

量子力学II (2025)

兵藤 哲雄

2025 年 4 月 9 日

概 要

2025 年度前期量子力学 II の講義ノート

目 次

1	量子力学の基礎とブラ・ケット記法	1
1.1	波動関数の性質	1
1.2	2次元複素ベクトル空間	2
1.3	ブラ・ケット記法	3
1.4	波動関数の状態空間	4
2	一次元調和振動子の代数的方法	6
2.1	ハミルトニアンと解析的解法の復習	6
2.2	生成消滅演算子	6
2.3	演算子の交換関係	7
2.4	数演算子の固有状態	8
2.5	ハミルトニアンの固有状態と固有エネルギー	10
2.6	固有状態の規格直交性	11
2.7	生成消滅演算子の行列要素	11
2.8	座標、運動量演算子の行列要素	13
2.9	座標表示の波動関数	14
3	中心力場のシュレディンガー方程式	17
3.1	3次元シュレディンガー方程式	17
3.2	極座標とラプラシアン	17
3.3	変数分離	20
3.4	角度方向の方程式と角運動量	22
3.5	角度変数分離と ϕ の方程式の解	23

3.6	θ の方程式の解	25
3.7	球面調和関数	26
3.8	動径方向のシュレディンガー方程式	28
3.9	自由な 3 次元系 (連続固有値)	30
3.10	球対称井戸型ポテンシャル (離散固有値)	32
4	水素原子	33
4.1	問題設定と目標	33
4.2	準備	33
4.3	シュレディンガー方程式	34
4.4	漸近解と級数展開	35
4.5	エネルギー準位と縮退度	37
5	角運動量とスピン	39
5.1	目標	39
5.2	角運動量演算子の交換関係	39
5.3	生成消滅 (昇降) 演算子	40
5.4	固有状態	41
5.5	固有状態の規格化	44
5.6	スピン	45
5.7	スピン演算子	45
5.8	スピン $1/2$ の固有状態	46
5.9	一般のスピン $1/2$ 状態	47
6	角運動量と物理現象	49
6.1	目標	49
6.2	外部磁場と軌道角運動量	49
6.3	正常ゼーマン効果	50
6.4	外部磁場とスピン	51
6.5	ラーモア歳差運動	52
7	角運動量の合成	54
7.1	目標	54
7.2	角運動量の合成	54
7.3	2 電子系のスピン	57
8	摂動論	59
8.1	目標	59
8.2	摂動論 (縮退がない場合)	59

8.3	摂動による固有エネルギーと固有状態の変化	60
8.4	調和振動子と摂動	64
8.5	摂動論 (縮退がある場合)	65
8.6	シュタルク効果	67

A	補足	1
A.1	位置演算子の固有状態と波動関数	1
A.2	演算子の座標表示	3
A.3	生成消滅演算子	6
A.4	数演算子の固有値が非縮退であること	7
A.5	ガウス積分	8
A.6	極座標変数の直交座標微分	9
A.7	極座標のラプラシアン (直接計算)	13
A.8	極座標のラプラシアン (計量テンソル)	19
A.9	角運動量演算子	22
A.10	交換する演算子と同時固有状態	28
A.11	ルジャンドル多項式	30
A.12	ルジャンドル陪微分方程式	33
A.13	遠心力ポテンシャル	38
A.14	$1/r$ のラプラシアン	40
A.15	球ベッセル関数、球ノイマン関数の漸近形	42
A.16	完全反対称テンソルを使った角運動量の計算	45
A.17	角運動量代数と群論	47
A.18	静電磁場のハミルトニアン	51
A.19	一様磁場のベクトルポテンシャル	53
A.20	角運動量と磁気モーメント	54
A.21	磁場中の磁気双極子のエネルギー	55
A.22	テンソル積	56

1 量子力学の基礎とブラ・ケット記法

1.1 波動関数の性質

質量 m の粒子の空間 1 次元の量子力学：波動関数が系の状態を表す。

$$\psi(x, t) \in \mathbb{C} \quad (1)$$

$x \in \mathbb{R}$ ：粒子の位置座標、 $t \in \mathbb{R}$ ：時間

$|\psi(x, t)|^2$ は時刻 t に座標 x に粒子が存在する確率密度

演算子：波動関数に作用して別の波動関数にする。 $\hat{O}$ が演算子のとき、 $\hat{O}\psi(x, t)$ も波動関数。

座標 x と運動量 p の演算子（座標表示）と交換関係（演習問題参照）

$$\hat{x} = x, \quad \hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad [\hat{x}, \hat{p}] = \hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = i\hbar \quad (2)$$

