r \leq L) \\ \infty & (L < r) \end{cases} \quad (201)$$

固有関数と固有エネルギーは次のようになる。

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = C_{nl} j_l(\xi_{nl}) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (202)$$

$$E_{ln} = \frac{\hbar^2}{2\mu L^2} \xi_{ln}^2 \quad (203)$$

◇

証明

$r > L$  のとき  $\xi_{nl} = 0$  となる。 $0 \leq r < L$  において考える。

$l = 0$  のとき

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{d^2}{dr^2} \chi_0(r) + V(r) \chi_0(r) = E \chi_0(r) \quad (204)$$

となるので境界条件と規格化条件より

$$R_{n0}(r) = \frac{\chi_{n0}(r)}{r} = \begin{cases} \frac{1}{r} \sqrt{\frac{2}{L}} \cos\left(\frac{n\pi}{2L} r\right) & (n : \text{奇数}) \\ \frac{1}{r} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{2L} r\right) & (n : \text{偶数}) \end{cases} \quad (205)$$

$$E_{n0} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{n\pi}{2L}\right)^2 \quad (206)$$

$n$  が奇数のときは  $r \rightarrow 0$  で発散する。これより  $n$  が偶数のときに限る。

$$R_{n0}(r) = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{2L} r\right) \quad (n : \text{偶数}) \quad (207)$$

$l \neq 0$  のとき  $k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}$ ,  $\xi = kr$  とおくと  $R_{nl}(r)$  について球ベッセル微分方程式となる。

$$\xi^2 \frac{d^2 R_l}{d\xi^2} + 2\xi \frac{dR_l}{d\xi} + (\xi^2 - l(l+1)) R_l(\xi) = 0 \quad (208)$$

これより境界条件  $\xi_{nl}$  を定めて となる。球ベッセル関数  $j_l(\xi)$  のゼロ点  $\xi_{l,n}$  におけるエネルギー固有値を  $E_{l,n}$  とおくと

$$R_l(r) = j_l(\xi_{nl}) \quad (209)$$

$$E_{ln} = \frac{\hbar^2 \xi_{ln}^2}{2\mu L^2} \quad (210)$$

□

## 2.12 3次元等方調和振動子

命題 19.

ポテンシャルが次のような 3 次元等方調和振動子のとき

$$V(r) = \frac{1}{2} \mu \omega^2 r^2 \quad (211)$$

半径成分の波動方程式は次のようになる。

$$R_l(x) = x^{l/2} e^{-x/2} S_n^\alpha(x) \quad (212)$$

◇

証明

$$\frac{d^2}{dr^2}R_l(r) + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}R_l(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E - \frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2 - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right)R_l(r) = 0 \quad (213)$$

まず  $\rho = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}r$  と無次元化する。

$$\frac{d^2}{d\rho^2}R_l(\rho) + \frac{2}{\rho}\frac{d}{d\rho}R_l(\rho) + \left(\lambda + \rho^2 - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)R_l(\rho) = 0 \quad \left(\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}\right) \quad (214)$$

となる。 $x = \rho^2$  と変数変換すると

$$x\frac{d^2}{dx^2}R_l(x) + \frac{3}{2}\frac{d}{dx}R_l(x) + \frac{1}{4}\left(\lambda + x - \frac{l(l+1)}{x}\right)R_l(x) = 0 \quad (215)$$

となり, 級数展開法より  $\rho \rightarrow \infty$  で発散しない為には  $n$  を非負整数として  $\lambda = 4n + 2l + 3$  となる。 $\rho \rightarrow \infty, \rho \rightarrow 0$  のときの漸近解はそれぞれ  $e^{-x/2}, x^{l/2}$  となるので  $R_l(x) = x^{l/2}e^{-x/2}S_n^\alpha(x)$  と分離すると

$$x\frac{d^2}{dx^2}S_n^\alpha + (\alpha + 1 - x)\frac{d}{dx}S_n^\alpha + nS_n^\alpha = 0 \quad (216)$$

ソニンの多項式となるので解はラゲールの陪関数を用いて  $L_{n+\alpha}^\alpha$  と書ける。 □

## 2.13 水素原子

命題 20.

