行列要素 Part. I
調和振動子基底における行列要素

佐々木徹

2024.03.05執筆

本資料の対象と目的

対象

研究室内のB4およびM1を対象とする.
学部レベルの量子力学の知識を前提とする.
今回は物理学科の学部レベルの話なので幾分やさしいと思います.

目的

- 大島研に所属する上で知っておくとうれしい知識
- かつ作者(佐々木)の研究周辺の概念

に興味を持ってもらうことを目的とする.

本資料のコンセプト

- 他の資料と比べるとやや長め
- 公式集としても利用可能な資料

→practicalに重要な式を強調

Beamerで作ればよかった…まあpower pointで作っておけば後々コピペして使えるので…

目次

概要

本資料の流れ

- 議論の中心となる生成消滅演算子を定義する.
- 系の回転対称性(e. g . 角運動量の扱い)を主眼に置きつつ，1 ~ 3次元調和振動子における生成消滅演算子を議論する.

主要な結果

- 生成消滅演算子で表現しなおすことと行列要素を計算することは実質的に等価である.
- (少なくとも)3次元まで1次元調和振動子の行列要素の議論に還元される.
- 2次元，3次元では基底の選び方にいくつかの選択肢があり状況によって基底を取り換えながら議論を進めるとよい.
- 調和振動子系は，最小単位のエネルギー，角運動量を持った量子の集合とみなせる.

キーワード

調和振動子，生成消滅演算子，角運動量，回転対称性

参考資料

J. J. Sakurai 現代の量子力学　2章(1次元調和振動子)　3章，章末問題3.21(3次元調和振動子)

https://www.k-pmpstudy.com/entry/2018/08/17/195730

https://www.k-pmpstudy.com/entry/2018/09/16/002316

1次元調和振動子および生成消滅演算子の定義 1/4

まずは最も簡単な1次元系で定義の整理を行う．

1次元調和振動子系のHamiltonianは次式である．

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{\mu\omega^2\hat{x}^2}{2}$$

このHamiltonianは解析的に解くことができ，固有値は次式で与えられる．

$$E = \left(n_0 + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

このようなH, ω, n_0に対して消滅演算子$\hat{a}$，生成演算子$\hat{a}^\dagger$，個数演算子$\hat{N}$が定義される．

$$\hat{a} \coloneqq \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}}\left(\hat{x} + \mathrm{i}\frac{\hat{p}}{\mu\omega}\right), \qquad \hat{a}^\dagger \coloneqq \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}}\left(\hat{x} - \mathrm{i}\frac{\hat{p}}{\mu\omega}\right)$$

$$\hat{N} \coloneqq \hat{a}^\dagger\hat{a}$$

この定義を代入してHamiltonianを書き換えると

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

これによって定義される演算子の満たすべき最も重要な関係式は交換関係である．以下の交換関係は$[\hat{x}, \hat{p}] = \mathrm{i}\hbar/2$から計算できる．

$$\left[\hat{a}, \hat{a}^\dagger\right] = 1, \qquad \left[\hat{N}, \hat{a}\right] = -\hat{a}, \qquad \left[\hat{N}, \hat{a}^\dagger\right] = \hat{a}^\dagger$$

1次元調和振動子および生成消滅演算子の定義 2/4

生成消滅演算子の行列要素は次式である.

$$\langle n_0'|\hat{a}|n_0\rangle = \sqrt{n_0}\delta_{n_0',n_0-1}, \qquad \langle n_0'|\hat{a}^\dagger|n_0\rangle = \sqrt{n_0+1}\delta_{n_0',n_0+1}$$

$$\langle n_0'|\hat{N}|n_0\rangle = n_0\delta_{n_0',n_0}$$

行列の形で書くと特徴的な形をしていることが分かりやすい.

$$\hat{a} \doteq \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \ddots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}, \qquad \hat{a}^\dagger \doteq \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \ddots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}, \qquad \hat{N} \doteq \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 1 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 2 & \ddots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}$$

生成消滅演算子の定義式を$\hat{x},\hat{p}$の式に変形したものはpracticalに有用である.

