

分子科学アーカイブス

AC0005

学部学生のための量子化学講義ノート

前編

安積 徹 著

公開日	2007年	11月	8日	第1版
	2008年	1月	11日	第2版

分子科学会編集委員会は、優れたテキストを分子科学アーカイブスとして公開しますが、その内容の一切の責任は著者にあります。読者からの貴重なご意見は、(edit-office@j-molsci.jp)で随時受け付けております。ご意見は編集委員会から著者にお伝えし、テキストの内容に反映していきます。

著者紹介



安積 徹 (あづみとおる)

所属：東北大学名誉教授 国際教養大学特任教授

専門分野：分子分光学・光化学・スピン化学

改訂履歴

第2版 目次で Coffee Break の項目が1カ所抜けていたので追加した。

PREFACE

この講義ノートは、私が東北大学を停年退職した平成 10 年まで、東北大学理学部化学科の学生に対して行った量子化学の講義で学生に配布したものである。

私達の化学教室では、量子化学の講義を、学部 2 年生後半から 3 年生を対象に行ってきた。教科書として、Atkins の *Molecular Quantum Mechanics* を用いたが、学部 2 年生から始まる講義では、Atkins の教科書をそのまま用いるのは難しすぎた。もっと基礎を丁寧に説明するのを感じ、このような講義ノートを作るに至った。

そもそも、この講義ノートは、Atkins の教科書の補足を試みたものである。全体の章の順番はこの本に似ている。基礎的な式の導出にそれほど originality を発揮することも出来ず、既存の教科書と似た部分が多くあることは事実である。しかし、物理的、化学的意味の説明などに、私の originality は随所に見られるはずである。

また、学生に興味を持ってもらえることを期待して、いろいろな歴史的なエピソードを *Coffee Break* として付け加えた。

基礎的なことに重点をおいたために、化学者にとってもっとも興味がある分子については、水素分子しか扱わないうちに時間切れとなってしまっていた。今回こそはもっと大きな分子まで取り扱いたいと思いつつ、結局、実行できないという繰り返しであった。

なお、この講義ノートにおいては、英語と日本語を随時混ぜて使っていることをお許しいただきたい。例えば、ある時には「波動関数」と言い、ある時には「wavefunction」と言うというように、首尾一貫していない。しかし、そもそも、我々は日常生活でも日本語と英語を混ぜて使っているわけで、この講義ノートを作るときも、話し言葉のつもりで、いい加減な言葉遣いをしているが、正式な著書ではなくて、単なる講義ノートということで目をつぶっていただければ幸いである。

講義ノートを配布していた時から、勘違い、式の間違い、英語のスペルの間違い、漢字の間違いなどを無くすることは非常にむずかしいことを痛感して来た。今回、この講義ノートが *Molecular Science* の archives として公開されるという、ありがたい話になったが、読者の皆様からのご叱責を受けながら、間違い、勘違い、ミスプリントなどを訂正することが出来れば幸いである。

(平成 19 年 7 月、国際教養大学にて)

INDEX

Preface

Chapter 01 量子力学の誕生 — その歴史的背景

1.1 黒体輻射

Coffee Break : ultraviolet catastrophe に関する joke

Let's Play with Mathematica : Newton 方法による方程式の解法

Coffee Break : Rayleigh-Jeans law における Rayleigh と Jeans の役割

1.2 光電効果

1.3 固体の熱容量

Coffee Break : 熱容量に関する Einstein Model

Coffee Break : Dulong-Petit の法則

1.4 Compton 散乱と光の粒子性

Coffee Break : Raman 分光学

1.5 物質の波動的性質 — de Broglie 波

1.6 水素原子のスペクトル

Coffee Break : cm^{-1} という単位の発音

Chapter 02 小さな粒子の振る舞い

2.1 偏光している光子

Coffee Break : 一昔前の "If it were possible" が今では

2.2 磁気モーメントを持った原子 — Stern-Gerlach Experiment

Chapter 03 Schrödinger 方程式

3.1 一次元の波の方程式

3.2 時間に依存しない Schrödinger 方程式

Coffee Break : Hückel が詠んだ Schrödinger についての詩

Chapter 04 量子力学における基本的な原理と仮定

4.1 波動関数

4.2 量子力学的演算子

Coffee Break : Hermitian operator に関する joke

4.3 Schrödinger 方程式

4.4 演算子の交換関係

- Coffee Break : Commutator に関する joke
- 4.5 物理量の同時測定：不確定性原理
Coffee Break : Heisenberg も普通の人？
- Chapter 05 角運動量
- 5.1 角運動量演算子の交換関係
- 5.2 角運動量演算子の極座標による表現
- 5.3 角運動量演算子の固有関数と固有値
- 5.4 角運動量演算子の作用
- 5.5 球関数
Coffee Break : 波動関数の phase factor に関するポピュラーな間違い
Let's Play with Mathematica : 球関数の Mathematica による表現
- 5.6 角運動量の合成
Coffee Break : bra と ket
- Chapter 06 並進運動
- 6.1 一次元の自由粒子
- 6.2 井戸型ポテンシャルの中の自由粒子 (一次元の箱の中の粒子)
- 6.3 有限な深さの井戸型ポテンシャル
- 6.4 ポテンシャルの壁と貫通
- 6.5 段差のある井戸型ポテンシャル
- 6.6 三次元の箱の中の粒子
- Chapter 07 調和振動子
- 7.1 Hooke の法則にしたがう系についての Schrödinger 方程式
- 7.2 Hermite の微分方程式
- 7.3 冪級数法による Hermite の微分方程式の解
Let's Play with Mathematica : Hermite polynomial
- 7.4 Hermite の多項式に関する二三の性質
- 7.5 生成演算子と消滅演算子を用いた調和振動子の解
- 7.6 調和振動子に関する二三の物理量の平均値
- 7.7 調和振動子モデルと二原子分子における振動
Let's Play with Mathematica : 調和振動子の Mathematica による表現

Chapter 08 回転運動

- 8.1 円周上を自由運動している粒子
- 8.2 球の表面を自由運動している粒子
- 8.3 剛体回転子
- 8.4 二原子分子の回転スペクトル

Chapter 09 水素原子

- 9.1 水素原子に関する Schrödinger 方程式
- 9.2 動径波動関数の定性的吟味
- 9.3 動径波動関数の冪級数法による解
 - Coffee Break : Bohr の惑星モデル, 安らかにお眠りください
 - Let's Play with Mathematica : Laguerre polynomial
- 9.4 水素の連続状態
- 9.5 演算子法による動径波動方程式の解
- 9.6 水素類似原子
- 9.7 原子軌道関数
- 9.8 水素原子の原子軌道関数の図示 (1) 動径波動関数の表示
- 9.9 水素原子の原子軌道関数の図示 (2) $Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$ に関する極座標プロット
 - Let's Play with Mathematica : 角度部分の波動関数の擬三次元プロット
- 9.10 水素原子の原子軌道関数の図示 (3) 平面上の波動関数の値の擬3次元表示
 - Let's Play with Mathematica : 擬三次元プロット
- 9.11 水素原子の原子軌道関数の表示 (4) 平面上の波動関数の値の等高線図
- 9.12 水素原子の原子軌道関数の表示 (5) 波動関数そのものの値の等値曲面表示
 - Let's Play with Mathematica : 波動関数そのものの等値曲面
- 9.13 水素原子の原子軌道関数の表示 (6) 波動関数そのものの値の二乗の等値曲面表示

Chapter 10 摂動理論

- 10.1 非縮退系の摂動論
- 10.2 縮退している系についての摂動論

- Chapter 11 変分原理
- 11.1 変分原理
 - Coffee Break : wavefunction の番号付け
 - 11.2 線形変分原理 (Rayleigh-Ritz の方法)
 - Coffee Break : basis と base
- Chapter 12 時間に依存した摂動論
- 12.1 時間に依存した摂動論
 - 12.2 二準位系についてのモデル計算
 - 12.3 分子の共鳴
 - 12.4 多準位系における二準位近似
- Chapter 13 電磁波の吸収と放出
- 13.1 電荷をもった粒子と電磁波との相互作用のハミルトニアン
 - 13.2 電磁波の摂動 — 誘導吸収と誘導放出
 - 13.3 遷移速度 — Fermi の黄金則
 - 13.4 遷移双極子モーメント
 - Coffee Break : 運動量演算子に関する積分と座標に関する積分
 - 13.5 電気双極子遷移の選択則
 - 13.6 誘導吸収および誘導放出に関する Einstein の B 係数
 - 13.7 自然放出に関する Einstein の A 係数
 - 13.8 レーザー
 - 13.9 コヒーレント分光
- Chapter 14 電子スピン
- 14.1 Stern-Gerlach の実験
 - 14.2 Uhlenbeck と Goudsmit の spin 仮説
 - 14.3 スピン仮説による Stern-Gerlach の実験の解釈
 - 14.4 スピンの数学的表現
 - 14.5 一般のスピン関数
 - 14.6 スペクトルの微細構造 — 二重線の解釈
 - Coffee Break : スピンの発見に伴うドラマ
 - 14.7 電子スピンと磁場との相互作用 — 電子スピンについての Zeeman 効果
 - Coffee Break : 磁束密度の単位 : テスラ
 - 14.8 電子スピン共鳴

14.9 「共鳴」および「非共鳴」の測定方法について

Chapter 15 核スピン

- Coffee Break : 電荷をもたない粒子もスピンを持つ
- 15.1 H_2 の遠赤外スペクトルと核スピンの関係
- Coffee Break : 赤い波動関数?
- 15.2 核スピンの影響—オルソ水素とパラ水素
- Coffee Break : Dennison の論文の” Added on Proof”
- Coffee Break : Dennison に関する逸話 : SiO_2 は気体?
- Coffee Break : 核スピンの発見に重大な役割を果たした Hori
- Let's Play with Mathematica : 微分計算がこんなにも簡単に
- 15.3 重水素核の核スピン
- 15.4 他の核種の核スピン
- 15.5 核スピン関数と核スピン演算子
- 15.6 核スピンと磁場との相互作用—核スピンについての Zeeman 効果
- 15.7 核磁気共鳴 (NMR)
- 15.8 スピンスピン結合—2 プロトン系を例として
- Coffee Break : NMR の発見について

Chapter 16 原子構造

- 16.1 原子単位
- 16.2 軌道の概念
- 16.3 スピン軌道 (spin-orbital)
- 16.4 パウリ原理とスレーター行列式
- Coffee Break : Pauli は実験が苦手?
- 16.5 He の基底状態のエネルギー (I) 摂動論による取り扱い
- 16.6 He の基底状態のエネルギー (II) 変分法による取り扱い
- 16.7 He 原子の励起状態
- 16.8 Li 原子
- 16.9 多電子原子における軌道エネルギーと遮蔽効果
- Coffee Break : atomic orbital energy の順序
- 16.10 Aufbau 原理
- 16.11 炭素原子の基底状態

Chapter 17 群論

Coffee Break : Gruppenpest

- 17.1 対称操作 (symmetry operation)
- 17.2 分子の形の対称性による分類
 - Coffee Break : 戦国武将の紋章
- 17.3 群
- 17.4 類 (class)
- 17.5 表現 (representation) および指標 (character)
 - Coffee Break : 縦ベクトルか横ベクトルか?
- 17.6 既約表現 (irreducible representation)
 - Let's Play with Mathematica : 逆行列
- 17.7 表現行列の直交性
- 17.8 指標表 (character table)
 - Coffee Break 指標表の間違い
- 17.9 群論を分子に適用する場合の軸の選び方および二三の取り決め
- 17.10 既約表現への簡約
- 17.11 既約表現の基底となるような関数の作り方
- 17.12 直積 (direct product)
- 17.13 群の直積
- 17.14 対称積と反対称積
- 17.15 積分値がゼロになるかどうかの判定
- 17.16 原子軌道関数の既約表現
- 17.17 混成軌道
- 17.18 規準振動

Chapter 18 断熱近似

- 18.1 水素分子における断熱近似, 初歩的な考察
- 18.2 電子の運動と核の運動の分離

Chapter 19 水素分子

- 19.1 分子軌道法
 - Coffee Break : orbital という言葉
- 19.2 水素分子イオン H_2^+ の分子軌道論
 - Coffee Break : molecular orbital を表す記号, σ , π , δ の由来

- 19.3 水素分子の分子軌道法による取り扱い
- 19.4 水素分子の原子価結合法による取り扱い. Heiter-London の方法
 - Coffee Break : 一重項状態と三重項状態とどちらがエネルギーが高い?
- 19.5 分子軌道法と原子価結合法との比較
 - Coffee Break : 分子軌道法と原子価結合法それぞれの特徴を示す比喻
- 19.6 水素分子に関する究極の計算

Appendix 01 SI 単位

- A1.1 電磁気学の単位
- A1.2 SI 単位
- A1.3 基本的な物理量
 - Coffee Break : 摂氏温度を英語でなんと言う?
- A1.4 ある種の SI 誘導単位に対する特別の名称と記号
 - Coffee Break : Meter という単位の由来はご婦人の名前から?
 - Coffee Break : エールステッドの偶然の発見
- A1.5 計算の例
- A1.6 電磁気学における代表的ないくつかの式

Appendix 02 行列の対角化

- A2.1 行列の固有値と固有ベクトル
 - Coffee Break : secular equation の"secular"とは?
 - Let's Play with Mathematica : Mathematica を用いた対角化
- A2.2 縮退のある場合の固有ベクトル
- A2.3 ハミルトニアン固有関数を完全系をなす波動関数の線形結合で表す
- A2.4 線形変分原理
 - Coffee Break : 極値が最小値になっているか?

CHAPTER 01

量子力学の誕生 — その歴史的背景

19 世紀の終りから 20 世紀の初頭にかけて、それまで万能と思われていたニュートン力学ではどうしても説明出来ないような実験事実があることが明らかとなった。そのうちに、今日我々が名前を知っているような天才達が次々と現れて、これらの実験事実の解釈に成功した。新しい解釈では、従来連続的な値を取り得ると思われていたエネルギーが実はとびとびの値しか取り得ないと考えるようになった。そういうことから、ニュートン力学に代る新しい学問は量子力学 (quantum mechanics) と言われるようになった。それと同時に、量子力学と比較してニュートン力学を論ずる時に後者を古典力学と言うようになった。ここでは、量子力学の発展の糸口となったいくつかの実験とその解釈を振り返ってみることにしよう。

1.1 黒体輻射

家庭で用いられるタングステン電灯は、電流によって熱せられたタングステン線から光が出て来ることを利用したものである。このように、物質を熱すると光が出て来るがこの発光の色はその物質の温度によって変わる。ニクロム線を巻いたヒーターに電気を通すと、始めはくすんだ赤色であったものがだんだんあざやかな赤色になり、ついには青白くなることは周知のことであろう。このように、物質が熱せられた時に出る光の色は、その物の温度上昇に伴って赤から青色の方向に変化する。測定されたスペクトル分布と温度との関係を図 1.1.1 に示す。

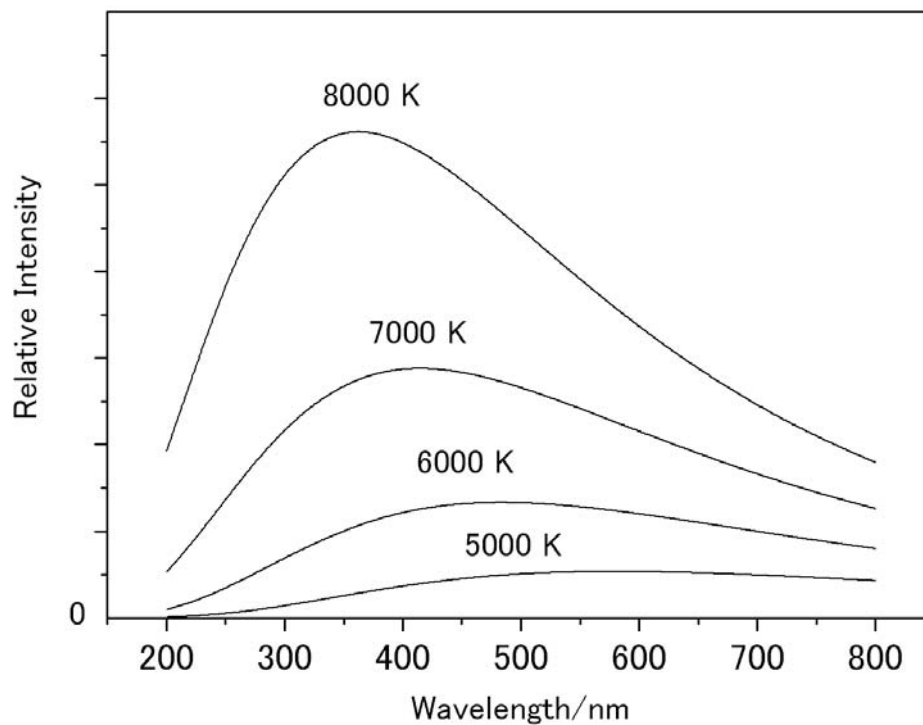


図 1.1.1

黒体輻射のスペクトル分布の実験値.

温度上昇に伴ってピークが高振動数側（すなわち短波長側）にシフトしていくと同時に、全発光強度は急激に増加する。

実験的に求められた黒体輻射のスペクトルを理論的に説明しようという試みは、その昔、Rayleigh と Jeans によってなされた。Rayleigh-Jeans law と言われているこの理論では、温度 T で振動数 ν と $\nu + d\nu$ との間の発光の輻射密度は式(1.1.1a)で表される。

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi kT}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (1.1.1a)$$

ここで、 k は Boltzmann constant, c は光の速度である。この式は

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

を考慮して

$$\rho(\lambda, T) d\lambda = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} d\lambda \quad (1.1.1b)$$

となる。

この理論式の結果を図 1.1.2 に示す.

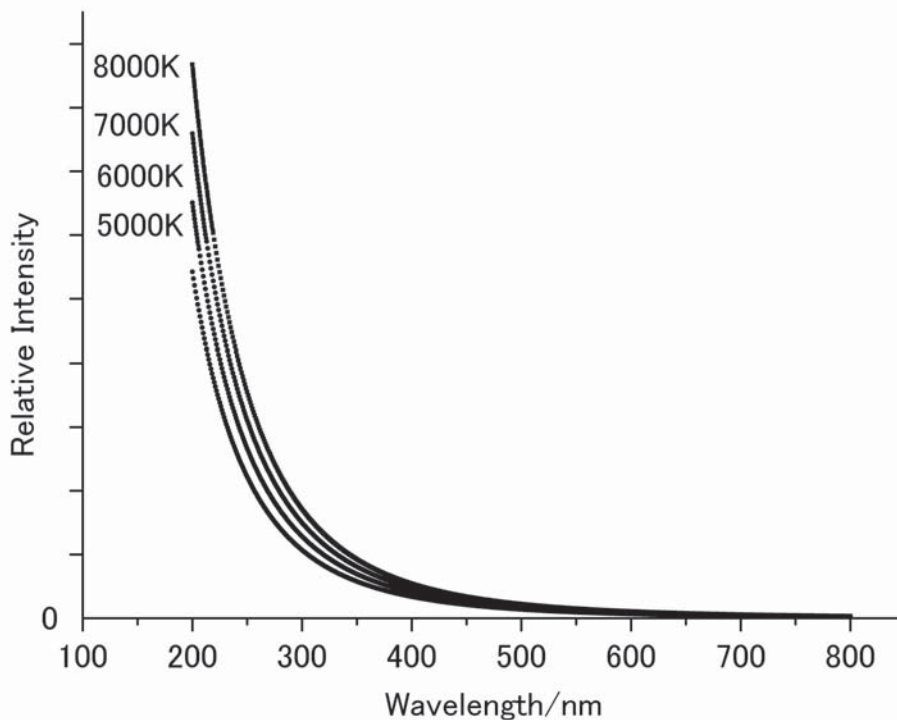


図 1.1.2

Rayleigh-Jeans law の計算結果. 図 1.1.1 に示した実測値とは定性的にも大きく異なっている.

図 1.1.2 の結果は図 1.1.1 の実験事実と定性的にさえも合わない. 実測ではある波長で最大値を示すのに対して, Rayleigh-Jeans law では波長が短くなるにつれて単調に増加するのみである. 実験結果との不一致は紫外線の領域 (すなわち波長が短い領域) で特に顕著である. 振動数依存性に関して実験値を比較的よく再現するのは可視部を乗り越えて赤外線領域に入ってからである. もっとおかしいことに, 式(1.1.1)では ν^2 の依存性を持っているために, かなりの低温でも ν の比較的大きな可視部の光を強く出すことになる. こういうことが本当なら世の中に闇というものがないことになる. 又, 式(1.1.1)で温度を高くすると輻射強度は増大するが, 実験で見出されているように温度変化に伴って色が変わることは説明されない. 更に式(1.1.1)を ν についてゼロから無限大まで積分すると発散してしまう. すなわち有限の温度で無限のエネルギーが出るというおかしいことになってしまう.

念のため、温度 8000 K においての実測値と Rayleigh-Jeans law の比較を図 1.1.3 に示す。

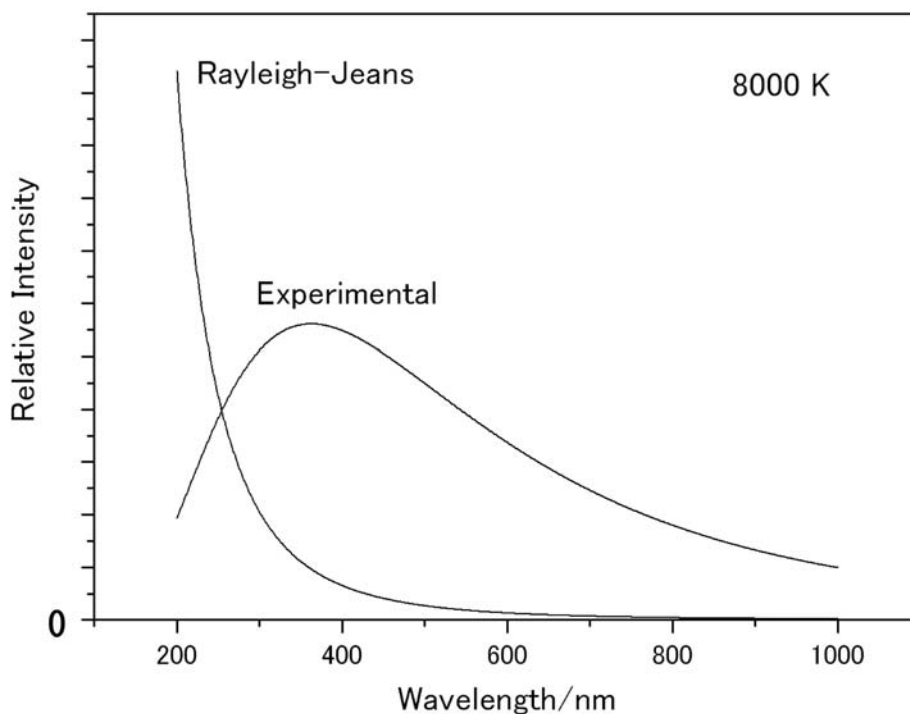


図 1.1.3

Rayleigh-Jeans の法則は、赤外線領域では比較的よく実験を再現するが、可視部の光の領域では実験結果と定性的にさえも合わない。

Rayleigh-Jeans の式が実験と合わないこと (図 1.1.3) は、 ν の大きい領域、すなわち紫外線の領域でこの法則の破綻が起きるという意味で "ultraviolet catastrophe" と呼ばれる。しかしこの "ultraviolet catastrophe" という言葉はあまり正確ではない。catastrophe は紫外線の波長領域でより顕著にはなるものの、例えば図 1.1.2 から分かるように、catastrophe (すなわち、強度 ρ が異常に大きくなってしまうこと) はすでに赤外に近い可視部の領域ですでに起こっているからである。

Rayleigh-Jeans law が実験事実を定性的にも再現しないということから、直ちに、ニュートン力学が破綻をきたしたと決めつけるわけにはいかないかもしれない。ニュートン力学がおかしいのではなく、Rayleigh-Jeans の理論の展開にどこか間違いがあったのではなからうか。しかしこの点は多くの物理学者達によって吟味され、少なくとも

も当時の物理学者は理論の間違ひを見つけることは出来なかったようである。そういうわけで、黒体輻射の分布の問題は、ニュートン力学ではどうしても説明出来ない最初の事例として人々の注目をあびた。

Rayleigh-Jeans law よりほんの少し前に提出された Max Planck の理論ではこのような困難はない。Rayleigh-Jeans の理論と同様に、Planck も、光の輻射は物体中の電子の振動に由来すると考えた。ただ、Planck は振動する電子のエネルギーはどんな値でも取り得るという常識的な考えを捨てる必要があると考えた。Physikalische Gesellschaft の 1900 年 12 月 14 日号で "Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspectrum" と題する論文で Planck は、振動数 ν で振動する電子のエネルギーは $h\nu$ をある定数として、 $h\nu$ の整数倍の値しか取り得ないという、実に大胆な仮説を導入した。すなわち、エネルギー E は

$$E = nh\nu \quad (1.1.2)$$

と表されると考えたわけである。統計力学的手法にこの仮説を入れることにより、Planck は式(1.1.1)に代るべきものとして次式を提唱した。

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} d\nu \quad (1.1.3)$$

h 以外の定数はすべて式(1.1.1)と同じ意味である。Planck は、もし h として 6.55×10^{-34} Js という値を用いれば、上式が実験結果を満足に説明すると述べているが、この値は最新の精密測定による値

$$h = 6.626176 \times 10^{-34} \text{ Js} \quad (1.1.4)$$

と非常に近い値である。Planck が導入した h という定数は、その後 Planck's constant と呼ばれるようになり物理、化学のあらゆる分野で重要な役割を演ずることになる。(physics という単語にも chemistry という単語にもこの重要な h という文字が含まれている！化学や物理を専攻する学生であれば h の値くらいは記憶しておいて欲しい。)



[Coffee Break] ultraviolet catastrophe に関する joke

"A Random Walk in Science" (edited by E. Mendoza, Institute of Physics, 1973) という面白い本がある。この中に Physics terms made easy という section があり、物理の分野で使われる言葉の説明が冗談として記載されている。この中で ultraviolet catastrophe の説明として bad sunburn となっている。ウッフッフ。

こういう冗談を講義の中で説明しているにもかかわらず、試験でこの冗談と似たような珍答を書く学生がいるものだ。最近の傑作は「ultraviolet catastrophe というのは紫

外線によってオゾン層が破壊されて皮膚癌が増えること」という珍回答であった。

【補遺】 Rayleigh-Jeans law の導出

Rayleigh-Jeans law は弾性体の理論にエネルギー等分配の法則を用いて導き出すことが出来る。エネルギー等分配の法則というのは、ある温度 T において、1つの振動の自由度について kT だけのエネルギーを持つという考え方であり、それが成り立たないことは現在では明らかとなっているが、又同時に、温度が高い極限では正しいことも分かっている。この考え方をを用いて Rayleigh-Jeans law を導き出すことは、統計力学の初歩でよく学習することでもあるので、以下に簡単に筋道を述べておこう。

振動数が ν と $\nu + d\nu$ の間にある固有振動の数 $g(\nu)d\nu$ が求まれば、エネルギー等分配の法則より、それに kT を掛ければその振動数を持つ光のエネルギーが求まることになる。

話を分かりやすくするためにまず一次元の弦の固有振動を考えよう。両端を固定した長さ L の弦について、許される振動の波長は $2L, \frac{2L}{2}, \frac{2L}{3}, \dots$ となる。この弦の上を

伝わる弾性波の速度を c とすると許される振動の振動数は $\frac{c}{2L}, \frac{2c}{2L}, \frac{3c}{2L}, \dots$ のように、

$\frac{c}{2L}$ の n 倍で与えられる。ここで n は正の整数。すなわち、弦の固有振動の振動数は $\frac{c}{2L}$

の間隔をもって等間隔に並んでいる。従って、 ν と $\nu + d\nu$ の振動数の範囲内には

$$g(\nu)d\nu = \frac{d\nu}{\left(\frac{c}{2L}\right)} \quad (1.1.5)$$

だけの固有振動があることが分かる。

以上のことを 3次元に拡張しよう。すなわち一辺が L の立方体の中の固有振動を考える。この場合、3次元振動は n の代わりに 3つの正の整数 ξ, η, ζ の組で番号を付けることが出来るが、その振動数は

$$\nu_{\xi\eta\zeta} = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} \frac{c}{2L} \quad (1.1.6)$$

で与えられる。3次元の固有振動は 3つの整数で番号付けされるから、これを並べるには 3次元の空間を用いるのが便利である。この 3次元空間の 3つの直交座標系において

$$x = \frac{c}{2L} \xi, \quad y = \frac{c}{2L} \eta, \quad z = \frac{c}{2L} \zeta \quad (1.1.7)$$

であるような点を考える. ξ, η, ζ は整数であるからこれらの点は体積 $\left(\frac{c}{2L}\right)^3$ の空間の

基盤の目の上にあることになる. その時, 原点からの距離は

$$\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} \frac{c}{2L} \quad (1.1.8)$$

となるが, 式(1.1.6)と比べるとこの距離がその振動の振動数を与えることが分かる.

このように, 振動数を 3 次元空間座標でもって表すことが出来ると, $g(\nu)d\nu$ は直ちに求まる. すなわち, 振動数が ν と $\nu + d\nu$ との間にある固有振動の個数は上の xyz 空間に半径 ν と半径 $\nu + d\nu$ との 2 つの球を描き, その球で挟まれた空間の中にある基盤

目の個数を数えることによって与えられる. 1 つの基盤目の体積は $\left(\frac{c}{2L}\right)^3$ であるから,

この個数は半径 ν と $\nu + d\nu$ との球の間に挟まれた空間の体積 $4\pi\nu^2 d\nu$ を $\left(\frac{c}{2L}\right)^3$ で割れ

ばよい. ただしここで ξ, η, ζ は正の整数であるから, 第一象限だけを考えればよく体積は $4\pi\nu^2 d\nu$ の $\frac{1}{8}$ となる. (この 8 で割ることについてはこの節の[coffee break]を参照) 従って

$$g(\nu)d\nu = \frac{4\pi\nu^2 d\nu}{8} \frac{8L^3}{c^3} \quad (1.1.9)$$

となる. ただしもう 1 つ考えなければいけないことがある. 光は横波であるから, 偏光の方向が異なる 2 種類の振動が存在する. それで式(1.1.9)の右辺を 2 倍して, 最終的に

$$g(\nu)d\nu = \frac{8\pi L^3}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (1.1.10)$$

が得られる. エネルギー等分配の法則からエネルギーはこれに kT をかけたものとなる.

(エネルギー等分配の法則とは, 1 つの自由度についてのエネルギーは $\varepsilon = \frac{1}{2}kT$ であるという法則. 詳しいことは統計力学の授業で学習することになるが, とりあえずこの法則は温度が高い所では成り立つと思ってそう間違いではない). すなわち, 単位体積当りのエネルギーは

$$\begin{aligned} \rho(\nu, T)d\nu &= \frac{1}{L^3} \varepsilon g(\nu)d\nu \\ &= \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3} d\nu \end{aligned} \quad (1.1.11)$$

となる。これが Rayleigh-Jeans law である。

【補遺】 Planck の式(1.1.3)の導出

Planck が考えたようにエネルギーが $nh\nu$ というように整数 n の倍数で示されるとすると、上述したエネルギー等分配の法則は高温極限でしか成り立たなくなる。以下、Planck の式を導出してみよう。

エネルギーが整数 n の関数であるので n を subscript として

$$\varepsilon_n = nh\nu \quad (1.1.12)$$

と表す。このエネルギー状態の存在確立 P_n は系が熱平衡状態にあるときには

Boltzmann 分布則で次のように表される。

$$P_n = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right)} \quad (1.1.13)$$

従って系の平均エネルギー ε は以下のように表すことが出来る。

$$\begin{aligned}
\varepsilon &= \sum_n P_n \varepsilon_n \\
&= \frac{\sum_n \varepsilon_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right)} \\
&= \frac{\sum_n nh\nu \exp\left(-\frac{nh\nu}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{nh\nu}{kT}\right)} \\
&= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \sum_n \exp\left(-\frac{nh\nu}{kT}\right) \\
&= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)} \quad (\because \text{等比級数の公式を用いて}) \\
&= -kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right] \\
&= \frac{h\nu \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)} \\
&= \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}
\end{aligned} \tag{1.1.14}$$

高温の極限では式(1.1.14)は kT に収束し、エネルギー等分配の法則が高温の極限では成り立つことが分かる。それ以外の条件下では(1.1.14)の ε が kT の代わりに用いられなければならない。そこで、この ε の値を(1.1.11)の第1の式に代入して次の式を得る。

$$\begin{aligned}
\rho(\nu, T) d\nu &= \frac{1}{L^3} \varepsilon g(\nu) d\nu \\
&= \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} d\nu
\end{aligned} \tag{1.1.15}$$

かくして Planck の式が導出された。

☆Problem 1.1.1

式(1.1.1)および(1.1.3)はいずれも単位体積当りのエネルギー、すなわち J/m^3 という

単位を持つことを示せ.

☆Problem 1.1.2

式(1.1.3)は輻射エネルギーの振動数依存性を示したものである. 波長 λ に対する依存性は次式で表されることを示せ.

$$\rho(\lambda, T)d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1} d\lambda \quad (1.1.16)$$

☆Problem 1.1.3

Planck の説が発表される前から Wien displacement law (Wien の変位法則) と呼ばれる経験則が知られていた. それは, $\rho(\lambda, T)$ が極大となる波長 λ_{\max} は

$$\lambda_{\max} T = 2.90 \times 10^{-3} \text{ mK} \quad (1.1.17)$$

と表されるというものである. (Wien はこの功績によって 1911 年のノーベル物理学賞を受賞した. Wien's displacement law に刺戟されて大きな功績をなしとげた Planck は Wien に遅れること 7 年, 1918 年にノーベル物理学賞を受賞している.) 式(1.1.16) を λ で微分することによって $\lambda_{\max} T$ を導出し, 式(1.1.17)と比較せよ.

Hint : P. W. Atkins の Molecular Quantum Mechanics の page 8 では, 式(1.1.16)において指数関数の部分はどうせ小さいだろうということで無視して, それを λ で微分したものをゼロとおき, $\lambda_{\max} T = hc/5k$ を導きだしている. しかし, その結果は式(1.1.17)とかなり異なる.

ここで諸君は指数関数の部分を無視するなどという, けちくさいことは考えずに式(1.1.16)を直接微分し解いてみよ. ただし微分したものをゼロとおいた式は解析的には解けないので, 例えば Newton 法などを用いて (電卓で簡単に収束する) 解くとよかろう. 解が求まったら, h , c , k の具体的な値を入れて Wien's displacement law と比較してみよ. わりと簡単に Atkins の教科書よりも良い結果が得られることを実感してほしい.

【註】:

Newton 法を知らない人は, 数学の本や情報処理の本で勉強してもらいたいが, essence は次の通りである. $f(x) = 0$ の解を数値的に求めるにあたり, まず x の初期値, x_0 を仮定する. $f(x_0)$ が十分ゼロに近ければ x_0 が根である. $f(x_0)$ が十分ゼロに近く

ない場合は $x_1 = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)}$ がより根に近い. この x_1 を上述の x_0 と同じように考えて,

次々により近い根 x_2, x_3, \dots を求めていくと, ついに $f(x_n)$ とゼロとの差が十分に小さく, あらかじめ決めておいたある小さな数 ε よりも小さくなるという x_n が求まる. この x_n が根である. この方法は非常に収束が早く, よほど **pathological** な関数でない限り 2, 3 回で収束する.



[Let's play with Mathematica] Newton 方法による方程式の解法

Newton 法は数値演算のプログラムの解説書でよく例に出されるものである. それはこの演算の中に, 繰り返し (Fortran では DO loop) とか判断 (IF 文) とかの基本的な方法を含んでいて, 格好な演習問題となるからである. しかし, プログラムを組む段になると, まず $f(x)$ の微分を解析的に求めなくてははいけないし, また, ある小さな数 ε を具体的にいくつにしたらいいかも決めなくてははいけないし, 簡単とはいっても慣れない人にはそれほど簡単でもない.

最近は多くの電卓で解の近似解を出してくれるのでそういうものを積極的に使って, 頭はもっと大切なものに使ったらいいだろう.

電卓では, アルゴリズムがはっきりしないのでちょっと不満だと思う人には, パソコン上で動く Mathematica というソフトが便利である. 今やパソコンが 10 万円位で買える時代であるからこういうソフトも積極的に使うと化学への理解度も深まるものである.

例えば, 解析的には解けない $f(x) = \exp(-x) + \frac{x}{5} - 1 = 0$ の解を求めたいとしよう.

Mathematica では非常に簡単である.

まず関数を定義しよう.

```
f[x_]:=Exp[-x]+x/5-1
```

数値解は次のようにして求める．ここで， x の初期値として5を与えている．

```
FindRoot[f[x]==0,{x,5}]
```

こういうふうに key in して Shift key を押しながら return すると直ちに

```
{x -> 4.96511}
```

のような解が出て来る．もっと精度を上げたければ，例えば10桁の精度が欲しければ

```
N[FindRoot[f[x]==0,{x,5}],10]
```

とすると

```
{x -> 4.965114232}
```

のように10桁の解が与えられる．ここで得られた解の値を元の関数に代入してみよう

```
f[4.965114232]
```

結果は

```
-11
```

```
4.93605 10
```

となり，限りなくゼロに近い値が得られて，結果が正しいことが分かる．（上の例の出力は 4.93605×10^{-11} の意味である．Mathematica ではこの例のように，10の何乗という数字を普通我々が書くように1段上にずらして与えてくれる．）

☆Problem 1.1.4

Planck の仮説では，電氣的振動のエネルギーは $E = nh\nu$ のみを持つということであった．すなわち $\Delta E = h\nu$ ．従って $\nu \rightarrow 0$ で $\Delta E = h\nu$ で E は実質的に連続である．このことから，Planck の式(1.1.3)は $\nu \rightarrow 0$ の低振動数領域で Rayleigh-Jeans の式(1.1.1)に収束することを示せ．Hint: exponential function を展開せよ．

☆Problem 1.1.5

もっとも温度が高い星の1つとして知られるシリウス (Sirius) は，ほぼ $\lambda_{\max} = 260 \text{ nm}$ の黒体輻射のスペクトルを示す．この星の表面温度を推定せよ．

☆Problem 1.1.6

本文で述べたように，Planck は黒体輻射の理論式と実験との比較から h を決めたわけである．ここでは，経験的に与えられた Wien's displacement law と Planck の式(1.1.16)との比較から，Problem 1.1.3 の結果を用いて h を算出せよ．有効数字に留意して結果

を求めること.



[Coffee Break] Rayleigh-Jeans law における Rayleigh と Jeans の役割

Rayleigh-Jeans law というのは Rayleigh と Jeans の 2 人によって見出されたのであろうとは思っても、この 2 人が共同で見出したのか、全く独立に見出したのか、それとも 1 人が見出して、もう 1 人がそれを発展させたのだろうか疑問に思う人もいるであろう。

Lord Rayleigh は黒体輻射に関していろいろと考えていたようで、彼の最初の論文は "Remarks Upon the Law of Complete Radiation" という題で Philosophical Magazine の Series 5, Vol. 49, 539-540 (1900)に出ている。しかし、ここで出された式は、式(1.1.1)とは大分異なっている。そして 5 年たった 1905 年、Nature 72, 54 (1905)に "The Dynamical Theory of Gases and of Radiation" という題の論文を書いているが、この中で、

$$\rho(\nu, T) = \frac{64\pi kT}{c^3} \nu^2 d\nu$$

という式、すなわち式(1.1.1)の 8 倍の大きさの式を出している。この時にはもう Planck の式が出されていたが、この論文の中で、 ν が小さい所では、"This result is eight times as large as that found by Planck" と述べている。実はこの式の導出で Rayleigh はちょっとしたミスをおかしたのに気がつかなかったのである。このことを指摘したのは Jeans であった。Philosophical Magazine の Series 6, Vol. 10, 91-98 (1905) に "On the Partition of Energy Between Matter and Aether" という論文を書いているが、この論文の postscript として後で追加した文の中で、Jeans は次のように述べている。"This is one-eighth of the amount found by Lord Rayleigh but agrees exactly with that given by Planck for large value of λ . It seems to me that Lord Rayleigh has introduced an unnecessary factor 8 by counting negative as well as positive value of his integers ξ, η, ζ, \dots " これを受けて、Rayleigh は Nature 72, 243 (1905)の "The Constant of Radiation as Calculated From Molecular Data" という論文の中で、"In connection with similar work of his own, Mr. Jeans has just pointed out that I have introduced a redundant factor 8 by counting negative as well as positive values of my integers ξ, η, ζ . I hasten to admit the justice of this correction ..." というふうに述べている。

要するに Jeans の功績は、Rayleigh の式の 8 という factor の間違いを指摘したことであったようである。たったこれだけのことで永久に名前が残ることになったのだから Jeans はずいぶん得をしたと考えるのはひがみであろうか。もう 1 つコメントを行

えば、現在、多くの教科書で扱われている Rayleigh-Jeans law は、出された当時はあまり注目されなかったようである。というのはすでに Planck の式があってそれが実験と完全に一致していることが分かっていたからであろう。(Rayleigh-Jeans law が実験と合わないことを改良しようとして Planck の式が出されたという説明がしてある教科書があるが、歴史的にはどうもそういうことではないらしい。) では Rayleigh の狙いはどこにあったのだろうか? どうも黒体輻射の分布は二次的な話で、本当に彼が問題にしたかったのは、統計力学における等分配の法則(これを用いて式(1.1.1)を導出している)とか、エーテルの存在の有無とかであったようである。このあたりのことは、J. Mehra, H. Rechenberg "The Historical Development of Quantum Theory" (Springer Verlag) Vol. 1, p. 83~ にいろいろと解説がのっていて興味深い。

1.2 光電効果

金属表面に紫外線を照射すると電子が飛び出して来ることが 19 世紀の終りごろ見つかかり、光電効果 (photoelectric effect) として知られるようになった。光電効果に関する実験で、以下に述べる 2 つの事柄が旧来の光の波動説で説明することが出来なかった。1 つは出て来た電子の運動エネルギーが入射光の強さに無関係であるということである。光、すなわち電磁波というものはその進行方向に垂直に振動する電場であり、その強度は電場の二乗に比例する。光の強さが増すにつれて電子はより激しく運動するようになり、ついに、金属の表面から飛び出して来ると考えられる。このような古典的な考え方では、出て来た電子の運動エネルギーが光の強さに無関係であることを説明出来ない。更に、このような考え方では、十分な強さの光でありさえすれば、入射光の波長に関係なく電子が飛び出すことが期待される。しかし実際には、ある閾値 ν_0 よりも低い振動数の光では電子は出て来ない。そして電子の運動エネルギーは与えた光の振動数 ν とこの閾値 ν_0 との差に比例する、というまことに奇妙な結果が観測された。(図 1.2.1)

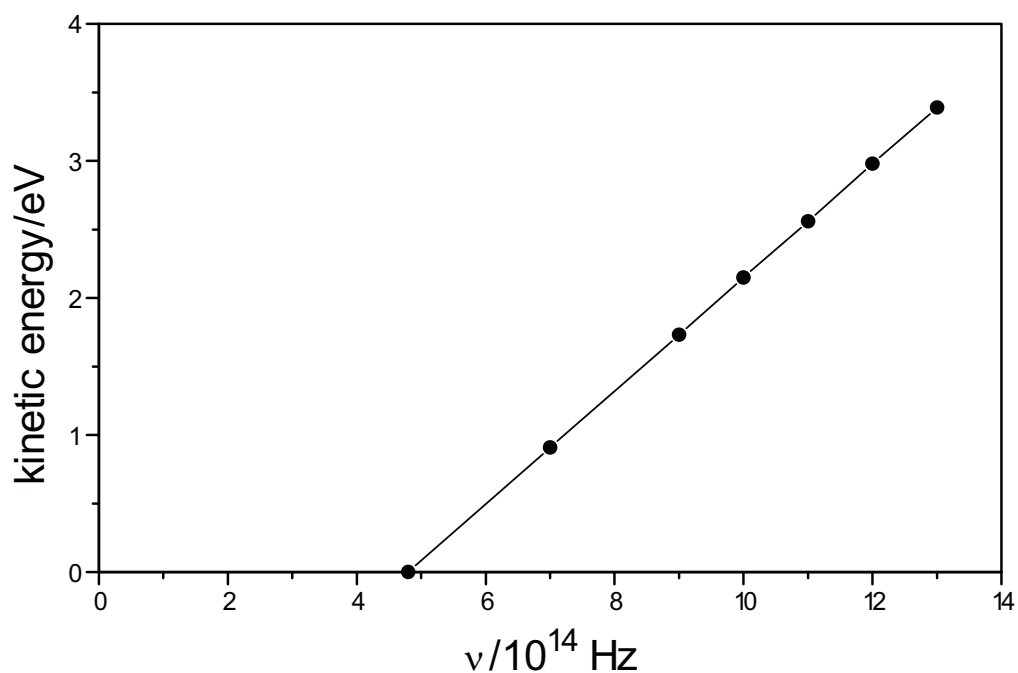


図 1.2.1. 光電効果で飛び出した電子の運動エネルギーと入射光の振動数との関係

この問題を解決したのが **Einstein** である。彼は **Planck** の量子仮説を取り入れたが、更にそれを非常に重要な点で発展させた。上述したように、**Planck** はエネルギーの量子化、すなわち、 $E = h\nu$ という概念を原子中の電子の振動に適用したが、出て来た光そのものは古典的な波として振る舞うと考えた。しかし **Einstein** は、それに反し、輻射そのものが $E = h\nu$ というエネルギーを持った光の粒子（現在は「光子」と呼ばれる）の集まりであると考えた。エネルギー保存の法則より運動エネルギーは

$$\frac{1}{2}mv^2 = h(\nu - \nu_0) \quad (1.2.1)$$

で示されることを **Einstein** は示した。ここで $h\nu_0$ は物質に固有な仕事関数であり、その物質のイオン化ポテンシャルに相当する。**Einstein** は実験結果を解析して h の値を決定したが、**Planck** の求めた値とほとんど同じ値が得られた。

【註】：図 1.2.1 の縦軸は eV というエネルギーの単位で表してある。eV というのは、電気素量 e を持つ電荷を、電圧 V にさからって、無限速に運ぶに要する仕事である。

eV と J との関数は（高校の物理でも学習したように）次のようにして求まる．

$$1 \text{ eV} = (1.602 \times 10^{-19} \text{ C}) \times (1 \text{ V}) = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

☆Problem 1.2.1

図 1.2.1 より，Planck constant を求めよ．この図から得られる限りの正確さで，グラフの読み取りの誤差まで考慮して求めよ．正しい値[式(1.1.4)]と比較してみよ．

1.3 固体の熱容量

単原子固体のモル熱容量（molar heat capacity）が物質の種類によらず $3R$ （ R は gas constant, $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ）に等しいということは古くから Dulong-Petit の法則として知られていた．この法則はエネルギーの等分配則から簡単に理解出来る．すなわち，ある量の固体が N 個の原子を含むとする．結晶を 1 つの塊と考えると並進運動の自由度が 3，回転運動の自由度が 3 であるから結晶全体の運動の自由度は $3N - 6$ である． N は十分に大きいからこれを $3N$ とおいて差し支えない．古典的な原子の運動では，原子 1 個当たりの平均の運動エネルギーは $kT/2$ ，平均のポテンシャルエネルギーは $kT/2$ であるから，全体として $3NkT$ の振動エネルギーを持つ．従って 1 モル当りの熱容量，すなわちモル熱容量 C_V は N としてアボガドロ定数 N_A を用い $3N_A k = 3R$ となることが説明される．

しかしながら，温度が低くなると Dulong-Petit の法則が成り立たなくなる．温度の低下に伴って C_V は小さくなり，ついに $T = 0$ で $C_V = 0$ に収束する．（図 1.3.1）

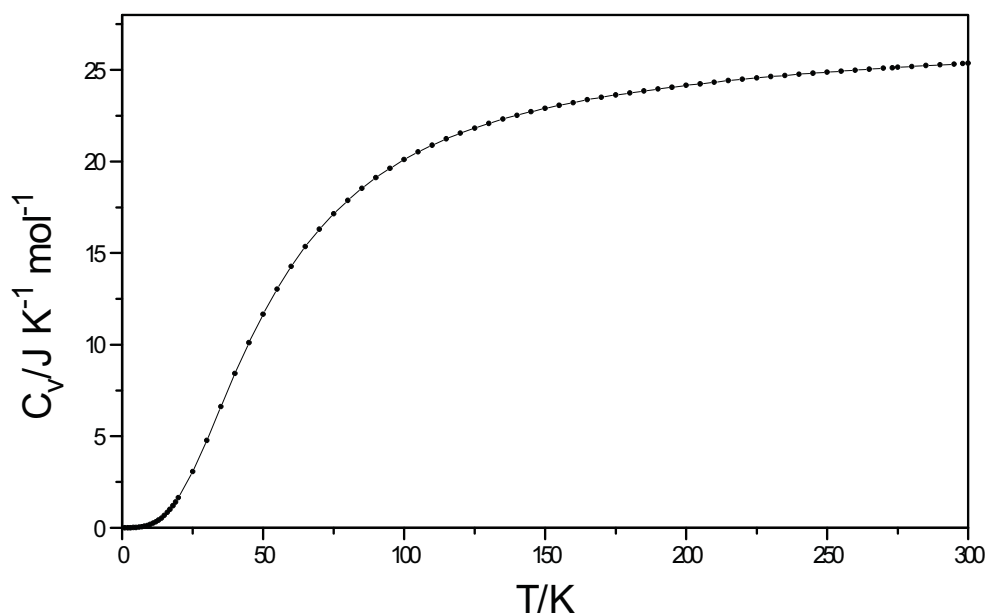


図 1.3.1
金属銀のモル熱容量

このような熱容量の異常性に最初に解決を与えたのは、またもやあの Einstein であった。Einstein は、結晶中の原子の、平衡位置の周りでの振動が量子化していると仮定した。すなわち、すべての原子は振動数 ν で振動し、そのエネルギーは $E = nh\nu$ で与えられると考えたわけである。こうして Einstein は熱容量が低温になると小さくなることを説明することが出来た。

Einstein の熱容量の式は以下のようにして導出される。結晶中の 1 つの原子が $h\nu$ の n 倍のエネルギーで振動しているのであるからボルツマン分布をしている状態での平均エネルギー ε は、式(1.1.4)で求めたように

$$\varepsilon = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \quad (1.3.1)$$

で表される。1 つの原子について 3 つの振動の自由度があり (x, y, z それぞれの方向の振動)、また、結晶が N 個の原子から出来ている場合を考えると結晶全体として $3N$ の振動の自由度があることになる。(正確には結晶全体としての並進運動の自由度が 3

で結晶全体としての回転運動の自由度が3であるからそれらを引いて振動の自由度は $3N-6$ である。しかし、モル程度の物質量を問題としている場合には十分よい近似で $3N-6=3N$ とおいて差し支えない。) 従って、結晶全体の平均エネルギー E は次のようになる。

$$E = \frac{3N\hbar\nu}{\exp\left(\frac{\hbar\nu}{kT}\right) - 1} \quad (1.3.2)$$

熱容量は E を温度について微分したものであるので

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 3Nk \left(\frac{\hbar\nu}{kT}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\nu}{kT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\nu}{kT}\right) - 1\right]^2} \quad (1.3.3)$$

1 モル当たりの熱容量、すなわちモル熱容量 (molar heat capacity) は $N = N_A$ (N_A はアボガドロ定数) とおいて、さらに $N_A k = R$ に着目することにより、

$$C_{V,m} = 3R \left(\frac{\hbar\nu}{kT}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\nu}{kT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\nu}{kT}\right) - 1\right]^2} \quad (1.3.4)$$

ここで Einstein temperature θ_E を定義する。

$$\theta_E = \frac{\hbar\nu}{k} \quad (1.3.5)$$

Einstein temperature を用いると式(1.1.4)は次のようになる。

$$C_{V,m} = 3R \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1\right]^2} \quad (1.3.6)$$

この曲線は $T \rightarrow \infty$ で $3R$ に収束し Dulong-Petit law と同じになる。また、 $T \rightarrow 0$ で 0 に収束し実験結果をほぼ説明する。

このように $E = n\hbar\nu$ という考え方が再び使われたわけである。今まで出て来た量子化という概念は、原子の中の電子の振動や、または輻射そのものが量子化しているという考え方であり、理解しにくいながらもそんなものかなと思えるかも知れない。しかし今回のように、結晶中の原子の振動で、実に古典的なばねで結ばれた粒子の振動とみなせるような機械的な振動が同じように量子化しているという考え方はなかなか理解しがたいことではあると思う。しかしともかく、量子化という概念がいろいろな場合に出てきて、人々は思考の転換を余儀なくされるわけである。

☆Problem 1.3.1

Einstein の熱容量の式(1.3.6)は $T \rightarrow \infty$ で $3R$ に収束し、また、 $T \rightarrow 0$ でゼロに近づくことはすぐ分かる。ではそれぞれの場合、どういう関数形で極限值に近づくか。



[Coffee Break] 熱容量に関する Einstein Model

Einstein のモデルは熱容量が温度の低下と共に減少するという事実を定性的には説明し得たが、実は定量的には不十分であった。非常に低温では、実験では、ほぼ T^3 の関係でゼロに近づくのに、Einstein の理論ではもっと急激にゼロに近づく。その点に関する理論の不完全さは後で Debye の理論で解決されることになるが、この時点で Einstein が小さな食い違いをあまり気にすることなく、定性的に現象を把握したことがよかったのかもしれない。極低温近辺のわずかな食い違いに悩んで Einstein が彼の考えを発表するのを止めてしまっていたら、彼の名前は熱容量の問題に関しては残らなかったかもしれない。研究は厳密でなければいけないが時と場合によっては厳密さにこだわりすぎるのも良くないということかもしれない。



[Coffee Break] Dulong-Petit の法則

☆クイズ： 「Dulong-Petit の法則」は誰によって発見されたでしょう。1, 2, 3のうちから選べ。(正解は、例えば、岩波の理化学辞典を見よ。)

1. Dulong が最初に発見し、後で Petit が更に発展させた。
2. Dulong と Petit の 2 人の共同研究で発見された。
3. Dulong-Petit という名前の 1 人の人によって発見された。

1.4 Compton 散乱と光の粒子性

光電効果の実験から示唆されたように光が粒子としての性格を持つならば、光は運動量 p を持つはずである。このことは 1923 年の Compton の実験で証明されることになる。図 1.4.1 のように、ある固体によって散乱された X 線を分光器にかけ、散乱波の強度を波長の関数として測定する。分光器といっても結晶であり、Bragg の条件を利用して X 線の波長を測定するわけである。

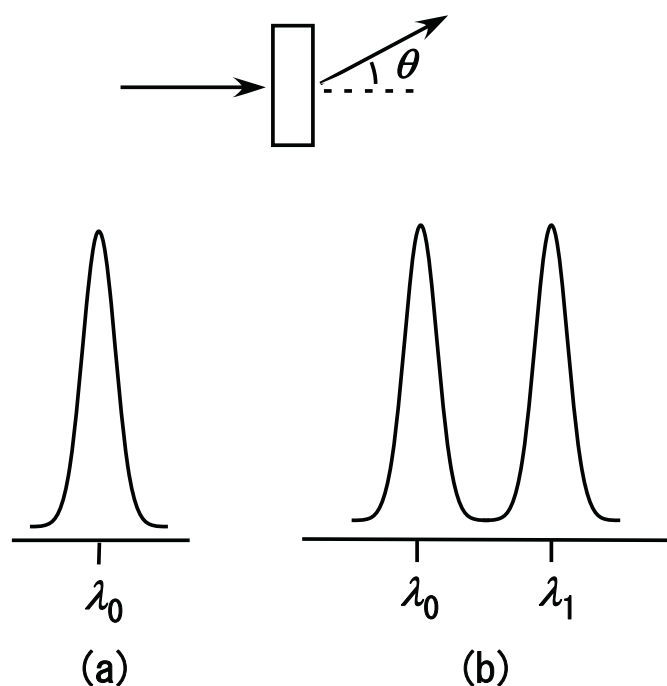


図 1.4.1 Thomson scattering と Compton scattering
(a) $\theta = 0$ (b) $\theta \neq 0$

散乱角 $\theta = 0$ の時には入射 X 線の波長 λ_0 の所に 1 つの peak が観測される。これは入射 X 線がそのまま散乱されたものである。ところが $\theta \neq 0$ の場合には、 λ_0 よりも長波長の λ_1 にも散乱強度に peak が現れる。 λ_0 と λ_1 の波長の差 $\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_0$ は

$1 - \cos\theta = 2 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ という θ 依存性を示す。

波長変化を伴わない散乱を Thomson 散乱と呼び、波長変化を伴う散乱を Compton 散乱という。どうして入射光よりも長波長側に散乱が現れるかは、光を粒子とみなすことによって始めて説明することが出来る。光子が固体中の電子と衝突して、それをはじき飛ばすことにより、光子自身はエネルギーを失い、その分だけ振動数が小さくなり波長が長くなるのである。以下この問題をもう少し定量的に扱ってみる。

Planck の光量子説によると、振動数 ν を持った光の energy は $E = h\nu$ で与えられる。一方、古典電磁気学によれば、energy E の電磁波はその進行方向に $\frac{E}{c}$ の大きさの運動

量 (momentum) を運ぶことが知られている。この2つの関係式を合わせると、光の持っている momentum は

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (1.4.1)$$

ということになる。

入射 X 線の持つ momentum vector を p_0 としよう。光子が電子 (始めは静止していると考えてよい) と衝突して、自分自身は momentum vector p_1 で飛び去り、その反跳で電子は momentum vector p を持つとしよう。(図 1.4.2(a))

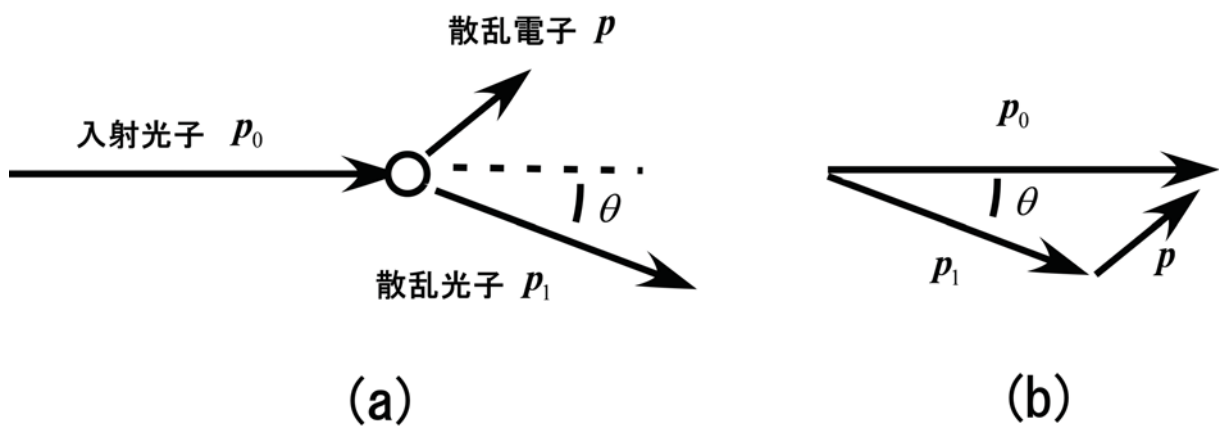


図 1.4.2 Compton scattering

momentum 保存の式は

$$p_0 = p_1 + p \quad (1.4.2)$$

同様に energy 保存則より

$$p_0 c + m_e c^2 = p_1 c + \sqrt{m_e^2 c^4 + c^2 p^2} \quad (1.4.3)$$

ここで、電子の静止エネルギー $m_e c^2$ を含む相対論的な energy の表式を用いている。

momentum 保存の式で、3つの vector p_0, p_1, p は図 1.4.2(b) のような三角形を作ることから

$$p = \sqrt{p_0^2 + p_1^2 - 2p_0 p_1 \cos \theta} \quad (1.4.4)$$

となる。この式を式(1.4.3)の右辺に代入し整理すると

$$m_e c (p_0 - p_1) = p_0 p_1 (1 - \cos \theta) \quad (1.4.5)$$

式(1.4.1)を代入することによって波長のずれ $\Delta\lambda$ として次式を得る。

$$\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta) = 2 \frac{h}{m_e c} \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (1.4.6)$$

この式は実験的に確かめられた。こういうことで光が momentum $\frac{h}{\lambda}$ を持った粒子であることが実験的にはっきりしたわけである。

☆Problem 1.4.1

賢明な諸君はこの節の議論で、結晶内の電子が自由電子として扱われていることに不満を持ったであろう。金属内の電子は原子核に Coulomb 力で引き付けられているわけである。その energy と照射する X 線の光子の energy と比べてみよ。

例えば X 線としては、Mo の $K\alpha$ 線として知られる 71 pm を考えよ ($\text{pm} = 10^{-12} \text{ m}$)。電子が固体に束縛されている力としては、オーダー的に、 $+e$ および $-e$ の電荷が 100 pm 離れて存在している時の Coulomb ポテンシャルとしてみよ。

☆Problem 1.4.2

波長 71 pm の X 線が graphite に入射する時、散乱角 90° の Compton 散乱による波長変化はいくらか。

☆Problem 1.4.3

この節の議論は、光子と衝突するものが電子でなくても同じように適用出来る。可視光の光を分子に照射した時、光子とその分子との衝突を考えれば、上で求めた式の m_e を分子の質量でおきかえればいいはずである。波長 500 nm の光が、benzene に照射した時にどの位の波長のずれがあるかを計算せよ。



[Coffee Break] Raman 分光学

Raman 分光学という非常に重要な分光学がある。物質に光を当てると、それよりも長波長および短波長側に波長が少しずれた所に散乱が現れる。この振動数のずれは、分子の振動のエネルギーに相当するということで物質の同定にも、又、分子振動の研

究にも欠かせない重要な分光学として発展した。Raman 効果と言われるこの効果は 1928 年インドの Raman により発見され、Raman はこの功績により 1930 年にノーベル物理学賞を受賞している。Raman の発見は Compton の研究がきっかけとなったようである。Nature, Vol. 121, 501 (1928)の"A New Type of Secondary Radiation"という題の Raman の論文は次のような文で始まっている。

"If we assume that the X-ray scattering of the 'unmodified' type observed by Prof. Compton corresponds to the normal or average state of the atoms and molecules, while the 'modified' scattering of altered wavelength corresponds to their fluctuations from the state, it would follow that we should expect also the case of ordinary light two types of scattering, one determined by the normal optical properties of the atoms or molecules, and another representing the effect of their fluctuations from their normal state. It accordingly becomes necessary to test whether this is actually the case. ..."

この文を読むと、Raman は、Compton が X 線で見出したものが可視部の光でもあるだろうと考えて実験したことが分かる。そして本当に予想通りの結果が得られたわけである。このようなきっかけから行った実験がノーベル賞になったということは感慨深い。というのは、こういうきっかけは、しばしば「銅鉄研究」という言葉で批判される研究計画と紙一重の差であるからである。銅鉄研究という言葉は「銅で研究を行ったらうまくいった。それでは鉄でやってみよう」といった安易な研究計画に基づいた研究で面白くない研究の典型的な例としてよく引用される言葉である。「X 線も電磁波、可視部の光も電磁波、異なるのは波長（又は振動数）のみである。従って X 線について見出された現象がたとえ可視部にあったとしても不思議でもないし面白くもない」といった議論は直ちに暴論だといって葬り去ることが出来ないほどの響きはある。Raman がほんのちょっとした思い付きからこのような実験をしたのか、又は"fluctuation"という言葉で彼が表している遷移の内容に X 線領域と可視部領域とで本質的な違いがあることを意識してこの実験をやったのかは、もう少し歴史的考証を試してみないと分からないが、くだらないと言われる研究もすばらしい研究もきっかけは紙一重の差ということは実に面白い。なお、上に引用した Raman の文で、unmodified というのは波長が入射光のそれと変わらない Thomson scattering を示し、modified というのが波長が変化した Compton scattering を示している。modified および unmodified という言葉は、Compton が Physical Review, Vol 22, 409 (1923) の論文で用いており、その言葉を引用したものと思われる。また Raman の論文の"fluctuation"という言葉はなかなか分かりにくい。「ゆらぎ」とするとよく分からない。おそらく現在の言葉でいえば「遷移」(transition) というのがもっとも適当な言葉であろう。

1.5 物質の波動的性質 — de Broglie 波

光が粒子的性質を持っているならば、反対に、物質が波動的性質を持っていてもよいのではなかろうか。これが de Broglie (ド・ブロイ) の考えたことであり、量子力学の発展の大きな糸口となった。上述したように、Einstein は、波長 λ の光は

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

の運動量を持つことを示したわけである。de Broglie はそれを反対に考えて、運動量 p を持つ物質は波長

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.5.1)$$

で示される波としての性質を持つと考えた。この式で示される λ は de Broglie 波長と言われている。

☆例題

光速の 1% の速度を持っている電子について de Broglie 波長を計算せよ。

【解】:

電子の質量 m_e および速度 v は

$$\begin{aligned} m_e &= 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} \\ v &= 0.01 \times (3.00 \times 10^8 \text{ m/s}) = 3.00 \times 10^6 \text{ m/s} \end{aligned} \quad (1.5.2)$$

となる。従って momentum は

$$\begin{aligned} p &= m_e v \\ &= (9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}) \times (3.00 \times 10^6 \text{ m/s}) \\ &= 2.73 \times 10^{-24} \text{ kg} \cdot \text{m/s} \end{aligned} \quad (1.5.3)$$

従って de Broglie wavelength λ は

$$\lambda = \frac{h}{p} = 2.43 \times 10^{-10} \text{ m} = 243 \text{ pm} \quad (1.5.4)$$

de Broglie の考えたことが正しければ、電子も光と同じように回折するはずである。上の例題で示されたように、適当に加速された電子の de Broglie 波長はほぼ結晶中の原子間距離になるので、結晶を用いて電子の回折が見出されるはずである。現に 1925

年に Davisson と Germer によって電子の回折現象が見出された。

物質の波動性はその後水素原子やヘリウム原子についても実証され、現在では電子線のみならず中性子による回折も、物質構造の研究によく利用されている。

【注意】：

式(1.5.2)および(1.5.3)において、速度の記号「 v 」(v のイタリック体)が振動数の記号「 ν 」(ギリシャ文字のニュー)と似ているのでまぎらわしいと思う人もいるかもしれない。しかし、もっとも広く使われているフォント(英字は Times New Roman, ギリシャ文字は Symbol)でそうなっているので注意して見ていただくしかない。よく見れば違いは分かるであろう。念のため、図 1.5.1 に両フォントを、少し大きな字体で比較しておく。

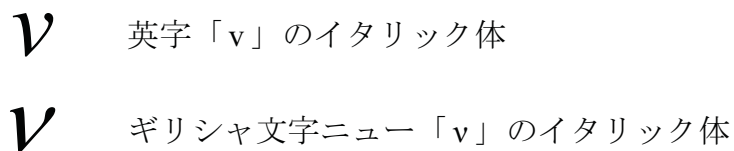


図 1.5.1 英字 v (ヴィ) とギリシャ文字 ν (ニュー)

☆Problem 1.5.1

次のものについて de Broglie 波長を求めよ。(a) 200 eV の運動エネルギーを持つ電子, (b) 10^5 eV の運動エネルギーを持つプロトン, (c) 100 km/h の速度を持つ質量 0.14 kg の野球のボール

1.6 水素原子のスペクトル

この節では水素原子の発光スペクトルについて学習する予定であるが、その前に、一般的な introduction として光のスペクトルの測定について少々述べておきたい。

Section 1.1 で黒体輻射のことを学習した時に、熱せられた物体のスペクトルが出て来た。スペクトル、すなわち、光の強度の波長依存性は、一般には図 1.6.1 のような分光器でもって測定する。

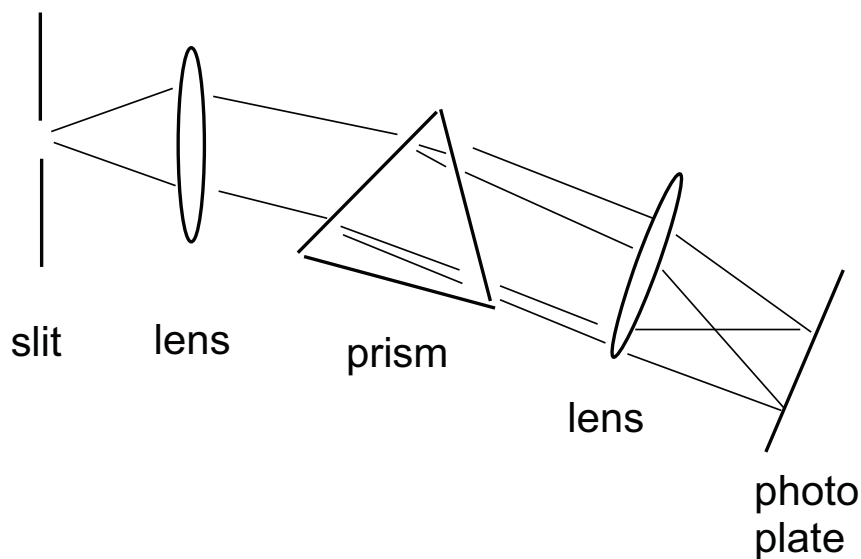


図 1.6.1 プリズム分光器

すなわち，スリットを通して入射した光はプリズムで分散され，レンズで集光された後，写真の乾板上に感光される．黑白の写真乾板（またはフィルム）の場合には光が当たった所が黒くなる．光が強ければ強いほど余計に黒くなる．前もって，乾板上の位置と波長との関係を調べておけば，光源からの光の強度の波長依存性が分かる．このような分光器は 20 世紀の始めあたりから非常に多く用いられたが，最近では，写真の乾板の代りに，電気的に光の強度を測定する素子が使われることが多い．その素子としては，光が可視部の領域にある場合には光電子増倍管（光電効果によって出て来た電子を増幅して電流として取り出す装置）がよく用いられるが，その他，それぞれの場合に適したいろいろな素子がある．

スペクトルは多くの場合，縦軸に強度を，横軸に光の波長または振動数（または後で述べるようにこれらに比例する物理量）をとって表す．ただ，縦軸の「強度」が厳密に何を示すかは問題で，しばしばそれがはっきりと示されない場合が多い．図 1.1.1 に示した黒体放射のスペクトルは，単位振動数の幅 dv の中で単位体積当たりのエネルギーがどれだけか，ということを示している．一方，式(1.1.5)で示した分布では，同じ物理量を単位波長の幅で示すことになる．ここで「エネルギー」という言葉は，1 個の光子の持っているエネルギー $h\nu$ (photon energy) に，エネルギーが $h\nu$ と $h(\nu + d\nu)$ の間にある光子の数をかけたものである．縦軸は，このようにエネルギーで示す場合のほか，光子の数で示す場合もある．又，しばしば単に検出器の出力そのものを示す場合もある．このように，縦軸の表示方法はいろいろな流儀があり，そういうことが詳しく吟味されていない（又は表示されていない）実験結果をもとに光の強度を定量的に取り扱うには大きな問題となるが，ここではあまり深く立ち入らないことにしたい．

さて，図 1.6.1 に示したような装置を用いて普通のタングステン電球の光を測定したものを図 1.6.2 に示す．横軸に光の波長，縦軸は光電子増倍管の出力そのもの，という，いたってあいまいな尺度であるが，とにかく強度を示している．感度をきちんと補正して，熱せられたタングステンのフィラメントの温度が分かれば，黒体輻射の分布式に近いものが得られるはずである．

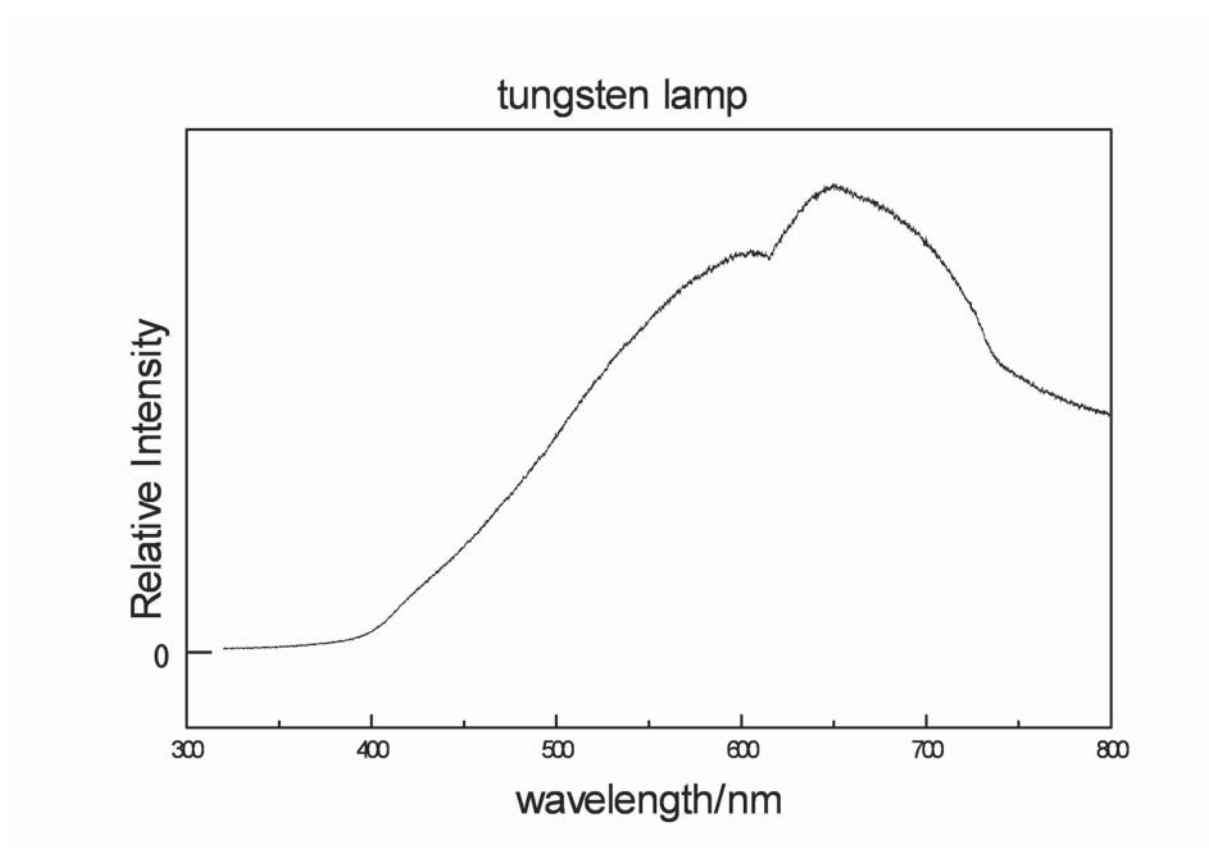


図 1.6.2
タングステン球の光のスペクトル分布
(東北大学理学部安積研究室での測定結果)

今度は，一般に使われている蛍光灯の光の分布を観測してみよう．結果は図 1.6.3 に示す．タングステン電球の光と蛍光灯の光の分布は，一見して大きく異なっていることに気が付くであろう．すなわち，タングステン電球の光は，広い波長範囲にわたって幅広いスペクトルを与えるのに対し，蛍光灯の光では非常にシャープなピークがいくつか存在していて，幅広いスペクトルの寄与はほとんどない．

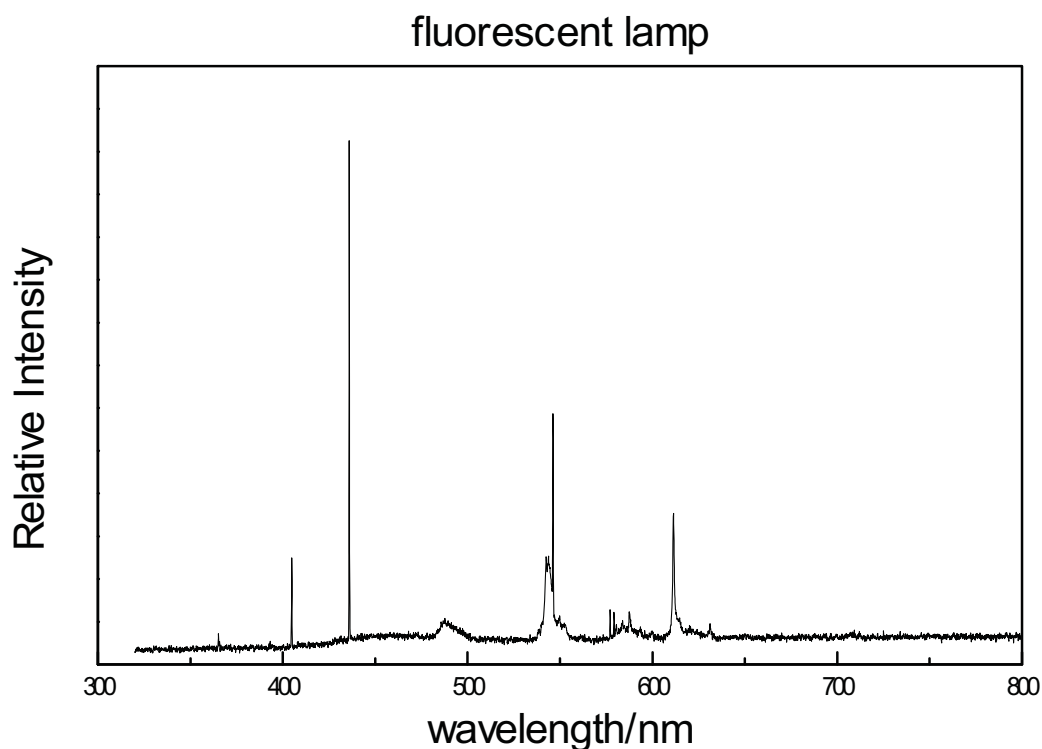


図 1.6.3
 蛍光灯のスペクトル分布
 (東北大学理学部安積研究室での測定結果)

どうしてこういう違いがあるのというのと、光が出る機構がまったく異なるからである。タングステン電球の場合には、タングステンのフィラメントに電流を流してその熱による輻射であり、ほぼ黒体輻射の分布に近いものが得られる。タングステンでなくて、例えばニクロム線を用いても大体似たような分布が得られる。エジソンが発明した電球では、日本製の竹が使われたということであるが、波長分布はタングステン電球と似通ったものであったと想像する。

一方蛍光灯の光は、真空中にわずかの水銀の気体が存在する状態で、2つの電極間に高電圧をかけることによって出て来る光である。農村で見られる誘蛾灯として用いられる水銀灯と本質的に同じである。また、住宅街の街灯で白っぽい光を出すものがあるが、それも水銀灯である。家庭やオフィスで使う蛍光灯は、なんとか太陽光に近い光が出るようにいろいろと工夫しているので、水銀灯そのものの光とは大分異なるが、それでも図 1.6.3 のスペクトルはほとんど水銀灯のスペクトルと同じである。また、高速道路で見られる黄色っぽい光源は、水銀の代わりにナトリウムを入れたもので

あり、又、町のネオンサインの赤色の光はネオンガスを入れたものに電圧をかけたものである。（「ネオンサイン」という言葉は、もともとは、ネオンの赤色の発光を示したものであった。しかし、最近では、夜の繁華街を彩るさまざまな光のことをまとめて「ネオンサイン」というように、違った意味で使われるようになった。それに伴い、例えば、「青色のネオンサイン」などという、科学的にはあり得ない、おかしな言葉も使われるようになってきている。）

これらの例で見られるように、真空中にごくわずかの原子の気体を封入して、そこに高電圧をかけると、光が発する。これは原子の発光スペクトルとして19世紀末あたりの昔から多くの科学者によって研究された。そんな昔は、光の検出はもっぱら写真の乾板で行っていたし、又、非常にシャープなスペクトルは、現在でも写真法により正確に波長の測定が出来ることもあり、原子スペクトルはしばしば乾板のイメージで図示される。図 1.6.4 がその一例で、横軸は波長を示す。

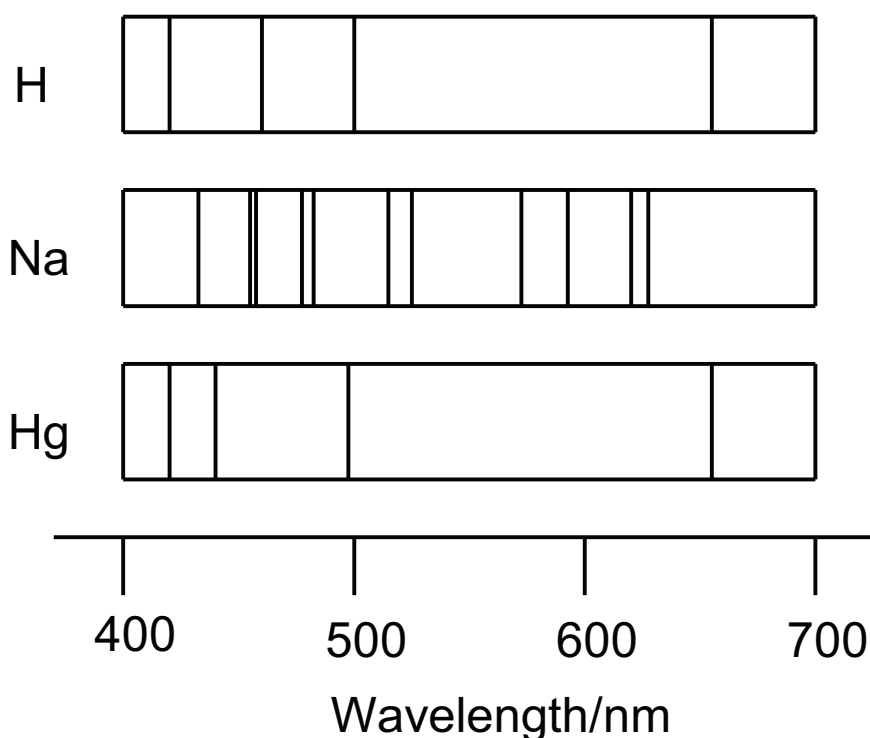


図 1.6.4 二三の原子の、可視領域における発光スペクトル
写真乾板上のスペクトル。最近では光強度を写真乾板ではなくて、図 1.6.3 の例の
ように、電子的に測定するのが普通であるが、一昔前はこのような写真乾板が
唯一の測定結果であった。写真乾板上では、横軸は波長に比例していないが、
ここでは波長リニアースケールに直して描いている。

スペクトルが現れる波長の位置に垂直な線を引いている。撮影した写真乾板を現像すれば丁度そのようなものが得られるわけである。もとより縦軸は意味はなく、強度は分からないが、多くの場合、強度よりも現れたスペクトルの位置に興味があるためにこのような表示がなされるのである。この図でみられるように、原子のスペクトルは乾板上で線に見えることから線スペクトル (line spectrum) と呼ばれる。

ここでスペクトル線の現れる場所の表し方について述べておく。図 1.6.3 や図 1.6.4 では横軸は波長 λ である。一方、図 1.1.1 では振動数 ν で表している。このように、スペクトルは波長 λ か振動数 ν でもって表されるが、この振動数は 10 の何乗という因子がつくので、可視部近辺の光の時にはわずらわしい。そこでしばしば波数

(wavenumber) という単位が用いられる。記号は、 ν の上に波記号 \sim をつけた、 $\tilde{\nu}$ という文字を用いる。波数とは単位長さ当りに波が何周期分入るかという数である。次

元としては当然長さの逆数ということになる． SI 単位系では長さの単位は m であるから， 1 m 中の波の数でもよいのであるが， 昔からの習慣で 1 cm 中の波の数で表すのが一般的である． 最近は 1 μm 当たりの波の数で表すこともしばしばある． その場合は μm^{-1} という単位になるが， cm^{-1} という単位が現実にはもっともよく用いられている．

☆例題 波長 500 nm の光の波数を求めよ．

$$\text{(解)} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{500 \times 10^{-9} \text{ m}} = 2 \times 10^6 \text{ m}^{-1} = 20000 \text{ cm}^{-1} = 2 \mu\text{m}^{-1}$$

さて， スペクトルの測定方法とその表示方法について述べたので， 次に水素原子のスペクトルについて述べよう． すでに述べた水銀灯と同じように， 真空にした放電管の中に少量の水素ガスを入れて高圧をかけて放電させると， 発光が見られる． 紫外部， 可視部， 赤外部の領域について模式的に示すと図 1.6.5 のようになる．

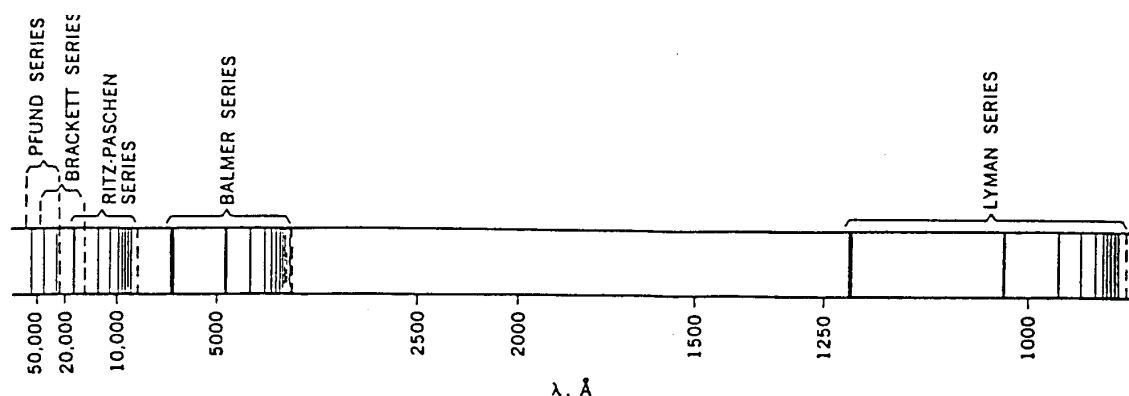


図 1.6.5 水素原子の発光スペクトルの図

可視部， 紫外部， 赤外部にそれぞれ何本かの線スペクトルが見られ， それぞれ見つけた人の名前をとって Balmer series, Lyman series, Ritz-Paschen series と呼ばれている． それぞれの series について， 観測される波数を表 1.6.1 に示す． 表に示してある n_1 とか n_2 という記号についてはすぐ後で説明する．

表 1.6.1 水素原子の発光スペクトル線の波数 (cm^{-1} 単位)

$n_2 - n_1$	Ritz-Paschen series ($n_1 = 3$)	Balmer series ($n_1 = 2$)	Lyman series ($n_1 = 1$)
1	5332	15233	82258
2	7799	20565	97491
3	9140	23032	102823
4	9948	24373	105291
...
...
∞	12175	27408	109667

表 1.6.1 の結果を注意深く眺めてみると、いくつかの規則性があることが分かる。例えば Lyman series の 4 番目の線と 3 番目の線との波数差は

$$105291 \text{ cm}^{-1} - 102823 \text{ cm}^{-1} = 2468 \text{ cm}^{-1}$$

Balmer series の 3 番目の線と 2 番目の線との波数差は

$$23032 \text{ cm}^{-1} - 20565 \text{ cm}^{-1} = 2467 \text{ cm}^{-1}$$

Paschen series の 2 番目の線と 1 番目の線との波数差は

$$7799 \text{ cm}^{-1} - 5332 \text{ cm}^{-1} = 2467 \text{ cm}^{-1}$$

というようにほぼ一定の値となる。このような規則性は視点を変えてみるといろいろ見つかる。例えば Lyman series の 3 番目の線と Balmer series の 2 番目の線との差は

$$102823 \text{ cm}^{-1} - 20565 \text{ cm}^{-1} = 82258 \text{ cm}^{-1}$$

Lyman series の 2 番目の線と Balmer series の 1 番目の線との差は

$$97491 \text{ cm}^{-1} - 15233 \text{ cm}^{-1} = 82258 \text{ cm}^{-1}$$

といったように同じ波数差が随所に見られる。このような規則性は、原子スペクトル一般に昔から知られていた。すなわち、スペクトルを波数単位で表すと、その波数は比較的小さな数のセット同志の差として表される、というもので Ritz の combination principle と言われていた。

このような積み重ねを経て、ついに Balmer や Rydberg により、次のような経験的な式が与えられた。

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.6.1)$$

$n_1 = 1$ が Lyman series, $n_1 = 2$ が Balmer series, $n_1 = 3$ が Paschen series に相当する. $\tilde{\nu}$ はスペクトルの現れる波数 (ν/c), R_H は Rydberg constant と云われる定数で, 現在正しいと認められている値は

$$R_H = 109677.6 \text{ cm}^{-1}$$

である. n_1 および n_2 は整数である. この式は理論的な根拠なしに経験的に導かれた式であるが, n_1 および n_2 という整数が用いられていることに注目すべきであろう. 整数というのは我々人間が物を数えるのに用いる数である. 科学の現象に整数が現れるというのはどういうことであろうか?

最初の理論的解決は Bohr によって与えられた. Rutherford がすでに考えたように, Bohr は, 水素原子は正に荷電した核の周りを電子が半径 r で回っているものと考えた. 遠心力と正負電荷間との Coulomb 力とがつり合わなければならないので次式を得る.

$$\mu r \omega^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \quad (1.6.2)$$

ここで ω は角速度であり μ は電子の質量 m_e と核の質量 M とで定義される換算質量である.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{M} \quad (1.6.3)$$

運動エネルギー T および位置のエネルギー V はそれぞれ次のようになる.

$$T = \frac{1}{2} \mu r^2 \omega^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2r} \quad (1.6.4)$$

$$V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (1.6.5)$$

従って全エネルギー E は

$$E = T + V = -\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} = -T \quad (1.6.6)$$

ここで Bohr は, 角運動量 $\mu r^2 \omega$ は $\frac{h}{2\pi}$ の整数倍しか取り得ないという仮定を導入した.

すなわち

$$\mu r^2 \omega = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar \quad (n \text{ は整数}) \quad (1.6.7)$$

ここで新しく

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (1.6.8)$$

と定義した. (\hbar はエッチスラッシュまたはエッチバーと発音される.) 式(1.6.7)を用いると

$$E = -T = -\frac{1}{2} \frac{1}{\mu r^2} n^2 \hbar^2 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2r} \quad (1.6.9)$$

これより軌道の半径として

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} n^2 \quad (1.6.10)$$

が得られるが, この r を式(1.6.9)に代入し,

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu e^4}{2n^2 \hbar^2} \quad (1.6.11)$$

を得る. ここで E は n の関数であるので E の subscript として n を付けてある. 式(1.6.11)が負であるということは, プロトンと電子が無限遠に離れている場合に比べてエネルギーが低い, すなわち, それだけ安定ということである. $n=1$ の場合が最も安定でそれを基底状態 (ground state) と称する.

