
三次元空間でシュレーディンガー方程式を考える。質量 μ の粒子に対する時間に依らないシュレーディンガー方程式は、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (1)$$

で与えられる。次の問に答えよ。

1. ポテンシャルが変数分離型 $V(x, y, z) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z)$ のとき、波動関数を $\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$ と書くことにより、1次元問題に帰着できる。

○ (a) $X(x)$, $Y(y)$, $Z(z)$ に対するシュレーディンガー方程式を導け。

○ (b) 各シュレーディンガー方程式のエネルギーを E_x , E_y , E_z としたとき、全系のエネルギー E をそれらを用いて表せ。

2. 一辺 L の無限に高い立方体井戸型ポテンシャル

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0, & 0 < x, y, z < L \\ \infty, & \text{その他} \end{cases},$$

を考える。

○ (a) 立方体内部のシュレーディンガー方程式を書き下せ。

○ (b) 境界条件を書き下し、境界条件を満たす波動関数を求めよ。

○ (c) 立方体内部に閉じ込められている粒子の持つエネルギーを求めよ。

○ (d) 基底状態と第一励起状態について、エネルギーとその縮退度を答えよ。

質量 μ を持つ自由粒子の状態密度を計算する。自由粒子状態は、1 辺 L の立方体内で量子化して L を無限大に取ることで定義する。無限に高い立方体井戸型ポテンシャル内に束縛された粒子の持つエネルギーは、 n_x 、 n_y 、 n_z を自然数として、 $E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$ で与えられる。

次の問に答えよ。

1. L を有限として、エネルギーが $\frac{13\hbar^2 \pi^2}{2\mu L^2}$ より小さい状態の数を数えよ。
2. あるエネルギー E より小さいエネルギーを持つ状態の数は、 $n^2 \equiv n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ として、 $n^2 \leq \frac{2\mu EL^2}{\hbar^2 \pi^2}$ を満たす自然数の組 (n_x, n_y, n_z) の数になる。つまり、 (n_x, n_y, n_z) 空間内の $n_x > 0, n_y > 0, n_z > 0$ かつ半径 $n = \sqrt{\frac{2\mu EL^2}{\hbar^2 \pi^2}}$ の球の内部（この領域を D と呼ぶ）の格子点の数として計算できる。 $\Delta n_i \equiv (n_i + 1) - n_i$ とすると格子点の数は $\sum_{(n_x, n_y, n_z) \in D} \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z$ で計算されるので、単位体積あたりの状態数は $N = \frac{1}{L^3} \sum_{(n_x, n_y, n_z) \in D} \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z$ で与えられる。
今、 L を充分に大きく取って、 $\Delta n_i/L$ を微少量として和を積分で置き換えることで N を計算せよ。このとき格子点の数は D 内の体積となることを用いよ。
3. あるエネルギー E を持つ状態密度 $\rho(E)$ は、 $E + dE$ を持つ状態数（密度）から E を持つ状態数（密度）の差で計算できるので、

$$\rho(E)dE \equiv N(E + dE) - N(E) = \frac{dN}{dE}dE$$

で与えられる。状態密度 $\rho(E)$ を求めよ。

軌道角運動量演算子は $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ で与えられる。

1. $[\hat{L}_z, \hat{z}]$ と $[\hat{L}_z, p_z]$ を計算し、角運動量演算子は同じ方向の位置演算子と運動量演算子と交換することを確かめよ。
2. $[\hat{L}_z, \hat{L}_x]$ と $[\hat{L}_z, \hat{L}_y]$ を計算し、角運動量演算子の異なる成分は交換しないことを示せ。
3. $[\hat{L}_z, \hat{\mathbf{L}}^2]$ を計算し、 \hat{L}_z と $\hat{\mathbf{L}}^2$ が交換することを示せ。
4. 角運動量演算子を極座標で表したとき、 z 成分は $\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}$ となることを示せ。
5. z 成分 \hat{L}_z と角運動量演算子の 2 乗 $\hat{\mathbf{L}}^2$ は、極座標を用いると

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad \hat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right],$$

