

量子力学・量子化学ノート

井上 翔太
(北里大学 理学部 化学科)

2022年4月29日

本稿の目的

量子力学・量子化学の基礎的な内容に付随する数式の導出等を、著者の備忘録としてまとめておくのが目的です。一部間違いやミスが含まれる可能性がある旨をご了承ください。

目次

1	波動・粒子二重性	4
1.1	光の波動・粒子二重性	4
1.2	物質の波動・粒子二重性	5
1.3	アインシュタイン-ド・ブロイの関係式	7
2	シュレーディンガー方程式と波動関数	8
2.1	シュレーディンガー方程式	8
2.2	波動関数の解釈	10
3	演算子形式	12
3.1	期待値と固有値	12
3.2	交換関係	13
3.3	エルミート演算子	15
3.4	エーレンフェストの定理	19
3.5	分散と不確定性原理	23
3.6	固有状態	26
4	状態ベクトル	30
4.1	完全規格直交系	30
4.2	ブラ・ケット記法	33
4.3	基底の性質と表示	35
5	一次元ポテンシャルと散乱	42

5.1	無限に深い井戸型ポテンシャル	42
5.2	束縛状態の性質	44
5.3	有限の深さの井戸型ポテンシャル	46
5.4	階段型ポテンシャルにおける散乱	49
5.5	矩形ポテンシャルにおける散乱	51
6	一次元調和振動子	55
6.1	エルミート多項式による解	55
6.2	昇降演算子による解	57
7	水素原子	61
7.1	球対称な系におけるシュレーディンガー方程式	61
7.2	水素原子のハミルトニアン	62
7.3	角度解 (球面調和関数)	63
7.4	エネルギー固有値と動径解	64
7.5	量子数と原子軌道	66
7.6	解の考察	67
7.7	水素型原子	68
8	角運動量とスピン	70
8.1	軌道角運動量	70
8.2	軌道角運動量と球面調和関数	72
8.3	剛体回転子	74
8.4	スピン角運動量	75
8.5	パウリの排他原理	76
8.6	電子スピンの行列表現	77
9	分子軌道法	79
9.1	変分原理	79
9.2	LCAO 近似	80
9.3	クーロン積分・共鳴積分・重なり積分	82
9.4	ヒュッケル法	83
10	ハートリー・フォック近似	86
10.1	多電子原子のハミルトニアン	86
10.2	ハートリー近似	86
10.3	フェルミオンの波動関数	88
10.4	ハートリー・フォック近似	89
10.5	ハートリー・フォック・ローターン方程式	93
11	[補遺] 物理数学のまとめ	95
11.1	波動方程式	95

11.2	フーリエ変換とデルタ関数	96
11.3	ラプラシアン of 球面座標変換	97
11.4	直交多項式	98
11.5	陪多項式	100
11.6	変分原理とラグランジュの未定乗数法	102
12	[参考資料]	104

1 波動・粒子二重性

1.1 光の波動・粒子二重性

光が波であることは、光が干渉や回折といった波に特有の性質を示すことが実験によって確認されている。しかしながら、光の振動数と波長はそれぞれ 10^{14} s^{-1} 、 10^{-7} m のオーダーであり、日頃 m, s のオーダーを用いている我々にとっては到底感知できない。このことから、光は粒子であるとする主張は古来よりなされてきた。

1.1.1 光量子仮説

光の粒子性は、近代ではプランクが光の生み出すエネルギーが振動数の整数倍に制限されるという**エネルギー量子仮説**:

エネルギー量子仮説

$E [\text{J}]$: 光のエネルギー、 $\nu [\text{s}^{-1}]$: 光の振動数 に対して、

$$E = nh\nu \quad (1)$$

ここで n は整数、 $h \simeq 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ は**プランク定数**である。

という事実を発見したことから取りざたされることとなった。それが、次に示すアインシュタインの**光量子仮説**:

光量子仮説

光は $h\nu$ のエネルギーをもった粒子の集まりである。

である。

しかも、この主張には実験事実的な裏付けが存在している。金属に光を当てると電子が飛び出してくるが、振動数が $\nu = \nu_0$ (臨界振動数) よりも小さい光を用いると電子が飛び出してこなくなることが確認されていた。加えて、この時飛び出してくる電子のエネルギーは当てた光の強さに関係ないことも確かめられていた。

このことは、”電子が飛び出すためにはポテンシャル障壁 (**仕事関数**) W を越えなければならないが、そのために必要なエネルギーは $h\nu$ によって与えられるから”と解釈できる。すなわち、光が連続的なエネルギーをもって電子をたたき出しているとするのではなく、 $h\nu$ のエネルギーをもった**光子**の集まりが電子をたたき出していると考えたのである。このことは、次のように定式化できる。

光電効果

$m_e [\text{kg}]$: 電子の質量、 $v [\text{m/s}]$: 電子の飛び出す速度 とすると、

$$\frac{1}{2}m_e v^2 = h\nu - W \quad (2)$$

は電子のもつ最大の運動エネルギーである。ここで $W [\text{J}]$ は**仕事関数**とよばれるポテンシャル障壁である。

1.1.2 コンプトン効果

光が粒子であることの裏付けはもう一つ存在する。コンプトンは電子に X 線を当てたとき、X 線の波長 λ が次のように変化しているとした**コンプトン効果**:

コンプトン効果

散乱前/散乱後の光の波長をそれぞれ λ_i, λ_f [m] とし、 θ : 散乱角、 m_e [kg]: 電子の質量、 c [m/s]: 光の速さとする、

$$\lambda_f - \lambda_i \simeq \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta) \quad (3)$$

が成り立つ。

を発見した。ここで定数 $\frac{h}{m_e c} \simeq 2.426 \times 10^{-12}$ m を**コンプトン波長**というが、この分母は運動量の次元を持ち、光の波長がプランク定数 h を介して運動量を量子化しているという主張に相当する。このことから、光が量子であることがうかがえる。

1.2 物質の波動・粒子二重性

1.2.1 原子における考察

リュードベリは、水素原子が発する光の波長は量子化されているとした**リュードベリの式**:

リュードベリの式

水素原子が発する光の波長 λ [m] に対して、

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad (4)$$

が成り立つ。ここで n, n' は自然数、 $R \simeq 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ は**リュードベリ定数**である。

を実験的に証明したが、ボーアはこの推論を、**量子化条件**および**振動数条件**:

ボーアの量子化条件と振動数条件

r [m]: 軌道半径、 m_e [kg]: 電子の質量、 v [m/s]: 電子の速さ とすると、

$$m_e v r = n \hbar \quad (5)$$

が成り立つ^a。これを量子化条件という (n は整数)。また、異なる二つの軌道のエネルギー準位を $E_n, E_{n'}$ [J] とおくと、

$$|E_n - E_{n'}| = h\nu \quad (6)$$

が成り立つ。これを振動数条件という。

^a \hbar を換算プランク定数といい、 $\hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$ である。

として一般の原子に対して定式化した。量子化条件から、軌道半径 r を物理定数の組み合わせによって推定することができる。電子の運動においては、クーロン力と遠心力が釣り合っているとみて

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r} \quad (7)$$

という式が成り立つ ($e \simeq 1.602 \times 10^{-19}$ C: 電気素量、 $\epsilon_0 \simeq 8.854 \times 10^{-12}$ F m⁻¹: 真空の誘電率)。これを r について解いて

$$r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e v^2} \quad (8)$$

という表式を得るが、ボーアの量子化条件によって v を消去すれば

ボーア半径

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{m_e e^2} \quad (9)$$

は軌道半径である。 $n = 1$ の場合をボーア半径といい、

$$a_0 \equiv \frac{\hbar^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \quad (10)$$

と表す。

を得る。また水素原子に対して適用すると、物理定数の組み合わせとして

$$\frac{m_e k^2}{4\pi\hbar^3 c} = R \quad (k \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}) \quad (11)$$

を得て、リュードベリ定数に一致する。

ボーアは、さらに一般的な閉軌道に対する量子化条件として、次のボーア-ゾンマーフェルトの量子化条件:

ボーア-ゾンマーフェルトの量子化条件

q : 一般化座標、 p : 一般化運動量 に対して

$$\oint pdq = n\hbar \quad (12)$$

が成り立つ。

を打ち立てた。左辺 $\oint pdq$ は位相空間上の閉領域の面積であり、**作用変数**ともよばれる。調和振動子の系においては、その角振動数 ω [s⁻¹] に対して

$$\oint pdq = n\hbar = 2\pi \frac{E}{\omega} \quad (13)$$

をみたし、エネルギー量子仮説を再現する。

1.2.2 ド・ブロイの式

ド・ブロイはコンプトン効果などの実験的事実から、光の波動/粒子二重性のアナロジーとして”物質は波でもある(ド・ブロイ波)”という考えを打ち立て、次のド・ブロイの式:

ド・ブロイの式

p [kg·m/s]: 粒子の運動量、 λ [m]: ”粒子の波長” とすると、

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (14)$$

が成り立つ。

を提唱した。これをボーアの量子化条件に代入すると

$$2\pi r = n\lambda \quad (15)$$

となって、ボーアの量子化条件は電子が波動性をもつことを示したことになる。

1.3 アインシュタイン-ド・ブロイの関係式

光と物質の波動/粒子二重性の議論は、光や電子のもつエネルギーや運動量はプランク定数 h を介して量子化されているとしたアインシュタイン-ド・ブロイの関係式:

アインシュタイン-ド・ブロイの関係式

$$E = h\nu, \quad p = \frac{h}{\lambda} \quad (16)$$

としてまとめられる。このことから、エネルギーや運動量といった力学変数は振動数や波長といった波に特有の物理量との対応が付くことになる。この定式化は量子力学と古典力学を結びつける重要な関係であり、古典力学の法則にプランク定数 h を付け加えることが、量子力学の法則への入り口となっているのである。

2 シュレーディンガー方程式と波動関数

2.1 シュレーディンガー方程式

アインシュタイン-ド・ブロイの関係式によって、波に関係する物理量からエネルギーや運動量を得られることがわかった。ここから、波の運動を表す方程式である**波動方程式**:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad (17)$$

をベースにすることで、量子力学における運動方程式を再現できることが示唆される。

一次元の平面波は、振動数を ν 、波長を λ とすると x, t の関数として

$$\psi(x, t) = \cos\left(2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right)\right) \quad \text{or} \quad \sin\left(2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right)\right) \quad (18)$$

と表される*1が、これはどちらも波動方程式を満たす解ではない。したがって、虚数単位 i を導入したうえで線形結合を取って

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= A \cos\left(2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right)\right) + iA \sin\left(2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right)\right) \\ &= A \exp\left(2\pi i\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right)\right) \end{aligned} \quad (19)$$

とするのが適当である (A は任意の複素定数)。アインシュタイン-ド・ブロイの関係式を代入して ν, λ を消去すると、

$$\psi(x, t) = A \exp\left(\frac{i}{\hbar}(px - Et)\right) \quad (20)$$

を得る。

求めたいものは運動方程式であるから、運動エネルギー $\frac{p^2}{2m}$ およびポテンシャルエネルギー $V(x)$ によるエネルギー保存則:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad (21)$$

が成り立っていなければならない。 $\psi = \psi(x, t)$ の x 二階微分および t 微分を求めると、 p^2, E を抽出できることから

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} &= -\frac{p^2}{\hbar^2} \psi(x, t) \\ \frac{\partial \psi}{\partial t} &= -i \frac{E}{\hbar} \psi(x, t) \end{aligned} \quad (22)$$

となるが、それぞれ変形して

*1 波数 $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ [m⁻¹] および角振動数 $\omega = 2\pi\nu$ [s⁻¹] を用いて $\psi(x, t) = \cos(kx - \omega t)$ or $\sin(kx - \omega t)$ と表してもよい。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{p^2}{2m} \psi(x, t) \quad (23)$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = E\psi(x, t)$$

となる。ポテンシャルエネルギーの項 $V(x)\psi(x, t)$ を加えてエネルギー保存則を再現すると、量子力学の基礎方程式であるシュレーディンガー方程式:

$$\therefore i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi(x, t) \quad (24)$$

を得る。

三次元への拡張は容易である。座標変数を位置ベクトル $\mathbf{r} \equiv (x, y, z)$ で表せば、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (25)$$

を得る*2。解となる波動関数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ は、運動量ベクトル $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$ を用いて

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A \exp\left(\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)\right) \quad (26)$$

と表される。

シュレーディンガー方程式において、右辺の波動関数に掛かっている運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和はしばしばエネルギー演算子であるハミルトニアン \hat{H} として表現される。これを用いてかいた一般的なシュレーディンガー方程式は、

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi \quad (27)$$

となる。上式が定常状態であった場合、即ち波動関数が時間を含まない場合について考えてみる。波動関数 $\psi(x, t)$ が空間部分 $\phi(x)$ と時間部分 $\exp(-\frac{i}{\hbar} Et)$ に変数分離できたとする。このときのシュレーディンガー方程式は

$$i\hbar \phi(x) \frac{\partial}{\partial t} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right) \hat{H} \phi(x) \quad (28)$$

となって、左辺を計算して整理すると

$$\therefore \hat{H} \phi(x) = E\phi(x) \quad (29)$$

を得る。これは**固有値方程式**の形をしていることから、量子力学における定常状態はエネルギー固有値 E に対応することがわかる。

*2 ∇^2 はラプラシアン (ベクトル微分演算子) $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2}$ である。

シュレーディンガー方程式

(一次元)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi(x, t)$$

(三次元)

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

(ハミルトニアンを用いた表現)

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi$$

(定常状態)

$$\hat{H} \psi = E \psi$$

2.2 波動関数の解釈

2.2.1 確率解釈

シュレーディンガー方程式の解である**波動関数** ψ は複素数に値を持つ関数であるが、その物理的意味はどうか。これは光子（電磁波）とのアナロジーとして考えることができる。電磁場と光子の個数密度の間には、次の比例関係:

$$\frac{1}{2} \varepsilon_0 |\mathbf{E}|^2 + \frac{1}{2\mu_0} |\mathbf{H}|^2 \propto (\text{光子の個数密度}) \quad (30)$$

が成り立っているが、波動関数 ψ についても同じように

$$(\text{Re } \psi)^2 + (\text{Im } \psi)^2 = |\psi|^2 \propto (\text{粒子の個数密度}) \quad (31)$$

であるという予想ができる。すなわち、光子に電場 \mathbf{E} および磁場 \mathbf{H} という波動的描像が対応しているならば、(一般の) 粒子に対応する波動的描像は波動関数 ψ であるという主張である。このことから、ある座標における波動関数の絶対値の二乗 $|\psi|^2$ は、粒子がある範囲に存在する確率密度を表すと考えられる。このような解釈を、波動関数の**確率解釈**^{*3}といい、ボルンが提唱した。

具体的な定式化を一次元で考える。粒子がある区間 $x_1 < x < x_2$ に存在する確率 $P(x_1 < x < x_2)$ は、確率密度が $|\psi(x)|^2$ である^{*4}ということから

$$P(x_1 < x < x_2) = \int_{x_1}^{x_2} |\psi(x)|^2 dx \quad (32)$$

*3 コペンハーゲン解釈や、ボルンの解釈ともいう。

*4 簡単のため、波動関数の時間依存性を省いて考える場合がある。

で計算できる。つまり座標 x はここでは確率変数であり、測定のたびに異なる値をとる。ただし、確率変数がとりうる値の全区間 D *⁵にわたった積分は、確率の総和が 1 とならなければならないから

$$\sum_D P = \int_D |\psi(x)|^2 dx = 1 \quad (33)$$

が要請されるが、ここで全区間 D での積分が

$$\int_D |\psi(x)|^2 dx = N \quad (34)$$

と計算されたならば、波動関数を積分の値が 1 となるように定数倍する必要がある。すなわち、新しい波動関数を

$$\phi(x) \equiv \frac{1}{\sqrt{N}}\psi(x) \quad (35)$$

と定め、 ϕ について全区間で積分をとると、

$$\int_D |\phi(x)|^2 dx = \frac{1}{N} \int_D |\psi(x)|^2 dx = 1 \quad (36)$$

となって、要請をみたす。このような操作は波動関数の規格化とよばれる。

波動関数の確率解釈

波動関数 $\psi(x)$ に対して、絶対値の二乗 $|\psi(x)|^2$ は粒子が存在する確率密度を表し、規格化された波動関数 $\phi(x)$ に対して

$$\int_D |\phi(x)|^2 dx = 1 \quad (37)$$

が成り立つ。

2.2.2 状態と重ね合わせの原理

波動関数そのものは、一つの（量子力学的）状態として公理的に理解され、それは”系がとりうるさまざまな運動状態が、潜在的に重ね合わせられたもの”であると考えられる。ここでひとたび波動関数を観測すると、状態は確率分布にしたがって特定の一つに収束するとされ、このような現象は**波動関数の収縮**とよばれる。

また、ある状態を表す波動関数 ψ は、別の状態を表す波動関数 $\psi_1, \psi_2, \psi_3 \dots$ の線形結合として表せる：

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 \dots \quad (38)$$

これは波の重ね合わせに対応し、**重ね合わせの原理**である。つまり、ある状態を”状態の組み合わせ”として構成することができる。

このような公理的仮説から、量子力学では”観測によってどのような状態が再現されるか”を予測する確率までしか計算が及ばないとされている。

*⁵ 波動関数が”宇宙全体に拡がっている”ならば $D = \{x | -\infty < x < \infty\}$ であるが、束縛を受けている系では波動関数の拡がり制限されるため、その限りでない。そのような意味において、今後は基本的に \sum や \int のとりうる範囲を明示しない。

3 演算子形式

量子力学における力学変数はおもに波動関数であり、古典力学における物理量は、量子力学においては波動関数に作用する**演算子**^{*6}として表現される。例えば、座標 x 、運動量 p 、エネルギー（ハミルトニアン） H の演算子は、一次元では次のように表せることが知られている。

座標・運動量・エネルギーの演算子（一次元）

物理量	演算子
座標 x	$\hat{x} \equiv x$
運動量 p	$\hat{p} \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$
エネルギー H	$\hat{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$

(39)

3.1 期待値と固有値

3.1.1 期待値

一般に、ある確率変数 X の離散的な**期待値** $\langle X \rangle$ は、 X が値 X_i をとる確率を $P(X_i)$ とすると

$$\langle X \rangle = \sum_i P(X_i) X_i \quad (40)$$

で定義される。対して、連続的な期待値は確率変数 X と確率密度関数 $p(X)$ を用いて

$$\langle X \rangle = \int p(X) X dX \quad (41)$$

で定義される。ここで確率密度関数は $|\psi|^2 = \psi^* \psi$ であるから、これに演算子 \hat{A} をかけたものが対応する物理量の期待値 $\langle \hat{A} \rangle$ となる。

期待値

演算子 \hat{A} に対応する物理量 A の期待値 $\langle \hat{A} \rangle$ は、規格化された波動関数 $\psi = \psi(x, t)$ を用いて

$$\langle \hat{A} \rangle \equiv \int \psi^* \hat{A} \psi dx \quad (42)$$

と表される^a。

^a 記号 * は複素共役を表す。

^{*6} ここで演算子は**線形性**をもつものに限る（波動関数 $\psi = \psi(x, t)$, $\phi = \phi(x, t)$ と任意定数 α, β に対して $\hat{A}(\alpha\psi + \beta\phi) = \alpha(\hat{A}\psi) + \beta(\hat{A}\phi)$ をみたすような \hat{A} ）。また演算子は、しばしば物理量の記号にハットをつけて表される。

3.1.2 固有値と固有関数

演算子 \hat{A} において、ある波動関数 ψ との間に次の方程式が成り立っていたとする:

固有値方程式

$$\hat{A}\psi = \alpha\psi \quad (\psi \neq 0) \quad (43)$$

このとき、そのような波動関数 ψ を \hat{A} の固有関数^{*7}、定数 α を \hat{A} の固有値という。固有値は期待値と深いかわりがある。固有値方程式を期待値の定義式に代入^{*8}すると、

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi dx = \int \psi^* \alpha \psi dx = \alpha \int |\psi|^2 dx = \alpha \quad (44)$$

最後の等号において確率の総和が 1 となることを用いている。以上の結果から、演算子 \hat{A} の固有関数で求めた期待値 $\langle \hat{A} \rangle$ と、その固有関数が属する固有値 α は等しくなる。

期待値と固有値

ある演算子に対して、その固有関数を与える期待値と固有値は等しい。

3.2 交換関係

3.2.1 交換関係とその性質

解析力学においては、正準変数 (x_i, p_i) ($i = 1, 2, \dots, n$) を含む任意関数 $A(x, p, t), B(x, p, t)$ に対する演算子として、ポアソン括弧:

$$\{A, B\} \equiv \frac{\partial A}{\partial x_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial B}{\partial x_i} \quad (45)$$

が存在していたが、上式のアナロジーとして、対応する演算子 \hat{A}, \hat{B} で定義した次の式は (量子力学的) 交換関係^{*9}とよばれる:

交換関係

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (46)$$

とくに \hat{A}, \hat{B} が交換する (可換である) とき、交換関係は次のようになることが容易に分かる:

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A} \Leftrightarrow [\hat{A}, \hat{B}] = 0 \quad (47)$$

また交換関係は、ポアソン括弧と同様に次の性質を満たす^{*10}。(証明略)

^{*7} 固有状態とも表現される。

^{*8} ここでの代入操作は、波動関数を規格化してから行う。

^{*9} 交換関係に対し、 $\{\hat{A}, \hat{B}\} \equiv \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$ は反交換関係とよばれる。

^{*10} $f(\hat{B})$ とは、" $f(x)$ を無限級数 (テイラー級数) の形に表し、 \hat{B} を代入したもの " である ($f(\hat{B}) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i \hat{B}^i$)。有名なものは、演算子 \hat{A} を正方行列とみなして定義される行列指数関数 $e^{\hat{A}}$ がある。

交換関係の性質

1. $[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}]$ (反対称性)
2.
$$\begin{cases} [\alpha\hat{A} + \beta\hat{B}, \hat{C}] = \alpha[\hat{A}, \hat{C}] + \beta[\hat{B}, \hat{C}] \\ [\hat{A}, \alpha\hat{B} + \beta\hat{C}] = \alpha[\hat{A}, \hat{B}] + \beta[\hat{A}, \hat{C}] \end{cases}$$
 (双線形性)
3.
$$\begin{cases} [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \\ [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} \end{cases}$$
 (積の微分則) (48)
4. $[\hat{A}, f(\hat{B})] = \frac{df}{dx}(\hat{B})[\hat{A}, \hat{B}]$ (連鎖律)
5. $[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0$ (ヤコビの恒等式)

座標と運動量の交換関係は特に重要である。交換関係を波動関数 ψ に作用させた形でかけば

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{p}]\psi &= \left[x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right] \psi \\ &= -i\hbar x \frac{\partial \psi}{\partial x} + i\hbar \frac{\partial (x\psi)}{\partial x} \\ &= -i\hbar x \frac{\partial \psi}{\partial x} + i\hbar x \frac{\partial \psi}{\partial x} + i\hbar \frac{\partial x}{\partial x} \psi \\ &= i\hbar \psi \end{aligned} \quad (49)$$

となって、この交換関係は定数 $i\hbar$ となる。これを**正準交換関係**という。

正準交換関係

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \quad (50)$$

多自由度への拡張は容易であり、クロネッカーのデルタ δ_{ij} ^{*11}を付け加えて

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij} \quad (51)$$

となる。

3.2.2 正準量子化とハイゼンベルグ描像

正準変数 (x_i, p_i) に対するポアソン括弧は、以下のように計算される:

$$\begin{cases} \{x_i, x_j\} \equiv \frac{\partial x_i}{\partial x_i} \frac{\partial x_j}{\partial p_i} - \frac{\partial x_i}{\partial p_i} \frac{\partial x_j}{\partial x_i} = 0 \\ \{p_i, p_j\} \equiv \frac{\partial p_i}{\partial x_i} \frac{\partial p_j}{\partial p_i} - \frac{\partial p_i}{\partial p_i} \frac{\partial p_j}{\partial x_i} = 0 \\ \{x_i, p_j\} \equiv \frac{\partial x_i}{\partial x_i} \frac{\partial p_j}{\partial p_i} - \frac{\partial x_i}{\partial p_i} \frac{\partial p_j}{\partial x_i} = \delta_{ij} \end{cases} \quad (52)$$

^{*11} δ_{ij} をクロネッカーのデルタといい、添字 i, j について $i \neq j$ ならば 0 を、 $i = j$ ならば 1 を返す量である。

このうち、一番下の式と多自由度での正準交換関係を比較すれば、

$$i\hbar\{x_i, p_j\} = [\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij} \quad (53)$$

となって、正準変数の関数 $A(x, p, t), B(x, p, t)$ を演算子へ変換する方法として、ポアソン括弧と交換関係の対応原理である正準量子化の方法が導かれる:

正準量子化による対応原理

$$i\hbar\{A, B\} = [\hat{A}, \hat{B}] \quad (54)$$

この対応関係を、 $A(x, p)$ とハミルトニアン $H(x, p)$ のポアソン括弧に対して成り立つ次の式:

$$\frac{dA}{dt} = \{A, H\} \quad (55)$$

に対して適用すると、形式的にハイゼンベルグ方程式:

ハイゼンベルグ方程式

$$i\hbar\frac{d\hat{A}_H}{dt} = [\hat{A}_H, \hat{H}] \quad (56)$$

を得る。ハイゼンベルグ方程式はシュレーディンガー方程式と等価な式であるが、シュレーディンガー方程式では波動関数 ψ が時間発展するのに対し、ハイゼンベルグ方程式では演算子 \hat{A}_H が時間発展するという違いがある。前者をシュレーディンガー描像、後者をハイゼンベルグ描像という。

