

1 量子力学の枠組み

歴史的には量子力学は古典力学を量子化して得られた。系の量子性をあらわすパラメタがプランク定数 $\hbar = h/(2\pi)$ である。与えられた量子系に対し、 $\hbar \rightarrow 0$ の極限をとる¹と古典系になる。「古典化」は(解析は大変だろうけれど)できない操作ではない。

しかし、与えられた勝手な古典系に対して、自然に $\hbar \neq 0$ にして、対応する量子系をもとめよ、というのはどうだい無理な話である²。「量子化」という操作はだから良くない操作である。

また、古典力学は日常の直感にあうが、量子力学は不思議だ、とか言われることがあるが、それもナンセンスだと思う。東アジア人の立場からすれば、西洋の古典力学の世界像を受け入れた時期と、量子力学が建設された時期はほぼ同時なわけで、それから今の我々の時代までの時間的距離は同じだ。西洋人にとっても、ニュートン力学から現在までの時間的距離と、量子力学から現在までの時間的距離はほぼ同じオーダーになった。著名な教科書を書いた当時のひとたち、20世紀前半を生きたひとたちにとっては量子力学の衝撃は大きかったかもしれないが、我々にとってはその必要はない。

というわけで、僕はなるべく量子力学をそれそのものとして議論したいと思う。

1.1 法則

I 系の状態は状態空間 \mathcal{H} のベクトル $|\psi\rangle$ であらわされる。状態空間はエルミート内積付き複素線形空間である。

II 系に対する観測以外の操作(時間発展、回転等)は(反)ユニタリ演算子 U であらわされる。

III 系の観測量は \mathcal{H} のエルミート演算子 A であらわされる。

IV 観測量 A の固有ベクトルを $|i\rangle$, $A|i\rangle = a_i|i\rangle$ とすると、状態 $|\psi\rangle$ において A を観測した際の結果は a_i のうちどれかであり、 a_i が得られる確率は $|\langle i|\psi\rangle|^2$ に比例する。

V 全系が部分系 A と部分系 B からなり、部分系がそれぞれ状態空間 \mathcal{H}_A , \mathcal{H}_B を持つとき、全系の状態空間はテンソル積 $\mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$ である。

ニュートンの運動の法則のように法則の名前、順番等が決まっていればよいのだが、残念。ここでは僕の趣味で I から V にした³。

1.2 法則 I について

エルミート正定値内積付き複素線形空間(でさらによい性質をみたすもの)のことは数学で Hilbert 空間というので、物理では、状態空間のことを単に Hilbert 空間と呼ぶことが多い。その慣習が悪用されて、場の量子論で電磁場を相対論的に扱う際に計算の途上で正定値でない内積をもつ複素線形空間が出てきても Hilbert 空間と呼んだりするが、数学者は怒ると思う。

¹もちろん、 \hbar は次元をもつ量なのでこれは良くない書き方である。考えている状態で、 \hbar と同じ次元をもつ量 S をとってきて、 $\hbar/S \rightarrow 0$ という極限を取るべきである

² $f(\hbar, S)$ という関数があったとして、 $f(0, S)$ のみが与えられていて、 $f(\hbar, S)$ 全体が再現できるわけがない。

³この枠組みが論理的必然かどうかについてはいろいろ研究がある。Kapustin さんの講演 http://www.theory.caltech.edu/~kapustin/QM_colloq.pdf 等参照。

1.3 法則 I、II について

状態 $|\psi\rangle$ と $|\phi\rangle$ に対して、線形結合 $\alpha|\psi\rangle + \beta|\phi\rangle$ に操作 U が行われると、

$$\alpha|\psi\rangle + \beta|\phi\rangle \mapsto U(\alpha|\psi\rangle + \beta|\phi\rangle) = \alpha U|\psi\rangle + \beta U|\phi\rangle \quad (1.1)$$

となり、状態 $|\psi\rangle$ と $|\phi\rangle$ のそれぞれに操作 U を行ったものの線形結合になる。これを重ね合わせの原理というのだと思う。

操作のなかで、時間反転は反ユニタリ変換 $U(\alpha|\psi\rangle) = \bar{\alpha}U|\psi\rangle$ となることが知られているが、この講義では多分でてこないので、以下、反ユニタリの場合は考えないことにする。

1.4 法則 II、III について

A がエルミートなら t を実数として $U(t) = e^{itA}$ はユニタリであって、 $U(s)U(t) = U(s+t)$ をみたす。これは、一つのパラメタ t でパラメタ付けられた系への操作

$$|\psi\rangle \mapsto U(t)|\psi\rangle \quad (1.2)$$

である。

また、逆に、 $U(s)$ が実数 s でパラメタ付けられたユニタリで $U(s)U(t) = U(s+t)$ なら、エルミート演算子 A があって $U(s) = e^{isA}$ である。だから、系の観測量と系に対する連続操作の間に一対一の対応がある。観測量 A にこの関係で対応する操作 $U(t)$ は、「 A を観測する」ではないことに注意。

例えば、時間 t だけ時間発展させる(触らずにそっとしておく)、という操作を $U(t)$ と書くと、 $U(t)U(s) = U(t+s)$ をみたす。時間 s だけほっておいて、さらに時間 t だけほっておくのは、時間 $s+t$ ほっておくのと同じだから。すると、何かエルミート演算子 \underline{H} があって $U(t) = e^{-iHt}$ とかける。状態 $|\psi\rangle$ に対して、時間 t だけ経った状態を $|\psi(t)\rangle = U(t)|\psi\rangle$ と書くと、これから

$$i\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = \underline{H}|\psi(t)\rangle \quad (1.3)$$

これを(時間非依存の) Schrödinger 方程式と呼んで、 \underline{H} を系のハミルトニアンと呼ぶ。観測量 \underline{H} は系のエネルギーである。これから、量子力学の枠組みでは系のエネルギーの自然な単位は [時間] $^{-1}$ であることがわかるが、歴史的にエネルギーは別の単位を持つので、換算のためにエネルギーかける時間の次元をもつプランク定数 $\hbar = h/(2\pi)$ を導入して、 $H = \hbar\underline{H}$ のことをハミルトニアンとよび、シュレーディンガー方程式は

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle \quad (1.4)$$

と書かれる。

1.5 法則 III、IV について

まず固有値が離散的である場合を考えると、エルミート演算子 A の固有ベクトル $|i\rangle$ は正規直交であるように取れる: $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$ 。このとき勝手な状態 $|\psi\rangle$ は $|i\rangle$ で展開できる: $|\psi\rangle = \sum_i c_i|i\rangle$ 。 c_i を読み取るには、左から $\langle i|$ を掛けば、 $c_i = \langle i|\psi\rangle$ 。よって、

$$\psi = \sum_i (\langle i|\psi\rangle)|i\rangle = \sum_i |i\rangle\langle i|\psi\rangle. \quad (1.5)$$

このことを簡単に

$$1 = \sum_i |i\rangle \langle i| \quad (1.6)$$

と書くことが多い。また、

$$A = \sum_i |i\rangle a_i \langle i| \quad (1.7)$$

である。すると、

$$\sum_i |\langle i|\psi\rangle|^2 = \sum_i \langle\psi|i\rangle \langle i|\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle \quad (1.8)$$

なので、 A を測定して固有値 a_i が得られる確率 P_i は

$$P_i = \frac{|\langle i|\psi\rangle|^2}{\langle\psi|\psi\rangle} \quad (1.9)$$

であり、また、測定値の期待値は

$$\langle A \rangle_{|\psi\rangle} = \sum a_i P_i = \sum_i \frac{a_i |\langle i|\psi\rangle|^2}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{\langle\psi|A|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}. \quad (1.10)$$

これから、状態 $|\psi\rangle$ は規格化して $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ としておくのが便利であるが、規格化した二つの状態 $|\psi\rangle$ 、 $|\phi\rangle$ の重ね合わせは通常規格化されていないことに注意。また、 $|\psi\rangle$ が規格化されている場合でも、 $e^{i\theta}|\psi\rangle$ もまた規格化されている。すなわち、一つの状態を考える場合は、状態ベクトル全体の位相には物理的意味はない。しかし、 $|\psi\rangle + |\phi\rangle$ と $|\psi\rangle + e^{i\theta}|\phi\rangle$ には違いがある。これを、状態ベクトルの相対的な位相には意味がある、という。

また、上の式から、操作 U に対して、

$$\langle A \rangle_{U|\psi\rangle} = \langle\psi|U^{-1}AU|\psi\rangle = \langle U^{-1}AU\rangle_{|\psi\rangle} \quad (1.11)$$

であることがわかるから、状態を $|\psi\rangle \mapsto U|\psi\rangle$ と変えて A を測定したと思う代わりに、状態を変えずに観測量を $A \mapsto U^{-1}AU$ と変えて測定したと思ってもよい。

固有値が連続的な場合もある。位置演算子 X の場合は固有ベクトル $|x\rangle$ で $X|x\rangle = x|x\rangle$ なるものはデルタ関数をもちいて直交性 $\langle x|y\rangle = \delta(x-y)$ をみたすように取れ、勝手な状態 ψ は $\int dx \psi(x) |x\rangle$ と積分で書ける。左から $\langle y|$ を掛ければ、 $\psi(x) = \langle x|\psi\rangle$ なので、

$$\psi = \int dx \psi(x) |x\rangle = \int |x\rangle dx \langle x|\psi\rangle \quad (1.12)$$

となる。これは

$$1 = \int |x\rangle dx \langle x| \quad (1.13)$$

とも書ける。 $\psi(x) = \langle x|\psi\rangle$ のことを波動関数という。

Dirac がこの記法を導入したときはまだ $\delta(x)$ は数学的にきちんと定義されていなかった。それと関連して、 $|x\rangle$ は数学的な意味では状態のヒルベルト空間 \mathcal{H} の元では無い。これらの問題は、L. Schwarz が超関数を導入して、また $|x\rangle$ を含むような大きな状態空間を Gelfand が導入して解決されている。というわけで、物理屋としては、数学的に厳密にやる必要はないわけで、あとで数学者がきちんとやってくれると信じていればよい。

1.6 法則 IV、V について

さて、エルミート演算子 A に対応する観測量を観測し、結果が a_i であった場合、系の状態は「収縮」して $|i\rangle$ に移る、と良く言われるが、これはあまり正確でない。なぜなら、観測を行う際には、観測対象の系に、測定器の系を結合させて、測定器の目盛りを我々が読む、ということが必要で、その際、測定器も、我々も、量子力学で記述されるから。僕は悲しいかな観測問題の専門家ではないので、この点は目をつぶって、Feynman の所謂“shut up and calculate”の立場で講義をしようと思う⁴。

この点からもわかるように、部分系が二つ以上あって、合成系を考える、というのは基本的な操作である。部分系 A 、 B に対し状態空間 \mathcal{H}_A 、 \mathcal{H}_B があったとき、合成系の状態空間を指定しないといけない。 \mathcal{H}_A の基底が $|a\rangle_A$ ($a = 1, 2, \dots$) で、 \mathcal{H}_B の基底が $|i\rangle_B$ ($i = 1, 2, \dots$) であった場合⁵、勝手な \mathcal{H}_{A+B} の状態は

$$|\psi\rangle_A = \sum_a c_a |a\rangle_A, \quad |\phi\rangle_B = \sum_i c_i |i\rangle_B \quad (1.14)$$

と書けるが、合成系の状態 $|\Psi\rangle_{A+B}$ は

$$|\Psi\rangle_{A+B} = \sum_{a,i} c_{a,i} |a, i\rangle_{A+B} \quad (1.15)$$

とあらわされる。 $|a, i\rangle_{A+B}$ で張られる線形空間を \mathcal{H}_A と \mathcal{H}_B のテンソル積といい $\mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$ と書く。 $|a, i\rangle_{A+B}$ も $|a\rangle_A \otimes |i\rangle_B$ と書くこともある。もっと一般に、(1.14) の状態のテンソル積を

$$|\psi\rangle_A \otimes |\phi\rangle_B = \sum_{a,i} c_a c_i |a\rangle_A \otimes |i\rangle_B \quad (1.16)$$

と書く。 \mathcal{H}_{A+B} の勝手な元はかならずしもこう書けないことに注意。

X を \mathcal{H}_A に作用する行列とする:

$$X |a\rangle_A = \sum_{a'} X_{A,aa'} |a'\rangle_A. \quad (1.17)$$

このとき、 X は自然に $\mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$ にも作用する:

$$X |a\rangle_A \otimes |i\rangle_B = \sum_{a'} X_{A,aa'} |a'\rangle_A \otimes |i\rangle_B. \quad (1.18)$$

$|a, i\rangle_{A+B}$ の A のところにだけ作用する、と言ってもよい。

\mathcal{H}_A 、 \mathcal{H}_B がそれぞれ時間発展の演算子 $U_A(t) = e^{-\hbar^{-1}itH_A}$ 、 $U_B(t) = e^{-\hbar^{-1}itH_B}$ をもつとする。系が相互作用していないときは、それぞれ勝手に時間発展するので、全系の時間発展の演算子は

$$U_{A+B}(t) = U_A(t)U_B(t) \quad (1.19)$$

である。あからさまに成分をかけば、

$$U_{A+B}(t) |a, i\rangle_{A+B} = \sum_{a,a'} \sum_{i,i'} U_{A,aa'} U_{B,ii'} |a', i'\rangle_{A+B}. \quad (1.20)$$

⁴正しくは、観測対象の系と、測定器の系をあわせた全系のうち、測定器に表示された測定結果が特定の値である状態に移る、というふうに定式化すると良いらしい、清水さんのスライド <http://as2.c.u-tokyo.ac.jp/archive/handai2009.pdf> 等参照。

⁵良くここで下付きの $_{A,B}$ を略して単に $|a\rangle$ 、 $|i\rangle$ と書いてしまっている文献があるが、そうすると $a = 2$ とか $i = 2$ とか代入すると区別がつかなくなってしまう。そういう時は頑張って著者の心を読まないといけない。

同様に、ハミルトニアンに対しては、

$$H_{A+B} = H_A + H_B \quad (1.21)$$

となる。相互作用があると、これに項が加わることになる。

2 簡単な量子系

2.1 一状態系

まず一番簡単なばあいから考えよう。状態空間 \mathcal{H} は一次元で、状態は $|0\rangle$ とその定数倍のみとする。観測量はエルミート演算子だから、単に実数 $A = a$ 。 $|0\rangle$ は固有状態。測定すると確率 1 で a である。操作はユニタリ演算子だから、単に絶対値 1 の複素数 $U = e^{i\theta}$ 。しかし、ひとつの状態ベクトルの位相には意味がない。というわけで、簡単すぎて自明であることがわかった。

2.2 二状態系

次に簡単な場合を考える。 \mathcal{H} は二次元で、 $|1\rangle$ と $|2\rangle$ が正規直交基底だとする。観測量はエルミート演算子だから、

$$\begin{pmatrix} s+z & x-iy \\ x+iy & s-z \end{pmatrix} = s\mathbf{1} + x\sigma_x + y\sigma_y + z\sigma_z \quad (2.1)$$

と書ける。 $s\mathbf{1}$ は全てと交換するから、あまり何もしないので、忘れてよい。よって、観測量は実質三つある。

操作はユニタリ演算子であるが、ちょっと考えれば勝手なユニタリ演算子は

$$U = e^{i\theta} \begin{pmatrix} a & -\bar{b} \\ b & \bar{a} \end{pmatrix}, \quad |a|^2 + |b|^2 = 1 \quad (2.2)$$

と書ける。これも、 $e^{i\theta}$ の部分は状態の全体的な位相を変えるだけであまり何もしないので、忘れてよい。 a, b は複素で二つ、条件 $|a|^2 + |b|^2 = 1$ が実でひとつなので、結局操作は実で三自由度ある。

僕の物理数学 II を受けたひとは、観測量は虚四元数、操作は絶対値 1 の四元数に対応することがわかると思う。ネットに上げてあるノート参照のこと。

以上、頭の中だけの演習問題か、と思うところだが、この世の不思議なところは、この系が実在して、電子のスピンを記述することである。20世紀初頭に量子力学が発見されたときは、古典力学を量子化して理解が進んだので、電子のスピンは驚きだったようだ。スピンを古典系の量子化として記述できなくもないが、上記の結果にくらべて過程は非常に煩雑である。この講義では、むしろ、量子力学の枠組みの中で、一番簡単だが非自明な系として自然にスピンが出てくるという立場をとりたいと思う。最近はこの系は qubit と呼ばれることも多い。

以下、 $|\uparrow\rangle := |1\rangle$, $|\downarrow\rangle := |2\rangle$ をつかうことにする。これらは σ_z の固有状態で、 $|\uparrow\rangle$ が $\sigma_z = +1$ の固有状態、 $|\downarrow\rangle$ が $\sigma_z = -1$ の固有状態である。 σ_z をスピンの z 成分（を $\hbar/2$ で割ったもの）という。さて、 $\sigma(\theta)$ を

$$\sigma(\theta) = \cos \theta \sigma_z + \sin \theta \sigma_x \quad (2.3)$$

とする。 $\sigma(\theta)$ はスピンの $(x, y, z) = (\sin \theta, 0, \cos \theta)$ 方向の成分 (を $\hbar/2$ で割ったもの) である。

練習問題として、 $\sigma(\theta)$ の固有状態、固有値をもとめるのは勉強になる。固有値は ± 1 である。 $\sigma(\theta)$ を $|\uparrow\rangle$ の状態で測定した場合、それぞれの固有値の得られる確率はいくつで、期待値はいくつか?

2.3 二状態系を二つ

三状態系はとばして、二状態系 A と二状態系 B のふたつを考えよう。 \mathcal{H}_A の基底が $|\uparrow\rangle_A, |\downarrow\rangle_A$ 、そして \mathcal{H}_B の基底が $|\uparrow\rangle_B, |\downarrow\rangle_B$ 。このとき、合成系 \mathcal{H}_{A+B} の基底は $|\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$ の四つなので、四状態系になる。

これはスピンが二つ A と B とある系である。スピン A の x, y, z 成分は $\sigma_{x,y,z}^A$ 、スピン B の x, y, z 成分は $\sigma_{x,y,z}^B$ と書く事にすると、例えば σ_x^B は

$$\sigma_x^B |\uparrow\uparrow\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle, \quad \sigma_x^B |\uparrow\downarrow\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle, \quad (2.4)$$

$$\sigma_x^B |\downarrow\uparrow\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle, \quad \sigma_x^B |\downarrow\downarrow\rangle = |\downarrow\uparrow\rangle. \quad (2.5)$$

となる。やったことがなければ、 $\sigma_{x,y,z}^{A,B}$ をそれぞれ 4×4 行列として書いてみると勉強になる。

さて、この系の状態 $|\psi\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle$ を考える。具体的に計算すれば、

$$(\sigma_z^A + \sigma_z^B) |\psi\rangle = 0 \quad (2.6)$$

となっている。これは、この状態において、スピン A の z 成分とスピン B の z 成分を測定すると、かならずその和はゼロになる、ということ。同様に

$$(\sigma_x^A + \sigma_x^B) |\psi\rangle = 0, \quad (\sigma_y^A + \sigma_y^B) |\psi\rangle = 0 \quad (2.7)$$

でもある。これはスピン A とスピン B が何百億光年離れていてもこういうことである、いま粒子の場所の自由度はみていないので。

Einstein-Podolsky-Rosen⁶ はこの事実をもって、量子力学は不完全なんじゃないの、と思った。彼らの議論はこうである (原論文をみればわかるが、彼らは二スピン系でやったのではないが、まあ同じことである。): 状態 $|\psi\rangle$ においては、スピン A が \uparrow でスピン B が \downarrow だと測定前から決まっているものと、スピン A が \downarrow でスピン B が \uparrow だと測定前から決まっているものが混ざっているだけなのではないか?

箱のなかに黒と白の小さなボールがはいっていて、二人が手を突っ込んで一つずつ取り出し、しっかり握っておく。二人が遠くに離れた時点で、片方が手をひらいて白だったら、もう片方は何百光年先にいても、手を開けば黒になっているに決まっている。手を開く前から決まっているはずの何かを、量子力学では見過ごしているのではないか?

しかし、こういうわけにはいかないことは Bell (1964) 以来よくわかっている。これを次の節で三スピン系を例にとってみてみよう。

⁶Einstein, Podolsky, Rosen, “Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete?”, *Phys. Rev.* 47 (1935) 777 (色が変わっている部分は印刷前にクリックすればオンライン版の論文に飛びます、以下同様。)

2.4 三スピン系

スピン A , スピン B , スpin C が三つある系を考える。状態空間 \mathcal{H}_{A+B+C} の基底は

$$|\uparrow\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\uparrow\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\downarrow\rangle \quad (2.8)$$

の八つである。以前と同様、スピン A, B, C のそれぞれ x, y, z 成分に対応するエルミート演算子は $\sigma_{x,y,z}^{A,B,C}$ である。慣れないひとは、がんばって 8×8 行列を書き下してみること。

さて、Greenberger-Horne-Zeilinger (1989)⁷ に従って状態

$$|\Psi\rangle = |\uparrow\uparrow\uparrow\rangle - |\downarrow\downarrow\downarrow\rangle \quad (2.9)$$

を考える。具体的に計算すると、

$$\sigma_x^A \sigma_x^B \sigma_x^C |\Psi\rangle = - |\Psi\rangle, \quad (2.10)$$

$$\sigma_x^A \sigma_y^B \sigma_y^C |\Psi\rangle = + |\Psi\rangle, \quad (2.11)$$

$$\sigma_y^A \sigma_x^B \sigma_y^C |\Psi\rangle = + |\Psi\rangle, \quad (2.12)$$

$$\sigma_y^A \sigma_y^B \sigma_x^C |\Psi\rangle = + |\Psi\rangle. \quad (2.13)$$

であることがわかる。これは、二つ目の式を例にとっていえば、状態 $|\Psi\rangle$ において、 A のスピンの x 成分、 B のスピンの y 成分、 C のスpinの y 成分を測定して (s_x^A, s_y^B, s_y^C) を得たならば、 $s_x^A s_y^B s_y^C = +1$ である、もっと具体的にいえば

$$(s_x^A, s_y^B, s_y^C) = (+1, +1, +1), (+1, -1, -1), (-1, +1, -1), (-1, -1, +1) \quad (2.14)$$

のどれかであるということ。

さて、E-P-R にならって、状態 Ψ は、測定する前から、 A, B, C スpinの x, y, z 成分を測定したら $s_{x,y,z}^{A,B,C} = \pm 1$ のどれが出るか結局は決まっているものの混合に過ぎないのではないか? と考えてみると、すぐに矛盾が生じることがわかる、なぜなら、もしそうだとすると (2.11), (2.12), (2.13) より

$$s_x^A s_y^B s_y^C = s_y^A s_x^B s_y^C = s_y^A s_y^B s_x^C = +1 \quad (2.15)$$

であるから、三つかけあわせて

$$s_x^A s_x^B s_x^C = +1 \quad (2.16)$$

を得るが、(2.10) より

$$s_x^A s_x^B s_x^C = -1 \quad (2.17)$$

だから。

三スピン系を考えなくとも、二スピン系でも $s_{x,y,z}^{A,B}$ の測定前での存在を仮定すると、測定結果に関するある不等式を導くことができ、それは量子力学と矛盾することが知られている。これらの不等式は Bell の不等式と呼ばれる。

二スpin系で不等式を考えると、三スpin系でこのように考えるとどちらがややこしいかわからないが、複合系の練習としてここではまず三スpin系で議論してみた。

⁷原論文は会議の予稿集で手に入れにくい。雑誌に出たのは Greenberger, Horne, Shimony, Zeilinger “Bell’s theorem without inequalities”, Amer. Jour. Phys. 58 (1990) 1131。この Greenberger さんは面白い人のようで、O. W. Greenberg, D. M. Greenberger, T. V. Greenbergest arXiv:hep-ph/9306225 という論文がある。O. W. Greenberg さんは quark の color の概念の発見者のひとりで、思い出話が <https://www.ias.edu/ias-letter/2015/greenberg-color> から読める。三人目の Greenberg さんはおそらく存在しない。

2.5 ニスピン系での不等式の考察

せっかくなのでニスピン系で Bell の不等式の一例を導出してみよう。上で導入した $\sigma(\theta) = (\cos \theta)\sigma_z + (\sin \theta)\sigma_z$ を使って、EPR state $|\psi\rangle = (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$ に対して

$$\langle\psi|\sigma(\theta)_A\sigma(\phi)_B|\psi\rangle = -\cos(\theta - \phi) \quad (2.18)$$

が計算できる。(いい計算練習なので、やってみること!) これは、スピン A で方向 θ のスピンを測定した結果の ± 1 と、スピン B で方向 ϕ のスピンを測定した結果の ± 1 の積の期待値が $-\cos(\theta - \phi)$ ということ。

さて、そこで、スピン A に対しては、 $\sigma(0)_A, \sigma(120^\circ)_A, \sigma(240^\circ)_A$ のどれかを $1/3$ の確率で、スピン B に対して、 $\sigma(0)_B, \sigma(120^\circ)_B, \sigma(240^\circ)_B$ のどれかを $1/3$ の確率で、測定することにする。すると、この測定の期待値は

$$\frac{1}{3} \sum_{\theta=0,120^\circ,240^\circ} \frac{1}{3} \sum_{\phi=0,120^\circ,240^\circ} \langle\psi|\sigma(\theta)_A\sigma(\phi)_B|\psi\rangle = \frac{1}{9} \sum \sum -\cos(\theta - \phi) = 0 \quad (2.19)$$

である。

ここで、古典的にかんがえて、「もしスピン A, B で $\sigma(\theta)$ を測定したときの結果 $s_\theta^{A,B} = \pm 1$ 」が決まっているとしよう。 $\langle\psi|\sigma(\theta)_A\sigma(\theta)_B|\psi\rangle = -1$ から、 $s_\theta^B = -s_\theta^A$ であって、状態 $|\psi\rangle$ は

$$(s_0^A, s_{120^\circ}^A, s_{240^\circ}^A) = (+ + +), (- - -) \quad (2.20)$$

もしくは

$$(s_0^A, s_{120^\circ}^A, s_{240^\circ}^A) = (+ - -), (- + -), (- - +), (- + +), (+ - +), (+ + -) \quad (2.21)$$

に細分される。場合 (2.20) においては、

$$\frac{1}{3} \sum_{\theta=0,120^\circ,240^\circ} \frac{1}{3} \sum_{\phi=0,120^\circ,240^\circ} s_\theta^A s_\phi^B = -1, \quad (2.22)$$

場合 (2.21) においては、

$$\frac{1}{3} \sum_{\theta=0,120^\circ,240^\circ} \frac{1}{3} \sum_{\phi=0,120^\circ,240^\circ} s_\theta^A s_\phi^B = -\frac{1}{9}, \quad (2.23)$$

だから、場合 (2.20) と場合 (2.21) の割合が何にせよ、

$$\frac{1}{3} \sum_{\theta=0,120^\circ,240^\circ} \frac{1}{3} \sum_{\phi=0,120^\circ,240^\circ} s_\theta^A s_\phi^B < -\frac{1}{9} \quad (2.24)$$

であって、量子力学の予言 (2.19) と矛盾することがわかる。

3 一次元調和振動子の復習

3.1 微分方程式による解法

$[x, p] = i\hbar$ を位置、運動量演算子として、ハミルトニアン

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \quad (3.1)$$

を考える。これはシュレーディンガー表示 $p = -i\hbar\partial/\partial x$ を用いるとエルミートの微分方程式になるので、エルミート多項式の知識をつかって解くことができる、というのは先学期の村尾さんの講義ノートにある。

3.2 生成消滅演算子による解法

ここでは、生成消滅演算子を使った解法を復習しておく。

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x + i\sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}}p \quad (3.2)$$

とすると

$$[a, a^\dagger] = 1 \quad (3.3)$$

であり、

$$H = \hbar\omega(a^\dagger a + \frac{1}{2}) \quad (3.4)$$

であることがわかる。

以下、 x, p のことは忘れて、 $[a, a^\dagger] = 1$ だけ使って、 $N := a^\dagger a$ の固有状態を調べよう。まず、勝手な $|\psi\rangle$ に対して、

$$\langle\psi|a^\dagger a|\psi\rangle = |a|\psi\rangle|^2 \geq 0 \quad (3.5)$$

であるから、 N の固有値は非負、また、 $a|\psi\rangle = 0$ なら自動的に ψ は N の固有値 0 の固有状態であることがわかる。一次元のポテンシャル問題を考えているから、最低固有値は一つで、固有ベクトルも定数倍を除いて唯一である。これを $|0\rangle$ と書くことにする。

次に、

$$[N, a] = -a, \quad [N, a^\dagger] = +a^\dagger \quad (3.6)$$

を確認しておく。

さて、 $|\alpha\rangle$ が N の固有値 α の固有状態だとする：

$$N|\alpha\rangle = a^\dagger a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle. \quad (3.7)$$

すると、 $a|\alpha\rangle$ に対して、

$$Na|\alpha\rangle = aN|\alpha\rangle + [N, a]|\alpha\rangle = (\alpha - 1)a|\alpha\rangle \quad (3.8)$$

がわかる。よって、 $a|\alpha\rangle \neq 0$ であれば、 $a|\alpha\rangle$ は固有値 $\alpha - 1$ の固有ベクトルである。

$|\alpha\rangle$ が規格化されているとする： $\langle\alpha|\alpha\rangle = 1$ 。このとき、 $|\alpha - 1\rangle := ca|\alpha\rangle$ が規格化されるように c を決めたいが、

$$|a|\alpha\rangle|^2 = \langle\alpha|a^\dagger a|\alpha\rangle = \alpha \quad (3.9)$$

であるから、 $c = \alpha^{-1/2}$ と取れば良い。同様にして、

$$a|\alpha\rangle = \alpha^{1/2}|\alpha - 1\rangle, \quad a^\dagger|\alpha - 1\rangle = \alpha^{1/2}|\alpha\rangle \quad (3.10)$$

がわかる。

この操作をくりかえすと、 $a^n|\alpha\rangle$ はノンゼロであれば N の固有値 $\alpha - n$ の固有ベクトルである。固有値は非負なので、 n は勝手に大きくなきはできず、 $a^n|\alpha\rangle \neq 0$ だが $a^{n+1}|\alpha\rangle = 0$ となる n がどこにある。すると、上でやったように、 $a^n|\alpha\rangle$ は N の固有値が 0 の固有ベクトルだから、 $\alpha = n$ とわかった。

結局、勝手な規格化された固有状態は

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a^\dagger)^n|0\rangle, \quad N|n\rangle = n|n\rangle \quad (3.11)$$

のどれかであることがわかった、ただし n は非負整数。これより、もとのハミルトニアンの固有値は

$$H |n\rangle = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) |n\rangle \quad (3.12)$$

となる。

a^\dagger, a は n を ± 1 するので、生成演算子 (creation operator)、消滅演算子 (annihilation⁸ operator) という。

3.3 古典力学との対応

古典的には、調和振動子は x, p のなす相空間の

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \quad (3.13)$$

で与えられる楕円軌道上をうごく。この楕円軌道内の面積は

$$\pi\sqrt{2mE}\sqrt{2E/(m\omega^2)} = 2\pi E/\omega \quad (3.14)$$

である。ボーア・ゾンマーフェルトの量子化条件のひとつの言い方は、相空間の面積 \hbar ごとに量子力学的状態がひとつある、ということだから、あたえられたエネルギー E 以下の量子状態の数 n は

$$n \sim \frac{2\pi E}{\hbar\omega} = \frac{E}{\hbar\omega} \quad (3.15)$$

いいかえれば $E \sim n\hbar\omega$ ということになる。

また、最低エネルギー状態 $|0\rangle$ では

$$(\Delta x)^2 (\Delta p)^2 = \langle 0 | x^2 | 0 \rangle \langle 0 | p^2 | 0 \rangle = |\langle 0 | xp | 0 \rangle|^2 = |\langle 0 | \frac{1}{2}(xp - px) | 0 \rangle|^2 = |\frac{\hbar}{2}|^2 \quad (3.16)$$

で不確定性が最小になっているのであった。量子状態のサイズは \hbar なのだから、

$$\text{量子状態のサイズ} \sim 2\pi\Delta x\Delta p \quad (3.17)$$

と思うのが適切だということがわかった。

4 角運動量と回転

4.1 角運動量演算子

古典的な点粒子の角運動量は

$$L_x = yp_z - zp_y, \quad L_y = zp_x - xp_z, \quad L_z = xp_y - yp_x \quad (4.1)$$

だった。量子力学的にも、点粒子の角運動量は上式において x, y, z および p_x, p_y, p_z を演算子として思ったものだと定義しよう。ここで、 y と p_z は交換する: $yp_z = p_z y$ なので、量子化する際の演算子の順序の問題は無い。 $L_{x,y,z}$ の交換関係は

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z, \quad [L_y, L_z] = i\hbar L_x, \quad [L_z, L_x] = i\hbar L_y \quad (4.2)$$

⁸英語発音では annihilate は [ənɪhilɪteɪt] で h は発音されないのに注意。まあ、国際会議とか出でても、英語が母語でない人で h を発音している人は多いですが。

となる。また、 $L_{x,y,z}^\dagger = L_{x,y,z}$ に注意。

$\ell_{x,y,z} := \hbar^{-1} L_{x,y,z}$ と定義すると

$$\ell_x = -i(y\partial_z - z\partial_y), \quad \ell_y = -i(z\partial_x - x\partial_z), \quad \ell_z = -i(x\partial_y - y\partial_x), \quad (4.3)$$

であって

$$[\ell_x, \ell_y] = i\ell_z, \quad [\ell_y, \ell_z] = i\ell_x, \quad [\ell_z, \ell_x] = i\ell_y \quad (4.4)$$

を満たす。角運動量の次元は \hbar の次元と同じなので、それを基準に測ると無次元になるということ。ここで問題: 1 kg のものを 1m/s で軸から 1m 先で動かした。角運動量は無次元化していくつか?

