量子力学

Anko

2023 年 7 月 11 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 $\psi(\boldsymbol{r}, t) \in C^1(\mathbb{C})$ を粒子の場とし、これを波動関数 (wave function) という。また $\rho(\boldsymbol{r}, t) = |\psi(\boldsymbol{r}, t)|^2$ 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。

$$\int \rho(\boldsymbol{r}, t)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} = 1 \tag{1}$$

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。

$$E = \hbar\omega, \qquad p = \hbar k \tag{2}$$

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。

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

定理 1 (Schrödinger の方程式).

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

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

$\diamond$

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。

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

このときダランベールの解より $|\boldsymbol{k}|^2 = k^2$ を満たす $\boldsymbol{k}$ を用いて波動関数は $f(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t)$ 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。

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

よって波動方程式は次のようになる。

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

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

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

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

$\square$

定理 2.

粒子の確率密度について連続の方程式を満たす。

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

◇

証明

確率密度の時間微分を考えると

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

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

$$= \frac{i\hbar}{2m}\Big(\psi^*(\boldsymbol{r},t)\nabla^2\psi(\boldsymbol{r},t) - \nabla^2\psi^*(\boldsymbol{r},t)\psi(\boldsymbol{r},t)\Big) \tag{14}$$

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

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

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

これより連続の方程式を満たす。

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

□

定理 3.

粒子の全存在確率は保存する。 ◇

証明

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\rho(\boldsymbol{r},t)\,\mathrm{d}V = -\int\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)\,\mathrm{d}V = -\lim_{|\boldsymbol{r}|\to\infty}\int\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)\cdot\boldsymbol{n}\,\mathrm{d}S = 0 \tag{18}$$

□

定義.

物理量 F に対する期待値を次のように定義する。

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

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。

$$\langle \boldsymbol{r} \rangle = \langle \boldsymbol{r} \rangle, \qquad \langle \boldsymbol{p} \rangle = \langle -i\hbar \boldsymbol{\nabla} \rangle, \qquad m\frac{\mathrm{d}^2 \langle \boldsymbol{r} \rangle}{\mathrm{d}t^2} = -\langle \boldsymbol{\nabla} V(\boldsymbol{r}, t) \rangle \tag{20}$$

◇

証明

$$\langle \boldsymbol{r} \rangle = \int \psi^*(\boldsymbol{r}, t)\boldsymbol{r}\psi(\boldsymbol{r}, t)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \int \boldsymbol{r}\rho(\boldsymbol{r}, t)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{21}$$

$$\begin{aligned}
\langle \boldsymbol{p} \rangle &= m\frac{\mathrm{d}\langle \boldsymbol{r} \rangle}{\mathrm{d}t} = m\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int \psi^*(\boldsymbol{r}, t)\boldsymbol{r}\psi(\boldsymbol{r}, t)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} &(22)\\
&= m\int \left(\psi^*(\boldsymbol{r}, t)\boldsymbol{r}\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r}, t) + \frac{\partial}{\partial t}\psi^*(\boldsymbol{r}, t)\boldsymbol{r}\psi(\boldsymbol{r}, t)\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r} &(23)\\
&= -m\int \psi^*(\boldsymbol{r}, t)\boldsymbol{r}\frac{i}{\hbar}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r})\right)\psi(\boldsymbol{r}, t)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} + m\int \frac{i}{\hbar}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r})\right)\psi^*(\boldsymbol{r}, t)\boldsymbol{r}\psi(\boldsymbol{r}, t)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} &(24)\\
&= \frac{i\hbar}{2}\int \psi^*(\boldsymbol{r}, t)\boldsymbol{r}\nabla^2\psi(\boldsymbol{r}, t)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} - \frac{i\hbar}{2}\int \nabla^2\psi^*(\boldsymbol{r}, t)\boldsymbol{r}\psi(\boldsymbol{r}, t)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} &(25)\\
&= \frac{i\hbar}{2}\int \psi^*(\boldsymbol{r}, t)\boldsymbol{r}\nabla^2\psi(\boldsymbol{r}, t)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} - \frac{i\hbar}{2}\int \psi^*(\boldsymbol{r}, t)(\nabla^2\boldsymbol{r}\psi(\boldsymbol{r}, t))\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} &(26)\\
&= -i\hbar\int \psi^*(\boldsymbol{r}, t)\boldsymbol{\nabla}\psi(\boldsymbol{r}, t)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} &(27)\\
&= \langle -i\hbar\boldsymbol{\nabla} \rangle &(28)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
m\frac{\mathrm{d}^2\langle \boldsymbol{r} \rangle}{\mathrm{d}t^2} &= \frac{\mathrm{d}\langle \boldsymbol{p} \rangle}{\mathrm{d}t} = -i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int \psi^*(\boldsymbol{r}, t)\boldsymbol{\nabla}\psi(\boldsymbol{r}, t)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} &(29)\\
&= -\int \psi^*(\boldsymbol{r}, t)\boldsymbol{\nabla}\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r}, t)\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r} + \int \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi^*(\boldsymbol{r}, t)\right)\boldsymbol{\nabla}\psi(\boldsymbol{r}, t)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} &(30)\\
&= -\int \psi^*(\boldsymbol{r}, t)\boldsymbol{\nabla}\left(\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r})\right)\psi(\boldsymbol{r}, t)\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r} + \int \left(\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r})\right)\psi^*(\boldsymbol{r}, t)\right)\boldsymbol{\nabla}\psi(\boldsymbol{r}, t)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} &(31)\\
&= \frac{\hbar^2}{2m}\int \psi^*(\boldsymbol{r}, t)\boldsymbol{\nabla}\left(\nabla^2\psi(\boldsymbol{r}, t)\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r} - \int \psi^*(\boldsymbol{r}, t)\boldsymbol{\nabla}(V(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}, t))\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} &(32)\\
&- \frac{\hbar^2}{2m}\int \left(\nabla^2\psi^*(\boldsymbol{r}, t)\right)\boldsymbol{\nabla}\psi(\boldsymbol{r}, t)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} + \int (V(\boldsymbol{r})\psi^*(\boldsymbol{r}, t))\boldsymbol{\nabla}\psi(\boldsymbol{r}, t)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} &(33)\\
&= -\int \psi^*(\boldsymbol{r}, t)\boldsymbol{\nabla}V(\boldsymbol{r}, t)\psi(\boldsymbol{r}, t)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} &(34)\\
&= -\langle \boldsymbol{\nabla}V(\boldsymbol{r}, t) \rangle &(35)
\end{aligned}$$