ハイゼンベルグ描像での演算子 \hat{A}_H とシュレーディンガー描像での演算子 \hat{A}_S (今まで単に \hat{A} としてきたもの) の間には、

$$\hat{A}_H = \hat{U}^\dagger \hat{A}_S \hat{U} \quad (57)$$

の関係がある。ここで \hat{U} は

$$\hat{U} \equiv \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) \quad \left(\hat{U}^\dagger = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)\right) \quad (58)$$

で定義されるユニタリ演算子^{*12}であり、時間発展演算子という。

このような演算子のうち、もっとも代表的なものは行列であり、ハイゼンベルグ描像による量子力学は無限次元行列を用いた行列力学として定式化されている。ただし以降、単に演算子というときはシュレーディンガー描像での演算子 \hat{A}_S を指すこととする。

3.3 エルミート演算子

3.3.1 エルミート演算子の定義

ある演算子 \hat{A} に対して、そのエルミート共役^{*13} \hat{A}^\dagger を次で表す。

^{*12} ユニタリ演算子とは、自身の逆演算子とエルミート共役 (記号†で表される) が等しい演算子をいう。

^{*13} エルミート共役は複素共役を拡張した概念であり、行列に対しては複素共役と転置をとる操作になる。また波動関数に対するエルミート共役は複素共役となる ($\psi^\dagger = \psi^*$)。

エルミート共役

演算子 \hat{A} と波動関数 $\psi(x), \phi(x)$ に対して、次の式:

$$\int \phi^* \hat{A} \psi dx = \int \psi^* \hat{A}^\dagger \phi dx \quad (59)$$

をみたす演算子 \hat{A}^\dagger を \hat{A} のエルミート共役という。

ここで演算子 \hat{A} がそのエルミート共役 \hat{A}^\dagger と等しい、即ち $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ であったとき、そのような演算子はとくにエルミート演算子^{*14}とよばれる。

エルミート演算子

演算子 \hat{A} とそのエルミート共役 \hat{A}^\dagger に対して、

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger \quad (60)$$

であるとき \hat{A} をエルミート演算子といい、波動関数 $\psi(x), \phi(x)$ に対して、

$$\int \phi^* \hat{A} \psi dx = \left(\int \psi^* \hat{A} \phi dx \right)^* \quad (61)$$

をみたす。

ここで、波動関数 $\psi = \psi(x, t), \phi = \phi(x, t)$ に対する次の式は、波動関数の内積とよばれる:

$$\int \phi^* \psi dx = \left(\int \psi^* \phi dx \right)^* \quad (62)$$

ベクトルの内積とのアナロジーで、波動関数の内積の値が0となるときの直交するといひ、波動関数の自身との内積、すなわち絶対値(ノルム)が1であるときは規格化されているという。上式から、エルミート演算子 \hat{A} と波動関数 ψ に対するエルミート共役について

$$(\hat{A}\psi)^\dagger = \psi^* \hat{A}^\dagger \quad (63)$$

であることがわかる。

3.3.2 エルミート演算子の性質

エルミート演算子に対して、固有値方程式を考える。このとき、次の性質が成り立つ。

エルミート演算子の性質

1. 固有値は実数である。
2. 異なる固有値に属する固有関数は直交する。

(証明) エルミート演算子 \hat{A} に対する固有値方程式を、

^{*14} $\hat{A} = -\hat{A}^\dagger$ をみたすような演算子は反エルミートであるという。反エルミートな演算子に対し虚数単位 i を掛けると、エルミート演算子となる。

$$\begin{aligned}\hat{A}\psi &= \alpha_1\psi \\ \hat{A}\phi &= \alpha_2\phi\end{aligned}\quad (\psi, \phi \neq 0, \alpha_1 \neq \alpha_2) \quad (64)$$

で定める。

1. 上の方程式の両辺に ψ^* を掛けて積分すると、

$$\int \psi^* \hat{A}\psi dx = \alpha_1 \quad (65)$$

であるが、 \hat{A} がエルミート演算子であることから

$$\int \psi^* \hat{A}\psi dx = \left(\int \psi^* \hat{A}\psi dx \right)^* = \alpha_1^* \quad (66)$$

でもある。よって、

$$\therefore \alpha_1 = \alpha_1^* \quad (67)$$

より α_1 は実数である。

2. エルミート演算子の定義式:

$$\int \phi^* \hat{A}\psi dx = \left(\int \psi^* \hat{A}\phi dx \right)^*$$

に対して、それぞれに固有値方程式を代入して

$$\alpha_1 \int \phi^* \psi dx = \left(\alpha_2 \int \psi^* \phi dx \right)^* = \alpha_2 \int \phi^* \psi dx \quad (68)$$

を得る。したがって

$$(\alpha_1 - \alpha_2) \int \phi^* \psi dx = 0 \quad (69)$$

であるが、ここで $\alpha_1 \neq \alpha_2$ であることから、上式が成り立つためには

$$\therefore \int \phi^* \psi dx = 0 \quad (70)$$

が要請される。ゆえに、異なる固有値に属する波動関数 ψ, ϕ は直交する。

3.3.3 物理量とエルミート演算子

エルミート演算子について、次の重要な決まりがある。

物理量とエルミート演算子

量子力学では、物理量^aはエルミート演算子として表現される。

^a より正確にはオブザーバブルという。

実際に、座標・運動量・エネルギーの演算子がエルミート性をもつかを確かめる。波動関数を $\psi = \psi(x)$, $\phi = \phi(x)$ とすると、まず座標 \hat{x} について、 $x^* = x$ であることから

$$\begin{aligned} \int \phi^* \hat{x} \psi dx &= \int \phi^* x \psi dx \\ &= \left(\int \psi^* x \phi dx \right)^* \\ &= \left(\int \psi^* \hat{x} \phi dx \right)^* \end{aligned} \quad (71)$$

と変形できる。したがって \hat{x} はエルミートである。次に運動量 \hat{p} について、部分積分を用いて

$$\begin{aligned} \int \phi^* \hat{p} \psi dx &= \int \phi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi dx \\ &= -i\hbar [\phi^* \psi] - \int \psi \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \phi^* dx \\ &= \int \psi \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \phi^* dx \\ &= \left(\int \psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \phi dx \right)^* \\ &= \left(\int \psi^* \hat{p} \phi dx \right)^* \end{aligned} \quad (72)$$

と変形できる^{*15}ことから、 \hat{p} もエルミートである。最後に、エネルギー \hat{H} については、 $V^* = V$ に注意して部分積分を二回用いると

$$\begin{aligned} \int \phi^* \hat{H} \psi dx &= \int \phi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V \right) \psi dx \\ &= \int \phi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \psi dx + \int \phi^* V \psi dx \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\phi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right] - \int \frac{\partial \phi^*}{\partial x} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi dx + \int \phi^* V \psi dx \\ &= \int \frac{\partial \phi^*}{\partial x} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi dx + \int \phi^* V \psi dx \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left[\psi \frac{\partial \phi^*}{\partial x} \right] - \int \psi \left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \phi^* dx + \int \phi^* V \psi dx \\ &= \int \psi \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \phi^* dx + \int \phi^* V \psi dx \\ &= \left(\int \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \phi dx \right)^* + \left(\int \psi^* V \phi dx \right)^* \\ &= \left(\int \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V \right) \phi dx \right)^* \\ &= \left(\int \psi^* \hat{H} \phi dx \right)^* \end{aligned} \quad (73)$$

^{*15} 部分積分第一項は、波動関数 ψ, ϕ が積分を考えている区間の両端で0になるという境界条件によって消えている (表面項を無視している)。

であるから、 \hat{H} もエルミートであることが示された。以降、単に”演算子”というときは基本的にエルミート演算子を指すものとする。

3.4 エーレンフェストの定理

3.4.1 エーレンフェストの定理

ある演算子 \hat{A} が与える期待値 $\langle \hat{A} \rangle$ の時間変化:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \frac{d}{dt} \int \psi^* \hat{A} \psi dx \quad (74)$$

を考える。微分と積分の交換をすると、

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle &= \int \frac{\partial}{\partial t} (\psi^* \hat{A} \psi) dx \\ &= \int \left(\psi^* \hat{A} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \hat{A} \psi \right) dx \end{aligned} \quad (75)$$

と計算できる^{*16}。ここでシュレーディンガー方程式およびそのエルミート共役:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \psi, \quad \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \psi^* \hat{H} \quad (76)$$

を代入すると、

$$\begin{aligned} \int \left(\psi^* \hat{A} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \hat{A} \psi \right) dx &= -\frac{i}{\hbar} \int \left(\psi^* \hat{A} \hat{H} \psi - \psi^* \hat{H} \hat{A} \psi \right) dx \\ &= -\frac{i}{\hbar} \int \psi^* [\hat{A}, \hat{H}] \psi dx \\ &= -\frac{i}{\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle \end{aligned} \quad (77)$$

を得る。結局、次のエーレンフェストの定理:

エーレンフェストの定理

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle \quad (78)$$

を得る。

3.4.2 座標・運動量におけるエーレンフェストの定理

座標 \hat{x} および運動量 \hat{p} についてエーレンフェストの定理を適用することを考える。まず座標 \hat{x} について、

^{*16} シュレーディンガー描像での演算子 \hat{A} は時間に陽に依存しないことに注意。また \hat{A} に微分演算子 $\frac{\partial}{\partial x}$ が含まれる場合、偏微分の順序交換を仮定することで \hat{A} と $\frac{\partial}{\partial t}$ の作用順を交換している。

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle &= \langle [\hat{x}, \hat{H}] \rangle \\
&= \int (\psi^* \hat{x} \hat{H} \psi - \psi^* \hat{H} \hat{x} \psi) dx \\
&= \int \psi^* x \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V \right) \psi dx - \int \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V \right) x \psi dx
\end{aligned} \tag{79}$$

を得る。ここで上式第一項および第二項の積分からポテンシャルエネルギー V の項を分離すると

$$\begin{aligned}
\int \psi^* x \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V \right) \psi dx &= \int \psi^* x \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \psi dx + \int \psi^* x V \psi dx \\
- \int \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V \right) x \psi dx &= - \int \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) x \psi dx - \int \psi^* x V \psi dx
\end{aligned} \tag{80}$$

となるから、 V の項はキャンセルして

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle &= \int \psi^* x \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \psi dx - \int \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) x \psi dx \\
&= \frac{1}{2m} \int \left(\psi^* x \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \psi - \psi^* \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) x \psi \right) dx
\end{aligned} \tag{81}$$

となる。ここで運動量の二乗 \hat{p}^2 ^{*17} について

$$\begin{aligned}
\hat{p}^2 &= \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \\
&= -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}
\end{aligned} \tag{82}$$

であることから、交換関係を用いて

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle = \frac{1}{2m} \langle [\hat{x}, \hat{p}^2] \rangle \tag{83}$$

と表すことができる。交換関係 $[\hat{x}, \hat{p}^2]$ を波動関数に作用させて積の微分則を用いると、

$$\begin{aligned}
[\hat{x}, \hat{p}^2] \psi &= (\hat{p}[\hat{x}, \hat{p}] + [\hat{x}, \hat{p}]\hat{p}) \psi \\
&= \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (i\hbar) + i\hbar \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \right) \psi \\
&= 2\hbar^2 \frac{\partial}{\partial x} \psi
\end{aligned} \tag{84}$$

となる（途中で正準交換関係を用いた）。したがって、

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle &= \frac{1}{2m} \left\langle 2\hbar^2 \frac{\partial}{\partial x} \right\rangle \\
&= \frac{1}{2m} \int \psi^* \left(2\hbar^2 \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi dx
\end{aligned} \tag{85}$$

^{*17} これはエルミートではない。

となつて、両辺を $i\hbar$ で割れば

$$\begin{aligned}\therefore \frac{d}{dt}\langle \hat{x} \rangle &= \frac{1}{m} \int \psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi dx \\ &= \frac{1}{m} \langle \hat{p} \rangle\end{aligned}\tag{86}$$

を得る。これは古典力学における運動量の定義:

$$p = m \frac{dx}{dt}$$

を期待値によって再現している。

運動量 \hat{p} については、

$$\begin{aligned}i\hbar \frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle &= \langle [\hat{p}, \hat{H}] \rangle \\ &= \int \psi^* \left[\hat{p}, -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V \right] \psi dx\end{aligned}\tag{87}$$

とかけるが、 \hat{p}^2 を代入して整理すれば、

$$\begin{aligned}i\hbar \frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle &= \int \psi^* \left[\hat{p}, \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + V \right] \psi dx \\ &= \int \psi^* \left(\frac{1}{2m} \hat{p} \hat{p}^2 + \hat{p} V - \frac{1}{2m} \hat{p}^2 \hat{p} - V \hat{p} \right) \psi dx \\ &= \frac{1}{2m} \int \psi^* [\hat{p}, \hat{p}^2] \psi dx + \int \psi^* (\hat{p} V - V \hat{p}) \psi dx\end{aligned}\tag{88}$$

となる。交換関係 $[\hat{p}, \hat{p}^2]$ を計算すると、自明に

$$[\hat{p}, \hat{p}^2] \psi = (\hat{p}[\hat{p}, \hat{p}] + [\hat{p}, \hat{p}]\hat{p}) \psi = 0\tag{89}$$

であるから、第二項のみが残って

$$\begin{aligned}i\hbar \frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle &= \int \psi^* (\hat{p} V - V \hat{p}) \psi dx \\ &= \int (\psi^* \hat{p} (V \psi) - \psi^* V \hat{p} \psi) dx\end{aligned}\tag{90}$$

となる。ここで

$$\hat{p}(V\psi) = -i\hbar \left(V \frac{\partial \psi}{\partial x} + \psi \frac{\partial V}{\partial x} \right)\tag{91}$$

を代入して計算すれば、

$$\begin{aligned}i\hbar \frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle &= \int (\psi^* \hat{p} (V \psi) - \psi^* V \hat{p} \psi) dx \\ &= -i\hbar \int \left(\psi^* V \frac{\partial \psi}{\partial x} + \psi^* \psi \frac{\partial V}{\partial x} - \psi^* V \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) dx \\ &= i\hbar \int \psi^* \left(-\frac{\partial V}{\partial x} \right) \psi dx\end{aligned}\tag{92}$$

を得て、両辺を $i\hbar$ で割れば

$$\begin{aligned}\therefore \frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle &= \int \psi^* \left(-\frac{\partial V}{\partial x} \right) \psi dx \\ &= - \left\langle \frac{dV}{dx} \right\rangle\end{aligned}\tag{93}$$

となる。これは古典力学におけるニュートンの運動方程式:

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{dV}{dx}$$

を期待値によって再現している。

座標・運動量におけるエーレンフェストの定理

古典力学において力学変数がみたす方程式は、量子力学においては

$$m \frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle = \langle \hat{p} \rangle, \quad \frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle = - \left\langle \frac{dV}{dx} \right\rangle$$

のように期待値として成立する。

3.4.3 確率流れ密度と連続の式

演算子の期待値の時間発展ではなく、確率そのものの時間発展:

$$\frac{d}{dt} \int |\psi|^2 dx = \int \frac{d|\psi|^2}{dt} dx\tag{94}$$

を考える。同じように、シュレーディンガー方程式およびその複素共役:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V \right) \psi, \quad \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V \right) \psi^*\tag{95}$$

を代入すると、 V の項はキャンセルして

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \int \psi^* \psi dx &= \int \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi \right) dx \\ &= -\frac{i}{\hbar} \int \left(\psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \psi - \psi \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \psi^* \right) dx \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int \left(\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} \psi \right) dx \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int \frac{\partial}{\partial x} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi \right) dx\end{aligned}\tag{96}$$

を得る。ここで、**確率流れ密度** $J = J(x, t)$ を

確率流れ密度

$$J(x, t) \equiv -\frac{i\hbar}{2m} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi \right)\tag{97}$$

で定義すると、結局

$$\int \frac{d|\psi|^2}{dt} dx = - \int \frac{dJ}{dx} dx \quad (98)$$

となって、次の連続の式:

連続の式

$$\frac{d|\psi|^2}{dt} = - \frac{dJ}{dx} \quad (99)$$

を得る。連続の式は電荷保存則の式と全く同じ表式であり、これが成り立つことは $J(x, t)$ が確率に対する”流束の密度”として機能していることを示す。

3.5 分散と不確定性原理

3.5.1 分散

確率変数 X が値 X_i ($i = 1, 2, \dots$) をとる確率を $P(X_i)$ 、その期待値を $\langle X \rangle$ とおくと、離散的な分散 $V(X)$ は次で定義される:

$$\begin{aligned} V(X) &= \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle \\ &= \sum_i P(X_i) (X_i - \langle X \rangle)^2 \end{aligned} \quad (100)$$

以上を踏まえて、演算子 \hat{A} に対する期待値を $\langle \hat{A} \rangle$ で定めるとき、分散 $V(\hat{A})$ を計算すると、

$$\begin{aligned} V(\hat{A}) &= \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \rangle \\ &= \int \psi^* (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \psi dx \\ &= \int |(\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) \psi|^2 dx \end{aligned} \quad (101)$$

となる。この平方根をとれば標準偏差となる。

標準偏差の意味するところは”確率変数がかかる値のばらつき具合”であるが、演算子 \hat{A} は測定によって

$$\hat{A}\psi = \alpha\psi$$

と、ある値 (固有値) α を確率にしたがって返す。つまり、標準偏差の物理的な意味は”物理量の値のばらつき具合^{*18}” $\Delta\alpha$ であるから、次のことが言える:

^{*18} これは測定誤差という意味ではなく、”原理的なばらつき”である。

分散

演算子 \hat{A} が測定によってある固有値 α を返すとき、そのばらつき具合を $\Delta\alpha$ とおくと

$$(\Delta\alpha)^2 = \int |(\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) \psi|^2 dx \quad (102)$$

が成り立つ。

3.5.2 不確定性原理

座標 \hat{x} と運動量 \hat{p} の、波動関数 $\psi(x)$ に対する分散を考える:

$$(\Delta x)^2 = \int |(\hat{x} - \langle \hat{x} \rangle) \psi|^2 dx \quad (103)$$

$$(\Delta p)^2 = \int |(\hat{p} - \langle \hat{p} \rangle) \psi|^2 dx$$

簡単のために、

$$\psi_x \equiv (\hat{x} - \langle \hat{x} \rangle) \psi, \quad \psi_p \equiv (\hat{p} - \langle \hat{p} \rangle) \psi \quad (104)$$

として、新たな波動関数 ϕ を次のように構成する:

$$\phi = \psi_x - c\psi_p \quad (c \text{ は複素定数}) \quad (105)$$

ここで波動関数の絶対値の二乗は確率となることから、

$$\begin{aligned} & \int \phi^* \phi dx \\ &= \int |\psi_x - c\psi_p|^2 dx \\ &= \int (\psi_x - c\psi_p)^* (\psi_x - c\psi_p) dx \\ &= \int |\psi_x|^2 dx + |c|^2 \int |\psi_p|^2 dx - c \int \psi_x^* \psi_p dx - c^* \int \psi_p^* \psi_x dx \\ &\geq 0 \end{aligned} \quad (106)$$

が成り立つ。ここで任意の実数 k を用いて $c = ik$ とおく (c は純虚数とならなくてはならない) と、

$$\begin{aligned} & k^2 \int |\psi_p|^2 dx - ik \left(\int \psi_x^* \psi_p dx - \int \psi_p^* \psi_x dx \right) + \int |\psi_x|^2 dx \\ &= k^2 (\Delta p)^2 - ik \int (\psi_x^* \psi_p - \psi_p^* \psi_x) dx + (\Delta x)^2 \\ &\geq 0 \end{aligned} \quad (107)$$

と、 k に関する二次不等式となる。ここで k の項について、

$$\begin{aligned}
& \int (\psi_x^* \psi_p - \psi_p^* \psi_x) dx \\
&= \int (\psi^* (\hat{x} - \langle \hat{x} \rangle) (\hat{p} - \langle \hat{p} \rangle) \psi - \psi^* (\hat{p} - \langle \hat{p} \rangle) (\hat{x} - \langle \hat{x} \rangle) \psi) dx \\
&= \int \psi^* [\hat{x} - \langle \hat{x} \rangle, \hat{p} - \langle \hat{p} \rangle] \psi dx \\
&= \langle [\hat{x} - \langle \hat{x} \rangle, \hat{p} - \langle \hat{p} \rangle] \rangle \\
&= \langle [\hat{x}, \hat{p}] \rangle \\
&= i\hbar
\end{aligned} \tag{108}$$

である*19から、求める二次不等式は結局

$$(\Delta p)^2 k^2 + \hbar k + (\Delta x)^2 \geq 0 \tag{109}$$

となる。 $(\Delta p)^2 \geq 0$ と、上式が任意の k について成り立たなければならないことを考えれば、判別式を D として

$$D = \hbar^2 - 4(\Delta x)^2(\Delta p)^2 \leq 0 \tag{110}$$

を得る。これを变形すれば、**ハイゼンベルグの不確定性原理***20:

ハイゼンベルグの不確定性原理

座標と運動量の測定値のばらつき $\Delta x, \Delta p$ に対して、

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \tag{111}$$

が成り立つ。すなわち、座標と運動量の値が同時に確定することはない。

を得る。これは量子力学の観測論における重要な結果である。

より一般の演算子に対しても、不確定性原理を考えることができる。演算子 \hat{A} の固有値を α 、 \hat{B} の固有値を β とすれば、任意の実数 k に対して

$$(\Delta \beta)^2 k^2 - i\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle k + (\Delta \alpha)^2 \geq 0 \tag{112}$$

という二次不等式を同じような手順で考えることができる。ここで $\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle$ が純虚数であると仮定すると、判別式 D' が定義できて

$$D' = \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle^2 - 4(\Delta \alpha)^2(\Delta \beta)^2 \leq 0 \tag{113}$$

となるから、整理して**ロバートソンの不等式***21:

*19 四つ目の等号では、交換関係の双線形性を用いて定数を含む交換関係の項を落としている。最後の等号では、 $i\hbar$ が与える期待値が $i\hbar$ そのものであることを利用している。

*20 導出からもわかるように、「原理」ではなく確率論の性質がもたらす結果である。

*21 一般化座標、一般化運動量の場合には**ケナードの不等式**とよばれる ($\Delta Q \Delta P \geq \frac{\hbar}{2}$)。

ロバートソンの不等式

演算子 \hat{A}, \hat{B} がそれぞれ与える測定値のばらつき $\Delta\alpha, \Delta\beta$ に対して、 $\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle$ が純虚数であるならば

$$\Delta\alpha\Delta\beta \geq \frac{|\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle|}{2} \quad (114)$$

がつねに成り立つ。

を得る。

3.6 固有状態

3.6.1 座標・運動量・エネルギーの固有値と固有関数

座標・運動量・エネルギーの演算子に対して、その固有値方程式を計算する。

演算子	固有値方程式
座標 \hat{x}	$x\psi = x_0\psi$
運動量 \hat{p}	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi = p_0\psi \quad (\psi \neq 0)$
エネルギー \hat{H}	$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V\right) \psi = H_0\psi$

このうちエネルギーに対応するものは一次元定常状態のシュレーディンガー方程式そのものであり、固有関数は時間を含まない波動関数、固有値 H_0 はエネルギー E となる。

座標の固有関数と固有値を求める。固有値 x_0 は、両辺を ψ で割って

$$x = x_0 \quad (116)$$

となつて、これは粒子が位置 x_0 に局在することを表す。固有関数は、ディラックのデルタ関数^{*22}を用いて

$$\psi = \delta(x - x_0) \quad (117)$$

と表すことができる。

運動量の固有関数および固有値を求める。固有関数は、固有値方程式を解いて

$$\psi = Ae^{ikx} \quad (k \text{ は定数}) \quad (118)$$

という一般的な波の式の形に書くことができる (A は任意定数)。このとき、固有値 p_0 は

$$p_0 = k\hbar \quad (119)$$

^{*22} デルタ関数は、ある一点で無限大に発散し、その他の点で0となるような関数であり、 $\delta(x - x_0) \equiv \begin{cases} \infty & (x = x_0) \\ 0 & (x \neq x_0) \end{cases}$ のように定義される。また、任意関数 $f(x)$ に対し $\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x - x_0) dx = f(x_0)$ をみたす。

となる。ここで k を波数とみれば、上式はド・ブロイの式そのものである。

座標・運動量・エネルギーの固有値と固有関数

演算子	固有値	固有関数
座標 \hat{x}	座標 x_0	$\delta(x - x_0)$
運動量 \hat{p}	運動量 $k\hbar$	Ae^{ikx}
エネルギー \hat{H}	エネルギー E	$\psi(x)$ (定常状態)

(120)

物理量はエルミート演算子として表現できることから、これらの状態は”物理量が確定した値を持っている”ということになり、それを**固有状態**という。しかしながら固有関数に含まれる不定性を考えれば、どの固有値による固有状態となるかを一意に定めることはできない。

3.6.2 エネルギー固有状態

実際には座標と運動量の固有状態が実現することはない^{*23}が、エネルギーについては固有状態が重要な意味を持つ。

ハミルトニアン \hat{H} は系のポテンシャルエネルギー V によって異なるが、最も簡単な例として $V = 0$ (自由粒子) である場合の固有値方程式、すなわちシュレーディンガー方程式 (定常状態) は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = E\psi(x) \quad (121)$$