二状態系の観測量は $\sigma_{x,y,z}$ だったが、

$$\ell_{x,y,z} := \frac{1}{2}\sigma_{x,y,z} \quad (4.5)$$

とすると上記の交換関係をみたすことがわかる。 $\sigma_{x,y,z}$ の固有値は ± 1 だったから、 $L_{x,y,z} := \hbar\ell_{x,y,z}$ の固有値は $\pm\hbar/2$ である。

ここで、1.4 節でみた、法則 II と法則 III の関係について思い出すと、観測量である $\ell_{x,y,z}$ は、指数関数をとることで、系に対する操作にも対応する。たとえば、 $e^{i\theta\ell_z}$ を考えると、

$$e^{i\theta\ell_z}x = (\cos\theta)x - (\sin\theta)y, \quad e^{i\theta\ell_z}y = (\sin\theta)x + (\cos\theta)y, \quad e^{i\theta\ell_z}z = z \quad (4.6)$$

となるので、 z 軸まわりの θ だけの回転を行うことがわかる。これを、角運動量は回転の生成子である、という。

さて、ハミルトニアン H が z 軸まわりの回転 $e^{i\theta\ell_z}$ で不变であるとする:

$$e^{i\theta\ell_z}He^{-i\theta\ell_z} = H. \quad (4.7)$$

θ の一次の微分をとって、

$$[\ell_z, H] = 0. \quad (4.8)$$

これより、逆に、

$$e^{itH/\hbar}\ell_z e^{-itH/\hbar} = \ell_z. \quad (4.9)$$

がわかる。これは、ある時刻で量子状態 $|\psi\rangle$ が ℓ_z の固有状態

$$\ell_z|\psi\rangle = m|\psi\rangle \quad (4.10)$$

であったとき、 t だけ時間がたったのちの量子状態 $|\psi(t)\rangle = e^{-itH/\hbar}\psi$ が

$$\ell_z|\psi(t)\rangle = m|\psi(t)\rangle \quad (4.11)$$

をみたすことを意味する。すなわち、「ハミルトニアンが回転で不变である」と「角運動量は時間発展で不变である」ということがわかった。

もっと一般に、観測量 A に対応する操作が U_A 、観測量 B に対応する操作が U_B であるとき、「観測量 A が操作 U_B で不变である」なら「観測量 B は操作 U_A で不变である」ということが同様の議論でわかる。これは重要なことで何度も出てくる。

4.2 角運動量演算子の表現

一般に、物理系の角運動量（を \hbar を単位にしたものの）はエルミート演算子 $\ell_{x,y,z}$ で

$$[\ell_x, \ell_y] = i\ell_z, \quad [\ell_y, \ell_z] = i\ell_x, \quad [\ell_z, \ell_x] = i\ell_y \quad (4.12)$$

をみたすもので表される。この条件だけから、何が言えるかを考えよう。

4.2.1 $\vec{\ell}^2$ は非負。

まず、

$$\vec{\ell}^2 := \ell_x^2 + \ell_y^2 + \ell_z^2 \quad (4.13)$$

とする。これはエルミートであり、

$$\langle \psi | \vec{\ell}^2 | \psi \rangle = \sum_{a=x,y,z} |\ell_a | \psi \rangle|^2 \geq 0 \quad (4.14)$$

より、 $\vec{\ell}^2$ の固有値は非負。この非負固有値を $j(j+1)$ と書くのが標準的である: $\vec{\ell}^2 | \psi \rangle = j(j+1) | \psi \rangle$ 。ただし、 j は非負にとる。 j を角運動量の大きさと呼ぶ。なぜ $\vec{\ell}^2$ の固有値を j^2 もしくは ℓ^2 と書かないかはすぐにわかる。

4.2.2 $\ell_{x,y,z}$ は角運動量の大きさ j を変えない。

また、上記交換関係より、

$$[\ell_x, \vec{\ell}^2] = [\ell_y, \vec{\ell}^2] = [\ell_z, \vec{\ell}^2] = 0 \quad (4.15)$$

となる。これより、部分空間 \mathcal{H}_j を、 $\vec{\ell}^2$ が固有値 $j(j+1)$ をとるベクトル全体とすると、 $\ell_{x,y,z}$ は \mathcal{H}_j を \mathcal{H}_j にうつす。

4.2.3 j を固定すると ℓ_z の固有値 m の絶対値には上限がある。

\mathcal{H}_j から ℓ_z の固有状態 $\ell_z | m \rangle = m | m \rangle$ を取る。

$$j(j+1) = \langle m | \vec{\ell}^2 | m \rangle \geq \langle m | \ell_z^2 | m \rangle = m^2 \quad (4.16)$$

より ℓ_z の固有値の絶対値 $|m|$ には上限がある。

4.2.4 $\ell_{\pm} := \ell_x \pm i\ell_y$ は ℓ_z の固有値を ± 1 する。

さて、 $\ell_+ = \ell_x + i\ell_y$ および $\ell_- = \ell_+^\dagger = \ell_x - i\ell_y$ を定義すると、

$$[\ell_+, \ell_-] = 2\ell_z, \quad [\ell_z, \ell_+] = \ell_+, \quad [\ell_z, \ell_-] = -\ell_- \quad (4.17)$$

となるから、調和振動子のときと同様、

$$\ell_z(\ell_+ | m \rangle) = (m+1) \ell_+ | m \rangle, \quad \ell_z(\ell_- | m \rangle) = (m-1) \ell_- | m \rangle \quad (4.18)$$

となる。

これより、 $(\ell_+)^n |m\rangle$ はノンゼロであれば ℓ_z の固有値 $m+n$ の固有ベクトル、 $(\ell_-)^n |m\rangle$ はノンゼロであれば ℓ_z の固有値 $m-n$ の固有ベクトル。 ℓ_z の固有値の絶対値には上限があったから、 $(\ell_+)^n |m\rangle \neq 0$ だが $(\ell_+)^{n+1} |m\rangle = 0$ であるような n がある。同様に、 $(\ell_-)^{n'} |m\rangle \neq 0$ だが $(\ell_-)^{n'+1} |m\rangle = 0$ であるような n' がある。

4.2.5 ℓ_{\pm} を可能な限り掛けることにより、角運動量の大きさ j は半整数であることがわかる。

そこで、 $|+\rangle := (\ell_+)^n |m\rangle$ について考えると、 $\ell_+ |+\rangle = 0$ である。 $|+\rangle$ は構成より ℓ_z の固有ベクトルなので、固有値を $m_{\max} := m+n$ と書く。一般に

$$\vec{\ell}^2 = \ell_- \ell_+ + \ell_z + \ell_z^2 \quad (4.19)$$

であるので、これを $\langle +|, |+\rangle$ で挟んで、

$$j(j+1) = m_{\max}(m_{\max}+1) \quad (4.20)$$

である。よって、 $m_{\max} = j$ もしくは $-1-j$ 。同様に、 $|-\rangle := (\ell_-)^{n'} |m\rangle$ について考えると、 $\ell_- |-\rangle = 0$ であって、 $|-\rangle$ における ℓ_z の固有値を $m_{\min} := m-n'$ と書くと、一般に

$$\vec{\ell}^2 = \ell_+ \ell_- - \ell_z + \ell_z^2 \quad (4.21)$$

であるので、これを $\langle -|, |-\rangle$ で挟んで、

$$j(j+1) = m_{\min}(m_{\min}+1) \quad (4.22)$$

となる。よって、 $m_{\min} = -j$ もしくは $1+j$ 。

構成より、 $m_{\min} \leq m_{\max}$ なので、 $m_{\max} = j$, $m_{\min} = -j$ とわかった。また、 $j = m+n$, $-j = m-n'$ なので、 $2j = n+n'$ 、より j は非負の整数か半整数であることがわかった。

4.2.6 角運動量の大きさ j を固定すると、 ℓ_{\pm} の作用は決まってしまう。

そこで、角運動量の大きさ j を非負の整数もしくは半整数とする。 $\ell_z |j\rangle = j |j\rangle$ なる ℓ_z の固有ベクトルがある。 $|j-n\rangle \propto (\ell_-)^n |\ell\rangle$ は ℓ_z の固有値 $j-n$ の固有ベクトルで、 n は 0 から $2j$ まで許され、 $n = 2j+1$ にするとベクトルがゼロになってしまふ。 $(\ell_-)^n |j\rangle$ を規格化したものを $|j-n\rangle$ と書く。 ℓ_{\pm} の作用を決定してしまおう。まず、

$$\ell_+ |m\rangle = c |m+1\rangle \quad (4.23)$$

であるが、

$$|\ell_+ |m\rangle|^2 = \langle m | \ell_- \ell_+ |m\rangle = \langle m | \left(\vec{\ell}^2 - \ell_z(\ell_z + 1) \right) |m\rangle = j(j+1) - m(m+1) = (j-m)(j+m+1) \quad (4.24)$$

なので、 $c = \sqrt{(j-m)(j+m+1)}$ としてよい。 ℓ_- についても同様に計算できて、

$$\ell_{\pm} |m\rangle = \sqrt{(j \mp m)(j \pm m+1)} |m \pm 1\rangle, \quad (4.25)$$

がわかった。

ℓ_{\pm} がきまれば $\ell_{x,y}$ がきまるので、これより、勝手な非負(半)整数の角運動量の大きさ j について、 $\ell_{x,y,z}$ の作用が矛盾なく定義できることもわかった。

4.2.7 まとめ

まとめると、 $\ell_{x,y,z}$ は、 $\vec{\ell}^2 = j(j+1)$ なる非負(半)整数 j を指定して、角運動量の大きさを決めるに、 ℓ_z が $m = -j, -j+1, \dots, j$ までの $2j+1$ 種類を取る、ということがわかった。

具体的に $j = 0, 1/2, 1$ の場合について、 $\ell_{x,y,z}$ を $(2j+1) \times (2j+1)$ 行列として書き下してみると、勉強になる。

さて、4.1 でやったように、 $e^{i\theta\ell_z}$ は z 軸まわりの θ だけの回転である。 j を固定したときに、 2π だけ z 軸まわりに回転するとどうなるか考える：

$$e^{2\pi i\ell_z} |m\rangle = e^{2\pi im} |m\rangle = (-1)^{2j} |m\rangle \quad (4.26)$$

ここで、 m は j が半整数なら半整数、 j が整数なら整数であることをつかった。これより、角運動量の大きさ j が整数なら状態 ψ は 360° 回転でもとに戻るが、角運動量の大きさが半整数なら状態 ψ は 360° 回転すると符号が -1 だけつくことがわかった。

360° 回転がすこしだけ非自明になるのは不思議であるが、1 章でやったように、状態ベクトルの全体の位相は物理的にはあまり意味がないので、符号が -1 についてもそれほど何も起きない。のちに同種粒子について学ぶ際、ボゾン、フェルミオンという区別を習うが、特殊相対性理論と量子力学を使うと、 j が整数だとボゾン、 j が半整数だとフェルミオンであることが示せる。これを、スピン統計性の定理という。

4.3 角運動量演算子と球面調和関数

先学期の球面調和関数の議論を覚えているひとは、なんだか似ていると思っただろう。そこでは、単位球面上の関数 $f(\theta, \phi)$ で、角度方向のラプラシアン

$$\Delta_{S^2} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{(\sin \theta)^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (4.27)$$

の固有関数をもとめたが、固有値は ℓ を非負の整数として

$$\Delta = -\ell(\ell+1) \quad (4.28)$$

であり、固有関数は

$$Y_{\ell,m} \propto e^{im\phi} P_l^{(m)}(\cos \theta) \quad (4.29)$$

ただし $m = -\ell, -\ell+1, \dots, +\ell$ 、 $P_l^{(m)}$ はルジャンドル陪関数だった。前節の結果と比較すると、 ℓ は半整数は許されず、整数に限ること。

なぜだろうか。式 (4.3) で角運動量演算子 $\ell_{x,y,z}$ を x, y, z の微分演算子として書いた。それを用いて $\vec{\ell}^2$ を頑張って計算して、極座標であらわすと、

$$\vec{\ell}^2 = -\Delta_{S^2} \quad (4.30)$$

となる。(がんばってやってみること。) また、

$$\ell_z = -i\partial_\phi, \quad \ell_+ = e^{i\phi}(\partial_\theta + i \cot \theta \partial_\phi), \quad \ell_- = e^{-i\phi}(-\partial_\theta + i \cot \theta \partial_\phi). \quad (4.31)$$

である。だから、 $Y_{\ell,m}$ は $\vec{\ell}^2$ の固有値が $\ell(\ell+1)$ で、 ℓ_z の固有値が m な固有状態である。これまでの解析から、

$$\ell_\pm Y_{\ell,m} \propto Y_{\ell,m\pm 1} \quad (4.32)$$

であるはずだが、これはルジャンドル陪関数の性質をつかって確認できる。

球面上の関数 $\psi(\theta, \phi)$ のなすベクトル空間 $\mathcal{H}_{\text{球面}}$ が状態空間であるような量子力学系を考える。当然、この状態空間では、 360° 回転は $+1$ 倍を出し、 -1 倍を出さないことに注意しておく。前節の一般論より、 $\mathcal{H}_{\text{球面}}$ は $\vec{\ell}^2 = -\Delta_{S^2}$ の固有状態に分解して、その固有値は $j(j+1)$ と書けるが、前節のおしまいの段落で、 j が整数か半整数かに応じて、 360° 回転が波動関数の $+1$ 倍になるか -1 倍になるかが決まることを述べた。よって、 j は必ず整数になる。

結局、球面調和関数の解析は、 $\mathcal{H}_{\text{球面}}$ の基底として、 $\vec{\ell}^2, l_z$ の固有状態 $|\ell, m\rangle$ ただし $\ell = 0, 1, 2, \dots, m = -\ell, -\ell+1, \dots, +\ell$ というものを取れるということを言っている。ここで、勝手な非負整数 ℓ に対し、角運動量の大きさ ℓ の状態がちょうど 1 セットあらわれていることに注意。一般論だけでは、角運動量の大きさ ℓ, l_z の固有値 $m = \ell$ の状態は何もないかもしれないし、2 個以上あるかもしれないが、球面上の波動関数の中には、ちょうど 1 個だけ出てくるのである。

すこし言い方をかえると、3 次元空間の波動関数の基底は $|\vec{x}\rangle$ が張っていたが、動径方向と角度方向の座標をもちいて $|r, \theta, \phi\rangle$ を使うこともでき、さらに、 θ, ϕ 方向は球面調和関数を用いて $|r, \ell, m\rangle$ で展開することも出来る。ここで、 ℓ は非負整数で、 $m = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell$ であるが、この ℓ は角運動量の大きさ、 m は l_z の固有値である。

さて、 $\ell = 0$ の場合は $m = 0$ で、単に $Y_{0,0} = 1$ である。つぎは $\ell = 1$ で、 $m = 1, 0, -1$ である。 $Y_{1,1} \propto e^{i\phi}, Y_{1,0} \propto \cos \theta, Y_{1,-1} \propto e^{-i\phi}$ であるが、 x, y, z に戻せば、単に

$$|1, 1\rangle \sim \frac{-x - iy}{\sqrt{2}}, \quad |1, 0\rangle \sim z, \quad |1, -1\rangle \sim \frac{+x - iy}{\sqrt{2}} \quad (4.33)$$

ということだ。ここで、 \sim は角運動量演算子のもとでの変換性がおなじだということ。すなわち、 $\ell_{x,y,z}$ は左辺には前節でしらべたように、右辺には微分演算子として作用するが、これが左辺と右辺で同じ作用になっている。たとえば、式 (4.25) より

$$\ell_+ |1, 0\rangle = \sqrt{2} |1, 1\rangle \quad (4.34)$$

であったが、

$$\ell_+ = \ell_x + i\ell_y = (-x - iy)\partial_z + z(\partial_x - i\partial_y) \quad (4.35)$$

であるので、

$$\ell_+ z = -x - iy \quad (4.36)$$

である。

4.4 角運動量の古典極限

角運動量は古典的には \vec{L} の三成分を決めれば良い。一方で、前節で、量子力学的には、 $\vec{L}^2 = \hbar^2 j(j+1)$ で j は非負の(半)整数、 L_z は $\hbar m$ で $|m| \leq \ell$ 、 $L_{x,y}$ は L_z と交換しないので、同時に固有状態にはできないので完全に定まった値にできない、とわかった。これは随分違うように聞こえる。しかし、角運動量が大きい $j \rightarrow \infty$ ならば、ほぼ古典的に振る舞うはずである。これを、もうすこし考えてみよう。

j が大きいとして固定する、 $|\vec{L}| \sim \hbar j$ なので、半径 $\hbar j$ の球面を思い浮かべる。まず L_z の固有状態では $L_{x,y}$ の期待値はゼロである。だから、 $|j, m\rangle$ はその球面で、 z 成分が $\hbar m$ の上下の幅 \hbar の部分に、 ϕ 方向には一様に分布した状態であると思うことができる。すると、 $m = \pm j$ の状態は、北極と南極にほぼ局在していると思うことが出来る。局在している角度はおおよそ $\theta^2 \sim 1/j$ である。確かに、これは j を大きくすると小さくなる。

また別の言い方では、半径 $\hbar j$ の球面の全面積は $\sim 4\pi\hbar^2 j^2$ である。さて、

$$\langle j, j | (L_x)^2 + (L_y)^2 | j, j \rangle = \hbar^2 j(j+1) - j^2 = \hbar^2 j \quad (4.37)$$

から

$$\Delta L_x \Delta L_y \sim \hbar^2 j \quad (4.38)$$

である。調和振動子 (3.17) のときと比較すると、この量子状態のサイズは

$$2\pi \Delta L_x \Delta L_y \sim 2\pi \hbar^2 j \quad (4.39)$$

である。これで球面の全面積をわると、

$$\sim \frac{4\pi\hbar^2 j^2}{2\pi\hbar^2 j} = 2j \quad (4.40)$$

となり、全部で $\sim 2j$ 状態あるのと辻褄があっている。

もっと純粹に半古典的に考えることもできる⁹。角運動量の大きさを L に固定しよう。角運動量空間の半径 L の球面を相空間とおもうことにすると、ポアソン括弧

$$\{L_x, L_y\} = L_z \quad (4.41)$$

から、 $\vec{L} = (0, 0, L)$ 近傍での、相空間の自然な面積要素を決めることができる。というのは、自然な面積要素が物理量 A, B をもちいて $\Delta A \Delta B$ とかけるなら、ポアソン括弧は

$$\{A, B\} = 1 \quad (4.42)$$

となるはずなので、この際は $A = L_x, B = L_y/L$ とすればよく、自然な面積要素は

$$\frac{1}{L} \Delta L_x \Delta L_y \quad (4.43)$$

である。球面の $\vec{L} \neq (0, 0, L)$ なる一般の場所でも同様で、単に、角運動量空間の球面の安直な面積要素に $1/L$ をかければよい。これで、相空間の面積は

$$\frac{4\pi L^2}{L} = 4\pi L \quad (4.44)$$

とわかった。ボーア・ゾンマーフェルト量子化条件より、量子状態の数 n は

$$n \sim \frac{4\pi L}{\hbar} = \frac{2L}{\hbar} \quad (4.45)$$

よって、 j を(半)整数として、角運動量の大きさは

$$L \sim \hbar j \quad (4.46)$$

と量子化され、 L を固定したあとで、量子状態の数は $n \sim 2j$ となることがわかった。

また、すこし話が変わるが、 j を固定して、 $2j+1$ の状態の中でランダムに状態を取ってくるとする。このとき、 L_z は $-\hbar j$ から $\hbar j$ まで、一様にランダムに分布する。一方で、 j が大きいとすると、古典的に半径 $\hbar j$ の球面上に \vec{L} もランダムに分布すると思われる。球面上でランダムなら、 L_z の分布関数は、球面を z 軸に平行に細くたくさんにスライスした際の面積であらわされるが、これは L_z に対して一様だろうか？それは実際そうである、なぜなら球面の面積要素は $\sin\theta d\phi d\theta = d\phi d\cos\theta$ で、 ϕ 方向に積分すると $2\pi d\cos\theta = 2\pi dz$ であるから。

⁹ ここの議論および上の式の 2 倍がこのノートの古い版で間違っていた件は大栗先生に [tweet](#) で教えていただいた。

4.5 角運動量の合成

4.5.1 スピン $1/2$ をもった粒子の全角運動量

一般論では、角運動量の大きさ j は非負の整数か半整数であった。 j が整数 ℓ のものは、具体的に球面調和関数として出てきた。また、 $j = 1/2$ のものは、パウリ行列として二状態系で出てきた。では、 $j = 3/2$ 以上の半整数の角運動量の大きさはどういう状況で出てくるだろうか？

そのため、スピン $1/2$ を持った粒子の運動を考えよう。これは、位置の自由度の状態空間 $\mathcal{H}_{\text{位置}}$ と、スピンの自由度の状態空間 $\mathcal{H}_{\text{スピン}}$ の合成系

$$\mathcal{H}_{\text{スピン } 1/2 \text{ をもった粒子}} = \mathcal{H}_{\text{位置}} \otimes \mathcal{H}_{\text{スピン}} \quad (4.47)$$

である。 $\mathcal{H}_{\text{位置}}$ の基底は $|\vec{x}\rangle$ で、スピン空間の基底は $|\uparrow\rangle$ で書けるので、スピン $1/2$ をもった粒子の基底は $|\vec{x}, \uparrow\rangle$ でかける。一般の状態ベクトルを $|\psi\rangle$ とすると、波動関数は

$$\psi_{\uparrow}(x) := \langle \vec{x}, \uparrow | \psi \rangle, \quad \psi_{\downarrow}(x) := \langle \vec{x}, \downarrow | \psi \rangle \quad (4.48)$$

の 2 成分あるわけである。

この系の全角運動量は、軌道角運動量の部分 $L_x = -i\hbar(y\partial_z - z\partial_y)$, $L_y = -i\hbar(z\partial_x - x\partial_z)$, $L_z = -i\hbar(x\partial_y - y\partial_x)$ にスピン角運動量の部分 $S_{x,y,z} = i\hbar\sigma_{x,y,z}/2$ の部分を足した

$$J_{x,y,z} := L_{x,y,z} + S_{x,y,z} \quad (4.49)$$

で与えられる。 $L_{x,y,z}$ と $S_{x,y,z}$ は交換するから、 $J_{x,y,z}$ の交換関係もすぐ計算できて、

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z, \quad [J_y, J_z] = i\hbar J_x, \quad [J_z, J_x] = i\hbar J_y \quad (4.50)$$

と、回転の生成子の交換関係をみたすことがわかる。では、 \vec{J}^2 の固有値はどうなっているだろうか？

そのため、位置部分の波動関数を $|\vec{x}\rangle$ でなく、前節でみたように $|r, \ell, m\rangle$ をもちいて表そう。以下、動径方向はしばらくあまり関係ないので、 r は書かないことにし、面倒くさいので $\hbar = 1$ なる単位系をとると、スピン $1/2$ の粒子の角度方向およびスピン自由度は基底

$$|\ell, m\rangle \otimes |\uparrow\rangle \quad (4.51)$$

で張られることがわかる。

この基底への $J_{x,y,z}$ の作用は、 m および \uparrow を変えるが、 ℓ はかえない。そこで、 ℓ は固定されないとおもって、 $J_{x,y,z}$ の作用を考えよう。 $\vec{J}^2 = J(J+1)$ と書いたとき、 J はいくつになるか？

そのため、まず、 J_z の固有値を考える。式 (4.51) に挙げられた状態は $2(2\ell+1)$ 個あるが、 J_z は単に L_z と S_z の和なので、 $(m \pm 1/2)$ である。これを別の順序で

$$\begin{aligned} -\ell - 1/2, \quad -\ell + 1/2, \quad \dots, \quad \ell - 1/2, \quad \ell + 1/2, \\ -\ell + 1/2, \quad \dots, \quad \ell - 1/2, \end{aligned} \quad (4.52)$$

と書く。角運動量の性質の一般論より、 $\ell + 1/2$ からはじまって $-\ell - 1/2$ でおわる J_z の固有値があるということは、全角運動量の大きさが $\ell + 1/2$ の状態が 1 セットあるということである。残りの $\ell - 1/2$ から $-\ell + 1/2$ までの J_z の固有値も、全角運動量の大きさが $\ell - 1/2$ の状態が 1 セットあるということだ。これから、全角運動量の大きさ $J = \hbar(\ell + 1/2)$ である $2\ell + 2$ 状態と、全角運動量の大きさ $J = \hbar(\ell - 1/2)$ である 2ℓ 状態があることがわかる。 $(\ell = 0$ のときは特別で、 $J = \ell - 1/2$ に相当するものはない。)

まとめるとき、

軌道部分の角運動量 ℓ	0	1	2	3	\dots
全角運動量 J	1/2	3/2	5/2	7/2	\dots
	1/2	3/2	5/2	7/2	\dots

(4.53)

となっている。これで、勝手な半整数の J をもった状態も案外自然な系からあらわれることがわかった。

このとき、 $\vec{L} \cdot \vec{S}$ も簡単にあらわせることに注意しておく：

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}[(\vec{L} + \vec{S})^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2] = \frac{1}{2}[J(J+1) - \ell(\ell+1) - \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}]. \quad (4.54)$$

4.5.2 一般の場合の角運動量の合成：でてくる全角運動量

もっと一般に、角運動量の大きさが j_1, j_2 である部分系 1, 2 を持ってきて、その合成系を考えたばあいに、角運動量がどうなるかを考えよう。部分系 1 が $|j_1, m_1\rangle$, $m_1 = -j_1, \dots, j_1$ で張られる \mathcal{H}_{j_1} , 部分系 2 が $|j_2, m_2\rangle$, $m_2 = -j_2, \dots, j_2$ で張られる \mathcal{H}_{j_2} がそれぞれの状態空間であるとして、 $J_{x,y,z}^{(1,2)}$ がそれぞれに作用している。全系の状態空間は $\mathcal{H} := \mathcal{H}_{j_1} \otimes \mathcal{H}_{j_2}$ で、基底は $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle := |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle$ である。全系の角運動量演算子は

$$J_{x,y,z} := J_{x,y,z}^{(1)} + J_{x,y,z}^{(2)} \quad (4.55)$$

だが、このもとで全系の状態空間 \mathcal{H} はどう分解されるか？以下、 $j_1 \geq j_2$ とする。

そのために、 J_z の固有ベクトルおよび固有値を考えると、これは $J_z^{(1)} + J_z^{(2)}$ だから、 $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$ で固有値 $m_1 + m_2$ である。とりうる値は、重複回数もふくめて、

$$\begin{array}{cccc} j_1 + j_2 & j_1 + j_2 - 1 & \cdots & j_1 - j_2 \\ j_1 + j_2 - 1 & j_1 + j_2 - 2 & \cdots & j_1 - j_2 - 1 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ j_1 - j_2 & j_1 - j_2 - 1 & \cdots & -j_1 - j_2 \end{array} \quad (4.56)$$

である。これを、

$$\begin{array}{ccccccccc} j_1 + j_2 & j_1 + j_2 - 1 & \cdots & j_1 - j_2 & \cdots & j_2 - j_1 & \cdots & -j_1 - j_2 + 1 & -j_1 - j_2 \\ j_1 + j_2 - 1 & \cdots & j_1 - j_2 & \cdots & j_2 - j_1 & \cdots & -j_1 - j_2 + 1 & & \\ \ddots & & & & & & \ddots & & \\ & j_1 - j_2 & \cdots & j_2 - j_1 & & & & & \end{array} \quad (4.57)$$

とならべかえると、上で学んだ角運動量の一般論より、一番上の行から、全角運動量が $j_1 + j_2$ の状態が 1 セット、二番目の行から、全角運動量が $j_1 + j_2 - 1$ の状態が 1 セット、以下つづけて、おしまいに、 $j_1 - j_2$ の状態が 1 セットある。状態の数の勘定は、

$$(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = \sum_{J=j_1-j_2}^{j_1+j_2} (2J + 1) \quad (4.58)$$

となっている。

さて \mathcal{H} の中で全角運動量 J は $j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, j_1 - j_2$ がでてくることがわかった。これは、 $|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2$ という三角不等式である。 $j_1(j_1 + 1) = (\vec{L}^{(1)})^2$ 、 $j_2(j_2 + 2) = (\vec{L}^{(2)})^2$ 、 $J(J + 2) = (\vec{L})^2 = (\vec{L}^{(1)} + \vec{L}^{(2)})^2$ だったから、 j_1, j_2, J が十分大きく +1 が無視できるとすると、ちょうどベクトルの和に対する三角不等式になっている。

4.5.3 一般の場合の角運動量の合成: 基底の変換

前節では、 $\mathcal{H} := \mathcal{H}_{j_1} \otimes \mathcal{H}_{j_2}$ を考えた。これは、合成系としては基底 $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$ を持つ。一方で、 \mathcal{H} への全角運動量演算子 \vec{L} を考えることにより、その大きさ $J = j_1 - j_2, j_1 - j_2 + 1, \dots, j_1 + j_2$ および全角運動量の z 成分 L_z の固有値 $M = -J, \dots, J$ を与えた基底 $|J, M\rangle$ でも \mathcal{H} は張られることがわかった。 $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$ も、 $|J, M\rangle$ も \mathcal{H} の基底をなすので、 $|J, M\rangle$ を $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$ の線形結合で表すことができる。これを具体的に考えよう。

まず、 $|J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2\rangle$ をかんがえる。これは式 (4.56), (4.57) をみれば \mathcal{H} の中で L_z の固有値が $j_1 + j_2$ であるという条件だけで特徴付けられる。合成系としては $|j_1, j_1; j_2, j_2\rangle$ 、全角運動量の立場からは $|J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2\rangle$ であるので、

$$|J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2\rangle = |j_1, j_1; j_2, j_2\rangle. \quad (4.59)$$

これがわかると、 $J = j_1 + j_2$ である他の状態は $(L_-)^n$ を作用させればわかる。たとえば、

$$|J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2 - 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2J}} L_- |J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2\rangle \quad (4.60)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2J}} (L_-^{(1)} + L_-^{(2)}) |j_1, j_1; j_2, j_2\rangle \quad (4.61)$$

$$= \frac{\sqrt{j_1} |j_1, j_1 - 1; j_2, j_2\rangle + \sqrt{j_2} |j_1, j_1; j_2, j_2 - 1\rangle}{\sqrt{j_1 + j_2}} \quad (4.62)$$

となる。これが自動的に正しく規格化されていることに注意。

さて、もう一度式 (4.56), (4.57) をみると、 L_z の固有値が $M = j_1 + j_2 - 1$ であるのは、全角運動量の立場からは

$$|J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2 - 1\rangle, \quad |J = j_1 + j_2 - 1, M = j_1 + j_2 - 1\rangle \quad (4.63)$$