$$\boxed{\begin{gathered} \hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}(\hat{a}+\hat{a}^\dagger), \qquad \hat{p} = \mathrm{i}\sqrt{\frac{\mu\omega\hbar}{2}}(-\hat{a}+\hat{a}^\dagger) \\ \langle n_0'|\hat{x}|n_0\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}\left(\sqrt{n_0}\delta_{n_0',n_0-1} + \sqrt{n_0+1}\delta_{n_0',n_0+1}\right) \\ \langle n_0'|\hat{p}|n_0\rangle = \mathrm{i}\sqrt{\frac{\mu\omega\hbar}{2}}\left(-\sqrt{n_0}\delta_{n_0',n_0-1} + \sqrt{n_0+1}\delta_{n_0',n_0+1}\right) \end{gathered}}$$

1次元調和振動子および生成消滅演算子の定義 3/4

化学における1次元調和振動子生成消滅演算子の代表的な応用例

1. 振動分光(赤外遷移)における選択則がほぼ自明に得られる.

遷移強度は双極子モーメント$\mu = e\hat{x}$の行列要素に比例する.

前ページの式を使えば

$$\langle n_0'|\mu|n_0\rangle = e\langle n_0'|\hat{x}|n_0\rangle = e\sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}\left(\sqrt{n_0}\delta_{n_0',n_0-1} + \sqrt{n_0+1}\delta_{n_0',n_0+1}\right)$$

すなわち$\Delta n_0 = \pm 1$のときのみ非ゼロの値が得られる. これが選択則である.

2. 非調和項を考慮した計算

多項式の形で非調和項を含んだ系の計算が容易にできる.

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{\mu\omega^2\hat{x}^2}{2} + k_{xxx}\hat{x}^3$$

$$\hat{x}^3 = \left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\hat{a}+\hat{a}^\dagger\right)^3 = \left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\hat{a}^{\dagger 3} + \hat{a}^3 + 3\hat{a}^{\dagger 2}\hat{a} + 3\hat{a}^\dagger\hat{a}^2 + 3\hat{a}^\dagger + 3\hat{a}\right)$$

4次以降の項についても同様の計算が可能である.

一方で例えばMorse potential $V = k(1 - \mathrm{e}^{-ax})^2$のような非多項式には有用ではない.

→discrete variable representation (DVR)

1次元調和振動子および生成消滅演算子の定義 4/4

何を生成，消滅させる演算子なのか？

- エネルギー$\hbar\omega$で特徴づけられる量子を生成，消滅させる演算子だと考えておくとよい．
- 実際，調和振動子系のエネルギー間隔は等間隔であり非常に特徴的である．
- 個数演算子は量子の数を読みだす演算子であると考えることができる．
- 1次元調和振動子系は生成消滅するエネルギー量子の集合とみなせる(ゼロ点エネルギーは考えていない) → ボソン粒子としての振舞い

2次元調和振動子 1/3

次に，等方的な2次元調和振動子系を考える．前節からの自然な拡張として考えると，エネルギー固有値は(n_x, n_y)を使って表されることが分かる．

$$H = \frac{1}{2m}\left(\hat{p}_x{}^2 + \hat{p}_y{}^2\right) + \frac{m\omega}{2}(\hat{x}^2 + \hat{y}^2) = \left(\hat{a}_x{}^\dagger \hat{a}_x + \hat{a}_y{}^\dagger \hat{a}_y + 1\right)\hbar\omega$$

$$E = \left(n_x + n_y + 1\right)\hbar\omega$$

基底$\{|n_x, n_y\rangle\}$はカーティシアン座標と対応するため直観的である一方で，系の等方性(回転対称性)が反映されていない．

言い換えると角運動量$\hat{L} = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = \mathrm{i}\hbar\left(\hat{a}_x \hat{a}_y{}^\dagger - \hat{a}_x{}^\dagger \hat{a}_y\right)$を同時対角化する基底が好ましい．
ここで新たに演算子を定義する．

$$\boxed{\hat{A}_\pm \coloneqq \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{a}_x \mp \mathrm{i}\hat{a}_y\right), \qquad \hat{A}_\pm^\dagger \coloneqq \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{a}_x^\dagger \pm \mathrm{i}\hat{a}_y^\dagger\right)}$$

