

4 量子力学の基本的性質

4.1 物理量とエルミート演算子

(a) 波動関数はベクトルである

量子力学では状態の重ねあわせができ、内積を定義できるので「ベクトル」とみなせる。

• 波動関数	$\psi(\mathbf{r})$	$ \psi\rangle$ (ケット)	$\leftrightarrow$	$\mathbf{a} = (a_1, a_2, \dots, a_n)^T$
• 複素 (エルミート) 共役	$\psi^*(\mathbf{r})$	$\langle\psi $ (ブラ)	$\leftrightarrow$	$\mathbf{a}^\dagger = (a_1^*, a_2^*, \dots, a_n^*)$
• 内積	$\int d^3r \psi^* \varphi$	$\langle\psi \varphi\rangle$ (ブラケット)	$\leftrightarrow$	$\mathbf{a}^\dagger \cdot \mathbf{b} = \sum_i a_i^* b_i$
• 重ね合わせ	$\psi(\mathbf{r}) = \sum_n c_n \varphi_n(\mathbf{r})$	$ \psi\rangle = \sum_n c_n \varphi_n\rangle$	$\leftrightarrow$	$\mathbf{b} = \sum_n c_n \mathbf{a}_n$

(b) 物理量 (観測量) はエルミート演算子である

演算子は波動関数を別の波動関数に線形に変化させるので、「行列」とみなせる。演算子の「成分」は、異なる波動関数で演算子をはさんだもので表せる。

• 期待値	$\langle A \rangle = \int d^3r \psi^* (\hat{A}\psi) = \langle\psi \hat{A} \psi\rangle \equiv \langle\psi \hat{A} \psi\rangle$	$\leftrightarrow$	$A_{ii} = \mathbf{e}_i^\dagger \mathbf{A} \mathbf{e}_i$
• 行列要素	$\langle\psi \hat{A} \varphi\rangle \equiv \int d^3r \psi^* \hat{A}\varphi$	$\leftrightarrow$	$A_{ij} = \mathbf{e}_i^\dagger \mathbf{A} \mathbf{e}_j$

任意の波動関数に対して期待値が実数であるとき、その物理量はエルミート演算子により表される。

• エルミート演算子	任意の ψ に対して、 $\langle\psi \hat{A} \psi\rangle$ が実数 $\leftrightarrow$ 任意の ψ, φ に対して、 $\langle\psi \hat{A} \varphi\rangle = \langle\varphi \hat{A} \psi\rangle^* = \langle\hat{A}\psi \varphi\rangle \quad \dots (*)$
• エルミート共役な演算子	任意の ψ, φ に対して次が成り立つ演算子 $\hat{A}^\dagger$ を $\hat{A}$ にエルミート共役な演算子と定義する。 $\langle\psi \hat{A}^\dagger \varphi\rangle = \langle\varphi \hat{A} \psi\rangle^* = \langle\hat{A}\psi \varphi\rangle$ $\hat{A}$ がエルミート演算子であれば、 $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ である。 (すなわち、エルミート演算子とは自己エルミート共役な演算子。)

⊙ (*) については、 $\psi, \varphi, \psi + a\varphi$ での期待値が実であることを用いて、 $a = 1, i$ を代入すれば示せる。■

エルミート演算子、エルミート共役演算子の性質

- (1) $(a\hat{A} + b\hat{B})^\dagger = a^* \hat{A}^\dagger + b^* \hat{B}^\dagger$
- (2) $(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger$
- (3) $\hat{A}, \hat{B}$ がエルミート $\rightarrow \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}, i[\hat{A}, \hat{B}]$ もエルミート
- (4) $\hat{A}$ がエルミート $\rightarrow \exp(i\hat{A})$ はユニタリー

4.2 エルミート演算子の固有関数と固有値 (離散スペクトル)

$$\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle$$

$\hat{A}$: エルミート演算子、 a : 固有値、 $|\psi\rangle$: 固有ベクトル (固有関数)

(a) エルミート演算子の固有値・固有関数の性質

(1) エルミート演算子の固有値は実数である
(2) 固有状態での期待値は固有値であり、固有状態では必ず固有値で観測される
(3) エルミート演算子の異なる固有値をもつ固有関数は直交する。
(3)' エルミート演算子の固有関数により直交関数系を作れる。
(4) エルミート演算子の固有関数により正規直交 (完全) 関数系を作ることができる。

- ⊙ (1) ψ での期待値は実数であるから、 $\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\psi|a\psi\rangle = a$ より固有値 a も実数。
 (2) A の期待値と揺らぎを考えると、揺らぎが 0 なので必ず a で観測されることが分かる。
 $\langle A \rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\psi|a\psi\rangle = a$, $(\Delta A)^2 \equiv \langle(\hat{A} - \langle A \rangle)^2\rangle = \langle\psi|(\hat{A} - a)(\hat{A} - a)\psi\rangle = 0$

(3) 2つの異なる固有値 $a \neq b$ を考える。 $\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle$, $\hat{A}|\phi\rangle = b|\phi\rangle$

第1式と ϕ の内積は、 $\langle\phi|\hat{A}\psi\rangle = a\langle\phi|\psi\rangle$

第2式の複素共役と ψ の内積は、 $\langle\hat{A}\phi|\psi\rangle = \langle\phi|\hat{A}\psi\rangle = b\langle\phi|\psi\rangle$

2つの式が等しいので、 $(a-b)\langle\phi|\psi\rangle = 0$ 。 $a \neq b$ より、 $\langle\phi|\psi\rangle = 0$ 。

(3)' 固有値が異なる場合には直交する。

同じ固有値 a をもつ固有関数 $|\psi\rangle, |\phi\rangle$ から $|\phi'\rangle = |\phi\rangle - |\psi\rangle\langle\psi|\phi\rangle/\langle\psi|\psi\rangle$ とすれば、 $|\phi'\rangle$ は $|\psi\rangle$ と直交し、同じ固有値 a をもつ固有関数となる。これを繰り返せば(シュミットの直交化)、直交固有関数系を作ることができる。

(4) 直交系は (c), (c)' より明か。直交させた状態をそれぞれ規格化すれば正規直交系となる。完全系

$$\sum_i \varphi_i(\mathbf{r})\varphi_i^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{あるいは、} \sum_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| = \hat{1})$$

の証明は一般には難しいが、エルミート行列の固有ベクトルが完全系を作ることからこれを無限次元にすれば完全系を作るであろう事が推測できる。■

(b) エルミート演算子の固有関数による展開

演算子 $\hat{A}$ の (正規直交完全) 固有関数系 $|\varphi_i\rangle$ で一般の波動関数を展開する。

$$\hat{A}|\varphi_i\rangle = a_i|\varphi_i\rangle, \quad |\psi\rangle = \sum_i c_i|\varphi_i\rangle \quad \rightarrow \quad c_i = \langle\varphi_i|\psi\rangle$$

- $|\psi\rangle$ のノルム (の2乗) と $\hat{A}$ の期待値:

$$\langle\psi|\psi\rangle = \sum_i |c_i|^2, \quad \langle A \rangle = \sum_i |c_i|^2 a_i$$

(期待値では $|\psi\rangle$ は規格化されているとしている。)

- 確率解釈

A の観測値は固有値のいずれかであり、 A を a_i で観測する確率は $|c_i|^2 = |\langle\varphi_i|\psi\rangle|^2$
 $\rightarrow$ 系が $|\psi\rangle$ の状態にあるとき $|\varphi\rangle$ の状態で観測される確率は $|\langle\varphi|\psi\rangle|^2$ である。