のふたつ合成系としては

$$|j_1, j_1 - 1; j_2, j_2\rangle, \quad |j_1, j_1; j_2, j_2 - 1\rangle \quad (4.64)$$

のふたつである。 $|J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2 - 1\rangle$ と $|J = j_1 + j_2 - 1, M = j_1 + j_2 - 1\rangle$ は J が異なるので直交する。よって、 $|J = j_1 + j_2 - 1, M = j_1 + j_2 - 1\rangle$ は $|j_1, j_1 - 1; j_2, j_2\rangle$ と $|j_1, j_1; j_2, j_2 - 1\rangle$ の線形結合で (4.62) と直交するものである。規格化すると

$$|J = j_1 + j_2 - 1, M = j_1 + j_2 - 1\rangle = \frac{\sqrt{j_2} |j_1, j_1 - 1; j_2, j_2\rangle - \sqrt{2j_1} |j_1, j_1; j_2, j_2 - 1\rangle}{\sqrt{j_1 + j_2}} \quad (4.65)$$

となる。

次に、 L_z の固有値が $j_1 + j_2 - 2$ であるのは、全角運動量の立場からは

$$|J, M = j_1 + j_2 - 2\rangle, \quad J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2 \quad (4.66)$$

のみつつ、合成系としては

$$|j_1, j_1 - 2; j_2, j_2\rangle, \quad |j_1, j_1 - 1; j_2, j_2 - 1\rangle, \quad |j_1, j_1; j_2, j_2 - 2\rangle \quad (4.67)$$

のみつつである。このうち、 $|J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2 - 2\rangle$ は (4.62) にもういちど L_- を作用させ、 $|J = j_1 + j_2 - 1, M = j_1 + j_2 - 2\rangle$ は (4.65) にもういちど L_- を作用させればもとまる。 $|J = j_1 + j_2 - 2, M = j_1 + j_2 - 2\rangle$ は (4.67) の線形結合で上記ふたつと直交するものであるので、決定できる。

これを繰り返せば、勝手な $|J, M\rangle$ を $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$ の線形結合であらわせるのがわかるだろう。展開係数

$$\langle j_1, m_1; j_2, m_2 | J, M \rangle \quad (4.68)$$

は Clebsh-Gordan (クレプシュ=ゴルダン) 係数とよばれている。

4.5.4 合成の具体例: $j_1 = j_2 = 1/2$ の場合

例として、 $j_1 = j_2 = 1/2$ の場合を考えてみよう。合成系としての基底は

$$\begin{array}{cc} |\uparrow\uparrow\rangle & |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle & |\downarrow\downarrow\rangle \end{array}, \quad \begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{array} \quad (4.69)$$

である、ただし右の行列は $L_z = L_z^{(1)} + L_z^{(2)}$ の固有値。全角運動量の立場からは基底は

$$\begin{array}{ccc} |1, 1\rangle & |1, 0\rangle & |1, -1\rangle \\ |0, 0\rangle \end{array}, \quad \begin{array}{ccc} 1 & 0 & -1 \\ 0 \end{array} \quad (4.70)$$

である。これより、

$$|1, 1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \quad (4.71)$$

はすぐにわかる。これから

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\ell_- |\uparrow\uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle) \quad (4.72)$$

がわかる。 $|0, 0\rangle$ は $|\downarrow\uparrow\rangle$ と $|\uparrow\downarrow\rangle$ の線形結合で $|1, 0\rangle$ と直交するものだから、

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (4.73)$$

ととれる。おしまいに、

$$|1, -1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \quad (4.74)$$

となった。

$|0, 0\rangle$ は全角運動量がゼロだから、 ℓ_x, ℓ_y, ℓ_z のどれを作用させてもゼロになっているはずであるが、確認するとよい。

4.5.5 合成の具体例: $j_1 = j_2 = 1$ の場合

さらに例として、 $j_1 = j_2 = 1$ の場合を具体的にやってみよう。合成系としての基底は

$$\begin{array}{ccc} |1, 1; 1, 1\rangle & |1, 0; 1, 1\rangle & |1, -1; 1, 1\rangle \\ |1, 1; 1, 0\rangle & |1, 0; 1, 0\rangle & |1, -1; 1, 0\rangle \\ |1, 1; 1, -1\rangle & |1, 0; 1, -1\rangle & |1, -1; 1, -1\rangle \end{array}, \quad \begin{array}{ccc} 2 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & -2 \end{array} \quad (4.75)$$

である、ただし右の行列は $L_z = L_z^{(1)} + L_z^{(2)}$ の固有値。全角運動量の立場からは基底は

$$\begin{array}{cccccc} |2, 2\rangle & |2, 1\rangle & |2, 0\rangle & |2, -1\rangle & |2, -2\rangle & \\ |1, 1\rangle & |1, 0\rangle & |1, -1\rangle & & & \\ |0, 0\rangle & & & & & \end{array}, \quad \begin{array}{ccccc} 2 & 1 & 0 & -1 & -2 \\ 1 & 0 & -1 & & \\ 0 & & & & \end{array} \quad (4.76)$$

となる、ただし右は L_z の固有値 M 。

$M = 2$ の状態は

$$|2, 2\rangle = |1, 1; 1, 1\rangle. \quad (4.77)$$

これに L_- を作用させて、

$$|2, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1, 1; 1, 0\rangle + |1, 0; 1, 1\rangle). \quad (4.78)$$

つぎに $|1, 1\rangle$ はこれに直交するから

$$|1, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1, 1; 1, 0\rangle - |1, 0; 1, 1\rangle). \quad (4.79)$$

上記ふたつに L_- を作用させて

$$|2, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}|1, 1; 1, -1\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}|1, 0; 1, 0\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|1, -1; 1, 1\rangle \quad (4.80)$$

また

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|1, 1; 1, -1\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|1, -1; 1, 1\rangle \quad (4.81)$$

これより、 $|0, 0\rangle$ は上記ふたつに直交するため

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|1, 1; 1, -1\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}}|1, 0; 1, 0\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|1, -1; 1, 1\rangle \quad (4.82)$$

とわかった。以下、さらにつづけていける。

さて、 $j_1 = j_2 = 1$ であったが、球面調和関数のところの式 (4.33) でみたように、

$$|j_1 = 1, m_1 = 1\rangle \sim \frac{-x - iy}{\sqrt{2}}, \quad |j_1 = 1, m_1 = 0\rangle \sim z, \quad |j_1 = 1, m_1 = -1\rangle \sim \frac{-x + iy}{\sqrt{2}}, \quad (4.83)$$

だった。同様に

$$|j_2 = 1, m_2 = 1\rangle \sim \frac{-X - iY}{\sqrt{2}}, \quad |j_2 = 1, m_2 = 0\rangle \sim Z, \quad |j_2 = 1, m_2 = -1\rangle \sim \frac{-X + iY}{\sqrt{2}}, \quad (4.84)$$

だった。すると、式 (4.82) は

$$|J = 0, M = 0\rangle \sim \frac{1}{3}(xX + yY + zZ) \quad (4.85)$$

となる。右辺はふたつのベクトルの内積である。 $J = 0$ ということは、全角運動量演算子 \vec{J} が作用するとゼロになる、いいかえれば、回転のもとで不变である、ということ。これは、ふたつの三次元ベクトルの内積は回転で不变だという、すでに知っていたことだった。

同様にして、

$$|J = 1, M = 1\rangle \sim \frac{1}{2}((-x - iy)Z - z(-X - iY)), \quad (4.86)$$

$$|J = 1, M = 0\rangle \sim \frac{i}{\sqrt{2}}(xY - yX), \quad (4.87)$$

$$|J = 1, M = -1\rangle \sim \frac{1}{2}(-(-x + iy)Z + z(-X + iY)), \quad (4.88)$$

ここで

$$|J=1, M=1\rangle \sim \frac{-\xi - i\eta}{\sqrt{2}}, \quad |J=1, M=0\rangle \sim \zeta, \quad |J=1, M=-1\rangle \sim \frac{-\xi + i\eta}{\sqrt{2}}, \quad (4.89)$$

として (ξ, η, ζ) をよみとると、

$$\xi = \frac{i}{\sqrt{2}}(yZ - zY), \quad \eta = \frac{i}{\sqrt{2}}(zX - xZ), \quad \zeta = \frac{i}{\sqrt{2}}(xY - yX) \quad (4.90)$$

となる。これは、 $j_1 = 1$ と $j_2 = 1$ を組み合わせて $J = 1$ の部分をとってくるのは、ベクトル積に他ならないことをしめしている。

4.6 スピン演算子がパウリ行列であるとはどういうことか？

以上、何度も、「電子のスピン角運動量はパウリ行列 $\sigma_{x,y,z}$ であらわされる」また「電子のスピンの z 成分を測定する」という文章を使ったが、いったい 2×2 行列を測定するとはどういうことか、と質問を受けたので、すこしだけ解説を加えておく。

このためには、実験装置についてすこし考えないといけない。Stern-Gerlach の実験をモデル化することにする。スピン $1/2$ をもった粒子の波動関数は、上にも書いたように、

$$\psi_{\uparrow}(\vec{x}) = \langle \vec{x}, \uparrow | \Psi \rangle, \quad \psi_{\downarrow}(\vec{x}) = \langle \vec{x}, \downarrow | \Psi \rangle \quad (4.91)$$

という空間の各点に二成分の複素数をもつ。ここに磁場をかける。磁場と電子のスピンは γ をある定数として

$$H_{\text{磁場} \leftrightarrow \text{電子}} = -\gamma \vec{B} \cdot \vec{S} \quad (4.92)$$

という項をハミルトニアンに加える。簡単のため、装置は $0 < x < L$ においてあり、測定装置の中では \vec{B} は z 成分のみで、 z 座標にのみ線形に依存するとする: $\vec{B} = (0, 0, bz)$ 。¹⁰ すると、全ハミルトニアンは

$$H = \frac{1}{2m} \vec{p}^2 - \Theta(x)\Theta(L-x)\gamma bz \frac{\hbar}{2} \sigma_z \quad (4.93)$$

ただし $\Theta(x)$ は $x > 0$ で 1, $x < 0$ で 0 のステップ関数。

この装置の $x < 0$ の領域に、 x の正の方向にうごいている電子の波束

$$|\Psi\rangle = |\psi\rangle \otimes (c_1 |\uparrow\rangle + c_2 |\downarrow\rangle) \quad (4.94)$$

を準備する。 $|\psi\rangle$ (の確率密度の主要部分) が装置の中にはいると、スピン上むき成分 $\psi_{\uparrow}(\vec{x})$ とスピン下むき成分 $\psi_{\downarrow}(\vec{x})$ の波動関数はそれぞれハミルトニアン

$$H = \frac{1}{2m} \vec{p}^2 \mp \gamma bz \frac{\hbar}{2} \quad (4.95)$$

によって発展する。 $b\gamma > 0$ とすると、 $\psi_{\uparrow}(\vec{x})$ は $\langle z \rangle$ が大きくなるように、 $\psi_{\downarrow}(\vec{x})$ は $\langle z \rangle$ が小さくなるように発展する。そうすると、測定器から出でると、

$$|\Psi\rangle' = c_1 |\psi_{\uparrow}\rangle \otimes |\uparrow\rangle + c_2 |\psi_{\downarrow}\rangle \otimes |\downarrow\rangle \quad (4.96)$$

という状態になっている。

¹⁰ Maxwell 方程式をみたさないが…

$|\psi_+\rangle$ での z の期待値 $z_+ := \langle\psi_+|z|\psi_+\rangle > 0$ と $|\psi_-\rangle$ での z の期待値 $z_- := \langle\psi_-|z|\psi_-\rangle < 0$ が十分に離れたとして、電子の座標 z をスクリーンにあてるなどして測定したとすると、位置の測定に関する量子力学のルールより、 $|c_1|^2$ の確率で z_+ のまわりに、 $|c_2|^2$ の確率で z_- のまわりに発見される。前者の場合はスピン部分の波動関数は $|\uparrow\rangle$ であり、後者の場合はスピン部分の波動関数は $|\downarrow\rangle$ になるのは式 (4.96) からわかる。

これは、装置の詳細を考えず、もとの状態 (4.94) において、「スピンの z 成分を測定する」と宣言して、スピンの z 成分は σ_z の定数倍だから、 $|c_1|^2$ の確率で上むき、 $|c_2|^2$ の確率で下むき、というのと結論するのと、結局おなじことであることがわかる。

また、角運動量の値が $\pm\hbar/2$ の二種類しかとりえない、というのは、Stern-Gerlach の実験でスクリーンに生じるスポットが z_+ のまわり、 z_- のまわりの二つしかない、ということに反映されていることがわかる。

5 球対称ポテンシャル

5.1 一般論

角運動量演算子と回転についてこれまでかなり詳しくみたので、これを用いて球対称ポテンシャル中を運動する量子力学的粒子のハミルトニアンを解析しよう。ポテンシャル V が原点からの距離 r だけに依存するとして、

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r) \quad (5.1)$$

である。 $V(r) \sim 1/r$ ならば、クーロン力中の運動であり、 $V(r) \sim r^2$ ならば、三次元の調和振動子である。しばらくは、 $V(r)$ を特定の形に固定せず、一般的に考えよう。

5.1.1 ハミルトニアンが、角運動量演算子と交換すること

まず、関係式

$$[L_{x,y,z}, H] = 0 \quad (5.2)$$

をしめそう。以下、 L_x を考える。 $L_{y,z}$ についても同様である。

ひとつめの方法は、真面目に計算することである。項ごとに

$$[L_x, \vec{p}^2] = 0, \quad [L_x, V(r)] = 0 \quad (5.3)$$

を示せばよいが、前者は $[L_x, p_x] = 0$, $[L_x, p_y] = -i\hbar p_z$, $[L_x, p_z] = i\hbar p_y$ および $[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$ をつかえば示せる。後者は L_x を球座標表示しておけば、 r 微分は含まないので、当然ゼロである。

ふたつめの方法は、角運動量演算子と系の回転の関係を思い出すことである。

$$|\psi\rangle \mapsto e^{i\theta L_x/\hbar} |\psi\rangle \quad (5.4)$$

は x 軸まわり θ だけの回転をあらわすのだった。演算子 H に対しては、

$$H \mapsto e^{i\theta L_x/\hbar} H e^{-i\theta L_x/\hbar} \quad (5.5)$$

が、同じ操作をあらわす。さて、 θ が微小だとすると、一次までとて、

$$H \mapsto H + \frac{i}{\hbar} \theta [L_x, H] + O(\theta^2) \quad (5.6)$$

となる。運動量の大きさ p^2 は回転不变であるし、 $V(r)$ も当然回転不变だから、 H は回転不变。よって、 θ の一次の項はゼロである。よって、 $[L_x, H] = 0$ である。

5.1.2 系の保存量と変数分離

さて、(5.2) より、

$$[\vec{L}^2, H] = 0 \quad (5.7)$$

である。これより、

$$e^{itH/\hbar} \vec{L}^2 e^{-itH/\hbar} = \vec{L}^2, \quad (5.8)$$

すなわち、角運動量の大きさ \vec{L}^2 は時間発展で保存する。もっと散文的には、 \vec{L}^2 と H の同時固有状態をとることができること。

さらに、 L_z は \vec{L}^2 と交換し、 H とも交換するので、 \vec{L}^2, L_z, H の同時固有状態を考えることができる。そこで、 $|E, j, m\rangle$ を、 H の固有値が E 、 \vec{L}^2 の固有値が $\hbar^2\ell(\ell+1)$ 、 L_z の固有値が $\hbar m$ であるような量子状態としよう。ここで、この系では 360° 回転は符号 -1 を出さないので、 ℓ は整数であり、 $m = -\ell, -\ell+1, \dots, +\ell$ である。

シュレーディンガー方程式の言葉では次のようになる。ハミルトニアンを微分演算子で書いて、球座標であらわすと、

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \Delta_{\text{角度}} + V(r) \quad (5.9)$$

となる、ただし、 $\Delta_{\text{角度}}$ は (4.27) でも出てきた、角度方向のラプラシアンで、 $\Delta_{\text{角度}} = \ell_x^2 + \ell_y^2 + \ell_z^2$ だった。 θ, ϕ は $\Delta_{\text{角度}}$ にのみ現れるので、変数分離をすることができる、

$$H\psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi) \quad (5.10)$$

の解は

$$\psi(r, \theta, \phi) = F(r)Y_{\ell, m}(\theta, \phi) \quad (5.11)$$

ただし $Y_{\ell, m}$ は球面調和関数、と書ける。 $Y_{\ell, m}$ では $\Delta_{\text{角度}}$ の固有値は $-\ell(\ell+1)$ なので、 $F(r)$ に関する微分方程式は

$$EF(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hbar^2}{2mr^2} \ell(\ell+1) + V(r) \right] F(r) \quad (5.12)$$

となる。 ℓ による違いは、 $\propto 1/r^2$ という動径依存性をもつ遠心力ポテンシャルが $\sim \ell^2$ という大きさで出てくることである。

$r^{-2}\partial_r r^2 \partial_r = r^{-1}\partial_r^2 r$ なので、 $\chi(r) := rF(r)$ に対しては、方程式は

$$E\chi(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2}{2mr^2} \ell(\ell+1) + V(r) \right] \chi(r) \quad (5.13)$$

となって、 $0 \leq r < \infty$ を動く一次元のシュレーディンガー方程式とまったく同じ形になる。また、

$$\int |\psi|^2 r^2 dr d\theta d\phi = \int_0^\infty |\chi|^2 dr \quad (5.14)$$

となるので、 χ の規格化も一次元シュレーディンガー方程式と同じである。ただし、 $r = 0$ での境界条件には気をつけないといけない。

5.2 原点での振舞い

普通のポテンシャル $V(r)$ のもとでは、原点に存在する確率が爆発しないとするのは自然だと思われる: $\psi(0) < \infty$ 。軌道角運動量が $\ell > 0$ ならば、原点では $\psi(r) \sim r^\ell$ と振舞うことをみておく。そのため、 $V(r)$ は $r \rightarrow 0$ では角運動量による遠心力ポテンシャル $(\hbar/(2m))\ell(\ell+1)/r^2$ より弱く、原点では遠心力ポテンシャルのほうが勝つとしよう。すると、原点近傍では、ポテンシャル $V(r)$ によらず (5.19) に従う。さらに E も無視すれば、2階微分方程式の二つの解は

$$F(r) \sim r^\ell, \quad F(r) \sim r^{-1-\ell} \quad (5.15)$$

のどちらかである。後者は原点のまわりで二乗可積分でないので、許されない。よって、

$$F(r) \sim r^\ell \quad (5.16)$$

であることがわかった。遠心力のせいで、 ℓ が大きいほうが、原点での存在確率が少なくなっているということ。

兎も角、 ℓ, E を与えると、 r がゼロから無限大まで解くことは数値的にできるので、飛び飛びの E の値 $E_{\ell,1} < E_{\ell,2} < \dots$ において、二乗可積分の波動関数 $F_{\ell,1}(r), F_{\ell,2}(r), \dots$ があらわれ、束縛状態となる¹¹。

というわけで、束縛状態の波動関数は

$$H\psi(r, \theta, \phi) = E_{\ell,i}\psi(r, \theta, \phi), \quad \psi(r, \theta, \phi) = F_{\ell,i}(r)Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \quad (5.17)$$

となる。ただし、 $i = 1, 2, \dots$ 。各 ℓ, n に対して m が $-\ell$ から ℓ まで $2\ell+1$ とおり許される。

$\ell = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ の軌道を s 軌道、 p 軌道、 d 軌道、 f 軌道、 g 軌道、等々と呼ぶ¹²。

5.3 三次元井戸型ポテンシャル

まず、ポテンシャルが

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r < R, \\ \infty, & r > R \end{cases} \quad (5.18)$$

で与えられるばあいを考えよう。上記の解析から、

$$EF(r) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \ell(\ell+1) \right] F(r) \quad (5.19)$$

を解くことになる。ただし、境界条件は $F(R) = 0$ 。これは球ベッセル微分方程式である。ベッセル微分方程式に帰着させよう。

$f(r) = r^{1/2}F(r)$ とすると、 $f(r)$ に対する方程式は

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2} (\ell + 1/2)^2 + k^2 \right] f(r) = 0, \quad k^2 = \frac{2Em}{\hbar^2} \quad (5.20)$$

となる。これはベッセルの微分方程式だから、解は

$$F(r) \propto J_{\ell+1/2}(kr) \quad (5.21)$$

¹¹ホームページにおいてある Mathematica code を参照のこと。

¹²これは対応するスペクトル線が sharp, principal, diffuse, fundamental と呼ばれたことに由来するらしい。 g 以上は単に f の次のアルファベットを順につかってゆく。

となる。これより、 $J_{\ell+1/2}(x)$ のゼロ点を小さい順に $\sigma_{\ell,i}$ と書くと

$$kR = \sigma_{\ell,i} \quad (5.22)$$

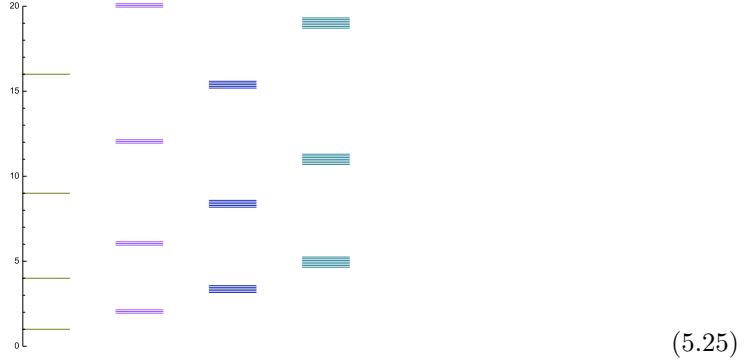
が k を定める。よって、波動関数は

$$\propto r^{-1/2} J_{\ell+1/2}(\sigma_{\ell,i} \frac{r}{R}) Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \quad (5.23)$$

で、固有値は

$$E_{\ell,i} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\sigma_{\ell,i}^2}{R^2}. \quad (5.24)$$

特に $\ell = 0$ のときは $x^{-1} J_{\ell+1/2}(x) \propto x^{-1} \sin x$ なので、 $\sigma_{\ell=0,i} = \pi i$ 。 $\sigma_{\ell=1,i}$ は順に 4.5, 7.7, 10.9, \dots , $\sigma_{\ell=2,i}$ は順に 5.7, 9.1, 12.3, \dots というわけで、 $E_{\ell,i}$ を $\hbar^2 \pi^2 / (2mR^2)$ 単位でプロットすると以下の図のようになる：



ただし、左から $\ell = 0, 1, 2, 3$ で、各 $E_{\ell,i}$ ごとに $2\ell+1$ 状態あることを示すために細い線を $2\ell+1$ 個重ねた。

また、ベッセル関数は $J_n(x) \sim x^n$ と振舞うので、(5.23) より、確かに $F(r) \sim r^\ell$ とふるまうことがわかる。

5.4 三次元球対称調和振動子

次に、ポテンシャルが

$$V(r) = \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 \quad (5.26)$$

で与えられる場合を考えよう。微分方程式は

$$EF(r) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \ell(\ell+1) + \frac{m^2 \omega^2}{\hbar^2} r^2 \right] F(r) \quad (5.27)$$

原点では $F(r) \sim r^\ell$ であって、無限遠では E や遠心力項を無視すると

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{m^2 \omega^2}{\hbar^2} r^2 \right] \frac{F(r)}{r} \sim 0 \quad (5.28)$$

だから、 $F(r) \sim r^\ell e^{-m\omega/\hbar(r^2/2)}$ 。そこで、

$$F(r) = w(r) r^\ell e^{-(m\omega/\hbar)r^2/2} \quad (5.29)$$

とし $\rho := m\omega r^2/\hbar$ に書き換えると、

$$\rho \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} w + [1 - \rho + (\ell + \frac{1}{2})] \frac{\partial}{\partial \rho} w + (\frac{E}{2\omega\hbar} - (\frac{\ell}{2} + \frac{3}{4})) w = 0 \quad (5.30)$$

を得る。これはラゲール陪微分方程式で、

$$n = \frac{E}{2\omega\hbar} - \left(\frac{\ell}{2} + \frac{3}{4}\right) \quad (5.31)$$

が非負整数のときに n 次多項式解 ¹³

$$L_n^{\ell+1/2}(\rho) := \rho^{-\ell-1/2} e^\rho \frac{d^n}{d\rho^n} \rho^{n+\ell+1/2} e^{-\rho} \quad (5.32)$$

をもつのだった。(物理数学 II のノート参照！)

だから、 ℓ が与えられると、エネルギー固有値は n を非負整数として

$$E = \hbar\omega\left(\frac{3}{2} + \ell + 2n\right) \quad (5.33)$$

で、波動関数は

$$\psi \propto Y_{\ell,m}(\theta, \phi) r^\ell e^{-(m\omega/\hbar)r^2/2} L_n^{\ell+1/2} \left(\frac{m\omega r^2}{\hbar}\right). \quad (5.34)$$

E を $\hbar\omega$ 単位でプロットすると以下の図のようになる:



$E = 3.5\hbar\omega$ のところで $\ell = 0, \ell = 2$ が縮退、 $E = 4.5\hbar\omega$ のところで $\ell = 1, \ell = 3$ が縮退、等々していることに注意。

別の方法でこれを導出しよう。ハミルトニアンは

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 r^2}{2} = \sum_{i=1,2,3} \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x_i^2}{2} \right) \quad (5.36)$$

である、ただし $(p_1, p_2, p_3) = (p_x, p_y, p_z)$ および $(x_1, x_2, x_3) = (x, y, z)$ とした。すると、単に三つ一次元調和振動子が独立にあるだけである。それぞれの調和振動子のエネルギーは

$$E_i = \hbar\omega(n_i + \frac{1}{2}) \quad (5.37)$$

¹³ラグールは L_n^ν の上付き添え字 ν がゼロの場合しかやってないらしい。 ν が一般の場合は Sonine 多項式というのが正確らしい。

で n_i は非負整数だから、

$$E = \sum_i E_i = \hbar\omega\left(\frac{3}{2} + n_1 + n_2 + n_3\right). \quad (5.38)$$

これより、最低エネルギーは $E = (3/2)\hbar\omega$ で $n_1 = n_2 = n_3 = 0$ のひとつのみ、つぎは $E = (5/2)\hbar\omega$ で $n_1 + n_2 + n_3 = 1$ より $(n_1, n_2, n_3) = (1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1)$ の三つの状態があり、その次は $E = (7/2)\hbar\omega$ で $n_1 + n_2 + n_3 = 2$ より $(n_1, n_2, n_3) = (2, 0, 0), (0, 2, 0), (0, 0, 2), (0, 1, 1), (1, 0, 1), (1, 1, 0)$ の 6 通り状態がある。

球対称性をつかって解いたときは、 $E = (7/2)\hbar\omega$ では $\ell = 0$ と $\ell = 2$ があった。それぞれ $2\ell + 1 = 1$ 重、5 重に縮退しているので、合計 6 個状態があるので、つじつまがあっている。

勝手なエネルギーの値で、2 通りの方法で計算した状態の数が同じであることを確認すると勉強になる。

5.5 逆二乗力の場合

次に、クーロン力、重力のように、力が逆二乗則に従う場合を考えよう。ポテンシャルを

$$V(r) = -\frac{k}{r} \quad (5.39)$$

とする。原子番号 Z の原子核のまわりを電子が一個だけまわっているならば $k = Ze^2/(4\pi\varepsilon_0)$ であり、重力系だと $k = Gm_1m_2$ である。動径方向の微分方程式は

$$EF(r) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \ell(\ell + 1) + \frac{2km}{\hbar^2} \frac{1}{r} \right] F(r) \quad (5.40)$$

である。ここで、二粒子が逆二乗則で束縛されている場合、ここに現れる m は換算質量 $m = m_1m_2/(m_1 + m_2)$ であることを注意しておく。

ポテンシャルは負なので、束縛状態では $E < 0$ であることに注意。原点では $F(r) \sim r^\ell$ なのは既にみた。 $r \rightarrow \infty$ では $EF(r)$ の項が勝つので、

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2mE'}{\hbar^2} \right) F(r) \sim 0 \quad (5.41)$$

から $F(r) \sim e^{-\sqrt{-2mE}r/\hbar}$ 。そこで、

$$F(r) = r^\ell e^{-\sqrt{-2mE}r/\hbar} w(r) \quad (5.42)$$

として $w(r)$ の式に書きなおし、さらに $\rho = 2\sqrt{-2E}mr/\hbar$ とすると、

$$\rho \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} w + [1 - \rho + (1 + 2\ell)] \frac{\partial}{\partial \rho} w + \left(\sqrt{\frac{k^2 m}{-2E\hbar^2}} - (1 + \ell) \right) w = 0. \quad (5.43)$$

これはまた Laguerre の陪微分方程式なので、 n' を非負整数として

$$\sqrt{\frac{k^2 m}{-2E\hbar^2}} - (1 + \ell) = n', \quad (5.44)$$

のときに n' 次の多項式解をもつ。そのとき $n = \ell + 1 + n'$ として

$$E = -\frac{k^2 m}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (5.45)$$

で、波動関数は

$$\psi \propto r^\ell e^{-r/(an)} L_{n-\ell-1}^{1+2\ell} \left(\frac{2r}{an}\right) Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \quad (5.46)$$

ただし

$$a = \frac{\hbar^2}{km} \quad (5.47)$$

は典型的な波動関数の広がりの大きさで、 n は ℓ より大きな整数。

E を $k^2 m / (2\hbar^2)$ 単位でプロットすると以下の図のようになる：



$E = -k^2 m / (2\hbar^2 n^2)$ と書いた n を主量子数という。 $n = 1$ のときは $\ell = 0$ のみ (1s 状態) で 1 個、 $n = 2$ のときは $\ell = 0$ (2s 状態) および $\ell = 1$ (2p 状態) で $1 + 3 = 2^2$ 個、 $n = 3$ のときは $\ell = 0, 1, 2$ (3s, 3p, 3d 状態) で $1 + 3 + 5 = 3^2$ 個、一般に $\ell = 0, 1, \dots, n-1$ で状態は合計 n^2 個縮退している。

スピンの自由度を無視して、水素原子を考察すると、 $a \sim 0.53\text{\AA}$ はボーア半径¹⁴、 $-k^2 m / (2\hbar^2) \sim 13.6\text{eV}$ は 1 Rydberg (リュードベリ) とも呼ばれる。1s 状態の波動関数は単に $\psi \propto e^{-r/a}$ であることに注意。原点での確率が一番高い。これは量子力学初期には電子がなぜ陽子の真上にいて大丈夫なのか、混乱を招いたらしい。

水素原子内の電子が状態を遷移することに伴って出す¹⁵ 光の振動数 ν は、エネルギー保存から

$$h\nu = \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)\text{Ry} \quad (5.49)$$

となるので、波長 λ は¹⁶

$$\lambda = \frac{hc}{1\text{Ry}} \frac{1}{n_1^{-2} - n_2^{-2}} \sim 91\text{nm} \frac{1}{n_1^{-2} - n_2^{-2}}. \quad (5.50)$$

$n_1 = 1, 2, 3$ への遷移から来る線をそれぞれ Lyman 系列、Balmer 系列、Paschen 系列という。 $n_2 = 3$ から $n_1 = 2$ への遷移が Balmer- α で、波長が 656 nm、赤色。Lyman は紫外線、Balmer はだいたい可視光、Paschen は赤外。

ナンセンスだが、陽子と電子が電気的にでなくて重力で結合しているとした際、ボーア半径はいくつになるか、計算してみると面白いかも知れない。

実際の水素原子では、スピンの自由度があること、また、ポテンシャルに相対論的補正があること、より、もっと複雑なスペクトルになるが、おおまかなところは上記のとおりである。

¹⁴ 1\AA (オングストローム) は SI では 0.1 nm。

¹⁵ この過程をどう量子力学的に扱うかは将来やるでしょう、この講義では時間がありませんが。

¹⁶ 実験データを整理してこれを見出したリュードベリの驚きはいかばかりだったか!