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (217)$$

固有関数と固有エネルギーは次のようになる。

$$R_{nl}(\rho) = \left(\frac{2}{na_0}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n((n+l)!)^3}} \rho^l e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \quad (218)$$

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_B} \frac{1}{n^2} \quad (219)$$

◇

証明

$$\frac{d^2}{dr^2}R_l(r) + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}R_l(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right)R_l(r) = 0 \quad (220)$$

まず  $\rho = \alpha r$ ,  $\alpha = 2\sqrt{\frac{2\mu|E|}{\hbar^2}}$  と無次元化する。

$$\frac{d^2}{d\rho^2}R_l(\rho) + \frac{2}{\rho}\frac{d}{d\rho}R_l(\rho) + \left(\frac{1}{4} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)R_l(\rho) = 0 \quad \left(\lambda = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 E}\sqrt{\frac{2\mu|E|}{\hbar^2}}\right) \quad (221)$$

$\rho \rightarrow \infty$ ,  $\rho \rightarrow 0$  のときの漸近解はそれぞれ  $e^{-\rho/2}$ ,  $\rho^l$  となるので  $R_l(\rho) = \rho^l e^{-\rho/2} L(\rho)$  と分離すると

$$\rho \frac{d^2 L}{d\rho^2} + (2l+2-\rho) \frac{dL}{d\rho} + (\lambda-1-l)L = 0 \quad (222)$$

となりラゲールの陪多項式となる。ここで級数展開法より  $r \rightarrow \infty$  で発散しない為には非負整数  $n$  を用いて  $\lambda = n + l + 1$  とかける。これより水素原子のエネルギー準位はボーア半径  $a_B$  を用いて

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_B} \frac{1}{n^2} \quad (223)$$

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} \quad (224)$$

とかける。よって規格化条件を加えると

$$R_{nl}(\rho) = \left(\frac{2}{na_0}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n((n+l)!)^3}} \rho^l e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \quad (225)$$

となり  $0 \leq l < n$  を満たす。  $\square$

## 2.14 電磁場中の荷電粒子

スカラーポテンシャル  $\phi$ , ベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}$  の中での電荷  $q$  を持つ粒子の運動は次の置き換えで記述できる。

$$H \mapsto H - q\phi(\mathbf{r}, t) \quad (226)$$

$$\mathbf{p} \mapsto \mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (227)$$

一様な磁場  $\mathbf{B}$  の場合, ベクトルポテンシャルは  $\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}$  (対称ゲージ) と置くことができるので

$$\frac{1}{2m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{q}{2m}\mathbf{B} \cdot \mathbf{L} + \frac{q^2}{8m}(\mathbf{B}^2 \mathbf{r}^2 - (\mathbf{B} \cdot \mathbf{r})^2) \quad (228)$$

$\sigma_i \sigma_j = \delta_{ij} + i\epsilon_{ijk} \sigma_k$  となるので

$$H = \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})^2}{2m} \quad (229)$$

$$= \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} - q\mathbf{A})^2}{2m} \quad (230)$$

$$= \frac{1}{2m} (\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 - 2\frac{q\hbar}{2m} \mathbf{B} \cdot \mathbf{s} \quad \left( \mathbf{s} = \frac{\boldsymbol{\sigma}}{2} \right) \quad (231)$$