(c) 異なる演算子が同時に定まった値を取れる条件: $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$

- ⊙ 定まった値をとるのは固有状態。 $\hat{A}, \hat{B}$ の同時固有状態 $\hat{A}|\varphi_i\rangle = a_i|\varphi_i\rangle$, $\hat{B}|\varphi_i\rangle = b_i|\varphi_i\rangle$ が完全系を作るとすれば、任意の波動関数 $|\psi\rangle$ を展開できる。展開式 $|\psi\rangle = \sum_i c_i|\varphi_i\rangle$ に $\hat{A}\hat{B}, \hat{B}\hat{A}$ をかけて、

$$\hat{A}\hat{B}|\psi\rangle = \hat{A}\sum_i c_i b_i |\varphi_i\rangle = \sum_i c_i a_i b_i |\varphi_i\rangle, \quad \hat{B}\hat{A}|\psi\rangle = \hat{B}\sum_i c_i a_i |\varphi_i\rangle = \sum_i c_i b_i a_i |\varphi_i\rangle$$

これより任意の波動関数に対して $[\hat{A}, \hat{B}]|\psi\rangle = 0$ 。よって $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ ■

4.3 連続スペクトル

(a) 離散スペクトルと連続スペクトル

遠方で十分速く 0 になるポテンシャル ($V(x) \rightarrow 0 (x \rightarrow \pm\infty)$) を考えると、エネルギー固有値は離散スペクトルと連続スペクトルからなる。

	離散スペクトル	連続スペクトル
エネルギー	$E < 0$	$E > 0$
状態	束縛状態	連続 (散乱) 状態
遠方での波動関数規格化	$\psi \sim \exp(\pm\rho x)$ 可能	$\psi \sim \exp(\pm ikx)$ 通常の意味では不可能 (δ 関数規格化、Box 規格化)

連続スペクトルが通常の意味で規格化できないことの証明については、教科書 p 75 を参照。

(b) δ 関数規格化

連続スペクトルの固有関数は、 δ 関数で規格化できる。

$$\hat{A}|\varphi_a\rangle = a|\varphi_a\rangle \quad (a \text{ は連続値をとる}) \quad \rightarrow \quad \langle\varphi_a|\varphi_b\rangle = \delta(a-b)$$

(通常の意味での規格化は不可能である。)

任意の波動関数を $|\varphi_a\rangle$ で展開できるとすると、 $|\psi\rangle = \int da c(a)|\varphi_a\rangle$

$$A \text{ の期待値は } \langle A \rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \int da db c^*(a)c(b)b\langle\varphi_a|\varphi_b\rangle$$

A が $a \sim a + da$ をとる確率が $|c(a)|^2 da$ であると確率解釈できるとすれば、 $\langle A \rangle = \int da a |c(a)|^2$

2 つの式を比較して、 $\langle\varphi_a|\varphi_b\rangle = \delta(a-b)$

例) 運動量固有状態: $\varphi_p(x) = \exp(ipx/\hbar)/\sqrt{2\pi\hbar}$

$$\langle\varphi_p|\varphi_{p'}\rangle = \int \frac{dx}{2\pi\hbar} \exp(-ipx/\hbar) \exp(ip'x/\hbar) = \delta(p-p')$$

(c) 箱による規格化 (Box normalization)

有限の大きさの箱の中で波動関数を考えて、最後に $L \rightarrow \infty$ の極限をとる。例として、 L^3 の立方体中の平面波を考える。 $0 \leq x, y, z < L$ の立方体中の関数は、フーリエ級数展開できる。

$$\text{基底} : \phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} \exp(i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar) \quad (\mathbf{p} = \frac{2\pi\hbar}{L}(n_x, n_y, n_z))$$

$$\text{正規直交性} : \int d^3r \phi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{p}'}(\mathbf{r}) = \delta_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}$$

$$\text{フーリエ展開} : \psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{p}} C_{\mathbf{p}} \phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}), \quad C_{\mathbf{p}} = \int d^3r \phi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r})$$

$$\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar)/(2\pi\hbar)^{3/2} \text{ とおき、} L \rightarrow \infty \text{ の極限を考えると、} \left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^3 \sum_{\mathbf{p}} = \int d^3p \text{ に}$$

注意すると、次のフーリエ変換となることが分かる。

$$\text{基底} : \varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp(i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar)$$

$$\text{正規直交性} : \int d^3r \varphi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{p}'}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$$

$$\begin{aligned} \text{フーリエ変換} : \psi(\mathbf{r}) &= \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 \int d^3p C_{\mathbf{p}} \phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \int d^3p C(\mathbf{p}) \varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \\ &= \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^{3/2}} C(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar} \end{aligned}$$

$$C(\mathbf{p}) = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^{3/2} C_{\mathbf{p}} = \int d^3r \varphi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3r}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar} \psi(\mathbf{r})$$

4.4 1次元調和振動子

量子力学における「正準量子化」(Text §6.5)

- (1) Hamiltonian を正準変数で表す: $H(x, p)$
- (2) 演算子した正準座標に基本交換関係を設定: $[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$, $[\hat{x}_i, \hat{x}_j] = [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0$
- (3) Schrödinger 方程式により状態の時間発展を記述: $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle$

この基本交換関係のみを使って調和振動子の問題を解いてみよう。

(a) 生成消滅演算子、個数演算子

- 定義 $\hat{a} = \sqrt{\nu}\hat{x} + \frac{i}{2\hbar\sqrt{\nu}}\hat{p}$, $\hat{a}^\dagger = \sqrt{\nu}\hat{x} - \frac{i}{2\hbar\sqrt{\nu}}\hat{p}$, $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$
- 交換関係 $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$, $[\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a}$, $[\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger$
- 固有値の昇降 $\hat{N}\hat{a}|n\rangle = (n-1)\hat{a}|n\rangle$, $\hat{N}\hat{a}^\dagger|n\rangle = (n+1)\hat{a}^\dagger|n\rangle$

- ⊙ 交換関係は基本交換関係 $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$ を用いて簡単に示せる。交換関係を用いると固有値の昇降は、
 $\hat{N}\hat{a}|n\rangle = ([\hat{N}, \hat{a}] + \hat{a}\hat{N})|n\rangle = (-\hat{a})|n\rangle + n\hat{a}|n\rangle = (n-1)\hat{a}|n\rangle$
 のように示すことができる。■

(b) 個数演算子の固有値と固有状態

- $\hat{N}$ の固有値 $\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle$ ($n = 0, 1, 2, \dots$)
- $\hat{N}$ の固有状態 $\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$, $\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$
 $\rightarrow |n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle$

- ⊙ $\hat{N}$ の固有値が「0 または自然数」であることは、2段階で示す。まず、固有値 n が正または0であることは、 $\hat{a}^\dagger$ が $\hat{a}$ の Hermite 共役演算子であることから分かる。

$$n = \langle n|\hat{N}|n\rangle = \langle n|\hat{a}^\dagger \hat{a}|n\rangle = \langle \hat{a}n|\hat{a}n\rangle \geq 0$$

(この関係から、 $\hat{a}|n\rangle$ の規格化、 $\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$) も示していることに注意。)

次に、 n が整数であることは、背理法で示せる。 n が整数でなければ、任意の自然数 k に対して、

$$\hat{a}^k|n\rangle = \sqrt{n \cdot (n-1) \cdots (n-k+1)}|n-k\rangle$$

となり、いくらでも小さな固有値 $n-k$ の固有状態が存在することとなり、矛盾。

$\hat{a}|n\rangle$ は $\hat{N}$ の固有状態であることはわかっているので、 $\hat{a}|n\rangle = c|n-1\rangle$ とおく。この状態のノルム (の2乗) を求めると、 $\langle \hat{a}n|\hat{a}n\rangle = \langle n|\hat{a}^\dagger \hat{a}|n\rangle = n$ となることから $c = \sqrt{n}$ が示される。■