ここで， $\hat{A}_\pm, \hat{A}_\pm^\dagger, \hat{N}_\pm$は生成消滅演算子の交換関係をみたす．

$$\left[\hat{A}_\pm, \hat{A}_\pm^\dagger\right] = 1, \qquad \left[\hat{N}_\pm, \hat{A}_\pm\right] = -\hat{A}_\pm, \qquad \left[\hat{N}_\pm, \hat{A}_\pm^\dagger\right] = \hat{A}_\pm^\dagger$$

$$\left[\hat{A}_\pm, \hat{A}_\mp^\dagger\right] = \left[\hat{N}_\pm, \hat{A}_\mp\right] = \left[\hat{N}_\pm, \hat{A}_\mp^\dagger\right] = 0$$

この交換関係から，新たな基底$\{|n_+, n_-\rangle\}$は独立な2つの調和振動子の直積であることが分かる(つまり$|n_+, n_-\rangle = |n_+\rangle \otimes |n_-\rangle$)．この基底は2次元極座標系と対応する．

2次元調和振動子 2/3

新たに定義した生成消滅演算子を用いるとHamiltonianと角運動量$\hat{L}$はともに対角化されていることが確認できる.

$$\hat{H} = (\hat{A}_+^\dagger \hat{A}_+ + \hat{A}_-^\dagger \hat{A}_- + 1)\hbar\omega = (\hat{N}_+ + \hat{N}_- + 1)\hbar\omega$$

$$\hat{L} = \hbar(\hat{A}_+^\dagger \hat{A}_+ - \hat{A}_-^\dagger \hat{A}_-) = (\hat{N}_+ - \hat{N}_-)\hbar$$

計算は以下の通り

$$\hat{a}_x{}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{A}_+^\dagger + \hat{A}_-^\dagger)$$
$$\hat{a}_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{A}_+^\dagger + \hat{A}_-^\dagger)$$
$$\hat{a}_y{}^\dagger = -\mathrm{i}\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{A}_+^\dagger - \hat{A}_-^\dagger)$$
$$\hat{a}_y = \mathrm{i}\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{A}_+^\dagger - \hat{A}_-^\dagger)$$

$$\hat{x}^2 + \hat{y}^2 \propto \left[\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{A}_+^\dagger + \hat{A}_-^\dagger\right) + \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{A}_+ + \hat{A}_-\right)\right]^2 + \left[\frac{1}{\sqrt{2}}\mathrm{i}\left(\hat{A}_+^\dagger - \hat{A}_-^\dagger\right) + \frac{1}{\sqrt{2}}\mathrm{i}\left(\hat{A}_+ - \hat{A}_-\right)\right]^2$$
$$= 2\left[\hat{A}_+^\dagger \hat{A}_-^\dagger + \hat{A}_+ \hat{A}_- + \hat{A}_+^\dagger \hat{A}_+ + \hat{A}_-^\dagger \hat{A}_- + 1\right]$$

$$\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 \propto \left[-\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{A}_+^\dagger + \hat{A}_-^\dagger\right) + \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{A}_+ + \hat{A}_-\right)\right]^2 + \left[\frac{1}{\sqrt{2}}\mathrm{i}\left(\hat{A}_+^\dagger - \hat{A}_-^\dagger\right) + \frac{1}{\sqrt{2}}\mathrm{i}\left(\hat{A}_+ - \hat{A}_-\right)\right]^2$$
$$= 2\left[\hat{A}_+^\dagger \hat{A}_-^\dagger + \hat{A}_+ \hat{A}_- - (\hat{A}_+^\dagger \hat{A}_+ + \hat{A}_-^\dagger \hat{A}_- + 1)\right]$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\mu}\frac{\mu\omega\hbar}{2}2\left[\hat{A}_+^\dagger \hat{A}_-^\dagger + \hat{A}_+ \hat{A}_- - (\hat{A}_+^\dagger \hat{A}_+ + \hat{A}_-^\dagger \hat{A}_- + 1)\right]$$
$$+ \frac{\mu\omega^2}{2}\frac{\hbar}{2\mu\omega}2\left[\hat{A}_+^\dagger \hat{A}_-^\dagger + \hat{A}_+ \hat{A}_- + \hat{A}_+^\dagger \hat{A}_+ + \hat{A}_-^\dagger \hat{A}_- + 1\right]$$
$$= \hbar\omega\left[\hat{A}_+^\dagger \hat{A}_+ + \hat{A}_-^\dagger \hat{A}_- + 1\right]$$