5.6 余談: $1/r$ ポテンシャルの際の縮退について

球対称調和振動子や $1/r$ ポテンシャルの場合、角運動量 ℓ が異なる状態のエネルギー固有状態が縮退するという現象をみた。球対称調和振動子の場合は、直交座標系を用いて考察すると、エネルギー固有値の縮退の理由はわかったが、 $1/r$ ポテンシャルの場合はなぜだろうか、ということを勉強しておこう¹⁷。ただし、実際の水素原子においては、相対論的効果で縮退はほとんど解ける。以下は、理論的なお遊びだと思うのがよい。

5.6.1 Pauli の方法

実は、 $1/r$ ポテンシャルの場合は、そもそも Heisenberg が行列力学を提唱してすぐ、Pauli が水素原子をそれを用いて解析した際、主量子数 n のときの n^2 の縮退があからさまな形で、以下の方法¹⁸で導いた。これは、Schrödinger が波動力学を提唱する前の話なので、さらに驚きである。

まず、次のベクトル量

$$\vec{K} = -\frac{k\vec{x}}{r} + \frac{1}{2m}(\vec{p} \times \vec{L} - \vec{L} \times \vec{p}) \quad (5.51)$$

を考える。成分をあからさまに書けば

$$K_x = -\frac{kx}{r} + \frac{1}{2m}(p_y L_z - p_z L_y - L_y p_z + L_z p_y) \quad (5.52)$$

である。古典的には $\vec{p} \times \vec{L} + \vec{L} \times \vec{p} = 0$ であるが、量子力学の演算子としてはそうでないので、注意が必要。 $K_{x,y,z}$ はエルミートであることにも注意。

この演算子は、頑張って計算すると、ハミルトニアン $H = p^2/(2m) - k/r$ と交換することがわかる：

$$[K_x, H] = [K_y, H] = [K_z, H] = 0 \quad (5.53)$$

よってこの \vec{K} は系の保存量である。伝統的にこのベクトルは Runge-Lenz ベクトルと呼ばれる¹⁹。

古典的には $\vec{K} = -k\vec{x}/r + \vec{p} \times \vec{L}/m$ が保存するということである。一般に、古典的に中心力中の運動をかんがえると、角運動量が保存するから、ある平面内でぐるぐるまわるが、近日点は徐々に動いてゆく。近日点において、 \vec{K} を考えると、 \vec{x}/r も $\vec{p} \times \vec{L}$ のどちらも \vec{x} の定数倍である。これが保存されるということは、近日点が動かないということであって、これが古典的には逆二乗力の特徴なのだった。

さて、頑張って計算すると、

$$\vec{K}^2 = k^2 + \frac{2}{m}H(\vec{L}^2 + \hbar^2), \quad \vec{K} \cdot \vec{L} = 0 \quad (5.54)$$

がわかる。これから、 \vec{K}^2 がわかれば H もわかる。また、交換関係として、

$$[L_a, K_b] = \sum_c \epsilon_{abc} i\hbar K_c, \quad [K_a, K_b] = \frac{-2H}{m} \sum_c \epsilon_{abc} i\hbar L_c \quad (5.55)$$

¹⁷ レビューとして、Bander-Itzykson, Rev. Mod. Phys. 38 (1966) 339 が判りやすい。講義後に國場先生の日本語の記事 <http://maildb.c.u-tokyo.ac.jp/~kuniba/atsuo/LRLvector.pdf> を教えてもらった。これはルンゲレンツベクトルで Google で検索すると一番上に出てくるらしい。その他、日本語の記事としてはブログポスト <http://d.hatena.ne.jp/m-a-o/20140130> が詳しいが、この人は何者だろう。

¹⁸ Pauli の原論文は Z. Physik, 36 (1926) 336。

¹⁹ しかし、発見者は Runge でも Lenz でもないそうだ。詳細はウィキペディアの記事 Laplace-Runge-Lenz vector を参照のこと。一般に、「ある概念に人の名前がついている場合は、その概念はその人が発見したのではない」という Arnold の原理があるので、不思議ではない。Arnold の原理は Russ. Math. Surv. 53 (1998) 229 にある。同じ原理は Stigler の法則とも呼ばれる。英語版 Wikipedia の対応する記事には Arnold の原理とも呼ばれることが 2015/5/17 時点では書いていないので、このノートの読者のかたはどなたが追加しておいてください。

が成り立つことが確認出来る。

以下、束縛状態で H の固有状態を考えよう: $H = -E$ 。係数を簡単にため、いつものよう \hbar に $L_a = \hbar\ell_a$ 、また $K_a = \sqrt{-2E/m}\hbar\kappa_a$ と定めると、交換関係は

$$[\ell_a, \ell_b] = \sum_c \epsilon_{abc} i\ell_c, \quad [\ell_a, \kappa_b] = \sum_c \epsilon_{abc} i\kappa_c, \quad [\kappa_a, \kappa_b] = \sum_c \epsilon_{abc} i\ell_c \quad (5.56)$$

となる。また、式 (5.54) に代入して整理すると、

$$k^2 = \frac{-2E\hbar^2}{m}(\vec{\kappa}^2 + \vec{\ell}^2 + 1), \quad \vec{\ell} \cdot \vec{\kappa} = 0 \quad (5.57)$$

となる。

さて、ここで、

$$\vec{\ell}^A = \frac{1}{2}(\vec{\ell} + \vec{\kappa}), \quad \vec{\ell}^B = \frac{1}{2}(\vec{\ell} - \vec{\kappa}) \quad (5.58)$$

と定めると、

$$[\ell_a^A, \ell_b^A] = \sum_c \epsilon_{abc} i\ell_c^A, \quad [\ell_a^B, \ell_b^B] = \sum_c \epsilon_{abc} i\ell_c^B, \quad [\ell_a^A, \ell_b^B] = 0. \quad (5.59)$$

となり、独立な角運動量演算子が 2 セットあることになる。また、

$$(\vec{\ell}^A)^2 = \frac{1}{4}(\vec{\ell}^2 + 2\vec{\ell} \cdot \vec{\kappa} + \vec{\kappa}^2) = \frac{1}{4}(\vec{\ell}^2 + \vec{\kappa}^2), \quad (5.60)$$

$$(\vec{\ell}^B)^2 = \frac{1}{4}(\vec{\ell}^2 - 2\vec{\ell} \cdot \vec{\kappa} + \vec{\kappa}^2) = \frac{1}{4}(\vec{\ell}^2 + \vec{\kappa}^2) \quad (5.61)$$

なので、

$$(\vec{\ell}^A)^2 = (\vec{\ell}^B)^2 = j(j+1) \quad (5.62)$$

と書ける、ただし $j = 0, 1/2, 1, \dots$ 。 $n = 2j+1$ と書くと、 n は正整数で、 $\vec{\ell}^2 + \vec{\kappa}^2 = 4j(j+1) = n^2 - 1$ である。すると、エネルギー E は (5.57) から

$$E = -\frac{k^2 m}{2\hbar^2 n^2} \quad (5.63)$$

とわかった。さて、 n を固定すると、で、 $\ell_z^{A,B}$ の固有値 $m^{A,B}$ がそれぞれ $-j, -j+1, \dots, +j$ の n 通り取れるので、合計 n^2 状態あることがわかる。

この n^2 個の状態が、どういう本来の角運動量 $\vec{\ell}$ を持つかであるが、

$$\vec{\ell} = \vec{\ell}^A + \vec{\ell}^B \quad (5.64)$$

だから、「全角運動量」 $\vec{\ell}$ は角運動量 j のものを二つ合成して得られる。これは、4.5.2 節でやったことを思い出せば、

$$\ell = 0, 1, \dots, 2j = n - 1 \quad (5.65)$$

という大きさを持つことがわかる。これで、前節でラゲール多項式をもちいて導出したクーロン力中のスペクトルがほぼ代数的に導出できた。

5.6.2 四次元空間の球面調和関数の復習

前節のおしまいの文で、「ほぼ」というのは次の問題があるからである：上の導出では、束縛状態があれば、何か正整数 n があって、エネルギーは (5.63) で与えられ、それに伴って n^2 個の縮退があらわれることはわかるが、実際にどの n があらわれるか、また、その n にさらなる縮重がないか、までは答えてくれない。たとえば、球面調和関数を角運動量演算子の交換関係だけでしらべたとすると、同様に、 $\vec{\ell}^2 = j(j+1)$ さらに j があったとすると $2j+1$ 個縮重していることまではわかるが、 j が半整数が許されないことまではわからない。

また、保存量と操作の関係をこれまで強調してきた。 $\vec{\ell}$ は角運動量で、回転を生成するのだったが、 $\vec{\kappa}$ は Runge-Lenz ベクトルで、いったいどのような操作に対応するのか？

これらのことと調べるには、やはり、波動関数を見る必要がある。これを次節でやるが、その前に正整数 n ごとに n^2 の縮退のある系をもうひとつみておこう。それは、四次元の球面調和関数である²⁰。

その前に、三次元の回転を復習しよう：

$$\ell_x = -i(y\partial_z - z\partial_y), \quad \ell_y = -i(z\partial_x - x\partial_z), \quad \ell_z = -i(x\partial_y - y\partial_x), \quad (5.66)$$

と定義すると

$$[\ell_x, \ell_y] = i\ell_z, \quad [\ell_y, \ell_z] = i\ell_x, \quad [\ell_z, \ell_x] = i\ell_y \quad (5.67)$$

であった。 ℓ_x は yz 平面の、 ℓ_y は zx 平面の、 ℓ_z は xy 平面の、回転を生成する。

ここで、四次元空間が $(x_1, x_2, x_3, x_4) = (x, y, z, w)$ とすると、 $\ell_{x,y,z}$ にならって、演算子

$$\kappa_x = -i(w\partial_x - x\partial_w), \quad \kappa_y = -i(w\partial_y - y\partial_w), \quad \kappa_z = -i(w\partial_z - z\partial_w) \quad (5.68)$$

を定めよう。それぞれ、 wx 平面、 wy 平面、 wz 平面の回転を生成するが、交換関係は

$$[\ell_x, \kappa_x] = [\ell_y, \kappa_y] = [\ell_z, \kappa_z] = 0, \quad (5.69)$$

また

$$[\ell_x, \kappa_y] = i\kappa_z, \quad [\ell_y, \kappa_x] = -i\kappa_z, \quad (5.70)$$

$$[\ell_y, \kappa_z] = i\kappa_x, \quad [\ell_z, \kappa_y] = -i\kappa_x, \quad (5.71)$$

$$[\ell_z, \kappa_x] = i\kappa_y, \quad [\ell_x, \kappa_z] = -i\kappa_y \quad (5.72)$$

さらに

$$[\kappa_x, \kappa_y] = i\ell_z, \quad [\kappa_y, \kappa_z] = i\ell_x, \quad [\kappa_z, \kappa_x] = i\ell_y \quad (5.73)$$

となる。これは水素原子の Pauli 式の解法で出て来た (5.56) そのものだ。だから、クーロン力中の運動には、なぜか、四次元空間の回転が関係するのである。そこでは、さらに書き換えて (5.59) としたが、これは、一般に、四次元空間の回転操作は、三次元空間の回転操作ふたセットに分解できるということ。これは物理数学 II で四元数をやったのを覚えていれば、 \mathbb{R}^3 を純虚な四元数 h と同一視し、三次元回転操作は長さ 1 の四元数 q とすれば、三次元の回転操作は

$$h \mapsto qh\bar{q} \quad (5.74)$$

²⁰2014 年の物理数学 II の講義ノート、およびレポート問題を参照。

で表され、一方、 \mathbb{R}^4 を四元数全体と同一視すれば四次元の回転操作は長さ 1 の四元数 q_L, q_R をとって

$$h \mapsto q_L h \bar{q}_R \quad (5.75)$$

となることからもわかる：四次元空間の回転を指定するには、三次元空間の回転二つ分を指定しないといけない。

さて、 $x_{1,2,3,4}$ を座標とする四次元空間内で、動径方向の座標 ρ を

$$\rho^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 \quad (5.76)$$

で定める。 $|\rho| = 1$ なる単位球 S^3 上の関数を角度方向のラプラシアンの固有値で分解したい。四次元空間では

$$\Delta = \rho^{-3} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^3 \frac{\partial}{\partial \rho} + \rho^{-3} \Delta_{\text{角度}} \quad (5.77)$$

である。一般に、 S^3 上の関数 f を考えるかわりに、単位球内部の関数 g で

$$g|_{\rho=1} = f, \quad \Delta g = 0 \quad (5.78)$$

なる調和関数をかんがえても良い。（三次元ならば、球の表面で温度を与えたときの熱方程式の解である。）さて、かってな g は多項式で近似できるので、それを次数ごとに分解する。 g_d が $x_{1,2,3,4}$ の d 次式であるとすると、

$$g_d(\rho, \theta, \varphi, \psi) = \rho^d f_d(\theta, \varphi, \psi) \quad (5.79)$$

だから、

$$\Delta g_d = 0, \quad \rho^{-3} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^3 \frac{\partial}{\partial \rho} g_d = d(d+2) \quad (5.80)$$

より

$$\Delta_{\text{角度}} f_d = -d(d+2) f_d \quad (5.81)$$

と判った。

線形独立な f_d の数は、四変数 d 次多項式の数から、四変数 $(d-2)$ 次多項式の数をひけば良い。四変数 d 次多項式の基底の数は $(d+3)(d+2)(d+1)/6$ なので、

$$(d+3)(d+2)(d+1)/6 - (d+1)d(d-1)/6 = (d+1)^2 \quad (5.82)$$

である。 $n = d+1$ とかけば、縮重重度は n^2 である。

これら n^2 個の球面調和関数は $\ell_{x,y,z}, \kappa_{x,y,z}$ のもとでどう変換するだろうか？ それを見るには、 $\ell_z^{A,B}$ の固有値をみればよい。具体的な d 次の球面調和関数をひとつ作ってみよう： $u = x + iy$, $v = z + iw$ とすると、四次元のラプラシアンは

$$\Delta \propto \partial_u \partial_{\bar{u}} + \partial_v \partial_{\bar{v}} \quad (5.83)$$

だから、 $f = u^d$ は明らかに $\Delta f = 0$ を満たす。この f への作用は $\ell_z = d$ で、 $\kappa_z = 0$ だから、 $\ell_z^{A,B}$ の固有値は $\ell_z^A = \ell_z^B = d/2$ である。これから、 $m_A = \ell_z^A$ が $-d/2, \dots, d/2$ の $n = d+1$ 個、 $m_B = \ell_z^B$ が $-d/2, \dots, d/2$ の $n = d+1$ 個、よって n^2 個縮重があることが判った。これはまさに水素原子の縮重と同じ状況である。

5.6.3 Fock の方法

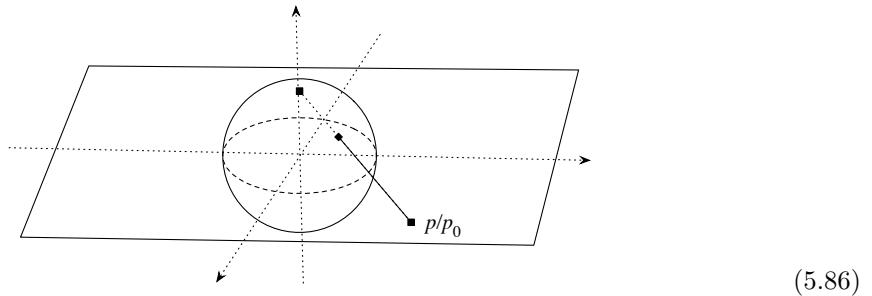
さて、Fock の論文をみていこう²¹。もとのシュレーディンガー方程式は

$$\left[\frac{-\hbar^2 \Delta}{2m} - \frac{k}{r} \right] \psi(\vec{x}) = E \psi(\vec{x}) \quad (5.84)$$

だった。両辺をフーリエ変換して、運動量基底にうつると、

$$(p^2 - 2mE) \psi(\vec{p}) = \frac{2mk}{2\pi^2 \hbar} \int \frac{d^3 q}{|\vec{q} - \vec{p}|^2} \psi(\vec{q}). \quad (5.85)$$

束縛状態では $E < 0$ なので、 $p_0^2 := -2mE$ を導入する。 ψ の引数は運動量空間 $\vec{p} \in \mathbb{R}_{\text{運動量}}^3$ だったが、 \vec{p}/p_0 を四次元空間のなかの単位球面に投影する：



具体的には、

$$\mathbf{u} = \left(\frac{\vec{p}^2 - p_0^2}{\vec{p}^2 + p_0^2}, \frac{2p_0 p_x}{\vec{p}^2 + p_0^2}, \frac{2p_0 p_y}{\vec{p}^2 + p_0^2}, \frac{2p_0 p_z}{\vec{p}^2 + p_0^2} \right), \quad (5.87)$$

$$\mathbf{v} = \left(\frac{\vec{q}^2 - p_0^2}{\vec{q}^2 + p_0^2}, \frac{2p_0 q_x}{\vec{q}^2 + p_0^2}, \frac{2p_0 q_y}{\vec{q}^2 + p_0^2}, \frac{2p_0 q_z}{\vec{q}^2 + p_0^2} \right) \quad (5.88)$$

等とする。これは等角写像で、運動量空間の線素は単位球面上の線素と

$$ds_{\text{運動量空間}} = \sigma(\vec{p}) ds_{\text{単位球面}}, \quad \text{但し} \quad \sigma(\vec{p}) = \frac{\vec{p}^2 + p_0^2}{2p_0} \quad (5.89)$$

という対応にある。これから、

$$d^3 p = \sigma(\vec{p})^3 d\Omega, \quad (5.90)$$

また

$$|\vec{p} - \vec{q}|^2 = \sigma(\vec{p}) \sigma(\vec{q}) |\mathbf{u} - \mathbf{v}|^2. \quad (5.91)$$

これらを使って変数変換すると、シュレーディンガー方程式は

$$\phi(\mathbf{u}) = \frac{mk}{2\pi^2 \hbar p_0} \int \frac{d\Omega \phi(\mathbf{v})}{|\mathbf{u} - \mathbf{v}|^2} \quad (5.92)$$

となる、ただし、 $d\Omega$ は四次元空間内の単位球の標準的な体積要素で、 $\phi(\mathbf{u})$ は

$$\psi(\vec{p}) = \sqrt{p_0} \sigma(\vec{p})^{-2} \phi(\mathbf{u}) \quad (5.93)$$

と定義した。これは波動関数の長さの二乗が

$$\int d\Omega |\phi(\mathbf{u})|^2 = \int d^3 p \frac{\sigma(\vec{p})}{p_0} |\phi(\mathbf{u})|^2 = \int d^3 p \frac{\vec{p}^2 + p_0^2}{2p_0^2} |\psi(\vec{p})|^2 = \int d^3 p |\psi(\vec{p})|^2 \quad (5.94)$$

²¹原論文は V. Fock, *Z. Physik*, 98 (1935) 145

となるように選んである²²。

もとのシュレーディンガー方程式は、当然 \vec{p} の三次元回転について回転対称な式で、それは $\mathbf{u} = (u_0, u_1, u_2, u_3)$ とすると $u_{1,2,3}$ の三次元回転のもとでの対称性である。しかし、単位球面に投影したのちの方程式 (5.92) は四次元ベクトル \mathbf{u} の四次元回転についても回転対称になっている。三次元の回転は 3 つ生成子があった: $u_i u_j$ 平面内の回転があるが、 $(ij) = (12), (23), (31)$ の三通り。これが $\ell_{x,y,z}$ に対応していた。四次元の回転はさらに $(ij) = (01), (02), (03)$ のみつの生成子があり、これが $\kappa_{x,y,z}$ に対応しているのである。

ここまで変形すると、四次元空間内の単位球上の関数の空間上の線形積分演算子

$$(T\phi)(\mathbf{u}) = \int \frac{d\Omega}{|\mathbf{u} - \mathbf{v}|^2} \phi(\mathbf{v}) \quad (5.95)$$

の固有値をしらべればよいことがわかる。 T は四次元の回転のもとで対称なので、四次元の角度方向のラプラシアンの値を変えない。ラプラシアンは $-\Delta_{\text{四次元の単位球面}} = d(d+2)$ ただし d は非負整数、という値をとり、 d を固定すると $(d+1)^2$ 個独立な球面調和関数 $Y_{d,i}$, $i = 1, \dots, (d+1)^2$ があるのであった:

$$-\Delta_{\text{四次元の単位球面}} Y_{d,i} = d(d+2)Y_{d,i}. \quad (5.96)$$

このとき、

$$TY_{d,i} = \frac{2\pi^2}{d+1} Y_{d,i} \quad (5.97)$$

となることを下で示す。とりあえずこれを認めると、

$$1 = \frac{mk}{2\pi^2\hbar p_0} \frac{2\pi^2}{d+1} \quad (5.98)$$

より $p_0 = \sqrt{-2mE}$ を思い出せば

$$E = -\frac{k^2 m}{2\hbar^2(d+1)^2}. \quad (5.99)$$

となり、各 d 毎に $(d+1)^2$ の縮重がある。主量子数 n は $n = d+1$ であって、主量子数を与えたときの n^2 の縮重は、四次元の球面調和関数の構造からくることがわかった。

さて、(5.97) を示そう。その前に、単位球の表面で関数 $f(x)$ が与えられたときに、内部で $\Delta\phi = 0$ を満たす $\phi(x)$ で、 $\phi(x)|_{|x|=1} = f(x)$ となるような $\phi(x)$ をもとめるにはどうすれば良いかを思い出してみよう²³。そのため、一般に関数 $A(x), B(x)$ に対して

$$A\Delta B - B\Delta A = \vec{\nabla} \cdot (A\vec{\nabla} B - B\vec{\nabla} A) \quad (5.100)$$

だから、

$$\int_{\text{中}} (A\Delta B - B\Delta A) d^d x = \int_{\text{境界}} d\vec{n} \cdot (A\vec{\nabla} B - B\vec{\nabla} A) \quad (5.101)$$

であることを思い出す。特に、 $A = \phi$ とおき、 B は $\Delta B = \delta^d(\vec{x} - \vec{y})$ を満たすとすると

$$\phi(y) = \int_{\text{境界}} d\vec{n} \cdot (\phi\vec{\nabla} B - B\vec{\nabla} \phi) \quad (5.102)$$

²² みつめの等式は、クーロン力中でのビリアル定理を用いて示せる。ビリアル定理は次のように示す。エネルギー固有状態 $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ に対して $\langle\psi|[H, D]|\psi\rangle = 0$ は勝手な D について成り立つが、 $D = \vec{p} \cdot \vec{x}$ としてみる。すると、 $[D, p^2/(2m)] = 2\vec{p}^2/(2m)$, $[D, -k/r] = +k/r$ 。これより、 $2\langle\psi|\vec{p}^2/(2m)|\psi\rangle + \langle\psi|k/r|\psi\rangle = 0$ 。 $\langle\psi|\vec{p}^2/(2m)|\psi\rangle - \langle\psi|k/r|\psi\rangle = E\langle\psi|\psi\rangle$ より、 $\langle\psi|\vec{p}^2/(2m)|\psi\rangle = -E\langle\psi|\psi\rangle$ がわかった。

²³ 物理数学 II の講義では時間がなくてやれなかつたが。

だから、 B が境界で $B(x)|_{\text{境界}} = 0$ を満たしていれば、

$$\phi(y) = \int_{\text{境界}} f(x) d\vec{n} \cdot \vec{\nabla} B \quad (5.103)$$

と求まる。こういう B は、無限に広い空間で $\Delta G = \delta^d(\vec{x} - \vec{y})$ となるものは（3 次元空間なら） $G = 1/(4\pi|\vec{x} - \vec{y}|)$ で与えられることをつかうと、鏡像法で求められるのだった。

この議論そのものは使わないが、式 (5.101) を四次元空間の中で、



という領域の中でつかってみよう。境界は、単位球の表面から、 \vec{u} のまわり ϵ だけの距離をくりぬいて、小さい半球をはめたものである。

単位球上で (5.96) をみたす $Y_{d,i}$ は、 $A = \rho^d Y_{d,i}$ として四次元空間全体で定義すると $\Delta A = 0$ であった。また、四次元空間でのグリーン関数は $B = -(4\pi^2)^{-1}|\mathbf{u} - \mathbf{v}|^{-2}$ だった。すると、(5.101) の左辺はゼロなので、右辺は小さい半球からの寄与と、単位球の表面からの寄与が面積要素の向き付けに気をつけると同じであることになる：

$$\int_{\vec{u} \text{ の周りのちいさな半球面}} d\vec{n} \cdot (A \vec{\nabla} B - B \vec{\nabla} A) = \int_{\text{単位球面}} d\vec{n} \cdot (A \vec{\nabla} B - B \vec{\nabla} A) \quad (5.105)$$

この左辺は、 δ 関数の半分をひろうことになるので $A/2$ 、一方単位球上での積分は $\partial B / \partial r|_{r=1} = -B$ 、 $\partial A / \partial r|_{r=1} = dA$ をつかうと $-(d+1)AB$ の積分になるので

$$\frac{1}{2} Y_{d,i}(\mathbf{u}) = (d+1) \int \frac{Y_{d,i}(\mathbf{v}) d\Omega}{4\pi^2 |\mathbf{u} - \mathbf{v}|^2} \quad (5.106)$$

がわかった。これで (5.97) が示された。

5.6.4 さらなる余談

まとめると、Pauli は Runge-Lenz ベクトルを用いて、 $\vec{\ell}$ と $\vec{\kappa}$ の交換関係 (5.56) を導き、それを三次元の角運動量演算子 2 組で書きなおすことで、主量子数 n のときの n^2 縮重を説明した。Fock は、この縮重を、シュレーディンガー方程式をまず運動量空間 $\mathbb{R}^3_{\text{運動量}}$ で書き、それをさらに四次元の運動量空間の単位球に投影することで、四次元の回転のもとでの対称性およびどのような波動関数が実際にあらわれるかを明白にした。以下、未定義語を乱発するが、さらに興味をもったひとのために事実を列挙しておく。

d 次元の回転の生成子のなすリー代数は $\mathfrak{so}(d)$ と書かれる。三次元の回転の生成子は $\mathfrak{so}(3)$ で、これはいつもの $[\ell_x, \ell_y] = i\ell_z$ であるが、四次元の回転の生成子がなす $\mathfrak{so}(4)$ のあからさまな構造が、まさに Pauli の用いた (5.56) である。これを、三次元の回転演算子 2 組にわけることができたのは、 $\mathfrak{so}(4) = \mathfrak{so}(3) \oplus \mathfrak{so}(3)$ という分解があるからである。

さて、 d 次元空間の中の単位球面のことを S^{d-1} と書く。 S^{d-1} には $\mathfrak{so}(d)$ が自然に作用する。Fock のやったことは、位置の空間 $\mathbb{R}^3_{\text{位置}}$ もしくは運動量空間 $\mathbb{R}^3_{\text{運動量}}$ でシュレーディンガー方程式を書いてみると、 $\mathfrak{so}(3)$ しか明白でないが、これを $S^3_{\text{運動量}}$ にうつして (5.92) と書きなおすと、

$\mathfrak{so}(4)$ が明白になるということだった。 S^3 の球面調和関数を理解するには、 $SU(2)$ の群多様体だと思うのがよい。その上の関数は Peter-Weyl の定理から、既約表現の行列要素を基底として持つ。 n 次元表現の行列要素は n^2 個あり、それらは $SU(2)$ の右作用と左作用のもとで既約 n 次元表現として振舞う。だから、(5.59) の ℓ^A と ℓ^B はまさに $SU(2)$ への右作用と左作用の無限小生成子である。

さて、一次元下げる、 S^2 と \mathbb{R}^2 の関係を考える。 S^2 を天球、 \mathbb{R}^2 を天球を北極から投影したものとおもうと、 S^2 には三次元の回転が自然に作用して、 \mathbb{R}^2 上にもそれを投影した作用があるということだった。これは、 $\mathbb{R}^2 \simeq \mathbb{C}$ と複素平面だとおもうと、一次分数変換で書けるということを物理数学 II でやった。そこでは、三次元の回転は一次分数変換のすべてではなく、ミンコフスキ空間 $\mathbb{R}^{3,1}$ のローレンツ変換 $\mathfrak{so}(3,1)$ が天球 S^2 に作用するのを投影すると、 \mathbb{C} の一次分数変換がすべて出てくるということをやった。

これを自然に一次元あげることができる。 \mathbb{R}^2 の一次分数変換に相当するものは、 \mathbb{R}^3 の共形変換とよばれる。これは S^3 を $4+1$ 次元のミンコフスキ空間 $\mathbb{R}^{4,1}$ の天球とおもって、そこへのローレンツ変換 $\mathfrak{so}(4,1)$ を考え、それを投影したもので与えられる。このローレンツ変換には、 $\ell_{x,y,z}$ 、 $\kappa_{x,y,z}$ に加えてさらに四つ生成子 α_0 、 $\alpha_{x,y,z}$ がある。 $\alpha_{0,x,y,z}$ は H と交換しないので、保存量ではないが、主量子数 n を変える働きがある。調和振動子における、生成消滅演算子のような働きをする。このような、ハミルトニアンとは交換しないが、すべての状態をつくるのに役立つ対称性を spectrum-generating symmetry と呼ぶことが多い。

だから、標語的にいようと、クーロン力中の束縛状態の spectrum-generating symmetry は運動量空間 $\mathbb{R}_{\text{運動量}}^3$ の共形対称性 $\mathfrak{so}(4,1)$ であって、 n^2 の縮重を制御しているのはその一部 $\mathfrak{so}(4)$ である。

さて、これらいろいろ面白い数理的な構造はあるのだけれど、相対論的量子力学のもとでクーロン力を扱うと、上記の対称性は破れてしまう²⁴。しかし、2014 年に気付かれた²⁵ のは、四次元極大超対称 $SU(N)$ ゲージ理論で、 N が大きい極限をとったところで、W-boson 二つの束縛状態を考えると、相対論的で、かつ、Runge-Lenz ベクトルを持つ系が得られるということだ。そもそも、四次元極大超対称 $SU(N)$ ゲージ理論に $\mathbb{R}_{\text{位置}}^{3,1}$ に働く共形対称性 $\mathfrak{so}(4,2)$ _{位置} があるのは大昔から知られており、conformal symmetry をもつということで conformal field theory (CFT) と呼ばれる。この理論の large N 極限をとったものが、AdS/CFT 対応のもっとも典型的な例で、この AdS 側の解析から、位置空間に働く共形対称性だけでなく、運動量空間に働く共形対称性 $\mathfrak{so}(4,2)$ _{運動量} があるということが 2007 年ごろ発見されていた。これを、dual conformal symmetry という。この系で、束縛状態を考えると、一つ運動量ベクトルを固定しないといけないので、 $\mathfrak{so}(4,2)$ _{運動量} が破れて、 $\mathfrak{so}(4,1)$ _{運動量} になり、これが水素原子の（相対論かつ極大超対称版の）spectrum-generating symmetry になっているのである。だから、Pauli による水素原子の解法は、dual conformal symmetry のはじめてのあらわれである、ということだ。²⁶

²⁴ それでも、いろいろ面白い構造はあるようだ。物理学科の桂さんが四年生の理論演習で青木研にいたときに書いたらしい Katsura-Aoki, J.Math.Phys. 47 (2006) 032301 [[arXiv:quant-ph/0410174](https://arxiv.org/abs/quant-ph/0410174)] 等参照。

²⁵ Caron-Huot and Henn, Phys.Rev.Lett. 113 (2014) 161601, [[arXiv:1408.0296](https://arxiv.org/abs/1408.0296)]

²⁶ 上の脚注であげた論文では、W-boson ふたつの束縛状態を、場の理論で知られている結果の極限として考察しているので、束縛状態系のハミルトニアンを書き下して波動関数を量子力学的に導出するところまでやっていない。（ような気がする。古い Wick の解析に帰着していて、large N では Wick の ladder 近似は正当化できるはずだから、ほとんどやってあるのかもしれないけれど）これをきちんとやってみるのは、悪くない演習問題だと思う。この解析自体は、繰り込みなど、場の理論自体の本質的でややこしいところは扱わず、摂動的ゲージ理論が量子力学に帰着するところを使うだけなので、とても意欲あるひとなら学部生でも頑張れば出来るのではないか。具体的には、場の理論の標準的な教科書で、繰り込みと関係ないところをざっと理解しており、さらに、large N 展開の基礎を Coleman の “Aspects of Symmetry” の $1/N$ 展開の章の内容くらい分かっていればよいはず。やりたい人は連絡ください。桂さんみたいに学部生で論文書けるかもしれません。