(c) 1次元調和振動子の固有値・固有状態

- Hamiltonian $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 = \hbar\omega(\hat{N} + \frac{1}{2})$ ($\nu = \frac{m\omega}{2\hbar}$)
- 固有値と固有状態 $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$, $|E_n\rangle = |n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle$
- 座標表示 $\hat{a} = \sqrt{\nu}x + \frac{1}{2\sqrt{\nu}}\frac{d}{dx}$, $\hat{a}^\dagger = \sqrt{\nu}x - \frac{1}{2\sqrt{\nu}}\frac{d}{dx}$.
- 基底状態 $\hat{a}|0\rangle = 0 \rightarrow \varphi_0(x) = \langle x|0\rangle = \left(\frac{2\nu}{\pi}\right)^{1/4} \exp(-\nu x^2)$

- ⊙ $\hat{N}$ を座標表示すれば、 $\hat{H} = \hbar\omega(\hat{N} + 1/2)$ が得られ、 $\hat{N}$ の固有状態が $\hat{H}$ の固有状態になる。基底状態波動関数は $\hat{a}|0\rangle = 0$ を座標表示して解けば求まる。■

(d) 励起状態波動関数とエルミート多項式

- 無次元変数化 $\xi = \sqrt{2\nu}x \rightarrow \hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi + \frac{d}{d\xi} \right), \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right)$
- 励起状態波動関数 $\varphi_n(\xi) = \frac{(\hat{a}^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} \varphi_0(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(\xi) \varphi_0(\xi)$
- エルミート多項式 $H_n(\xi) = e^{\xi^2/2} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\xi^2/2} = e^{\xi^2} \left(-\frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\xi^2}$
- 生成関数 $\exp[2z\xi - z^2] = \sum_n \frac{z^n}{n!} H_n(\xi)$
- 微分方程式 $H_n''(\xi) - 2\xi H_n'(\xi) + 2n H_n(\xi) = 0$

⊙ エルミート多項式の第一の表式は $(\hat{a}^\dagger)^n \varphi_0$ の座標表示である。2 つ目の表式は通常のエルミート多項式の定義である。

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

に気がつければ、1 つ目の表式との同等性が示せる。2 つ目の表式を用いると、テイラー展開を用いて

$$\sum_n \frac{z^n}{n!} H_n(\xi) e^{-\xi^2} = \sum_n \frac{z^n}{n!} \left(-\frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\xi^2} = \exp[-(\xi - z)^2]$$

が示せる。微分方程式は、 $\hat{N}$ についての固有方程式 $\hat{N} H_n \varphi_0 = n H_n \varphi_0$ から得られる。■

(f) 級数展開による解法 (Text § 3.7)

シュレディンガー方程式

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}^2, \quad \frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{m^2 \omega^2}{\hbar^2} x^2 \right) \varphi = 0,$$

を無次元化した変数 ξ で表す。

$$\frac{\hbar}{m\omega} \frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \frac{2E}{\hbar\omega} \varphi - \frac{m\omega}{\hbar} x^2 \varphi = 0 \rightarrow \frac{d^2 \varphi}{d\xi^2} + (\varepsilon - \xi^2) \varphi = 0.$$

遠方での方程式 $\varphi'' = \xi^2 \varphi$ より、 $\varphi(\xi) = H(\xi) \exp(-\xi^2/2)$ とおくと、 H が

$$H'' - 2\xi H' + (\varepsilon - 1)H = 0$$

を満たすことが示される。

この方程式を解くために、 H を $H(\xi) = \sum_k a_k \xi^k$ と級数展開すると、 a_k は、

$$a_{n+2} = \frac{2n - \varepsilon + 1}{(n+2)(n+1)} a_n$$

なる漸化式を満たす。 $n \rightarrow \infty$ において $a_{n+2} \simeq \frac{2}{n+2} a_n$ より、偶数項のみを考えて、

$$H(\xi) \simeq \sum_m a_{2m} \xi^{2m} \simeq \sum_m \frac{\xi^{2m}}{m!} \simeq \exp(\xi^2)$$

となり、 $H(\xi) \exp(-\xi^2/2)$ は $\xi \rightarrow \pm\infty$ で発散する。奇数項も同様。よって、漸化式は途中で途切れなければならない。よって、ある整数 n にたいして $\varepsilon = 2n + 1 (n \geq 0)$ となる。 $(n$ が偶数のときには奇数次項は 0、そうでなければ奇数次項が発散する。逆も同様。) これから次のことがわかる。

- 調和振動子のエネルギー固有値: $E_n = \frac{\varepsilon}{2} \hbar \omega = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$
- 調和振動子のエネルギー固有関数: $\varphi_n(\xi) = H_n(\xi) \exp(-\xi^2/2)$
 H_n は エルミート多項式 ($H_0 = 1, H_1 = 2\xi, H_2 = 4\xi^2 - 2, \dots$) であり、微分方程式 $H_n'' - 2\xi H_n' + 2n H_n = 0$ の解である。

(g) 位置と運動量の生成消滅演算子による表現

- $\hat{a}, \hat{a}^\dagger$ の表現 $\hat{x} = \frac{1}{2\sqrt{\nu}} (\hat{a}^\dagger + \hat{a})$, $\hat{p} = i\hbar\sqrt{\nu} (\hat{a}^\dagger - \hat{a})$
- 期待値と揺らぎ $\langle n|\hat{x}|n\rangle = 0$, $\langle n|\hat{x}^2|n\rangle = \frac{1}{2\nu} \left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{\hbar}{m\omega} \left(n + \frac{1}{2}\right)$
 $\langle n|\hat{p}|n\rangle = 0$, $\langle n|\hat{p}^2|n\rangle = 2\hbar^2\nu \left(n + \frac{1}{2}\right) = \hbar m\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$
- エネルギー期待値 $\langle n|\frac{\hat{p}^2}{2m}|n\rangle = \langle n|\frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2|n\rangle = \frac{\hbar\omega}{2} \left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{E_n}{2}$

最初の表式から $\hat{x}, \hat{p}$ が「エルミート行列」であることがわかる。

$$\langle n|\hat{x}|m\rangle = \frac{1}{2\sqrt{\nu}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad \langle n|\hat{p}|m\rangle = i\hbar\sqrt{\nu} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{1} & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{1} & 0 & -\sqrt{2} & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{3} & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

最後の式は、定常状態において「運動エネルギー期待値」＝「ポテンシャルエネルギー期待値」を示しており、ビリアル定理

$$2\langle T \rangle = \langle \mathbf{r} \cdot (\nabla V) \rangle$$

のひとつの例である。

4.5 不確定性関係

量子力学では 演算子が交換しないため 不確定性関係が生じる。

- エルミート演算子 $\hat{A}, \hat{B}$ が交換しないとき、 A, B の揺らぎの積には、交換子の期待値程度の下限が存在する。

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C} \quad \rightarrow \quad \Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle C \rangle|$$

- 座標と運動量の場合: $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \quad \rightarrow \quad \Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$

⊙ $\hat{a} = (\hat{A} - \langle A \rangle) + it(\hat{B} - \langle B \rangle)$ とおくと、