となる。整理すると

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi \quad (122)$$

となって、この微分方程式の解は波の線形結合として

$$\psi = A \exp\left(i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right) + B \exp\left(-i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right) \quad (123)$$

とかける^{*24} (A, B は任意定数)。

またエネルギー固有状態の時間発展は、波動関数の観測について重要な結果をもたらす。エネルギー固有状態にあるシュレーディンガー方程式:

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (124)$$

において、

$$\psi(x) \rightarrow \psi(x) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right) \quad (125)$$

^{*23} これは不確定性原理 ($\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$) によるためである。すなわち座標が確定する ($\Delta x = 0$) と運動量の値を決めることができなくなり ($\Delta p = \infty$)、逆に運動量が確定すると座標の値を決めることができなくなるためである。

^{*24} 三角関数の線形結合によって $A \cos\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right) + B \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right)$ としてもよい。

と置き換えて代入すると、

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right)\hat{H}\psi(x) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right)E\psi(x) \Leftrightarrow \hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (126)$$

となる^{*25}ことから、もっと一般に

波動関数の位相

波動関数 $\psi(x, t)$ に対し、任意の実数 θ を用いて

$$\psi(x, t) \rightarrow e^{i\theta}\psi(x, t) \quad (127)$$

なる変換をしても、物理的意味は変わらない。

であるといえる。 $e^{i\theta}$ は波動関数の位相に相当し、これを**位相因子**という。

例えば、ハイゼンベルグ描像での演算子 \hat{A}_H とシュレーディンガー描像での演算子 \hat{A}_S の間には

$$\hat{A}_H = \hat{U}^\dagger \hat{A}_S \hat{U} \quad \left(\hat{U} = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) \right)$$

の関係があったが、 \hat{A}_H の期待値 $\langle \hat{A}_H \rangle$ を計算すると

$$\begin{aligned} \langle \hat{A}_H \rangle &= \int \psi^* \hat{A}_H \psi \, dx \\ &= \int \psi^* \hat{U}^\dagger \hat{A}_S \hat{U} \psi \, dx \\ &= \int (\hat{U}\psi)^\dagger \hat{A}_S (\hat{U}\psi) \, dx \end{aligned} \quad (128)$$

となる。ここで波動関数を

$$\hat{U}\psi \rightarrow \psi \quad (129)$$

と置き換えても構わないことから、

$$\therefore \langle \hat{A}_H \rangle = \langle \hat{A}_S \rangle \quad (130)$$

がいえる。つまり期待値の値は描像に依らないことがわかる。

3.6.3 同時固有状態

$V = 0$ のハミルトニアン \hat{H} に対する固有状態は、

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad \left(k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \right) \quad (131)$$

であったが、任意定数について $A \neq 0, B = 0$ とすると

^{*25} 複素指数関数 $e^{i\theta}$ (θ は実数) は絶対値が 1 の複素数であるから $e^{i\theta} \neq 0$ である。

$$\psi = Ae^{ikx}$$

となって、これは運動量 \hat{p} に対する固有状態でもある。このような、1つの固有状態が複数の演算子に対して成り立っている状況を**同時固有状態**という。

より一般的な場合を考える。いま、演算子 \hat{A}, \hat{B} は交換する ($[\hat{A}, \hat{B}] = 0$) とする。このとき、 \hat{A} に対する固有方程式を

$$\hat{A}\psi = \alpha\psi \tag{132}$$

で定めると、

$$\hat{A}(\hat{B}\psi) = \hat{B}(\hat{A}\psi) = \hat{B}(\alpha\psi) = \alpha(\hat{B}\psi) \tag{133}$$

となって、波動関数 $\hat{B}\psi$ も \hat{A} の固有状態となる。ここで固有値 α に属する固有状態が ψ のみ^{*26}であるとすれば、適当な定数 β を用いて

$$\hat{B}\psi = \beta\psi \tag{134}$$

と表現できる。上式は演算子 \hat{B} において、固有値 β の固有状態が ψ であることを示しており、 ψ は \hat{A}, \hat{B} の同時固有状態であるといえる。この結果から、次のことがわかる：

同時固有状態

演算子 \hat{A}, \hat{B} が交換しない ($[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$) ならば、 \hat{A}, \hat{B} は同時固有状態をもてない。

実際、 $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$ の場合は、ロバートソンの不等式によって \hat{A}, \hat{B} が与える物理量が同時に確定することはない。

^{*26} ここでいう“ ψ のみ”とは、 ψ とその定数倍である。 ψ を定数倍しても、その影響は規格化定数に組み込まれて消えてしまうためこのようなことが言える。

4 状態ベクトル

4.1 完全規格直交系

4.1.1 完全系・直交系・規格直交系と完全規格直交系

波動関数を元にもつ集合 \mathcal{H} 上に、波動関数の順序付けられた集合（関数列）：

$$\{\psi_0(x), \psi_1(x), \psi_2(x), \dots\} = \{\psi_i(x); i = 1, 2, \dots\} \in \mathcal{H} \quad (135)$$

を考える。このとき、任意関数 $\psi(x) \in \mathcal{H}$ が、適当な展開係数 c_i によって

完全系（重ね合わせの原理）

$$\psi(x) = \sum_i c_i \psi_i(x) \quad (136)$$

と級数展開できるとき、そのような性質を持つ関数列 $\{\psi_0, \psi_1, \psi_2, \dots\}$ は**完全系**であるという^{*27}。波動関数は一つの状態を表すが、上式は波動関数 ψ が別の波動関数の組 $\{\psi_i\}$ の線形結合でかけるということを表しており、これは重ね合わせの原理でもある。

次に、関数列 $\{\psi_0, \psi_1, \psi_2, \dots\} = \{\psi_i\}$ ^{*28}から任意の2つを選び出して内積をとったとき、次のような表式が成立すると仮定する：

直交系

$$\int \psi_i^* \psi_j dx = \begin{cases} N & (i = j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases} \quad (N > 0) \quad (137)$$

すなわち、異なる波動関数は直交するような系である。そのような関数列は**直交系**とよばれる。また、直交系に対して規格化を行った次の式：

規格直交系

$$\int \psi_i^* \psi_j dx = \delta_{ij} \quad (138)$$

が成り立つ関数列は**規格直交系**とよばれる。そして規格直交系が完全系でもあるとき、そのような関数列は**完全規格直交系**となる。

^{*27} 上記の式はフーリエ級数の定義としてみることもできる。その場合、展開係数 c_i はフーリエ係数に相当する。

^{*28} いま、この関数列が完全系であるかどうかは関係ない。

完全規格直交系

関数列 $\{\psi_0, \psi_1, \psi_2, \dots\} = \{\psi_i\} \in \mathcal{H}$ に対し、任意関数 $\psi \in \mathcal{H}$ が

$$\psi = \sum_i c_i \psi_i$$

のように線形結合として書けて、関数列の任意の関数 ψ に対し

$$\int \psi_i^* \psi_j dx = \delta_{ij}$$

が成り立つとき、そのような関数列を完全規格直交系という。

つまり完全規格直交系とは、”絶対値（ノルム）が1で、互いに直交するような \mathcal{H} の基底”であり、行列代数でいうところの”ユニタリ行列を構成する正規直交基底”である。完全規格直交系の例としては、次の $-\pi < x < \pi$ で定義される三角関数系:

$$\left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \frac{\cos x}{\sqrt{\pi}}, \frac{\sin x}{\sqrt{\pi}}, \frac{\cos 2x}{\sqrt{\pi}}, \frac{\sin 2x}{\sqrt{\pi}}, \dots \right\} \quad (139)$$

や、その複素指数関数による表記*29:

$$\left\{ \dots, \frac{e^{-2ix}}{\sqrt{2\pi}}, \frac{e^{-ix}}{\sqrt{2\pi}}, \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \frac{e^{ix}}{\sqrt{2\pi}}, \frac{e^{2ix}}{\sqrt{2\pi}}, \dots \right\} \quad (140)$$

が知られている。

4.1.2 展開係数の性質とボルンの規則

ある関数 $\phi(x)$ が完全規格直交系によって級数展開できるとき、 i 番目の展開係数 c_i は次のように求められる。

$$\begin{aligned} \int \psi_i^* \phi dx &= \int \psi_i^* \sum_j c_j \psi_j dx \\ &= \sum_j \int \psi_i^* c_j \psi_j dx \\ &= c_i \int \psi_i^* \psi_i dx \\ &= c_i \end{aligned} \quad (141)$$

二番目から三番目の等号において、 $i = j$ でない積分の項は直交性によって消滅している。また規格化された波動関数 ϕ に対して、

*29 これはデルタ関数を無限級数展開（逆フーリエ変換）したときの規格直交系である。

$$\begin{aligned}
1 &= \int \phi^* \phi dx \\
&= \int \sum_i c_i \psi_i^* \sum_j c_j \psi_j dx \\
&= \sum_i \sum_j c_i c_j \int \psi_i^* \psi_j dx \\
&= \sum_i |c_i|^2
\end{aligned}
\tag{142}$$

をみます。

展開係数の性質

ある波動関数 ϕ が完全規格直交系 $\{\psi_i\}$ を用いて

$$\phi = \sum_i c_i \psi_i$$

と展開できるとき、展開係数 c_i について次の式:

$$\begin{aligned}
1. \quad c_i &= \int \psi_i^* \phi dx \\
2. \quad \sum_i |c_i|^2 &= 1
\end{aligned}
\tag{143}$$

が成り立つ。

展開係数の絶対値の二乗 $|c_i|^2$ は、次の**ボルンの規則**によって確率と結びつく。

ボルンの規則

ある演算子 \hat{A} が、完全規格直交系 $\{\psi_i\}$ による異なる i 個の固有状態:

$$\hat{A}\psi_i = \alpha_i \psi_i \tag{144}$$

をもつとする。このとき、観測によってある特定の固有値 α_i を得る確率を $P(\alpha_i)$ とすると、 ψ_i に対応する展開係数 c_i を用いて

$$P(\alpha_i) = |c_i|^2 \tag{145}$$

とかける。

これを用いて、期待値について再考する。”数学的な”離散期待値 $\langle \hat{A} \rangle$ は、固有値 α_i と確率 $P(\alpha_i)$ を用いて

$$\begin{aligned}
\langle \hat{A} \rangle &= \sum_i \alpha_i P(\alpha_i) \\
&= \sum_i \alpha_i |c_i|^2
\end{aligned}
\tag{146}$$

とかけるが、”量子力学的な”期待値を級数展開して計算すると、

$$\begin{aligned}
\langle \hat{A} \rangle &= \int \phi^* \hat{A} \phi dx \\
&= \int \sum_i c_i \psi_i^* \hat{A} \sum_j c_j \psi_j dx \\
&= \sum_i \sum_j c_i c_j \int \psi_i^* \hat{A} \psi_j dx \\
&= \sum_i \sum_j c_i c_j \alpha_j \int \psi_i^* \psi_j dx \\
&= \sum_i \alpha_i |c_i|^2
\end{aligned} \tag{147}$$

となって、今まで用いてきた期待値の定義は数学的な定義と等価であることがわかる。

4.2 ブラ・ケット記法

波動関数 ψ の、完全規格直交系 $\{\psi_i\}$ による級数展開の式をベクトルの内積とみると、

$$\psi(x) = \sum_i c_i \psi_i(x) = (\psi_1 \ \psi_2 \ \psi_3 \ \cdots) \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{148}$$

のように、基底（関数列） $\{\psi_i\}$ と成分（展開係数） $\{c_i\}$ に分解することができる。ここで基底が決まってしまえば成分の値も一意に定まることから、基底を省略した表現として次の**ケット・ベクトル**を定義する：

ケット・ベクトル

$$|\psi\rangle \equiv \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{149}$$

さらに、**ブラ・ベクトル**を次のように定義する：

ブラ・ベクトル

$$\langle \psi| \equiv (c_1^* \ c_2^* \ c_3^* \ \cdots) \tag{150}$$

ベクトルを用いたこのような表現はディラックによって考案され、**ブラ・ケット記法**という。定義から、ケットとブラがエルミート共役によって変換できることはすぐに分かる。

$$|\psi\rangle^\dagger = \langle \psi|, \quad \langle \psi|^\dagger = |\psi\rangle \tag{151}$$

波動関数の内積について考える。 $\phi(x)$ の級数展開を、同じ完全規格直交系を用いて

$$\phi(x) = \sum_j d_j \psi_j(x) \tag{152}$$

で定義すると、

$$\begin{aligned}\int \phi^* \psi dx &= \int \sum_j d_j^* \psi_j^* \sum_i c_i \psi_i dx \\ &= \sum_i \sum_j c_i d_j^* \int \psi_j^* \psi_i dx \\ &= \sum_i c_i d_i^*\end{aligned}\tag{153}$$

となるが、ここで

$$\sum_i c_i d_i^* = (d_1^* \ d_2^* \ d_3^* \ \dots) \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{pmatrix} = \langle \phi | \cdot | \psi \rangle\tag{154}$$

である。つまり波動関数の内積はブラ・ケットの内積^{*30}に対応し、これを

ブラ・ケットによる内積の表示

$$\langle \phi | \psi \rangle \equiv \int \phi^* \psi dx\tag{155}$$

のようにかく。明らかに、

$$\langle \phi | \psi \rangle^\dagger = \langle \psi | \phi \rangle\tag{156}$$

が成り立つ。さらに $\phi = \psi$ とすると、

$$\langle \psi | \psi \rangle = ||\psi||^2 = \int \psi^* \psi dx = \int |\psi|^2 dx\tag{157}$$

となって確率の総和に対応するから、この値は1でなくてはならない。この意味において、状態ベクトルを次のように定義する:

状態ベクトル

ケット・ベクトル $|\psi\rangle$ のうち、

$$||\psi|| = 1\tag{158}$$

であるような $|\psi\rangle$ を状態ベクトルといい、量子力学的な一つの状態を表す。

4.2.1 ブラ・ケットによる定式化

まずシュレーディンガー方程式は、状態ベクトル $|\psi\rangle$ が一つの状態を表すことから

^{*30} "ブラ・ケット"の由来はここにある。つまり \langle ブラ $|$ と $|$ ケット \rangle が閉じて \langle ブラ|ケット \rangle 、という意味である (括弧は英語で"ブラケット")。

状態ベクトルによるシュレーディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (159)$$

と、状態ベクトルの時間発展として表現される。演算子 \hat{A} の期待値 $\langle \hat{A} \rangle$ は、ブラとケットに \hat{A} を挟み込んだ形として

ブラ・ケットによる期待値の表示

$$\langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle \equiv \int \phi^* \hat{A} \psi dx \quad (160)$$

と表される。エルミート共役は

$$\langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle^\dagger = \langle \psi | \hat{A}^\dagger | \phi \rangle \quad (161)$$

となる。

固有値方程式に関しては、 \hat{A} の固有値を α としたとき、対応する固有ベクトルを $|\alpha\rangle$ で表す。すなわち、

ブラ・ケットによる固有値方程式の表示

$$\hat{A} |\alpha\rangle = \alpha |\alpha\rangle \quad (162)$$

である。状態ベクトルによる一連の表記は、ケットの中にどのような基底のもとの表現であるかを象徴的にかけるという点で、波動関数を用いるよりもより本質的であるといえる。

4.3 基底の性質と表示

4.3.1 離散スペクトル

ケット・ベクトルの集合 \mathcal{H} において、任意のケット $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ が固有値方程式:

$$\hat{A} \alpha = \alpha |\alpha\rangle \quad (\alpha \text{ は離散値をとる})$$

で与えられる基底ケット (状態ベクトルとする) $\{|\alpha\rangle\} \in \mathcal{H} \quad (\alpha = 1, 2, \dots)$ によって線形結合に展開できる^{*31}とする:

$$|\psi\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha} |\alpha\rangle \Leftrightarrow c_{\alpha} = \langle \alpha | \psi \rangle \quad (163)$$

さらに $\{|\alpha\rangle\}$ とは別の基底ケット (状態ベクトルとする) を $\{|\gamma\rangle\} \in \mathcal{H} \quad (\gamma = 1, 2, \dots)$ で定めるとき、 $|\gamma\rangle$ は $|\alpha\rangle$ によって

$$|\gamma\rangle = \sum_{\alpha} d_{\alpha} |\alpha\rangle \quad (164)$$

と線形結合に展開できる。ここで展開係数 d_{α} を

^{*31} このような、完全性のあるケットの組によって生成されるベクトル空間 \mathcal{H} はヒルベルト空間とよばれ、内積構造を備えている。

$$d_\alpha = \langle \alpha | \gamma \rangle \quad (165)$$

とかいて代入すれば、基底変換の式:

$$|\gamma\rangle = \sum_\alpha \langle \alpha | \gamma \rangle |\alpha\rangle = |\alpha\rangle \langle \alpha | \gamma \rangle \quad (166)$$

を得る。ここで両辺に左から $\langle \gamma |$ を掛ければ、完全性関係:

$$\sum_\alpha |\alpha\rangle \langle \alpha| = \hat{1} \quad (167)$$

を得る^{*32}。完全性関係が成り立っているとき、そのような基底ケットの組は完全性をもつ。さらに規格直交性:

$$\langle \alpha | \alpha' \rangle = \delta_{\alpha\alpha'} \quad (168)$$

を仮定すると、そのような基底ケットの組は完全規格直交系となる。

このような系は固有値 α が離散的（不連続）な場合に成り立つ。これを離散スペクトルという。

4.3.2 連続スペクトル

同じように、固有値方程式:

$$\hat{B}|\beta\rangle = \beta|\beta\rangle \quad (\beta \text{ は連続値をとる}) \quad (169)$$

を考える。固有ベクトル $|\beta\rangle$ を基底とみて完全性関係を用いれば

$$\sum_\beta |\beta\rangle \langle \beta| = \hat{1} \quad (170)$$

であるが、固有値 β が連続的な値をとることを考えれば、形式的に \sum を \int に置き換えて

$$\int d\beta |\beta\rangle \langle \beta| = \hat{1} \quad (171)$$

と表すのが適当^{*33}である。これを状態ベクトル $|\psi\rangle$ に作用させれば、

$$|\psi\rangle = \int d\beta |\beta\rangle \langle \beta | \psi \rangle \quad (172)$$

となる。ここで $\langle \beta | \psi \rangle$ は波動関数 ψ を基底 $\{|\beta\rangle\}$ で級数展開した表示であることから、

波動関数の基底 β -表示

$$\psi(\beta) \equiv \langle \beta | \psi \rangle \quad (173)$$

^{*32} ここで $\hat{1}$ は恒等演算子（単位行列）であり、 $|\alpha\rangle \langle \alpha|$ は射影演算子に相当する。

^{*33} ベクトルの計算順序を優先するために、積分 $\int d\beta$ を手前に書いている。

とするのが適当である。すなわち、波動関数とは状態ベクトルを適当な基底で展開したときの展開係数である:

$$|\psi\rangle = \int d\beta \psi(\beta)|\beta\rangle \quad (174)$$

実際、内積 $\langle\phi|\psi\rangle$ をとると

$$\begin{aligned} \langle\phi|\psi\rangle &= \langle\phi|\int d\beta|\beta\rangle\langle\beta|\psi\rangle \\ &= \int d\beta \langle\phi|\beta\rangle\langle\beta|\psi\rangle \\ &= \int \phi^*(\beta)\psi(\beta) d\beta \end{aligned} \quad (175)$$

となつて、確かにこの表示は正しいことがわかる。また、 $|\beta\rangle$ の規格直交性 $\langle\beta|\beta'\rangle$ は、デルタ関数を用いて

$$\langle\beta|\beta'\rangle = \delta(\beta - \beta') \quad (176)$$

と表される^{*34}。離散スペクトルに対し、このような固有値が連続した値をとる系は連続スペクトルとよばれる。

離散スペクトル (固有値 α -系) と連続スペクトル (固有値 β -系) を比較すると以下のようなになる:

離散スペクトルと連続スペクトル

	離散スペクトル	連続スペクトル
固有値方程式	$\hat{A} \alpha\rangle = \alpha \alpha\rangle$	$\hat{B} \beta\rangle = \beta \beta\rangle$
完全性関係	$\sum_{\alpha} \alpha\rangle\langle\alpha = \hat{1}$	$\int d\beta \beta\rangle\langle\beta = \hat{1}$
規格直交性	$\langle\alpha \alpha'\rangle = \delta_{\alpha\alpha'}$	$\langle\beta \beta'\rangle = \delta(\beta - \beta')$
状態ベクトル	$ \psi\rangle = \sum_{\alpha} \alpha\rangle\langle\alpha \psi\rangle$	$ \psi\rangle = \int d\beta \beta\rangle\langle\beta \psi\rangle$
波動関数の表示	$c_{\alpha} = \langle\alpha \psi\rangle$	$\psi(\beta) = \langle\beta \psi\rangle$

(177)

4.3.3 グラム-シュミットの規格直交化法

\mathcal{H} の基底のうち、完全ではあるが規格直交でない基底 $\{|\psi_i\rangle\}$ ($i = 1, 2, \dots$) を、直交系 $\{|\phi_i\rangle\}$ に変換する方法を考える。

まず $i = 1$ は、系のケットのうちのひとつを $|\psi_1\rangle$ と決め、 $|\phi_1\rangle \parallel |\psi_1\rangle$ となるように $|\phi_1\rangle$ をとる。すなわち、

$$|\phi_1\rangle = |\psi_1\rangle \quad (178)$$

とする。 $i = 2$ は、 $|\psi_2\rangle$ の $|\phi_1\rangle$ に対する正射影を $|\psi_2\rangle_P$ とおくと、射影演算子 $|\phi_1\rangle\langle\phi_1|$ ^{*35}を用いて

^{*34} これは、離散基底における規格直交性の式がクロネッカーのデルタで表されていたことからわかる。すなわち、クロネッカーのデルタを連続化したものがデルタ関数である。

^{*35} 正射影を返す射影演算子はその成分が規格化されている。ここで $|\phi_1\rangle$ のノルムは任意としているから、規格化する必要がある。

$$|\psi_2\rangle_P = \frac{1}{\langle\phi_1|\phi_1\rangle} |\phi_1\rangle\langle\phi_1|\psi_2\rangle \quad (179)$$

となるが、このようにすると $|\phi_2\rangle$ は以下のようにとることができる:

$$|\phi_2\rangle + |\psi_2\rangle_P = |\psi_2\rangle, \quad |\phi_2\rangle \perp |\psi_2\rangle_P \quad (180)$$

すなわち、

$$\begin{aligned} |\phi_2\rangle &= |\psi_2\rangle - |\psi_2\rangle_P \\ &= |\psi_2\rangle - \frac{1}{\langle\phi_1|\phi_1\rangle} |\phi_1\rangle\langle\phi_1|\psi_2\rangle \\ &= \left(\hat{1} - \frac{1}{\langle\phi_1|\phi_1\rangle} |\phi_1\rangle\langle\phi_1| \right) |\psi_2\rangle \end{aligned} \quad (181)$$

である。ここで $|\psi_i\rangle$ に対する直交化射影演算子 \hat{O}_i を

$$\hat{O}_i \equiv \sum_{j=1}^{i-1} \left(\hat{1} - \frac{1}{\langle\phi_j|\phi_j\rangle} |\phi_j\rangle\langle\phi_j| \right) \quad (182)$$

で定義すると、 i 番目の対応 $|\psi_i\rangle \rightarrow |\phi_i\rangle$ は

$$\begin{aligned} |\phi_i\rangle &= \sum_{j=1}^{i-1} \left(\hat{1} - \frac{1}{\langle\phi_j|\phi_j\rangle} |\phi_j\rangle\langle\phi_j| \right) |\psi_j\rangle \\ &= \hat{O}_i |\psi_j\rangle \end{aligned} \quad (183)$$

とかくことができる。これが直交化の方法である。

さらに、こうして得た $\{|\phi_i\rangle\}$ を完全規格直交系 $\{|e_i\rangle\}$ とするには、

$$|e_i\rangle = \frac{1}{\langle\phi_i|\phi_i\rangle} |\phi_i\rangle \quad (184)$$

と規格化すればよい。このような基底変換の方法は**グラム-シュミットの規格直交化法**とよばれる。

グラム-シュミットの規格直交化法

\mathcal{H} の完全系をなす基底 $\{|\psi_i\rangle\}$ は、直交化射影演算子 \hat{O}_i を用いて直交系 $\{|\phi_i\rangle\}$:

$$|\phi_i\rangle = \hat{O}_i |\psi_j\rangle \quad \left(\hat{O}_i \equiv \sum_{j=1}^{i-1} \left(\hat{1} - \frac{1}{\langle\phi_j|\phi_j\rangle} |\phi_j\rangle\langle\phi_j| \right) \right)$$

に変換することができる。さらに、直交系 $\{|\phi_i\rangle\}$ を規格化することによって完全規格直交系 $\{|e_i\rangle\}$:

$$|e_i\rangle = \frac{1}{\langle\phi_i|\phi_i\rangle} |\phi_i\rangle$$

を得る。

4.3.4 x -表示と p -表示

固有状態が連続的に変化する系としては、座標 \hat{x} に対する固有状態 x や、運動量 \hat{p} に対する固有状態 p がある。このとき、

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle, \quad \hat{p}|p\rangle = p|p\rangle \quad (185)$$

という固有値方程式で定義される基底 $|x\rangle, |p\rangle$ で表示した波動関数 $\psi(x), \psi(p)$ は、それぞれ x -表示および p -表示とよばれる：

波動関数の x -表示・ p -表示

固有値方程式：

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle, \quad \hat{p}|p\rangle = p|p\rangle$$

で定義される基底 $|x\rangle, |p\rangle$ に対して、

$$\psi(x) = \langle x|\psi\rangle, \quad \psi(p) = \langle p|\psi\rangle \quad (186)$$