となる。ゼーマン相互作用

## 2.15 摂動論

近似法の一つ。有限和で止めるとユニタリティはなくなる。重ね合わせの原理を満たさない。

**命題 21.**

1 次, 2 次の固有値  $E_n^{(1)}, E_n^{(2)}$  と固有状態  $|\phi_n^{(1)}\rangle, |\phi_n^{(2)}\rangle$  は定数  $c_n^{(1)}, c_n^{(2)}$  を用いて次のようになる。

$$E_n^{(1)} = \langle \phi_n^{(0)} | V | \phi_n^{(0)} \rangle \quad (232)$$

$$|\phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_m^{(0)} | V | \phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\phi_m^{(0)}\rangle + c_n^{(1)} |\phi_n^{(0)}\rangle \quad (233)$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \phi_m^{(0)} | V | \phi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (234)$$

$$|\phi_n^{(2)}\rangle = c_n^{(1)} \sum_{m \neq n} \left( \frac{\langle \phi_m^{(0)} | V | \phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - E_n^{(1)} \frac{\langle \phi_m^{(0)} | V | \phi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} + \sum_{k \neq n} \frac{\langle \phi_m^{(0)} | V | \phi_k^{(0)} \rangle \langle \phi_k^{(0)} | V | \phi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) (E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} \right) |\phi_m^{(0)}\rangle + c_n^{(2)} |\phi_n^{(0)}\rangle \quad (235)$$

$$\hat{H}_0 |\phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\phi_n^{(0)}\rangle \quad (236)$$

◇

証明



$$\hat{H} |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle \quad (237)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda V \quad (238)$$

$$|\phi_n\rangle = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i |\phi_n^{(i)}\rangle \quad (239)$$

$$E_n = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i E_n^{(i)} \quad (240)$$

$$(H - E_n) |\phi_n\rangle = \left( (H_0 + \lambda V) - \left( \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i E_n^{(i)} \right) \right) \left( \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i |\phi_n^{(i)}\rangle \right) \quad (241)$$

$$= \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i \left( \sum_{j+k=i} \left( \delta_{0j} H_0 + \delta_{1j} V - E_n^{(j)} \right) |\phi_n^{(k)}\rangle \right) = 0 \quad (242)$$

これより各  $\lambda$  の次数について比較して次のようになる。

$$\sum_{j+k=i} \left( \delta_{0j} H_0 + \delta_{1j} V - E_n^{(j)} \right) |\phi_n^{(k)}\rangle = 0 \quad (243)$$

ここでは 0, 1, 2 次についてのみ考える。

$$\begin{cases} (E_n^{(0)} - H_0) |\phi_n^{(0)}\rangle = 0 \\ (E_n^{(0)} - H_0) |\phi_n^{(1)}\rangle = (V - E_n^{(1)}) |\phi_n^{(0)}\rangle \\ (E_n^{(0)} - H_0) |\phi_n^{(2)}\rangle = (V - E_n^{(1)}) |\phi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(2)} |\phi_n^{(0)}\rangle \end{cases} \quad (244)$$

まず 0 次については次のように書ける。

$$H_0 |\phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\phi_n^{(0)}\rangle \quad (245)$$

式 (244) に  $\langle \phi_m^{(0)} |$  を掛けると

$$\begin{cases} \langle \phi_m^{(0)} | (E_n^{(0)} - H_0) |\phi_n^{(1)}\rangle = \langle \phi_m^{(0)} | (V - E_n^{(1)}) |\phi_n^{(0)}\rangle \\ \langle \phi_m^{(0)} | (E_n^{(0)} - H_0) |\phi_n^{(2)}\rangle = \langle \phi_m^{(0)} | (V - E_n^{(1)}) |\phi_n^{(1)}\rangle - \langle \phi_m^{(0)} | E_n^{(2)} |\phi_n^{(0)}\rangle \end{cases} \quad (246)$$

$$\iff \begin{cases} (E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) \langle \phi_m^{(0)} | \phi_n^{(1)}\rangle = \langle \phi_m^{(0)} | V | \phi_n^{(0)}\rangle - E_n^{(1)} \delta_{mn} \\ (E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) \langle \phi_m^{(0)} | \phi_n^{(2)}\rangle = \langle \phi_m^{(0)} | V | \phi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(1)} \langle \phi_m^{(0)} | \phi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(2)} \delta_{mn} \end{cases} \quad (247)$$