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} = (\hat{A} - \langle A \rangle)^2 + it[\hat{A} - \langle A \rangle, \hat{B} - \langle B \rangle] + t^2(\hat{B} - \langle B \rangle)^2 = (\hat{A} - \langle A \rangle)^2 - t\hat{C} + t^2(\hat{B} - \langle B \rangle)^2$$

期待値を取って、 $f(t) \equiv \langle \psi | \hat{a}^\dagger \hat{a} | \psi \rangle = \langle \hat{a} \psi | \hat{a} \psi \rangle = (\Delta A)^2 - t\hat{C} + t^2(\Delta B)^2 \geq 0 \cdots (*)$

任意の t に対して 2 次式 $f(t)$ が正または 0 であるから、判別式は負又は 0 だから、

$$D = \langle C \rangle^2 - 4(\Delta A)^2(\Delta B)^2 \leq 0 \quad \rightarrow \quad \Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle C \rangle|$$

(この証明の (*) の部分で、 $(\psi, \hat{a}\psi)$ に対する) $\hat{A}, \hat{B}$ のエルミート性を利用していることに注意。) ■

等号が成立するのは $D = 0$ 、すなわち、ある t に対して $\hat{a}|\psi\rangle$ のノルムが 0 となる場合である。

$\hat{A} = \hat{x}, \hat{B} = \hat{p}$ のとき、 $\hat{C} = \hbar$ 。 $t = 1/2\hbar\nu$ 、 $\langle x \rangle = x_0$ 、 $\langle p \rangle = p_0$ とおくと、

$\hat{a} = \hat{x} - \frac{i\hat{p}}{2\hbar\nu} - \left(x_0 - \frac{ip_0}{2\hbar\nu}\right) = 0$ 。 $\hat{a}\psi(x) = 0$ を解いて、不確定性関係で等号が成立するのはガウス波束 (最小波束) の場合のみであることが分かる。

$$\psi(x) = \exp \left[-\nu(x - x_0)^2 + \frac{ip_0(x - x_0)}{\hbar} \right]$$

5 中心力場のシュレディンガー方程式

5.1 極座標シュレディンガー方程式と変数分離

(a) 極座標での Hamiltonian

● 極座標 Hamiltonian	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} + V(\mathbf{r})$
● 角運動量演算子	$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ $\hat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$

⊙ 球座標でのラプラシアンを表す $\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$ において、対応部分を $\hat{\mathbf{L}}^2$ とすれば、 $\hat{H}$ の表式をえる。あるいは、 $\hat{\mathbf{L}} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = -i\hbar \mathbf{r} \times \nabla$ から

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \left(r^2 \Delta - r \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} - r \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad \cdots (*)$$

を示して Δ について解けばよい。((*) を示すのはベクトル解析のよい演習である。) ■

(b) 中心力ポテンシャルにおける変数分離

$\hat{\mathbf{L}}^2$ は、 θ, ϕ 座標にのみ作用する演算子であるから、ポテンシャルが動径変数 r のみに依存する中心力場である場合には、次のように変数分離を行うことができる。

● 変数分離	$\varphi(r, \theta, \phi) = \frac{\chi(r)}{r} Y(\theta, \phi) .$
● 動径方程式	$-\frac{\hbar^2}{2m} \chi''(r) + V(r) \chi(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} \chi(r) = E \chi(r)$
● 角変数波動関数	$\hat{\mathbf{L}}^2 Y = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y$

変数分離できると仮定した形をシュレディンガー方程式に代入し、 $2mr^3/\chi Y$ をかけると分離できる。

$$2mr^2 \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\chi''(r)}{\chi(r)} + V(r) - E \right) = -\frac{1}{Y} \hat{\mathbf{L}}^2 Y = -\hbar^2 \ell(\ell+1)$$

$\hat{\mathbf{L}}^2$ の固有値は $\hbar^2 \ell(\ell+1)$ ($\ell = 0, 1, 2, \dots$) と知られている (後述) ので、分離定数をこのようにおいている。

(c) 角度変数の分離 — 球面調和関数

球面調和関数 $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ は、 $\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z$ の同時固有関数であり、角度変数 (θ, ϕ) についての正規直交完全系をなす。(詳細は、物理数学 III、および後述)

● 角運動量 2 乗固有値	$\hat{\mathbf{L}}^2 Y_{\ell m} = \ell(\ell+1) \hbar^2 Y_{\ell m} \quad (\ell = 0, 1, 2, \dots)$
● $\hat{L}_z$ 固有値	$\hat{L}_z Y_{\ell m} = m\hbar Y_{\ell m} \quad (m = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell), \quad \hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$
● 規格化	$\int d\Omega Y_{\ell m}^* Y_{\ell' m'} = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$
● 完全性	$\sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}(\theta, \phi) Y_{\ell m}^*(\theta', \phi') = \delta(\cos \theta - \cos \theta') \delta(\phi - \phi')$

(d) 動径方程式

動径波動関数 $\chi(r)$ は、1次元シュレディンガー方程式と同じ形の方程式を満たす。

$$\text{動径方程式: } -\frac{\hbar^2}{2m}\chi''(r) + V(r)\chi(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2}\chi(r) = E\chi(r)$$

- ポテンシャルは遠心力ポテンシャルを含めた有効ポテンシャル

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2}$$

- 離散スペクトルは $(\ell, m(=\hat{L}_z \text{ 固有値}))$ をあたえると縮退していない。
- r の定義域は $0 \leq r < \infty$
- 原点での値は $\chi(r=0) = 0$ であり、原点付近での振る舞いは $\chi(r) \propto r^{\ell+1}$ (*)
- 束縛状態の規格化条件: $\int_0^\infty dr |\chi|^2 = 1$

⊙ まず(*)について示す。 $r \rightarrow 0$ において $V(r)$ が有限、あるいは発散の度合いが $1/r^2$ よりも弱い ($r^2 V(r) \rightarrow 0$) とする。このとき、動径方程式に $2mr^2/\hbar^2$ をかけて、 $-r^2 \chi'' + 2mr^2(V-E)\chi + \ell(\ell+1)\chi = 0$ 。

χ を級数展開 $\chi = r^s \sum_{n=0}^\infty a_n r^n$ して代入すると、 r の最低次数の項において $-a_0 s(s-1)r^s + a_0 \ell(\ell+1)r^s = 0$

となる。これより $s = \ell+1, -\ell$ となるが、 $\psi = \chi Y/r$ が原点で発散しないとすれば $s = \ell+1$ 、すなわち $\chi \propto r^{\ell+1}$ となる。規格化については、3次元波動関数 ψ が規格化されていると考えればよい。角度波動関数 Y が

規格化されている ($\int d\Omega |Y|^2 = 1$) として、 $\int d^3r |\psi|^2 = \int d\Omega |Y|^2 \int_0^\infty r^2 dr \frac{|\chi|^2}{r^2} = \int_0^\infty dr |\chi|^2 = 1$ となることが示せる。■

5.2 球面波とその適用例

(a) 球面波: ポテンシャルがない場合 (領域) での動径方程式の解が球面波である。シュレディンガー方程式において、 $E = \hbar^2 k^2/2m$ とおき、 $kr = x$ とすると、 $\chi_\ell(x)$ はエネルギーによらない共通の関数となる。

$$-\frac{d^2 \chi_\ell}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \chi_\ell = k^2 \chi_\ell \quad \rightarrow \quad \chi_\ell'' - \frac{\ell(\ell+1)}{x^2} \chi_\ell + \chi_\ell = 0$$