シュレディンガー方程式：波動関数の時間発展（ある時刻の ψ から微小時間後の ψ が分かる）

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H}\psi(x, t) \quad (3)$$

ハミルトニアン $\hat{H}$ ：エネルギーに対応する演算子

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2m}}_{\text{運動項}} + \underbrace{V(\hat{x}, t)}_{\text{ポテンシャル項}} \quad (4)$$

運動項はいつも同じ、ポテンシャル項によって問題が設定される（井戸型、調和振動子など）。

重ね合わせの原理： $\psi_a(x, t), \psi_b(x, t)$ が (3) の解なら、線形結合 $\psi(x, t)$ も (3) を満たす（演習問題）。

$$\psi(x, t) = c_a \psi_a(x, t) + c_b \psi_b(x, t), \quad c_a, c_b \in \mathbb{C} \quad (5)$$

内積：2つの波動関数 $\psi_a(x, t), \psi_b(x, t)$ に対して（順番は重要）

$$(\psi_a, \psi_b) = \int dx \psi_a^*(x, t) \psi_b(x, t) \in \mathbb{C} \quad (6)$$

同じ波動関数の内積は非負実数

$$(\psi, \psi) = \int dx \psi^*(x, t) \psi(x, t) = \int dx |\psi(x, t)|^2 = N \geq 0 \quad (7)$$

規格化：内積が 1 になるように定数倍（確率密度の x 積分が 1）

$$\psi_{\text{norm}}(x, t) = \frac{\psi(x, t)}{\sqrt{N}} \Rightarrow (\psi_{\text{norm}}, \psi_{\text{norm}}) = 1 \quad (8)$$

期待値：演算子に対する観測量の平均値（規格化した波動関数で挟む）

$$\langle O \rangle = (\psi_{\text{norm}}, \hat{O}\psi_{\text{norm}}) = \frac{(\psi, \hat{O}\psi)}{(\psi, \psi)} \quad (9)$$

ポテンシャルが時間に依存しない $V(\hat{x}, t) = V(\hat{x})$ とき、式 (3) は変数分離 $\psi(x, t) = \phi(x)T(t)$ を用いて以下のように解ける（演習問題）。

$$\psi(x, t) = \phi(x) \exp\left(-i\frac{Et}{\hbar}\right) \quad (10)$$

$$\hat{H}\phi(x) = E\phi(x) \quad (11)$$

$\phi(x)$ は定常状態の波動関数、 E はエネルギー。内積、規格化は $\psi(x, t)$ と同様に定義。

式 (11) は時間に依存しないシュレディンガー方程式、 $\hat{H}\phi(x)$ が $\phi(x)$ に比例するので演算子 $\hat{H}$ の**固有方程式**と呼ばれる。 $\phi(x)$ が**固有関数**、エネルギー E が**固有値**。

演算子 $\hat{O}$ の**エルミート共役** $\hat{O}^\dagger$

$$(\psi_a, \hat{O}\psi_b) = (\hat{O}^\dagger\psi_a, \psi_b) \quad (12)$$

$$\int dx \psi_a^*(x, t) \hat{O}\psi_b(x, t) = \int dx [\hat{O}^\dagger\psi_a(x, t)]^* \psi_b(x, t) \quad (13)$$

エルミート演算子： $(\psi_a, \hat{O}\psi_b) = (\hat{O}\psi_a, \psi_b)$ を満たす $\hat{O}$ 、 $\hat{O}^\dagger = \hat{O}$ と表記。

エルミート演算子の**固有値は実数**：**観測量**はエルミート演算子で表される。

演算子の積のエルミート共役は $(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger$ （演習問題）

1.2 2次元複素ベクトル空間

波動関数の性質を議論する準備として、複素数を成分に持つ2成分縦ベクトルを考える

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}, \quad a_1, a_2 \in \mathbb{C} \quad (14)$$

このようなベクトル全体 $\{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \dots\}$ の集合を $\mathbb{C}^2$ と書き2次元複素**ベクトル空間**と呼ぶ。

重ね合わせの原理： $\mathbf{a}, \mathbf{b} \in \mathbb{C}^2$ のとき、それらの線形結合（係数 c_a, c_b は複素数）も $\mathbb{C}^2$ に属する。

$$c_a\mathbf{a} + c_b\mathbf{b} = \begin{pmatrix} c_a a_1 + c_b b_1 \\ c_a a_2 + c_b b_2 \end{pmatrix} \in \mathbb{C}^2 \quad (15)$$

