量子力学 (Schrödinger 形式)

(作成日)2007/8/2
物理講義室・改 管理人
のまネコ (量産型)

目次

1　量子力学の基本原理

1.1　基礎事項

光の粒子性・物質の波動性 (Planck,Einstein,de Broglie)

振動数:ν, 波長:λ の電磁波・物質波 $\Longleftrightarrow$ エネルギー:$E = h\nu$, 運動量:$p = \frac{h}{\lambda}$ の光子・物質粒子の集団

- Schrödinger eq. $\cdots$(1926 年, E.Schrodinger) 波を基本にした、一般的な物質の運動方程式

角運動量 $\omega = 2\pi\nu$, 波数 $k = 2\pi/\lambda$ の平面波 $e^{i(kx-\omega t)}$ に対して

$$i\hbar\frac{d}{dt}\sim\hbar\omega = h\nu = E \qquad \left(\text{Dirac } h : \hbar \equiv \frac{h}{2\pi}\right) \tag{1}$$

$$-i\hbar\frac{d}{dx}\sim\hbar k = \frac{h}{\lambda} = p \tag{2}$$

この置き換えを解析力学の関係式"全エネルギー = Hamiltonian",$E = \mathscr{H}(\mathbf{p},\mathbf{x}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x})$ に波動関数に作用する演算子と解釈する。

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{x},t) = \mathscr{H}\psi \equiv \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{x})\right)\psi(\mathbf{x},t) \qquad \text{Schr eq.} \tag{3}$$

確率解釈 (Born)

波動関数 $\psi(x,t)$ で表される状態において、時刻 t に点粒子を範囲 $x\sim x+dx$ に発見する統計的確率は

$$\rho(x,t)dx = \psi^*(x,t)\psi(x,t)dx = |\psi(x,t)|^2 dx \tag{4}$$

に比例する。$\rho(x,t)$ は確率密度であり、"広がりのある粒子雲の密度分布ではない"($\psi(x,t)$ 自体は物理的な意味を持っていない)

定常状態

$V(\mathbf{x})$ が t を含まないとき、変数分離型の解 $\psi(\mathbf{x},t) = e^{-iEt/\hbar}\phi(\mathbf{x})$ を仮定すると

$$\mathscr{H}\phi(\mathbf{x}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{x})\right)\phi(\mathbf{x}) = E\phi(\mathbf{x}) \tag{5}$$

確率密度 $|\psi(\mathbf{x},t)|^2 = |\phi(\mathbf{x})|^2$ は時間に依存しない $\to$ エネルギー固有関数は定常状態となる.

物理量に関する基本仮定

物理量 (観測量:オブザーバブル) は Hermite 演算子 A で表される。

$$\int d\mathbf{x}\chi^*(A\phi) = \int d\mathbf{x}(A\chi)^*\phi \qquad \text{(Hermite 性)} \tag{6}$$

または $(\chi, A\phi) = (A\chi, \phi)$ ただし、$[(f,g) \equiv \int d\mathbf{x} f^*(\mathbf{x})g(\mathbf{x})]$

個々の測定で得られる測定値は演算子 A の固有値 a_n の一つ (どれが得られるのかはわからない)

物理量の固有関数 $u_n(\mathbf{x})$ は規格直交する完全系をなす。

$$(u_n, u_n) = 1 \ (u_n, u_k) = 0 \qquad (n \neq k) \tag{7}$$

$$\phi(\mathbf{x}) = \sum_n c_n u_n(\mathbf{x}) \tag{8}$$

と展開できる。

物理量 A を測定したとき a_n が得られる確率 $= |c_n|^2$, 物理量 $\langle A \rangle = (\phi, A\phi)$

古典力学と波動力学の対応を表すものとして次の定理がある。

[Ehrenfest の定理]
確率波束の重心の運動は粒子が古典力学に従うとした場合の運動に従う。

簡単に説明する。粒子 $\mathbf{r} = (x,y,z)$ 座標の期待値は

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \iiint \psi^* \mathbf{r} \psi d\mathbf{r} \tag{9}$$

と表せる。まず、x 成分だけ考え $\langle x \rangle$ を時間で微分すると

$$\frac{d}{dt}\langle x \rangle = \iiint \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t} x\psi + \psi^* x \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) \tag{10}$$

ここで、Schr eq.$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{-i}{\hbar}\mathscr{H}\psi, \mathscr{H} = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})$ を代入し計算すると (細かい計算は省略します)

$$m\frac{d^2}{dt^2}\langle x \rangle = \iiint \psi^* \left(-\frac{\partial V}{\partial x} \right) \psi d\mathbf{r} \tag{11}$$

となる、ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ の変化が緩やかだと仮定すると $-\frac{\partial V}{\partial x} = F_x(\mathbf{r})$ を積分の外に出してしまっても良く, 更に $\iiint \psi^* \psi = 1$(確率の保存) を用いると

$$m\frac{d^2}{dt^2}\langle x \rangle = F_x(\langle \mathbf{r} \rangle) \tag{12}$$

y,z も同様に計算すると

$$m\frac{d^2}{dt^2}\langle \mathbf{r} \rangle = \mathbf{F}(\mathbf{r}) \qquad \text{Newton eq.} \tag{13}$$

1.2　関連問題

[例題 1.1]

時間に依存うる 1 次元 Schr eq. を用いて

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial j(x,t)}{\partial x} \tag{14}$$

を示せ。ただし、$j(x,t)$ は次の式で定義される。$j(x,t) \equiv \frac{\hbar}{2mi}\left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x}\psi\right)$

また、$j(x,t)$ は時刻 t に位置 x を右に横切る「確率の流れ」を表すことを説明せよ。

(解答)

基礎事項 (4) 式を (9) 式の左辺に代入する。

$$\text{左辺} = \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = \psi^*(x,t)\frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*(x,t)}{\partial t}\psi(x,t)d\mathbf{r} \tag{15}$$

$$\text{ここで、一次元自由粒子の Schr eq. より} \begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} = i\hbar\frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \psi^*(x,t)}{\partial x^2} = -i\hbar\frac{\partial \psi^*(x,t)}{\partial t} \end{cases} \tag{16}$$

2 式目は 1 式目の C.C(Complex Conjugate)(11) 式を (10) 式の右辺に代入する。

$$(10) = \frac{\hbar}{2mi}\left(\psi\frac{\partial^2 \psi^*(x,t)}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2}\psi^*\right) \tag{17}$$

次に (9) 式の右辺を変形する。

$$\text{右辺} = -\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\hbar}{2mi}\left(\psi^*(x,t)\frac{\partial \psi(x,t)}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*(x,t)}{\partial x}\psi^*(x,t)\right)\right] = \frac{\hbar}{2mi}\left(\psi\frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\psi^*\right) \tag{18}$$

$$\therefore \quad \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial j(x,t)}{\partial x} \tag{19}$$

更に、運動量演算子 $p = -i\hbar\frac{d}{dx}$ より、

$$\frac{d}{dx} = \frac{ip}{\hbar} \tag{20}$$

を $j(x,t)$ の定義式に代入すると、

$$j(x,t) = \frac{\hbar}{2mi}\left(\psi^*\frac{ip}{\hbar} + \frac{ip}{\hbar}\psi^*\psi\right) = \frac{p}{m}\psi^*\psi = v\rho(x,t) \qquad [\because p = mv] \tag{21}$$

と表すことができるため、$j(x,t)$ は確率の流れである。

[例題 1.2]

ハミルトニアンが Hermite である $(\chi, \mathscr{H}\phi) = (\mathscr{H}\chi, \phi)$ ことのみから全確率 $\int |\psi(\mathbf{x},t)|^2 d\mathbf{x}$ が保存されることを示せ。

(解答)

全確率の時間微分がゼロになることを示す。

$$\frac{d}{dt}\int |\psi(x,t)|^2 dx = \int \left[\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t}\psi\right] dx \tag{22}$$