球面波 $R_\ell(x) = \frac{\chi_\ell(x)}{x}$

- 方程式: $R_\ell'' + \frac{2}{x} R_\ell' + \left[1 - \frac{\ell(\ell+1)}{x^2}\right] R_\ell = 0$
- 解: $R_\ell(x) = (-x)^\ell \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx}\right)^\ell \left(\frac{F(x)}{x}\right) \quad (F'' = -F)$
- 球ベッセル関数: $j_\ell(x) = (-x)^\ell \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx}\right)^\ell \left(\frac{\sin x}{x}\right) \quad (F(x) = \sin x, \text{ 原点で正則})$
- 球ノイマン関数: $n_\ell(x) = -(-x)^\ell \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx}\right)^\ell \left(\frac{\cos x}{x}\right) \quad (F(x) = -\cos x, \text{ 原点で発散})$
- 球ハンケル関数: $h_\ell^{(1)}(x) = j_\ell(x) + i n_\ell(x) \quad (F(x) = \exp(ix)/i, \text{ 外向き球面波})$
 $h_\ell^{(2)}(x) = [h_\ell^{(1)}(x)]^* \quad (F(x) = i \exp(-ix), \text{ 内向き球面波})$
- 遠方での振る舞い: $R_\ell(x) \rightarrow \frac{F(x - \ell\pi/2)}{x}$

- ⊙ まず一般的な解について調べよう。原点付近で $\chi_\ell \propto x^{\ell+1}$ であるから、 $\chi_\ell(x) = x^{\ell+1} u_\ell(x)$ において動径方程式に代入すると、

$$u_\ell'' + \frac{2(\ell+1)}{x} u_\ell' + u_\ell = 0 \quad \cdots (*)$$

$v = u_\ell'/x$ とおくと、 v が $(*)$ において $\ell \rightarrow \ell+1$ と置き換えた方程式、 $v'' + \frac{2(\ell+2)}{x} v' + v = 0$ に従うことが分かり、 $u_{\ell+1} = u_\ell'/x$ とおける。

$$u_{\ell+1} = \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right) u_\ell \rightarrow u_\ell = \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^\ell u_0 \rightarrow R_\ell = \frac{\chi_\ell}{x} = x^\ell u_\ell = x^\ell \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^\ell u_0$$

ここで $\chi_0'' = -\chi_0$ より、 $\chi_0 = (-1)^\ell F$ とおくと、

$$R_\ell = (-x)^\ell \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^\ell \left(\frac{F(x)}{x} \right)$$

遠方での振る舞いについては、分母を微分すると $1/x$ の因子が増えて遠方で小さくなること、および $-F'(x) = F(x - \pi/2)$ に注意すると $R_\ell = F(x - \ell\pi/2)/x$ が理解できる。■

(b) 3次元球対称井戸型ポテンシャル

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & (r < a) \\ 0 & (r \geq a) \end{cases}$$

での束縛状態の存在について考えよう。 $E + V_0 = \hbar^2 k^2/2m$ 、 $E = -\hbar^2 \rho^2/2m$ において、領域ごとに球面波を考える。原点での正則性と遠方での収束性から領域ごとの波動関数は次のようになる。

$$R_\ell(r) = \begin{cases} A j_\ell(kr) & (r < a, \text{ 原点で正則}) \\ B h_\ell^{(1)}(i\rho r) \rightarrow B \frac{1}{-\rho r} \exp(-\rho r - i\ell\pi/2) & (r \geq a) \end{cases}$$

接続条件は「接続点 ($r = a$) で対数微分が連続」と表せる。

$$k \frac{j_\ell'(ka)}{j_\ell(ka)} = i\rho \frac{h_\ell^{(1)'}(i\rho a)}{h_\ell^{(1)}(i\rho a)}$$

(例) $\ell = 0$ の場合は特に簡単になる。

$$R_0(r) = \begin{cases} A \frac{\sin kr}{kr} & (r < a) \\ B \frac{\exp(-\rho r)}{-\rho r} & (r \geq a) \end{cases}$$

対数微分連続の条件は

$$k \cot ka - \frac{1}{a} = -\rho - \frac{1}{a} \rightarrow \eta = -\xi \cot \xi \quad (\xi = ka, \quad \eta = \rho a)$$

$\xi^2 + \eta^2 = 2mV_0 a^2/\hbar^2$ とあわせると、グラフを用いて $(2n-1)\pi/2 < \sqrt{2mV_0 a^2}/\hbar < (2n+1)\pi/2$ ($n = 1, 2, \dots$) のとき、 n 個の束縛状態があることが分かる。(1次元井戸型ポテンシャルでの奇関数解と同じ。これは、 $r = 0$ で波動関数が消えるという条件に対応している。)

5.3 水素原子

(a) 相対運動の変数分離

- 2 体問題ではハミルトニアンが重心運動部分と相対運動部分に分離できる。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \hat{H}_{\text{CM}} + \hat{H}_{\text{rel}}$$

$$\hat{H}_{\text{CM}} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2, \quad \hat{H}_{\text{rel}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(\mathbf{r})$$

$$\mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad M = m_1 + m_2, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

- 2 体問題では重心・相対運動の変数分離ができ、1 体のポテンシャル問題に帰着できる。

$$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_{\text{CM}}(\mathbf{R}) \varphi_{\text{rel}}(\mathbf{r}),$$

$$\hat{H}_{\text{CM}} \varphi_{\text{CM}}(\mathbf{R}) = E_{\text{CM}} \varphi_{\text{CM}}(\mathbf{R}), \quad \hat{H}_{\text{rel}} \varphi_{\text{rel}}(\mathbf{r}) = E_{\text{rel}} \varphi_{\text{rel}}(\mathbf{r}).$$

2 粒子間のポテンシャルが相対距離のみの関数で、他のポテンシャルが働かない場合を考えよう。この場合、 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ での微分は重心・相対座標の微分により、 $\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial R_x}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial R_x} + \frac{\partial r_x}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial r_x} = \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial R_x} + \frac{\partial}{\partial r_x}$ などと表される。これをまとめて、

$$\nabla_1 = \frac{m_1}{M} \nabla_R + \nabla_r, \quad \nabla_2 = \frac{m_2}{M} \nabla_R - \nabla_r$$

これを用いて運動エネルギーに表れる組合せを調べると、

$$\frac{1}{m_1} \nabla_1^2 + \frac{1}{m_2} \nabla_2^2 = \left(\frac{m_1}{M^2} + \frac{m_2}{M^2} \right) \nabla_R^2 + \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \nabla_r^2 = \frac{1}{M} \nabla_R^2 + \frac{1}{\mu} \nabla_r^2$$

となり、運動エネルギーが分離できていることがわかる（ここで M は全質量、 μ は換算質量）。これからハミルトニアン分離、波動関数の変数分離は明らか。よって重心運動は質量が和となる自由粒子のシュレディンガー方程式、相対運動は「換算質量もつ粒子がポテンシャル中を運動する 1 体のシュレディンガー方程式」により記述される。■

(b) クーロンポテンシャルでの束縛状態

クーロンポテンシャル $V(r) = -\frac{e^2}{r}$ のもとでの束縛状態を考えよう。中心力であるから、 $\varphi(\mathbf{r}) = R_\ell(r) Y_{\ell m}(\Omega)$ と変数分離を行うと、動径方程式は次のようになる。

$$\frac{d^2 R_\ell}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR_\ell}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R_\ell + \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{r} + E \right) R_\ell = 0 \rightarrow \frac{d^2 R_\ell}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR_\ell}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R_\ell + \left(\frac{2}{a_0} \frac{1}{r} - \rho^2 \right) R_\ell = 0$$