□

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

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

ただし任意の演算子はエルミート演算子であるとする。

$$\int \phi^*(\boldsymbol{r}, t)\hat{F}\psi(\boldsymbol{r}, t)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \int (\hat{F}\phi(\boldsymbol{r}, t))^*\psi(\boldsymbol{r}, t)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{37}$$

これより期待値は実数である。

$$\hat{H}\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{38}$$

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が変化しないとき、波動関数 $\psi_f(\boldsymbol{r}, t)$ を演算子 $\hat{F}$ の固有関数、定数 f を固有値と呼ぶ。

$$\hat{F}\psi_f(\boldsymbol{r}, t) = f\psi_f(\boldsymbol{r}, t) \tag{39}$$

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 $\psi_f(\boldsymbol{r}, t), \psi_{f'}(\boldsymbol{r}, t)$ は直交する。 ◇

証明
エルミート演算子の性質より

$$\int \psi^*_{f'}(\boldsymbol{r}, t)\hat{F}\psi_f(\boldsymbol{r}, t) = \int \left(\hat{F}\psi_{f'}(\boldsymbol{r}, t)\right)^*\psi_f(\boldsymbol{r}, t) \tag{40}$$

$$f\int \psi^*_{f'}(\boldsymbol{r}, t)\psi_f(\boldsymbol{r}, t) = f'\int \psi^*_{f'}(\boldsymbol{r}, t)\psi_f(\boldsymbol{r}, t) \tag{41}$$

$$(f - f')\int \psi^*_{f'}(\boldsymbol{r}, t)\psi_f(\boldsymbol{r}, t) = 0 \tag{42}$$

$$\int \psi^*_{f'}(\boldsymbol{r}, t)\psi_f(\boldsymbol{r}, t) = 0 \tag{43}$$

□

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。

$$\Delta r_i \Delta p_j \geq \frac{\hbar}{2}\delta_{ij} \tag{44}$$

$\diamond$

証明

波動関数が次のような関数のとき

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

$$\int |\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2 \,\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \int \Psi^*(\boldsymbol{r},t)\Psi(\boldsymbol{r},t)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{46}$$

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

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

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

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

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

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

$$\tag{53}$$

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

$$\Delta r_i \Delta p_j \geq \frac{\hbar}{2}\delta_{ij} \tag{54}$$

$\square$

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 $\psi(\boldsymbol{r},t) = \varphi(\boldsymbol{r})e^{-i\omega t}$ 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。

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

$$\hat{H}\varphi(\boldsymbol{r}) = E\varphi(\boldsymbol{r}) \tag{56}$$

2.1　有限ポテンシャル

ポテンシャルが有限のとき

$$\lim_{\epsilon\to+0}\boldsymbol{\nabla}\psi(\boldsymbol{r},t)|_{\boldsymbol{r}_0}^{\boldsymbol{r}_0+\epsilon} = \lim_{\epsilon\to+0}\int_{\boldsymbol{r}_0}^{\boldsymbol{r}_0+\epsilon}\nabla^2\psi(\boldsymbol{r},t) \tag{57}$$

$$= -\frac{2m}{\hbar^2}\lim_{\epsilon\to+0}\int_{\boldsymbol{r}_0}^{\boldsymbol{r}_0+\epsilon}(E - V(\boldsymbol{r}))\psi(\boldsymbol{r},t) \tag{58}$$

$$\to 0 \tag{59}$$

ポテンシャルが空間反転対称性をもつとき

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

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

より $\varphi(\boldsymbol{r}), \varphi(-\boldsymbol{r})$ 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。

$$V(x) = 0 \tag{62}$$

このとき波数 $\boldsymbol{k}$ の波動関数は次のようになる。

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

◇

証明

このとき波数 $\boldsymbol{k}$ の波動関数は次のようになる。

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r},t) = Ce^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega_{\boldsymbol{k}}t)} \qquad \left(\hbar\omega_{\boldsymbol{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) \tag{64}$$

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。

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \psi(\boldsymbol{r}+L\boldsymbol{e}_i,t) \iff e^{ik_iL} = 1 \iff k_i = \frac{2\pi n_i}{L} \qquad (n_i \in \mathbb{Z}) \tag{65}$$

また規格化条件より次のようになる。

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

また正規直交関係式より

$$\int \psi^*_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r},t)\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r},t)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} \tag{67}$$

一辺の長さが無限大の箱を考えるときディラックのデルタ関数を用いると

$$\begin{aligned}
\lim_{L\to\infty}\int \psi^*_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r},t)\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r},t)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} &= |C|^2 e^{-i(\omega_{\boldsymbol{k}}-\omega_{\boldsymbol{k}'})t}\lim_{L\to\infty}\int e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{r}}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} && (68)\\
&= |C|^2 e^{-i(\omega_{\boldsymbol{k}}-\omega_{\boldsymbol{k}'})t}\prod_{i=x,y,z}\lim_{L\to\infty}\int_{-L/2}^{L/2} e^{i(k_i-k_i')r_i}\,\mathrm{d}r_i && (69)\\
&= |C|^2 e^{-i(\omega_{\boldsymbol{k}}-\omega_{\boldsymbol{k}'})t}\prod_{i=x,y,z}\lim_{L\to\infty}\frac{e^{i(k_i-k_i')L/2}-e^{-i(k_i-k_i')L/2}}{i(k_i-k_i')} && (70)\\
&= |C|^2 e^{-i(\omega_{\boldsymbol{k}}-\omega_{\boldsymbol{k}'})t}\prod_{i=x,y,z}2\pi\lim_{L\to\infty}\frac{\sin((k_i-k_i')L/2)}{\pi(k_i-k_i')} && (71)\\
&= |C|^2 e^{-i(\omega_{\boldsymbol{k}}-\omega_{\boldsymbol{k}'})t}\prod_{i=x,y,z}2\pi\delta(k_i-k_i') && (72)\\
&= |C|^2 e^{-i(\omega_{\boldsymbol{k}}-\omega_{\boldsymbol{k}'})t}(2\pi)^3\delta(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}') && (73)\\
&= e^{-i(\omega_{\boldsymbol{k}}-\omega_{\boldsymbol{k}'})t}\delta(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}') \qquad \left(\because |C| = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\right) && (74)\\
&= \delta(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}') && (75)
\end{aligned}$$

□

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。

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

このとき固有関数、固有エネルギーは次のようになる。

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

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

◇

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。

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

これより波動関数の解は次のようになる。

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

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} > 0 \tag{81}$$

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

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

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

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

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

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。

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

これより波動関数は次のようになる。

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

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

最後に A を規格化条件

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

より決定すると、固有関数とエネルギー固有値は

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

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

のように離散化される。 □

2.4 井戸型ポテンシャル

命題 9.