で与えられる。球面調和関数がこれらの演算子の固有関数となっていることを、 $\ell = 0$ と $\ell = 1$ の場合について、微分を計算することで確かめ、固有値を求めよ。 $\ell = 0$ と $\ell = 1$ の球面調和関数は以下の通り。

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}.$$

水素原子の波動関数を考える。角度方向の波動関数は球面調和関数 $Y_\ell^m(\theta, \phi)$ で与えられ、動径方向の波動関数は、微分方程式

$$\frac{d^2 R_\ell(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR_\ell(r)}{dr} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] R_\ell(r) = 0$$

を解くことで求められる。 μ は電子と陽子の換算質量、 E は束縛エネルギー、 ℓ は方位量子数である。無次元量 $\rho = \alpha r$ ($\alpha = 2\sqrt{\frac{2\mu|E|}{\hbar^2}}$) を導入し、 $r \rightarrow 0, \infty$ の漸近解を分離して、 $R_\ell(\rho) = \rho^\ell e^{-\rho/2} L_\ell(\rho)$ とおくと、 $L_\ell(\rho)$ に対する微分方程式は、

$$\rho \frac{d^2 L_\ell(\rho)}{d\rho^2} + (2\ell + 2 - \rho) \frac{dL_\ell(\rho)}{d\rho} + (\lambda - 1 - \ell) L_\ell(\rho) = 0$$

となる。ここで $\lambda = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \left(\frac{\mu}{2|E|} \right)^{1/2} = \frac{2}{\alpha a_B}$ である。 a_B はボーア半径 $\frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2}$ である。級数展開

$L_\ell(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k$ を用いて微分方程式を解くと、係数 a_k は次の漸化式を満たす。

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

$L_\ell(\rho)$ は多項式となるため、 $\lambda = n$ ($n = 1, 2, \dots$) である。必要なら、 $\int_0^\infty r^n e^{-kr} dr = \frac{n!}{k^{n+1}}$ を用いよ。

1. ボーア半径 $a_B = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2}$ をオングストローム [$\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$] の単位で求めよ。計算には電卓等を用いて良いが、途中式を書くこと。物理定数は以下の通り。

光速を c として、 $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \simeq \frac{1}{137.0} \simeq 7.297 \times 10^{-3}$, $\mu c^2 \simeq 511.0 \text{ keV}$, $\hbar c \simeq 1.973 \text{ keV} \cdot \text{\AA}$ 。

SI 単位系を使うなら、 $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \simeq 2.307 \times 10^{-28} \text{ J} \cdot \text{m}$, $\hbar \simeq 1.055 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, $\mu \simeq 9.104 \times 10^{-31} \text{ kg}$ として良い。

2. 漸化式を用いて、基底状態と第一励起状態の動径波動関数を書き下せ。 $\int_0^\infty |R_{n,\ell}(r)|^2 r^2 dr = 1$ で波動関数を規格化せよ。第一励起状態は、方位量子数 ℓ の異なる状態が縮退していることに注意せよ。
3. ボーア半径 a_B を用いて、基底状態の規格化された波動関数は、

$$\psi_{100}(r) = R_{10}(r) Y_0^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{\pi a_B^3}} e^{-r/a_B}$$

と書かれる。基底状態に対する \hat{r} の期待値 $\langle \hat{r} \rangle$ をボーア半径を用いて表せ。

4. 半径 r の球面上に電子が存在する確率密度分布は $\sigma(r) = 4\pi r^2 |\psi_{100}(r)|^2$ で与えられる。 $\sigma(r)$ の概形を図示し、 $\sigma(r)$ が最大となる距離 r_{\max} をボーア半径を用いて表せ。
5. 基底状態に対する動径方向運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの期待値 $\langle \hat{K}_r \rangle$, $\langle \hat{V} \rangle$ を求め、その和が束縛エネルギー E_1 となっていることを確認せよ。動径方向運動エネルギー演算子とポテンシャルエネルギー演算子は、それぞれ、 $\hat{K}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r$, $\hat{V} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ である。