6 時間に依存しない摂動論

さて、これまで扱ってきた量子力学系は、(先学期の1次元系を含め) シュレーディンガー方程式をあからさまに知っている関数を用いて完全に解けてしまうものだった。しかし、もっと現実に即したハミルトニアンに関しては、固有関数をあからさまに知っている関数で書き下せる場合はむしろ少数派である。扱える量子力学系を増やすには、大きく分けて次の三通りの方策がある：

1. 完全に解けるハミルトニアン H を他にも探す。すなわち、可解系の探求。
2. 調べたいハミルトニアン H_g が、既に解き方を知っているハミルトニアン H に小さな補正 gV , ($|g| \ll 1$) を加えたもの
$$H_g = H_0 + gV \quad (6.1)$$
3. ハミルトニアン H がわかっていないれば、シュレーディンガー方程式は書き下せるわけだから、計算機で数値的に解けば良い。この計算法を考える。

この講義の残りでは、さまざまな状況における摂動論をやる。

6.1 縮重の無い場合

6.1.1 愚直な導出

まずは一番簡単な設定で考える。摂動を加えるまえのハミルトニアン H_0 の固有値と固有状態が

$$H_0 |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle, \quad \langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{nm} \quad (6.2)$$

であって、さらに $n \neq m$ なら $E_n \neq E_m$ とする。調べたいハミルトニアンが

$$H(g) = H_0 + gV \quad (6.3)$$

であるとして、その固有状態、固有値を

$$H(g) |\psi_n(g)\rangle = E_n(g) |\psi_n(g)\rangle \quad (6.4)$$

を g について Taylor 展開してもとめる。ただし、 $g \rightarrow 0$ で $E_n(g) \rightarrow E_n$, $|\psi_n(g)\rangle \rightarrow |\psi_n\rangle$ となるものとしよう。

そこで、展開を

$$|\psi_n(g)\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + g |\psi_n^{(1)}\rangle + g^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots, \quad (6.5)$$

$$E_n(g) = E_n^{(0)} + g E_n^{(1)} + g^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (6.6)$$

とする。仮定より $E_n^{(0)} = E_n$, $|\psi_n^{(0)}\rangle = |\psi_n\rangle$ 。

この展開を (6.4) にいれて、両辺の g^n 乗の項を比較すると、

$$0 = (H_0 - E_n) |\psi_n\rangle, \quad (6.7a)$$

$$0 = (H_0 - E_n) |\psi_n^{(1)}\rangle + (V - E_n^{(1)}) |\psi_n\rangle, \quad (6.7b)$$

$$0 = (H_0 - E_n) |\psi_n^{(2)}\rangle + (V - E_n^{(1)}) |\psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(2)} |\psi_n\rangle, \quad (6.7c)$$

$$0 = (H_0 - E_n) |\psi_n^{(3)}\rangle + (V - E_n^{(1)}) |\psi_n^{(2)}\rangle - E_n^{(2)} |\psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(3)} |\psi_n\rangle, \quad (6.7d)$$

等々となる。ひとつめの式は当然なりたっている。

式 (6.7) を解きはじめる前に、このままでは、 $|\psi_n(g)\rangle$ の解は一意に定まらないことに注意する。なぜなら、もともとの式 (6.4) は線形だから、その解がひとつ求まつたら、 $c(g)$ を $c(0) = 1$ なる勝手な複素のノンゼロの関数として、

$$|\phi_n(g)\rangle := c(g) |\psi_n(g)\rangle \quad (6.8)$$

を考えるとそれも解になるから。物理的には自然な $\langle\psi_n(g)|\psi_n(g)\rangle = 1$ という正規化の条件を課しても、 $|c(g)| = 1$ なる勝手な関数を掛ける自由度が残る。正規化はあとですることにして、

$$\langle\psi_n|\psi_n(g)\rangle = 1 \quad (6.9)$$

を課すのが計算を簡単にしてくれる。これを課すと、 $c(g)$ を掛ける自由度は全て無くなるので、 $|\psi_n(g)\rangle$ は一意に定まる。この条件 (6.9) は、

$$\langle\psi_n|\psi_n^{(1)}\rangle = \langle\psi_n|\psi_n^{(2)}\rangle = \cdots = 0 \quad (6.10)$$

を課すということである。

式 (6.7) に左から $\langle\psi_n|$ をかけて、 $\langle\psi_n| H_0 = \langle\psi_n| E_n$ であることを使うと

$$0 = 0, \quad (6.11a)$$

$$0 = \langle\psi_n| (V - E_n^{(1)}) |\psi_n\rangle, \quad (6.11b)$$

$$0 = \langle\psi_n| (V - E_n^{(1)}) |\psi_n^{(1)}\rangle - \langle\psi_n| E_n^{(2)} |\psi_n\rangle, \quad (6.11c)$$

$$0 = \langle\psi_n| (V - E_n^{(1)}) |\psi_n^{(2)}\rangle - \langle\psi_n| E_n^{(2)} |\psi_n^{(1)}\rangle - \langle\psi_n| E_n^{(3)} |\psi_n\rangle \quad (6.11d)$$

等々を得る。さて、式 (6.11b) より

$$E_n^{(1)} = \langle\psi_n| V |\psi_n\rangle. \quad (6.12)$$

すなわち、

$$E_n(g) = E_n + g E_n^{(1)} + O(g^2) = \langle\psi_n| (H_0 + gV) |\psi_n\rangle + O(g^2). \quad (6.13)$$

日本語でいうと、エネルギーの摂動の一次までは、単に全ハミルトニアン $H = H_0 + gV$ の摂動前の固有状態 $|\psi_n\rangle$ での期待値で与えられる、ということ。

また、式 (6.7) に左から $\langle\psi_m|$ ($m \neq n$) をかけて、 $\langle\psi_m| H_0 = \langle\psi_m| E_m$ を使うと、

$$0 = 0, \quad (6.14a)$$

$$0 = (E_m - E_n) \langle\psi_m|\psi_n^{(1)}\rangle + \langle\psi_m| (V - E_n^{(1)}) |\psi_n\rangle, \quad (6.14b)$$

$$0 = (E_m - E_n) \langle\psi_m|\psi_n^{(2)}\rangle + \langle\psi_m| (V - E_n^{(1)}) |\psi_n^{(1)}\rangle - \langle\psi_m| E_n^{(2)} |\psi_n\rangle, \quad (6.14c)$$

$$0 = (E_m - E_n) \langle\psi_m|\psi_n^{(3)}\rangle + \langle\psi_m| (V - E_n^{(1)}) |\psi_n^{(2)}\rangle - \langle\psi_m| E_n^{(2)} |\psi_n^{(1)}\rangle - \langle\psi_m| E_n^{(3)} |\psi_n\rangle \quad (6.14d)$$

等々となる。ここで、各式の最後の項 $\langle\psi_m| E_n^{(i)} |\psi_n\rangle$ は $n \neq m$ だからゼロになることに注意。

式 (6.10) から

$$|\psi_n^{(i)}\rangle = \sum_{m \neq n} k_m^{(i)} |\psi_m\rangle \quad (6.15)$$

と書け、その係数 $k_m^{(i)}$ は $\langle\psi_m|\psi_n^{(i)}\rangle$ だから、式 (6.14b) より

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} |\psi_m\rangle \frac{1}{E_n - E_m} \langle\psi_m| V |\psi_n\rangle. \quad (6.16)$$

これを式 (6.11c) にいれると

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \langle \psi_n | V | \psi_m \rangle \frac{1}{E_n - E_m} \langle \psi_m | V | \psi_n \rangle \quad (6.17)$$

となる。

あとは、これを式 (6.14c) にいれると $|\psi_n^{(2)}\rangle$ が求まり、それを式 (6.11d) にいれると $E_n^{(3)}$ がもとまり、それを式 (6.14d) にいれると $\psi_n^{(3)}$ がもとまり、等々と、再帰的に求まっていくことがわかる。これを Rayleigh-Schrödinger 摂動展開という。

6.1.2 馬鹿な例

以上的一般論で、間違いをしなかったことを、簡単な例で確かめよう。そのため、状態空間を二次元とし、

$$H = H_0 + gV = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & E \end{pmatrix} + g \begin{pmatrix} a & b \\ b^* & c \end{pmatrix} \quad (6.18)$$

とする。摂動する前の固有状態は

$$|\psi_0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\psi_1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (6.19)$$

で、 $E_0 = 0$, $E_1 = E$ である。固有値は

$$\frac{1}{2}(E + g(a + c) \pm \sqrt{(E + g(a + c))^2 - 4(ga(E + gc) - g^2|b|^2)}) \quad (6.20)$$

だけれど、 $g \rightarrow 0$ で $\rightarrow E_0 = 0$ となる枝は複号 \pm を $-$ にとればよく、 g で展開すると

$$E_0(g) = ga - g^2 \frac{|b|^2}{E} + O(g^3) \quad (6.21)$$

となることが確かめられる。これは確かに (6.12), (6.17) から得られる。

この場合は、そもそも 2×2 行列が手で対角化できるから摂動論のご利益は無いが、一般論はもっと複雑な場合でも使えることが重要。

6.1.3 もうすこし意味のある例: 調和振動子に x^4 を足した場合

調和振動子

$$H_0 = \frac{1}{2}p^2 + \frac{1}{2}x^2 \quad (6.22)$$

を 0 次のハミルトニアンとして、摂動項 $V = gx^4$ を考える。以下、面倒臭いので $\hbar = 1$ という単位系をとる。0 次の固有状態を $|n\rangle$, $H_0|n\rangle = E_n|n\rangle$ ただし $E_n = n + 1/2$ ととる。最低エネルギー状態への補正を計算するには

$$E_0^{(1)} = \langle 0 | x^4 | 0 \rangle, \quad E_0^{(2)} = \sum_{n>0} \langle 0 | x^4 | n \rangle \frac{1}{E_0 - E_n} \langle n | x^4 | 0 \rangle \quad (6.23)$$

を計算すれば良い。

生成消滅演算子は (3.2) でやった:

$$a = \frac{x}{\sqrt{2}} + i \frac{p}{\sqrt{2}}, \quad a^\dagger = \frac{x}{\sqrt{2}} - i \frac{p}{\sqrt{2}} \quad (6.24)$$

これが

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \quad a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad (6.25)$$

をみたすのだった。 $x^4 = (a + a^\dagger)^4/4$ だから、すぐに

$$\langle n+m| x^4 |n\rangle = 0, \quad (|m| \geq 5), \quad (6.26)$$

$$\langle n+m| x^4 |n\rangle = 0, \quad (m \text{ は奇}) \quad (6.27)$$

がわかる。あとは頑張ると

$$\langle n+4| x^4 |n\rangle = \frac{1}{4} \sqrt{(n+4)(n+3)(n+2)(n+1)}, \quad (6.28)$$

$$\langle n+2| x^4 |n\rangle = \frac{1}{2} \sqrt{(n+2)(n+1)}(2n+3), \quad (6.29)$$

$$\langle n| x^4 |n\rangle = \frac{1}{4} (3 + 6n(1+n)), \quad (6.30)$$

$$\langle n-2| x^4 |n\rangle = \frac{1}{2} \sqrt{n(n-1)}(2n-1), \quad (6.31)$$

$$\langle n-4| x^4 |n\rangle = \frac{1}{4} \sqrt{n(n-1)(n-2)(n-3)} \quad (6.32)$$

がわかる。これより、

$$E_0^{(1)} = \frac{3}{4}, \quad E_0^{(2)} = -\frac{21}{8} \quad (6.33)$$

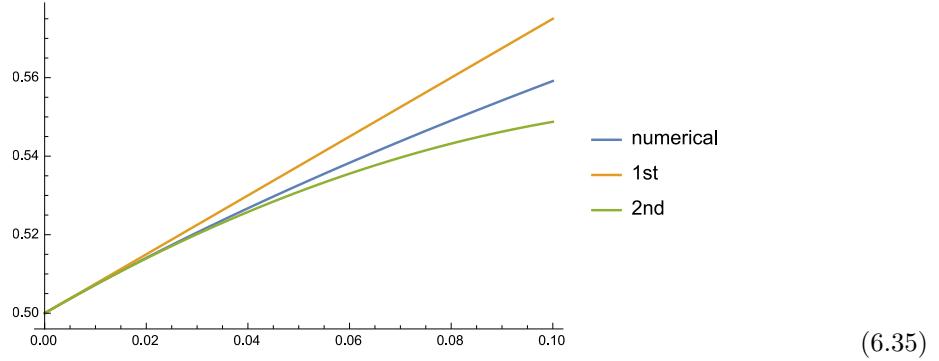
がわかった。

$E_0(g)$ は数値的に計算することも出来る。シュレーディンガー方程式を

$$(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{x^2}{2} + gx^4)\psi(x) = E\psi(x) \quad (6.34)$$

と書く。基底状態の波動関数は、偶関数なので、 $x = 0$ から、初期条件 $\psi(0) = 1, \psi'(0) = 0$ のもとで、数値的に方程式を $x > 0$ のほうに解いていく。そのためには、 E を適切に与えないといけない。正しい E でないと、すぐに波動関数は $\psi \rightarrow +\infty$ もしくは $\psi \rightarrow -\infty$ となってしまう。そうならないような E が、束縛状態のエネルギーである。正しい $E_0(g)$ より E が小さいと、 ψ は常に正のまま $+\infty$ にいってしまう。正しい $E_0(g)$ より E がすこし大きいと、 ψ はどこかで 0 になって $-\infty$ にいってしまう。具体的には、 g が小さいとして、 $E_0(g)$ は 0.6 は越えないだろうから、 $E = 0.6$ あたりからはじめて、すこしづつ E を下げていく。すると、あるところで ψ が $-\infty$ にいくのではなくて $+\infty$ にいくようになる。これでは行き過ぎだから、さらにすこしづつ E を上げていく。すると、あるところで ψ が $+\infty$ にいくのではなくて $-\infty$ にいくようになる。これを繰り返すと、精度良く E がもとまる。

このようにして求めた数値と、上記でもとめた摂動論の二次までを比較すると次のとおり：



6.1.4 高次の摂動の一般項

摂動の高次を考えるには、もうちょっと工夫をするとよい。もとの式は

$$(H_0 + gV) |\psi_n(g)\rangle = E_n(g) |\psi_n(g)\rangle \quad (6.36)$$

だった。これを、

$$(E_n(g) - H_0) |\psi_n(g)\rangle = gV |\psi_n(g)\rangle \quad (6.37)$$

と書きなおす。

解を一意にするために、

$$\langle \psi_n | \psi_n(g) \rangle = 1 \quad (6.38)$$

としていた。そこで、(6.37) の両辺に $\langle \psi_n |$ をかけると、

$$E_n(g) - E_n = \langle \psi_n | gV | \psi_n(g) \rangle \quad (6.39)$$

である。よって、 $\psi_n(g)$ が g^i まで判れば、 $E_n(g)$ は g^{i+1} まで判る。

また、(6.37) の両辺に、 $\langle \psi_m |$ ($m \neq n$) を掛けると、

$$(E_n(g) - E_m) \langle \psi_m | \psi_n(g) \rangle = g \langle \psi_m | V | \psi_n(g) \rangle. \quad (6.40)$$

よって、

$$|\psi_n(g)\rangle = |\psi_n\rangle + g \left(\sum_{m \neq n} |\psi_m\rangle \frac{1}{E_n(g) - E_m} \langle \psi_m| \right) V |\psi_n(g)\rangle. \quad (6.41)$$

そこで、

$$R_n(g) = \sum_{m \neq n} |\psi_m\rangle \frac{1}{E_n(g) - E_m} \langle \psi_m| \quad (6.42)$$

と書くと、

$$|\psi_n(g)\rangle = |\psi_n\rangle + gR_n(g)V |\psi_n(g)\rangle \quad (6.43)$$

$$= |\psi_n\rangle + gR_n(g)V |\psi_n\rangle + g^2 R_n(g)VR_n(g)V |\psi_n(g)\rangle \quad (6.44)$$

$$= |\psi_n\rangle + gR_n(g)V |\psi_n\rangle + g^2 R_n(g)VR_n(g)VR_n(g)V |\psi_n(g)\rangle \quad (6.45)$$

等々と書け、あとはいくらでもくりかえせる。まだここまで何も近似を使っていないことに注意! $E_n(g)$ をもとめるには、(6.39) を使うだけである。

満足するまで繰り返し展開したあとで、最後の $|\psi_n(g)\rangle$ を $|\psi_n\rangle$ で近似すると、

$$|\psi_n(g)\rangle = |\psi_n\rangle + gR_n(g)V |\psi_n\rangle + g^2 R_n(g)VR_n(g)VR_n(g)V |\psi_n\rangle + \dots \quad (6.46)$$

となる。左から $\langle \psi_n | gV$ をかけて、

$$E_n(g) = E_n + g \langle \psi_n | V | \psi_n \rangle + g^2 \langle \psi_n | VR_n(g)V | \psi_n \rangle + g^3 \langle \psi_n | VR_n(g)VR_n(g)V | \psi_n \rangle + \dots \quad (6.47)$$

この形の展開を Brillouin-Wigner 摂動展開という。これは $R_n(g)$ のなかの分母に $E_n(g)$ が入っているので、さらにあからさまには、そこに (6.47) を代入して、さらにそれを展開して、とやる。すると展開係数が出てくる。

たとえば、 $E_n(g)$ の g^3 の項は $g^3 \langle \psi_n | V R_n(g) V R_n(g) V | \psi_n \rangle$ で $R_n(g)$ を $R_n(0)$ で近似したもののと、 $g^2 \langle \psi_n | V R_n(g) V | \psi_n \rangle$ で $R_n(g)$ を g の一次まで展開したものの和である。後者は

$$\frac{1}{E_n(g) - E_m} = \frac{1}{E_n - E_m} - \frac{1}{E_n - E_m} (E_n(g) - E_n) \frac{1}{E_n - E_m} \quad (6.48)$$

$$= \frac{1}{E_n - E_m} - \frac{1}{E_n - E_m} g \langle \psi_n | V | \psi_n \rangle \frac{1}{E_n - E_m} + O(g^2). \quad (6.49)$$

よって、

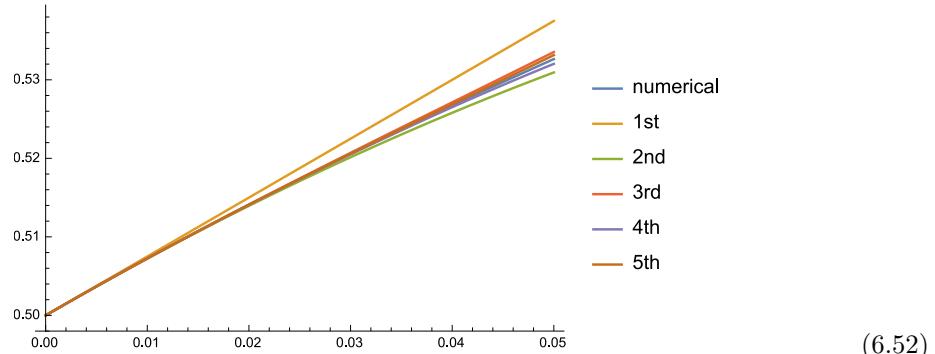
$$E_n^{(3)} = \langle \psi_n | V R_n(0) V R_n(0) V | \psi_n \rangle - \langle \psi_n | V R_n(0) R_n(0) V | \psi_n \rangle \langle \psi_n | V | \psi_n \rangle. \quad (6.50)$$

6.1.5 高次の摂動: 調和振動子に x^4 を足した場合

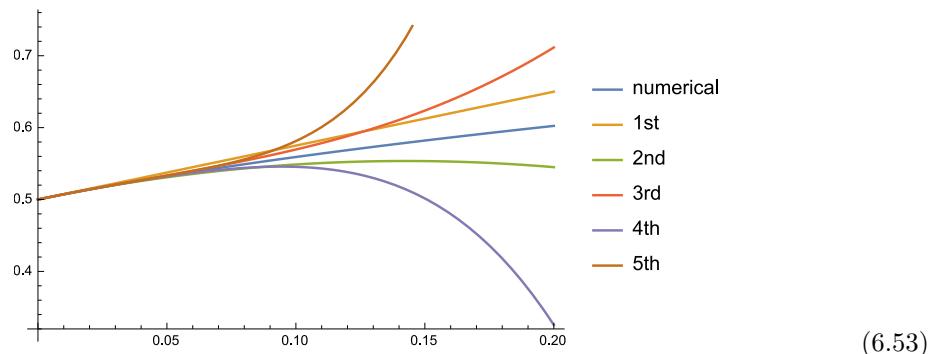
これを用いて、高い次数まで摂動展開をやるのは、実際には数式処理ソフトをつかうとよい。しかし、その場合は、上記のようにあからさまに展開した式を、数式処理ソフトにタイプするより、(6.39) と (6.43) を使うと、 $|\psi(g)\rangle$ と $E_n(g)$ を一次ずつ近似を上げていけることを直接つかったほうがプログラムはしやすいと思う。ホームページにある Mathematica コードで 10 次まで計算すると

$$E_0(g) = \frac{1}{2} + \frac{3g}{4} - \frac{21g^2}{8} + \frac{333g^3}{16} - \frac{30885g^4}{128} + \frac{916731g^5}{256} - \frac{65518401g^6}{1024} + \frac{2723294673g^7}{2048} - \frac{1030495099053g^8}{32768} + \frac{54626982511455g^9}{65536} - \frac{6417007431590595g^{10}}{262144} + O(g^{11}) \quad (6.51)$$

これを用いて、また、数値計算と比較してみると次のようなグラフになる。まずは $g \sim 0.05$ ぐらいためをみると

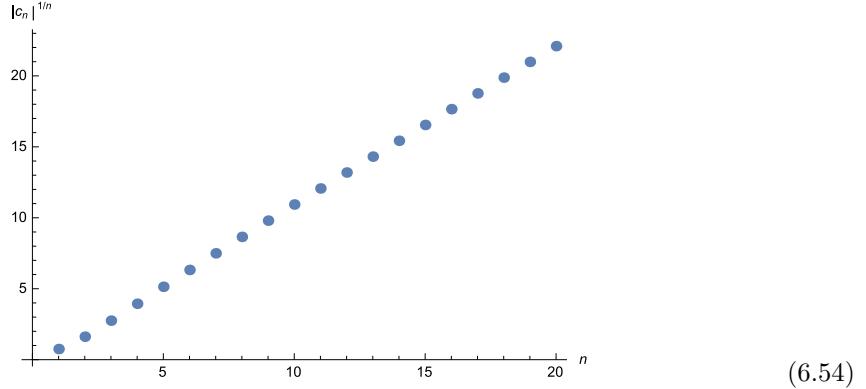


で、次数をあげると真値に近づいているようにみえる。しかし、 $g \sim 0.2$ ぐらいためみると、



となって、次数をあげると収束が悪くなっている。

そもそも、収束半径はいくつなのだろうか？ある関数 $f(x) = \sum c_n x^n$ の収束半径が r なら、 n が大きいところで、 $|c_n| \sim r^{-n}$ と振舞う。しかし、上の $E_0(g) = \sum c_n g^n$ において $(c_n)^{1/n}$ をプロットすると、

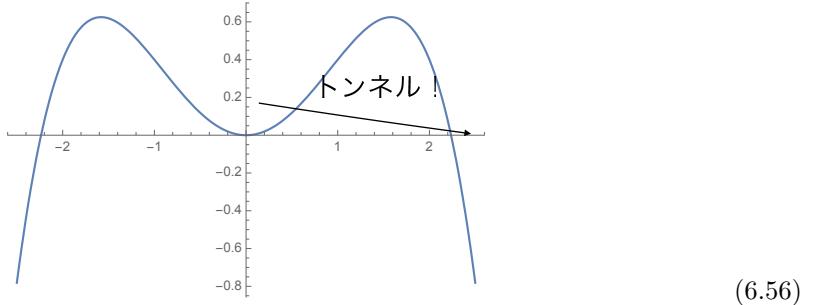


となる。これより、

$$|c_n| \sim (\alpha n)^n \quad (6.55)$$

と振舞っていることがわかり、収束半径はなんと 0 である。こういう級数は漸近級数 (asymptotic series) といって、 g が小さいなら使えなくはないのではあるが、気をつけて使わないといけない。

そもそも、収束するはずがない、という簡単な理由を Dyson がみつけた。もし、収束半径がノンゼロだとする。すると、 $g < 0$ でも、 $|g|$ が小さければ、まっとうなエネルギー準位が答えとしてでてくる。しかし、 $g < 0$ ならば、ポテンシャル $V(x) = x^2/2 + gx^4$ は $|x|$ が大きいところで底が抜けるので、量子力学的には、粒子は外にトンネル効果で染み出てしまう：



だから、そもそも、最低固有束縛状態は無いので、収束しては矛盾する。実際、トンネル確率を WKB 近似で計算することによって、上記 (6.55) の α が 3 であると計算できる。時間があれば講義のおしまいにやる²⁷。

6.2 縮重のある場合

前節では、縮重の無いばかりに運動をどうするかを学んだ。そこでは、いろいろな計算に $1/(E_n - E_m)$ という因子が出たので、二つの状態 $|n\rangle$ と $|m\rangle$ が $E_n = E_m$ を満たすと、議論のいろいろな

²⁷時間が無かったときのために書いておくと、 $g < 0$ の際の WKB factor は $\int_0^{1/\sqrt{2|g|}} x \sqrt{1 - 2|g|x^2} dx = 1/(6|g|)$ である。decay rate は、tunnel から出て来たところの確率流からもとまるので、これを二乗して $\sim \exp(1/(3g))$ 。時間の単位等は prefactor から来る。なんにせよ、エネルギーの虚部は $\sim \exp(1/(3g))$ 。よって、Borel plane の $-1/3$ のところに pole がある。すなわち、 $c_n \sim (-3)^n n!$ 。詳細は arXiv:1206.6272 の 3.1 等参照。

ところが破綻する。実際問題として、摂動前のハミルトニアンは系が簡単なせいで縮重があることが多い。そこで、縮重があるばあいの摂動をどう扱えば良いかを考えておこう。

摂動を加えるまえのハミルトニアン H_0 の固有値と固有状態が

$$H_0 |\psi_{n,i}\rangle = E_n |\psi_{n,i}\rangle, \quad \langle \psi_{n,i} | \psi_{m,j} \rangle = \delta_{nm} \delta_{ij} \quad (6.57)$$

とする。但し、 $n \neq m$ なら $E_n \neq E_m$ としたが、各 E_n に対して、 $i = 1, \dots, N_n$ だけの縮重があつても良いことにした。

摂動後のハミルトニアンを

$$H(g) = H_0 + gV \quad (6.58)$$

として、その固有状態、固有値で

$$H(g) |\psi_n(g)\rangle = E_n(g) |\psi_n(g)\rangle \quad (6.59)$$

となるものを考える。ただし、 $g \rightarrow 0$ で $E_n(g) \rightarrow E_n$ であるが、 $|\psi_n(g)\rangle$ は $g \rightarrow 0$ では $|\psi_{n,i}\rangle$ の i に関するなんらかの線形結合になっている、としかわからない。そこで

$$\lim_{g \rightarrow 0} |\psi_n(g)\rangle = c_i |\psi_{n,i}\rangle \quad (6.60)$$

と書いたとして、まず c_i を決めたい。

6.2.1 いい加減な議論

すぐに正当化するが、物理屋としては次のようにいい加減に考えるのが良い：まずは摂動前のエネルギーが E_n でないような状態は忘れて、 $|\psi_{n,i}\rangle, i = 1, \dots, N_n$ の N_n 個の状態のみで、「全系の状態空間を近似する」。そうすると、 H_0 は単に E_n かける単位行列で、 V という演算子も

$$V_{ij} := \langle \psi_{n,i} | V | \psi_{n,j} \rangle \quad (6.61)$$

という $N_n \times N_n$ の行列に過ぎず、摂動後のハミルトニアンは

$$H(g)_{ij} := E_n \delta_{ij} + g \langle \psi_{n,i} | V | \psi_{n,j} \rangle \quad (6.62)$$

だから、式 (6.60) の展開係数 c_i および摂動後のエネルギー $E_n(g)$ は荒い近似では

$$\sum_j H(g)_{ij} c_j = E_n(g) c_i \quad (6.63)$$

を解けば求まるはず。 H_0 の部分は単に単位行列だから、

$$g \sum_j V_{ij} c_j = (E_n(g) - E_n) c_i \quad (6.64)$$

と書いても良い。これは單に行列 V_{ij} の固有値と固有ベクトルを求める問題そのものである。 $E_n(g)$ は荒い近似では

$$\det(H(g)_{ij} - x) = 0 \quad (6.65)$$

の解である。これを永年方程式という²⁸。

²⁸名前は歴史的な理由で、天体力学における摂動の解析からくるのだと思う。英語では secular perturbation という。Secular は普通の英文では（宗教的、の反対語としての）世俗的、という意味で使われることのほうが多いと思うが、辞書によると、ラテン語の元の意味は世代、長い時間、という意味で、永遠じゃないから神様のものでもない、よって世俗的、という意味に変化したのだ、とか、いう話。

6.2.2 ちゃんとした議論

さて、以上の考察を正当化しよう。そのため、展開を

$$|\psi_n(g)\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + g |\psi_n^{(1)}\rangle + g^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots, \quad (6.66)$$

$$E_n(g) = E_n + g E_n^{(1)} + g^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (6.67)$$

とする。この展開を (6.59) にいれて、両辺の g^n 乗の項を比較すると、

$$(E_n - H_0) |\psi_n^{(0)}\rangle = 0, \quad (6.68a)$$

$$(E_n - H_0) |\psi_n^{(1)}\rangle = (V - E_n^{(1)}) |\psi_n^{(0)}\rangle, \quad (6.68b)$$

$$(E_n - H_0) |\psi_n^{(2)}\rangle = (V - E_n^{(1)}) |\psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(2)} |\psi_n^{(0)}\rangle, \quad (6.68c)$$

等々となる。

式 (6.68a) は、 $|\psi_n^{(0)}\rangle$ が $|\psi_{n,i}\rangle$ の線形結合でかけるということ (6.60) そのものである：

$$|\psi_n^{(0)}\rangle = \sum_i c_i |\psi_{n,i}\rangle. \quad (6.69)$$

式 (6.68b) に左から $\langle \psi_j |$ をかけて、 $\langle \psi_{n,j} | H_0 = \langle \psi_{n,j} | E_n$ であることを使うと

$$0 = \langle \psi_{n,j} | (V - E_n^{(1)}) |\psi_n^{(0)}\rangle. \quad (6.70)$$

これに (6.60) をいれると、

$$E_n^{(1)} c_i = \sum_j \langle \psi_{n,i} | V | \psi_{n,j} \rangle c_j. \quad (6.71)$$

がわかった。これで、前節 (6.2.1) のいい加減な議論が正当化できた。

さて、行列 $V_{ij} := \langle \psi_{n,i} | V | \psi_{n,j} \rangle$ の固有値がすべて異なれば、 $E_n^{(1)}$ がそのうちのひとつだとして、さらに $|\psi_n^{(1)}\rangle$ やら、 $E_n^{(2)}$ を計算するのは、縮重のないばいと同様、(6.68b), (6.68c) の左からいろいろな bra を掛けてやれば可能である。しかし、 V_{ij} の固有値にまだ縮重があれば、2次の摂動においても、また摂動から生じる行列の対角化を行わないといけない。

6.2.3 高次の摂動

ここまでくると、一気に全次数の話を Brillouin-Wigner 式にやっても労力が変わらないので、そうしよう²⁹。考えているのは、以前と同様、

$$(H_0 + gV) |\psi_n(g)\rangle = E_n(g) |\psi_n(g)\rangle \quad (6.72)$$

である。

$$(E_n(g) - H_0) |\psi_n(g)\rangle = gV |\psi_n(g)\rangle \quad (6.73)$$

とも書きなおせる。

縮重のためにややこしくなるのは、 $H_0 = E_n$ である状態が複数 $|\psi_{n,i}\rangle$ あるからなので、一般的ケット $|\phi\rangle$ に対して、その $|\psi_{n,i}\rangle$ の線形結合である部分 $P|\phi\rangle$ と、その残り $(1 - P)|\phi\rangle$ に分割する操作を与えておこう：

$$|\phi\rangle = P|\phi\rangle + (1 - P)|\phi\rangle \quad (6.74)$$

²⁹このあたりは、僕には、メシアの 16 章 8 節、16 章 17 節が判りやすかった。以下の議論はそれの焼き直し。しかし、こここの話はあとで使わないので、読み飛ばして良い。