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

$V_0 < E < 0$ 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。

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

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

まず $V_0 < E < 0$ となる場合を考える。

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

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

$|x| < L$ において偶奇性より

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

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

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

□

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。

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

固有関数と固有エネルギーは次のようになる。

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

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

◇

証明

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

$\xi = \sqrt{m\omega/\hbar}x$ とおくと

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

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

より $\epsilon = 2E/\hbar\omega$ とおくと

$$\psi'' + \left(\epsilon - \xi^2\right)\psi(\xi) = 0 \tag{105}$$

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

$$X'' \pm 2\xi X' + (\epsilon \pm 1)X = 0 \tag{106}$$

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

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

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

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

$$= \delta_{m,n} \tag{110}$$

よって次のようになる。

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

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

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

□

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。

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

命題 11.

上昇・下降演算子により

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

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

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

◇

証明

これらを波動関数に掛けると

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

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

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

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

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

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

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

となる。 □

命題 12.

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1 \tag{125}$$

$$[\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a}^\dagger \tag{126}$$

$$[\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a} \tag{127}$$

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

◇

証明

$$
\begin{aligned}
[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] &= \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} && (129)\\
&= \frac{1}{2}\left(\left(\xi + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\right)\left(\xi - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\right) - \left(\xi - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\right)\left(\xi + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\right)\right) && (130)\\
&= \frac{1}{2}\left(\left(\xi^2 + 1 - \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2}\right) - \left(\xi^2 - 1 - \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2}\right)\right) && (131)\\
&= 1 && (132)\\
[\hat{N}, \hat{a}] &= [\hat{a}^\dagger\hat{a}, \hat{a}] = && (133)\\
[\hat{N}, \hat{a}^\dagger] &= \hat{a} && (134)\\
& && (135)
\end{aligned}
$$

□

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

$$
\hat{H} = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\boldsymbol{r}^2 \tag{136}
$$

固有関数、固有エネルギーは次のようになる。

$$
\begin{aligned}
\psi_{n_1,n_2,n_3}(\boldsymbol{r}) &= \prod_{i=1}^{3}\sqrt{\frac{1}{2^{n_i}n_i!\sqrt{\pi}}}H_{n_i}\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}r_i\right)e^{-\frac{m\omega r_i^2}{2\hbar}} && (137)\\
E_{n_1,n_2,n_3} &= \sum_{i=1}^{3}\hbar\omega\left(n_i + \frac{1}{2}\right) && (138)
\end{aligned}
$$

◇

証明

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

$$
\begin{aligned}
E_iX_i(r_i) &= \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2r_i^2\right)X_i(r_i) && (139)\\
X_i(r_i) &= \sqrt{\frac{1}{2^{n_i}n_i!\sqrt{\pi}}}H_{n_i}(\xi_i)e^{-\frac{\xi_i^2}{2}} \qquad \left(\xi_i = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}r_i\right) && (140)\\
E_i &= \hbar\omega\left(n_i + \frac{1}{2}\right) && (141)
\end{aligned}
$$

より

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

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

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。

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

◇

証明

極座標

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

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

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

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

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

依存する変数を分けることで定数 μ を用いて次のようになる。

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

$\Theta(\theta)$ については次のように解ける。

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

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。

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

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。

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

□

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。

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

$$E_{n,\mu}= \tag{154}$$

◇

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

$$\begin{aligned}\hat{H}&=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+\frac{1}{2}m\omega^2r^2 &(155)\\ &=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right)+\frac{1}{2}m\omega^2r^2 &(156)\\ &=-\frac{\hbar\omega}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}-\rho^2\right) \qquad \left(\rho=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}r\right) &(157)\end{aligned}$$

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

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

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

$$\begin{aligned}&\rho^2R''+\rho R'-\mu^2R=0 \qquad (\rho\to 0) &(159)\\ &\rho^2s(s-1)\rho^{s-2}+\rho s\rho^{s-1}-\mu^2\rho^s=0 &(160)\\ &(s^2-\mu^2)\rho^s=0 &(161)\end{aligned}$$

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

$$\rho R'' + R' - \rho^3 R = 0 \qquad (\rho \to \infty) \tag{162}$$
$$\rho(-1+\rho^2)e^{-\frac{\rho^2}{2}} - \rho e^{-\frac{\rho^2}{2}} - \rho^3 e^{-\frac{\rho^2}{2}} = 0 \tag{163}$$

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。

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

$$\psi(\rho,\theta) = \rho^{|\mu|} e^{-\frac{\rho^2}{2}} L_n^{|\mu|}(\rho) e^{i\mu\theta} \tag{165}$$
$$E_{n,\mu} = \tag{166}$$

□

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 $\psi_{lm}(r,\theta,\phi) = r\chi_l(r)\Theta_{lm}(\theta)e^{im\phi}$ となり、$\Theta_{lm}(\theta)$ は次のようになり、$\chi_l(r)$ は次の微分方程式を満たす。$l, m \in \mathbb{Z}$

$$\Theta_{lm}(\theta) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\left(l+\frac{1}{2}\right)\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) \tag{167}$$
$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}\chi_l(r) + \left(V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right)\chi_l(r) = E\chi_l(r) \tag{168}$$

◇

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。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r) \tag{169}$$
$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) + V(r) \tag{170}$$
$$0 = \left(\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{2\mu r^2(E-V(r))}{\hbar^2}\right)\psi(r,\theta,\phi) \tag{171}$$

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 λ を用いて

$$\begin{cases}\left(\dfrac{\partial}{\partial r}\left(r^2\dfrac{\partial}{\partial r}\right)+\dfrac{2\mu r^2(E-V(r))}{\hbar^2}\right)R(r)=\lambda R(r)\\ \left(\dfrac{1}{\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\dfrac{\partial}{\partial\theta}\right)+\dfrac{1}{\sin^2\theta}\dfrac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)Y(\theta,\phi)=-\lambda Y(\theta,\phi)\end{cases}\tag{172}$$