角運動量の合成について、以下の 2 例について具体的に計算を行う。下降演算子 \hat{j}_- の角運動量状態 $|j, m\rangle$ に対する作用は以下の通りである。

$$\hat{j}_-|j, m\rangle = \sqrt{(j+m)(j-m+1)}|j, m-1\rangle$$

1. 2 電子系を考える。電子 1 と電子 2 に対するスピン演算子をそれぞれ \hat{s}_1 、 \hat{s}_2 とすると、2 電子系の全スピン演算子 \hat{s} は $\hat{s} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2$ で書かれる。電子 i のスピン上向きの状態を $|\alpha_i\rangle$ 、スピン下向きの状態を $|\beta_i\rangle$ として、電子 1 がスピン上向き電子 2 がスピン下向きを持つ状態を $|\alpha_1\rangle|\beta_2\rangle$ のように書く。全スピン s を持つ状態を $|s, m_s\rangle$ と表す。

- 2 電子系のスピン状態を $|\alpha_1\rangle|\beta_2\rangle$ のように全て書き下せ。
- 電子 1 のスピンの z 成分を m_{s_1} 、電子 2 のスピンの z 成分を m_{s_2} とすると、スピンの z 成分については加法的なので、全スピンの z 成分は $m_s = m_{s_1} + m_{s_2}$ と書かれる。前問で求めた状態を全スピンの z 成分 m_s で分類せよ。
- 最大の m_s を持つ状態は、全スピンの大きさ $s = 1$ で z 成分が $m_s = +1$ である。この状態に下降演算子 $\hat{s}_- = \hat{s}_{-,1} + \hat{s}_{-,2}$ を作用させることで全スピン $s = 1$ の状態を全て書き下せ。また、全スピンの大きさ $s = 0$ の状態 $|0, 0\rangle$ は、全スピンが $s = 1$ 、 z 成分が $m_s = 0$ の状態 $|1, 0\rangle$ と直交している。状態 $|0, 0\rangle$ を求めよ。
- 電子 1 と電子 2 のスピンの入れ替えに対して、全スピン 1 の状態と全スピン 0 の状態はどのような特徴を持つか答えよ。
- 2 電子系にスピンスピン力 $\hat{H}_{SS} = \alpha \hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2$ を作用させた場合、全スピン 0 の状態と全スピン 1 の状態に対するエネルギー変化を求めよ。

(ヒント： $\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 = \frac{1}{2}(\hat{s}^2 - \hat{s}_1^2 - \hat{s}_2^2)$ と書けることと、 $|s, m_s\rangle$ が \hat{s}^2 の固有状態、 $|\alpha_i\rangle, |\beta_i\rangle$ が \hat{s}_i^2 の固有状態であることを用いて計算せよ。)

2. 軌道角運動量 $\ell = 1$ を持った電子の全角運動量状態を考える。角運動量 $\ell = 1$ の状態は 3 つありスピン $1/2$ の状態は 2 つあるので、電子の取り得る状態は全部で 6 つある。軌道角運動量状態を $|1, m_\ell\rangle$ スピン状態を $|1/2, m_s\rangle$ 、全角運動量状態を $|j, m\rangle$ と書いたとき、以下の問いに答えなさい。

- 電子の取り得る状態 $|1, m_\ell\rangle|1/2, m_s\rangle$ を 6 つ全て答え、全角運動量の z 成分 m で分類せよ。
- m が最大の状態に下降演算子を作用させることで、 $j = 3/2$ の状態を全て $|1, m_\ell\rangle|1/2, m_s\rangle$ で書き下せ。
- $j = 3/2$, $m = \pm 1/2$ の状態と直交する $j = 1/2$ を全て書き下せ。
- 軌道角運動量 $\ell = 1$ を持った電子にスピン軌道力 $\hat{H}_{LS} = \beta \hat{\ell} \cdot \hat{s}$ が作用している。 $j = 3/2$ と $j = 1/2$ の状態に対するスピン軌道力によるエネルギーを求めよ。