Schr eq. $\mathscr{H}\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}, \psi^* = -i\hbar\frac{\partial\psi^*}{\partial t}$ に左からそれぞれ ψ^*, ψ を掛け内積をとると

$$\int dx \psi^* \mathscr{H}\psi = i\hbar \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} dx \tag{23}$$

$$\int dx \psi \mathscr{H}\psi^* = -i\hbar \int \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} dx \tag{24}$$

$\mathscr{H}$ は Hermite 演算子なので $\int dx\psi\mathscr{H}\psi^* = \int dx\psi^*\mathscr{H}\psi$ よって、

$$(23) - (24) = i\hbar \int \left[\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t}\psi\right] = 0 \tag{25}$$

これと (22) 式を比べれば

$$\therefore \quad \frac{d}{dt}\int dx |\psi(x,t)|^2 = 0 \tag{26}$$

[例題 1.3]

直線上を運動する質量 m の粒子の波動関数

$$\psi(x,t) = \left(Ae^{ikx} + Be^{-ikx}\right) e^{-i\omega t} \tag{27}$$

を考える。これが自由粒子に対する Schr eq. の解であるための条件を書け。また、前述の確率密度 ρ, 確率の流れ j を求めよ。

(解答)

$\psi(x,t) = \left(Ae^{ikx} + Be^{-ikx}\right) e^{-i\omega t}$ が Schr eq.$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x,t)}{\partial x^2} = i\hbar\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t}$ を満たせば良い。実際に代入してみると

$$\begin{aligned}(\text{左辺}) &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(Ae^{ikx} + Be^{-ikx}\right) e^{-i\omega t} \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\left(Ae^{ikx} + Be^{-ikx}\right) e^{-i\omega t}\end{aligned} \tag{28}$$

$$(\text{右辺}) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(Ae^{ikx} + Be^{-ikx}\right) e^{-i\omega t} = \hbar\omega\left(Ae^{ikx} + Be^{-ikx}\right) e^{-i\omega t} \tag{29}$$

よって、$\psi(x,t)$ が自由粒子に対する固有関数であるための条件は (左辺) = (右辺) $\frac{\hbar^2}{2m} = \hbar\omega$ つまり、粒子のエネルギー $\frac{\hbar^2}{2m}$ と波のエネルギー $\hbar\omega$ が等しいことである。

確率密度は

$$\begin{aligned}\rho(x,t) &= |\psi(x,t)|^2 \\ &= |A|^2 + |B|^2 + 2|A||B|\cos(2kx)\end{aligned} \tag{30}$$

確率の流れは

$$\begin{aligned}j(x,t) &= \frac{\hbar}{2mi}\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x} - \frac{\partial\psi^*}{\partial x}\psi\right) \\ &= \frac{kx}{m}(A^2 - B^2)\end{aligned} \tag{31}$$

となる。

[例題 1.4]

波動関数

$$\phi(x) = A\exp\left(-\frac{x^2}{2a^2} + ikx\right) \tag{32}$$

で表される Gauss 型波束に対し、座標 x の期待値 $\langle x\rangle$ および運動量 $p = -i\hbar\frac{d}{dx}$ の期待値 $\langle p\rangle$ を求めよ。ただし A は $(\phi,\phi) = 1$ を満たすような規格化定数である。

(解答)

$$\langle x\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx\phi(x)x\phi^*(x) = A^2\int_{-\infty}^{\infty} x\exp\left(\frac{x^2}{a^2}\right)dx = 0 \tag{33}$$

ただし $x\exp\left(-\frac{x^2}{a^2}\right)dx$ が奇関数であるという条件を用いた。次に、運動量の期待値を求めるが、まず運動量 p の固有値を求めておく

$$-i\hbar\frac{d}{dx}\phi(x) = -i\hbar A\left(-\frac{x}{a^2} + ik\right)\exp\left(-\frac{x}{2a^2} + ikx\right) \tag{34}$$

よって、

$$\begin{aligned}\langle p\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\phi^* p\phi(x)dx &= -i\hbar A^2\int_{-\infty}^{\infty}\left(-\frac{x}{a^2} + ik\right)e^{-\frac{x^2}{a^2}} \\ &= \hbar kA^2\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{a^2}}dx = k\hbar A^2a^2\sqrt{\pi}\end{aligned} \tag{35}$$

ただし、式変形で Gauss 積分

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{a^2}} = a\sqrt{\pi} \tag{36}$$

を用いた。更に規格化より

$$\int_{-\infty}^{\infty} A^2\exp\left(-\frac{x^2}{a^2}\right)dx = a^2\sqrt{\pi}A^2 = 1 \tag{37}$$

$$A^2 = \frac{1}{a^2\sqrt{\pi}} \tag{38}$$

よって、運動量の期待値は

$$\therefore\quad \langle p\rangle = k\hbar \tag{39}$$

2　座標と運動量

2.1　基礎事項

Fourier 変換

運動量演算子 p は連続固有値を持ち、固有関数は平面波である。

$$pu_k(x) = -i\hbar\frac{d}{dx}u_k(x) = \hbar k u_k(x), \qquad u_k(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}e^{ikx} \tag{40}$$

運動量の固有関数の完全系による展開が

$$\text{Fourier 変換}: \quad \phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}\int dk\tilde{\phi}(k)e^{ikx} \tag{41}$$

運動量表示の波動関数 $\tilde{\phi}(k)$ は運動量の確率振幅を与える ($|\tilde{\phi}(k)|^2 dk$ =確率)

$$\text{逆 Fourier 変換}: \quad \tilde{\phi}(k) = \frac{1}{\sqrt{2}}\int dx\phi(x)e^{-ikx} \tag{42}$$

δ 関数 (Dirac)

$$\delta(x) = 0 \quad (x \neq 0), \qquad \int_{-\infty}^{\infty} dx' f(x')\delta(x-x') = f(x) \tag{43}$$

を満たす関数を δ 関数と呼ぶ。上の Fourier 変換と逆 Fourier 変換の関係は

$$\frac{1}{2\pi}\int dk e^{ik(x-x')} = \delta(x-x') \quad \text{と等価} \tag{44}$$

不確定性原理 (Heisenberg)

波束 $\phi(x)$ とその Fourier 変換 $\tilde{\phi}(k)$ のそれぞれのピーク幅 (座標, 波束の不確定さ)Δx,Δk は

$$\Delta x\Delta k \quad \sim \quad 2\pi \quad \text{または} \quad \Delta x\Delta p \quad \sim \quad h \tag{45}$$

$\Longleftrightarrow$ 演算子 x, p が同時に対角化できない。余談だが x という物理量は物質の粒子性を表す物理量であり p は波動性を表す物理量である。つまり不確定性原理とは物質の粒子性と波動性が同時には見出されないということを説明している。また、ここではまだ深くは触れないが不確定性関係が成り立つような物理量の間では対応する演算子が交換しない。

$$[p, x] = -i\hbar \quad (\neq 0) \tag{46}$$

2.2 関連問題

[例題 2.5]

区間 [-a,a] を運動量する粒子が波動関数

$$\phi(x) = \begin{cases} A(a^2 - x^2) & (|x| < a) \\ 0 & (|x| > a) \end{cases} \tag{47}$$

で表せる状態にあった。まず、規格化定数 A を求め、次に運動エネルギー $T = \frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$ の期待値 $\langle T \rangle$ を求めよ。

(解答)

$|x| < a$ において規格化定数考える。

$$A^2 \int_{-a}^{a} (a^2 - x^2)^2 dx = A^2 \int_{-a}^{a} = A^2 \frac{16}{15} a^5 = 1 \tag{48}$$

$$A = \frac{\sqrt{15}}{4a^{5/2}} \tag{49}$$

次に運動エネルギーの期待値を求める。

$$\langle T \rangle = \frac{15}{16a^2} \int_{-\infty}^{\infty} (a^2 - x^2) \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) (a^2 - x^2) dx = \frac{5\hbar^2}{4ma^2} \tag{50}$$

[例題 2.6]