内積：2つのベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}$ に対し（複素共役に注意）

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \begin{pmatrix} a_1^* & a_2^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = a_1^* b_1 + a_2^* b_2 = \sum_{i=1}^2 a_i^* b_i \in \mathbb{C} \quad (16)$$

$(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = 0$ と内積が0になる2つのベクトル $\mathbf{a}$ と $\mathbf{b}$ は**直交する**という。

演算子：成分が複素数の 2×2 行列、縦ベクトルにかけると $\mathbb{C}^2$ に属する縦ベクトルになる

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix}, \quad \hat{A}\mathbf{a} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11}a_1 + A_{12}a_2 \\ A_{21}a_1 + A_{22}a_2 \end{pmatrix} \in \mathbb{C}^2 \quad (17)$$

演算子のエルミート共役：転置複素共役（演習問題）

$$(\mathbf{a}, \hat{A}\mathbf{b}) = (\hat{A}^\dagger \mathbf{a}, \mathbf{b}), \quad \hat{A}^\dagger = \begin{pmatrix} A_{11}^* & A_{21}^* \\ A_{12}^* & A_{22}^* \end{pmatrix} \quad (18)$$

演算子 $\hat{A}$ の固有値 λ と固有ベクトル $\mathbf{x}$ ($\mathbf{x}$ に $\hat{A}$ をかけたら自分自身の定数倍になる)

$$\hat{A}\mathbf{x} = \lambda\mathbf{x} \quad (19)$$

基底：互いに線形独立で、 $\mathbb{C}^2$ のベクトルを線形結合で表現できるベクトルの組、例えば

$$\mathbf{e}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{e}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (20)$$

は $\mathbb{C}^2$ の直交基底。 $\mathbb{C}^2$ の任意のベクトルはこの基底を用いて展開できる。

$$\mathbf{a} = a_1\mathbf{e}_1 + a_2\mathbf{e}_2 = \sum_{i=1}^2 a_i\mathbf{e}_i \quad (21)$$

ただし基底は一意的ではない。例えば以下の2つも直交基底。

$$\mathbf{e}'_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{e}'_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (22)$$

1.3 ブラ・ケット記法

縦ベクトルを**ケット** $|a\rangle$ で、転置複素共役をとった横ベクトルを**ブラ** $\langle a|$ で表す。

$$|a\rangle = \mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}, \quad \langle a| = |a\rangle^\dagger = \begin{pmatrix} a_1^* & a_2^* \end{pmatrix} \quad (23)$$

2つのベクトルの**内積**（ブラとケットの掛け算は数）

$$\langle a|b\rangle = (\mathbf{a}, \mathbf{b}) = a_1^*b_1 + a_2^*b_2 \in \mathbb{C}, \quad (24)$$

内積の性質

$$\langle b|a\rangle = b_1^*a_1 + b_2^*a_2 = (a_1^*b_1 + a_2^*b_2)^* = \langle a|b\rangle^* \quad (\text{入れ替えると複素共役}) \quad (25)$$

$$\langle a|a\rangle = a_1^*a_1 + a_2^*a_2 = \sum_i |a_i|^2 \geq 0 \quad (\text{同じものの内積は非負実数}) \quad (26)$$

演算子 $\hat{A}$ はケットに左から、ブラに右からかかる（行列とベクトルの掛け算）。

ブラケット記法での固有値方程式（演算子 $\hat{A}$ の固有値 λ と固有ベクトル $|x\rangle$ ）

$$\hat{A}|x\rangle = \lambda|x\rangle \quad (27)$$

ケットとブラの掛け算は演算子（行列）

$$|a\rangle \langle b| = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1^* & b_2^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 b_1^* & a_1 b_2^* \\ a_2 b_1^* & a_2 b_2^* \end{pmatrix} \quad (28)$$

基底 $\{|e_i\rangle\} = \{e_1, e_2\}$ の規格直交性（自分自身との内積が1で互いに直交）

$$\langle e_i | e_j \rangle = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad (\text{クロネッカーのデルタ、} \delta_{i,j} \text{ とも書く}) \quad (29)$$

基底の**完全性** ($\mathbb{C}^2$ の任意のベクトルを展開できる条件、演習問題)

$$\sum_i |e_i\rangle \langle e_i| = \hat{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{恒等演算子、} 2 \times 2 \text{ 単位行列}) \quad (30)$$