を波動関数の x -表示および p -表示という。

x -表示は今まで用いてきた波動関数そのもの、すなわち座標 x を変数に持つ表記であるから、 p -表示が x -表示とどのような対応をもつかを調べるべきである。

座標基底で定義された正準交換関係の期待値：

$$\begin{aligned} \langle x|[\hat{x}, \hat{p}]|x'\rangle &= i\hbar\langle x|x'\rangle \\ &= i\hbar\delta(x - x') \end{aligned} \quad (187)$$

の左辺を変形すると、

$$\begin{aligned} \langle x|[\hat{x}, \hat{p}]|x'\rangle &= \langle x|\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x}|x'\rangle \\ &= \langle x|x\hat{p} - \hat{p}x'|x'\rangle \\ &= (x - x')\langle x|\hat{p}|x'\rangle \end{aligned} \quad (188)$$

となる（二行目の変形で固有値方程式とそのエルミート共役を用いた）。したがって、

$$(x - x')\langle x|\hat{p}|x'\rangle = i\hbar\delta(x - x') \quad (189)$$

を得る。ここでデルタ関数の性質：

$$(x - x')\frac{\partial}{\partial(x - x')}\delta(x - x') = -\delta(x - x') \quad (190)$$

を用いれば、

$$\langle x|\hat{p}|x'\rangle = -i\hbar\frac{\partial}{\partial(x - x')}\delta(x - x') \quad (191)$$

となるが、 x' をある特定の状態（定数）とみれば

$$\langle x|\hat{p}|x'\rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \delta(x-x') \quad (192)$$

となるから、演算子の部分だけ抜き出すと

x -表示における運動量演算子（厳密な定義）

$$\langle x|\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \langle x| \quad (193)$$

となる。

上式の表示を用いて、 x -表示と p -表示の変換式を得ることができる。 $\langle x|\hat{p}$ を運動量基底 $|p\rangle$ に作用させると、

$$\begin{aligned} \langle x|\hat{p}|p\rangle &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \langle x|p\rangle \\ &= p \langle x|p\rangle \end{aligned} \quad (194)$$

となるが、この解はド・ブロイの式 $p = \hbar k$ を用いて

$$\begin{aligned} \langle x|p\rangle &= A \exp(ikx) \\ &= A \exp\left(\frac{i}{\hbar} px\right) \end{aligned} \quad (195)$$

の形に表された。定数 A を決めるためには、次の積分:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx \langle p|x\rangle \langle x|p'\rangle &= |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} px\right) \cdot \exp\left(\frac{i}{\hbar} p'x\right) dx \\ &= |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} (p-p')x\right) dx \end{aligned} \quad (196)$$

に対して、完全性関係および規格直交性:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |x\rangle \langle x| = \hat{1}, \quad \langle p|p'\rangle = \delta(p-p') \quad (197)$$

が成り立っているとみて、

$$\therefore \delta(p-p') = |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} (p-p')x\right) dx \quad (198)$$

という表式を要請する。ここでデルタ関数の逆フーリエ変換による表示:

$$\delta(p-p') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i(p-p')x) dx \quad (199)$$

およびデルタ関数の定数 c に対する性質:

$$\delta(p-p') = |c| \cdot \delta(c(p-p')) \quad (200)$$

を考えると、

$$\begin{aligned}
\delta(p - p') &= \frac{1}{\hbar} \delta\left(-\frac{1}{\hbar}(p - p')\right) \\
&= \frac{1}{2\pi\hbar} \cdot 2\pi \delta\left(-\frac{1}{\hbar}(p - p')\right) \\
&= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(p - p')x\right) dx \\
&= |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(p - p')x\right) dx
\end{aligned} \tag{201}$$

とできるから、

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \left(= \frac{1}{\sqrt{\hbar}} \right) \tag{202}$$

とするのが適当である。結局、

$$\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}px\right) \tag{203}$$

となる。ここで状態ベクトル $|\psi\rangle$ の基底による展開式:

$$|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx |x\rangle \langle x|\psi\rangle, \quad |\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dp |p\rangle \langle p|\psi\rangle \tag{204}$$

を用いれば、 x -表示と p -表示の変換式:

$$\begin{aligned}
\psi(x) &= \langle x|\psi\rangle \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} dp \langle x|p\rangle \langle p|\psi\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{i}{\hbar}xp\right) \psi(p) dp
\end{aligned} \tag{205}$$

および

$$\begin{aligned}
\psi(p) &= \langle p|\psi\rangle \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} dx \langle p|x\rangle \langle x|\psi\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}px\right) \psi(x) dx
\end{aligned} \tag{206}$$

を得る。これはフーリエ変換および逆フーリエ変換の表式そのものである。

x -表示と p -表示の変換式

$$\begin{aligned}
\psi(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{i}{\hbar}xp\right) \psi(p) dp \\
\psi(p) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}px\right) \psi(x) dx
\end{aligned} \tag{207}$$

5 一次元ポテンシャルと散乱

この章では、一次元定常状態でのシュレーディンガー方程式:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right) \psi(x) = E\psi(x)$$

を単純なポテンシャルのもとで解くことによって、解である波動関数が系ごとでどのような特徴をもつかを考えていく。以降、 A, B, C, D, F は任意定数の意味で用いる。

5.1 無限に深い井戸型ポテンシャル

長さ L の区間で粒子が存在できる無限に深い井戸型ポテンシャルを考える:

無限に深い井戸型ポテンシャル

L を定数 ($L > 0$) とする。また、 $E > 0$ かつ E は有界であるとする。

$$V(x) = \begin{cases} \infty & (x < 0, L < x) \\ 0 & (0 \leq x \leq L) \end{cases} \quad (208)$$

5.1.1 規格化された解

区間 $0 \leq x \leq L$ では自由粒子であるから、このときのシュレーディンガー方程式の解は

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad \left(k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\right)$$

となる。ここで境界条件として、 $x = 0, L$ で $\psi(x)$ は連続でなければならないから

$$\psi(0) = \psi(L) = 0 \quad (209)$$

すなわち

$$\begin{aligned} \psi(0) &= A + B = 0 \\ \psi(L) &= Ae^{ikL} + Be^{-ikL} = 0 \end{aligned} \quad (210)$$

が要請される。 $\psi(0)$ から $B = -A$ であるから、

$$\begin{aligned} \psi(x) &= A(e^{ikx} - e^{-ikx}) \\ &= 2iA \frac{e^{ikx} - e^{-ikx}}{2i} \\ &= 2iA \sin kx \end{aligned} \quad (211)$$

および

$$\psi(L) = 2iA \sin kL = 0 \quad (212)$$

を得る。上式が A の値に依らず 0 になるためには

$$\sin kL = 0 \Leftrightarrow k = \frac{n\pi}{L} \quad (n \text{ は整数}) \quad (213)$$

であるから、波動関数 $\psi(x)$ の形は

$$\psi_n(x) = 2iA \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (214)$$

になる。波動関数の規格化を考える。粒子が存在できる区間が $0 \leq x \leq L$ であることを考えれば、

$$\int_0^L \left| 2iA \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \right|^2 dx = 4|A|^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx = 1 \quad (215)$$

がしたがう。積分を計算すると、

$$\begin{aligned} \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx &= \frac{1}{2} \int_0^L \left(1 - \cos\left(2\frac{n\pi}{L}x\right)\right) dx \\ &= \frac{1}{2} \left[x - \frac{L}{2n\pi} \sin\left(2\frac{n\pi}{L}x\right) \right]_0^L \\ &= \frac{L}{2} \end{aligned} \quad (216)$$

となって、規格化定数は

$$4|A|^2 \cdot \frac{L}{2} = 1 \Leftrightarrow A = -\frac{i}{\sqrt{2L}} \quad (217)$$

とできる*36。したがって、解として規格化された波動関数:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (218)$$

を得る。

5.1.2 エネルギー固有値

エネルギー固有値 E は

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{n\pi}{L} \Leftrightarrow E = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2} \left(= \frac{n^2\hbar^2}{8mL^2} \right) \quad (219)$$

という、 n に応じた離散的な値 (離散スペクトル) をとる。とりうる状態のうち、エネルギーが最も低い状態 ($n = 1$) を**基底状態**とよび、基底状態よりもエネルギーが高い状態 ($n > 2$) を**励起状態**という。エネルギーが離散的な状態をとるといふこの結果は、ボーアの量子化条件からも説明がつく。

*36 ここで $A = \frac{1}{\sqrt{2L}} e^{i\theta}$ であり、位相因子 $e^{i\theta}$ による不定性が残る。ここでは $\psi(x)$ に含まれる虚数単位 i が打ち消されるように A をとった。

無限に深い井戸型ポテンシャルの解とエネルギー

n を整数 ($n \neq 0$) とする。
(規格化された解)

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

(エネルギー固有値)

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$$

5.2 束縛状態の性質

5.2.1 エネルギーの縮退に関する性質

前節で求めた無限に深い井戸型ポテンシャルは、粒子が存在できる領域が限られるという意味で**束縛状態**の一つである。このような場合、エネルギー固有状態に対して次の重要な性質が成り立つ:

束縛状態とエネルギーの縮退

束縛状態は、すべて異なるエネルギー固有状態を持つ。

系に同じエネルギー固有状態があったとき、それらは”縮退している”という。すなわち、束縛状態においてはエネルギーの縮退がないということになる。

(証明) 同じエネルギー固有値 E に属する固有状態 $\psi_1(x), \psi_2(x)$ を考える。このとき、

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right)\psi_1(x) = E\psi_1(x) \tag{220}$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right)\psi_2(x) = E\psi_2(x)$$

がしたがうから、上の式に $\psi_2(x)$ 、下の式に $\psi_1(x)$ を掛けて辺々を引くと

$$\psi_2\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi_1 - \psi_1\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi_2 = 0 \tag{221}$$

を得る。両辺を積分して

$$\psi_2\frac{\partial}{\partial x}\psi_1 - \int\frac{\partial}{\partial x}\psi_2\frac{\partial}{\partial x}\psi_1 dx - \psi_1\frac{\partial}{\partial x}\psi_2 + \int\frac{\partial}{\partial x}\psi_1\frac{\partial}{\partial x}\psi_2 dx = C \quad (C \text{ は任意定数}) \tag{222}$$

すなわち、

$$\therefore \psi_2\frac{\partial}{\partial x}\psi_1 - \psi_1\frac{\partial}{\partial x}\psi_2 = C \tag{223}$$

を得る。束縛状態においては、波動関数は無限の広がりをもてないから

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \psi_1(x) = 0, \quad \lim_{x \rightarrow \pm\infty} \psi_2(x) = 0 \quad (224)$$

という境界条件がつく。これによって

$$C = 0 \Rightarrow \psi_2 \frac{\partial}{\partial x} \psi_1 = \psi_1 \frac{\partial}{\partial x} \psi_2 \quad (225)$$

となる。これを変数分離して

$$\frac{1}{\psi_1} \frac{\partial}{\partial x} \psi_1 = \frac{1}{\psi_2} \frac{\partial}{\partial x} \psi_2 \quad (226)$$

を得るが、両辺を積分して

$$\ln \psi_1 = \ln C' \psi_2 \Leftrightarrow \psi_1 = C' \psi_2 \quad (C' \text{ は任意定数}) \quad (227)$$

という結果を得る。波動関数を定数倍しても与える状態は変わらない^{*37}から、これはエネルギー縮退ではなく全く同一の状態である。

5.2.2 系の対称性とパリティ

束縛を施すポテンシャル $V(x)$ の形を対称的に制限すると、解である波動関数の形も対称的になる：

系の対称性とパリティ

系のポテンシャルが偶関数 ($V(-x) = V(x)$) であるとき、解である波動関数は偶関数 ($\psi(-x) = \psi(x)$) か奇関数 ($\psi(-x) = -\psi(x)$) になる。

解 $\psi(x)$ が偶関数になるとき”偶のパリティをもつ”といい、奇関数になるとき”奇のパリティをもつ”という。

(証明) シュレーディンガー方程式で $x \rightarrow -x$ として、 $V(-x) = V(x)$ とすれば、

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi(-x) = E\psi(-x) \quad (228)$$

すなわち、 $\psi(-x)$ もまたシュレーディンガー方程式の解となって、 $\psi(x)$ と同じエネルギー固有値 E をもつ。束縛状態においてはエネルギー縮退がないから、

$$\psi(x) = C\psi(-x) \quad (C \text{ は任意定数}) \quad (229)$$

であり、さらに $x \rightarrow -x$ として

$$\psi(-x) = C\psi(x) = C^2\psi(-x) \quad (230)$$

となる。したがって

$$C^2 = 1 \Leftrightarrow C = \pm 1 \quad (231)$$

^{*37} 状態ベクトルで考えれば $|\psi_1\rangle = C'|\psi_2\rangle$ であるから、線形従属すなわち同一の方向を向いたベクトル、ということになる。

であるから、

$$\psi(x) = \begin{cases} \psi(-x) & (C = 1, \text{偶関数}) \\ -\psi(-x) & (C = -1, \text{奇関数}) \end{cases} \quad (232)$$

となる。

5.3 有限の深さの井戸型ポテンシャル

ポテンシャル $V(x)$ が有界（定数値）である井戸型ポテンシャル系を考える。すなわち、

有限の深さの井戸型ポテンシャル

$E < V_0$ 、 L を定数 ($L > 0$) とする。

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & (|x| > L) \\ 0 & (|x| < L) \end{cases} \quad (233)$$

という系である。ここで $V(x)$ は $x = 0$ で対称（偶関数型）とした。

$|x| < L$ のときの解は、無限に深い場合と同様に

$$\begin{aligned} \psi(x) &= Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \\ &= A \cos kx + B \sin kx \end{aligned} \quad \left(k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \right)$$

であり、 $|x| > L$ のときの解は、

$$\psi(x) = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x} \quad \left(\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \right) \quad (234)$$

とかける。上式において $x \rightarrow \infty$ で $e^{\kappa x} \rightarrow \infty$ 、 $x \rightarrow -\infty$ で $e^{-\kappa x} \rightarrow \infty$ であることを考えれば、発散する項を捨てて

$$\psi(x) = \begin{cases} Ce^{\kappa x} & (x < -L) \\ De^{-\kappa x} & (x > L) \end{cases} \quad (235)$$

と書き換えることができる。ここで $V(x)$ が偶関数型ポテンシャルであることから、 $\psi(x)$ が偶のパリティをもつか、奇のパリティをもつかによってさらに場合分けできる。

5.3.1 偶のパリティをもつ場合

解は、 $\psi(x) = \psi(-x)$ となるようにとって

$$\psi(x) = \begin{cases} Ce^{\kappa x} & (x < -L) \\ A \cos kx & (|x| < L) \\ Ce^{-\kappa x} & (x > L) \end{cases} \quad (236)$$

という形にかくことができる。エネルギー E は、 $x = L$ *38で $\psi(x)$ が連続であるという条件*39から、

$$Ce^{-\kappa L} = A \cos kL, \quad C\kappa e^{-\kappa L} = Ak \sin kL \quad (237)$$

を得る。この辺々を割って、

$$\kappa = k \tan kL \quad (238)$$

となるが、ここで

$$k^2 + \kappa^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2} \quad (239)$$

でもあるから、 $x = kL$, $y = \kappa L$ とおくと

$$\begin{cases} y = x \tan x \\ x^2 + y^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2} L^2 \end{cases} \quad (240)$$

という式で表される x - y グラフの交点が、 E の値となる。

5.3.2 奇のパリティをもつ場合

解は、 $\psi(x) = -\psi(-x)$ となるようにとって

$$\psi(x) = \begin{cases} -De^{\kappa x} & (x < -L) \\ B \sin kx & (|x| < L) \\ De^{-\kappa x} & (x > L) \end{cases} \quad (241)$$

という形にかくことができる。エネルギー E は、 $x = L$ で $\psi(x)$ が連続であるという条件から、

$$De^{-\kappa L} = B \sin kL, \quad -D\kappa e^{-\kappa L} = Bk \cos kL \quad (242)$$

を得る。この辺々を割って、

$$\kappa = -k \cot kL \quad (243)$$

となる*40が、ここで

$$k^2 + \kappa^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}$$

でもあるから、 $x = kL$, $y = \kappa L$ とおくと

$$\begin{cases} y = -x \cot x \\ x^2 + y^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2} L^2 \end{cases} \quad (244)$$

*38 $x = -L$ での条件は、 $\psi(x)$ がパリティ対称性をもつことを考えれば考慮する必要はない。

*39 シュレーディンガー方程式に二階微分が含まれていることを考えれば、波動関数 $\psi(x)$ は少なくとも C^1 -級 ($\psi(x)$ とその一階微分が連続) でなくてはならない。

*40 \cot はコタンジェント (余接) といい、 $\cot x \equiv \frac{1}{\tan x}$ である。

という式で表される x - y グラフの交点が、 E の値となる。

有限の深さの井戸型ポテンシャルにおけるエネルギー

$$x = kL = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} L$$

$$y = \kappa L = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} L$$

とする。

(偶のパリティをもつ場合) エネルギーは

$$\begin{cases} y = x \tan x \\ x^2 + y^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2} L^2 \end{cases}$$

のグラフの交点。

(奇のパリティをもつ場合) エネルギーは

$$\begin{cases} y = -x \cot x \\ x^2 + y^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2} L^2 \end{cases}$$

のグラフの交点。

5.3.3 解の考察

グラフ:

$$x^2 + y^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2} L^2$$

は、 V_0 に応じて半径が変化する、原点に中心をもつ円であるが、偶関数解の条件式 $y = x \tan x$ に原点の座標 $(0, 0)$ を代入しても成り立つことから、偶関数解のグラフは V_0 がどのような値であったとしても必ず交点をもつ。ゆえに、偶関数解は V_0 の値に依らず必ず存在する。

さらに、各解において $x > L$ のときの粒子の存在確率 P を計算する^{*41}。偶関数解においては

$$\begin{aligned} P &= \int_L^\infty |C e^{-\kappa x}|^2 dx \\ &= |C|^2 \int_L^\infty e^{-2\kappa x} dx \\ &= |C|^2 \left[-\frac{1}{2\kappa} e^{-2\kappa x} \right]_L^\infty \\ &= \frac{|C|^2}{2\kappa} e^{-2\kappa L} > 0 \end{aligned} \tag{245}$$

であり、奇関数解においても同様に

^{*41} 本来は規格化してから計算すべきだが、今回確かめたいのは確率が0であるかどうかだから、規格化の手順を省いている。

$$\begin{aligned}
P &= \int_L^\infty |De^{-\kappa x}|^2 dx \\
&= \frac{|D|^2}{2\kappa} e^{-2\kappa L} > 0
\end{aligned}
\tag{246}$$

である。(各々 $x < -L$ でも同様)。 $P \neq 0$ であるということは、ポテンシャル V_0 が存在する領域にも波動関数ひいては粒子が存在しうることにはならない。これを**波動関数の染み出し**という。

5.4 階段型ポテンシャルにおける散乱

次のようなポテンシャルを考える：

階段型ポテンシャル

$E > V_0$ または $E < V_0$ とする。

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & (x > 0) \\ 0 & (x < 0) \end{cases}
\tag{247}$$

5.4.1 $E > V_0$ の場合

シュレーディンガー方程式の解は、 $x < 0$ のとき

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad \left(k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \right)$$

であり、 $x > 0$ のとき

$$\psi(x) = Ce^{i\rho x} \quad \left(\rho = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar} \right)
\tag{248}$$

である。 $x = 0$ における波動関数の接続条件から、

$$A + B = C, \quad k(A - B) = \rho C
\tag{249}$$

を得る。ここから、 C または B を消去して

$$\frac{B}{A} = \frac{k - \rho}{k + \rho}, \quad \frac{C}{A} = \frac{2k}{k + \rho}
\tag{250}$$

を得る。ここで、波動関数のポテンシャル障壁に対する反射率 R と、透過率 T を確率流れ密度によって次で定義する：

$$R \equiv \frac{J_r}{J_i}, \quad T \equiv \frac{J_t}{J_i}
\tag{251}$$

ここで J_i, J_r, J_t はそれぞれ入射波、反射波、透過波の確率流れ密度を表す。

それぞれの確率流れ密度を計算する。まず J_i は、進行波 Ae^{ikx} が入射波に相当する*42ことから

$$J_i = -\frac{i\hbar}{2m}(Ae^{-ikx} \cdot ikAe^{ikx} + ikAe^{-ikx} \cdot Ae^{ikx}) = \frac{\hbar k}{m}|A|^2 \quad (252)$$

である。 J_r は、逆向きの進行波 Be^{-ikx} が反射波に相当することから

$$J_r = \frac{\hbar k}{m}|B|^2 \quad (253)$$

と計算できる。 J_t は、透過波 $Ce^{i\rho x}$ を用いて

$$J_t = \frac{\hbar\rho}{m}|C|^2 \quad (254)$$

となる。したがって、反射率 R および透過率 T は

$$R = \left|\frac{B}{A}\right|^2 = \left(\frac{k-\rho}{k+\rho}\right)^2, \quad T = \frac{\rho}{k} \left|\frac{C}{A}\right|^2 = \frac{4k\rho}{(k+\rho)^2} \quad (255)$$

と計算される。これは実際に $R+T=1$ をみたす。

5.4.2 $E < V_0$ の場合

$x < 0$ での解は $E > V_0$ と同様である。 $x > 0$ のときは、

$$\psi(x) = De^{-\kappa x} \quad \left(\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \right) \quad (256)$$

となる。 $x=0$ における波動関数の接続条件から、

$$A+B=D, \quad ik(A-B)=-\kappa D \quad (257)$$

を得る。ここから、 D または B を消去して

$$\frac{B}{A} = \frac{k-i\kappa}{k+i\kappa}, \quad \frac{D}{A} = \frac{2k}{k+i\kappa} \quad (258)$$

を得る。 J_i, J_r は先と同様であるから、透過波の確率流れ密度 J_t を計算すると

$$J_t = -\frac{i\hbar}{2m}(-\kappa De^{-\kappa x} \cdot De^{-\kappa x} + De^{-\kappa x} \cdot \kappa De^{-\kappa x}) = 0 \quad (259)$$

を得る。よって、反射率 R および透過率 T は

$$R = \left|\frac{B}{A}\right|^2 = \left|\frac{k-i\kappa}{k+i\kappa}\right|^2 = 1, \quad T = 0 \quad (260)$$

となって*43、すべての入射波が反射する*44。

*42 定常状態を考えているから、変数分離された時間部分 $\exp\left(\frac{i}{\hbar}Et\right) = \exp(i\omega t)$ との積を考えると $A \exp(i(kx - \omega t))$ となって、これは右向き進行波の式である。

*43 複素平面を考えれば、共役な複素数は実軸に関して対称であるからノルムは等しく、 $|k+i\kappa| = |k-i\kappa|$ である。

*44 波動関数の染み出しは起きる。

階段型ポテンシャルにおける散乱

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad \rho = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}, \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$

とし、波動関数のポテンシャル障壁での反射率を R 、透過率を T とおくと、
($E > V_0$ のとき)

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

($E < V_0$ のとき)

$$R = 1, \quad T = 0 \quad (\text{全反射})$$

である。

5.5 矩形ポテンシャルにおける散乱

次のようなポテンシャルを考える:

矩形ポテンシャル

L を定数 ($L > 0$) とし、 $E > V_0$ または $E < V_0$ とする。

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (x < 0) \\ V_0 & (0 < x < L) \\ 0 & (x > L) \end{cases} \quad (261)$$

5.5.1 $E > V_0$ の場合

シュレーディンガー方程式の解は、 $x < 0$ のとき

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad \left(k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \right)$$

であり、 $x > L$ のとき

$$\psi(x) = Fe^{ikx} \quad \left(k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \right)$$

とできる^{*45}。 $0 < x < L$ での解は、

$$\psi(x) = Ce^{i\rho x} + De^{-i\rho x} \quad \left(\rho = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar} \right) \quad (262)$$

^{*45} ポテンシャル透過後の逆向きの進行波 Ge^{-ikx} (G は任意定数) を除いている ($G = 0$ としている)。

となる。波動関数の $x = 0$ での接続条件は、

$$A + B = C + D, \quad k(A - B) = \rho(C - D) \quad (263)$$

であり、 $x = L$ での接続条件は、

$$Ce^{i\rho L} + De^{-i\rho L} = Fe^{ikL}, \quad \rho(Ce^{i\rho L} - De^{-i\rho L}) = kFe^{ikL} \quad (264)$$

となる。 $x = 0$ での接続条件から、 A を C, D で表すと

$$A = \frac{(k + \rho)C + (k - \rho)D}{2k} \quad (265)$$

であり、 B も同様にして

$$B = \frac{(k - \rho)C + (k + \rho)D}{2k} \quad (266)$$

を得る。 $x = L$ での接続条件から、 C を F で表すと

$$C = \frac{k + \rho}{2\rho} Fe^{i(k-\rho)L} \quad (267)$$

であり、 D も同様にして

$$D = -\frac{k - \rho}{2\rho} Fe^{i(k+\rho)L} \quad (268)$$

を得る。 C, D を A, B の式に代入して、 A, B を F で表すと

$$\begin{aligned} A &= Fe^{ikL} \frac{(k + \rho)^2 e^{-i\rho L} - (k - \rho)^2 e^{i\rho L}}{4k\rho} \\ &= Fe^{ikL} \frac{(k^2 + \rho^2)(e^{-i\rho L} - e^{i\rho L}) + 2k\rho(e^{-i\rho L} + e^{i\rho L})}{4k\rho} \\ &= Fe^{ikL} \frac{2k\rho \cos \rho L - i(k^2 + \rho^2) \sin \rho L}{2k\rho} \end{aligned} \quad (269)$$

$$\begin{aligned} B &= Fe^{ikL} \frac{(k^2 - \rho^2)(e^{-i\rho L} - e^{i\rho L})}{4k\rho} \\ &= Fe^{ikL} \frac{-i(k^2 - \rho^2) \sin \rho L}{2k\rho} \end{aligned}$$