Bohr は, 観測されたスペクトルは式(1.6.11)で表される 2 つの異なった状態間のエネルギー差を電磁波として放出したものであると考えた. すなわち

$$\Delta E = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.6.12)$$

波数単位で表すと

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{ch} = \frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 ch^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.6.13)$$

このように, 古典力学に式(1.6.7)の量子条件を仮定することにより経験的な式(1.6.1)と同じものが理論的に導出された. 式(1.6.1)の R_H , すなわち Rydberg constant は, 式(1.6.12)との比較より次式を得る.

$$R_H = \frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 ch^3} \quad (1.6.14)$$

このように R_H の中には換算質量が含まれているので, 原子核の質量によって多少異なった値となる. すなわち, Rydberg constant は同位体によって多少値が異なる. 原子核の質量が無限大であるという仮想的な場合を考えると, m は電子の質量 m_e そのものとなる. このような仮想的な水素原子の Rydberg constant を, subscript として ∞ をつけて, R_∞ と一般に表す. すなわち

$$R_{\infty} = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 c h^3} \quad (1.6.15)$$

単に Rydberg constant というと、 R_{∞} のことを意味することが多い。

以上のようにして、経験的な Ritz の combination principle は Bohr の仮説を導入することによって一応の説明がついた。そして黒体輻射のように h 単位で起こる他の現象とも関連しているので人々に喜んで受け入れられた。原子核の周りを電子が回っているという描像は、Bohr の惑星モデルとして不滅の名を残した。しかし実のところ、量子力学の立場に立つと Bohr の惑星モデルはほとんど全ての点で間違っており、又いろいろな点で破綻をきたしている。どういう点で破綻をきたしているのか、その説明は量子力学の初歩を学習してからの楽しみということにしてとりあえず Chapter 1 を終結することにしよう。

☆Problem 1.6.1

R_H の値を具体的に計算せよ。また、プロトンの質量を無限大と考えると R_{∞} の計算値はどうか。

☆Problem 1.6.2

H のイオン化ポテンシャルを計算せよ。

【註】:

イオン化ポテンシャルは電子を基底状態から無限遠に引き離すのに必要なエネルギーである。従って $n_1 = 1, n_2 = \infty$ とおいてエネルギー差を計算すればよい。結果は波数単位のみでなく eV 単位でも求めよ。水素のイオン化ポテンシャルはしばしばエネルギーの基準として用いられる。従ってこの値を記憶しておくとなにかと便利である。

☆Problem 1.6.3

Balmer の原論文では、水素のスペクトル線の、現在 Balmer series と呼ばれている系列の波長 λ は $\lambda = C \frac{n^2}{n^2 - 4}$ で表されると考えていた。ここで n は 2 以上の整数、 C は定数である。式(1.6.12)で $n_1 = 2$ とおいたものが Balmer series に相当する。 C を求めよ。

☆Problem 1.6.4

水素原子の $n = 1$ の軌道にある電子について (a) 運動エネルギー (J 単位) および (b) 速度 (m/s 単位) (接線方向の線速度) を求めよ。

☆Problem 1.6.5

H. C. Urey, F. G. Brickwedde, G. M. Murphy, Phys. Rev. 40 (1932) 464 は, Balmer series の近傍に弱いスペクトル線を見出し, それを, 試料中にわずかに存在する重水素によると考えた. Balmer series の最初の線スペクトル ($n_1 = 2, n_2 = 3$) において H と D のスペクトル線の差を波数単位で求めよ.

☆Problem 1.6.6

$n = 1$ の Bohr 軌道の半径, すなわち式(1.6.10)で $n = 1$ とおき, 更に換算質量の代りに電子の質量 m_e を用いたものは Bohr 半径といわれ, しばしば長さの単位として用いられる. 式(1.6.10)に具体的な物理量を代入し, Bohr 半径を計算せよ. なお, この値は, しばしば長さの基準として用いられるので記憶しておくことが望ましい.

☆Problem 1.6.7

次の性質を持った電磁波の波数を求めよ.

- a) 波長 200 nm
- b) 波長 1 cm
- c) 振動数 10^{15} Hz
- d) 振動数 1 GHz (注: G は 10^9 を意味する接頭語で, ギガと発音)



[Coffee Break] cm^{-1} という単位の発音

cm^{-1} という単位を何と発音したらいいだろうか. 昔は cm^{-1} のことを Kayser (カイザー) と呼んでいた時代もあった. 分光學に大きな貢献をした Kayser の名前をとったわけである. しかし, この名前は今は使ってはいけないことになっている. その理由は次のようなことである.

世の中には数多くの単位があり, 分かりにくくなったのでそれを整理することが行われたのはもう数十年も前のことである. 1つの単位とその逆数とが別々の名前と呼ばれるのはいたずらに混乱を招くもことになるというのですべて廃止された. 例えば昔は, 電気抵抗の単位オーム (ohm) Ω がありながら, その逆数を, ohm のスペルを逆さまに読んで mho (モー) という単位で呼んでいた. そして記号は「 Ω 」を逆さまにした「 M 」のような字をあてていた. これなどまさしく漫画的であるが, ちゃんとした学術雑誌で使われていた時代もあった. cm^{-1} の単位にしても同じようなことが言える. cm という単位がありながらその逆数を Kayser というのは無駄で分かりにくい, ということで Kayser という単位は, mho という単位と同様使ってはいけないことにな

ったのである。

ある単位の逆数を別の単位として認めることを廃止しようとして、ただ1つ、例外的に廃止されなかった単位がある。それは振動数の単位 Hz (ヘルツ) である。s (秒) という単位がありながらその逆数の 1/s を Hz として新しく定義することは、意味のないことであるという議論はあったようであるが、秒もヘルツもどちらも日常生活にまで深く関わっていて、どちらかを廃止することはとても出来ないという結論になったようである。(なお、Hz という単位がはっきりと定義された段階で、昔使われたサイクルという単位は使ってはいけないことになった。)

cm^{-1} という単位を「波数」と間違っている人もいる。2000 cm^{-1} のことを「2000 波数 (英語で 2000 wavenumber)」という人をたまにはみかける。しかし、こんな言い方はとんでもないことである。「波数」という物理量の単位が cm^{-1} であり、「波数」は物理量であり単位ではない。それは、「長さ」という物理量の単位が m であり「長さ」は単位ではないし、また、「質量」という物理量の単位が kg であり「質量」は単位ではないのと同じことである。長さが 5 m というのを「5 長さ」とは言わないであろう。「私の体重は 50 kg である」と言う代わりに「私の体重は 50 質量」などと言ったらどうということになるであろうか。

では cm^{-1} はなんと発音すればいいか? そのまま、「センチメートルのマイナス 1 乗」と言えばよい。面倒くさいがしょうがない。英語では「centimeter to the minus first」, または「centimeter to the minus first power」である。「パーセンチメートル」なんておかしい言葉を用いる人もいないわけではないが、そう言うてはいけない。英語では "reciprocal centimeter" という言葉もよく用いられて、正しい言葉である。2000 cm^{-1} であれば 2000 reciprocal centimeters でよい。

CHAPTER 02

小さな粒子の振る舞い

天体における惑星の運動は、古典力学で完全に記述出来る。ピッチャーの投げる野球のボールの運動はバッターにとっては理解しにくいものであるかもしれないが、物理学の世界では古典力学で難なく解ける問題であるはずである。しかし、粒子がどんどん小さくなって電子とか原子とかになると、そのような粒子の振る舞いは古典力学では理解出来なくなることを我々はいくつかの系について学習して来た。大きな系について成り立つ古典力学が小さな系では成り立たないという、それでは「どの位小さい」ところから成り立たなくなるのだろうかという疑問が生ずる。

古典力学では、大きな物体の性質を、それが小さな物体が集まって出来ていると考えて理解して来た。我々は大きな物体の振る舞いを、それを構成している小さな物体の振る舞いから導くことが出来る。そういうことであれば、小さな物体の振る舞いは、より小さな物体の振る舞いから導くことが出来るはずである。大きいとか小さいとかいう形容詞が相対的な尺度である以上、上の議論は無限に続くように思われる。このように考えていくと、「大きい」、「小さい」の区別をどこでつけていいか分からなくなってしまう。

そこで考えなければならないことは、大きさというものに対して絶対的な意味を与えることが出来るであろうか、ということである。ある物体の性質を観測するにはその物体に何等かの外界からの影響を与えないわけにはいかない。もしもこの影響が大きくてその物体自身の性質が変ってしまうようであればこの物体は「小さい」と見なすことにしよう。反対に、測定によって与えられる外界からの影響が十分に小さくて物体の性質が変わることがなければその物は「大きい」とみなすことにしよう。

古典力学の世界では、物の性質に影響を与えることなく物の性質を測定する方法があると考えられる。たとえ現在十分な方法がなかったとしても、科学の進歩によってそのような観測方法が確立されることを信じてよさそうである。ピッチャーの投げるボールの速さはそのボールを受ける時のキャッチャーミットの音でもって判断することが出来るとよく言われる。この場合、キャッチャーミットで受けるということがボールの速度の観測手段であるが、この観測によってボールの運動は止まってしまうわけである。こういう観測方法を用いる限り、ボールの速さに影響を与えないで測定することは出来ない。しかし最近のように Doppler 効果を利用して速さを測定する場合には測定によってボールの速さが変るとは考えられない。

しかし物体がある極限值より小さくなると、物の性質を変えることなく測定することは出来ないというある極限の大きさが存在する。この極限は、物理学の世界に固有

の極限であって、科学の進歩で改良出来るというものではない。

ここに大きさに関する絶対的な尺度がある。もしも測定によって物の性質が変化してしまうようであればそのものは「小さい」と定義され、古典力学は成り立たなくなる。更にこのような小さな系については、測定そのものが物の性質を大きく変えるだけでなく、その性質を全く予知出来ない方向に変えてしまうのである。

以下には、二三の具体的な例をあげながらこのようなことをもう少し詳しく学習しよう。

2.1 偏光している光子

ある光源（例えば通常のタングステン電球）から出て来た光の進行方向（今仮に y 軸方向としよう）に垂直に2個の偏光子を置き、2個目の偏光子の後で光の強度を測定するという実験系を考える（図 2.1.1）。ここで用いる偏光子というのは、ある特定の方向の電気ベクトルを持った光のみを通過するような素子である。話を分かりやすくするために、第1の偏光子を通過した光は電気ベクトルが z 軸方向に振動しているとしよう。

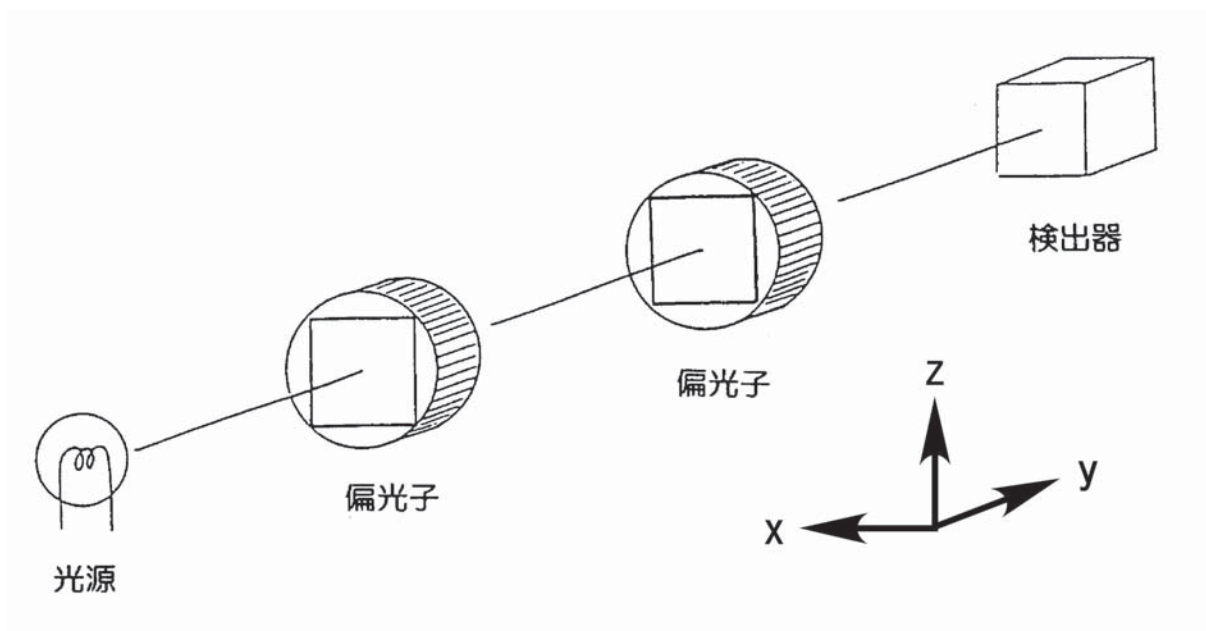


図 2.1.1
偏光した光子の実験

こういう場合、第1の偏光子はその「偏光方向がz軸である」といい、それを通過した光は「z軸に偏光している」、というように表現する。第2の偏光子は光の進行方向、すなわちy軸に関して回転出来るようになっている。そしてこの場合、回転角度は、その偏光方向がz軸となす角度 θ でもって表すことにしよう。

このような装置を用い、2個目の偏光子を通過した光の強さを、第2の偏光子の回転角度 θ の関数として測定する。測定の結果、光の強度は $\cos^2 \theta$ に比例するということが分かる。この実験事実は古典力学で簡単に説明出来る。第1の偏光子を通過した後の光は、上述したように、z軸に偏光している。従って第2の偏光子の偏光方向がz軸方向、すなわち $\theta=0$ であればその光はそのまま通過する。しかし、 $\theta=\frac{\pi}{2}$ であれば光は全く通過しない。そして中間の角度であれば通過する光の振幅はその偏光方向の射影すなわち $\cos \theta$ に比例するから光の強度としては $\cos^2 \theta$ に比例するわけである。

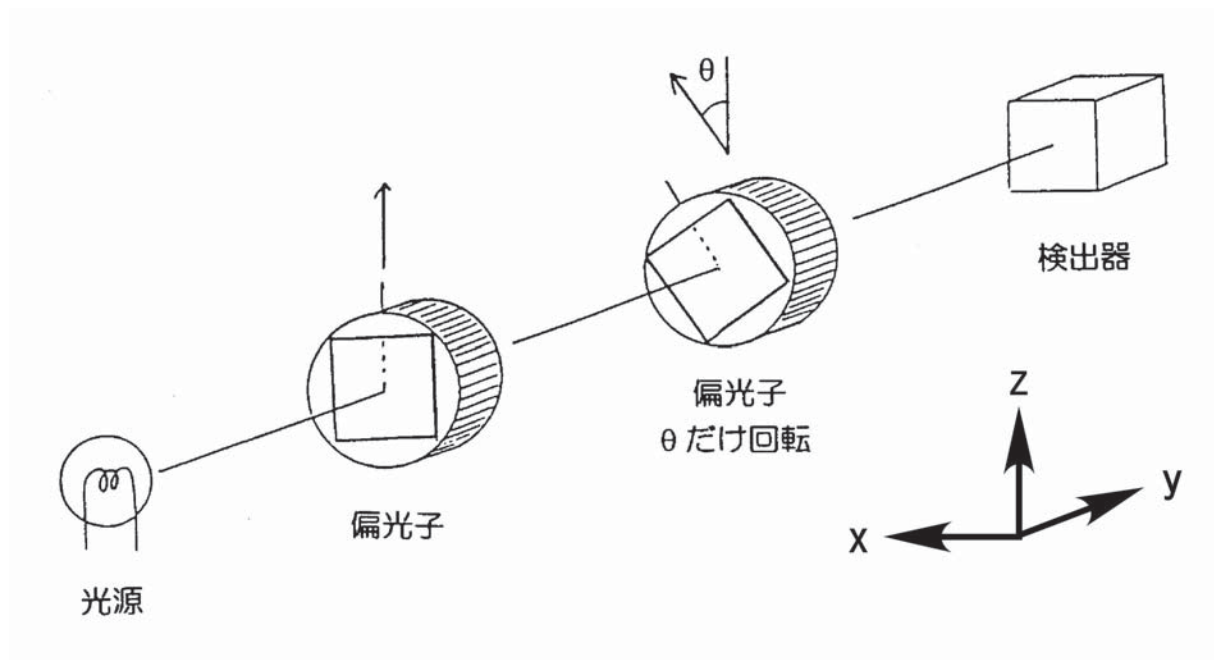


図 2.1.2
偏光した1個の光子についての実験

さて、上述の実験は、常識的な強さの光を用いて、光の強さは、光電効果によって生じた電流によって測定していると考えてよい。そこで次に、光の強さをどんどん弱くして行って、ついに、第2の偏光子を通過した光（やはりz軸に偏光している）が光子たった1個である場合を考えてみる。こういう場合は光強度の測定には特別の工

夫が必要であるが、いわゆる光子計数法 (photon counting) といわれている方法で、1個の光子でも測定は可能である。

このように、 z 軸に偏光した1個の光子が第2の偏光子にあたると、その光子は偏光子を通過するであろうか、しないであろうか？ $\theta=0$ の場合は疑問の余地はない。

その光子は第2の偏光子で吸収されることなく通過する。 $\theta=\frac{\pi}{2}$ の場合もやはり明らかであろう。その光子は第2の偏光子で吸収されてしまって通過することはない。

では次にもっとも重要な問題を考えてみる。もしも第2の偏光子が光子の偏光方向 (z 軸方向) とのなす角度 θ が0でも $\frac{\pi}{2}$ でもなかったらどうなるであろうか？まさか1個の光子の一部分が通過して残りが吸収されるなんていうことはあり得ない。考えられることは通過するかしないかのいずれか一つである。考えてもこれ以上は分からないから実験結果を見てみよう。

実験の結果はこうである。光子はある場合には通過し、ある場合には通過しない。では、どういう場合に通過し、どういう場合に通過しないのであろうか？残念ながら通過するかしないかは実験をやってみるまで分からない。ある特定の光子が偏光子を通過するかしないかという未来の運動を決める物理法則は何もないのである。

1個の光子については、このように、偏光子を通過するかしないかを決める物理法則は何もない。しかし、同じ条件下で何回も実験をやってみる。ある場合には通過し、ある場合には通過しないが、通過する光子の割合はほぼ $\cos^2 \theta$ に近い。そして実験の回数が増えるにつれてその割合は $\cos^2 \theta$ に近づく。1個の光子の振る舞いを予測することは出来ないが、このように、1個の光子について多数回の実験を行った場合、又は、多数の光子について実験を行った場合、統計的には古典論の予測に従うことになる。

この実験の場合、偏光子は入射した光がある特定方向に偏光しているか否かを観測する実験装置である。このような実験を量子力学の言葉で「観測」(measurement)という。この measurement の結果は、ある特殊な場合には我々は100%の確実さをもって予測することが出来るが、それに反して、どういう結果になるか100%の確実さでもっては結果を予測出来ない場合もある。

上述した実験の例では、第2の偏光子が第1の偏光子と平行である場合 ($\theta=0$) または垂直である場合 ($\theta=\frac{\pi}{2}$)、我々は100%の確実さをもって実験結果を予知することが出来る。このように100%の確実さをもって結果を予知することが出来る場合、量子力学の言葉で「光子はこの measurement に対して eigenstate にある」といい、その時の実験結果をその測定に対しての eigenvalue と言う。 $\theta=0$ の場合は、光子はこの measurement に対して「parallel eigenstate」にあり、その eigenvalue は「parallel」であ

る，とすることにしよう．同様に， $\theta = \frac{\pi}{2}$ の場合は，光子はこの measurement に対して「perpendicular eigenstate」にあり，その eigenvalue は「perpendicular」である，とすることにしよう．一方，第 2 の偏光子が光子の偏光方向と平行でも垂直でもない時，すなわち θ が 0 でも $\frac{\pi}{2}$ でもない場合は，100% の確実さでもって結果を予知することは出来ない．この場合は，光子はこの measurement についての eigenstate にはないわけである．

量子力学ではどんな measurement でもそれに相当する演算子で表すのが普通である．上述の実験は，光子が z 軸偏光であるか否かを調べる measurement であるが，この measurement を仮に A という演算子で表すことにしよう．光子が，ある eigenstate にあるということは，通常，ギリシャ文字のプサイ（大文字： Ψ ，小文字： ψ ）またはファイ（大文字： Φ ，小文字： ϕ ）といった文字を用いて表す．例えば parallel eigenstate は Ψ_{parallel} と，perpendicular eigenstate は $\Psi_{\text{perpendicular}}$ といったように表すことにしよう．そして光子がこの A という measurement に対して eigenstate になっているということを，

$$\begin{aligned} A\Psi_{\text{parallel}} &= \lambda_{\text{parallel}} \Psi_{\text{parallel}} \\ A\Psi_{\text{perpendicular}} &= \lambda_{\text{perpendicular}} \Psi_{\text{perpendicular}} \end{aligned} \quad (2.1.1)$$

のように表す． $\lambda_{\text{parallel}}$ および $\lambda_{\text{perpendicular}}$ は eigenvalue である． θ が 0 でも $\frac{\pi}{2}$ でもない時には，光子はこの measurement に対して eigenstate にはなっていないので，上のような式で表すことは出来ない．このような場合，量子力学の世界では光子は， Ψ_{parallel} と

$\Psi_{\text{perpendicular}}$ との重ね合わせで表されると考える．以上のような量子力学特有の言葉は，これから繰り返して用いることになるだろうが， Ψ や ψ を用いた表現に慣れ親しむことが大切であろう．始めは分かりにくい概念であろうが，とりあえず，古典力学の世界では座標と運動量でもって状態を規定したのに対し，量子力学の世界ではその代りに Ψ や ψ というもので状態を規定している，というくらいに理解しておくことにしよう．

さて， $\theta = 0$ でもなく $\theta = \frac{\pi}{2}$ でもない場合の実験に戻ってもう少し詳しくみてみよう．第 1 の偏光子の偏光方向を z 軸の向きにしておいたためにその偏光子を通った光子はすべて z 軸偏光である．第 2 の偏光子の偏光方向を z 軸の向きにすれば，すべての光子は第 2 の偏光子を通過することから，そのことが正しいことが分かる．しかし $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$ の場合はどうなるであろうか．例えば $\theta = \frac{\pi}{4}$ の場合には $\cos^2 \frac{\pi}{4} = \frac{1}{2}$ から分か

るように、半分の数の光子はこの傾いた偏光子に平行であり、残りの半分はそれに垂直である。

それはどういうことかという、 z 軸偏光の光子についての **measurement** を行った時の結果が、 z 軸から $\frac{\pi}{4}$ だけ傾いた方向に平行又は垂直のいずれかとなる。すなわち、**measurement** を行うことによって光子の性質がすっかり変ってしまったのである。これが本章の冒頭でのべた「測定によって性質が変わってしまう」ということの一例である。このようなことが起こる場合、粒子が十分に小さく、古典力学では説明がつかないと判断されるわけである。

測定することによって性質が変わるということをもう少しはっきりさせるために、少々くどいかもしれないが、第3の偏光子を用いたもう一つの実験を考えてみよう。(図 2.1.3)

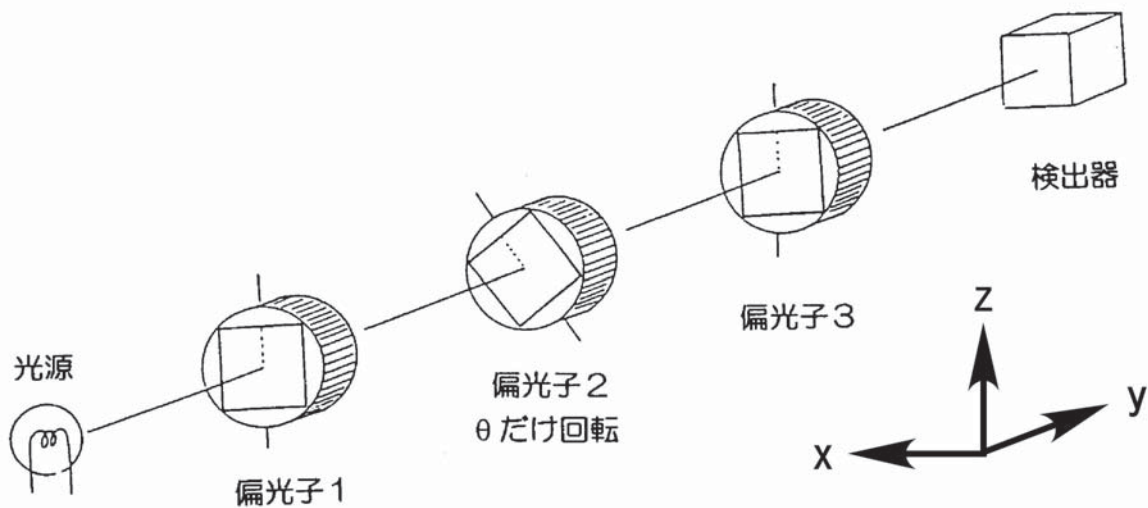


図 2.1.3
3 個の偏光子を用いた実験

第1の偏光子で z 軸偏光の光子のみを選択した。この光子について、 z 軸に関して $\frac{\pi}{4}$ だけ傾いた第2の偏光子を用いて測定を行った。半分の数の光子はこの第2の偏光子を通過したわけである。ここまでは今までの実験と同じである。第2の偏光子に吸収されてしまった光子についてはもう実験することは出来ないからあきらめるとし

て、第2の偏光子を通過した光子について第3の偏光子で測定を行う。この場合、第3の偏光子は第1のそれと同じく偏光方向をz軸方向にしておく。第3の偏光子は第2のそれとは $\frac{\pi}{4}$ だけ傾いているから、再び半分の数の光子は通過し半分は吸収されてしまう。すなわち、第2の偏光子を通過した光子はz軸方向の偏光を調べるという第3の測定の eigenstate にはなっていない。我々は確かに、第1の偏光子で、z軸方向の偏光を調べるという測定の eigenstate を選び出したはずである。(もし第2の偏光板をz軸方向にして測定すればそう結論されるであろう) それなのに、もう1回同じ測定を行う前に1つ他の測定を行ったために、前に持っていた性質が変ってしまったわけである。古典力学では到底考えられないようなこういう特殊な世界、これが量子力学である。



[Coffee Break] 一昔前の"If it were possible"が今では

1944年発行の Eyring, Walter, Kimball の"Quantum Chemistry"の6頁に次のような記述がある。

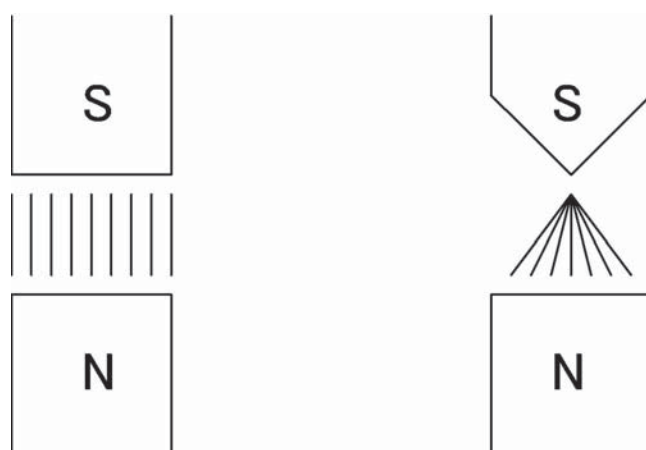
"If it were possible to perform the experiment with a single photon we could not possibly obtain the complete diffraction pattern; at most one grain of the emulsion on the plate would be sensitized."

この文も小さな粒子である photon の特殊な振る舞いを述べたものであるが、ここで、ちょっと異なった観点から面白いと感じることがある。"if it were possible"の"were"は"if I were a bird"などと同様に subjunctive mood であり、絶対にありそうもない仮定を意味している。"we could not obtain"の"could"も単なる過去形ではないことは明らかで(ところがこれを訳せというとな多くの大学生は過去形として訳する、というのが悲しい現実である) subjunctive の用法である。この文からも分かるように、1944年には1個の photon についての実験を行うことは、"if it were possible"という用法を用いるほどで全く不可能なことと思われていたのである。しかし、現在では、いわゆる photon counting 法と言われる方法を用いて、1個の photon の測定も難なく行うことが出来る。実験技術の進歩はありがたいものだ。

2.2 磁気モーメントを持った原子 — Stern-Gerlach Experiment

ここでは1922年に発表された Stern と Gerlach による銀原子の磁気モーメント測定の実験をもとにして二三のことを考えてみる. Stern と Gerlach の実験によって, Ag 原子が磁気モーメントを持っていること, すなわち, Ag 原子は磁石の性質を持っているということが示された. 現在の我々の知識によると, Ag 原子の電子配置は $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s$ であり, 閉殻構造の外側に1個の $5s$ 電子を持っている. 従って, Ag 原子が磁気モーメントを持っているということは, $5s$ 電子が磁気モーメントを持っているということと同じことである. ということについてはずっと後で spin について学習する時に繰り返し述べるが, 当面このことはあまり問題とならない.

銀の金属をオーブンで, 銀の沸点以上に熱して, オーブンに一ヶ所穴をあけておくとその穴から Ag の原子が飛び出して来る. 今仮に Ag 原子の進行方向を y 軸としよう. そしてこの進行方向に垂直の方向 (仮に z 軸としよう) に磁場をかける. Ag 原子が μ_{mag} だけの大きさの磁気モーメントを持っているとすると $-(\mu_{\text{mag}})_z B$ だけの potential を受ける. (磁気モーメントはベクトルであり大きさと方向を持っている. 磁気モーメントの方向は磁石の内部では S 極から N 極に向かって正にとる. 大きさは磁荷の大きさと, 磁極間の距離との積で与えられる.) ここで $(\mu_{\text{mag}})_z$ は磁気モーメントの z 成分, B は磁束密度である. ここで用いる磁石がもしも図 2.2.1 の(a)のように平で平行であれば磁束密度は z 軸上どこでも同じである (磁場の端におけるわずかの差はあるが). この場合 Ag 原子は磁場により力を受けない.



(a) homogeneous magnetic field (b) inhomogeneous magnetic field

図 2.2.1
斉磁場と不斉磁場

しかし、もしも図 2.2.1 の(b)のように、1 つの極が尖っていれば、磁束密度は z 軸上の場所により

$$B = B_0 + kz \quad (2.2.1)$$

のように変化する。(磁場は磁石の外側では N 極から S 極へ向かって正にとる。従って図 2.2.1(b)の場合には $k > 0$ である) このような磁場を不斉磁場 (inhomogeneous magnetic field) という。この不斉磁場の中におかれた Ag 原子は、

$$\Delta E_{\text{mag}} = -(\mu_{\text{mag}})_z (B_0 + kz) \quad (2.2.2)$$

だけの potential energy を持つ。Ag 原子に働く力はこの potential energy を z について微分し、符号を変えたものであるから

$$F_{\text{mag}} = -\frac{\partial \Delta E_{\text{mag}}}{\partial z} = (\mu_{\text{mag}})_z k \quad (2.2.3)$$

と表される。Ag 原子がどのような力を受けるかは Ag の進行方向の先に図 2.2.2 のようにガラス板をおいておけば Ag がぶつかった所が黒くなるので分かるであろう。

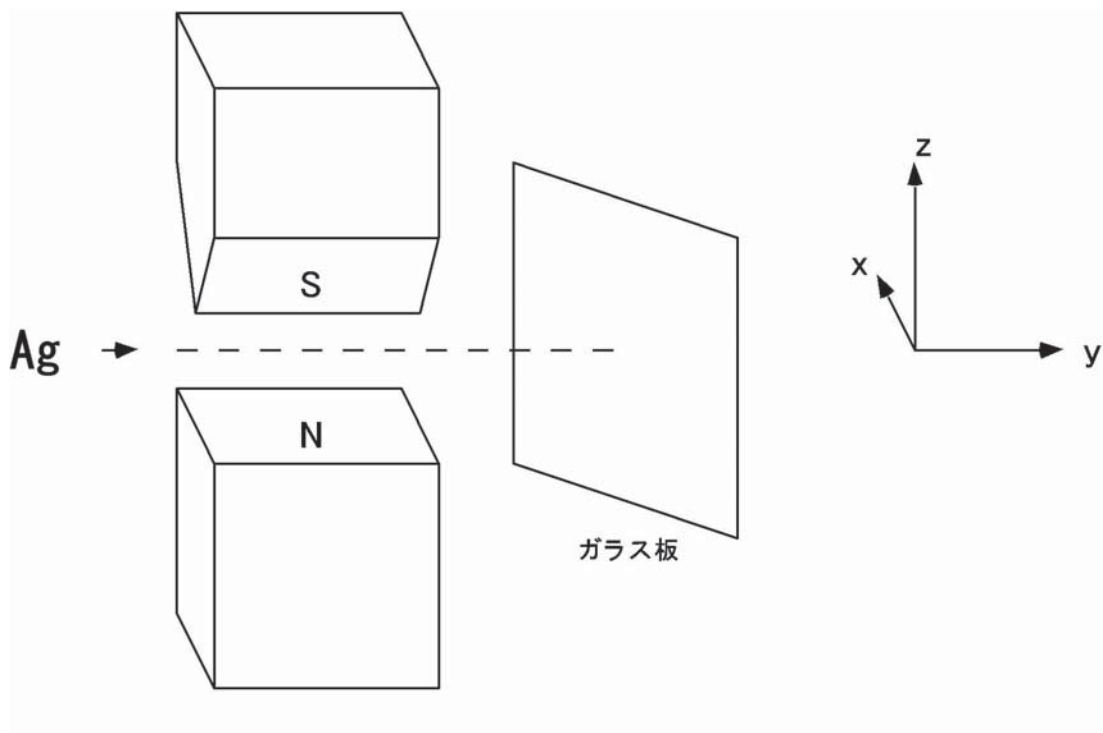


図 2.2.2 Stern-Gerlach 実験の装置

まず、どういふ結果になるのか、古典力学の立場から予想してみよう。(a) もしも Ag 原子が磁気モーメントを持っていないければただ一ヶ所にスポットが出来るであろう。(図 2.2.3(a)) (b) もしも Ag 原子が μ_{mag} の磁気モーメントを持っていたとするとその z 成分は

$$(\mu_{\text{mag}})_z = \mu_{\text{mag}} \cos \theta \quad (2.2.4)$$

で表される。ここで θ は銀原子の磁気モーメントの方向と z 軸とのなす角度である。オーブンで熱せられてスリットから出て来た Ag 原子はバラバラの方向を向いているはずである。従って μ_{mag} も当然バラバラの方向を向いている。従って、空間軸 z とのなす角度 θ はいろいろな値となり、 $\cos \theta$ は +1 から -1 までの間のいろいろな値をとると考えられる。それで、ガラス板の上には $\cos \theta = +1$ に相当する $(\mu_{\text{mag}})_z = +\mu_{\text{mag}}$ から $\cos \theta = -1$ に相当する $(\mu_{\text{mag}})_z = -\mu_{\text{mag}}$ まで連続的に Ag の粒子がくつつくことになるで

あろう。(図 2.2.3(b).)

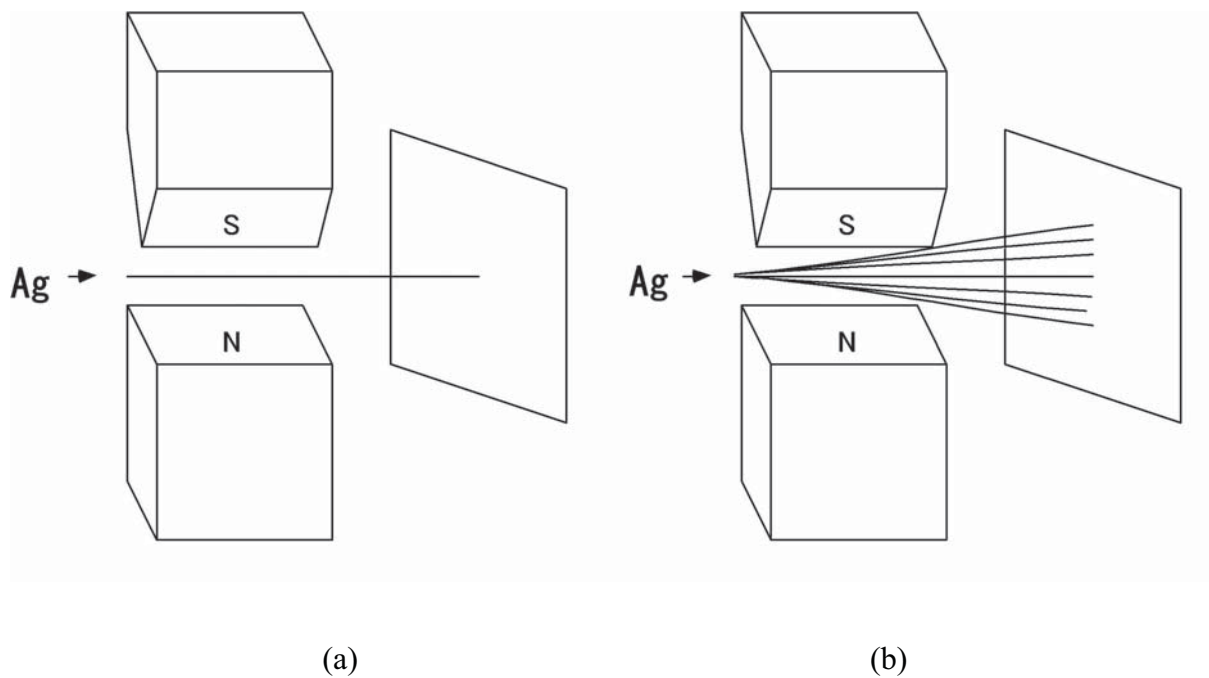


図 2.2.3
古典論による予想

しかし、Stern-Gerlach の実験は上記(a), (b)いずれの予想とも大きく異なっていた。実験ではなんとガラス板上中心から等距離の 2 つの点にのみスポットが集中した。その中間には全然 Ag 原子は来ていないことが分かった。(図 2.2.4)

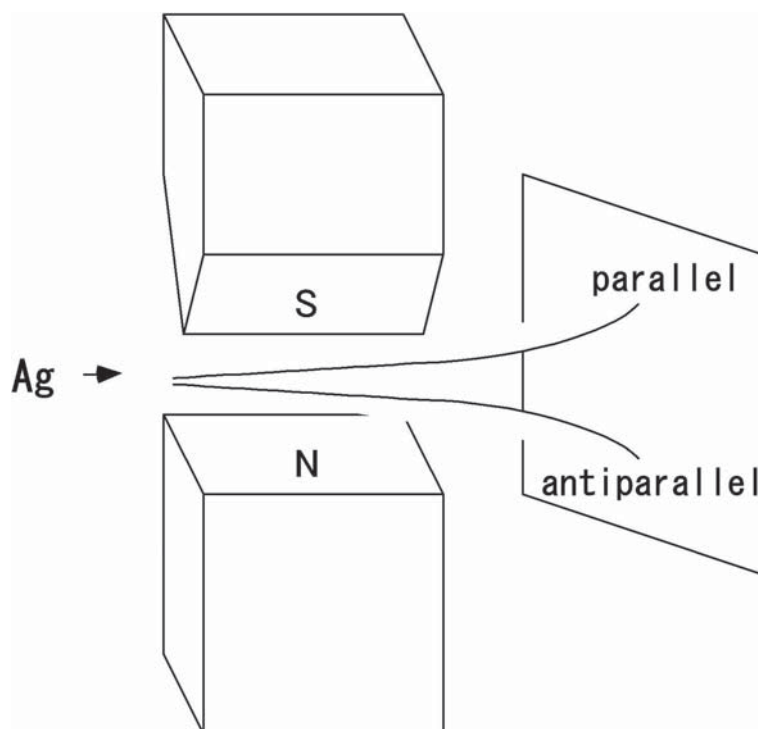


図 2.2.4
Stern-Gerlach の実験の結果

この実験から次のようなことが分かる。

- (1) Ag 原子は磁気モーメントを持っている。
- (2) その磁気モーメントの z 成分は以下に述べる 2 つの値のいずれか 1 つでしかあり得ない。
- (3) Ag 原子の飛行速度，ガラス板までの距離，不斉磁場の大きさ k ，2 つのスポット内の距離などから $(\mu_{\text{mag}})_z$ の大きさを実験的に決めることが出来る。結果は

$$(\mu_{\text{mag}})_z = \pm \mu_B$$

であった。ここで μ_B は Bohr magneton で、

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.284 \times 10^{-24} \text{ J/T} \quad (2.2.5)$$

で表される。 e は電子の電荷で、また m_e は電子の質量である。

この実験結果は実に奇異である。Ag 原子はバラバラの方向を向いているはずなのに磁気モーメントの z 成分は $+\mu_B$ または $-\mu_B$ のいずれかの値しか取り得ない。ある場合には不斉磁場の方向に平行 (parallel) であり、ある場合には反平行 (antiparallel) である。その中間ということはありません。

さて、Stern-Gerlach の実験を更に発展させ、2 組の不斉磁場を用いる実験を行ってみる。第 1 の不斉磁場を上と同じように z 軸方向にかける。Ag 原子は parallel, antiparallel の 2 つに分かれることは上述したとおりである。そのうち parallel のもののみを取り出して第 2 の不斉磁場に通す。(図 2.2.5)

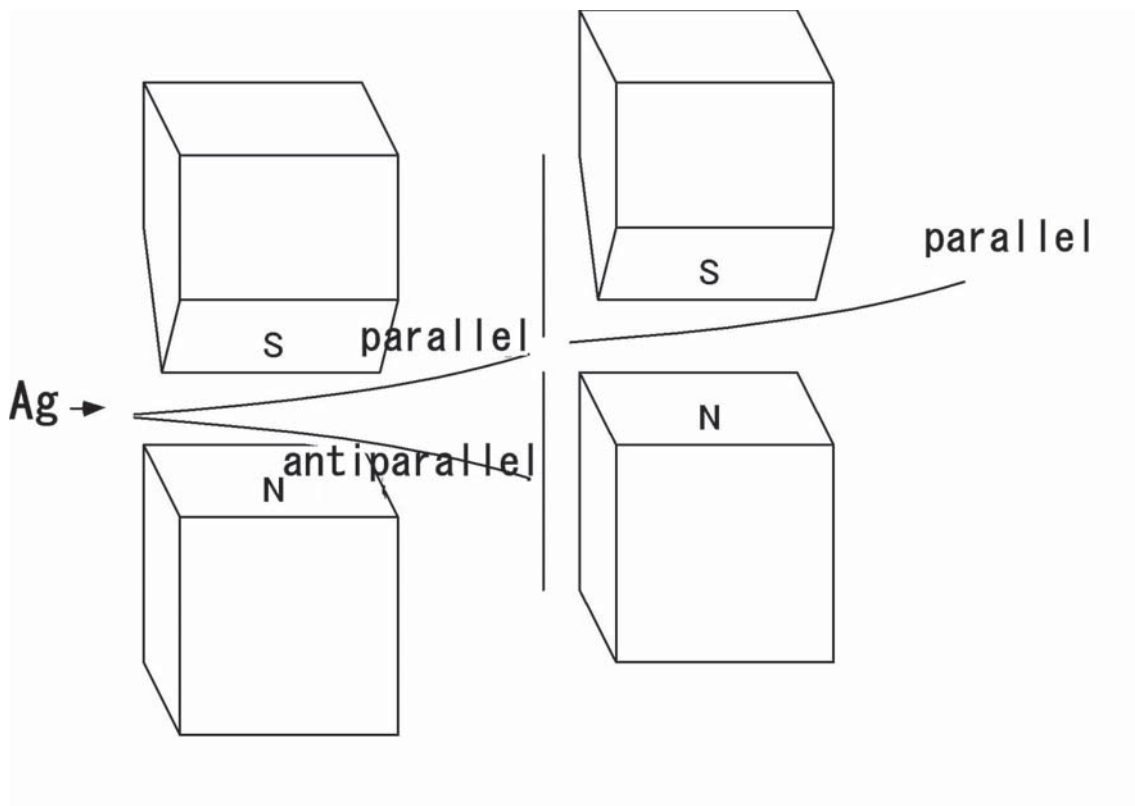


図 2.2.5

Stern-Gerlach の実験を 2 回続けて行う (その 1)

(正確に言うと、第 1 の不斉磁場を通過後、Ag 原子の進行方向は y 軸から少しずれている。このままでは考えにくいのでこれを何等かの方向で y 軸方向に進行するよう修正した上で第 2 の不斉磁場に通すと考える。) 第 2 の不斉磁場も第 1 のものと同じく z 軸方向にかけるとしよう。第 2 の不斉磁場の後ろにはガラス板の代わりに、Ag 原子 1 個でも応答するようなカウンターを置き、第 2 の不斉磁場を通る Ag 原子 1 個 1 個に

ついてその軌跡が分かるようにしておく。このような装置で実験した場合、Ag 原子は第2の不斉磁場によってどうなるであろうか？この実験の結果は次のように考えれば予測出来る。第1の不斉磁場を通った後、磁気モーメントのz成分がz軸に parallel のもののみを取り出して第2の実験をしたわけである。これら Ag 原子の磁気モーメントのz成分は、当然、第2の不斉磁場についても parallel である。であるから、第2の不斉磁場についてはすべての Ag 原子が parallel の方向に行くはずである。実験結果はまさしくそうになっている。この場合、我々は Ag 原子の進む方向を 100%の確からしきで予知することが出来る。

次の実験では、第2の不斉磁場を $\theta = \pi$ だけ回転して、不斉磁場の方向を $-z$ 軸の方向とする。この場合第1の不斉磁場を通った Ag 原子は第2の不斉磁場によってどうなるであろうか？第2の不斉磁場の方向は、その不斉磁場を通過した Ag 原子の磁気モーメントのz成分に antiparallel となる。すなわち、全ての Ag 原子は、第2の不斉磁場に対して antiparallel の方向に曲るはずである。実験では確かにそうになっている。この場合にも我々は 100%の確からしきを持って結果を予測することが出来る。

最後にもっとも重要な実験として、第2の不斉磁場の方向をz軸からゼロでも π でもない角度 θ だけ傾けてみる。(図 2.2.6) 上述の2つの実験のように、z軸方向にかけた第1の不斉磁場によって parallel となったものだけを取り出して第2の不斉磁場に通す。この場合、第2の不斉磁場に入る Ag 原子の磁気モーメントのz成分は、第2の不斉磁場について parallel でも antiparallel でもない。parallel でも antiparallel でもないからどこか中間の方向に行くであろうか？しかしそういうことは、parallel か antiparallel か、2つのうちのいずれかにしかならないという Stern-Gerlach の実験結果と矛盾する。それでこの先どう考えていいか分からなくなってしまう。実験をやってみると、ある場合には parallel になり、ある場合には antiparallel となる。ではどういふ場合に parallel であり、どういふ場合 antiparallel になるのだろうか。parallel になるか antiparallel になるかはどのような規則で決まるのだろうか。

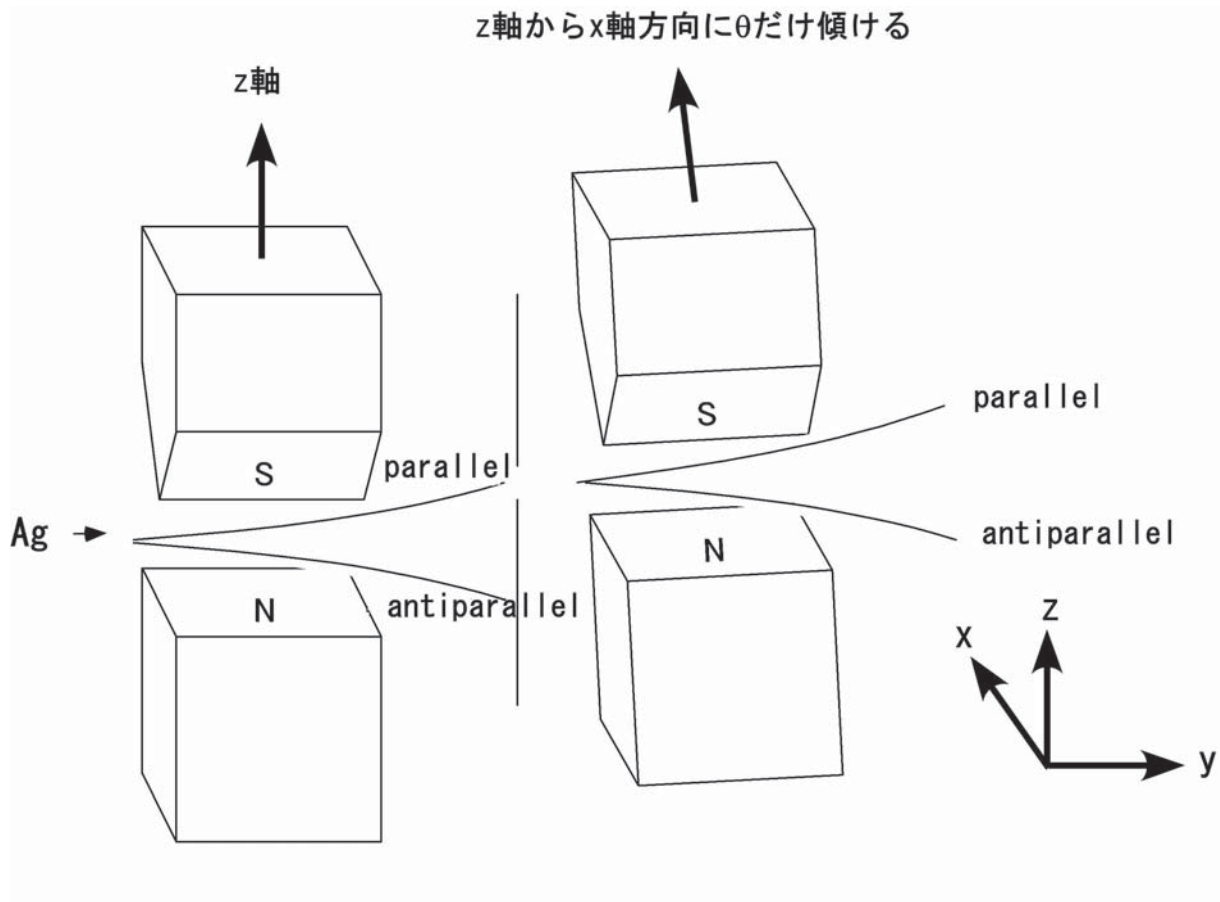


図 2.2.6
Stern-Gerlach の実験を 2 回続けて行う (その 2)

この場合、個々の粒子の行き先を決める物理法則と言うものは何もないのである。第 2 の不斉磁場によって **parallel** になるか **antiparallel** になるかは、実験をやってみるまで分からない。このように、1 個 1 個の粒子についての結果を予測することは出来ないが、非常に多数の粒子について実験を行えば、**parallel** になる粒子の数の割合は $\cos^2 \frac{\theta}{2}$ となる。従って **antiparallel** になる粒子の割合は $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ である。

この実験から、磁気モーメントの磁場方向の成分の統計的な平均値を求めることが出来る。**parallel** になった粒子については μ_B の、また **antiparallel** になった粒子については $-\mu_B$ の磁気モーメント (磁場方向の成分) を持っているわけであるから、それぞれの値に重みをかけて、平均としては

$$\begin{aligned}\langle \mu_{\text{mag}} \rangle &= +\mu_B \cos^2 \frac{\theta}{2} - \mu_B \sin^2 \frac{\theta}{2} \\ &= \mu_B \cos \theta\end{aligned}\tag{2.2.6}$$

が得られる。この結果は実に面白い。すなわち、平均値は古典力学での予想(式(2.2.4))と一致する。個々の粒子の運動を予測することは出来ないが(それを決める物理法則はないから)数多くの粒子についての平均値を決めることは出来て、それは古典論の予想と一致するのである。

上述の実験で、第2の不斉磁場が第1のそれと平行である場合($\theta=0$)と反平行である場合($\theta=\pi$)には、粒子の運動結果、すなわち磁場方向の磁気モーメントの測定に対する結果を100%の確からしきで予測することが出来る。この場合、粒子は測定に対して eigenstate にあるという。今仮に磁場方向の磁気モーメントを測定する実験を演算子 A で表すことにしよう。parallel および antiparallel それぞれの場合の

eigenstate を Ψ_{parallel} および $\Psi_{\text{antiparallel}}$ で示し、eigenvalue をそれぞれ $\lambda_{\text{parallel}}$ および $\lambda_{\text{antiparallel}}$ と表すことにしよう。そうすると式(2.1.1)と同じく

$$\begin{aligned}A\Psi_{\text{parallel}} &= \lambda_{\text{parallel}} \Psi_{\text{parallel}} \\ A\Psi_{\text{antiparallel}} &= \lambda_{\text{antiparallel}} \Psi_{\text{antiparallel}}\end{aligned}\tag{2.2.7}$$

という式で粒子が測定 A の eigenstate であることを示す。

一方、 θ が 0 でも π でもない時には 100%の確からしきをもっては測定結果を予測することは出来ない。すなわち式(2.2.7)のように

operator (wavefunction) = eigenvalue \times wavefunction

という形には表すことが出来ない。こういう場合には、測定値の「平均」の値を考えることが出来る。wavefunction Ψ でもって表される粒子について、operator A で表される物理量の平均値 $\langle A \rangle$ は

$$\langle A \rangle = \int \Psi^* A \Psi d\tau\tag{2.2.8}$$

で求められる。平均値 (average value または mean value) は、また、期待値 (expectation value) とも言われる。

上述の実験の意味をもう少し深く考えるために3組の不斉磁場を用いた実験を考えてみよう(図 2.2.7)。

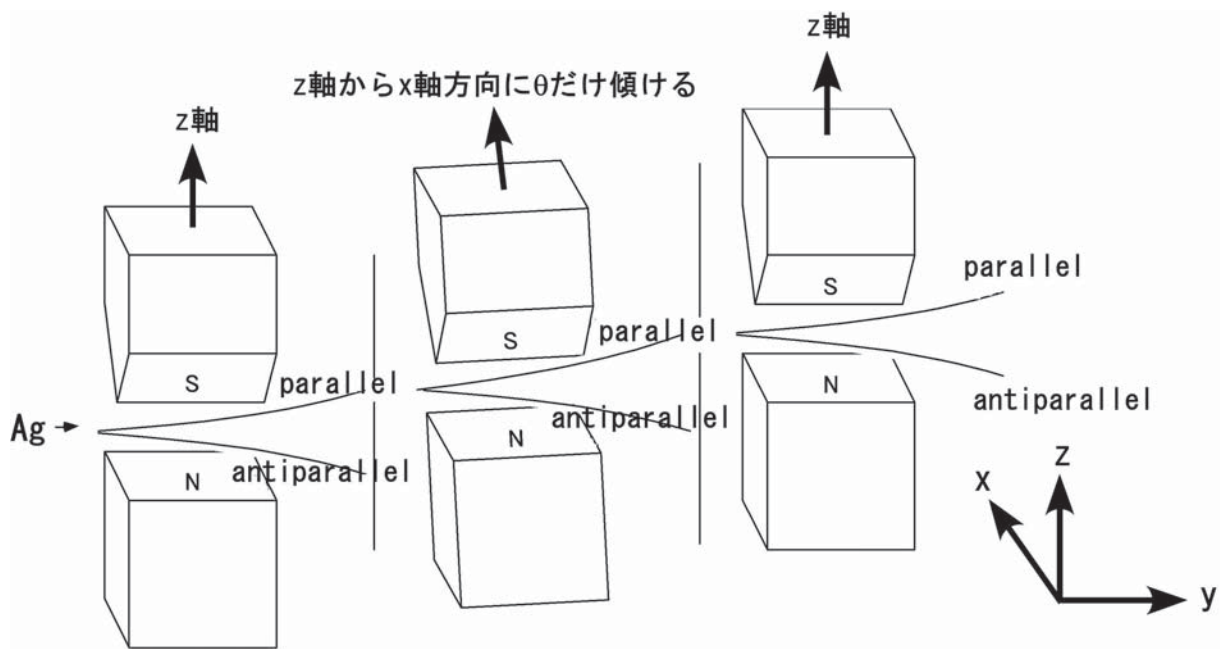


図 2.2.7 Stern-Gerlach の実験を 3 回続けて行う

第 1 および第 2 の不斉磁場は図 2.2.5 と全く同じとする．第 2 の不斉磁場によって **parallel** となったものを第 3 の不斉磁場に通すのであるが，第 3 の不斉磁場の方向は第 1 と同じく z 軸とする．実験結果はどうなるであろうか？第 1 の不斉磁場で **parallel** になったもののうち，第 2 の不斉磁場により **parallel** になったものの割合は $\cos^2 \frac{\theta}{2}$ である．同じ考えで，第 3 の不斉磁場によって **parallel** になるものの割合は $\cos^2 \frac{\theta}{2} \times \cos^2 \frac{\theta}{2}$ ，**antiparallel** になるものの割合は $\cos^2 \frac{\theta}{2} \times \sin^2 \frac{\theta}{2}$ となるはずで，実験結果も確かにそうになっている．とにかく，第 3 の不斉磁場 (z 軸方向) を通して分かったことは，ある割合の粒子については磁気モーメントの z 成分が z 軸に平行，残りが反平行ということである．これはどういうことであろうか？我々は，第 1 の不斉磁場で磁気モーメントの z 成分が z 軸に平行（すなわち $(\mu_{\text{mag}})_z = +\mu_B$ ）なものだけを取り出して実験したはずである．それなのにどうして最終的に z 軸に反平行（すなわち $(\mu_{\text{mag}})_z = -\mu_B$ ）のものがあるのであろうか？

この実験事実は、「測定によって性質が変わる」という，古典力学の世界では信じら

れないようなことがあることを示している。古典力学の世界では、測定することによって性質が変わるということは考えなくてよい。少なくとも測定技術の進歩に従ってその方向に向かっていることを我々は疑わない。しかし、量子力学の世界では測定することによって性質が変わってしまうのである。又は、測定することによって始めて性質が定まるとも言い得る。

本講義で我々が勉強しようとしている量子力学又は量子化学とは、このように不思議な学問である。古典論に慣れ親しんで来た人達にとっては始めは面くらうかもしれないが、勉強すればとてつもなく面白い学問である。この面白い学問の世界を、共に楽しもうではないか。

☆Exercise2.2.1

$0 \leq x \leq a$ の範囲で動いている粒子の wavefunction が

$$\psi(x) = Nx(a-x)$$

で表されたとする。

$$(1) \int_0^a \psi^*(x)\psi(x) dx = 1$$

となるように N を決定せよ。このような操作を規格化 (normalization) といい、 N を規格化定数 (normalization factor) と言う。

(2) 上で定義した粒子について、次に示す物理量を測定した時、100% の確からしきで結果が決まるか否かを吟味せよ。決まる場合は eigenvalue を、決まらない場合は average を求めよ。

a) x 座標 (operator = x)

b) 運動量 (operator = $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$)

c) 運動エネルギー (operator = $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$)

【解】:

$$(1) N^2 \int_0^a x^2 (a-x)^2 dx = 1$$

これを解いて

$$N^2 = \frac{30}{a^5}$$

この解は任意の実数 θ を用いて

$$N = e^{i\theta} \sqrt{\frac{30}{a^5}}$$

と表される. この phase factor $e^{i\theta}$ に表れる θ はどうとっても通常の場合は差し支えない. わざわざ面倒な値をとる必要もないので $\theta=0$ の場合をとって

$$N = \sqrt{\frac{30}{a^5}}$$

とするのが普通であるが, $\theta=\pi$ として

$$N = -\sqrt{\frac{30}{a^5}}$$

としてもよいし, また, 任意の θ では N は複素数となるが, そうなってもいっこうにかまわない.

(2)

a) $x\psi(x)$ は $\psi(x)$ の定数倍にはならない. 従って x 座標は100%の確からしさでは決まらない.

$$\begin{aligned} \text{average value} &= \frac{30}{a^5} \int_0^a x^3 (a-x)^2 dx \\ &= \frac{a}{2} \end{aligned}$$

$$\text{b) } -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) = -i\hbar \sqrt{\frac{30}{a^5}} (-2x+a)$$

右辺は $\psi(x)$ の定数倍にはなっていない. 従って運動量は100%の確からしさでは決まらない. 積分を計算することにより

$$\text{average value} = 0$$

を得る.

c) 同様に計算することにより,

$$\text{average value} = \frac{5\hbar^2}{4\pi^2 m a^2}$$

を得る.

☆Problem 2.2.1

$0 \leq x \leq a$ の範囲で動いている粒子の wavefunction が

$$\psi(x) = N \sin \frac{\pi x}{a}$$

で表されるとする.

(1) normalization factor N を求めよ.

(2) 次の物理量を測定した時, 100%の確からしさでもって結果が決まるか否かを吟味せよ. 決まる場合は **eigenvalue** を, 決まらない場合は **average** を求めよ.

- a) x 座標
- b) 運動量
- c) 運動エネルギー

CHAPTER 03

Schrödinger 方程式

量子力学におけるもっとも基本的な方程式は Schrödinger 方程式である. Schrödinger 方程式の解は波動関数 (wavefunction) と呼ばれる. この章では, Schrödinger 方程式の中で, 時間を変数として含まないものについて紹介する. この, 時間に依存しない Schrödinger 方程式 (time independent Schrödinger equation) の解は定常状態の波動関数 (stationary state wavefunction) と呼ばれる.

3.1 一次元の波の方程式

量子力学の問題に入る前に, 古典力学における波の方程式を復習しておこう. 図 3.1.1 に示すように, 2つの定点間に水平に張られた糸の運動を考えてみよう.

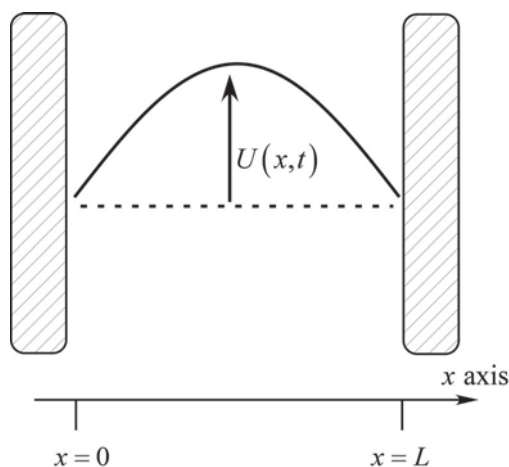


図 3.1.1
両端を固定した糸の運動

糸の水平位置からの変位, すなわち振幅を $U(x,t)$ とする. ここで x は水平方向の座標で t は時間である. 古典力学の示すとおりに $U(x,t)$ は次のような波動方程式で表される.

$$\frac{\partial^2 U(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 U(x,t)}{\partial t^2} \quad (3.1.1)$$

ここで v は波の速度である。 $U(x,t)$ は次のような境界条件を満たす。

$$\begin{aligned} U(0,t) &= 0 \\ U(L,t) &= 0 \end{aligned} \quad (3.1.2)$$

式(3.1.1)は、変数分離法によって解くことが出来る。すなわち、 $U(x,t)$ は、 x だけの関数 $X(x)$ と t だけの関数 $T(t)$ との積で表されると仮定する。すなわち

$$U(x,t) = X(x)T(t) \quad (3.1.3)$$

式(3.1.3)を式(3.1.1)に代入することにより次式を得る。

$$\frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} = \frac{1}{v^2 T(t)} \frac{d^2 T(t)}{dt^2} \quad (3.1.4)$$

左辺は x のみの関数、右辺は t のみの関数である。 x と t とはお互いに独立な変数であるから、右辺と左辺とは独立に変わり得る。それらが等しいということは右辺も左辺も共にある定数に等しいということを示している。この定数を仮に k とおこう。

$$\frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} = k \quad (3.1.5)$$

$$\frac{1}{v^2 T(t)} \frac{d^2 T(t)}{dt^2} = k \quad (3.1.6)$$

これらの式から次のような微分方程式が得られる。

$$\frac{d^2 X(x)}{dx^2} - kX(x) = 0 \quad (3.1.7)$$

$$\frac{d^2 T(t)}{dt^2} - kv^2 T(t) = 0 \quad (3.1.8)$$

これらはいずれも一変数の微分方程式であるから容易に解ける。

もっとも、 k の値はもとより、その符号さえ皆目解らないわけである。それでもまず $k > 0$ と考えて吟味してみよう。この場合実数 (real) の定数 β を用い $k = \beta^2$ と表される。式(3.1.7)の解は

$$X(x) = c_1 e^{\beta x} + c_2 e^{-\beta x} \quad (3.1.9)$$

ここで境界条件式(3.1.2)を考える。 $T(t)$ がゼロになることはないから

$$\begin{aligned} X(0) &= 0 \\ X(L) &= 0 \end{aligned} \tag{3.1.10}$$

とおける。式(3.1.9)がこの条件を満足するためには $c_1 = c_2 = 0$ でなければならないが、それは $X(x)$ が x のいたる所でゼロということ、すなわち、 $U(x,t)$ が x のいたる所でゼロというわけで、意味のない解である。こういう解のことを英語で **trivial solution** という言葉で表す。

次に $k = 0$ の場合を吟味してみよう。式(3.1.7)の解は

$$X(x) = c_1 x + c_2 \tag{3.1.11}$$

であるが、境界条件式(3.1.10)を考慮するとやはり $c_1 = c_2 = 0$ という **trivial solution** しか得られない。

最後に $k < 0$ と考えて吟味してみよう。再び **real** の定数 β を用いて $k = -\beta^2$ とおこう。式(3.1.5)の解は

$$\begin{aligned} X(x) &= c_1 e^{i\beta x} + c_2 e^{-i\beta x} \\ &= A \cos \beta x + B \sin \beta x \end{aligned} \tag{3.1.12}$$

となる。 $X(x) = 0$ という境界条件から $A = 0$ を得る。 $X(L) = 0$ という条件からは

$$B \sin \beta L = 0 \tag{3.1.13}$$

を得る。もし $B = 0$ であれば $X(x) = 0$ となってしまう、やはり **trivial solution** しか得られない。従って $\sin \beta L = 0$ でなければならない。すなわち

$$\beta L = n\pi \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \tag{3.1.14}$$

(Problem 3.1.1 および Problem 3.1.2 を参照)。かくして、解 $X(x)$ は

$$X(x) = B \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \tag{3.1.15}$$

のように求まる。同じようにして $T(t)$ を求めてみよう。式(3.1.8)は

$$\frac{d^2 T(t)}{dt^2} + \beta^2 v^2 T(t) = 0 \tag{3.1.16}$$

この解は

$$T(t) = D \cos \omega_n t + E \sin \omega_n t \quad (3.1.17)$$

ここで $\omega_n = \beta v = \frac{n\pi v}{L}$ である. $T(t)$ に関する境界条件はないから, D および E をこれ

以上決めることは出来ない. 従って $U(x, t)$ は次のようになる.

$$\begin{aligned} U(x, t) &= X(x)T(t) \\ &= \left(B \sin \frac{n\pi x}{L} \right) (D \cos \omega_n t + E \sin \omega_n t) \quad (n=1, 2, 3, \dots) \\ &= \left(\sin \frac{n\pi x}{L} \right) (F \cos \omega_n t + G \sin \omega_n t) \end{aligned} \quad (3.1.18)$$

$F \cos \omega_n t + G \sin \omega_n t$ は $A \cos(\omega t + \phi)$ と表され, 又 1 つ 1 つの n について A や ϕ の値も変り得るのでそれらの変数の subscript として n をつけ,

$$U_n(x, t) = A_n \sin \frac{n\pi x}{L} \cos(\omega_n t + \phi_n) \quad (3.1.19)$$

が 1 つの解となる. 結局, 一般解としては

$$U(x, t) = \sum_n U_n(x, t) \quad (3.1.20)$$

を得る.

☆Problem 3.1.1

式(3.1.14)および式(3.1.15)では $n=0$ を除いてある. 何故か.

☆Problem 3.1.2

式(3.1.14)および式(3.1.15)では n の負の値を除いてある. 何故か.

3.2 時間に依存しない Schrödinger 方程式

Schrödinger equation は量子力学においてもっとも基本的な方程式であるが, それがある基本的な原理から導出するという事は出来ない. それは Newton の第 2 法則(質量×加速度=力)を導出することが出来ないのと似ている. そういうわけで Schrödinger equation は, 量子力学における基本的な仮定とみなされるべきものである.

このように, Schrödinger 方程式は導出することは出来ないが, この仮定はもっと

もらしいな、となんとなく感じる事が出来れば多少の理解に役立つかもしれない。それで、古典力学における1次元の波の方程式(3.1.1)を用いて考えてみよう。ただ、ここでは $U(x,t)$ の代わりにギリシャ文字の Ψ (プサイの大文字)を用いることにする。

$$\frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial t^2} \quad (3.2.1)$$

上述したようにこの式は変数分離によって解くことが出来る。この場合 $\Psi(x,t)$ を x だけの関数と t に関する単振動の式との積で表すことが出来る。 x の関数は前節では $X(x)$ とおいたが、ここではギリシャ文字の ψ (プサイの小文字)を用いて $\psi(x)$ とおこう。すなわち

$$\Psi(x,t) = \psi(x)e^{i\omega t} \quad (3.2.2)$$

式(3.2.2)を式(3.2.1)に代入すると

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{\omega^2}{v^2} \psi(x) = 0 \quad (3.2.3)$$

を得る。ここで de Broglie の物質波の考えを導入する。粒子の全エネルギーは、kinetic energy $\frac{p^2}{2m}$ と potential energy $U(x)$ との和で表される。

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(x) \quad (3.2.4)$$

式(3.2.4)を p について解くと

$$p = \sqrt{2m\{E - U(x)\}} \quad (3.2.5)$$

de Broglie の式によると、運動量 p を持つ粒子の波長 λ は

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m\{E - U(x)\}}} \quad (3.2.6)$$

で表される。ここで、角振動数と振動数の関係式

$$\omega = 2\pi\nu$$

および速度 v と振動数 ν との関係式

$$v = \nu\lambda$$

を用いると式(3.2.3)の $\frac{\omega^2}{v^2}$ は次のように表される。

$$\frac{\omega^2}{v^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} = \frac{2m\{E-U(x)\}}{\hbar^2} \quad (3.2.7)$$

ここで

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

とおいた.

式(3.2.7)を式(3.2.3)に代入すると次式を得る.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (3.2.8)$$

【注意】:

式(3.2.1)から式(3.2.7)までの間で、速度「 v 」と振動数「 ν 」の字体が似ているので間違わないように注意してほしい. なお、このことについては、Chapter 01 の図 1.5.1 が訳に立つかもしれない.

これが一次元の系についての time independent Schrödinger equation であり、質量 m の粒子が potential $U(x)$ のもとで運動する有様を表す式である. この段階では $\psi(x)$ の意味はあいまいではあるが、ある意味では、式(3.2.2)の示すように、物質波の振幅を示しているわけで、 $\psi(x)$ は波動関数 (wavefunction) と呼ばれる. すでに述べたように、

式(3.2.8)は time independent な式であり、その解 $\psi(x)$ は stationary state wavefunction と言われる. 時間に依存した Schrödinger equation についてはしばらく後で学習しよう.

Schrödinger equation (3.2.8)は、しばしば次のような固有値方程式として表現される.

$$H\psi(x) = E\psi(x) \quad (3.2.9)$$

ただし

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \quad (3.2.10)$$

すなわち演算子 H の固有関数が $\psi(x)$ であり、その固有値が E である. (この固有値方程式はすでに式(2.1.1)でおなじみのものである.) H は、固有値としてエネルギーを与える演算子で、Hamiltonian operator と呼ばれる.

ここでは一次元の座標しか考えなかったが、三次元の場合も全く同様である. すなわち、

$$H\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (3.2.11)$$

$$\begin{aligned} H &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(x, y, z) \end{aligned} \quad (3.2.12)$$

この章の冒頭に述べたように、Schrödinger equation は理論的に導出され得るものではないことを再度強調しておきたい。上で述べたことは、古典的な波動方程式に de Broglie の物質波の考えを取り入れることによって、Schrödinger equation がなんとなくもってもらしく思えることを意図しただけのものであることを断っておきたい。Schrödinger equation は、Schrödinger によって言い出された時は単なる仮説でしかなかったが、現在ではもっとも基本的な式として認められている。



[Coffee Break] Hückel が詠んだ Schrödinger についての詩

Erwin Schrödinger は彼の提出した仮説に対してどの程度確信を持っていたのであろうか？ Physics Today の 1976 年 12 月号に Bloch equation で有名な Bloch が "Heisenberg and the early days of quantum mechanics" という話を載せているが、その中にある挿話が面白い。あの Hückel が、その当時は Debye-Hückel 理論に取り組んでいてまだ Hückel の分子軌道までは研究していなかった頃、Schrödinger をちゃかして口ずさんだという詩が引用されている。

Gar Manches rechnet Erwin schon
Mit seiner Wellenfunktion
Nur wissen möchte man gerne wohl
Was man sich dabei vorstell'n soll.

これを見ると、Schrödinger 自身、彼の wavefunction の意味することが解らないことで悩んでいたらしいということが想像つく。Bloch は上に引用した Hückel のドイツ語の詩の英訳を試みているが、日本語訳は諸君に試みてもらおう。

いずれにしても、このような茶目気で Schrödinger をちゃかした Hückel が、後で Schrödinger equation を用いて Hückel molecular orbital なるものを形成したのは面白い。電解質溶液の理論をやっていた当時は自分がそういうことを行うなどと思ってもいなかったであろうが。

CHAPTER 04

量子力学における基本的な原理と仮定

ここまでの学習で、諸君は、量子力学の学習には今までとは異なった概念が必要であることを何となく分かって来たであろう。この章では、量子力学における基本的な概念を一組の仮定として導入し、その仮定から導かれるいくつかの定理について考えてみよう。その取り扱いは、幾何学においていくつかの公理を導入し、その公理から導かれることを論理的に考える方法と似ている。始めに導入した仮定、又は公理が正しいかどうかは最終的には実験と比べてみて矛盾があるかどうかということ吟味して始めて分かることである。ここでは実験のことまでを述べることは出来ないが、ここで導入する仮定は、量子力学が誕生してから半世紀にわたる研究で、何の矛盾も見出されていないことだけを述べておこう。

以下本章で学習することは、すでに前章までに概要を述べたことである。本章では、それらをもう一度、ただし、前よりは厳密に取り扱うことを試みる。

4.1 波動関数

古典力学の世界では粒子の運動は Newton の方程式で記述されるわけで、ある時刻における粒子の座標は、それよりも前の時刻の座標と速度が分かれば完全に記述出来る。しかし、量子力学で扱う電子、原子、分子などのような小さな粒子では、そういう事が成り立たなくなることを、Chapter 2 で二三の実例でもって見て来た。ここで次に述べる仮定が導入される。

仮定 1 :

量子力学で扱う粒子の状態は、座標 x, y, z および時間 t の関数であるところの「波動関数」 $\psi(x, y, z, t)$ によって完全に記述される。この粒子が位置 x, y, z 、時刻 t において微小体積 $dxdydz$ 中に見出される確率は $\psi(x, y, z, t)^* \psi(x, y, z, t) dxdydz$ で与えられる。ここで $\psi(x, y, z, t)^*$ は $\psi(x, y, z, t)$ (一般に複素数) の複素共役を示す。

波動関数の二乗が確率を表すということから、波動関数にいくつかの制限がつけられる。まず考えている全空間のどこかにその粒子を見出す確率は 1 であるから、 $\psi(x, y, z, t)^* \psi(x, y, z, t)$ を空間座標の変数の全域で積分した値は 1 でなければならない。すなわち、

$$\int \psi(x, y, z, t)^* \psi(x, y, z, t) d\tau = 1 \quad (4.1.1)$$

ここで

$$d\tau = dxdydz$$

は微小体積であり、積分は $\psi(x, y, z, t)$ が取り得る変域全体について行う。すなわち、

特に断らない限り $\psi(x, y, z, t)$ は x, y, z の全域で定義されていると考えてよく、

$$\int d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz \quad (4.1.2a)$$

のことである。同じ空間領域で、もし座標が極座標の r, θ, ϕ で表されているとすると

$$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

であり

$$\int d\tau = \int_0^{\infty} r^2 dr \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \quad (4.1.2b)$$

となる。

式(4.1.1)のように、二乗して積分すると 1 になるような wavefunction を「規格化されている (normalized)」という言葉で表す。もしも、ある wavefunction ψ の二乗を積

分したところ 1 ではないがある有限の値となったとする。その時はある定数 N を掛けて、 $N\psi$ として規格化することが出来る。すなわち

$$\int (N\psi)^*(N\psi) d\tau = 1 \quad (4.1.3)$$

より

$$\frac{1}{N^2} = \int \psi^* \psi d\tau \quad (4.1.4)$$

このようにして決めた N を規格化因子 (normalization factor) と言う。

とにかく大切なことは、wavefunction は、その二乗を積分した時に有限の値にならなければいけないということである。このような積分が可能であるためには関数が一価でかつ連続でなければならない。この3つの条件、すなわち「一価」、「連続」、「積分可」という条件が揃った関数を、Eyring, Walter, Kimball の "Quantum Chemistry" (p.26) では「class Q に属する」という言葉で表している。しかしこの言葉はあまり popular ではないようである。一般には "well behaved" という多少あいまいさを持った言葉で表現している。

【補足】:

ψ が Schrödinger 方程式を満たすということを考えると、 ψ は 2 階微分が可能という条件も必要となって来る。しばしば、教科書で ψ の 1 階微分が連続、といった条件があげられているがこのことを言いたいためであろう。「1 階微分が連続であれば 2 階微分が可能である」となんとなく考えているのであろう。しかしこの考え方は正確ではない。数学の教科書を見ると、「ある関数が微分可能であれば連続であるが、連続であっても微分可能とは限らない」ということが述べられている。数学の世界ではそういうことになるだろうが、物理や化学の世界では、そんなにおかしな関数は出て来ないというのであろうか、しばしば微分可能ということと連続ということと置き換えてしまっている。そして更に、 ψ が連続であれば 1 階の微分も連続であるというふうに大雑把に考えているようである。数学的にはおかしい所がたくさんあるが、実質的にはこの位のあいまいさで理解しておいて差し支えないということのようだ。well behaved というあいまいな言葉も、この程度のあいまいな概念を表す言葉としては適当なのかもしれない。

☆Exercise 4.1.1

次の各関数はカッコ [] 内に示された変域で well behaved であるか否か。

(1) e^{-x} [0, ∞]

[解] 一価, 連続. 又 e^{-2x} は積分可. 従って well behaved である.

(2) $e^{-x} \quad [-\infty, \infty]$

[解] e^{-2x} は $x \rightarrow -\infty$ で発散してしまつて積分不可能. 従つて well behaved ではない.

(3) $e^{-x^2} \quad [-\infty, \infty]$

[解] 一価, 連続, かつ積分可. 従つて well behaved である.

(4) $\sin^{-1} x \quad [-1, 1]$

[解] 多価関数であるので well behaved ではない.

☆Problem 4.1.1

次の各関数はカッコ内に示された変域で well behaved か否か.

(1) $e^{ix} \quad [0, 2\pi]$

(2) $xe^{-x} \quad [0, \infty]$

(3) $\frac{1}{x} \quad [0, \infty]$

(4) $\sinh x \quad [0, \infty]$

(5) $e^{-2x} \sinh x \quad [0, \infty]$

☆Problem 4.1.2

次の各関数はカッコ内に示された領域で定義されている. 規格化せよ

(1) $\sin \frac{n\pi x}{a} \quad [0, a], \quad (n=1, 2, \dots).$

(2) $\exp\left(-\frac{x^2}{2a^2}\right) \quad [-\infty, \infty]$

(3) $xe^{-x} \quad [0, \infty]$

4.2 量子力学的演算子

仮定 2 :

あらゆる測定可能な物理量に対して線形 (linear) かつエルミート (Hermitian) な演算子に対応づけられる.

物理量と演算子 (operator) との対応を, 座標 x, y, z と運動量 p_x, p_y, p_z について示すと表 4.2.1 および表 4.2.2 のようになる.

表 4.2.1
物理量と演算子との対応 (1) : 座標

物理量	演算子
x	x (x を掛ける)
y	y (y を掛ける)
z	z (z を掛ける)

表 4.2.2
物理量と演算子との対応 (2) : 運動量

物理量	演算子
p_x	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$
p_y	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$
p_z	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$

古典力学では、すべての物理量は x, y, z, p_x, p_y, p_z でもって表すことが出来る。従って、上の対応表を用いてすべての物理量についての演算子を求めることが出来る。例えば p_x^2 は、

$$\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right) = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

に対応する。同様にして、例えば角運動量 L_x, L_y, L_z については表 4.2.3 のようになる。

表 4.2.3
物理量と演算子との対応 (3) : 角運動量

物理量	演算子
$L_x = yp_z - zp_y$	$-i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$
$L_y = zp_x - xp_z$	$-i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$
$L_z = xp_y - yp_x$	$-i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$

なお, 物理量を表す演算子は linear であつ Hermitian である. operator A が線形 (linear) であるということは

$$A(\psi + \varphi) = A\psi + A\varphi \quad (4.2.1a)$$

$$A(c\psi) = cA\psi \quad (4.2.1b)$$

の2つの性質が共に満たされることである. ここで ψ および φ は任意の wavefunction, c は任意の定数である.

【註】:

linear でない operator はいろいろあるが, 例えば関数を二乗するという operator がその一例である. そのような operator を Sq という記号で表すと

$$Sq(\psi + \varphi) = \psi^2 + \varphi^2 + 2\psi\varphi$$

$$Sq\psi + Sq\varphi = \psi^2 + \varphi^2$$

というわけで式(4.2.1a)は成り立たない. さらに, 式(4.2.1b)が成り立たないことも明白である.

一方エルミート (Hermitian) というのは,

$$\int \psi^* A\varphi d\tau = \left(\int \varphi^* A\psi d\tau \right)^* = \int \varphi A^* \psi^* d\tau \quad (4.2.2)$$

となる operator A のことである。ここで積分は変数の全域について行う。

上の表に示したすべての operator は Hermitian である。ではそれをどうやって証明するか？たいていの場合は部分積分を行うことによって証明出来る。例えば

momentum operator $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ を考えてみよう。ある wavefunction ψ および ϕ について

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \phi dx = -i\hbar \psi^* \phi \Big|_{-\infty}^{+\infty} - (-i\hbar) \int_{-\infty}^{+\infty} \phi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} dx \quad (4.2.3)$$

と表すことが出来る。 $\psi^* \psi$ の積分が有限であるためには (すなわち wavefunction が well-behaved であるためには) ψ は $\pm\infty$ の極限でゼロとならなければいけない。 ϕ についても同じことが言える。従って右辺の第一項はゼロとなって消える。結局

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \phi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi \left(+i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi^* dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^* \psi^* dx \quad (4.2.4)$$

となり、問題の momentum operator が Hermitian であることが証明された。

量子力学で用いる operator の大部分 (もちろん全てではない) は Hermitian であり、その性質について詳しく学習することが必要であるが、その前に、仮定 3 と仮定 4 の 2 つの重要な仮定について述べよう。

仮定 3 :

ある系について、operator A に相当する物理量を測定する時、いつも 100% の確からしきで同じ結果 a が得られる時

$$A\psi = a\psi \quad (4.2.5)$$

と表す。この場合 ψ は operator A の固有関数 (eigenfunction) といい、 a を operator A の固有値 (eigenvalue) と言う。

一般には、1 つの operator A がいくつかの eigenfunction および eigenvalue を持つのが普通である。すでに我々は Section 2.1 で光子が parallel eigenstate にある場合と perpendicular eigenstate にある場合とを学習した。この場合には 2 つの eigenfunction があったわけである。このように、一般に、eigenfunction や eigenvalue が複数個あるので、次のように subscript をつけて区別する。

$$A\psi_n = a\psi_n \quad (4.2.6)$$

異なった固有関数に対する固有値が同じ場合もある。このような状態を「縮退 (degeneracy) がある」とか「縮退している (degenerate)」という言葉で表す。この縮退というものがやっかいなもので、量子力学の分野では、しばしば縮退がある場合

の取り扱いに頭を悩ますものであることは以下おいおい明らかとなっていくであろう。

仮定 4 :

wavefunction ψ で記述出来る系について, operator A に対応する物理量を測定する場合, 100%の確からしさでは結果が決まらないことがある. この場合には, 物理量の平均値 (average value または mean value) $\langle A \rangle$ は

$$\langle A \rangle = \int \psi^* A \psi d\tau \quad (4.2.7)$$

で表される. なお, この量は A に対する期待値 (expectation value) とも言われる.

ここで述べた average value については, すでに Section 2.2 で詳しく述べたことなので, これ以上の説明は不要であろう.

さて, 物理量に相当する operator は Hermitian であるということをすでに述べたわけであるが, この Hermitian operator に関して重要な性質を以下にまとめておこう.

定理 :

1 つの Hermitian operator の eigenvalue は実数 (real) である.

【証明】 :

A を Hermitian operator, ψ をその eigenfunction とし, また a を eigenvalue とする.

$$A\psi = a\psi \quad (4.2.8)$$

この complex conjugate を取る.

$$A^* \psi^* = a^* \psi^* \quad (4.2.9)$$

これより

$$\int \psi^* A \psi d\tau = a \int \psi^* \psi d\tau \quad (4.2.10)$$

また

$$\int \psi A^* \psi^* d\tau = a^* \int \psi \psi^* d\tau \quad (4.2.11)$$

A が Hermitian であるからこの2つは等しくなければいけない。すなわち $a^* = a$ である。このことは a が real であることを示す。以上で証明終了。

もう1つ、重要な定理を次に示す。

定理：

Hermitian operator の eigenfunction はお互いに直交している。

【証明】：

Hermitian operator A の eigenfunction ψ_n および ψ_m を考える。eigenvalue をそれぞれ a_n および a_m とする。

$$\begin{aligned} A\psi_n &= a_n\psi_n \\ A\psi_m &= a_m\psi_m \end{aligned} \tag{4.2.12}$$

式(4.2.12)の1番目の式に左から ψ_m^* を掛け、全空間について積分する。又、2番目の式の complex conjugate をとった式に左から ψ_n を掛けて同じく積分する。

$$\begin{aligned} \int \psi_m^* A\psi_n d\tau &= a_n \int \psi_m^* \psi_n d\tau \\ \int \psi_n A^* \psi_m^* d\tau &= a_m^* \int \psi_n \psi_m^* d\tau \end{aligned} \tag{4.2.13}$$

辺々引き算をして

$$\int \psi_m^* A\psi_n d\tau - \int \psi_n A^* \psi_m^* d\tau = (a_n - a_m^*) \int \psi_m^* \psi_n d\tau \tag{4.2.14}$$

operator A は Hermitian であるから上式の左辺はゼロである。従って

$$(a_n - a_m^*) \int \psi_m^* \psi_n d\tau = 0 \tag{4.2.15}$$

ここで ψ_n と ψ_m とが等しい場合と等しくない場合とを分けて考えてみる。もし $n = m$ であれば、規格化条件より左辺の積分の項は1である。従って

$$a_n = a_n^* \tag{4.2.16}$$

を得る。これは「Hermitian operator の eigenvalue が real である」という上述の定理を

別の方法で証明したことになる。

次に $n \neq m$ の場合を考えてみる。もしも $a_n \neq a_m$ であれば（すなわち ψ_n と ψ_m とが縮退していなければ）

$$\int \psi_m^* \psi_n d\tau = 0 \quad (4.2.17)$$

ψ_n と ψ_m との間に式(4.2.17)のような関係がある時、 ψ_n と ψ_m とは直交している

(orthogonal) という。このように、少なくとも縮退していない場合には、Hermitian operator の eigenfunction はお互いに orthogonal であることが証明された。

最後に縮退がある場合、すなわち何個かの eigenvalue が等しい場合を考える。簡単のため、2つの eigenfunction ψ_1 と ψ_2 とが同一の eigenvalue a_1 を持つとしよう。すなわち

$$\begin{aligned} A\psi_1 &= a_1\psi_1 \\ A\psi_2 &= a_1\psi_2 \end{aligned} \quad (4.2.18)$$

さて、 ψ_1 と ψ_2 との線形結合 ϕ を考えてみよう。

$$\phi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad (4.2.19)$$

この ϕ もまた operator A の eigenfunction であり、その eigenvalue は a_1 である。それは

$$\begin{aligned} A\phi &= A(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) \\ &= c_1A\psi_1 + c_2A\psi_2 \\ &= a_1c_1\psi_1 + a_1c_2\psi_2 \\ &= a_1\phi \end{aligned} \quad (4.2.20)$$

から明らかである。

全く同じ考えで、 ψ_1 と ψ_2 とから上とは異なった形の線形結合を作れば、それも又 eigenvalue a_1 を持つことが分かる。そこで ψ_1 と ψ_2 の線形結合として2つの異なった wavefunction ϕ_1 および ϕ_2 を、 ϕ_1 と ϕ_2 が直交するように、すなわち

$$\int \phi_1^* \phi_2 d\tau = 0 \quad (4.2.21)$$

が成り立つように選ぶと便利である。

では、具体的にどうするかを考えてみよう。簡単のために、 ϕ_1 は ψ_1 そのままとし、

ϕ_2 は ψ_1 と ψ_2 との次に示すような線形結合とする.

$$\begin{aligned}\phi_1 &= \psi_1 \\ \phi_2 &= \psi_2 + c\psi_1\end{aligned}\tag{4.2.22}$$

ϕ_1 と ϕ_2 とはいずれも規格化されていると考える. c が求むべき定数である. c は, ϕ_1 と ϕ_2 とが直交するという条件から求める.

$$\int \phi_1^* \phi_2 d\tau = \int \psi_1^* (\psi_2 + c\psi_1) d\tau = \int \psi_1^* \psi_2 d\tau + c = 0\tag{4.2.23}$$

すなわち, もしも

$$c = -\int \psi_1^* \psi_2 d\tau\tag{4.2.24}$$

のように選べば ϕ_1 と ϕ_2 を orthogonal になるように決めることが出来ることが分かつ

た. この取り扱い, Schmidt orthogonalization と呼ばれ, この方法を用いて, 一般に n 個の縮退した wavefunction の組から n 個のお互いに orthogonal な wavefunction を作ることが出来る. かくして, たとえ縮退があつたにせよ, Hermitian operator の wavefunction をお互いに orthogonal にすることが出来る. それぞれの wavefunction が規格化 (normalized) されていて, お互いに直交 (orthogonal) している wavefunction の組を規格直交系 (orthonormal set) という言葉で表す.

☆Exercise 4.2.1

$\psi_1 = 1$, $\psi_2 = x$ は $0 \leq x \leq 1$ の範囲内で直交していない. Schmidt の直交化の方法を用いて orthonormal set を作れ.

【解】:

$$\begin{aligned}\phi_1 &= \psi_1 = 1 \\ \phi_2 &= \psi_2 + c\psi_1 = x + c\end{aligned}$$

とする. 従つて

$$\begin{aligned}0 &= \int \phi_1^* \phi_2 dx \\ &= \int_0^1 (x + c) dx \\ &= \frac{1}{2} + c\end{aligned}$$

従って

$$\phi_2 = x - \frac{1}{2}$$

これで ϕ_1 と ϕ_2 はお互いに直交した。後はそれぞれについて **normalization** を行えばよ

い。(ϕ_1 はすでに **normalize** されている) その結果として次の set を得る。

$$\phi_1 = 1$$

$$\phi_2 = \sqrt{12} \left(x - \frac{1}{2} \right)$$

(以上で解終わり)

1 つの Hermitian operator の eigenfunction のすべての組からなる orthonormal set の重要な特徴として次の定理がある。

定理：

任意の関数は、ある Hermitian operator の eigenfunction の組である orthonormal set で展開出来る。すなわち、

$$\Psi = \sum_i c_i \psi_i = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots \quad (4.2.25)$$

ただしここで、任意の関数 Ψ とそれを展開する orthonormal set は同じ空間領域で定義されていて同じ境界条件を有していることが必要である。

【証明】：

このように展開出来るということを証明するには、展開係数 c_1, c_2, \dots のすべてが求まることを示せばよからう。上式に左から ψ_j^* をかけて全空間で積分すると次式によ

り c_j が求まる。すなわち、

$$\int \psi_j^* \Psi d\tau = \sum_i c_i \int \psi_j^* \psi_i d\tau = c_j \quad (\text{以上で証明終わり}).$$

式(4.2.25)のように任意の関数を展開出来る wavefunction の組を完全系 (complete set) と言う。一般にある wavefunction の組が complete set であるかどうかの証明はむずかしいが、通常は、ある Hermitian operator の固有関数のすべての組は complete set をなしていると考えられている。

☆Problem 4.2.1

もしも operator A が

$$\int \psi^* A \phi d\tau = - \int \phi A^* \psi^* d\tau$$

を満たせば A は anti-Hermitian (反エルミート) であると言う。

$\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial y}$, $\frac{\partial}{\partial z}$ はそれぞれ anti-Hermitian operator であることを証明せよ。

☆Problem 4.2.2

運動エネルギー演算子 $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ は Hermitian であることを証明せよ。(ヒント: 部分積分を2回繰り返せばよい)

☆Problem 4.2.3

次に示す各項について、 $f(x)$ は operator A の eigenfunction である。eigenvalue を求めよ。ここで ω および a は定数である。

	A	$f(x)$
(a)	$\frac{d^2}{dx^2}$	$\cos \omega x$
(b)	$\frac{d}{dt}$	$\exp(i\omega t)$
(c)	$\frac{d^2}{dx^2} + 2\frac{d}{dx} + 3$	$\exp(ax)$
(d)	$\frac{\partial}{\partial y}$	$x^2 \exp(ay)$

☆Problem 4.2.4

$(\cos ax)(\cos by)(\cos cz)$ は Laplacian operator $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ の eigenfunction であることを示せ。また eigenvalue を求めよ。

☆Problem 4.2.5

次の各項に示す operator を A とする時、 A^2 を求めよ。

(a) $\frac{d^2}{dx^2}$

(b) $\frac{d}{dx} + x$

(c) $\frac{d^2}{dx^2} - 2x \frac{d}{dx} + 1$

Hint : 演算は関数 $f(x)$ に作用することに注意。

☆Problem 4.2.6

$\psi_1 = x$, $\psi_2 = x^2$, は $0 \leq x \leq 1$ の範囲で直交していない。Schmidt の orthogonalization の方法を用いて orthonormal な wavefunction の組を求めよ。

☆Problem 4.2.7

(a) $\left(\frac{d}{dx} + x\right)\left(\frac{d}{dx} - x\right)$ を求めよ。

(b) $\left(\frac{d}{dx} - x\right)\left(\frac{d}{dx} + x\right)$ を求めよ。

☆Problem 4.2.8

(a) A, B がどんな operator でも (linear でも nonlinear でも) $(A+B)^2 = (B+A)^2$ が成り立つことを証明せよ。

(b) どのような条件のもとで $(A+B)^2 = A^2 + 2AB + B^2$ が成り立つか。

☆Problem 4.2.9

次の operator は linear か, または nonlinear か。

(a) $3x^2 \frac{d^2}{dx^2}$

(b) $\int dx$

(c) \exp

☆Problem 4.2.10

式(4.2.1a)は成り立つが、式(4.2.1b)は成り立たない operator の例をあげよ。

☆Problem 4.2.11

2つの linear な operator の積は linear か non-linear か？

☆Problem 4.2.12

Laplace transform operator L は

$$Lf(x) = \int_0^{\infty} \exp(-px)f(x) dx \quad (4.2.26)$$

と定義される。

(a) L は linear か non-linear か。

(b) $f(x)=1$ の場合の式(4.2.27)を求めよ。

(c) $f(x)=\exp(ax)$ の場合 (ただし $a < p$ とする) の式(4.2.27)を求めよ。



[Coffee Break] Hermitian operator に関する joke

"A Random Walk in Science" (The Institute of Physics, 1973) という本の "Physics Term Easy" という冗談集によると "Hermitian Operator" の意味として "Recluse surgeon" と定義されている。これを見てすぐ笑える様だったら君はかなりの英語力があると言える。笑えない人は辞書を引いて見ると良からう。recluse という言葉は hermit と同じ意味である。operator という言葉は科学の分野では演算子であるが、その他どんな意味に使われているかを辞書で調べればこの冗談の意味が分かるであろう。

4.3 Schrödinger 方程式

仮定 5 :

wavefunction $\Psi(x, y, z, t)$ の時間依存性は次の time-dependent Schrödinger equation に
よって示される.