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

$$\begin{cases}\left(\sin\theta\dfrac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\dfrac{\partial}{\partial\theta}\right)+\lambda\sin^2\theta\right)\Theta(\theta)=m^2\Theta(\theta)\\ \dfrac{\mathrm{d}^2\Phi(\phi)}{\mathrm{d}\phi^2}=-m^2\Phi(\phi)\end{cases}\tag{173}$$

となる。よって次の 3 式を解けばよい。

$$\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right)+\frac{2\mu r^2(E-V(r))}{\hbar^2}\right)R(r)=\lambda R(r)\tag{174}$$

$$\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\right)+\lambda\sin^2\theta\right)\Theta(\theta)=m^2\Theta(\theta)\tag{175}$$

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

まず $\Phi(\phi)$ の一般解は次のようになる。

$$\frac{\mathrm{d}^2\Phi(\phi)}{\mathrm{d}\phi^2}+m^2\Phi(\phi)=0\tag{177}$$

$$\Phi(\phi)=\begin{cases}Ae^{i|m|\phi}+Be^{-i|m|\phi} & (m^2\neq 0)\\ C\phi+D & (m^2=0)\end{cases}\tag{178}$$

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

$$\Phi(\phi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi}\qquad(m\in\mathbb{Z})\tag{179}$$

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

$$\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\right)+\lambda\sin^2\theta\right)\Theta(\theta)=m^2\Theta(\theta)\tag{180}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left((1-z^2)\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}z}\right)+\left(\lambda-\frac{m^2}{1-z^2}\right)\Theta(z)=0\tag{181}$$

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

$$(1-z^2)\Theta''-2z\Theta'+\lambda\Theta=0, \qquad \Theta(z)=\sum_{k=0}^{\infty}a_kz^k \tag{182}$$

$$(1-z^2)\sum_{k=2}^{\infty}k(k-1)a_kz^{k-2}-2z\sum_{k=1}^{\infty}ka_kz^{k-1}+\lambda\sum_{k=0}^{\infty}a_kz^k=0 \tag{183}$$

$$\sum_{k=0}^{\infty}((k+1)(k+2)a_{k+2}+(\lambda-k(k+1))a_k)z^k+\mathcal{O}(z)=0 \tag{184}$$

$$a_{k+2}=\frac{k(k+1)-\lambda}{(k+2)(k+1)}a_k \tag{185}$$

となる。よって z について一般に発散しない為には $\lambda=l(l+1)$ $(l\in\mathbb{Z}_{>0})$ とならければならない。すると $m\neq0$ のときはルジャンドルの陪微分方程式となる。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

$$\Theta_{lm}(\theta)=(-1)^{\frac{m+|m|}{2}}\sqrt{\left(l+\frac{1}{2}\right)\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}P_l^{|m|}(\cos\theta) \tag{186}$$

$$P_l^m(z)=(1-z^2)^{\frac{m}{2}}\frac{\mathrm{d}^mP_l(z)}{\mathrm{d}z^m} \tag{187}$$

$$P_l(z)=\frac{1}{2^l}\frac{\mathrm{d}^l}{\mathrm{d}z^l}\left(z^2-1\right)^l \tag{188}$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}\chi_l(r)+\left(V(r)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right)\chi_l(r)=E\chi_l(r) \tag{189}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}\chi_l(r)+V_{\mathrm{eff}}(r)\chi_l(r)=E\chi_l(r) \qquad \left(V_{\mathrm{eff}}(r)=V(r)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right) \tag{190}$$

となり, 1 次元のシュレーディンガー方程式に帰着する。 □

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

$$V(r)=0 \tag{191}$$

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。

$$R_l(\xi)=\alpha j_l(\xi)+\beta n_l(\xi) \tag{192}$$

◇

証明

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

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}R_l(r) + \frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}R_l(r) + \left(\frac{2\mu E}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)R_l(r) = 0 \tag{193}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2}R_l(\xi) + \frac{2}{\xi}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}R_l(\xi) + \left(1 - \frac{l(l+1)}{\xi^2}\right)R_l(\xi) = 0 \tag{194}$$

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。

$$R_l(\xi) = \alpha j_l(\xi) + \beta n_l(\xi) \tag{195}$$

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

$$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{z}} = e^{ikr\cos\theta} = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)i^l j_l(kr)P_l(\cos\theta) \tag{196}$$

□

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

$$V(r) = \begin{cases} 0 & (0 \leq r \leq L) \\ \infty & (L < r) \end{cases} \tag{197}$$

固有関数と固有エネルギーは次のようになる。

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = C_{nl}j_l(\xi_{nl})Y_l^m(\theta,\phi) \tag{198}$$

$$E_{ln} = \frac{\hbar^2}{2\mu L^2}\xi_{ln}^2 \tag{199}$$

◇

証明

これは境界条件 $R_{nl}(L) = 0$ から ξ_{nl} を定めて となる。

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = C_{nl}j_l(\xi_{nl})Y_l^m(\theta,\phi) \tag{200}$$

$$E_{ln} = \frac{\hbar^2}{2\mu L^2}\xi_{ln}^2 \tag{201}$$

□

2.12 3 次元等方調和振動子

命題 19.

$$V(r) = \frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2 \tag{202}$$

$$R_l(x) = x^{l/2} e^{-x/2} S_n^\alpha(x) \tag{203}$$

◇

証明

まず無次元化するために $\rho = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} r$ とおくと

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} R_l(r) + \frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} R_l(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + \frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2 - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right) R_l(r) = 0 \tag{204}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2} R_l(\rho) + \frac{2}{\rho}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho} R_l(\rho) + \left(\lambda + \rho^2 - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right) R_l(\rho) = 0 \qquad \left(\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}\right) \tag{205}$$

となる。$x = \rho^2$ と変数変換すると

$$x\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} R_l(x) + \frac{3}{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} R_l(x) + \frac{1}{4}\left(\lambda + x - \frac{l(l+1)}{x}\right) R_l(x) = 0 \tag{206}$$

となり, 級数展開法より $\rho \to \infty$ 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。$\rho \to \infty$, $\rho \to 0$ 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

$$x\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} S_n^\alpha + (\alpha + 1 - x)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} S_n^\alpha + n S_n^\alpha = 0 \tag{207}$$

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.