区間 [-a,a] に均一に分布する波動関数

$$\phi(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} & (|x| < a) \\ 0 & (|x| > a) \end{cases} \tag{51}$$

波動関数の Fourier 変換 $|\tilde{\phi}(k)|^2$ のグラフの概形を描け、またグラフより不確定性関係 $\Delta p = \hbar \Delta k$ を見積もり、不確定性関係が満たされていることを示せ。

(解答)

まず、ϕ の Fourier 変換を求める。

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}(k) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-a}^{a} \phi(x) e^{-ikx} dx = \frac{i}{2k\sqrt{a\pi}} (-i2\sin(ka)) \\ &= \frac{1}{k\sqrt{\pi a}} \sin(ka) \end{aligned} \tag{52}$$

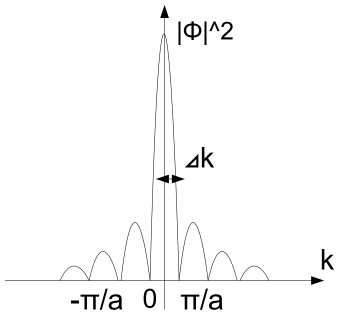

図 1　運動量の確率振幅

よって運動量の確率振幅の 2 乗は

$$|\phi(\tilde{k})|^2 = \left|\frac{\sin^2(ka)}{k^2\pi a}\right| \tag{53}$$

実空間で $0 < x < a$ の間にある粒子を考えると波数空間ではグラフより $0 < k < \frac{\pi}{a}$ となる。$p = \hbar k$ なので $0 < p < \frac{\hbar\pi}{a}$ このことより

$$0 < xp < \frac{h}{2} \tag{54}$$

$-a < x < a$ の範囲を考えると

$$\therefore \quad \Delta x \Delta p \quad \sim \quad h \tag{55}$$

つまり x, p の間にはプランク定数 h 程度の揺らぎがある。

[例題 2.7]

区間 [-a,a] に閉じ込められた粒子の基底状態の波動関数は

$$\phi(x) = A\cos\left(\frac{\pi x}{2a}\right) \tag{56}$$

で表される。規格化定数 A を求め、この粒子を観測したときに $-a/2 < x < a/2$ の中に見出す確率を求めよ。

(解答)

まず、規格化定数を求める。

$$A^2\int_{-\infty}^{\infty}\cos^2\left(\frac{\pi x}{2a}\right)dx = \frac{A^2}{2}\left[\frac{a}{\pi}\sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) + x\right]_{-a}^{a} = aA^2 = 1 \tag{57}$$

$$\therefore A = \quad \frac{1}{\sqrt{a}} \tag{58}$$

-a/2¡x¡a/2 の範囲に粒子を見出す確率は

$$\begin{aligned} A^2\int_{-a/2}^{a/2}|\phi(x)|^2dx = \frac{1}{a^2}\int_{-a/2}^{a/2}\left|\cos\left(\frac{\pi x}{2a}\right)\right|^2dx = \frac{1}{2a}\left[\frac{a}{\pi}\sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) + x\right] \\ = \frac{1}{\pi} + \frac{1}{2} \end{aligned} \tag{59}$$

3　1次元量子系

3.1　基礎事項

線形性, 接続性

時間に依存しない Schr eq.(2 階線形微分方程式)

$$\mathscr{H}\phi(x) \equiv \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right)\phi(x) = E\phi(x) \tag{60}$$

の一般解は 2 つの独立な特解 $\phi_1(x), \phi_2(x)$ の線形結合 $\phi(x) = A\phi_1(x)+B\phi_2(x)$ である。$V(x)$ がある点 $x=a$ で有限の跳びをもつときでも波動関数 $\phi(a)$ とその一階微分 $\phi'(a)$ は連続である。

散乱状態と束縛状態

$E > V(\pm\infty) \rightarrow$ (60) 式はどんな $E>0$ に対しても解をもつ (連続スペクトル) 固有関数は無限遠への運動 (散乱状態) を記述する。

$$|\phi(x)| \rightarrow (0\text{ 以外の値}) \qquad (|x|\rightarrow\infty), \qquad \int dx|\phi(x)|^2 = \infty(\text{規格化できない}) \tag{61}$$

$E < V(\pm\infty) \rightarrow$ (60) 式は特定の E に対してのみ解を持つ (離散スペクトル, 量子化) 固有関数は空間の有限な範囲内での運動 (束縛状態) を記述する。

$$|\phi(x)| \rightarrow 0 \qquad (|x|\rightarrow\infty), \qquad \int dx|\phi(x)|^2 = \text{有限 (規格化できる)} \tag{62}$$

振動解と減衰解

激力は箱型 (区分的定数) ポテンシャルで表される。各区間での Schr eq.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\phi(x) = (E-V)\phi(x), \qquad (V:\text{定数}) \tag{63}$$

に対する以下の解を接続して全域での解を得る。

$$E > V \rightarrow \phi(x) = Ae^{ikx}+Be^{-ikx}\text{または} \quad C\cos(kx)+D\sin(kx), \quad \frac{\hbar^2k^2}{2m} = E-V \tag{64}$$

$$E > V \rightarrow \phi(x) = Ae^{Kx}+Be^{-Kx} \quad \text{または} \quad C\sinh(Kx)+D\cosh(Kx), \quad \frac{\hbar^2K^2}{2m} = V-E \tag{65}$$

3.2 関連問題

[例題 3.8] [無限井戸型ポテンシャル]

区間 $[-a,a]$ に閉じ込められ、区間内部では自由に運動する粒子を考える。定常状態の規格化された波動関数 $\phi(x)$ およびエネルギー固有値 E が

$$\phi_n(x)=\frac{1}{\sqrt{a}}\begin{cases}\cos\\ \sin\end{cases}\left(\frac{n\pi}{2a}x\right)\quad\begin{cases}(n=1,3,\cdots)\\ (n=2,4,\cdots)\end{cases}\qquad E_n=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{2a}\right)^2 \tag{66}$$

で与えられることを示せ。

(解答)

この系 $[-a,a]$ での Schr eq. は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)=E\psi(x) \tag{67}$$

$k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ として解くと、波動関数は定数 A,B を用いて

$$\psi(x)=A\cos(kx)+B\sin(kx) \tag{68}$$

となる。次に境界条件を用いてエネルギー固有値を求める。波動関数は $x=-a.a$ でゼロにならなければならないので

$$\psi(-a)=A\cos(-ka)+B\sin(-ka)=0 \tag{69}$$
$$\psi(a)=A\cos(ka)+B\sin(ka)=0 \tag{70}$$

$\sin(-ka)=-\sin(ka)$ 等に気を付けて (69) $\pm$ (70) を計算すると

$$2A\cos(ka)=0 \tag{71}$$
$$2B\sin(ka)=0 \tag{72}$$

となるのでこれより k が決定できる。(k が量子化される)

$$\psi(x)=\begin{cases}A\cos\left(\frac{n\pi}{2a}x\right) & (n:odd)\\ B\sin\left(\frac{n\pi}{2a}x\right) & (n:even)\end{cases} \tag{73}$$

よってエネルギー固有値も $k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ より

$$E_n=\frac{\hbar^2k^2}{2m}=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{2a}\right)^2 \tag{74}$$

と求まる。また、規格化より

$$A^2\int_{-a}^{a}\cos^2\left(\frac{n\pi}{2a}x\right)dx=\frac{A^2}{2}\left[\frac{a}{n\pi}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)+x\right]_{-a}^{a}=A^2a=1 \tag{75}$$

よって、

$$A=\sqrt{\frac{1}{a}} \tag{76}$$

B も同様の計算で $B=\sqrt{\frac{1}{a}}$ となる。故に波動関数が題意を示すことが分かる。

[例題 3.9]

先ほどの例題における粒子が、波動関数

$$\phi(x) = A(a^2 - x^2), \quad A = \sqrt{\frac{15}{16a^5}} \tag{77}$$

で表される非定常状態にあった。この粒子を測定する実験を行ったとき、E_1 が得られる確率を求めよ。

(解答)