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi \quad (4.3.1)$$

ここで H は

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \quad (4.3.2)$$

であり Hamiltonian operator と言う. $V(x, y, z, t)$ は potential を示す. また

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (4.3.3)$$

特殊な場合として, potential $V(x, y, z, t)$ が時間をあらわに含まない場合を考えてみ
よう. そのような potential の例は数多くある. 例えば

1. 2つの電荷 q_1 と q_2 が距離 r 離れて存在する場合 : $V = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$
2. バネ定数 k のバネが平衡位置より x だけ伸ばされた場合 : $V = \frac{1}{2} kx^2$
3. 質量 m の物体が地面より h だけ上空に存在する場合 : $V = mgh$

この例のように V が時間を含まない場合には, Section 3.1 で行ったような変数分離の
方法を適用出来る. すなわち

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z)\phi(t) \quad (4.3.4)$$

のように $\Psi(x, y, z, t)$ を空間座標 x, y, z のみの関数 $\psi(x, y, z)$ と時間 t のみの関数 $\phi(t)$ との
積で表す. 式(4.3.4)を式(4.3.1)に代入し, 両辺を $\psi(x, y, z)\phi(t)$ で割ると,

$$\frac{1}{\psi(x,y,z)} H\psi(x,y,z) = i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{d\phi(t)}{dt} \quad (4.3.5)$$

左辺は座標のみの関数，右辺は時間のみの関数である．それがお互いに等しいということはそれぞれがある定数に等しくなければいけないことを示している．その定数を E とおこう．すると

$$H\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z) \quad (4.3.6)$$

$$\frac{d\phi(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} E\phi(t) \quad (4.3.7)$$

式(4.3.6)は, time-independent Schrödinger equation と言われている, 我々はすでに Section 3.2 でおなじみのものである．この場合, separation constant E は, Hamiltonian operator H の eigenvalue であり, energy の dimension を持つ．

一方, 式(4.3.7)の解は

$$\phi(t) = \text{constant} \times \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)$$

であるが, この場合 $\phi(t)$ が

$$\phi(t)^* \phi(t) = 1$$

となるように上式の constant を選ぶと

$$\phi(t) = \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) \quad (4.3.8)$$

となる．結局

$$\Psi(x,y,z,t) = \psi(x,y,z) \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) \quad (4.3.9)$$

従って

$$\Psi(x,y,z,t)^* \Psi(x,y,z,t) = \psi(x,y,z)^* \psi(x,y,z) \quad (4.3.10)$$

から, 確率分布は時間に依存しないことが分かる．

t を変数として含む $\Psi(x,y,z,t)$ も, t を含まない $\psi(x,y,z)$ も, どちらも wavefunction

と呼ばれているが, はっきり区別をつけたい場合には $\psi(x,y,z)$ を "stationary-state wavefunction" という言葉で表す．

考えている系の potential が与えられれば, time dependent Schrödinger equation (4.3.1)

または time independent Schrödinger equation (4.3.6) を用いて wavefunction $\Psi(x,y,z,t)$ ま

たは $\psi(x,y,z)$ を決めることが出来る. もしも potential V が時間 t の関数であれば time dependent Schrödinger equation を使わざるを得ない. しかし, potential が時間の関数でない場合には, wavefunction を時間に依存した形としても, 時間に依存しない形としても, いずれでも表すことが出来る. このあたりの考え方は, 始めのうちはよく分からないかもしれない. もう少したってから演習を通していろいろと考えてみることにしたい.

4.4 演算子の交換関係

2つの operator A と B が, ある関数 ψ に AB という形で作用した時, これはまず B を ψ に作用し, その結果に更に A を作用するという意味である. このような operator と通常の変数との違いは, operator の場合は勝手に順序を入れ換えることは出来ないことである. もしも

$$AB\psi = BA\psi \quad (4.4.1)$$

であれば A と B は commutable (「交換可能」又は「可換」) であると言う. 反対に, もし

$$AB \neq BA$$

であれば A と B は noncommutable (「非可換」) であると言う. 例えば $A = \frac{d}{dx}$, $B = x$ (x を掛ける) とすると

$$AB\psi = \frac{d}{dx} x\psi = \psi + x \frac{d\psi}{dx} \quad (4.4.2)$$

一方

$$BA\psi = x \frac{d\psi}{dx} \quad (4.4.3)$$

従って A と B は noncommutable である. 2つの operator の交換関係は, しばしば commutator

$$[A, B] = AB - BA \quad (4.4.4)$$

でもって表される. 上の例の場合は

$$\left[\frac{d}{dx}, x \right] = 1 \quad (4.4.5a)$$

または

$$\left[x, \frac{d}{dx} \right] = -1 \quad (4.4.5b)$$

ということになる. 式(4.4.5)より

$$\left[x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right] = i\hbar$$

すなわち

$$[x, p_x] = i\hbar$$

このように座標と運動量を表す演算子がお互いに可換でないということは非常に重要な意味を持つが、このことについては Section 4.5 で詳しく述べよう。

交換可能な演算子については次の重要な定理がある。

定理：

もしも 2 つの Hermitian operator A および B が可換であれば、両者に共通の eigenfunction が存在する。

【証明】：

operator A の eigenfunction を ψ , eigenvalue を a とする。

$$A\psi = a\psi \tag{4.4.6}$$

また

$$AB = BA$$

であるから

$$AB\psi = BA\psi = B a\psi = aB\psi \tag{4.4.7}$$

すなわち

$$A(B\psi) = a(B\psi)$$

より $B\psi$ もまた operator A の eigenfunction でありその時の eigenvalue は同じく a である。

これから先は a という eigenvalue を持つ wavefunction に縮退がある場合と縮退がない場合とに分けて考える必要がある。

まず縮退がない場合を考える。この場合 $B\psi$ は単に ψ の定数倍でなければいけない。その定数を b とおくと

$$B\psi = b\psi \tag{4.4.8}$$

となる。すなわち、 b は operator B の eigenvalue である。そして ψ は operator A と B に共通な eigenfunction である。

次に縮退がある場合を考える。簡単のため、 A の eigenvalue のうち a_1 と a_2 の 2 つが

縮退してその値は a であるとしよう. この場合の **eigenfunction** を ϕ_1 および ϕ_2 とする.

すなわち

$$\begin{aligned} A\phi_1 &= a_1\phi_1 = a\phi_1 \\ A\phi_2 &= a_2\phi_2 = a\phi_2 \end{aligned} \quad (4.4.9)$$

operator A は線形と考えているから ϕ_1 および ϕ_2 の任意の **linear combination** として

$c_1\phi_1 + c_2\phi_2$ を ψ とすると

$$\begin{aligned} A\psi &= A(c_1\phi_1 + c_2\phi_2) \\ &= c_1A\phi_1 + c_2A\phi_2 \\ &= c_1a\phi_1 + c_2a\phi_2 \\ &= a\psi \end{aligned} \quad (4.4.10)$$

これより ψ もまた **eigenvalue** a を持つ A の **eigenfunction** であることが分かる. ここで c_1 および c_2 をどう選ぶかという $B\psi = b\psi$ が成り立つようにする. このような c_1 および c_2 を選ぶことが可能であれば縮退がある場合も定理が証明されたことになる.

具体的にどうやって c_1 および c_2 を求めるかを以下に示す. $B\psi = b\psi$ より

$$c_1B\phi_1 + c_2B\phi_2 = bc_1\phi_1 + bc_2\phi_2$$

左から ϕ_1^* または ϕ_2^* をかけて積分すると

$$\begin{aligned} (B_{11} - b)c_1 + B_{12}c_2 &= 0 \\ B_{21}c_1 + (B_{22} - b)c_2 &= 0 \end{aligned} \quad (4.4.11)$$

ここで

$$B_{nm} = \int \phi_n^* B\phi_m d\tau \quad (m, n = 1, 2) \quad (4.4.12)$$

と定義した. ここで固有値 b は未知であるから, c_1 , c_2 および b の 3 つが未知数である. 式(4.4.11)の連立方程式から形式的に c_1 , c_2 を求めると

$$c_1 = \frac{\begin{vmatrix} 0 & B_{12} \\ 0 & B_{22} - b \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} B_{11} - b & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} - b \end{vmatrix}} \quad (4.4.13)$$

$$c_2 = \frac{\begin{vmatrix} B_{11} - b & 0 \\ B_{21} & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} B_{11} - b & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} - b \end{vmatrix}} \quad (4.4.14)$$

上の2つの式で、もし分母の行列式 (determinant) がゼロでないとすると、分子はゼロであるから、 $c_1 = c_2 = 0$ という trivial solution しか得られない。従って意味のある解が得られるためには分母の determinant がゼロでなければいけない。すなわち

$$\begin{vmatrix} B_{11} - b & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} - b \end{vmatrix} = 0 \quad (4.4.15)$$

このような式を永年方程式 (secular equation) と言う。式(4.4.15)は b に関する2次方程式であるのでそれから2つの b の解を求め、それぞれの b を式(4.4.11)に代入して、 c_1 と c_2 に関する連立方程式を作る。そうすると連立方程式の2つの式が全く同じ式になってしまう。未知数が2つで式が1つしかないから何かもう1つ条件がないと解けない。そこで ψ が規格化されているという条件

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 = c_1^* c_1 + c_2^* c_2 = 1 \quad (4.4.16)$$

を加えて c_1 と c_2 を求める。ここで述べた方法は代数学の言葉では、行列 (matrix)

$$\begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} \end{bmatrix}$$

を対角化する、ということであり、量子化学の分野でいろいろな所に繰り返し用いられる大切な数学的手法である。

とにかく、こういった方法で、 $A\psi = a\psi$ および $B\psi = b\psi$ となるような ψ を ϕ_1 と ϕ_2 の線形結合として求めることが出来たわけである。

☆Exercise 4.4.1

変域 $0 \leq \phi \leq 2\pi$ で operator $\frac{d^2}{d\phi^2}$ は縮退した eigenfunction $\psi_1 = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \sin m\phi$ と $\psi_2 = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \cos m\phi$ を持つ。operator $i \frac{d}{d\phi}$ は $\frac{d^2}{d\phi^2}$ と共通の eigenfunction を持ち得るかどうかを吟味し、もし、持ち得る場合には eigenfunction と eigenvalue を求めよ。

【解】:

まず、交換関係を調べる。

$$\left[\frac{d^2}{d\phi^2}, i \frac{d}{d\phi} \right] = 0$$

であるから定理により両者に共通の eigenfunction は存在する. 次に operator $i \frac{d}{d\phi}$ についての eigenvalue と eigenfunction を求める. 式(4.4.12)の各行列要素は以下のようになる.

$$B_{11} = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \sin m\phi i \frac{d}{d\phi} \sin m\phi d\phi = 0$$

$$B_{22} = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \cos m\phi i \frac{d}{d\phi} \cos m\phi d\phi = 0$$

$$B_{12} = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \sin m\phi i \frac{d}{d\phi} \cos m\phi d\phi = -im$$

$$B_{21} = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \cos m\phi i \frac{d}{d\phi} \sin m\phi d\phi = im$$

かくして式(4.4.15)の secular determinant は

$$\begin{bmatrix} -b & -im \\ +im & -b \end{bmatrix} = 0$$

となる. すなわち

$$b^2 - m^2 = 0$$

これを解いて $b = +m$ および $b = -m$ を得る. すなわち, operator $i \frac{d}{d\phi}$ についての

eigenvalue は $+m$ および $-m$ ということになる. 次にそれぞれの eigenvalue の場合について eigenfunction を求めよう.

(i) $b = +m$ の場合

式(4.4.11)はどちらも

$$-mc_1 - imc_2 = 0$$

となる. 従って

$$c_1 = -ic_2$$

$$c_1^* = +ic_2^*$$

この2つの式を辺々掛けて

$$c_1^* c_1 = c_2^* c_2$$

normalization condition (4.4.16)

$$c_1^* c_1 + c_2^* c_2 = 1$$

と合わせて

$$c_1^* c_1 = \frac{1}{2}$$

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}i$$

すなわち固有値 m に対応する固有関数は

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sin m\phi + i \cos m\phi)$$

となる.

(ii) $b = -m$ の場合

式(4.4.11)はどちらも

$$mc_1 - imc_2 = 0$$

上と同じようにして

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$c_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}i$$

すなわち, 固有値 $-m$ に対応する固有関数は

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sin m\phi - i \cos m\phi)$$

となる. 結果をまとめると次のようになる.

wavefunction	$\frac{d^2}{d\phi^2}$ についての固有値	$i\frac{d}{d\phi}$ についての固有値
$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sin m\phi + i \cos m\phi)$	$-m^2$	$+m$
$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sin m\phi - i \cos m\phi)$	$-m^2$	$-m$

交換可能な 2 つの Hermitian operator に関しては更に次の重要な定理がある.

定理 :

もしも 2 つの演算子 A と B の固有関数として orthonormal な wavefunction の組 $\{\psi_i\}$ が得られるならば A と B とはお互いに交換可能である.

【証明】 :

ψ_i は A および B の固有関数であるから

$$A\psi_i = a_i\psi_i$$

$$B\psi_i = b_i\psi_i$$

ある任意の wavefunction φ を ψ_i で展開しよう.

$$\varphi = \sum_i c_i \psi_i$$

これに演算子 $[A, B]$ を作用させる.

$$\begin{aligned} [A, B]\varphi &= (AB - BA) \sum_i c_i \psi_i \\ &= \sum_i c_i (a_i b_i - b_i a_i) \psi_i = 0 \end{aligned}$$

すなわち,

$$[A, B] = 0$$

(証明終わり)

更に次の定理は非常に応用価値の大きいものである.

定理：

演算子 A と B が交換可能であり，かつ Hermitian であるとする．また， ψ_i および ψ_j は operator A の eigenfunction であり，その場合の eigenvalue をそれぞれ a_i および a_j とする．すなわち，

$$A\psi_i = a_i\psi_i$$

$$A\psi_j = a_j\psi_j$$

この場合， a_i と a_j とが等しくない限り積分 $\int \psi_i^* B\psi_j d\tau$ はゼロである．

【証明】：

$$\int \psi_i^* BA\psi_j d\tau = a_j \int \psi_i^* B\psi_j d\tau$$

一方，

$$\begin{aligned} & \int \psi_i^* BA\psi_j d\tau \\ &= \int \psi_i^* AB\psi_j d\tau \quad (\because [A, B] = 0) \\ &= \int (B\psi_j)(A^*\psi_i^*) d\tau \quad (\because A \text{ は Hermitian}) \\ &= a_i^* \int \psi_i^* B\psi_j d\tau \\ &= a_i \int \psi_i^* B\psi_j d\tau \quad (\because \text{Hermitian operator の eigenvalue は real}) \end{aligned}$$

従って

$$(a_i - a_j) \int \psi_i^* B\psi_j d\tau = 0$$

すなわち， $a_i \neq a_j$ ならば $\int \psi_i^* B\psi_j d\tau = 0$ である．

(証明終わり)

☆Problem 4.4.1

次の交換関数を証明せよ.

$$\text{a) } [AB, C] = [A, C]B + A[B, C] \quad (4.4.17)$$

$$\text{b) } [A, BC] = [A, B]C + B[A, C] \quad (4.4.18)$$

☆Problem 4.4.2

次に示す operator の組 A と B について commutator $[A, B]$ を求めよ. (作用するものは wavefunction であり, 当然 well-behaved であると考えよ.)

	A	B
(a)	$\frac{d}{dx}$	$\frac{d^2}{dx^2} + 2\frac{d}{dx}$
(b)	x	$\frac{d}{dx}$
(c)	$\frac{\partial}{\partial x}$	$\frac{\partial}{\partial y}$
(d)	$\frac{d^2}{dx^2}$	x
(e)	$\frac{d^2}{dx^2} - x$	$\frac{d}{dx} + x^2$



[Coffee Break] Commutator に関する joke

前にも引用した "A Random Walk in Science" という本の中の "Physics terms made easy" によると "Commutator" の意味として "A student who drives to school" と与えられている. この冗談分かるかな?

4.5 物理量の同時測定：不確定性原理

お互いに可換でない operator に対応する 2 つの物理量を同時に測定する場合の測定のばらつきを考えてみる。

定理：

2 つの物理量 a および b に対応する Hermitian operator A および B の commutator を iC とおく。すなわち

$$[A, B] = iC$$

この場合、ある normalized wavefunction ψ で表される粒子の集合についての A の測定値 a および B の測定値 b の標準偏差の大きさ δa および δb は次式のように制限される。

$$\delta a \delta b \geq \frac{1}{2} \left| \int \psi^* C \psi d\tau \right|$$

この定理の証明は次のようにしてなされる。上述したように、2 つの operator A および B について

$$[A, B] = iC \tag{4.5.1}$$

とおく。虚数の i をつけたのは、 $[x, p_x] = i\hbar$ との類似性を考えたまでのことである。こ

こである wavefunction ψ を考えるが、 ψ は必ずしも A や B の eigenfunction とは限らない。 a および b を独立に測定する場合の平均値 $\langle A \rangle$ および $\langle B \rangle$ は

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \int \psi^* A \psi d\tau \\ \langle B \rangle &= \int \psi^* B \psi d\tau \end{aligned} \tag{4.5.2}$$

測定値のばらつきを考える時、平均値からのばらつきを考えるのが便利である。そこで次のような operator として ΔA および ΔB を定義する。

$$\begin{aligned} \Delta A &= A - \langle A \rangle \\ \Delta B &= B - \langle B \rangle \end{aligned} \tag{4.5.3}$$

ΔA と ΔB との交換関係が A と B とのそれと同じであることは次のようにして簡単に

分かる。(ΔA および ΔB は単なる数であるから, どんな operator とも可換である.)

$$\begin{aligned} [\Delta A, \Delta B] &= [A - \langle A \rangle, B - \langle B \rangle] \\ &= [A, B] - [\langle A \rangle, B] - [A, \langle B \rangle] + [\langle A \rangle, \langle B \rangle] \\ &= [A, B] \\ &= iC \end{aligned} \tag{4.5.4}$$

さて, 次のような積分 I を考える.

$$I = \int |(\alpha \Delta A - i \Delta B) \psi|^2 d\tau \tag{4.5.5}$$

ここで α は任意の実数. 当然

$$I \geq 0 \tag{4.5.6}$$

である. 又, 式(4.5.5)の integrand は次のような意味である.

$$\begin{aligned} |(\alpha \Delta A - i \Delta B) \psi|^2 &= \{(\alpha \Delta A - i \Delta B) \psi\}^* \{(\alpha \Delta A - i \Delta B) \psi\} \\ &= \{(\alpha \Delta A + i \Delta B) \psi^*\} \{(\alpha \Delta A - i \Delta B) \psi\} \end{aligned} \tag{4.5.7}$$

【註】:

積分は "integral", 被積分関数は "integrand" である. どうも integrand を integral と同じだと思っている学生さんが多いようなので, 注意してほしい.

operator A および B は Hermitian である (なぜならそれらは物理量に相当するから) 従って式(4.5.7)の integral は次のようになる.

$$\begin{aligned} I &= \alpha \int (\Delta A^* \psi^*) (\alpha \Delta A - i \Delta B) \psi d\tau + i \int (\Delta B^* \psi^*) (\alpha \Delta A - i \Delta B) \psi d\tau \\ &= \alpha \int (\psi^* \Delta A) (\alpha \Delta A - i \Delta B) \psi d\tau + i \int \psi^* \Delta B (\alpha \Delta A - i \Delta B) \psi d\tau \\ &= \int \psi^* (\alpha \Delta A + i \Delta B) (\alpha \Delta A - i \Delta B) \psi d\tau \end{aligned} \tag{4.5.8}$$

【註】:

Hermitian operator に関する式(4.2.2)を変形した式である $\int (A\psi)^* \phi d\tau = \int \psi^* A\phi d\tau$ を用いている. この式も Hermitian operator の定義式ともみなされる.)

更に, I を次のように展開する.

$$\begin{aligned}
I &= \int \psi^* \left\{ \alpha^2 (\Delta A)^2 + (\Delta B)^2 - i\alpha (\Delta A \Delta B) + i\alpha (\Delta B \Delta A) \right\} \psi d\tau \\
&= \left\langle \alpha^2 (\Delta A)^2 + (\Delta B)^2 - i\alpha [\Delta A, \Delta B] \right\rangle \\
&= \alpha^2 \left\langle (\Delta A)^2 \right\rangle + \alpha \langle C \rangle + \left\langle (\Delta B)^2 \right\rangle
\end{aligned} \tag{4.5.9}$$

これは α という real の数についての 2 次方程式である. α の値によらず式(4.5.6)が成り立つためには, すなわち, 式(4.5.9)が正であるためには 2 次方程式(4.5.9)の判別式が負でなければならない.

$$\langle C \rangle^2 - 4 \left\langle (\Delta A)^2 \right\rangle \left\langle (\Delta B)^2 \right\rangle \leq 0 \tag{4.5.10}$$

すなわち

$$\left\langle (\Delta A)^2 \right\rangle \left\langle (\Delta B)^2 \right\rangle \geq \frac{1}{4} \langle C \rangle^2 \tag{4.5.11}$$

ここで左辺の平均値は式(4.5.3)を用いて次のように表される.

$$\begin{aligned}
\left\langle (\Delta A)^2 \right\rangle &= \left\langle (A - \langle A \rangle)^2 \right\rangle \\
&= \left\langle A^2 - 2A \langle A \rangle + \langle A \rangle^2 \right\rangle \\
&= \left\langle A^2 \right\rangle - 2 \langle A \rangle^2 + \langle A \rangle^2 \\
&= \left\langle A^2 \right\rangle - \langle A \rangle^2
\end{aligned}$$

これは A^2 の測定値, すなわち物理量 a^2 の測定に関する標準偏差である. この平方根を δa と表す. δa は測定値 a のばらつきを表す尺度で root mean square deviation と言われる.

$$\delta a = \sqrt{\left\langle A^2 \right\rangle - \langle A \rangle^2} \tag{4.5.12}$$

とおくと

$$\left\langle (\Delta A)^2 \right\rangle = (\delta a)^2$$

同様に

$$\delta b = \sqrt{\left\langle B^2 \right\rangle - \langle B \rangle^2} \tag{4.5.13}$$

とおくと

$$\left\langle (\Delta B)^2 \right\rangle = (\delta b)^2$$

となる. かくして, 次式を得る.

$$\delta a \delta b \geq \frac{1}{2} \langle C \rangle \quad (4.5.14)$$

このようにして定理が証明された。この式は物理量 a と b を同時測定する場合の不確定性を示すもので、一般に「不確定性原理」と言われている。

不確定性原理の具体例のうちでもっとも重要なものは、位置と運動量の測定に関するものである。この場合、 $A = x$ (x は「 x を掛ける」という operator), $B = p_x$ (p_x は x 方向の運動量 operator) とおくと、すでに学習したように

$$[x, p_x] = i\hbar \quad (4.5.15)$$

で式(4.5.1)の形となる。 $C = \hbar$, すなわち、 C は \hbar という数を掛けるという operator であるから、当然その期待値は $\langle C \rangle = \hbar$ である。かくして

$$\delta x \delta p_x \geq \frac{1}{2} \hbar \quad (4.5.16)$$

という、よく知られた形の Heisenberg の不確定性原理 (uncertainty principle) が得られる。

もう 1 つ重要な uncertainty principle として次の式がある。

$$\delta E \delta t \geq \frac{1}{2} \hbar \quad (4.5.17)$$

すなわち、エネルギー E と時間 t の同時測定に不確定性があるということである。この式の導出は次のようにしてなされる。

まず、エネルギー E を与える演算子を求めなければいけない。時間に依存しない Schrödinger equation (3.2.11) と時間に依存する Schrödinger equation (4.3.1) との比較から

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (4.5.18)$$

という対応が得られる。時間を与える演算子というものはない。しかし類推からそれを t とおくことにしよう。そうすると E と t との交換関係は式(4.4.5)を用いて

$$[E, t] = \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, t \right] = i\hbar \quad (4.5.19)$$

となる. かくして式(4.5.17)が得られる.

一方, 式(4.5.17)は次のように考えても導出することが出来る.

$$E = \frac{p_x^2}{2m}$$

より

$$\delta E = \frac{p_x}{m} \delta p_x$$

であるが, ここで $\frac{p_x}{m}$ は速度であるから $\frac{\delta x}{\delta t}$ とおける. 従って

$$\delta E = \frac{\delta x}{\delta t} \delta p_x$$

すなわち

$$\delta E \delta t = \delta x \delta p_x$$

かくして式(4.5.16)との比較から式(4.5.17)が得られる.



[Coffee Break] Heisenberg も普通の人?

不確定性原理と共に不滅の名を残した Heisenberg はその他量子力学の分野で数々の優れた業績を残した天才であり, 凡人から見れば神様のようにも思えるが, その Heisenberg も, 鉛蓄電池の理論のことを何も知らないとかいう理由でミュンヘン大学で博士の学位を取得することに失敗したとか, 山を歩いていて, 渓谷に落っこちて, もう少して命を落すところだったという話を聞くと, やっぱりこの人も人間だったのかという親しみを感じさせる. もっとも, 谷に落ちたことであの有名な論文が書けたということはやはり凡人とは違うということか.

He 原子の電子状態の理論を扱ったことで有名な Egil A. Hylleraas が, "Reminiscences from Early Quantum Mechanics of Two-Electron Atoms" という思い出話を Reviews of Modern Physics の Vol. 35, p.421 (1963) に書いている. この話の中に Heisenberg のことが載っている. 面白いのでその部分を全て以下に抄録する.

Heisenberg, perhaps the most wonderful of Sommerfeld's "Wunderkinder" had not succeeded in acquiring a doctor's degree in Munich. The main reason for this misfortune is said to be some unnecessary stubbornness, together with a complete lack of

knowledge of the theory of the lead accumulator. Max Born obviously did not pay so much attention to the lead accumulator, so in a very short time Heisenberg found himself a doctor of Georgia Augusta University of Göttingen. Then he felt a deep desire for complete freedom and went to Norway, walking in the mountains for several weeks entirely alone and with no connection with his family. This might have cost him his life. One day, when trying to pass a stream, he fell into the water and had a very narrow escape. Back in some hotel he wrote his famous paper. How much the cold bath may have contributed to clearing his mind, I cannot tell.

☆Problem 4.5.1

Heisenberg の uncertainty principle は、ある思考実験のモデルを用いて導出している場合がよく教科書でみかけられる。例えば Eyring, Walter, Kimball の "Quantum Chemistry" では、顕微鏡で位置と運動量を観測する場合を扱っている。この方法を学習し、上記の結果と比較してみよ。特に式(4.5.16)の結果とどう異なるか？

☆Problem 4.5.2

次の各場合、2つの物理量は同時に正確に測定可能か否か、理由を述べて判断せよ。

- (a) 座標と運動エネルギー
- (b) x 座標と y 方向の運動量
- (c) x 座標と y 座標
- (d) x 方向の運動量と y 方向の運動量

☆Problem 4.5.3

- (a) 電子の位置が 100 pm 以内の精度で分かっている場合の速度の不確定性を求めよ。
- (b) 電子の速度が 1 mm/s 以内の精度で分かっている場合の位置の不確定性を求めよ。

☆Problem 4.5.4

- (a) プロトンの位置が 100 pm 以内の精度で分かっている場合の速度の不確定性を求めよ。
- (b) プロトンの速度が 1 mm/s 以内の精度で分かっている場合の位置の不確定性を求めよ。

☆Problem 4.5.5

エネルギーの不確定さが、波数単位で a) 1000 cm^{-1} , b) 1 cm^{-1} , c) 10^{-3} cm^{-1} の場

合のそれぞれについて，時間の不確定性を求めよ．

CHAPTER 05

角運動量

古典力学の世界でも、惑星の軌道運動や剛体の回転運動を論ずる時に角運動量が重要な物理量であるが、量子力学の世界では角運動量はより重要である。特に、量子力学の化学への応用の面を考えると、もっとも基本的な化学種である水素原子の波動関数を論ずる場合、角運動量は重要でかつ基本的な物理量である。

こういうことで、量子力学の勉強に、角運動量の問題を避けて通るわけにはいかない。しかし、しばしば、物理的イメージがはっきりしないうちにややこしい数式をいじくらなくてはいけないので、このあたりで量子力学の勉強が嫌になってしまう学生諸君が多いことも事実である。まあ、量子力学の面白さを理解するための最初の関門が角運動量の問題とも言えよう。ここを過ぎると、後は急に楽になるから、なんとかしてがんばって勉強してもらいたい。

なお、角運動量に関しては、おいおい明らかにしていくが、量子力学または量子化学の教科書の多くで、実に重要な間違いを犯している。本章での扱いは、大筋において、他の教科書と似ているが、肝心な所は、きちんとおさえて、厳密に取り扱っているつもりである。他の教科書と比べながら注意深く学習してほしいと願っている。

5.1 角運動量演算子の交換関係

角運動量演算子はすでにChapter 4で導入した。念のために再び表しておく。

$$\begin{aligned}L_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\L_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\L_z &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)\end{aligned}\tag{5.1.1}$$

L_x, L_y, L_z を成分とする vector (L_x, L_y, L_z) を \mathbf{L} と書くことにしよう。すなわち

$$\mathbf{L} = iL_x + jL_y + kL_z\tag{5.1.2}$$

L_x, L_y, L_z などの間の交換関係を調べよう。任意の関数 $\psi(x, y, z)$ に、例えば、 L_x と L_y の

積を作用してみる。

$$\begin{aligned} L_x L_y \psi &= (-i\hbar)^2 \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(z \frac{\partial \psi}{\partial x} - x \frac{\partial \psi}{\partial z} \right) \\ &= (-i\hbar)^2 \left(y \frac{\partial \psi}{\partial x} + yz \frac{\partial^2 \psi}{\partial z \partial x} - xy \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} - z^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial x} + zx \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial z} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} L_y L_x \psi &= (-i\hbar)^2 \left(z \frac{\partial \psi}{\partial x} - x \frac{\partial \psi}{\partial z} \right) \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ &= (-i\hbar)^2 \left(x \frac{\partial \psi}{\partial y} + xz \frac{\partial^2 \psi}{\partial z \partial y} - xy \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} - z^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} + yz \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial z} \right) \end{aligned}$$

従って

$$\begin{aligned} (L_x L_y - L_y L_x) \psi &= -(i\hbar)^2 \left(y \frac{\partial \psi}{\partial x} - x \frac{\partial \psi}{\partial y} \right) \\ &= i\hbar (-i\hbar) \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi \\ &= i\hbar L_z \psi \end{aligned}$$

ψ は任意であるから $L_x L_y - L_y L_x = i\hbar L_z$ でなければならない。他の組み合わせについても

同様であって、commutatorを用いて書くと次式のようになる。

$$\begin{aligned} [L_x, L_y] &= i\hbar L_z \\ [L_y, L_z] &= i\hbar L_x \\ [L_z, L_x] &= i\hbar L_y \end{aligned} \tag{5.1.3}$$

☆Problem 5.1.1

$$\mathbf{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \tag{5.1.4}$$

とした時、 \mathbf{L}^2 は L_x, L_y, L_z のいずれとも commutable, すなわち

$$[\mathbf{L}^2, L_x] = [\mathbf{L}^2, L_y] = [\mathbf{L}^2, L_z] \tag{5.1.5}$$

となることを証明せよ。

Hint : operator A, B, C について一般的に成り立つ次式を用いると便利である.

$$[A+B, C] = (A+B)C - C(A+B) = [A, C] + [B, C] \quad (5.1.6)$$

$$[AB, C] = ABC - ACB + ACB - CAB = A[B, C] + [A, C]B \quad (5.1.7)$$

5.2 角運動量演算子の極座標による表現

直交座標 x, y, z の代わりに極座標 polar coordinate r, θ, ϕ がしばしば用いられる.

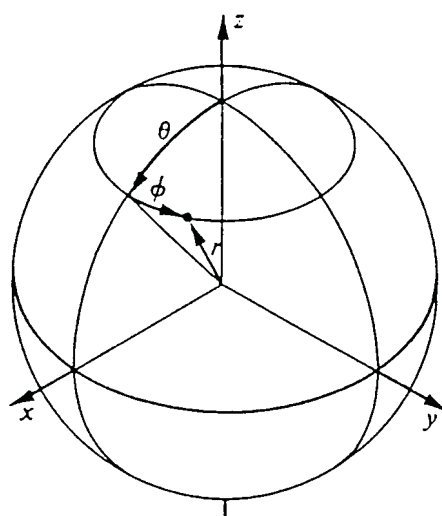


図 5.2.1
極座標

両座標間の変換は、図 5.2.1 から明らかなように

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \quad (5.2.1)$$

となる. 逆の変換は

$$\begin{aligned} r^2 &= x^2 + y^2 + z^2 \\ \cos \theta &= \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \end{aligned} \quad (5.2.2)$$

$$\tan \phi = \frac{y}{x}$$

これらより次の関係が得られる.

$$\begin{aligned}\frac{\partial r}{\partial x} &= \frac{\partial \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{\partial x} = \frac{x}{r} = \sin \theta \cos \phi \\ \frac{\partial r}{\partial y} &= \frac{\partial \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{\partial y} = \frac{y}{r} = \sin \theta \sin \phi \\ \frac{\partial r}{\partial z} &= \frac{\partial \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{\partial z} = \frac{z}{r} = \cos \theta\end{aligned}\tag{5.2.3}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial \theta}{\partial x} &= \frac{1}{-\sin \theta} \frac{\partial \cos \theta}{\partial x} = \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \\ \frac{\partial \theta}{\partial y} &= \frac{1}{-\sin \theta} \frac{\partial \cos \theta}{\partial y} = \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \\ \frac{\partial \theta}{\partial z} &= \frac{1}{-\sin \theta} \frac{\partial \cos \theta}{\partial z} = -\frac{\sin \theta}{r}\end{aligned}\tag{5.2.4}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial \phi}{\partial x} &= \cos^2 \phi \frac{\partial \tan \phi}{\partial x} = -\frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \\ \frac{\partial \phi}{\partial y} &= \cos^2 \phi \frac{\partial \tan \phi}{\partial y} = \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \\ \frac{\partial \phi}{\partial z} &= \cos^2 \phi \frac{\partial \tan \phi}{\partial z} = 0\end{aligned}\tag{5.2.5}$$

従って

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ &= \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{r} \frac{\sin \phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}\end{aligned}\tag{5.2.6}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial y} &= \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ &= \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r} \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}\end{aligned}\tag{5.2.7}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial z} &= \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ &= \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}\end{aligned}\tag{5.2.8}$$

これらの式を式(5.1.1)に代入することによって次の式を得る.

$$\begin{aligned}
L_x &= -i\hbar \left(-\sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \\
L_y &= -i\hbar \left(\cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \\
L_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi}
\end{aligned}
\tag{5.2.9}$$

また

$$\mathbf{L}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin\phi} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right\}
\tag{5.2.10}$$

☆Problem 5.2.1

式(5.2.9)式を確かめよ.

☆Problem 5.2.2

式(5.2.9)および式(5.2.10)を用いて式(5.1.5)の commutation relation が成り立つことを確かめよ.

5.3 角運動量演算子の固有関数と固有値

角運動量演算子 L_x, L_y, L_z はお互いに可換でないから、これらすべてに共通な固有関数は一般には存在しない. しかし, 式(5.1.5)で見たように, L_x, L_y, L_z はいずれも \mathbf{L}^2 と可換であるから, これら3つのうちのいずれか1つと \mathbf{L}^2 との共通な固有関数は存在する. L_x, L_y, L_z の中のどれを選んでもいいので, ここでは L_z を選ぶことにしよう. すなわち,

$$[L_z, \mathbf{L}^2] = 0
\tag{5.3.1}$$

に着目して, L_z と \mathbf{L}^2 両者に共通な固有関数を定義しよう. この固有関数を $Y_{\ell, m}$ と表すことにする. そして \mathbf{L}^2 に対する固有値を k_ℓ とし, L_z についての固有値を k_m とする.

すなわち

$$L^2 Y_{\ell,m} = k_{\ell} Y_{\ell,m} \quad (5.3.2)$$

$$L_z Y_{\ell,m} = k_m Y_{\ell,m} \quad (5.3.3)$$

式(5.3.2)を書き直して

$$(L_x^2 + L_y^2 + L_z^2) Y_{\ell,m} = k_{\ell} Y_{\ell,m} \quad (5.3.4)$$

また, 式(5.3.3)に更に L_z を作用して

$$L_z^2 Y_{\ell,m} = k_m^2 Y_{\ell,m} \quad (5.3.5)$$

辺々引き算をして

$$(L_x^2 + L_y^2) Y_{\ell,m} = (k_{\ell} - k_m^2) Y_{\ell,m} \quad (5.3.6)$$

かくして, $Y_{\ell,m}$ は L^2 , L_z および $L_x^2 + L_y^2$ の固有関数になっていることが分かる. L_x お

よび L_y はいずれも Hermitian であるからその固有値は real である. 従って $L_x^2 + L_y^2$ の固有値は負にはならない. すなわち

$$k_{\ell} \geq k_m^2 \quad (5.3.7)$$

さて, ここで新しく, operator L_+ および L_- を定義する.

$$\begin{aligned} L_+ &= L_x + iL_y \\ L_- &= L_x - iL_y \end{aligned} \quad (5.3.8)$$

これと L_z との交換関係より次式を得る.

$$[L_z, L_+] = [L_z, L_x] + i[L_z, L_y] \quad (5.3.9)$$

$$[L_z, L_-] = [L_z, L_x] - i[L_z, L_y] \quad (5.3.10)$$

式(5.1.3)の交換関係と式(5.3.9)より

$$L_z L_+ = L_+ (L_z + \hbar) \quad (5.3.11)$$

$Y_{\ell,m}$ に式(5.3.11)の両辺を作用する.

$$\begin{aligned} L_z L_+ Y_{\ell,m} &= L_+ (L_z + \hbar) Y_{\ell,m} \\ &= (k_m + \hbar) L_+ Y_{\ell,m} \end{aligned} \quad (5.3.12)$$

このことから、(a) $L_+ Y_{\ell,m}$ は L_z の固有関数であり、その固有値は $k_m + \hbar$ であるか、または、(b) $L_+ Y_{\ell,m}$ はゼロであるか、のいずれかであるといえる。

同じように、式(5.3.10)より

$$L_z L_- = L_- (L_z - \hbar) \quad (5.3.13)$$

この両辺を $Y_{\ell,m}$ に作用する。

$$\begin{aligned} L_z L_- Y_{\ell,m} &= L_- (L_z - \hbar) Y_{\ell,m} \\ &= (k_m - \hbar) L_- Y_{\ell,m} \end{aligned} \quad (5.3.14)$$

従って、(a) $L_- Y_{\ell,m}$ は L_z の固有関数でその固有値は $k_m - \hbar$ であるか、または、(b) $L_- Y_{\ell,m}$ はゼロであるか、のいずれかである。

上述したように L_z は L^2 と可換である。従って $L_+ Y_{\ell,m}$ も $L_- Y_{\ell,m}$ も、いずれも L^2 の固有関数であり、その固有値は k_ℓ である。このように、 L^2 と L_z の固有関数の系列が存在する。ここで L^2 に関する固有値はすべて k_ℓ であり、 L_z に関する固有値は

$$\dots, k_m - 2\hbar, k_m - \hbar, k_m, k_m + \hbar, k_m + 2\hbar, \dots \quad (5.3.15)$$

である。この系列は両側で途絶える。というのは、式(5.3.7)が示すように L_z についての固有値の二乗は k_ℓ よりも小さいからである。そこで、 L_z の固有値の下限を $k_{m_{\min}}$ 、そ

の時の固有関数を $Y_{\ell,m_{\min}}$ としよう。すなわち

$$L_z Y_{\ell,m_{\min}} = k_{m_{\min}} Y_{\ell,m_{\min}} \quad (m \text{ の下限}) \quad (5.3.16)$$

同様に、 L_z の固有値の上限を $k_{m_{\max}}$ 、その時の固有関数を $Y_{\ell,m_{\max}}$ としよう。

$$L_z Y_{\ell,m_{\max}} = k_{m_{\max}} Y_{\ell,m_{\max}} \quad (m \text{ の上限}) \quad (5.3.17)$$

さて、この上限の固有関数 $Y_{\ell,m_{\max}}$ に L_+ を作用したものを、 $L_+ Y_{\ell,m_{\max}}$ を考えよう。上述し

たように (a) $L_+ Y_{\ell, m_{\max}}$ は L_z の固有関数でありその固有値は $k_{m_{\max}} + \hbar$ であるか、または

(b) $L_+ Y_{\ell, m_{\max}}$ はゼロであるか、のいずれかである。 $k_{m_{\max}}$ が L_z の固有値の最大と決めた

のであるから、それよりも大きな、 $k_{m_{\max}} + \hbar$ が固有値となるはずはない。 すなわち (a)

はあり得ない。 従って (b) が成り立たなければならない。 すなわち

$$L_+ Y_{\ell, m_{\max}} = 0 \quad (5.3.18)$$

全く同じようにして

$$L_- Y_{\ell, m_{\min}} = 0 \quad (5.3.19)$$

を得る。

次に式(5.3.18)に L_- を作用する。

$$\begin{aligned} L_- L_+ Y_{\ell, m_{\max}} &= (L_x - iL_y)(L_x + iL_y) Y_{\ell, m_{\max}} \\ &= \{L_x^2 + L_y^2 + i(L_x L_y - L_y L_x)\} Y_{\ell, m_{\max}} \\ &= (L_x^2 + L_y^2 - \hbar L_z) Y_{\ell, m_{\max}} \\ &= (\mathbf{L}^2 - L_z^2 - \hbar L_z) Y_{\ell, m_{\max}} \\ &= (k_\ell - k_{m_{\max}}^2 - \hbar k_{m_{\max}}) Y_{\ell, m_{\max}} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (5.3.20)$$

ここで上から3行目の式では式(5.1.3)を用いている。 従って

$$k_\ell = k_{m_{\max}}^2 + \hbar k_{m_{\max}} \quad (5.3.21)$$

全く同じように、式(5.3.19)に L_+ を作用する。

$$\begin{aligned} L_+ L_- Y_{\ell, m_{\min}} &= (L_x + iL_y)(L_x - iL_y) Y_{\ell, m_{\min}} \\ &= \{L_x^2 + L_y^2 - i(L_x L_y - L_y L_x)\} Y_{\ell, m_{\min}} \\ &= (L_x^2 + L_y^2 + \hbar L_z) Y_{\ell, m_{\min}} \\ &= (\mathbf{L}^2 - L_z^2 + \hbar L_z) Y_{\ell, m_{\min}} \\ &= (k_\ell - k_{m_{\min}}^2 + \hbar k_{m_{\min}}) Y_{\ell, m_{\min}} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (5.3.22)$$

これより

$$k_\ell = k_{m_{\min}}^2 - \hbar k_{m_{\min}} \quad (5.3.23)$$

式(5.3.21)と式(5.3.23)より

$$k_{m_{\max}}^2 + \hbar k_{m_{\max}} = k_{m_{\min}}^2 - \hbar k_{m_{\min}} \quad (5.3.24)$$

すなわち

$$(k_{m_{\max}} + k_{m_{\min}})(k_{m_{\max}} - k_{m_{\min}} + \hbar) = 0 \quad (5.3.25)$$

$k_{m_{\max}} > k_{m_{\min}}$ と仮定したわけであるから上式の2番目の括弧内がゼロになることはない。

従って

$$k_{m_{\max}} = -k_{m_{\min}} \quad (5.3.26)$$

式(5.3.15)に着目すると、 $k_{m_{\max}} - k_{m_{\min}}$ は \hbar の整数倍であることが分かる。この整数を 2ℓ

とおこう。ここで $\ell=0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$ である。従って、式(5.3.26)を用いて

$$\begin{aligned} k_{m_{\max}} &= \ell\hbar \\ k_{m_{\min}} &= -\ell\hbar \end{aligned} \quad (5.3.27)$$

を得る。 k_m の値は、上式で示された上限と下限の間にあるわけで、当然

$$k_m = m\hbar \quad (-\ell \leq m \leq +\ell) \quad (5.3.28)$$

ℓ が整数ならば m も整数であり、 ℓ が半整数ならば m も半整数ということになる。更に、式(5.3.21)または式(5.3.23)より

$$k_\ell = \ell(\ell+1)\hbar^2$$

を得る。かくして、式(5.3.2)および式(5.3.3)の k_ℓ および k_m が求まったわけである。ま

とめると、

$$L^2 Y_{\ell,m} = \ell(\ell+1)\hbar^2 Y_{\ell,m} \quad (5.3.29)$$

$$L_z Y_{\ell,m} = m\hbar Y_{\ell,m} \quad (5.3.30)$$

この結果は、交換関係のみによって得られたものである。従って、角運動量と同様な

交換関係を示すどんな演算子についても同様な結果が得られる。非常に基本的で、かつ、重要な式であるから、上の2つの式は記憶しておくことが必要である。

5.4 角運動量演算子の作用

式(5.3.30), すなわち

$$L_z Y_{\ell,m} = m\hbar Y_{\ell,m} \quad (5.4.1)$$

は、 $Y_{\ell,m}$ に対する L_z の作用を示したものである。では、 L_x や L_y (または L_+ や L_-) を作用したらどうなるであろうか? それはまだ求めていないので以下で考えてみる。

式(5.3.14)で示したように、 $L_- Y_{\ell,m}$ は L_z の固有関数であり、その固有値は m が許される最低の値 $-\ell$ である場合を除いて $(m-1)\hbar$ である。(式(5.3.14)の k_m は $m\hbar$ であることはすでに示した。) L_z についての固有値が $m\hbar$ であるような関数を $Y_{\ell,m}$ と定義して来たわけであるから、固有値が $(m-1)\hbar$ であるような関数は $Y_{\ell,m-1}$ またはその定数倍である。従ってこの定数を N_- とおいて

$$L_- Y_{\ell,m} = N_- Y_{\ell,m-1} \quad (m \neq -\ell) \quad (5.4.2)$$

となる。 N_- は、 $Y_{\ell,m}$ (当然 $Y_{\ell,m-1}$ も) が規格化されていなければならないという条件から求める。そのために、式(5.4.2)の両辺で、その complex conjugate をとり全空間について積分する。

$$\int (L_- Y_{\ell,m})^* (L_- Y_{\ell,m}) d\tau = N_-^* N_- \int Y_{\ell,m}^* Y_{\ell,m} d\tau = N_-^* N_- \quad (5.4.3)$$

L_x および L_y は Hermitian であることを用いて上の式を書き直す。

$$\begin{aligned}
N_-^* N_- &= \int (L_- Y_{\ell,m})^* (L_- Y_{\ell,m}) d\tau \\
&= \int \{(L_x - iL_y) Y_{\ell,m}\}^* \{(L_x - iL_y) Y_{\ell,m}\} d\tau \\
&= \int Y_{\ell,m} L_x^* \{(L_x - iL_y) Y_{\ell,m}\}^* d\tau - i \int Y_{\ell,m} L_y^* \{(L_x^* + iL_y^*) Y_{\ell,m}^*\} d\tau \\
&= \int Y_{\ell,m} \{L_x^*{}^2 + L_y^*{}^2 + i(L_x^* L_y^* - L_y^* L_x^*)\} Y_{\ell,m}^* d\tau
\end{aligned} \tag{5.4.4}$$

この式の complex conjugate を取る .

$$\begin{aligned}
N_- N_-^* &= \int Y_{\ell,m}^* \{L_x^2 + L_y^2 - i(L_x L_y - L_y L_x)\} Y_{\ell,m} d\tau \\
&= \int Y_{\ell,m}^* \{L^2 - L_z^2 + \hbar L_z\} Y_{\ell,m} d\tau \\
&= \{\ell(\ell+1) - m^2 + m\} \hbar^2 \\
&= \{\ell(\ell+1) - m(m-1)\} \hbar^2
\end{aligned} \tag{5.4.5}$$

かくして

$$N_- = \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)} \hbar \exp(i\gamma_{\ell,m}) \tag{5.4.6}$$

または

$$L_- Y_{\ell,m} = \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)} \hbar \exp(i\gamma_{\ell,m}) Y_{\ell,m-1} \tag{5.4.7}$$

ここで $\gamma_{\ell,m}$ は任意の実数であり, 式(5.4.5)から決めることは出来ない. 式(5.4.2)で式

(5.3.19)を考慮して m が最低の値, すなわち, $m = -\ell$ の時を除外してある. しかし, 式(5.4.7)の右辺は $m = -\ell$ でゼロになるので, 式(5.3.19)を包含していることになる.

全く同様にして

$$L_+ Y_{\ell,m} = \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m+1)} \hbar \exp(i\delta_{\ell,m}) Y_{\ell,m+1} \tag{5.4.8}$$

が得られるが, それは諸君の演習にしておこう (Problem 5.4.1). ここで $\delta_{\ell,m}$ は任意の実数である.

式(5.4.7)および式(5.4.8)に表れる実数, $\gamma_{\ell,m}$ と $\delta_{\ell,m}$ は任意の実数であるから, どういうふうにしてもいい. どう決めてもいいので, ここではすべての ℓ, m について $\gamma_{\ell,m} = 0, \delta_{\ell,m} = 0$ とおくことにする. そうすると, 式(5.4.7)と式(5.4.8)をまとめて

$$L_{\pm} Y_{\ell,m} = \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m\pm 1)} \hbar Y_{\ell,m\pm 1} \tag{5.4.9}$$

と表せる.

このように, すべての ℓ および m について $\gamma_{\ell,m} = 0$ および $\delta_{\ell,m} = 0$ とおいて係数 N_+ と N_- を実数にとったのは, 可能ないくつかの選択のうちの 1 つにすぎない. この段階では, 任意の実数をゼロとおいたのであるから, もちろん, それでかまわないわけである. しかし, 次に $Y_{\ell,m}$ の関数形を具体的に求める段階ではこのことは重要であり, かなりちゃんと考えていく必要がある.

☆Problem 5.4.1

式(5.4.8)を導出せよ.

5.5 球関数

$Y_{\ell,m}$ を定義する角運動量演算子(5.2.9)および(5.2.10)はいずれも, polar coordinate において, r 一定の球面上で θ , ϕ の関数に作用してこれを同じ球面上の関数に変換する. ということによって $Y_{\ell,m}$ は球関数 spherical function と言われる. では $Y_{\ell,m}$ の具体的な形を求めてみよう.

$Y_{\ell,m}$ は θ と ϕ の関数であるので, 次のように θ だけの関数 $\Theta_{\ell,m}(\theta)$ と ϕ だけの関数 $\Phi_m(\phi)$ の積で表されると仮定する.

$$Y_{\ell,m}(\theta, \phi) = \Theta_{\ell,m}(\theta) \Phi_m(\phi) \quad (5.5.1)$$

そして

$$L_z Y_{\ell,m}(\theta, \phi) = m\hbar Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \quad (5.5.2)$$

において, 左辺の L_z に polar coordinate を用いた式(5.2.9)

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (5.5.3)$$

を用いる.

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \{ \Theta_{\ell,m}(\theta) \Phi_m(\phi) \} = m\hbar \{ \Theta_{\ell,m}(\theta) \Phi_m(\phi) \} \quad (5.5.4)$$

すなわち

$$\frac{\partial}{\partial \phi} \Phi_m(\phi) = im\Phi_m(\phi) \quad (5.5.5)$$

この微分方程式の解は

$$\Phi_m(\phi) = N \exp(im\phi) \quad (5.5.6)$$

である。 N は規格化の条件より求める。 $\Phi_m(\phi)$ は一価でなければならないから、

$$\Phi_m(\phi) = \Phi_m(\phi + 2\pi) \quad (5.5.7)$$

または

$$e^{im\phi} = e^{im(\phi+2\pi)} \quad (5.5.8)$$

すなわち

$$e^{i2\pi m} = 1 \quad (5.5.9)$$

これは m が整数の時のみ成り立つ。 normalization condition より

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m(\phi)^* \Phi_m(\phi) d\phi = N^2 \int_0^{2\pi} d\phi = 1 \quad (5.5.10)$$

すなわち

$$N = \sqrt{\frac{1}{2\pi}}$$

かくして $\Phi_m(\phi)$ は

$$\Phi_m(\phi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{im\phi} \quad (5.5.11)$$

と求まった。

次に $\Theta_{\ell,m}(\theta)$ の形を求めてみよう。式(5.2.9)より

$$L_+ = \hbar e^{i\phi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (5.5.12)$$

であるが、これを

$$Y_{\ell,\ell}(\theta, \phi) = \Theta_{\ell,\ell}(\theta) \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{i\ell\phi} \quad (5.5.13)$$

に作用する。すなわち

$$\left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \Theta_{\ell,\ell}(\theta) e^{i\ell\phi} = 0 \quad (5.5.14)$$

これより

$$\frac{d}{d\theta} \Theta_{\ell,\ell}(\theta) - \ell \cot \theta \Theta_{\ell,\ell}(\theta) = 0 \quad (5.5.15)$$

または

$$\frac{d\Theta_{\ell,\ell}(\theta)}{\Theta_{\ell,\ell}(\theta)} = \ell \frac{\cos \theta}{\sin \theta} d\theta \quad (5.5.16)$$

両辺を積分して

$$\ln \Theta_{\ell,\ell}(\theta) = \ell \ln \sin \theta + \text{constant} \quad (5.5.17)$$

または

$$\Theta_{\ell,\ell}(\theta) = N_{\ell,\ell} \sin^\ell \theta \quad (5.5.18)$$

ここで, normalization factor $N_{\ell,\ell}$ を求めるにあたり, polar coordinate における微小体積は

$$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (5.5.19)$$

であることに注目して

$$\frac{1}{N_{\ell,\ell}^2} = \int_0^\pi \sin^{2\ell} \theta \sin \theta d\theta \quad (5.5.20)$$

となる. ここで部分積分を用い,

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \sin^{2\ell} \theta \sin \theta d\theta &= \left[-\sin^{2\ell} \theta \cos \theta \right]_0^\pi + 2\ell \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin^{2\ell-1} \theta d\theta \\ &= 2\ell \int_0^\pi \sin^{2\ell-1} \theta d\theta - 2\ell \int_0^\pi \sin^{2\ell+1} \theta d\theta \end{aligned}$$

となるが, 1行目の左辺と2行目の第2項を整理して

$$\int_0^\pi \sin^{2\ell+1} \theta d\theta = \frac{2\ell}{2\ell+1} \int_0^\pi \sin^{2\ell-1} \theta d\theta \quad (5.5.21)$$

結局, normalization factor (5.5.20)は

$$\frac{1}{N_{\ell,\ell}^2} = \frac{2\ell}{2\ell+1} \int_0^\pi \sin^{2\ell-1} \theta d\theta \quad (5.5.22)$$

となるが, この式に式(5.5.21)を更に $\ell-1$ 回繰り返して用いる. そうすることによって

$$\frac{1}{N_{\ell,\ell}^2} = \frac{2\ell(2\ell-2)(2\ell-4)\cdots}{(2\ell+1)(2\ell-1)(2\ell-3)\cdots} \int_0^\pi \sin\theta d\theta = \frac{2(2^\ell \ell!)^2}{(2\ell+1)!} \quad (5.5.23)$$

$N_{\ell,\ell}$ は上式の逆数の平方根に、二乗すると 1 になる何らかの phase factor を掛けたものであるが、ここではその phase factor を、後からの便宜のために $(-1)^\ell$ とおく。結局、式(5.5.18)は

$$\Theta_{\ell,\ell}(\theta) = (-1)^\ell \sqrt{\frac{(2\ell+1)!}{2}} \frac{1}{2^\ell \ell!} \sin^\ell \theta \quad (5.5.24)$$

このようにして、 $\Theta_{\ell,m}(\theta)$ のうち、 m の最大な場合の $\Theta_{\ell,\ell}(\theta)$ の形が求まった。 m が ℓ より小さい場合には、 $Y_{\ell,\ell}(\theta,\phi)$ から始まって L_- を何回か作用していけばよい。すなわち、式(5.4.9)に、 L_- の polar coordinate による表示を用いて

$$\begin{aligned} L_- Y_{\ell,m}(\theta,\phi) &= \hbar e^{-i\phi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) Y_{\ell,m}(\theta,\phi) \\ &= \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)} \hbar Y_{\ell,m-1}(\theta,\phi) \end{aligned} \quad (5.5.25)$$

を用いればよい。この方法で $Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$ および $\Theta_{\ell,m}(\theta)$ の一般式を求めることは可能であり、多くの教科書（例えば Condon, Shortley "The Theory of Atomic Spectra", page 52）に与えられている。しかし、一般式を求めるのはいささか面倒でもあるから、むしろ ℓ と m の具体的な値を入れて上述の方法で求めてみるのが楽かもしれない。以下に二三の例を示そう。

☆Exercise 5.5.1

$\Theta_{0,0}(\theta)$ および $Y_{0,0}(\theta,\phi)$ を求めよ。

【解】：

式(5.5.24)で $\ell = 0$ とおいて

$$\Theta_{0,0}(\theta) = \sqrt{\frac{1}{2}}$$

従って

$$Y_{0,0}(\theta, \phi) = \Theta_{0,0}(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

☆Exercise 5.5.2

$\Theta_{1,m}(\theta)$ および $Y_{1,m}(\theta, \phi)$ を $m=1, 0, -1$ について求めよ.

【解】:

式(5.5.24)に $l=1$ を代入して

$$\Theta_{1,1}(\theta) = -\sqrt{\frac{3}{4}} \sin \theta$$

従って

$$Y_{1,1}(\theta, \phi) = -\sqrt{\frac{3}{4}} \sin \theta \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{i\phi}$$

次に, 式(5.5.25)を用いて

$$e^{-i\phi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \left(-\sqrt{\frac{3}{4}} \sin \theta \right) \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{i\theta} = \sqrt{2} Y_{1,0}(\theta, \phi)$$

すなわち

$$Y_{1,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta \sqrt{\frac{1}{2\pi}}$$

または

$$\Theta_{1,0}(\theta) = \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta$$

$Y_{1,-1}(\theta, \phi)$ および $\Theta_{1,-1}(\theta)$ を求めるために上で求めた $Y_{1,0}(\theta, \phi)$ に更に L_- を作用する.

$$e^{-i\phi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta \sqrt{\frac{1}{2\pi}} = \sqrt{2} Y_{1,-1}(\theta, \phi)$$

すなわち

$$Y_{1,-1}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4}} \sin \theta \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{-i\phi}$$

または

$$\Theta_{1,-1}(\theta) = \sqrt{\frac{3}{4}} \sin \theta$$

このようにして求めた $\Theta_{l,m}(\theta)$ を, $l=1, 2, 3$ について表 5.5.1 にまとめておく. 更に,

念のため $Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$ についても表 5.5.2 にまとめておく.

これらの関数はこれからいろいろなところに出て来ることになるが、特に化学を学習する者にとっては水素原子の波動関数で頻繁に使うことになる.

表 5.5.1 $\Theta_{\ell,m}(\theta)$ の具体的表現 ($\ell = 0, 1, 2, 3$)

$\ell = 0$
$\Theta_{0,0}(\theta) = \sqrt{\frac{1}{2}}$
$\ell = 1$
$\Theta_{1,0}(\theta) = \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta$
$\Theta_{1,\pm 1}(\theta) = \mp \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$
$\ell = 2$
$\Theta_{2,0}(\theta) = \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
$\Theta_{2,\pm 1}(\theta) = \mp \frac{\sqrt{15}}{2} \sin \theta \cos \theta$
$\Theta_{2,\pm 2}(\theta) = \frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta$
$\ell = 3$
$\Theta_{3,0}(\theta) = \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{2}} (2 \cos^3 \theta - 3 \sin^2 \theta \cos \theta)$
$\Theta_{3,\pm 1}(\theta) = \mp \frac{\sqrt{21}}{4\sqrt{2}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1)$
$\Theta_{3,\pm 2}(\theta) = \frac{\sqrt{105}}{4} \sin^2 \theta \cos \theta$
$\Theta_{3,\pm 3}(\theta) = \mp \frac{\sqrt{35}}{4\sqrt{2}} \sin^3 \theta$

表 5.5.2 $Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$ の具体的表現 ($\ell = 0, 1, 2, 3$)

$\ell = 0$
$Y_{0,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
$\ell = 1$
$Y_{1,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$ $Y_{1,\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}\pi} \sin \theta \exp(\pm i\phi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{x \pm iy}{r}$
$\ell = 2$
$Y_{2,0}(\theta, \phi) = \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{3z^2 - 1}{r^2}$ $Y_{2,\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2}\pi} \sin \theta \cos \theta \exp(\pm i\phi) = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \frac{z(x \pm iy)}{r^2}$ $Y_{2,\pm 2}(\theta, \phi) = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2}\pi} \sin^2 \theta \exp(\pm i2\phi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \frac{(x \pm iy)^2}{r^2}$

$$\ell = 3$$

$$Y_{3,0}(\theta, \phi) = \frac{\sqrt{7}}{4\sqrt{\pi}} (2 \cos^3 \theta - 3 \sin^2 \theta \cos \theta) = \sqrt{\frac{7}{16\pi}} \frac{z(5z^2 - 3r^2)}{r^3}$$

$$Y_{3,\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \frac{\sqrt{21}}{8\sqrt{\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) \exp(\pm i\phi) = \mp \sqrt{\frac{21}{64\pi}} \frac{(x \pm iy)(5z^2 - r^2)}{r^3}$$

$$Y_{3,\pm 2}(\theta, \phi) = \frac{\sqrt{105}}{4\sqrt{2\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta \exp(\pm i2\phi) = \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \frac{z(x \pm iy)^2}{r^3}$$

$$Y_{3,\pm 3}(\theta, \phi) = \mp \frac{\sqrt{35}}{8\sqrt{\pi}} \sin^3 \theta \exp(\pm i3\phi) = \mp \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \frac{(x \pm iy)^3}{r^3}$$

☆Problem 5.5.1

$Y_{2,m}(\theta, \phi)$ および $\Theta_{2,m}(\theta)$ をすべての可能な m について求めよ.

☆Problem 5.5.2

$Y_{3,m}(\theta, \phi)$ および $\Theta_{3,m}(\theta)$ をすべての可能な m について求めよ.

☆Problem 5.5.3

次の演算を行え.

a)

$$L_x Y_{1,1}(\theta, \phi) =$$

$$L_x Y_{1,0}(\theta, \phi) =$$

$$L_x Y_{1,-1}(\theta, \phi) =$$

b)

$$L_y Y_{1,1}(\theta, \phi) =$$

$$L_y Y_{1,0}(\theta, \phi) =$$

$$L_y Y_{1,-1}(\theta, \phi) =$$

☆Problem 5.5.4

p_x, p_y, p_z を次のように定義する.

$$p_x = -\sqrt{\frac{1}{2}} \{Y_{1,1}(\theta, \phi) - Y_{1,-1}(\theta, \phi)\}$$

$$p_y = \sqrt{\frac{1}{2}} i \{Y_{1,1}(\theta, \phi) + Y_{1,-1}(\theta, \phi)\}$$

$$p_z = Y_{1,0}(\theta, \phi)$$

(ここで p_x, p_y, p_z はそれぞれ関数 x, y, z と同等であることを確かめよ.)

$$\begin{bmatrix} \ell_x & \ell_y & \ell_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix}$$

の演算を行ない結果は p_x, p_y, p_z を用いて表せ.

☆Problem 5.5.5

$Y_{1,1}(\theta, \phi), Y_{1,0}(\theta, \phi), Y_{1,-1}(\theta, \phi)$ は L^2 の固有関数でお互いに縮退している. L^2 と L_x とは可換であり (式(5.1.5)) 又, どちらもエルミート演算子であるから, Section 4.4 で学習した定理により, L^2 および L_x の両者に共通な eigenfunction が存在する. この

eigenfunction を $Y_{1,1}(\theta, \phi), Y_{1,0}(\theta, \phi), Y_{1,-1}(\theta, \phi)$ の線形結合として表わせ. (ヒント:

Section 4.4 で学習したこと, および Exercise 4.4.1 を参考にして 3 次の matrix の対角化を行えばよい. Problem 5.5.3 の結果も必要)

☆Problem 5.5.6

上の問題と同様に考えて、 L^2 および L_y の両者に共通な **eigenfunction** を求めよ。(注：この場合係数が複素数となるので **normalization** の場合気をつけること)



[Coffee Break] 波動関数の **phase factor** に関するポピュラーな間違い

$\Theta_{\ell,m}(\theta)$ の具体的な形で注意すべきことが 2 つある。1 つは式(5.5.24)から分かるように、 $\Theta_{\ell,\ell}(\theta)$ は $(-1)^\ell$ という **phase factor** を持つように定義されているということである。すなわち、 ℓ が奇数の時 $\Theta_{\ell,\ell}(\theta)$ には負の符号がつくことになる。もう 1 つは m が正の場合と負の場合との関係である。一般式の形で求めることは省略したが、

$$\Theta_{\ell,m}(\theta) = (-1)^m \Theta_{\ell,-m}(\theta)$$

という関係にある。すなわち m が奇数の場合には $\Theta_{\ell,m}(\theta)$ と $\Theta_{\ell,-m}(\theta)$ とは符号が反対になるわけである。どうしてこういう **phase factor** がつくのであろうか？それは式(5.4.7)や式(5.4.8)で **phase factor** の $\gamma_{\ell,m}$ や $\delta_{\ell,m}$ をゼロとおいたことの結果なのである。 ℓ や m の値にかかわらず式(5.4.9)を用いるとすると、どうしても上のような **phase factor** が必要となって来る。このような **phase** のとり方は、古く、Condon と Shortley が歴史に残る名著である "The Theory of Atomic Structure" でとっている方法であり、しばしば Condon-Shortley の **phase** と言われる。

一方、全く異なった **phase factor** を取ることは可能ではある。例えば、 $\Theta_{\ell,m}(\theta) = \Theta_{\ell,-m}(\theta)$ になるように式(5.4.7)および式(5.4.8)の $\gamma_{\ell,m}$ や $\delta_{\ell,m}$ を決めることは出来る。しかし、その場合には、それぞれの ℓ および m について異なった **phase factor** を用いなければいけないので、式(5.4.9)が複雑な形となり面倒に思える。

量子化学の教科書の多くがこの点で致命的な間違いを犯している。例えば L_\pm の作用については式(5.4.9)の形を採用していながら、 $Y_{\ell,m}(\theta,\phi) = Y_{\ell,-m}(\theta,\phi)$ としている場

合がしばしばあるのである。例えば, Eyring, Walter, Kimball 著の"Quantum Chemistry"では, page 47 でこの lecture note と同じく $\Theta_{\ell,\ell}(\theta)$ に $(-1)^\ell$ という phase factor をつけているにもかかわらず, 奇妙なことに page 59 の表ではこの factor が除かれている。そして又, page 58 には $\Theta_{\ell,m}(\theta) = \Theta_{\ell,-m}(\theta)$ という矛盾した式さえ与えている。こういうことで, page 59 の表では ℓ が奇数, m が正の奇数の項の符号が間違っていて与えられている。この間違いは, いろいろな所に重要な間違いを引き起こすことになるので注意を要する。

この問題の重要性をよりはっきりさせるために具体的な例をあげてみよう。この lecture note で取り上げた Condon-Shortley 流と, Eyring, Walter, Kimball の"Quantum Chemistry"で用いられている Eyring-Walter-Kimball 流 (仮にそう名付けた) とを, $\Theta_{1,m}(\theta)$ の 3 つの関数で比べてみよう。

	Condon-Shortley 流	Eyring-Walter-Kimball 流
$\Theta_{1,+1}(\theta)$	$-\sqrt{\frac{3}{4}} \sin \theta$	$+\sqrt{\frac{3}{4}} \sin \theta$
$\Theta_{1,0}(\theta)$	$+\sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta$	$+\sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta$
$\Theta_{1,-1}(\theta)$	$+\sqrt{\frac{3}{4}} \sin \theta$	$+\sqrt{\frac{3}{4}} \sin \theta$

このように, $\Theta_{1,+1}(\theta)$ において 2 つの流儀で符号が反対になっている。少々くどいかもしれないが, それぞれの流儀について球関数 $Y_{1,m}(\theta, \phi)$ を書き下してみよう。

	Condon-Shortley 流	Eyring-Walter-Kimball 流
$Y_{1,1}(\theta, \phi)$	$-\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi}$	$+\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi}$
$Y_{1,0}(\theta, \phi)$	$+\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$	$+\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
$Y_{1,-1}(\theta, \phi)$	$+\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi}$	$+\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi}$

この2つの流儀で $Y_{1,0}(\theta, \phi)$ はどちらも同じ式で表されるから、この式に L_+ を作用することによって、式(5.4.9)すなわち

$$L_+ Y_{1,0}(\theta, \phi) = \sqrt{2\hbar} Y_{1,1}(\theta, \phi)$$

が成り立つかどうかを吟味してみよう。 L_+ はすでに式(5.5.12)で

$$L_+ = \hbar e^{i\phi} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$

となることが分かっているのでそれを用いる。

では実際に計算してみよう。

$$\begin{aligned} L_+ Y_{1,0}(\theta, \phi) &= \hbar e^{i\phi} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\ &= \hbar e^{i\phi} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{d \cos \theta}{d \theta} \\ &= \hbar e^{i\phi} \sqrt{\frac{3}{2}} (-\sin \theta) \\ &= -\sqrt{2\hbar} \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi} \end{aligned}$$

すなわち、Condon-Shortley の phase を用いる限り

$$L_+ Y_{1,0}(\theta, \phi) = \sqrt{2\hbar} Y_{1,1}(\theta, \phi)$$

の式が成り立つ。

しかし、Eyring-Walter-Kimball 流の phase を用いると、 L_+ の作用は

$$L_+ Y_{1,0}(\theta, \phi) = -\sqrt{2\hbar} Y_{1,1}(\theta, \phi)$$

と定義しなければいけないことが分かる。これは式(5.4.9)の一般式と矛盾する。すなわち、式(5.4.9)が l や m の値にかかわらず成り立つのは Condon-Shortley 流のみである。もしも Eyring-Walter-Kimball 流の phase を用いるなら、式(5.4.9) (すなわち、Eyring, Walter, Kimball の著書では p.46 の式(3.133)) は使えないのである。

少々くどいような気もするが、非常によくある間違いの例として原子の3つの p 関数のことを問題としよう。原子の波動関数において $l=1$ の3つの波動関数は p 軌道と言われる。(このことについては Chapter 9 で詳しく学習する。) この3つの p 軌道として、 $Y_{1,1}(\theta, \phi)$, $Y_{1,0}(\theta, \phi)$, および $Y_{1,-1}(\theta, \phi)$ の3つがあるがこのうち $Y_{1,1}(\theta, \phi)$ と

$Y_{1,-1}(\theta, \phi)$ は複素数となっている。wavefunction が複素数でも一向に差し支えないが、我々はしばしば実数の wavefunction を使いたい気になる(そうすると例えばグラフに描く時などに便利である、などの理由で)。それで $Y_{1,1}(\theta, \phi)$ と $Y_{1,-1}(\theta, \phi)$ との線形結合をとって実数の wavefunction を作ることがよくある。こうして作られた wavefunction は1つは関数 x と、もう1つは関数 y と同じ形になるのでそれらを p_x および p_y と名付ける。 $Y_{1,0}(\theta, \phi)$ はもともと実数で関数 z と同じ形なので p_z と名付けられている。

wavefunction を実数とするような linear combination の取り方は上述した Condon-Shortley 流と Eyring-Walter-Kimball 流で異なり次のようになることは容易に分かるであろう。

	Condon-Shortley 流	Eyring-Walter-Kimball 流
p_x	$\sqrt{\frac{1}{2}} \{-Y_{1,+1}(\theta, \phi) + Y_{1,-1}(\theta, \phi)\}$	$\sqrt{\frac{1}{2}} \{Y_{1,+1}(\theta, \phi) + Y_{1,-1}(\theta, \phi)\}$
p_y	$\sqrt{\frac{1}{2}} i \{Y_{1,+1}(\theta, \phi) + Y_{1,-1}(\theta, \phi)\}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}} i \{Y_{1,+1}(\theta, \phi) - Y_{1,-1}(\theta, \phi)\}$
p_z	$Y_{1,0}(\theta, \phi)$	$Y_{1,0}(\theta, \phi)$

このように phase の取り方によって linear combination の形が異なるわけであるが、こ

のことに気がつかずに悩む研究者が沢山いるので注意が必要である。

このような間違いは、Eyring の教科書以外にもかなり沢山ある。教科書の間違いをあげてあら探しをする気持ちは毛頭ないが、間違った式に基づいて、後でいろいろな矛盾に遭遇して悩む学生や研究者が多いので、注意を喚起する意味で間違いのある教科書を以下に羅列しておく。

- L. Pauling, E. G. Wilson, Jr., "Introduction to Quantum Mechanics With Application to Chemistry", (1935), page 134.
- W. Kauzman, "Quantum Chemistry" (1957), page 730.
- A. K. Chandra, "Introduction to Quantum Chemistry" (1974), page 41.
- L. I. Schiff, "Quantum Mechanics" 2nd edition (1955), page 73.
- D. A. McQuarrie, "Quantum Chemistry" (1983), page 216.

一方、次にあげる教科書では、正しい phase factor が取られているので、安心して結果を用いて大丈夫と思う。

- E. U. Condon, G. H. Shortley "The Theory of Atomic Spectra" (1935), page 52.
- A. S. Davydov, "Quantum Mechanics" (English Translation) (1965), page 22.
- C. J. Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory" (1962), page 19.

最後に引用した Ballhausen の本の 19 頁の脚注では、特に phase の取り方について注意をしなければいけない、と次のように述べている。

A very important point is the choice of phase for the spherical harmonics

$Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$. We shall always use the Condon-Shortley "natural choice of phase"; a

factor of -1 for positive odd values of m . Thus, $Y_{\ell,m}(\theta,\phi) = (-1)^m Y_{\ell,-m}(\theta,\phi)$.

This is a point to be carefully checked every time a formula from a different book is used; many hours of work have been spent in order to find mistakes in signs due to such errors.

全くこの通りである。私自身も Ballhausen と同じく、このことで痛い目にあっている。このような経験を照らしてみると、間違った phase を平気で教科書に書いている人は、おそらく 1 回も自分で計算をしないで、どっかの本から写して来たのであろうとしか思えない。

Condon, Shortley も、もちろん phase の取り方による混乱があることは重々承知していて、上述の著書の 53 頁の脚注で次のように述べている。

This question of phase choice has caused some confusion with regard to the

relative phases of the matrix components of angular momentum and of electrostatic interaction. See the discussion by Ufford and Shortley, Phys. Rev. Vol. 42, 167 (1932).

上で引用した教科書以外でもいろいろと間違いがあるので十分に気を付けなくてはならない。例えば、P. W. Atkins の "Molecular Quantum Mechanics" (second edition) では page 66 の表では Condon-Shortley の正しい phase が取られている。しかし、すぐその後で page 75 で p_x と p_y を定義する場合には Eyring-Walter-Kimball 流の間違った phase に基づく定義式をもちいている。多分この著者は自分で計算することなしに色々な本から寄せ集めて来たのであろう。それでこんなおかしなことが起こってしまうのである。これらの例から分かるように phase に関してはまず間違っていると思っで自分で納得いくまで計算してみることが大切である。



[Let's play with Mathematica] 球関数の Mathematica による表現

Mathematica には球関数 $Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$ が SphericalHarmonicY という内部関数として定義されているので便利である。例えば、 $Y_{1,m}(\theta,\phi)$ を $m=-1$ から $m=+1$ まですべてプリントしようという時には以下のようにする。

```
Do[Print[SphericalHarmonicY[1,m,theta,phi]],{m,-1,+1}]
```

直ちに以下のような結果が得られる。上から $m=-1, 0, +1$ の順である。

```
-I phi      3
E          Sqrt[----] Sin[theta]
           2 Pi
-----
                2
```

$$\frac{3 \sqrt{\cos[\theta]} \text{Pi}}{2}$$

$$\frac{-e^{-i\phi} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta}{2} - \frac{e^{i\phi} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta}{2}$$

上の、Mathematica が出力した式の意味は明らかとは思いますが、念のためこの結果を通常の式で表すと次のようになる。

$$\frac{e^{-i\phi} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta}{2} - \frac{e^{i\phi} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta}{2}$$

この結果が正しいことは表 5.5.2 と比較するまでもなく明らかである。うれしいことに Condon-Shortley の phase を用いている。

上の例からも分かると思うが、Mathematica では自然対数の底の e を大文字の「E」で、また、円周率の π を「Pi」という内部定数として定義している。

5.6 角運動量の合成

前節で学習した角運動量は 1 つの粒子 (例えば電子) についてある値を持っている。もし系が 2 つの粒子から成っているとすると、それぞれの粒子について角運動量が定義されるが、この場合、系全体としての角運動量はどうなるであろうか。それを知る

にはそれぞれの角運動量を合成してみればよい。角運動量の合成の問題は、多電子系の原子や分子を扱う場合、または一電子系の原子における軌道角運動量とスピン角運動量（後で学習する）の相互作用などいたる所用いられる。本節では、2つの角運動量の合成の問題を学習する。

2つの角運動量ベクトル \mathbf{L}_1 と \mathbf{L}_2 を考えよう。 \mathbf{L}_1 については L_1^2 の固有値が

$l_1(l_1+1)\hbar^2$ 、 L_{1z} の固有値が $m_1\hbar$ であるとする。 \mathbf{L}_2 についても同様に、 L_2^2 の固有値が

$l_2(l_2+1)\hbar^2$ 、 L_{2z} の固有値が $m_2\hbar$ であるとする。 \mathbf{L}_1 の成分、 \mathbf{L}_2 の成分それぞれについて

では、式(5.1.3)の交換関係が成り立つことは当然である。

$$\begin{aligned} [L_{1x}, L_{1y}] &= i\hbar L_{1z} \\ [L_{1y}, L_{1z}] &= i\hbar L_{1x} \\ [L_{1z}, L_{1x}] &= i\hbar L_{1y} \end{aligned} \tag{5.6.1}$$

$$\begin{aligned} [L_{2x}, L_{2y}] &= i\hbar L_{2z} \\ [L_{2y}, L_{2z}] &= i\hbar L_{2x} \\ [L_{2z}, L_{2x}] &= i\hbar L_{2y} \end{aligned} \tag{5.6.2}$$

全角運動量 (total angular momentum) \mathbf{L} を定義する。

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2 \tag{5.6.3}$$

ここで \mathbf{L} は当然、式(5.1.2)で定義したように3つの成分の合成からなるベクトルである。

$$\mathbf{L} = iL_x + jL_y + kL_z \tag{5.6.4}$$

式(5.6.3)と式(5.6.4)より

$$\begin{aligned} L_x &= L_{1x} + L_{2x} \\ L_y &= L_{1y} + L_{2y} \\ L_z &= L_{1z} + L_{2z} \end{aligned} \tag{5.6.5}$$

L^2 については式(5.6.4)より

$$\begin{aligned} L^2 &= \mathbf{L} \cdot \mathbf{L} \\ &= L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \end{aligned} \tag{5.6.6}$$

一方、式(5.6.3)より

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^2 &= (\mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2) \cdot (\mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2) \\ &= \mathbf{L}_1^2 + \mathbf{L}_2^2 + \mathbf{L}_1 \mathbf{L}_2 + \mathbf{L}_2 \mathbf{L}_1 \end{aligned} \quad (5.6.7)$$

\mathbf{L}_1 と \mathbf{L}_2 は当然お互いに commutable である。(一方の粒子についての演算が他方の粒子には及ばない) 従って、式(5.6.7)は

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^2 &= \mathbf{L}_1^2 + \mathbf{L}_2^2 + 2\mathbf{L}_1 \mathbf{L}_2 \\ &= \mathbf{L}_1^2 + \mathbf{L}_2^2 + 2(L_{1x}L_{2x} + L_{1y}L_{2y} + L_{1z}L_{2z}) \end{aligned} \quad (5.6.8)$$

以下、全角運動量の成分 L_x , L_y , L_z についても、式(5.1.3)のような通常の変換関係が成り立つことを示そう。例えば L_x と L_y については

$$\begin{aligned} [L_x, L_y] &= [L_{1x} + L_{2x}, L_{1y} + L_{2y}] \\ &= [L_{1x}, L_{1y} + L_{2y}] + [L_{2x}, L_{1y} + L_{2y}] \\ &= [L_{1x}, L_{1y}] + [L_{1x}, L_{2y}] + [L_{2x}, L_{1y}] + [L_{2x}, L_{2y}] \end{aligned} \quad (5.6.9)$$

ここで、すべての \mathbf{L}_1 の成分がすべての \mathbf{L}_2 の成分と交換可能であるから、式(5.6.9)の3行目の第2項と第3項はゼロである。従って

$$\begin{aligned} [L_x, L_y] &= [L_{1x}, L_{1y}] + [L_{2x}, L_{2y}] \\ &= i\hbar L_{1z} + i\hbar L_{2z} \\ &= i\hbar L_z \end{aligned} \quad (5.6.10)$$

他の成分についても全く同様の計算が成り立つ。すなわち、(式(5.6.10)をもまとめて)

$$\begin{aligned} [L_x, L_y] &= i\hbar L_z \\ [L_y, L_z] &= i\hbar L_x \\ [L_z, L_x] &= i\hbar L_y \end{aligned} \quad (5.6.11)$$

のように、形式的には式(5.1.3)と全く同じ式が全角運動量についても成り立つことが示された。

全く同様に

$$[\mathbf{L}^2, L_x] = [\mathbf{L}^2, L_y] = [\mathbf{L}^2, L_z] = 0 \quad (5.6.12)$$

が成り立つが、証明は諸君の演習としておこう。(Problem 5.6.1)

式(5.6.12)が成り立つから、 \mathbf{L}^2 と、 \mathbf{L} の1つの成分(例えば L_z) の両方の演算子に

ついて共通の eigenfunction が存在することが分かる。(Section 4.4 の定理を参) Section 5.3 の議論は交換関係のみを用いて可能だったことに着目すると全く同様な手続きにより、 L^2 と L_z の固有値を決定することが出来る。式(5.3.29)および式(5.3.30)では1つの粒子についての L^2 の固有値を $l(l+1)\hbar^2$ 、 L_z の固有値を $m\hbar$ としたが、ここでは、特に全角運動量ということをはっきりと示すために、 l および m の代りに大文字の L および M を用いることにする。すなわち、演算子 L^2 についての固有値は $L(L+1)\hbar^2$ 、演算子 L_z についての固有値は $M\hbar$ とすることにしよう。(同じ L という記号が演算子に使われたり固有値を表す量子数に使われたりしているが混乱しないよう注意しよう。)

さて、我々がここで明らかにしたいことは (1) 全角運動量の量子数 L や M が、各粒子についての量子数 l_1, m_1, l_2, m_2 とどういう関係にあるか、ということ、および (2) 全角運動量についての固有関数が、各粒子についての固有関数とどういう関係にあるか、ということの2点である。

以下、notation を簡略化するために固有関数を表すのに、bracket notation を用いることにしよう。bracket notation で eigenfunction を表すには、その時その時で都合のよい表記を決めればよい。この節では以下次のような表記法を用いることにしよう。

operator L^2 についての eigenvalue が $l(l+1)\hbar^2$ 、operator L_z についての eigenvalue が $m\hbar$

(このことを以下本節では簡単のために、単に、量子数が l, m であるということにする。2つの量子数の並べ方の順序は上に述べた順序であることに決めておく) である

ような eigenfunction を $|l, m\rangle$ という記号で表し、これを ket と呼ぶ。そして、 $|l, m\rangle$ の

complex conjugate を $\langle l, m|$ と表し、これを bra と呼ぶ。Section 5.3 でこのような

wavefunction は球関数として表され、一般に $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ と書くことを学習したが、ここ

では wavefunction の具体的な関数形は問題としない。(このような bracket notation の利点は、重要な量である量子数が subscript としてではなく、はっきり示されることである。しかしながら、量子数の並べ方の順序とか関数形などについて、その都度きちんと定義しないと何のことか分からないという不便さはある)

このような bracket notation を用いると、各粒子についての eigenfunction は次のようになる。

$$L^2 \text{ および } L_z \text{ の eigenfunction : } |l_1, m_1\rangle$$

L_2^2 および L_{2z} の eigenfunction : $|\ell_2, m_2\rangle$

求むべき全系についての eigenfunction : $|L, M\rangle$

さて、次のような交換関係が容易に得られる。(Problem 5.6.2)

$$\begin{aligned} [L_1^2, L_x] &= [L_1^2, L_y] = [L_1^2, L_z] = [L_1^2, L^2] = 0 \\ [L_2^2, L_x] &= [L_2^2, L_y] = [L_2^2, L_z] = [L_2^2, L^2] = 0 \end{aligned} \quad (5.6.13)$$

この交換関係より、 L_1^2 , L_2^2 , L^2 , および L_z の 4 つの operator すべてに共通な eigenfunction があることが分かる。このことより eigenfunction $|L, M\rangle$ を、表示する量子数を 2 つ増やして $|\ell_1, \ell_2, L, M\rangle$ のような形で表すことにしよう。粒子 1 についての完全系 $|\ell_1, m_1\rangle$ のすべてと、粒子 2 についての完全系 $|\ell_2, m_2\rangle$ のすべてとのあらゆる可能な積 $|\ell_1, m_1\rangle |\ell_2, m_2\rangle$ は全系 (2 つの粒子系) についての完全系となるわけであるから、全系の eigenfunction $|\ell_1, \ell_2, L, M\rangle$ をこれらの complete set で展開することが出来る。

$$|\ell_1, \ell_2, L, M\rangle = \sum c(\ell_1, \ell_2, L, M; m_1, m_2) |\ell_1, m_1\rangle |\ell_2, m_2\rangle \quad (5.6.14)$$

$c(\ell_1, \ell_2, L, M; m_1, m_2)$ は展開係数である。式(5.6.14)の左辺は上述したように L_1^2 についての eigenfunction で eigenvalue は $\ell_1(\ell_1+1)\hbar^2$, また同時に、 L_2^2 についての

eigenfunction で eigenvalue は $\ell_2(\ell_2+1)\hbar^2$ 。従って、式(5.6.14)の展開においては ℓ_1 , ℓ_2 は左辺, 右辺同じ値しか取り得ない。従って式(5.6.4)の総和は m_1 および m_2 についてなされる。(展開係数 $c(\ell_1, \ell_2, L, M; m_1, m_2)$ のカッコの中で m_1 と m_2 のみをセミコロンの右

側に分けて書いたのはそのようなわけである) 更に、式(5.6.5)の 3 番目の式を用い、

$$m_1 + m_2 = M \quad (5.6.15)$$

であることが容易に証明出来よう (Problem 5.6.3)。全系についての

eigenfunction $|\ell_1, \ell_2, L, M\rangle$ を求めるには式(5.6.14)の係数 $c(\ell_1, \ell_2, L, M; m_1, m_2)$ がすべて

必要である。この係数は、Clebsch-Gordan coefficient とか Wigner coefficient などと呼ばれ(この両者を多少異なった意味で用いている場合もある), 多くの教科書や handbook などに表が与えられている。多くの大学の大型計算機センターの library program の中にもこの係数を求めるプログラムが登録されている。実用の段階ではこれらの表を用いるのが便利であるが, 教育の場では, それぞれの場合, 場合に自分で求めてみる必要があるであろう。ただし, この係数を求めることはここでは行わず, まず, とりあえず L と l_1, l_2 との関係を求めることを考えよう。

一般論に入る前に, 演習として, $l_1=1, l_2=2$ という具体例について考えてみよう。可能な m_1 の値は $m_1 = +1, 0, -1$ の 3 つ, 可能な m_2 の値は $m_2 = +2, +1, 0, -1, -2$ の 5 つ。もしも全系の quantum number を l_1, l_2, m_1, m_2 で表すとすると, 可能な組み合わせは $3 \times 5 = 15$ 通りあることになる。しかし上述したように, 全系の quantum number は l_1, l_2, L, M でもって表すことにしたわけである。この表記法においてもやはり同じ 15 通りの可能な組み合わせがあることになる。これら 15 通りの可能な組み合わせについて式(5.6.15)の M を表にしてみよう。

		m_2				
		+2	+1	0	-1	-2
m_1	+1	+3	+2	+1	0	-1
	0	+2	+1	0	-1	-2
	-1	+1	0	-1	-2	-3

この表から, 各 M の表れる頻度を表にすると次のようになる。

M の値	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3
頻度	1	2	3	3	3	2	1

この表から分かるように, M の最大値は 3 である。 M は L と $-L$ の値 ($M = L, L-1, L-2, \dots, -L$) を取るわけであるから, L の最大値は 3 ということが分かる。 $L=3$ については $M=3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$ の 7 つの値を取り得る。上記の表から $L=3$ の 7 つの組を引き差ると, 残りは次の表で表される。

M の値	+2	+1	0	-1	-2
頻度	1	2	2	2	1

残っている M の中で最大値は 2 である。これは $L=2$ の成分でなければならない。 $L=2$ については $M=2, 1, 0, -1, -2$ の 5 つの成分があるので、これらを再び上の表から差し引くと、残りは次の表のようになる。

M の値	+1	0	-1
頻度	1	1	1

これは明らかに、 $L=1$ の 3 つの成分 $M=1, 0, -1$ に相当する。以上のことから $l_1=1, l_2=2$ の合成として $L=3, 2, 1$ の値が得られることが分かった。

以上のことを一般的に取り扱ってみよう。 l_1 と l_2 の合成では $2l_1+1$ 通りの m_1 と $2l_2+1$ 通りの m_2 の組み合わせで $(2l_1+1)(2l_2+1)$ 通りの可能性がある。 m_1 の最大値は l_1 、 m_2 の最大値は l_2 であるから、 M の最大値は l_1+l_2 である。 M は L と $-L$ の値を取るわけであるから、 L の最大値はやはり l_1+l_2 である。2 番目に大きな M の値は l_1+l_2-1 であるが、これが現れる場合は 2 通りある。すなわち (a) $m_1=l_1-1, m_2=l_2$ および (b) $m_1=l_1, m_2=l_2-1$ の可能性がある。従って、(a)、(b) 2 つの linear combination が $L=l_1+l_2, M=l_1+l_2-1$ という状態と、 $L=l_1+l_2-1, M=l_1+l_2-1$ という状態を作ることになる。このような議論を続けていくと、 L の可能な値は $l_1+l_2, l_1+l_2-1, l_1+l_2-2, \dots, l_1+l_2-b$ ということになる。ただしここで l_1+l_2-b は L の最小値を示す。 b を決定するために、状態の数は $(2l_1+1)(2l_2+1)$ であるということに注目する。

$L=l_1+l_2-k$ という状態については $2(l_1+l_2-k)+1$ 個の可能な M の値がある。従って

$$\sum_{k=0}^b \{2(l_1+l_2-k)+1\} = (2l_1+1)(2l_2+1)$$

が成り立つ。従って

$$\sum_{k=0}^b (2l_1+2l_2+1) - 2 \sum_{k=0}^b k = (2l_1+1)(2l_2+1)$$

$$(b+1)(2l_1+2l_2+1) - b(b+1) = (2l_1+1)(2l_2+1)$$

すなわち

$$b^2 - 2(l_1 + l_2)b + 4l_1l_2 = 0 \quad (5.6.16)$$

この二次方程式の解は

$$b = 2l_1 \quad (5.6.17a)$$

および

$$b = 2l_2 \quad (5.6.17b)$$

である. 式(5.6.17a)の根については L の最小値は

$$L_{\min} = l_2 - l_1 \quad (5.6.18a)$$

また, 式(5.6.17b)の根については

$$L_{\min} = l_1 - l_2$$

もしも $l_1 = l_2$ なら $L_{\min} = 0$ で何の不都合もない. しかし, もし $l_1 \neq l_2$ の場合, 式(5.6.18)の2つの式のうちのどちらかは負の数となり, L の値としては採用出来ない. 従って,

$$L_{\min} = |l_1 - l_2| \quad (5.6.19)$$

と考えざるを得ない.