よって 1 次, 2 次の固有値  $E_n^{(1)}, E_n^{(2)}$  と固有状態  $|\phi_n^{(1)}\rangle, |\phi_n^{(2)}\rangle$  は定数  $c_n^{(1)}, c_n^{(2)}$  を用いて次のようになる。

$$E_n^{(1)} = \langle \phi_n^{(0)} | V | \phi_n^{(0)} \rangle \quad (248)$$

$$|\phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_m^{(0)} | V | \phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\phi_m^{(0)}\rangle + c_n^{(1)} |\phi_n^{(0)}\rangle \quad (249)$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \phi_m^{(0)} | V | \phi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (250)$$

$$|\phi_n^{(2)}\rangle = c_n^{(1)} \sum_{m \neq n} \left( \frac{\langle \phi_m^{(0)} | V | \phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - E_n^{(1)} \frac{\langle \phi_m^{(0)} | V | \phi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} + \sum_{k \neq n} \frac{\langle \phi_m^{(0)} | V | \phi_k^{(0)} \rangle \langle \phi_k^{(0)} | V | \phi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} \right) |\phi_m^{(0)}\rangle + c_n^{(2)} |\phi_n^{(0)}\rangle \quad (251)$$

□

### 3 ヒルベルト空間

これからは固有関数を状態として抽象化を行う。

定義.

無限次元の複素ベクトル空間をヒルベルト空間

定義 (ケット空間).

状態ベクトル (state vector) をケット (ket) と呼び  $|\alpha\rangle$  と記そう。この状態ケットは物理的状態の完全な情報を含んでいるものと仮定しておく。すなわち状態に関して問われるすべての事項がこのケットの中に含まれているとする。

$$|\alpha\rangle + |\beta\rangle = |\gamma\rangle \quad (252)$$

$$c|\alpha\rangle = |\alpha\rangle c \quad (253)$$

特別な場合として  $c$  がゼロのとき掛けてできるケットは零ケット (null ket) といわれる。物理的要請の 1 つとして  $|\alpha\rangle$  と  $c|\alpha\rangle$  は同じ状態を表すことにする。

定義 (演算子).

一般に演算子はケットに左から作用し、別のケットになる。

$$A \cdot (|\alpha\rangle) = A|\alpha\rangle \quad (254)$$

$$A = B \iff \forall |\alpha\rangle, A|\alpha\rangle = B|\alpha\rangle \quad (255)$$

$$C = A + B \iff \forall |\alpha\rangle, C|\alpha\rangle = (A + B)|\alpha\rangle = A|\alpha\rangle + B|\alpha\rangle \quad (256)$$

一般に  $A|\alpha\rangle$  は  $|\alpha\rangle$  の定数倍ではない。しかし演算子の固有ケット (eigenkets) と呼ばれ

$$|a'\rangle, |a''\rangle, |a'''\rangle, \dots \quad (257)$$

の記号で表される重要な特別のケットがあり、これらは数  $a', a'', \dots \in \mathbb{C}$  を用いて

$$A|a'\rangle = a'|a'\rangle, A|a''\rangle = a''|a''\rangle, \dots \quad (258)$$

という性質を持つ。固有ケットに相応する物理的状態は固有状態 (eigenstate) と呼ばれる。

定義 (ブラ空間).

$$\langle\alpha| := |\alpha\rangle^\dagger \quad (259)$$

$|\alpha\rangle^\dagger$  には線形性があり、

$$c_\alpha^* \langle\alpha| + c_\beta^* \langle\beta| = (c_\alpha |\alpha\rangle + c_\beta |\beta\rangle)^\dagger \quad (260)$$

定義.