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \tag{208}$$

固有関数と固有エネルギーは次のようになる。

$$R_{nl}(\rho) = \left(\frac{2}{na_0}\right)^{3/2}\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n((n+l)!)^3}}\rho^l e^{-\rho/2}L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \tag{209}$$

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_B}\frac{1}{n^2} \tag{210}$$

◇

証明

まず無次元化するために $\rho = \alpha r,\ \alpha = 2\sqrt{\frac{2\mu|E|}{\hbar^2}}$ とすると

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}R_l(r) + \frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}R_l(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right)R_l(r) = 0 \tag{211}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2}R_l(\rho) + \frac{2}{\rho}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}R_l(\rho) + \left(\frac{1}{4} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)R_l(\rho) = 0 \qquad \left(\lambda = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 E}\sqrt{\frac{2\mu|E|}{\hbar^2}}\right) \tag{212}$$

$\rho \to \infty,\ \rho \to 0$ 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

$$\rho\frac{\mathrm{d}^2 L}{\mathrm{d}\rho^2} + (2l+2-\rho)\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}\rho} + (\lambda - 1 - l)L = 0 \tag{213}$$

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 $r \to \infty$ 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

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2}\frac{1}{n^2} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_B}\frac{1}{n^2} \qquad a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \tag{214}$$

とかける。よって規格化条件を加えると

$$R_{nl}(\rho) = \left(\frac{2}{na_0}\right)^{3/2}\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n((n+l)!)^3}}\rho^l e^{-\rho/2}L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \tag{215}$$

となり $0 \le l < n$ を満たす。 □

2.14 電磁場中の荷電粒子

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

$$H \mapsto H - e\phi(\boldsymbol{r}, t) \tag{216}$$

$$\boldsymbol{p} \mapsto \boldsymbol{p} - e\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t) \tag{217}$$

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

$$\frac{1}{2m}(\boldsymbol{p} - e\boldsymbol{A}) = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} - \frac{e}{2m}\boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{L} + \frac{e^2}{8m}(\boldsymbol{B}^2\boldsymbol{r}^2 - (\boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{r})^2) \tag{218}$$

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

$$H = \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})^2}{2m} \tag{219}$$

$$= \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p} - \boldsymbol{eA})^2}{2m} \tag{220}$$

$$= \frac{1}{2m}(\boldsymbol{p} - \boldsymbol{eA})^2 - 2\frac{e\hbar}{2m}\boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{s} \qquad \left(\boldsymbol{s} = \frac{\boldsymbol{\sigma}}{2}\right) \tag{221}$$

となる。ゼーマン相互作用

2.15 摂動論

近似法の一種。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。

$$E_n^{(1)} = \langle\phi_n^{(0)}| V |\phi_n^{(0)}\rangle \tag{222}$$

$$|\phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle\phi_m^{(0)}| V |\phi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\phi_m^{(0)}\rangle + c_n^{(1)} |\phi_n^{(0)}\rangle \tag{223}$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\left|\langle\phi_m^{(0)}| V |\phi_n^{(0)}\rangle\right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{224}$$

$$|\phi_n^{(2)}\rangle = c_n^{(1)} \sum_{m \neq n} \left(\frac{\langle\phi_m^{(0)}| V |\phi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - E_n^{(1)} \frac{\langle\phi_m^{(0)}| V |\phi_n^{(0)}\rangle}{\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right)^2} + \sum_{k \neq n} \frac{\langle\phi_m^{(0)}| V |\phi_k^{(0)}\rangle \langle\phi_k^{(0)}| V |\phi_n^{(0)}\rangle}{\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right)\left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}\right)} \right) |\phi_m^{(0)}\rangle + c_n^{(2)} |\phi_n^{(0)}\rangle \tag{225}$$

$$\hat{H}_0 |\phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\phi_n^{(0)}\rangle \tag{226}$$

◇

証明

$$\hat{H}\left|\phi_n\right\rangle = E_n\left|\phi_n\right\rangle \tag{227}$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda V \tag{228}$$

$$\left|\phi_n\right\rangle = \sum_{i=0}^{\infty}\lambda^i\left|\phi_n^{(i)}\right\rangle \tag{229}$$

$$E_n = \sum_{i=0}^{\infty}\lambda^i E_n^{(i)} \tag{230}$$

$$\begin{aligned}(H - E_n)\left|\phi_n\right\rangle &= \left((H_0 + \lambda V) - \left(\sum_{i=0}^{\infty}\lambda^i E_n^{(i)}\right)\right)\left(\sum_{i=0}^{\infty}\lambda^i\left|\phi_n^{(i)}\right\rangle\right) &(231)\\ &= \sum_{i=0}^{\infty}\lambda^i\left(\sum_{j+k=i}\left(\delta_{0j}H_0 + \delta_{1j}V - E_n^{(j)}\right)\left|\phi_n^{(k)}\right\rangle\right) = 0 &(232)\end{aligned}$$

これより各 λ の次数について比較して次のようになる。

$$\sum_{j+k=i}\left(\delta_{0j}H_0 + \delta_{1j}V - E_n^{(j)}\right)\left|\phi_n^{(k)}\right\rangle = 0 \tag{233}$$

ここでは 0, 1, 2 次についてのみ考える。

$$\begin{cases}\left(E_n^{(0)} - H_0\right)\left|\phi_n^{(0)}\right\rangle = 0\\ \left(E_n^{(0)} - H_0\right)\left|\phi_n^{(1)}\right\rangle = \left(V - E_n^{(1)}\right)\left|\phi_n^{(0)}\right\rangle\\ \left(E_n^{(0)} - H_0\right)\left|\phi_n^{(2)}\right\rangle = \left(V - E_n^{(1)}\right)\left|\phi_n^{(1)}\right\rangle - E_n^{(2)}\left|\phi_n^{(0)}\right\rangle\end{cases} \tag{234}$$

まず 0 次については次のように書ける。

$$H_0\left|\phi_n^{(0)}\right\rangle = E_n^{(0)}\left|\phi_n^{(0)}\right\rangle \tag{235}$$