結局, 上の議論をまとめると, l_1 と l_2 の2つの角運動量の合成で得られる L は

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \dots, |l_1 - l_2| \quad (5.6.20)$$

ということになる. 最後の結果は非常に重要で, これからたびたび用いることになるはずである. 導出の方法は忘れてしまっても結果だけは覚えておく必要がある.



[Coffee Break] bra と ket

bra および ket という言葉は「括弧」を意味する **bracket** という単語から作られたものである. bra と ket を用いる notation は, 従って, "braket notation"ではなく"**bracket notation**"であることに注意しよう.

☆Exercise 5.6.1

$l_1 = 1, l_2 = 3$ の合成で得られるすべての状態を ket で示せ.

【答】

$|4,4\rangle, |4,3\rangle, |4,2\rangle, |4,1\rangle, |4,0\rangle, |4,-1\rangle, |4,-2\rangle, |4,-3\rangle, |4,-4\rangle,$
 $|3,3\rangle, |3,2\rangle, |3,1\rangle, |3,0\rangle, |3,-1\rangle, |3,-2\rangle, |3,-3\rangle,$
 $|2,2\rangle, |2,1\rangle, |2,0\rangle, |2,-1\rangle, |2,-2\rangle$

☆Problem 5.6.1

式(5.6.12)を証明せよ.

☆Problem 5.6.2

式(5.6.13)を証明せよ.

☆Problem 5.6.3

$L_z = L_{1z} + L_{2z}$ を式(5.6.14)の両辺に作用することにより式(5.6.15)を証明せよ.

CHAPTER 06

並進運動

ここから二三の章にわたって、いくつかの簡単な系について Schrödinger equation

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

を解いてみよう。化学の分野で現実遭遇する諸問題は複雑であるから、以下に述べるような理想化された簡単な系について Schrödinger equation を解いてみたところでしようがないかと思う人もいるかもしれない。しかし、一見複雑に見える化学の世界も、本質は単純なものであり、これからの二三の章で扱う基本的な問題は、すべて、複雑な現象を単純な系の組み合わせとして理解するのに大変役に立つものである。中には、多少数式がやっかいになる部分があるかもしれないが、気を抜かないで学習してほしい。

手始めとして、この章では並進運動を取り扱う。

6.1 一次元の自由粒子

1 個の粒子が外界から何の相互作用をも受けずに一次元の運動をしている系を考えよう。このように、potential を受けない粒子のことを自由粒子 (free particle) という言葉で表している。potential がいたる所でゼロであるから、Schrödinger equation は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad (6.1.1)$$

となる。ここで、一次元の運動の方向を x 方向とした。ここで x の変域は $-\infty \leq x \leq \infty$ である。式(6.1.1)の一般解は

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (6.1.2)$$

となることは、式(6.1.2)を式(6.1.1)に代入してみれば分かる。一方、

$$e^{ikx} = \cos kx + i \sin kx$$

に着目すると、式(6.1.2)の解は次式のように表される。

$$\psi = C \cos kx + D \sin kx \quad (6.1.3a)$$

または

$$\psi = A' \sin(kx + \delta) \quad (6.1.3b)$$

とも表される。いずれの式でも2つの未知数 (A と B または C と D または A' と δ) を含み、これらは境界条件より決めることになるが、それについてはちょっと後まわしとし、まず式(6.1.2)または式(6.1.3)の解を少々眺めてみよう。

まず、固有値 E はどんな値でも取り得るであろうか? もしも $E < 0$ であると k は imaginary の数となる。そうすると式(6.1.2)の ψ は $x = \pm\infty$ で発散してしまう。そのような関数は解とはなり得ない。従って、energy E は positive でなければいけないことが結論される。ただし、 x の範囲に全然制限がないために、 E は positive である限りどんな値でも取り得ることに注意すべきである。すなわち、energy は量子化していない。

次に、古典力学との対応で運動量を考えてみよう。古典力学では、自由に運動している粒子の運動量 p はエネルギー E と

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$$

という関係にある。また、式(6.1.2)に示したように

$$E = \frac{k^2\hbar^2}{2m}$$

である。これから、式(6.1.2)または式(6.1.3)の wavefunction で示される自由粒子の運動量は

$$p = k\hbar \tag{6.1.4}$$

のように表されることが分かる。

このことをもう少し詳しく見てみよう。まず、上の議論を反対の立場から進めてみると、「運動量 p をもつ自由粒子の wavefunction は式(6.1.2)または式(6.1.3)で表される」と言うことが出来る。次に、式(6.1.2)または式(6.1.3)の wavefunction で示される粒子は、ある特定の「波長」を持っている。このことは、特に式(6.1.3)より明らかであろう。

一般に、波長 λ の波は、 $\cos\frac{2\pi x}{\lambda}$ または $\sin\frac{2\pi x}{\lambda}$ で表されることを思い浮かべると、

式(6.1.3)で表される粒子の波長は $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ ということになる。すなわち、運動量 $p = k\hbar$

を持つ粒子の波長は $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ である。従って運動量と波長とは

$$p = \frac{2\pi}{\lambda}\hbar = \frac{h}{\lambda}$$

という関係にあることが分かる。これは、すでに学習した de Broglie の関係式そのものである。

ではここで、式(6.1.2)の係数 A および B の意味を考えてみよう。仮に式(6.1.2)で $B = 0$ とおいたものを ψ_+ とおいて

$$\psi_+ = Ae^{ikx}$$

それに、運動量の operator

$$p_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

を作用してみよう。

$$p_x \psi_+ = -i\hbar \frac{d\psi_+}{dx} = k\hbar \psi_+$$

このように、 ψ_+ は momentum operator p_x の eigenfunction であり、その eigenvalue は $k\hbar$ である。次に、式(6.1.2)で $A=0$ としたものを ψ_- とおき、

$$\psi_- = Be^{-ikx}$$

に同じく momentum operator p_x を作用してみる。

$$p_x \psi_- = -i\hbar \frac{d\psi_-}{dx} = -k\hbar \psi_-$$

このように、 ψ_- は momentum operator の eigenfunction であり、その eigenvalue は $-k\hbar$ である。

ψ_+ も ψ_- も、どちらも momentum operator の eigenfunction であるが、eigenvalue の符号が異なる。すなわち、 ψ_+ および ψ_- はそれぞれ同じ大きさの運動量を持ってお互いに逆の方向に運動している粒子の wavefunction に相当する。このことは非常に重要なことである。というのは、このことによって我々は、ある運動量を持ち、ある方向に運動している粒子の wavefunction を直ちに書き下すことが出来るからである。

係数 A および B の意味はこれでかなりはっきりした。それらは粒子が如何に作られるか、ということによって決まる。すなわち、もし粒子が鉄砲から x 軸の正の方向に打ち出されれば $B=0$ である。反対に、 x 軸の負の方向に打ち出されれば $A=0$ である。図 6.1.1 に模式的に示してある。

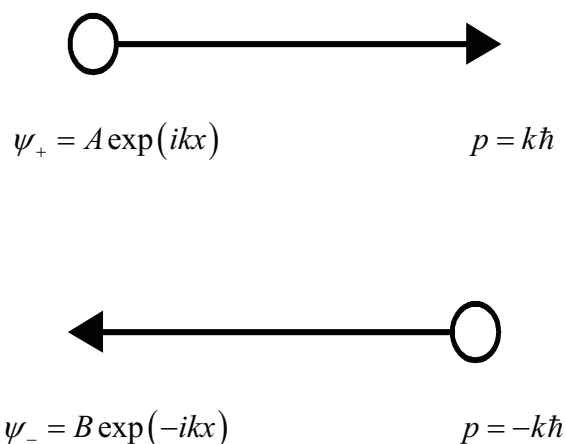


図 6.1.1
一定方向に運動する粒子の wavefunction

A および B の具体的な値を決定することがまだ残っている。これは **normalization condition** から決めるのであるが、実はここに問題がある。例えば A を決定するために

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_+^* \psi_+ dx = A^* A \int_{-\infty}^{+\infty} dx$$

を計算しようとする、 x の変域が $-\infty \leq x \leq +\infty$ であるので積分が発散してしまう。それで A を決めることが出来ない。そもそも、こういう場合は、関数が **well behaved** でないとして **wavefunction** には選ばないのが普通であるが、自由粒子の場合にはそうもいかない（他に **wavefunction** として選ぶ余地がない）ある種の **trick** を用いてこの困難を乗り越える。ここで我々は形式的に、 x 座標が例えば $x = -\frac{L}{2}$ から $x = +\frac{L}{2}$ まですら長さ L の範囲に限られていると考える。こうして **normalization condition**

$$A^* A \int_{-L/2}^{+L/2} dx = 1$$

より

$$A = \sqrt{\frac{1}{L}}$$

としておく。（ B についても同様に行う。）**wavefunction** を仮にこう決めておいて、物理量を計算すると多くの場合それが L に無関係に求まる。幸いにこうなった場合は、 x の変域を限ったことが形式的には表れないことになる。いつもうまくいくわけではないが、まあ大体、こんなふうにして **well behaved** でないことの困難を克服している。

さて、係数 A や B の意味は明らかとなったが、一般解である式(6.1.2)は何を意味す

るのであろうか。wavefunction の形をみれば、 x の正の方向の運動と負の方向の運動とが係数 A と B で決まる割合で重なったものということが分かる。特殊な場合として $A=B$ であれば

$$\psi = A(e^{ikx} + e^{-ikx}) = 2A \cos kx$$

となり、これは式(6.1.3)で $D=0$ とおいたものに相当する。右向きの運動と左向きの運動とが同じ重さで重ね合ったもの、すなわち定常波ということになる。

6.2 井戸型 potential 中の自由粒子 (一次元の箱の中の粒子)

Section 6.1 の延長として、今度は質量 m の粒子が x 軸上 $x=0$ と $x=L$ の間に限って運動し得る場合を考える。potential は $0 \leq x \leq L$ の範囲内でゼロ、その範囲外では $+\infty$ であると考え。すなわち

$$V(x) = \infty \quad L < x$$

$$V(x) = 0 \quad 0 \leq x \leq L$$

$$V(x) = \infty \quad x \leq 0$$

potential は図 6.2.1 に示すように井戸の形をしているので「井戸型 potential」と呼ばれる。この場合、無限に深い井戸を考えていることになる。又、ここで扱う問題は、以下の節で述べる箱の中の粒子の問題と似ていることから、しばしば「一次元の箱の中の粒子」という言い方をされ、どんな教科書でも必ず取り上げられる popular な問題である。

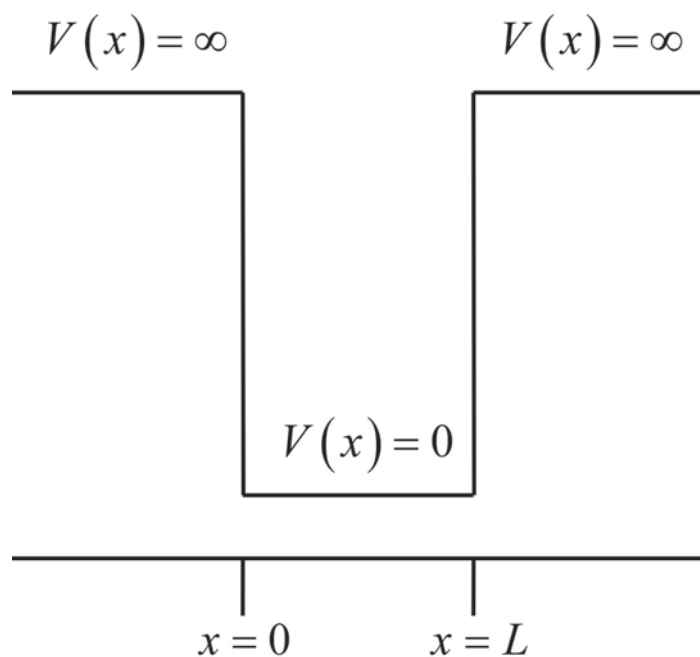


図 6.2.1 井戸型 potential

$0 \leq x \leq L$ の範囲内では, Schrödinger equation は当然式(6.1.1)と同じく

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad (6.2.1)$$

となる. 解は式(6.1.2)および式(6.1.3)と同様

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (6.2.2)$$

または

$$\psi = C \cos kx + D \sin kx \quad (6.2.3a)$$

または

$$\psi = A' \sin(kx + \delta) \quad (6.2.3b)$$

ここで k は式(6.1.4)と同様

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (6.2.4)$$

と示される. ここまでは, x の変域に制限がない free particle と同じであるが, ここから先が異なって来る. まず, 境界条件として, 許される領域の端, すなわち $x=0$ および $x=L$ で $\psi(x)=0$ でなければいけないという要請がある. $\psi(0)=0$ を式(6.2.3a)に

代入すると $C=0$ が得られる. 次に $\psi(L)=0$ を代入すると

$$\psi(L) = D \sin kL = 0 \quad (6.2.5)$$

式(6.2.5)の2つの解, $D=0$ または $\sin kL=0$ のうち, $D=0$ は明らかに trivial solution である. (すべての x について $\psi(x)=0$ となってしまうから.) 従って $\sin kL=0$ でなければならぬ. すなわち

$$kL = n\pi \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (6.2.6)$$

$n=0$ は同じく trivial solution を与えるので除いてある. 式(6.2.6)を式(6.2.4)に代入して

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} \quad (6.2.7)$$

を得る. n は整数であるから E はとびとびの値しか取り得ない. すなわち, energy は量子化している (quantized). n は量子数 (quantum number) と言われる. E は n の関数であるので n を E の subscript としてつけている. energy が量子化しているということは, そもそも Planck が仮説として導入したものであるが, ここで見たように, Schrödinger equation に境界条件を加味することにより自然に出て来ることは面白い. もっとも, このことで energy が量子化しているという Planck の仮説が「証明」されたわけではない. Schrödinger equation という仮説を採用するならばそこから自然に energy の量子化が導かれる, と言っているだけである. 1926年の論文で Schrödinger 自身, 次のように述べている.

"In this communication I wish to show that the usual rules of quantization can be replaced by another postulate (the Schrödinger equation) in which there occurs no mention of whole numbers. Instead, the introduction of integers arises in the same natural way as, for example, in a vibrating string, for which the number of nodes is integral. The new conception can be generalized, and I believe that it penetrates deeply into the true nature of the quantum rules."

さて, eigenvalue E_n に相当する wavefunction は,

$$\psi_n(x) = B \sin kx = B \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (6.2.8)$$

であるが, B は normalization condition

$$\int_0^L \psi_n(x)^* \psi_n(x) dx = 1 \quad (6.2.9)$$

より決定出来る. すなわち, 式(6.2.8)を式(6.2.9)に代入すると,

$$B^* B \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = 1 \quad (6.2.10)$$

定積分の部分は $\frac{L}{2}$ になるから

$$B^* B = \frac{2}{L}$$

従って δ を任意の実数として

$$B = \sqrt{\frac{2}{L}} e^{i\delta}$$

であるがどう選んでもよい δ をゼロとして

$$B = \sqrt{\frac{2}{L}} \quad (6.2.11)$$

とする。結局，wavefunction は

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}, \quad 0 \leq x \leq L \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (6.2.12)$$

ということになる。図 6.2.2 に E_n ， ψ_n ，および $|\psi_n|^2$ を n の小さい方から 4 つほどについて図示している。 n が大きくなるにつれて energy は n の二乗に比例して大きくなること，wavefunction は両端を含めて $n+1$ 個の node (節) があることが分かるであろう。

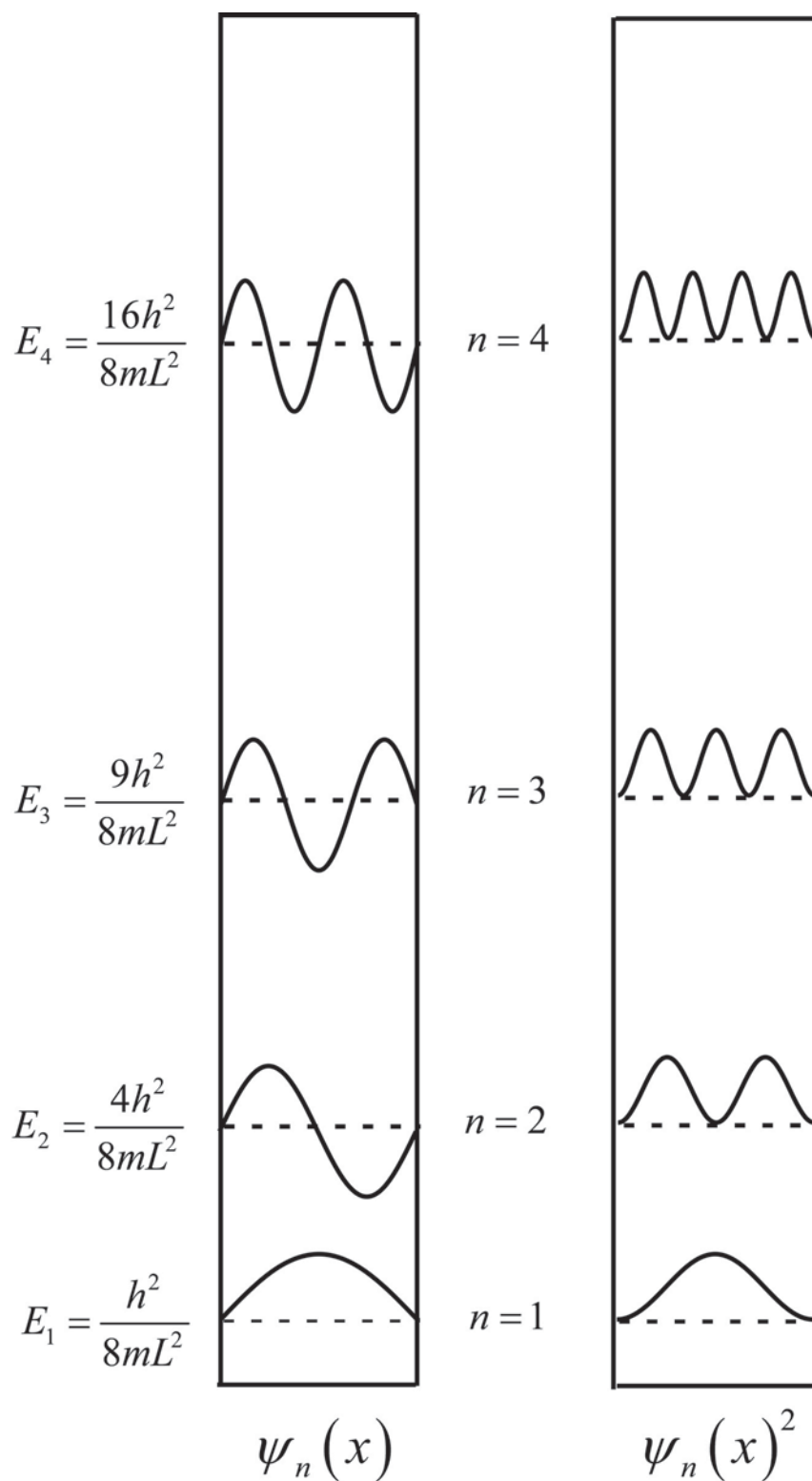


図 6.2.2 一次元の particle in a box について $\psi_n(x)$ および $\psi_n(x)^2$

ここで述べた一次元の **particle in a box** の問題は、線型ポリエンの電子スペクトルを解釈するのにしばしば用いられる。ここで線型ポリエンとは次に示すようなポリエンである。

ethylene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
butadiene	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
hexatriene	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
octatetraene	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

量子化学の勉強を始めたばかりの現段階で、このような大きな分子のスペクトルを量子化学的に扱うことはほとんど不可能である。スペクトルといっても水素原子についての Bohr model を扱ったにすぎない。順序として、He からはじまる多電子系の原子についてまず学習し、それから、水素分子などの小さな分子を学習し、その後で、上述したような大きな分子へと段階的に勉強していかないことには分からないはずである。しかし、ここの段階で、どうしても一言、上述のポリエン系のスペクトルについて述べておきたい。本質的なことで分からないことがあってもしばらくは我慢してもらって、だいたいこんなふうにスペクトルの問題を取り扱うのだな、という感覚をつかんでもらいたい。

上に示したように、二重結合が 1 つおきにあるようなポリエンでは、二重結合 1 つについて 2 個の π 電子が分子内を自由に動き回っていると考える。例えば butadiene では $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ の長さの一次元の箱の中を 4 個の π 電子が自由に動き回っていると考える。この 4 個の π 電子は、energy の低い状態（「orbital, (軌道)」と言う）から、Pauli の原理に従って 1 つの軌道に 2 個ずつ収容される。すなわち、 ψ_1 に 2 個、 ψ_2 に 2 個入る。こういう状態が butadiene のもっとも安定な状態で、「基底状態 (ground state)」と言う。1 個の電子が ψ_2 から ψ_3 に移った、すなわち「励起」された状態がもっとも energy の低い励起状態 (第一励起状態または最低励起状態) である。
(図 6.2.3)

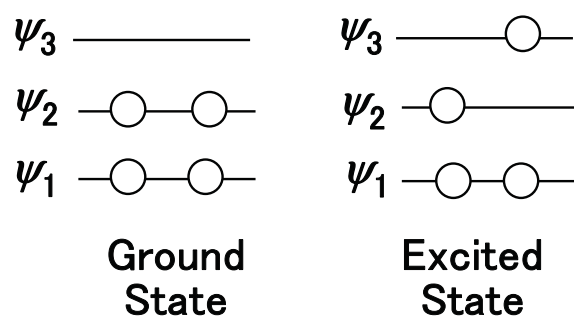


図 6.2.3 butadiene の電子配置. 丸は各軌道に収容されている π 電子を示す.

この 2 つの状態間のエネルギー差に相当する電磁波を butadiene は吸収する. すなわち, 第一吸収帯のエネルギーは, 第一励起状態と基底状態とのエネルギー差に相当する. これは, ψ_3 と ψ_2 とのエネルギー差に等しいと考えてよさそうである. 粒子の質

量として電子の質量 m_e を取ると式(6.2.7)より

$$E_3 - E_2 = \frac{h^2}{8m_e L^2} \times (3^2 - 2^2) \quad (6.2.13)$$

であるが, 具体的に計算してみよう. ここで L の取り方が問題となる.

L は C=C の長さ 135 pm の 2 倍と C-C の長さ 154 pm との和と考えてもいいが, しばしば更に両側にそれぞれ炭素原子の半径分 (すなわち C-C 一重結合の長さ 154 pm の半分) を加えたものを L とするという近似が取られる. すなわち, この考えでは

$$L = 135 \text{ pm} \times 2 + 154 \text{ pm} + 154 \text{ pm} = 578 \text{ pm}$$

m_e および h の値を用い, 具体的に計算すると,

$$\begin{aligned}
 E_3 - E_2 &= \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})^2 \times 5}{8 \times (9.110 \times 10^{-31} \text{ kg}) \times (578 \times 10^{-12} \text{ m})^2} \\
 &= 9.02 \times 10^{-19} \text{ J}
 \end{aligned}$$

波数に換算すると

$$\tilde{\nu} = 4.54 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

となる. 実験では, butadiene の吸収は $4.61 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ に見出されている. こんな簡単なモデルで実験値がほぼ再現出来るとは驚くほどである.

☆Problem 6.2.1

hexatriene は π 電子を 6 個持つ. 本文中で扱った 1 次元の箱の中の粒子のモデルを用いると, hexatriene 第 1 吸収帯は $2.8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ に現れることが推定されることを示せ.

☆Problem 6.2.2

1 次元の particle in a box の各状態について x の平均値

$$\langle x \rangle = \int \psi_n^*(x) x \psi_n(x) dx$$

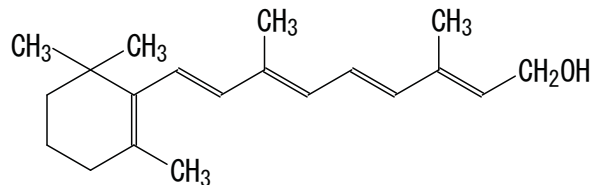
を求めよ.

☆Problem 6.2.3

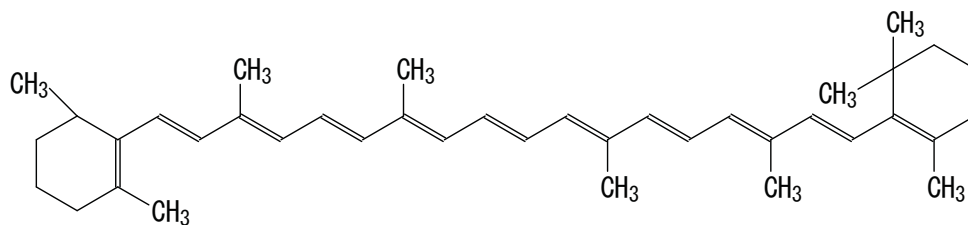
本文では, a particle in a box の wavefunction を, 式(6.2.3a)に基づいて求めた. 全く同じ境界条件を式(6.2.2)に適用することによって wavefunction を求めよ. 更にそれが式(6.2.8)と一致することを示せ.

☆Problem 6.2.4

ポリエンは二重結合の数が多くなるにつれて吸収スペクトルが長波長にシフトすることが知られている. このことは日常生活でみかけるものを思い出してみても分かるであろう. 例えば薬局で売っているビタミン A は黄色い色をしているが, それは次に示すように共役している二重結合を 5 個持っている.



また人参の赤い色のもとである β カロテンは次ぎに示すように共役している二重結合を 11 個持っている.



共役している二重結合の数が増えて色が長波長にシフトしているわけである.

この例のようにいろいろな置換基がついていない純粋なポリエンの第一吸収帯のエネルギーを表 6.2.1 に示す.

表 6.2.1 ポリエンの第一吸収帯の遷移エネルギー

二重結合の数	遷移エネルギー $\frac{\Delta E}{hc}$ (cm ⁻¹ 単位)
1	61,550
2	46,080
3	39,750
4	32,900
5	29,940
6	27,470
7	25,640
8	24,390

実験値は H. H. Jaffe, M. Orchin, "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy" より

このように、二重結合の数が増えるにつれて吸収は長波長にシフトする現象を π 電子の自由電子模型で考えよ。二重結合の数を N として、次の順序で考えよ。

- (1) 電子の数は何個か。
- (2) 単結合は何個，二重結合は何個か。
- (3) 単結合の長さを r_{C-C} ，二重結合の長さを $r_{C=C}$ として，共役系の長さ L を表せ。

この際，上の例でに示したように末端の効果を入れるものとする。

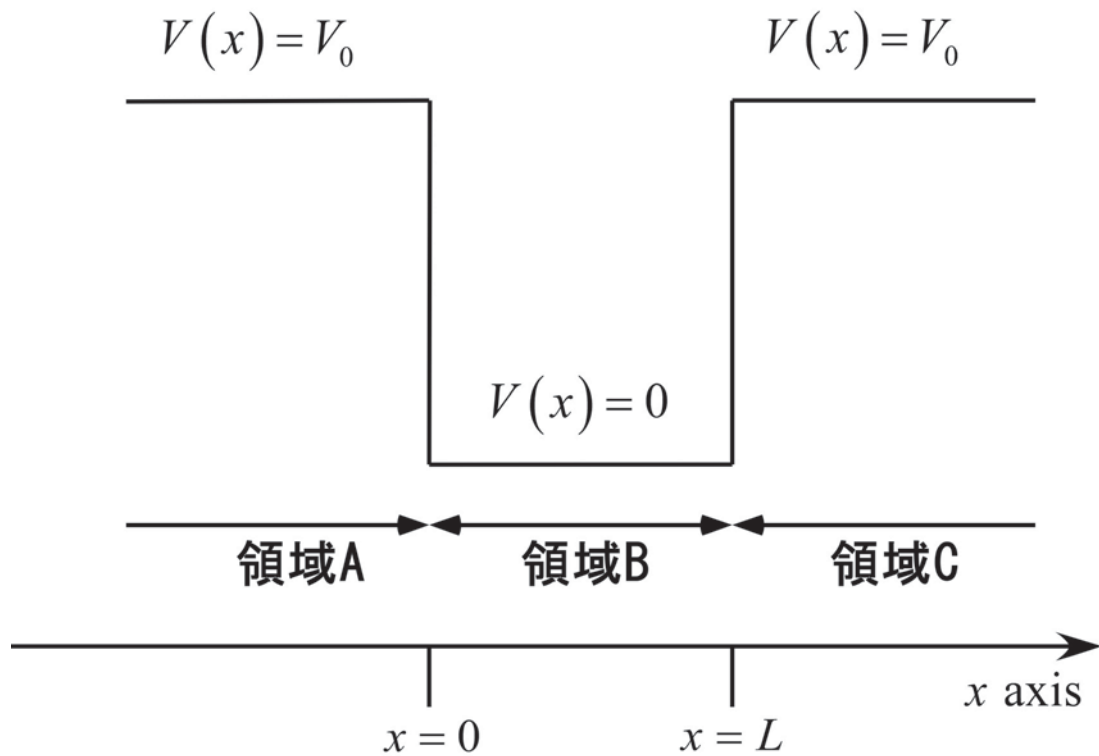
- (4) 最低エネルギーの遷移は，量子数いくつからいくつへの遷移か。
- (5) 遷移エネルギーを N ， L および電子の質量 m_e を用いて表せ。
- (6) 吸収の波長 λ を，同様に表し， N と λ との関係について吟味せよ。表 6.2.1 の実験値とも比較して吟味せよ。（ここで「吟味せよ」という言葉を用いたが何をしたらいいか十分考えてみよ。実験値と計算値をただ並べてみて，合うとか合わないとか言ってみたところであまり意味はない。研究の論文では Discussion というセクションがあるがそういうことをやって欲しい。当然一人一人が異なった discussion をするであろう。ここに個性が見られるものであ

る. どういう discussion をするか楽しみである.

- (7) 以上の吟味をふまえて, $N=10$ のポリエンの吸収スペクトルの波長を推定せよ.

6.3 有限な深さの井戸型 potential

前節では無限の深さの井戸型 potential を考えたが, この節では, その延長として有限の深さの potential を考えてみる. 見方を変えると, 障壁の高さが無限でなく, 有限の高さしかない, ということである. Section 6.2 の場合とはこれだけの違いであるが, 得られる wavefunction には大きな違いがある. 最も顕著なことは, いわゆる「wavefunction のしみ出し」がある, ということであり, このことのために古典論では理解出来ない種々の現象が見られることになる. いわば, この問題は, 量子力学の最も量子力学らしい応用の一つであると言えよう.



6.3.1 有限の深さの井戸型 potential

エネルギーの基準はどこにとってもいいから、井戸の底をエネルギーのゼロとする。そうすると、potentialの壁の高さが有限ということになり、そのpotentialの高さを V_0 としよう。前節と同様、井戸は $0 \leq x \leq L$ の範囲にあるとする。(図 6.3.1) すなわち

$$\begin{aligned} V(x) &= V_0 & L < x \\ V(x) &= 0 & 0 \leq x \leq L \\ V(x) &= V_0 & x < 0 \end{aligned}$$

このような系についての Schrödinger equation を解くにあたって、便宜上、図 6.3.1 に示した3つの領域 A, B, C に分けて考えよう。それぞれの領域での Schrödinger equation は次のようになる。

領域 A ($x \leq 0$)

$$\frac{d^2\psi_A}{dx^2} = -k^2\psi_A \quad (6.3.1)$$

$$k^2 = \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2} \quad (6.3.2)$$

領域 C ($x \geq L$)

$$\frac{d^2\psi_C}{dx^2} = -k^2\psi_C \quad (6.3.3)$$

領域 B ($0 \leq x \leq L$)

$$\frac{d^2\psi_B}{dx^2} = -k'^2\psi_B \quad (6.3.4)$$

$$k'^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (6.3.5)$$

これらの Schrödinger equation を解くにあたって以後我々は、potential の大きさによって (1) $E < V_0$ の場合と (2) $E > V_0$ の場合との 2 つの場合に分けて考える必要がある。

(1) $E < V_0$ の場合

この場合、式(6.3.1)の解は

$$\psi_A = Ae^{ikx} + A'e^{-ikx}$$

であるが、式(6.3.2)の k^2 が negative であるから k は純虚数となる。そこで実数 κ を用い、 $k = i\kappa$ と置き換える。すなわち

$$\psi_A = Ae^{-\kappa x} + A'e^{\kappa x}$$

となる。ここで $x \rightarrow -\infty$ で ψ_A が発散しないためには $A = 0$ である必要がある。すなわち

$$\psi_A = A'e^{\kappa x} \quad (6.3.6)$$

同様に領域 C での解は

$$\psi_C = Ce^{-\kappa x} + C'e^{\kappa x}$$

であるが、 $x \rightarrow \infty$ で発散しないためには $C' = 0$ でなければならない。更に、以下の計

算の便利のために上式の C を改めて $Ce^{\kappa L}$ とおく. (こう置き換えることによって一般性は失われない.) すなわち

$$\psi_C = Ce^{-\kappa(x-L)} \quad (6.3.7)$$

一方, 領域 B での解は, 式(6.2.2), 式(6.2.3a), 式(6.2.3b)のいずれの形でも表されるが (ここでは $E > 0$ の場合を考えることにする.), ここでは式(6.2.3a)の形を選び,

$$\psi_B = B \sin k'x + B' \cos k'x \quad (6.3.8)$$

とする. この式は式(6.2.3a)と一見同じように見えるかもしれないが, 本質的なことで大きく異なる. すなわち, この節の問題では, ψ は井戸の端 $x=0$ および $x=L$ で $\psi_B = 0$

であるという条件は何もない. ψ_A や ψ_C が値を持つことから分かるように,

wavefunction は井戸の外へしみ出している. むしろ, 大切な条件は $x=0$ および $x=L$ で wavefunction 自身およびその勾配が連続でなければいけない, ということである. すなわち, まず, $x=0$ にて

$$\psi_A = \psi_B \quad (6.3.9)$$

$$\frac{d\psi_A}{dx} = \frac{d\psi_B}{dx} \quad (6.3.10)$$

が成り立つ必要があり, 更にまた $x=L$ にて

$$\psi_B = \psi_C \quad (6.3.11)$$

$$\frac{d\psi_B}{dx} = \frac{d\psi_C}{dx} \quad (6.3.12)$$

が成り立たなければならない. 式(6.3.9)–式(6.3.12)より次式を得る.

$$A' = B' \quad (6.3.13)$$

$$A'\kappa = Bk' \quad (6.3.14)$$

$$C = B \sin k'L + B' \cos k'L \quad (6.3.15)$$

$$-\kappa C = Bk' \cos k'L - B'k' \sin k'L \quad (6.3.16)$$

式(6.3.13)–式(6.3.16)より次式を得る.

$$\tan k'L = -\frac{2\kappa k'}{\kappa^2 - k'^2} \quad (6.3.17)$$

または

$$\frac{2 \tan \frac{k'L}{2}}{1 - \tan^2 \frac{k'L}{2}} = \frac{-2 \frac{k'}{\kappa}}{1 - \left(\frac{k'}{\kappa}\right)^2} \quad (6.3.18)$$

整理すると

$$\left(\tan \frac{k'L}{2} + \frac{k'}{\kappa} \right) \left(\frac{k'}{\kappa} \tan \frac{k'L}{2} - 1 \right) = 0 \quad (6.3.19)$$

解として

$$\tan \frac{k'L}{2} = -\frac{k'}{\kappa} \quad (6.3.20)$$

$$\cot \frac{k'L}{2} = \frac{k'}{\kappa} \quad (6.3.21)$$

又は

$$\tan \frac{\sqrt{2mEL}}{2\hbar} = -\sqrt{\frac{E}{V_0 - E}} \quad (6.3.22)$$

$$\cot \frac{\sqrt{2mEL}}{2\hbar} = \sqrt{\frac{E}{V_0 - E}} \quad (6.3.23)$$

ここで以下の置き換えをする.

$$\frac{\sqrt{2mEL}}{2\hbar} = x \quad (6.3.24)$$

すなわち

$$E = \frac{2\hbar^2 x^2}{mL^2} \quad (6.3.25)$$

こうすると

$$\frac{E}{E - V_0} = \frac{x^2}{\frac{mL^2 V_0}{2\hbar^2} - x^2} \quad (6.3.26)$$

となるので, 式(6.3.22)および式(6.3.23)は次のようになる.

$$\tan x = -\sqrt{\frac{x^2}{\frac{mL^2 V_0}{2\hbar^2} - x^2}} \quad (6.3.27)$$

$$\cot x = \sqrt{\frac{x^2}{\frac{mL^2 V_0}{2\hbar^2} - x^2}} \quad (6.3.28)$$

m , L , および V_0 は既知であるから, これらの式によって E はある許された値のみをとることが分かる. すなわちエネルギーは量子化している.

式(6.3.27)および式(6.3.28)から x の値を解析的な形で出すことは出来ないが, 具体的な m , L , および V_0 の値が与えられれば数値的に解くか, またはグラフから解くこと

が出来る.

以下, 例として

$$V_0 = 20 \frac{h^2}{8mL^2} \quad (6.3.29)$$

の場合について解を求めてみよう. 式(6.2.7)から分かるように上式のうち $\frac{h^2}{8mL^2}$ は無限の深さの井戸型 potential の場合のエネルギーの単位である. この場合の $n=4$ のエネルギーが $16 \frac{h^2}{8mL^2}$, $n=5$ のエネルギーが $25 \frac{h^2}{8mL^2}$ であるから, ここで考えた $20 \frac{h^2}{8mL^2}$ という値は $n=4$ と $n=5$ の 2 つのエネルギー準位の中の深さの井戸を考えているわけである (後出の図 6.3.2 を参照). 式(6.3.29)を用いると式(6.3.27)および式(6.3.28)は

$$\tan x = -\sqrt{\frac{x^2}{5\pi^2 - x^2}} \quad (6.3.30)$$

$$\cot x = \sqrt{\frac{x^2}{5\pi^2 - x^2}} \quad (6.3.31)$$

となる.

解を求めるために, 図 6.3.1a で式(6.3.30)の右辺および左辺を x の関数としてプロットし, 交点を求めている. 同様に図 6.3.1b では式(6.3.31)についてのプロットを行い, 交点を求めている.

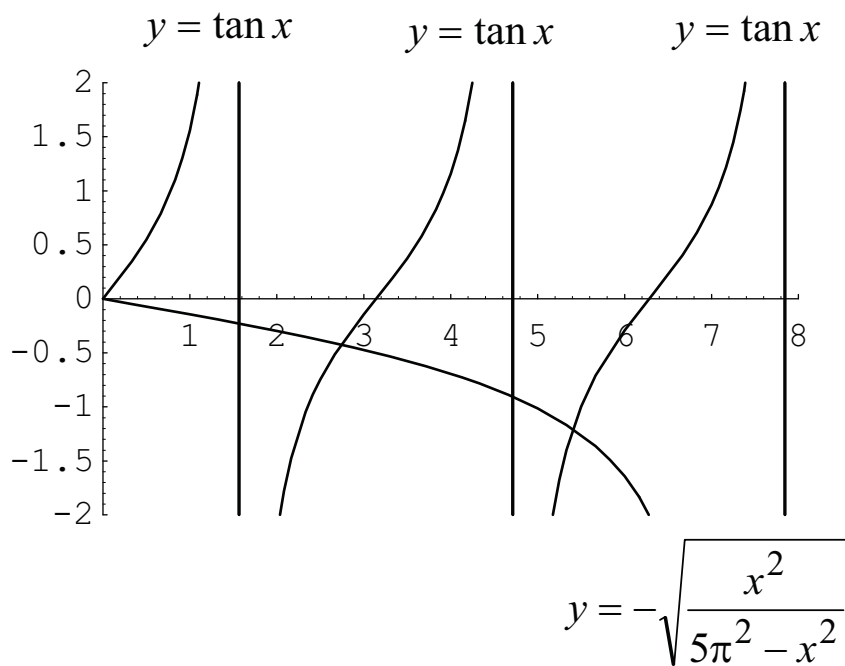


図 6.3.1a 式(6.3.30)をグラフで解く。
 グラフの交点より，解として $x=2.74$ および $x=5.41$ を得る．

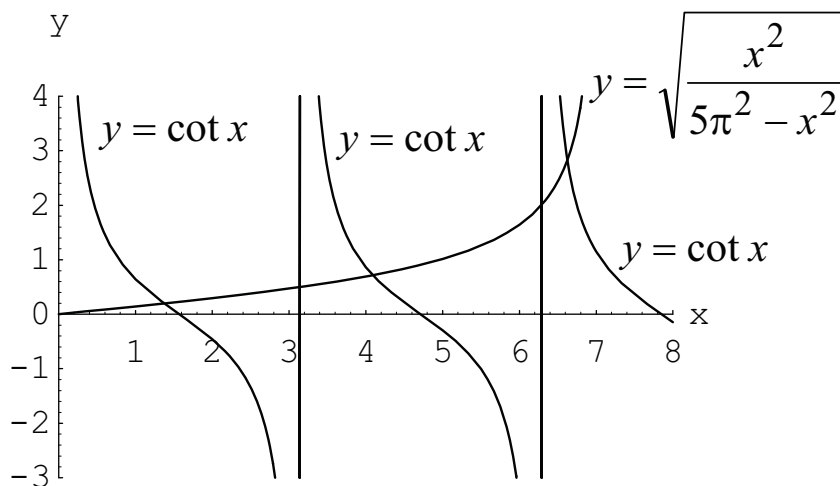


図 6.3.1b 式(6.3.31)をグラフで解く。
 グラフの交点より，解として $x=1.37$ ， $x=4.09$ および $x=6.62$ を得る．

グラフの交点から解を求める．まず，式(6.3.30)の解は

$$x = 2.74, \quad E = 3.04 \frac{h^2}{8mL^2}$$

$$x = 5.41, \quad E = 11.86 \frac{h^2}{8mL^2}$$

また，式(6.3.31)の解は

$$x = 1.37, \quad E = 0.76 \frac{h^2}{8mL^2}$$

$$x = 4.07, \quad E = 6.78 \frac{h^2}{8mL^2}$$

$$x = 6.62, \quad E = 17.76 \frac{h^2}{8mL^2}$$

以上の結果を，無限の深さの potential の場合と比較して図 6.3.2 に示す.

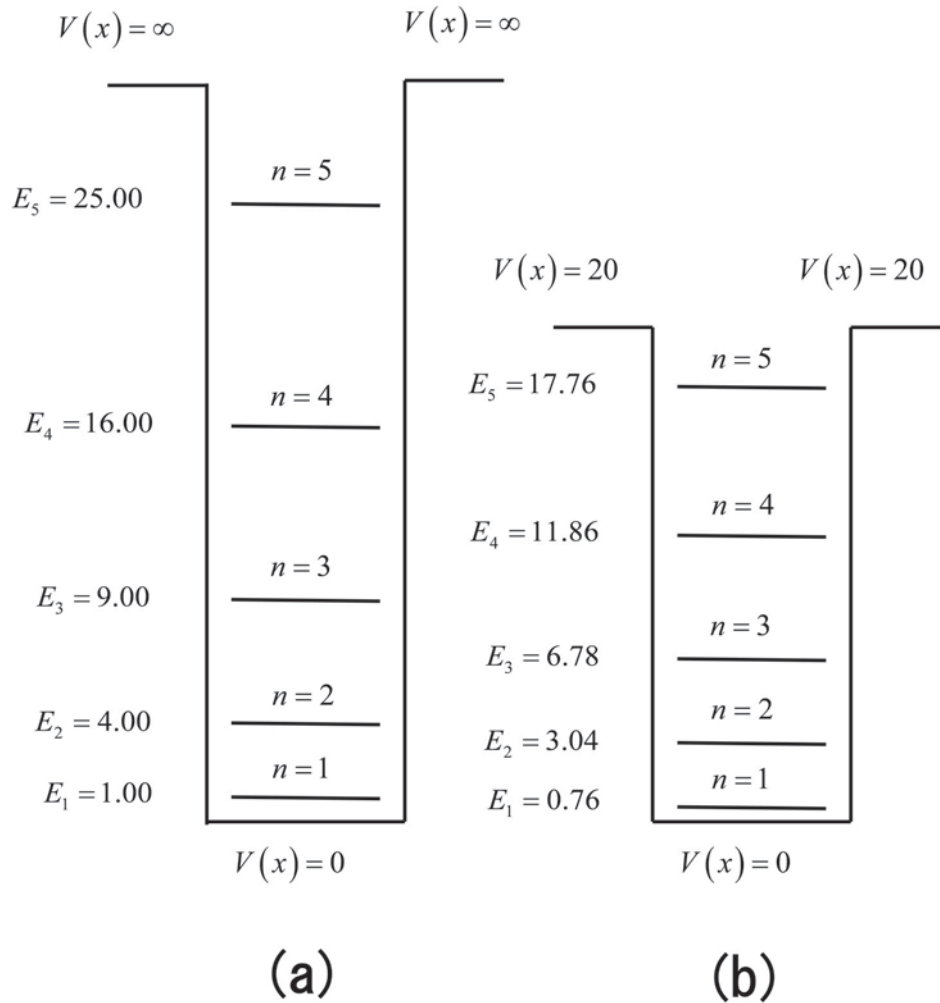


図 6.3.2 無限な深さの井戸型 potential と有限な深さの井戸型 potential
 potential V および固有値 E_n は $\frac{h^2}{8mL^2}$ の単位で示してある.

最後に wavefunction について述べる. 式(6.3.13)–式(6.3.16)の条件より, 最終的には wavefunction として次式が求まる.

$$\begin{aligned}
 \psi_A &= A' e^{\kappa x} & x \leq 0 \\
 \psi_B &= A' \left(\frac{\kappa}{k'} \sin k' x + \cos k' x \right) & 0 \leq x \leq L \\
 \psi_C &= A' \left(\frac{k'}{\kappa} \sin k' x + \cos k' x \right) e^{-\kappa(x-L)} & L \leq x
 \end{aligned} \tag{6.3.32}$$

A' は x の変域すべてについての normalization condition から求まる. 上式から明らかな

ように、 $x \leq 0$ および $x \geq L$ の範囲でも wavefunction はゼロではない。このことはしばしば「wavefunction が potential の外へしみ出している」という言葉で表現される。式 (6.3.32) を用いて、実際に wavefunction を描いてみて、かつ無限の深さの potential の場合 (図 6.3.2) と比較してみると、この「しみ出し」のことはよく理解出来るはずである。これは諸君の演習に残しておこう。(Problem 6.3.1)

(2) $E > V_0$ の場合

この場合、式(6.3.2)の k^2 は positive なので k は実数である。従って ψ_A および ψ_C は次のようになる。

$$\psi_A = A \sin kx + A' \cos kx \quad (6.3.33)$$

$$\psi_C = C \sin kx + C' \cos kx \quad (6.3.34)$$

ψ_B は式(6.3.8)と同じでよい。ここで、係数 A, A' 、および C, C' をどのように選んでも

ψ_A および ψ_C は $-\infty \leq x \leq +\infty$ の範囲で well behaved である。従って係数に関する何の要請もない。エネルギーを決める何の要請もない。すなわち、エネルギーは量子化していない。粒子は $E > V_0$ の範囲内のどんなエネルギーをも取り得るということになる。

☆Problem 6.3.1

本節でエネルギーを求めた具体的な場合について、wavefunction を x の関数としてプロットせよ。それを無限の深さの場合の wavefunction と比較し、図 6.2.2 と同じような形式で描け。(すなわち、図 6.3.2 の左右2つの図に wavefunction を書き入れる。)

6.4 potential の壁と貫通

Section 6.2 および Section 6.3 の延長として、同じ次元の並進運動であるが $0 \leq x \leq L$ の範囲でのみ有限の potential V_0 を持ち、その他の x の範囲では potential を受けない場合を考える (図 6.4.1)。すなわち Section 6.3 で扱った系が potential の「井戸」であるのに対し、ここで扱うのは potential の「壁」である。両者はほとんど同じ取り扱いをするわけで改めて述べるほどのこともない。しかし演習にもなるであろうからあえて取り上げることにする。ただ、少々趣を変えて、この potential の壁に向かって

粒子が衝突するという動的な問題について考える。

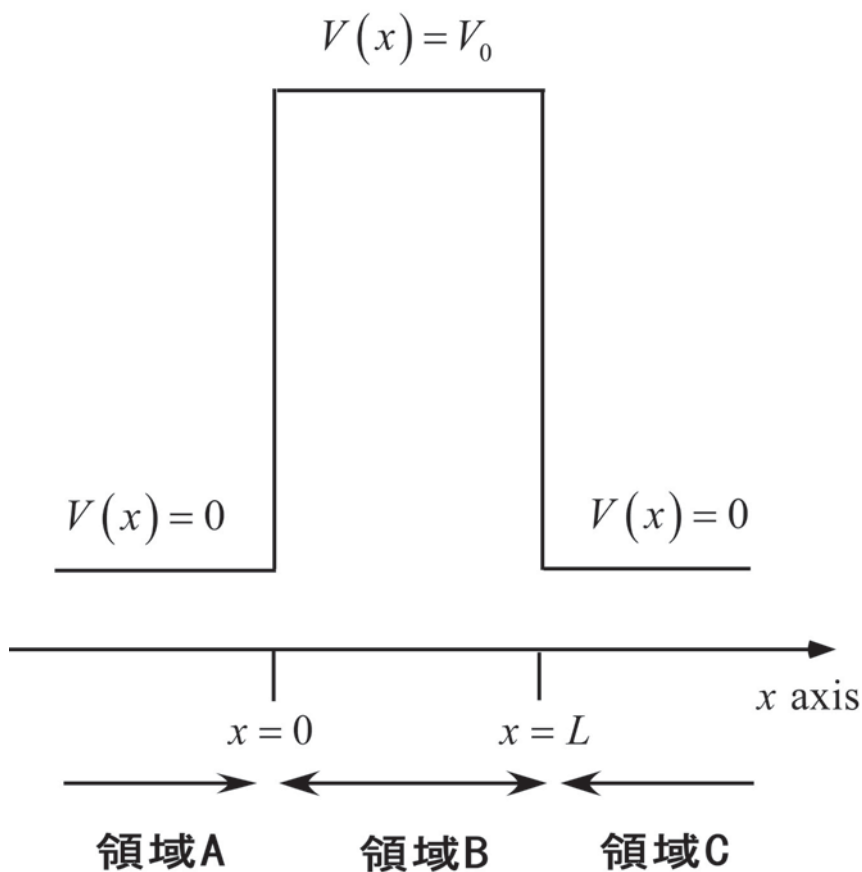


図 6.4.1 potential の壁

これは、薄膜にぶつかる粒子のモデルと考えられる。古典論で考えると事情は明らかである。すなわち、粒子が左側から壁にぶつけられた時、粒子が元々持っていたエネルギーが potential エネルギーよりも大きければ粒子は壁の中にもぐり込むであろう。そうでない場合は粒子は壁ではね返されるだけである。では量子論ではどうなるであろうか？

図 6.4.1 に示したように、便宜上 x 軸を A, B, C の 3 つの領域に分け、それぞれの領域で Schrödinger equation を立てる。

$$\begin{aligned}
\text{領域 A: } H &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} & x < 0 \\
\text{領域 B: } H &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 & 0 \leq x \leq L \\
\text{領域 C: } H &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} & L < x
\end{aligned} \tag{6.4.1}$$

これらの解は、領域 A と C では Section 6.1 で学習した自由粒子となる。領域 B でも自由粒子であり、ただ E の代わりに $E - V_0$ とおいたことだけが異なる。すなわち、式 (6.1.2) を参照して次のように求まる。

$$\begin{aligned}
\text{領域 A: } \psi &= Ae^{ikx} + A'e^{-ikx} & k &= \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \\
\text{領域 B: } \psi &= Be^{ik'x} + B'e^{-ik'x} & k' &= \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar} \\
\text{領域 C: } \psi &= Ce^{ikx} + C'e^{-ikx} & k &= \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}
\end{aligned} \tag{6.4.2}$$

ここでも、前節と同様に $E < V_0$ の場合と $E > V_0$ の場合に分けて考える必要がある。

まず、 $E < V_0$ の場合を考えることにしよう。 $E - V_0 < 0$ であるから、 k' は imaginary となる。そこで

$$k' = i\kappa$$

として、新しい real の変数 κ を導入する。すなわち

$$\text{領域 B: } \psi = Be^{-\kappa x} + B'e^{\kappa x} \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \tag{6.4.3}$$

これらの式の係数 A, A', B, B', C, C' は境界条件から求めることができる。

具体的な例として、粒子が領域 A の左側から壁に衝突する場合を考えよう。ある部分は跳ね返り一部は壁の中にもぐり込む。それがまた、 $x = L$ で跳ね返ったり、壁から抜け出たりする。しかし、どう考えても、領域 C で左側に進行する粒子はあり得ない。従って $C' = 0$ でなければならない。 $|C|^2$ は壁を貫通する粒子の割合を示す。同様に $|A|^2$ は領域 A で右側に進行する粒子の割合を示す。従って $\frac{|C|^2}{|A|^2}$ は、壁の左側から

壁にぶつかった粒子が、壁を貫通する確率 (transmission probability) を示すことになる。以下これを求めてみよう。

まず、領域 A, B, C の境界 (すなわち $x=0$ および $x=L$) で ψ は連続でなければならない。

$$\begin{aligned} A + A' &= B + B' \\ B e^{-\kappa L} + B' e^{\kappa L} &= C e^{ikL} \end{aligned} \quad (6.4.4)$$

また、各境界での勾配が連続でなければならない。

$$\begin{aligned} ikA - ikA' &= -\kappa B + \kappa B' \\ -\kappa B e^{-\kappa L} + \kappa B' e^{\kappa L} &= ikC e^{ikL} \end{aligned} \quad (6.4.5)$$

未知数は A, A', B, B', C の 5 つであり、方程式は式(6.4.4)と式(6.4.5)合わせて 4 つある。従って、それぞれの値を求めることは出来ないが、ある 1 つの変数に対する比は求まることになる。上記の連立方程式を解いて、 $\frac{C}{A}$ として次式を得る。

$$\frac{C}{A} = \frac{-4ik\kappa}{e^{ikL} \left\{ (\kappa - ik)^2 e^{\kappa L} - (\kappa + ik)^2 e^{-\kappa L} \right\}} \quad (6.4.6)$$

この complex conjugate $\frac{C^*}{A^*}$ をとり、掛け合わせて、transmission probability P として次式を得る。

$$P = \frac{|C|^2}{|A|^2} = \frac{1}{1 + \frac{(e^{\kappa L} - e^{-\kappa L})^2}{16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0} \right)}} \quad (6.4.7)$$

細かいことはともかくとして大切なことは、たとえ $E < V_0$ であっても P はゼロでないということである。すなわち、粒子がある割合で壁を貫通し得るということである。 $V_0 > E$ であるから、古典論ではそういうことは絶対にありえない。量子論によって始めてこういうことが起るわけであるが、その原因は、potential の壁の所で wavefunction が急にゼロにならないで、いくらかしみ出しているという、前節でも強調したことにある。

次に上とは反対の場合、すなわち、 $E > V_0$ の場合を考えよう。この場合式(6.4.2)の k' は正である。 ψ が連続であるという条件から

$$\begin{aligned} A + A' &= B + B' \\ B e^{ik'L} + B' e^{-ik'L} &= C e^{ikL} \end{aligned} \quad (6.4.8)$$

また, ψ の微分が連続であるという条件から

$$\begin{aligned} ikA - ikA' &= ik'B - ik'B' \\ ik'Be^{ik'L} - ik'B'e^{-ik'L} &= ikCe^{ikL} \end{aligned} \quad (6.4.9)$$

これら 4 つの条件より次式を得る.

$$\frac{C}{A} = \frac{4kk'}{e^{ikL} \left\{ (k+k')^2 e^{-ik'L} - (k-k')^2 e^{+ik'L} \right\}} \quad (6.4.10)$$

この式とその complex conjugate を掛けることにより, transmission probability P として次式を得る.

$$P = \frac{|C|^2}{|A|^2} = \frac{1}{1 + \frac{(e^{-ik'} - e^{ik'})^2}{16 \frac{E}{V_0} \left(\frac{E}{V_0} - 1 \right)}} = \frac{1}{1 + \frac{\sin^2 k'L}{4 \frac{E}{V_0} \left(\frac{E}{V_0} - 1 \right)}} \quad (6.4.11)$$

最後に $E = V_0$ の場合を考えよう. この場合には, 式(6.4.7)および式(6.4.11)に $E = V_0$ をそのまま代入するわけにはいかない. 面倒でも始めから $E = V_0$ の場合について求める必要がある. これは簡単であるから諸君の演習としておこう. (Problem 6.4.2)

これらの結果をまとめて, 電子の衝突について $L = 0.1 \text{ nm}$, $V_0 = 5 \text{ eV}$ の場合を例として図 6.4.2 にプロットした.

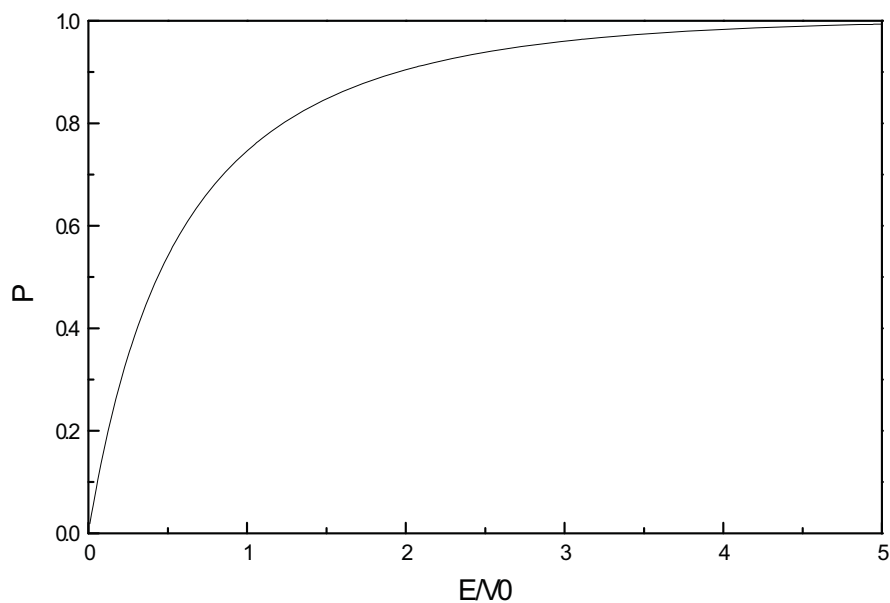


図 6.4.2 電子の貫通確率 ($V_0 = 5 \text{ eV}$, $L = 0.1 \text{ nm}$)

☆Problem 6.4.1

式(6.4.7)および式(6.4.11)を確かめよ.

☆Problem 6.4.2

$E = V_0$ の場合について貫通の確率 P を求めよ.

☆Problem 6.4.3

無限の厚さをもち、potential が V_0 であるような壁がある. 質量 m の粒子が, この壁の左側からエネルギー E で壁に向かって入射することを考える. この時, 壁ではね返される確率 (反射係数) $R\left(\frac{E}{V_0}\right)$ を (a) $E < V_0$ および (b) $E > V_0$ の場合について求め

よ. 結果は $\frac{E}{V_0}$ の関数として示すこと.

ヒント：図 6.4.1 において，A，B 2 つの領域のみを考えればよい．反射係数は式(6.4.2)

の記号で $\left| \frac{A'}{A} \right|^2$ で表される．

6.5 段差のある井戸型 potential

Section 6.2 と Section 6.3 で，深さの異なる井戸型 potential の問題を扱ったが，いずれの場合も井戸の底は平であった．この井戸の底が平でない系について，Schrödinger equation を解くことは格好な演習となる．ここでは一つの例として，以下に示すような，段差のある potential を取り上げてみよう．本質的に新しいことは何もない．Section 6.2 と同じ方法で解くだけであるから難なく解ける問題である．

potential は次のような場合を考える．

$$-\infty \leq x \leq -\frac{L}{2} \quad V(x) = \infty$$

$$-\frac{L}{2} \leq x \leq 0 \quad (\text{領域 A}) \quad V(x) = 0$$

$$0 \leq x \leq \frac{L}{2} \quad (\text{領域 B}) \quad V(x) = V_0$$

$$\frac{L}{2} \leq x \leq \infty \quad V(x) = \infty$$

potential の概略を図 6.5.1 に示す．

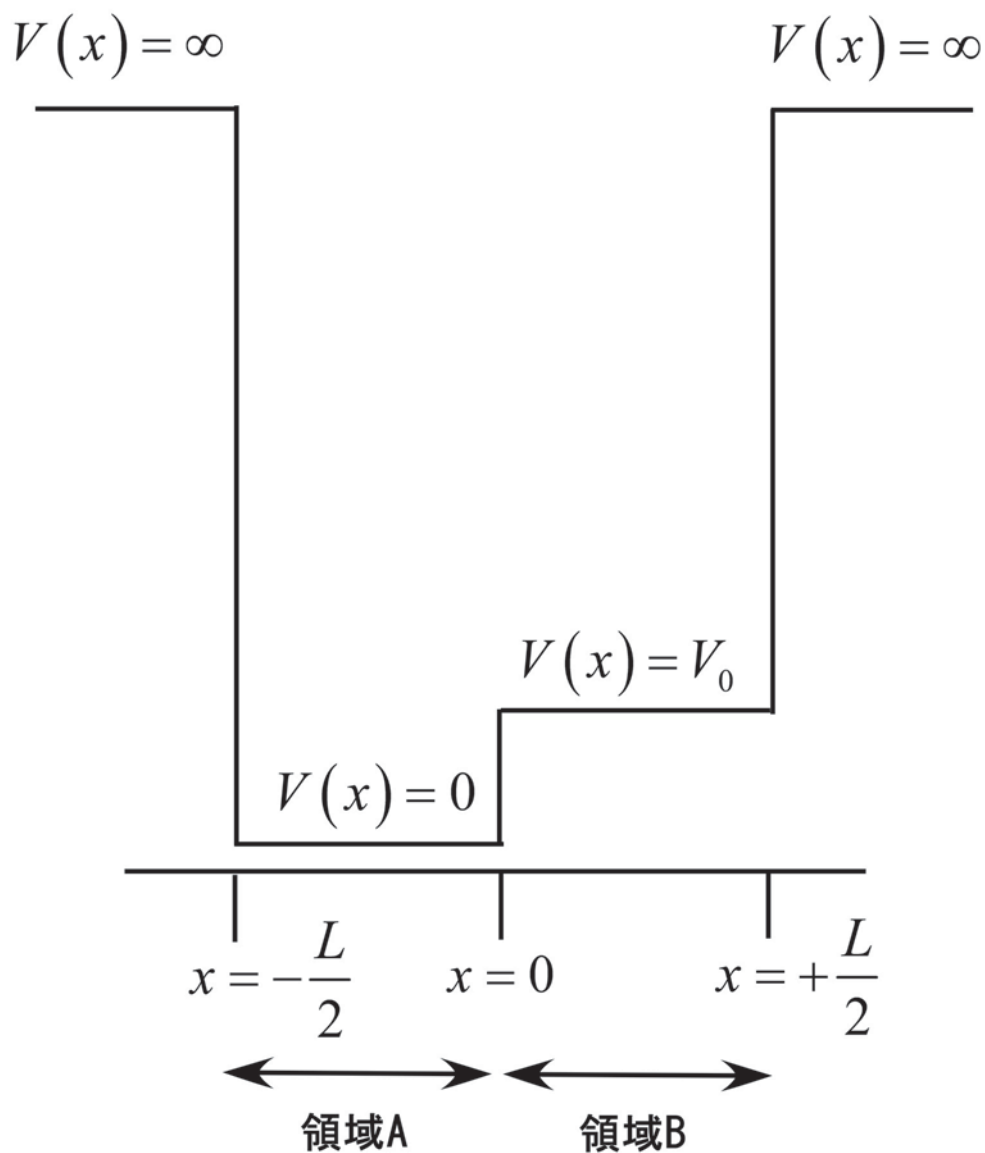


図 6.5.1 段差のある potential

Schrödinger equation は $E < V_0$ の場合と $E > V_0$ の場合とに分けて解かなければならないことは今まで学習した通りである。以下、 $E > V_0$ の場合のみを扱うことにする。 $E < V_0$ の場合は諸君自ら試みて欲しい。

Section 6.2 および Section 6.3 を学習した今となつては、領域 A および B において

は, wavefunction は次のようになることは明らかであろう.

$$\text{領域 A: } \psi_A(x) = A(e^{ikx} - e^{-ik(L+x)}) \quad (6.5.1)$$

$$\text{領域 B: } \psi_B(x) = B(e^{ik'x} - e^{-ik'(L-x)}) \quad (6.5.2)$$

ここで k および k' は次式で与えられる.

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (6.5.3)$$

$$k' = \frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar} \quad (6.5.4)$$

式(6.5.1)では $x = -\frac{L}{2}$ で $\psi_A(x) = 0$ という条件より次式を得る.

$$A(1 - e^{-ikL}) = B(1 - e^{ik'L}) \quad (6.5.5)$$

$$kA(1 + e^{-ikL}) = B'(1 + e^{ik'L}) \quad (6.5.6)$$

これを整理して,

$$k \cot \frac{kL}{2} = -k' \cot \frac{k'L}{2} \quad (6.5.7)$$

を得る. すなわち,

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

これが量子化したエネルギー E を与える式である. もしも L と V_0 が与えられれば, 解析的に, またはグラフ的に解くことが可能である. ここで

$$x = \frac{\sqrt{2mEL}}{2\hbar} \quad (6.5.9)$$

とおくと, 式(6.5.8)は次のようになる.

$$x \cot x = -\sqrt{x^2 - \frac{L^2 m V_0}{2\hbar^2}} \cot \sqrt{x^2 - \frac{L^2 m V_0}{2\hbar^2}} \quad (6.5.10)$$

具体的な例として

$$V_0 = \frac{2\hbar^2}{L^2 m} = \frac{h^2}{8mL^2} \frac{4}{\pi^2} \quad (6.5.11)$$

の場合をとり, 式(6.5.10)をグラフから解いてみよう. この場合, 式(6.5.10)は

$$x \cot x = -\sqrt{x^2 - 1} \cot \sqrt{x^2 - 1} \quad (6.5.12)$$

または

$$\frac{\tan \sqrt{x^2 - 1}}{\tan x} = -\frac{\sqrt{x^2 - 1}}{x} \quad (6.5.13)$$

となる.

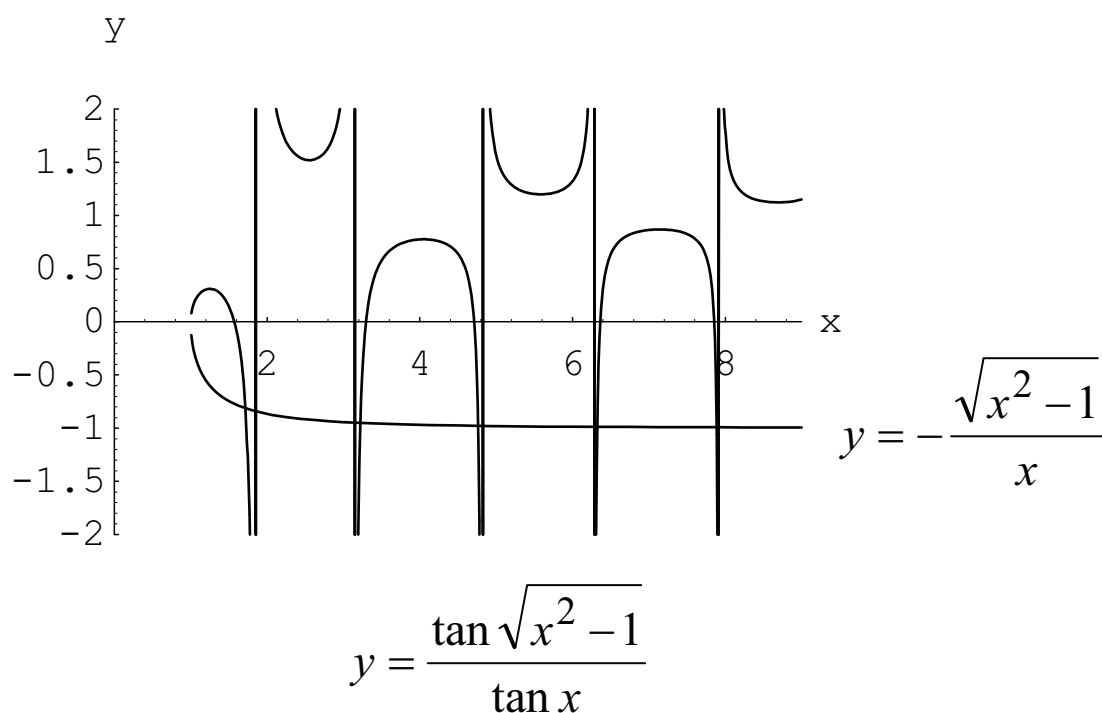


図 6.5.2 式(6.5.13)のグラフによる解法

図 6.5.2 にこの式の右辺および左辺を x についてプロットしている. グラフの交点から, 解は小数点以下 3 桁までの精度で

$$x = 1.715$$

$$x = 3.223$$

$$x = 4.765$$

$$x = 6.323$$

$$x = 7.887$$

...

と求まる. 式(6.5.9)を用いると,

$$E = \frac{4x^2}{\pi^2} \frac{h^2}{8mL^2} \quad (6.5.14)$$

であるから, 固有値として次の結果が得られる.

$$E = 1.19 \frac{h^2}{8mL^2}$$

$$E = 4.21 \frac{h^2}{8mL^2}$$

$$E = 9.20 \frac{h^2}{8mL^2}$$

$$E = 16.20 \frac{h^2}{8mL^2}$$

$$E = 25.21 \frac{h^2}{8mL^2}$$

...

井戸の底が $V = 0$ で平である場合の固有値は $n^2 \frac{h^2}{8mL^2}$ であったことを思い出すと, それ

よりほんのわずか, すなわち約 $0.2 \frac{h^2}{8mL^2}$ だけ大きくなっていることが分かる. 図 6.5.3

に両者を比較しておく.

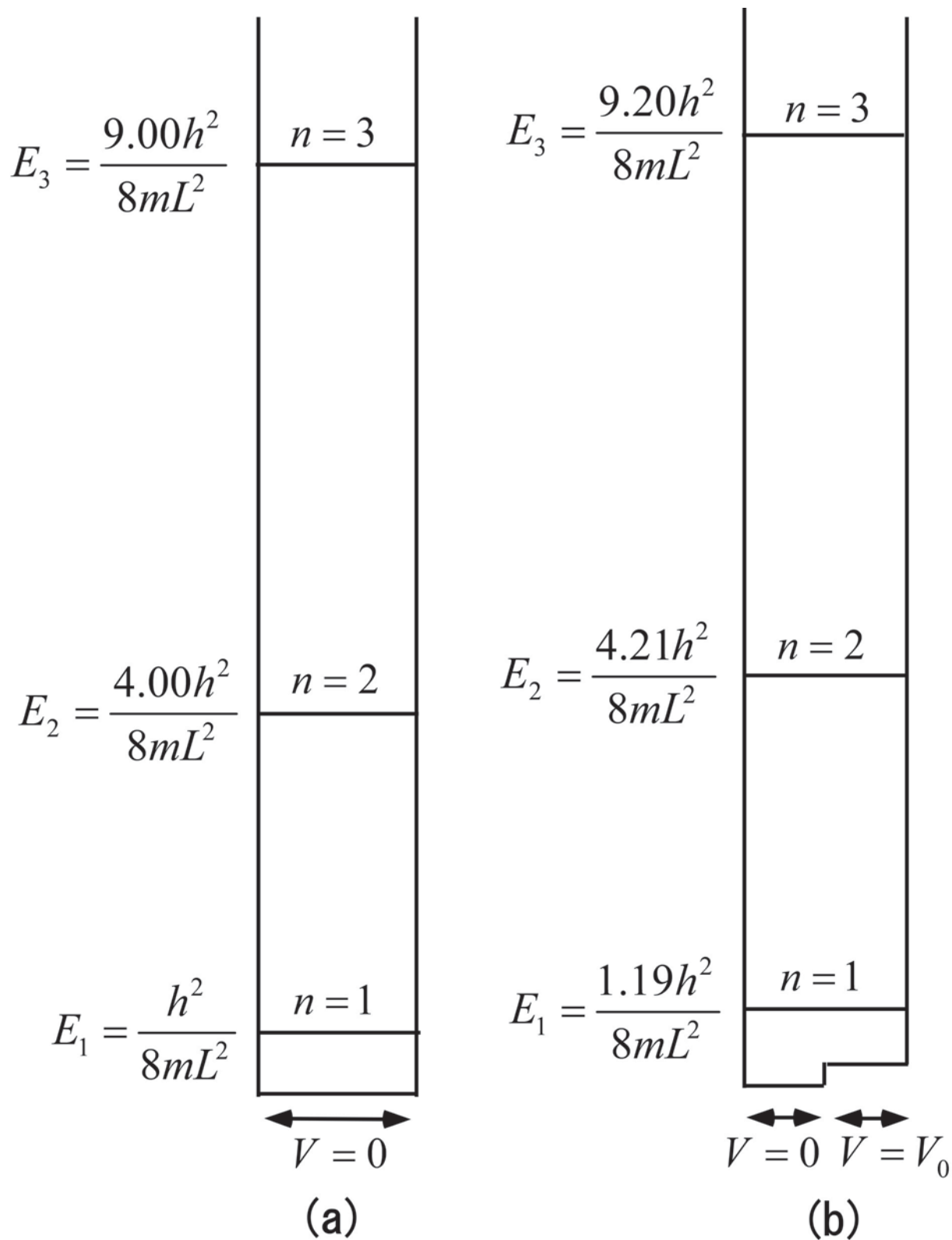


図 6.5.3 底の平らな井戸型 potential と底に段差のある井戸型 potential

式(6.4.7)は同様な問題を扱った Atkins の "Molecular Quantum Mechanics" の 43 頁の式 (3.2.5) とほんの少し異なっている。本 lecture note の方が正しいと私は信じている。また、やはり Atkins の教科書の 44 頁に proton と deuteron についての貫通確率の図が与えられているが、本 lecture note の図 6.4.2 に示した電子に比べて 1000 倍も重い原子については $E < V_0$ の場合には貫通の確率は限りなくゼロに近い値であり、Atkins の計算間違いのようである。

6.6 三次元の箱の中の粒子

本章では、Section 6.1 から Section 6.5 まですべて、一次元の Schrödinger equation に話を限って来たが、最後に、三次元の箱の中の自由粒子の問題を学習しておきたい。これは Section 6.2 で学習した一次元の箱の中の自由粒子の単純な延長ではあるが、化学における多くの問題（例えば、統計力学的に気体の状態方程式を導出したり、並進運動に関する熱容量を導出したりする問題）に応用され、重要な問題である。Section 6.2 の復習を兼ねて学習するのがよかろう。

辺の長さがそれぞれ a , b , および c である直方体を考え、その直方体の中では potential はゼロ、その壁を含めて外側では potential が $+\infty$ であると考え。すなわち

$$\begin{aligned} V(x, y, z) &= 0 \text{ for } 0 \leq x \leq a, 0 \leq y \leq b, 0 \leq z \leq c \\ V(x, y, z) &= \infty \text{ otherwise} \end{aligned} \quad (6.6.1)$$

箱の内側では Schrödinger equation は次のように表わされる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \quad (6.6.2)$$

この三変数の偏微分方程式である Schrödinger equation を解くにあたり、まず、eigenfunction は x のみの関数、 y のみの関数、および z のみの関数の積として表わされると仮定する。すなわち

$$\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z) \quad (6.6.3)$$

このように仮定すると、式(6.6.3)のような形で表わされない解を見落としてしまうのではないかと心配する人もいよう。しかし、もし式(6.6.3)の形の解が定められた境界条件を満足するならば同じ境界条件を満たす他の形の解は存在しないことが数学的に示されている。これがいわゆる変数分離法と言われる方法で本 lecture note でもすでに何回か用いている。式(6.6.3)を式(6.6.2)に代入し、全体を $X(x)Y(y)Z(z)$ で割るこ

とにより次式を得る.

$$\frac{1}{X(x)} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{Y(y)} \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} + \frac{1}{Z(z)} \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} = 0 \quad (6.6.4)$$

すなわち

$$\frac{1}{X(x)} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = -\frac{1}{Y(y)} \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} - \frac{1}{Z(z)} \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} - \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (6.6.5)$$

この式の左辺は x のみの関数で、一方右辺は y と z のみの関数である。その両者が等しいということは両辺ともある定数に等しいことを示している。この定数を、例えば k_x とでもおけばいいのであろうが [例えば式(3.1.5)および式(3.1.6)を参照] ここでは、式(6.6.4)の形を考え、この定数を $-\frac{2mE_x}{\hbar^2}$ とおくことにしよう。

$$\frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} = -\frac{2mE_x}{\hbar^2} \quad (6.6.6)$$

ここでは一変数のみであるから偏微分方程式を常微分方程式として書き替えてある。式(6.6.4)において、 x, y, z は対称的に現われるので全く同じ議論を当てはめることにより、次の2つの式を得る。

$$\frac{1}{Y(y)} \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} = -\frac{2mE_y}{\hbar^2} \quad (6.6.7)$$

$$\frac{1}{Z(z)} \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} = -\frac{2mE_z}{\hbar^2} \quad (6.6.8)$$

式(6.6.6)-式(6.6.8)を式(6.6.4)に代入することにより eigenvalue E は

$$E = E_x + E_y + E_z \quad (6.6.9)$$

のように表わされることが分かる。結局 3 変数の偏微分方程式(6.6.2)が一変数の常微分方程式 3 つとして書き表すことが出来たわけである。

式(6.6.6)-式(6.6.8)は、すでに解いた式(6.2.1)と全く同じ形をしているので、解も全く同じ形として求まる。すなわち、eigenfunction については式(6.2.12)と同様に

$$\begin{aligned}
X(x) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_x \pi}{a} & n_x = 1, 2, \dots \\
Y(y) &= \sqrt{\frac{2}{b}} \sin \frac{n_y \pi}{b} & n_y = 1, 2, \dots \\
Z(z) &= \sqrt{\frac{2}{c}} \sin \frac{n_z \pi}{c} & n_z = 1, 2, \dots
\end{aligned}
\tag{6.6.10}$$

eigenvalue については式(6.2.7)と同様に

$$\begin{aligned}
E_x &= \frac{h^2 n_x^2}{8ma^2} & n_x = 1, 2, \dots \\
E_y &= \frac{h^2 n_y^2}{8mb^2} & n_y = 1, 2, \dots \\
E_z &= \frac{h^2 n_z^2}{8mc^2} & n_z = 1, 2, \dots
\end{aligned}
\tag{6.6.11}$$

以上をまとめ、式(6.6.2)の解として最終的に次の結果が得られる。

$$\begin{aligned}
\psi(x, y, z) &= \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{n\pi x}{a} \sin \frac{n\pi y}{b} \sin \frac{n\pi z}{c} \\
E &= \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) & n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots
\end{aligned}
\tag{6.6.12}$$

CHAPTER 07

調和振動子

この章では、量子力学においてもっとも重要な問題の 1 つである調和振動子 (harmonic oscillator) を取り扱う。harmonic oscillator は、系がその平衡状態からずれた時にもとに戻ろうとする力が、平衡状態からのずれに比例している場合に現れる。振り子やばねの振動は古典力学の学習でもよく出て来る例である。化学の分野での例は、二原子分子の原子の振動や、固体中の構成原子の振動などがある。この場合ほど明らかではないかもしれないが、電磁波の場も harmonic oscillator の集合として取り扱うことが出来る。更に、harmonic oscillator を扱う数学的手法は量子力学のいろいろな分野で繰り返し出て来るので、そういう意味からも大変基本的で重要な問題である。

7.1 Hooke の法則に従う系についての Schrödinger 方程式

一端が壁に固定されたばねを考える。自然の長さから x だけばねを伸ばした時、または x だけ押し縮めた時、その変位に比例した力でもとに戻ろうとする。これはよく知られた Hooke の法則である。この場合の比例定数 k は力の定数 (force constant) と呼ばれる。

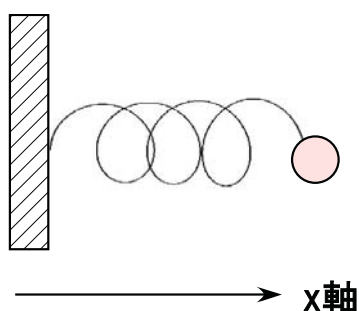


図 7.1.1 古典的なバネ

まず古典論で考えてみよう。ばねの先端についている物体にかかる力は $-kx$ で、potential V は

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2 \quad (7.1.1)$$

で表される。(注: potential を微分して符号を変えたものが力, すなわち, $F = -\frac{dV(x)}{dx}$ である.) 古典論では, Newton の運動方程式 (第二法則)

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx \quad (7.1.2)$$

の解として

$$x = A \cos 2\pi\nu(t-t_0) \quad (7.1.3)$$

が得られる. ここで A は振幅, $2\pi\nu t_0$ は位相差を表す. ν は振動数で

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (7.1.4)$$

運動のエネルギー T は

$$T = \frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = 2m\pi^2\nu^2 A^2 \sin^2 2\pi\nu(t-t_0)$$

potential V は

$$V = \frac{1}{2} kx^2 = 2m\pi^2\nu^2 A^2 \cos^2 2\pi\nu(t-t_0)$$

従って, 全エネルギー E は

$$E = 2m\pi^2\nu^2 A^2 = \frac{1}{2} kA^2 \quad (7.1.5)$$

となる. すなわち, 古典論では E の値に特に制限はない.

次に量子論で考えよう. Schrödinger equation は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2 \psi(x) = E\psi(x) \quad (7.1.6)$$

となる. 以後この方程式を解くことを考えるが, その前にちょっと potential を見てみよう.

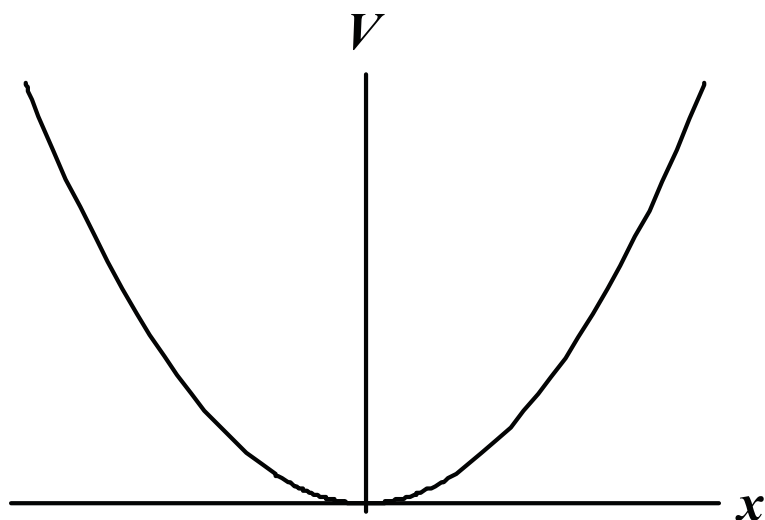


図 7.1.2
調和振動における potential (2 次関数)

potential は放物線で表されるので図 7.1.2 のようになるが、これを図 6.3.2 の井戸型 potential と比べてみる。井戸型 potential の場合には井戸の端で $V=0$ から $V=\infty$ まで垂直に立ち上がっているのに反し、放物線の potential の場合には、 $V=0$ から $V=\infty$ までの増加が放物線であるから、 V が無限大になるのがゆっくりとなっている。その他はよく似ていると言えよう。そういうわけで wavefunction も似ているのではないかと予想される。ただ、今回は、potential の増加がゆっくりなので wavefunction がこの potential の外側に出る「しみ出し」があると考えられる。この予想がどの程度正しいか、それは Schrödinger equation を解いてからののお楽しみとしよう。

7.2 Hermite の微分方程式

Schrödinger equation (7.1.6) はそう簡単に解けそうもないので、見通しをよくするために変数の置き換えを試みよう。式(7.1.6)は

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{mkx^2}{\hbar^2} \right) \psi(x) = 0 \quad (7.2.1)$$

となるが、第2項の括弧の中の2つの項をそれぞれ α および $\beta^2 x^2$ とおくことにしよう。すなわち

$$\alpha = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$\beta^2 = \frac{mk}{\hbar^2} = \left(\frac{2\pi mv}{\hbar} \right)^2 \quad (7.2.2)$$

この置き換えで Schrödinger equation は

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + (\alpha - \beta^2 x^2)\psi(x) = 0 \quad (7.2.3)$$

となるが、ここで更に無次元の変数 ξ を導入して

$$\xi = \sqrt{\beta}x = \sqrt{\frac{km}{\hbar^2}}x \quad (7.2.4)$$

とおくと、式(7.2.3)は

$$\frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - \xi^2 \right)\psi(\xi) = 0 \quad (7.2.5)$$

となる。この形にしてみたところで解がどうなるか必ずしもはっきりしない。

そこでまず ξ が大きい極限でどうなるかを考えてみよう。この場合は ξ^2 に対して $\frac{\alpha}{\beta}$ を無視出来るから式(7.2.5)は

$$\frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2} - \xi^2\psi(\xi) = 0 \quad (\xi \rightarrow \infty) \quad (7.2.6)$$

となる。これを解くために、仮に

$$\psi(\xi) = \exp(a\xi^2) \quad (7.2.7)$$

とおいてみよう。 a は parameter で式(7.2.6)が成り立つように決める。式(7.2.7)を式(7.2.6)に代入すると

$$(2a + 4a^2\xi^2 - \xi^2)\exp(a\xi^2) = 0$$

すなわち

$$\xi^2(4a^2 - 1) + 2a = 0 \quad (7.2.8)$$

$\xi \rightarrow \infty$ の極限を考えているので、第 2 項目は無視出来る。従って、 $a = \pm \frac{1}{2}$ となる。

$\exp\left(+\frac{\xi^2}{2}\right)$ も $\exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right)$ もどちらも式(7.2.6)を満足する。しかし、Chapter 04 で学習し

た「 $\psi(\xi)$ は wavefunction であり well behaved でなければいけない」という要請の為に、

前者は採用出来ない. 従って $\psi(\xi)$ の asymptotic solution として

$$\psi(\xi) = \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) = 0 \quad (\xi \rightarrow \infty) \quad (7.2.9)$$

を得る. このように $\xi \rightarrow \infty$ の場合の asymptotic solution が求まったところで, いよいよ式(7.2.5)の Schrödinger equation を考えるのであるが, ここで, 式(7.2.5)の解は

$$\psi(\xi) = H(\xi) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) \quad (7.2.10)$$

の形で表されると仮定する. $H(\xi)$ は ξ の関数で, 後で決定することにする. 式(7.2.10)

を式(7.2.5)に代入すると次式を得る.

$$\frac{d^2 H(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH(\xi)}{d\xi} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1\right) H(\xi) = 0 \quad (7.2.11)$$

これは Hermite's differential equation として知られている微分方程式である. よく知られている微分方程式で, 数学の教科書に解が与えられているから, それをそのまま用いるという手もないわけではない. しかし, ここでは, 数学の本に頼らずに $H(\xi)$ の形を求めることを考えよう.

7.3 冪級数法による Hermite の微分方程式の解

ここでは, Hermite の微分方程式(7.2.11)を冪級数法で解き, かつ Hermite の多項式と言われる解の性質を調べてみよう.