ベクトル空間の次元：完全性を作るのに必要な基底の数（ i の和の上限）

完全な基底によるベクトルの展開（式 (21) 参照）

$$|a\rangle = \hat{1} |a\rangle = \sum_i |e_i\rangle \underbrace{\langle e_i | a \rangle}_{=a_i} = \sum_i a_i |e_i\rangle \quad (31)$$

1.4 波動関数の状態空間

波動関数 $\psi(x, t)$ は2成分ベクトルと同様に、重ね合わせの原理を満たし、内積が定義されている。
 $\psi(x, t)$ を抽象化したものを**状態ベクトル**と呼び**ケット** $|\psi\rangle$ で表す。

$$\psi(x, t) \xrightarrow{\text{抽象化}} |\psi\rangle \quad (32)$$

状態ベクトルの集合を**状態空間**（無限次元のベクトル空間） V と呼ぶ。

$$V = \{|\psi_a\rangle, |\psi_b\rangle, |\psi_c\rangle, \dots\} \quad (33)$$

2次元複素ベクトル空間との対応は

$$\begin{aligned} \text{波動関数の状態空間 } V &\leftrightarrow \text{ベクトル空間 } \mathbb{C}^2 \\ \text{状態ベクトル } |\psi\rangle &\leftrightarrow \text{ベクトル } \mathbf{a} \text{ (あるいは } |a\rangle) \\ \text{演算子 } \hat{A} &\leftrightarrow \text{行列 } \hat{A} \end{aligned}$$

状態ベクトルのエルミート共役を**ブラ**で表す（より厳密には内積を用いて定義する）。

$$\langle \psi | = |\psi\rangle^\dagger \quad (34)$$

2つの状態 ψ_a と ψ_b の**内積**：

$$\langle \psi_a | \psi_b \rangle = (\psi_a, \psi_b) = \int dx \psi_a^*(x, t) \psi_b(x, t) \in \mathbb{C} \quad (35)$$

内積の性質

$$\langle \psi_a | \psi_b \rangle^* = \langle \psi_b | \psi_a \rangle \quad (36)$$

$$\langle \psi | \psi \rangle \geq 0 \quad (37)$$

ノルム：状態ベクトルの“大きさ”。式 (37) より内積が非負なのでルートをとっても正の実数。

$$\| |\psi\rangle \| = \sqrt{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (38)$$

演算子 $\hat{A}$ はケットに左から、ブラに右から作用する

$$\hat{A} |\psi\rangle = (\text{ケット}), \quad \langle \psi | \hat{A} = (\text{ブラ}) \quad (39)$$

演算子のかかったケットのエルミート共役

$$(\hat{A} |\psi\rangle)^\dagger = \langle \psi | \hat{A}^\dagger \quad (40)$$

演算子 $\hat{H}$ の固有値 E と固有ベクトル $|\phi\rangle$ (時間に依存しないシュレディンガー方程式 (11))

$$\hat{H} |\phi\rangle = E |\phi\rangle \quad (41)$$

座標演算子 $\hat{x}$ の固有状態 $|x\rangle$

$$\hat{x} |x\rangle = x |x\rangle \quad (42)$$

座標表示の波動関数 $\psi(x, t)$ と演算子 $\hat{O}_x$ (補足 A.1, A.2 参照)

$$\langle x | \psi \rangle = \psi(x, t), \quad \langle x | \hat{O} = \hat{O}_x \langle x | \quad (43)$$

座標の固有状態の集合 $\{|x\rangle\}$ は状態空間の**基底**になる。

$\{|x\rangle\}$ の規格直交性 (自分自身との内積が 1 で互いに直交)

$$\langle x | x' \rangle = \delta(x - x') \quad (\text{ディラックのデルタ関数}) \quad (44)$$

$\{|x\rangle\}$ の完全性 (V の任意のベクトルを展開できる条件)

$$\int dx |x\rangle \langle x| = \hat{1} \quad (\text{恒等演算子}) \quad (45)$$

完全な基底による状態ベクトルの展開

$$|\psi\rangle = \hat{1} |\psi\rangle = \int dx |x\rangle \underbrace{\langle x | \psi \rangle}_{=\psi(x, t)} = \int dx \psi(x, t) |x\rangle \quad (46)$$

運動量の固有状態 $\hat{p} |p\rangle = p |p\rangle$ を用いると運動量表示の波動関数 $\psi(p, t) = \langle p | \psi \rangle$ が得られる。