波動関数は任意の完全系を用いて

$$\phi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \phi_n(x) \tag{78}$$

と展開できる。(基礎事項 1 の (8) 式より)c_n は確率振幅なので E_1 が得られる確率は $|c_1|^2$ である。今、前問で求めた三角関数が完全系となっているので $\phi_{n:odd}(x) = \cos\left(\frac{n\pi}{2a}x\right)$ として (78) 式を逆変換し確率を求める。

$$\begin{aligned} c_1 &= \sqrt{\frac{1}{a}}\sqrt{\frac{15}{16a^7}}\int_{-a}^{a}\cos\left(\frac{\pi}{2a}x\right)(a^2 - x^2) \\ &= \frac{\sqrt{15}}{4a}\left[\frac{2a}{\pi}\sin\left(\frac{\pi}{2a}\right)\right]_{-a}^{a} - \frac{\sqrt{15}}{4a^3}\left(\left[x^2\frac{2a}{\pi}\sin\left(\frac{\pi}{2a}\right)\right]_{-a}^{a} - 2\int_{-a}^{a}\frac{4ax}{\pi}\sin\left(\frac{\pi}{2a}x\right)dx\right) \\ &= \frac{\sqrt{15}}{\pi} + \frac{8\sqrt{15}}{\pi^3} \end{aligned} \tag{79}$$

よって、E_1 が得られる確率は

$$|c_1|^2 = \left(\frac{\sqrt{15}}{\pi} + \frac{8\sqrt{15}}{\pi^3}\right)^2 \tag{80}$$

[例題 3.10] [有限井戸型ポテンシャル]

井戸型ポテンシャル

$$V(x) = \begin{cases} -V_0 & (|x| < a) \\ 0 & (|x| > a) \end{cases} \tag{81}$$

に束縛された系を考える。以下では $\phi(x)$ が偶関数のみの場合を考える。領域 $|x| < a$ 及び $|x| > a$ における解 $\phi(x)$ をそれぞれ書け、また $V_0 < \frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2}$ の場合にはただ一つのエネルギー固有状態があることを示せ。

(解答)

まず、この系での Schr eq. を書き下す。

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\phi(x) - V_0\phi(x) = -E\phi(x) \quad (-a < x < a) \tag{82}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\phi(x) = -E\phi(x) \quad (x < -a, x > a) \tag{83}$$

ただし、$E > 0$ である。

今のようにポテンシャルが原点対称である場合 Schr eq. の波動関数は奇関数か偶関数に限られる。(それぞれパリティが $-$ とか $+$ 等と表現する) この問題では偶関数の場合 (つまり、パリティが $+$) を扱うので以下計算を進める。

(i) $(-a < x < a)$ について

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)\phi(x) = -K^2\phi(x) \quad \left[K \equiv \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}\right] \tag{84}$$

この方程式を満たすような解は三角関数が考えられるので (二階微分で符号が反転)

$$\phi(x) = A\sin(Kx) + B\cos(Kx) = B\cos(Kx) \quad (\because \quad \text{パリティが} +) \tag{85}$$

となる。

(ii) $(x < -a, x > a)$ について

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = k^2\phi(x) \quad \left[k \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\right] \tag{86}$$

このような方程式を満たす解は exp が考えられるので (二階微分で符号が元に戻る)

$$\phi(x) = Ce^{-kx} + De^{kx} \tag{87}$$

となる。しかし波動関数は右方、左方極限でゼロにならなければならないので

$$(x \to \infty) \quad Ce^{-kx} \to 0, \quad De^{kx} \to \infty \tag{88}$$

$$(x \to -\infty) \quad Ce^{-kx} \to \infty, \quad De^{ks} \to 0 \tag{89}$$

(88),(89) 式より右方では De^{kx} を切り、左方では Ce^{-kx} を切る。また今の場合パリティが $+$ の場合を考えているので波動関数は原点対称でなければならないよって $C = D$ このことよりこの系での波動関数をまとめると

$$\phi(x) = \begin{cases} Ce^{-kx} & (x > a) \\ B\cos(Kx) & (-a < x < a) \\ Ce^{kx} & (x < -a) \end{cases} \tag{90}$$

また、接続条件より $x = a$ で上の 2 つの波動関数 ($x > a$ と $-a < x < a$) は連続でなければならない (基礎事項参照)

$$B\cos(Ka) = Ce^{-ka} \tag{91}$$

$$-KB\sin(Ka) = -kCe^{-ka} \tag{92}$$

(92) 式を (91) 式で割り両辺に a を掛けると

$$aK\tan(Ka) = ka \tag{93}$$

また、$(ak)^2=\frac{2ma^2E}{\hbar^2}$,　$(aK)^2=\frac{2ma^2(V_0-E)}{\hbar^2}$ より

$$(ak)^2+(aK)^2=\frac{2ma^2V_0}{\hbar^2} \quad \text{(円の方程式)} \tag{94}$$

エネルギー固有値は (93) 式と (94) 式の交点として求まる。また、(94) 式に $V_0=\frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2}$ を代入すると

$$(ak)^2+(aK)^2=\frac{2ma^2V_0}{\hbar^2}=\frac{\pi^2}{4} \tag{95}$$

つまり、$\frac{\pi}{2}$ 以下で (93) 式との交点 (エネルギー固有値) が一つであることが分かる。故に、$V_0<\frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2}$ ではただ一つのエネルギー固有状態をもつ。

[例題 3.11]

ポテンシャル障壁

$$V(x)=\begin{cases}0 & (x<0)\\ V_0(>0) & (x>0)\end{cases} \tag{96}$$

にエネルギー $E(>V_0)$ を持って左から入射する粒子の運動を考える。原点の左右における波動関数は

$$\phi(x)=\begin{cases}Ae^{ikx}+Be^{-ikx} & (x<0)\\ Ce^{iKx} & (x>0)\end{cases} \tag{97}$$

と書かれる。ここで $k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, K=\frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}$ と表記した。この系において、入射波の流れ j_I, 透過波の流れ j_T 反射波の流れ j_R を求めよ。また、透過率 $T=\frac{j_T}{j_I}$ と反射率 $R=\frac{|j_R|}{j_I}$ を k および K で表せ。

(解答)

まず、$(x<0)$ において、この領域では入射波とポテンシャル壁にぶつかって戻ってくる反射波が存在する。(確率の流れに関しては 5 ページを参照のこと)

$$\begin{aligned} j_I-j_R &= \frac{\hbar}{2mi}(\phi^* grad\phi-\phi grad\phi^*)\\ &= \frac{\hbar}{2mi}\left[(Ae^{-ikx}+Be^{ikx})(Akie^{ikx}-Bkie^{-ikx})-(Ae^{ikx}+Be^{-ikx})(-Aki)e^{-ikx}+Bkie^{ikx}\right]\\ &= \frac{\hbar k}{m}(|A|^2-|B|^2)\end{aligned} \tag{98}$$

$$\therefore \quad j_I=\frac{\hbar k}{m}|A|^2, \quad j_R=\frac{\hbar k}{m}|B|^2 \tag{99}$$

次に $(x>0)$ において、この領域では透過波しか存在していない。

$$j_T=\frac{\hbar}{2mi}\left[Ce^{-iKx}Ckie^{iKx}+Ce^{iKx}Ckie^{-ikx}\right]=\frac{\hbar k}{m}|C|^2 \tag{100}$$