まず $H(\xi)$ は ξ の power series で展開出来ると仮定してみよう.

$$H(\xi) = a_0 + a_1 \xi + a_2 \xi^2 + \dots \quad (7.3.1)$$

これより次式を得る.

$$\frac{dH(\xi)}{d\xi} = a_1 + 2a_2 \xi + 3a_3 \xi^2 + \dots \quad (7.3.2)$$

$$\frac{d^2 H(\xi)}{d\xi^2} = 1 \times 2a_2 + 2 \times 3a_3 \xi + 3 \times 4a_4 \xi^2 + \dots \quad (7.3.3)$$

これらの式を式(7.2.11)に代入して， ξ の昇幂に並べる．

$$\begin{aligned}
 & \left[1 \times 2a_2 + \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1 \right) a_0 \right] \\
 & + \left[2 \times 3a_3 + \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1 - 2 \times 1 \right) a_1 \right] \xi \\
 & + \left[3 \times 4a_4 + \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1 - 2 \times 2 \right) a_2 \right] \xi^2 \\
 & + \left[4 \times 5a_5 + \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1 - 2 \times 3 \right) a_3 \right] \xi^3 \\
 & + \dots \\
 & = 0
 \end{aligned} \tag{7.3.4}$$

上式がいかなる ξ の値でも成り立たなければいけないということから，次の各式が得られる．

$$\begin{aligned}
 1 \times 2a_2 + \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1 \right) a_0 &= 0 \\
 2 \times 3a_3 + \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1 - 2 \times 1 \right) a_1 &= 0 \\
 3 \times 4a_4 + \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1 - 2 \times 2 \right) a_2 &= 0 \\
 4 \times 5a_5 + \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1 - 2 \times 3 \right) a_3 &= 0
 \end{aligned} \tag{7.3.5}$$

...
一般式は

$$(m+1)(m+2)a_{m+2} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1 - 2m \right) a_m = 0 \quad (m=0, 1, 2, \dots) \tag{7.3.6}$$

これから分かるように，もしも a_0 が与えられれば， a_2 ， a_4 ， a_6 ，...の偶数項が決まる．

同様に a_1 が与えられれば a_3 ， a_5 ， a_7 ，...の奇数項が決まることになる．例として最初の数項を求めてみよう．

m が偶数の場合には

$$a_2 = -\frac{1}{2 \times 1} \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1 \right) a_0 \tag{7.3.7}$$

$$\begin{aligned}
 a_4 &= -\frac{1}{3 \times 4} \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1 - 2 \times 2 \right) a_2 \\
 &= \frac{1}{4!} \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1 \right) \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1 - 2 \times 2 \right) a_0
 \end{aligned}
 \tag{7.3.8}$$

また m が奇数の場合には

$$a_3 = -\frac{1}{2 \times 3} \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1 - 2 \times 1 \right) a_1
 \tag{7.3.9}$$

$$\begin{aligned}
 a_5 &= -\frac{1}{4 \times 5} \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1 - 2 \times 3 \right) a_3 \\
 &= \frac{1}{5!} \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1 - 2 \right) \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1 - 2 \times 3 \right) a_1
 \end{aligned}
 \tag{7.3.10}$$

このような power series として求まる $H(\xi)$ がどのような性質を持っているか m の大きいところを吟味してみよう. 一般に, power series が収束するかどうかは, 連続した冪の係数の比をとってみれば分かるということから, $\frac{a_{n+2}}{a_n}$ を調べてみよう. ξ が大きいところでは n が大きいところのみを考えればよいから,

$$\frac{a_{m+2}}{a_m} \rightarrow \frac{2m}{m^2} = \frac{2}{m} \quad (m \rightarrow \infty)
 \tag{7.3.11}$$

ここで $\exp(\xi^2)$ の展開を思い起こそう.

$$\exp(\xi^2) = 1 + \xi^2 + \frac{\xi^4}{2!} + \frac{\xi^6}{3!} + \dots + \frac{\xi^m}{\left(\frac{m}{2}\right)!} + \dots
 \tag{7.3.12}$$

ここで ξ^m の係数を b_m とおくと

$$\frac{b_{m+2}}{b_m} = \frac{\left(\frac{m}{2}\right)!}{\left(\frac{m}{2}+1\right)!} = \frac{2}{m}
 \tag{7.3.13}$$

となって式(7.3.11)と同じ関係にあることが分かる. すなわち, ξ が大きいところでは $H(\xi)$ はほぼ $\exp(\xi^2)$ のような形になることが分かる. $H(\xi)$ が $\exp(\xi^2)$ のように振る舞うということから, 式(7.2.10)を考慮すると, Schrödinger equation の解としての $\psi(\xi)$

が $\exp(\xi^2)$ のように振る舞うということが出来る。このような関数は ξ が大きい所で発散してしまい、明らかに、wavefunction としては許されない関数である。この不都合を避けるには、式(7.3.1)の展開が、ある有限の冪で止まればよい。その場合には、式(7.2.10)の $\exp(\xi^2)$ の減少がどんな多項式の増加よりもはるかに急激であるために、 $\xi \rightarrow \infty$ で $\psi(\xi) \rightarrow 0$ となる。つまり、式(7.3.6)において、 $\frac{\alpha}{\beta} - 1$ が $2n$ に等しく、 $m \geq n+2$

のすべての a_m がゼロになればよいのである。

$$\frac{\alpha}{\beta} - 1 = 2n \quad (7.3.14)$$

に α および β の定義式(7.2.2)を代入し、かつ式(7.1.4)を用いると

$$E_n = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} \left(n + \frac{1}{2} \right) = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (n=0, 1, 2, \dots) \quad (7.3.15)$$

が得られる。ただし、 E が n の関数として与えられているので、 n を E の subscript としてつけている。

式(7.3.15)から分かるように energy は量子化している。この量子化は、 $\psi(\xi)$ が $\xi \rightarrow \infty$ で発散してはならない、すなわち、 $\psi(\xi)$ が well-behaved でなければならないという条件から出て来る。energy が求まったので、次に wavefunction を求めてみよう。式(7.3.14)を式(7.3.7)および式(7.3.8)に代入すると

$$a_2 = -\frac{1}{2 \times 1} (2n) a_0 \quad (7.3.16)$$

$$a_4 = \frac{1}{4!} (2n)(2n-4) a_0 \quad (7.3.17)$$

が得られる。このような操作を繰り返して、 $H_n(\xi)$ を求めることは簡単な演習である。(Problem 7.3.1)。結果は次のようになる。

$$H_n(\xi) = a_0 \left[1 - \frac{2n}{2!} \xi^2 + \frac{2^2 n(n-2)}{4!} \xi^4 - \frac{2^3 n(n-2)(n-4)}{6!} \xi^6 + \dots \right] \quad (7.3.18)$$

(for even n)

ここで n を $H(\xi)$ の subscript としてつけたが、これは、 $H(\xi)$ の多項式が ξ^n の項で切

れることを示すこととする。

全く同じように、式(7.3.14)を式(7.3.9)および式(7.3.10)などに代入することにより n が奇数である場合の式も求まる。

$$H_n(\xi) = a_1 \left[\xi - \frac{2(n-1)}{3!} \xi^3 - \frac{2^2(n-1)(n-3)}{5!} \xi^5 - \dots \right] \quad (7.3.19)$$

(for odd n)

これらの式で a_0 と a_1 に対しては何の制限もないので勝手に決めてよい。一般には、 $H_n(\xi)$ において ξ のもっとも高次の項すなわち、 ξ^n の係数が 2^n になるように a_0 と a_1 を決めるのが普通である。このように決めると $H_n(\xi)$ として最終的に次の式が得られる。

$$H_n(\xi) = \frac{(-1)^{n/2} n!}{\left(\frac{n}{2}\right)!} \times \left[1 - \frac{2n}{2!} \xi^2 + \frac{2^2 n(n-2)}{4!} \xi^4 - \frac{2^3 n(n-2)(n-4)}{6!} \xi^6 + \dots \right] \quad (7.3.20)$$

(for even n)

$$H_n(\xi) = \frac{(-1)^{(n-1)/2} 2(n!)}{\left(\frac{n-1}{2}\right)!} \times \left[\xi - \frac{2(n-1)}{3!} \xi^3 - \frac{2^2(n-1)(n-3)}{5!} \xi^5 - \dots \right] \quad (7.3.21)$$

(for odd n)

最初の数項についての具体的な形を表 7.3.1 にまとめておく。

表 7.3.1 Hermite の多項式のいくつか

$$H_0(\xi) = 1$$

$$H_1(\xi) = 2\xi$$

$$H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2$$

$$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi$$

$$H_4(\xi) = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12$$

$$H_5(\xi) = 32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi$$

$$H_6(\xi) = 64\xi^6 - 480\xi^4 + 720\xi^2 - 120$$

$$H_7(\xi) = 128\xi^7 - 1344\xi^5 + 3360\xi^3 - 1680\xi$$

$$H_8(\xi) = 256\xi^8 - 3584\xi^6 + 13440\xi^4 - 13440\xi^2 + 1680$$

$$H_9(\xi) = 512\xi^9 - 9216\xi^7 + 48384\xi^5 - 80640\xi^3 + 30240\xi$$

$$H_{10}(\xi) = 1024\xi^{10} - 23040\xi^8 + 161280\xi^6 - 403200\xi^4 + 302400\xi^2 - 30240$$

$$H_{11}(\xi) = 2048\xi^{11} - 56320\xi^9 + 506880\xi^7 - 1774080\xi^5 + 2217600\xi^3 - 665280\xi$$

☆Problem 7.3.1

式(7.3.18)および式(7.3.19)を導出せよ.

☆Problem 7.3.2

この section では Hermite の微分方程式を冪級数法で解いたが, この方法を用いて, 微分方程式

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} + k^2 f(x) = 0 \quad (7.3.22)$$

を解いてみよう. もちろん, この解は

$$f(x) = A \cos kx + B \sin kx \quad (7.3.23)$$

となることは分かっているが、ここではその解を知らずに、冪級数法で解くことを考えてみよう。

まず、 $f(x)$ を x の冪で展開する。

$$f(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots \quad (7.3.24)$$

この式を式(7.3.22)に代入し、 x の冪乗の項を集めることにより、次の式を導け。

$$n(n-1)a_n + k^2a_{n-2} = 0 \quad \text{for } n \geq 2 \quad (7.3.25)$$

この式により、もしも a_0 が与えられれば、 a_2, a_4, \dots のがすべての偶数項が求まる。

同様に a_1 が与えられれば、 a_3, a_5, \dots のがすべての奇数項が求まる。すなわち、 $n \geq 2$

の a_n はすべて a_0 と a_1 でもって表される。その結果を式(7.3.24)に代入し、結果は式(7.3.23)と等しくなることを示せ。この場合式(7.3.23)の A および B はどう表されるか。



[Let's play with Mathematica] Hermite polynomial

Hermite の多項式の具体的な関数形は次数が 0 から 5 位まではいろいろな教科書に載っているのが必要があればいつでも調べることが出来る。しかし、次数が大きくなると（例えば $n=10$ 以上）関数形を見つけることは至難のわざである。幸いにも、Mathematica では Hermite の多項式が HermiteH という内部で定義されているので必要に応じてどんな n についての関数形も直ちに得られる。

例えば、 $n=0$ から $n=11$ までの関数形をすべてプリントしたければ以下に示すようにすればよい。

```
Do[Print["H(", n, ", x) = ", HermiteH[n,x]], {n,0,11}]
```

Mathematica は直ちに以下のような結果を与えてくれる。

$$H(0, x) = 1$$

$$H(1, x) = 2x$$

$$H(2, x) = -2 + 4x^2$$

$$H(3, x) = -12x + 8x^3$$

$$H(4, x) = 12 - 48x^2 + 16x^4$$

$$H(5, x) = 120x - 160x^3 + 32x^5$$

$$H(6, x) = -120 + 720x^2 - 480x^4 + 64x^6$$

$$H(7, x) = -1680x + 3360x^3 - 1344x^5 + 128x^7$$

$$H(8, x) = 1680 - 13440x^2 + 13440x^4 - 3584x^6 + 256x^8$$

$$H(9, x) = 30240x - 80640x^3 + 48384x^5 - 9216x^7 + 512x^9$$

$$H(10, x) = -30240 + 302400x^2 - 403200x^4 + 161280x^6 - 23040x^8 + 1024x^{10}$$

$$H(11, x) = -665280x + 2217600x^3 - 1774080x^5 + 506880x^7 - 56320x^9 + 2048x^{11}$$

7.4 Hermite の多項式に関する二三の性質

Hermite の多項式は式(7.3.20)および式(7.3.21)で与えられたが、次の式でも定義される。

$$H_n(\xi) = (-1)^n \exp(\xi^2) \frac{d^n \exp(-\xi^2)}{d\xi^n} \quad (7.4.1)$$

☆Exercise 7.4.1 :

式(7.4.1)を用いて $H_0(\xi)$, $H_1(\xi)$, および $H_2(\xi)$ を求めよ. (Problem 7.4.1 も参)

【解】:

式(7.4.1)で $n=0$ とおく

$$H_0(\xi) = \exp(\xi^2) \exp(-\xi^2) = 1$$

$n=1$ とおくと

$$\begin{aligned} H_1(\xi) &= (-1) \exp(\xi^2) \frac{d \exp(-\xi^2)}{d \xi} \\ &= (-1) \exp(\xi^2) \{-2\xi \exp(-\xi^2)\} \\ &= 2\xi \end{aligned}$$

$n=2$ とおくと

$$\begin{aligned} H_2(\xi) &= \exp(\xi^2) \frac{d^2 \exp(-\xi^2)}{d \xi^2} \\ &= \exp(\xi^2) (-2 + 4\xi^2) \exp(-\xi^2) \\ &= 4\xi^2 - 2 \end{aligned}$$

さて, 式(7.4.1)を ξ について微分する.

$$\begin{aligned} \frac{dH_n(\xi)}{d\xi} &= (-1)^n 2\xi \exp(\xi^2) \frac{d^n \exp(-\xi^2)}{d\xi^n} + (-1)^n \exp(\xi^2) \frac{d^{n+1} \exp(-\xi^2)}{d\xi^{n+1}} \\ &= 2\xi H_n(\xi) - H_{n+1}(\xi) \end{aligned} \tag{7.4.2}$$

この式を 2 回用いて

$$\begin{aligned}\frac{d^2 H_n(\xi)}{d\xi^2} &= 2H_n(\xi) + 2\xi\{2\xi H_n(\xi) - H_{n+1}(\xi)\} - \{2\xi H_{n+1}(\xi) - H_{n+2}(\xi)\} \\ &= 2(1 + 2\xi^2)H_n(\xi) - 4\xi H_{n+1}(\xi) + H_{n+2}(\xi)\end{aligned}\tag{7.4.3}$$

これらの2つの関係式を式(7.2.11)に代入し、かつ $\frac{\alpha}{\beta} - 1$ を $2n$ と置き換えると

$$H_{n+2}(\xi) - 2\xi H_{n+1}(\xi) + 2(n+1)H_n(\xi) = 0$$

または $n+1$ を n と置き換えて

$$H_{n+1}(\xi) - 2\xi H_n(\xi) + 2nH_{n-1}(\xi) = 0\tag{7.4.4}$$

という非常に有用な recursion formula が得られる。また、この式を式(7.4.2)に代入すると、次の有用な式が得られる。

$$\frac{dH_n(\xi)}{d\xi} = 2nH_{n-1}(\xi)\tag{7.4.5}$$

次に、式(7.2.10)すなわち

$$\psi_n(\xi) = H_n(\xi) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right)\tag{7.4.6}$$

が直交系をなすことを示し、かつ、規格化定数を求めることを試みよう。便宜上 $m \leq n$ と考える。式(7.4.1)を用いて、

$$\begin{aligned}
& \int_{-\infty}^{+\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) \exp(-\xi^2) d\xi \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} H_m(\xi) (-1)^n \frac{d^n \exp(-\xi^2)}{d\xi^n} d\xi \quad (\text{部分積分をして}) \\
&= \left[(-1)^n H_m(\xi) \frac{d^{n-1} \exp(-\xi^2)}{d\xi^{n-1}} \right]_{-\infty}^{+\infty} - (-1)^n \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dH_m(\xi)}{d\xi} \frac{d^{n-1} \exp(-\xi^2)}{d\xi^{n-1}} d\xi \\
&\quad (\text{第1項はゼロ. 第2項に式(7.4.5)を用いて}) \\
&= (-1)^{n+1} 2m \int_{-\infty}^{+\infty} H_{m-1}(\xi) \frac{d^{n-1} \exp(-\xi^2)}{d\xi^{n-1}} d\xi
\end{aligned}$$

この操作を繰り返してついに次式を得る.

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{+\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) \exp(-\xi^2) d\xi &= (-1)^{n+m} 2^m m! \int_{-\infty}^{+\infty} H_0(\xi) \frac{d^{n-m} \exp(-\xi^2)}{d\xi^{n-m}} d\xi \\
&= (-1)^{n+m} 2^m m! \left[\frac{d^{n-m-1} \exp(-\xi^2)}{d\xi^{n-m-1}} \right]_{-\infty}^{+\infty} \quad (7.4.8) \\
&= 0 \quad \text{for } n > m
\end{aligned}$$

これで $H_n(\xi)$ が直交系をなしていることが証明された. 次に規格化因子を求めよう.

$n = m$ の場合には, 式(7.4.8)の1番目の式より

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{+\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) \exp(-\xi^2) d\xi &= (-1)^{2n} 2^n n! \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\xi^2) d\xi \quad (7.4.9) \\
&= 2^n n! \sqrt{\pi}
\end{aligned}$$

かくして

$$\psi_n(\xi) = \sqrt{\frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}}} H_n(\xi) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (7.4.10)$$

は ξ 座標において orthonormal set を作ることを証明された. 式(7.4.10)の $\psi_n(\xi)$ は, 式(7.4.9)に示したように, 無次元座標の ξ について規格化されていることに注意すべきである. 現実の調和振動子の解としては, 長さの次元を持った x 座標について規格化

した方がいいという考え方もある. この場合には式(7.2.4)に着目して, 式(7.4.10)の $\sqrt[4]{\frac{1}{\beta}}$

倍にしないといけない。すなわち、

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_n(\xi)^2 \exp(-\xi^2) dx = 1 \quad (7.4.11)$$

より

$$\psi_n(\xi) = \sqrt{\frac{1}{2^n n! \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}}} H_n(\xi) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (7.4.12)$$

が、 x 座標において orthonormal set を作る。式(7.4.10)と式(7.4.12)は、単に、normalization における座標が異なるために、normalization factor だけが異なるものであり、まぎらわしいので注意を要する。

このように2つの異なった normalization の方法があるということは実に厄介な現実である。たかが normalization の違いにすぎないとはいっても、現実には、物理量の計算などで多くの人が間違ってしまう。式(7.4.10)と式(7.4.12)と $\sqrt{\frac{1}{\beta}}$ の因子だけ異なるもの

をどちらも $\psi_n(\xi)$ という同じ記号で表すということは望ましいことではない。そこで、本 lecture note では、以下に述べるような約束をして normalization の差をはっきりさせることにするが、一般に採用されている方法ではない。本 lecture note では ξ について規格化されている関数は式(7.4.10)と同じく $\psi_n(\xi)$ と表し、一方、 x について規格化されている関数は式(7.4.12)の代りに $\psi_n(x)$ と表すことにする。すなわち

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{1}{2^n n! \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}}} H_n(\xi) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (7.4.12')$$

とする。式(7.4.12)も式(7.4.12')もそもそも同じ関数であり、 ξ の関数であると共に x の関数でもあることであるから、それを $\psi_n(\xi)$ と表そうが $\psi_n(x)$ と表そうがどちらでもよいわけである。しかし、本 lecture note に限り、 x について規格化したことをはっきりさせるためにあえて式(7.4.12')のように表すことにする。

以上の約束を念のため次の式で表しておく。

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(\xi) \psi_n(\xi) d\xi = 1$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(x) \psi_n(x) dx = 1$$

なお、くどいようであるが、上に述べたように、 $\psi_n(\xi)$ と $\psi_n(x)$ をこのように使い分けることは本 lecture note に限った約束と心得てほしい。一般に認められている方法ではない。例えば、Eyring, Walter, Kimball の "Quantum Chemistry" の page 77 の 5.50 式の $\psi_n(\xi)$ は x について規格されたものを示す。すなわち本 lecture note の式(7.4.12') の意味で用いられている。また、Atkins の "Molecular Quantum Mechanics", 2nd edition の page 52 の式(3.5.5)は、本 lecture note の式(7.4.12')と同じ形で表されているが、それは ξ (Atkins の本では y という変数になっているが) について規格化された、本 lecture note の式(7.4.10)の意味で用いられている。この 2 つのみを比べると、形式的には本 lecture note と逆になっているが、まどわされないように注意してほしい。

以上、大分長くかかったが、harmonic oscillator に関する Schrödinger equation (7.2.5) に対する eigenvalue (7.3.15) と eigenfunction (7.4.10) が求まったわけである。導出に手間取ったので、念のためまとめておこう。

調和振動子に関する重要公式まとめ：

Schrödinger equation は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2 \psi(x) = E\psi(x) \quad (7.1.6)$$

であるが、ここで

$$\alpha = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (7.2.2)$$

$$\beta^2 = \frac{mk}{\hbar^2} = \left(\frac{2\pi m\nu}{\hbar} \right)^2 \quad (7.2.2)$$

$$\xi = \sqrt{\beta}x = \sqrt{\frac{km}{\hbar^2}}x \quad (7.2.4)$$

の置き換えをすると、Schrödinger equation は

$$\frac{d^2 \psi(\xi)}{d\xi^2} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - \xi^2 \right) \psi(\xi) = 0 \quad (7.2.5)$$

となる。この Schrödinger equation の eigenvalue は

$$E_n = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} \left(n + \frac{1}{2} \right) = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (n=0, 1, 2, \dots) \quad (7.3.15)$$

である。ただし、ここで

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (7.1.4)$$

である。

eigenfunction は ξ 座標について規格化されているものは

$$\psi_n(\xi) = \sqrt{\frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}}} H_n(\xi) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) \quad (7.4.10)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_n(\xi)|^2 d\xi = 1 \quad (n=0, 1, 2, \dots)$$

であり、一方、 x 座標について規格化されているものは

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{1}{2^n n! \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}}} H_n(\sqrt{\beta}x) \exp\left(-\frac{\beta x^2}{2}\right) \quad (7.4.12')$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_n(x)|^2 dx = 1 \quad (n=0, 1, 2, \dots)$$

となる。

$\psi_n(\xi)$ の具体的な関数形を、表 7.4.1 にいくつかの n についてまとめておく

表 7.4.1

$\psi_n(\xi)$ の関数形 ($n=0\sim 10$)

$$\begin{aligned}\psi_0(\xi) &= \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right) \\ \psi_1(\xi) &= \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}\sqrt{2}} \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right)(2\xi) \\ \psi_2(\xi) &= \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}2\sqrt{2}} \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right)(4\xi^2 - 2) \\ \psi_3(\xi) &= \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}4\sqrt{3}} \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right)(8\xi^3 - 12\xi) \\ \psi_4(\xi) &= \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}8\sqrt{6}} \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right)(16\xi^4 - 48\xi^2 + 12) \\ \psi_5(\xi) &= \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}16\sqrt{15}} \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right)(32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi) \\ \psi_6(\xi) &= \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}96\sqrt{5}} \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right)(64\xi^6 - 480\xi^4 + 720\xi^2 - 120) \\ \psi_7(\xi) &= \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}96\sqrt{70}} \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right)(128\xi^7 - 1344\xi^5 + 3360\xi^3 - 1680\xi) \\ \psi_8(\xi) &= \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}384\sqrt{70}} \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right)(256\xi^8 - 3584\xi^6 + 13440\xi^4 - 13440\xi^2 + 1680) \\ \psi_9(\xi) &= \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}2304\sqrt{35}} \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right)(512\xi^9 - 9216\xi^7 + 48384\xi^5 - 80640\xi^3 + 30240\xi) \\ \psi_{10}(\xi) &= \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}23040\sqrt{7}} \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right)(1024\xi^{10} - 23040\xi^8 + 161280\xi^6 - 403200\xi^4 + 302400\xi^2 - 30240)\end{aligned}$$

図 7.4.1a および図 7.4.1b に harmonic oscillator の wavefunction ψ および $|\psi|^2$ を $n=0$ から $n=5$ までを potential と共に示してある.

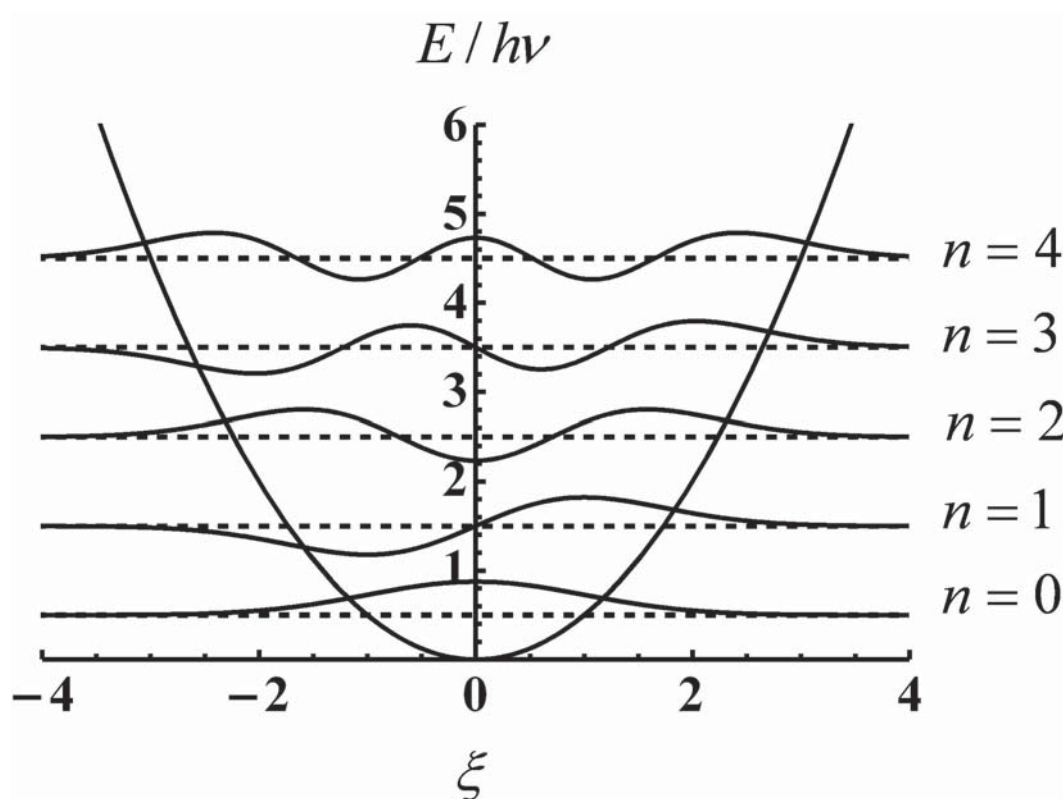


図 7.4.1a

harmonic oscillator の potential および wavefunction ψ_n .

ψ_n は, それぞれのエネルギー分だけ上にシフトして描いている. 縦軸は $h\nu$ 単位のエネルギー. ただし, 波動関数の形については縦軸は振幅でエネルギーではない.

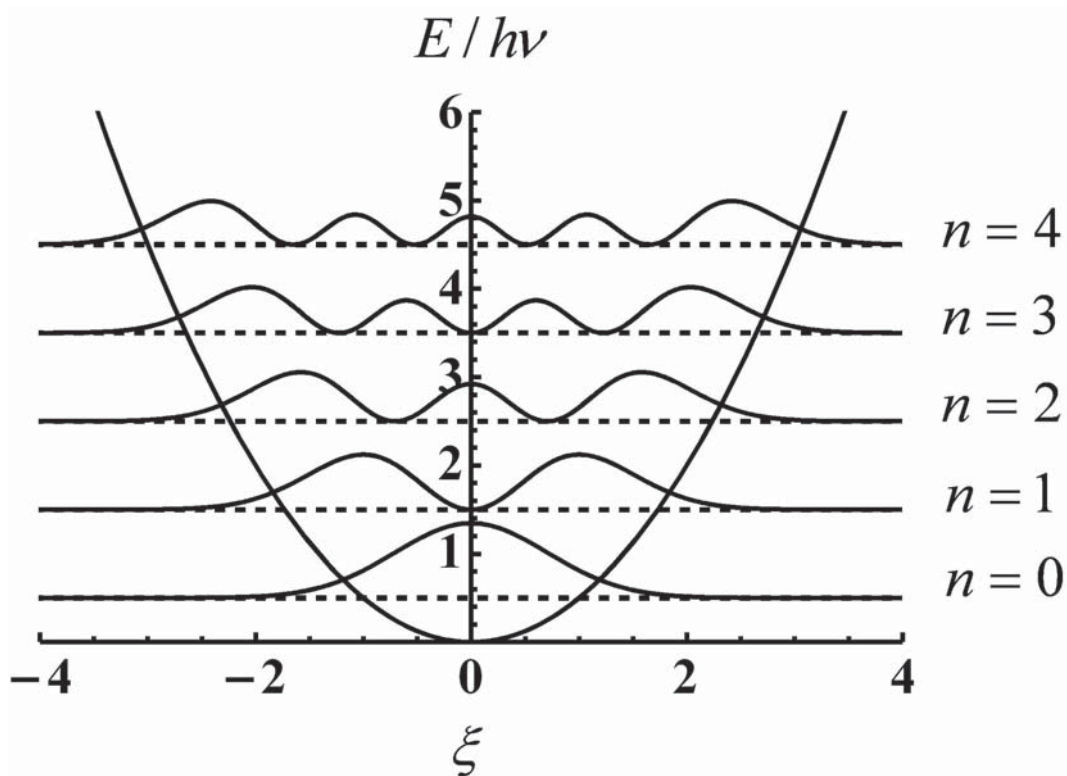


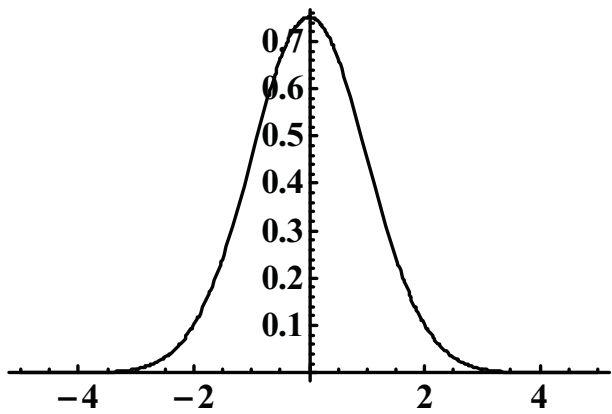
図 7.4.1b

harmonic oscillator の potential および wavefunction ψ_n の二乗, ψ_n^2 .

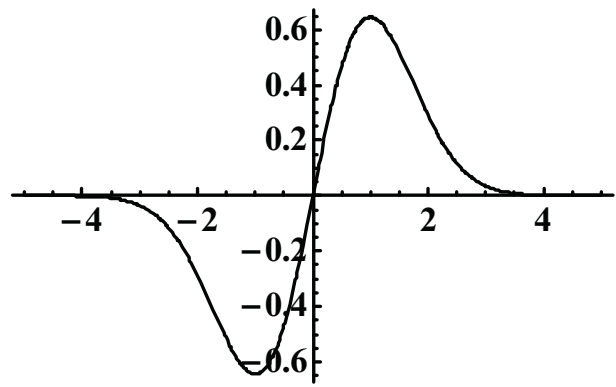
ψ_n^2 は, それぞれのエネルギー分だけ上にシフトして描いている. 縦軸は $h\nu$ 単位のエネルギー. ただし, 波動関数の形については縦軸は振幅でエネルギーではない.

この図を眺めてみると, 始めに予想したように, 図 7.3.2 の井戸型 potential の場合とかなり似ていることに気がつく. しかしまた, いろいろな点で異なっている. 井戸型 potential の場合には $n=0$ がなく $n=1$ から始まっていたのに, harmonic oscillator では $n=0$ から始まる. また, $n=0$ の場合でも E はゼロでなくある値 (zero point energy と呼ばれる) を持っていることにも注意する必要がある. また, 始めに予想したように, harmonic oscillator の場合には wavefunction が potential の外側へかなりしみ出ている. このようなことを tunneling というが, このことについては, 後でもう少しくわしく吟味しよう.

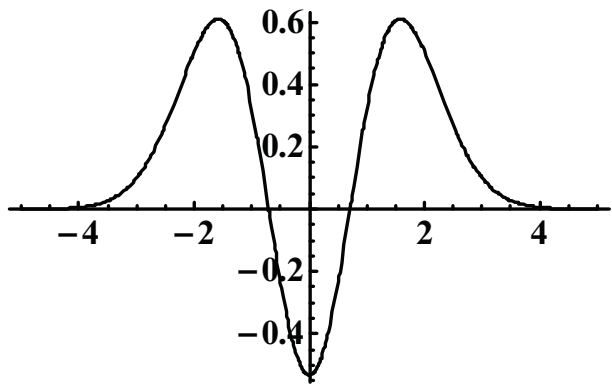
振動波動関数 $\psi_n(\xi)$ の形を図 7.4.1a に $n=0$ から $n=11$ まで示す.



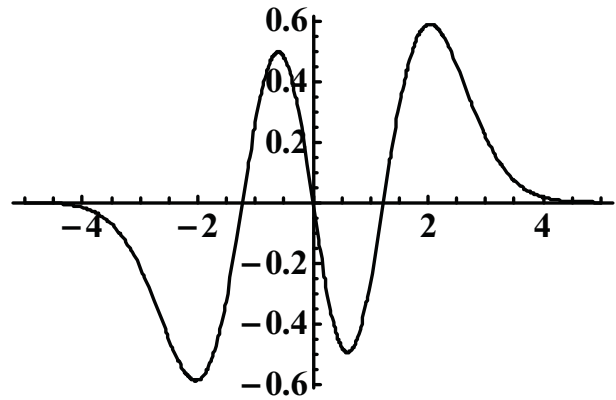
$\psi_0(\xi)$



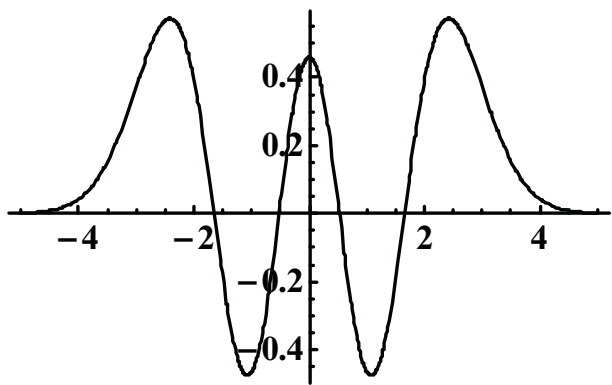
$\psi_1(\xi)$



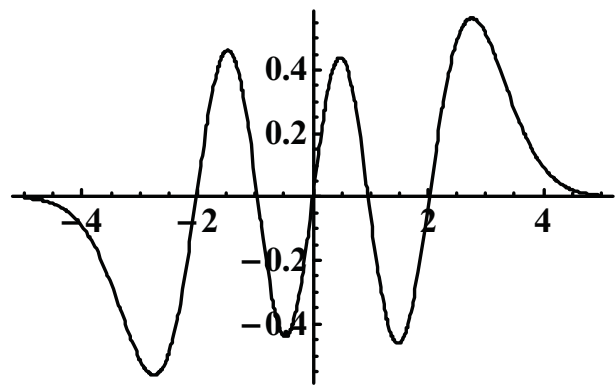
$\psi_2(\xi)$



$\psi_3(\xi)$



$\psi_4(\xi)$



$\psi_5(\xi)$

図 7.4.2a

振動波動関数 $\psi_n(\xi)$, $n=0 \sim 5$

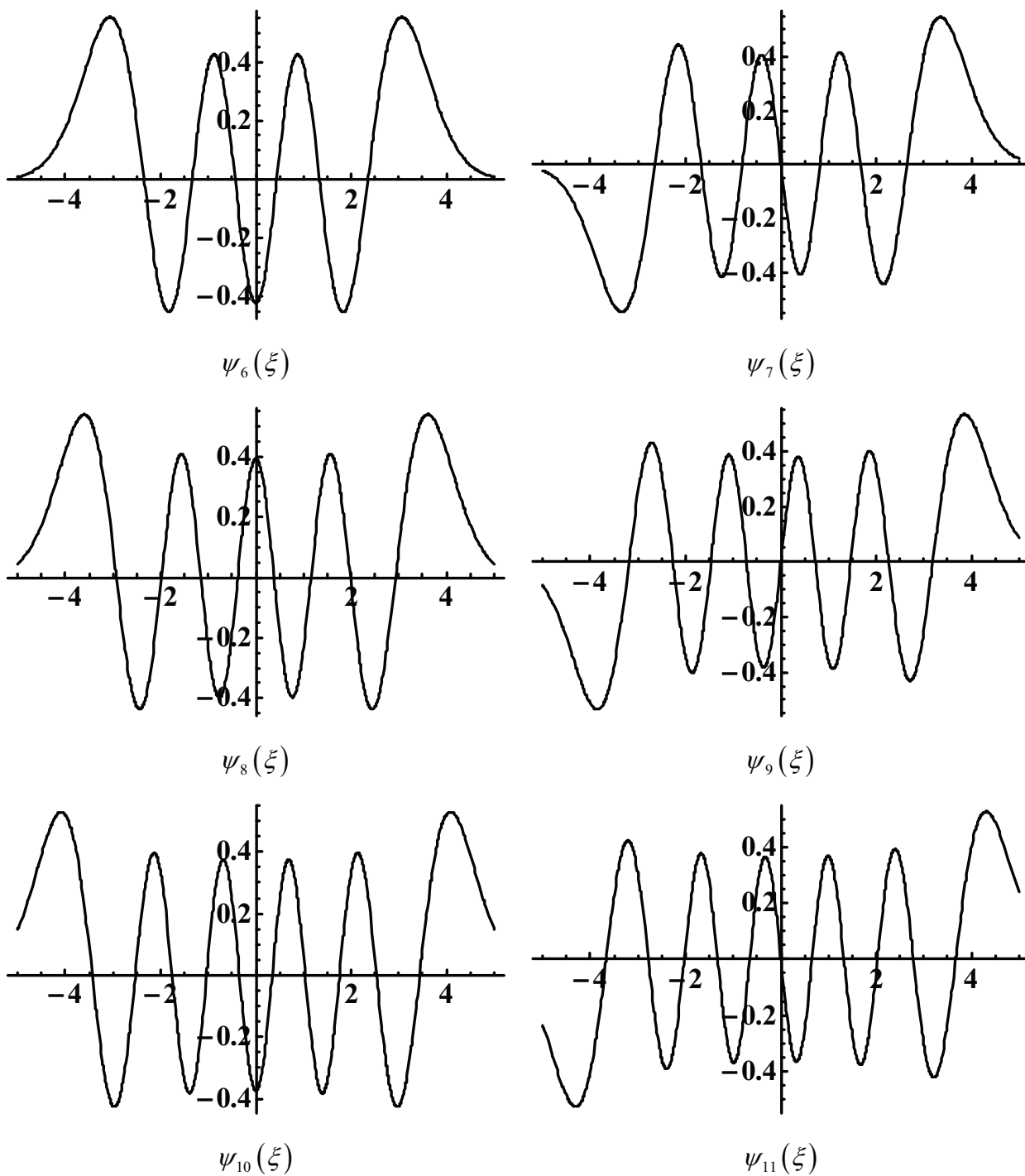


図 7.4.2b

振動波動関数 $\psi_n(\xi)$, $n=6 \sim 11$

これまでの解法を学習してきて、かなり面倒だなと思ったことであろう。Hermiteの微分方程式について前もって勉強している人ならいざ知らず、始めての人にとっては、面倒だというのがいつわらざる感じであると思う。Schrödinger equationの解を求めるだけならば、もっと簡単な方法がある。それでもあえて、ややこしいことを長々と述べたのは、この方法が多くの standard な教科書のやり方であるし、解く過程にくつつかの大切な概念や手法が含まれているからである。

次の節では、これまでとは全く異なった方法で Schrödinger equation の解を求めてみよう。生成演算子や消滅演算子を用いるその方法は、今までの化学の教科書にはあまり出て来なかったことは事実ではあるが、非常に重要で、かつ、役に立つ数学的手法である。すでに求めた結果を、他の方法で出すだけかもしれないが、こういう方法論の便利さをなんとなく感じるだけでも意味のあることであると思う。

☆Problem 7.4.1

式(7.4.1)より $H_3(\xi)$, $H_4(\xi)$, および $H_5(\xi)$ を求めて表 7.3.1 の結果と比較せよ。

☆Problem 7.4.2

式(7.4.4)から次の関係式を導出せよ。

$$\xi\psi_n(\xi) = \sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1}(\xi) + \sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1}(\xi)$$

☆Problem 7.4.3

式(7.4.5)を用いて、 $\frac{d\psi_n(\xi)}{d\xi}$ を $\psi_{n-1}(\xi)$ と $\psi_{n+1}(\xi)$ とで表せ。

☆Problem 7.4.4

式(7.4.9)の normalization で必要な積分

$$I_0(a) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ax^2) dx \quad (7.4.13)$$

を次のようにして求めてみよ。まず

$$I_0(a) = 2 \int_0^{+\infty} \exp(-ax^2) dx \quad (7.4.14)$$

$I_0(a)$ の二乗は次式で示されることを示せ。

$$I_0(a)^2 = 4 \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \exp\{-a(x^2 + y^2)\} dx dy \quad (7.4.15)$$

ここで極座標への変換を行う。

$$r^2 = x^2 + y^2 \quad (7.4.16)$$

$$dx dy = r dr d\theta \quad (7.4.17)$$

式(7.4.15)を r および θ に関する定積分の式に置き換え、かつ積分を実行せよ。後で使えるように答えは下を書いておこう。

$$I_0(a) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ax^2) dx = \quad (7.4.18)$$

☆Problem 7.4.5

Problem 7.4.6 の延長として、

$$I_n(a) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} \exp(-ax^2) dx \quad (7.4.19)$$

を次のようにして求めよ。まず、次式を証明せよ。

$$\frac{d^n I_0(a)}{da^n} = (-1)^n I_n(a) \quad (7.4.20)$$

この式を用いて、 $I_1(a)$ および $I_2(a)$ を求めよ。この結果は、これからもしばしば使うことになるから下に書き入れておくとよい。

$$I_1(a) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp(-ax^2) dx = \quad (7.4.21)$$

$$I_2(a) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^4 \exp(-ax^2) dx = \quad (7.4.22)$$



[Let's play with Mathematica] 調和振動子の Mathematica による表現

式 (7.4.10) で定義された調和振動子の波動関数 $\psi_n(\xi)$ および関連した図や式は、

Mathematica によって簡単に表現出来る。

まず、式 (7.4.10) を簡単な式で定義しておくとも便利である。ここで n は振動量子数である。

`f[n_,x_]:=HermiteH[n,x] Exp[-x^2/2]/Sqrt[2^n Factorial[n] Sqrt[Pi]]`

一度このように定義しておくとして、後は、`f[n,x]`を用いて、簡潔に表現出来る。例えば、 $n=0$ から $n=11$ までの $\psi_n(\xi)$ の ξ に対するプロットは、次のように簡単に求まる。図7.4.2はこのようにして描いたものである。

`Table[Plot[f[n,x],{x,-5,5},{n,0,11}]`

7.5 生成演算子と消滅演算子を用いた調和振動子の解

再び式(7.2.5)で与えた無次元座標で表した調和振動子に関する Schrödinger equation

$$\frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - \xi^2\right)\psi(\xi) = 0 \quad (7.5.1)$$

を考える。ここで式(7.2.2)より

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{2E}{\hbar\nu} \quad (7.5.2)$$

であるが、改めて

$$\lambda = \frac{E}{\hbar\nu} \quad (7.5.3)$$

で定義される無次元の量 λ を導入する。そうすると式(7.5.1)は

$$\frac{1}{2}\left(\xi^2 - \frac{d^2}{d\xi^2}\right)\psi_\lambda(\xi) = \lambda\psi_\lambda(\xi) \quad (7.5.4)$$

となる。すなわち、operator $\frac{1}{2}\left(\xi^2 - \frac{d^2}{d\xi^2}\right)$ の eigenvalue が λ 、eigenfunction が $\psi_\lambda(\xi)$ と

いうことになる。ここで $\psi_\lambda(\xi)$ の subscript としてその eigenvalue λ をつけることにする。式(7.5.4)は無次元座標 ξ に関する調和振動子の Schrödinger equation であり、その eigenvalue は無次元であることに留意する必要がある。

さてここで、新しく生成演算子 b^+ および消滅演算子 b を次のように定義する。「生成」および「消滅」の意味はおいおい明らかになる)

$$b^+ = \sqrt{\frac{1}{2}} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right) \quad (7.5.5)$$

$$b = \sqrt{\frac{1}{2}} \left(\xi + \frac{d}{d\xi} \right) \quad (7.5.6)$$

これからしばらくの間, 新しく定義した生成演算子 b^+ および消滅演算子 b についていろいろな角度から吟味することになる. まずこれら 2 つの演算子の積を求めてみよう.

$$\begin{aligned} b^+ b \psi &= \frac{1}{2} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right) \left(\xi \psi + \frac{d\psi}{d\xi} \right) \\ &= \frac{1}{2} \left(\xi^2 - \frac{d^2}{d\xi^2} - 1 \right) \psi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b b^+ \psi &= \frac{1}{2} \left(\xi + \frac{d}{d\xi} \right) \left(\xi \psi - \frac{d\psi}{d\xi} \right) \\ &= \frac{1}{2} \left(\xi^2 - \frac{d^2}{d\xi^2} + 1 \right) \psi \end{aligned}$$

すなわち

$$b^+ b = \frac{1}{2} \left(\xi^2 - \frac{d^2}{d\xi^2} - 1 \right) \quad (7.5.7)$$

$$b b^+ = \frac{1}{2} \left(\xi^2 - \frac{d^2}{d\xi^2} + 1 \right) \quad (7.5.8)$$

この式より

$$[b, b^+] = b b^+ - b^+ b = 1 \quad (7.5.9)$$

という交換関係が得られる. この交換関係は非常に重要でこれから先繰り返し使われることになる. 式(7.5.9)のように commutator が 1 になるような交換関係は Bose の交換関係と言われている.

式(7.5.6)の operator を b ，また，式(7.5.5)の operator はそれに+の superscript をつけて b^+ とおいたが，それはこの2つの operator がお互いに Hermitian conjugate であるという関係にあるからである．以下このことを説明しよう． b および b^+ はいずれも， ξ および $\frac{d}{d\xi}$ という2つの operator を含む．このうち ξ は Hermitian である．すなわち， $\xi \rightarrow \pm\infty$ で0に収束する任意の wavefunction ψ および ϕ について

$$\int \psi^* \xi \phi d\xi = \left(\int \phi^* \xi \psi d\xi \right)^*$$

となる．また，Problem 4.2.1 で学習したように $\frac{d}{d\xi}$ は anti-Hermitian である．すなわち

$$\int \psi^* \frac{d}{d\xi} \phi d\xi = - \left(\int \phi^* \frac{d}{d\xi} \psi d\xi \right)^*$$

となる．2つの式を辺々引いて

$$\int \psi^* \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right) \phi d\xi = \left(\int \phi^* \left(\xi + \frac{d}{d\xi} \right) \psi d\xi \right)^* \quad (7.5.10)$$

または，両辺に $\sqrt{\frac{1}{2}}$ をかけて

$$\begin{aligned} \int \psi^* b^+ \phi d\xi &= \left(\int \phi^* b \psi d\xi \right)^* \\ &= \int \phi b \psi^* d\xi \end{aligned} \quad (7.5.11)$$

2つ目の等号は，operator b が real であるということから得られる．式(7.5.11)から， b と b^+ とは互いに Hermitian conjugate (エルミート共役) であることが分かる．

【註】：

一般に，線形演算子 C について

$$\left(\int \phi^* C \psi d\tau \right)^* = \int (C \psi)^* \phi d\tau$$

が $\tau \rightarrow \pm\infty$ で0になる任意の wavefunction ψ および ϕ について

$$\left(\int \phi^* C \psi d\tau \right)^* = \int \psi^* C^+ \phi d\tau \quad (7.5.12)$$

が成り立つ演算子 C^+ があれば C と C^+ はお互いに Hermitian conjugate であるという．

さて， b^+ や b の演算子の性質がはっきりして来たので，いよいよ Schrödinger equation を解くことを考えよう．式(7.5.7)を用いると Schrödinger equation は次のよう

に書ける.

$$\left(b^+b + \frac{1}{2}\right)\psi_\lambda = \lambda\psi_\lambda \quad (7.5.13)$$

この式の両辺に b を作用する.

$$b\left(b^+b + \frac{1}{2}\right)\psi_\lambda = \lambda b\psi_\lambda \quad (7.5.14)$$

となるが, 左辺の第1項目に式(7.5.9)の交換関係を用いると

$$\left(b^+b + \frac{1}{2}\right)b\psi_\lambda = (\lambda-1)b\psi_\lambda \quad (7.5.15)$$

一方, 式(7.5.13)より eigenvalue が $\lambda-1$ を持つ eigenfunction $\psi_{\lambda-1}$ は

$$\left(b^+b + \frac{1}{2}\right)\psi_{\lambda-1} = (\lambda-1)\psi_{\lambda-1} \quad (7.5.16)$$

で与えられる. この2つの式を比べると $b\psi_\lambda$ は $\psi_{\lambda-1}$ の定数倍ということが分かる. す

なわち, operator b は wavefunction ψ_λ に作用して, λ が1つ小さい $\psi_{\lambda-1}$ を作る. そういう意味で, operator b はしばしば「消滅演算子」(annihilation operator)と言われる.

【註】: "annihilation"を「アニヒレーション」と発音する学生諸君がよくいる. 辞書で発音を調べておくこと.

同じようなことを b^+ についても行ってみよう. まず式(7.5.8)に着目すると Schrödinger equation は

$$\left(bb^+ - \frac{1}{2}\right)\psi_\lambda = \lambda\psi_\lambda \quad (7.5.17)$$

と書ける. この式の両辺に b^+ を作用する.

$$\left(b^+b - \frac{1}{2}\right)b^+\psi_\lambda = \lambda b^+\psi_\lambda$$

両辺に $b^+\psi_\lambda$ を加えて

$$\left(b^+b + \frac{1}{2}\right)b^+\psi_\lambda = (\lambda+1)b^+\psi_\lambda \quad (7.5.18)$$

一方, 式(7.5.13)より

$$\left(b^+b + \frac{1}{2}\right)b^+\psi_{\lambda+1} = (\lambda+1)b^+\psi_{\lambda+1}$$

この2つの式を比べてみると、 $b^+\psi_\lambda$ は $\psi_{\lambda+1}$ の定数倍になることが分かる。すなわち、operator b^+ は wavefunction ψ_λ に作用して、 λ が1つ大きい $\psi_{\lambda+1}$ を作る。その意味で b^+ はしばしば「生成演算子」(creation operator)と言われる。

さて、annihilation operator b に着目しよう。 b を wavefunction に1回作用するごとに eigenvalue が1つずつ小さくなる。しかし、この操作を無限回繰り返すことは出来ない。なぜならば、harmonic oscillator の energy は kinetic energy と potential energy との和で必ず正でなければならない(式(7.5.3)で $E > 0$ であるから $\lambda > 0$)。従って、 b を作用することによって λ を1つずつ減らしていっても λ は負にはならない。当然 λ の最小値があるはずで、その λ の最小値を λ_{\min} とおこう。

式(7.5.15)は $\lambda = \lambda_{\min}$ でも成り立つはずであるから

$$\left(b^+b + \frac{1}{2}\right)b\psi_{\lambda_{\min}} = (\lambda_{\min} - 1)b\psi_{\lambda_{\min}} \quad (7.5.19)$$

このことから、(a) $b\psi_{\lambda_{\min}}$ は Hamiltonian $\left(b^+b + \frac{1}{2}\right)$ の eigenfunction であり、eigenvalue $\lambda_{\min} - 1$ を持つ、(b) $b\psi_{\lambda_{\min}}$ はゼロである、のいずれかであると結論される。(a)は λ_{\min} が最小の eigenvalue であるという仮定に反する。従って(b)が成り立たなければならない。すなわち

$$b\psi_{\lambda_{\min}} = 0 \quad (7.5.20)$$

両辺に b^+ を作用する。

$$b^+b\psi_{\lambda_{\min}} = 0$$

両辺に $\frac{1}{2}\psi_{\lambda_{\min}}$ を加える。

$$\left(b^+b + \frac{1}{2}\right)\psi_{\lambda_{\min}} = \frac{1}{2}\lambda_{\min} \quad (7.5.21)$$

これを Schrödinger equation (7.5.13)

$$\left(b^+b + \frac{1}{2}\right)\psi_\lambda = \lambda\psi_\lambda$$

の $\lambda = \lambda_{\min}$ の場合の式

$$\left(b^+b + \frac{1}{2}\right)\psi_{\lambda_{\min}} = \lambda_{\min}\psi_{\lambda_{\min}}$$

と比べることにより

$$\lambda_{\min} = \frac{1}{2} \quad (7.5.22)$$

という結果が得られる。上述の議論で明らかのように λ はお互いに整数値だけ異なるので、 n を正の整数として

$$\lambda = n + \lambda_{\min} = n + \frac{1}{2} \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (7.5.23)$$

と表されることになる。

今まで、eigenvalue λ を持つ eigenfunction を ψ_{λ} とおいて来たが、式(7.5.23)に着目して、今後、eigenvalue $n + \frac{1}{2}$ を持つ eigenfunction を ψ_n とおくことにしよう。 n を量子数 (quantum number) という。この notation を用いると Schrödinger equation (7.5.13)は

$$\left(b^+b + \frac{1}{2}\right)\psi_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\psi_n \quad (7.5.24)$$

と表現される。operator b^+ および b はそれぞれ eigenvalue を1つ上げまたは下げる作用を持つわけで、 ψ_n 表示では

$$b^+\psi_n = \gamma\psi_{n+1} \quad (7.5.25)$$

$$b\psi_n = \delta\psi_{n-1} \quad (7.5.26)$$

となる。 γ および δ は今のところ分からない比例定数である。式(7.5.26)の極限の式(7.5.20)は

$$b\psi_0 = 0 \quad (7.5.27)$$

ということになる。

さて、上で eigenvalue が求まったので次に eigenfunction の具体的な形を求めることを試みる。まず式(7.5.27)に着目する。式(7.5.6)を用いて

$$\left(\xi + \frac{d}{d\xi}\right)\psi_0 = 0$$

または

$$\frac{d\psi_0}{\psi_0} = -\xi d\xi$$

これを解いて

$$\ln \psi_0 = -\frac{\xi^2}{2} + \text{constant}$$

すなわち

$$\psi_0 = N_0 \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right)$$

定数項の N_0 は normalization condition より求める。すなわち、

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0(\xi)^2 d\xi = 1$$

より

$$N_0 = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}}$$

を得る。すなわち、normalize された基底状態（すなわち energy が最低の状態）の wavefunction として

$$\psi_0(\xi) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) \quad (7.5.28)$$

が求まる。こうして $\psi_0(\xi)$ が求まれば、それに順次 b^+ を作用していけば $\psi_1(\xi)$, $\psi_2(\xi)$, $\psi_3(\xi)$, ... と任意の $\psi_n(\xi)$ の形が求まるはずである。ただし式(7.5.25)と式(7.5.26)における比例定数 γ および δ は未知である。上で行ったように、毎度 normalization condition より定数部分を決めてもよいが、出来ることなら始めから式(7.5.25)や式(7.5.26)を、定数項をも含めてきちんと求めておきたい。以下そのことを試みる。

今、仮に $\psi_n(\xi)$ はすでに規格化されているとする。これに b^+ を作用して

$$\psi_{n+1} = N b^+ \psi_n$$

として ψ_{n+1} が規格化されるように N を求めよう。

$$\begin{aligned} & \int \psi_{n+1}^* \psi_{n+1} d\xi \\ &= N^2 \int (b^+ \psi_n)^* b^+ \psi_n d\xi \\ &= N^2 \int \psi_n b (b^+ \psi_n)^* d\xi \quad (\because b^+ \text{は Hermitian だから}) \end{aligned}$$

$$= N^2 \int \psi_n b b^+ \psi_n d\xi \quad (\because b, b^+, \xi \text{ はすべて real だから})$$

$$= N^2 \int \psi_n (b^+ b + 1) \psi_n d\xi \quad (\because \text{交換関係(7.5.9)より})$$

$$= N^2 (n+1) \quad (\because \text{式(7.5.24)より}) \quad (\text{式(7.5.24)より})$$

$$= 1$$

すなわち

$$N = \sqrt{\frac{1}{n+1}}$$

結局

$$\psi_{n+1} = \sqrt{\frac{1}{n+1}} b^+ \psi_n \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (7.5.29)$$

という関係が得られる。この関係を用いて、 $\psi_1(\xi)$, $\psi_2(\xi)$, $\psi_3(\xi)$, ... と順々に任意の $\psi_n(\xi)$ を求めることが出来る。

☆Exercise 7.5.1

式(7.5.29)を用いて $\psi_1(\xi)$ を求めよ。

【解】:

式(7.5.29)より

$$\begin{aligned} \psi_1 &= b^+ \psi_0 \\ &= \sqrt{\frac{1}{2}} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right) \psi_0 \quad (\because (7.5.28)) \\ &= \sqrt{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) \\ &= \sqrt{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} (\xi + \xi) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) \\ &= \sqrt{2} \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} \xi \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) \end{aligned}$$

また、式(7.5.29)で n を $n-1$ と置き換え、両辺に b を作用する。

$$\begin{aligned}
b\psi_n &= \sqrt{\frac{1}{n}}bb^+\psi_{n-1} \\
&= \sqrt{\frac{1}{n}}(b^+b+1)\psi_{n-1} \\
&= \sqrt{n}\psi_{n-1} \quad (\because \text{式(7.5.24)を用いて})
\end{aligned}$$

これもまた有用な関係式である. 式(7.5.29)を書き直したものとまとめて, 以下に示しておく.

$$b^+\psi_n = \sqrt{n+1}\psi_{n+1} \quad (7.5.30)$$

$$b\psi_n = \sqrt{n}\psi_{n-1} \quad (7.5.31)$$

この2つの関係式はいろいろな点で重要である. 例えば式(7.5.5)と式(7.5.6)より

$$\xi = \sqrt{\frac{1}{2}}(b+b^+) \quad (7.5.32)$$

$$\frac{d}{d\xi} = \sqrt{\frac{1}{2}}(b-b^+) \quad (7.5.33)$$

であるので recursion formula の $\xi\psi_n$ および $\frac{d\psi_n}{d\xi}$ が Section 7.4 で学習したよりは簡単に求まる. (Problem 7.4.2, および Problem 7.4.3) すなわち

$$\xi\psi_n(\xi) = \sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1}(\xi) + \sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1}(\xi) \quad (7.5.34)$$

$$\frac{d\psi_n(\xi)}{d\xi} = \sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1}(\xi) - \sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1}(\xi) \quad (7.5.35)$$

7.6 調和振動子に関する二三の物理量の平均値

harmonic oscillator wavefunction が与えられたからには, いろいろの物理量に関する平均値 (または期待値) を求めることは簡単な演習問題である. この節では二三の例をあげてみよう. ただここで, 座標の取り方についてちょっと remark しておく必要がある. 式(7.4.10)および式(7.4.12')で示したように, harmonic oscillator の wavefunction

$\psi(\xi) = \psi(\sqrt{\beta}x)$ は、ある場合には無次元の ξ 座標に関して規格化し、又、ある場合には長さの次元をもった x 座標に関して規格化したりする。当然のことながら、両者の間には $\sqrt{\beta}$ だけの規格化定数の違いが生ずるわけである。ある物理量についての平均値にしても、 ξ で積分するかまたは x で積分するかで値は異なって来る。以上のことにはくれぐれも注意してほしい。数学的には、 ξ に関する積分が簡単であろう。そもそも、そのためにこそ、 ξ という変数を導入したわけである。そこで、本節においては、原則として無次元の ξ 座標に関して平均値を求め、場合によっては x 座標に関する平均値についても言及することにする。

まず、位置に関する平均値 $\langle \xi \rangle$

$$\langle \xi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(\xi) \xi \psi_n(\xi) d\xi$$

を求めてみよう。ここで式(7.5.34)を用いれば **eigenfunction** の直交性より積分はゼロになることが分かるが、そのことは、もっと簡単に、奇関数の積分がゼロになるということからも明らかである。すなわち、

$$\langle \xi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(\xi) \xi \psi_n(\xi) d\xi = 0 \quad (7.6.1)$$

なお、当然のことながら

$$\langle x \rangle = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \langle \xi \rangle = 0 \quad (7.6.2)$$

である。運動量の平均 $\langle p_\xi \rangle$ は

$$\langle p_\xi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(\xi) \left(-i\hbar \frac{d\psi_n(\xi)}{d\xi} \right) d\xi = 0 \quad (7.6.3)$$

のようにゼロになることは、式(7.5.35)からも明らかである。再び当然のことながら

$$\langle p_x \rangle = \sqrt{\beta} \langle p_\xi \rangle = 0 \quad (7.6.4)$$

位置や運動量の平均値がゼロであることが分かったので、次にこれら物理量の二乗平均を求めてみよう。まず位置に関しては、式(7.5.34)より

$$\begin{aligned}
\xi^2 \psi_n(\xi) &= \sqrt{\frac{n}{2}} \xi \psi_{n-1}(\xi) + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \xi \psi_{n+1}(\xi) \\
&= \sqrt{\frac{n}{2}} \left\{ \sqrt{\frac{n-1}{2}} \psi_{n-2}(\xi) + \sqrt{\frac{n}{2}} \psi_n(\xi) \right\} \\
&\quad + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \left\{ \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_n(\xi) + \sqrt{\frac{n+2}{2}} \psi_{n+2}(\xi) \right\}
\end{aligned} \tag{7.6.5}$$

という関係式を用いると、

$$\begin{aligned}
\langle \xi^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(\xi) \xi^2 \psi_n(\xi) d\xi \\
&= \frac{n}{2} + \frac{n+1}{2} \\
&= n + \frac{1}{2}
\end{aligned} \tag{7.6.6}$$

となることが分かる。従って

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{\beta} \langle \xi^2 \rangle = \frac{n + \frac{1}{2}}{\beta} \tag{7.6.7}$$

【注意】：

このような計算をする時、Section 7.4 の最後に述べた、normalization factor の異なる 2 つの式、 $\psi_n(\xi)$ と $\psi_n(x)$ のどちらを使ってもよいが、その使い方には注意が必要である。 $\langle x^2 \rangle$ は

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(\xi) x^2 \psi_n(\xi) d\xi \tag{7.6.7a}$$

および

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(x) x^2 \psi_n(x) dx \tag{7.6.7b}$$

のいずれの式を用いてもよいことは当然である。ただし、式(7.6.7b)を用いる場合には、 $x\psi_n(x)$ についての recursion formula が必要である。この場合、

$$x^2 \psi_n(x) = \frac{1}{\beta} \xi^2 \psi_n(x)$$

に留意すれば(7.6.7)が得られる。

次に運動量についての二乗平均を求める。運動量を表す operator については

$$p_{\xi}^2 = \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial \xi} \right)^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \xi^2}$$

であるから、式(7.5.35)を2回用いて

$$\langle p_{\xi}^2 \rangle = -\hbar^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(\xi) \frac{d^2 \psi_n(\xi)}{d\xi^2} d\xi = \hbar^2 \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (7.6.8)$$

または

$$\langle p_x^2 \rangle = \langle p_{\xi}^2 \rangle \beta = \hbar^2 \beta \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (7.6.8a)$$

さて、式(5.4.13)の定義から、位置の root mean square deviation は次のようになる。

$$\delta \xi = \sqrt{\langle \xi^2 \rangle - \langle \xi \rangle^2} \beta = \sqrt{n + \frac{1}{2}} \quad (7.6.9)$$

同様に、運動量については

$$\delta p_{\xi} = \sqrt{\langle p_{\xi}^2 \rangle - \langle p_{\xi} \rangle^2} = \hbar \sqrt{\left(n + \frac{1}{2} \right)} \quad (7.6.10)$$

となり

$$\delta \xi \delta p_{\xi} = \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (7.6.11)$$

という関係が得られる。 $n + \frac{1}{2} \geq \frac{1}{2}$ であるから、

$$\delta \xi \delta p_{\xi} \geq \frac{1}{2} \quad (7.6.11')$$

x 座標についてもこの結果は同じで

$$\delta x \delta p_x = \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (7.6.12)$$

より

$$\delta x \delta p_x \geq \frac{1}{2} \quad (7.6.12')$$

となる。すなわち、Chapter 04 で学習した Heisenberg uncertainty principle の式 (4.5.16)

$$\delta x \delta p_x \geq \frac{1}{2} \hbar$$

が調和振動子についても成り立っていることは当然といえば当然である。

式(7.6.7)および式(7.6.8)から、直ちに運動エネルギーおよびポテンシャルエネルギー

一の平均値が求まる。すなわち，kinetic energy については

$$\begin{aligned}\left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle &= \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar^2 \frac{\beta}{2m} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k}{m}} \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right) \\ &= \frac{h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)}{2} \\ &= \frac{E_n}{2}\end{aligned}\tag{7.6.13}$$

また，potential energy については

$$\begin{aligned}\left\langle \frac{1}{2} kx^2 \right\rangle &= \frac{k \left(n + \frac{1}{2} \right)}{2\beta} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k}{m}} \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right) \\ &= \frac{h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)}{2} \\ &= \frac{E_n}{2}\end{aligned}\tag{7.6.14}$$

すなわち，平均として，どの量子数においても全エネルギーは運動エネルギーとポテンシャルエネルギーとに等しく配分されていることになる。

7.7 調和振動子モデルと二原子分子における振動

化学において調和振動子が非常に重要であることの1つの理由は，この章の冒頭でも述べたように分子を構成している原子の振動を考えるモデルとして調和振動子モデルが使われることが多いからである。この節では，harmonic oscillator の応用の一例として二原子分子における原子の振動の問題を紹介する。

二原子分子を構成している2つの原子の位置は，その平衡位置にがっちりと固定されているわけではなく，平衡位置のまわりで振動している。大雑把に考えると，あたかも図 7.7.1 に示すように2つの原子がばねで結ばれているみたいなものとみなすことが出来よう。

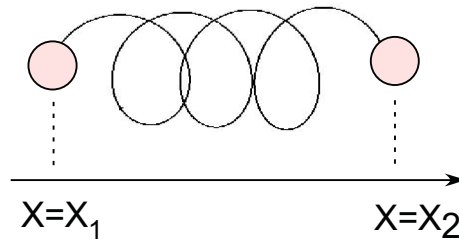


図 7.7.1 2原子分子の振動をバネとして考える.

現実の二原子分子が本当に Hooke の法則に従うかどうか疑問はあるが，そういう話は後回しにして，とにかく図 7.7.1 のように，自然長 L のばねで質量 m_1 と m_2 の 2 つの物体が結ばれている系を考えよう．しかし，この系は，図 7.1.1 とは明らかに異なっていて，いったい，今まで学習したことが適用出来るのかどうか分からない．そこでまず図 7.7.1 の系について Newton の運動方程式をたててみよう．

$$m_1 \frac{d^2 X_1}{dt^2} = k(X_2 - X_1 - L) \quad (7.7.1)$$

$$m_2 \frac{d^2 X_2}{dt^2} = -k(X_2 - X_1 - L) \quad (7.7.2)$$

この 2 式より

$$\frac{d^2 X_2}{dt^2} - \frac{d^2 X_1}{dt^2} = -\frac{k}{m_2}(X_2 - X_1 - L) - \frac{k}{m_1}(X_2 - X_1 - L)$$

または

$$\frac{d^2 (X_2 - X_1)}{dt^2} = -k \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) (X_2 - X_1 - L)$$

ここで

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (7.7.3)$$

で定義される reduced mass μ を導入し，かつ $x = X_2 - X_1 - L$ と置き換えると，Newton の運動方程式は

$$\mu \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + kx = 0 \quad (7.7.4)$$

となる．この式は式(7.1.2)の m を μ で置き換えた形となっている．すなわち，図 7.7.1 に示した二体問題は，換算質量を導入することによって図 7.1.1 に示した一体問題と同じに扱うことが出来る．従って本章で今まで導出した全ての式が， $m \rightarrow \mu$ の置き換

えでそのまま二体問題に適用出来ることになる。

では次に、現実の二原子分子が、本当に Hooke の法則に従うかどうか考えてみる。二原子分子ならずとも、図 7.7.1 のばねにしたところで、変位の大きいところで Hooke の法則が成り立たないことは明らかである。まずばねをどんどん押し縮めていけば、そのうちに2つの球はぶつかり、それ以上距離は縮まらない。potential はそこで無限大に発散することになる。一方、反対にばねをどんどん伸ばしていくと、そのうちにばねは切れてしまうであろう。現実の二原子分子でも似たようなことが考えられる。ある距離以下になると原子間の斥力のために potential は放物線よりはずっと急に上昇するであろう。また、原子間距離を大きくしていくと、解離して2個の原子になってしまうのでそれ以上は potential は増加しない。そういうことを考えると、potential はほぼ図 7.7.2 の点線のような形になることが考えられる。

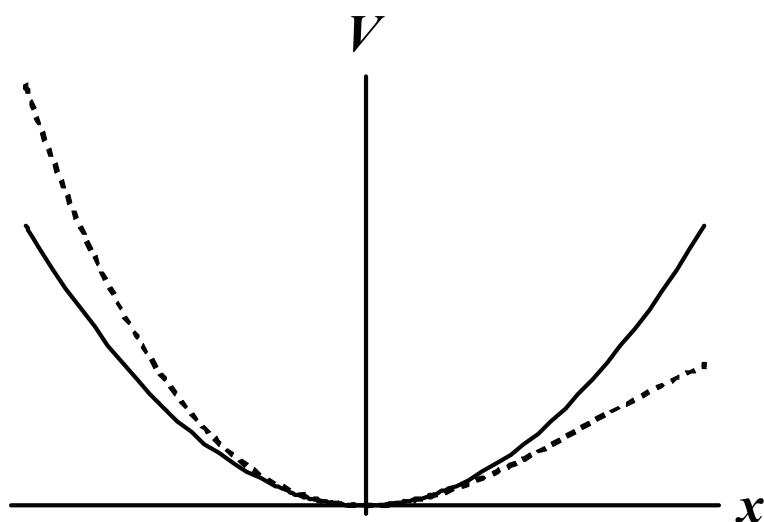


図 7.7.2 harmonic potential (実線) およびより現実に近い potential (破線)

図は $x = X_2 - X_1 - L$ を横軸にとっているために $x = 0$ のところが平衡位置に相当する。potential $V(x)$ は x について複雑な関数となろうが、 $V(x)$ を $x = 0$ の近辺で Taylor 展開してみよう。

$$V(x) = V(0) + \left(\frac{dV(x)}{dx}\right)_{x=0} x + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2V(x)}{dx^2}\right)_{x=0} x^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V(x)}{dx^3}\right)_{x=0} x^3 + \dots \quad (7.7.5)$$

ここで $x=0$ で $V(x)$ は極値をとるから $\left(\frac{dV(x)}{dx}\right)_{x=0}$ はゼロである。更に、 $x=0$ の近辺を

考える限り x^3 や x^4 などの高次の項は無視してもよさそうである。 $V(0)$ を potential の基準としてゼロとおくと potential は

$$V(x) = \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2V(x)}{dx^2}\right)_{x=0} x^2 \quad (7.7.6)$$

と表すことが出来る。 $\left(\frac{d^2V(x)}{dx^2}\right)_{x=0}$ を k とおけば

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2 \quad (7.7.7)$$

と、よく知られた放物線が得られる。図 7.7.2 ではこの potential を実線で表している。すなわち、現実の二原子分子の振動が Hooke の法則に従っているとは思えないが、平衡位置の近辺では近似的にそうおけると考えられる。

現実の二原子分子が近似的に調和振動子で表されるとすると、通常の状態（例えば常温）で、大部分の分子はもっとも安定な $n=0$ の状態（基底状態）にある。その分子は、 $n=1$ と $n=0$ とのエネルギー差、すなわち $E_1 - E_0 = h\nu$ のエネルギーを持った電磁波を吸収する。 ν は分子に固有の値であり、基準振動数（fundamental vibrational frequency）と言われる。 ν は、波数 $\tilde{\nu}$ にしてほぼ 10^3 cm^{-1} のオーダーである。この程度のエネルギーを持つ電磁波は赤外線であり、赤外線領域の吸収スペクトルから分子の振動状態に関する知見が得られる。すなわち式(7.1.4)より

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

または波数単位で

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

であるから、 ν または $\tilde{\nu}$ の測定値から、force constant k を求めることが出来る。

☆Exercise 7.7.1

H^{35}Cl は $\tilde{\nu} = 2886 \text{ cm}^{-1}$ と観測されている. force constant を求めよ.

【解】:

$$\begin{aligned}k &= (2\pi c\tilde{\nu})^2 \mu \\ &= \left\{2\pi \times (3.00 \times 10^8 \text{ m/s}) \times (2.8886 \times 10^5 \text{ m}^{-1})\right\}^2 \times \frac{35}{36} \times (1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}) \\ &= 4.82 \times 10^2 \text{ N/m}\end{aligned}$$

いくつかの二原子分子についての基準振動数と力の定数を表 7.7.1 に示す.

表 7.7.1 いくつかの二原子分子についての基準振動数と力の定数

分子	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	k/Nm^{-1}
H ₂	4159	520
D ₂	2990	530
H ³⁵ Cl	2886	482
H ⁷⁹ Br	2559	385
H ¹²⁷ I	2230	293
³⁵ Cl ³⁵ Cl	556	320
⁷⁹ Br ⁷⁹ Br	321	240
¹²⁷ I ¹²⁷ I	213	170
¹⁶ O ¹⁶ O	1556	1140
¹⁴ N ¹⁴ N	2331	2260
¹² C ¹⁶ O	2143	1870
¹⁴ N ¹⁶ O	1876	1550
²³ Na ²³ Na	158	170
²³ Na ³⁵ Cl	378	120
³⁹ K ³⁵ Cl	278	80

この表では基準振動数 (fundamental vibrational frequency) の値として $\tilde{\nu}$ を与えている。振動数という限り、 s^{-1} の次元を持つ ν であるべきであり、波数 $\tilde{\nu}$ ではないはずであるが、長い間の習慣で、しばしば振動数 ν を、 $\frac{\nu}{c} = \tilde{\nu}$ の波数表示で表す。単位の混乱は好ましいことではないが、現実にはしばしばこういう表し方をするので本稿でもあえてその習慣にしたがった。

表 7.7.1 で分かるように、二原子分子における力の定数はほぼ 10^2 N/m の大きさで

ある. これを現実に存在するばね計りと比べてみるのも面白かろう. $1\text{ kg重} = 9.80\text{ N}$ であることを考慮すると, 10^2 N/m という力の定数を持つばねは, 1 kg のおもりを吊るした時に 10 cm 伸びるばね計りにほぼ相当する. 諸君はこの結果をみて, 分子のばねは思ったより強いと考えるであろうか, または弱いと考えるであろうか?

☆Problem 7.7.1

H^{79}Br の基準振動数は波数単位で $\tilde{\nu} = 2559\text{ cm}^{-1}$ と観測されている. force constant を求めよ. 更に振動の周期をも求めよ.

☆Problem 7.7.2

$^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}$ の force constant は 240 Nm^{-1} である. 基準振動数を波数単位で求めよ. 更にゼロ点振動エネルギーをも求めよ.

CHAPTER 08

回転運動

Schrödinger equation の解の例として本章では、ある定点の周りの回転運動を取り上げる。容易に想像出来るように、この取り扱いは、すでに学習した角運動量と密接なにかわりを持つ。

8.1 円周上を自由運動している粒子

まず始めに、もっとも簡単な例として、質量 m の粒子が半径 r の円周上を、特に potential を受けることなく、自由運動をしている系を考える。円軌道を xy 面内にとっても一般性は失われない。(図 8.1.1)

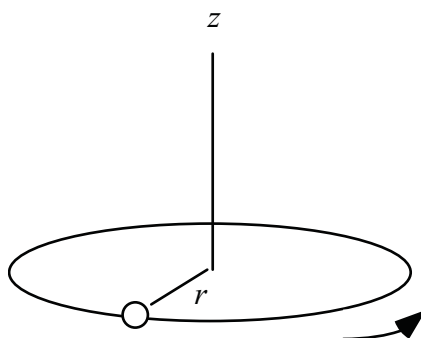


図 8.1.1
円周上の粒子の運動

運動は xy 面内に限られているので Hamiltonian は

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \quad (8.1.1)$$

となる。この場合のように、 xy 平面内の円運動を記述するには直角座標よりも、平面内の polar coordinate がより便利である。cylindrical coordinate でもよい。又、すでに Section 5.2 で用いた spherical polar coordinate で $\theta = \frac{\pi}{2}$, r 一定と考えても同じことである。式(5.2.6)–(5.2.8)にこれらの条件を入れることにより

$$\frac{\partial}{\partial x} = -\frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (8.1.2)$$

を得る。従って

$$H = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (8.1.3)$$

となる。ここで回転の慣性能率 (moment of inertia) として

$$I = mr^2 \quad (8.1.4)$$

を定義する。そうすると Hamiltonian は

$$H = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (8.1.5)$$

となる。すなわち, Schrödinger equation は

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} = -\frac{2IE}{\hbar^2} \psi \quad (8.1.6)$$

となる。この解は次のようになる。

$$\psi = Ae^{im\phi} + Be^{-im\phi} \quad (8.1.7)$$

ここで m は無次元の量である。(注: 式(8.1.1)–式(8.1.4)では m は粒子の質量を示したが, 式(8.1.7)では m を量子数としている。このように全く異なった意味で用いられたが, 多分混乱のおそれはないことと思う。) 今のところ, m の取り得る値に何の制限もない。

次に境界条件を考えよう。粒子が円周上を運動している限り ϕ 座標には制限はないので, どこかで wavefunction がゼロにならなくてはならないといった条件は何もない。ただし, ψ が well behaved であるために 1 価でなければならないという条件がある。すなわち

$$\psi(\phi) = \psi(\phi + 2\pi) \quad (8.1.8)$$

この条件より

$$e^{2\pi im} = 1 \quad (8.1.9)$$

または

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (8.1.10)$$

のように制限される。従って許される energy は

$$E = \frac{m^2 \hbar^2}{2I} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (8.1.11)$$

となる。すなわち energy は量子化している。

式(8.1.7)の第1項目と第2項目の意味は、Section 6.1 で学習した並進運動の場合と同じようにして考えることが出来る。式(8.1.7)で $B=0$ とおいたものを ψ_+ , また、 $A=0$ とおいたものを ψ_- としよう。

$$\psi_+ = Ae^{im\phi} \quad (8.1.12)$$

$$\psi_- = Be^{-im\phi} \quad (8.1.13)$$

さて、 z 軸周りの角運動量演算子は

$$L_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

で与えられるが、この式に式(8.1.2)を代入することにより

$$L_z = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (8.1.14)$$

となる。この operator を ψ_+ および ψ_- に作用する。

$$\begin{aligned} L_z \psi_+ &= m\hbar \psi_+ \\ L_z \psi_- &= -m\hbar \psi_- \end{aligned} \quad (8.1.15)$$

すなわち、 ψ_+ および ψ_- は、それぞれ、 z 軸周りの角運動量が $m\hbar$ および $-m\hbar$ の状態に相当する。絶対値が同じで符号のみが反対であるから、お互いに逆向きの回転であると結論される。すなわち ψ_+ が右回りの回転とすると ψ_- は左回りの回転ということになる。



図 8.1.2

右回りの回転および左回りの回転

残された問題は **normalization factor** である。しかし、この場合にも、Section 6.1 の自由粒子の場合と同じような困難がある。すなわち、 ϕ の取り得る値には本来制限はないはずなので積分の上限下限を決めることが出来ないのである。そこで多くの場合、形式的に、 ψ は 0 から 2π までの間で規格化されていると考える。すなわち、

$$\int_0^{2\pi} \psi_+^* \psi_+ d\phi = A^2 \int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi A^2 = 1$$

$$\int_0^{2\pi} \psi_-^* \psi_- d\phi = B^2 \int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi B^2 = 1$$

より

$$\begin{aligned} \psi_+ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (m = 0, 1, 2, \dots) \\ \psi_- &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im\phi} \quad (m = 1, 2, \dots) \end{aligned} \tag{8.1.16}$$

という結果が得られる。

$m=0$ 以外は ψ_+ と ψ_- とは同じ energy を持つ、すなわち、縮退している。よく知られているように、縮退している系の wavefunction の取り方には任意性があるわけで、例えば、式(8.1.16)の代りに

$$\begin{aligned} \psi_{\cos} &= \sqrt{\frac{1}{2}} (\psi_+ + \psi_-) = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \cos m\phi \quad m = 0, 1, 2, \dots \\ \psi_{\sin} &= -\sqrt{\frac{1}{2}} i (\psi_+ - \psi_-) = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \sin m\phi \quad m = 1, 2, \dots \end{aligned} \tag{8.1.17}$$

の組をとってもよい. 式(8.1.17)は, $m \neq 0$ の縮退している 1 組の wavefunction 同志が直交していることと, 共に real の関数であるということのために, 理解しやすい組と
言い得るであろう. wavefunction と energy level を図 8.1.3 に示す.

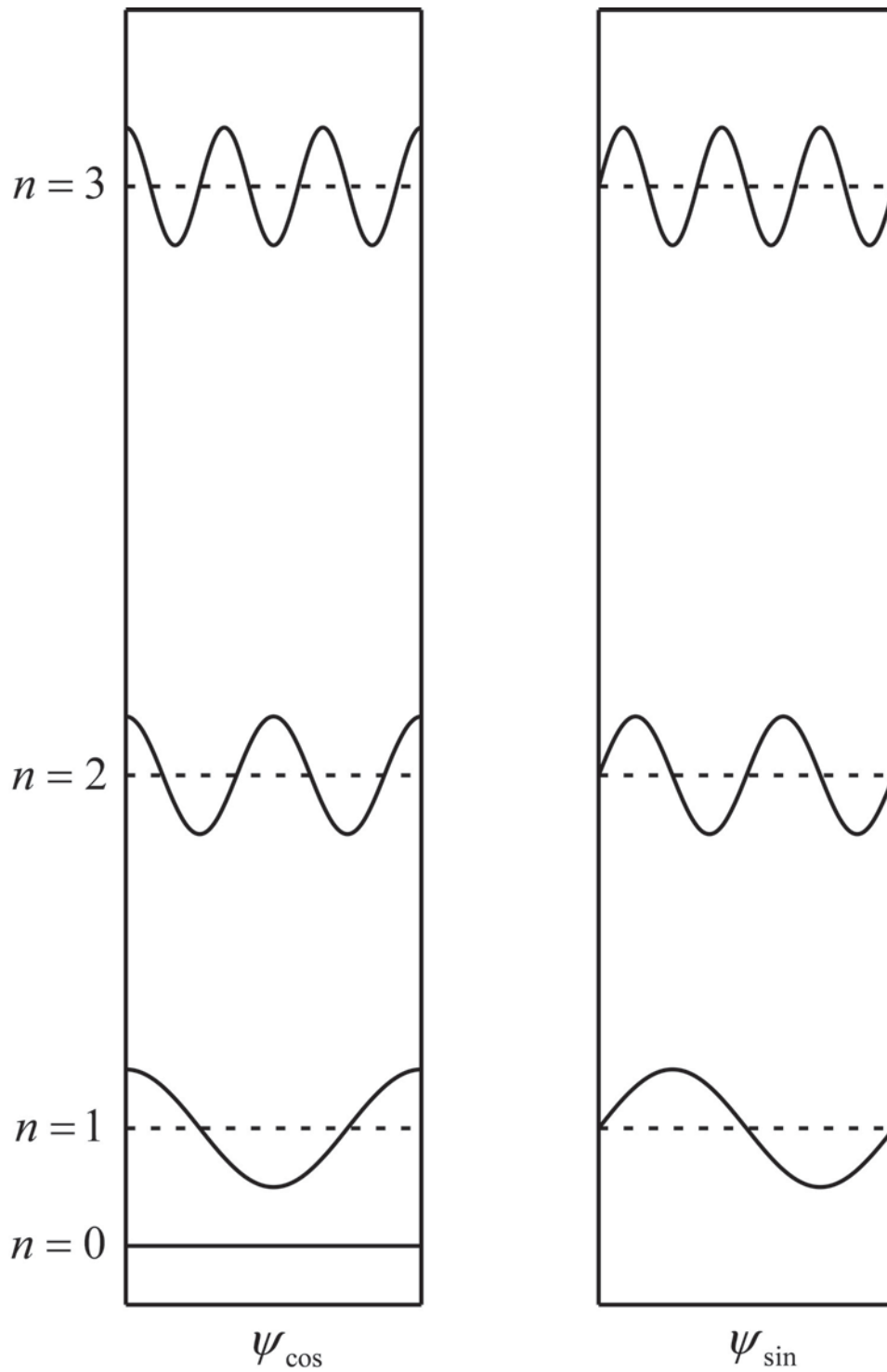


図 8.1.3 回転の波動関数

横軸は角度で $\phi=0$ から $\phi=2\pi$ まで。縦軸は、波動関数の形については振幅であるが、同時にそれぞれのエネルギーに比例するようにシフトさせている。

この図を，井戸型ポテンシャルの場合の図 6.3.2 と比べてみるのも面白かろう．どちらも energy は量子数の二乗に比例している．しかし大きな違いが 2 つある．1 つは，井戸型ポテンシャルの場合には $n=0$ はなく $n=1$ から始まったのに対し，円運動のときには $m=0$ から始まっている．もう 1 つは，井戸型ポテンシャルの場合には縮退がなかったのに対し，円運動の場合には $m=0$ の状態を除いてすべて縮退している．

【補足】：

ここで学習した円運動に関する Schrödinger equation の解は実は Section 6.1 の一次元の自由粒子の延長としても求めることが出来る．すなわち，Section 6.1 で行った一次元の x 座標を，円運動の方向であると考え．式(6.1.2)のように

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (8.1.18)$$

が得られるが，ここで $\psi(x)$ が 1 価という条件，すなわち

$$\psi(x) = \psi(x + 2\pi r) \quad (8.1.19)$$

という周期条件を導入する．これから

$$e^{ik2\pi r} = 1 \quad (8.1.20)$$

すなわち

$$kr = \text{integer} \quad (8.1.21)$$

となる．(8.1.18)の k の表式を代入すると

$$\frac{2IE}{\hbar^2} = (\text{integer})^2 \quad (8.1.22)$$

と，式(8.1.11)と同じ式が得られる．

ここで行ったような，一次元の座標に周期条件を導入することは，結晶の取り扱いなど，多くの場合によくなされる理論的な取り扱いである．

☆Problem 8.1.1

式(8.1.11)ではどうして $m=0$ が含まれているか．又どうして $m < 0$ の値が含まれているか．量子数に関して式(6.2.7)との違いはどのように起るか．

☆Problem 8.1.2

式(8.1.16)および式(8.1.17)の m の取り得る値が，式(8.1.11)と異なるのはどういうわけか．

8.2 球の表面を自由運動している粒子

前節で学習した二次元の平面内運動を三次元へ拡張してみよう．ここでは，質量 m の粒子が半径 r の球の表面を自由運動している場合を考える．Hamiltonian は当然のことながら，

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (8.2.1)$$

である．再び spherical polar coordinate を用いよう．式(5.2.6)–(5.2.8)で $\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial y}$, $\frac{\partial}{\partial z}$ を求めたが，これから $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$, $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$, $\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ を，そして更にその和をとって ∇^2 を求めることは，tedious ではあろうが難しいことではない．結果は次のようになる．

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (8.2.2)$$

式(8.2.2)は spherical polar coordinate における ∇^2 の一般式を示したもので，これから先，繰り返し用いることになるろう．

現在扱っている問題の場合には， r が一定であるから Hamiltonian (8.2.1) は次のようになる．

$$H = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (8.2.3)$$

ただし，式(8.1.4)と同様ここでも慣性能率

$$I = mr^2 \quad (8.2.4)$$

を導入した．式(8.2.3)の Hamiltonian は，実は我々にとってはおなじみのものである．式(5.2.10)を参照すると

$$H = \frac{\mathbf{L}^2}{2I} \quad (8.2.5)$$

ということが分かる．我々はすでに5章で， \mathbf{L}^2 に対する eigenfunction と eigenvalue を求めていたわけである．すなわち，式(5.3.29)で示したように

$$\mathbf{L}^2 Y_{l,m} = l(l+1) \hbar^2 Y_{l,m}$$

である．これから直ちに

$$\frac{\mathbf{L}^2}{2I} Y_{l,m} = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I} Y_{l,m} \quad (8.2.6)$$

が得られる．すなわち，球の表面上の自由粒子についての eigenfunction は

$$\begin{aligned}
Y_{l,m}(\theta, \phi) &= \Theta_{l,m}(\theta)\Phi(\phi) \\
&= \Theta_{l,m}(\theta)\sqrt{\frac{1}{2\pi}}e^{im\phi}
\end{aligned}
\tag{8.2.7}$$

であり, eigenvalue は

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1) \quad l = 0, 1, 2, \dots \tag{8.2.8}$$

である. eigenvalue は l のみの関数で m にはよらない. 1 つの l について $m=l$ から $m=-l$ まで $2l+1$ 個の eigenfunction $Y_{l,m}$ があり, それらがすべて同じ energy を持っている. すなわち $Y_{l,m}$ は $2l+1$ 重に縮退している.

【補遺】: ∇^2 の極座標表示

(8.2.2)の導出については「tedious ではあろうが難しいことではない」と書いたが, どうしたらいいかわからないという質問をしばしば受けるので, 以下にその導出を詳しく記しておく. $\frac{\partial}{\partial x}$ および $\frac{\partial}{\partial y}$ は, 式(5.2.6)および式(5.2.7)から分かるように3つの項の和, また, $\frac{\partial}{\partial z}$ は式(5.2.8)から分かるように2つの項の和となっている. 従って $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ および $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$ は 3×3 の9つの項の和で, $\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ は 2×2 の4つの項の和で表わされる. 以下の式では, 分かりやすいように, これら9つあるいは4つの項をそれぞれ行を変えて示している.

なお, 例えば, $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ は $\frac{\partial}{\partial x}$ の二乗ではないことは勿論である. いつも行っているように,

$\frac{\partial \psi}{\partial x}$ に $\frac{\partial}{\partial x}$ を作用することによって $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$ を求めるのが常套手段である.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} &= \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} \left[\sin \theta \cos \phi \frac{\partial \psi}{\partial r} \right] \\
&+ \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right] \\
&- \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\sin \phi}{\sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \right] \\
&+ \frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \cos \phi \frac{\partial \psi}{\partial r} \right] \\
&+ \frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right] \\
&- \frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\frac{1}{r} \frac{\sin \phi}{\sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \right] \\
&- \frac{1}{r} \frac{\sin \phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left[\sin \theta \cos \phi \frac{\partial \psi}{\partial r} \right] \\
&- \frac{1}{r} \frac{\sin \phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left[\frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right] \\
&+ \frac{1}{r} \frac{\sin \phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left[\frac{1}{r} \frac{\sin \phi}{\sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \right] \\
&= \sin^2 \theta \cos^2 \phi \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \\
&+ \sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \\
&- \sin \phi \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \right) \\
&+ \frac{1}{r} \cos \theta \cos^2 \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) \\
&+ \frac{1}{r^2} \cos \theta \cos^2 \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\cos \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \\
&- \frac{1}{r^2} \cos \theta \cos \phi \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \right) \\
&- \frac{1}{r} \frac{\sin \phi}{\sin \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\cos \phi \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) \\
&- \frac{1}{r^2} \frac{\sin \phi}{\sin \theta} \cos \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\cos \phi \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \\
&+ \frac{1}{r^2} \frac{\sin \phi}{\sin \theta} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\sin \phi \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sin^2 \theta \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi \\
&+ \sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi \left(-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} \right) \psi \\
&- \sin \theta \cos \phi \left(-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} \right) \psi \\
&+ \frac{1}{r} \cos \theta \cos^2 \phi \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} + \sin \theta \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} \right) \psi \\
&+ \frac{1}{r^2} \cos \theta \cos^2 \phi \left(-\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \theta \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) \psi \\
&- \frac{1}{r^2} \cos \theta \cos \phi \sin \phi \left(-\frac{\cos \theta}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} \right) \psi \\
&- \frac{1}{r} \frac{\sin \phi}{\sin \theta} \sin \theta \left(-\sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \cos \phi \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} \right) \psi \\
&- \frac{1}{r^2} \frac{\sin \phi}{\sin \theta} \cos \theta \left(-\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} \right) \psi \\
&+ \frac{1}{r^2} \frac{\sin^2 \phi}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \psi
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} &= \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} \left[\sin \theta \sin \phi \frac{\partial \psi}{\partial r} \right] \\
&+ \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right] \\
&+ \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \right] \\
&+ \frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \sin \phi \frac{\partial \psi}{\partial r} \right] \\
&+ \frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right] \\
&+ \frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\frac{1}{r} \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \right] \\
&+ \frac{1}{r} \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left[\sin \theta \sin \phi \frac{\partial \psi}{\partial r} \right] \\
&+ \frac{1}{r} \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left[\frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right] \\
&+ \frac{1}{r} \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left[\frac{1}{r} \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \right] \\
&= \sin^2 \theta \sin^2 \phi \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \\
&+ \sin \theta \cos \theta \sin^2 \phi \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right] \\
&+ \sin \phi \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \right] \\
&+ \frac{1}{r} \cos \theta \sin^2 \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial r} \right] \\
&+ \frac{1}{r^2} \cos \theta \sin^2 \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\cos \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right] \\
&+ \frac{1}{r^2} \cos \theta \sin \phi \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \right] \\
&+ \frac{1}{r} \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \left[\sin \phi \frac{\partial \psi}{\partial r} \right] \\
&+ \frac{1}{r^2} \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \cos \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \left[\sin \phi \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right] \\
&+ \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin^2 \theta} \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\cos \phi \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sin^2 \theta \sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi \\
&+ \sin \theta \cos \theta \sin^2 \phi \left[-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} \right] \psi \\
&+ \sin \phi \cos \phi \left[-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} \right] \psi \\
&+ \frac{1}{r} \cos \theta \sin^2 \phi \left[\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} + \sin \theta \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} \right] \psi \\
&+ \frac{1}{r^2} \cos \theta \sin^2 \phi \left[-\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \theta \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right] \psi \\
&+ \frac{1}{r^2} \cos \theta \sin \phi \cos \phi \left[-\frac{\cos \theta}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} \right] \psi \\
&+ \frac{1}{r} \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \sin \theta \left[\cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \sin \theta \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} \right] \psi \\
&+ \frac{1}{r^2} \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \cos \theta \left[\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \sin \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} \right] \psi \\
&+ \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin^2 \theta} \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \psi
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} &= \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} \left(\cos \theta \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) \\
&- \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \\
&- \frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\cos \theta \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) \\
&+ \frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \\
&= \cos^2 \theta \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \\
&- \sin \theta \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \\
&- \frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\cos \theta \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) \\
&+ \frac{1}{r^2} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \cos^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi \\
&\quad - \sin \theta \cos \theta \left(-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} \right) \psi \\
&\quad - \frac{1}{r} \sin \theta \left(-\sin \theta \frac{\partial}{\partial r} + \cos \theta \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} \right) \psi \\
&\quad + \frac{1}{r^2} \sin \theta \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \sin \theta \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) \psi
\end{aligned}$$

以上より、

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \\
&= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}
\end{aligned}$$

8.3 剛体回転子

剛体回転子についての Schrödinger equation の解は二原子分子のスペクトルの解釈に重要である。ここでいう剛体回転子とは、2つの球が伸び縮みしない棒で結ばれた、重量挙げの選手が用いるバーベルみたいなものである。これが二原子分子のよいモデルになっているかどうかは問題である。前の章では、二原子分子を、図 7.7.1 のように2つの原子がばねで結ばれたものと考えたが、そうすると、回転することによって遠心力によりばねは多少伸びるわけである。しかし、その伸びは原子間距離に比べて小さいと考えられるのでここでは、とりあえず、2つの原子間の距離は回転によって変わらないとして取り扱う。少なくとも第一近似として採用するモデルとしては意味のないことではあるまい。

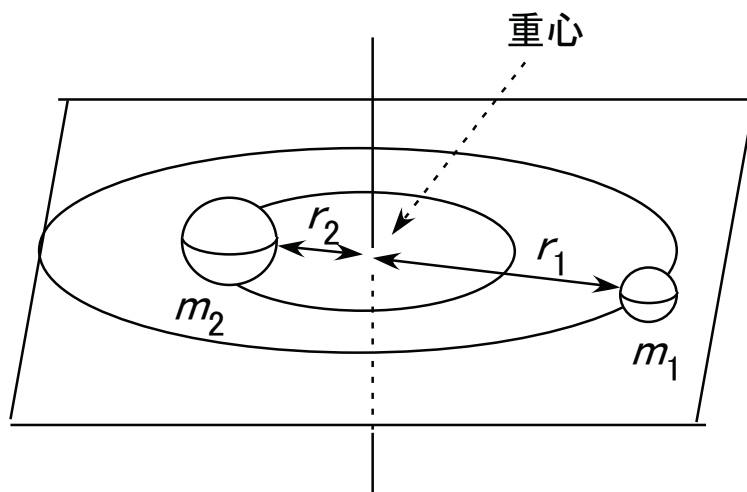


図 8.3.1 2 原子分子の回転

原子 1 の質量を m_1 ，その座標を (x_1, y_1, z_1) としよう．同様に原子 2 の質量を m_2 ，座標を (x_2, y_2, z_2) とする．今，potential は考えていないから，Hamiltonian は当然

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) \quad (8.3.1)$$

となる．ここで，重心の座標を (X, Y, Z) とし，また，原子 2 から見た原子 1 の相対座標を (x, y, z) とする．以後，式(8.3.1)の Hamiltonian を X, Y, Z および x, y, z を用いて表すことを試みる． $(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2)$ 座標と $(X, Y, Z; x, y, z)$ 座標の間には次の関係がある．

$$\begin{aligned} X &= \frac{m_1}{m} x_1 + \frac{m_2}{m} x_2 \\ Y &= \frac{m_1}{m} y_1 + \frac{m_2}{m} y_2 \\ Z &= \frac{m_1}{m} z_1 + \frac{m_2}{m} z_2 \end{aligned} \quad (8.3.2)$$

ただし

$$m = m_1 + m_2 \quad (8.3.3)$$

である. 更に

$$\begin{aligned}x &= x_1 - x_2 \\y &= y_1 - y_2 \\z &= z_1 - z_2\end{aligned}\tag{8.3.4}$$

これらの関係より

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial X}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{m_1}{m} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x}\tag{8.3.5}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_2} = \frac{\partial X}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{m_2}{m} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x}\tag{8.3.6}$$

同様な式が y および z 成分についても得られる. 従って式(8.3.1)の x 成分については

$$\begin{aligned}&-\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \\&= -\frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{m_1}{m} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial X} \right)^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \left(\frac{m_2}{m} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial X} \right)^2 \\&= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \frac{\partial^2}{\partial x^2}\end{aligned}\tag{8.3.7}$$

となる. y および z 成分についても同様な関係式が得られる. 従って, reduced mass

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\tag{8.3.8}$$

を導入すると, Hamiltonian(8.3.1)は次のようになる.