1. 磁束密度 \mathbf{B} の磁場が存在するとして、軌道動量とスピンによるゼーマン相互作用を導く。

- (a) 一様な磁束密度 \mathbf{B} を持つ磁場に対して、ベクトルポテンシャルが $\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}$ (対称ゲージ) で与えられることを示せ。(つまり、 $\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{B}$ を示す。)
- (b) ハミルトニアン $\hat{H} = \frac{(\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A})^2}{2m}$ に $\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}$ を代入することで、磁場と軌道角運動量の相互作用 $\hat{H}_L = -\mu_L \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\ell}$ を導き、軌道運動による磁気能率 μ_L を求めよ。
- (c) スピン $1/2$ の粒子に対して、スピンの自由度を考慮すると、電磁相互作用するハミルトニアンは $\hat{H} = \frac{[\boldsymbol{\sigma} \cdot (\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A})]^2}{2m}$ と書くことができる。ここで σ_i はパウリ行列である。このハミルトニアンより、磁場とスピンの相互作用 $\hat{H}_s = -\mu_S \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{s}}$ を導き、スピンによる磁気能率 μ_S を求めよ。ここで、 $\boldsymbol{\sigma} = 2\hat{\mathbf{s}}$ とパウリ行列の公式 $\sigma_i \sigma_j = \delta_{ij} \mathbf{1} + i\epsilon_{ijk} \sigma_k$ を用いよ。

2. z 方向正の向きに一様な磁場 B があり、ベクトルポテンシャルを $\mathbf{A} = (0, Bx, 0)$ ととる。この系に質量 m で電荷 $q > 0$ を持つ粒子がある。以下の問いに答えよ。粒子のスピンを考慮する必要はない。

- (a) 系のハミルトニアンを書き下し、 z 方向の運動について述べよ。
- (b) ハミルトニアンは \hat{y} を顕わに含まないで、 $[\hat{p}_y, \hat{H}] = 0$ であり、 \hat{H} と \hat{p}_y は同時固有状態を持つ。 \hat{p}_y の固有値を k_y として、ハミルトニアンを書き下せ。 z 方向の運動は考えなくて良い。
- (c) x 方向の運動がどのようなものとなっているかを答え、エネルギー準位を求めよ。

ハミルトニアン $\hat{H}(t)$ は時間に依存し、 $\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$ のように時間に依存しない部分 \hat{H}_0 と時間に依存する部分 $\hat{V}(t)$ で書かれているとする。この系のシュレーディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{V}(t)) |\psi(t)\rangle,$$

を考える。 \hat{H}_0 の固有値と固有状態は求まっているとする：

$$H_0 |\phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\phi_n^{(0)}\rangle, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad \langle \phi_m^{(0)} | \phi_n^{(0)} \rangle = \delta_{mn}.$$

- 時刻 t での H_0 の固有状態は $|\phi_n^{(0)}(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} |\phi_n^{(0)}\rangle$ と書け完全系をなすので、シュレーディンガー方程式の解は $|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} |\phi_n^{(0)}\rangle$ と展開できる。 $|\psi(t)\rangle$ をシュレーディンガー方程式に代入することで、 $c_n(t)$ に対する微分方程式を導け。

時間に依存する項 $\hat{V}(t)$ を摂動として扱う。ハミルトニアンを $\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}(t)$ と書き、 $c_n(t)$ を λ のべき級数で展開する：

$$c_n(t) = c_n^{(0)}(t) + \lambda c_n^{(1)}(t) + \lambda^2 c_n^{(2)}(t) + \dots$$

- 展開式を $c_n(t)$ の微分方程式に代入し、 λ の各次数を比べることで $c_n^{(s)}(t)$ に対する微分方程式を求めよ。
- 初期状態が $|\phi_m^{(0)}\rangle$ であるとき、つまり、 $c_n^{(0)}(t) = \delta_{nm}$ のとき、前問で得られた微分方程式を解くことで $c_n^{(1)}(t)$ を求めよ。

摂動 $\hat{V}(t)$ が、時間に依存しない演算子 \hat{V} とステップ関数 $\theta(t)$ を用いて、 $\hat{V}(t) = \hat{V}\theta(t)$ で書かれる。

- 状態 $|\phi_m^{(0)}\rangle$ から状態 $|\phi_n^{(0)}\rangle$ への遷移振幅 $c_n^{(1)}(t)$ を求めよ。
- 遷移確率 $P_n = |c_n^{(1)}(t)|^2$ を求めよ。

- 十分に長い時間 ($t \gg \frac{\hbar}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}$) 後の単位時間あたりの遷移確率 $\omega = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{P_n^{(1)}(t)}{t}$ を求めよ。