次に透過率と反射率を求める。まず、接続条件を用いて係数 A,B,C の関係を求めておく

$$\phi_{x<0}(0)=\phi_{x>0}(0)\to A+B=C \tag{101}$$

$$\phi'_{x<0}(0)=\phi'_{x>0}(0)\to k(A-B)=KC \tag{102}$$

これより、

$$\frac{B}{A}=\frac{k-K}{k+K} \tag{103}$$

$$\frac{C}{A}=\frac{2k}{k+K} \tag{104}$$

という関係が求まる。透過率、反射率はそれぞれ

$$T=\frac{j_T}{j_I}=\frac{K|C|^2}{k|A|^2} \tag{105}$$

$$R=\frac{j_R}{j_I}=\frac{|B|^2}{|A|^2} \tag{106}$$

と与えられるので (103),(104) 式を代入すると

$$T=\frac{4kK}{(k+K)^2},\quad R=\left(\frac{k-K}{k+K}\right)^2 \tag{107}$$

となる。

[例題 3.12]

例題 3.11 において粒子のエネルギーが $0<E<V_0$ なる場合を考える。まず、原点の左右における波動関数を書け。ただし、$k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$,$K=\frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$ と表記せよ。透過率 T 反射率 R を求めよ。

(解答)

まず、この系での波動関数は

$$\phi(x)=\begin{cases}Ae^{ikx}+Be^{-ikx} & (x<0)\\ Ce^{-Kx} & (x>0)\end{cases} \tag{108}$$

となる。$(x<0)$ において、この領域では入射波と反射波が存在する。

$$\begin{aligned}j_I-j_R&=\frac{\hbar}{2mi}\left[(Ae^{-ikx})+Be^{ikx})(ikAe^{ikx}-ikBe^{-ikx})-(Ae^{ikx}+Be^{-ikx})(-ikAe^{-ikx}+ikBe^{ikx})\right]\\&=\frac{\hbar k}{m}(|A|^2-|B|^2)\end{aligned} \tag{109}$$

よって、

$$j_I=\frac{\hbar k}{m}|A|^2,\quad j_R=\frac{\hbar k}{m}|B|^2 \tag{110}$$

となる。$(x>0)$ の領域では古典的には考えられないが波動関数が存在している。(ただし、$\exp(-x)$ で急激にゼロに近づく減衰解)

$$\begin{aligned}j_T&=\frac{\hbar}{2mi}[Ce^{iKx}(-iKe^{-iKx})-Ce^{-iKx}(iKCe^{iKx})]\\&=-\frac{\hbar k}{2m}|C|^2\end{aligned} \tag{111}$$

$x=0$ での接続性を考えることにより係数 A,B,C の関係を求めると

$$A+B=C \tag{112}$$
$$ikA-ikB=iKC \tag{113}$$

透過率、反射率はそれぞれ

$$T=\frac{K}{k}\left|\frac{C}{A}\right|^2, \quad R=\left|\frac{B}{A}\right|^2 \tag{114}$$

よって反射率と透過率は

$$R=\left|\frac{ki+K}{ki-K}\right|^2=1, \quad T=0 \quad (\because \quad T+R=1) \tag{115}$$

となる。ただし、全確率が 1 となる事実を用いた。

4 調和振動子

4.1 基礎事項

任意の力学系における平衡点のまわりでの微小振動はハミルトニアン

$$\mathscr{H}=\frac{p_x^2}{2m}+\frac{m\omega^2}{2}x^2 \tag{116}$$

をもつ調和振動子で近似できるから、原子レベルでの微小振動は調和振動子の量子力学 ($p_x \to -i\hbar\frac{d}{dx}$) により記述されると考えられる。これは厳密に解き得る量子力学系の代表的な例である。

固有関数と固有値

調和振動子のハミルトニアン $\mathscr{H}$ を無次元化された正準変数

$$q=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x, \quad p=-i\frac{d}{dq}, \quad H=\frac{1}{\hbar\omega}\mathscr{H} \tag{117}$$

で書き換えると

$$H=\frac{p^2+q^2}{2}=-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dq^2}+\frac{1}{2}q^2 \tag{118}$$

Schr eq.$H\phi(q)=\varepsilon\phi(q)$ は Hermite の微分方程式に帰着でき、固有関数と固有値は

$$u_n(q)=\text{定数}\times e^{\frac{-q^2}{2}}H_n(q), \quad H_n(q)\equiv e^{q^2}\left(-\frac{d}{dq}\right)^n e^{-q^2}\text{: Hermite 多項式} \tag{119}$$

$$\varepsilon_n=n+\frac{1}{2}, n=0,1,2,\cdots, \quad \text{規格化定数}=\frac{1}{\pi^{1/4}\sqrt{n!2^n}} \tag{120}$$

H のエネルギー固有値は $E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$

生成・消滅演算子

$$a = \frac{q+ip}{\sqrt{2}}, \quad a^\dagger = \frac{q-ip}{\sqrt{2}}, \quad N = [a^\dagger a] \tag{121}$$

によって演算子 $a, a^\dagger, N$ を定義する。これらは正準交換関係 $[p,q] = -i$ から従う交換関係

$$[a, a^\dagger] = 1, \quad [N, a] = -a, \quad [N, a^\dagger] = a^\dagger \tag{122}$$

を満たす。これらを用いてハミルトニアンは

$$H = a^\dagger a + \frac{1}{2} = N + \frac{1}{2} \tag{123}$$

と表される。上の交換関係のみから H の固有値 $\varepsilon = n + \frac{1}{2}$ および規格化された固有関数 u_n が決定される。

$$au_0 = 0, \quad u_n = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a^\dagger)^n u_0; \quad (u_n, u_m) = \delta_{nm} \tag{124}$$

4.2 関連問題

[例題 4.13]

生成・消滅演算子、数演算子 N, ハミルトニアンについて次の関係を示せ。

$$\text{i.} \quad [a, a^\dagger] = 1, \quad \text{ii.} \quad [N, a] = -a, \quad \text{iii.} \quad [N, a^\dagger] = a^\dagger, \quad \text{iv.} \quad H = N + \frac{1}{2} \tag{125}$$

(解答)

(i) 基礎事項の $a, a^\dagger$ を代入する。

$$\begin{aligned}[a, a^\dagger] &= \frac{1}{2}[(q+ip),(q-ip)] = \frac{1}{2}\left([q, -\frac{d}{dq}] + [\frac{d}{dq}, q]\right) \\ &= \frac{1}{2}\left((-q\frac{d}{dq} + q\frac{d}{dq} + 1) + (1 + q\frac{d}{dq} - q\frac{d}{dq})\right) \\ &= 1\end{aligned} \tag{126}$$

(ii)

$$[N, a] = [aa^\dagger, a] = a^\dagger[a,a] + a[a^\dagger, a] = -a \tag{127}$$

(iii)

$$[N, a^\dagger] = [a^\dagger a, a^\dagger] = a^\dagger \tag{128}$$

(iv)

$$a^\dagger a = \frac{1}{2}(a+ip)(q-ip) = \frac{1}{2}(p^2 + ^2 - 1) \tag{129}$$

$$\therefore \quad H = \frac{p^2+q^2}{2} = N + \frac{1}{2} \tag{130}$$

[例題 4.14] [調和振動子の代数的解法]

基底状態を表す微分方程式 $au_0 = 0$ の規格化された解が $u_0(q) = \pi^{-1/4} e^{-q^2/2}$ であることを示せ。次に

$$e^{q^2/2}\left(-\frac{d}{dq}\right)e^{-q^2/2} = \sqrt{2}a^\dagger \quad \text{微分演算子の間の等式} \tag{131}$$

を示すことにより、

$$u_n(q) = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a^\dagger)^n u_0(q) \tag{132}$$

が Hermite 多項式 (基礎事項参照) と一致することを証明せよ。

(解答)

$$au_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(q + \frac{d}{dq}\right) = 0 \tag{133}$$

$$\frac{du_0}{dq} = -qu_0 \tag{134}$$

この q についての一階の微分方程式を解くと

$$u_0 = Ae^{-q^2/2} \quad (A: \text{積分定数}) \tag{135}$$

規格化を行い A を求める。

$$\begin{gathered} A^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-q^2} dq = \sqrt{\pi}A^2 = 1 \\ A = \pi^{-1/4} \end{gathered} \tag{136}$$