となる。ここで、入射波、反射波、透過波の確率流れ密度をそれぞれ J_i, J_r, J_t とおき、反射率 R 、透過率 T を

$$R \equiv \frac{J_r}{J_i}, \quad T \equiv \frac{J_t}{J_i}$$

とすると、

$$J_i = \frac{\hbar k}{m} |A|^2, \quad J_r = \frac{\hbar k}{m} |B|^2, \quad J_t = \frac{\hbar k}{m} |F|^2 \quad (270)$$

であることから、

$$\begin{aligned}
 R &= \left| \frac{B}{A} \right|^2 \\
 &= \left| \frac{-i(k^2 - \rho^2) \sin \rho L}{2k\rho \cos \rho L - i(k^2 + \rho^2) \sin \rho L} \right|^2 \\
 &= \frac{(k^2 - \rho^2)^2 \sin^2 \rho L}{4k^2 \rho^2 \cos^2 \rho L + (k^2 + \rho^2)^2 \sin^2 \rho L} \\
 &= \frac{(k^2 - \rho^2)^2 \sin^2 \rho L}{4k^2 \rho^2 + (k^2 - \rho^2)^2 \sin^2 \rho L}
 \end{aligned} \tag{271}$$

および

$$\begin{aligned}
 T &= \left| \frac{F}{A} \right|^2 \\
 &= \left| \frac{2k\rho \cdot e^{-ikL}}{2k\rho \cos \rho L - i(k^2 + \rho^2) \sin \rho L} \right|^2 \\
 &= \frac{4k^2 \rho^2}{4k^2 \rho^2 + (k^2 - \rho^2)^2 \sin^2 \rho L}
 \end{aligned} \tag{272}$$

を得る ($R + T = 1$ をみたま)。さらに k, ρ についての関係式:

$$k^2 - \rho^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}, \quad k^2 \rho^2 = \frac{4m^2 E(E - V_0)}{\hbar^2} \tag{273}$$

を代入すると、

$$R = \frac{V_0^2 \sin^2 \rho L}{4E(E - V_0) + V_0^2 \sin^2 \rho L}, \quad T = \frac{4E(E - V_0)}{4E(E - V_0) + V_0^2 \sin^2 \rho L} \tag{274}$$

を得る。 $\rho L = n\pi$ (n は整数) のとき $R = 0, T = 1$ であり、すべての波動関数が透過する。この現象は**共鳴透過**とよばれる。

5.5.2 $E < V_0$ の場合

$x < 0, x > L$ のときの解は $E > V_0$ の場合と同様である。 $0 < x < L$ のときは、

$$\psi(x) = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x} \quad \left(\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \right)$$

となる。したがって $E > V_0$ のときと解を見比べれば、波数を

$$\rho \rightarrow -i\kappa \quad (\kappa \rightarrow i\rho) \tag{275}$$

として、正弦関数を

$$\sin \rho x = \frac{e^{i\rho x} - e^{-i\rho x}}{2} \rightarrow \sinh \kappa x = \frac{e^{\kappa x} - e^{-\kappa x}}{2} \tag{276}$$

と双曲線正弦関数^{*46}に置き換えれば、 $E > V_0$ での結果を用いることができる。したがって、反射率 R および透過率 T は

$$R = \frac{(k^2 + \kappa^2)^2 \sinh^2 \kappa L}{4k^2 \kappa^2 + (k^2 + \kappa^2)^2 \sinh^2 \kappa L}, \quad T = \frac{4k^2 \kappa^2}{4k^2 \kappa^2 + (k^2 + \kappa^2)^2 \sinh^2 \kappa L} \quad (277)$$

となる^{*47} ($R + T = 1$ をみたま)。 k, κ についての関係式:

$$k^2 + \kappa^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}, \quad k^2 \kappa^2 = \frac{4m^2 E(V_0 - E)}{\hbar^2} \quad (278)$$

を代入すると、

$$R = \frac{V_0^2 \sinh^2 \kappa L}{4E(V_0 - E) + V_0^2 \sinh^2 \kappa L}, \quad T = \frac{4E(V_0 - E)}{4E(V_0 - E) + V_0^2 \sinh^2 \kappa L} \quad (279)$$

を得る。ここで $V_0 \neq E$, $\kappa L \neq 0$ によって $T \neq 0$ であり、ポテンシャル障壁を透過する波動関数が存在する。このような現象はトンネル効果とよばれ、古典力学の範疇には起こりえない、量子力学に特有の結果である。

矩形ポテンシャルにおける散乱

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad \rho = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}, \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$

とし、波動関数のポテンシャル障壁での反射率を R 、透過率を T とおくと、
($E > V_0$ のとき)

$$R = \frac{V_0^2 \sin^2 \rho L}{4E(E - V_0) + V_0^2 \sin^2 \rho L}, \quad T = \frac{4E(E - V_0)}{4E(E - V_0) + V_0^2 \sin^2 \rho L}$$

($E < V_0$ のとき)

$$R = \frac{V_0^2 \sinh^2 \kappa L}{4E(V_0 - E) + V_0^2 \sinh^2 \kappa L}, \quad T = \frac{4E(V_0 - E)}{4E(V_0 - E) + V_0^2 \sinh^2 \kappa L}$$

である。 $E < V_0$ のときは、波動関数はトンネル効果によってポテンシャル障壁を透過する。

^{*46} ハイパボリックサイン (双曲線正弦関数) は、 $\sinh x \equiv \frac{e^x - e^{-x}}{2}$ で定義される実数関数である。

^{*47} ここで $4k^2 \kappa^2$ を正でとったのは、 $V_0 - E > 0$ をみたまためである。

6 一次元調和振動子

6.1 エルミート多項式による解

一次元において、次の調和振動子ポテンシャル:

調和振動子ポテンシャル

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \quad (280)$$

を考える。ここで k はフックの法則における比例定数であり、 ω は角振動数:

$$\omega \equiv \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (281)$$

である。こうすると、系のシュレーディンガー方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (282)$$

となる。ここで方程式の変数を、無次元な量である ξ :

$$\xi \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x \quad (283)$$

によって変換すると、 ξ を変数にもつ方程式:

$$\frac{1}{2} \left(-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2\right) \psi(\xi) = \frac{E}{\hbar\omega} \psi(\xi) \quad (284)$$

が得られる。ここで右辺の係数は無次元量であり、これを整数 n を用いて

$$\frac{E}{\hbar\omega} \equiv n + \frac{1}{2} \quad (285)$$

とおく。加えて、方程式の解 $\psi(\xi)$ は次の関数形をもつとする:

$$\psi_n(\xi) = H_n(\xi)e^{-\frac{\xi^2}{2}} \quad (286)$$

この一階および二階の微分を求めると

$$\begin{aligned} \frac{d\psi_n}{d\xi} &= \frac{dH_n}{d\xi} e^{-\frac{\xi^2}{2}} - \xi H_n e^{-\frac{\xi^2}{2}} \\ &= \left(\frac{dH_n}{d\xi} - \xi H_n\right) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \end{aligned} \quad (287)$$

および

$$\begin{aligned}
\frac{d^2\psi_n}{d\xi^2} &= \frac{d}{d\xi} \left(\frac{dH_n}{d\xi} - \xi H_n \right) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \\
&= \left(\frac{d^2H_n}{d\xi^2} - H_n - \xi \frac{dH_n}{d\xi} \right) e^{-\frac{\xi^2}{2}} - \xi \left(\frac{dH_n}{d\xi} - \xi H_n \right) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \\
&= \left(\frac{d^2H_n}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH_n}{d\xi} - (1 - \xi^2)H_n \right) e^{-\frac{\xi^2}{2}}
\end{aligned} \tag{288}$$

を得る。これらから、関数 $H_n(\xi)$ に対する方程式として

$$\left(\frac{d^2}{d\xi^2} - 2\xi \frac{d}{d\xi} + 2n \right) H_n(\xi) = 0 \tag{289}$$

を得る。これはエルミートの微分方程式^{*48}である。

6.1.1 解の表現

解関数 $H_n(\xi)$ は ξ の多項式であり、これをエルミート多項式という。以上から、この系の解関数 $\psi_n(x)$ は、エルミート多項式および任意定数 A_n を用いて

$$\psi_n(\xi) = A_n H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \tag{290}$$

となる。ここで、エルミート多項式は次のロドリゲスの公式:

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} \tag{291}$$

によって定まる。規格化定数は、エルミート多項式が次の直交性:

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi) H_m(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{nm} \tag{292}$$

をもつことから定まる。二つの解 $\psi_n(\xi), \psi_m(\xi)$ の内積^{*49}をとると

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(\xi) \psi_n(\xi) d\xi &= A_n A_m^* \int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi) H_m(\xi) e^{-\xi^2} d\xi \\
&= A_n A_m^* \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{nm} \\
&= 1
\end{aligned} \tag{293}$$

すなわち

$$|A_n|^2 \sqrt{\pi} 2^n n! = 1 \Leftrightarrow A_n = \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi} 2^n n!}} \tag{294}$$

よって、規格化された波動関数として

$$\psi_n(\xi) = \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi} 2^n n!}} H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \tag{295}$$

を得る。

^{*48} 正確には、定数 λ によって $2n = \lambda - 1$ と置き換えたものをエルミートの微分方程式とよぶ。上記の場合の式は、解であるエルミート多項式の級数展開が有限で途切れる場合の表式である。

^{*49} エルミート多項式は実数関数であるから、複素共役をとる必要はない。

6.1.2 エネルギー固有値

エネルギー固有値は離散量子化されており、

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (296)$$

となる。これは ($h\nu = \hbar\omega$ とすれば) プランクの式そのものである。これより、エネルギーの量子化の単位が $h\nu$ であったのは、光が角振動数 ω をもつ調和振動子の集まりであったためだと考えられる。また、基底状態 ($n = 0$) でエネルギーは 0 とはならない:

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega \quad (297)$$

これを零点振動という。

(エルミート多項式による解) 調和振動子ポテンシャル

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x, \quad \frac{E}{\hbar\omega} \equiv n + \frac{1}{2}$$

とする。

(規格化された解)

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

ただし、

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}$$

である。

(エネルギー固有値)

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

6.2 昇降演算子による解

調和振動子ポテンシャル系に対して、次の二つの演算子を定義する:

昇降演算子

$$\begin{aligned} \hat{a}^\dagger &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right) \\ \hat{a} &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi + \frac{d}{d\xi} \right) \end{aligned} \quad (298)$$

\hat{a}^\dagger を上昇演算子、 \hat{a} を下降演算子という*50。

6.2.1 昇降演算子の性質

交換関係 $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger]$ を計算すると、

$$\begin{aligned}
 & [\hat{a}, \hat{a}^\dagger]\psi \\
 &= \frac{1}{2} \left(\xi^2 \psi - \xi \frac{d\psi}{d\xi} + \frac{d(\xi\psi)}{d\xi} - \frac{d^2\psi}{d\xi^2} \right) - \frac{1}{2} \left(\xi^2 \psi + \xi \frac{d\psi}{d\xi} - \frac{d(\xi\psi)}{d\xi} - \frac{d^2\psi}{d\xi^2} \right) \\
 &= -\xi \frac{d\psi}{d\xi} + \frac{d(\xi\psi)}{d\xi} \\
 &= \psi
 \end{aligned} \tag{299}$$

ゆえに

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1 \tag{300}$$

をみます。また、系のシュレーディンガー方程式は

$$\frac{1}{2} \hbar \omega \left(-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right) \psi(\xi) = E \psi(\xi)$$

であるから、ハミルトニアン \hat{H} は

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \hbar \omega \left(-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right) \tag{301}$$

である。ここで

$$\begin{aligned}
 \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \psi &= \frac{1}{2} \left(\xi^2 \psi + \xi \frac{d\psi}{d\xi} - \frac{d(\xi\psi)}{d\xi} - \frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \psi \right) \\
 &= \frac{1}{2} \left(-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right) \psi
 \end{aligned} \tag{302}$$

であることから、ハミルトニアン \hat{H} は昇降演算子を用いて

$$\therefore \hat{H} = \hbar \omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \tag{303}$$

とかけることがわかる。

*50 それぞれ生成演算子、消滅演算子ともいう。

昇降演算子の性質

(交換関係)

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

(ハミルトニアン表現)

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

6.2.2 エネルギーレベルの遷移

昇降演算子は、作用させるたびにエネルギー固有値 E_n のレベルを一段階遷移させるという性質を持つ。規格化された波動関数が、エルミート多項式 $H_n(\xi)$ を用いて

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

と表されることと、エルミート多項式がみたす関係式:

$$\begin{aligned} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right) \left(H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \right) &= H_{n+1}(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \\ \left(\xi + \frac{d}{d\xi} \right) \left(H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \right) &= 2n H_{n-1}(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \end{aligned} \quad (304)$$

を用いると、

$$\begin{aligned} \hat{a}^\dagger \psi_n(\xi) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right) \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi}2^n n!}} H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \\ &= \frac{\sqrt{n+1}}{\sqrt{\sqrt{\pi}2^{n+1} (n+1)!}} H_{n+1}(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \\ &= \sqrt{n+1} \psi_{n+1}(\xi) \end{aligned} \quad (305)$$

および

$$\begin{aligned} \hat{a} \psi_n(\xi) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi + \frac{d}{d\xi} \right) \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi}2^n n!}} H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \\ &= \frac{\sqrt{n}}{\sqrt{\sqrt{\pi}2^{n-1} (n-1)!}} H_{n-1}(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \\ &= \sqrt{n} \psi_{n-1}(\xi) \end{aligned} \quad (306)$$

を得る。これより、基底状態の解 $\psi_0(\xi)$ に上昇演算子を n 回作用させると、

$$(\hat{a}^\dagger)^n \psi_0(\xi) = \sqrt{n!} \psi_n(\xi) \quad (307)$$

となることから、規格化された第 n 励起状態の基底状態を基準とした表現:

$$\psi_n(\xi) = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}^\dagger)^n \psi_0(\xi) \quad (308)$$

を得る。

(昇降演算子による解) 調和振動子ポテンシャル

(規格化された解)

$$\psi_n(\xi) = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}^\dagger)^n \psi_0(\xi)$$

(エネルギーレベルの遷移)

$$\hat{a}^\dagger \psi_n(\xi) = \sqrt{n+1} \psi_{n+1}(\xi), \quad \hat{a} \psi_n(\xi) = \sqrt{n} \psi_{n-1}(\xi)$$

7 水素原子

7.1 球対称な系におけるシュレーディンガー方程式

7.1.1 球面座標系への変換

三次元定常状態のシュレーディンガー方程式^{*51}:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(x, y, z)\right)\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (309)$$

に対して、次の球対称なポテンシャル:

球対称ポテンシャル

$$V(r) \quad \text{ただし} \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (310)$$

を与える。このとき、直交座標系 (x, y, z) は球面座標系 (r, θ, ϕ) :

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases} \quad (0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \phi \leq 2\pi) \quad (311)$$

に変換するのが適当といえる。このときのラプラシアン ∇^2 は、

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (312)$$

であるから、シュレーディンガー方程式:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + V(r) \right] \psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi) \quad (313)$$

を得る。

7.1.2 動径部分と角度部分の変数分離

波動関数 $\psi(r, \theta, \phi)$ が、動径部分 $R(r)$ と角度部分 $Y(\theta, \phi)$ に変数分離できると仮定する:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (314)$$

さらに、見やすさのためにルジャンドリアンとよばれる演算子 $\hat{\Lambda}^2$:

$$\hat{\Lambda}^2 \equiv \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (315)$$

を導入する。まず、シュレーディンガー方程式の両辺に $-\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}$ を掛けて

^{*51} 以降は質量に m ではなく μ を用いる。

$$\left(\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \hat{\Lambda}^2 - \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (V(r) - E) \right) \psi(r, \theta, \phi) = 0 \quad (316)$$

を得る。ここに変数分離した波動関数を代入し、左辺に r 依存項、右辺に θ, ϕ 依存項をまとめると

$$\frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) - \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (V(r) - E) = -\frac{1}{Y(\theta, \phi)} \hat{\Lambda}^2 Y(\theta, \phi) \quad (317)$$

を得る。ここから、左辺と右辺が一致するためには、分離定数を λ として

$$\left(\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (V(r) - E) \right) R(r) = \lambda R(r) \quad (318)$$

$$\hat{\Lambda}^2 Y(\theta, \phi) = -\lambda Y(\theta, \phi)$$

が成り立っている必要がある。

7.2 水素原子のハミルトニアン

球対称なポテンシャルの最も簡単な例として、水素原子におけるハミルトニアン \hat{H}_H を考える。水素原子には陽子と電子が一つずつ含まれるから、陽子・電子の質量をそれぞれ μ_p [kg], μ_e [kg] とおけば

$$\hat{H}_H = -\frac{\hbar^2}{2\mu_p} \nabla_p^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (319)$$

とするのが妥当といえる。ここで ∇_p^2, ∇_e^2 はそれぞれ陽子および電子の位置座標に対するラプラシアンであり、最後の項は陽子と電子の間にはたらくクーロンポテンシャルである (e [C]: 電気素量)。

ここで、 $\mu_p \simeq 1840\mu_e$ であることから、陽子は相対的に運動していないものとして考えることができる。すなわち、前述のハミルトニアンから陽子の運動エネルギーの項を落として

水素原子のハミルトニアン

$$\hat{H}_H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (320)$$

と表現できる^{*52}。この近似はボルン-オッペンハイマー近似と呼ばれる。すなわち、水素原子の系においては、

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (321)$$

とすればよいことがわかる。

^{*52} 陽子と電子を区別する必要がなくなったため、ラベルを落としてある。

7.3 角度解 (球面調和関数)

7.3.1 角度部分の変数分離

角度部分はさらに変数分離することができる:

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (322)$$

これを $Y(\theta, \phi)$ のみたす固有値方程式に代入して、 θ 依存項を左辺に、 ϕ 依存項を右辺に集めると、

$$\frac{\sin \theta}{\Theta(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) \Theta(\theta) + \lambda \sin^2 \theta = -\frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{d^2}{d\phi^2} \Phi(\phi) \quad (323)$$

となるから、分離定数を m^2 として

$$\begin{aligned} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta \right) \Theta(\theta) &= m^2 \Theta(\theta) \\ \frac{d^2}{d\phi^2} \Phi(\phi) &= -m^2 \Phi(\phi) \end{aligned} \quad (324)$$

を得る。 ϕ の式は単純な二階線形微分方程式であるから、(特殊) 解の一つは

$$\Phi(\phi) = \Phi(0)e^{im\phi} \quad (325)$$

となる^{*53}。ここで周期的な境界条件 $\Phi(0) = \Phi(2\pi)$ によって、

$$\Phi(2\pi) = \Phi(0)e^{2m\pi i} = \Phi(0) \Leftrightarrow e^{2m\pi i} = 1 \quad (326)$$

が要請される。すなわち、 m は整数でなければならない。

θ の式を解く。変数を $\cos \theta$ に変換して式を整理すると、

$$\frac{d}{d \cos \theta} \left((1 - \cos^2 \theta) \frac{d\Theta(\theta)}{d \cos \theta} \right) - \frac{m^2}{1 - \cos^2 \theta} \Theta(\theta) = -\lambda \Theta(\theta) \quad (327)$$

なる式を得る。これはルジャンドルの陪微分方程式として知られ、条件:

$$\lambda = l(l+1) \quad (l: \text{整数}, l \geq 0 \text{ かつ } l \geq |m|) \quad (328)$$

のときのみ解をもつ。この解はルジャンドル陪多項式:

$$P_l^m(\cos \theta) \equiv \frac{(1 - \cos^2 \theta)^{\frac{|m|}{2}}}{2^l l!} \frac{d^{|m|}}{d \cos \theta^{|m|}} \left(\frac{d^l}{d \cos \theta^l} (\cos^2 \theta - 1)^l \right) \quad (329)$$

で与えられる。ルジャンドル陪多項式は直交性:

$$\int_{-1}^1 P_l^m(\cos \theta) P_{l'}^m(\cos \theta) d \cos \theta = \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'} \quad (330)$$

^{*53} $e^{-im\phi}$ との線形結合をとった解でも同様の結論を得るが、簡単のために今回は捨てている。

をもつ。

結局、角度解となる関数 $Y(\theta, \phi)$ は

$$Y_l^m(\theta, \phi) = A_l^m P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (331)$$

と、整数 l, m に依存する形でかける (A_l^m は任意定数)。このような関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ は球面調和関数とよばれる。

7.3.2 規格化と直交性

規格化条件は、 θ, ϕ の変域を考えれば

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi &= |A_l^m|^2 \int_{-1}^1 |P_l^m(\cos \theta)|^2 d\cos \theta \int_0^{2\pi} |e^{im\phi}|^2 d\phi \\ &= |A_l^m|^2 \cdot 2\pi \cdot \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \\ &= 1 \end{aligned} \quad (332)$$

となるから^{*54}、規格化定数

$$\therefore A_l^m = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \quad (333)$$

を得る。したがって、角度解として

角度解 (球面調和関数)

(規格化された解)

$$Y_l^m(\theta, \phi) \equiv \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (334)$$

(規格化条件)

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_l^m(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi = 1 \quad (335)$$

を得る^{*55}。

7.4 エネルギー固有値と動径解

動径部分の方程式は

$$\left(\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) \right) R(r) = l(l+1)R(r) \quad (336)$$

^{*54} 重み $\sin \theta$ を課したのは、変数変換 $d\cos \theta = -\sin \theta d\theta$ のためである。負号は積分範囲の逆転に押し付けている。

^{*55} m のとりうる範囲から、 $|m|$ をラベルとして採用する場合もある。

とかける。この方程式の解の一つは、 A を任意定数として

$$R(r) = A \exp\left(-\frac{\mu e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2} r\right) = A \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \quad (337)$$

と、水素原子のボーア半径 a_0 [m] を用いて表すことができる。このことから、エネルギー固有値 E はボーアモデルにおける電子のエネルギー:

水素原子のエネルギー固有値

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (338)$$

によって与えられるだろうという予想ができる (n は $n \geq 1$ をみたく整数)。

さらに、次の無次元量 ρ を導入する:

$$\rho \equiv \frac{2}{na_0} r \quad (339)$$

すると、 ρ を変数にとった方程式:

$$\frac{d^2 R(\rho)}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR(\rho)}{d\rho} = \left(\frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{1}{4} - \frac{n}{\rho}\right) R(\rho) \quad (340)$$

を得る。 $\rho \rightarrow \infty$ の領域においては、

$$\frac{d^2 R(\rho)}{d\rho^2} = \frac{1}{4} R(\rho) \quad (341)$$

すなわち

$$R(\rho) = e^{-\frac{\rho}{2}} \quad (342)$$

が収束する解である。また $\rho \rightarrow 0$ の領域においては、

$$\rho^2 \frac{d^2 R(\rho)}{d\rho^2} + 2\rho \frac{dR(\rho)}{d\rho} = l(l+1)R(\rho) \quad (343)$$

すなわち

$$R(\rho) = \rho^l \quad (344)$$

が収束する解である。以上から、 $R(\rho)$ はある関数 $L(\rho)$ および任意定数 A を用いて

$$R(\rho) = AL(\rho)\rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} \quad (345)$$

という形に書き表せる。これをもとの方程式に戻したものはラゲールの陪微分方程式:

$$\rho^2 \frac{d^2 L(\rho)}{d\rho^2} + (2l+2-\rho) \frac{dL(\rho)}{d\rho} + (n-l-1)L(\rho) = 0 \quad (346)$$

であり、解はラゲール陪多項式:

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \equiv \frac{d^{2l+1}}{d\rho^{2l+1}} \left(e^\rho \frac{d^{n+l}}{d\rho^{n+l}} (\rho^{n+l} e^{-\rho}) \right) \quad (347)$$

によって与えられる。

規格化定数 A_{nl} を求めたい。規格化条件は、

$$\int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr = |A_{nl}|^2 \left(\frac{na_0}{2} \right)^2 \int_0^\infty |L_{n+l}^{2l+1}(\rho)|^2 \rho^{2l+2} e^{-\rho} d\rho = 1 \quad (348)$$

である。ここで、積分公式:

$$\int_0^\infty |L_{n+l}^{2l+1}(\rho)|^2 \rho^{2l+2} e^{-\rho} d\rho = \frac{2n((n+l)!)^3}{(n-l-1)!} \quad (349)$$

によって、規格化定数は

$$\therefore A_{nl} = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n((n+l)!)^3}} \quad (350)$$

となる。したがって、動径解 $R_{nl}(r)$ は

水素原子の動径解

(規格化された解)

$$R_{nl}(r) \equiv \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{((n+l)!)^3}} \left(\frac{2}{na_0} \right)^{l+\frac{3}{2}} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2}{na_0} r \right) r^l \exp \left(-\frac{r}{na_0} \right) \quad (351)$$

(規格化条件)

$$\int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 1 \quad (352)$$

となる。

7.5 量子数と原子軌道

解に現れた三つの整数 n, l, m は、それぞれ**主量子数**、**方位量子数**、**磁気量子数**とよばれる^{*56}。それぞれがみたすべき関係式は、

$$\begin{aligned} l \geq 0, l \geq |m| : & \text{ルジャンドルの陪微分方程式から} \\ n \geq 1 : & \text{エネルギー固有値から} \\ n - l - 1 \geq 0 : & \text{ラゲールの陪微分方程式から} \end{aligned} \quad (353)$$