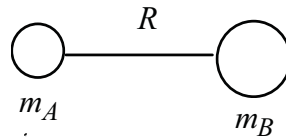
$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)\tag{8.3.9}$$

この Hamiltonian の第1項目は, 重心の運動を表す項である. 現在, 我々は二原子分子全体の並進運動には興味がないので, 重心は空間上ある点に固定されていて動かないと考えよう. そうすると Hamiltonian は

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)\tag{8.3.10}$$

となる. 結局, 重心の周りを回っている2つの粒子の問題は, 換算質量 μ を持った1個の粒子の回転の問題として取り扱うことが出来る. このような理由で, 剛体回転体の問題は, Section 8.2 と全く同等に扱うことが出来るわけである. すなわち, 慣性モーメントの計算に用いる質量が換算質量であるという点だけを考慮して, eigenfunction, eigenvalue は, 式(8.2.7)および式(8.2.8)で与えられる.

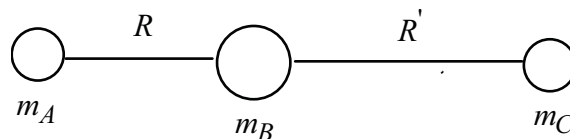
☆ Problem 8.3.1



図のような 2 原子分子の慣性モーメントは次のような式で表されることを示せ.

$$I = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} R^2$$

☆ Problem 8.3.2



図のような直線 3 原子分子の慣性モーメントは次のような式で表されることを示せ

$$I = m_A R^2 + m_C R'^2 - \frac{(m_A R - m_C R')^2}{m_A + m_B + m_C}$$

8.4 二原子分子の回転スペクトル

前節で学習したことをもとに、二原子分子の回転スペクトルについて、ほんの少しだけ述べておく。剛体回転体の energy level は

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) \quad (8.4.1)$$

与えられることはすでに学習したとおりである。スペクトルのことは今まで全然学習していないが、 l が 1 つ異なる状態間の遷移が可能であるということをいずれ学習することになる。ここではその結論のみを先取りして考える。電磁波の吸収の場合には量子数が l の状態から $l+1$ の状態への遷移が起る。この時の遷移エネルギーは

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{l+1} - E_l \\ &= \frac{\hbar^2}{2I} \{(l+1)(l+2) - l(l+1)\} \\ &= \frac{\hbar^2}{I} (l+1) \end{aligned} \quad (8.4.2)$$

二原子分子の換算質量はほぼ $10^{-25} - 10^{-26}$ kg, 結合距離はほぼ 10^{-10} m である。従って、慣性モーメント I はほぼ $10^{-45} - 10^{-46}$ kgm² となる。この値を用いると、式(8.4.2)の遷移エネルギーは

ギーはマイクロ波のエネルギーに相当することが分かる。そこで、マイクロ波領域での分子の回転スペクトルはしばしばマイクロ波分光と言われる。現在、分子の構造を決定するもっとも正確な方法の1つである。式(8.4.2)の ΔE を、吸収する電磁波の振動数 ν で表すと

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{h}{4\pi^2 I} (l+1) \quad (8.4.3)$$

となる。しばしば習慣として、

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I} \quad (8.4.4)$$

とおき、式(8.4.3)を

$$\nu = 2B(l+1) \quad (8.4.5)$$

のように表す。式(8.4.4)の B は rotational constant と呼ばれる。

常温近辺の温度では、分子は $l=0, l=1, l=2, \dots$ とかなり広い l の範囲にわたって存在する。(Boltzmann 分布則により、 l の状態の分布は $(2l+1)\exp\left(-\frac{E_l}{kT}\right)$ に比例する) こういう状態でマイクロ波の吸収スペクトルを測定すると、 $\nu = 2B, 4B, 6B, \dots$ と、 $2B$ の間隔で吸収線がみられる。そのありさまを図 8.4.1 に模式的に示す。このようなスペクトル (回転状態間のスペクトルであるから回転スペクトルと言われる。) を解析して、分子の結合距離を求めることが出来る。

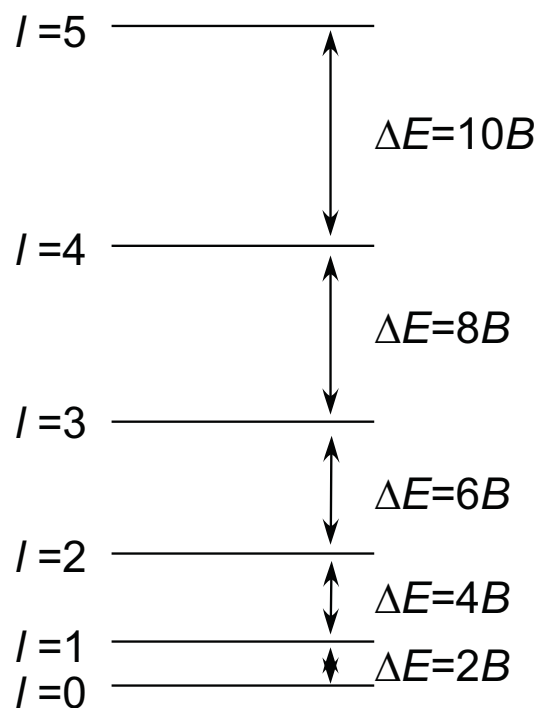


図 8.4.1 回転スペクトル

☆Exercise 8.4.1

H^{35}Cl は 6.26×10^{11} Hz の等間隔でマイクロ波の吸収が観測されている. H と Cl との距離を求めよ.

【解】:

$$2B = \frac{h}{4\pi^2 I} = 6.626 \times 10^{11} \text{ Hz}$$

これから I を求める.

$$I = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}}{4\pi^2 \times (6.26 \times 10^{11} \text{ s}^{-1})} = 2.68 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

H^{35}Cl の reduced mass は

$$\mu = \frac{1.00 \times 35.00}{36.00} \times 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

従って

$$I = \mu r^2$$

より

$$r = \sqrt{\frac{2.68 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2}{1.61 \times 10^{-27} \text{ kg}}} = 1.29 \times 10^{-10} \text{ m} = 129 \text{ pm}$$

☆Problem 8.4.1

H^{79}Br の遠赤外線スペクトルにおいて、波数単位で 16.72 cm^{-1} の等間隔の吸収の列がある。moment of inertia および結合距離を求めよ。

☆Problem 8.4.2

$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ の $l=0$ から $l=1$ への遷移は $1.153 \times 10^5 \text{ MHz}$ にある。C—O の結合距離を求めよ。

CHAPTER 09

水素原子

この章では、もっとも簡単な化学種である水素原子について **Schrödinger equation** を解いてみる。言うまでもないことながら、水素原子は原子核 1 個と電子 1 個のみから構成され、これよりも簡単な原子は存在しない。分子や原子の性質に格別の関心を持つ化学者にとって、その第一ステップとして水素原子を理解したいと思うのは当然である。

しかし、我々にとって水素原子の **Schrödinger equation** を解くことが重要なのは、決して、第一ステップとして意味があるということではない。実のところ、**Schrödinger equation** を正確に解くことが出来る化学種は原子核 1 個と電子 1 個のみから構成される水素原子しかないのである。電子が 1 個増えてヘリウム原子になるともう正確には解けない。そこで、厳密に解くことが出来ない水素以外の原子や分子を、如何に近似的に解くかが問題となる。この場合、水素原子を出発のモデルとして用い、そこになんらかの近似を取り入れて考える。モデル物質であるから、水素原子のことは完全に理解しておく必要があるわけである。

なお、おいおい明らかになるように、動径部分の **wavefunction** は冪級数法によって解くのが、現存する教科書の大部分が採用している方法である。しかし、**harmonic oscillator** の場合に学習したような演算子法を用いると、かなり簡単に解が求まる。本稿においては、後者の取り扱いをしようとも考えたが、90%以上の教科書で扱われている方法を述べないで、他の方法だけを述べることの決心がつきかねた。**elegant** な方法を学習するのもいいが、**conventional** で **standard** な方法を全く勉強しないというのも差し障りがあるかもしれない。そう思って、ここでは、その両方を記述することにする。出来るだけがんばって両方の方法を学習してほしい。

9.1 水素原子に関する **Schrödinger** 方程式

原子核の質量を M ，その座標を (x_N, y_N, z_N) とし，また，電子の質量を m_e ，その座標を (x_e, y_e, z_e) とする。potential は原子核と電子との間の Coulomb 相互作用だけである (Problem 9.1.1) ので，Hamiltonian は次のように表される。

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_N^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\sqrt{(X_N - x_e)^2 + (Y_N - y_e)^2 + (Z_N - z_e)^2}} \quad (9.1.1)$$

ここで Section 8.3 で行ったように、水素原子の重心の座標 (X, Y, Z) および原子核から見た電子の座標 (x, y, z) を導入する. 式(8.3.7)を得たのと同じようにして、Hamiltonian として次式を得る.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2(M+m_e)} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (9.1.2)$$

ここで μ は換算質量で、

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M} + \frac{1}{m} \quad (9.1.3)$$

と定義される. 式(9.1.2)の第1項目は水素原子全体の並進運動を表すものであるが、それはすでに第6章で扱ったもので、ここでは興味がない. 従って、重心は空間中に固定されていると考えて、Hamiltonian は

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (9.1.4)$$

としてよい. 更に、式(8.2.2)を用いて、これを spherical polar coordinate へ変換する. その結果、

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\ & + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \end{aligned} \right\} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (9.1.5)$$

となる. すなわち、Schrödinger equation は次のように表される.

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \\ + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0 \end{aligned} \quad (9.1.6)$$

この式は r, θ, ϕ という 3 つの変数を含んでいてなかなか複雑である。そこで、

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (9.1.7)$$

のように、 $\psi(r, \theta, \phi)$ を r だけの関数 $R(r)$ と θ, ϕ だけの関数 $Y(\theta, \phi)$ との積で表されると考える。式(9.1.7)を式(9.1.6)に代入することにより

$$\begin{aligned} \frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) r^2 \\ = - \frac{1}{Y(\theta, \phi) \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y(\theta, \phi)}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{Y(\theta, \phi) \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y(\theta, \phi)}{\partial \phi^2} \end{aligned} \quad (9.1.8)$$

を得る。 r だけの関数と θ, ϕ だけの関数とがお互いに等しいということは、それぞれがある定数に等しいことを示している。この定数を λ とおくと次の 2 つの式が得られる。

$$- \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y(\theta, \phi)}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y(\theta, \phi)}{\partial \phi^2} = \lambda Y(\theta, \phi) \quad (9.1.9)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \left\{ \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{\lambda}{r^2} \right\} R(r) = 0 \quad (9.1.10)$$

このうち第 1 番目の式(9.1.9)は我々にとってすでにおなじみの式である。すなわち、式(5.2.10)を考慮すると式(9.1.9)は

$$L^2 Y(\theta, \phi) = \lambda \hbar^2 Y(\theta, \phi) \quad (9.1.11)$$

であることが分かる。式(5.3.29)を改めて参照するまでもなく、この式はまさしく、 $Y(\theta, \phi)$ が球関数であることを示している。すなわち、式(9.1.9)の解は

$$Y(\theta, \phi) = Y_{\ell, m}(\theta, \phi) \quad -\ell \leq m \leq \ell \quad (9.1.12)$$

$$\lambda = \ell(\ell + 1) \quad (9.1.13)$$

となる。

残りの式(9.1.10)は式(9.1.13)を代入することにより

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \left\{ \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right\} R(r) = 0 \quad (9.1.14)$$

第1項目の演算を行い

$$\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R(r)}{\partial r} + \left\{ \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right\} R(r) = 0 \quad (9.1.15)$$

を得る。関数 $R(r)$ は r だけの関数であり、動径波動関数 (radial wavefunction) と言われる。式(9.1.15)は動径部分の Schrödinger equation であるということも出来る。この微分方程式の解は、そう簡単に得られそうにもないので節を改めて考えることにしよう。

☆Problem 9.1.1

太陽と地球との相互作用は万有引力のみによって与えられる。一見似た系の原子核と電子の系について、万有引力を計算し、Coulomb 力と比較せよ。原子核と電子との距離は大体 10^{-10} m のオーダーと考えよ。万有引力定数その他必要な定数は自分で調べてみよ。

9.2 動径波動関数の定性的吟味

動径波動関数 $R(r)$ に関する Schrödinger equation (9.1.15) を解くことを考える。新しく

$$P(r) = R(r)r \quad (9.2.1)$$

で定義される $P(r)$ という関数を導入すると式(9.1.15)は

$$\frac{d^2 P(r)}{dr^2} + \left\{ \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right\} P(r) = 0 \quad (9.2.2)$$

のようになる。この微分方程式を数学的に解く前に、この方程式を定性的に吟味して、解についてのおおまかなありさまを把握しておこう。

もしも式(9.2.2)において Coulomb potential の代わりに effective potential V_{eff} として

$$V_{\text{eff}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \quad (9.2.3)$$

を考えると，式(9.2.2)は

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 P(r)}{dr^2} + V_{\text{eff}} P(r) = EP(r) \quad (9.2.4)$$

という一次元の Schrödinger equation とみなすことが出来る．式(9.2.4)の effective potential の物理的意味を考えてみよう．第1項目は Coulomb の potential であり引力である．第2項目は角運動量に依存する反発力で遠心力に相当する．

【註】：

古典的には遠心力は $\frac{(\text{momentum})^2}{\mu r^3}$ で与えられる．これを積分して符号を変えたも

のが potential で $\frac{(\text{momentum})^2}{2\mu r^2}$ となる． $(\text{momentum})^2 = \ell(\ell+1)\hbar^2$ を代入すると，

$\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$ が得られる．

$\ell=0$ の場合には電子は角運動量を持たず，電子には核から逃げようとする力は働かず引力のみが働く．この場合の potential は図 9.2.1 (a) に示すようにいたるところ負である．一方 $\ell \neq 0$ の場合には，電子は角運動量を持ち，それによって中心から逃れようとする力が働く．従って，この効果と，引力の部分との競争となる． r が小さいところでは potential の $+\frac{1}{r^2}$ の項が $-\frac{1}{r}$ の項よりもよく効き， r が大きいところでは逆に $-\frac{1}{r}$ の項が優勢となる． $\ell=1$ の場合の V_{eff} を図 9.2.1 (b) に，また， $\ell=2$ の場合の V_{eff} を図 9.2.1 (c) に示す．

【注】:

effective potential. 縦軸は V_{eff} を atomic unit (1 atomic unit = $\frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2} = 13.6 \text{ eV}$), 横軸は原子核から電子までの距離を atomic unit (1 atomic unit = $\frac{\epsilon_0 h^2}{\pi me^4} = 52.9 \text{ pm}$) で表わすと, effective potential は $V_{\text{eff}} = -\frac{2}{r} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}$ と表される. 図 9.2.1 はこの単位で目盛っている.

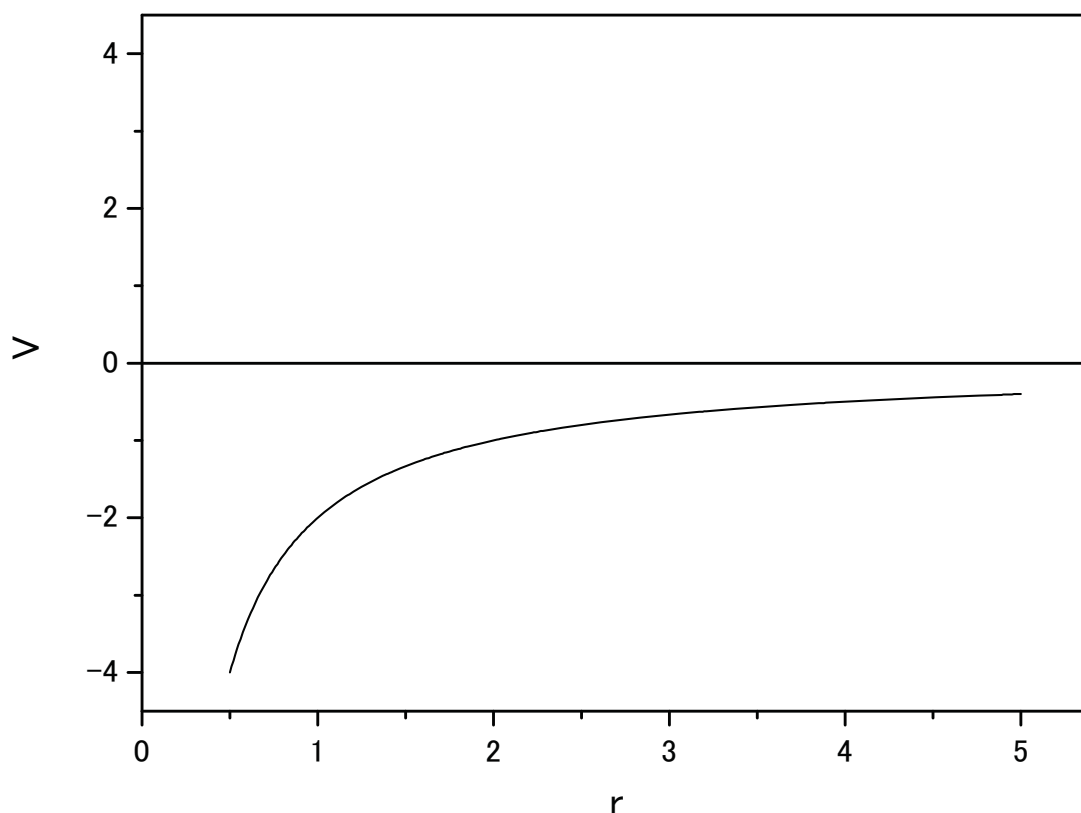


図 9.2.1(a)

$\ell = 0$ の場合の effective potential
縦軸, 横軸共に atomic unit で表示している.

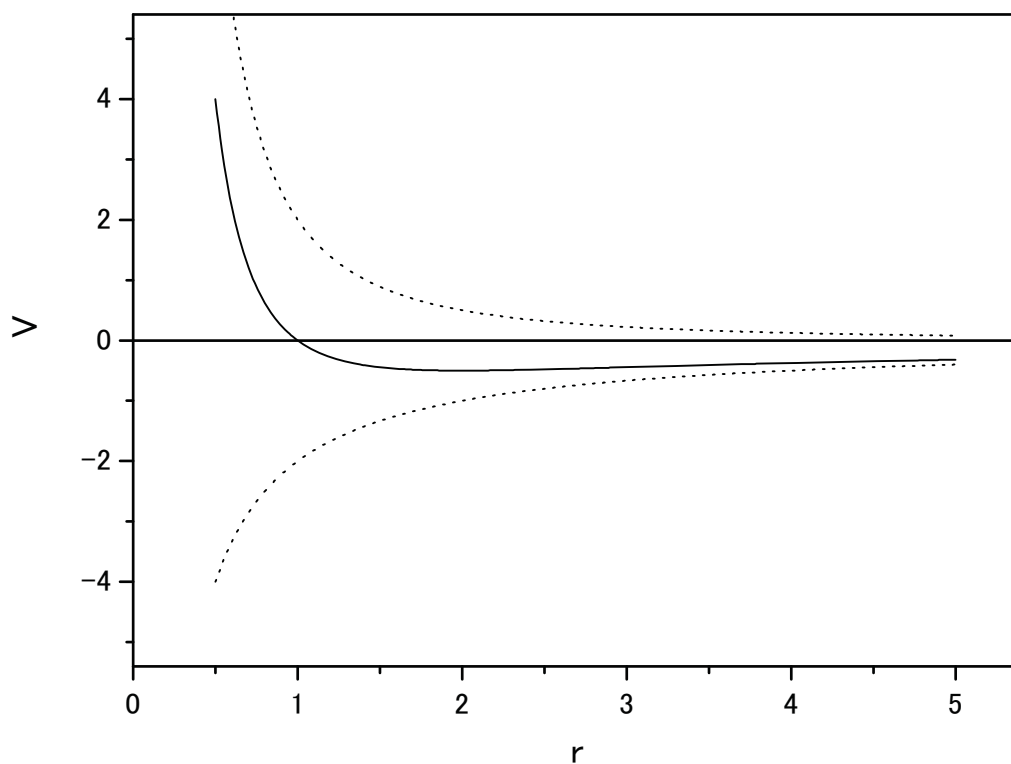


図 9.2.1(b)

$l=1$ の場合の effective potential

縦軸，横軸共に atomic unit で表示している．点線は引力，斥力それぞれの項を示す．この2つの項の和が実線で示した effective potential となる．

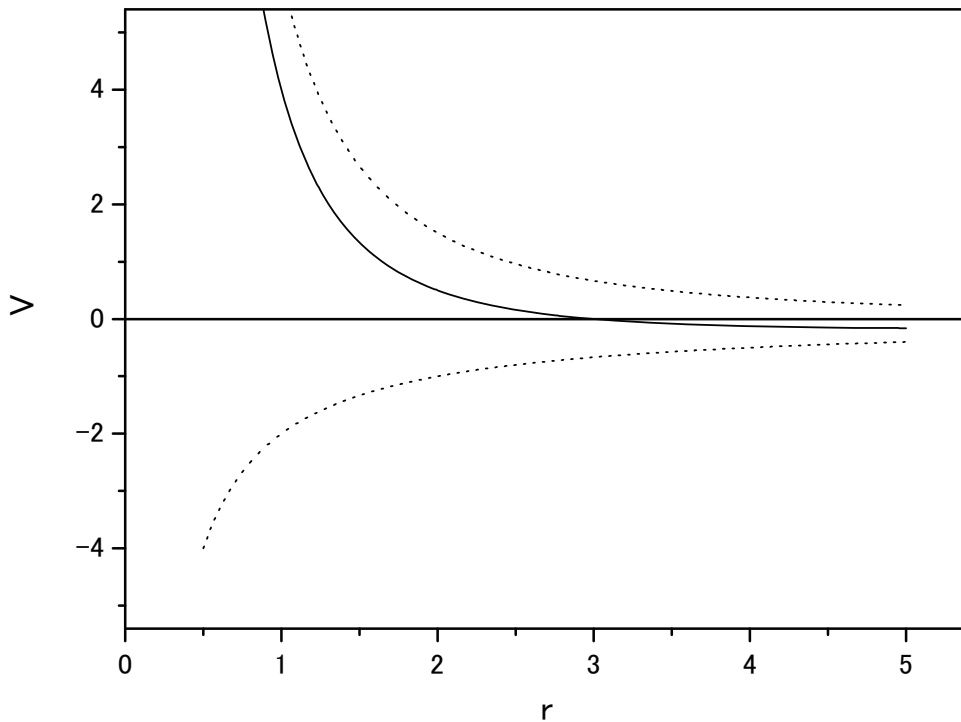


図 9.2.1(c)

$l=2$ の場合の effective potential

縦軸，横軸共に atomic unit で表示している．点線は引力，斥力それぞれの項を示す．この2つの項の和が実線で示した effective potential となる．

まず $l=0$ の場合を吟味する． $r \rightarrow 0$ の極限では potential energy $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$ が E よりもはるかに大きくなり E を無視出来る．従って式(9.2.2)は

$$\frac{d^2 P(r)}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{P(r)}{r} = 0 \quad (l=0, r \rightarrow 0) \quad (9.2.5)$$

と近似出来る．この解は

$$P(r) \approx Ar - \frac{\mu e^2}{\hbar^2 4\pi\epsilon_0} Ar^2 \quad (9.2.6)$$

の形になることは，式(9.2.6)を式(9.2.5)に代入して $r \rightarrow 0$ の極限をとってみれば分かる．従って，radial wavefunction 自体は $r \rightarrow 0$ の極限で $R(r) = \frac{P(r)}{r} \approx A$ となる．すなわ

ち $r \rightarrow 0$ で、 $R(r)$ はゼロでないある値を取ることが分かる。言葉を換えて言うと、

$\ell = 0$ の場合には、電子を核の位置に見出す確率がゼロではないということになる。

$\ell \neq 0$ の場合には、大きな反発力のために電子を核の位置に見出す確率はゼロとなる。また、 $\ell \neq 0$ 、 $r \rightarrow 0$ の極限では式(9.2.2)は

$$\frac{d^2 P(r)}{dr^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} P(r) \approx 0 \quad (\ell \neq 0, r \rightarrow 0) \quad (9.2.7)$$

となる。この解は

$$P(r) \approx Ar^{\ell+1} + Br^{-\ell} \quad (9.2.8)$$

という形になることは代入してみれば明らかである。しかし、上述したように $r \rightarrow 0$ の極限で $P(r) \rightarrow 0$ であるから、式(9.2.8)で $B = 0$ でなければならない。従って、

$$R(r) = \frac{P(r)}{r} \approx Ar^\ell \quad (r \rightarrow 0) \quad (9.2.9)$$

という asymptotic solution が得られる。かくして、 $R(r)$ のおおよそのありさまが分かったので、次の節で、正確な関数形を求めてみよう。

9.3 動径波動関数の冪級数法による解

まず E の符号を考えてみる。電子と核とが無限に離れている場合を energy のゼロとしたわけであるから、電子が核から束縛されている限り（こういう状態を束縛状態 (bound state) と言う） $E < 0$ である。電子がこの束縛を脱した状態では $E > 0$ である。以下、 E が負の場合と E が正の場合を別々に取り扱う。

$E > 0$ の場合は後程 Section 9.4 で考えることにし、ここではまず、bound state, すなわち、 $E < 0$ の場合を考えよう。ここで次式で定義される新しい無次元の parameter ν を導入する。

$$\nu = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{-2E}} \quad (9.3.1)$$

更に r の代りに新しい無次元の変数 x を導入する。

$$x = \frac{\sqrt{-8\mu E}}{\hbar} r \quad (9.3.2)$$

以上の変数の置き換えを行うと、解くべき R についての微分方程式(9.1.15)は次のようになる。

$$\frac{d^2 R}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dR}{dx} + \left\{ -\frac{1}{4} + \frac{\nu}{x} - \frac{\ell(\ell+1)}{x^2} \right\} R = 0 \quad (9.3.3)$$

まずこの式を $x \rightarrow \infty$ の領域で吟味してみよう。 $x \rightarrow \infty$ では式(9.3.3)は

$$\frac{d^2 R}{dx^2} = \frac{1}{4} R \quad (9.3.4)$$

となる。これを解いて

$$R = A \exp\left(-\frac{x}{2}\right) + B \exp\left(\frac{x}{2}\right) \quad (9.3.5)$$

が得られるが、 $x \rightarrow \infty$ で R が発散しないためには $B=0$ でなければならない。従って

$$R = A e^{-\frac{x}{2}} \quad (9.3.6)$$

$x \rightarrow \infty$ でこのような asymptotic solution が得られるということから、式(9.3.3)の解として

$$R(x) = K(x) e^{-\frac{x}{2}} \quad (9.3.7)$$

とおいてよさそうであると結論される。ここで $K(x)$ は式(9.3.3)を満足するように決められるわけであるが、少なくとも、 R が $x \rightarrow \infty$ で発散しないためには、 $x \rightarrow \infty$ になる場合の $K(x)$ の増加が $\exp\left(\frac{x}{2}\right)$ の増加よりもゆっくりでなければならないことは確かである。式(9.3.7)を式(9.3.3)に代入して次式を得る。

$$x^2 \frac{d^2 K}{dx^2} + x(2-x) \frac{dK}{dx} + \{(\nu-1)x - \ell(\ell+1)\} K = 0 \quad (9.3.8)$$

この式は $x=0$ でも成り立たないといけない。従って

$$\ell(\ell+1)K(0) = 0 \quad (9.3.9)$$

すなわち、 $\ell \neq 0$ の場合には $K(0) = 0$ である。

$K(x)$ の形を冪級数法で求めよう。式(9.3.9)から、 $\ell \neq 0$ の場合には $K(x)$ の展開で x^0 の項を含まないことが分かる。このことから、 $K(x)$ を次のように表すことにする。

$$K(x) = x^s \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k \quad (9.3.10)$$

ここで s は $\ell \neq 0$ の場合は正の整数である. 式(9.3.10)を式(9.3.8)に代入する.

$$\sum_{k=0}^{\infty} \{(s+k)(s+k-1)+2(s+k)-\ell(\ell+1)\} a_k x^{s+k} + \sum_{k=0}^{\infty} (\nu-s-k-1) a_k x^{s+k+1} = 0 \quad (9.3.11)$$

これがすべての x について成り立たなければいけないから, x の各冪の係数がゼロでなければならない. x^s の係数に着目すると

$$s(s-1)+2s-\ell(\ell+1)=0$$

または

$$s(s+1)=\ell(\ell+1) \quad (9.3.12)$$

この解は, $s=\ell$ または $s=-(\ell+1)$ のいずれかである. s が **negative** であると式(9.3.10)

は $x \rightarrow 0$ で発散してしまい, 式(9.3.9)と矛盾する. 従って $s=\ell$ が唯一の解である. 結局, 式(9.3.10)は

$$K(x) = x^\ell \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k \quad (9.3.13)$$

となる. そして式(9.3.11)より係数 a_k と a_{k+1} の関係を求める.

$$a_{k+1} = \frac{(\ell+k+1-\nu)}{(k+1)(k+2+2\ell)} a_k \quad (9.3.14)$$

k の大きいところでは

$$a_{k+1} = \frac{a_k}{k} \quad (9.3.15)$$

となる. 一方, e^x の展開

$$e^x = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!} \quad (9.3.16)$$

において x^k の係数を b_k と表すと,

$$b_{k+1} = \frac{b_k}{k} \quad (9.3.17)$$

と式(9.3.15)と同じ関係が得られる. すなわち, $K(x)$ は x の大きいところで e^x とほぼ

同じように振舞う. 式(9.3.7)を考慮すると,

$$R(x) = e^x e^{-\frac{x}{2}} = e^{\frac{x}{2}} \quad (x \rightarrow \infty) \quad (9.3.18)$$

となって well behaved な関数とならない. このようにならないためには, 式(9.3.13)の展開がある有限のところまで止まる必要がある. このためには式(9.3.14)において k がある値 n' ($n'=0, 1, 2, \dots$) よりも大きい所ですべての a_k がゼロになればよい. すなわち

$$v = \ell + n' = 1 \quad (9.3.19)$$

という条件が得られる. ここで新しく

$$n = \ell + n' + 1 \quad (9.3.20)$$

と n を定義する. 式(9.3.19)より,

$$n \geq \ell + 1 \quad (\ell = 0, 1, 2, \dots) \quad (9.3.21)$$

であるから

$$n \geq 1$$

である. 式(9.3.1)を用いると式(9.3.20)から

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu e^4}{2n^2 \hbar^2} \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (9.3.22)$$

が得られる. E は n によって決まるので E の subscript として n をつけた. このように, $E < 0$ の場合には energy が量子化していることが分かる. なお, この結果は, Bohr の量子条件から出した式(1.6.11)と完全に同じになっている. (しかし, このことは Bohr の量子条件が正当化されることを意味しているのではない.)

式(9.3.2)を用いると

$$r = \frac{1}{2} n a_0' x \quad (9.3.23)$$

となる. ただし a_0' は長さの dimension をもち

$$a_0' = \frac{(4\pi\epsilon_0) \hbar^2}{\mu e^2} \quad (9.3.24)$$

で定義される量で, Bohr radius a_0 に $\frac{m_e}{\mu} = 1 + \frac{m_e}{M}$ を掛けることによって reduced mass

についての補正をしたものである.

式(9.3.21)から分かるように, 1つの n について ℓ は 0 から $n-1$ まで n 個の値を取り得る. ところが, energy は式(9.3.22)から明らかなように n のみによって決まり ℓ にはよらない. すなわち, ℓ に関しては縮退していることになる. 分光学の分野では, $\ell = 0, 1, 2, 3$ に対応してそれぞれ s, p, d, f という名前と呼んでいる. 例えば $n=1$,

$l=0$ の状態は $1s$, $n=2$ で $l=0$ と $l=1$ の状態はそれぞれ $2s$, $2p$ といった呼び方がされる。同様に $n=3$ で $l=0$, $l=1$, $l=2$ の各状態はそれぞれ $3s$, $3p$, $3d$ と呼ばれる。energy を図 9.3.1 に模式的に示す。

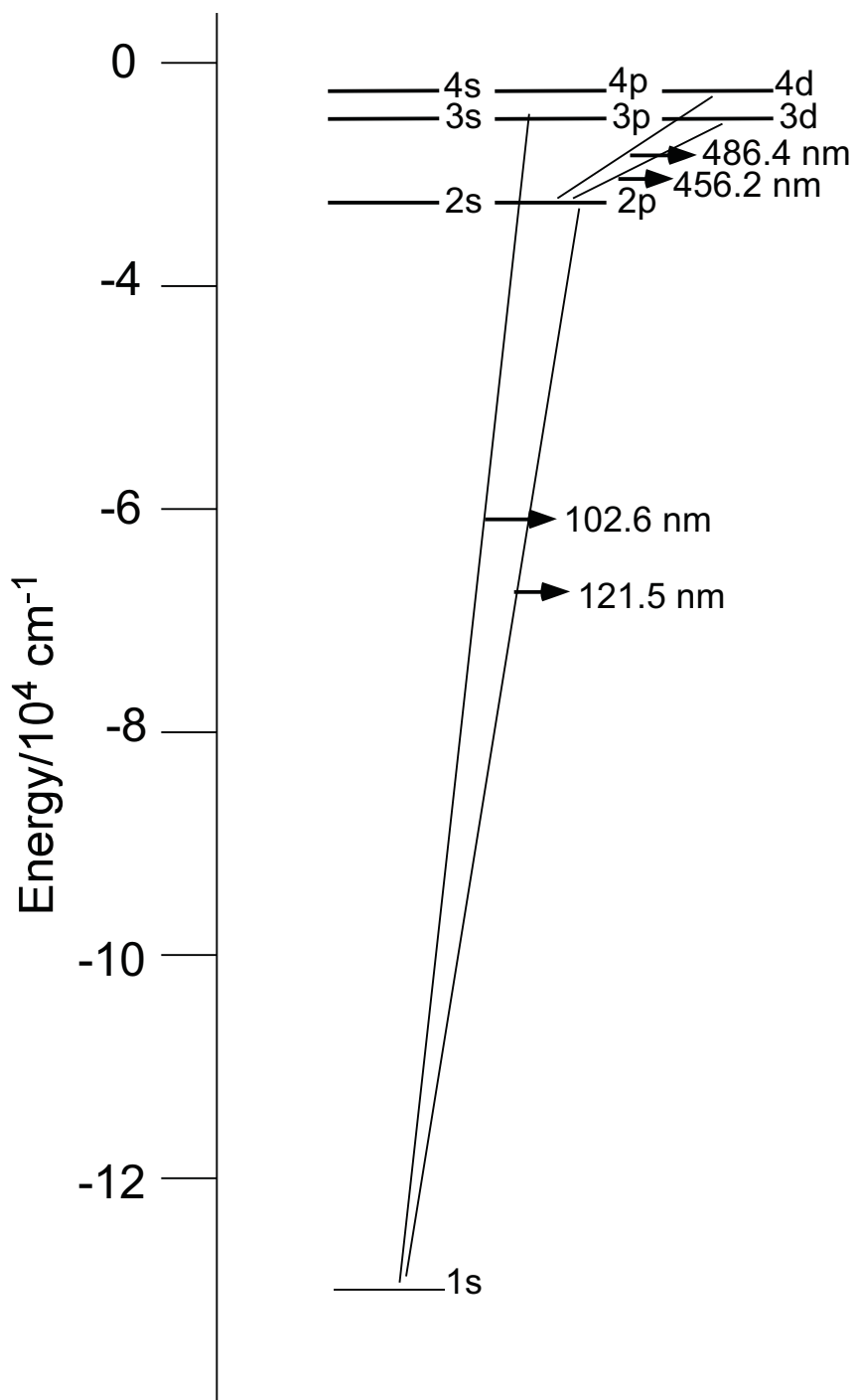


図 9.3.1 水素原子のエネルギー準位図
準位間を結んでいる直線は観測されるスペクトルと波長

以上, radial wavefunction について energy が求まったので, 次に wavefunction の形について吟味しよう. まず, 今まで分かったことを復習しておこう. 式(9.3.7), 式(9.3.13)および式(9.3.20)より

$$R(x) = \exp\left(-\frac{x}{2}\right) \sum_{k=0}^{n-1-\ell} a_k x^{\ell+k} \quad (9.3.25)$$

であることが分かっている. すなわち, $\exp\left(-\frac{x}{2}\right)$ にかかる多項式は x^ℓ の項から始まり x^{n-1} の項で終ることになる. 例えば, 1s の関数では定数項のみ, 2s は定数項と x^1 の項, 2p は x^1 の項のみからなる多項式に $\exp\left(-\frac{x}{2}\right)$ を掛けた形となっている. それぞれの場合について, 多項式の係数 a_k は式(9.3.14)すなわち

$$a_{k+1} = \frac{\ell+k+1-n}{(k+1)(k+2+2\ell)} a_k \quad (9.3.26)$$

より, 最初の a_k , すなわち x^ℓ の係数, a_ℓ を与えれば次々と求めることが出来る. a_ℓ は wavefunction が normalize されるように決めればよい. 始めからそのような a_ℓ を決めることはむずかしいので, とりあえず1としておいて, 後で normalization factor を考えればよからう.

☆Exercise 9.3.1

1s の radial wavefunction を求めよ.

【解】:

$n=1$, $\ell=0$ であるから, 多項式は定数項のみということになる. それを1と置いて

$$R_{1s}(x) = e^{-\frac{x}{2}}$$

式(9.3.23)より

$$x = \frac{2r}{a_0}$$

であるから normalization factor を N として

$$R_{1s}(r) = Ne^{-\frac{r}{a_0}}$$

となる. normalization factor は

$$\frac{1}{N^2} = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{2r}{a_0'}\right) r^2 dr = \frac{a_0'^3}{4}$$

となり，結局

$$R_{1s}(r) = \frac{2}{\sqrt{a_0'^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0'}\right)$$

と求まる．

☆Exercise 9.3.2

$2s$ および $2p$ の radial wavefunction を求めよ．

【解】：

まず $2s$ を考える． $n=2$ ， $\ell=0$ であるから，多項式の部分は x^0 と x^1 の 2 つの項よりなる． x^0 の係数を 1 とする． x^1 の係数は式(9.3.26)に $n=2$ ， $\ell=0$ ， $k=0$ を代入し，

$$a_1 = -\frac{1}{2}$$

となる．従って

$$R_{2s}(x) = \left(1 - \frac{1}{2}x\right) \exp\left(-\frac{x}{2}\right)$$

式(9.3.23)より

$$x = \frac{r}{a_0'}$$

であるから，normalization factor を N_{2s} として

$$R_{2s}(r) = N_{2s} \left(1 - \frac{1}{2a_0'} r\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0'}\right)$$

となる．

次に $2p$ を考える． $n=2$ ， $\ell=1$ であるから，多項式の部分は x^1 の項しかない．その係数を 1 とおいて，

$$R_{2p}(x) = x \exp\left(-\frac{x}{2}\right)$$

となる．従って，normalization factor を N_{2p} として

$$R_{2p}(r) = N_{2p} \frac{r}{a_0'} \exp\left(-\frac{r}{2a_0'}\right)$$

となる.

2つの normalization factor N_{2s} および N_{2p} を求めることは諸君の演習としよう.

上の exercise で行ったように, 具体的な n と l とが与えられたとき, radial wavefunction を求めることは非常に簡単なことである. ただ, 一般式として関数形が与えられていれば表し方とすればきれいであるし, 又, 何かと便利なことはある. そういうわけで, 最後に一言このことについて述べておこう. ただし, ここでは, あまり数学的に厳密に扱うことを避けて, 教科書の結果を借りることにしよう. 式(9.3.13)に表される多項式は, 実は, Laguerre の多項式として 19 世紀の時代から知られていた関数と密接な関係がある. 一般に,

$$L_\alpha(x) = e^x \frac{d^\alpha}{dx^\alpha} x^\alpha e^{-x} \quad (9.3.27)$$

で定義される関数は, Laguerre の多項式 (Laguerre polynomial) と言われる. この関数を β 回微分したもの

$$L_\alpha^\beta(x) = \frac{d^\beta L_\alpha(x)}{dx^\beta} \quad (9.3.28)$$

は Laguerre の同伴多項式 (associated Laguerre polynomial) と言う. (Laguerre の陪多項式とも言われる.)

また式(9.3.28)で定義した $L_\alpha^\beta(x)$ は微分方程式

$$x \frac{d^2}{dx^2} L_\alpha^\beta(x) + (\beta + 1 - x) \frac{d}{dx} L_\alpha^\beta(x) + (\alpha - \beta) L_\alpha^\beta(x) = 0 \quad (9.3.29)$$

の解でもある.

さて, ここでは詳しいことは省略するが, 式(9.3.13)の多項式 $K(x)$ は

$$K(x) = Nx^\ell L_{n+\ell}^{2\ell+1}(x) \quad (9.3.30)$$

となることが証明される. N は任意の定数で, normalization condition より決めることが出来る. 従って, 式(9.3.7)より, radial wavefunction $R(x)$ は

$$R(x) = N \exp\left(-\frac{x}{2}\right) x^\ell L_{n+\ell}^{2\ell+1}(x) \quad (9.3.31)$$

と与えられる。normalization は、 x について積分するのではなく、通常は r についての積分から決定する。すなわち、

$$\int_0^{\infty} R(r)r^2 dr = 1 \quad (9.3.32)$$

より、normalization factor N を決定する。こうして決定された radial wavefunction の一般式は、多くの教科書に与えられている（例えば、Eyring, Walter, Kimball, "Quantum Chemistry" page 84）が、一応あげておこう。

$$R_{n,\ell}(r) = -\sqrt{\left(\frac{2}{na_0'}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n\{(n+\ell)!\}^3}} \left(\frac{2r}{na_0'}\right)^\ell \exp\left(-\frac{r}{na_0'}\right) L_{n+\ell}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{na_0'}\right) \quad (9.3.33)$$

ここで最初のマイナスの符号は関数全体として正になるようにするためにつけたものである。また、この式から明らかのように $R(r)$ は量子数 n と ℓ の関数であるのでこれらの量子数を subscript としてつけてある。

$R_{n,\ell}(r)$ の具体的な関数形を $n=1, 2, 3$ の場合について表 9.3.1 に示す。なお、この表では、より一般的な場合として原子核の電荷が Ze である場合の関数形を示している。水素の場合には $Z=1$ 、そして当然のことながら $a_0' = a_0$ である。

表 9.3.1 水素類似原子の動径波動関数

$$\rho = \frac{Z}{a_0'} r$$

$$a_0' = (4\pi\epsilon_0) \frac{\hbar^2}{\mu e^2} = a_0 \left(1 + \frac{m_e}{M}\right)$$

$$\ell \leq n-1$$

$n=1$	$\ell=0$	$R_{1s} = 2 \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'}\right)^3} e^{-\rho}$
$n=2$	$\ell=0$	$R_{2s} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'}\right)^3} (2-\rho) e^{-\frac{\rho}{2}}$
$n=2$	$\ell=1$	$R_{2p} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'}\right)^3} \rho e^{-\frac{\rho}{2}}$
$n=3$	$\ell=0$	$R_{3s} = \frac{2}{81\sqrt{3}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'}\right)^3} (27-18\rho+2\rho^2) e^{-\frac{\rho}{3}}$
$n=3$	$\ell=1$	$R_{3p} = \frac{4}{81\sqrt{6}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'}\right)^3} (6\rho-\rho^2) e^{-\frac{\rho}{3}}$
$n=3$	$\ell=2$	$R_{3d} = \frac{4}{81\sqrt{30}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'}\right)^3} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{3}}$



[Coffee Break] Bohr の惑星モデル, 安らかにお眠りください

Schrödinger equation の解として得られた固有値式(9.3.22)式は, Bohr の量子条件から出した式 [(1.6.11)式] と一致している. この一致のために, Bohr のモデル (電子が核の周りを回っているというモデルで, 惑星が太陽の周りを回っているのと同じモデルなのでしばしば「Bohr の惑星モデル」と言われる) が実は正しかったのだと思わ

れがちである。しかし、「一致した」というのは、エネルギーがたまたま一致したということにすぎず、Bohr の惑星モデルはいろいろな点で量子力学の解とは異なっている。

まず、どういうことからエネルギーの量子化が導かれたのであろうか。Bohr モデルでは、角運動量が \hbar の整数倍であるという仮定から量子化が生じた。それに反し、量子力学では、wavefunction が well behaved でなければならない、すなわち核から無限遠の地点で wavefunction が発散しないという条件から量子化が生じた。量子力学では、Bohr の考えたわけの分からない仮定を導入する必要がなく、ごく自然に量子化が導かれたわけである。

角運動量の大きさも、Bohr モデルと量子力学では大きく異なっている。Bohr モデルでは、上述したように角運動量は \hbar の整数倍である。量子力学では角運動量自体は observable とは言えない。角運動量の二乗のみが observable であり、その値は $l(l+1)\hbar^2$ である。これが正確な言い方であるが、しばしば、量子力学では「角運動量は $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ である」という言い方がされる。少々いいかげんであるが、このような表し方で2つの方法での角運動量を比較すると表 9.3.2 のようになる。

表 9.3.2 角運動量の大きさに関して Bohr モデルと量子力学との比較

状態	Bohr モデル	量子力学
1s	\hbar	0
2s	$2\hbar$	0
2p	$2\hbar$	$\sqrt{2}\hbar$
3s	$3\hbar$	0
3p	$3\hbar$	$\sqrt{2}\hbar$
3d	$3\hbar$	$\sqrt{6}\hbar$
4s	$4\hbar$	0
4p	$4\hbar$	$\sqrt{2}\hbar$
4d	$4\hbar$	$\sqrt{6}\hbar$
4f	$4\hbar$	$\sqrt{12}\hbar$

違いはまだまだある。例えば，Bohr モデルでは電子の存在確率は原子核からある決まった距離にある軌道上に限られている。従って，当然のことながら，電子が原子核の位置に見出される確率は完全にゼロである。しかし，量子力学では，s 電子の場合，電子が原子核の位置に見出される確率はかなりある。（Section 9.8 を参照）そしてこのことは，水素における電子スピンと核スピンの相互作用，いわゆる超微細相互作用（hyperfine coupling）が，周波数単位で 1420 MHz というかなり大きな値として観測されているという実験事実からも裏付けされている。

Bohr の惑星モデルは，量子力学の発展途上には画期的な業績であったと思われる。しかし，現在の世の中では，全く，といていいほど意味のない，過去の遺物でしかない。このように，ある時期には画期的な業績であったものが後になって全く顧みられることがなくなった理論は数多くあるはずであるが，どういわけか Bohr モデルだけは現在多くの教科書で取り上げられている。このことは，Bohr にとってはおそらく幸運なことであるとは思いますが，そのために，水素原子の量子力学を誤解してしまう学生諸君がけっこういることは Bohr 自身も望んではないであろう。Pimentel と Spratley の著書には古ぼけた Bohr モデルのお墓の上にカラスがとまっていて涙を流し

ながら冥福を祈っている漫画がのっている。著作権の問題があるので、その漫画のコピーをここに付けるわけにはいかないが、面白いので、是非原著を見てもらいたい。我々も、冥福を祈って、後は Bohr の惑星モデルのことを忘れてしまおうではないか。



[Let's play with Mathematica] Laguerre polynomial

式(9.3.28)および式(9.3.29)で定義した associated Laguerre polynomial は、ありがたいことに Mathematica では LaguerreL という内部関数としてすでに定義してある。この内部関数を用いて式(9.3.33)の radial function $R_{n,\ell}(r)$ を $R[n, L, r]$ と定義すると

```
R[n_,L_,r_]:=Sqrt[4 (n-L-1)! n^(-4) (n+L)!^(-1)]*(2r/n)^L Exp[-r/n]
LaguerreL[n-L-1,2L+1,2r/n];
```

のようになる。一旦こうやって定義しておけば $R_{n,\ell}(r)$ を含む種々の関数の計算やプロットを非常に簡単に行うことが出来て便利である。

9.4 水素の連続状態

前節では $E < 0$ の bound state のみについて考え、 $E > 0$ の場合を除外して来た。そこで、以下、 $E > 0$ の場合を考える。この場合は、式(9.3.1)、式(9.3.2)の代りに

$$k = \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{2E}} \quad (9.4.1)$$

$$x = \frac{\sqrt{8\mu E}}{\hbar} r \quad (9.4.2)$$

とおく。そうすると式(9.1.15)は

$$\frac{d^2R}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dR}{dx} + \left\{ \frac{1}{4} + \frac{k}{x} - \frac{\ell(\ell+1)}{x^2} \right\} R = 0 \quad (9.4.3)$$

となる。 x の大きいところでは

$$\frac{d^2 R}{dx^2} + \frac{1}{4} R = 0 \quad (x \rightarrow \infty) \quad (9.4.4)$$

となるが、この解は

$$R = Ae^{\frac{x}{2}} + Be^{-\frac{x}{2}} \quad (9.4.5)$$

となり、 x の大きいところでも発散しない。 wavefunction の形は自由粒子と同じである。このように、 $E > 0$ の場合には E に何の条件もなく、量子化することなく連続的なエネルギーを取り得る。

9.5 演算子法による動径波動方程式の解

動径波動関数 $R(r)$ を Section 9.3 では冪級数法で解いた。この方法は、Laguerre polynomial について前もって学習したことがある人ならいざ知らず、始めての人にとっては、むずかしくはなかったろうが、面倒ではあったと思う。その面倒な方法をあえてここでも取り扱ったが、それは現存する量子力学の教科書の大部分がこの方法をとっているからである。ところが、harmonic oscillator の問題を、演算子法で比較的簡単に解くことが出来たのと同様、水素原子の radial wavefunction も、演算子法によってかなり簡単に解くことが出来る。Section 9.3 で長々とかかって導出した式と全く同じものが得られるにすぎないが、このような数学的手法に慣れておくのは決して無駄なことではあるまい。そういうわけで以下、演算子法を紹介する。なお、以下の取り扱い、大筋において、中嶋貞雄「量子力学」(岩波書店)に負っているが多少手直しをしている。

ここでは $R(r)$ に関する微分方程式(9.1.15)でなく

$$P(r) = R(r)r \quad (9.5.1)$$

とおいて得られる式(9.2.2)、すなわち

$$\frac{d^2 P(r)}{dr^2} + \left\{ \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right\} P(r) = 0 \quad (9.5.2)$$

から出発する。ここで新しく無次元の長さ ρ と無次元の energy ε を次のように定義する。

$$\rho = \frac{r}{a_0'} \quad (9.5.3)$$

$$\varepsilon = \frac{(4\pi\varepsilon_0)^2 2\hbar^2}{\mu e^4} E \quad (9.5.4)$$

ここで a_0' はすでに定義したように Bohr radius に reduced mass の補正を入れたものである。

$$a_0' = (4\pi\varepsilon_0) \frac{\hbar^2}{\mu e^2} = a_0 \frac{m_e}{\mu} = a_0 \left(1 + \frac{m_e}{M}\right) \quad (9.5.5)$$

Section 9.1 で定義したように M は原子核の質量である。新しい変数 ρ と ε を用いると式(9.5.2)は次のように表される。

$$\left\{ -\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{2}{\rho} + \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right\} P_{\varepsilon,\ell} = \varepsilon P_{\varepsilon,\ell} \quad (9.5.6)$$

ここで eigenvalue ε および演算子の中に含まれている ℓ を eigenfunction P の subscript としてつけている。

この固有値方程式を解くにあたり、まず、互いに Hermitian conjugate である2つの演算子 a_ℓ^+ と a_ℓ を定義しよう。(Problem 9.5.1)

$$a_\ell^+ = -\frac{d}{d\rho} + \frac{\ell}{\rho} - \frac{1}{\ell} \quad (9.5.7)$$

$$a_\ell = \frac{d}{d\rho} + \frac{\ell}{\rho} - \frac{1}{\ell} \quad (9.5.8)$$

これより

$$a_\ell^+ a_\ell = -\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{2}{\rho} + \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{1}{\ell^2} \quad (9.5.9)$$

$$a_\ell a_\ell^+ = -\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{2}{\rho} + \frac{\ell(\ell-1)}{\rho^2} + \frac{1}{\ell^2} \quad (9.5.10)$$

式(9.5.9)を用いると式(9.5.6)は

$$a_\ell^+ a_\ell P_{\varepsilon,\ell} = \left(\varepsilon + \frac{1}{\ell^2} \right) P_{\varepsilon,\ell} \quad (9.5.11)$$

となる。また式(9.5.10)に着目すると式(9.5.6)は

$$a_{\ell+1} a_{\ell+1}^+ P_{\varepsilon,\ell} = \left(\varepsilon + \frac{1}{(\ell+1)^2} \right) P_{\varepsilon,\ell} \quad (9.5.12)$$

とも書くことが出来る。

さて、式(9.5.11)に左から a_ℓ を作用する。

$$a_\ell a_\ell^+ a_\ell P_{\varepsilon,\ell} = \left(\varepsilon + \frac{1}{\ell^2} \right) a_\ell P_{\varepsilon,\ell} \quad (9.5.13)$$

この式と、式(9.5.12)の ℓ を $\ell-1$ と置き換えた式

$$a_\ell a_\ell^+ P_{\varepsilon,\ell-1} = \left(\varepsilon + \frac{1}{\ell^2} \right) P_{\varepsilon,\ell-1} \quad (9.5.14)$$

と比較すると、 $a_\ell P_{\varepsilon,\ell}$ は $P_{\varepsilon,\ell}$ と同じ固有値 ε を持ち、 ℓ が 1 つ小さい $P_{\varepsilon,\ell-1}$ の定数倍であるかまたは恒等的にゼロであるかのいずれかであることが分かる。同様に、式(9.5.12)に左から $a_{\ell+1}^+$ を作用させる。

$$a_{\ell+1}^+ a_{\ell+1} a_{\ell+1}^+ P_{\varepsilon,\ell} = \left(\varepsilon + \frac{1}{(\ell+1)^2} \right) a_{\ell+1}^+ P_{\varepsilon,\ell} \quad (9.5.15)$$

この式と、式(9.5.11)で ℓ を $\ell+1$ に置き換えた式

$$a_{\ell+1}^+ a_{\ell+1} P_{\varepsilon,\ell+1} = \left(\varepsilon + \frac{1}{(\ell+1)^2} \right) P_{\varepsilon,\ell+1} \quad (9.5.16)$$

と比べると、 $a_{\ell+1}^+ P_{\varepsilon,\ell}$ は、 $P_{\varepsilon,\ell}$ と同じ固有値 ε をもち、 ℓ が 1 つ大きい $P_{\varepsilon,\ell+1}$ の定数倍であるか、恒等的にゼロであるかのいずれかであることが分かる。固有値 ε を持つ状態がいくつかあったとしても、すなわち縮退していたとしても、その縮退は有限個に限られると考えられる。従って、 $a_{\ell+1}^+$ を繰り返して作用させて ℓ を 1 つずつ増やしていくと、ついには、一定の固有値 ε のもとで許される ℓ の最大値に達するはずである。この場合の ℓ の最大値を l_{\max} とおこう。そうすると、

$$a_{l_{\max}+1}^+ P_{\varepsilon,l_{\max}} = 0 \quad (9.5.17)$$

となる。この l_{\max} を改めて $n-1$ とおくと、式(9.5.17)は

$$a_n^+ P_{\varepsilon,n-1} = 0 \quad (9.5.18)$$

と表すことが出来る。この式を、式(9.5.12)で ℓ を $n-1$ と置き換えた式

$$a_n a_n^+ P_{\varepsilon, n-1} = \left(\varepsilon + \frac{1}{n^2} \right) P_{\varepsilon, n-1} \quad (9.5.19)$$

と比べることにより,

$$\varepsilon = -\frac{1}{n^2} \quad (9.5.20)$$

を得る. これを式(9.5.4)に代入すると,

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (9.5.21)$$

ここで, 固有値 E は n によって決まるから, n を E の subscript としてつけた. この subscript の導入によって, 今までの subscript ε をすべて n に置き換えることが出来る. すなわち, 式(9.5.11)の Schrödinger equation は

$$a_\ell^+ a_\ell P_{n,\ell} = \left(E_n + \frac{1}{\ell^2} \right) P_{n,\ell} \quad (\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1) \quad (9.5.22)$$

となる. エネルギー E_n は n のみによって決まり, ℓ には依存しない. すなわち, 1つ

の n について, $\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$ に属する n 個の $P_{n,\ell}$ 関数は縮退している.

以上のようにして, 演算子法を用いることによって非常に簡単に eigenvalue (すなわち energy) を求めることが出来た. そこで次に eigenfunction の形を決めることを考えよう. 式(9.5.18)すなわち,

$$a_n^+ P_{n,n-1} = 0 \quad (9.5.23)$$

の解は

$$P_{n,n-1} = N \rho^n e^{-\frac{\rho}{n}} \quad (9.5.24)$$

であることは上式に

$$a_n^+ = -\frac{d}{d\rho} + \frac{n}{\rho} - \frac{1}{n} \quad (9.5.25)$$

を作用してみれば分かる. N は normalization factor である. 式(9.5.24)に繰り返し a_ℓ を作用していけば, すべての $P_{n,\ell}$ ($\ell = n-1, n-2, \dots, 0$) を順々に決定することが出来る.

$P_{n,\ell}$ が求めれば, 式(9.5.1)から $R(r)$ は直ちに求まる. normalization factor はその都度決めてやればよからう.

☆Exercise 9.5.1

$2s$ の radial wavefunction $R_{2s}(r)$ を求めよ.

【解】:

式(9.5.24)より, normalization factor を除いて,

$$P_{21}(\rho) = \rho^2 e^{-\frac{\rho}{2}}$$

これに, $a_1 = \frac{d}{d\rho} + \frac{1}{\rho} - 1$ を作用する.

$$P_{20}(\rho) = a_1 P_{21}(\rho) = 3\rho e^{-\frac{\rho}{2}} \left(1 - \frac{\rho}{2}\right)$$

従って式(9.5.3)を用い, normalization factor を N_{2s} として

$$R_{2s} = N_{2s} \left(1 - \frac{r}{2a_0'}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0'}\right)$$

N_{2s} を求めることは諸君の演習として残しておこう.

☆Problem 9.5.1

式(9.5.7),式(9.5.8)で定義した2つの演算子 a_ℓ^+ と a_ℓ は互いに Hermitian conjugate であることを示せ.

【Hint】:

これらの演算子は, Section 7.5 で導入した b^+ , b の場合と同様, anti-Hermitian operator と Hermitian operator の和および差として定義されている. b^+ , b と同じように考えればよい.

9.6 水素類似原子

He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} といったイオンは, 水素原子と同じく原子核1個と電子1個よりなる2粒子系であるから, 水素原子の場合と同じように取り扱うことが出来るはずである. ただ原子核の電荷が e でなく Ze (Z は原子番号) であることと, 原子核の質量

が大きいことが水素原子の場合と異なる点である。前者の電荷については、核と電子との反発を $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ の代りに $\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ とすることで解決される。後者の質量については、式(9.1.3)の換算質量をとることによって自動的に解決される。結局、式(9.1.4)の Hamiltonian の e^2 の代りに Ze^2 とおけば、水素類似原子の Hamiltonian が得られる。Section 9.1 から、長々とかかって、式(9.1.4)の Hamiltonian の解を求めたわけであるが、実は、始めから、水素類似原子についての Hamiltonian についての解を求めればより一般的であったはずである。ただ、本稿においては、Section 9.1 から Section 9.5 までは、あえて、 $Z=1$ と単純化した系のみについて式の導出を行った。同じようなことを水素類似原子について行くと、途中は省略するが、eigenvalue については、式(9.3.22)の代りに

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu_z Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} \quad (n=1, 2, \dots) \quad (9.6.1)$$

となる。ただし、換算質量は、原子番号 Z の関数であることを強調するために μ の代りに μ_z とおいた。

wavefunction については、水素と異なるのは動径部分 $R(r)$ のみである。これの具体的な形は、式の導出は省略したが、すでに表 9.3.1 に示した。角度分布 $Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$ については、水素原子の場合と全く同じである。

水素類似原子について、節を改めてまで述べなければいけない理由はどこにあるのであろうか。He⁺がどの位安定に存在するかは別問題として、He⁺を知ることがそれほど重要であるようには思えないであろう。ましてや Li²⁺とか Be³⁺といった不安定イオンにどれだけ興味があるというのであろうか？実のところ、水素類似原子を考えることの重要性は、水素と同様に原子核 1 個と電子 1 個のみからなる 2 粒子系についての興味よりも、むしろ、多電子原子にあるようである。例えば、He は電子が 2 個あり、こうなるともう Schrödinger equation を厳密に解くことは出来ない。しかし、第 1 ステップとして、まず、2 個の電子それぞれが +2 の電荷を持つ原子核からの potential を受けている、というモデルから出発する。電子と電子との反発は後から考えればよからう。そういう考え方がどれほど成功するかは疑問であるが、まあ、とりあえずそういう立場で考えてみることは意味のないことではあるまい。こういう場合、水素類似原子の波動関数や energy が必要となるわけである。アルカリ金属原子を水素類似原子として扱うことは、上の例よりは少々ましかもしれない。例えば Li の場合、2 つの電子は K 殻にあり、L 核にある 1 個の電子から見ればこの K 核にある 2 電子を原子

核といっしょにして考えることは第1の近似として、悪くはなさそうである。とにかく、電子を2個以上持つ原子については、Schrödinger equationの正確な解が得られないために、後で学習するようになざまな近似法を駆使して考えるわけであるが、その場合、水素類似原子についての解が必要となることが多いのである。

9.7 原子軌道関数

我々はやっと、水素原子について、完全な形の波動関数を論ずることが出来る段階となった。原子についての wavefunction を特に atomic orbital という言葉で表す。orbital という言葉は、何を意味しているかよく分からないあいまいな言葉に聞こえる。orbit というのは軌道であり、その言葉の意味は、例えば、「太陽系において地球の通る軌道」というようにはっきりしている。orbital という言葉は、歴史的には、電子が原子核の周りの、ある「軌道」を回っている、という Bohr の model から考えられた言葉かもしれない。しかし、この章で学習したように、Schrödinger equation の解は、電子が空間上のある場所に見出される確率を示しているわけで、もはや、「軌道を回っている」という概念はない。しかし、とにかく、原子の wavefunction は atomic orbital という言葉で現実に用いられている。この orbital という言葉は、2電子以上の電子を持つ原子を考える段階では、よりはっきりとした意味づけをしなければならないが、ここではとりあえず、「wavefunction すなわち orbital」とあいまいに理解しておくことにしよう。

水素原子および水素類似原子の atomic orbital は、式(9.1.7)

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

で表わしたわけである。動径部分 $R(r)$ は n と ℓ という2つの量子数で規定された。角

度部分 $Y(\theta, \phi)$ は ℓ と m の2つの量子数で規定された。そういうことで、全波動関数

$\psi(r, \theta, \phi)$ は、 n 、 ℓ 、および m という3つの量子数で規定されることになる。すなわち

$$\begin{aligned}\psi_{n, \ell, m}(r, \theta, \phi) &= R_{n, \ell}(r)Y_{\ell, m}(\theta, \phi) \\ &= R_{n, \ell}(r)\Theta_{\ell, m}(\theta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi}\end{aligned}\tag{9.7.1}$$

$R_{n,\ell}(r)$ については具体的な関数形を表 9.3.1 に示した. また $\Theta_{\ell,m}(\theta)$ についての具体的な形はすでに表 5.5.1 で示した. 従って, 全波動関数は式(9.7.1)に従って, 単に適当な項の積をとるだけであり, 何の問題もない. しかし, 後での便宜も考えて, 一応 $n \leq 3$ の各 orbital を表 9.7.1 にまとめておくことにしよう.

表 9.7.1 水素類似原子の原子軌道関数 $\psi_{n,\ell,m}(r,\theta,\phi)$ (複素数表示)

$$\rho = \frac{Z}{a_0'} r \quad a_0' = a_0 \left(1 + \frac{m_e}{M} \right)$$

$$\psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'} \right)^3} e^{-\rho}$$

$$\psi_{2,0,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'} \right)^3} (2 - \rho) e^{-\frac{\rho}{2}}$$

$$\psi_{2,1,1} = -\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'} \right)^3} \rho e^{-\frac{\rho}{2}} \sin \theta e^{+i\phi}$$

$$\psi_{2,1,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'} \right)^3} \rho e^{-\frac{\rho}{2}} \cos \theta$$

$$\psi_{2,1,-1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'} \right)^3} \rho e^{-\frac{\rho}{2}} \sin \theta e^{-i\phi}$$

$$\psi_{3,0,0} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'} \right)^3} (27 - 18\rho + 2\rho^2) e^{-\frac{\rho}{3}}$$

$$\psi_{3,1,1} = -\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'} \right)^3} (6\rho - \rho^2) e^{-\frac{\rho}{3}} \sin \theta e^{i\phi}$$

$$\psi_{3,1,0} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'} \right)^3} (6\rho - \rho^2) e^{-\frac{\rho}{3}} \cos \theta$$

$$\psi_{3,1,-1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'} \right)^3} (6\rho - \rho^2) e^{-\frac{\rho}{3}} \sin \theta e^{-i\phi}$$

$$\psi_{3,2,2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'} \right)^3} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{3}} \sin^2 \theta e^{+2i\phi}$$

$\psi_{3,2,1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'}\right)^3} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{3}} \sin \theta \cos \theta e^{+i\phi}$
$\psi_{3,2,0} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'}\right)^3} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{3}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
$\psi_{3,2,-1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'}\right)^3} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{3}} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi}$
$\psi_{3,2,-2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'}\right)^3} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{3}} \sin^2 \theta e^{-2i\phi}$

【註】:

水素類似原子の波動関数を複素数表示で表わすに当り，Section 5.5 の終りに強調しておいた phase factor が非常に重要である．Section 5.5 で強調したように本 lecture note では，理論の一貫性を大事にして Condon-Shortley 流の phase を採用している．従って，Condon-Shortley 流の phase を採用していない多くの教科書とは奇数の l ，正の m の wavefunction について符号が反対になっていることに十分注意すべきである．例えば，Eyring, Walter, Kimball の "Quantum Chemistry" では page 88 の 6.34 式に $\psi_{2,1,1}$ ， $\psi_{2,1,0}$ ，および $\psi_{2,1,-1}$ の形が与えられているが，この結果と表 9.7.1 とを比べると， $\psi_{2,1,1}$ の符号が反対になっていることが分かるであろう．Section 5.5 でも述べたように，このことが，大きな混乱を招いているので，細心の注意が必要である．

表 9.7.1 に示した orbital は，その角度部分 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ が複素数となっている．これら orbital についての eigenvalue は式(9.5.21)に示したように n だけの関数である．すなわち，同一の n をもち， l ， m が異なる n^2 個の orbital はすべて縮退している．縮退している限りその間でどのような線形結合をとってもいいわけである．wavefunction が複素数で表示されていても不都合な点は何もないが，実空間上で orbital の図を描いたりする場合のことを考えると wavefunction が実数になるように線形結合をとっておくと何かと便利ではあろう．

例えば $l=1$ の p 軌道については次のような 3 つの real の orbital を定義する．

$$\begin{aligned}
 p_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-Y_{1,1} + Y_{1,-1}) \\
 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi \\
 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}
 \end{aligned}
 \tag{9.7.2a}$$

$$\begin{aligned}
 p_y &= \frac{1}{\sqrt{2}}i(Y_{1,1} + Y_{1,-1}) \\
 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi \\
 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}
 \end{aligned}
 \tag{9.7.2b}$$

$$\begin{aligned}
 p_z &= Y_{1,0} \\
 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\
 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}
 \end{aligned}
 \tag{9.7.2c}$$

【註】：

すぐ上の(註)でも述べたように、本 lecture note では Condon-Shortley の phase factor を用いているために、real な wavefunction は式(9.7.2a)、式(9.7.2b)のように表わされる。異なった phase factor を用いている Eyring, Walter, Kimball の教科書の page 89, 6.35 式では、 p_x, p_y が異なった式で表わされているが、本 lecture note 自体はすべて consistent になっていて、間違いでもミスプリントでもないことを重ねて強調しておく。

$\ell=2$ の d 軌道については、次に示すような 5 つの real な orbital を定義する。

$$\begin{aligned}
 d_{z^2} &= Y_{2,0} \\
 &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
 &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2}
 \end{aligned}
 \tag{9.7.3a}$$

$$\begin{aligned}
d_{x^2-y^2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2,2} + Y_{2,-2}) \\
&= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\phi \\
&= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2}
\end{aligned} \tag{9.7.3b}$$

$$\begin{aligned}
d_{xy} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}i(Y_{2,2} - Y_{2,-2}) \\
&= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\phi \\
&= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{xy}{r^2}
\end{aligned} \tag{9.7.3c}$$

$$\begin{aligned}
d_{yz} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}i(Y_{2,1} + Y_{2,-1}) \\
&= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin \phi \\
&= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2}
\end{aligned} \tag{9.7.3d}$$

$$\begin{aligned}
d_{zx} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2,1} - Y_{2,-1}) \\
&= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \phi \\
&= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{zx}{r^2}
\end{aligned} \tag{9.7.3e}$$

これらの real な関数のうち、特に d_{z^2} の関数形に注意すべきであろう。この関数は上で示したように $\frac{3z^2 - r^2}{r^2}$ の形をしている。他のものと同じように表すなら、 $d_{3z^2-r^2}$ とでも示せばいいのかもしれないが、notation の簡略化のために、通常 d_{z^2} という記号を用いている。

以上すべて来たように real な波動関数は、表 9.7.1 に示した波動関数の単なる線形結合であるが、念のため表 9.7.2 にまとめておく。

表 9.7.2 水素類似原子の原子軌道関数 (実数表示)

$$\rho = \frac{Z}{a_0'} r \quad a_0' = a_0 \left(1 + \frac{m_e}{M} \right)$$

$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'} \right)^3} e^{-\rho}$
$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'} \right)^3} (2 - \rho) e^{-\frac{\rho}{2}}$
$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'} \right)^3} \rho e^{-\frac{\rho}{2}} \sin \theta \cos \phi = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'} \right)^5} x e^{-\frac{\rho}{2}}$
$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'} \right)^3} \rho e^{-\frac{\rho}{2}} \sin \theta \sin \phi = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'} \right)^5} y e^{-\frac{\rho}{2}}$
$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'} \right)^3} \rho e^{-\frac{\rho}{2}} \cos \theta = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'} \right)^5} z e^{-\frac{\rho}{2}}$
$\psi_{3s} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'} \right)^3} (27 - 18\rho + 2\rho^2) e^{-\frac{\rho}{3}}$
$\psi_{3p_x} = \frac{2}{81\sqrt{2\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'} \right)^3} (6\rho - \rho^2) e^{-\frac{\rho}{3}} \sin \theta \cos \phi = \frac{2}{81\sqrt{2\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'} \right)^5} x (6 - \rho) e^{-\frac{\rho}{3}}$
$\psi_{3p_y} = \frac{2}{81\sqrt{2\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'} \right)^3} (6\rho - \rho^2) e^{-\frac{\rho}{3}} \sin \theta \sin \phi = \frac{2}{81\sqrt{2\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'} \right)^5} y (6 - \rho) e^{-\frac{\rho}{3}}$
$\psi_{3p_z} = \frac{2}{81\sqrt{2\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'} \right)^3} (6\rho - \rho^2) e^{-\frac{\rho}{3}} \cos \theta = \frac{2}{81\sqrt{2\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'} \right)^5} z (6 - \rho) e^{-\frac{\rho}{3}}$
$\psi_{3d_z^2} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'} \right)^3} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{3}} (3 \cos^2 \theta - 1) = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'} \right)^7} (3z^2 - r^2) e^{-\frac{\rho}{3}}$

$$\psi_{3d_{x^2-y^2}} = \frac{2}{81\sqrt{2\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'}\right)^3} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{3}} \sin^2 \theta \cos 2\phi = \frac{2}{81\sqrt{2\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'}\right)^7} (x^2 - y^2) e^{-\frac{\rho}{3}}$$

$$\psi_{3d_{xy}} = \frac{2}{81\sqrt{2\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'}\right)^3} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{3}} \sin^2 \theta \sin 2\phi = \frac{2}{81\sqrt{2\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'}\right)^7} xy e^{-\frac{\rho}{3}}$$

$$\psi_{3d_{yz}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'}\right)^3} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{3}} \sin \theta \cos \theta \sin \phi = \frac{2}{81\sqrt{2\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'}\right)^7} yz e^{-\frac{\rho}{3}}$$

$$\psi_{3d_{zx}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'}\right)^3} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{3}} \sin \theta \cos \theta \cos \phi = \frac{2}{81\sqrt{2\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0'}\right)^7} zx e^{-\frac{\rho}{3}}$$

☆Problem 9.7.1

水素原子の基底状態において

- (a) 原子核の位置から Bohr radius よりも近い所に電子が存在する確率を求めよ。
 (b) 同じく, Bohr radius よりも遠い所に存在する確率を求めよ。
 (念のため, (a), (b) をそれぞれ求め, その和が 1 になることを確かめよ)

☆ Problem 9.7.2

ある Hydrogen-like ion についての $1s-2p$ 遷移の実測スペクトルの波長 λ_n は次の表の通りであった。

n	λ_n / nm
2	30.3782
3	25.6547
4	24.3222
5	23.7264
6	23.4340
7	23.2540
8	23.1472
9	23.0691
10	23.0208

以下の問いに答えよ。

- (1) エネルギーの実測値 ($1/\lambda_n$) と Rydberg の式

$$\frac{1}{\lambda_n} = RZ^2 \left(1 - \frac{1}{n^2} \right)$$

に基づく理論式との差の二乗の和を最小にする最小二乗法を用いて RZ^2 を決定せよ。

- (2) 各 n について、最小二乗法による期待値 (すなわち (1) で求めた RZ^2 を用いた Rydberg の式の値) を比較せよ。
- (3) イオンは何か (Z はいくつか)
- (4) このイオンについて、同位体による R のちがいはどの位になるか。
- (5) (2) と (4) の結果から、この実験で同位体の区別が出来るかどうかを吟味せよ。

【注意】:

一般的に関数電卓内蔵のプログラムを使うことは良いことであると思う。ただし、この問題の (1) の最小二乗法に関しては、内蔵プログラムを用いることなく (しばしば何をやっているのか不明なことが多いから) 自分で理論を展開すること。

☆Problem 9.7.3

上の Problem 9.7.2 において、波長についての最小二乗法を試みよ。上で行った波長の逆数についての最小二乗法とは多少異なる結果が得られることに注意しよう。

9.8 水素原子の原子軌道関数の図示. (1) 動径波動関数の表示

水素原子および水素類似原子の wavefunction を前節までに求めて来たわけであるが、数式の表現だけでは必ずしもはっきり理解出来ない場合がある。今まで、箱の中の粒子、回転運動、調和振動子等々全ての場合に行って来たように wavefunction ψ およびその確率分布関数 $|\psi|^2$ を座標に対してプロットしたい。特に、原子の波動関数を理解することは、化学の現象を理解するのに非常に重要であることから、なんとかして図で表現したいものである。

図で表す場合、何を図で表すかということ大きく分けて次の2通りがある。

(a) 波動関数 ψ そのもののプロット

(b) 波動関数の二乗、すなわち、確率密度関数 $\psi^* \psi = |\psi|^2$ のプロット

ただし、これらのプロットは実際問題としてはなかなかむずかしい。というのは次のような理由があるからである。 ψ は一般的には3次元の座標 r, θ, ϕ (または x, y, z) の関数であり、 ψ または $|\psi|^2$ をこれらの座標としてプロットしようとする4次元の座標が必要である。紙の上に画く限り、2次元、または工夫をしても3次元の図に限られる。それでどうするかということ大きく分けて2つの方法がある。1つは r, θ, ϕ (または x, y, z) の3つの座標のうち1つ又は2つをある値に固定してしまい、残りの1つ又は2つの座標について ψ または $|\psi|^2$ を図示するという方法である。もう1つは、変数分離の考えにより、全波動関数のうちある座標の関数のみについてプロットする方法である。いずれの方法も欠点があり、何をプロットしているのかについて正確に把握してないととんでもない誤解を生ずる危険性がある。また、得られた図から、wavefunction の本当の姿を理解することはなかなか難しい。しかし、三次元空間に住んでいる我々にとっては残念ながらこれしか出来ない。ただ、それだからこそ、いろいろな種類の図示方法が考えられて来たということも事実であろう。以下、それらのうちいくつかについて具体的に図を示していきたい。

この節ではまず手始めに、動径波動関数の r についてのプロットを試みよう。

(a) 動径波動関数自身 $R_{n,\ell}(r)$ の r についてのプロット

動径波動関数 $R_{n,\ell}(r)$ を r についてプロットする方法で、図 9.8.1 に $1s$ から $3d$ まで 6 種類の動径波動関数について示してある。非常にポピュラーな図でたいていの教科書に載っているが、この図の意味することは必ずしもはっきりしない。波動関数 ψ は

$$\psi_{n,\ell,m}(r,\theta,\phi) = R_{n,\ell}(r)\Theta_{\ell,m}(\theta)\Phi_m(\phi) = R_{n,\ell}(r)Y_{\ell,m}(\theta,\phi) \quad (9.8.1)$$

で示されるというのに、このうちの $R_{n,\ell}(r)$ だけを取り出してプロットしているのである。従って、 $R_{n,\ell}(r)$ のプロットは、 $Y_{\ell,m}(\theta,\phi)=1$ になるような条件下での $\psi_{n,\ell,m}(r,\theta,\phi)$ のプロットということになる。しかし、 $Y_{\ell,m}(\theta,\phi)=1$ になることはあり得ないことは明らかである。しいて言えば、 θ, ϕ の 2 つの座標を固定してしまつて、 $\psi_{n,\ell,m}(r,\theta,\phi)$ をプロットする。そしてその時の $\psi_{n,\ell,m}(r,\theta,\phi)$ の値は、図 9.8.1 の縦軸に示された値に、固定した θ, ϕ における $Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$ を掛けたものになる。ということになる。慣れないうちはなかなか分かりにくい図であるとは思うが、定性的にいくつかの要点をおさえておくとよからう。

まず、 s 関数では $R(0) \neq 0$ 、 s 関数以外（すなわち p 関数や d 関数）では $R(0) = 0$ という Section 9.3 で定性的に吟味したことがちゃんとグラフに表されている。また、 $r=0$ 以外の r で、 $R(0)=0$ になるような r の座標がいくつあるかを数えてみよう。 $1s$ 軌道で 0 個、 $2s$ 軌道で 1 個、 $2p$ 軌道で 0 個、 $3s$ 軌道で 2 個、 $3p$ 軌道で 1 個、 $3d$ 軌道で 0 個。 　　こういうことで、 $R(0)=0$ になる r の座標は $n-\ell-1$ 個あるということが分かる。 n が大きくなるにつれて r の大きい所まで wavefunction が広がっているという特徴も理解しておくといいだらう。

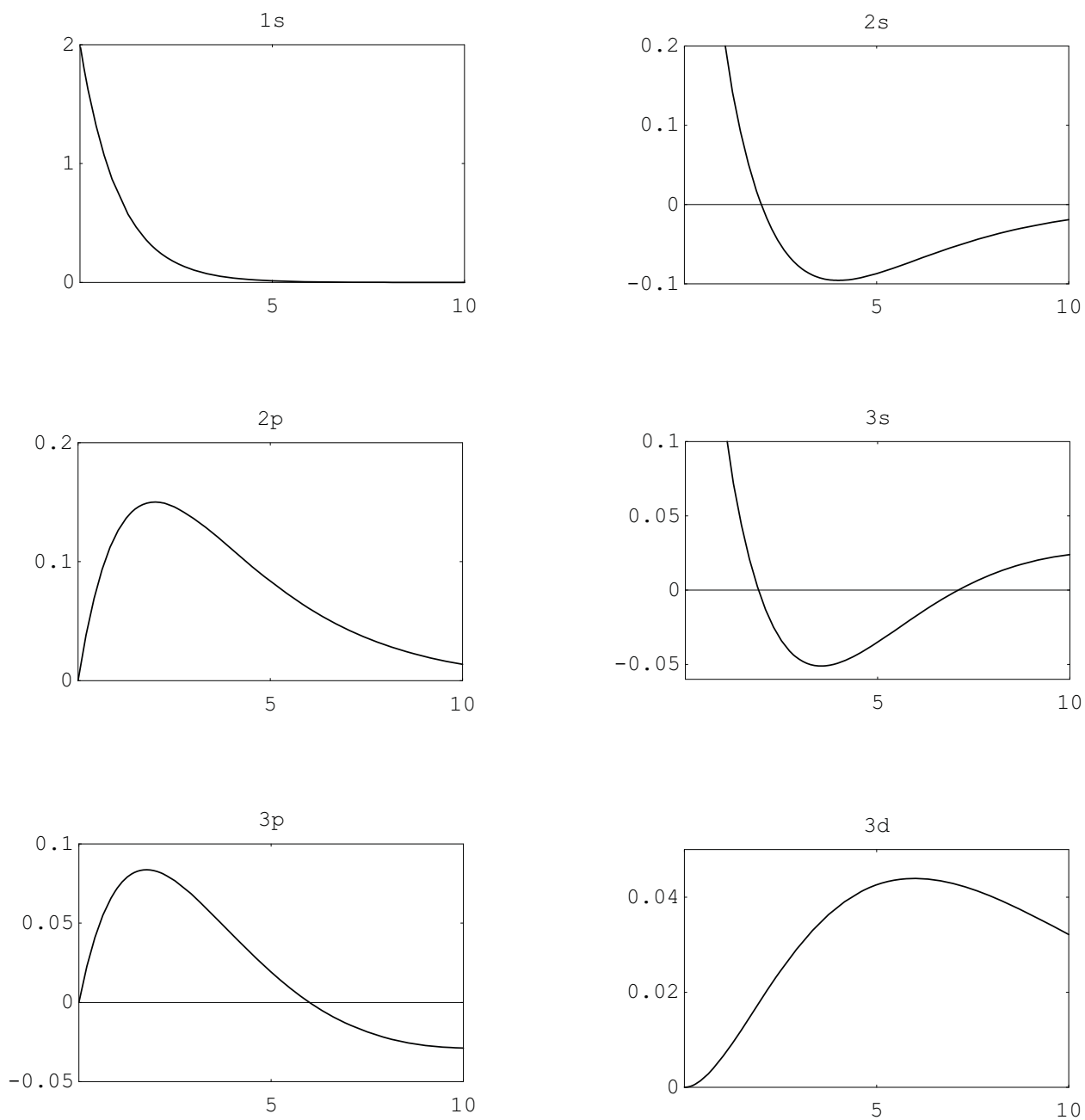


図 9.8.1 $R_{n,\ell}(r)$ の関数値の r についてのプロット.

縦軸は $\sqrt{a_0^3} R_{n,\ell}(r)$, 横軸は $\frac{r}{a_0}$

(b) 動径波動関数の確率密度関数 $R_{n,\ell}(r)^2$ (または $r^2 R_{n,\ell}(r)^2$) の r についてのプロット

$R_{n,\ell}(r)^2$ を r について plot したものを $n=1, 2, 3$ のすべての state について図 9.8.2 に示す. この図は, 角度部分 θ および ϕ を固定した時の, ある限られた方向上での存在確率密度の相対的変化を示したものと理解される. 縦軸には目盛が付いているが, 真の密度は, この値に $|Y_{\ell,m}(\theta, \phi)|^2$ の値を掛けたものをとるというように理解すべきである.

このような制限をもって図を見なければならぬが, いくつかの定性的な性質は明瞭に現れている. 例えば s 軌道は原子核の位置で大きな電子密度を持つが, p 軌道と d 軌道では原子核の位置での電子の存在確率はゼロである. s 軌道のこのような特徴はいろいろな所で重要な関わりをもっている. 例えば, 溶液中のラジカルの電子スピン共鳴 (electron spin resonance, ESR) のスペクトルに見出される等方的超微細構造 (hyperfine structure) は, 原子核の位置における電子の存在確率に比例するということから s 軌道のみがそれに寄与する.

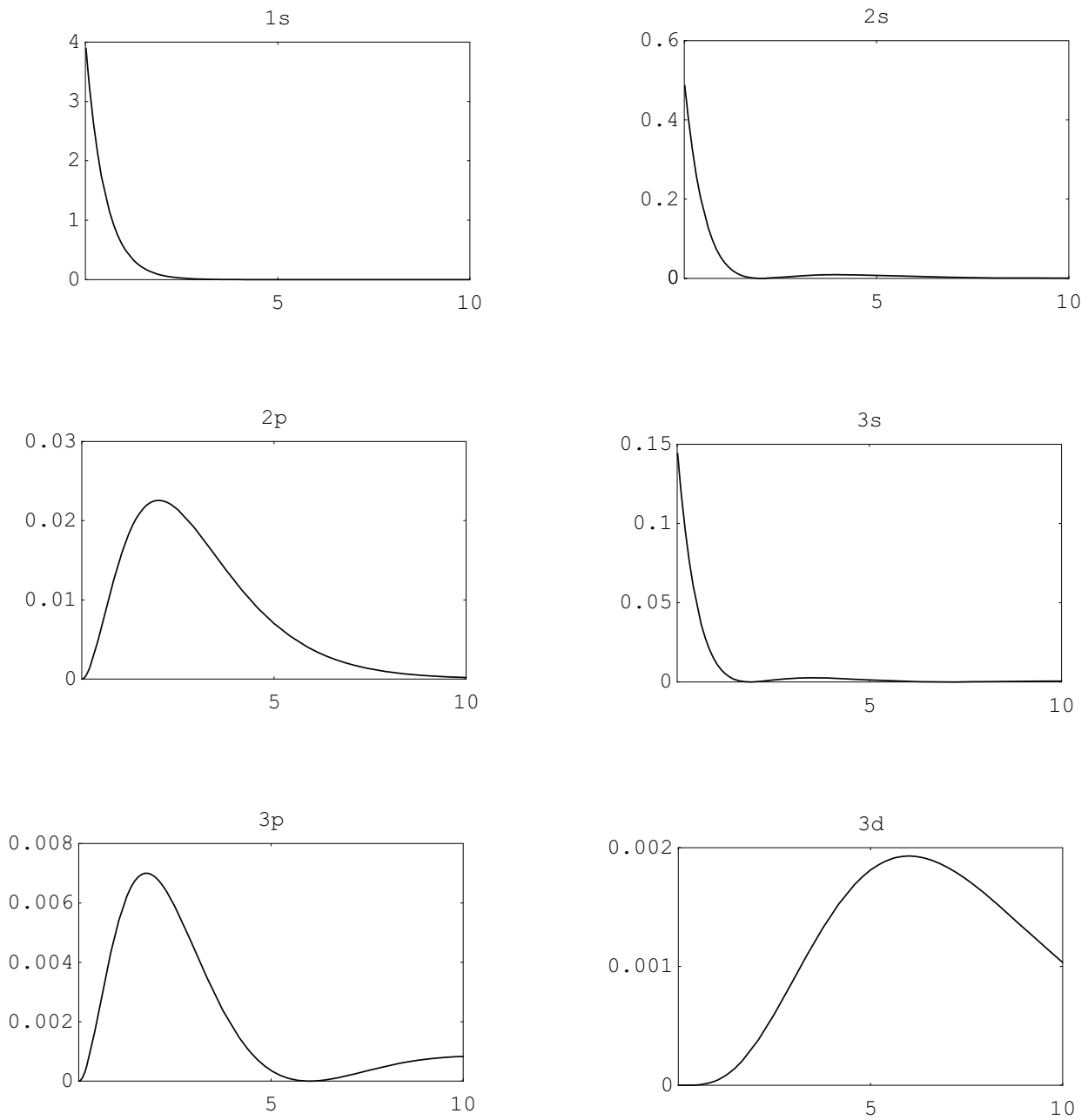


図 9.8.2 $R_{n,\ell}(r)^2$ の関数値の r についてのプロット.