$$\hat{L} \propto \hbar\left[\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{A}_+^\dagger + \hat{A}_-^\dagger\right) + \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{A}_+ + \hat{A}_-\right)\right]\left[\frac{1}{\sqrt{2}}\mathrm{i}\left(\hat{A}_+^\dagger - \hat{A}_-^\dagger\right) + \frac{1}{\sqrt{2}}\mathrm{i}\left(\hat{A}_+ - \hat{A}_-\right)\right]$$
$$- \hbar\left[\frac{1}{\sqrt{2}}\mathrm{i}\left(\hat{A}_+^\dagger - \hat{A}_-^\dagger\right) + \frac{1}{\sqrt{2}}\mathrm{i}\left(\hat{A}_+ - \hat{A}_-\right)\right]\left[-\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{A}_+^\dagger + \hat{A}_-^\dagger\right) + \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{A}_+ + \hat{A}_-\right)\right]$$
$$= \hbar(\hat{A}_+^\dagger \hat{A}_+ - \hat{A}_-^\dagger \hat{A}_-)$$

$$\hat{H}\,|n_+, n_-\rangle = \hbar\omega(n_+ + n_- + 1)\,|n_+, n_-\rangle$$
$$\hat{L}\,|n_+, n_-\rangle = \hbar(n_+ - n_-)\,|n_+, n_-\rangle$$

2次元調和振動子 3/3

よく用いられる基底との対応

分光学の文脈では，2次元調和振動子基底として$\{|v,l\rangle\}$が用いられる．量子数v,lと量子数n_+,n_-は単なる線形結合の関係にある．

$$\boxed{v = n_+ + n_-, \qquad l = n_+ - n_-}$$

そのためどちらを用いても等価である．しかし行列要素を計算する上では$\{|v,l\rangle\}$の生成消滅演算子よりも独立な2つの1次元調和振動子を考える方が楽なので$\{|n_+,n_-\rangle\}$の方が便利である．
一方でlは角運動量を表すため角運動量の議論をするときは$\{|v,l\rangle\}$が便利である．

行列要素の計算の具体的方法

- x,yの関数 → まず$\hat{a}_x{}^\dagger,\hat{a}_x,\hat{a}_y{}^\dagger,\hat{a}_y$に書き直し，次に$\hat{A}_\pm,\hat{A}_\pm^\dagger$に書き直す．
- r,ϕの関数 → 位相に注意しつつ$x=r\cos\phi\,,y=r\sin\phi$を使って$x,y$に書き直し，$\hat{A}_\pm,\hat{A}_\pm^\dagger$に変換する(二度手間だが直接計算する方法を私は知らないです．球面調和関数を使うとうまくいくかも).
- 行列要素を計算には$\{|n_+,n_-\rangle\}$を使い，角運動量の議論には$\{|v,l\rangle\}$に変換して議論するのが便利がよい．

何を生成，消滅させる演算子なのか？

- 角運動量と対応させて考えると興味深い．
- 2次元調和振動子系は2つの独立な振動子(+振動子と-振動子)で表された．
- $\hat{L}=\left(\hat{N}_+-\hat{N}_-\right)\hbar$より，+量子と-量子の個数の差が角運動量になる．
  - $\hat{A}_+^\dagger,\hat{A}_+$はエネルギー$\hbar\omega$，角運動量$+\hbar$を持つ+量子を生成，消滅させる．
  - $\hat{A}_-^\dagger,\hat{A}_-$はエネルギー$\hbar\omega$，角運動量$-\hbar$を持つ-量子を生成，消滅させる．

3次元調和振動子 1/3

次に，等方的な3次元調和振動子系を考える．今までの自然な拡張として考えると，エネルギー固有値は(n_x, n_y, n_z)を使って表されることが分かる．

$$H = \frac{1}{2m}\left(\hat{p}_x{}^2 + \hat{p}_y{}^2 + \hat{p}_z{}^2\right) + \frac{m\omega}{2}\left(\hat{x}^2 + \hat{y}^2 + \hat{z}^2\right) = \left(\hat{a}_x{}^\dagger \hat{a}_x + \hat{a}_y{}^\dagger \hat{a}_y + \hat{a}_z{}^\dagger \hat{a}_z + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega$$

$$E = \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega$$

前節と同様に系の等方性(中心対称性)を反映させる．
そのためには，

$$\hat{\mathbf{L}}^2$$

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = \mathrm{i}\hbar\left(\hat{a}_x \hat{a}_y{}^\dagger - \hat{a}_x{}^\dagger \hat{a}_y\right)$$