式 (234) に $\left\langle\phi_m^{(0)}\right|$ を掛けると

$$\begin{aligned}&\begin{cases}\left\langle\phi_m^{(0)}\right|\left(E_n^{(0)} - H_0\right)\left|\phi_n^{(1)}\right\rangle = \left\langle\phi_m^{(0)}\right|\left(V - E_n^{(1)}\right)\left|\phi_n^{(0)}\right\rangle\\ \left\langle\phi_m^{(0)}\right|\left(E_n^{(0)} - H_0\right)\left|\phi_n^{(2)}\right\rangle = \left\langle\phi_m^{(0)}\right|\left(V - E_n^{(1)}\right)\left|\phi_n^{(1)}\right\rangle - \left\langle\phi_m^{(0)}\right| E_n^{(2)}\left|\phi_n^{(0)}\right\rangle\end{cases} &(236)\\ \Longleftrightarrow &\begin{cases}\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right)\left\langle\phi_m^{(0)}\right\rangle\phi_n^{(1)} = \left\langle\phi_m^{(0)}\right| V\left|\phi_n^{(0)}\right\rangle - E_n^{(1)}\delta_{mn}\\ \left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right)\left\langle\phi_m^{(0)}\right\rangle\phi_n^{(2)} = \left\langle\phi_m^{(0)}\right| V\left|\phi_n^{(1)}\right\rangle - E_n^{(1)}\left\langle\phi_m^{(0)}\right\rangle\phi_n^{(1)} - E_n^{(2)}\delta_{mn}\end{cases} &(237)\end{aligned}$$

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。

$$E_n^{(1)} = \langle\phi_n^{(0)}| V |\phi_n^{(0)}\rangle \tag{238}$$

$$|\phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m\neq n} \frac{\langle\phi_m^{(0)}| V |\phi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\phi_m^{(0)}\rangle + c_n^{(1)} |\phi_n^{(0)}\rangle \tag{239}$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m\neq n} \frac{\left|\langle\phi_m^{(0)}| V |\phi_n^{(0)}\rangle\right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{240}$$

$$|\phi_n^{(2)}\rangle = c_n^{(1)} \sum_{m\neq n} \left(\frac{\langle\phi_m^{(0)}| V |\phi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - E_n^{(1)} \frac{\langle\phi_m^{(0)}| V |\phi_n^{(0)}\rangle}{\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right)^2} + \sum_{k\neq n} \frac{\langle\phi_m^{(0)}| V |\phi_k^{(0)}\rangle \langle\phi_k^{(0)}| V |\phi_n^{(0)}\rangle}{\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right)\left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}\right)} \right) |\phi_m^{(0)}\rangle + c_n^{(2)} |\phi_n^{(0)}\rangle \tag{241}$$

□

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。

$$|\alpha\rangle + |\beta\rangle = |\gamma\rangle \tag{242}$$

$$c|\alpha\rangle = |\alpha\rangle c \tag{243}$$

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。

$$A \cdot (|\alpha\rangle) = A\,|\alpha\rangle \tag{244}$$

$$A = B \iff \forall\,|\alpha\rangle\,, A\,|\alpha\rangle = B\,|\alpha\rangle \tag{245}$$

$$C = A + B \iff \forall\,|\alpha\rangle\,, C\,|\alpha\rangle = (A+B)\,|\alpha\rangle = A\,|\alpha\rangle + B\,|\alpha\rangle \tag{246}$$

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

$$|a'\rangle\,, |a''\rangle\,, |a'''\rangle\,, \ldots \tag{247}$$

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 $a', a'', \ldots \in \mathbb{C}$ を用いて

$$A\,|a'\rangle = a'\,|a'\rangle\,, A\,|a''\rangle = a''\,|a''\rangle\,, \ldots \tag{248}$$

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).

$$\langle\alpha| := |\alpha\rangle^{\dagger} \tag{249}$$

$|\alpha\rangle^{\dagger}$ には線形性があり、

$$c_{\alpha}^{*}\,\langle\alpha| + c_{\beta}^{*}\,\langle\beta| = (c_{\alpha}\,|\alpha\rangle + c_{\beta}\,|\beta\rangle)^{\dagger} \tag{250}$$

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

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left|\phi(t)\right\rangle = \hat{H}\left|\phi(t)\right\rangle \tag{251}$$

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

$$\left|\phi(t)\right\rangle = \sum_n c_n(t)\left|\phi_n\right\rangle \qquad (c_n(t) = \left\langle\phi_n\right\rangle\phi(t)) \tag{252}$$

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}c_n(t) = E_n c_n(t) \tag{253}$$

$$c_n(t) = c_n(0)\exp\left(-i\frac{E_n t}{\hbar}\right) \tag{254}$$

$$\left|\phi(t)\right\rangle = \sum_n c_n(0)\exp\left(-i\frac{E_n t}{\hbar}\right)\left|\phi_n\right\rangle \tag{255}$$

となる。

4.1　ラーモア歳差運動

$$\left|\sigma(t)\right\rangle \tag{256}$$

5　角運動量代数

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

$$\hat{\boldsymbol{L}} = \hat{\boldsymbol{r}} \times \hat{\boldsymbol{p}} \tag{257}$$

これは次のように無次元化できる。

$$\hat{\boldsymbol{j}} = \frac{\hat{\boldsymbol{L}}}{\hbar} \tag{258}$$

命題 **22.**

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \tag{259}$$

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{L}_k \tag{260}$$

$$[\hat{\boldsymbol{L}}^2, \hat{L}_i] = 0 \tag{261}$$

◇

定義.
$\hat{\boldsymbol{j}}$ 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。

$$[\hat{j}_i, \hat{j}_j] = i\epsilon_{ijk}\hat{j}_k \tag{262}$$

$[\hat{\boldsymbol{j}}^2, \hat{j}_z] = 0$ より $\hat{\boldsymbol{j}}^2, \hat{j}_z$ は固有値 λ, 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。

$$\hat{j}_\pm = \hat{j}_x \pm i\hat{j}_y \tag{263}$$

命題 23.