縦軸は $a_0^3 R_{n,\ell}(r)^2$, 横軸は $\frac{r}{a_0}$

上述したように $R_{n,\ell}(r)^2$ は、 θ および ϕ をある値に固定した時の確率密度関数

$|\psi(r,\theta,\phi)|^2$ の相対値を示しているが、場合によっては、この確率密度関数を θ および ϕ の全空間について積分し、原子核からの距離が r である球面上の確率分布関数を知りたい場合がある。このような関数を「動径分布関数」と言うが、その関数の形を求めてみよう。

$$\begin{aligned} & \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi |\psi_{n,\ell,m}(r,\theta,\phi)|^2 d\tau \\ &= \int_0^\pi |\Theta_{\ell,m}(\theta)|^2 \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} |\Phi_m(\phi)|^2 d\phi r^2 R_{n,\ell}(r)^2 \\ &= r^2 R_{n,\ell}(r)^2 \end{aligned}$$

ここで2行目の2つの積分がいずれも1になることは、 $\Theta_{\ell,m}(\theta)$ および $\Phi_m(\phi)$ の **normalization condition** より明らかであろう。

この動径分布関数を $n \leq 3$ の6つの軌道について図9.8.3に図示する。図9.8.3に示した動径分布関数の図は非常に **popular** な図であり、 s 軌道のみならず、 p 軌道や d 軌道についても多くの教科書に図が出ているので、図9.8.3にも $n \leq 3$ のすべての **orbital** について図示してみた。しかし、動径分布関数は、球対称である s 軌道については意味がはっきりしているが、大きな異方性を持つ p 軌道や d 軌道についてどのような意味があるのかははなはだ疑問である。 θ および ϕ に大きく依存する確率分布関数を、 θ および ϕ について積分してしまっただけの関数として表したものにどのような意味付けをしたらよいのであろうか？

1つの例を考えてみよう。太平洋の真中にある小さな島において、半径1 km, 2 km, ... の円周上に鯨を見出す確率ということを話題にすることは意味のあることと思う。しかし、松島から半径1 km, 2 km, ... の円周上に鯨を見出す確率ということになると、ほとんど意味のない会話になってしまうと思う。どう考えたって、陸地の方には鯨はいないわけである。陸地の方に1 km 進んだ地点での確率は完全にゼロ。海の方に進んだ地点ではある確率を持つ。それらを形式的にすべて積分してしまっただけで半径1 kmの円周上で鯨を見出す確率を求めることは不可能ではない。しかし、それよりも、むしろ、方向を指定して、例えば松島から東南東の方向へ1 km 進んだ地点での確率、という方がずっと意味のある話題であろう。あまりいい例ではなかったかもしれないが、前者の話題が $r^2 R_{n,\ell}(r)^2$ に相当し、後者の話題が $R_{n,\ell}(r)^2$ に相当するわけである。

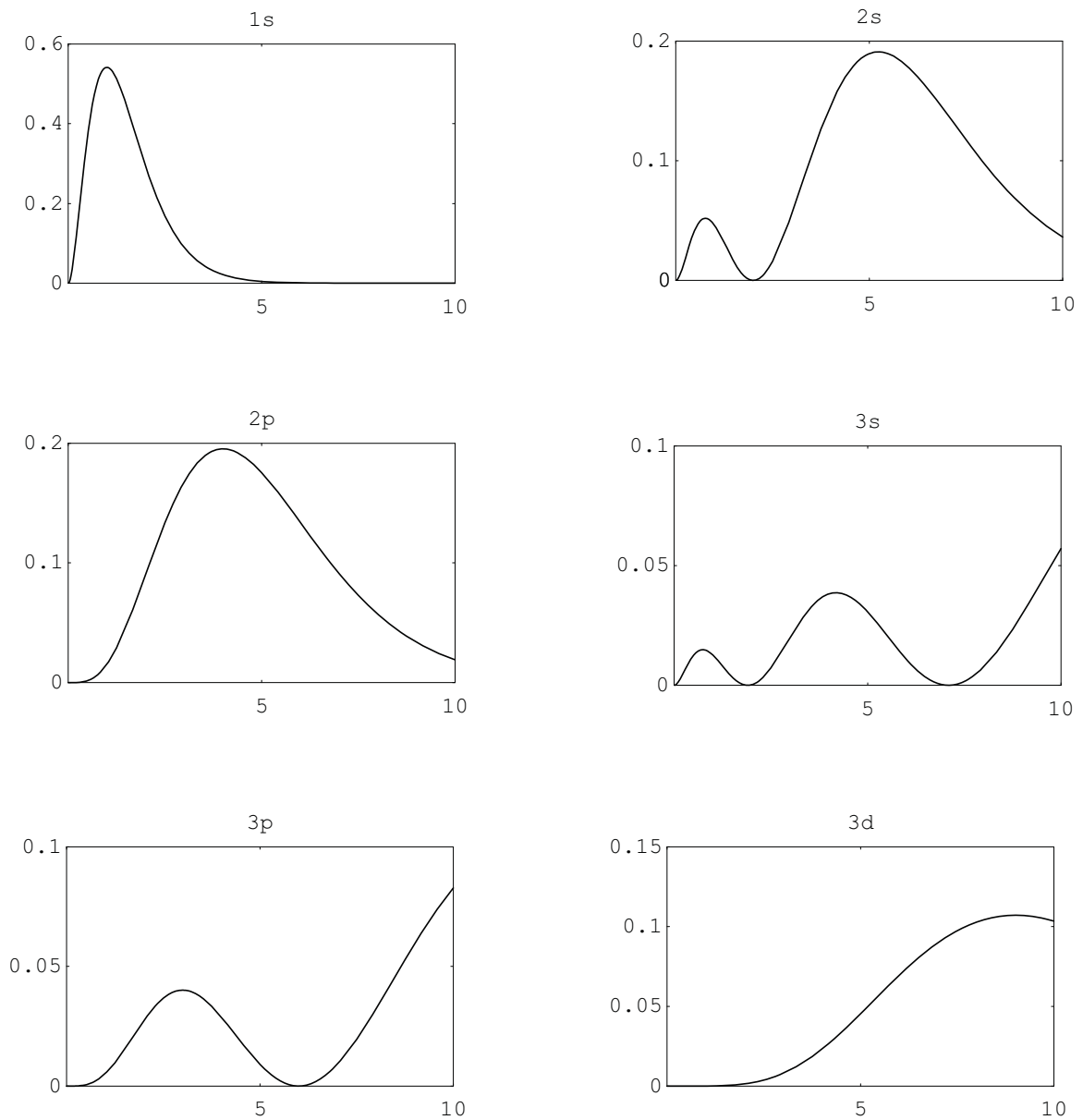


図 9.8.3 動径分布関数 $r^2 R_{n,\ell}(r)^2$ の r についてのプロット.

縦軸は $a_0 r^2 R_{n,\ell}(r)^2$, 横軸は $\frac{r}{a_0}$.

最後に、意味のはっきりしている球対称の1s軌道の動径分布関数について、もう少し吟味してみよう。 r と $r+dr$ の間に電子を見出す確率は、

$$R_{1s}(r)^2 r^2 dr = \frac{4}{a_0^3} r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)$$

で与えられる。従って、この curve の極大は

$$\frac{d}{dr} r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) = 0$$

より

$$r = a_0$$

にあることが分かる。すなわち、 r が Bohr radius

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

に等しい所で1s軌道はもっとも存在確率が高い。Bohrの仮説では、 $n=1$ の状態では電子は半径 a_0 で円運動をしていると考えたが、量子力学によると、 a_0 の所がもっとも存在確率が高いことになる。ここでも、量子力学の結果と Bohr model との対応が見られるが、このことから Bohr model を過大評価してはいけないことはすでに述べた通りである。

9.9 水素原子の原子軌道関数の図示. (2) 球関数 $Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$ に関する極座標プロット

$\psi_{n,\ell,m}(r,\theta,\phi)$ のうち、動径波動関数 $R_{n,\ell}(r)$ については考えず、残りの $Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$ の部分をプロットする方法である。 $R_{n,\ell}(r)$ についてのプロットから $\psi_{n,\ell,m}(r,\theta,\phi)$ の形を把握するのが難しかったことと同様、 $Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$ のプロットから $\psi_{n,\ell,m}(r,\theta,\phi)$ の形を把握することはなかなかむずかしい。しかし、非常にポピュラーな表示法であるので以下に紹介する。

極座標表示では、 θ 、 ϕ で限定される方向に、原点からの距離が $|Y_{\ell,m}(\theta,\phi)|$ の所の点で表すことになる。三次元表示であるが、ここでは、まず、分かりやすいように二次元座標で考えることにする。二次元座標で表すには、 θ または ϕ いずれか1つを固定して、すなわち三次元の極座標空間の中のある断面を考えることになる。どういう断面をとってもよいが、例えば $\phi=0$ の xz 面とか $\phi=\frac{\pi}{2}$ の yz 面をとるのが考えやすい。

このプロットについても、前節と同様、波動関数 $Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$ そのものについてのプロットとその二乗 $|Y_{\ell,m}(\theta,\phi)|^2$ のプロットと2通りの方法がある。以下、それぞれについて述べる。

(a) 波動関数 $Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$ そのものについてのプロット

まず s 軌道から考えよう。(Exercise 5.5.1 参)

$$s = Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

である。 θ 、 ϕ に無関係であるから、三次元表示では半径 $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ の球になる。二次元表示では、どの断面でも半径 $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ の円ということになる。図 9.9.1 に一例を示す。極座標表示では、原点からの距離でもって球関数の絶対値を表すので、符号については表しようがない。それで何等かの工夫をする。例えば (i) +, - の符号を書き入れる, (ii) + の方は実線で, - の方は点線で表す, (iii) + の方には斜線をつけたり, 影をつけたりし, - の方は白地を残しておく, 等々の方法がある。図 9.9.1 以降では (i) の方法を用いている。

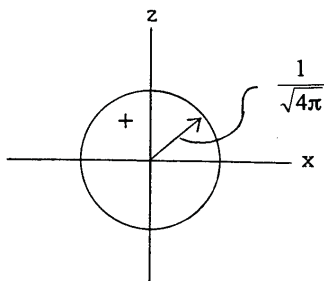


図 9.9.1 s 軌道の二次元極座標プロット。 xz 平面内。半径 $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ の円となる。

次に p_z 軌道を考えよう。これは

$$p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

のように ϕ に無関係な式で与えられる[(9.7.2c)式]であるから、 z 軸を含む全ての平面で同じ形となる。図 9.9.2 に示すように、直径 $\sqrt{\frac{3}{4\pi}}$ の円 2 つからなることは直ちに分かるであろう。

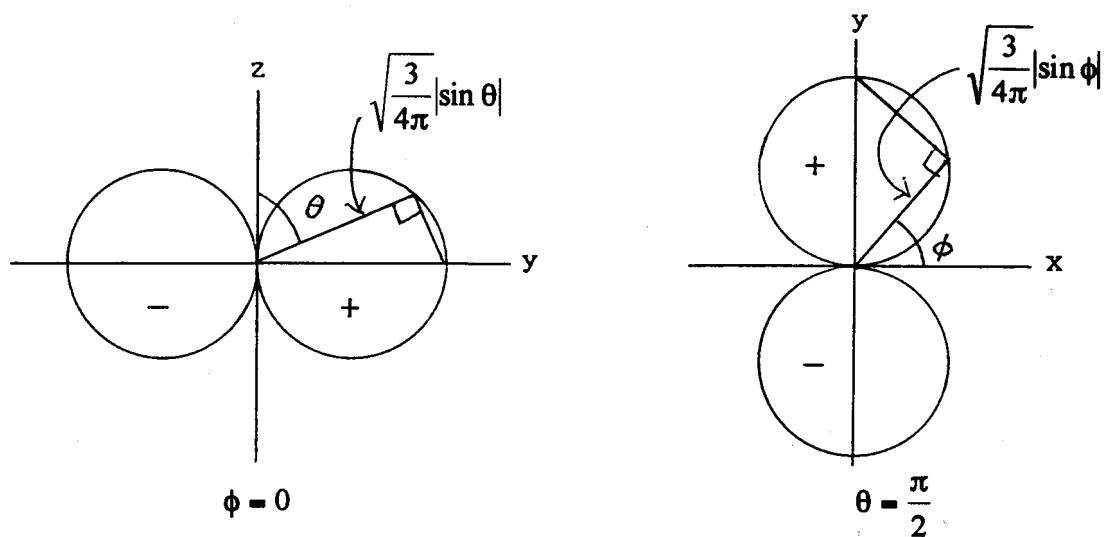


図 9.9.2 p_z 軌道の二次元極座標プロット。半径 $\sqrt{\frac{3}{4\pi}}$ の円 2 つからなる。

同様な方法で、 p_x 軌道[(9.7.2a)式]

$$p_x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi$$

および p_y 軌道[(9.7.2b)式]

$$p_y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi$$

を図 9.9.3–9.9.4 に示す。

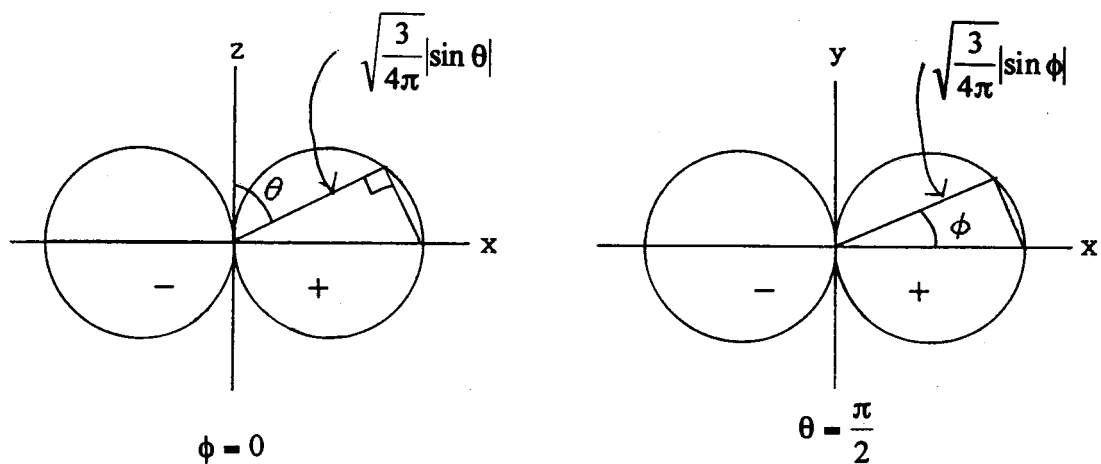


図 9.9.3 p_x 軌道の二次元極座標表示. 半径 $\sqrt{\frac{3}{16\pi}}$ の円 2 つからなる.

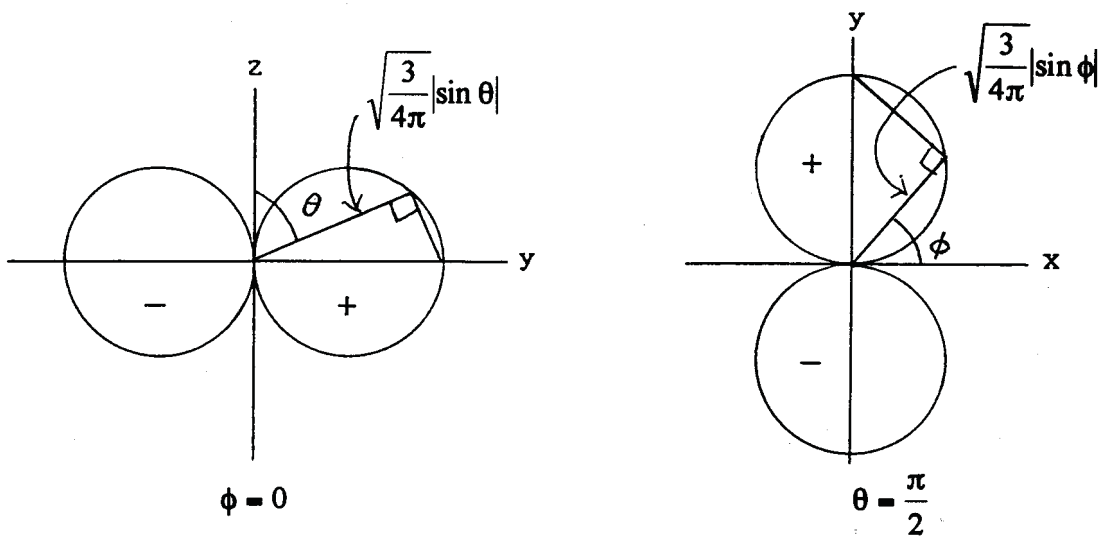


図 9.9.4 p_y 軌道の二次元極座標表示. 半径 $\sqrt{\frac{3}{16\pi}}$ の円 2 つからなる.

同様にして， $l=2$ の5つの d 軌道[(9.7.3)式]を図9.9.5に示す。

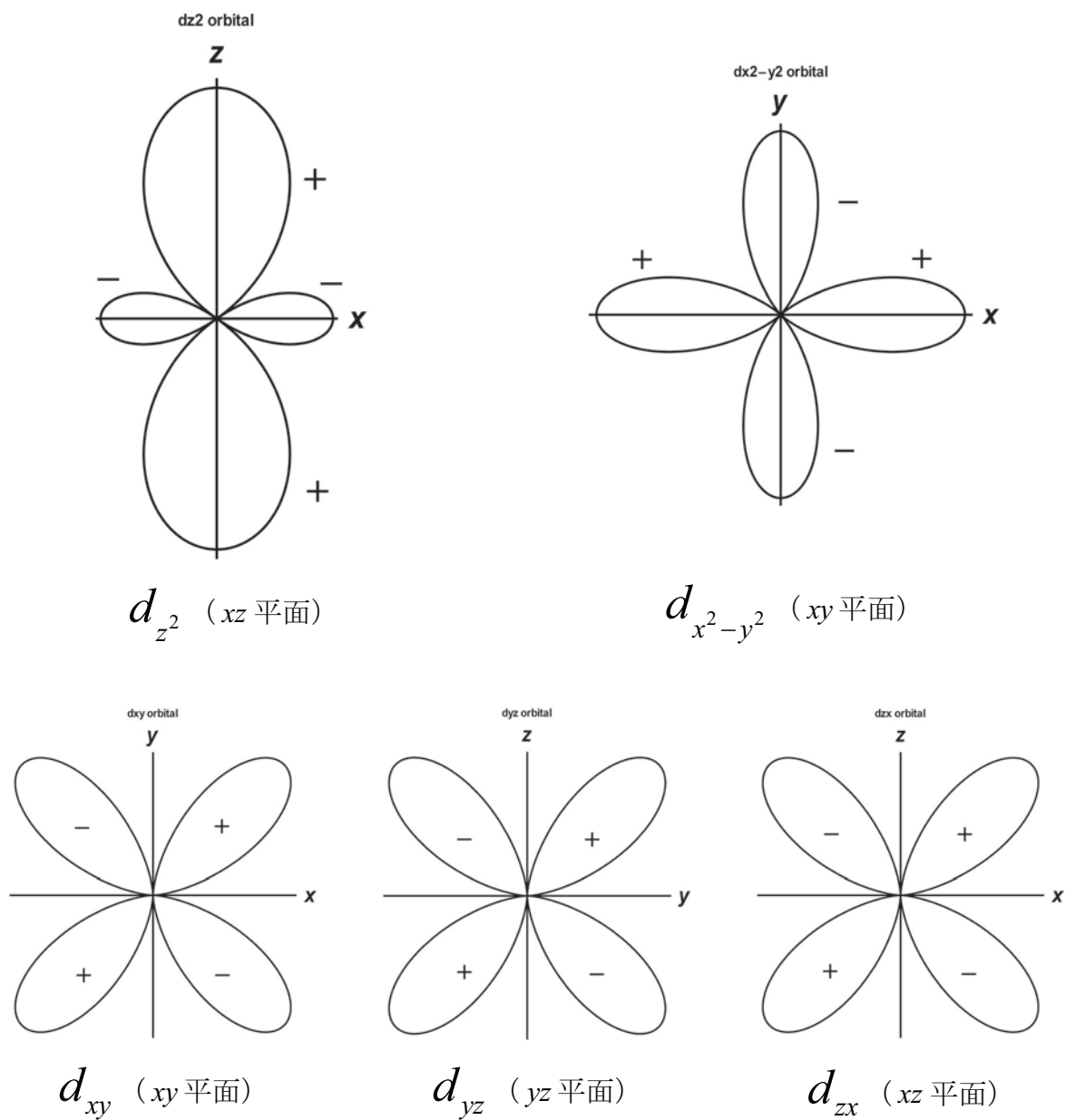


図 9.9.5 d 軌道の極座標表示 — 指定された平面上の値

以上，二次元極座標プロットをいくつかの例について示して来たが，ここまで示して来た図は，極座標図のある平面上に限った図である．それでは分かりにくいということで，それらをいかにも3次元の図のように見せようという意図の図がしばしばみられる．以下に2，3の例をあげよう．

角度部分の波動関数を，上述のように，ある1つの平面内での値でなく，3次元的に表すのは，実は，長いこと容易なことではなかった．上述した，ある平面内で図をいくつか描いて，それから，立体的な図を模式的に表していたわけで，そのような図を描くには，ちょっとした絵心が必用であった．しかし，現在は，コンピュータグラフィックの手法が発展し，角度部分の図を描くことはかなり容易に出来るようになった．以下，*s*軌道，*p*軌道，*d*軌道について，具体的にプロットしてみよう．

まず，*s*軌道を考えよう．*s*軌道は，

$$s = Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

と表されるから，3次元的に考えても，原点を中心とした半径 $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ の球である．

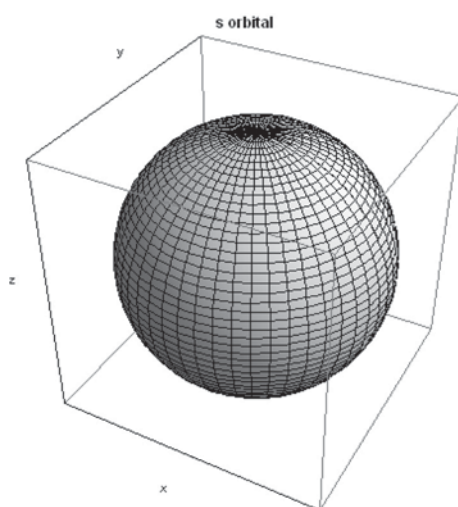


図 9.9.6 *s* 軌道の三次元極座標プロットを三次元的に表した図．半径 $\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ の球．

次に *p* 軌道を考えよう．*p_x*，*p_y*，*p_z* 軌道はそれぞれ *x* 軸，*y* 軸，*z* 軸まわりの回転に対して形を変えない．すなわち3次元では2つの球をつなげた形となる．

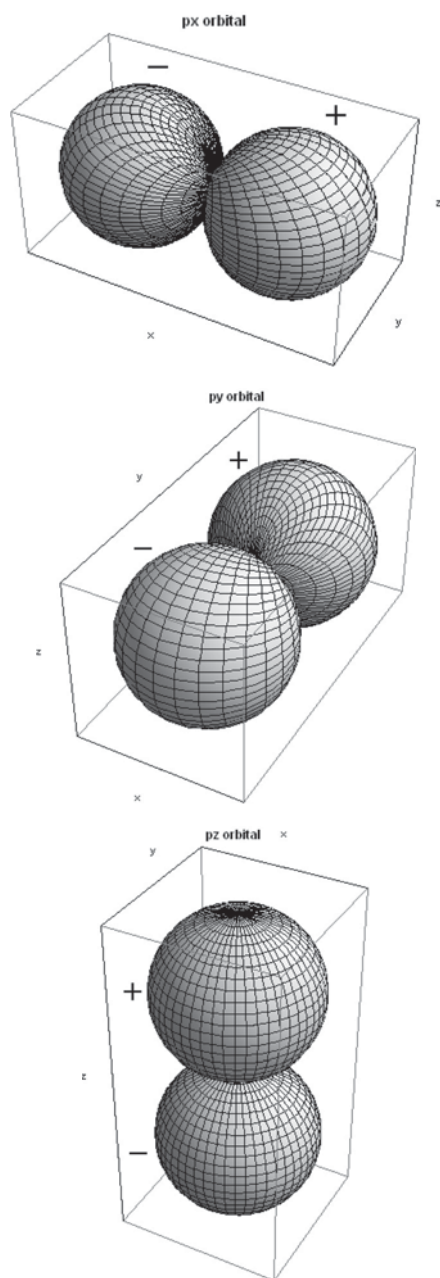


図 9.9.7 p 軌道の三次元極座標プロットを三次元的に表した図.

p_x 軌道, p_y 軌道, p_z 軌道いずれも半径 $\sqrt{\frac{1}{16\pi}}$ の球を 2 つ, それぞれ x 方向, y 方向, z 方向につなげた形となっている. 各軸の正方向の球が正, 負方向の球が負の符号.

d 軌道については、以下の図のようになる。

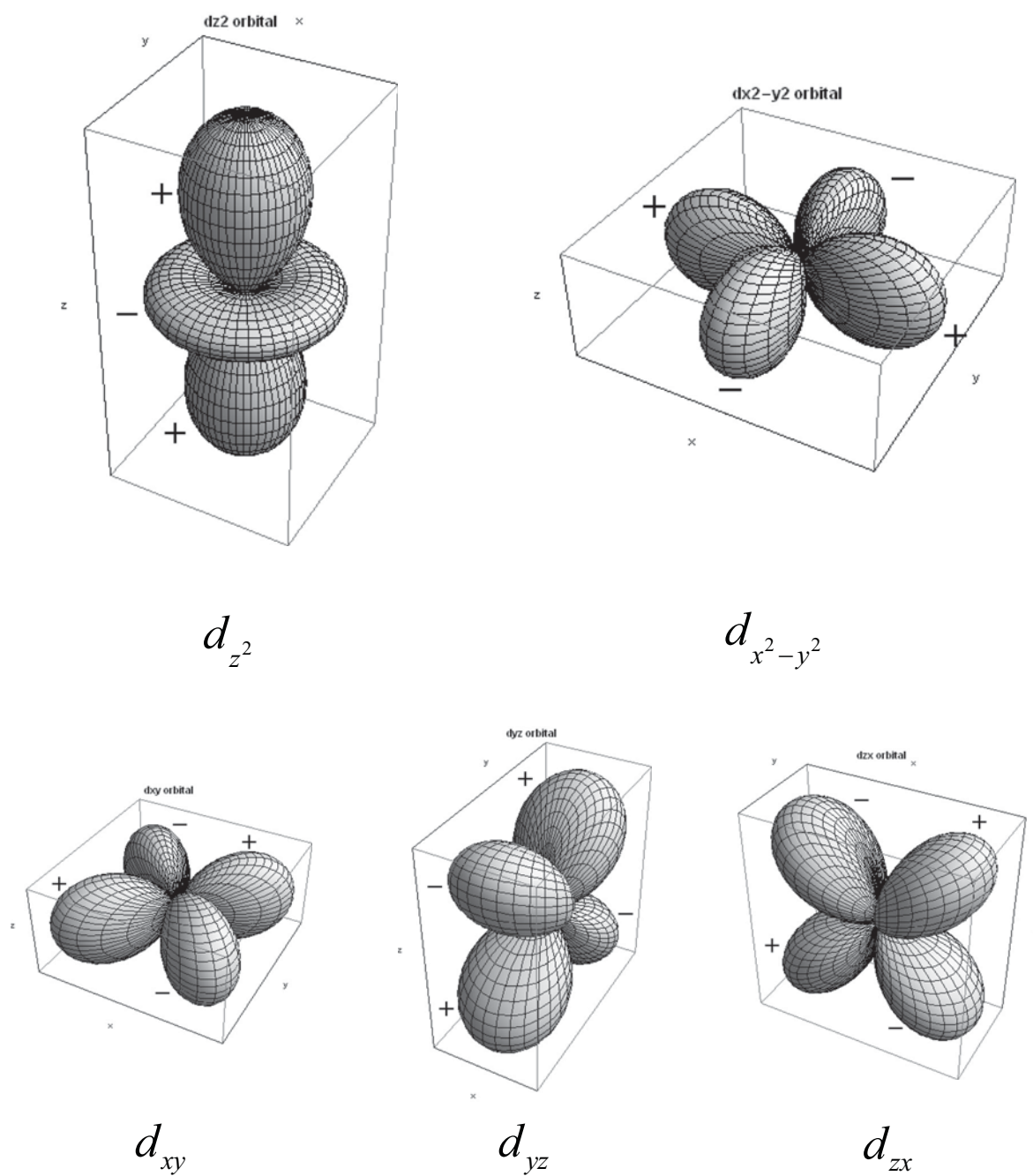
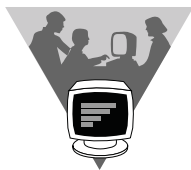


図 9.9.8 d 軌道の角度部分の波動関数の三次元極座標プロット



[Let's play with Mathematica] 角度部分の波動関数の擬三次元プロット

図 9.9.6 から図 9.9.8 までの図は, Mathematica を使ったものである. Mathematica には `SphericalPlot3D` という関数が用意されている. 例えば, 図 9.9.6 の s 軌道については, 次のようなプログラムを用いた.

```
s=SphericalPlot3D[Abs
[SphericalHarmonicY[0,0, theta,phi]],
[1/(2 Sqrt[Pi])],
{theta,0, Pi},
{phi, 0, 2 Pi},
AxesLabel -> {"x","y","z"},
Mesh -> 50,
PlotLabel -> "s orbital",
LabelStyle ->Directive[Bold, FontFamily -> "Helvetica"],
Ticks -> None
]
```

図 9.9.7 の p 軌道は, 球関数そのものは複素数である場合が多いので, 実数形式に直したものをプロットする. 上と同様に, `SphericalHarmonicY` という関数を用いて定義してもいいが, 式 (9.7.2a) から式 (9.7.2c) を用いて, 変数 θ と ϕ を用いて定義してもいい. 例えば, p_x については次のようになる.

```
SphericalPlot3D[Abs
[(Sqrt[3/Pi]/2 ) Sin[theta] Cos[phi]],
{theta,0, Pi},
{phi, 0, 2 Pi},
AxesLabel -> {"x","y","z"},
Mesh -> 50,
Ticks -> None,
PlotLabel -> "px orbital",
LabelStyle -> Directive[Bold, FontFamily->"Helvetica"]]
```

SphericalPlot3D という関数では、関数の値が負の場合には、我々に見慣れた極座標プロットとは異なるプロットを与えて面倒であるので、上のプログラムでは関数 Abs を用いて絶対値をとっている。

(b) 波動関数の二乗 $|Y_{\ell,m}(\theta,\phi)|^2$ についてのプロット

本節 (2) の (a) で、 $Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$ (くわしくはそれを実数になるように線形結合したもの) の極座標プロットを紹介し、その形から wavefunction 全体の形を把握することは至難の業である、ということ述べたが、 $Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$ の二乗についても全く同じことが言える。非常に分かりにくい図であるが、 $Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$ 自体のプロットとの比較も大切なので以下に紹介する。極座標プロットであるから、原点からの距離が $|Y_{\ell,m}(\theta,\phi)|^2$ である点を結んでいくわけである。また、二次元平面内に図を描きたければ、ある平面内の $Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$ の値について考えることは (a) と同じである。

まず s 軌道を考える。

$$s^2 = Y_{0,0}^2 = \frac{1}{4\pi}$$

であるから、単に半径 $\frac{1}{4\pi}$ の円ということになる。当然のことながら符号はいたる所正である。見かけは、 s 自体のプロットと何の違もない。

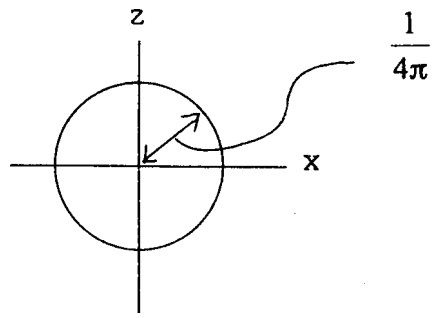


図 9.9.9 s 軌道の二乗の二次元極座標プロット. 半径 $\frac{1}{4\pi}$ の円となる.

3 つの real な p 関数 p_x , p_y , p_z の二乗について図 9.9.10 に示す.

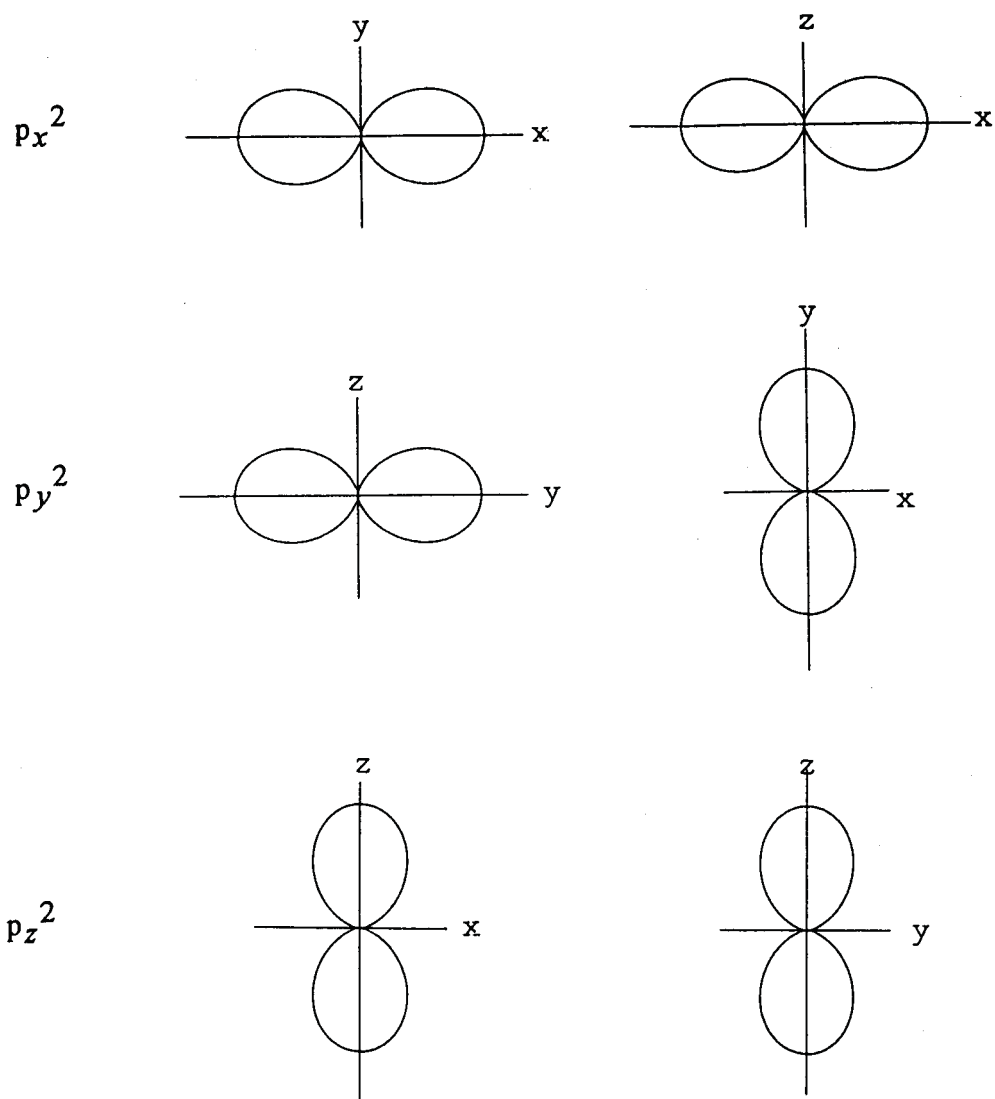


図 9.9.10 3つの real な p 関数： p_x, p_y, p_z の二乗の極座標プロット.

図 9.9.10 では、それぞれの p 軌道について、2つの異なった平面を取り出して示している。この図は p_x, p_y, p_z 自体の図、(図 9.9.2—図 9.8.5) と比べてちょっと見ると同じように見えるかもしれないが、大きく異なることに注意すべきである。 p_x, p_y, p_z 自体の時はいずれも2つの円から構成されていた。しかしそれに反し、今回の二乗のプロットでは正確な円ではなく、細長く、膨らませた風船みたいな形になっているこ

とが異なる。また、符号のことにも注意してほしい。 p_x, p_y, p_z 自体では、+または-の符号がつく。二乗の場合には当然符号はいたるところ+である。このように2種類の図は大きく異なるのであるが、世に出ている教科書でこの2つが混乱している図がしばしば見かけられる。例えば、球でなくて細長い風船みたいな形をしていて、しかも、+とか-の符号がつけられている図がある。諸君は混乱することなくきちんと理解してほしい。

図 9.9.10 から明らかなように、 p_x^2, p_y^2, p_z^2 はそれぞれ x 軸、 y 軸、 z 軸まわりの回転に対して対称的である。図 9.9.10 はある平面内のプロットであるが、これを三次元的に表すと図 9.9.11 のようになる。

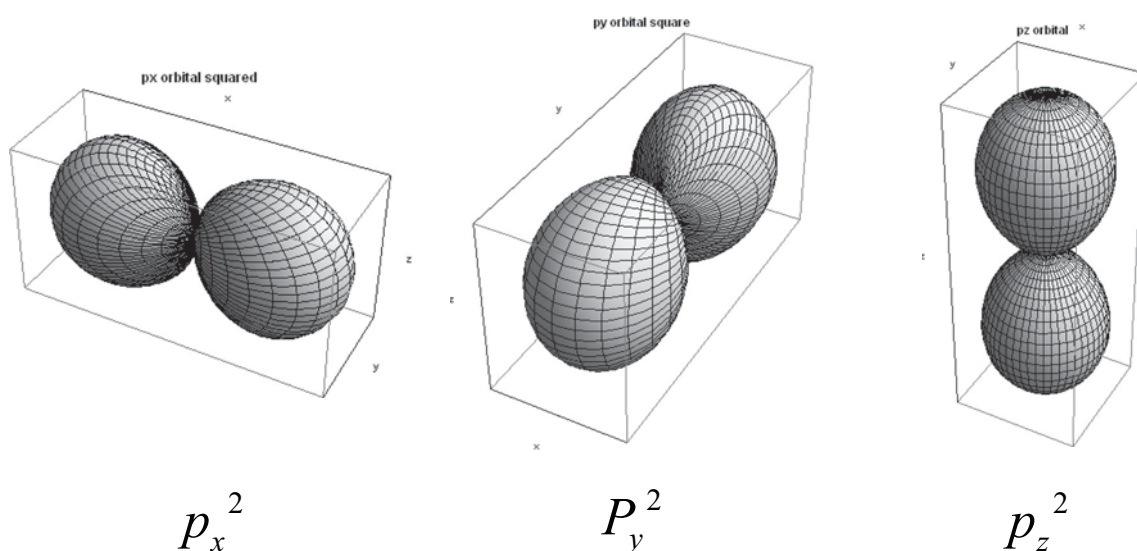


図 9.9.11 p_x^2, p_y^2, p_z^2 の三次元極座標プロット

同様に、5個の実数表示の d 軌道の二乗を図 9.9.12 に示す。図 9.9.5 に示した d 軌道自体の図と比べてみればその差ははっきりするであろう。当然のことながら符号はすべて正である。図 9.9.5 では d_{z^2} がより大きく見えるが、この大きさの差は、図 9.9.12 の二乗の図では更に顕著に見える。

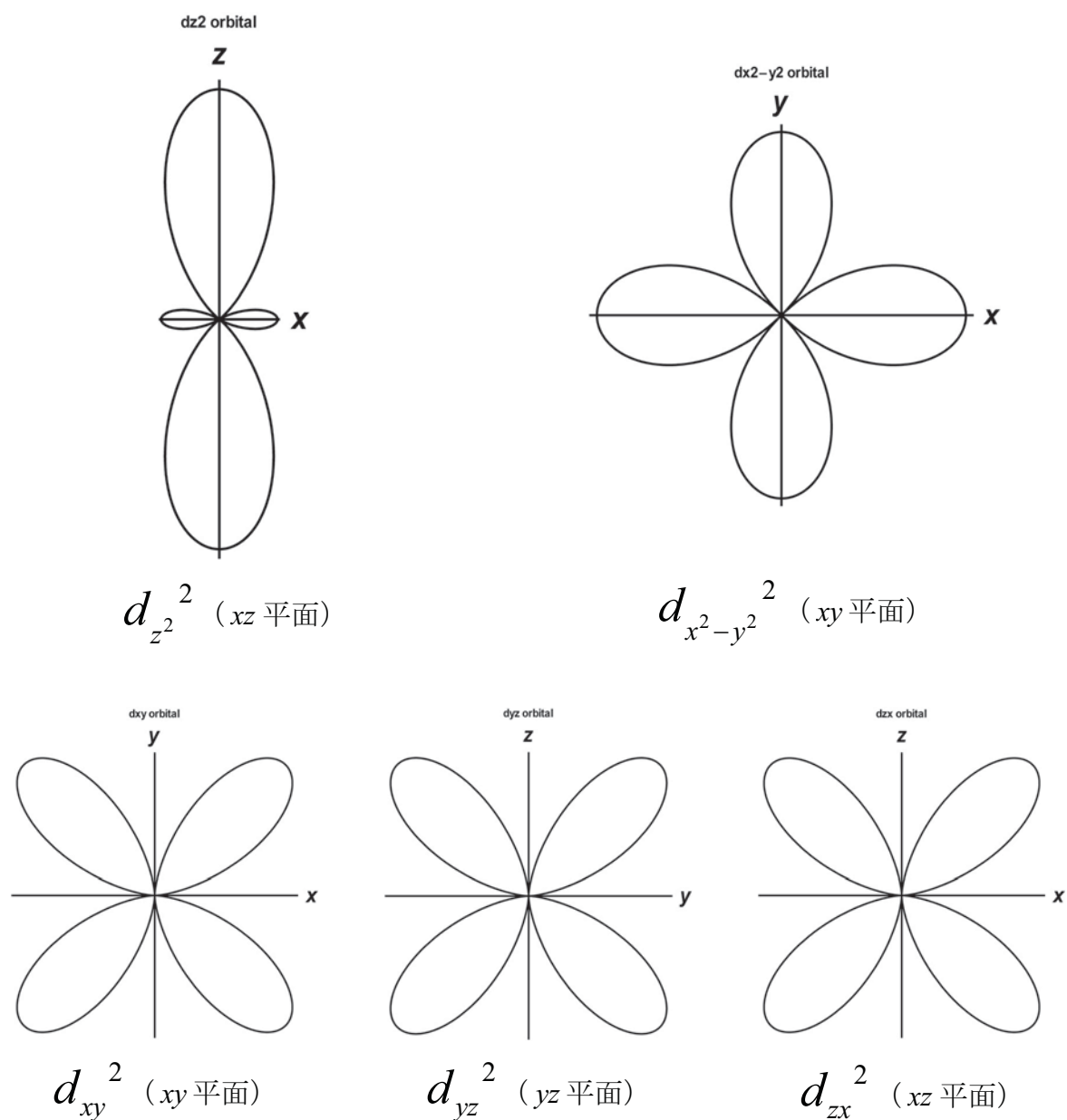


図 9.9.12 d 軌道の二乗の極座標表示 — 指定された平面上の値。
波動関数を二乗しているから符号は当然いたるところ正

三次元的にプロットしたものを以下に示す.

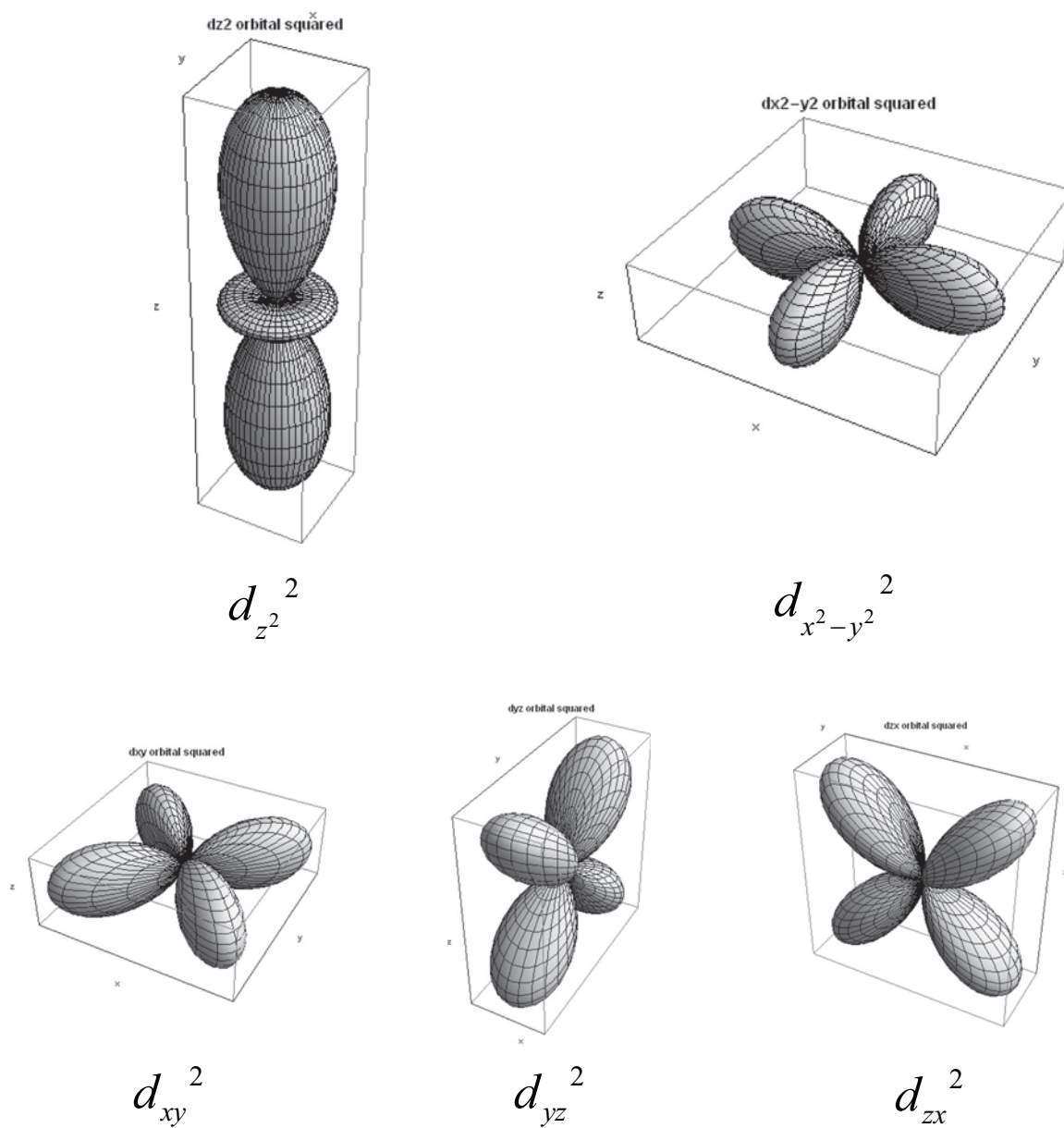


図 9.9.13 d 軌道の二乗の三次元極座標プロット

9.10 水素原子の原子軌道関数の図示. (3) 平面上の波動関数の値の擬3次元的表示

(a) 波動関数そのもののプロット

Section 9.8 と Section 9.9 では全波動関数 $\psi_{n,\ell,m}(r,\theta,\phi)$ を考える代わりに, その成分である $R_{n,\ell}(r)$ および $Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$ いずれかについてのみ考えて来た. 本節ではいよいよ, 全波動関数 $\psi_{n,\ell,m}(r,\theta,\phi)$ についてのプロットを試みよう. 3つの座標についてのプロットでは4次元のグラフが必要なのでそのままのプロットは至難の業である. そこでどうするかというと, 3つの座標のうちの1つを固定して, 1つの平面内に限って関数の値をプロットすることを考える. といっても, 2次元の紙の上を図示するには工夫が必要である. 考えている平面を紙面内にとり, wavefunction の値を紙面に垂直な軸にとることになる. この場合, 高さは, 地図のように等高線を描く方法か, または, 山のスケッチ図のように3次元的な図で表す方法もある. 本節ではまず後者の方法を取り, 前者については次の節で考えよう. 2次元的表示とはいっても, そもそも2次元平面内の関数値を3次元的に描くわけで, 「擬3次元的表示」と言われる.

まず s 軌道関数を考える. 原点を含むどんな平面でも関数値は同じになるはずである. 図 9.10.1–図 9.10.3 に ψ_{1s} , ψ_{2s} , および ψ_{3s} についてのこのような図を示す.

1s

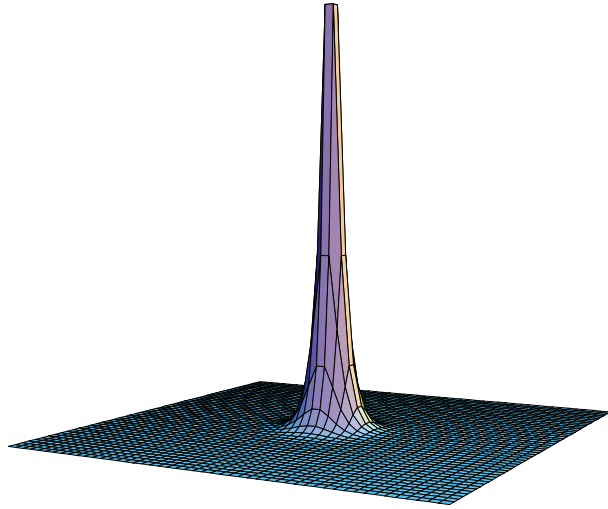


図 9.10.1 ψ_{1s} の原点を含む面内での関数値の擬 3 次元的プロット

平面はそれぞれの辺が原点から $\pm 25a_0$ の長さを持ち、メッシュの 1 つが 1 辺 a_0 の正方形に相当する。

2s

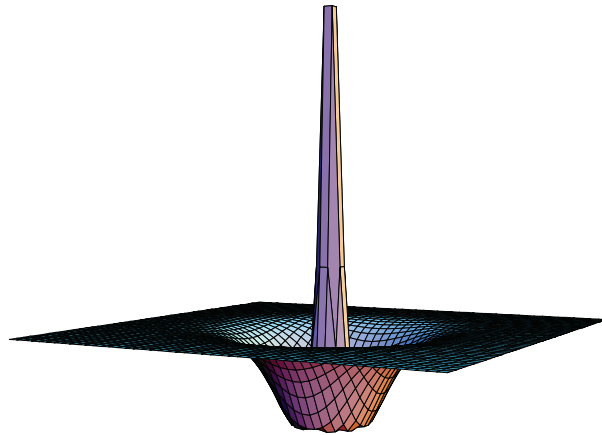


図 9.10.2 ψ_{2s} の原点を含む面内での関数値の擬 3 次元的プロット.

平面はそれぞれの辺が原点から $\pm 25a_0$ の長さを持ち、メッシュの 1 つが 1 辺 a_0 の正方形に相当する.

3s

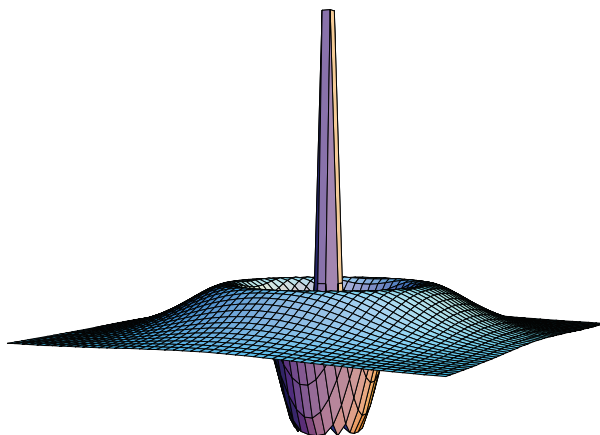


図 9.10.3 ψ_{3s} の原点を含む面内での関数値の擬 3 次元的プロット.

平面はそれぞれの辺が原点から $\pm 25a_0$ の長さを持ち, メッシュの 1 つが 1 辺 a_0 の正方形に相当する.

ψ_{2p_x} および ψ_{3p_x} の xy 平面内での関数値の擬三次元的プロットを図 9.10.4—図 9.10.5 に示す.

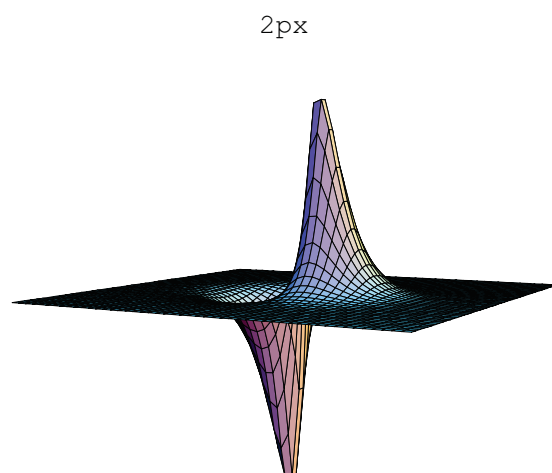


図 9.10.4 ψ_{2p_x} の xy 平面または xz 平面内での関数値の擬 3 次元的プロット.

平面はそれぞれの辺が原点から $\pm 25a_0$ の長さを持ち、メッシュの 1 つが 1 辺 a_0 の正方形に相当する. なお, ψ_{2p_y} および ψ_{2p_z} についても相当する平面を選べば全く同じ図となる.

3p_x

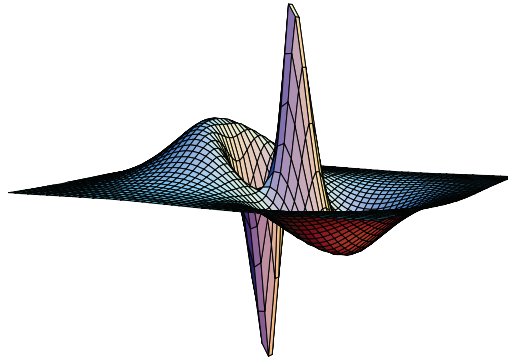


図 9.10.5 ψ_{3p_x} の xy 平面または xz 平面内での関数値の擬 3 次元的プロット.

平面はそれぞれの辺が原点から $\pm 25a_0$ の長さを持ち、メッシュの 1 つが 1 辺 a_0 の正方形に相当する. なお, ψ_{3p_y} および ψ_{3p_z} についても相当する平面を選べば全く同じ図となる.

3d 軌道については形の異なる 2 つの軌道について図 9.10.6—図 9.10.7 に示す.

3dz²

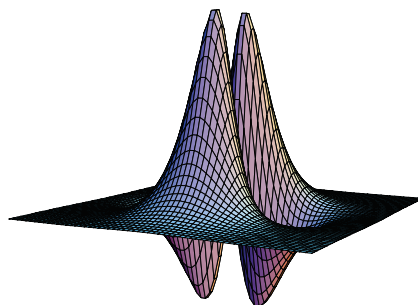


図 9.10.6 $3d_z^2$ 軌道の xz 平面内での関数値の擬 3 次元的プロット.

平面はそれぞれの辺が原点から $\pm 30a_0$ の長さを持ち、メッシュの 1 つが 1 辺 a_0 の正方形に相当する. 紙面のおおよそ左から右へ向く軸が x 軸で, 手前から奥へ向く軸が z 軸である.

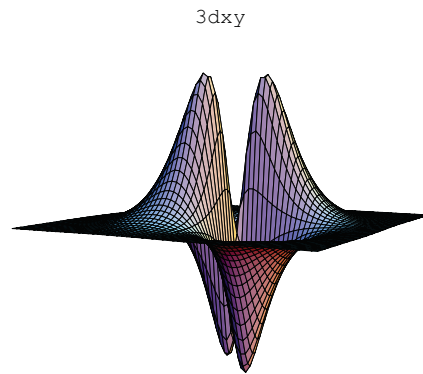


図 9.10.7 $3d_{xy}$ 軌道の xy 平面内での関数値の擬 3 次元プロット.

平面はそれぞれの辺が原点から $\pm 30a_0$ の長さを持ち、メッシュの 1 つが 1 辺 a_0 の正方形に相当する. 紙面のおおよそ左から右へ向く軸が x 軸で、手前から奥へ向く軸が y 軸である. $3d_{x^2-y^2}$ 軌道はこの図を z 軸回りに 45 度回転したものであり、また、 $3d_{yz}$ および $3d_{zx}$ 軌道はこの図をそれぞれ y 軸および x 軸回りに 90 度回転したものとなる.



[Let's play with Mathematica] 擬三次元プロット

本節で示す擬三次元プロットはすべて Mathematica で描いたものである. 自分でプロットのプログラムを作るとなるとかなり大変であるが、ありがたいことに Mathematica には Plot3D という関数が定義されており非常に簡単に 3 次元プロットが得られる. 例として、図 9.10.1 の $1s$ 軌道は次のようにして得られたものである.

まず関数 $\psi_{n,\ell,m}$ を定義しておく.

$$R[n_L_r_]:=Sqrt[4 (n-L-1)! n^{(-4)} (n+L)!^{(-1)}] * (2r/n)^L Exp[-r/n]$$


```
LaguerreL[n-L-1,2L+1,2r/n];
Y[L_,m_]:=SphericalHarmonicY[L,m,theta,phi];
psi[n_,L_,m_]:=R[n,L,r] Y[L,m];
```

勿論， $1s$ 軌道とか $2s$ 軌道とかを具体的な関数形を与えることにすると式はもっと簡単になるが，上のように定義してしまうと，すべての量子数について共通に使えるのでむしろ便利である。

図 9.10.1 のように xy 面内でのプロットであれば次のように変数 r を定義する。

```
r:=Sqrt[x^2+y^2];
```

図 9.10.1 の 3 次元プロットは以下のように行ったが，2 行目以降の種々のオプションは本質的なものではない。

```
Plot3D[psi[1,0,0],{x,-25,25},{y,-25,25},
PlotRange->All,
Boxed->False,
Axes->False,
PlotPoints->50,
ViewPoint->{1.300,-2.400,0.05},
AspectRatio->Automatic,
BoxRatios->{1,1,1},
PlotLabel->"1s"]
```

(b) 波動関数の二乗に関する擬三次元プロット

図 9.10.8—図 9.9.14 のそれぞれに相当する波動関数の二乗のプロットを以下に示す。

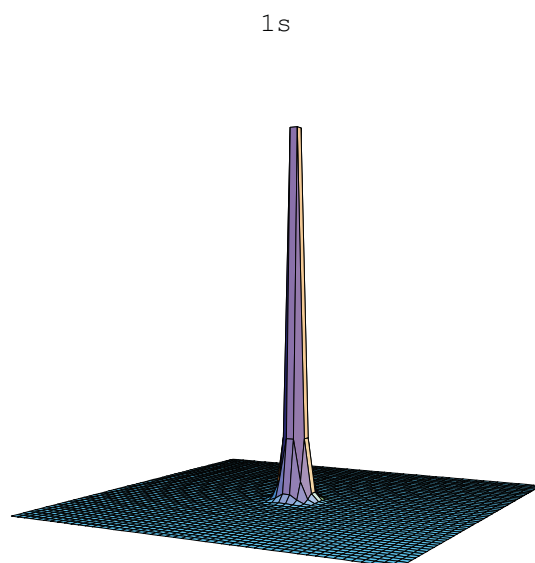


図 9.10.8 $\psi_{1s} * \psi_{1s}$ の原点を含む面内での関数値の擬三次元的プロット.

平面はそれぞれの辺が原点から $\pm 25a_0$ の長さを持ち, メッシュの 1 つが 1

辺 a_0 の正方形に相当する.

2s

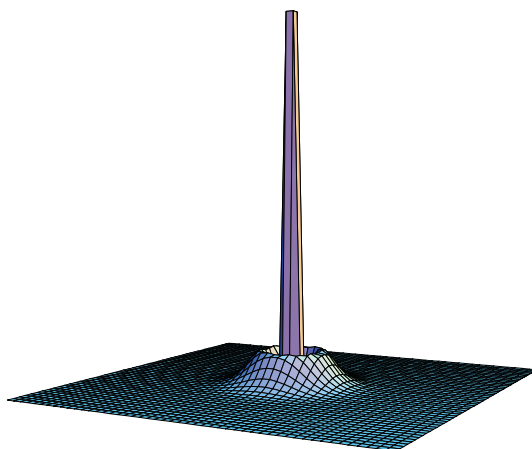


図 9.10.9 $\psi_{2s}^* \psi_{2s}$ の原点を含む面内での関数値の擬三次元的プロット.

平面はそれぞれの辺が原点から $\pm 25a_0$ の長さを持ち、メッシュの1つが1

辺 a_0 の正方形に相当する.

3s

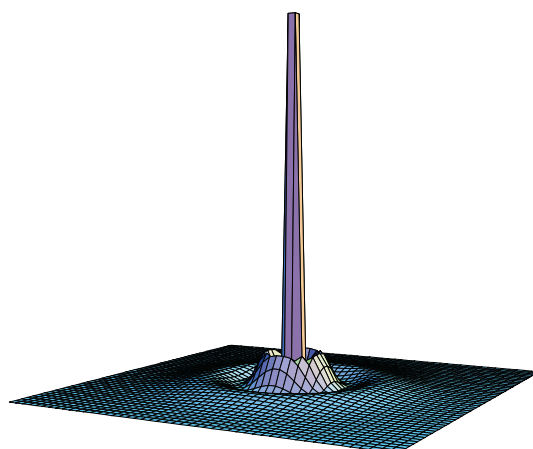


図 9.10.10 $\psi_{3s} * \psi_{3s}$ の原点を含む面内での関数値の擬三次元的プロット.

平面はそれぞれの辺が原点から $\pm 25a_0$ の長さを持ち、メッシュの1つが1
辺 a_0 の正方形に相当する.

2px

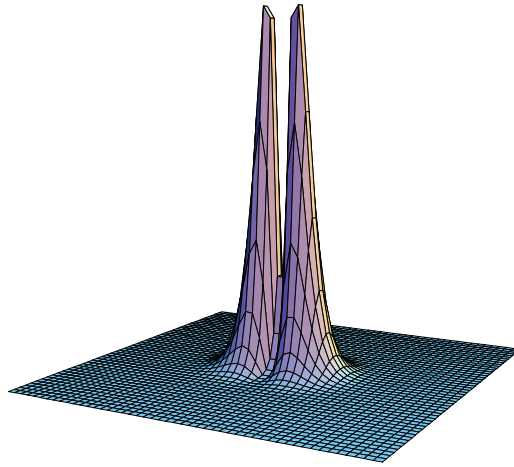


図 9.10.11 $\psi_{2p_x}^* \psi_{2p_x}$ の xy 平面または xz 平面内での関数値の擬三次元的プロット.

平面はそれぞれの辺が原点から $\pm 25a_0$ の長さを持ち、メッシュの1つが1辺 a_0 の正方形に相当する. なお, $\psi_{2p_x}^* \psi_{2p_x}$ および $\psi_{2p_z}^* \psi_{2p_z}$ についても相当する平面を選べば全く同じ図となる.

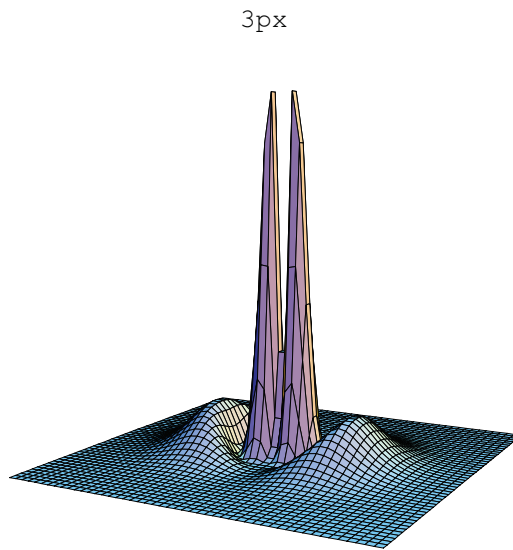


図 9.10.12 $\psi_{3p_x} * \psi_{3p_x}$ の xy 平面または xz 平面内での関数値の擬三次元的プロット.

平面はそれぞれの辺が原点から $\pm 25a_0$ の長さを持ち、メッシュの 1 つが 1 辺 a_0 の正方形に相当する. なお, $\psi_{3p_y} * \psi_{3p_y}$ および $\psi_{3p_z} * \psi_{3p_z}$ についても相当する平面を選べば全く同じ図となる.

3dz²

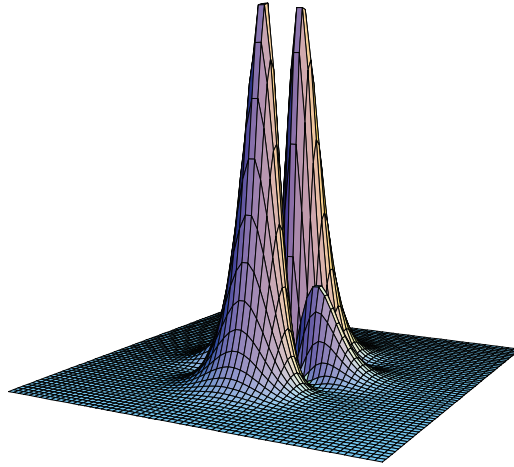


図 9.10.13 $3d_{z^2}$ 軌道の高乗の xz 平面内での関数値の擬三次元的プロット.

平面はそれぞれの辺が原点から $\pm 30a_0$ の長さを持ち、メッシュの1つが1辺 a_0 の正方形に相当する. 紙面のおおよそ左から右へ向く軸が x 軸で、手前から奥へ向く軸が z 軸である.

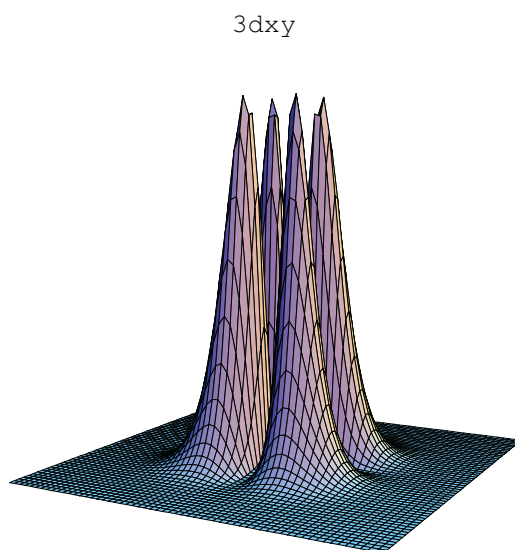


図 9.10.14 $3d_{xy}$ 軌道の二乗の xy 平面内での関数値の擬三次元的プロット.

平面はそれぞれの辺が原点から $\pm 30a_0$ の長さを持ち、メッシュの1つが1辺 a_0 の正方形に相当する. 紙面のおおよそ左から右へ向く軸が x 軸で、手前から奥へ向く軸が y 軸である. $3d_{x^2-y^2}$ 軌道はこの図を z 軸回りに 45 度回転したものであり、また、 $3d_{yz}$ および $3d_{zx}$ 軌道はこの図をそれぞれ y 軸および x 軸回りに 90 度回転したものとなる.

9.11 水素原子の原子軌道関数の表示. (4) 平面上の波動関数の値の等高線図

Section 9.10 で紹介した擬三次元的な図の代りに、ある平面内での関数値を等高線で示した図も文献には出ている. 例えば、Streitwieser, Jr, P. H. Owens "Orbital and Electron Density Diagrams"にはそのような等高線図がいくつかの軌道について載せられている. しかし、それらの図は、前節の三次元的な図をある面で輪切りにしただけの図である. 地図を見て山の形が分かるように、ちょっと馴れれば、等高線図をみれば Section 9.10 で示した擬三次元的な図が直ちに思い浮かぶことではろうが、普通の人には、Section 9.10の方がはるかに分かりやすい. そういう意味で、わざわざ分かりにくい図を紹介することはしない. 興味のある方は、上記 Streitwieser, Jr, P. H. Owensの本を見ていただきたい.

9.12 水素原子の原子軌道関数の表示. (5) 波動関数そのものの値の等値曲面表示

今まで、3次元の座標の関数である波動関数を紙の上に描くために1つの座標を固定してしまっている平面上の波動関数またはその二乗のプロットを試みて来た。どうして1つの座標を固定する必要があるかという、すでに説明したように、3つの座標 r , θ , ϕ の関数である波動関数を表すことは3次元空間では出来ないからである。しかし、波動関数の値が一定である等値局面ならば、3次元空間でプロット出来るはずである。

以下に、波動関数がある値に等しい点を結んで作られる等値曲面を3次元的に描いたものを紹介する。

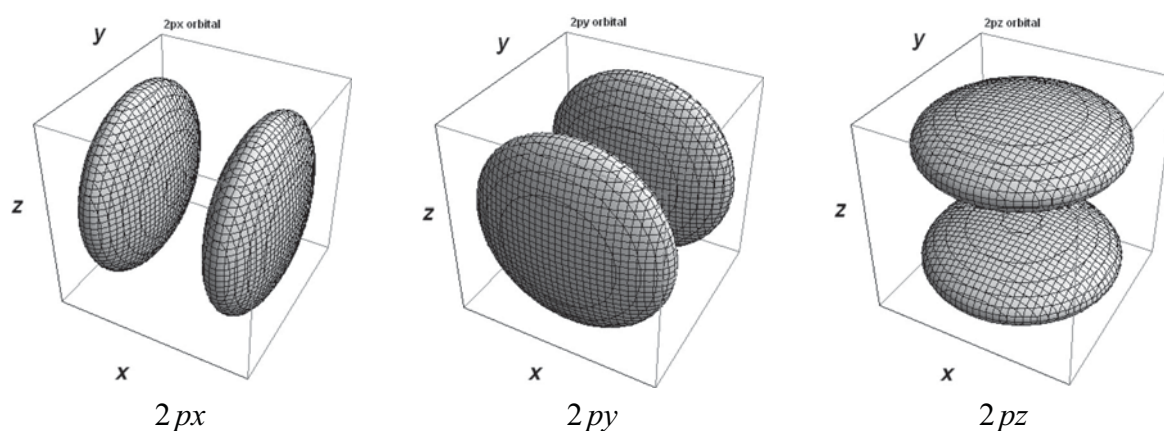


図 9.12.1 $2px$, $2py$, $2pz$ の等値曲面表示.

波動関数の値が atomic unit で 0.03 である曲面. x 軸, y 軸, z 軸それぞれについて, -3 atomic unit から 3 atomic unit までの範囲. それぞれの軸の正の方向の曲面が正, 負の方向の曲面が負である.

この図はちょっと見ると, わけが分からない図だといって紹介した図 9.9.7 と似ているように思うかもしれない. しかし, 図 9.9.7 は正確な球をつなげたものであるが, この図では, もっとひしゃげた, 円盤投げの円盤みたいな形となっている. 球を2つ繋げた図に見慣れていた諸君は, 奇異に感じるかもしれないが, 実は, この図がより現実に近いのである.

同じようにして描かれた5つの3d軌道を図9.11.2に示す。

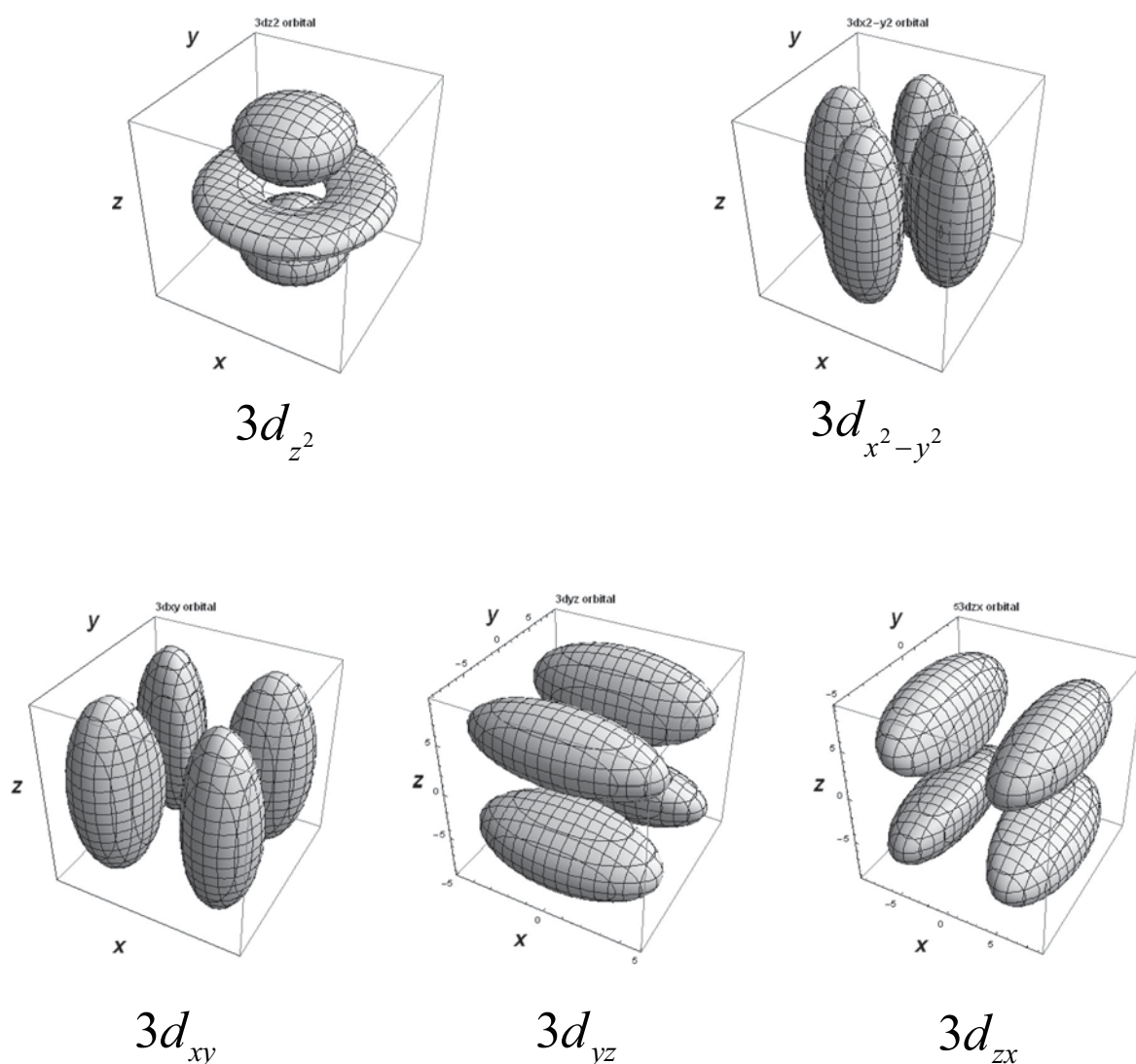


図 9.12.2 5個の3d軌道の等値曲面表示。

波動関数の値が atomic unit で 0.01 である曲面. x 軸, y 軸, z 軸それぞれについて, -18 atomic unit から 18 atomic unit までの範囲.

以上, Section 9.8 から Section 9.12 までいろいろな図を示して来た. どの図が最も分かりやすいかは一概には言えないであろう. 慣れもあるし, wavefunction のどういふ所に着目しているかということによっても異なって来るであろう. ただ感じにいえば, wavefunction 自体の図示も, wavefunction の二乗の図示も, 図 9.12.1, 図 9.12.2 の

ような図がかなり分かりやすいように思う．コンピュータグラフィックの手法の発達した現在，こういう図がこれからの主流になっていくのではなからうか．



[Let's play with Mathematica] 波動関数そのものの等値曲面

図 9.11.1 および図 9.11.2 に示したような等値曲面の図を描くのは，従来非常に面倒であった．しかし，幸いにも，Mathematica には `ContourPlot3D` というありがたい関数が与えられている．例えば，図 9.11.1 の $2p_z$ 関数は，次のようなプログラムを用いて描いたものである．

```
ContourPlot3D[
Abs[Sqrt[1/(32 Pi)] z Exp[-Sqrt[x^2+y^2+z^2]]] == 0.03, {x, -3, 3}, {y,-3, 3}, {z, -3, 3},
Mesh -> 30,
AxesLabel {Style[x, Large, Bold, Black],Style[y, Large, Bold, Black],Style[z, Large, Bold,
Black]},
PlotRange -> All,
Ticks -> None,
PlotLabel -> "2pz orbital",
LabelStyle -> Directive[Bold, FontFamily "Helvetica"]]
```

9.13 水素原子の原子軌道関数の表示. (6) 波動関数そのものの値の二乗の等値曲面表示

前節と同様, 波動関数そのもののプロットで, この節では, 波動関数の二乗の等値曲面表示を示す. 二乗であるから, 言うまでもなく, 符号はすべての場合に正である.

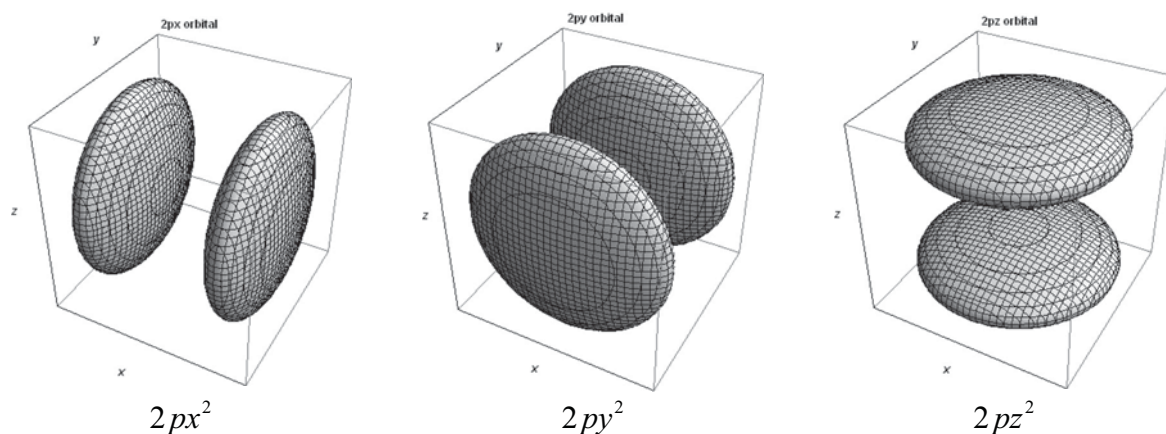


図 9.13.1 $2px$, $2py$, $2pz$ の二乗の等値曲面表示.
波動関数の二乗の値が atomic unit で 0.001 である曲面.
 x 軸, y 軸, z 軸それぞれについて, -3 atomic unit から 3 atomic unit までの範囲.

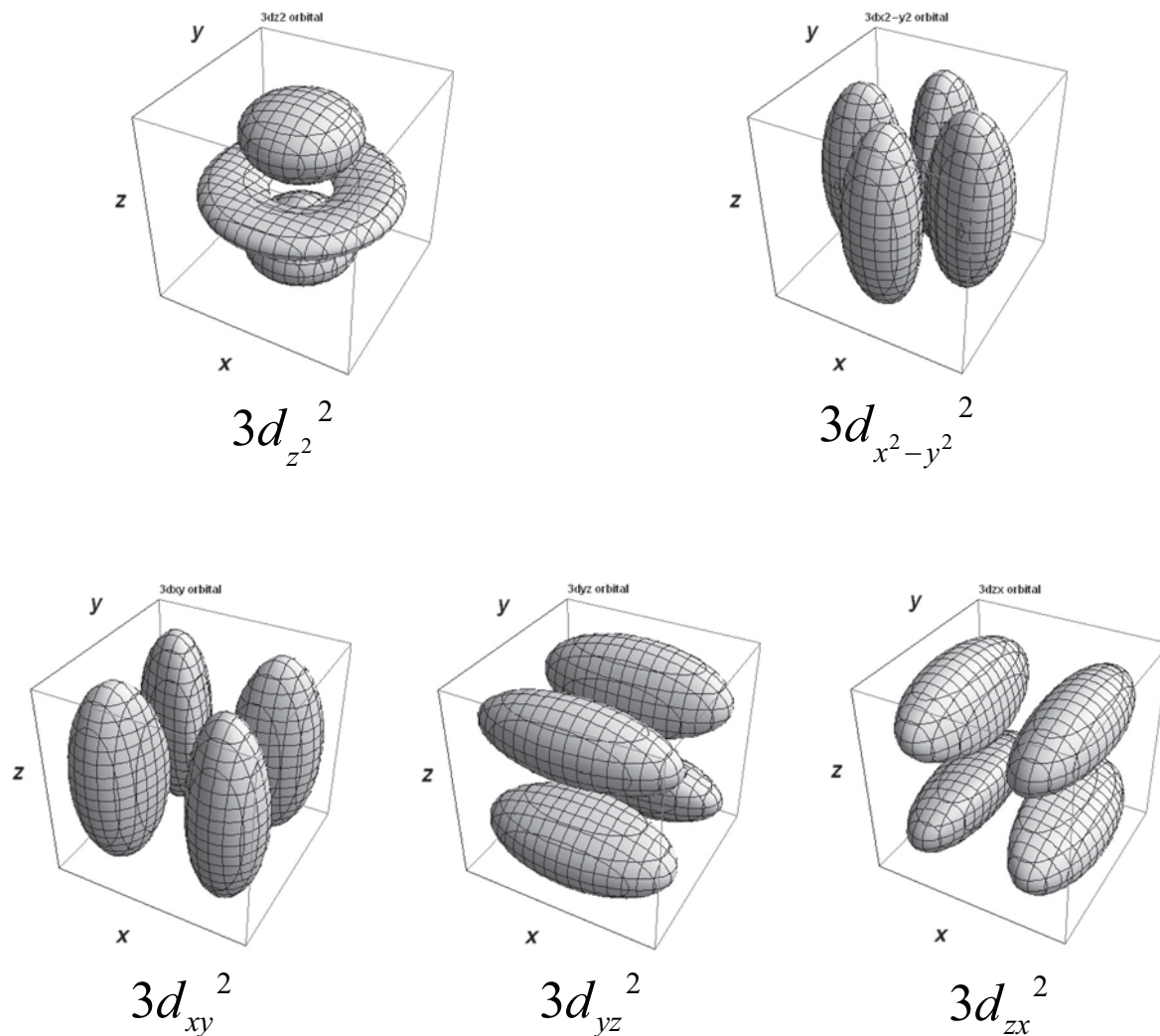


図 9.13.2 5個の3d軌道の二乗の等値曲面表示。
 波動関数の二乗の値が atomic unit で 0.0001 である曲面。x 軸, y 軸, z 軸それぞれについて, -18 atomic unit から 18 atomic unit までの範囲。

CHAPTER 10

摂動理論

これから二三の章にわたって、量子力学で用いられる近似法について学習する。このような近似法について学習しなければならないということは、一面においては、悲しい現実である。せっかく Schrödinger equation という伝家の宝刀を持ちながら、それを用いて厳密な解を得ることはほとんど不可能なのである。現に、厳密な解を求めることが出来るような系は、Chapter 6 から Chapter 9 まででほとんど出尽くしてしまっただようなものである。現実には存在する系では、やむを得ず、なんらかの近似をして厳密な解に近いであろう解を求めることで我慢をしなければならない。数学の世界のように、きちんとした理論体系にはならないが、現実問題として、これが我々が真実に近づく唯一の方法であれば、それを学習しないわけにはいかない。近似法として特に重要であるのはこの章で学習する摂動理論と、次の章で学習する変分法である。量子化学の世界で用いられるすべての近似はこのいずれか、又はその両方に帰着されるといい得るであろう。そういう意味で、この2つの近似法をがっちり学習することが大切である。

上述したように摂動理論 (perturbation theory) は、最も代表的な近似法の1つであり、非常にしばしば使われる。この理論が適用される条件は、我々が解こうとしている系の Hamiltonian が、すでに eigenvalue と eigenfunction が分かっている系の Hamiltonian の小さな補正で与えられるということである。例えば、Section 6.2 では $0 \leq x \leq L$ の領域で potential がゼロであるような一次元の箱の中の粒子を扱ったが、この領域で、potential がゼロに近いながらも完全にゼロではなく、ある関数で表されるような系に適用出来る。この場合、すでに求まっている一次元の箱の中の粒子の解を用いて、新しい系の eigenvalue と eigenfunction を表すことを試みるわけである。もっとも、上で、「小さな補正」という言葉を用いたが、このような potential の付加項が「小さな」補正であるかどうかをどういう立場から判断したらいいのかは問題である。しかし、このあたりのことについては、始めのうちはあいまいにしておいて、だんだんと勉強していくことにしよう。

10.1 非縮退系の摂動論

考えている系の Hamiltonian H を

$$H = H_0 + H' \tag{10.1.1}$$

のようにゼロ次の Hamiltonian H_0 と摂動の Hamiltonian H' の 2 つに分ける. 与えられた Hamiltonian を 2 つに分けるやり方はいろいろあるので, どういう観点から H_0 を選ぶかということを考えないといけない. 大切なことは 2 つある. 1 つは H_0 の固有値と固有関数がすでに分かっている (または求め得る) ということであり, もう 1 つは H' が H_0 に対して小さな補正項であるということである.

二三の例をあげよう. Section 6.2 で一次元の井戸型 potential について学習したが, その場合, $0 \leq x \leq L$ の範囲で potential $V(x) = 0$ であった. これが完全に 0 でなく,

$V(x) = -\varepsilon \sin \frac{\pi x}{L}$ で表される場合について考える必要があったとする.

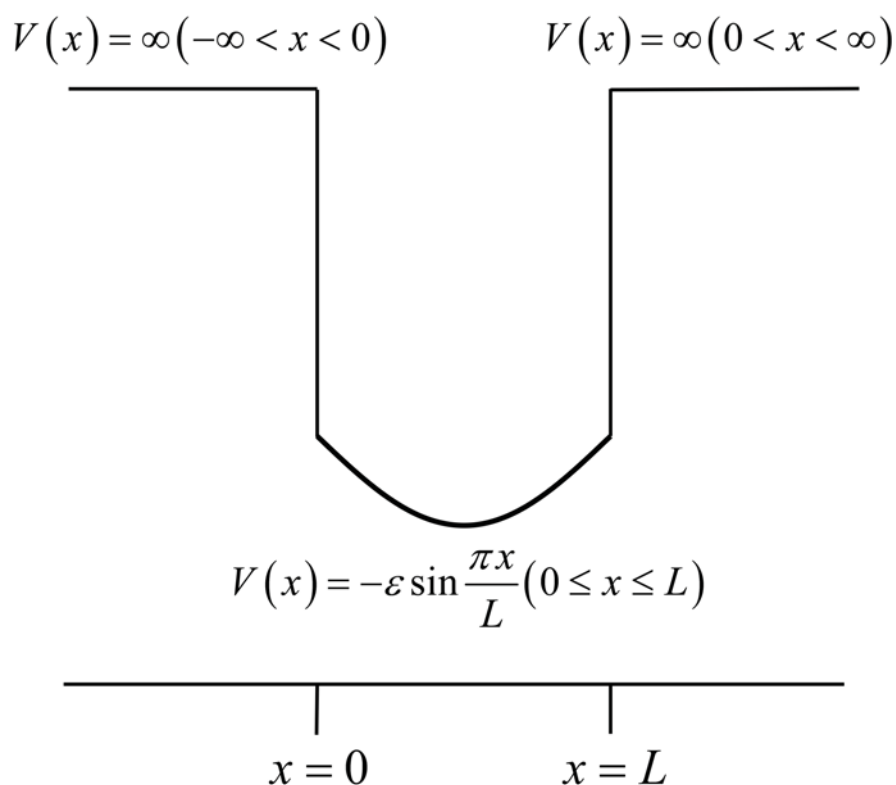


図 10.1.1 摂動のかかった井戸型ポテンシャル

この場合， Schrödinger equation は当然

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - \varepsilon \sin \frac{\pi x}{L} \right) \psi = E\psi \quad (10.1.2)$$

であるが，これを解くことは，はたして可能であるかどうかちょっと簡単には判断出来ないにしても，そう簡単でないことははっきりしている．しかし，potential の項を含まない系についてはすでに Section 6.2 で解いていて，eigenvalue と eigenfunction は求まっているわけである．それでこの場合，

$$\begin{aligned} H_0 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \\ H' &= -\varepsilon \sin \frac{\pi x}{L} \end{aligned} \quad (10.1.3)$$

のようにおくのがよからう．

もう 1 つ例をあげよう．Section 7.1 で Hooke の法則に従うばねについて Schrödinger equation を解いた．もし，potential が式(7.1.1)の代りに

$$V(x) = \frac{1}{2!} kx^2 + \frac{1}{3!} gx^3 \quad (10.1.4)$$

のように x^3 に比例する項があったとする．少なくともこのような potential がより現実に近いことは Section 7.7 に示した．(式(7.7.5)を参照．) この場合には

$$\begin{aligned} H_0 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \\ H' &= \frac{1}{6} gx^3 \end{aligned} \quad (10.1.5)$$

として，Section 7.1 で求めた harmonic oscillator の解をもとにして今考えている系の解を表すことを考えるわけである．

上の議論で H' が H_0 の小さな補正項である必要があると述べたが，この判断は必ずしもやさしくないかもしれない．例えば式(10.1.3)の H_0 と H' との大きさの関係はそう明らかではあるまい．式(10.1.5)の H_0 と H' の関係についてもそうであろう．更に式(10.1.5)の場合には，この大小関係は明らかに x の値に依存する． x の小さい所で $\frac{1}{6} gx^3$ の項が小さく，それを H' にするのがよかったとしても， x が大きくなれば逆に $\frac{1}{2} kx^2$ の方が小さくなり，むしろその項を H' にしなければいけないかもしれない．このよ

うに, Hamiltonian のどの部分を H_0 にして残りを H' とするかは, 実のところ, 結果を見ながら判断しなければならない部分もあり, ちょっと厄介な問題である. しかし, そういうことは, おいおい明らかになっていくであろう. 前置きはこの位にして, 本論に入ることにする.

さて, 式(10.1.1)では摂動の Hamiltonian を H' と置いたが, 以後, これを, ある係数 λ と Hamiltonian $H^{(1)}$ の積で表すことにする. こうしておくとは式の導出過程で, λ の冪展開をすることが出来るので便利であるからである. すなわち, 式(10.1.1)の代りに

$$H = H_0 + \lambda H^{(1)} \quad (10.1.6)$$

とおく. H_0 の eigenfunction および eigenvalue は

$$H_0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 \quad (10.1.7)$$

で定義される. E や ψ の右肩に示した 0 という superscript は「ゼロ次」という意味で H_0 の固有値, 固有関数であることを示している. 我々は,

$$(H_0 + \lambda H^{(1)}) \psi_n = E_n \psi_n \quad (10.1.8)$$

を解きたいわけである. この式で λ をゼロとおけば式(10.1.7)になる. 従って, λ が小さい場合には式(10.1.8)の解は式(10.1.7)に近いであろうと考えられる. すなわち, 摂動 $\lambda H^{(1)}$ の効果は, 非摂動の energy E_n^0 や wavefunction ψ_n^0 をほんのわずかだけ変えるだけであろうと考えられる. そこで, この, ほんのわずかな変化分がどういう形で表されるかを求めようというわけである.

さて, H_0 の eigenfunction は縮退がある場合とない場合とがあろうが, 以後縮退があるかないかで別々に考えることにする. 縮退がある場合には Section 10.2 で扱うことにし, 本節では以後縮退がない場合を考える.