ただし

$$P|\phi\rangle = \sum_i |\psi_{n,i}\rangle \langle \psi_{n,i}|\phi\rangle. \quad (6.75)$$

簡単にわかるように、 $P^2 = P$ 。こういうのを、射影演算子という。

これから、 $|\psi_n(g)\rangle$ を高次まで求めるにあたって、

$$|\psi_n(g)\rangle = P|\psi_n(g)\rangle + (1 - P)|\psi_n(g)\rangle \quad (6.76)$$

とわけて、右辺のそれぞれの項を決定しよう。

まず、第二項をみる。

$$(1 - P)|\psi_n(g)\rangle = \sum_{m \neq n, j} d_{m,j} |\psi_{m,j}\rangle \quad (6.77)$$

と掛けるが、 $d_{m,j}$ は、(6.73) の左から $\langle \psi_{m,j}|$ を掛ければ

$$(E_n(g) - E_m)d_{m,j} = g \langle \psi_{m,j}| V |\psi_n(g)\rangle \quad (6.78)$$

によって定まるので、

$$(1 - P)|\psi_n(g)\rangle = gR_n(g)V|\psi_n(g)\rangle \quad (6.79)$$

ただし

$$R_n(g) = \sum_{m \neq n, j} |\psi_{m,j}\rangle \frac{1}{E_n(g) - E_m} \langle \psi_{m,j}|. \quad (6.80)$$

だから、 $|\psi_n(g)\rangle$ および $E_n(g)$ がある次数 $O(g^k)$ まで求まれば、 $(1 - P)|\psi_n(g)\rangle$ は次の次数 $O(g^{k+1})$ まで求まる。

問題は第一項の $P|\psi_n(g)\rangle$ であるが、(6.73) の両辺に P を作用させると、

$$(E_n(g) - E_n)P|\psi_n(g)\rangle = gPV|\psi_n(g)\rangle. \quad (6.81)$$

まず、 g の0次まででは、(6.73) の右辺は無視でき、 $E_n(g) = E_n$ だから、 $(E_n - H_0)|\psi_n(g)\rangle = O(g)$ である。いいかえれば、

$$|\psi_n(g)\rangle = P|\psi_n(g)\rangle + O(g). \quad (6.82)$$

これはあたりまえだが、以下のトリックで重要になる。

g の一次までこの式を計算したいとすると、右辺には既に g が一回あからさまにあらわれているので、右辺の $|\psi_n(g)\rangle$ は0次までで良い。が、0次までは(6.82) にあるように $|\psi_n(g)\rangle = P|\psi_n(g)\rangle$ であるので、 g の一次までなら、

$$(E_n(g) - E_n)(P|\psi_n(g)\rangle) = gPV(P|\psi_n(g)\rangle) + O(g^2). \quad (6.83)$$

である。これは $P|\psi_n(g)\rangle$ のみの式となった。よって、

- $E_n(g) - E_n$ は g の一次までは gPV の固有値、
- $P|\psi_n(g)\rangle$ は g の0次までは PV の固有ベクトル

ということを言っている。これは、節 6.2.1、6.2.2 で見たことそのままである。

次数を一次あげるには、(6.81) の右辺の $|\psi_n(g)\rangle$ を $P|\psi_n(g)\rangle + (1 - P)|\psi_n(g)\rangle$ と書き、(6.79) を使うと、

$$(E_n(g) - E_n)P|\psi_n(g)\rangle = gPV P|\psi_n(g)\rangle + g^2 PVR_n(g)V|\psi_n(g)\rangle \quad (6.84)$$

となるが、両辺とも g^2 まで考えたければ、右辺第二項には既にあからさまに g^2 があるので、その中の $|\psi_n(g)\rangle$ 自体は 0 次まででよい。[\(6.82\)](#) をまた使うと、

$$(E_n(g) - E_n)P|\psi_n(g)\rangle = gP(V + gVR_n(g)V)P|\psi_n(g)\rangle + O(g^2) \quad (6.85)$$

となり、 $P|\psi_n(g)\rangle$ のみの式となった。よって、よって、

- $E_n(g) - E_n$ は g の 2 次までは $gP(V + gVR_n(g)V)P$ の固有値、
- $P|\psi_n(g)\rangle$ は g の 1 次までは $P(V + gVR_n(g)V)P$ の固有ベクトル

ということを言っている。式の形はややこしいが、 $P(V + gVR_n(g)V)P$ は実質 $N \times N$ 行列であることに注意。

もう一次あげると、

- $E_n(g) - E_n$ は g の 3 次までは $gP(V + gVR_n(g)V + g^2VR_n(g)VR_n(g)V)P$ の固有値、
- $P|\psi_n(g)\rangle$ は g の 2 次までは $P(V + gVR_n(g)V + g^2VR_n(g)VR_n(g)V)P$ の固有ベクトル

ということがわかった³⁰。以下同様。

縮重していないときが簡単なのは、 $P|\psi_n(g)\rangle$ を全ての次数で $|\psi_n\rangle$ にとれたからである。

6.2.4 非常に簡単な例

2 状態系 $|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ において、摂動前のハミルトニアンを $H_0 = c\sigma_z$, 摂動ハミルトニアンを $gV = g\sigma_x$ としよう。 $|c| \gg |g|$ なら、 H_0 の固有値は $\pm c$ で縮重していないので、縮退のない場合の摂動論が使える。一方で、 $|c| \ll |g|$ なら、摂動前の固有値はほぼ 0 で縮重しているので、縮退している場合の摂動論を使わないといけない。

まず、 $|c|$ が充分大きいとして、 $g = 0$ だと、固有値 $+c$ の固有状態が $|\uparrow\rangle$ で、固有値 $-c$ の固有状態が $|\downarrow\rangle$ である。エネルギーへの一次の摂動は [\(6.12\)](#) より $\langle \uparrow | \sigma_x | \uparrow \rangle = 0$ となって、ゼロ、 $|\downarrow\rangle$ に対しても同様。状態への一次の摂動は、[\(6.16\)](#) より

$$|\uparrow\rangle \rightarrow |\uparrow\rangle + \frac{g}{2c} |\downarrow\rangle, \quad |\downarrow\rangle \rightarrow |\downarrow\rangle - \frac{g}{2c} |\uparrow\rangle. \quad (6.86)$$

エネルギーの 2 次の摂動は [\(6.17\)](#) より

$$\pm\left(c + \frac{g^2}{2c} + \dots\right) \quad (6.87)$$

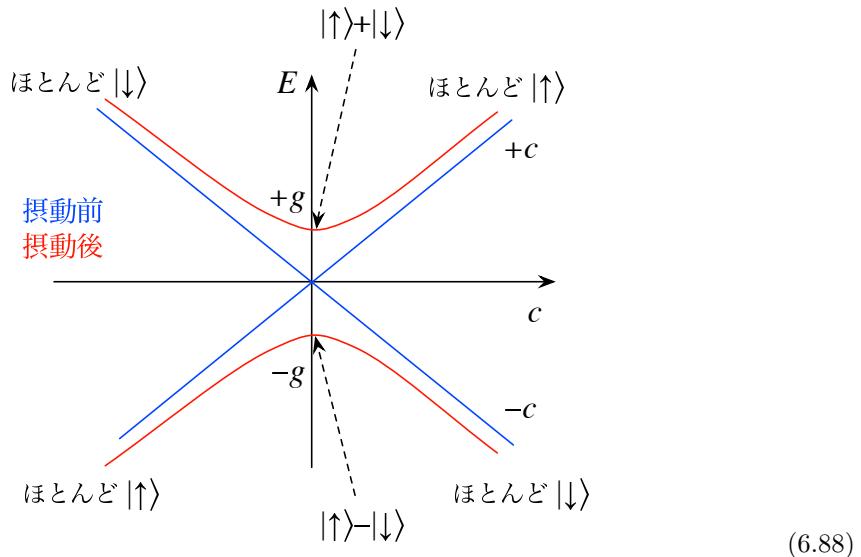
となる。

次に、 $c = 0$ だとすると、摂動前は完全に縮退している。よって、単に摂動項 $gV = g\sigma_x$ を対角化すればよい。固有ベクトルは $|+\rangle \propto |\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle$, $|-\rangle \propto |\uparrow\rangle - |\downarrow\rangle$ で、固有値は $\pm g$ である。

勿論、この場合は、摂動論なんか使わずとも、二つの固有値は $\begin{pmatrix} c & g \\ g & -c \end{pmatrix}$ を対角化すれば求まつて、 $E = \pm\sqrt{c^2 + g^2}$ である。

³⁰この次数からはさらに微妙な点がある。 $gVR_n(g)V$ の $R_n(g)$ 内の $E_n(g)$ を一次まで展開する必要がある。 $E_n(g) - E_n$ は 1 次までは $gPVP$ の固有値 ϵ_a で与えられるのだった、ここで、 a は異なる固有値を指すラベル。すると、各 ϵ_a ごとに、 $M_a := gP(V + gVR_n(g)V + g^2VR_n(g)VR_n(g)V)P$ は異なる行列である。 M_a の固有値のなかで、1 次が ϵ_a で与えられるようなもののみが、意味のある解である。この点を修正して、 ϵ_a 毎に異なる $N \times N$ 行列を用いることができるが、さらに準備が必要なので、興味のある人はメシアの 16 章 17 節を参照のこと。

まとめると、以下の図のようになる：



c を徐々に変えながら、エネルギー固有値のグラフを書くと、摂動がなければ二つの線は交わるが、摂動があると二つの線は交わらない。このことを良く「固有値は反発する」という。また、系が基底状態にあるときに、 c をゆっくり変えると、常に系は基底状態にあるので、 $c \ll 0$ から $c \gg 0$ までくると、ほとんど $|\uparrow\rangle$ であったところからほとんど $|\downarrow\rangle$ であるところまで連続的に状態が変化することになる。

6.2.5 例: Stark effect

次に、シュタルク効果を考える³¹。これは、原子に強い電場をかけると、エネルギー準位が運動をうけて縮退が一部解けるという現象。電子のスピンを無視した、水素原子の場合を考えると、掲動前のハミルトニアンは

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{k}{r}, \quad k = e^2 4\pi \epsilon_0 \quad (6.89)$$

で、摂動項は電場を z 軸向きに E だけ掛けたとして

$$gV = gz, \quad g = e\mathsf{E} \quad (6.90)$$

とする。ここでは、 e は電子の電荷の符号をとったもの、とする。

計算をする前に注意しておくと、 z の絶対値がとても大きいところでは、 gV は $1/r$ ポテンシャルに勝ち、特に、 $z \ll 0$ の領域で全ポテンシャルがいくらでも負になる。よって、トンネル効果でそちらに抜けてしまって真の束縛状態はなくなってしまう。しかし、もとの電子の波動関数のサイズはボーア半径 $a_B = \hbar^2/(km)$ 程度で、その範囲内での gV の大きさが $-k/r$ の大きさより十分小さければ、まずは束縛状態のエネルギーが摂動をうけて、それがさらにトンネルする、という見方で考えて良い。

³¹Stark はナチ時代には量子力学等「ユダヤ的物理学」を排斥して「ドイツ的物理学」を推す運動をした。ひどい話である。

主量子数 $n = 2$ の状態について 摂動前では $2s, 2p_{x,y,z}$ の 4 状態が縮重していた。よって、一次の摂動では、この 4 状態に摂動ハミルトニアン $gV = eEz$ を制限した 4×4 行列を対角化すればよい。行列要素は

$$eE \langle 2i|z|2j \rangle, \quad i, j = s, p_x, p_y, p_z \quad (6.91)$$

だ。まず、波動関数を思い出すと、(5.46) より

$$\langle r, \theta, \phi | 2s \rangle \sim (2 - \frac{r}{a_B}) e^{-r/(2a_B)}, \quad \langle r, \theta, \phi | 2p_x \rangle \sim x e^{-r/(2a_B)}, \quad (6.92)$$

$$\langle r, \theta, \phi | 2p_y \rangle \sim y e^{-r/(2a_B)}, \quad \langle r, \theta, \phi | 2p_z \rangle \sim z e^{-r/(2a_B)} \quad (6.93)$$

であった。非積分関数が奇関数か偶関数か考えると、ノンゼロになるのは $(i, j) = (s, p_z)$ か (p_z, s) のときだけで、計算すれば³²

$$\langle 2s|z|2p_z \rangle = -3a_B \quad (6.94)$$

である。対角化すべき行列は、 $|2s\rangle, |2p_z\rangle$ に作用する $\begin{pmatrix} 0 & -3a_B \\ -3a_B & 0 \end{pmatrix}$ 。これより、摂動の 1 次まででは、 $2p_{x,y}$ の 2 状態はエネルギーは

$$E = -\frac{k}{8a_B} \quad (6.95)$$

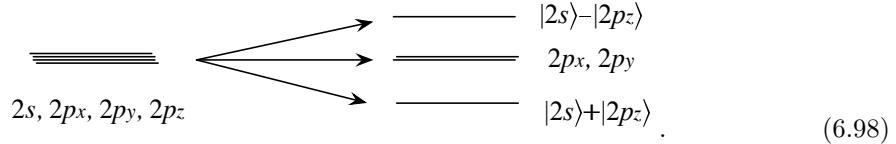
のまま、 $|2s\rangle + |2p_z\rangle$ がエネルギーが

$$E = -\frac{k}{8a_B} - 3eEa_B, \quad (6.96)$$

最後に $|2s\rangle - |2p_z\rangle$ がエネルギーが

$$E = -\frac{k}{8a_B} + 3eEa_B, \quad (6.97)$$

となることがわかった³³：



$1s$ 状態について これは縮退はないので、一次の摂動は単に gV を $1s$ 状態で挟めばよい。 $1s$ 状態は (5.46) より単に

$$\langle r, \theta, \phi | 1s \rangle \sim e^{-r/a_B} \quad (6.99)$$

なので、

$$\langle 1s | z | 1s \rangle = 0 \quad (6.100)$$

よって一次の摂動はゼロ。

練習として、次の摂動を計算しよう。公式 (6.17) より、

$$E_1^{(2)} = -g^2 \sum_{\psi \neq 1s} \frac{|\langle \psi | z | 1s \rangle|^2}{E_\psi - E_1} \quad (6.101)$$

³²この節の波動関数で z および z^2 を挟んだ計算の詳細はホームページの Mathematica コード参照。

³³このオーダーまでは、 $2p_x$ と $2p_y$ は縮重したままだった。高い次数まで摂動を入れた場合、 $2p_x$ と $2p_y$ の縮重は解けるか解けないか、考えてみよ。

但し ψ は n, l, m でラベルされる束縛状態の基底で $n \neq 1$ のものに加えて、 $E > 0$ の連続的な非束縛状態の基底も全部渡る。だから、ほんとうは束縛状態の和と連続状態の積分である。これを厳密に評価するには、 $|1s\rangle$ への一次のずれを位置表示でシュレーディンガー方程式で決定すればよいのだが、いい加減に評価するやり方を学ぼう。

$E_1^{(2)} = -g^2 X$ と書いて、 X を評価する。まず、 $E_\psi - E_1 \geq E_2 - E_1 = (3/8)k/a_B$ だから、 $0 < (E_\psi - E_1)^{-1} \leq (E_2 - E_1)^{-1}$ に注意する。すると、

$$\frac{1}{E_2 - E_1} \sum_{\psi=2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z} |\langle \psi | z | 1s \rangle|^2 < X < \frac{1}{E_2 - E_1} \sum_{\psi \neq 1s} |\langle \psi | z | 1s \rangle|^2 \quad (6.102)$$

である。[\(6.102\)](#) の左辺を評価するには、 x, y, z の反転に関して奇関数か偶関数か考えると、ノンゼロで効くのは $2p_z$ だけ。きちんと評価すると、

$$\text{左辺} = \frac{1}{E_2 - E_1} |\langle 2p_z | s | 1s \rangle|^2 = \frac{2^{18}}{3^{11}} \frac{a_B^3}{k} \sim 1.5 \frac{a_B^3}{k} \quad (6.103)$$

一方で、[\(6.102\)](#) の右辺を評価するには、 $\langle 1s | z | 1s \rangle = 0$ をつかって、 ψ も和に入れると、

$$\text{右辺} = \frac{1}{E_2 - E_1} \sum_{\psi: \text{全ての基底}} |\langle \psi | z | 1s \rangle|^2 \quad (6.104)$$

$$= \frac{1}{E_2 - E_1} |z| |1s\rangle|^2 \quad (6.105)$$

$$= \frac{1}{E_2 - E_1} \langle 1s | z^2 | 1s \rangle = \frac{8}{3} \frac{a_B^3}{k} \sim 2.6 \frac{a_B^3}{k}. \quad (6.106)$$

よって、 $1s$ のエネルギーは g^2 の 2 次までは

$$E = -\frac{k}{2a_B} - (1.5 \sim 2.6)g^2 \frac{a_B^3}{k} = -\frac{k}{2a_B} - (1.5 \sim 2.6) \frac{E^2}{4\pi\epsilon_0} a_B^3 \quad (6.107)$$

なので、大体ボーア半径内の電場のエネルギーのオーダーだけずれる。係数は厳密にやると $9/4 = 2.25$ らしい。[34](#)

7 時間に依存する摂動

これまで、ハミルトニアン H_0 が既に解けているとして、小さいパラメタ g と新たな項 V をもちいて摂動したハミルトニアン $H_0 + gV$ の性質を g の摂動で調べる方法をみてきた。つぎに、これから、摂動項が時間に依存する場合を考える。系に外部から電磁波をあてたりすると、電磁波は振動しているので、摂動項も時間的に変動するので、これも非常によくある設定である。

7.1 描像

この講義では摂動、非摂動を含めてこれまでハミルトニアンのエネルギー固有値を求めることがり考えてきたので、まずは量子力学における時間変化について復習しよう。

³⁴簡単な導出方法が判った人は、教えて下さい。

7.1.1 シュレーディンガー描像

シュレーディンガー方程式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle \quad (7.1)$$

だった。ここで、ハミルトニアン H があらわに時間に依存する場合は右辺には $H(t)$ と書かねばならない。簡単のため、しばらく、 H は時間に依存しないとする。

時刻 t における観測量（位置、運動量等）の期待値は対応する演算子を A とし、ケットが確率 1 に規格化されている $\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = 1$ として

$$\langle A \rangle_t := \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle \quad (7.2)$$

で与えられた。あたりまえだが、状態 $|\psi(t)\rangle$ が時間発展し、演算子 A は不变である。これを通常 シュレーディンガー描像 (Schrödinger picture) という。

7.1.2 ハイゼンベルク描像

H が時間に依存しない場合、(7.1) はすぐに解けて、

$$|\psi(t)\rangle = U(t) |\psi(0)\rangle, \quad U(t) = e^{-iHt/\hbar} \quad (7.3)$$

である。すると

$$\langle \psi(t) | = \langle \psi(0) | U(t)^{-1} \quad (7.4)$$

である。そこで、時間に依存する演算子 $A(t)$ を

$$A(t) = U(t)^{-1} A U(t) \quad (7.5)$$

で定める。すると、時刻 t における観測量 A の期待値 (7.2) は、

$$\langle A \rangle_t = \langle \psi | A(t) | \psi \rangle \quad (7.6)$$

とも書ける、但し $|\psi\rangle := |\psi(0)\rangle$ 。この場合、状態 $|\psi\rangle$ は時間発展しないで、演算子 $A(t)$ が変化する。 $A(t)$ の満たす微分方程式は、(7.5) を時間微分して

$$\frac{\partial}{\partial t} A(t) = \frac{i}{\hbar} [H, A(t)] \quad (7.7)$$

となる。古典力学の解析力学では、ポアソン括弧 $\{\dots\}$ を用いて

$$\frac{\partial}{\partial t} A(t) = \{H, A(t)\} \quad (7.8)$$

とかけたので、

$$\{\dots\} \longleftrightarrow \frac{i}{\hbar} [\dots] \quad (7.9)$$

という対応があるのだった³⁵。

このように、状態は変化せず、演算子がハミルトニアンとの交換子で時間発展する形式を、ハイゼンベルク描像 (Heisenberg picture) という。ハイゼンベルク描像とシュレーディンガー描像はどっちが正しい、というものではなくて、実験結果 $\langle A \rangle_t$ を説明する等価な形式である。

³⁵正準量子化はポアソン括弧を交換子で置き換える操作である、と、量子力学の歴史の初期では思われたので、そう書いてある教科書も多いが、一般に、古典観測量 $f(x, p), g(x, p)$ に対して、演算子 \hat{f}, \hat{g} を線形に対応させて、 $[\hat{f}, \hat{g}] = -i\hbar \{f, g\}$ とすることは出来ないことがその後すぐわかっている。 $[\hat{f}, \hat{g}] = -i\hbar \{f, g\} + O(\hbar^2)$ とすることは可能である。

7.1.3 相互作用描像

$H = H_0 + gV$ と、全ハミルトニアンが摂動前の H_0 と摂動 gV で与えられている場合は、 $U_0(t) = e^{-iH_0 t/\hbar}$ として、

$$A(t)_I = U_0(t)^{-1} A U_0(t) = e^{iH_0 t/\hbar} A e^{-iH_0 t/\hbar}, \quad (7.10)$$

$$|\psi(t)\rangle_I = U_0(t)^{-1} |\psi(t)\rangle = e^{iH_0 t/\hbar} |\psi(t)\rangle \quad (7.11)$$

と定義することが便利なことも多い。これを相互作用描像 (interaction picture) とよぶ。下付き添字の I はこれを明示するため。

H_0 の固有状態を $|n\rangle$ 、エネルギー固有値を E_n と書く。 $c_n(t) = \langle n|\psi(t)\rangle$ をシュレーディンガー表示における状態 $|\psi(t)\rangle$ の $|n\rangle$ 成分、同様に $c_n(t)_I = \langle n|\psi(t)\rangle_I$ を相互作用表示における状態 $|\psi(t)\rangle$ の $|n\rangle$ 成分とすると、単に

$$c_n(t)_I = e^{iE_n t/\hbar} c_n(t) \quad (7.12)$$

である。だから、摂動前のハミルトニアンの固有状態 $|n\rangle$ にある確率 P_n は、シュレーディンガー表示であれ相互作用表示であれ、成分をとって絶対値の二乗をとったもの

$$P_n = |c_n(t)|^2 = |c_n(t)_I|^2 \quad (7.13)$$

である。

もっと一般に、時刻 t における観測量 A の期待値 (7.2) はあいかわらず

$$\langle A \rangle_t = \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle = {}_I \langle \psi(t) | A(t)_I | \psi(t) \rangle_I. \quad (7.14)$$

このとき、 $A(t)_I$ は (7.7) で H を H_0 で変えたものを満たす。一方、 $|\psi(t)\rangle_I$ の時間発展は、

$$|\psi(t)\rangle_I = e^{iH_0 t/\hbar} e^{-i(H_0+gV)t/\hbar} |\psi(0)\rangle \quad (7.15)$$

を微分して、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_I = e^{iH_0 t/\hbar} gV e^{-i(H_0+gV)t/\hbar} |\psi(0)\rangle \quad (7.16)$$

$$= e^{iH_0 t/\hbar} gV |\psi(t)\rangle \quad (7.17)$$

$$= e^{iH_0 t/\hbar} gV e^{-iH_0 t/\hbar} |\psi(t)\rangle_I \quad (7.18)$$

$$= gV(t)_I |\psi(t)\rangle_I \quad (7.19)$$

となる。波動関数への、摂動による効果だけを取り出していることになっている。

これから主に $H = H_0 + gV(t)$ となって、摂動が陽に時間に依存する場合を扱うが、その場合は、同様の考察により、(7.19) において

$$V(t)_I := e^{iH_0 t/\hbar} V(t) e^{-iH_0 t/\hbar} \quad (7.20)$$

を使えば良いことがわかる。

7.2 時間依存する二状態系

時間依存する摂動を考える前に、時間依存する系で厳密にとける場合をやっておこう。簡単な系として、 $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$ よりなる二状態系を考える。摂動前のハミルトニアンは

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.21)$$

であるとし、時間に依存する摂動は

$$gV(t) = g \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\omega t} \\ e^{i\omega t} & 0 \end{pmatrix} \quad (7.22)$$

で与えられるとしよう。相互作用表示にうつるため $gV(t)_I$ を計算すると、

$$gV(t)_I = g \begin{pmatrix} 0 & e^{i(-\omega+\omega_0)t} \\ e^{i(\omega-\omega_0)t} & 0 \end{pmatrix} = g \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\Delta\omega t} \\ e^{i\Delta\omega t} & 0 \end{pmatrix} \quad (7.23)$$

ただし $E_0 = \hbar\omega_0$, $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ と書いた。

$|\psi(t)\rangle_I = a(t)|\uparrow\rangle + b(t)|\downarrow\rangle$ として、式 (7.19) は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix} = g \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\Delta\omega t} \\ e^{i\Delta\omega t} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix} \quad (7.24)$$

となつたが、さらに

$$\begin{pmatrix} \underline{a}(t) \\ \underline{b}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i\Delta\omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\Delta\omega t/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix} \quad (7.25)$$

とすると

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \underline{a}(t) \\ \underline{b}(t) \end{pmatrix} = \left[-\hbar \frac{\Delta\omega}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} + g \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \underline{a}(t) \\ \underline{b}(t) \end{pmatrix} \quad (7.26)$$

となって、これはすぐにとける。結局、

$$\begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i\Delta\omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{+i\Delta\omega t/2} \end{pmatrix} \left[\cos(\Omega t) + \begin{pmatrix} \Delta\omega/2 & -g/\hbar \\ -g/\hbar & -\Delta\omega/2 \end{pmatrix} \frac{i \sin(\Omega t)}{\Omega} \right] \begin{pmatrix} a(0) \\ b(0) \end{pmatrix} \quad (7.27)$$

ただし $\Omega^2 = (g/\hbar)^2 + (\Delta\omega/2)^2$.

まず、 $g = 0$ なら、ハイゼンベルク表示そのものだから、 $a(t) = a(0)$, $b(t) = b(0)$ となつてゐるはずなのを確認できる。さて、時刻 0 で下向き $a(0) = 0$, $b(0) = 1$ とすると、時刻 t で上向きになつてゐる確率は

$$|a(t)|^2 = \frac{(g/\hbar)^2}{(g/\hbar)^2 + (\Delta\omega/2)^2} \left(\sin \sqrt{(g/\hbar)^2 + (\Delta\omega/2)^2} t \right)^2 \quad (7.28)$$

である。

これより、上向きになる振幅が大きくなるのは、 $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ が小さくなるときで、 $\Delta\omega = 0$ なら、その場合は g がいくら小さくても、時間をかけて、 $|a(t)|^2 = 1$ になることがわかる。エネルギー準位の差の振動数と、外力の振動数が合つてゐると、応答が大きいということ。

7.3 時間依存する摂動

7.3.1 一般的な公式

さて、時間依存性を摂動的に扱おう。解くべき方程式は (7.19) である、重要なのでもう一度書くと

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_I = gV(t)_I |\psi(t)\rangle_I, \quad \text{但し} \quad V(t)_I = e^{iH_0 t/\hbar} V(t) e^{-iH_0 t/\hbar}. \quad (7.29)$$

この方程式は、積分形で書くと

$$|\psi(t)\rangle_I = |\psi(0)\rangle_I + \frac{g}{i\hbar} \int_0^t dt' V(t')_I |\psi(t')\rangle_I \quad (7.30)$$

である。左辺を右辺に代入すると、

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle_I &= |\psi(0)\rangle_I + \frac{g}{i\hbar} \int_0^t dt' V(t')_I |\psi(0)\rangle_I \\ &\quad + \frac{g^2}{(i\hbar)^2} \int_{t'=0}^{t'=t} dt' \int_{t''=0}^{t''=t'} dt'' V(t')_I V(t'')_I |\psi(t'')\rangle_I \end{aligned} \quad (7.31)$$

よって g^2 まで良ければ

$$|\psi(t)\rangle_I = \left(1 + \frac{g}{i\hbar} \int_0^t dt' V(t')_I + \frac{g^2}{(i\hbar)^2} \int_{t'=0}^{t'=t} dt' \int_{t''=0}^{t''=t'} dt'' V(t')_I V(t'')_I \right) |\psi(0)\rangle_I + O(g^3) \quad (7.32)$$

を得た。

7.3.2 一定の摂動による状態の変化

もうすこし具体的に、全ハミルトニアンが $H = H_0 + gV$ で、かつ時刻 0 で系が H_0 の固有状態 $|n\rangle$ にあったとき、時刻 t で系が $|m\rangle$ ただし $m \neq n$ にある確率振幅 $c_{n \rightarrow m}(t)_I$ を考える。上式 (7.32) より g の 1 次までで

$$c_{n \rightarrow m}(t)_I = \frac{g}{i\hbar} \langle m|V|n\rangle \int_0^t e^{i(E_m - E_n)t'/\hbar} dt' = \frac{g \langle m|V|n\rangle}{E_m - E_n} (1 - e^{i(E_m - E_n)t/\hbar}). \quad (7.33)$$

平方すると

$$P_{n \rightarrow m} = |c_{n \rightarrow m}(t)_I|^2 = \frac{|g \langle m|V|n\rangle|^2}{|E_m - E_n|^2} \left(2 \sin \frac{(E_m - E_n)t}{2\hbar} \right)^2. \quad (7.34)$$

これが大きな値をとるのは $E_m \sim E_n$ のときだけ、 $E_m = E_n$ のときは

$$\rightarrow |g \langle m|V|n\rangle|^2 \frac{t^2}{(2\hbar)^2} \quad (7.35)$$

となる。一次の摂動では確率振幅が時間の 1 次で増えるので、はじめのうちは確率は時間の 2 次で増える。

$E = E_m = E_n$ のあたりに沢山固有状態があり、エネルギー間隔 dE あたり状態が $\rho(E)dE$ だけあるとすると、

$$P_{n \rightarrow m} \text{ 近辺} = \int P_{n \rightarrow m} \rho(E_m) dE_m \quad (7.36)$$

$$= \int |g \langle m|V|n\rangle|^2 4 \frac{\sin(E_m - E_n)t/(2\hbar)}{E_m - E_n} \frac{\sin(E_m - E_n)t/(2\hbar)}{E_m - E_n} \rho(E_m) dE_m \quad (7.37)$$

であるが、 t が十分大きいとして³⁶

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin xt}{x} = \pi \delta(x) \quad (7.38)$$

³⁶ 証明は 7.3.7 節をみよ。

を (7.37) 内のひとつの \sin に対して使うと

$$P_{n \rightarrow m \text{ 近辺}} = \int |g \langle m | V | n \rangle|^2 4 \frac{\sin(E_m - E_n)t/(2\hbar)}{E_m - E_n} \pi \delta(E_m - E_n) \rho(E_m) dE_m \quad (7.39)$$

$$= |g \langle m | V | n \rangle|^2 \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_m) \quad (7.40)$$

ただし $E_m = E_n$ に限られる。

これは t の一次である³⁷。これより、 $E_m \sim E_n$ 近辺の状態に遷移していく時間あたりの確率は

$$\Gamma_{n \rightarrow m \text{ 近辺}} = |g \langle m | V | n \rangle|^2 \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_m) \quad (7.41)$$

と判った。

7.3.3 周期的な摂動による状態の変化

次に、時間的に振動する摂動を加えた場合を考えよう。全ハミルトニアンは

$$H(t) = H_0 + g(e^{i\omega t} V + e^{-i\omega t} V^\dagger) \quad (7.42)$$

で、時刻 $t = 0$ では先ほどと同じように H_0 の固有状態 $|n\rangle$ にあったとする。時刻 t において H_0 の固有状態 $|m\rangle$ にある確率はいくつか?