である。ここから、

^{*56} 方位量子数 l は**軌道角運動量子数**ともよばれる。

量子数の関係

$$n \geq 1 \text{ かつ } 0 \leq l \leq n-1 \text{ かつ } -l \leq m \leq l \quad (354)$$

を得る。

波動関数の値はこの三つの量子数 (n, l, m) の組み合わせによって指定され、次の表のように原子軌道が定まる:

原子軌道

軌道名	n	l	m
1s	1	0	0
2s	2	0	0
2p	2	1	0
2p	2	1	± 1
3s	3	0	0
3p	3	1	0
3p	3	1	± 1
3d	3	2	0
3d	3	2	± 1
3d	3	2	± 2
⋮			

表から、 n の値は軌道番号 1, 2, 3, ... に対応し、 l の値は軌道形 s, p, d, ... に対応する。すなわち、 n はエネルギーの大きさ、 l は軌道の形を決定する。 m は軌道が伸びる方向を決定する。1s 軌道に電子が収容されている状態はエネルギー固有値が最も小さく、基底状態である。

7.6 解の考察

7.6.1 水素原子の解

前節まででの議論から、規格化された波動関数を $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ とかけば

水素原子における解

(解の関数形) N_{nlm} を規格化定数とする。

$$\begin{aligned} \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) &= R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \\ &= N_{nlm} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2}{na_0} \right) r^l \exp\left(-\frac{r}{na_0}\right) P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} \end{aligned} \quad (356)$$

(規格化条件)

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2 r^2 \sin \theta \, dr d\theta d\phi \\ &= \int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 \, dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_l^m(\theta, \phi)|^2 \sin \theta \, d\theta d\phi \\ &= 1 \end{aligned} \quad (357)$$

がしたがう。ここで、規格化条件は波動関数の全球面における積分を表し、重み $r^2 \sin \theta$ はヤコビアンに対応することがわかる。

7.6.2 軌道半径と動径分布関数

規格化条件を用いて、軌道半径を推定することができる。すなわち、動径の長さを指定する演算子 \hat{r} を用いて

$$\begin{aligned} \langle \hat{r} \rangle &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{n'l'm'}^*(r, \theta, \phi) r \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\ &= \int_0^\infty r^3 \{R_{nl}(r)\}^2 dr \end{aligned} \quad (358)$$

とすればよい。同じように、厚み dr の球殻 $[r, r + dr]$ 上に電子を見出す確率密度を $P(r)$ とおけば、角度成分に依らないことから

動径分布関数

$$P(r) \equiv |R_{nl}(r)|^2 r^2 \quad (359)$$

で与えられる。このような関数 $P(r)$ は**動径分布関数**とよばれ、水素原子の 1s 軌道においては

$$P(r) = \frac{4r^2}{a_0^3} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) \quad (360)$$

であり、 $r = a_0$ で極大値をとる:

$$\begin{aligned} \frac{dP(r)}{dr} &= \frac{8r}{a_0^3} \left(1 - \frac{r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) = 0 \\ \Leftrightarrow \left(1 - \frac{r}{a_0}\right) &= 0 \\ \therefore r &= a_0 \end{aligned} \quad (361)$$

7.7 水素型原子

He^+ , Li^{2+} のような、電子を一つしかもたない化学種を考える。水素原子のハミルトニアンにおけるポテンシャルは^{*57}陽子と電子の引力ポテンシャルのみからなることを考えれば、このような水素型原子においては水素原子と全く同様の議論ができるという予想ができる。

ボーアモデルにおける電子の軌道半径は、主量子数 n を用いて

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{m_e e^2} = a_0 n^2$$

とかけた。水素型原子においては、陽子数が原子番号 Z に依存するために、系の持つ電荷が

^{*57} 陽子の数は変化するが、ボルン-オッペンハイマー近似によって陽子のもつ運動エネルギーの項は落ちることを前提としている。

$$e^2 \rightarrow Ze^2 \quad (362)$$

と変化する。すなわち、軌道半径は

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{m_e Z e^2} = \frac{a_0}{Z} n^2 \quad (363)$$

となるから、ボーア半径を

$$a_0 \rightarrow \frac{a_0}{Z} \quad (364)$$

と置き換えてやればよい。解の波動関数は、角度部分は変化せず動径解 $R_{nl}(r)$ が

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{((n+l)!)^3}} \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{l+\frac{3}{2}} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Z}{na_0}\right) r^l \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right) \quad (365)$$

と変化するのみである。

水素型原子

水素原子の系に対して、原子番号 Z を用いて

$$e^2 \rightarrow Ze^2 \text{ または } a_0 \rightarrow \frac{a_0}{Z} \quad (366)$$

と置き換えればよい。

8 角運動量とスピン

角運動量は、球対称な系を扱う上で大きな役割を果たす。古典力学において、角運動量 \mathbf{L} は座標 $\mathbf{r} = (x, y, z)$ と運動量 $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$ のベクトル積:

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = (yp_z - zp_y, zp_x - xp_z, xp_y - yp_x) \quad (367)$$

によって定義される量であるが、量子力学において角運動量には軌道角運動量とスピン角運動量の二種類が存在し、前述の古典力学的角運動量はこれらの組み合わせによって実現する。

8.1 軌道角運動量

8.1.1 軌道角運動量の演算子

量子力学においては、位置と運動量は演算子として

$$\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r} = (x, y, z), \quad \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right) \quad (368)$$

と表せるから、これを古典力学における角運動量に代入し、新しい演算子として次を定義する:

軌道角運動量の演算子

$$\hat{\mathbf{L}} = -i\hbar(\mathbf{r} \times \nabla)$$

$$(\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z) = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}, z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}, x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \quad (369)$$

位置と運動量がエルミートであるから、 $\hat{\mathbf{L}}$ の各成分もエルミートである。

また、 ∇ の各成分が球面座標系を用いて

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r} \frac{\sin\phi}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r} \frac{\cos\phi}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos\theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta}$$

とかけることを考えれば、 $\hat{\mathbf{L}}$ の各成分の球面座標系による表示:

軌道角運動量の球面座標系による表示

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= i\hbar \left(\sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \\ \hat{L}_y &= i\hbar \left(-\cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi}\end{aligned}\quad (371)$$

を得る。ここでさらに、 $\hat{\mathbf{L}}$ の (ノルムの) 二乗として、演算子 $\hat{\mathbf{L}}^2$:

軌道角運動量の二乗

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{L}}^2 &= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \\ &= -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right) \\ &= -\hbar^2 \hat{\Lambda}^2\end{aligned}\quad (372)$$

を得る。

8.1.2 軌道角運動量の交換関係

交換関係 $[\hat{L}_x, \hat{L}_y]$ は次のようになる:

$$\begin{aligned}[\hat{L}_x, \hat{L}_y]\psi &= -\hbar^2 \left(\left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) - \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \right) \psi \\ &= -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi \\ &= i\hbar \hat{L}_z \psi\end{aligned}\quad (373)$$

$[\hat{L}_y, \hat{L}_z]$, $[\hat{L}_z, \hat{L}_x]$ も同様に、それぞれ $i\hbar\hat{L}_x$, $i\hbar\hat{L}_y$ となる。まとめると、

$\hat{\mathbf{L}}$ の成分の交換関係

$$\begin{aligned}[\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= i\hbar \hat{L}_z \\ [\hat{L}_y, \hat{L}_z] &= i\hbar \hat{L}_x \\ [\hat{L}_z, \hat{L}_x] &= i\hbar \hat{L}_y\end{aligned}\quad (374)$$

または $\hat{L}_x = \hat{L}_1$, $\hat{L}_y = \hat{L}_2$, $\hat{L}_z = \hat{L}_3$ として、レヴィ・チヴィタ記号 ϵ_{ijk} を用いて

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{L}_k \quad (i, j, k = \{1, 2, 3\})\quad (375)$$

となる^{*58}。また、 $[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z]$ は、

^{*58} レヴィ・チヴィタ記号 ϵ_{ijk} はエディントンのイブシロンともよばれ、添字 i, j, k に重複がない場合には三次の置換 $\sigma \in S_3$ の符号 $\text{sgn}\sigma$ を、重複がある場合には 0 を返すテンソルであり、どの添字の入れ替えに対しても符号が逆転する完全反対称性をもつ。

$$\begin{aligned}
[\hat{L}^2, \hat{L}_z] &= [\hat{L}_x^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_z^2, \hat{L}_z] \\
&= \hat{L}_x[\hat{L}_x, \hat{L}_z] + [\hat{L}_x, \hat{L}_z]\hat{L}_x + \hat{L}_y[\hat{L}_y, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y, \hat{L}_z]\hat{L}_y \\
&= 0
\end{aligned}
\tag{376}$$

となって ($[\hat{L}^2, \hat{L}_x]$, $[\hat{L}^2, \hat{L}_y]$ も同様)、交換する。

\hat{L}^2 の交換関係

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0 \tag{377}$$

この結果は、 \hat{L} の成分と \hat{L}^2 に同時固有関数が存在することを示している。

8.2 軌道角運動量と球面調和関数

8.2.1 同時固有状態

$Y_l^m(\theta, \phi)$ がみたす固有値方程式の両辺に $-\hbar^2$ を掛けると、

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi) \tag{378}$$

であるから、球面調和関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ は \hat{L}^2 の固有状態であり、その固有値は $\hbar^2 l(l+1)$ であることがわかる。

一方で、 $Y_l^m(\theta, \phi)$ の ϕ 部分である $\Phi(\phi)$ に \hat{L}_z を作用させると、

$$\hat{L}_z \Phi(\phi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} e^{im\phi} = \hbar m e^{im\phi} \tag{379}$$

すなわち

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar m Y_l^m(\theta, \phi) \tag{380}$$

であるから、 $Y_l^m(\theta, \phi)$ は \hat{L}_z の固有状態でもあり、その固有値は $\hbar m$ である。すなわち、球面調和関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ は \hat{L}^2, \hat{L}_z の同時固有関数である。

\hat{L}^2, \hat{L}_z の同時固有状態

球面調和関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ は、 \hat{L}^2, \hat{L}_z の同時固有関数である。

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

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar m Y_l^m(\theta, \phi)$$

8.2.2 昇降演算子

球面調和関数に対して作用する上昇演算子および下降演算子を次で定義する：

$$\hat{L}_+ \equiv \hat{L}_x + i\hat{L}_y, \quad \hat{L}_- \equiv \hat{L}_x - i\hat{L}_y \quad (381)$$

以降では二つをまとめて \hat{L}_\pm とかく。まずは、この演算子の \hat{L}^2, \hat{L}_z との交換関係を考える:

$$\begin{aligned} [\hat{L}^2, \hat{L}_\pm] &= [\hat{L}^2, \hat{L}_x] \pm i[\hat{L}^2, \hat{L}_y] \\ &= 0 \\ [\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] &= [\hat{L}_z, \hat{L}_x] \pm i[\hat{L}_z, \hat{L}_y] \\ &= i\hbar(\hat{L}_y \mp i\hat{L}_x) \\ &= \pm\hbar\hat{L}_\pm \end{aligned} \quad (382)$$

ここから、次の式が成り立つ:

$$\begin{aligned} \hat{L}^2(\hat{L}_\pm Y_l^m(\theta, \phi)) &= \hat{L}_\pm(\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi)) \\ &= \hbar^2 l(l+1)\hat{L}_\pm Y_l^m(\theta, \phi) \\ \hat{L}_z(\hat{L}_\pm Y_l^m(\theta, \phi)) &= ([\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] + \hat{L}_\pm \hat{L}_z) Y_l^m(\theta, \phi) \\ &= \pm\hbar\hat{L}_\pm Y_l^m(\theta, \phi) + \hbar m \hat{L}_\pm Y_l^m(\theta, \phi) \\ &= \hbar(m \pm 1)\hat{L}_\pm Y_l^m(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (383)$$

したがって、 \hat{L}_\pm は m の値を昇降させる演算子であるとわかるから、適当な定数 C_\pm を用いて

$$\hat{L}_\pm Y_l^m(\theta, \phi) = C_\pm Y_l^{m\pm 1}(\theta, \phi) \quad (384)$$

とかける。ここで、 \hat{L}_+, \hat{L}_- がエルミート共役の関係にあることから

$$\begin{aligned} \hat{L}_\pm^\dagger \hat{L}_\pm &= \hat{L}_\mp \hat{L}_\pm \\ &= \hat{L}_x^2 + \pm i\hat{L}_x \hat{L}_y \mp i\hat{L}_x \hat{L}_y + \hat{L}_y^2 \\ &= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 \pm i[\hat{L}_x, \hat{L}_y] \\ &= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 \mp \hbar\hat{L}_z \\ &= \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 \mp \hbar\hat{L}_z \end{aligned} \quad (385)$$

がしたがうから、 $\hat{L}_\pm Y_l^m(\theta, \phi)$ の内積を計算して

$$\begin{aligned} &\iint (\hat{L}_\pm Y_l^m(\theta, \phi))^\dagger \hat{L}_\pm Y_l^m(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi \\ &= \iint Y_l^m(\theta, \phi)^* (\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 \mp \hbar\hat{L}_z) Y_l^m(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi \\ &= (\hbar^2 l(l+1) - \hbar^2 m^2 \mp \hbar^2 m) \iint |Y_l^m(\theta, \phi)|^2 \sin\theta d\theta d\phi \\ &= \hbar^2 (l \mp m)(l \pm m + 1) \\ &= |C_\pm|^2 \end{aligned} \quad (386)$$

すなわち

$$\therefore C_{\pm} = \hbar\sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)} \quad (387)$$

がしたがう。ここから、 \hat{L}_{\pm} による m の昇降の表式:

\hat{L}_{\pm} による m の昇降

$$\hat{L}_{\pm} Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar\sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)} Y_l^{m \pm 1}(\theta, \phi) \quad (388)$$

を得る。

8.3 剛体回転子

質量がそれぞれ μ_1, μ_2 で与えられる二つの質点が、それらの重心座標を中心として r_1 および r_2 だけ離れて回転しているとす。このような系は**剛体回転子**とよばれる。

換算質量 μ および質点間距離 r を次で定義する:

$$\mu \equiv \frac{\mu_1 \mu_2}{\mu_1 + \mu_2} \quad (389)$$

$$r \equiv r_1 + r_2$$

また、回転の中心は質点の重心座標であるから

$$\mu_1 r_1 = \mu_2 r_2 \quad (390)$$

が成り立つ。これらを用いれば、系の慣性モーメント I は

$$\begin{aligned} I &= \mu_1 r_1^2 + \mu_2 r_2^2 \\ &= \frac{(\mu_1 r_1^2 + \mu_2 r_2^2)(\mu_1 + \mu_2)}{\mu_1 + \mu_2} \\ &= \frac{\mu_1 \mu_2 (r_1^2 + 2r_1 r_2 + r_2^2)}{\mu_1 + \mu_2} \\ &= \mu r^2 \end{aligned} \quad (391)$$

とかける。このときの運動エネルギー T は、角運動量の大きさ $|\mathbf{L}|$ を用いて

$$T = \frac{|\mathbf{L}|^2}{2I} \quad (392)$$

とかける。この系にはポテンシャル V が存在しないから、ハミルトニアンは上式を演算子 $\hat{\mathbf{L}}^2$ でかいて

剛体回転子のハミルトニアン

$$\hat{H} = \frac{1}{2I} \hat{\mathbf{L}}^2 = -\frac{\hbar^2}{2I} \hat{\Lambda}^2 \quad (393)$$

となる。すなわち、シュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\hat{L}^2 Y_J^M(\theta, \phi) = E Y_J^M(\theta, \phi) \quad (394)$$

となって、解は球面調和関数 $Y_J^M(\theta, \phi)$ である（方位量子数、磁気量子数に対応する量子数を J, M とした）。エネルギー固有値は、水素原子の場合と同様に考えて

剛体回転子のエネルギー固有値

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad (395)$$

となる。

8.4 スピン角運動量

同時固有状態の議論から、軌道角運動量の演算子 \hat{L}_z は観測によって $2l+1$ 通りの配向をもちうることが分かった。この軌道角運動量の空間量子化を実証するためにシュテルンとゲルラッハが行った実験では、s 軌道に価電子をもち ($l=0$)、磁氣的性質を持たない Ag 原子のビームに不均一な磁場をかけると二本に分裂することが観測された。これはすなわち

$$\text{便宜的に } 2l+1=2 \Leftrightarrow l=\frac{1}{2} \quad (396)$$

ということであり、 l は 0 を含む整数であることに矛盾している。そこでシュテルンとゲルラッハは、この結果は軌道角運動量の観測によるものではなく、未知の量である **スピン角運動量** によるものだとし、半整数値をとりうる **スピン量子数** s を導入し、加えて、磁気量子数 m に対応する量子数として **スピン磁気量子数** m_s を導入した。これはすなわち、固有値としてスピン角運動量の値を返す演算子 \hat{S} :

$$\hat{S} = (\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z) \quad (397)$$

が存在して、 s, m_s の値によって定まる固有状態^{*59} $|s, m_s\rangle$ に対して

\hat{S}^2, \hat{S}_z の同時固有状態

$$\hat{S}^2 |s, m_s\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s, m_s\rangle \quad (398)$$

$$\hat{S}_z |s, m_s\rangle = \hbar m_s |s, m_s\rangle$$

をみたしているということである。また上述の同時固有状態が成立するためには、交換関係:

*59 軌道角運動量において、この固有状態に相当するものは球面調和関数であり、これは位置表示に相当する ($Y_l^m(\theta, \phi) = \langle \theta, \phi | l, m \rangle$)。しかしながら、スピン角運動量においてはこの固有状態の位置表示ははまだ発見されていないため抽象的な表現にとどまる。

\hat{S} が満たす交換関係

$$\begin{aligned} [\hat{S}_x, \hat{S}_y] &= i\hbar\hat{S}_z, [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar\hat{S}_x, [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar\hat{S}_y \\ [\hat{S}^2, \hat{S}_x] &= [\hat{S}^2, \hat{S}_y] = [\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0 \end{aligned} \quad (399)$$

が成立するように \hat{S} を定める必要がある。

8.5 パウリの排他原理

8.5.1 電子スピン

シュテルン-ゲルラッハの実験から、電子のスピン量子数 s は

$$2s + 1 = 2 \Leftrightarrow s = \frac{1}{2} \quad (400)$$

であり、スピン磁気量子数 m_s は

$$-\frac{1}{2} \leq m_s \leq \frac{1}{2} \Rightarrow m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (401)$$

である。つまり電子において、 n, l, m が同値である状態は m_s の自由度によって二つ存在する。これは同じ軌道に収容できる電子が二つまでであることを意味し、このような電子におけるスピンの違いは慣習的に上向き/下向きスピンとよばれる。

結局、電子の軌道を決める量子数には n, l, m, m_s の四つが存在することになって、次のパウリの排他原理がしたがう：

パウリの排他原理 (1)

多電子系において、量子数 n, l, m, m_s のすべてが一致する電子は存在しない。

8.5.2 フェルミオンとボソン

スピン量子数 s が半整数であるような粒子はフェルミオン（フェルミ粒子）とよばれ、 s が整数であるような粒子はボソン（ボース粒子）とよばれる。パウリの排他原理は、より広義にはフェルミオンとボソンを原理的に区別する：

パウリの排他原理 (2)

フェルミオンにおいて、二つ以上の粒子が同じ状態を同時に占めることはない。

ここでいう状態とは、当然ながらスピンまでを含んでいる。また、ボソンはパウリの排他原理に従わない。フェルミオンの代表例は電子であり、ボソンの代表例は光子である。

8.6 電子スピンの行列表現

8.6.1 \hat{S}^2, \hat{S}_z の行列表現

電子においては、スピン量子数およびスピン磁気量子数はそれぞれ $s = \frac{1}{2}$, $m_s = \pm\frac{1}{2}$ の値をとるが、このときの二つの固有状態を

$$\begin{aligned} |\uparrow\rangle &\equiv \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ |\downarrow\rangle &\equiv \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \end{aligned} \quad (402)$$

と表現することにすれば、同時固有状態の固有値方程式は以下の二通りで表現される:

$$\begin{aligned} \hat{S}^2|\uparrow\rangle &= \frac{3}{4}\hbar^2|\uparrow\rangle, \quad \hat{S}_z|\uparrow\rangle = \frac{1}{2}\hbar|\uparrow\rangle \\ \hat{S}^2|\downarrow\rangle &= \frac{3}{4}\hbar^2|\downarrow\rangle, \quad \hat{S}_z|\downarrow\rangle = -\frac{1}{2}\hbar|\downarrow\rangle \end{aligned} \quad (403)$$

\hat{S} の成分およびノルムはエルミートであるから、固有状態は規格直交化される:

$$\langle\uparrow|\uparrow\rangle = 1, \quad \langle\downarrow|\downarrow\rangle = 1, \quad \langle\uparrow|\downarrow\rangle = 0 \quad (404)$$

ここで固有状態は二通りしか存在しないのだから、これらは二次の規格直交なベクトルの組で表すことができる。すなわち

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (405)$$

と表せば、演算子 \hat{S}^2, \hat{S}_z にはこれらを固有ベクトルにもつ行列:

$$\hat{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_z = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (406)$$

が対応する。

8.6.2 昇降演算子とパウリ行列

\hat{S}_x, \hat{S}_y の行列表現を求めるために、スピン角運動量に対する昇降演算子を次で定義する:

昇降演算子

$$\hat{S}_+ \equiv \hat{S}_x + i\hat{S}_y, \quad \hat{S}_- \equiv \hat{S}_x - i\hat{S}_y \quad (407)$$

これは軌道角運動量での昇降演算子の定義と同様であるから、 \hat{S}_\pm は固有状態に作用させることで異なる固有値に属する固有状態へと変化させる演算子である。いま、固有状態は二通りしかないのだから

$$\hat{S}_+|\downarrow\rangle = \hbar|\uparrow\rangle, \quad \hat{S}_-|\uparrow\rangle = \hbar|\downarrow\rangle, \quad \hat{S}_+|\uparrow\rangle = \hat{S}_-|\downarrow\rangle = 0 \quad (408)$$

のような表式が成り立つ（上向きスピンを上向きに、下向きスピンを下向きに昇降させることは不可能である）。これをベクトルで表現すれば

$$\hat{S}_+ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_- \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (409)$$

という表式を得る。ここで

$$\hat{S}_x = \frac{\hat{S}_+ + \hat{S}_-}{2}, \quad \hat{S}_y = \frac{\hat{S}_+ - \hat{S}_-}{2i} \quad (410)$$

であるから、 \hat{S}_x, \hat{S}_y の行列表現として

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (411)$$

を得る。 $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ の行列部分だけを抜き出したものはパウリ行列*60:

パウリ行列

$$\hat{\sigma}_x \equiv \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y \equiv \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (412)$$

とよばれ、電子スピンの直感的な表現である。 \hat{S} の成分がみたす交換関係から、明らかに次の式がみたされる:

$$[\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y] = 2i\hat{\sigma}_z, \quad [\hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z] = 2i\hat{\sigma}_x, \quad [\hat{\sigma}_z, \hat{\sigma}_x] = 2i\hat{\sigma}_y \quad (413)$$

*60 定義から明らかにエルミート行列である。

9 分子軌道法

水素原子の系ではシュレーディンガー方程式の厳密解が求まったが、多電子である分子においてはそうはいかない。そこで水素原子の解をモデルとして、多電子の系を一電子の系に帰着させて解を求める近似の方法が分子軌道法である。

9.1 変分原理

9.1.1 エネルギー期待値の意味

量子化学の分野においては、解析力学で有名な**変分原理**の方法がよくとられる。

エネルギーの期待値 $\langle \hat{H} \rangle$:

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\int \psi^*(\mathbf{r}) \hat{H} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\int \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} \quad (414)$$

について考える。分母に規格化条件があるのは、波動関数が \hat{H} の固有関数であるとは限らないためである。エネルギーの基底状態を考えると、基底状態は安定であるからエネルギーの値は定まっており $\psi(\mathbf{r})$ は \hat{H} の固有状態であると考えられる。しかもこのとき、エネルギーの値は期待値がとりうる最低の状態であるから、励起状態のエネルギー期待値はある値よりも必ず高い値で得られることになる。

逆に、波動関数を適当に決めてエネルギー期待値がどんどん低くなるように調整してやれば、最終的に基底状態のエネルギー固有値を得る波動関数へと収束する。このような方法は**変分原理**とよばれる。つまり、エネルギー期待値とは ψ^*, ψ の関数形によって定まるエネルギー汎関数である:

$$E[\psi^*, \psi] = \frac{\int \psi^*(\mathbf{r}) \hat{H} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\int \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} \quad (415)$$

ψ を固有関数とするシュレーディンガー方程式に ψ^* を掛けて積分すれば上式が誘導されるから、エネルギー汎関数の変分原理はシュレーディンガー方程式と本質的に等価である。

エネルギー汎関数の変分原理

$$E[\psi^*, \psi] = \frac{\int \psi^*(\mathbf{r}) \hat{H} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\int \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}$$

に対して

$$\delta E = 0 \quad (416)$$

はエネルギーを最小化する ψ を定める。

9.1.2 規格化条件つき変分問題

波動関数の規格化:

$$\int \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - 1 = 0 \quad (417)$$