運動量やスピン成分といった観測可能量 (observable) は扱っているベクトル空間の演算子 (operator) によって表せられる。

内積

## 4 時間発展のあるシュレーディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\phi(t)\rangle = \hat{H} |\phi(t)\rangle \quad (261)$$

$\hat{H} |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle$  としたとき,  $|\phi_n\rangle$  は完全系をなす。これで展開して代入すると

$$|\phi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\phi_n\rangle \quad (c_n(t) = \langle \phi_n | \phi(t) \rangle) \quad (262)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) = E_n c_n(t) \quad (263)$$

$$c_n(t) = c_n(0) \exp\left(-i \frac{E_n t}{\hbar}\right) \quad (264)$$

$$|\phi(t)\rangle = \sum_n c_n(0) \exp\left(-i \frac{E_n t}{\hbar}\right) |\phi_n\rangle \quad (265)$$

となる。

### 4.1 ラーモア歳差運動

$$|\sigma(t)\rangle \quad (266)$$

## 5 角運動量代数

定義.

角運動量演算子  $\hat{\mathbf{L}}$  を次のように定義する。

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} \quad (267)$$

これは次のように無次元化できる。

$$\hat{\mathbf{j}} = \frac{\hat{\mathbf{L}}}{\hbar} \quad (268)$$

命題 22.

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (269)$$

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{L}_k \quad (270)$$

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_i] = 0 \quad (271)$$

◇

定義.

$\hat{j}$  を無次元の演算子として次の交換関係が成り立つとする。

$$[\hat{j}_i, \hat{j}_j] = i\epsilon_{ijk}\hat{j}_k \quad (272)$$

$[\hat{j}^2, \hat{j}_z] = 0$  より  $\hat{j}^2, \hat{j}_z$  は固有値  $\lambda, m$  とする同時固有状態  $|\lambda, m\rangle$  を持つ。上昇演算子  $\hat{j}_+$  と下降演算子  $\hat{j}_-$  を次のように定義する。

$$\hat{j}_{\pm} = \hat{j}_x \pm i\hat{j}_y \quad (273)$$

命題 23.

$$[\hat{j}^2, \hat{j}_z] = 0, \quad [\hat{j}_+, \hat{j}_-] = 2\hat{j}_z, \quad [\hat{j}_z, \hat{j}_{\pm}] = \pm\hat{j}_{\pm}, \quad [\hat{j}^2, \hat{j}_{\pm}] = 0 \quad (274)$$

$$\hat{j}^2 = \frac{1}{2}(\hat{j}_+\hat{j}_- + \hat{j}_-\hat{j}_+) + \hat{j}_z^2 = \hat{j}_-\hat{j}_+ + \hat{j}_z + \hat{j}_z^2 = \hat{j}_+\hat{j}_- - \hat{j}_z + \hat{j}_z^2 \quad (275)$$

◇

証明

□

命題 24.

上昇演算子  $\hat{j}_+$  を演算させると  $\hat{j}_z$  の固有値は 1 つ上昇し、下降演算子  $\hat{j}_-$  を演算させると  $\hat{j}_z$  の固有値が 1 つ下降する。

$$\hat{j}_{\pm} |\lambda, m\rangle = |\lambda, m \pm 1\rangle \quad (276)$$

◇

証明

このとき上昇, 下降演算子を作用させたとき

$$\hat{\mathbf{j}}^2(\hat{j}_{\pm}|\lambda, m\rangle) = \hat{j}_{\pm}\hat{\mathbf{j}}^2|\lambda, m\rangle = \lambda\hat{j}_{\pm}|\lambda, m\rangle \quad (277)$$

$$\hat{j}_z(\hat{j}_{\pm}|\lambda, m\rangle) = (\hat{j}_{\pm}\hat{j}_z \pm \hat{j}_{\pm})|\lambda, m\rangle = (m \pm 1)\hat{j}_{\pm}|\lambda, m\rangle \quad (278)$$