確率振幅は (7.32) より以前と同様計算できて、

$$c_{n \rightarrow m}(t)_I = \frac{g \langle m | V | n \rangle}{E_m - E_n + \hbar\omega} (1 - e^{i(E_m - E_n + \hbar\omega)t/\hbar}) + \frac{g \langle m | V^\dagger | n \rangle}{E_m - E_n - \hbar\omega} (1 - e^{i(E_m - E_n - \hbar\omega)t/\hbar}) \quad (7.43)$$

である。 t が適度に長いと、第一項は $\delta(E_m - E_n + \hbar\omega)$ を含み、第二項は $\delta(E_m - E_n - \hbar\omega)$ を含む。

$E_m \sim E_n + \hbar\omega$ となる側に注目して、 $E \sim E_m$ 近辺に H_0 の固有状態が dE あたり $\rho(E)dE$ だけあるとする。計算は前回とほとんど同じで、結局

$$P_{n \rightarrow m \text{ 近辺}} = |g \langle m | V^\dagger | n \rangle|^2 \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_m) t \quad (7.44)$$

となり、遷移率は

$$\Gamma_{n \rightarrow m \text{ 近辺}} = |g \langle m | V^\dagger | n \rangle|^2 \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_m) \quad (7.45)$$

とわかった、但し $E_m \sim E_n + \hbar\omega$ 。 $E_m \sim E_n - \hbar\omega$ となる場合も、同様で、

$$\Gamma_{n \rightarrow m \text{ 近辺}} = |g \langle m | V | n \rangle|^2 \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_m) \quad (7.46)$$

ともとまる。

式 (7.41), (7.45), (7.46) はフェルミの黄金律と呼ばれ、両辺を $\int \cdots \rho(E)dE$ することを前提にして、(7.45) ならば

$$\Gamma_{n \rightarrow m \text{ 近辺}} = |g \langle m | V^\dagger | n \rangle|^2 \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_m - E_n - \hbar\omega) \quad (7.47)$$

と書かれることも多い。

³⁷この計算は極限のとりかたが微妙であることに注意。(7.38) を使うために、 t は「十分おおきく」ないといけないが、ほんとうに $+\infty$ にしてしまうと、確率である (7.40) が 1 を越えてしまってナンセンスである。

また、これまで、 $|m\rangle$ の近辺にエネルギー固有状態が沢山あることを仮定して議論したが、 $|m\rangle$ も孤立した状態であるとしても、しばしばこの公式は使うことができる。というのは、逆に (7.42) の摂動において、 ω が厳密に一定であるというのも実際の実験では不可能なことである。周波数 ω の古典的な確率分布関数が $\rho(\omega)d\omega$ であるとすると、(7.47) の右辺にこれを掛けて積分して、遷移率が

$$\Gamma_{n \rightarrow m} = |g \langle m | V^\dagger | n \rangle|^2 \frac{2\pi}{\hbar^2} \rho(\omega = \frac{E_m - E_n}{\hbar}) \quad (7.48)$$

で与えられることになる。

7.3.4 光電効果

結局、これは、外部から「エネルギー量子」 $\hbar\omega$ を吸ったり吐いたりして、エネルギーが E_n から E_m の状態へ遷移する過程をあらわしている。例えば、光電効果を非常にいいかげんに扱ってみよう。電子は量子力学的に、電磁波は古典的に扱う。電磁波と電子との相互作用項はベクトルポテンシャルを $\vec{A}(x)$ として $e\vec{A}(x, t) \cdot \vec{p}/m$ であるから、 $A(x, t)$ が周波数 $e^{\pm i\omega t}$ の成分を含むと、(7.42) の一例になっていることがわかる。

はじめは電子は束縛状態 $|0\rangle$ 、 $E_0 < 0$ にあるとする。さらに、出て行くエネルギーが $E = \hbar\omega + E_0 > 0$ と正であって、連続状態になるとすると。連続状態では、電子の波動関数も平面波で近似できるとすると、

$$\langle \vec{x} | \vec{k} \rangle = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} \quad (7.49)$$

であって、 $E = \hbar^2 \vec{k}^2 / (2m)$ である。

これまでの議論では、状態はいつも確率が 1 に規格化できるとしていたので、非常に大きな一辺 L の箱に全系が入っているとすると、確率 1 に規格化された状態は

$$\langle \vec{x} | \vec{k} \rangle_L = L^{-3/2} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} \quad (7.50)$$

であり、また、 $n_{x,y,z}$ は整数として

$$\vec{k} = (k_x, k_y, k_z), \quad k_{x,y,z} = \frac{2\pi}{L} n_{x,y,z} \quad (7.51)$$

となっている。よって、状態密度は

$$\rho(\vec{k}) dk_x dk_y dk_z = \frac{L^3}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z \quad (7.52)$$

である。すると、黄金律の式 (7.47) で行った先の状態として $|\vec{k}\rangle_L$ をつかって、両辺を $\int \cdots \rho(\vec{k}) dk_x dk_y dk_z$ すると、

$$\Gamma = \int |g \langle \vec{k} | V^\dagger | 0 \rangle|^2 \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} - (E_0 + \hbar\omega)) \frac{L^3}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z \quad (7.53)$$

$$= \int |g \langle \vec{k} | V^\dagger | 0 \rangle|^2 \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} - (E_0 + \hbar\omega)) \frac{dk_x dk_y dk_z}{(2\pi)^3}. \quad (7.54)$$

この段階で、大きな箱のサイズ L はめでたく式から消えた。次に、波数空間を極座標に変えて動径方向について積分すると

$$\Gamma = \int |g \langle \vec{k} | V^\dagger | 0 \rangle|^2 \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - (E_0 + \hbar\omega)) \frac{k^2 dk d\Omega}{(2\pi)^3} \quad (7.55)$$

$$= \int |g \langle \vec{k} | V^\dagger | 0 \rangle|^2 \frac{2\pi}{\hbar} \frac{m}{\hbar^2} \frac{\sqrt{2m(E_0 + \hbar\omega)}}{\hbar} \frac{d\Omega}{(2\pi)^3}. \quad (7.56)$$

この最後の結果は

$$\frac{d\Gamma}{d\Omega} = \frac{1}{(2\pi)^3} |g \langle \vec{k} | V^\dagger | 0 \rangle|^2 \frac{2\pi}{\hbar} \frac{m}{\hbar^2} \frac{\sqrt{2m(E_0 + \hbar\omega)}}{\hbar} \quad (7.57)$$

と書くこともできる。これは、立体角 $d\Omega$ へ、単位時間あたり、出てくる電子の確率をあらわしている。

7.3.5 光の吸収、放出

また、当てる光の各周波数 ω が厳密に一定ではないばあいを考えよう。周波数の分布関数を $\rho(\omega)d\omega$ とする。束縛状態 $|0\rangle$ と $|1\rangle$ がそれぞれエネルギー固有値 E_0, E_1 だったとする。さらに、 $E_1 > E_0$ とする。

これまでの考察から $|0\rangle$ から $|1\rangle$ への遷移率は

$$\Gamma_{0 \rightarrow 1} = |g \langle 1 | V^\dagger | 0 \rangle|^2 \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{\hbar} \rho(\omega = \frac{E_1 - E_0}{\hbar}) \quad (7.58)$$

である。相互作用項は $gV \sim e\vec{A} \cdot \vec{p}/m$ だったので、上式は $I(\omega) \sim |\vec{A}|^2 \rho(\omega)$ を含む。ただし、 $I(\omega)$ は光のエネルギー強度の周波数 ω の成分。すると、光の吸収にともなう遷移率は、ちょうど $E_1 - E_0 = \hbar\omega$ となる周波数成分の強度に比例する、という、すこぶる当然の結果がえられた。キチンと行列要素 $\langle 1 | V^\dagger | 0 \rangle$ を計算すれば、比例係数まで出る。また、逆に $|1\rangle$ から $|0\rangle$ への遷移率は

$$\Gamma_{1 \rightarrow 0}^{\text{induced}} = |g \langle 0 | V | 1 \rangle|^2 \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{\hbar} \rho(\omega = \frac{E_1 - E_0}{\hbar}) \quad (7.59)$$

となるが、これは $\langle 1 | V^\dagger | 0 \rangle = \overline{\langle 0 | V | 1 \rangle}$ であるので、上の $\Gamma_{0 \rightarrow 1}$ と全く同じで、さらに、周波数 ω での光の強度 $I(\omega)$ に比例する。これを、光の誘導放出という。

ここまで、光は古典的にあつかったので、今まで学んだことだけでは真面目にはここまでしか計算できないが、光をあてないでも、 $|1\rangle$ の状態から自発的に $\hbar\omega = E_1 - E_0$ の光を放出して $|0\rangle$ に落ちる過程がないといけないことを Einstein が (ハイゼンベルクの行列力学、シュレーディンガーフ式以前に!) 指摘した。³⁸ 簡単のため、

$$\Gamma_{0 \rightarrow 1} = \Gamma_{1 \rightarrow 0}^{\text{induced}} = BI(\omega) \quad (7.60)$$

と書こう。 $(I(\omega))$ は、単位体積あたり単位各周波数あたりのエネルギー密度。) 2 状態系 $|0\rangle, |1\rangle$ が、黒体輻射もふくめて、温度 T で熱平衡にあるとする。

状態 $|0\rangle, |1\rangle$ にいる確率を p_0, p_1 とすると、 $p_1/p_0 = e^{-(E_1 - E_0)/(kT)}$ である。0 から 1 へ単位時間あたりに吸収で動く確率は $\Gamma_{0 \rightarrow 1} p_0$ 、1 から 0 へ単位時間あたりに誘導放射で動く確率は $\Gamma_{1 \rightarrow 0}^{\text{induced}} p_1$ だけれど、 $\Gamma_{0 \rightarrow 1} = \Gamma_{1 \rightarrow 0}^{\text{induced}}$ で $p_0 > p_1$ なので、これでは釣り合いようがない。

このためには、1 から 0 へ孔子をひとつ出して自発的に動く確率 $A = \Gamma_{1 \rightarrow 0}^{\text{spontaneous}}$ が

$$(\Gamma_{1 \rightarrow 0}^{\text{spontaneous}} + \Gamma_{1 \rightarrow 0}^{\text{induced}}) p_1 = \Gamma_{0 \rightarrow 1} p_0 \quad (7.61)$$

となるようないといけない。よって、

$$A = \Gamma_{1 \rightarrow 0}^{\text{spontaneous}} = BI_T(\omega)(e^{\hbar\omega/(kT)} - 1) \quad (7.62)$$

³⁸以下の説明は、いろんなところに載っていると思うが、僕は長らく忘れていて、最近思い出すには Konishi-Paffuti “Quantum Mechanics” の 9.6 および Schwartz “Quantum Field Theory and the Standard Model” 1.2 を参考にした。

ただし $I_T(\omega)$ は温度 T における輻射の強度。温度 T の熱平衡状態では、輻射の強度はプランク分布から計算できて

$$I_T(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{c^3\pi^2} \frac{1}{e^{\hbar\omega/(kT)-1} - 1} \quad (7.63)$$

であるので、

$$A = \Gamma_{1 \rightarrow 0}^{\text{spontaneous}} = \frac{c^3\pi^2 B}{\hbar\omega^3} \quad (7.64)$$

となった。統計力学を用いた考察をしたが、最終結果に T や k 等は出てこないことに注意。これを自発放射という。これを量子力学的にきちんと扱うには、Maxwell 場を量子化しないといけない。これは、4 年生および院生の共通講義の場の量子論 I でやりかたをならうはず。

7.3.6 エネルギーの虚部としての崩壊率

さて、ここまででは摂動の一次までしか使わなかった。摂動の 2 次について考えてみることにしよう。時間に依存する摂動の一般式 (7.32) から出発する。時刻 $t = 0$ で H_0 の固有ベクトル $|n\rangle$ に居る、すなわち $|\psi(0)\rangle = |n\rangle$ として、 $c_{n \rightarrow n}(t)_I := \langle n|\psi(t)\rangle_I$ を考える。

簡単のため、摂動 V は時刻 $t = 0$ 以降は時間に依存せず、摂動の 2 次にのみ着目するため、特に $\langle n|V|n\rangle = 0$ である場合を考えよう。すると、(7.32) より、

$$c_{n \rightarrow n}(t) = 1 + \frac{g^2}{(i\hbar)^2} \langle n| \int_{t'=0}^{t'=t} dt' \int_{t''=0}^{t''=t'} dt'' V(t')_I V(t'')_I |\psi(0)\rangle + O(g^3). \quad (7.65)$$

t で一度微分すると

$$\frac{d}{dt} c_{n \rightarrow n}(t)_I = \frac{g^2}{(i\hbar)^2} \langle n| \int_{t'=0}^{t'=t} dt' V(t)_I V(t')_I |n\rangle + O(g^3) \quad (7.66)$$

$$= \frac{g^2}{i\hbar} \sum_m \langle n|V|m\rangle \frac{1 - e^{i(E_m - E_n)t/\hbar}}{E_m - E_n} \langle m|V|n\rangle + O(g^3) \quad (7.67)$$

$$= \frac{g^2}{i\hbar} \int dE_m \rho(E_m) |\langle n|V|m\rangle|^2 \frac{1 - e^{i(E_m - E_n)t/\hbar}}{E_m - E_n} + O(g^3). \quad (7.68)$$

ここで

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1 - e^{itx}}{x} \rightarrow \mathcal{P} \frac{1}{x} - i\pi\delta(x) \quad (7.69)$$

を使うと³⁹、ある程度時間がたつと

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} c_{n \rightarrow n}(t)_I &= g^2 \int dE_m \rho(E_m) \langle n|V|m\rangle \mathcal{P} \frac{1}{E_m - E_n} \langle m|V|n\rangle \\ &\quad - ig^2 \pi \int dE_m \rho(E_m) \langle n|V|m\rangle \langle m|V|n\rangle \delta(E_m - E_n). \end{aligned} \quad (7.70)$$

となることがわかる。

右辺一行目は、 $\int dE_m \rho(E_m) \dots = \sum_m$ を思い出すと、時間依存しない場合のエネルギーの 2 次の摂動の公式 (6.17) と同じである。すなわち、 $H = H_0 + gV$ のもとでのエネルギーが $E = E_n^{(0)} + gE_n^{(1)} + g^2E_n^{(2)} + \dots$ とすると、時刻 $t = 0$ で $|n\rangle$ だった状態は、時刻 t では

$$|\psi(t)\rangle = e^{Et/(i\hbar)} |n\rangle \sim e^{E_n^{(0)}t/(i\hbar)} e^{(gE_n^{(1)} + g^2E_n^{(2)} + \dots)t/(i\hbar)} |n\rangle \quad (7.71)$$

³⁹ここで \mathcal{P} はコーシーの主値積分。説明および証明は 7.3.7 節をみよ。

となる。相互作用表示ではよって

$$|\psi(t)\rangle_I \sim e^{(gE_n^{(1)} + g^2 E_n^{(2)} + \dots)t/(i\hbar)} |n\rangle \quad (7.72)$$

となるので、両辺に $\langle n|$ をかけて、

$$c_{n \rightarrow n}(t)_I \sim e^{(gE_n^{(1)} + g^2 E_n^{(2)} + \dots)t/(i\hbar)} \quad (7.73)$$

となる。この小節では簡単のため $\langle n|V|n\rangle = E_n^{(1)} = 0$ としたので、これの t の 1 次までを展開すると

$$\frac{d}{dt} c_{n \rightarrow n}(t)_I = g^2 E_n^{(2)} + O(g^3) \quad (7.74)$$

となり、(7.70) が出ていることになる、が、(7.70) の右辺第二項の虚部はどういうことか？

一般に、エネルギー「固有値」が $E - i\hbar\Gamma/2$ であるとすると、固有状態の時間依存性は

$$c_n(t) \sim e^{(E - i\hbar\Gamma/2)t/(i\hbar)} \quad (7.75)$$

と振舞うので、確率は

$$|c_n(t)|^2 \sim e^{-\Gamma t} \quad (7.76)$$

と振舞う、すなわち、崩壊率 Γ で減ることがわかる。

というわけで、(7.70) の第二項は

$$-ig^2\pi \int dE_m \rho(E_m) \langle n|V|m\rangle \langle m|V|n\rangle \delta(E_m - E_n) = -ig^2\pi \rho(E_m) |\langle m|V|n\rangle|^2 \quad (7.77)$$

より、崩壊率

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_m) |\langle m|V|n\rangle|^2 \quad (7.78)$$

をあらわしていることがわかるが、これは、摂動の一次で求めた Fermi の黄金律 (7.41) そのものだった。

一般に、時間に依存する摂動の行き先の確率振幅の 1 次までの計算を 2 乗したものは、行き先の確率の増え方であるから、それが、摂動の出る元の状態の確率振幅の 2 次での減り方とつり合っていないといけない。これを確認したわけである。

7.3.7 極限操作の詳細

上節で極限の公式 (7.38) および (7.69) を使った。これについて説明をしておく。まず、(7.38) は

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin xt}{x} = \pi\delta(x) \quad (7.79)$$

だった。これは、両辺を何か素性のよい関数 $f(x)$ に掛けて積分した場合になりたつ式である。

証明は以下のとおり。

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin xt}{x} f(x) dx = \pi f(0) \quad (7.80)$$

を示せばよい。そこで、左辺で $x = y/t$ と変数変換すると、

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin y}{y} f(y/t) dy \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin y}{y} f(0) dy = \pi f(0) \quad (7.81)$$

ただしおしまいに

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin y}{y} dy = \pi \quad (7.82)$$

を使った。

このような、掛け算して積分してなりたつ際の等式をシュワルツの意味での超関数 (Schwarz' distribution) としての等式という。

次に、(7.69) を考えよう、示したい式は

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1 - e^{itx}}{x} \rightarrow \mathcal{P} \frac{1}{x} - i\pi\delta(x) \quad (7.83)$$

である。ここで $\mathcal{P} \frac{1}{x}$ はコーシーの主値積分をあらわす、すなわち

$$\int \mathcal{P} \frac{1}{x} f(x) dx := \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\int_{-\infty}^{-\epsilon} + \int_{\epsilon}^{+\infty} \right) \frac{1}{x} f(x) dx. \quad (7.84)$$

証明自体は、虚部と実部に分けるのがよい。虚部はまさに (7.79) そのもの。実部は

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1 - \cos xt}{x} = \mathcal{P} \frac{1}{x} \quad (7.85)$$

を示すことになる。そのため、まずシュワルツ超関数の意味で

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} e^{itx} = 0 \quad (7.86)$$

である証明を思い出しておくと良い: $f(x)$ が $x \rightarrow \pm\infty$ で十分早くゼロになるとすると、一度部分積分して、

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{itx} f(x) dx = -(it)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} e^{itx} f'(x) dx \quad (7.87)$$

だが

$$\left| \int_{-\infty}^{\infty} e^{itx} f'(x) dx \right| < \left| \int_{-\infty}^{\infty} f'(x) dx \right| =: C \quad (7.88)$$

よって

$$\left| \int_{-\infty}^{\infty} e^{itx} f(x) dx \right| < C/t \quad (7.89)$$

より $t \rightarrow \infty$ では $\rightarrow 0$ となる。

さて、(7.85) を示すため、

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1 - \cos tx}{x} f(x) dx \quad (7.90)$$

を考える。 $x \sim 0$ では $(1 - \cos tx)/x \sim t^2 x/2$ があるので、

$$I = O(t^{-1}) + \left(\int_{-\infty}^{-1/t} + \int_{+1/t}^{\infty} \right) \frac{1 - \cos tx}{x} f(x) dx \quad (7.91)$$

$$= O(t^{-1}) + \left(\int_{-\infty}^{-1/t} + \int_{+1/t}^{\infty} \right) \frac{1}{x} f(x) dx + \left(\int_{-\infty}^{-1/t} + \int_{+1/t}^{\infty} \right) \frac{\cos tx}{x} f(x) dx \quad (7.92)$$

である。第三項は、部分積分すると

$$\begin{aligned} \left(\int_{-\infty}^{-1/t} + \int_{+1/t}^{\infty} \right) \frac{\cos tx}{x} f(x) dx &= -\frac{1}{t} \left(\int_{-\infty}^{-1/t} + \int_{+1/t}^{\infty} \right) \sin tx \left(\frac{f(x)}{x} \right)' dx \\ &+ \left[-\frac{\sin tx}{t} \frac{f(x)}{x} \right]_{x=-1/t}^{x=1/t} \end{aligned} \quad (7.93)$$

となるが、第一項は $O(t^{-1})$ であり、第二項も

$$= \sin 1(f(t^{-1}) - f(-t^{-1})) = O(t^{-1}) \quad (7.94)$$

である。まとめると、 $t \rightarrow \infty$ では

$$I = \lim_{t \rightarrow \infty} \left(\int_{-\infty}^{-1/t} + \int_{+1/t}^{\infty} \right) \frac{1}{x} f(x) dx \quad (7.95)$$

であることがわかった。これが示したいことだった。

8 トンネル効果とWKB近似

この節では、トンネル効果を通じて Wentzel-Kramers-Brillouin 近似法の基礎を学ぶ。これは、 \hbar が系の典型的な作用（長さ掛ける運動量、もしくは時間掛けるエネルギー）より小さい場合、その比を微少量として展開する近似法である。

8.1 トンネル確率のいい加減な導出

一次元系で、エネルギー E の波/粒子が左から右に動いている。ポテンシャル $V(x)$ は充分左、充分右では 0 だが、 $x \sim 0$ あたりに山があるとする。山の最大値 $V_{\max} > E$ であると、古典的粒子は山を越えることができないが、量子力学的粒子は波動関数が山にしみ込んで向こうがわに抜けられる。

簡単のため、 $V(x)$ は $0 < x < L$ においてのみ $V(x) = V > E > 0$ とする。このときのトンネル確率は、先学期の量子力学 I で真面目に解いた。とてもいい加減には、 $0 < x < L$ においてシュレーディンガー方程式を解くと、 $\psi(x) = e^{\pm \kappa x}$ ただし $\kappa = \sqrt{2m(V-E)}/\hbar$ となる。左から来て、ポテンシャルの山に当たると、指数関数的に減るほうの波動関数になるはずであるから、 \pm は $-$ を選ぶと、 $|\psi(L)/\psi(0)| = e^{-\kappa L}$ となった。よって、トンネル確率 P は確率振幅を 2 乗して

$$P_{\text{tunnel}} \sim e^{-2\kappa L} = e^{-2\sqrt{2m(V-E)L}/\hbar} \quad (8.1)$$

となる。先学期の真面目な計算を参照すると、 $V \gg E$ で L が充分大きい場合は正しくは

$$P_{\text{tunnel}} \sim 4 \frac{E}{V} e^{-2\sqrt{2m(V-E)L}/\hbar} \quad (8.2)$$

となるので、以上のいい加減な考察もそれほど悪くない。前の E/V よりも、指数関数による減衰のほうが強く働くので、主要部はわかったといつてもよい。

次に、ポテンシャルの山の形が滑らかでもっと一般的な形をしている場合を考える。 $a < x < b$ の間で $V(x) > E$ だとする。このときのトンネル確率はいくつか？ シュレーディンガー方程式は

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = (V(x) - E) \psi(x) \quad (8.3)$$

である。上の計算にならって、

$$\psi(x) = e^{-S(x)}, \quad S'(x) = \kappa(x) \quad (8.4)$$

とおいて、 $\kappa(x)$ の x 微分は小さいと近似すると、

$$\hbar^2 \kappa(x)^2 \sim 2m(V(x) - E) \quad (8.5)$$

すなわち

$$S'(x) = \kappa(x) = \hbar^{-1} \sqrt{2m(V(x) - E)} \quad (8.6)$$

を得る。これより、

$$\frac{\psi(b)}{\psi(a)} = \exp \left(- \int_a^b \kappa(x) dx \right) = \exp \left(- \int_a^b \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V(x) - E)} dx \right). \quad (8.7)$$

これを 2乗して、トンネル確率は

$$P_{\text{tunnel}} \sim \exp \left(- \frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m(V(x) - E)} dx \right). \quad (8.8)$$

以下、この節では、この結果をもうすこし真面目に導出することに使う⁴⁰。

8.2 WKB 展開

上のいい加減な議論では、 $\psi(x) \sim \exp(\hbar^{-1}(\text{何か}))$ だったので、一般に

$$\psi(x) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} S(x)\right) \quad (8.9)$$

$$= \exp\left(\frac{i}{\hbar} S_0(x) + S_1(x) + \frac{\hbar}{i} S_2(x) + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 S_3(x) + \dots\right) \quad (8.10)$$

と書いてシュレーディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = (E - V(x)) \psi(x) \quad (8.11)$$

を解こう。[\(8.9\)](#) を代入すると

$$S'(x)^2 - i\hbar S''(x) - 2m(E - V(x)) = 0, \quad (8.12)$$

[\(8.10\)](#) を使って \hbar の同じ幕を比較すると

$$S'_0(x)^2 = 2m(E - V(x)), \quad (8.13)$$

$$S'_0(x)S'_1(x) + S'_1(x)S'_0(x) = S''_0(x), \quad (8.14)$$

$$S'_0(x)S'_2(x) + S'_1(x)S'_1(x) + S'_2(x)S'_0(x) = S''_1(x), \dots \quad (8.15)$$

となる。まず、[\(8.13\)](#) より、

$$S'_0(x) = \pm \sqrt{2m(E - V(x))} =: \pm p(x) \quad (8.16)$$

⁴⁰以下の議論は通常物理の教科書に載っているもので、確かにもう少し真面目にではあるが、数学者が満足するほど厳密にするわけではないので、ここまで感覚的な議論に比べどの程度価値があるかは難しいところだと僕は思う。きちんとした数学的議論は例えば河合・竹井「特異摂動の代数解析学」(岩波) を参照。物理的な背景で、もっと近年の進展まで含んだ議論は首藤「古典と量子の間」(岩波) をみよ。後者はこのツイートで教えて貰った。

この $p(x)$ は古典的にエネルギー保存を用いて計算した運動量である。ここで \pm の符号をひとつ決める。以下の式を煩雑にしないため、 $+$ を取ったとすると、(8.14) より

$$S'_1(x) = p(x)' / p(x)/2, \quad (8.17)$$

つぎに $S'_2(x)$ が (8.15) が決まり、と逐次的に $S'_n(x)$ が決定できる。

$S'_n(x)$ から $S_n(x)$ を決めるには積分定数 c_n が各 n について必要だが、 c_n は波動関数 ψ には (8.10) から $\exp(ic_0/\hbar + c_1 + \hbar c_2/i + \dots)$ に入るので、定数倍を変えるだけで、物理を変えない。そこで、以下 c_n は気にしないで良い。

S_0, S_1 まで取って波動関数 $\psi(x)$ を書こう。 (8.17) は積分出来て、 $S_1(x) = (1/2) \log p(x)$ であるから、

$$\psi(x) = \frac{c}{\sqrt{p(x)}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x p(x) dx\right) + \frac{c'}{\sqrt{p(x)}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x p(x) dx\right) \quad (8.18)$$

となることがわかった。⁴¹ $E < V(x)$ では、 $p(x)$ は実なので、複素共役な二つの振動解がある。 $E > V(x)$ では、 $p(x)$ は虚なので、指数関数的に増大する解と減少する解がある。

この近似がよいためには

$$|S'_0(x)| \gg \hbar |S'_1(x)| \gg \hbar^2 |S'_2(x)| \gg \dots \quad (8.19)$$

が必要。ひとつめの不等式は

$$p(x)^2 \gg \hbar |p(x)'| \quad (8.20)$$

を意味するので、 $p(x)^2$ が符号を変えるところ、すなわち $E \sim V(x)$ になるあたりでは、この近似がつかえないことがわかる。

8.3 接続公式

$x = a$ で $E = V(x)$ となるとする。そこで、 $x \sim a$ で $V(x) = E + V'(a)(x - a)$ と近似する。必要なら x の向きを変えて、 $V'(a) > 0$ と取っておく。シュレーディンガー方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V'(a)(x - a)\right) \psi(x) = 0 \quad (8.21)$$

である。

$$y = (2mV'(a)/\hbar^2)^{1/3}(x - a) \quad (8.22)$$

と変数変換すると、

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} - y\right) f(y) = 0 \quad (8.23)$$

⁴¹ ちなみに、 $S(x) = S_{\text{even}}(x) + \hbar S_{\text{odd}}(x)/i$ ただし

$$S_{\text{even}} = S_0 + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 S_2 + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^4 S_4 \dots, \quad S_{\text{odd}} = S_1 + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 S_3 + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^4 S_5 \dots$$

と書くと、一般に (8.14), (8.15) およびそれらの一般の S_n への拡張から $S'_{\text{odd}}(x) = S''_{\text{even}}(x)/S'_{\text{even}}(x)/2$ が示せるので、 $S_{\text{odd}}(x) = \frac{1}{2} \log S'_{\text{even}}(x)$ としてよい。すると、(8.18) の拡張として、

$$\psi(x) = \frac{c}{\sqrt{S'_{\text{even}}(x)}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x S'_{\text{even}}(x) dx\right) + \frac{c'}{\sqrt{S'_{\text{even}}(x)}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x S'_{\text{even}}(x) dx\right)$$

と書ける。

という微分方程式になる。これは エアリ (Airy) の微分方程式といって、いろんなところに出てくる。2 階微分方程式なので、基本解がふたつある。これまでの解析より、 $y \rightarrow +\infty$ では指数関数的にふるまい、 $y \rightarrow -\infty$ では振動する。 $y \rightarrow +\infty$ で 指数関数的に減少するものを $\text{Ai}(y)$ 、増大するものを $\text{Bi}(y)$ と書く。

(8.18) に至った計算をナイーブにエアリの微分方程式 (8.23) に使うと、 $y > 0$ では

$$f(y) \sim \frac{1}{y^{1/4}} \exp(\pm \int_0^y y^{1/2} dy) = \frac{1}{y^{1/4}} \exp(\pm \frac{2}{3} y^{3/2}), \quad (8.24)$$

$y < 0$ では

$$f(y) \sim \frac{1}{|y|^{1/4}} \exp(\pm i \int_0^y |y|^{1/2} dy) = \frac{1}{|y|^{1/4}} \exp(\pm i \frac{2}{3} |y|^{3/2}), \quad (8.25)$$

数学の本を参照すると⁴²

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{|y|^{1/4}} \cos\left(\frac{2}{3}|y|^{3/2} - \frac{\pi}{4}\right) \xleftarrow{-\infty \leftarrow y} \text{Ai}(y) \xrightarrow{y \rightarrow \infty} \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{y^{1/4}} \exp\left(-\frac{2}{3} y^{3/2}\right) \quad (8.26)$$

$$-\frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{|y|^{1/4}} \sin\left(\frac{2}{3}|y|^{3/2} - \frac{\pi}{4}\right) \xleftarrow{-\infty \leftarrow y} \text{Bi}(y) \xrightarrow{y \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{y^{1/4}} \exp\left(+\frac{2}{3} y^{3/2}\right) \quad (8.27)$$

結局、 $E = V(a)$ である点を挟んで、WKB 近似解を接続するには、

$$\frac{1}{\sqrt{p(x)}} \cos\left(-\frac{\pi}{4} + \frac{1}{\hbar} \int_x^a p(x) dx\right) \longleftrightarrow \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\tilde{p}(x)}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_a^x \tilde{p}(x) dx\right) \quad (8.28)$$

$$\frac{1}{\sqrt{p(x)}} \sin\left(-\frac{\pi}{4} + \frac{1}{\hbar} \int_x^a p(x) dx\right) \longleftrightarrow -\frac{1}{\sqrt{\tilde{p}(x)}} \exp\left(+\frac{1}{\hbar} \int_a^x \tilde{p}(x) dx\right) \quad (8.29)$$

とすればよいことがわかった。但し $p(x) = \sqrt{E - V(x)}$ 、 $\tilde{p}(x) = \sqrt{V(x) - E}$ 。

8.4 トンネル確率のもうすこし真面目な導出

さて、もう一度、直線上を左から右にエネルギー E で動いている粒子が、 $a < x < b$ では $V(x) > E$ なるポテンシャルの山をトンネルして右にゆく確率振幅を考えよう。ただし、 $x \rightarrow \pm\infty$ では $V = 0$ とする。

そのためには、 $x < a$ での WKB 解、 $a < x < b$ の WKB 解、 $b < x$ の WKB 解を (8.28), (8.29) を用いてつなげばよい。 $b < x$ ではトンネルして右に進んでいるのみなので、

$$\psi(x) \sim \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_b^x p(x) dx\right) \quad (8.30)$$

とする。 $a < x < b$ に接続すると、

$$\psi(x) \sim \frac{1}{\sqrt{\tilde{p}(x)}} \left[\frac{1}{2} \exp\left(+\frac{1}{\hbar} \int_b^x \tilde{p}(x) dx\right) - i \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_b^x \tilde{p}(x) dx\right) \right] \quad (8.31)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\tilde{p}(x)}} \left[T \frac{1}{2} \exp\left(+\frac{1}{\hbar} \int_a^x \tilde{p}(x) dx\right) - iT^{-1} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_a^x \tilde{p}(x) dx\right) \right] \quad (8.32)$$