【註】:

この「縮退がある」「縮退がない」ということは, あまりはっきりしないかもしれない. ここでいう意味は, 注目している状態 ψ_n のゼロ次状態 ψ_n^0 が縮退しているかいないかという意味である. ψ_n に注目する場合, ψ_n^0 が縮退していなければ, ψ_n^0 以外

が縮退していても「縮退がない」系として取り扱うのである。そのことは、以下の式を注意して見れば分かると思うが、念のため強調しておく。

ψ_n や E_n は λ の関数であり、また、 λ が小さいほど補正の効果は小さいということから、これらを λ の冪級数で展開する。すなわち

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots \quad (10.1.9)$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (10.1.10)$$

$\psi_n^{(1)}$, $\psi_n^{(2)}$, ... および $E_n^{(1)}$, $E_n^{(2)}$, ... は λ に無関係で、これから決めようとするものである。式(10.1.9)および式(10.1.10)を式(10.1.8)に代入する。

$$\begin{aligned} & H_0 \psi_n^0 + \lambda \{ H^{(1)} \psi_n^0 + H_0 \psi_n^{(1)} \} + \lambda^2 \{ H^{(1)} \psi_n^{(1)} + H_0 \psi_n^{(2)} \} + \dots \\ & = E_n^0 \psi_n^0 + \lambda \{ E_n^{(1)} \psi_n^0 + E_n^0 \psi_n^{(1)} \} \\ & + \lambda^2 \{ E_n^{(2)} \psi_n^0 + E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} + E_n^0 \psi_n^{(2)} \} + \dots \end{aligned} \quad (10.1.11)$$

この式が λ の値によらず成り立たなければならないので、 λ の各冪乗の項が左右それぞれ等しくなければいけない。すなわち、

$$H_0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 \quad (10.1.12)$$

$$(H_0 - E_n^0) \psi_n^{(1)} = E_n^{(1)} \psi_n^0 - H^{(1)} \psi_n^0 \quad (10.1.13)$$

$$(H_0 - E_n^0) \psi_n^{(2)} = E_n^{(2)} \psi_n^0 + E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} - H^{(1)} \psi_n^{(1)} \quad (10.1.14)$$

式(10.1.12)は式(10.1.7)そのものでありすでに解けている。式(10.1.13)を解くことが出来れば、1次の補正項 $\psi_n^{(1)}$ と $E_n^{(1)}$ が求まる。同様に式(10.1.14)が解ければ2次の補正項 $\psi_n^{(2)}$ と $E_n^{(2)}$ が求まる。以下同様にして3次の補正項、4次の補正項、... と求めることは原理的に可能であるが、現実問題としては、あまり高次の補正項まで求めることは意味がない。(むしろ、そこまでいかないうちに収束するように H_0 と H' を選ぶべきである。)

式(10.1.13)を解くにあたって、 $\psi_n^{(1)}$ をすでに分かっているゼロ次の wavefunction

$\{\psi_n^0\}$ の組で展開する。すなわち

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m A_m \psi_m^0 \quad (10.1.15)$$

ここで A_1, A_2, \dots は展開係数でそれをこれから決めていく。式(10.1.15)の basis function $\{\psi_n^0\}$ は orthonormal set を作っていると考えてよい。

【註】：

H_0 が Hermitian であればその eigenfunction はお互いに直交していることはすでに学習したとおりである。 H_0 が Hermitian でない場合は厄介であるが、現実問題として我々が Hermitian でない H_0 を扱うことはまずあるまいということであまり深く悩まないことにしよう。式(10.1.15)の展開で大切なことは、我々は完全系を作る全ての wavefunction を用いて展開しなければいけないということである。多くの場合 H_0 の eigenfunction は無限個あるので、式(10.1.15)は無限個の項の和となる。 H_0 が水素原子についての Hamiltonian であれば、energy が負の bound state から energy が正の continuum state まで全てを含めた wavefunction の組でもって展開するわけである。現実問題としてそういうふうに無限個の項の和をとることが可能かどうかの吟味は後回しにしてとにかく続けよう。

式(10.1.15)を式(10.1.13)に代入すると

$$\sum_m A_m (H_0 - E_n^0) \psi_m^0 = (E_n^{(1)} - H^{(1)}) \psi_n^0 \quad (10.1.16)$$

となるが、ここで式(10.1.12)を用いると

$$\sum_m A_m (E_m^0 - E_n^0) \psi_m^0 = (E_n^{(1)} - H^{(1)}) \psi_n^0 \quad (10.1.17)$$

となる。左から ψ_n^0* をかけて積分する。

$$\sum_m A_m (E_m^0 - E_n^0) \delta_{nm} = E_n^{(1)} - \int \psi_n^{0*} H^{(1)} \psi_n^0 d\tau \quad (10.1.18)$$

左辺はゼロであるから，1次の摂動 energy は

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= \int \psi_n^{0*} H^{(1)} \psi_n^0 d\tau \\ &\equiv H_{nn}^{(1)} \end{aligned} \quad (10.1.19)$$

となる。(2つ目の等式については式(10.1.21)を参照.)

次に wavefunction に対する1次の補正項 $\psi^{(1)}$ を求めよう。式(10.1.17)に左から

ψ_k^{0*} ($k \neq n$) をかけて積分すると，

$$\sum_m A_m (E_m^0 - E_n^0) \delta_{km} = E_n^{(1)} \delta_{kn} - H_{kn}^{(1)} \quad (10.1.20)$$

ここで

$$H_{kn}^{(1)} = \int \psi_k^{0*} H^{(1)} \psi_n^0 d\tau \quad (10.1.21)$$

のような notation の簡略化を行った。これより

$$A_k (E_k^0 - E_n^0) = -H_{kn}^{(1)} \quad (10.1.22)$$

すなわち

$$A_k = \frac{H_{kn}^{(1)}}{E_n^0 - E_k^0} \quad (k \neq n) \quad (10.1.23)$$

かくして式(10.1.15)の展開の係数のうち ψ_n^0 の係数 A_n を除いてすべて式(10.1.23)で与

えられることが分かった。では A_n はどうしたら求まるであろうか？それには式

(10.1.9)の ψ_n が規格化されていなければならないという条件を用いる。式(10.1.15)を式

(10.1.9)に代入すると

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda \sum_{m \neq n} A_m \psi_m^0 + \lambda A_n \psi_n^0 + \lambda^2 (\dots) + \dots \quad (10.1.24)$$

となる。そこで

$$\begin{aligned}
\int \psi_n^* \psi_n d\tau &= \int \psi_n^0 * \psi_n^0 d\tau \\
&+ \lambda \sum_{m \neq n} A_m \int \psi_n^0 * \psi_m^0 d\tau + 2\lambda A_n \int \psi_n^0 * \psi_n^0 d\tau \\
&+ \lambda^2 (\dots) \\
&+ \dots
\end{aligned} \tag{10.1.25}$$

であるが $\{\psi_n^0\}$ が orthonormal set であることから

$$\int \psi_n^* \psi_n d\tau = 1 + 2\lambda A_n + \lambda^2 (\dots) + \dots \tag{10.1.26}$$

となる。上の式の右辺はいかなる λ の値でも 1 でなければいけない。すなわち

$$A_n = 0 \tag{10.1.27}$$

でなければならないと結論される。

かくして、energy および wavefunction の両方について、 λ の 1 次の項までの補正項が求まった。念のため、まとめておく。

$$E_n = E_n^0 + \lambda H_{nn}^{(1)} + \lambda^2 (\dots) \tag{10.1.28}$$

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{H_{mn}^{(1)}}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0 + \lambda^2 (\dots) \tag{10.1.29}$$

次に、式(10.1.14)により、2 次の摂動項 $E_n^{(2)}$ および $\psi_n^{(2)}$ を求めよう。方法は上と全

く同じである。まず $\psi_n^{(2)}$ を $\{\psi_m^0\}$ の組で展開する。

$$\psi_n^{(2)} = \sum_m B_m \psi_m^0 \tag{10.1.30}$$

式(10.1.30)および式(10.1.15)を式(10.1.14)に代入し、かつ式(10.1.12)を用いると

$$\sum_m B_m (E_m^0 - E_n^0) \psi_m^0 = E_n^{(2)} \psi_n^0 + \sum_{m \neq n} A_m (E_n^{(1)} - H^{(1)}) \psi_m^0 \tag{10.1.31}$$

となる。ここで右辺第 2 項目の和で $m = n$ を除いたのは式(10.1.27)による。左から $\psi_n^0 *$ をかけて積分する。

$$\sum_m B_m (E_m^0 - E_n^0) \delta_{nm} = E_n^{(2)} + \sum_{m \neq n} A_m (E_n^{(1)} \delta_{nm} - H_{nm}^{(1)}) \tag{10.1.32}$$

左辺は当然ゼロである。従って

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} A_m H_{mm}^{(1)} \quad (10.1.33)$$

となる。ここで式(10.1.23)を用いると

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{H_{nm}^{(1)} H_{mn}^{(1)}}{E_n^0 - E_m^0} \quad (10.1.34)$$

という結果が得られる。かくして、2次の摂動 energy が求まった。

wavefunction についての2次の摂動項 $\psi_n^{(2)}$ も簡単に求まる。式(10.1.31)に左から ψ_k^0 ($k \neq n$) をかけて積分する。

$$\sum_m B_m (E_m^0 - E_n^0) \delta_{km} = \sum_{m \neq n} A_m (E_n^{(1)} \delta_{km} - H_{km}^{(1)}) \quad (10.1.35)$$

すなわち

$$B_k (E_k^0 - E_n^0) = A_k E_n^{(1)} - \sum_{m \neq n} A_m H_{km}^{(1)} \quad (k \neq n) \quad (10.1.36)$$

となるが、ここで式(10.1.19)および式(10.1.23)を用いる。

$$B_k (E_k^0 - E_n^0) = \frac{H_{nm}^{(1)} H_{kn}^{(1)}}{E_n^0 - E_k^0} - \sum_{m \neq n} \frac{H_{km}^{(1)} H_{mn}^{(1)}}{E_n^0 - E_m^0} \quad (10.1.37)$$

結局

$$B_k = \sum_{m \neq n} \frac{H_{km}^{(1)} H_{mn}^{(1)}}{(E_n^0 - E_m^0)(E_n^0 - E_k^0)} - \frac{H_{nm}^{(1)} H_{kn}^{(1)}}{(E_n^0 - E_k^0)^2} \quad (k \neq n) \quad (10.1.38)$$

という結果が得られる。更に式(10.1.30)の展開において

$$B_n = -\frac{1}{2} \sum_{m \neq n} |A_m|^2 \quad (10.1.39)$$

であることは、 ψ_n の規格化条件より式(10.1.27)を求めたようにして簡単に導かれる。

以上で、energy および wavefunction 共に λ に関して2次まで補正することが出来た。念のため以下にまとめておく。

$$E_n = E_n^0 + \lambda H_{nn}^{(1)} + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{H_{nm}^{(1)} H_{mn}^{(1)}}{E_n^0 - E_m^0} + \lambda^3 (\dots) + \dots \quad (10.1.40)$$

$$\begin{aligned}
\psi_n = & \psi_n^0 + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{H_{mn}}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0 \\
& + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \left[\left\{ \sum_{m \neq n} \frac{H_{km}^{(1)} H_{mn}^{(1)}}{(E_n^0 - E_k^0)(E_n^0 - E_m^0)} - \frac{H_{nn}^{(1)} H_{kn}^{(1)}}{(E_n^0 - E_k^0)^2} \right\} \psi_k^0 \right. \\
& \left. - \frac{1}{2} \frac{H_{kn}^{(1)} H_{nk}^{(1)}}{(E_n^0 - E_k^0)^2} \psi_n^0 \right] \\
& + \lambda^3 (\dots) + \dots
\end{aligned} \tag{10.1.41}$$

一旦このような式が求まってしまえば、後は、 λ という parameter はわずらわしい。むしろ、もとに戻して、 $H' = \lambda H^{(1)}$ にして、考えた方が分かりやすかろう。形式的には、式(10.1.40)および式(10.1.41)で λ を1にして、 $H^{(1)}$ に関する積分 $H_{mn}^{(1)}$ などを H' に

関する積分 H'_{mn} へ置き換えるだけである。式(10.1.40)および式(10.1.41)は、複雑にみえるかもしれない。しかし、energy に関しては2次まで、wavefunction については1次までは式を覚えておいた方がよい。それだけ頻繁に使われる重要な式である。

繰り返しになるが、念のため、最終的に得られた式を、(bracket notation を用いる場合をも含めて) 以下にまとめておこう。

摂動論のまとめ：

ゼロ次の Hamiltonian を H_0 ，摂動の Hamiltonian を H' とする。

$$H = H_0 + H' \quad (10.1.42)$$

ゼロ次の固有値および固有関数は：

$$H_0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 \quad (10.1.43)$$

また，**bracket notation** では

$$H_0 |n^0\rangle = E_n^0 |n^0\rangle \quad (10.1.43a)$$

energy は 2 次までの補正で：

$$E_n = E_n^0 + H'_{nm} + \sum_{m \neq n} \frac{H'_{nm} H'_{mn}}{E_n^0 - E_m^0} + \dots \quad (10.1.44)$$

また，**bracket notation** では

$$E_n = E_n^0 + \langle n^0 | H' | n^0 \rangle + \sum_{n \neq m} \frac{\langle n^0 | H' | m^0 \rangle \langle m^0 | H' | n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} + \dots \quad (10.1.44a)$$

ここで

$$H'_{nm} = \langle n^0 | H' | m^0 \rangle = \int \psi_n^{0*} H' \psi_m^0 d\tau \quad (10.1.45)$$

波動関数は 1 次までの補正で：

$$\psi_n = \psi_n^0 + \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0 + \dots \quad (10.1.46)$$

また，**bracket notation** では

$$|n\rangle = |n^0\rangle + \sum_{m \neq n} |m^0\rangle \frac{\langle m^0 | H' | n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} + \dots \quad (10.1.46a)$$

【補遺】：

perturbation の結果が，正しい解とどういう関係になっているかをより明らかにするため，2 準位系について両者を比較してみよう。ここで 2 準位系といったのは， H_0

および $H = H_0 + H'$ の eigenfunction がそれぞれ 2 つしかないという場合である。後か

ら学習する $\text{spin} \frac{1}{2}$ の系がそういう場合である.

上で学習したように全ハミルトニアンは

$$H = H_0 + H' \quad (10.1.47)$$

のように $H = H_0 + H'$ とに分けられる. H_0 の orthonormal な eigenfunction は次のように定義される.

$$\begin{aligned} H_0 \psi_1^0 &= E_1^0 \psi_1^0 \\ H_0 \psi_2^0 &= E_2^0 \psi_2^0 \end{aligned} \quad (10.1.48)$$

今, どうでもいいことであるが, 後からの便利のため, $E_1^0 > E_2^0$ のように 1 および 2 の番号付けをとることにする. H の eigenfunction ψ_1 および ψ_2 を ψ_1^0 と ψ_2^0 の linear combination として表そう. すなわち

$$\begin{aligned} \psi_1 &= c_{11} \psi_1^0 + c_{12} \psi_2^0 \\ \psi_2 &= c_{21} \psi_1^0 + c_{22} \psi_2^0 \end{aligned} \quad (10.1.49)$$

ψ_1 および ψ_2 についての eigenvalue がそれぞれ E_1 および E_2 であるとする. すなわち

$$\begin{aligned} H \psi_1 &= E_1 \psi_1 \\ H \psi_2 &= E_2 \psi_2 \end{aligned} \quad (10.1.50)$$

従って

$$\begin{aligned} c_{11} H \psi_1^0 + c_{12} H \psi_2^0 &= E_1 (c_{11} \psi_1^0 + c_{12} \psi_2^0) \\ c_{21} H \psi_1^0 + c_{22} H \psi_2^0 &= E_2 (c_{21} \psi_1^0 + c_{22} \psi_2^0) \end{aligned} \quad (10.1.51)$$

式(10.1.51)の 1 行目の式に左から ψ_1^{0*} または ψ_2^{0*} をかけて積分する.

$$\begin{aligned} c_{11} (H_{11} - E_1) + c_{12} H_{12} &= 0 \\ c_{11} H_{21} + c_{12} (H_{22} - E_1) &= 0 \end{aligned} \quad (10.1.52a)$$

同様に式(10.1.51)の 2 行目の式に左から ψ_1^{0*} または ψ_2^{0*} をかけて積分する.

$$\begin{aligned} c_{21} (H_{11} - E_2) + c_{22} H_{12} &= 0 \\ c_{21} H_{21} + c_{22} (H_{22} - E_2) &= 0 \end{aligned} \quad (10.1.52b)$$

ここで

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \int \psi_i^0 * H \psi_j^0 d\tau \\ &= \int \psi_i^0 * (H_0 + H') \psi_j^0 d\tau \\ &= \delta_{ij} E_j^0 + H'_{ij} \\ H'_{ij} &= \int \psi_i^0 * H' \psi_j^0 d\tau \end{aligned} \quad (10.1.53)$$

すなわち

$$\begin{aligned} H_{11} &= E_1^0 + H'_{11} \\ H_{22} &= E_2^0 + H'_{22} \\ H_{12} &= H_{21} + H'_{12} \end{aligned} \quad (10.1.54)$$

式(10.1.52a)および式(10.1.52b)の non-trivial solution はいずれも

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (10.1.55)$$

という secular equation の解より得られる。または

$$\begin{vmatrix} \frac{H_{11} + H_{22}}{2} + \frac{H_{11} - H_{22}}{2} - E & H_{12} \\ H_{21} & \frac{H_{11} + H_{22}}{2} - \frac{H_{11} - H_{22}}{2} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (10.1.56)$$

ここで energy の基準を H_{11} と H_{22} との平均値にシフトして

$$E' = E - \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \quad (10.1.57)$$

としよう。そうすると secular determinant は

$$\begin{vmatrix} \frac{H_{11} - H_{22}}{2} - E' & H_{12} \\ H_{21} & -\frac{H_{11} - H_{22}}{2} - E' \end{vmatrix} = 0 \quad (10.1.58)$$

この secular determinant を解いて、eigenvalue と eigenfunction を求めることは今まで何回も行ったので直ちに実行することが出来るだろう。諸君自ら実行してほしい。

ここではちょっとばかり elegant な方法を伝授しよう。以下 H は real で Hermitian であると仮定する。式(10.1.58)で

$$W = \sqrt{\left(\frac{H_{11} - H_{22}}{2}\right)^2 + H_{12}^2}$$

$$\frac{H_{11} - H_{22}}{2} = W \cos 2\theta \quad (10.1.59)$$

$$H_{12} = W \sin 2\theta$$

とおく. そうすると secular determinant は

$$\begin{vmatrix} W \cos 2\theta - E' & W \sin 2\theta \\ W \sin 2\theta & -W \cos 2\theta - E' \end{vmatrix} = 0 \quad (10.1.60)$$

となる. 解は直ちに求まるであろう. すなわち

$$E'_1 = +W \quad \psi_1 = (\cos \theta) \psi_1^0 + (\sin \theta) \psi_2^0$$

$$E'_2 = -W \quad \psi_2 = -(\sin \theta) \psi_1^0 + (\cos \theta) \psi_2^0 \quad (10.1.61)$$

ここで

$$\tan 2\theta = \frac{H_{12}}{\frac{H_{11} - H_{22}}{2}} \quad (10.1.62)$$

または, 式(10.1.57)を考慮して

$$E_1 = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} + W \quad \psi_1 = (\cos \theta) \psi_1^0 + (\sin \theta) \psi_2^0$$

$$E_2 = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} - W \quad \psi_2 = -(\sin \theta) \psi_1^0 + (\cos \theta) \psi_2^0 \quad (10.1.63)$$

これが 2 準位系における正しい eigenvalue と eigenfunction の式である. 以下, いろいろな近似のもとでこの式と摂動論との結果を比較してみよう.

(1) まず, perturbation が非常に小さく,

$$H_{12} = 0 \quad (10.1.64)$$

と近似出来る場合を考えよう. 式(10.1.59)より

$$W = \frac{H_{11} - H_{22}}{2}$$

であるから式(10.1.63)は

$$E_1 = H_{11} = E_1^0 + H'_{11}$$

$$E_2 = H_{22} = E_2^0 + H'_{22} \quad (10.1.65)$$

となる. また, 式(10.1.59)より $2\theta = 0$ であるから, wavefunction は

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \psi_1^0 \\ \psi_2 &= \psi_2^0\end{aligned}\tag{10.1.66}$$

これらの結果を、摂動論と比べてみる．式(10.1.65)の energy は、摂動を 1 次までとった式であり、また式(10.1.66)の wavefunction はゼロ次の wavefunction そのまま、ということになる．

(2) 次にもう少し近似を高めて、 H についての非対角項 (off diagonal term) H_{12} が diagonal term の差の半分に比べて十分無視出来るほど小さい場合を考えてみよう．すなわち

$$H_{12} \ll \frac{H_{11} - H_{22}}{2}\tag{10.1.67}$$

この場合

$$\begin{aligned}W &= \sqrt{\left(\frac{H_{11} - H_{22}}{2}\right)^2 + H_{12}^2} \\ &= \frac{H_{11} - H_{22}}{2} \sqrt{1 + \frac{4H_{12}^2}{(H_{11} - H_{22})^2}}\end{aligned}$$

ここで式(10.1.67)を考慮してルートの中を展開して第 2 項で打ち切ると

$$\begin{aligned}W &= \frac{H_{11} - H_{22}}{2} \left[1 + \frac{2H_{12}^2}{(H_{11} - H_{22})^2} \right] \\ &= \frac{H_{11} - H_{22}}{2} + \frac{H_{12}^2}{H_{11} - H_{22}}\end{aligned}$$

従って、式(10.1.63)より

$$\begin{aligned}E_1 &= H_{11} + \frac{H_{12}^2}{H_{11} - H_{22}} \\ &= E_1^0 + H'_{11} + \frac{H'^2_{12}}{E_1^0 - E_2^0 + H'_{11} - H'_{22}} \\ E_2 &= H_{22} + \frac{H_{12}^2}{H_{22} - H_{11}} \\ &= E_2^0 + H'_{22} + \frac{H'^2_{12}}{E_2^0 - E_1^0 + H'_{22} - H'_{11}}\end{aligned}\tag{10.1.68}$$

ここで、もう 1 つ近似として、 $E_1^0 - E_2^0$ に対して $H'_{11} - H'_{22}$ が小さくて無視出来ると

すると,

$$\begin{aligned} E_1 &= E_1^0 + H'_{11} + \frac{H'_{12}}{E_1^0 - E_2^0} \\ E_2 &= E_2^0 + H'_{22} + \frac{H'_{12}}{E_2^0 - E_1^0} \end{aligned} \quad (10.1.69)$$

となる.

一方, wavefunction については, 式(10.1.67)を考慮して

$$\tan 2\theta \approx 2\theta = \frac{2H_{12}}{H_{11} - H_{22}}$$

これより

$$\cos \theta \approx 1$$

$$\sin \theta \approx \theta = \frac{H_{12}}{H_{11} - H_{22}}$$

従って式(10.1.61)は

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \psi_1^0 + \frac{H_{12}}{H_{11} - H_{22}} \psi_2^0 \\ \psi_2 &= \psi_2^0 + \frac{H_{12}}{H_{22} - H_{11}} \psi_1^0 \end{aligned} \quad (10.1.70)$$

となる. 上で行ったように $E_1^0 - E_2^0$ に対して $H'_{11} - H'_{22}$ が無視出来るとすると

$$\begin{aligned} \psi_1^0 &= \psi_1^0 + \frac{H'_{12}}{E_1^0 - E_2^0} \psi_2^0 \\ \psi_2^0 &= \psi_2^0 + \frac{H'_{12}}{E_2^0 - E_1^0} \psi_1^0 \end{aligned} \quad (10.1.71)$$

式(10.1.69)および式(10.1.71)をみると, これらの式は, energy については摂動の2次まで, wavefunction については摂動の1次まで考慮した式となっている.

以上, 2つの場合について, 正しい解と摂動論による近似解を比較してみた. いずれの場合も, energy の方が wavefunction よりも摂動が1次分だけ高次となっていることに注目したい. 一般に摂動論で energy と wavefunction を求める場合, wavefunction を n 次の摂動までとれば energy の方は $(n+1)$ 次まで取るとつじつまが合う, ということが導かれる. 上にあげた2つの例はまさしくこのことを示している.

☆Exercise 10.1.1

大きさ L の1次元の particle-in-a-box において, potential が次のような step function で表される場合を考える.

$$\begin{aligned}
 V(x) &= 0 & 0 \leq x < \frac{L-a}{2} \\
 V(x) &= \varepsilon & \frac{L-a}{2} \leq x \leq \frac{L+a}{2} \\
 V(x) &= 0 & \frac{L+a}{2} < x \leq L
 \end{aligned}$$

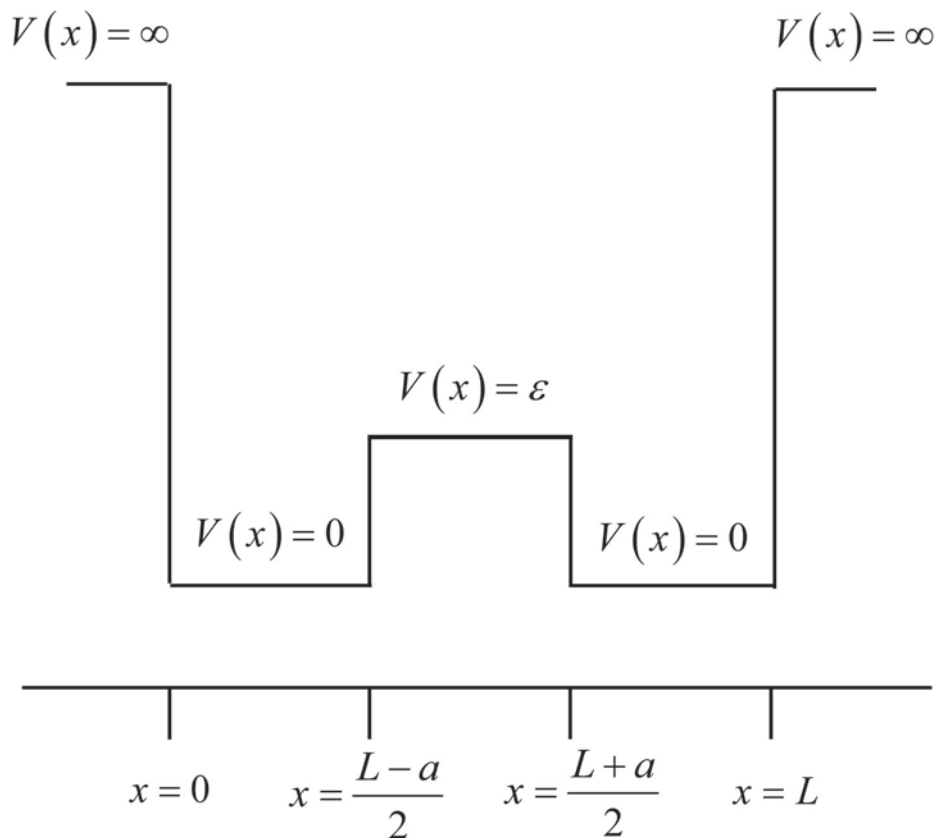


図 10.1.2 ポテンシャル

$a = \frac{L}{10}$ として $n=1$ および $n=2$ の状態のそれぞれについて、一次の摂動 energy を求めよ。

【解】:

1 次の摂動 energy $\int \psi_n^0 H' \psi_n^0 dx$ を求めればよい。

wavefunction は(6.3.12)に示されるように

$$\psi_n^0 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}$$

である。従って

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= \frac{2}{L} \int_{\frac{L-a}{2}}^{\frac{L+a}{2}} \sin^2 \frac{n\pi x}{L} \varepsilon dx \\ &= \varepsilon \left(\frac{a}{L} - (-1)^n \frac{1}{n\pi} \sin \frac{n\pi a}{L} \right) \end{aligned}$$

$\frac{a}{L} = 0.1$ を代入して

$$E_1^{(1)} = 0.1984\varepsilon$$

$$E_2^{(1)} = 0.0065\varepsilon$$

従って

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} + 0.1984\varepsilon$$

$$E_2 = \frac{h^2}{8mL^2} + 0.0065\varepsilon$$

☆Exercise 10.1.2

大きさ L の一次元の particle-in-a-box において、potential が

$$V(x) = -\varepsilon \sin \frac{\pi x}{L}$$

で表されるような摂動がかかった場合を考える(図 10.1.1)。 $n=1$ の状態について 1 次の摂動 energy, および 2 次の摂動 energy を求めよ。ただし、後者の計算にあたっては $n=9$ までの和をとればよいことにする。

【解】:

$n=1$ のゼロ次の wavefunction は

$$\psi_1^0 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi x}{L}$$

従って、1 次の摂動 energy は

$$E_1^{(1)} = -\frac{2}{L} \varepsilon \int_0^L \sin^2 \frac{\pi x}{L} \sin \frac{\pi x}{L} dx$$

$$= -\frac{8\varepsilon}{3\pi}$$

2 次の摂動 energy は,

$$E_1^{(2)} = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{H'_{1n^2}}{E_1^0 - E_n^0}$$

であるが, 分母の energy 差は

$$E_1^0 - E_n^0 = \frac{h^2}{8mL^2} (1 - n^2)$$

一方, 分子については

$$H'_{1n} = -\frac{2\varepsilon}{L} \int_0^L \sin^2 \frac{\pi x}{L} \sin \frac{n\pi x}{L} dx$$

であるが n が偶数のときにはゼロになることが直ちに分かる. 一方, n が奇数のときには

$$H'_{1n} = -\frac{2\varepsilon}{\pi} \left(\frac{1}{n} - \frac{n}{n^2 - 4} \right)$$

となる. $\frac{H'_{1n}{}^2}{E_1^0 - E_n^0}$ を具体的に $n=3, 5, 7, 9$ について計算する.

n	$\frac{H'_{1n}}{\varepsilon}$	$\frac{\left(\frac{H'_{1n}}{\varepsilon}\right)^2}{n^2 - 1}$
3	0.1698	3.60×10^{-3}
5	0.0243	2.45×10^{-5}
7	0.0081	1.36×10^{-6}
9	0.0037	1.69×10^{-7}

本来なら $n=11, 13, \dots$ と $n=\infty$ までの項を計算しなければならないが, $n=9$ まで取る

という近似を取ることが問題に示されているので $n=9$ で打ち切ったわけである。これらの和をとって結局

$$E_1^{(2)} = -3.63 \times \frac{10^{-3} \varepsilon^2}{(h^2 / 8mL^2)}$$

となる。0次, 1次, 2次をまとめると次のようになる。

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{h^2}{8mL^2} - \frac{8\varepsilon}{3\pi} - 3.63 \times \frac{10^{-3} \varepsilon^2}{h^2 / 8mL^2} \\ &= \frac{h^2}{8mL^2} \left(1 - \frac{8}{3\pi} \gamma - 3.63 \times 10^{-3} \gamma^2 \right) \end{aligned}$$

ただし

$$\gamma = \frac{\varepsilon}{(h^2 / 8mL^2)}$$

摂動論を具体的に使うにあたっていくつかの技術的な問題がある。1つは、今まであいまいに過ごして来た問題で、摂動の series ははたして収束するかということである。これは実は H' の選び方に関係する。上の Exercise をみると、energy は $\frac{\varepsilon}{(h^2 / 8mL^2)}$ についての冪展開の形となっている。この値が小さければ小さいほど収束はいいわけである。しかし、式(10.1.3)に示した H_0 と H' を見て、直ちに $\frac{\varepsilon}{(h^2 / 8mL^2)}$ という量を思いつくかどうか、なかなかむずかしいところであろう。まあ、とにかくやってみるのがいいのではなからうか。そして、もしも1次, 2次, ... と計算してあまりにも収束が悪ければ、もとに戻って異なった H_0 と H' の取り方を考えてみればいいであろう。

1次の摂動 energy を求めることはいつも難なく出来る。これは、operator H' に関する average であるから何の問題もない。しかし、2次以降の摂動 energy, または1次以降の wavefunction を求める場合には、いつも無限個の和をどうやって計算するか、ということが問題となる。energy 差がいつも分母に現れるので、しばしば「energy 差がある程度より大きい状態からの摂動は考えなくていい」という近似がとられる。しかし、分母の energy 差が大きくなった時、分子の積分がそれ以上に大きくなならないという保障は多くの場合得られない。Exercise 10.1.2 の場合は、むしろ例外的にうまくいっているといえよう。この場合には、 n が大きくなると、分母の energy 差は $1-n^2$ で

急激に大きくなっていくし、分子の H'_{in} も n と共に小さくなっている。具体的な数値をみても $n=3, 5, 7, 9$ になるにつれて急激に小さくなっている。こんなにうまくいく場合はめったにない。しかし、この、例外的にうまくいった場合でも、 n を無限大まで足し合わせたらどうなるであろうか？ 小さな小さな数を無限個集めたらどうなるであろうか？ このあたりのことはなかなかむずかしく、ほとんど分からない、というのが実情である。多くの場合は、あまりちゃんとは吟味しないで使っているみたいである。

無限個の和をどこかでちょん切ることには不満を持つ人はしばしば2次の摂動 energy を「 ΔE 近似」を用いて解く。closure approximation という言葉も使われる。2次の摂動 energy

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{H'_{nm} H'_{mn}}{E_n^0 - E_m^0} \quad (10.1.72)$$

を求めるに当り、仮に、分母の energy 差が m に無関係で ΔE という値に置けるとしよう。仮に、そういうことが可能であるとすると、

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \frac{1}{\Delta E} \sum_{m \neq n} H'_{nm} H'_{mn} \\ &= \frac{1}{\Delta E} \left\{ \sum_m H'_{nm} H'_{mn} - (H'_{nn})^2 \right\} \end{aligned} \quad (10.1.73)$$

となるが、右辺の第1項目は

$$\sum_m H'_{nm} H'_{mn} = (H')_{nn}^2 \quad (10.1.74)$$

のように $(H')^2$ という operator に関する期待値で表される。(Problem 10.1.1)

従って

$$E_n^{(2)} = \frac{1}{\Delta E} \left\{ (H')_{nn}^2 - (H'_{nn})^2 \right\} \quad (10.1.75)$$

となる。この結果は、無限項の和がなくなっていて、 H' および $(H')^2$ に関する期待値のみから2次の摂動 energy を求めることが出来るという点で、信奉者も多い。しかし、この方法の理論的欠点は、何と云っても $E_n^0 - E_m^0$ という、現に m に依存する energy 差を m に無関係におく、という仮定にある。完全系をなす全ての状態が同じ energy を持つなんていうことはありえないことは言うまでもない。(10.1.73)はむしろ、この式で定義されるような ΔE という「平均の energy 差」がある、と考えてごまかすのであるが、そこに理論的な根拠があるわけではない。

☆Exercise 10.1.3

Exercise 10.1.2 の系について 2 次の摂動 energy を closure approximation で求めよ。Exercise 10.1.2 の結果が正しいとすると ΔE はどの位の大きさになるか。

【解】：

Exercise 10.1.2 で求めたように

$$\begin{aligned}
 H'_{mm} &= -\frac{8\varepsilon}{3\pi} \\
 (H')^2_{mm} &= \frac{2}{L} \varepsilon^2 \int_0^L \sin^4 \frac{\pi x}{L} dx \\
 &= \frac{2}{\pi} \varepsilon^2 \int_0^\pi \sin^4 x dx \\
 &= \frac{2}{\pi} \varepsilon^2 \frac{3\pi}{8} \\
 &= \frac{3\varepsilon^2}{4}
 \end{aligned} \tag{10.1.76}$$

従って式(10.1.75)より

$$\begin{aligned}
 E_1^{(2)} &= \frac{\varepsilon^2}{\Delta E} \left\{ \frac{3}{4} - \left(\frac{8}{3\pi} \right)^2 \right\} \\
 &= +0.0295 \frac{\varepsilon^2}{\Delta E}
 \end{aligned} \tag{10.1.77}$$

この値を $-3.63 \times \frac{10^{-3} \varepsilon^2}{\left(\frac{h^2}{8mL^2} \right)}$ と等しいとおくと

$$\Delta E = -8.13 \frac{h^2}{8mL^2} \tag{10.1.78}$$

となる。これは $n=3$ の状態との energy 差 $(1-9) \frac{h^2}{8mL^2}$ に近い。しかし、このことに何等かの物理的意味があるわけではない。

以上、長々と述べて来たように、摂動理論の式の展開は非常に厳密に行った。そこで得られた式は正しい。しかし、それを利用する段になると、いくつもの現実的な困難に遭遇する。摂動の次数を 1 次とか 2 次とかで区切ることがまず近似であるのに、その近似内でさえ厳密な解を得ることは多くの場合に出来ないのである。結局、量子力学に関連した理論というものは、如何に近似を導入するか、の工夫 1 つにかかって

いる。厳密なことを望む人にとっては耐え難いほど屈辱的なことに思える。この章の冒頭で、「このような近似法について学習しなければならないということは悲しい現実である」と述べたのは上述したようなことが頭にあったからである。

☆Exercise 10.1.4

ばねにおいて， potential が

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 + \frac{1}{6}gx^3 + \frac{1}{24}hx^4 \quad (10.1.79)$$

で表されるとする。非調和性，すなわち potential の第 2 項目以降を摂動として 1 次の摂動 energy を求めよ。

【解】：

$$\begin{aligned} H' &= \frac{1}{6}gx^3 + \frac{1}{24}hx^4 \\ &= \frac{1}{6\sqrt{\beta^3}}g\xi^3 + \frac{1}{24\beta^2}h\xi^4 \end{aligned}$$

1 次の摂動 energy は

$$E_n^{(1)} = \int \psi_n(\xi) H' \psi_n(\xi) d\xi$$

であるが，対称性より ξ^3 の摂動項は寄与しないことが分かる。従って

$$E_n^{(1)} = \frac{h}{24\beta^2} \int \psi_n(\xi) \xi^4 \psi_n(\xi) d\xi$$

で与えられることになる。(7.5.5),(7.5.6)より

$$\xi = \frac{1}{\sqrt{2}}(b+b^+)$$

従って

$$E_n^{(1)} = \frac{h}{96\beta^2} \int \psi_n(\xi) (b+b^+)^4 \psi_n(\xi) d\xi$$

となる。式(7.5.30)および式(7.5.31)より

$$(b+b^+) \psi_n = \sqrt{n} \psi_{n-1} + \sqrt{n+1} \psi_{n+1}$$

$$\begin{aligned} (b+b^+)^2 \psi_n &= \sqrt{n}(b+b^+) \psi_{n-1} + \sqrt{n+1}(b+b^+) \psi_{n+1} \\ &= \sqrt{n(n-1)} \psi_{n-2} + n \psi_n + (n+1) \psi_n + \sqrt{(n+1)(n+2)} \psi_{n+2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(b+b^+)^3 \psi_n &= \sqrt{n(n-1)}(b+b^+) \psi_{n-2} + (2n+1)(b+b^+) \psi_n + \sqrt{(n+1)(n+2)}(b+b^+) \psi_{n+2} \\
&= \sqrt{n(n-1)(n-2)} \psi_{n-3} + \sqrt{n(n-1)^2} \psi_{n-1} + (2n+1)\sqrt{n} \psi_{n-1} + (2n+1)\sqrt{n+1} \psi_{n+1} \\
&\quad + \sqrt{(n+1)(n+2)^2} \psi_{n+1} + \sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)} \psi_{n+3}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(b+b^+)^4 \psi_n &= \sqrt{n(n-1)(n-2)}(b+b^+) \psi_{n-3} \\
&\quad + 3\sqrt{n^3}(b+b^+) \psi_{n-1} + 3\sqrt{(n+1)^3}(b+b^+) \psi_{n+1} \\
&\quad + \sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)}(b+b^+) \psi_{n+3} \\
&= 3\sqrt{n^3} \sqrt{n} \psi_n + 3\sqrt{(n+1)^3} \sqrt{n+1} \psi_n + (\text{terms other than } \psi_n) \\
&= 3[n^2 + (n+1)^2] \psi_n + (\text{terms other than } \psi_n)
\end{aligned}$$

従って

$$\int \psi_n (b+b^+)^4 \psi_n d\xi = 3[n^2 + (n+1)^2]$$

かくして

$$\begin{aligned}
E_n^{(1)} &= \frac{h}{96\beta^2} 3[n^2 + (n+1)^2] \\
&= \frac{h}{32\beta^2} [n^2 + (n+1)^2]
\end{aligned} \tag{10.1.80}$$

☆Problem 10.1.1

式(10.1.74)を証明せよ.

Hint : 展開定理を用いる.

☆Problem 10.1.2

Exercise 10.1.4 の延長として, 摂動

$$H' = \frac{1}{6} gx^3$$

についての 2 次の摂動 energy を求めよ. この場合, 無限項の和のうち, ほんの数項のみがゼロでなく, 2 次摂動の枠内では正確な結果が求まる珍しい例である.

☆Problem 10.1.3

Section 6.5 で正確に解くことを試みた段差のある井戸型ポテンシャル (図 6.5.1) の固有値を摂動論で解き, 正確な解と比較せよ.

☆Problem 10.1.4

量子数 n の harmonic oscillator の energy は

$$E_n = h\nu \frac{n+1}{2} \quad (10.1.81)$$

で与えられることはすでに学習した. この式を波数単位で表せば

$$\frac{E_n}{hc} = \frac{\nu}{c} \frac{n+1}{2} \quad (10.1.82)$$

となるが, 分子分光学の分野では, Herzberg の著書に従ってこれを

$$G(n) = \omega_e \frac{n+1}{2} \quad (10.1.83)$$

のように表すことが多い. 上式が成り立つ限り当然,

$$G(n) - G(n-1) = \omega_e \quad (10.1.84)$$

のように, 量子数が 1 つ異なる状態の energy 差は一定になることが期待される. しかし, 現実の分子ではそうはいかない.

HCl についての実測データを表に示すが, この表から分かるように n が大きくなるにつれて energy 差は少しずつ小さくなっていく傾向にある.

n	$\frac{G(n) - G(0)}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{G(n) - G(n-1)}{\text{cm}^{-1}}$
1	2885.9	2885.9
2	5668.0	2782.1
3	8347.0	2679.0
4	10923.1	2576.1
5	13396.5	2473.4

このことは, potential の 3 次の項に依存する anharmonicity のためと考えられている (Exercise 10.1.4 で行ったように, 4 次の項の摂動 energy は正であるから energy 間隔は n が大きくなるにつれて大きくなるはずである. このことをたしかめよ).

上の表のような実験結果を表す経験的な式として次のような式が与えられている.

$$G(n) = \omega_e \frac{n+1}{2} - \omega_e x_e \left(\frac{n+1}{2} \right)^2 \quad (10.1.85)$$

ここで $\omega_e x_e$ は、 ω_e に x_e を掛けたものと考えてもよいが、通常は、そうは考えず、 $\omega_e x_e$ という 2 つの文字で 1 つの変数を表すと見なしている。

以下の問題に答えよ。

- (1) 上表の実験データをもっともよく表すように ω_e および $\omega_e x_e$ を求めよ。その後、その式からの計算値と実験値（上の表）とを表の形で比較せよ。
- (2) Problem 10.1.2 を参考にして、式(10.1.85)が 2 次の摂動論にある近似を導入することによって得られることを示せ。
- (3) この場合、どういう近似を導入する必要があるかを明らかにし、かつ、その近似の妥当性を吟味せよ。
- (4) この場合 $\omega_e x_e$ はどういう式で表されるか。

なお、この結果は例えば Herzberg の有名な教科書 (G. Herzberg, "Spectra of Diatomic Molecules") の p.93 に出ている。記述はいたって簡単で、「摂動論を用いると結果はこうなる」という位しか書いてない。量子化学の入門的な教科書とは違って研究者が使う教科書では、その程度の記述しかないのが一般的であり、従って基礎がしっかりしてないとなかなか教科書も理解出来ないことになる。

☆Problem 10.1.5

Problem 10.1.4 においては、式(10.1.85)の経験的な式を potential の 3 次の項の 2 次摂動 energy で解釈した。実は potential の 4 次の項の 1 次摂動 energy (Exercise 10.1.4) と potential の 3 次の項の 2 次摂動 energy (Problem 10.1.4) を合わせた項についても式(10.1.85)の経験式は理論的に解釈される。この場合は $\omega_e x_e$ はどういう式で表されるか。

☆Problem 10.1.6

Exercise 10.1.4 の解法および解が許される n の範囲を示せ。（ $n=0, 1, 2, \dots$ のすべての量子数で成り立つかを吟味せよ）

10.2 縮退している系についての摂動論

前の節では、ゼロ次の Hamiltonian H_0 の eigenfunction に縮退がないと仮定して来た。なぜそう仮定しなければならなかったか、あまりはっきりと述べてはいなかった

と思う。更にこの表現は多少あいまいでもあった。

縮退しているかどうかというところでまずいかは最終結果の式(10.1.40),式(10.1.41)を見れば明らかである。仮りに ψ_n^0 が縮退している状態の1つであるとする。この場合、式(10.1.40)および式(10.1.41)に表される和の中で分母がゼロの項が1つ以上あることになる。従って、その項についてももしも分子がゼロでない限り発散してしまう。このように、摂動理論の結果が発散してしまうということは、ゼロ次の wavefunction の取り方が適当でなかったということを意味している。一般には（もしも縮退がなければ）、ゼロ次の wavefunction というものは H_0 を与えれば一義的に決まってしまう。しかし、縮退系については事情が異なる。今まで何回も学習して来たように、縮退している wavefunction の選び方には無限個の可能性があるので、ある選び方をすれば摂動項が発散してしまうというあわれな結果になってしまうが、適当な選び方をすると、そのような発散を防ぐことが出来るのである。以後、そのことを具体的に吟味しよう。

なお、 H_0 の eigenfunction の中に、たとえ縮退したものがいくつかあったとしても、今式(10.1.41)で求めようとしている ψ_n がその縮退した wavefunction の1つでない限り、式(10.1.40)や式(10.1.41)を用いることは何等差し支えないわけである。今まで、「縮退がない場合」とあいまいな表現しかして来なかったが、正確にはこういうことを言っていることになる。

今、縮退しているゼロ次の wavefunction は $\psi_1^0, \psi_2^0, \dots, \psi_m^0$ であるとして一般性は失われない。すなわち

$$H_0\psi_j^0 = E_j^0\psi_j^0 \quad j=1, 2, \dots, m \quad (10.2.1)$$

において、

$$E_1^0 = E_2^0 = \dots = E_m^0 \quad (10.2.2)$$

更に、これら m 個の wavefunction は互いに直交していると考えてよい。（いつでも直交するようにすることが可能である。）さて、これら m 個の wavefunction の適当な線形結合から、互いに独立な m 個の wavefunction

$$\phi_i^0 = \sum_{j=1}^m c_{ij}\psi_j^0 \quad i=1, 2, \dots, m \quad (10.2.3)$$

を作ることが出来る。こうして作られた新しい wavefunction はやはり縮退している。

このような wavefunction の組のとり方は無限通りの可能性があるが、その中で H' に関する積分 $\int \phi_i^0 * H' \phi_j^0 d\tau$ がすべてゼロになるような組を選ぶ。どうやってこのような wavefunction の組を求めるかは後から考えることとして、とにかく、 H_0 の eigenfunction を $\phi_1^0, \phi_2^0, \dots, \phi_m^0, \psi_{m+1}^0, \psi_{m+2}^0, \dots$ のようにとる。すなわち最初の m 個を縮退しているものを選ぶわけである。これから行う必要のあることは、 ϕ_1^0 から ϕ_m^0 までの wavefunction および energy についての摂動を求めることである。 ψ_{m+1}^0 以降については縮退はないので前節の式をそのまま使い得るわけであるから改めて述べる必要はない。

前節と同様に、

$$(H_0 + \lambda H^{(1)})\psi_i = E_i \psi_i \quad i=1, 2, \dots, m \quad (10.2.4)$$

を解くわけであるが、ここで ψ_i および E_i を式(10.1.9)および式(10.1.10)のように、 λ の冪展開を行う。

$$\psi_i = \phi_i^0 + \lambda \psi_i^{(1)} + \lambda^2 \psi_i^{(2)} + \dots \quad (10.2.5)$$

$$E_i = E_i^0 + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} \quad (10.2.6)$$

これらを式(10.2.4)に代入し、式(10.1.12)および式(10.1.13)を出したのと同じようにして次の結果を得る。

$$H_0 \phi_i^0 = E_i^0 \phi_i^0 \quad (10.2.7)$$

$$(H_0 - E_i^0) \psi_i^{(1)} = E_i^{(1)} \phi_i^0 - H^{(1)} \phi_i^0 \quad (10.2.8)$$

式(10.2.7)は式(10.2.2)よりすでに成り立っている。式(10.2.8)より $\phi_i^{(1)}$ および $E_i^{(1)}$ を求めるわけであるが、ここでも式(10.1.15)と同じように、 H_0 の eigenstate

$\phi_1^0, \phi_2^0, \dots, \phi_m^0, \psi_{m+1}^0, \psi_{m+2}^0, \dots$ で展開する。

$$\psi_i^{(1)} = \sum_{j=1}^m A_j \phi_j^0 + \sum_{j \geq m+1} A_j \psi_j^0 \quad (10.2.9)$$

この式で、右辺の第1項が縮退している wavefunction の組についての和、第2項がその他の wavefunction についての和である。\$j=i\$ の項は当然第1項の和の中に含まれる。この式を式(10.2.8)に代入する。

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^m A_j (E_1^0 - E_1^0) \phi_j^0 + \sum_{j \geq m+1} A_j (E_j^0 - E_1^0) \psi_j^0 \\ &= \sum_{j=1}^m c_{ij} (E_i^{(1)} - H^{(1)}) \psi_j^0 \end{aligned} \quad (10.2.10)$$

ここで式(10.2.3)を用いた。左辺の第1項目は当然ゼロである。残りの各項に、左から縮退している wavefunction \$\psi_1^0, \psi_2^0, \dots, \psi_m^0\$ のうちの1つ \$\psi_k^0\$ をかけて積分する。\$\psi_k^0\$

と \$\psi_j^0\$ はそもそも直交するように選んであるわけで、式(10.2.10)の左辺第2項目はゼロとなる。従って

$$\sum_{j=1}^m c_{ij} (H_{kj}^{(1)} - E_i^{(1)}) = 0 \quad k=1, 2, \dots, m \quad (10.2.11)$$

ただし

$$H_{kj}^{(1)} = \int \psi_k^0 * H^{(1)} \psi_j^0 d\tau \quad (10.2.12)$$

は、縮退している組内の2つの wavefunction \$\psi_k^0\$ と \$\psi_j^0\$ の組についての積分である。

式(10.2.11)を具体的に書き下ろすと次のような連立方程式となる。

$$\begin{aligned} & (H_{11}^{(1)} - E_i^{(1)})c_{i1} + H_{12}^{(1)}c_{i2} + \dots + H_{1m}^{(1)}c_{im} = 0 \\ & H_{21}^{(1)}c_{i1} + (H_{22}^{(1)} - E_i^{(1)})c_{i2} + \dots + H_{2m}^{(1)}c_{im} = 0 \\ & \dots \\ & \dots \\ & \dots \\ & H_{m1}^{(1)}c_{i1} + H_{m2}^{(1)}c_{i2} + \dots + (H_{mm}^{(1)} - E_i^{(1)})c_{im} = 0 \end{aligned} \quad (10.2.13)$$

この連立方程式の non-trivial solution は (すでに Section 4.4 で学習したように)

$$\begin{vmatrix} H_{11}^{(1)} - E_i^{(1)} & H_{12}^{(1)} & \dots & H_{1m}^{(1)} \\ H_{21}^{(1)} & H_{22}^{(1)} - E_i^{(1)} & \dots & H_{2m}^{(1)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{m1}^{(1)} & H_{m2}^{(1)} & \dots & H_{mm}^{(1)} - E_i^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (10.2.14)$$

という secular equation の解より得られる. すなわち, この secular equation を解いて得られる m 個の $E_i^{(1)}$ が 1 次の摂動 energy となるわけである. m 個の $E_i^{(1)}$ が求まったら, そのうちの 1 つ 1 つの $E_i^{(1)}$ を式(10.2.13)の連立方程式に代入し, かつ

$$c_{i1}^* c_{i1} + c_{i2}^* c_{i2} + \dots + c_{im}^* c_{im} = 1 \quad (10.2.15)$$

という normalization condition を加えて, すべての展開係数 $c_{i1}, c_{i2}, \dots, c_{im}$ を求めることが出来る. このようにして, 式(10.2.3)のすべての ϕ_i^0 が求まったわけである.

こうして ϕ_i^0 が求まれば, wavefunction に対する 1 次の補正項は直ちに求まる. 式(10.2.10), すなわち

$$\sum_{j \geq m+1} A_j (E_j^0 - E_1^0) \psi_j^0 = (E_i^{(1)} - H^{(1)}) \phi_i^0 \quad (10.2.16)$$

に左から $\psi_j^0^*$ (ただし $j \geq m+1$) をかけて積分する.

$$A_j (E_j^0 - E_1^0) = - \int \psi_j^0^* H^{(1)} \phi_i^0 d\tau \quad (10.2.17)$$

または

$$A_j = \frac{\int \psi_j^0^* H^{(1)} \phi_i^0 d\tau}{E_1^0 - E_j^0} \quad (j \geq m+1) \quad (10.2.18)$$

結局, 縮退したレベルの wavefunction への摂動は, この式および式(10.2.5)および式(10.2.9)より

$$\psi_i = \phi_i^0 + \lambda \sum_{j \geq m+1} \frac{\int \psi_j^0^* H^{(1)} \phi_i^0 d\tau}{E_1^0 - E_j^0} \psi_j^0 + \lambda^2 (\dots) + \dots \quad (10.2.19)$$

となる. ただし, ここで, 式(10.2.9)の第 1 項の和に現れるすべての A_j ($j \leq m$) は normalization condition よりゼロになることを用いている.

2 次の摂動 energy は次のようになる.

$$E^{(2)} = \lambda^2 \sum_{j \geq m+1} \frac{\left\{ \int \psi_j^0^* H^{(1)} \phi_i^0 d\tau \right\} \left\{ \int \phi_i^0^* H^{(1)} \psi_j^0 d\tau \right\}}{E_1^0 - E_j^0} \quad (10.2.20)$$

☆Exercise 10.2.1

Section 8.1において、円周上を自由運動（すなわち potential を受けない運動）している粒子の問題を扱ったが、ここでは、この粒子が potential

$$H' = \varepsilon \sin^2 \phi$$

を受けている場合を摂動論で考える。 $m=1$ の 2 つの状態について、(a) energy および wavefunction についての 1 次の補正および (b) energy についての 2 次の補正を求めよ。

【解】：

perturbation H' は

$$\begin{aligned} H' &= \varepsilon \sin^2 \phi \\ &= -\frac{\varepsilon}{4} (e^{2i\phi} + e^{-2i\phi} - 2) \end{aligned}$$

縮退している 2 つの wavefunction の取り方にはいろいろあり、例えば(8.1.16)でもいいし、(8.1.17)でもいいし、これらのどんな線形結合でもいいわけである。ここでは(8.1.16), すなわち

$$\begin{aligned} \psi_{m+} &= \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} \\ \psi_{m-} &= \frac{e^{-im\phi}}{\sqrt{2\pi}} \end{aligned}$$

を基底関数として選ぶことにする。

(a) まず、 $m=1$ の 2 つの状態に関する secular determinant 式(10.2.14)に必要な積分（行列要素）は次のようになる。

$$\begin{aligned} H'_{1+,1+} &= \frac{1}{2\pi} \frac{\varepsilon}{-4} \int_0^{2\pi} (e^{2i\phi} + e^{-2i\phi} - 2) d\phi = \frac{\varepsilon}{2} \\ H'_{1-,1-} &= \frac{1}{2\pi} \frac{\varepsilon}{-4} \int_0^{2\pi} (e^{2i\phi} + e^{-2i\phi} - 2) d\phi = \frac{\varepsilon}{2} \\ H'_{1+,1-} &= \frac{1}{2\pi} \frac{\varepsilon}{-4} \int_0^{2\pi} e^{-2i\phi} (e^{2i\phi} + e^{-2i\phi} - 2) d\phi = -\frac{\varepsilon}{4} \\ H'_{1-,1+} &= \frac{1}{2\pi} \frac{\varepsilon}{-4} \int_0^{2\pi} e^{2i\phi} (e^{2i\phi} + e^{-2i\phi} - 2) d\phi = -\frac{\varepsilon}{4} \end{aligned}$$

従って、解くべき secular determinant は

$$\begin{vmatrix} \frac{\varepsilon}{2} - E & -\frac{\varepsilon}{4} \\ -\frac{\varepsilon}{4} & \frac{\varepsilon}{2} - E \end{vmatrix} = 0$$

これを解いて、1次の摂動 energy として次の結果を得る.

$$E^{(1)} = \frac{3\varepsilon}{4}, \frac{\varepsilon}{4}$$

$E^{(1)}$ が $\frac{3\varepsilon}{4}$ の wavefunction を $\phi_{3/4}$, $\frac{\varepsilon}{4}$ の wavefunction を $\phi_{1/4}$ とすると、式(10.2.13)の連立方程式に $E^{(1)}$ を代入することにより

$$\phi_{3/4} = \frac{(\psi_{1+} - \psi_{1-})}{\sqrt{2}}$$

$$\phi_{1/4} = \frac{(\psi_{1+} + \psi_{1-})}{\sqrt{2}}$$

を得る. これが縮退した level について選ぶべきゼロ次の wavefunction である.

wavefunction についての1次の補正を行うには更に次の行列要素が必要である.

$$\begin{aligned} H'_{m+,3/4} &= \int_0^{2\pi} \psi_{m+}^* H' \phi_{3/4} d\phi \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{2\pi} \frac{\varepsilon}{-4} \int_0^{2\pi} e^{-im\phi} (e^{2i\phi} + e^{-2i\phi} - 2)(e^{i\phi} - e^{-i\phi}) d\phi \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{2\pi} \frac{\varepsilon}{-4} 2\pi \delta_{m,3} \\ &= -\frac{\varepsilon}{4\sqrt{2}} \delta_{m,3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H'_{m-,3/4} &= \int_0^{2\pi} \psi_{m-}^* H' \phi_{3/4} d\phi \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{2\pi} \frac{\varepsilon}{-4} \int_0^{2\pi} e^{im\phi} (e^{2i\phi} + e^{-2i\phi} - 2)(e^{i\phi} - e^{-i\phi}) d\phi \\ &= \frac{\varepsilon}{4\sqrt{2}} \delta_{m,3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H'_{m+,1/4} &= \int_0^{2\pi} \psi_{m+}^* H' \phi_{1/4} d\phi \\ &= -\frac{\varepsilon}{4\sqrt{2}} \delta_{m,3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H'_{m-,1/4} &= \int_0^{2\pi} \psi_{m-}^* H' \phi_{1/4} d\phi \\ &= -\frac{\varepsilon}{4\sqrt{2}} \delta_{m,3} \end{aligned}$$

従って、式(10.2.19)に現れる無限個の和は、 $j=3+$ と $j=3-$ の2項のみの和となる.

かくして

$$\psi_{3/4} = \phi_{3/4} - \frac{\varepsilon}{4\sqrt{2}} \frac{\psi_{3+}}{E_1^0 - E_3^0} + \frac{\varepsilon}{4\sqrt{2}} \frac{\psi_{3-}}{E_1^0 - E_3^0}$$

$$\psi_{1/4} = \phi_{1/4} - \frac{\varepsilon}{4\sqrt{2}} \frac{\psi_{3+}}{E_1^0 - E_3^0} - \frac{\varepsilon}{4\sqrt{2}} \frac{\psi_{3-}}{E_1^0 - E_3^0}$$

となる。ただし

$$E_1^0 - E_3^0 = \frac{\hbar^2}{2I} (1^2 - 3^2)$$

であるので

$$\psi_{3/4} = \phi_{3/4} + \frac{2I}{\hbar^2} \frac{\varepsilon}{32\sqrt{2}} (\psi_{3+} - \psi_{3-})$$

$$\psi_{1/4} = \phi_{1/4} + \frac{2I}{\hbar^2} \frac{\varepsilon}{32\sqrt{2}} (\psi_{3+} + \psi_{3-})$$

(b) 2 次の摂動 energy は

$$E_{3/4}^{(2)} = \frac{\left(\frac{\varepsilon}{4\sqrt{2}}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon}{4\sqrt{2}}\right)^2}{E_1^0 - E_3^0}$$

$$= -\frac{\varepsilon^2}{128} \frac{2I}{\hbar^2}$$

$$E_{1/4}^{(2)} = -\frac{\varepsilon^2}{128} \frac{2I}{\hbar^2}$$

結局 2 次までの補正を入れて、energy は次のようになる。

$$E_{3/4} = \frac{\hbar^2}{2I} + \frac{3\varepsilon}{4} - \frac{\varepsilon^2}{128} \frac{2I}{\hbar^2}$$

$$E_{1/4} = \frac{\hbar^2}{2I} + \frac{\varepsilon}{4} - \frac{\varepsilon^2}{128} \frac{2I}{\hbar^2}$$

☆Exercise 10.2.2

磁場 B が存在する時、電子の受ける相互作用は

$$H' = \mu_B \mathbf{B} \frac{\mathbf{L}}{\hbar}$$

で表される (ただし、ここでは chapter 14 以降で学習する電子スピンや核スピンのことは考えない)。ここで、 \mathbf{L} は軌道角運動量の演算子であり、 μ_B は Bohr magneton と

呼ばれ

$$\mu_B = \frac{e}{2m_e}$$

と定義される。

水素原子の $n=1$ および $n=2$ の状態の energy がこの磁場によりどのように影響を受けるかを一次の摂動論で吟味せよ。ただし、磁場は z 軸方向にかかっていると考えてよい。

【解】:

磁場が z 軸上にかかっているので摂動ハミルトニアンは

$$H' = \frac{\mu_B B_z L_z}{\hbar}$$

となる。

まず $n=1$ の状態、すなわち $1s$ 軌道を考えよう。

$$\psi(1s) = R_{1s}(r)Y_{0,0}(\theta, \phi)$$

であるから、この状態に関する一次の摂動 energy は

$$\begin{aligned}\Delta E_{1s} &= \int \psi(1s) H' \psi(1s) d\tau \\ &= \int R_{1s}(r)^2 r^2 dr \int Y_{0,0}(\theta, \phi) H' \sin\theta d\phi d\theta\end{aligned}$$

であるが、ここで (式(5.3.3)を参照するまでもなく)

$$L_z Y_{0,0}(\theta, \phi) = 0$$

であるので上の積分はゼロであることは明らかである。すなわち

$$\Delta E_{1s} = 0$$

次に $n=2$ の状態を考える。 $n=2$ の状態は $2s$ および 3 つの $2p$ 、都合 4 つの状態が縮退している。従って縮退系への摂動論を適用しなければならない。3 つの $2p$ 軌道 1 は、複素数表示を用いても実数表示の関数を用いてもよいが、ここでは前者をとることにする。すなわち、基底関数として

$$\begin{aligned}\psi(2s) &= R_{2s}(r)Y_{0,0}(\theta, \phi) \\ \psi(2p_{+1}) &= R_{2p}(r)Y_{1,1}(\theta, \phi) \\ \psi(2p_0) &= R_{2p}(r)Y_{1,0}(\theta, \phi) \\ \psi(2p_{-1}) &= R_{2p}(r)Y_{1,-1}(\theta, \phi)\end{aligned}$$

を用いよう。

$$L_z Y_{1,1} = \hbar Y_{1,1}$$

$$L_z Y_{1,0} = 0$$

$$L_z Y_{1,-1} = -\hbar Y_{1,-1}$$

より直ちに

$$H'\psi(2p_{+1}) = \mu_B B_z \psi(2p_{+1})$$

$$H'\psi(2p_0) = 0$$

$$H'\psi(2p_{-1}) = -\mu_B B_z \psi(2p_{-1})$$

また、当然のことながら

$$H'\psi(2s) = 0$$

となる。従って式(10.2.14)に相当する secular determinant は次のようになる。

$$\begin{vmatrix} -E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_B B_z - E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\mu_B B_z - E \end{vmatrix} = 0$$

この secular equation の解として

$$E = 0$$

$$E = 0$$

$$E = \mu_B B_z$$

$$E = -\mu_B B_z$$

が得られる。磁場による energy level の分裂を Zeeman 分裂と言う。

【註】:

上の計算結果をみると、たまたま off diagonal term がすべてゼロであるので、間違っ
て非縮退系の摂動論を適用したとしても正しい解が得られてしまう。しかしこの場
合、たまたま off diagonal term がゼロになったというだけであり、あくまで4次の行
列の対角化が必要である。なお、スピンによる Zeeman 効果を考えなかったのは大き
な手落ちである。Chapter 14 で改めてこの問題を取り扱うことにする。

☆Problem 10.2.1

Exercise 10.2.2 の問題を、 $2p$ の基底関数として実数表示の wavefunction を用いるこ
とによって解いてみよ。結果は Exercise 10.2.2 と同じになるはずである。

☆Problem 10.2.2

水素原子に E の大きさの電場をかけたとき、(a) $n=1$ の基底状態、および(b) $n=2$ の励起状態の energy はどのように変化するかを、一次の摂動論を用いて考察せよ。摂動のハミルトニアン H' は、電場が z 軸にかけられた場合

$$H' = eEz = eEr \cos \theta$$

で与えられる。なお、動径波動関数 R_{nl} を含む積分は

$$\int_0^{\infty} R_{nl} r R_{n'l'} r^2 dr = I(nl \cdot n'l')$$

のような記号で表し、積分值の計算は行わなくてよい。

CHAPTER 11

変分原理

変分原理 (variation theory) は、摂動理論 (perturbation theory) と並んで、Schrödinger equation を近似的に解くもっとも基本的な方法である。この2つの方法さえ理解してしまえば、量子化学の応用面ではまず困ることはない。それほど大事な理論であるからその本質をよく理解しておいてもらいたい。

11.1 変分原理

Schrödinger equationの正しい解が分からない時、1つの近似解とみなせるかもしれないというある関数をまず考え、それを試行関数 (trial function) とする。試行関数をここでは ψ_{trial} と表すことにする。

さて、次式で表される ε をRayleigh ratioと定義する。

$$\varepsilon = \frac{\int \psi_{\text{trial}}^* H \psi_{\text{trial}} d\tau}{\int \psi_{\text{trial}}^* \psi_{\text{trial}} d\tau} \quad (11.1.1)$$

ここで H はHamiltonianである。この ε は単に2つの積分の比であり、Schrödinger equationの解とはなっていないことは勿論であるが、もしも ψ_{trial} がたまたまSchrödinger equationの固有関数と一致していればRayleigh ratioはSchrödinger equationの固有値ということになる。そういうことで、もし仮に正しい固有値が分かっているような場合には、その正しい固有値とRayleigh ratioとを比較することによって、 ψ_{trial} が正しい固有関数にどの位近いのか、ということのおおまかな目安になるだろうとの想像はつくであろう。この目安のつけ方を以下もう少し理論的に扱う。

もちろん、現実の場合には正しい固有関数も正しい固有値も分かっているわけではないわけである。(もし分かっていたら、何も今更近似法で求める必要はない。)しかし、正しいeigenfunctionとeigenvalueが存在することは確かであるので、このeigenvalueをenergyの順に、

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \quad (11.1.2)$$

のように番号付けをすることにする。どうでもいいことではあるが、ここではこの番

号をゼロからつけている. すなわち, E_0 は基底状態 (ground state) についての eigenvalue である. そして, E_0, E_1, \dots の eigenvalue を持つ eigenfunction をそれぞれ ψ_0, ψ_1, \dots としよう. すなわち

$$H\psi_i = E_i\psi_i \quad i = 0, 1, 2, \dots \quad (11.1.3)$$

(本節最後の [coffee break] を参照.) ここで ψ_i はお互いに直交しているとする. (H が Hermitian である限り, その eigenfunction はお互いに直交しているか, または直交するようにとることが可能であることはすでに Section 4.2 で学習した.)

さて, 本章で学習する variation theory とは, 次式で示される式のことである.

変分原理:

$$\varepsilon \geq E_0 \quad \text{for any trial function} \quad (11.1.4)$$

すなわち, どんな trial function についても, その Rayleigh ratio ε は ground state についての正しい eigenvalue よりは小さくならない, ということである. 等号は, trial function が正しい eigenfunction に等しい場合に成り立つ. この式の証明は以下のようなされる.

trial function ψ_{trial} を H の eigenfunction $\{\psi_n\}$ で展開する.

$$\psi_{\text{trial}} = \sum_n c_n \psi_n \quad (11.1.5)$$

さて, 次のような integral を考え, その値を評価してみよう.

$$\begin{aligned} & \int \psi_{\text{trial}}^* (H - E_0) \psi_{\text{trial}} d\tau && \text{[式(11.1.5)を用いて]} \\ &= \sum_n \sum_m c_n^* c_m \int \psi_n^* (H - E_0) \psi_m d\tau && \text{[式(11.1.3)を用いて]} \\ &= \sum_n \sum_m c_n^* c_m (E_m - E_0) \int \psi_n^* \psi_m d\tau && \text{[}\{\psi_n\}\text{の直交性より]} \\ &= \sum_n |c_n|^2 (E_n - E_0) && \text{[式(11.1.2)より]} \\ &\geq 0 && (11.1.6) \end{aligned}$$

すなわち

$$\int \psi_{\text{trial}}^* H \psi_{\text{trial}} d\tau \geq E_0 \int \psi_{\text{trial}}^* \psi_{\text{trial}} d\tau \quad (11.1.7)$$

が得られる。右辺の積分は必ず正であるから、

$$\varepsilon = \frac{\int \psi_{\text{trial}}^* H \psi_{\text{trial}} d\tau}{\int \psi_{\text{trial}}^* \psi_{\text{trial}} d\tau} \geq E_0 \quad (11.1.8)$$

すなわち、variation theoryが証明された。

さて、正しいeigenfunctionが求まらずにある近似解が与えられた時、その近似解が正しいeigenfunctionにどの位近いかわ、すなわち、近似解の確からしさを示す尺度をどう取るかはなかなかむずかしい問題であると言えよう。しかし、通常は、variation theoryに基づき、Rayleigh ratioが真のeigenvalueに近ければ近いほどtrial functionは真のeigenfunctionに近いとみなす。すなわち、Rayleigh ratio ε が小さければ小さいほど真のeigenfunctionへのよい近似解であると考えられる。

variation theoryを適用して近似解を求める一般的な方法は、まずtrial functionをいくつかのparameterを含む形で表しておき、そのparameterを変化させてRayleigh ratioのもっとも小さな点を見出すことを行う。すなわち、それらparameterを p_1, p_2, \dots とすると $\frac{\partial \varepsilon}{\partial p_1} = 0, \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_2} = 0, \dots$ を解いて ε の極小点を見つけることになる。こうして得られたwavefunctionが、有限な数のparameterの範囲内でbestなwavefunctionとみなされるというわけであるが、parameterの選定がいいかどうかの吟味が前もって十分になされていないと、とんでもない解が得られることもあり得るので注意が必要である。

☆Exercise 11.1.1

harmonic oscillatorに関するHamiltonian

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (11.1.9)$$

についての近似解を

$$\psi_{\text{trial}}(x) = N \exp(-\lambda x^2) \quad (11.1.10)$$

とし、 λ を変分parameterとして変分で求めよ。

【解】：

まず式(11.1.10)を規格化するように N を決めておけば、Rayleigh ratioは式(11.1.1)式の分子だけで計算出来るので便利であろう。式(7.4.18)を用いて

$$\frac{1}{N^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-2\lambda x^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{2\lambda}} \quad (11.1.11)$$

となる。従ってtrial functionとしては

$$\psi_{\text{trial}} = \sqrt[4]{\frac{2\lambda}{\pi}} \exp(-\lambda x^2) \quad (11.1.12)$$

従ってRayleigh ratio ε は次のようになる。

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{\text{trial}}^* H \psi_{\text{trial}} dx \\ &= \sqrt{\frac{2\lambda}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\lambda x^2) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right) \exp(-\lambda x^2) dx \\ &= \sqrt{\frac{2\lambda}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\lambda x^2) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} (4\lambda^2 x^2 - 2\lambda) + \frac{1}{2} kx^2 \right] \exp(-\lambda x^2) dx \end{aligned}$$

ここで式(7.4.18)および式(7.4.21)を用い、

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \lambda + \frac{k}{8\lambda} \quad (11.1.13)$$

を得る。これの極小値を求める。

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \lambda} = \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{k}{8\lambda^2} = 0$$

より

$$\lambda = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{mk}}{\hbar} \quad (11.1.14)$$

を得る。従ってRayleigh ratioは

$$\varepsilon = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{h\nu}{2} \quad (11.1.15)$$

ただしここで式(7.1.4)を用いている。trial functionは式(11.1.14)を式(11.1.12)に代入することにより

$$\begin{aligned} \psi_{\text{trial}} &= \frac{\sqrt[4]{mk}}{\sqrt{\hbar\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{\sqrt{mk} x^2}{\hbar}\right) \\ &= \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) \end{aligned} \quad (11.1.16)$$

を得る。ここで β に関する(7.2.2)式および ξ に関する(7.2.4)式を用いている。

式(11.1.16)をみると、これはChapter 7で求めたground stateのwavefunction ((7.4.12)

で $n=1$ とおいたもの) そのものとなっている。これは、たまたま、最初に選んだ trial function 式(11.1.10)が関数形として良すぎたために、近似解のつもりが真の解に一致したにすぎない。一般にはこんなにうまくはいかないのが普通である。しかし、もう1つだけうまくいく例を次に示そう。

☆Exercise 11.1.2

水素原子の基底状態の wavefunction を variation theory で求めよ。
trial function としては

$$\psi_{\text{trial}} = N \exp(-\lambda r) \quad (11.1.17)$$

を用いよ。ここで N は normalization factor.

【注】:

水素原子の wavefunction はすでに正確な解を Chapter 9 で求めており、ground state については、上のように r の指数関数の形になることが分かっている。(表 9.7.1) 従って、variation theory を用いて、はたして変分 parameter λ が正しく求まるかどうかに興味のあるところである。

【解】:

まず trial function を normalize しておこう。

$$\begin{aligned} \frac{1}{N^2} &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^\infty \exp(-2\lambda r) r^2 dr \\ &= \frac{\pi}{\lambda^3} \end{aligned} \quad (11.1.18)$$

従って

$$\psi_{\text{trial}} = \sqrt{\frac{\lambda^3}{\pi}} \exp(-\lambda r) \quad (11.1.19)$$

Hamiltonian は式(9.1.5)で与えられている。

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (11.1.20)$$

これらの式を用いて Rayleigh ratio を計算するわけであるが、例えば

$$\begin{aligned} \int \psi_{\text{trial}}^* \frac{1}{r} \psi_{\text{trial}} d\tau &= \lambda \\ \int \psi_{\text{trial}}^* \nabla^2 \psi_{\text{trial}} d\tau &= -\lambda^2 \end{aligned}$$

などを用い, (こうなることを確かめよ!) 最終的に次式を得る.

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2\mu} \lambda^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \lambda \quad (11.1.21)$$

この極値は $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \lambda} = 0$ より

$$\varepsilon = \frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \frac{e^4 \mu}{2\hbar^2} \quad (11.1.22)$$

ここでBohr radius a_0 にreduced massの補正をした a_0' [(9.3.24)式]

$$a_0' = 4\pi\varepsilon_0 \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$$

を用いると

$$\lambda = \frac{1}{a_0'} \quad (11.1.23)$$

という結果が得られる. 従って

$$\psi_{\text{trial}} = \frac{1}{\sqrt{a_0'^3} \pi} \exp\left(-\frac{r}{a_0'}\right) \quad (11.1.24)$$

となる. この結果は, 表9.7.1に与えられている ψ_{1s} のwavefunctionそのものである.

☆Exercise 11.1.3

大きさ L の井戸型ポテンシャルのground stateのeigenfunctionおよびeigenvalueは

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi x}{L} \quad (11.1.25)$$

$$E = \frac{\hbar^2}{8mL^2} \quad (11.1.26)$$

となることをすでにSection 6.2で学習した [式(6.2.12)および式(6.2.7)]. ここではその解を知らないとして, いくつかのtrial functionを考えvariation theoryによりその妥当性を吟味してみよう.

Schrödinger equationを解かなくとも, 境界条件より, wavefunctionは $x=0$ および $x=L$ においてゼロにならなければならないこと, また, ground stateであるから $x = \frac{L}{2}$ について対称でなければならないことは今までの学習から想像がつくであろう. そこで, この2つの要請を満たすwavefunctionとして次の2つのtrial functionを考えよう.

$$\psi_1(x) = x(L-x) \quad (11.1.27)$$

$$\psi_2(x) = x^2(L-x)^2 \quad (11.1.28)$$

変分法を用いて、この $\psi_1(x)$ 、 $\psi_2(x)$ のいずれがよりよいwavefunctionであるかを吟味せよ。

【解】：

まず $\psi_1(x)$ についてnormalizeしておこう。normalization constantを N_1 として

$$\frac{1}{N_1^2} = \int_0^L x^2(L-x)^2 dx = \frac{L^5}{30}$$

従ってnormalizeされた $\psi_1(x)$ は

$$\psi_1(x) = \sqrt{\frac{30}{L^5}} x(L-x) \quad (11.1.29)$$

同様に $\psi_2(x)$ についてもnormalizeしておこう。

$$\frac{1}{N_2^2} = \int_0^L x^4(L-x)^4 dx = \frac{L^9}{630}$$

従って

$$\psi_2(x) = \sqrt{\frac{630}{L^9}} x^2(L-x)^2 \quad (11.1.30)$$

$\psi_1(x)$ についてのRayleigh ratioを求めてみる。

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \int_0^L \psi_1(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{d^2}{dx^2} \psi_1(x) dx \\ &= \frac{5\hbar^2}{mL^2} \end{aligned} \quad (11.1.31)$$

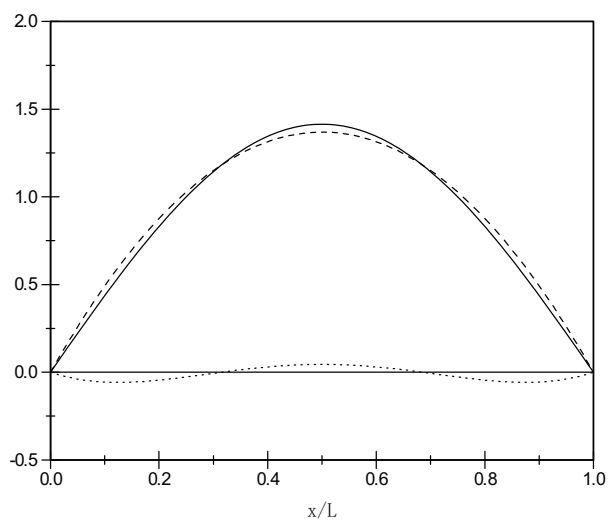
同様に $\psi_2(x)$ についてのRayleigh ratioを求めてみよう。

$$\begin{aligned}\varepsilon_2 &= \int_0^L \psi_2(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{d^2}{dx^2} \psi_2(x) dx \\ &= \frac{6\hbar^2}{mL^2}\end{aligned}\tag{11.1.32}$$

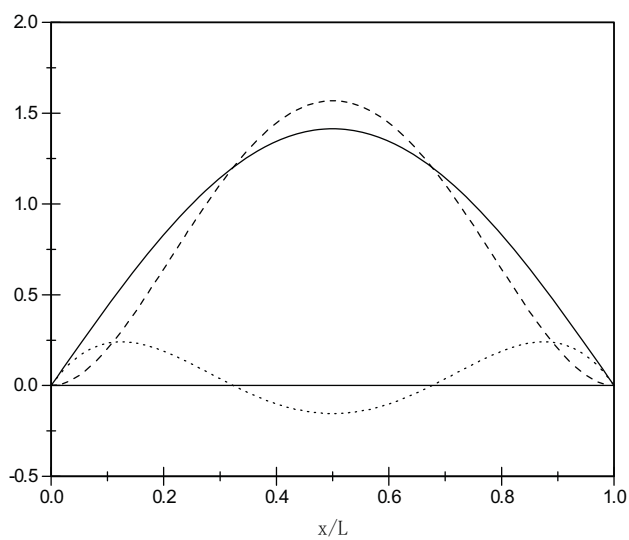
$\psi_1(x)$ および $\psi_2(x)$ についての Rayleigh ratio を比較すると $\psi_1(x)$ についての方が小さい。

そこで、 $\psi_1(x)$ と $\psi_2(x)$ の2つだけで比べるならば $\psi_1(x)$ の方がわずかながら良い wavefunction ということは出来る。ただし、正しい eigenvalue を知らなければ、このように結論して安心していただけるだろうが、ここで求めた2つの Rayleigh ratio を正しい eigenvalue と比べてみると、 ε_1 も ε_2 もどちらもかなり大きいことが分かる。

$\psi_1(x)$ または $\psi_2(x)$ の trial function と正しい eigenfunction $\psi_{\text{exact}}(x)$ との差異をはっきりするために、図11.1.1に $\psi_{\text{exact}}(x)$ 、 $\psi_{\text{trial}}(x)$ 、および $\psi_{\text{exact}}(x) - \psi_{\text{trial}}(x)$ を plot している。この図からも $\psi_1(x)$ の方がやや良い wavefunction ではあるが、どちらも真の wavefunction からはかなりずれていることが分かるであろう。



(a) ψ_{exact} (実線), ψ_1 (破線), $\psi_{\text{exact}} - \psi_1$ (点線)



(b) ψ_{exact} (実線), ψ_2 (破線), $\psi_{\text{exact}} - \psi_2$ (点線)

図 11.1.1 真のeigenfunction ψ_{exact} と trial function ψ_{trial}

(ψ_1 または ψ_2) との比較

☆ Problem 11.1.1

hydrogen-like wavefunctionのground stateのwavefunctionを, trial functionとして

$$\psi = N \exp(-\alpha r^2)$$

という Gaussian functionを選び, variation theoryで求めよ.



[Coffee Break] wavefunctionの番号付け

ここではeigenvalueやeigenfunctionの番号付けを, 式(11.1.2)のようにenergyの低い方から高い方へ0, 1, 2, ... と順番に付けている. この方式は, よくとられるpopularな方法ではあるが, 本講義としては初めての方法である. すなわち, 今までは, eigenvalueやeigenfunctionは何らかの量子数で表されていた. 例えばChapter 6で学習した井戸型potentialの場合 [式(6.2.7)および式(6.2.12)] E や ψ は n という量子数で定義され, n は1, 2, ... という正の整数に限られていた. Chapter 7の調和振動子でも [式(7.3.15)および式(7.4.10)または式(7.4.12)] E や ψ は量子数 n で規定され, この場合 n は0, 1, 2, ... と, ゼロからはじまる正の整数であった. また, Section 8.1で学習した円周上の自由粒子では, 量子数 m は0, ± 1 , ± 2 , ... とゼロを含み, かつ正, 負の整数であった. [式(8.2.8)および式(8.2.7)]球表面上の自由量子では量子数 j は0, 1, 2, ... というゼロを含む正の整数. 更にChapter 9で学習した水素原子の場合 [式(9.3.22)および表9.7.1] には量子数 n は1から始まる正の整数であった. このように, いずれの場合も, E や ψ はある決まった方法により定義された量子数で規定されていた. それを各自の好みで変えることは出来ない. 例えば, ある人が「harmonic oscillatorの E や ψ が0からはじまるのはどうもいやだ. 水素原子などと同じように1から始まるようにしたい」といって, E_n や ψ_n を表す式で従来 n とおいていたものを $n-1$ に置き換えること

は理論的には不可能ではない. しかし, 長い間の習慣として, harmonic oscillatorの量子数はゼロから始まることになっているわけで, それを個人の趣味でそう簡単に習慣と異なる方法をとっていいものとは思えない. そんなことをされたら, いたずらに混乱が大きくなるばかりで多くの人達が迷惑を被るであろう.

このことは, buildingの階の数え方のことを考えてみれば分かるであろう. 日本の1階は, アメリカではfirst floor, イギリス (およびヨーロッパの多くの国) ではground floorと言う. 日本の2階はアメリカではsecond floor, イギリス (およびヨーロッパの多くの国) ではfirst floorと言う. 日本やアメリカの方式とイギリスの方式とが異なる

ことはあまりいいことではないかも知れないが、人々はその違いのことを良く知っているからたいした混乱はない。しかし、日本で、あるbuildingの持主が、自分は日米の方法よりもイギリス流が好きだからという理由で、1階のことを基底階とかゼロ階といい、2階のことを1階という風に名付け、部屋番号やエレベーターの表示をそうしてしまったら、多分法律上は何の問題もないのだろうが、やはり混乱は避けられないであろう。量子数の習慣を簡単に変えられないのも似たようなことである。

このような、長い歴史に基づいた習慣がある方法とは異なり、式(11.1.2)の番号付けについては、それほど深い意味があるわけではない。番号付けをエネルギーの順に0, 1, 2, ... としたのはこのlecture noteの便宜上そうしたものであり、誰かが1から始まる整数で番号を付けたとしても大した混乱は起らない。もっとも基底状態を0, 励起状態を1, 2, ... と番号付けを行う習慣、すなわちイギリス流の階の呼び方によって状態の番号付けをする方式は、現在、日米を含め、世界中でほぼ定着しつつあるように思える。

11.2 線形変分原理 (Rayleigh-Ritzの方法)

trial function ψ_{trial} を、ある限られた数のwavefunction (basis functionと言われる) の組, $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ (basis setと言われる) のlinear combinationとして表すことを考える。すなわち

$$\psi_{\text{trial}} = \sum_{i=1}^n c_i \psi_i \quad (11.2.1)$$

ここでbasis function $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ は、ある定まった関数形をしていて、この中には変分parameterは含まれていない。また、それらは一般にはorthonormalではない。

このtrial functionについて c_i ($i=1, 2, \dots, n$) を変分parameterとするvariation theoryをlinear variation theoryという。すなわち、Rayleigh ratio ε が最小になるような c_i の組を選ぶことにする。上述したように ψ_i は不変である。

$$\varepsilon = \frac{\int \psi_{\text{trial}}^* H \psi_{\text{trial}} d\tau}{\int \psi_{\text{trial}}^* \psi_{\text{trial}} d\tau} \quad (11.2.2)$$

に式(11.2.1)を代入すると次式のようにになる.

$$\varepsilon = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij}} \quad (11.2.3)$$

ここで

$$H_{ij} = \int \psi_i^* H \psi_j d\tau \quad (11.2.4)$$

$$S_{ij} = \int \psi_i^* \psi_j d\tau \quad (11.2.5)$$

とおいた. 式(11.2.3)より

$$\varepsilon \sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij} = \sum_i \sum_j c_i^* c_j H_{ij} \quad (11.2.6)$$

両辺を c_k^* で微分する.

$$\varepsilon \sum_j c_j S_{kj} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_k^*} \sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij} = \sum_j c_j H_{kj} \quad (11.2.7)$$

変分原理より

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_k^*} = 0 \quad (11.2.8)$$

となるように c_1, c_2, \dots を選ぶことになる. (11.2.8)を式(11.2.7)に代入し,

$$\sum_j c_j (H_{kj} - \varepsilon S_{kj}) = 0 \quad (11.2.9)$$

という連立方程式が得られる. 念のため, 式(11.2.9)を具体的に書き下ろすと, 次のようになる.

$$\begin{aligned} (H_{11} - \varepsilon S_{11})c_1 + (H_{12} - \varepsilon S_{12})c_2 + \dots + (H_{1n} - \varepsilon S_{1n})c_n &= 0 \\ (H_{21} - \varepsilon S_{21})c_1 + (H_{22} - \varepsilon S_{22})c_2 + \dots + (H_{2n} - \varepsilon S_{2n})c_n &= 0 \\ \dots & \\ \dots & \\ (H_{n1} - \varepsilon S_{n1})c_1 + (H_{n2} - \varepsilon S_{n2})c_2 + \dots + (H_{nn} - \varepsilon S_{nn})c_n &= 0 \end{aligned} \quad (11.2.10)$$

このような連立方程式から ε を求めるには, すでにSection 4.4やSection 10.2で学習したように, 以下に示すsecular equationの解を求めればよい. すなわち

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon S_{11} & H_{12} - \varepsilon S_{12} & \dots & H_{1n} - \varepsilon S_{1n} \\ H_{21} - \varepsilon S_{21} & H_{22} - \varepsilon S_{22} & \dots & H_{2n} - \varepsilon S_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - \varepsilon S_{n1} & H_{n2} - \varepsilon S_{n2} & \dots & H_{nn} - \varepsilon S_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (11.2.11)$$

これは ε に関して n 次方程式となる。 n が3以上の場合の根は、因数分解が出来なければ簡単には求まらないかもしれないが、数値計算等でとにかく根を求めることは可能である。更に H がHermitianである限り、 n 個の解はすべて実数となるわけである。この n 個の実数解のうち、最小の ε が、もっともよい近似解となる。

ε が求まったら、その ε を式(11.2.10)に代入して係数 c_1, c_2, \dots, c_n を求めることになる。 n 個の方程式があり、未知数が n 個であるから解は得られそうに思えるが、実は式(11.2.10)の n 個の方程式は互いに独立ではなく、独立なのは $n-1$ 個しかない。そこでもう1つ方程式が必要で、通常はnormalization conditionを用いる。式(11.2.1)がnormalizeされるという条件、すなわち

$$\int \psi_{\text{trial}}^* \psi_{\text{trial}} d\tau = 1 \quad (11.2.12)$$

より

$$\sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij} = 1 \quad (11.2.13)$$

が必要条件となる。上述したように、basis functionは一般にはお互いにorthonormalではないので、 $S_{ij} = \delta_{ij}$ のようにはならないことに注意したい。もちろん、basis function自体をnormalizeしておけば S_{ij} の対角項については $S_{ii} = 1$ とおいていいことになる。

☆Problem 11.2.1

Exercise 11.1.3で、井戸型ポテンシャルのground stateの解として、2つのtrial functionについて吟味した。すなわち、normalizeされたtrial function式(11.1.29)および式(11.1.30)

$$\psi_1(x) = \sqrt{\frac{30}{L^3}} x(L-x)$$

$$\psi_2(x) = \sqrt{\frac{630}{L^9}} x^2(L-x)^2$$

の2つを考えたわけであるが、そのいずれについてのRayleigh ratioも正しいeigenfunctionよりはかなり大きい、すなわち2つともそれほどいい近似ではないことが分かった。

本Problemでは、 $\psi_1(x)$ と $\psi_2(x)$ の linear combination として trial function を表し、もっともよい近似解を求めてみよ。更に、図11.1.1のような図を描いて、Exercise 11.1.3の結果と比較せよ。

☆Problem 11.2.2

底が斜めになっている一次元の井戸型potentialの中の粒子を考える。すなわち，potentialは

$$V(x) = \frac{V}{L}x \quad (0 \leq x \leq L)$$

この系の固有関数に対する試行関数を

$$\psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi x}{L}$$
$$\psi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{2\pi x}{L}$$

の2つの線形結合として、基底状態のエネルギーを線形変分法で求めよ。解を解析的に求めた後、具体的に V を、底の平らな井戸型potentialの基底状態のenergyの10分の1にとりenergyを求めよ。なお、計算を簡単にするために $L=1$ としてよい。



[Coffee Break] basisとbase

式(11.2.1)のように、あるwavefunctionを、何個かのwavefunctionのlinear combinationとして表す時、後者のwavefunctionを基底関数 (basis function) または単に基底 (basis) という言葉で表す。このbasisのことを間違っ**て**baseと言う人がいるが、そういう間違いはみともないので注意してほしい。

語学の立場から見ると、baseもbasisもどちらも何等かの「基礎」という意味に用いられる。では、どう違うのかというと、baseは形のあるものに対して、basisは抽象的なものに用いられる。例えば「この建物の基礎はしっかり作られている」という時の「基礎」は"base"であり、「量子力学の基礎は〇〇年に作られた」という時の「基礎」は"basis"である。

念のため、Webster's New Dictionary of Synonymsからの一部を抜粋して以下に示す。

Base may be applied to the lowest part or bottom of something without strong implication of purpose as a support or prop (the base of a tree) (base of a monument) but more often it implies specific reference to a broad bottom or to a

substructure on which a thing rests or seems to rest for support or by which it is kept upright or stable (the base of a pyramid) (the base of a lamp) (the base of a triangle).

Basis like base may be used in reference to something that underlies and supports or to something that serves as a starting point, but the term is rarely applied to a physical or material thing; thus, one may speak of the base (but not the basis) of a monument, or of the basis (not the base) for a certain belief.

なお、baseという言葉は、化学者にとっては「塩基」という意味でもっともポピュラーに使われることは御承知のとおりである。また、上のWebsterの辞書にも出て来る三角形の「底辺」という意味でbaseという言葉が科学の論文に使われることもあるであろう。しかし、これ以外にはbaseという言葉はほとんど出て来ないのではなかろうか。

これだけ区別がはっきりしているのに、basisのことをbaseと間違えて言うのはどうしてであろうか？ひょっとすると、複数形についての無知がその原因かもしれない。basisの複数形はbasesである。basesという複数形をみて、その単数形をbaseと誤ってしまったのかもしれないが、なんとも悲しい話だ。こういう間違いは、あたかもindicesという複数形の単数形はindiceであると思ったり、analysesという複数形の単数形はanalyseであると勘違い(正しい単数形は、言うまでもなく前者はindex, 後者はanalysis)するのと似たような話でみっともないのでくれぐれも注意してほしい。