ここで、関係式 $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \alpha t}{t \alpha^2} = \pi \delta(\alpha)$ を用いよ。

1. 変分定理について以下の問いに答えよ。

- (a) 規格化されている任意の状態 $|\phi\rangle$ ($\langle\phi|\phi\rangle = 1$) に対しハミルトニアン \hat{H} の期待値 $\langle\hat{H}\rangle \equiv \langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle$ は \hat{H} の基底状態のエネルギー E_0 と等しいかより大きくなること ($\langle\hat{H}\rangle \geq E_0$) を示せ。また、等号が成立する条件を答えよ。
- (b) ある状態 $|\phi\rangle$ と \hat{H} の基底状態 $|\phi_0\rangle$ とのずれが $\mathcal{O}(\epsilon)$ であったとする。つまり、 \hat{H} の固有状態を $|\phi_n\rangle$ として、 $n \neq 0$ に対し $\langle\phi_n|\phi\rangle = c_n \sim \mathcal{O}(\epsilon)$ である。この時、ハミルトニアンの期待値 $\langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle$ と基底状態のエネルギー E_0 とのずれは $\mathcal{O}(\epsilon^2)$ となることを示せ。
- (c) 規格化された状態空間 $|\phi\rangle$ におけるハミルトニアンの期待値 $\langle\hat{H}\rangle \equiv \langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle$ を $|\phi\rangle$ の汎関数と見なすとき、 \hat{H} の固有状態は汎関数 $\langle\hat{H}\rangle[\phi]$ の停留点を与え、対応する固有値が $\langle\hat{H}\rangle$ の停留値となることを、ラグランジュの未定定数法を用いて示せ。

2. ヘリウム原子の基底状態のエネルギーを摂動論と変分法を用いて見積もる。ヘリウム原子核の質量は充分重いとして、ヘリウム原子のハミルトニアンは

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad \hat{H}_0 = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}, \quad \hat{V} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}},$$

で与えられる。 \mathbf{p}_1 と \mathbf{p}_2 は電子1と2の運動量で、 m は電子の質量、 r_1 と r_2 は、それぞれ、原子核と電子1,2の距離である。 V は電子間のクーロン斥力を表し r_{12} は電子間の距離である。 Z は原子核の電荷でヘリウム原子では $Z = 2$ である。

- (a) 電子間のクーロン相互作用 \hat{V} を無視したとき、二つの電子について変数分離をすることができる。水素原子の基底状態の規格化された波動関数が $\psi_{100}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{1}{\pi a_B^3}} e^{-r/a_B}$ と与えられるとき、クーロン相互作用 \hat{V} を無視したヘリウム原子の基底状態の波動関数 $\Psi^{(0)}$ を書き下せ。ここで $a_B = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / (me^2)$ はボーア半径である。電荷 Z を持つ原子核に束縛する電子の波動関数は、 $Z = 1$ の水素原子の結果から $e^2 \rightarrow Ze^2$ 、 $a_B \rightarrow a_B/Z$ と置き換えて得られることに注意せよ。
- (b) 電子間のクーロン相互作用 \hat{V} を無視したときのヘリウム原子の基底状態のエネルギーを答えよ。水素原子の基底状態のエネルギー \mathcal{E}_1 を用いてもよい。
- (c) ヘリウム原子の基底状態の電子が持つ全スピンの大きさを答えよ。
- (d) \hat{V} を摂動として、ヘリウム原子の基底状態のエネルギーを1次摂動で求めよ。
- (e) 他の電子による遮蔽効果を考慮して、原子核の電荷を変分パラメーター Z_{eff} とする試行関数

$$\phi(Z_{\text{eff}}) = \frac{Z_{\text{eff}}^3}{\pi a_B^3} e^{-Z_{\text{eff}}(r_1+r_2)/a_B},$$

を考える。この試行関数における全ハミルトニアンの期待値 $\langle\hat{H}\rangle$ の期待値を計算せよ。

- (f) 変分法を用いて、ヘリウム原子の基底状態のエネルギーを見積もれ。また、遮蔽効果の大きさを答えよ。