$$[\hat{\boldsymbol{j}}^2, \hat{j}_z] = 0, \qquad [\hat{j}_+, \hat{j}_-] = 2\hat{j}_z, \qquad [\hat{j}_z, \hat{j}_\pm] = \pm\hat{j}_\pm, \qquad [\hat{\boldsymbol{j}}^2, \hat{j}_\pm] = 0 \tag{264}$$

$$\hat{\boldsymbol{j}}^2 = \frac{1}{2}(\hat{j}_+\hat{j}_- + \hat{j}_-\hat{j}_+) + \hat{j}_z^2 = \hat{j}_-\hat{j}_+ + \hat{j}_z + \hat{j}_z^2 = \hat{j}_+\hat{j}_- - \hat{j}_z + \hat{j}_z^2 \tag{265}$$

◇

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。

$$\hat{j}_\pm |\lambda, m\rangle = |\lambda, m \pm 1\rangle \tag{266}$$

◇

証明

このとき上昇, 下降演算子を作用させたとき

$$\hat{\boldsymbol{j}}^2(\hat{j}_\pm |\lambda,m\rangle) = \hat{j}_\pm\hat{\boldsymbol{j}}^2 |\lambda,m\rangle = \lambda\hat{j}_\pm |\lambda,m\rangle \tag{267}$$

$$\hat{j}_z(\hat{j}_\pm |\lambda,m\rangle) = (\hat{j}_\pm\hat{j}_z \pm \hat{j}_\pm) |\lambda,m\rangle = (m\pm 1)\hat{j}_\pm |\lambda,m\rangle \tag{268}$$

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

命題 25.

$\hat{j}_z$ の固有値 m の上限と下限は存在する。 ◇

証明

$$\begin{aligned}\langle\lambda,m|\,\hat{\boldsymbol{j}}^2\,|\lambda,m\rangle &= \langle\lambda,m|\,(\hat{j}_x^2+\hat{j}_y^2+\hat{j}_z^2)\,|\lambda,m\rangle &(269)\\ &= \langle\lambda,m|\,\hat{j}_x^2\,|\lambda,m\rangle + \langle\lambda,m|\,\hat{j}_y^2\,|\lambda,m\rangle + m^2 &(270)\\ &= \lambda &(271)\end{aligned}$$

$\hat{j}_x, \hat{j}_y$ 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 $0 \leq m^2 \leq \lambda$ □

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 $m = -j, -j+1, \ldots, j-1, j$ と書ける。 ◇

証明

次のような関係式が成り立つ。

$$\begin{aligned}\langle\lambda,m|\,\hat{\boldsymbol{j}}^2\,|\lambda,m\rangle &= \langle\lambda,m|\,(\hat{j}_-\hat{j}_+ + \hat{j}_z^2 + \hat{j}_z)\,|\lambda,m\rangle = \langle\lambda,m|\,\hat{j}_-\hat{j}_+\,|\lambda,m\rangle + m^2 + m &(272)\\ &= \langle\lambda,m|\,(\hat{j}_+\hat{j}_- + \hat{j}_z^2 - \hat{j}_z)\,|\lambda,m\rangle = \langle\lambda,m|\,\hat{j}_+\hat{j}_-\,|\lambda,m\rangle + m^2 - m &(273)\\ &= \lambda &(274)\end{aligned}$$

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。

$$\begin{cases}\lambda = j(j+1)\\ \lambda = (j-n)(j-n-1)\end{cases} \iff \begin{cases}\lambda = j(j+1)\\ j = \dfrac{n}{2}\end{cases} \tag{275}$$

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 $m = -j, -j+1, \ldots, j-1, j$ である。 □

定義.

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

命題 27.

$$\hat{\boldsymbol{j}}^2 |j, m\rangle = j(j+1) |j, m\rangle \tag{276}$$

$$\hat{j}_z |j, m\rangle = m |j, m\rangle \tag{277}$$

$$\hat{j}_\pm |j, m\rangle = \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} |j, m \pm 1\rangle \tag{278}$$

◇

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 $\hat{\boldsymbol{j}}_1, \hat{\boldsymbol{j}}_2$ について

$$\hat{\boldsymbol{j}} = \hat{\boldsymbol{j}}_1 + \hat{\boldsymbol{j}}_2 \tag{279}$$

とおく。このとき

$$[\hat{j}_{a,i}, \hat{j}_{b,j}] = i\delta_{ab}\epsilon_{ijk}\hat{j}_{ck} \tag{280}$$

$$[\hat{j}_a, \hat{j}_b] = i\epsilon_{abc}\hat{j}_c \tag{281}$$

$$[\hat{\boldsymbol{j}}^2, \hat{j}_a] = 0 \tag{282}$$

$$[\hat{\boldsymbol{j}}^2, \hat{\boldsymbol{j}}_s] = 0 \tag{283}$$

となる。また状態についても

$$|j, m\rangle\rangle = \sum_{m_1, m_2} C^{jm}_{j_1 m_1 j_2 m_2} |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle \tag{284}$$

とおき, 次のようになるとする。

$$\hat{\boldsymbol{j}}^2 |j, m\rangle\rangle = j(j+1) |j, m\rangle\rangle \tag{285}$$

$$\hat{j}_z |j, m\rangle\rangle = m |j, m\rangle\rangle \tag{286}$$

$$\hat{j}_\pm |j, m\rangle\rangle = \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} |j, m \pm 1\rangle\rangle \tag{287}$$

$$\hat{\boldsymbol{j}}_s |j, m\rangle\rangle = j_s(j_s + 1) |j, m\rangle\rangle \tag{288}$$

この上で

$$\hat{j}_z |j,m\rangle\rangle = (j_{1z} + j_{2z}) \sum_{m_1,m_2} C^{jm}_{j_1 m_1 j_2 m_2} |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle \tag{289}$$

$$= \sum_{m_1,m_2} C^{jm}_{j_1 m_1 j_2 m_2} (m_1 + m_2) |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle \tag{290}$$

$$= m \sum_{m_1,m_2} C^{jm}_{j_1 m_1 j_2 m_2} |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle \tag{291}$$

$$\hat{\boldsymbol{j}}^2 |j,m\rangle\rangle = (j_- j_+ + j_z^2 + j_z) |j,m\rangle\rangle \tag{292}$$

$$= (j_- j_+ + m^2 + m) |j,m\rangle\rangle \tag{293}$$

$$= j(j+1) |j,m\rangle\rangle \tag{294}$$

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

$$\sum_{j=j_{\mathrm{min}}}^{j_{\mathrm{max}}} (2j+1) = (2j_1+1)(2j_2+1) \tag{295}$$