よって、基底状態の固有関数は

$$u_0(q) = \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-q^2/2} \tag{137}$$

となることがわかる。次に微分演算子間の等式を示す。

$$\begin{aligned} e^{q^2/2}\left(-e^{q^2/2}\frac{d}{dq} + qe^{-q^2/2}\right) &= -\frac{d}{dq} + q \\ &= q - ip = \sqrt{2}a^\dagger \end{aligned} \tag{138}$$

ここで先ほど求めた基底状態の固有関数 u_0 に生成演算子 $a^\dagger$ を n 回作用させることによって一般的な固有関数 $u_n(q)$ を計算すると

$$u_n(q) = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a^\dagger)^n u_0(q) = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \pi^{1/4}}} \times e^{q^2}\left(-\frac{d}{dq}\right)^n e^{-q^2} \tag{139}$$

となり (規格化定数) $\times$ Hermite 多項式 となることがわかる。

[例題 4.15]

前問の u_n について、u_1 が N の固有関数であることを示し、その固有値が 1 であることを確認せよ、次に u_n が N の固有関数であり、その固有値が $n(n=0,1,2,\cdots)$ であることを数学的帰納法を用いて示せ。それらの結果よりハミルトニアン H のエネルギー固有値を求めよ。

(解答)

まず、u_1 に N を演算する。

$$\begin{aligned} Nu_1(q) &= a^\dagger a \frac{\sqrt{2}}{\pi^{1/4}} q e^{-q^2/2} = \frac{\sqrt{2}}{2\pi^{1/4}}(q-ip)(q+ip)u_1(q) \\ &= \frac{\sqrt{2}}{2\pi^{1/4}}(q^2 + q\frac{d}{dq} - q\frac{d}{dq} - 1 + \frac{d^2}{dq^2}) q e^{-q^2/2} \\ &= \frac{\sqrt{2}}{\pi^{1/4}} q e^{-q^2/2} \end{aligned} \tag{140}$$

よって、u_1 は N の固有関数でありその固有値は 1 である。次に数学的帰納法を用いて u_n の N に対する固有値が n であることを示す。まず、k 番目の固有状態で

$$Nu_k(q) = ku_k(q) \tag{141}$$

が成り立つと仮定する。$k+1$ 番目で $Nu_{k+1} = (k+1)u_k$ が成り立てば良い。以下それを示す。

$$\begin{aligned} Nu_{k+1} &= \frac{N}{\sqrt{(k+1)!}}(a^\dagger)^{k+1} u_0 \\ &= \frac{Na^\dagger}{k+1}\left(\frac{1}{\sqrt{k!}}(a^\dagger)^k u_0\right) \end{aligned} \tag{142}$$

ここで、

$$\begin{aligned} [N, a^\dagger] &= [a^\dagger a, a^\dagger] = a^\dagger [a, a^\dagger] + a[a^\dagger, a^\dagger] \\ &= a^\dagger \end{aligned} \tag{143}$$

なので

$$Na^\dagger = a^\dagger + a^\dagger N \tag{144}$$

これを (142) 式の最右辺に代入する。

$$Nu_{k+1} = \frac{a^\dagger + a^\dagger N}{\sqrt{k+1}} = (k+1)u_{k+1} \tag{145}$$

$$\therefore \quad Nu_n(q) = nu_n(q) \tag{146}$$

これより Schr eq. の固有値が求まる。

$$Hu_n = \left(N + \frac{1}{2}\right) u_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) u_n \tag{147}$$

H の固有値は $n + \frac{1}{2}$ となる。($\mathscr{H}$ の固有値は $\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$)

5 角運動量

5.1 基礎事項

角運動量演算子

軌道角運動量に対応する Hermite 演算子

$$\mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{p} = \begin{pmatrix} yp_z - zp_y \\ zp_x - xp_z \\ xp_y - yp_x \end{pmatrix} = -i\hbar \begin{pmatrix} y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y} \\ z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z} \\ x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix} \tag{148}$$

の 3 成分は交換関係

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z, \quad [L_y, L_z] = i\hbar L_x, \quad [L_z, L_y] = i\hbar L_y \tag{149}$$

を満たす。演算子 $L^2 = L_x^2 + L_Y^2 + L_Z^2$ は L_x, L_y, L_z の全てと交換する。

極座標表示

$$x = r\sin\theta\cos\phi, \quad y = r\sin\theta\sin\phi, \quad z = r\cos\theta \tag{150}$$

を用いて角運動量演算子を表すと

$$\mathbf{L} = -i\hbar\left(-\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\cos\phi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}, \quad \cos\phi - \frac{\sin\phi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}, \quad \frac{\partial}{\partial\phi}\right) \tag{151}$$

$$L_\pm \equiv L_x \pm iL_y = \hbar e^{\pm i\phi}\left(\pm\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{i}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \tag{152}$$

$$L^2 = -\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) \tag{153}$$

球面調和関数

L^2 と L_z の同時固有関数を球面調和関数あるいは球関数 $Y_l^m(\theta,\phi)$ と呼ぶ。

$$L^2 Y_l^m(\theta,\phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta,\phi) \tag{154}$$

$$L_z Y_l^m(\theta,\phi) = \hbar m Y_l^m(\theta,\phi) \tag{155}$$

その具体形は上の微分方程式に対する規格化可能な解

$$Y_l^m(\theta,\phi) = A_l^m P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi}, \quad (l = 0,1,2,\cdots, m = l, l-1,\cdots,-l,) \tag{156}$$

$$P_l^m(\tau) = \frac{1}{2^l l!}(1-\tau^2)^{m/2}\left(\frac{d}{d\tau}\right)^{l+m}(\tau^2-1)^l : \quad \text{陪 Legendre 関数} \tag{157}$$

で与えられる。L^2 の固有値 $L^2 l(l+1)$ に属する固有状態は $2l+1$ 重に縮退している。規格化定数を $A_l^m = (-1)^{(m+|m|)/2}\sqrt{\frac{2l+1(l-m)!}{4\pi(l+m)!}}$ ととると球関数は以下の性質を満たす。

$$\text{正規直交性：}\quad \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta (Y_l^m(\theta,\phi))^* Y_{l'}^{m'}(\theta,\phi) = \delta_{ll'}\delta_{mm'} \tag{158}$$

$$\text{完全性：}\quad \sin\theta \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} (Y_l^m(\theta,\phi))^* Y_l^m(\theta',\phi') = \delta(\theta-\theta')\delta(\phi-\phi') \tag{159}$$

5.2 関連問題

[例題 5.16]

正準交換関係

$$[p_x, x] = [p_y, y] = [p_z, z] = -i\hbar \tag{160}$$

および分配則

$$[AB,C] = A[B,C]+[A,C]B \quad \text{あるいは} \quad [A,BC] = [A,B]C + B[A,C] \tag{161}$$

のみを用いて以下の式を示せ。

(これらは添え字を $x \to y \to z$(サイクリック) と循環させても成立する。)

$$\text{(i) } [L_x, y] = i\hbar z, \quad \text{(ii) } [L_x, p_y] = i\hbar p_z, \quad \text{(iii) } [L_x, L_y] = i\hbar L_z, \quad \text{(iv) } [L_z, L^2] = 0 \tag{162}$$

(解答)

(i)

$$\begin{aligned}[l_x, y] &= [(yp_z - zp_y), y] = y[p_z, y] + [y,y]p_z - (z[p_y,y] + [z,y]p_y) \\ &= i\hbar z\end{aligned} \tag{163}$$

交換するかしないかは交換子の中にある演算子同士が**同時観測量であるかどうか**に関係している。同時観測量であれば交換し、そうでなければ一般的に交換しない。なので上の式で言うと

$$[p_z, y] = 0, \quad [y,y] = 0, \quad [z,y] = 0 \tag{164}$$

は同時観測量なので交換している。逆に、

$$[p_y, y] = -i\hbar \tag{165}$$

は p_y と y が同時観測量ではないので交換しない。

(ii)

$$[L_x, p_y] = [(yp_z - zp_y), p_y] = [y, p_y] = -i\hbar p_z \tag{166}$$

(iii)

$$[L_xL_y] = [(yp_z - zp_y),(zp_x - xp_z)] = y[p_z,zp_x] - [z,xp_z]p_y \\ = i\hbar(xp_y - yp_x) = i\hbar L_z \tag{167}$$