第 2 式では束縛状態を考えるので $E = -\frac{\hbar^2 \rho^2}{2m} < 0$ とおき、ボーア半径を $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ と定義して用いている。

ここで両辺を $4\rho^2$ で割り、無次元変数 $x = 2\rho r$ で方程式を表す。遠方、原点付近での波動関数の振る舞いから $R_\ell(x) = x^\ell L(x) \exp(-x/2)$ とおくと、 R_ℓ, L の従う方程式はそれぞれ次のように与えられる。

$$R_\ell'' + \frac{2}{x} R_\ell' - \frac{l(l+1)}{x^2} R_\ell + \left(\frac{\lambda}{x} - \frac{1}{4} \right) R_\ell = 0, \quad x L'' + (2\ell + 2 - x) L' + (\lambda - \ell - 1) L = 0$$

$$(\lambda = 1/\rho a_0 = \alpha (mc^2/2|E|)^{1/2})$$

L が多項式となることを示そう。 L を級数展開して方程式に代入すると、係数についての漸化式が得られる。

$$L = \sum_{k=0}^{\infty} c_k x^k \rightarrow \frac{c_{k+1}}{c_k} = \frac{k + \ell + 1 - \lambda}{(k+1)(k+2\ell+2)}$$

級数が無限に続けば $c_{k+1}/c_k \simeq 1/(k+1) \rightarrow c_k \simeq 1/k! \rightarrow L \simeq \exp x$ となり、波動関数が発散する。よって、ある（非負の）整数 n_r に対して $\lambda = n_r + \ell + 1$ となる。

これをまとめると次のように水素原子の束縛状態のエネルギーと波動関数が与えられる。

水素原子の束縛状態エネルギー・波動関数

- エネルギー $E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{mc^2\alpha^2}{2n^2}$
 - 量子数
主量子数: $n = n_r + \ell + 1 = 1, 2, 3, \dots$
動径量子数: $n_r = 0, 1, 2, \dots$
軌道角運動量: $\ell = 0, 1, 2, \dots$
 - 波動関数 $R_{n\ell}(r) = N_{n\ell} r^\ell L\left(\frac{2r}{na_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{na_0}\right)$
 $L(x) = L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(x)$: ラゲールの陪多項式*
($n_r (= n - \ell - 1)$ 次の多項式)
 - ボーア半径 $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \simeq 0.53\text{\AA}$
- (*: 教科書 (猪木・川合) の表記では $L_{n+\ell}^{2\ell+1}$)

(例) $n_r = 0$ のときには $L(x) =$ 定数であり、

$$R_{n\ell}(r) = N r^\ell \exp\left(-\frac{r}{na_0}\right)$$

と表せる。この場合には規格化定数や平均半径は簡単に評価できる。

$$\begin{aligned} 1 &= |N|^2 \int r^2 dr |R_{n\ell}|^2 = |N|^2 \int dr r^{2\ell+2} \exp\left(-\frac{2r}{na_0}\right) = |N|^2 \left(\frac{na_0}{2}\right)^{2\ell+3} \int_0^\infty dx x^{2\ell+2} \exp(-x) \\ &= |N|^2 \left(\frac{na_0}{2}\right)^{2\ell+3} (2\ell+2)! = |N|^2 \left(\frac{na_0}{2}\right)^{2\ell+3} (2n)! \\ \rightarrow N &= \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \left(\frac{2}{na_0}\right)^{2\ell+3/2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= |N|^2 \int r^2 dr r |R_{n\ell}|^2 = |N|^2 \left(\frac{na_0}{2}\right)^{2\ell+4} \int_0^\infty dx x^{2\ell+3} \exp(-x) \\ &= |N|^2 \left(\frac{na_0}{2}\right)^{2\ell+4} (2\ell+3)! = \frac{a_0}{2} n (2\ell+3) \end{aligned}$$

$n_r = 1$ の場合には、 $c_1 = -c_0/(2\ell+2)$ より、 $L = c_0(1 - x/(2\ell+2)) = c_0(1 - r/na_0(\ell+1))$ 。この場合にも多少複雑になるが規格化定数は初等的に求められる。これより、最初の数個の波動関数は次のように与えられる。

$$\begin{aligned} R_{10}(r) &= a_0^{-3/2} 2 e^{-r/a_0}, & R_{20}(r) &= (2a_0)^{-3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}, \\ R_{21}(r) &= (2a_0)^{-3/2} \frac{r}{\sqrt{3}a_0} e^{-r/2a_0} \end{aligned}$$

E_n における係数はボーア半径を用いてさまざまな形で表せる。

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{a_0^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0} \frac{1}{n^2}$$

2 つめの表式は $\lambda = 1/\rho a_0 = n$ から $\rho = 1/na_0$ を表した形であり、3 つめの表式ビリアル定理から $2\langle T \rangle = -\langle V \rangle$ 、 $E = -\langle V \rangle/2$ を示している。

(c) 水素原子のエネルギースペクトル、波動関数の特徴

エネルギースペクトル: $E_{n\ell} = -\frac{1}{n^2} \frac{me^4}{2\hbar^2}$

- エネルギーは主量子数 n のみで決まり、縮退度は、 $\sum_{\ell=0}^{n-1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} 1 = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = n^2$
- 分光学的記法 $n\ell$ を用いて区別される。ここで、 $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$ には、 $s, p, d, f, g, h, i, j, k, \dots$ のアルファベットであらわす。
例: $1s$ ($n = 1, \ell = 0$), $2s$ ($n = 2, \ell = 0$), $2p$ ($n = 2, \ell = 1$)

動径波動関数: $R_{nl}(r) = N_{nl} r^\ell L_{n\ell} \left(\frac{2r}{na_0} \right) \exp \left(-\frac{r}{na_0} \right)$

- $r \ll na_0$ において $R_{n\ell} \propto r^\ell$
 $\dots$ 遠心力ポテンシャルに妨げられて、電子は原子核に近づけない。
- $\chi_{n\ell}(r) = r R_{n\ell}(r)$ は、(原点を除いて) n_r 個の節 (ゼロ点) をもつ。
 $\dots$ お互いに直交するために、節が増えていくことが必要。
- 半径は、大体 $n^2 a_0$ 程度。 $\langle r \rangle = \frac{a_0}{2} (3n^2 - \ell(\ell+1))$

(d) ラゲールの陪多項式 (アルフケンの表記に従う)

- 定義: $L_n(z) = L_n^0(z) = \frac{e^z}{n!} \frac{d^n}{dz^n} (e^{-z} z^n)$, $L_n^k(z) = (-)^k \frac{d^k}{dz^k} L_{n+k}(z) = \frac{e^z z^{-k}}{n!} \frac{d^n}{dz^n} (e^{-z} z^{n+k})$
- 微分方程式: $\left[z \frac{d^2}{dz^2} + (k+1-z) \frac{d}{dz} + n \right] L_n^k = 0$
- 直交関係: $\int_0^\infty dz e^{-z} z^k L_n^k L_m^k = \frac{(n+k)!}{n!} \delta_{nm}$
- 規格化された水素原子波動関数:

$$\psi(r, \Omega) = \alpha^{3/2} \left[\frac{(n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)!} \right]^{1/2} e^{-\alpha r/2} (\alpha r)^\ell L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\alpha r) Y_{\ell m}(\Omega) \quad \left(\alpha = \frac{2}{na_0} = \frac{2me^2}{n\hbar^2} \right)$$