より  $\hat{j}_{\pm}|\lambda, m\rangle = |\lambda, m \pm 1\rangle$  とかける。  $\square$

**命題 25.**

$\hat{j}_z$  の固有値  $m$  の上限と下限は存在する。  $\diamond$

**証明**

$$\langle \lambda, m | \hat{\mathbf{j}}^2 | \lambda, m \rangle = \langle \lambda, m | (\hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2 + \hat{j}_z^2) | \lambda, m \rangle \quad (279)$$

$$= \langle \lambda, m | \hat{j}_x^2 | \lambda, m \rangle + \langle \lambda, m | \hat{j}_y^2 | \lambda, m \rangle + m^2 \quad (280)$$

$$= \lambda \quad (281)$$

$\hat{j}_x, \hat{j}_y$  はエルミート演算子より  $\langle \lambda, m | \hat{j}_x^2 | \lambda, m \rangle \geq 0, \langle \lambda, m | \hat{j}_y^2 | \lambda, m \rangle \geq 0$  であり  $0 \leq m^2 \leq \lambda$   $\square$

**命題 26.**

$\hat{j}_z$  の固有値  $m$  は非負の整数または半整数  $j$  を用いて  $m = -j, -j+1, \dots, j-1, j$  と書ける。  $\diamond$

**証明**

次のような関係式が成り立つ。

$$\langle \lambda, m | \hat{\mathbf{j}}^2 | \lambda, m \rangle = \langle \lambda, m | (\hat{j}_- \hat{j}_+ + \hat{j}_z^2 + \hat{j}_z) | \lambda, m \rangle = \langle \lambda, m | \hat{j}_- \hat{j}_+ | \lambda, m \rangle + m^2 + m \quad (282)$$

$$= \langle \lambda, m | (\hat{j}_+ \hat{j}_- + \hat{j}_z^2 - \hat{j}_z) | \lambda, m \rangle = \langle \lambda, m | \hat{j}_+ \hat{j}_- | \lambda, m \rangle + m^2 - m \quad (283)$$

$$= \lambda \quad (284)$$

これより  $m$  の上限値  $j$  と置くと  $\lambda = j(j+1)$  となり、下限値  $j-n$  と置くと  $\lambda = (j-n)(j-n-1)$  となる。

$$\begin{cases} \lambda = j(j+1) \\ \lambda = (j-n)(j-n-1) \end{cases} \iff \begin{cases} \lambda = j(j+1) \\ j = \frac{n}{2} \end{cases} \quad (285)$$

より  $j$  は非負の整数または半整数であることがわかる。これより  $m = -j, -j+1, \dots, j-1, j$  である。  $\square$

定義.

$|\lambda, m\rangle$  を  $|j, m\rangle$  と表現する。

命題 27.

$$\hat{\mathbf{j}}^2 |j, m\rangle = j(j+1) |j, m\rangle \quad (286)$$

$$\hat{j}_z |j, m\rangle = m |j, m\rangle \quad (287)$$

$$\hat{j}_{\pm} |j, m\rangle = \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} |j, m \pm 1\rangle \quad (288)$$

◇

この角運動量が複数あるときについて考える。角運動量の合成とは合成系の角運動量固有状態を部分系の角運動量固有状態で表すことである。角運動量演算子  $\hat{\mathbf{j}}_1, \hat{\mathbf{j}}_2$  について

$$\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{j}}_1 + \hat{\mathbf{j}}_2 \quad (289)$$

とおく。このとき

$$[\hat{j}_{a,i}, \hat{j}_{b,j}] = i\delta_{ab}\epsilon_{ijk}\hat{j}_{ck} \quad (290)$$

$$[\hat{j}_a, \hat{j}_b] = i\epsilon_{abc}\hat{j}_c \quad (291)$$

$$[\hat{\mathbf{j}}^2, \hat{j}_a] = 0 \quad (292)$$

$$[\hat{\mathbf{j}}^2, \hat{\mathbf{j}}_s] = 0 \quad (293)$$

となる。また状態についても

$$|j, m\rangle\rangle = \sum_{m_1, m_2} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle \quad (294)$$