を同時対角化する基底を考えればよい．
さきほど考えた1次元調和振動子$|n_0\rangle$と2次元調和振動子$|n_+, n_-\rangle$の直積によって実現できる．

$$\{|n_0, n_+, n_-\rangle\} = \{|n_0\rangle \otimes |n_+\rangle \otimes |n_-\rangle\}$$

$$\hat{A}_\pm \coloneqq \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{a}_x \mp \mathrm{i}\hat{a}_y\right), \qquad \hat{A}_\pm^\dagger \coloneqq \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{a}_x^\dagger \pm \mathrm{i}\hat{a}_y^\dagger\right)$$

$$\hat{A}_0 \coloneqq \hat{a}_z, \qquad \hat{A}_0{}^\dagger \coloneqq \hat{a}_z^\dagger$$

つまり，3つの独立な調和振動子の系に帰着する．

3次元調和振動子 2/3

他の基底との対応

3次元調和振動子の基底としてだいたい4つのパターンを想定できる．

1. カーティシアンに対応する基底$\{|n_z\rangle|n_x\rangle|n_y\rangle\}$
2. 前ページで示した角運動量を考慮した振動子基底$\{|n_0\rangle|n_+\rangle|n_-\rangle\}$
3. 主量子数$n = n_z + n_x + n_y$を用いた基底$\{|n, l, m\rangle\}$
4. 動径方向と角度方向の直積で表現する基底$\{|q\rangle|l, m\rangle\}$　ただし$q = 1/2(n - l)$

- 中心対称性を考える際，1.を使うことはまずない．
- 行列要素を考える際には，独立な調和振動子の集合とみなす2が便利である．
- エネルギー固有値との対応を考えると3がきれいな形になる：$E = (n + 3/2)\hbar\omega$
- 3は動径方向の量子数nと角度方向の量子数l, mを分離できない．
- 4は動径方向の量子数qと角度方向の量子数l, mが分離されているため角運動量の議論がしやすい．量子数l, mは球面調和関数の量子数を意味する．

3次元調和振動子については現在触っている途中なので明言はしにくいが

- 行列要素を計算するときは2.を使う．
- 角運動量の議論をするときは4.に変換して$|l, m\rangle$について一般的な角運動量の理論を適用する．

という方法がpracticalには便利であると思う．

3次元調和振動子 3/3

基底間の変換

それぞれの基底で長所と短所があるため，具体的な計算をしていく上では状況によって適切な表現に変換しつつ議論していかなければならない．

しかし，2次元調和振動子の場合のように単純な関係式にはならない．基底どうしの変換は線形結合になってしまい面倒なため，演算子側を書き換える方が楽であると思う．

Practicalには以下の方法を取ってHamiltonian演算子などの表現を変換する．

1.と2.の間の変換

→ 生成消滅演算子の定義式を使って変換

2.と3.の間の変換

→ $n = n_0 + n_+ + n_-$， $l?$, $m = n_+ - n_-$を使って変換

3.と4.の間の変換

→$q = 1/2(n - l)$を使ってnのみ変換

まとめ

- 生成消滅演算子で表現しなおすことと行列要素を計算することは実質的に等価である.
- 3次元まで1次元調和振動子の行列要素の議論に還元される.

- 2次元，3次元では基底の選び方にいくつかの選択肢があり，
  - 行列要素を計算する状況
  - 角運動量の議論をする状況

  などの状況によって基底を(正確には演算子の表現を)取り換えながら議論を進めるとよい.

- 1次元調和振動子は生成消滅するエネルギー量子の集合とみなせる.
  - エネルギー$\hbar\omega$で特徴づけられる量子
- 2次元調和振動子は2つの独立な調和振動子の和とみなせる.
  - エネルギー$\hbar\omega$，角運動量$+\hbar\omega$で特徴づけられる量子
  - エネルギー$\hbar\omega$，角運動量$-\hbar\omega$で特徴づけられる量子
- 3次元調和振動子は3つの独立な調和振動子の和とみなせる.
  - エネルギー$\hbar\omega$，z方向の角運動量$+\hbar\omega$で特徴づけられる量子
  - エネルギー$\hbar\omega$，z方向の角運動量$-\hbar\omega$で特徴づけられる量子
  - エネルギー$\hbar\omega$，z方向の角運動量0で特徴づけられる量子