- $L_{n_r}^{2\ell+1}$ は n_r 次の多項式であり、0 から ∞ の間で n_r 個の節をもつ。

6 角運動量の表現と軌道角運動量の固有状態

6.1 角運動量固有状態の代数的構成 (text § 7.4, p244)

- 角運動量代数 $[\hat{j}_i, \hat{j}_j] = i\varepsilon_{ijk} \hat{j}_k$
- 同時固有状態 $\hat{J}^2$ と $\hat{j}_z$ の同時固有状態 $|j, m\rangle$ は正規直交基底をなす。
 $\hat{J}^2 |j, m\rangle = j(j+1) |j, m\rangle, \quad \hat{j}_z |j, m\rangle = m |j, m\rangle$
 $(j \text{ は非負の整数又は半整数、} m = -j, -j+1, \dots, j)$
- 昇降演算子 $\hat{j}_z$ の固有値を 1 だけ上下させる演算子: $\hat{j}_{\pm} \equiv \hat{j}_x \pm i\hat{j}_y$
 $[\hat{j}_z, \hat{j}_{\pm}] = \pm \hat{j}_{\pm}, \quad [\hat{j}_+, \hat{j}_-] = 2\hat{j}_z \rightarrow \hat{j}_z (\hat{j}_{\pm} |j, m\rangle) = (m \pm 1) (\hat{j}_{\pm} |j, m\rangle)$
 $\hat{J}^2 = \hat{j}_- \hat{j}_+ + \hat{j}_z (\hat{j}_z + 1) = \hat{j}_+ \hat{j}_- + \hat{j}_z (\hat{j}_z - 1)$
- $|j, m\rangle$ の構成 昇降演算子 $\hat{j}_{\pm}$ を用いて、 $|j, j\rangle$ (又は $|j, -j\rangle$) から基底 $|j, m\rangle$ が構成できる。

$$|j, m\rangle = N_{jm}^{(-)} (\hat{j}_-)^{j-m} |j, j\rangle = N_{jm}^{(+)} (\hat{j}_+)^{j+m} |j, -j\rangle$$

$$\hat{J}^2 \text{ の } \hat{j}_+, \hat{j}_- \text{ での表現から規格化係数 } N_{jm}^{(\mp)} = \sqrt{\frac{(j \pm m)!}{(2j)!(j \mp m)!}} \text{ を得る。}$$

まず、角運動量演算子の交換子 $[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk} \hat{L}_k$ において、 $\hat{\mathbf{L}} = \hbar\hat{\mathbf{j}}$ とおくと、 $[\hat{j}_i, \hat{j}_j] = i\varepsilon_{ijk} \hat{j}_k$ をえる。この関係を満たす $\hat{j}_x, \hat{j}_y, \hat{j}_z$ を角運動量代数とよぶ。

$[\hat{J}^2, \hat{j}_i] = 0$ ($i = x, y, z$) が成り立つので、 $\hat{J}^2$ と $\hat{j}_z$ は同時対角化可能である。角度変数の空間について任意の状態を、 $\hat{J}^2$ と $\hat{j}_z$ の同時固有状態 $|j, m\rangle$ に分解できることが知られている。

昇降演算子を $\hat{j}_{\pm} \equiv \hat{j}_x \pm i\hat{j}_y$ と定義すると、 $\hat{j}_z$ との交換関係より、これらは $\hat{j}_z$ 固有値を 1 だけ上下に変化させる演算子であることが示せる。これから、 $\hat{j}_+$ と $\hat{j}_-$ の積は、 $\hat{j}_z$ 固有値を変えない演算子である。

$\hat{j}_{\pm} \hat{j}_{\mp} = (\hat{j}_x \pm i\hat{j}_y)(\hat{j}_x \mp i\hat{j}_y) = \hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2 \mp i[\hat{j}_x, \hat{j}_y] = \hat{J}^2 - \hat{j}_z^2 \mp i(i\hat{j}_z) = \hat{J}^2 - \hat{j}_z(\hat{j}_z \mp 1)$
 これから $\hat{J}^2$ の $\hat{j}_+, \hat{j}_-$ による表現を得る。

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

さて、 $\hat{J}^2$ 固有値を λ 、このときの $\hat{j}_z$ 最大固有値を j とする。ここで、(*) を使って、(1) $\hat{J}^2$ 固有値が $j(j+1)$ であること、(2) $\hat{j}_z$ 最小固有値が $-j$ であること、(3) j が非負の整数、又は半整数であることを示そう。まず、 $\hat{j}_+ |j, j\rangle = 0$ である。(ノルム 0 の状態にならないのであれば、 $\hat{j}_z$ 固有値が $j+1$ となり、 j が $\hat{j}_z$ 最大固有値という仮定に反する。) そうすると、(*) の第一式をつかって、 $\hat{J}^2 |j, j\rangle = \hat{j}_z(\hat{j}_z + 1) |j, j\rangle = j(j+1) |j, j\rangle = \lambda |j, j\rangle$ となり、ここで考えている $\hat{J}^2$ 固有値が $j(j+1)$ であること (1) がわかる。次に、 $\hat{j}_z$ 最小固有値を m_0 とすると、 $\hat{j}_- |j, m_0\rangle = 0$ である。そうすると、(*) の第二式をつかって、 $\hat{J}^2 |j, m_0\rangle = \hat{j}_z(\hat{j}_z - 1) |j, m_0\rangle = m_0(m_0 - 1) |j, m_0\rangle = \lambda |j, m_0\rangle$ より、 $m_0(m_0 - 1) = j(j+1)$ 、つまり $m_0 = -j, j+1$ である。 $m_0 = j+1$ は j が $\hat{j}_z$ 最大固有値であることに反しているので、 $\hat{j}_z$ の最小固有値は $m_0 = -j$ である (2)。 $|j, -j\rangle \rightarrow \hat{j}_+$ を作用させていくと $\hat{j}_z$ 固有値が 1 ずつ増加していく。 $2j$ が整数のときには、これがちょうど $(\hat{j}_+)^{2j} |j, -j\rangle \propto |j, j\rangle$ 、 $(\hat{j}_+)^{2j+1} |j, -j\rangle \propto \hat{j}_+ |j, j\rangle = 0$ となり、固有状態は $|j, j\rangle$ で途切れる。ところが、 $2j$ が整数でなければ、 $(\hat{j}_+)^n |j, -j\rangle$ はノルム 0 の状態にならず、 $\hat{j}_z$ 固有値がいくらでも大きな状態が存在することになる。よって、 $2j$ は (非負の) 整数である (3)。

さらに、式 (*) を使うと、 $\hat{j}_+, \hat{j}_-$ を作用させたときのノルムも計算できる。まず、 $\hat{j}_+ |j, m\rangle = C |j, m+1\rangle$ とおくと、この状態のノルムは $\langle j, m | \hat{j}_- \hat{j}_+ |j, m\rangle = j(j+1) - m(m+1) = |C|^2$ より、

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

であることがわかる。よって、 $|j, -j\rangle$ に $\hat{j}_+$ を作用させていくときの規格化係数を考えると、

$$\begin{aligned} (\hat{j}_+)^{j+m} |j, -j\rangle &= \sqrt{(2j) \cdot 1} \times \sqrt{(2j-1) \cdot 2} \times \dots \times \sqrt{(j-m+1) \cdot (j+m)} |j, m\rangle \\ &= \sqrt{\frac{(2j)!(j+m)!}{(j-m)!}} |j, m\rangle \end{aligned}$$

これより、 $|j, -j\rangle$ から構成する $|j, m\rangle$ の表式をえる。 $|j, j\rangle$ に $\hat{j}_-$ を次々作用させていく場合も同様である。