とおき、次のようになるとする。

$$\hat{\mathbf{j}}^2 |j, m\rangle\rangle = j(j+1) |j, m\rangle\rangle \quad (295)$$

$$\hat{j}_z |j, m\rangle\rangle = m |j, m\rangle\rangle \quad (296)$$

$$\hat{j}_{\pm} |j, m\rangle\rangle = \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} |j, m \pm 1\rangle\rangle \quad (297)$$

$$\hat{\mathbf{j}}_s |j, m\rangle\rangle = j_s(j_s + 1) |j, m\rangle\rangle \quad (298)$$

この上で

$$\hat{j}_z |j, m\rangle = (j_{1z} + j_{2z}) \sum_{m_1, m_2} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle \quad (299)$$

$$= \sum_{m_1, m_2} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} (m_1 + m_2) |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle \quad (300)$$

$$= m \sum_{m_1, m_2} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle \quad (301)$$

$$\hat{j}^2 |j, m\rangle = (j_- j_+ + j_z^2 + j_z) |j, m\rangle \quad (302)$$

$$= (j_- j_+ + m^2 + m) |j, m\rangle \quad (303)$$

$$= j(j+1) |j, m\rangle \quad (304)$$

より状態の係数比較して  $m \neq m_1 + m_2$  のとき  $C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} = 0$  となる。 $m$  の最大値  $j_{\max} = j_1 + j_2$  である。

$$\sum_{j=j_{\min}}^{j_{\max}} (2j+1) = (2j_1+1)(2j_2+1) \quad (305)$$

より  $j_{\min} = |j_1 - j_2|$  となる。

$$|1, 1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \quad (306)$$

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} j_- |1, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (307)$$

$$|1, -1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \quad (308)$$

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (309)$$



定義.

角運動量演算子の固有値は整数だけであったが、スピン演算子は半整数と成り得る。量子力学的粒子にはスピンという内部自由度がある。スピン角運動量演算子  $\hat{S}$  は位置演算子  $\hat{r}$ 、運動量演算子  $\hat{p}$ 、角運動量演算子  $\hat{L}$  と交換する。

$$[\hat{r}_i, \hat{S}_j] = 0, \quad [\hat{p}_i, \hat{S}_j] = 0, \quad [\hat{L}_i, \hat{S}_j] = 0 \quad (310)$$

無次元化されたスピン角運動量演算子  $\hat{s}$  は次の交換関係を満たす。

$$[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hat{s}_z, \quad [\hat{s}_y, \hat{s}_z] = i\hat{s}_x, \quad [\hat{s}_z, \hat{s}_x] = i\hat{s}_y \quad (311)$$

スピン演算子の 2 乗  $\hat{s}^2$  や昇降演算子  $\hat{s}_\pm$  を次のように定義する。

$$\hat{s}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2, \quad \hat{s}_\pm = \hat{s}_x \pm i\hat{s}_y \quad (312)$$

命題 28.

$$[\hat{s}^2, \hat{s}_z] = 0, \quad [\hat{s}_+, \hat{s}_-] = 2\hat{s}_z, \quad [\hat{s}_z, \hat{s}_\pm] = \pm\hat{s}_\pm, \quad [\hat{s}^2, \hat{s}_\pm] = 0 \quad (313)$$

$$\hat{s}^2 = \frac{1}{2}(\hat{s}_+\hat{s}_- + \hat{s}_-\hat{s}_+) + \hat{s}_z^2 = \hat{s}_-\hat{s}_+ + \hat{s}_z + \hat{s}_z^2 = \hat{s}_+\hat{s}_- - \hat{s}_z + \hat{s}_z^2 \quad (314)$$

◇

命題 29.