ただし T は

$$T = \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_a^b \tilde{p}(x) dx\right) \quad (8.33)$$

⁴²議論は上掲河合・竹井「特異摂動の代数解析学」(岩波) の始めの数章がとてもわかりやすい。

と定義し、全体にかかった $e^{i\theta}$ の形の定数の位相の因子はややこしく且つ結果に効かないので無視した。

T^{-1} は馬鹿でかいので、 $x \sim a$ で $a < x$ のあたりでは (8.32) は第二項のみをとって

$$\psi(x) \sim T^{-1} \frac{1}{\sqrt{\tilde{p}(x)}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_a^x \tilde{p}(x) dx\right) \quad (8.34)$$

と近似できる。これにさらに (8.28) をつかうと、 $x < a$ では

$$\psi(x) \sim T^{-1} \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \left[e^{-\pi i/4} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_x^a p(x) dx\right) + e^{+\pi i/4} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_x^a p(x) dx\right) \right]. \quad (8.35)$$

$x \rightarrow \pm\infty$ では $V \rightarrow 0$ としたので、 $p(x) \rightarrow \sqrt{2mE}$ で右でも左でも変わらない。すると、入射波が重み T^{-1} 、透過波が重み 1 で出て來たので、 T はまさに透過する振幅である。透過確率はこの比を 2乗して

$$P_{\text{tunnel}} = |T|^2 = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \tilde{p}(x) dx\right). \quad (8.36)$$

となり、(8.8) を再現した。よく導出をふりかえると、指數関数の肩の中身の決定自体は (8.8) までの計算と変わらない。この詳しい計算でわかったことは、ポテンシャルの山の形が滑らかならば、指數関数の前の因子が 1 であるということ。

8.5 半古典量子化条件

接続公式の応用例として、底がひとつだけある勝手なポテンシャル $V(x)$ に対して、束縛状態のエネルギー固有値を WKB 的に決定しよう。シュレーディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = (E - V(x)) \psi(x) \quad (8.37)$$

は勝手に与えた E について解くことができるが、束縛状態があるためには $\psi(x)$ は $x \rightarrow -\infty$ と $x \rightarrow +\infty$ の双方において、充分に早くゼロに近づかなければならぬ。

いま、 $E = V(x)$ となる転回点が $x = a$, $x = b$ の 2ヶ所だったとしよう。 $a < b$ とする。 $x \ll a$ では、指數関数的に減少する解

$$\psi(x) \propto \frac{1}{\sqrt{\tilde{p}(x)}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_x^a \tilde{p}(x) dx} \quad (8.38)$$

でないといけない。 $a \ll x \ll b$ に左から接続すると、

$$\psi(x) \propto \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \left| \int_a^x p(x) dx \right| - \frac{\pi}{4}\right) \quad (8.39)$$

$b \gg x$ でも、指數関数的に減少する解

$$\psi(x) \propto \frac{1}{\sqrt{p(x)}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_b^x \tilde{p}(x) dx} \quad (8.40)$$

でないといけないから、 $a \ll x \ll b$ に右から接続すると、

$$\psi(x) \propto \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \left| \int_b^x p(x) dx \right| - \frac{\pi}{4}\right) \quad (8.41)$$

となる。さて、(8.39) と (8.41) が辻褄があうにはどうなればよいかを考える。 $p(x) > 0$ ととることにしておくと、(8.39) では絶対値記号は単に取り外せて

$$\cos\left(\frac{1}{\hbar}\left|\int_a^x p(x)dx\right| - \frac{\pi}{4}\right) = \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_a^x p(x)dx - \frac{\pi}{4}\right) \quad (8.42)$$

(8.41) では

$$\cos\left(\frac{1}{\hbar}\left|\int_b^x p(x)dx\right| - \frac{\pi}{4}\right) = \cos\left(-\frac{1}{\hbar}\int_b^x p(x)dx - \frac{\pi}{4}\right) \quad (8.43)$$

$$= \cos\left(-\frac{1}{\hbar}\int_a^x p(x)dx + \frac{1}{\hbar}\int_a^b p(x)dx - \frac{\pi}{4}\right) \quad (8.44)$$

$$= \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_a^x p(x)dx - \left(\frac{1}{\hbar}\int_a^b p(x)dx - \frac{\pi}{4}\right)\right) \quad (8.45)$$

となる。(8.42) と (8.45) の位相が合うには、 n が整数として

$$\frac{1}{\hbar}\int_a^b p(x)dx - \frac{\pi}{4} = \frac{\pi}{4} + n\pi \quad (8.46)$$

これを整理すると

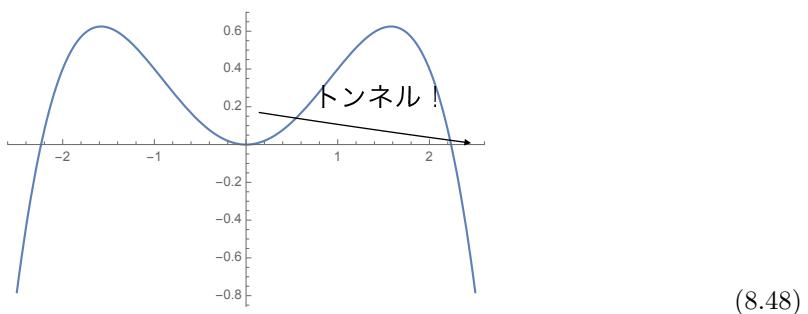
$$h(n + \frac{1}{2}) = 2 \int_a^b p(x)dx \quad (8.47)$$

となる。右辺は、 (x, p) のなす相空間内で一定エネルギー $E = p^2/2m + V(x)$ の曲線内の面積で与えられる。

だから、相空間の面積 h あたり一つの量子状態がある、ということで、Bohr の量子化条件、もしくは、そもそも de Broglie の量子化条件と思っても良いが、WKB 近似をつかうと、 $+1/2$ の補正まで求められた。調和振動子の場合はこの式 (8.47) が厳密な式になるが、一般にはさらに補正が入る。

8.6 二重山型ポテンシャルのトンネルについて

これまでの考察を用いて、フタこぶのあるポテンシャル



について考察しよう。ポテンシャルは

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 - mgx^4 \quad (8.49)$$

とする。ただし、 g は非常にちいさいとしよう。

g がゼロでは、単に調和振動子である。基底状態のエネルギーは $E = \hbar\omega/2$ であった。 g を摂動として扱うかぎりは、エネルギー E は g の(形式的)幕級数として与えられるだけである。

しかし、このポテンシャルは $x = \pm\omega/\sqrt{2g}$ のところより外側では負のため、そちらにトンネル効果で抜けてしまう。 g が非常に小さいとすると、山の高さにくらべて基底状態のエネルギー $\hbar\omega/2$ は無視でき、トンネルの入り口は $a = 0$ 、出口は $+\omega/\sqrt{2g}$ としてよからう。すると、荒い WKB 近似で、真ん中の谷から右側へトンネルする確率は

$$\sim \exp\left(-2 \int_a^b m\sqrt{\omega^2 - 2gx^2} dx/\hbar\right) = \exp\left(-\frac{m\omega^3}{3g\hbar}\right) \quad (8.50)$$

である。基底状態は角振動数 ω で揺れているものとすると、右側の壁には単位時間あたり $\omega/2\pi$ 回当たっていると思ってよからう。右にも左にもトンネルできるとして、単位時間あたりのトンネル確率は

$$\sim C \times 2 \times \frac{\omega}{2\pi} \exp\left(-\frac{m\omega^3}{3g\hbar}\right) \quad (8.51)$$

となる、ただし C はこの荒い考察では決まらないオーダー 1 の定数。

以上の効果は、基底状態のエネルギーに虚部が生じ、

$$E = \frac{\hbar\omega}{2} - iC \frac{\hbar\omega}{2\pi} \exp\left(-\frac{m\omega^3}{3g\hbar}\right) \quad (8.52)$$

となっていると考えてもよい。

このエネルギーの虚部は、摂動からはわからなかつたのだろうか？ 関数形は c を定数として $\exp(-c/g)$ であるが、これを $g = 0$ でテーラー展開しようとすると、

$$\lim_{g \rightarrow 0} \exp(-c/g) = 0, \lim_{g \rightarrow 0} \frac{d}{dg} \exp(-c/g) = \lim_{g \rightarrow 0} \frac{c}{g^2} \exp(-c/g) = 0, \quad (8.53)$$

となって、何度 g で微分しても、出て来た係数は指数関数に負けてしまって、

$$\exp(-c/g) = 0 + 0g + 0g^2 + \dots \quad (8.54)$$

となってしまう。すなわち、このような関数は $g \rightarrow 0$ で小さすぎて、テーラー展開ではみえない。

しかし、この $\exp(-c/g)$ の項を摂動から見る方法はなくはない。以下、簡単のため $\hbar = m = \omega = 1$ とする。[6.1.5](#) 節で、 $V(x) = x^2/2 + gx^4$ の際の基底状態のエネルギーは

$$E(g) = \frac{1}{2} + \frac{3g}{4} + \dots = \sum c_n g^n \quad (8.55)$$

で、 $c_n \sim (-\alpha n)^n$ と振舞うことをみた。

$n^n \sim n!$ なので、収束しない級数

$$A(\alpha g) = \sum (-\alpha)^n n! g^n \quad (8.56)$$

を考えてみる。 Γ 関数の積分から

$$n! = \int_0^\infty e^{-t} t^n dt \quad (8.57)$$

なので、 $x = \alpha g$ の形式的幕級数としては、

$$A(x) = \sum_n (-x)^n n! = \sum_n (-x)^n \int_0^\infty e^{-t} t^n dt = \int_0^\infty e^{-t} \frac{1}{1+xt} dt \quad (8.58)$$

この右辺をよくみると、 $x > 0$ では問題なく収束して、ある関数をさだめ、その展開はもとの (8.56) を再現する。一方で、 $x < 0$ とすると、積分路上 $t = 1/|x|$ のところに極が生じて、積分をその上をとおって行うか下をとおって行うかわからなくなり、結局

$$\pm ie^{-1/|x|} = \pm ie^{-1/(\alpha|g|)} \quad (8.59)$$

なる虚部を生じることがわかる。

いま、 g が負ならポテンシャル $V(x) = x^2/2 + gx^4 = x^2/2 - |g|x^4$ は底が抜けて、トンネルする。このとき、(8.52) より、基底状態の固有値には、

$$\sim -ie^{-1/3|g|} \quad (8.60)$$

なる虚部が生じていた。これは、摂動級数の発散が $\alpha \sim 3$ であればよいが、実際の計算によれば、そうなのだった。

9 水素原子のスペクトラム

逆 2 乗力のもとでの量子力学的粒子の束縛状態については 5.5 節で学んだ。ハミルトニアンは

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{k}{r}, \quad (9.1)$$

エネルギーは主量子数を n として

$$E = -\frac{k^2 m}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (9.2)$$

で与えられた。 $1s$ 軌道の波動関数は単に $\propto e^{-r/a_B}$ 、ただし

$$a_B = \frac{\hbar^2}{km} \quad (9.3)$$

であった。電子の電荷を $-e$ とすると、 $k = e^2/(4\pi\epsilon_0)$ である。すると、この系の基本的なエネルギースケールは

$$1 \text{ Ry} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m_e}{2\hbar^2} \quad (9.4)$$

で決まっている。

実際の水素原子 H のスペクトラムにはそれ以外に種々の補正が入る。講義も最終回だから、それについて見ておこう⁴³。以下、

- 陽子質量が有限であることから来る補正
- 相対論的補正 (微細構造)
- 陽子の磁気モーメントから来る補正 (超微細構造)
- 電磁場が量子力学的であることから来る補正 (Lamb シフト)

をまずは大まかに見たのち、微細構造と超微細構造について詳しくみよう。

⁴³この節の記述は、村山さんの講義ノート、および Konishi-Paffuti に大きく依存する。また、オンラインの <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/hydfin.html> が結果をとても見やすくまとめてある。

9.1 いろいろな寄与のオーダー

9.1.1 換算質量

まず、(9.1)に入る m は換算質量

$$m = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \quad (9.5)$$

であることに注意する。これを導出するのは、古典力学の場合と同様で、二粒子系を重心運動と相対運動に分離すればよい。 $m_p/m_e \sim 2000$ だから、この効果を忘れる比率で 10^{-3} Ry 程度の誤差が出る。また、重水素 D を考えると、上式で $m_p \rightarrow 2m_p$ と置き換えることになって、エネルギースペクトルが一音にすこしづれることがわかる。これをを利用して、宇宙の H と D の存在量比が測定されているそうだ。

9.1.2 微細構造

電子の運動エネルギーはビリアル定理からだいたい上記のエネルギーで与えられる。これを $mv^2/2$ とおいて平均速度が見積もれる。電子の静止エネルギーは $m_e c^2$ なので、比は

$$\frac{v}{c} \sim \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} =: \alpha \quad (9.6)$$

である。この α は微細構造定数 (fine structure constant) と呼ばれ、だいたい $\sim 1/137$ である⁴⁴。光速に比べて遅くはあるが、それほど遅くもない。書き換えると、

$$1 \text{ Ry} = \frac{1}{2} \alpha^2 (m_e c^2). \quad (9.7)$$

また

$$a_B = \hbar/(\alpha mc). \quad (9.8)$$

以下、速度について偶の量を計算することになるので、相対論的補正はさらに α の偶数幕さがつて、 $\sim \alpha^2 \text{ Ry} \sim 10^{-5} \text{ Ry}$ 程度の補正になる。

以下でみるように、相対論的補正は電子のスピンに依存し、非相対論的 $1/r$ ポテンシャル中の n^2 の縮退をかなり解くが、主量子数 n と全角運動量 j の同じ状態は縮退したままである。たとえば、 $2s_{1/2}$ と $2p_{1/2}$ のエネルギーは縮退したままである、但しここで下付き添え字は全角運動量。これらの状況を微細構造 (fine structure) という。 α が微細構造定数とよばれるのは、ここから来る⁴⁵。

⁴⁴ これは無次元量なので、なんとかして「理論的に」導こうとした頭のおかしい人が続出した。そのあたりの科学史を研究した論文 Kragh, “Magic Number: a partial history of the fine structure constant”, Arch. Hist. Exact. Sci., 57 (2003) 395 がある。それによるとハイゼンベルクは $\alpha \sim \pi/2^4 3^3$ と思ったそうである。

⁴⁵ 水素の微細構造をはじめて測定したのは Michelson と Morley。エーテルがあるかどうかを干渉計で測定したのと同じで、二つの論文は同じ論文雑誌に連続して発表されている。エーテルのほうが “On the relative motion of the earth and the luminiferous *Aether*,” Phil. Mag. 24 (1887) 449、微細構造のほうが “On a method of making the wave-length of sodium light the actual and practical standard of length”, Phil. Mag. 24 (1887) 463。残念ながら東大はこれらの古い雑誌の電子版は講読していないようだが、幸い物理図書館の奥の本棚には冊子体が残してある。相対論のはじまりになった論文のつぎに、水素原子のスペクトルの相対論効果が原因の現象の論文が同著者によって載っているというは暗合を感じる。後者の論文は同じものが別雑誌 Amer. Jour. Sci. 34 (1887) 427 にも出ていて、こちらは大学内からオンライン版が読める。また、https://twitter.com/Paul_Painleve/status/620234884955553792 で教えていただいたが、古い雑誌は Google Books で読めることが多いらしい。今回のものは <https://books.google.co.jp/books?id=eEwbAAAAMAAJ&pg=PA463> で読める。

9.1.3 超微細構造

さらに、陽子スピンの持つ磁気双極子と電子スピンの持つ磁気双極子が相互作用することによる補正もある。これを超微細構造 (hyperfine structure) という。磁気双極子間の相互作用は

$$\sim \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_p \frac{1}{r^3} \quad (9.9)$$

で、磁気双極子はスピン演算子を $\vec{\sigma}$ 、 e を素電荷、 m を質量、 g を粒子に依存する無次元の定数として

$$\vec{\mu} = \frac{ge}{2m} \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \quad (9.10)$$

となるので、超微細構造のエネルギーはスケールは

$$\sim \frac{e^2 \hbar^2}{4\pi\epsilon_0 c^2 m_e m_p} \frac{1}{a_B^3} \sim m_e c^2 \alpha^4 \frac{m_e}{m_p} \sim \alpha^2 \frac{m_e}{m_p} \text{Ry} . \quad (9.11)$$

より 10^{-7} Ry のオーダーである。

9.1.4 Lamb シフト

これまで電磁場は古典的に扱ってきたが、実際には電磁場も量子力学に従う。そのため、

$$\text{電子} \rightarrow \text{電子} + \text{光子} \rightarrow \text{電子} \quad (9.12)$$

という中間状態を経由する二次の摂動からの寄与がある。この計算の詳細は場の量子論をかなりきちんと勉強しないとわからないが、頑張って計算すると、電子のハミルトニアンにおおよそ

$$\delta H \sim \frac{\alpha \hbar^2}{m^2 c^2} \vec{\nabla}^2 (e\Phi) \int \frac{d\omega}{\omega} \quad (9.13)$$

という形の補正が入ることが知られている⁴⁶、ただし Φ は電気ポテンシャルで、積分は中間状態の光子のエネルギー $E = \hbar\omega$ に関する足しあげである。今は $\Phi = e/(4\pi\epsilon_0 r)$ だから、

$$\delta H \sim \frac{\alpha^2 \hbar^3}{m^2 c} \delta^3(\vec{x}) \int \frac{d\omega}{\omega} \quad (9.14)$$

これよりエネルギーへの補正是

$$\Delta E \sim \frac{\alpha^2 \hbar^3}{m^2 c} |\psi(0)|^2 \int \frac{d\omega}{\omega} \quad (9.15)$$

$$\sim \alpha^5 m c^2 \delta_{n0} \int \frac{d\omega}{\omega} \quad (9.16)$$

ここで δ_{n0} は s 軌道のみノンゼロになるということ。

この積分は \log 的に発散するので、無限大であるように思えたが、繰り込み理論によって処理出来ることが戦後すぐあたりにわかった。量子電磁力学の成立を告げる科学史上重要な事件でもあった。実質上、積分の下端が $\sim \text{Ry}$ で、積分の上端が $\sim m_e c^2$ になるので、 $\int d\omega/\omega \sim \log \alpha$ を出し、まとめると

$$\Delta E \sim (\alpha^3 \log \alpha) \text{Ry} \quad (9.17)$$

⁴⁶ 場の理論の基礎を学んだひとには、電子-電子-光子の vertex 補正の運動量移行 q^2 に比例する項をとってきたもの。だから $e^3 \vec{A}$ に比例し、非相対論極限なので $q^2 \sim (\Delta/m)^2$ に比例、さらに、1-loop の \log 発散がある。自然単位系から SI に戻すと、この形になる。

程度の補正になる。 10^{-6} Ry ぐらいである。これは相対論的補正の始めの項 $\sim \alpha^2$ Ry よりは小さいが、次の項 $\sim \alpha^4$ Ry よりはかなり大きい。また、 δ_{n0} に比例する為、 $2s_{1/2}$ と $2p_{1/2}$ の縮重を解く。実験的には $E_{2s_{1/2}} - E_{2p_{1/2}} \sim 1.06$ GHz だそうである。[\(9.17\)](#) の数係数を決めるのは大変⁴⁷。

9.2 微細構造

9.2.1 電磁場と非相対論的粒子の相互作用

まず、量子力学的粒子と電磁場との相互作用がどうなっているかを学ぼう。自由粒子のシュレーディンガー方程式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \frac{1}{2m} (-i\hbar \vec{\nabla})^2 \psi \quad (9.18)$$

だった。粒子の電荷が q ならば、電磁場 (Φ, \vec{A}) との相互作用の基本的な部分は

$$(i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, -i\hbar \vec{\nabla}) \rightarrow (i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - q\Phi, -i\hbar \vec{\nabla} - q\vec{A}) \quad (9.19)$$

という置き換えで与えられる⁴⁸。時間依存しない系では、すると、

$$E\psi = \left[\frac{1}{2m} (-i\hbar \vec{\nabla} - q\vec{A})^2 + q\Phi \right] \psi \quad (9.20)$$

が考えるべき方程式である。電磁気では、 $\vec{A} \rightarrow \vec{A} + \vec{\nabla}\chi$ は磁場 $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ を変えず、物理を変えないはずである。[\(9.20\)](#) は \vec{A} をあからさまに含むが、 ψ も

$$\psi \rightarrow e^{-q\chi/(i\hbar)} \psi \quad (9.21)$$

と変換させれば E は不变に保たれることがわかる。

粒子に磁気モーメント $\vec{\mu}$ がある場合はハミルトニアンにはさらに項が付け加わって

$$H = \frac{1}{2m} (-i\hbar \vec{\nabla} - q\vec{A})^2 + q\Phi - \vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (9.22)$$

となる。スピン $1/2$ の粒子の場合は

$$\vec{\mu} = \frac{gq}{2m} \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \quad (9.23)$$

ただし g はオーダー 1 の無次元量。量子力学の非常に初期には、 g は 1 であろうとあまり根拠の無い考察⁴⁹ から考えられたが、電子に対して g は非常によい精度で 2 だと測られた。⁵⁰

⁴⁷ Weinberg “QFT” vol.1, Chap. 14.3 や Itzykson-Zuber “QFT” Chap. 7.3.2 に詳細な計算がのっているが、僕は追つたことがないのを白状しておく。

⁴⁸ これが何故かは問わないほうが良い。導出らしきものが載っている教科書もあるようだが、いろいろさらに勉強すると、最終的にはこのルール自体が原理だということに気が付く。

⁴⁹ 磁場と荷電粒子の古典的相互作用は $-(q/m)\vec{A} \cdot \vec{p}$ で与えられる。 \vec{A} が位置 $\vec{r} = 0$ にある磁気双極子で与えられているばあい、これは $-(q/2m)\vec{L} \cdot \vec{B}$ と書き換えられる。すると、スピンは $\hbar \vec{\sigma}/2$ だけの角運動量をもつから、 $-(q/2m)(\hbar/2)\vec{\sigma} \cdot \vec{B}$ という相互作用をするだろう、という。

⁵⁰ 後に Dirac が Dirac 方程式から、 $g = 2$ を導いたので、しばらく皆 $g = 2$ だと思っていたが、その後陽子は $g \sim 5.6$ だと測られた。この違いは陽子は複合粒子であるが電子は素粒子であることによる。その後、光子の量子性より $g = 2(1 + \alpha/(2\pi) + \dots)$ であることが Schwinger によって計算された。現在では α^5 まで計算されて、実験と見事に合っている。

9.2.2 相対論的補正: 一般の外場の場合

以下電子の場合について考える。電子の電荷は $e < 0$ という記法をとる。相対論的補正是 Dirac 方程式から出発して非相対論的極限をとることによって求まる。⁵¹ 展開パラメタは $p/(mc)$ である。結果は

$$H = \frac{1}{2m}(\vec{p} - e\vec{A})^2 + e\Phi - \frac{e\hbar}{2m}\vec{\sigma} \cdot \vec{B} - \frac{((\vec{p} - e\vec{A})^2)^2}{8m^3c^2} - \frac{ie\hbar^2}{8m^2c^2}\sigma \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{E}) - \frac{e\hbar}{4m^2c^2}\vec{\sigma} \cdot (\vec{E} \times \vec{p}) - \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2}(\nabla \cdot \vec{E}) + O(c^{-3}) \quad (9.24)$$

但し上式中 $\vec{\nabla}$ は直後の外場にのみ掛かる演算子で、 \vec{p} は波動関数に掛かる演算子だとする。

(9.24) 二行目の第一項は $\sqrt{m^2c^4 + (p - eA)^2c^2}$ の展開の次の項である。(9.24) 二行目の第二項と第三項は、

$$-\frac{e\hbar}{4m^2c^2}\vec{\sigma} \cdot \frac{1}{2}(\vec{E} \times \vec{p} + \vec{p} \times \vec{E}) \quad (9.25)$$

と書きなおすことも出来、古典的には

$$-\frac{e\hbar}{4m^2c^2}\vec{\sigma} \cdot (\vec{E} \times \vec{p}) \quad (9.26)$$

から来ていると思って良い。これは、(9.24) 一行目の

$$-g\frac{e\hbar}{4m}\vec{\sigma} \cdot \vec{B} \quad (9.27)$$

をローレンツ変換に対して共変化することで出てくる。ここで、一般の g を考える為に g を復帰させた。さて、電場 \vec{E} がある状況で速度 \vec{v} に加速すると、 $\vec{B}_{\text{Lorentz}} = \vec{E} \times \vec{v}/c^2$ なる磁場があるようみえる。よって、これを (9.27) にいれて、 $\vec{v} = \vec{p}/m$ を入れれば、

$$\sim -g\frac{e\hbar}{4m^2c^2}\vec{\sigma} \cdot (\vec{E} \times \vec{p}) \quad (9.28)$$

なる項が出ると思われるが、実際の (9.26) は

$$-(g-1)\frac{e\hbar}{4m^2c^2}\vec{\sigma} \cdot (\vec{E} \times \vec{p}) \quad (9.29)$$

となり、実質 $(g-1)/2 = 1/2$ だけ因子が余計に掛かっている。 $g-1$ の -1 の部分は、回転系にうつることからくる効果で、Thomas precession として知られている。⁵²

9.2.3 相対論的補正: 電場のみ、中心力の場合

さて、磁場がなく $\vec{A} = 0$ で、中心力 $\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi(r)$ の場合は、 $\vec{\nabla} \times \vec{E}$ の項は落とせ、

$$\vec{E} \times \vec{p} = \frac{\partial\Phi(r)}{r\partial r}\vec{L} \quad (9.30)$$

と書き換えるので、結局 (9.24) の第二行は

$$\Delta H = -\frac{(\vec{p}^2)^2}{8m^3c^2} - \frac{e\hbar}{4m^2c^2}\frac{\partial\Phi(r)}{r\partial r}\vec{\sigma} \cdot \vec{L} + \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2}\Delta\Phi \quad (9.31)$$

⁵¹ 詳細は村山さんの <http://hitoshi.berkeley.edu/221B/index.html> にあるノート “Relativistic quantum mechanics” 等を参照のこと。

⁵² このトマス因子は $1/2$ と呼ぶのではなくて、 $g-1 : g = 1 : 2$ と思うのが正しい、とは朝永先生の「スピンはめぐる」(みすず書房) の第 11 話に詳しい。Konishi-Paffuti にはこの効果は $g-1$ の形でのっているのは、小西さんが「スピンをめぐる」を読んでいたからではないか?

となる。[\(9.31\)](#) の第一項は既に上でも述べたが、単に相対論的エネルギー $\sqrt{m^2c^4 + p^2c^2}$ の展開の次の項である。[\(9.31\)](#) の第二項は、 \vec{L} とスピンの結合だから LS 結合と呼ばれる⁵³。[\(9.31\)](#) の第三項は発見者の名前をとって Darwin 項と呼ばれる。陽子を点としてよい近似では

$$+\frac{e\hbar^2}{8m^2c^2}\Delta\Phi = \frac{\alpha\hbar^3}{m^2c}4\pi\delta^3(\vec{x}) \quad (9.32)$$

で、 s 波のみに寄与をする。

第一項と第三項は主量子数 n と軌道角運動量 ℓ にしかよらない。第二項は全角運動量を $\vec{j} = \vec{\ell} + \vec{\sigma}/2$ として

$$\vec{\ell} \cdot \frac{\vec{\sigma}}{2} = \frac{1}{2} \left(j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \right) \quad (9.33)$$

と書けば、さらに 全角運動量の大きさ $j = \ell \pm 1/2$ に依存することがわかる。一次の摂動で評価するとどの項も $mc^2\alpha^4$ に無次元量を書けたものになって、足すと

$$\Delta E = mc^2 \frac{\alpha^4}{n^3} \left(\frac{3}{8n} - \frac{1}{2j+1} \right) \quad (9.34)$$

となって、 ℓ 依存性は消えてしまうことが知られている。すなわち、 $2s_{1/2}$ と $2p_{1/2}$, $3p_{3/2}$ と $3d_{3/2}$ 等は縮退したままである。⁵⁴ $2p_{1/2}$ と $2p_{3/2}$ のエネルギーのずれは

$$\Delta E = 10.9\text{GHz} \cdot \hbar \quad (9.35)$$

となる。

9.3 超微細構造

超微細構造は核の磁気双極子のつくる磁場と電子との相互作用から生じる。まず、磁場と電子の相互作用ハミルトニアンは、[\(9.24\)](#) の一行目から \vec{A} および \vec{B} の一次の項をとって

$$\Delta H = -\frac{e}{m}\vec{A} \cdot \vec{p} - \frac{e\hbar}{2m}\vec{\sigma} \cdot \vec{B}. \quad (9.36)$$

陽子の磁気双極子モーメントを μ_p と書くとそのつくるベクトルポテンシャルおよび磁場は、古典電磁気学の結果を引用すると

$$\vec{A} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \vec{\mu}_p \times \frac{\vec{r}}{r^3}, \quad (9.37)$$

$$\vec{B} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \left[-(\vec{\mu}_p - 3(\vec{\mu}_p \cdot \vec{r})\vec{r}) \frac{1}{r^3} + \frac{8\pi}{3} \vec{\mu}_p \delta^3(\vec{r}) \right]. \quad (9.38)$$

さて、陽子の磁気双極子モーメントを

$$\vec{\mu}_p = \frac{g_p|e|\hbar}{2m_p} \frac{\vec{\sigma}_p}{2} \quad (9.39)$$

と書いてこれを上式の ΔH に代入すると

$$\Delta H = \frac{g_p\hbar^3\alpha}{2m_p m_e c} \left(\frac{1}{r^3} \vec{\ell} \cdot \frac{\vec{\sigma}_p}{2} - \frac{1}{r^3} \left(\frac{\vec{\sigma}_p}{2} \cdot \frac{\vec{\sigma}_e}{2} - 3(\frac{\vec{\sigma}_p}{2} \cdot \vec{r})(\vec{r} \cdot \frac{\vec{\sigma}_e}{2}) \right) + \frac{8\pi}{3} \frac{\vec{\sigma}_p}{2} \cdot \frac{\vec{\sigma}_e}{2} \delta^3(\vec{r}) \right). \quad (9.40)$$

⁵³が、この導出からは \vec{L} と $\vec{\sigma}$ が直接内積をとっているのはあまり本質的でないようにも見える。

⁵⁴ ℓ 依存性の消える対称性の観点からの理由は既に一度引用したが Katsura-Aoki, J.Math.Phys. 47 (2006) 032301 [arXiv:quant-ph/0410174] を参照。

$1s$ 軌道を考えると、最後の項しか効かない。 $|\psi(0)|^2 = a_B^{-3}/\pi = (\alpha mc)^3/(\hbar^3\pi)$ を入れて

$$\Delta H = \frac{4}{3}g_p\alpha^4 \frac{m_e}{m_p}(m_e c^2) \frac{\vec{\sigma}_p}{2} \cdot \frac{\vec{\sigma}_e}{2}. \quad (9.41)$$

$\frac{\vec{\sigma}_p}{2} \cdot \frac{\vec{\sigma}_e}{2}$ は三重項が $+1/4$ 、一重項が $-3/4$ であるので、結局、スペクトル線の間隔は

$$\frac{4}{3}g_p\alpha^4 \frac{m_e}{m_p}(m_e c^2) \sim 1.4 \text{GHz} \cdot h, \quad (9.42)$$

これは 21 cm の電波に相当する。温度でいうと 0.03 K。

宇宙には中性水素がたくさんあるので、この 21 cm の波を測定するのは天文学上重要である。たとえば、遠くの銀河の銀河面からの 21cm 線を観測すると、その量から水素の分布が、また、ドップラー効果による線のシフトをみれば速度がわかる。これから、銀河のダークマターの量を量ることができる。

また、現在計画中のものとして、宇宙のとても昔の、赤方偏移が非常に大きいところで、空っぽのところでも、中性水素があるだろうから、そこからの 21cm を見ると、どれだけ赤方偏移したかも考えれば、地球からどれだけの距離にどれだけの中性水素があるか、三次元的な地図を作れるはずである。これを 21cm tomography といって、活発に研究されている。