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

を繰り返し利用して、 $|j, j\rangle$ から構成する $|j, m\rangle$ の表式をえる。

軌道角運動量 $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ は、 j が整数の場合の典型的な例であり、素粒子の内部スピン $\hat{\mathbf{s}}$ は、 j が半整数の例である。

6.2 軌道角運動量と球面調和関数

前節の一般論を軌道角運動量に適用してみよう。状態 $|\ell, m\rangle$ の角度変数表現は、球面調和関数 $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ である。 $\hat{\ell} = \hat{\mathbf{L}}/\hbar$ とおくと、 $\hat{\ell}_z, \hat{\ell}_{\pm}$ の角度変数 (θ, ϕ) 表現は次のように与えられる。

$$\hat{\ell}_z = -i \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad \hat{\ell}_{\pm} = e^{\pm i \phi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$

(1) まず $Y_{\ell\ell}$ を求めよう。 $Y_{\ell\ell} = \Theta_{\ell\ell}(\theta)e^{i\ell\phi}$ とおくと、 $\hat{\ell}_+ Y_{\ell\ell} = 0$ より

$$\left(\frac{d}{d\theta} - \ell \cot \theta \right) \Theta = \cos \theta \left(\frac{d}{\cos \theta d\theta} - \frac{\ell}{\sin \theta} \right) \Theta = \cos \theta \left(\frac{d}{d(\sin \theta)} - \frac{\ell}{\sin \theta} \right) \Theta = 0 \rightarrow Y_{\ell\ell} = c_{\ell} e^{i\ell\phi} \sin^{\ell} \theta$$

$Y_{\ell\ell}$ の規格化から $|c_{\ell}| = \frac{1}{2^{\ell} \ell!} \sqrt{\frac{(2\ell+1)!}{4\pi}}$ である。

(2) $Y_{\ell\ell}$ に $\hat{\ell}_-$ を作用して $Y_{\ell m}$ を構成する。このために $\hat{\ell}_-$ が $e^{i\mu\phi} f(\theta)$ に作用した結果を少し書き換えておく。

$$\begin{aligned} \hat{\ell}_{\pm} (e^{i\mu\phi} f(\theta)) &= e^{i(\mu\pm 1)\phi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} - \mu \cot \theta \right) f(\theta) = \mp e^{i(\mu\pm 1)\phi} (\sin \theta)^{1\pm\mu} \frac{\partial}{\partial(\cos \theta)} (\sin \theta)^{\mp\mu} f(\theta) \\ (\hat{\ell}_{\pm})^n (e^{i\mu\phi} f(\theta)) &= (\mp)^n e^{i(\mu\pm n)\phi} [(\sin \theta)^{n\pm\mu} D(\sin \theta)^{n-1\pm\mu}] [(\sin \theta)^{n-1\pm\mu} D(\sin \theta)^{n-2\pm\mu}] \cdots [(\sin \theta)^{1\pm\mu} D(\sin \theta)^{\pm\mu}] f(\theta) \\ \rightarrow (\hat{\ell}_{\pm})^n (e^{i\mu\phi} f(\theta)) &= (\mp)^n e^{i(\mu\pm n)\phi} (\sin \theta)^{n\pm\mu} D^n (\sin \theta)^{\mp\mu} f(\theta) \end{aligned} \quad (6.1)$$

($D \equiv \partial/\partial(\cos \theta)$ と略している。) これを利用すると、 $Y_{\ell m}$ の表式をえる。

$$Y_{\ell m} = N_{\ell m}^{(-)} (\hat{\ell}_-)^{\ell-m} Y_{\ell\ell} = c_{\ell} N_{\ell m}^{(-)} e^{im\phi} (\sin \theta)^{-m} D^{\ell-m} (\sin \theta)^{2\ell} \quad (6.2)$$

$m = -\ell$ を代入して、 $Y_{\ell, -\ell} = (-)^{\ell} c_{\ell} e^{-i\ell\phi} (\sin \theta)^{\ell}$ 。これから $Y_{\ell m}$ の (等価な) 別の表式を得る。

$$Y_{\ell m} = N_{\ell m}^{(+)} (\hat{\ell}_+)^{\ell+m} Y_{\ell, -\ell} = (-)^m c_{\ell} N_{\ell m}^{(+)} e^{im\phi} (\sin \theta)^m D^{\ell+m} (\sin \theta)^{2\ell} \quad (6.3)$$

$m = 0$ において、 $Y_{\ell 0}(\theta = 0, \phi) > 0$ の条件を満たすため、 $c_{\ell} = (-)^{\ell} |c_{\ell}|$ と位相を選ぶ。

(3) $m \geq 0$ の場合、式 (6.3) を変形すると、 $z = \cos \theta$ において、ルジャンドル多項式 $P_{\ell}(z) = \frac{1}{2^{\ell} \ell!} \frac{d^{\ell}}{dz^{\ell}} (z^2 - 1)^{\ell}$ 、ルジャンドル陪多項式 $P_{\ell}^m(z) = (1 - z^2)^{m/2} \frac{d^m}{dz^m} P_{\ell}(z)$ と関連づけると、次のようになる。

$$\begin{aligned} Y_{\ell m}(\theta, \phi) &= (-)^m |c_{\ell}| N_{\ell m}^{(+)} e^{im\phi} (1 - z^2)^{m/2} \frac{d^m}{dz^m} \left(\frac{d^{\ell}}{dz^{\ell}} (z^2 - 1)^{\ell} \right) \\ &= (-)^m \sqrt{\frac{(2\ell+1)}{4\pi}} \sqrt{\frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} P_{\ell}^m(z) e^{im\phi} \end{aligned} \quad (6.4)$$

また、式 (6.2) より、 $Y_{\ell, -m} = (-)^m (Y_{\ell m})^*$ である。

以上をまとめる。

★ 球面調和関数 $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ の性質

- 立体角での正規直交完全系をなす $\hat{\ell}^2, \hat{\ell}_z$ の同時固有関数系である。 $(\hat{\ell} = \hat{\mathbf{L}}/\hbar)$
 $\hat{\ell}^2 Y_{\ell m} = \ell(\ell+1) Y_{\ell m}, \quad \hat{\ell}_z Y_{\ell m} = m Y_{\ell m} \quad (\ell = 0, 1, 2, \dots, m = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell)$
- $Y_{\ell m}$ は $Y_{\ell\ell}$ ($Y_{\ell, -\ell}$) に $\hat{\ell}_-$ ($\hat{\ell}_+$) を作用させていくことにより求められ、ルジャンドルの陪多項式 $\times \exp(im\phi)$ の形を持つ。 ϕ 依存性は、 $\hat{\ell}_z = -i \frac{\partial}{\partial \phi}$ から定まる。

$$\begin{aligned} Y_{\ell m}(\theta, \phi) &= (-)^{(m+|m|)/2} \sqrt{\frac{(2\ell+1)}{4\pi}} \sqrt{\frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} P_{\ell}^m(\cos \theta) e^{im\phi} \\ P_{\ell}(z) &= \frac{1}{2^{\ell} \ell!} \frac{d^{\ell}}{dz^{\ell}} (z^2 - 1)^{\ell}, \quad P_{\ell}^m(z) = (1 - z^2)^{m/2} \frac{d^m}{dz^m} P_{\ell}(z) \end{aligned}$$

直交性はエルミート演算子の固有値の異なる固有関数より明らかな。規格化は $\hat{\ell}_{\pm}$ による構成から明らかな。完全性は認めておいていただきたい。■