スピン  $s = 1/2$  では  $\hat{s}_z$  の固有状態が 2 つあり、それぞれ固有値  $m_s = \pm 1/2$  を持つ  $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$  とおく。

$$\hat{s}_z |\uparrow\rangle = \frac{1}{2} |\uparrow\rangle, \quad \hat{s}_z |\downarrow\rangle = -\frac{1}{2} |\downarrow\rangle, \quad \hat{s}^2 |\uparrow\rangle = \frac{3}{4} |\uparrow\rangle, \quad \hat{s}^2 |\downarrow\rangle = \frac{3}{4} |\downarrow\rangle \quad (315)$$

スピン昇降演算子を用いると固有状態は互いに入れ替わる。

$$\hat{s}_+ |\uparrow\rangle = 0, \quad \hat{s}_+ |\downarrow\rangle = |\uparrow\rangle, \quad \hat{s}_- |\uparrow\rangle = |\downarrow\rangle, \quad \hat{s}_- |\downarrow\rangle = 0 \quad (316)$$

◇

定義 (パウリ行列).

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (317)$$

命題 30.

スピン演算子の表現は次のようになる。

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (318)$$

$$\hat{s}_i = \frac{1}{2}\sigma_i, \quad \hat{s}_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}^2 = \frac{3}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (319)$$

◇

## 6 相対論的量子力学

定理 31.

$$L = \frac{m}{2}\dot{\mathbf{r}}^2 - q\phi(t, \mathbf{r}) + q\dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A}(t, \mathbf{r}) \quad (320)$$

$$m\ddot{\mathbf{r}} = q\mathbf{E}(t, \mathbf{r}) + q\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}(t, \mathbf{r}) \quad (321)$$

$$\mathbf{p} = m\dot{\mathbf{r}} + q\mathbf{A}(t, \mathbf{r}) \quad (322)$$

$$H = \frac{(\mathbf{p} - q\mathbf{A}(t, \mathbf{r}))^2}{2m} + q\phi(t, \mathbf{r}) \quad (323)$$

◇

証明

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}} \right) - \frac{\partial L}{\partial \mathbf{r}} = 0 \quad (324)$$

$$m\ddot{\mathbf{r}} = q\mathbf{E}(t, \mathbf{r}) + q\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}(t, \mathbf{r}) \quad (325)$$

$$\mathbf{p} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}} = m\dot{\mathbf{r}} + q\mathbf{A}(t, \mathbf{r}) \quad (326)$$

$$H = \mathbf{p} \cdot \dot{\mathbf{r}} - L = \frac{(\mathbf{p} - q\mathbf{A}(t, \mathbf{r}))^2}{2m} + q\phi(t, \mathbf{r}) \quad (327)$$

□

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, \mathbf{r}) = \left( \frac{(\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A}(t, \mathbf{r}))^2}{2m} + q\phi(t, \mathbf{r}) \right) \psi(t, \mathbf{r}) \quad (328)$$

$$\left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - q\phi(t, \mathbf{r}) \right) \psi(t, \mathbf{r}) = \frac{(-i\hbar \nabla - q\mathbf{A}(t, \mathbf{r}))^2}{2m} \psi(t, \mathbf{r}) \quad (329)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - q\phi(t, \mathbf{r}) \quad (330)$$

$$-i\hbar \nabla \rightarrow -i\hbar \nabla - q\mathbf{A}(t, \mathbf{r}) \quad (331)$$

定理 32.

$$\frac{\partial \rho(t, \mathbf{r})}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}(t, \mathbf{r}) = 0 \quad (332)$$

◇

証明

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, \mathbf{r}) = \left( \frac{(\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A}(t, \mathbf{r}))^2}{2m} + q\phi(t, \mathbf{r}) \right) \psi(t, \mathbf{r}) \quad (333)$$

$$(334)$$

□