を課した条件つき変分問題においては、ラグランジュの未定乗数法が用いられることが大半である。すなわち拘束条件は上式であり、未定乗数はエネルギー E であるから、ラグランジュ関数 \mathcal{L} :

$$\mathcal{L}(\psi^*, \psi, E) = \int \psi^*(\mathbf{r}) \hat{H} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - E \left(\int \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - 1 \right) \quad (418)$$

に対して、 ψ^* を $\delta\psi^*$ だけ仮想変位させて

$$\delta\mathcal{L} = \mathcal{L}(\psi^* + \delta\psi^*, \psi, E) - \mathcal{L}(\psi^*, \psi, E) = 0 \quad (419)$$

を課せばよい。これを計算すると、

$$\delta\mathcal{L} = \int \delta\psi^*(\mathbf{r}) (\hat{H} - E) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (420)$$

となって、これが任意の変位 $\delta\psi^*$ に依らず成り立つためには、

$$\hat{H} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (421)$$

が要請される。これはシュレーディンガー方程式そのものである。

条件付き変分原理

$$\mathcal{L} = \int \psi^*(\mathbf{r}) \hat{H} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - E \left(\int \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - 1 \right) = 0$$

に対して

$$\delta\mathcal{L} = 0$$

は規格化条件のもとでエネルギーを最小化する ψ を定める。

9.2 LCAO 近似

二中心一電子であり、比較的単純な水素分子イオン H_2^+ を例に分子軌道法の基本的概念について考える。ハミルトニアン \hat{H} は、

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (422)$$

となる。電子と核間でのポテンシャルが二項あるのは核が二つあるためであり、最後の項は核間反発を表す。

9.2.1 LCAO の変分原理

水素分子イオンにおける波動関数 ψ を、二つの水素原子の波動関数 ϕ_1, ϕ_2 の線形結合として近似する:

$$\psi(\mathbf{r}) = c_1 \phi_1(\mathbf{r}) + c_2 \phi_2(\mathbf{r}) \quad (423)$$

このように、分子軌道を原子軌道の線形結合によって与える近似は *LCAO 近似* とよばれる。この場合のエネルギー期待値 $\langle \hat{H} \rangle = E$ は、

$$\begin{aligned}
E &= \frac{\int (c_1^* \phi_1^* + c_2^* \phi_2^*) \hat{H} (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2) d\mathbf{r}}{\int (c_1^* \phi_1^* + c_2^* \phi_2^*) (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2) d\mathbf{r}} \\
&= \frac{|c_1|^2 \int \phi_1^* \hat{H} \phi_1 d\mathbf{r} + |c_2|^2 \int \phi_2^* \hat{H} \phi_2 d\mathbf{r} + c_2^* c_1 \int \phi_2^* \hat{H} \phi_1 d\mathbf{r} + c_1^* c_2 \int \phi_1^* \hat{H} \phi_2 d\mathbf{r}}{|c_1|^2 \int \phi_1^* \phi_1 d\mathbf{r} + |c_2|^2 \int \phi_2^* \phi_2 d\mathbf{r} + c_2^* c_1 \int \phi_2^* \phi_1 d\mathbf{r} + c_1^* c_2 \int \phi_1^* \phi_2 d\mathbf{r}}
\end{aligned} \tag{424}$$

となる。ここで新たなパラメータ α, β, S を

$$\begin{aligned}
\int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\mathbf{r} &= H_{ij} = \begin{cases} \alpha & (\text{if } i = j) \\ \beta & (\text{if } i \neq j) \end{cases} \\
\int \phi_i^* \phi_j d\mathbf{r} &= S_{ij} = \begin{cases} 1 & (\text{if } i = j) \\ S & (\text{if } i \neq j) \end{cases}
\end{aligned} \tag{425}$$

とおいて代入すると、

$$E = \frac{(|c_1|^2 + |c_2|^2)\alpha + (c_2^* c_1 + c_1^* c_2)\beta}{|c_1|^2 + |c_2|^2 + (c_2^* c_1 + c_1^* c_2)S} \tag{426}$$

となる。上式から、 E を c_1^*, c_2^* の関数とみなして

$$E = E(c_1^*, c_2^*) \tag{427}$$

と考える。ここで変分原理:

$$\frac{\partial E}{\partial c_1^*} = 0 \quad \text{および} \quad \frac{\partial E}{\partial c_2^*} = 0 \tag{428}$$

を課すと、次の連立方程式:

$$\begin{cases} c_1(\alpha - E) + c_2(\beta - ES) = 0 \\ c_2(\alpha - E) + c_1(\beta - ES) = 0 \end{cases} \tag{429}$$

を得る。上式の自明解は $c_1 = c_2 = 0$ であるが、この場合では $\psi = 0$ になってしまうために除外する。すなわち、上式が自明解以外の解をもつための条件を行列式によって与える:

永年方程式

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \tag{430}$$

これを永年方程式といい、この解が系の軌道エネルギーを与える。軌道の本数は行列式の次数に等しい。

9.2.2 波動関数とエネルギー固有値

永年方程式から、二つのエネルギー固有値 E_1, E_2 :

$$E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad (431)$$

$$E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

を得る。ここから

$$c_1 = \pm c_2 \quad (E_1 \text{ のとき正、} E_2 \text{ のとき負}) \quad (432)$$

が成り立つことにより、LCAO は

$$\psi = c_1(\phi_1 \pm \phi_2) \quad (433)$$

の形でかけることになる。ここで規格化条件:

$$\int \psi^* \psi d\mathbf{r} = 1 \quad (434)$$

を課すと、次の二式:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\phi_1 + \phi_2) \quad (435)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\phi_1 - \phi_2)$$

がしたがう (E_1, E_2 に対応する波動関数を ψ_1, ψ_2 とした)。

9.3 クーロン積分・共鳴積分・重なり積分

α, β, S をそれぞれクーロン積分、共鳴積分、重なり積分という。

9.3.1 クーロン積分

クーロン積分 α :

クーロン積分

$$\alpha = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_i d\mathbf{r} \quad (436)$$

は、各原子軌道 ϕ_i に対するシュレーディンガー方程式を代入することでエネルギー固有値を返すため、原子軌道 ϕ_i のエネルギー準位を表す。

9.3.2 共鳴積分

共鳴積分 β :

クーロン積分

$$\beta = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j dr \quad (437)$$

はクーロン積分に似た形をしているが、これは二つの原子軌道 ϕ_i, ϕ_j による結合エネルギーの安定性を表す。すなわち、化学結合の強度に関するパラメータである。

9.3.3 重なり積分

重なり積分 S_{ij} :

重なり積分

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j dr \quad (438)$$

は、二つの原子軌道 ϕ_i, ϕ_j の重なり具合を表す。全く重なりがなければ $S = 0$ 、 $i = j$ であれば規格化条件により $S = 1$ となるため、重なり積分は $0 \leq S \leq 1$ の範囲で値をとる。

9.4 ヒュッケル法

ヒュッケル法は、 π 電子系化合物において用いられる分子軌道法である。詳細には、重なり積分 S について次の仮定をする:

ヒュッケル法

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j dr = \delta_{ij} \quad (439)$$

すなわち、異なる原子軌道 ϕ_i, ϕ_j 間の重なりはないものとして考える。このようにすると、LCAO の項数が多くとも永年方程式を簡便に表すことができる。

9.4.1 エチレンの分子軌道

エチレンの波動関数を、 π 軌道による LCAO で表すと次のようになる:

$$\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 \quad (440)$$

上式を変分して得られる、展開係数についての連立方程式は

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \mathbf{0} \quad (441)$$

であり、永年方程式は

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (442)$$

となる。ここから、エネルギー固有値 E_1, E_2 :

$$E_1 = \alpha + \beta \quad (443)$$

$$E_2 = \alpha - \beta$$

を得る (ただし $E_1 < E_2$)。対応する波動関数 ψ_1, ψ_2 は、

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2) \quad (444)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$$

となる。結合性軌道は ψ_1 で、反結合性軌道は ψ_2 である。

9.4.2 1,3-ブタジエンの分子軌道

1,3-ブタジエンの場合にはヒュッケル法の仮定が生きてくる。LCAO は

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 \quad (445)$$

と、C 原子四つの π 軌道の線形結合となる。展開係数についての連立方程式は、

$$\begin{pmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{14} - ES_{14} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} & H_{24} - ES_{24} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} & H_{34} - ES_{34} \\ H_{41} - ES_{41} & H_{42} - ES_{42} & H_{43} - ES_{43} & H_{44} - ES_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \mathbf{0} \quad (446)$$

である。永年方程式は、ヒュッケル法の仮定および隣り合わない原子軌道間での共鳴積分が $\beta = 0$ になることに注意して

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (447)$$

となる。左辺を余因子展開して、

$$\begin{aligned} (\alpha - E) & \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} - \beta \begin{vmatrix} \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} \\ &= (\alpha - E)^2 \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} - \beta(\alpha - E) \begin{vmatrix} \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} - \beta^2 \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} + \beta^2 \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} \\ &= (\alpha - E)^4 - 3\beta^2(\alpha - E)^2 + \beta^4 \\ &= 0 \end{aligned} \quad (448)$$

となる。ここで

$$x \equiv \frac{(\alpha - E)^2}{\beta^2} \quad (449)$$

とすると、方程式は

$$x^2 - 3x + 1 = 0 \quad (450)$$

となる。これを解いて、

$$x = \frac{3 \pm \sqrt{5}}{2} \quad (451)$$

すなわち

$$E = \alpha \pm \sqrt{\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}} \beta \quad (452)$$

の四つの解が 1,3-ブタジエンのエネルギー準位となる。

10 ハートリー・フォック近似

10.1 多電子原子のハミルトニアン

N 電子原子においては、 N 個の電子のもつ運動エネルギーの項、原子核と N 個の電子によるクーロン引力に加え、 N 個の電子どうしが反発することによって生じるクーロン斥力も考慮せねばならない。すなわち、ハミルトニアン \hat{H} は i 番目の電子の位置 \mathbf{r}_i を用いて

多電子原子のハミルトニアン

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i|} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (453)$$

と表される。 j による足し上げが $j > i$ であるのは重複を避けるためである。このとき、対応するシュレーディンガー方程式の固有関数は $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ と表される。ただし、ここでの座標 \mathbf{r}_i はスピンの情報を含むものとし、“同じ座標を占める”とはスピンの値までもが一致している状況を表す。

10.2 ハートリー近似

10.2.1 平均場近似によるハートリー方程式の導出

多電子原子のハミルトニアンで組み上げたシュレーディンガー方程式は、近似なしでは解析的に解くことができない。そこで N 個の電子それぞれに対して、他の $N - 1$ 個の電子から受ける反発を平均化した二体クーロンポテンシャル V_C を導入し、波動関数を

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\cdots\psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (454)$$

と、電子が独立に運動するとして変数分離する（これはハートリー積とよばれる）。こうすることで、互いに独立なハートリー方程式:

ハートリー方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i|} + V_C(\mathbf{r}_i) \right) \psi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (455)$$

の N 本の組み合わせによって元のシュレーディンガー方程式を近似的に再現する。ここで V_C は

$$V_C(\mathbf{r}_i) = \sum_{j \neq i} \int \frac{e^2 |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_j \quad (456)$$

であり、 i 番目の粒子が他の $N - 1$ 個の粒子によって感じるであろうポテンシャルの総和平均（期待値）である。このような、多電子系において平均化された二体ポテンシャルとする近似は平均場近似とよばれる。

しかしながら、この方法では平均化されたポテンシャル V_C を求めるために波動関数が必要になり、波動関数はいうまでもなくシュレーディンガー方程式が解とするものであるから、方程式として”つじつまが”だけである。よって、波動関数を適当な試行関数としておいて、そこから求まる V_C の値から波動関数

をさらに調整して、最終的にある波動関数へと収束するように計算する方法がとられる。このような方法は自己無撞着場 (SCF) 法とよばれる。

10.2.2 変分原理によるハートリー方程式の導出

ハートリー方程式は、変分原理を課した場合にみだすべき方程式として導くこともできる。ただし固有関数はハートリー積:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\cdots\psi_N(\mathbf{r}_N)$$

の形にかけることを仮定する。また、簡単のために

$$\begin{aligned}\hat{T}_i &\equiv -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 \\ V_{1,i} &\equiv -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i|} \\ V_{2,ij} &\equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}\end{aligned}\tag{457}$$

とおき、ハミルトニアンを

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N (\hat{T}_i + V_{1,i}) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N V_{2,ij}\tag{458}$$

と表す。この条件のもとでのエネルギー期待値 $\langle \hat{H} \rangle$ は

$$\begin{aligned}\langle \hat{H} \rangle &= \int \cdots \int \Psi^* \hat{H} \Psi \, d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \\ &= \sum_{i=1}^N \int \psi_i^* (\hat{T}_i + V_{1,i}) \psi_i \, d\mathbf{r}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \iint \psi_i^* \psi_j^* V_{2,ij} \psi_i \psi_j \, d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j\end{aligned}\tag{459}$$

である。ここに、拘束条件として波動関数の規格化:

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r}_i)\psi_i(\mathbf{r}_i) \, d\mathbf{r}_i - 1 = 0\tag{460}$$

を課し、未定乗数を ϵ_i とすると、ラグランジュ関数 \mathcal{L} は

$$\begin{aligned}\mathcal{L}(\{\psi_i^*, \psi_i, \epsilon_i\}) &= \sum_{i=1}^N \int \psi_i^* (\hat{T}_i + V_{1,i}) \psi_i \, d\mathbf{r}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \iint \psi_i^* \psi_j^* V_{2,ij} \psi_i \psi_j \, d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \\ &\quad - \sum_{i=1}^N \epsilon_i \left(\int \psi_i^* \psi_i \, d\mathbf{r}_i - 1 \right)\end{aligned}\tag{461}$$

となる。このうち、 $i = k$ 番目である ψ_k^* を $\delta\psi_k^*$ だけ仮想変位させたときの変分原理 $\delta\mathcal{L} = 0$ を計算すると、

$$\begin{aligned}
\delta\mathcal{L} &= \int \delta\psi_k^* (\hat{T}_k + V_{1,k}) \psi_k d\mathbf{r}_k + \sum_{k \neq j} \iint \delta\psi_k^* \psi_j^* V_{2,kj} \psi_k \psi_j d\mathbf{r}_k d\mathbf{r}_j \\
&\quad - \epsilon_k \int \delta\psi_k^* \psi_k d\mathbf{r}_k \\
&= \int \delta\psi_k^* \left(\hat{T}_k + V_{1,k} + \sum_{k \neq j} \int V_{2,kj} |\psi_j|^2 d\mathbf{r}_j - \epsilon_k \right) \psi_k d\mathbf{r}_k \\
&= 0
\end{aligned} \tag{462}$$

となる*61。上式が任意の変位 $\delta\psi_k^*$ に依らず成り立つためには、

$$\left(\hat{T}_k + V_{1,k} + \sum_{k \neq j} \int V_{2,kj} |\psi_j|^2 d\mathbf{r}_j - \epsilon_k \right) \psi_k = 0 \tag{463}$$

であるから、これを整理することで、ハートリー方程式:

$$\therefore \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i|} + \sum_{i \neq j} \int \frac{e^2 |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_j \right) \psi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_i) \tag{464}$$

を得る (添字を $k \rightarrow i$ とした)。すなわち、ハートリー方程式とは多電子系の波動関数が単純なハートリー積の形にかけるとき、系がみたすべき方程式である。

10.3 フェルミオンの波動関数

10.3.1 粒子の不可弁別性

電子を含むより一般的な粒子、すなわちフェルミオンないしボソンのどちらか一方のみからなる多粒子系を考える。

ある状態において、2つの粒子 A, B がそれぞれ $\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B$ という座標を占めているとする。量子力学においては観測を行うまで粒子の座標は未確定であるから、観測から得られる情報は”座標 $\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B$ に同種の粒子を見出した”というところまでにとどまる。すなわちこれら二粒子が存在する座標を取り替える操作を施したところで、それを感知することは原理的に不可能であるから、同種粒子において”各粒子が占める座標ラベルの違い”は本質的でない。このことは**不可弁別性**とよばれる。

10.3.2 フェルミオン・ボソンにおける波動関数の構成

不可弁別性をみたすためには、同種粒子によって構成される波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ について

$$|\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_A, \dots, \mathbf{r}_B, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 = |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_B, \dots, \mathbf{r}_A, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \tag{465}$$

が成り立たなければならない*62。上式がみたされるためには、波動関数の形は

*61 V_2 の和の範囲を $j \neq k$ としたのは、 $i = k$ 番目の数字が j と同じ値をとらないようにするためである。

*62 ハートリー積による波動関数ではこの式が成り立たないため、不可弁別性をみたしていない。

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_A, \dots, \mathbf{r}_B, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_B, \dots, \mathbf{r}_A, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{対称}) \quad (466)$$

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_A, \dots, \mathbf{r}_B, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_B, \dots, \mathbf{r}_A, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{反対称})$$

のいずれかに制限される。ここで粒子がフェルミオンの場合、パウリの排他原理によって同じ座標を占めることはできない。この要請をみたす波動関数は反対称形である：

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_A, \dots, \mathbf{r}_B, \dots, \mathbf{r}_N) &= -\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_A, \dots, \mathbf{r}_B, \dots, \mathbf{r}_N) \\ \Leftrightarrow \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_A, \dots, \mathbf{r}_B, \dots, \mathbf{r}_N) &= 0 \end{aligned} \quad (467)$$

逆に、パウリの排他原理に従わないボソンは対称形の波動関数となる。

10.3.3 フェルミオンの波動関数（スレーター行列式）

”座標のラベルを入れ替えると符号が逆転する”性質と、”同じ座標のラベルが存在するときに波動関数は0になる”性質は、行列式の性質に酷似している。このことから、フェルミオンの波動関数を

フェルミオンの波動関数（スレーター行列式）

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\{p\}} \text{sgn}(p_1, p_2, \dots, p_N) \psi_{p_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{p_2}(\mathbf{r}_2) \cdots \psi_{p_N}(\mathbf{r}_N) \end{aligned} \quad (468)$$

ただし (p_1, p_2, \dots, p_N) は N 次の置換であり、 p_1, p_2, \dots, p_N には自然数 $1, 2, \dots, N$ が重複せず入る。また、 $\{p\}$ は置換 (p_1, p_2, \dots, p_N) の全てについての足し上げを表す。

と構成することができ、これをスレーター行列式という^{*63}。以降、簡単のためにしばしば

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) \quad (469)$$

とかく。とくに多電子系の波動関数をスレーター行列式で構成した場合、不可弁別性やパウリの排他原理をみたしているという点においてハートリー積で表した波動関数よりも本質的である。

10.4 ハートリー・フォック近似

多電子系の波動関数にハートリー積ではなくスレーター行列式を用いた場合、系のシュレーディンガー方程式はどのように近似されるだろうか。

^{*63} ボソンの波動関数は、スレーター行列式に現れる符号を全てプラスに置き換えることで再現できる（デターミナントに対しパーマメントとよばれ、perm などと表す）。

ハミルトニアン \hat{H} はハートリー近似を変分原理から導いたときと同様である:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i|} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ &\equiv \sum_{i=1}^N \hat{H}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N V_{ij}\end{aligned}\quad (470)$$

簡単のために、エネルギー期待値 $\langle \hat{H} \rangle$ を積分の線形性によって

$$\langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{H}_i \rangle + \langle V_{ij} \rangle \quad (471)$$

としておき、スレーター行列式に含まれる任意の k 番目の座標 \mathbf{r}_k の一電子波動関数に対して、規格直交条件:

$$\int \psi_j^*(\mathbf{r}_k) \psi_i(\mathbf{r}_k) d\mathbf{r}_k = \delta_{ij} \quad (472)$$

を課しておく。

10.4.1 一体ハミルトニアンの期待値

まず、一体ハミルトニアンの期待値 $\langle \hat{H}_i \rangle$ は

$$\begin{aligned}\langle \hat{H}_i \rangle &= \int \cdots \int \Psi^* \sum_{i=1}^N \hat{H}_i \Psi d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^N \int \cdots \int \det(\psi_1^*, \psi_2^*, \dots, \psi_N^*) \hat{H}_i \det(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N\end{aligned}\quad (473)$$

となる。ここで二つのスレーター行列式を置換を用いて表示する:

$$\begin{aligned}\det(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) &= \sum_{\{p\}} \text{sgn}(p_1, p_2, \dots, p_N) \psi_{p_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{p_2}(\mathbf{r}_2) \cdots \psi_{p_N}(\mathbf{r}_N) \\ \det(\psi_1^*, \psi_2^*, \dots, \psi_N^*) &= \sum_{\{q\}} \text{sgn}(q_1, q_2, \dots, q_N) \psi_{q_1}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{q_2}^*(\mathbf{r}_2) \cdots \psi_{q_N}^*(\mathbf{r}_N)\end{aligned}\quad (474)$$

これらを代入して、積分部分ではある i 番目の部分のみを明示的にかくと、

$$\langle \hat{H}_i \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^N \sum_{\{p\}} \sum_{\{q\}} \text{sgn}(pq_1, pq_2, \dots, pq_N) \int \psi_{q_i}^*(\mathbf{r}_i) \hat{H}_i \psi_{p_i}(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i \prod_{k \neq i} \left(\int \psi_{q_k}^*(\mathbf{r}_k) \psi_{p_k}(\mathbf{r}_k) d\mathbf{r}_k \right) \quad (475)$$

となる (sgn は二つの置換の積に依存する)。ここで規格直交性の仮定により、

$$\int \psi_{q_k}^*(\mathbf{r}_k) \psi_{p_k}(\mathbf{r}_k) d\mathbf{r}_k = \delta_{p_k q_k}, \quad \int \psi_{q_i}^*(\mathbf{r}_i) \psi_{p_i}(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i = \delta_{p_i q_i} \quad (476)$$

であることから、二つの置換 (p_1, p_2, \dots, p_N) と (q_1, q_2, \dots, q_N) が一致しない項は消滅し、符号 sgn は (p_1, p_2, \dots, p_N) の二乗に依存するため必ず 1 をとる。よって、

$$\langle \hat{H}_i \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^N \sum_{\{p\}} \int \psi_{p_i}^*(\mathbf{r}_i) \hat{H}_i \psi_{p_i}(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i \quad (477)$$

を得る。ここで置換 (p_1, p_2, \dots, p_N) について、 i 番目の自然数 p_i がある n であるようなものが $(N-1)!$ 通りあることから、

$$\begin{aligned} \langle \hat{H}_i \rangle &= \frac{(N-1)!}{N!} \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^N \int \psi_n^*(\mathbf{r}_i) \hat{H}_i \psi_n(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^N \int \psi_n^*(\mathbf{r}_i) \hat{H}_i \psi_n(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i \end{aligned} \quad (478)$$

を得る。ここで \mathbf{r}_i は束縛変数であるから、

$$\sum_{i=1}^N \int \psi_n^*(\mathbf{r}_i) \hat{H}_i \psi_n(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i = N \int \psi_n^*(\mathbf{r}_i) \hat{H}_i \psi_n(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i \quad (479)$$

とできる。よって、添字 n を i と置きなおして

$$\therefore \langle \hat{H}_i \rangle = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \hat{H}_i \psi_i(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i \quad (480)$$

が一体ハミルトニアンに対する式となる。

10.4.2 二体ポテンシャルの期待値

二体ポテンシャルの期待値 $\langle V_{ij} \rangle$ についても、 $\langle \hat{H}_i \rangle$ と同様に計算できる：

$$\begin{aligned} \langle V_{ij} \rangle &= \int \dots \int \Psi^* \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} V_{ij} \Psi d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \sum_{\{p\}} \sum_{\{q\}} \text{sgn}(pq_1, pq_2, \dots, pq_N) \iint \psi_{q_i}^*(\mathbf{r}_i) \psi_{q_j}^*(\mathbf{r}_j) V_{ij} \psi_{p_i}(\mathbf{r}_i) \psi_{p_j}(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \prod_{k \neq i, j} \delta_{p_k q_k} \end{aligned} \quad (481)$$

積分部分では i, j 番目を明示的に示した。直交性によって消滅しない項は、置換の i, j 番目の自然数について

$$\begin{aligned} p_i &= q_i, p_j = q_j \\ p_j &= q_i, p_i = q_j \end{aligned} \quad (482)$$

が成り立ち、かつ他の部分の自然数はすべて一致するようなものである。符号 sgn は、 $p_i = q_i, p_j = q_j$ であるときは置換が完全に一致するから 1 であるし、 $p_j = q_i, p_i = q_j$ であるときは完全に一致した置換から i, j 番目の互換を一回施すことになるから -1 である。以上を踏まえると、

$$\begin{aligned}
\langle V_{ij} \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \sum_{\{p\}} \left(\iint \psi_{p_i}^*(\mathbf{r}_i) \psi_{p_j}^*(\mathbf{r}_j) V_{ij} (\psi_{p_i}(\mathbf{r}_i) \psi_{p_j}(\mathbf{r}_j) - \psi_{p_j}(\mathbf{r}_i) \psi_{p_i}(\mathbf{r}_j)) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \right) \quad (483)
\end{aligned}$$

となつて、 $p_i = n, p_j = m$ となるような置換が $(N-2)!$ 通りあることから

$$\begin{aligned}
\langle V_{ij} \rangle &= \frac{(N-2)!}{N!} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \sum_{n=1}^N \sum_{m>n} \left(\iint \psi_n^*(\mathbf{r}_i) \psi_m^*(\mathbf{r}_j) V_{ij} (\psi_n(\mathbf{r}_i) \psi_m(\mathbf{r}_j) - \psi_m(\mathbf{r}_i) \psi_n(\mathbf{r}_j)) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \right) \quad (484) \\
&= \frac{1}{N(N-1)} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \sum_{n=1}^N \sum_{m>n} \left(\iint \psi_n^*(\mathbf{r}_i) \psi_m^*(\mathbf{r}_j) V_{ij} (\psi_n(\mathbf{r}_i) \psi_m(\mathbf{r}_j) - \psi_m(\mathbf{r}_i) \psi_n(\mathbf{r}_j)) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \right)
\end{aligned}$$