(iv)

$$[L_z,L^2] = [L_z,L_x^2 + L_y^2 + L_z^2] = -(L_x[L_x,L_z] + [L_x,L_z]L_x) - (L_y[L_y,L_z] + [L_y,L_z]L_y) \tag{168}$$

ここで、$[L_x,L_y] = i\hbar L_z$ などの交換関係より (基礎事項 (149) 式参照)

$$[L_z,L^2] = 0 \tag{169}$$

が示せる。

> [例題 5.17]
> 昇降演算子 $L_\pm = L_x \pm iL_y$ について、これらが交換関係
>
> $$[L_z,L_\pm] = \pm\hbar L_\pm, \quad [L_+,L_-] = 2\hbar L_z \tag{170}$$
>
> を満たすことを示せ。次に、Y が (L^2,L_z) の固有値 $(\hbar^2 l(l+1),\hbar m)$ に属する同時固有関数であるとき、$L_\pm Y$ は固有値 $(\hbar^2 l(l+1),\hbar(m\pm1))$ に属する同時固有関数であることを示せ。

(解答)
まず、交換関係を示す。

$$[L_z,L_\pm] = [L_z,L_x] \pm [L_x,iL_y] = \pm(\hbar L_z \pm i\hbar L_y) \\ = \pm\hbar L_\pm \tag{171}$$

$$[L_+,L_-] = [(L_x + iL_y),(L_x - iL_y)] = [iL_y,L_x] + [iL_y,iL_y] \\ = 2\hbar L_z \tag{172}$$

次に同時固有関数であることを示す。

$$L^2Y_l^m = \hbar^2 l(l+1)Y_l^m, \quad L_zY_l^m = \hbar mY_l^m \tag{173}$$

より

$$L_zL_\pm Y_l^m = ([L_z,L_\pm] + L_\pm L_z)Y_l^m \\ = \hbar(m\pm1)L_\pm Y_l^m \tag{174}$$

つまり、$L_\pm Y_l^m$ は L_z の固有値 $(m\pm1)\hbar$ に属する固有関数である。

$$L^2L_\pm Y_l^m = [L^2,L_\pm]Y_l^m + L_\pm L^2Y_l^m \\ = \hbar^2 l(l+1)L_\pm Y_l^m \tag{175}$$

よって、$L_\pm Y_l^m$ は L^2 の固有値 $\hbar^2 l(l+1)$ に属する固有関数である。

[例題 5.18]

Y_l^l が (L^2, L_z) の固有値 $(\hbar^2 l(l+1), \hbar l)$ に属する同時固有関数であるとする。

固有方程式 $L_z Y_l^l = \hbar l Y_l^l$ を解いて、

$$Y_l^l(\theta,\phi) = \Theta(\theta)e^{il\phi} \tag{176}$$

を示せ。次に、L_z の固有値は $\hbar l$ 以上に上げられないことを表す式 $L_+ Y_l^l = 0$ を解いて、

$$Y_l^l(\theta,\phi) \propto \sin^l\theta e^{il\phi} \tag{177}$$

を示せ。

(解答)

$Y_l^l(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ と仮定すると

$$L_z Y_l^l(\theta,\phi) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}\Theta(\theta)\Phi(\phi) = \hbar l\Theta(\theta)\Phi(\phi) \tag{178}$$

両辺を $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ で割ると

$$\frac{1}{\Phi(\phi)}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}\Phi(\phi)\right) = \hbar l \tag{179}$$

$$\Phi'(\phi) = il\Phi(\phi), \quad \left[\frac{d}{d\phi}\Phi(\phi) = \Phi'(\phi)\right] \tag{180}$$

$$\therefore \quad \Phi(\phi) \sim e^{il\phi} \tag{181}$$

よって

$$Y_l^l(\theta,\phi) = \Theta(\theta)e^{il\phi} \tag{182}$$

が示される。次に θ についても具体的な形を求める。

$$L_\pm = \hbar e^{i\phi}\left[\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{i}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\right], \quad Y_l^l(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) \tag{183}$$

より

$$L_+ Y_l^l(\theta,\phi) = \hbar e^{i\phi}\left[\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{i}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\right]Y_l^l = 0 \tag{184}$$

$$e^{i\phi}\left[\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{i}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\right]\Theta(\theta)\Phi(\phi) = 0 \tag{185}$$

ここで、両辺に左から $\tan\theta e^{-i\phi}$ をかけ $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ で割ると

$$\frac{\tan\theta}{\Theta(\theta)}\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta} = -\frac{i}{\Phi(\phi)}\frac{\partial\Phi(\phi)}{\partial\phi} = l \tag{186}$$

最左辺は θ のみ、中辺は ϕ のみの関数となっているので (両辺) $= l$ とすると変数分離されて

$$\tan\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta} = l\Theta(\theta), \quad -i\frac{\partial\Phi(\phi)}{\partial\phi} = l\Phi(\phi) \tag{187}$$

と表される。

まず、(187) 式の θ に関する微分方程式 (左側) を計算する。

$$d\Theta\frac{1}{\Theta} = \frac{l}{\tan\theta}d\theta \tag{188}$$

両辺を積分すると

$$\int\frac{1}{\Theta}d\Theta = l\int\frac{1}{\tan\theta}d\theta \tag{189}$$

$$\ln\Theta(\theta) = l\ln[\sin(\theta)] \tag{190}$$

$$\therefore\quad \Theta(\theta)\sim\sin^l(\theta) \tag{191}$$

次に ϕ について (右側) の微分方程式を計算する。

$$\Phi' = il\Phi \tag{192}$$

$$\therefore\quad \Phi(\phi)\sim e^{il\phi} \tag{193}$$

よって Y_l^l の具体形は

$$Y_l^l(\theta,\phi)\sim\sin^l(\theta)e^{il\phi} \tag{194}$$

と求まる。

6 3 次元中心力

6.1 基礎事項

3 次元極座標

極座標 (r,θ,ϕ) を用いて Laplacian∇^2 を表すと

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) = \left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\right) - \frac{1}{r^2}\frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2} \tag{195}$$

中心力場の Schr eq.

ポテンシャルが動径座標 $r = |\mathbf{x}|$ のみに依存する場合 $\to$ ハミルトニアンを極座標表示

$$\mathscr{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{\mathbf{L}^2}{2mr^2} + V(r) \tag{196}$$

球面調和関数を用いて Scfr eq.$\mathscr{H}\psi = E\psi$ を変数分離

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y_l^m(\theta,\phi) \tag{197}$$

$\mathbf{L}^2$ の固有値は量子数 m によらず $\hbar^2 l(l+1)$ $\to$ 動径方向の方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}R(r) + V(r)\right) = ER(r) \tag{198}$$

ハミルトニアンの Hermite 性から、原点における境界条件は

$$\lim_{r\to\infty} rR(r) = 0 \tag{199}$$

水素原子

クーロンポテンシャル $V(r) \propto -1/r$ による束縛状態 $E < 0 \rightarrow$ 無次元化された変数を用いて

$$\left(-\frac{1}{\rho}\frac{d^2}{d\rho^2}\rho + \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{n}{\rho} + \frac{1}{4}\right)R(\rho) = 0 \tag{200}$$

その規格化可能な解は、定数 n が l より大きい自然数のときのみ存在し、

$$R_{n,l}(\rho) \propto e^{-\rho/2}\rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \tag{201}$$