より $j_{\mathrm{min}} = |j_1 - j_2|$ となる。

$$|1,1\rangle\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \tag{296}$$

$$|1,0\rangle\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} j_- |1,1\rangle\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \tag{297}$$

$$|1,-1\rangle\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \tag{298}$$

$$|0,0\rangle\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \tag{299}$$

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 $\hat{\boldsymbol{S}}$ は位置演算子 $\hat{\boldsymbol{r}}$、運動量演算子 $\hat{\boldsymbol{p}}$、角運動量演算子 $\hat{\boldsymbol{L}}$ と交換する。

$$[\hat{r}_i, \hat{S}_j] = 0, \qquad [\hat{p}_i, \hat{S}_j] = 0, \qquad [\hat{L}_i, \hat{S}_j] = 0 \tag{300}$$

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

$$[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hat{s}_z, \qquad [\hat{s}_y, \hat{s}_z] = i\hat{s}_x, \qquad [\hat{s}_z, \hat{s}_x] = i\hat{s}_y \tag{301}$$

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

$$\hat{\boldsymbol{s}}^2 = \hat{s}_x + \hat{s}_y + \hat{s}_z, \qquad \hat{s}_\pm = \hat{s}_x \pm i\hat{s}_y \tag{302}$$

命題 28.

$$[\hat{\boldsymbol{s}}^2, \hat{s}_z] = 0, \qquad [\hat{s}_+, \hat{s}_-] = 2\hat{s}_z, \qquad [\hat{s}_z, \hat{s}_\pm] = \pm\hat{s}_\pm, \qquad [\hat{\boldsymbol{s}}^2, \hat{s}_\pm] = 0 \tag{303}$$

$$\hat{\boldsymbol{s}}^2 = \frac{1}{2}(\hat{s}_+\hat{s}_- + \hat{s}_-\hat{s}_+) + \hat{s}_z^2 = \hat{s}_-\hat{s}_+ + \hat{s}_z + \hat{s}_z^2 = \hat{s}_+\hat{s}_- - \hat{s}_z + \hat{s}_z^2 \tag{304}$$

◇

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。

$$\hat{s}_z |\uparrow\rangle = \frac{1}{2}|\uparrow\rangle, \qquad \hat{s}_z |\downarrow\rangle = -\frac{1}{2}|\downarrow\rangle, \qquad \hat{\boldsymbol{s}}^2 |\uparrow\rangle = \frac{3}{4}|\uparrow\rangle, \qquad \hat{\boldsymbol{s}}^2 |\downarrow\rangle = \frac{3}{4}|\downarrow\rangle \tag{305}$$

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。

$$\hat{s}_+ |\uparrow\rangle = 0, \qquad \hat{s}_+ |\downarrow\rangle = |\uparrow\rangle, \qquad \hat{s}_- |\uparrow\rangle = |\downarrow\rangle, \qquad \hat{s}_- |\downarrow\rangle = 0 \tag{306}$$

◇

定義 (パウリ行列)**.**

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \qquad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{307}$$

命題 30.

スピン演算子の表現は次のようになる。

$$|{\uparrow}\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad |{\downarrow}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{308}$$

$$\hat{s}_i = \frac{1}{2}\sigma_i, \qquad \hat{s}_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \hat{s}_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \hat{\boldsymbol{s}}^2 = \frac{3}{4}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{309}$$

◇

6 相対論的量子力学

定理 31.

$$L = \frac{m}{2}\dot{\boldsymbol{r}}^2 - q\phi(t, \boldsymbol{r}) + q\dot{\boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{A}(t, \boldsymbol{r}) \tag{310}$$

$$m\ddot{\boldsymbol{r}} = q\boldsymbol{E}(t, \boldsymbol{r}) + q\dot{\boldsymbol{r}} \times \boldsymbol{B}(t, \boldsymbol{r}) \tag{311}$$

$$\boldsymbol{p} = m\dot{\boldsymbol{r}} + q\boldsymbol{A}(t, \boldsymbol{r}) \tag{312}$$

$$H = \frac{(\boldsymbol{p} - q\boldsymbol{A}(t, \boldsymbol{r}))^2}{2m} + q\phi(t, \boldsymbol{r}) \tag{313}$$

◇

証明

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\boldsymbol{r}}}\right) - \frac{\partial L}{\partial \boldsymbol{r}} = 0 \tag{314}$$

$$m\ddot{\boldsymbol{r}} = q\boldsymbol{E}(t,\boldsymbol{r}) + q\dot{\boldsymbol{r}} \times \boldsymbol{B}(t,\boldsymbol{r}) \tag{315}$$

$$\boldsymbol{p} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\boldsymbol{r}}} = m\dot{\boldsymbol{r}} + q\boldsymbol{A}(t,\boldsymbol{r}) \tag{316}$$

$$H = \boldsymbol{p}\cdot\dot{\boldsymbol{r}} - L = \frac{(\boldsymbol{p} - q\boldsymbol{A}(t,\boldsymbol{r}))^2}{2m} + q\phi(t,\boldsymbol{r}) \tag{317}$$

□

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(t,\boldsymbol{r}) = \left(\frac{(\hat{\boldsymbol{p}} - q\boldsymbol{A}(t,\boldsymbol{r}))^2}{2m} + q\phi(t,\boldsymbol{r})\right)\psi(t,\boldsymbol{r}) \tag{318}$$

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - q\phi(t,\boldsymbol{r})\right)\psi(t,\boldsymbol{r}) = \frac{(-i\hbar\boldsymbol{\nabla} - q\boldsymbol{A}(t,\boldsymbol{r}))^2}{2m} \tag{319}$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - q\phi(t,\boldsymbol{r}) \tag{320}$$

$$-i\hbar\boldsymbol{\nabla} \to -i\hbar\boldsymbol{\nabla} - q\boldsymbol{A}(t,\boldsymbol{r}) \tag{321}$$

定理 32.

$$\frac{\partial\rho(t,\boldsymbol{r})}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}(t,\boldsymbol{r}) = 0 \tag{322}$$

◇

証明

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(t,\boldsymbol{r}) = \left(\frac{(\hat{\boldsymbol{p}} - q\boldsymbol{A}(t,\boldsymbol{r}))^2}{2m} + q\phi(t,\boldsymbol{r})\right)\psi(t,\boldsymbol{r}) \tag{323}$$

$$\tag{324}$$

□