を得る。 $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$ は束縛変数であるから、

$$\begin{aligned}
&\sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \left(\iint \psi_n^*(\mathbf{r}_i) \psi_m^*(\mathbf{r}_j) V_{ij} (\psi_n(\mathbf{r}_i) \psi_m(\mathbf{r}_j) - \psi_m(\mathbf{r}_i) \psi_n(\mathbf{r}_j)) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \right) \quad (485) \\
&= N(N-1) \left(\iint \psi_n^*(\mathbf{r}_i) \psi_m^*(\mathbf{r}_j) V_{ij} (\psi_n(\mathbf{r}_i) \psi_m(\mathbf{r}_j) - \psi_m(\mathbf{r}_i) \psi_n(\mathbf{r}_j)) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \right)
\end{aligned}$$

とできる。よつて、添字 n, m を i, j と置きなおして

$$\therefore \langle V_{ij} \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \left(\iint \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \psi_j^*(\mathbf{r}_j) V_{ij} (\psi_i(\mathbf{r}_i) \psi_j(\mathbf{r}_j) - \psi_j(\mathbf{r}_i) \psi_i(\mathbf{r}_j)) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \right) \quad (486)$$

これが二体ポテンシャルに対する式となる。

10.4.3 変分原理

$\langle \hat{H} \rangle$ および規格化条件からラグランジュ関数 $\mathcal{L}(\{\psi^*, \psi, \epsilon_i\})$ を組んで、 ψ^* を $\delta\psi^*$ だけ仮想変位させたときの変分原理 $\delta\mathcal{L} = 0$ を考える。ある $i = k$ 番目の ψ_k^* のみ仮想変位させると、

$$\begin{aligned}
\delta\mathcal{L} &= \int \delta\psi_k^*(\mathbf{r}_k) \hat{H}_k \psi_k(\mathbf{r}_k) d\mathbf{r}_k \\
&+ \sum_{k \neq j} \left(\iint \delta\psi_k^*(\mathbf{r}_k) \psi_j^*(\mathbf{r}_j) V_{kj} (\psi_k(\mathbf{r}_k) \psi_j(\mathbf{r}_j) - \psi_j(\mathbf{r}_k) \psi_k(\mathbf{r}_j)) d\mathbf{r}_k d\mathbf{r}_j \right) \quad (487) \\
&- \epsilon_k \int \delta\psi_k^*(\mathbf{r}_k) \psi_k(\mathbf{r}_k) d\mathbf{r}_k \\
&= 0
\end{aligned}$$

となる。 $\delta\psi_k^*$ でくくると、

$$\begin{aligned}
\delta\mathcal{L} &= \int \delta\psi_k^* \left(\hat{H}_k \psi_k(\mathbf{r}_k) + \sum_{k \neq j} \int \psi_j^*(\mathbf{r}_j) V_{kj} (\psi_k(\mathbf{r}_k) \psi_j(\mathbf{r}_j) - \psi_j(\mathbf{r}_k) \psi_k(\mathbf{r}_j)) d\mathbf{r}_j - \epsilon_k \psi_k(\mathbf{r}_k) \right) d\mathbf{r}_k \quad (488) \\
&= 0
\end{aligned}$$

を得る。よって、上式が任意の $\delta\psi_k^*$ に対し成り立つ条件として、次の式を得る（ただし添字を $k \rightarrow i$ とした）：

$$\hat{H}_i\psi_i(\mathbf{r}_i) + \sum_{i \neq j} \int \psi_j^*(\mathbf{r}_j) V_{ij}(\psi_i(\mathbf{r}_i)\psi_j(\mathbf{r}_j) - \psi_j(\mathbf{r}_i)\psi_i(\mathbf{r}_j)) d\mathbf{r}_j = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (489)$$

ここで次のポテンシャルを導入する：

$$\begin{aligned} V_C(\mathbf{r}_i) &= \sum_{i \neq j} \int \psi_j^*(\mathbf{r}_j) V_{ij}\psi_j(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \\ &= \sum_{i \neq j} \int \frac{e^2|\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_j \end{aligned} \quad (490)$$

$$\begin{aligned} V_E(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) &= \sum_{i \neq j} \psi_j^*(\mathbf{r}_j) V_{ij}\psi_j(\mathbf{r}_i) \\ &= \sum_{i \neq j} \frac{e^2\psi_j^*(\mathbf{r}_j)\psi_j(\mathbf{r}_i)}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \end{aligned}$$

これらを用いて表すと、次のハートリー・フォック方程式：

ハートリー・フォック方程式

$$(\hat{H}_i + V_C(\mathbf{r}_i))\psi_i(\mathbf{r}_i) - \int V_E(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)\psi_i(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (491)$$

を得る。第一項の古典的なハミルトニアン \hat{H}_i 、ハートリー近似でも用いられた第二項のクーロン相互作用 $V_C(\mathbf{r}_i)$ に加え、第三項には電子が波動関数に反対称性を与えることから出現した項が含まれており、それは”交換相互作用の項”とよばれる。

10.5 ハートリー・フォック・ローターン方程式

ハートリー・フォック方程式は SCF によって解くのであるが、一般には解を LCAO:

$$\psi_i(\mathbf{r}_i) = \sum_{n=1}^M c_{ni}\phi_n(\mathbf{r}_i) \quad (492)$$

において近似することが大半である。 V_C, V_E を LCAO で表すと、

$$V_C(\mathbf{r}_i) = \sum_{i \neq j} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^M c_{mi}^* c_{ni} \int \frac{e^2\phi_m^*(\mathbf{r}_j)\phi_n(\mathbf{r}_j)}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_j \quad (493)$$

$$V_E(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{i \neq j} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^M c_{mi}^* c_{ni} \frac{e^2\phi_m^*(\mathbf{r}_j)\phi_n(\mathbf{r}_i)}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

となる。方程式は、別の添字 k を用いて

$$(\hat{H}_i + V_C(\mathbf{r}_i)) \sum_{k=1}^M c_{kl} \phi_k(\mathbf{r}_i) - \int V_E(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \sum_{k=1}^M c_{kl} \phi_k(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_j = \epsilon_i \sum_{k=1}^M c_{kl} \phi_k(\mathbf{r}_i) \quad (494)$$

となる。さらに、次のパラメータを定義する:

$$S_{kp} = \int \phi_p^*(\mathbf{r}_i) \phi_k(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i$$

$$H_{kp} = \int \phi_p^*(\mathbf{r}_i) \hat{H}_i \phi_k(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i \quad (495)$$

$$U_{nkmp} = \int \phi_p^*(\mathbf{r}_i) \phi_m^*(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \phi_k(\mathbf{r}_i) \phi_n(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j$$

LCAO で表示したハートリー・フォック方程式の両辺に ϕ_p^* を掛けて積分すると、

$$\sum_{k=1}^M c_{kl} \left(H_{kp} + \sum_{i \neq j} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^M c_{mi}^* c_{ni} (U_{knmp} - U_{nkmp}) \right) = \epsilon_l \sum_{k=1}^M c_{kl} S_{kp} \quad (496)$$

となる。ここで行列 $\mathbf{C}, \mathbf{S}, \boldsymbol{\epsilon}, \mathbf{F}$ を次で定義する:

$$\mathbf{C} = \{c_{ni}\}, \quad \mathbf{S} = \{S_{kp}\}, \quad \boldsymbol{\epsilon} = \delta_{lm} \epsilon_m$$

$$\mathbf{F}(\mathbf{C}) = H_{kp} + \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^M (\mathbf{C}\mathbf{C}^\dagger)_{nm} (U_{knmp} - U_{nkmp}) \quad (497)$$

こうすることで、次のハートリー・フォック・ローターン方程式:

ハートリー・フォック・ローターン方程式

$$\mathbf{F}(\mathbf{C}) = \mathbf{S}\mathbf{C}\boldsymbol{\epsilon} \quad (498)$$

を得る。上式は行列方程式であり、フォック行列 \mathbf{F} が \mathbf{C} を含むことから、 \mathbf{C} に関する SCF によって解くことができる。

11 [補遺] 物理数学のまとめ

本稿で用いた物理数学の式の導出・証明を行う。

11.1 波動方程式

x - ψ 平面上の、 x 軸上の任意の区間 $(x, \Delta x)$ に張られた弦の振動に対する方程式を導く。ここで $\psi = \psi(x, t)$ [m] は弦の平衡状態からの変位とし、弦の線密度 ρ [kg/m] および張力 T [N] は一定であるとする。また、弦は位置 x で水平方向から θ 、位置 $x + \Delta x$ で水平方向から $\theta + \Delta\theta$ だけ微小にずれているとする。

このとき、ニュートンの運動方程式から

$$T \sin(\theta + \Delta\theta) - T \sin \theta = \rho \Delta x \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad (499)$$

がしたがう。左辺について、 θ が微小であるから $\sin \theta \simeq \tan \theta$ としてよく、 $\tan \theta$ は位置 x での弦の傾きを表すことから、

$$T(\tan(\theta + \Delta\theta) - \tan \theta) = T \left(\left. \frac{\partial \psi}{\partial x} \right|_{x+\Delta x} - \left. \frac{\partial \psi}{\partial x} \right|_x \right) = T \Delta x \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad (500)$$

を得る^{*64}。よって、偏微分方程式

$$T \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \rho \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad (501)$$

を得る。ここで

$$v = \sqrt{\frac{T}{\rho}} \quad (502)$$

とおけば、**波動方程式**:

波動方程式

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad (503)$$

を得る。三次元の場合は、位置ベクトルを $\mathbf{r} \equiv (x, y, z)$ 、変位を $\psi = \psi(\mathbf{r}, t)$ とすれば

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad (504)$$

を得る。

^{*64} $\left. \frac{\partial \psi}{\partial x} \right|_x$ はある x での $\frac{\partial \psi}{\partial x}$ の値を表す。

11.2 フーリエ変換とデルタ関数

任意の連続な周期関数 $f(x)$ (周期 $2L$) は、つぎのように規格直交な複素指数関数を基底としてフーリエ級数展開できる:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2L}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \alpha_n \exp\left(i\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (505)$$

ここでフーリエ係数 α_n は、基底の規格直交性を利用すれば

$$\alpha_n = \int_{-L}^L \frac{1}{\sqrt{2L}} \exp\left(-i\frac{n\pi}{L}\xi\right) f(\xi) d\xi \quad (506)$$

として求めることができる。これらを組み合わせて、

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-L}^L \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{\pi}{L} \exp\left(i\frac{n\pi}{L}(x-\xi)\right) f(\xi) d\xi \quad (507)$$

という表式を得る。ここで変数変換:

$$\frac{n\pi}{L} = k \quad (508)$$

を行い、 $L \rightarrow \infty$ の極限をとれば、離散的な和が連続的な積分へと変化する:

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{\pi}{L} \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} dk \quad (509)$$

すなわち

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) e^{-ik\xi} d\xi \right) e^{ikx} dk \quad (510)$$

となつて、上式を分割して次のフーリエ変換および逆フーリエ変換の表式を得る^{*65}:

フーリエ変換・逆フーリエ変換

(フーリエ変換)

$$F(k) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ikx} dx \quad (511)$$

(逆フーリエ変換)

$$f(x) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(k) e^{ikx} dk \quad (512)$$

また、ディラックのデルタ関数:

^{*65} 対称性を意識して、係数を $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ ずつ割り振る定義も存在する。

$$\delta(x - x') \equiv \begin{cases} \infty & (x = x') \\ 0 & (x \neq x') \end{cases} \quad (513)$$

のフーリエ変換はとくに重要である。デルタ関数の積分に関する性質:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x') f(x) dx = f(x') \quad (514)$$

を用いれば、

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x') e^{-ikx} dx = e^{-ikx'} \quad (515)$$

であり、逆に

$$\delta(x - x') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} e^{-ikx'} dk \quad (516)$$

である。上式の積分部分は基底関数の内積に相等するから、デルタ関数はクロネッカーのデルタを連続化したものとみなすことができる。

11.3 ラプラシアン of 球面座標変換

ラプラシアン ∇^2 :

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (517)$$

について、球面座標変換 $(x, y, z) \rightarrow (r, \theta, \phi)$ を行う。ここで変数変換は

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases} \quad (518)$$

であり、書き換えると

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$\theta = \text{Arccos} \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (519)$$

$$\phi = \text{Arctan} \frac{y}{x}$$

である。ここで任意関数 $f = f(x, y, z) \equiv f(a_1, a_2, a_3)$ に対して、

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 f}{\partial a_i^2} &= \frac{\partial}{\partial a_i} \frac{\partial f}{\partial a_i} \\
&= \frac{\partial r}{\partial a_i} \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial f}{\partial a_i} + \frac{\partial \theta}{\partial a_i} \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial f}{\partial a_i} + \frac{\partial \phi}{\partial a_i} \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial f}{\partial a_i} \\
&= \frac{\partial r}{\partial a_i} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial r}{\partial a_i} \frac{\partial f}{\partial a_i} + \frac{\partial \theta}{\partial a_i} \frac{\partial f}{\partial a_i} + \frac{\partial \phi}{\partial a_i} \frac{\partial f}{\partial a_i} \right) \\
&\quad + \frac{\partial \theta}{\partial a_i} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial r}{\partial a_i} \frac{\partial f}{\partial a_i} + \frac{\partial \theta}{\partial a_i} \frac{\partial f}{\partial a_i} + \frac{\partial \phi}{\partial a_i} \frac{\partial f}{\partial a_i} \right) \\
&\quad + \frac{\partial \phi}{\partial a_i} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial r}{\partial a_i} \frac{\partial f}{\partial a_i} + \frac{\partial \theta}{\partial a_i} \frac{\partial f}{\partial a_i} + \frac{\partial \phi}{\partial a_i} \frac{\partial f}{\partial a_i} \right)
\end{aligned} \tag{520}$$

である ($i = 1, 2, 3$)。 r, θ, ϕ それぞれの x, y, z 微分を求めると、

	∂r	$\partial \theta$	$\partial \phi$	
∂x	$\sin \theta \cos \phi$	$\frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi$	$-\frac{1}{r \sin \theta} \sin \phi$	
∂y	$\sin \theta \sin \phi$	$\frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi$	$\frac{1}{r \sin \theta} \cos \phi$	
∂z	$\cos \theta$	$-\frac{1}{r} \sin \theta$	0	

(521)

であるから、それぞれ代入して整理すれば

球面座標系におけるラプラシアン

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \tag{522}$$

を得る。

11.4 直交多項式

エルミート多項式 $H_n(\xi)$ 、ルジャンドル多項式 $P_n(\xi)$ 、ラゲール多項式 $L_n(\xi)$ の三つの多項式は直交多項式とよばれる特殊関数である (n は整数)。以下では、これらがみだす式を列挙する (証明略)。

11.4.1 微分方程式

おのおのの多項式は、次の微分方程式の解として現れる。

直交多項式がみたす微分方程式

直交多項式	微分方程式
$H_n(\xi)$	$\left(\frac{d^2}{d\xi^2} - 2\xi\frac{d}{d\xi} + 2n\right)H_n(\xi) = 0$
$P_n(\xi)$	$\frac{d}{d\xi}\left((1-\xi)^2\frac{d}{d\xi}P_n(\xi)\right) + n(n+1)P_n(\xi) = 0$
$L_n(\xi)$	$\left(\xi\frac{d^2}{d\xi^2} + (1-\xi)\frac{d}{d\xi} + n\right)L_n(\xi) = 0$

(523)

それぞれエルミートの微分方程式、ルジャンドルの微分方程式、ラゲールの微分方程式とよばれ、いずれも二階微分方程式である。

これらの微分方程式では、解関数を $F(\xi)$ と定めて

$$F(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n f_n(\xi) \quad (524)$$

と級数展開して代入することで、展開係数 α_n の漸化式を得る（微分方程式の級数解法）。

11.4.2 母関数・三項間漸化式・直交性

いずれの多項式も、ある母関数を t を変数とみてテイラー展開したときの展開係数として現れる。

母関数

直交多項式	母関数
$H_n(\xi)$	$\exp(-t^2 + 2\xi t) = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(\xi) \frac{t^n}{n!}$
$P_n(\xi)$	$\frac{1}{\sqrt{t^2 - 2\xi t + 1}} = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(\xi) \frac{t^n}{n!}$
$L_n(\xi)$	$\frac{1}{1-t} \exp\left(-\frac{\xi t}{1-t}\right) = \sum_{n=0}^{\infty} L_n(\xi) \frac{t^n}{n!}$

(525)

これら母関数の ξ 微分および t 微分の表式を用いて、次の三項間漸化式を示すことができる。

三項間漸化式

直交多項式	三項間漸化式
$H_n(\xi)$	$H_{n+1}(\xi) = 2\xi H_n(\xi) - 2nH_{n-1}(\xi)$
$P_n(\xi)$	$(n+1)P_{n+1}(\xi) = (2n+1)P_n(\xi) - nP_{n-1}(\xi) \quad (n \geq 1)$
$L_n(\xi)$	$L_{n+1}(\xi) = (2n+1-\xi)L_n(\xi) - n^2L_{n-1}(\xi)$

(526)

さらに、母関数を掛け合わせて適当な重み^{*66}と区間の下で積分することによって、直交性を示すことができる:

直交性

直交多項式	直交性
$H_n(\xi)$	$\int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi)H_m(\xi)e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi}2^n n! \delta_{nm}$
$P_n(\xi)$	$\int_{-1}^1 P_n(\xi)P_m(\xi) d\xi = \frac{2}{2n+1} \delta_{nm}$
$L_n(\xi)$	$\int_0^{\infty} L_n(\xi)L_m(\xi)e^{-\xi} d\xi = (n!)^2 \delta_{nm}$

(527)

おのおの、 δ_{nm} の前に現れた定数の平方根の逆数は規格化定数である。

11.4.3 ロドリゲスの公式

各多項式は、漸化式を用いずとも**ロドリゲスの公式**によって具体的な関数形を定めることができる。

ロドリゲスの公式

直交多項式	ロドリゲスの公式
$H_n(\xi)$	$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}$
$P_n(\xi)$	$P_n(\xi) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{d\xi^n} (\xi^2 - 1)^n$
$L_n(\xi)$	$L_n(\xi) = e^{\xi} \frac{d^n}{d\xi^n} (\xi^n e^{-\xi})$

(528)

11.5 陪多項式

ルジャンドル多項式およびラゲール多項式に対しては、それぞれ**ルジャンドル陪多項式** $P_n^k(\xi)$ および**ラゲール陪多項式** $L_n^k(\xi)$ なる多項式が存在する (k は整数)。以下では、その性質を列挙する (証明略)。

11.5.1 微分方程式

おのおのの陪多項式は、次の微分方程式の解として現れる。

^{*66} **重み (関数)** とは、任意関数 $f(\xi), g(\xi)$ の内積を $\int g^*(\xi)f(\xi)w(\xi) d\xi$ で定義したときの $w(\xi)$ である。

陪多項式がみたす微分方程式

陪多項式	微分方程式
$P_n^k(\xi)$	$\frac{d}{d\xi} \left((1-\xi)^2 \frac{d}{d\xi} P_n^k(\xi) \right) - \frac{k^2}{1-\xi^2} P_n^k(\xi) + n(n+1) P_n^k(\xi) = 0$
$L_n^k(\xi)$	$\xi \frac{d^2 L_n^k(\xi)}{d\xi^2} + (k+1-\xi) \frac{dL_n^k(\xi)}{d\xi} + (n-k) L_n^k(\xi) = 0$

(529)

それぞれルジャンドルの陪微分方程式、ラゲールの陪微分方程式とよばれる。

11.5.2 直交多項式との関係

おのおのの陪多項式は、対応する直交多項式をもとに定義される。

直交多項式との関係

陪多項式	関係式
$P_n^k(\xi)$	$P_n^k(\xi) = (1-\xi^2)^{\frac{ k }{2}} \frac{d^{ k }}{d\xi^{ k }} P_n(\xi)$
$L_n^k(\xi)$	$L_n^k(\xi) = \frac{d^k}{d\xi^k} L_n(\xi)$

(530)

$P_n(\xi), L_n(\xi)$ をロドリゲスの公式によって表せば、陪多項式におけるロドリゲスの公式を得る。

11.5.3 直交性

おのおの、直交多項式に由来する直交性をもつ。

直交性

直交多項式	直交性
$P_n^k(\xi)$	$\int_{-1}^1 P_n^k(\xi) P_m^k(\xi) d\xi = \frac{(n+k)!}{(n-k)!} \frac{2}{2n+1} \delta_{nm}$
$L_n^k(\xi)$	$\int_0^\infty L_n^k(\xi) L_m^k(\xi) \xi^k e^{-\xi} d\xi = \frac{(n!)^3}{(n-k)!}$

(531)

おのおの、 δ_{nm} の前に現れた定数の平方根の逆数は規格化定数である。またラゲール陪多項式は、次の積分公式:

$$\int_0^\infty |L_{n+k}^{2k+1}(\xi)|^2 \xi^{2k+2} e^{-\xi} d\xi = \frac{2n((n+k)!)^3}{(n-k-1)!} \quad (532)$$

をみたとす。

11.6 変分原理とラグランジュの未定乗数法

11.6.1 変分原理

独立変数 x の関数である $y(x)$ について、次のような積分によって定まる関数 I を考える:

汎関数

$$I[y] \equiv \int_{x_1}^{x_2} f(x, y, y') dx \quad (533)$$

ここで f は任意関数であり、 x は積分によって変数でなくなるので、関数 I は y の関数形に依存する。このような、関数を引数にスカラーを返すような関数は汎関数とよばれる。ここで

$$\delta f = 0 \Rightarrow \delta I = 0 \quad \text{あるいは} \quad \frac{\delta I}{\delta f} = 0 \quad (534)$$

が成り立ち、関数 f の停留化条件は汎関数 I の停留化条件を与える。これを**変分原理**といい、変分原理はさまざまな定式化を与えるうえで重要な手段である。上記の汎関数の場合には、変分原理から**オイラー・ラグランジュ方程式**:

$$\frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial y'} - \frac{\partial f}{\partial y} = 0 \quad (535)$$

が導かれる。

複素変数 ξ を引数にもつ複素関数 $z(\xi)$ についても、汎関数 J を同様に定義できる:

$$J[z] \equiv \int_{\xi_1}^{\xi_2} f(\xi, z, z^*) d\xi \quad (536)$$

この場合、 z の複素共役である z^* も f の引数である。

11.6.2 ラグランジュの未定乗数法

ある多変数関数 $f(\mathbf{r})$ が、 n 個の拘束条件 $g_i(\mathbf{r}) = 0$ ($i = 1, 2, \dots, n$) のもとでとりうる停留化条件について考える。このような場合には、次の**ラグランジュの未定乗数法**が有効であることが知られている:

ラグランジュの未定乗数法

ある定数 (未定乗数) $\lambda \equiv (\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ を用いて

$$\mathcal{L}(\mathbf{r}, \lambda) \equiv f(\mathbf{r}) - \sum_{i=1}^n \lambda_i g_i(\mathbf{r}) \quad (537)$$

なる関数 (ラグランジュ関数) \mathcal{L} を定めるとき、

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \lambda} = 0 \quad (538)$$

は拘束条件付きの停留化条件である。

ここで f, g がある関数によって決まる汎関数であれば、ラグランジュ関数に対する変分原理

$$\delta\mathcal{L} = 0 \tag{539}$$

は指定した拘束条件のもとで何らかの定式化を与える。

12 [参考資料]

インターネット資料は主に参考にしたものをピックアップします。他にも参考にしたものがたくさんありますが、多すぎて整理できなかつたため割愛させていただきます（本来は載せるべきでしょうが）。

文献など

- 『よくわかる量子力学』 前野昌弘 著/東京図書,2019
 - 量子力学分野（第一章～第七章）はこの本を参考にしました。手が込んでいて丁寧な本です。
- 『量子化学基礎からのアプローチ』 真船文隆 著/化学同人,2020
 - 量子化学分野（第八章～第十章）で参考にしました。量子化学をやるうえで学ぶべきであろう最低限のことがしっかりと記述されている本です。やや高め。
- 『「量子化学」のことが一冊でまるごと分かる』 斎藤勝裕 著/ベレ出版,2020
 - 一冊じゃまるごとわかりません。分子軌道法の基礎事項が載っていますが、量子力学の基本的な部分が説明不足な印象。「超」入門用にはよいかも。
- 『アトキンス物理化学上』 Peter Atkins, Julio de Paula 著/東京化学同人,2019
 - 上巻に量子論の内容が載っています。そこまで参考にはしませんでした。幅広い内容をカバーしているので結構便利だと思います。しかもわかりやすい。しかし高い。

インターネット資料

- 『Wikipedia』 <https://ja.wikipedia.org/>
 - 物理学の頁は一部の人しか編集できないだろうから、致命的な間違いは少ないだろうと踏んでいるが…
- 『EMAN の物理学』 <https://eman-physics.net/>
 - かなり参考にしました。痒い所に手が届く優良サイトです。
- 『武内修@筑波大』 <https://dora.bk.tsukuba.ac.jp/>
 - 筑波大学の武内修氏が公開しているノートです。導出が細かいところまで載ってます。体感やや難しめ。