($L_q^p(\rho)$ は陪 Laguerre 多項式) で与えられる。量子数 (n,l,m) を持つ波動関数のエネルギー固有値は n のみに依存し、

$$E_n = -\frac{(\text{定数})}{n^2}, \quad (n = 1, 2, \cdots) \tag{202}$$

となる。

6.2 関連問題

> [例題 6.19]
> 半径 a の球内に閉じ込められた角運動量を持たない ($l = 0$ つまり s 軌道) 自由粒子を考える。$\chi \equiv rR(r)$ に対する動径部分の Schr eq. を書け。また、境界条件 $\chi(0) = \chi(a) = 0$ を課してエネルギー固有値および規格化された波動関数を求めよ。

(解答)

動径方向の解は基礎事項より

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r)\right)R(r) = ER(r) \tag{203}$$

ここで、$\frac{1}{r}\frac{d}{dr^2}r = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}$ なので上式に代入すると

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} - \frac{\lambda}{r^2}\right]R(r) + V(r)R(r) = \varepsilon R(r), \quad [\lambda \equiv l(l+1)] \tag{204}$$

また、$R(r) = r^{-1}\chi(r)$ とすると

$$\frac{d}{dr}(r^{-1}\chi(r)) = -r^2\chi(r) + r^{-1}\chi'(r) \tag{205}$$

$$\frac{d^2}{dr^2}(r^{-1}\chi(r)) = 2r^{-3}\chi(r) - r^{-2}\chi'(r) - r^{-2}\chi'(r) + r^{-1}\chi''(r) \tag{206}$$

なので、(204) 式に代入し整理すると

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2}\chi(r) - \frac{\lambda}{r^2}\chi(r) = E\chi(r) \tag{207}$$

が得られる。特に $l = 0$ のとき

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\chi(r)}{dr^2} = E\chi(r) \tag{208}$$

となる。次に境界条件を課して固有値と波動関数を求める。(208) 式は

$$\chi''(r) = -\frac{2mE}{\hbar^2}\chi(r) \tag{209}$$

という形をしているのでこの方程式の一般解は A, B を規格化定数として

$$\chi(r) = Ae^{ikr} + Be^{-ikr}, \quad \left[k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\right] \tag{210}$$

となる。境界条件より

$$\chi(0) = A + B = 0 \tag{211}$$

$$\chi(a) = Ae^{ika} - Be^{-ika} = 2iA\sin(ka) = 0 \tag{212}$$

ただし、(212) 式で (211) 式の条件 $A = -B$ を用いた。$A = 0$ は物理的に意味を成さない解なので $\sin(ka) = 0$ よって k が量子化されて

$$k = \frac{n\pi}{a}, \quad (n = 0, 1, 2, \cdots) \tag{213}$$

今、k は $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ と定義されているのでエネルギー固有値も量子化されて

$$E_n = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}n^2, \quad (n = 0, 1, 2, \cdots) \tag{214}$$

最後に規格化により A を求める。

$$\begin{aligned}|A|^2\int_0^a drr^2R(r)R^*(r) &= |A|^2\int_0^a (e^{ikr} - e^{-ikr})(e^{-ikr} - e^{ikr})dr \\ &= |A|^2\left[2r - \frac{1}{2ik}e^{-2ikr} + \frac{1}{2ik}e^{2ikr}\right]_0^a \\ &= |A|^2 2a = 1\end{aligned} \tag{215}$$

$$\therefore \quad |A| = \frac{1}{\sqrt{2a}} \tag{216}$$

よって、この系での規格化された波動関数は

$$\chi(r) = \frac{1}{\sqrt{2a}}\left(e^{i\frac{\sqrt{2nE}}{\hbar}r} - e^{-i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}r}\right) \tag{217}$$

となる。

[例題 6.20]

半径 a の球内に閉じ込められた、角運動量 $l=1$(つまり、p 軌道) を持つ自由粒子を考える。Schr eq. の動径部分

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left(-\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r+\frac{1(1+1)}{r^2}\right)R(r)=ER(r) \tag{218}$$

を $k\equiv\sqrt{2mE}/\hbar$ を用いて無次元化した変数 $\rho=kr$ で置き換え、その解が

$$j_1(\rho)\equiv\frac{\sin\rho}{\rho^2}-\frac{\cos\rho}{\rho},\quad n_1(\rho)\equiv-\frac{\cos\rho}{\rho^2}-\frac{\sin\rho}{\rho} \tag{219}$$

の Bessel 関数と Neumann 関数の線形接続であることを直接代入により示せ。また、$r=0$ および $r=a$ における境界条件を課すことにより波動関数 $R(\rho)$ を決定し、エネルギー固有値が $ka\cos ka=1$ の解から定まることを示せ。

(解答)

$r=\rho/k$ として変数変換を行う。$\frac{d^2}{dr^2}=k^2\frac{d^2}{dr^2}$ なので (218) 式は

$$\left(-\frac{1}{\rho}\frac{d^2}{d\rho^2}+\frac{2}{\rho^2}\right)R(\rho)=ER(\rho) \tag{220}$$

となる。次に Bessel 関数、Neumann 関数をそれぞれ (220) 式に代入する。(220) 式は

$$\frac{d^2R(\rho)}{d\rho^2}+\frac{2}{\rho}\frac{dR}{d\rho}+\left(1-\frac{2}{\rho^2}\right)R(\rho)=0 \tag{221}$$

と変形できるので、第一項、第二項、第三項にそれぞれ Bessel 関数を代入していくと

$$\begin{aligned}\frac{d^2R(\rho)}{d\rho^2}&=\frac{d}{d\rho}(-2\rho^{-3}\sin\rho+\rho^{-2}\cos\rho+\rho^{-1}\sin\rho)\\&=6\rho^{-4}\sin\rho-2\rho^{-3}\cos\rho-2\rho^{-3}\cos\rho-\rho^{-2}\sin\rho-2\rho^{-3}\cos\rho+\rho^{-1}\sin\rho\\&=0\end{aligned} \tag{222}$$

$$\begin{aligned}\frac{2}{\rho}\frac{dR(\rho)}{d\rho}&=\frac{2}{\rho}(-2\rho^{-3}\sin\rho+\rho^{-2}\cos\rho+\rho^{-2}\cos\rho+\rho^{-1}\sin\rho)\\&=0\end{aligned} \tag{223}$$

$$\begin{aligned}\left(1-\frac{2}{\rho^2}\right)R(\rho)&=\rho^{-2}\sin\rho-2\rho^{-4}\sin\rho-\rho^{-1}\cos\rho+2\rho^{-3}\cos\rho\\&=0\end{aligned} \tag{224}$$

よって、Bessel 関数は (220) 式を満たしている。同様にして Neumann 関数も (220) 式を満たしていることを示すことができる。故に、解は結合定数数 A,B を用いて一般的に

$$R(\rho)=Aj_1(\rho)+Bn_1(\rho) \tag{225}$$

と表せる。

次にエネルギー固有値について考える。今、(220) 式の解は

$$R(\rho) = A(\rho^{-2}\sin\rho - \rho^{-1}\cos\rho) + B(-\rho^{-2}\cos\rho - \rho^{-1}\sin\rho) \tag{226}$$

となっているので、これに境界条件 $\lim_{r\to 0} rR(r) = \lim_{\rho\to 0} \frac{\rho}{k} R(\rho) = 0$ を適用すると、Neumann 関数の解が残ってしまうので $B = 0$ として発散を回避する。また、

$$R(a) = A(ak^{-2}\sin ka - a^{-1}k\cos ka) = 0 \tag{227}$$

より、$1 = ka\cot ka$ が導かれる。これを

$$y = ka, \quad y = \tan ka \tag{228}$$

と分離してプロットするとその交点より k が定まるので同時にエネルギー固有値も求めることができる。

参考文献

[1] 小出昭一郎「量子力学 I」裳華房

[2] 小出昭一郎, 水野幸夫「量子力学演習」裳華房

[3] 小暮陽三「なっとくする演習・量子力学」講談社

[4] 岡崎誠「演習 量子力学 (新訂版)」サイエンス社

[5] Walter Greiner「量子力学概論」シュプリンガー・フェアラーク東京