$\Rightarrow |\psi\rangle$ は特定の基底による表現を用いない状態の記述。

今日のポイント

- ブラ・ケット記法で (抽象化され基底に依存しない) 波動関数を $|\psi\rangle$ と表記する。
- シュレディンガー方程式を満たす $|\psi\rangle$ 全体は状態空間 (ベクトル空間) を作る。

2 一次元調和振動子の代数的方法

時間に依存しないシュレディンガー方程式 (11) で調和振動子ポテンシャルの問題を考える。

2.1 ハミルトニアンと解析的解法の復習

調和振動子のハミルトニアン (図 1)

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\hat{x}^2 \quad (47)$$

座標表示 (式 (2) の量子化) の時間に依存しないシュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \phi(x) = E\phi(x) \quad (48)$$

これは $\phi(x)$ に対する 2 階微分方程式。解 (境界条件は $x \rightarrow 0$ で波動関数がゼロ) $\phi_n(x)$ と固有エネルギー E_n は、非負整数 $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ に対し

$$\phi_n(x) \propto H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) \exp \left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 \right), \quad E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (49)$$

H_n はエルミート多項式。以下ではこの結果を微分方程式を使わずに[交換関係のみで導出](#)する。

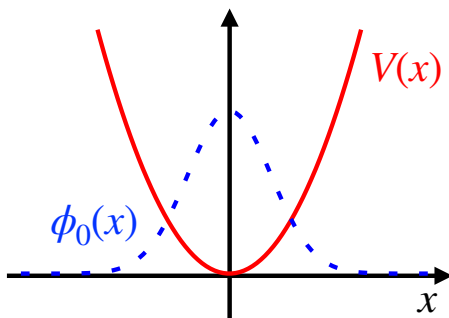


図 1: 調和振動子のポテンシャル $V(x)$ と基底状態波動関数 $\phi_0(x)$ の模式図。

2.2 生成消滅演算子

消滅演算子 (無次元の演算子、名前の意味は少し後で説明、補足 A.3 参照):

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left(\sqrt{m\omega} \hat{x} + i \frac{1}{\sqrt{m\omega}} \hat{p} \right) \quad (50)$$

生成演算子: 消滅演算子のエルミート共役 ($\hat{p}^\dagger = \hat{p}$ に注意、第 1 回演習問題)

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left(\sqrt{m\omega} \hat{x} - i \frac{1}{\sqrt{m\omega}} \hat{p} \right) \quad (51)$$

数演算子：

$$\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a} \quad (52)$$

数演算子はエルミート（†をとると自分に戻る）

$$\hat{n}^\dagger = (\hat{a}^\dagger \hat{a})^\dagger = (\hat{a})^\dagger (\hat{a}^\dagger)^\dagger = \hat{a}^\dagger \hat{a} = \hat{n} \quad (53)$$

ハミルトニアンとの対応を見るために、数演算子を具体的に計算

$$\begin{aligned} \hat{n} &= \hat{a}^\dagger \hat{a} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left(\sqrt{m\omega} \hat{x} - i \frac{1}{\sqrt{m\omega}} \hat{p} \right) \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left(\sqrt{m\omega} \hat{x} + i \frac{1}{\sqrt{m\omega}} \hat{p} \right) \\ &= \frac{1}{2\hbar} \left(\sqrt{m\omega} \hat{x} \left(\sqrt{m\omega} \hat{x} + i \frac{1}{\sqrt{m\omega}} \hat{p} \right) - i \frac{1}{\sqrt{m\omega}} \hat{p} \left(\sqrt{m\omega} \hat{x} + i \frac{1}{\sqrt{m\omega}} \hat{p} \right) \right) \\ &= \frac{1}{2\hbar} \left(m\omega \hat{x}^2 + i\hat{x}\hat{p} - i\hat{p}\hat{x} + \frac{1}{m\omega} \hat{p}^2 \right) \\ &= \frac{1}{\hbar\omega} \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \hat{x}^2 \right) + \frac{i}{2\hbar} [\hat{x}, \hat{p}] \end{aligned}$$

演算子の順番は入れ替えないことに注意。ハミルトニアンの表式 (47) と量子化 (2) を用いると

$$\begin{aligned} \hat{n} &= \frac{1}{\hbar\omega} \hat{H} + \frac{i}{2\hbar} i\hbar \\ \hat{n} &= \frac{1}{\hbar\omega} \hat{H} - \frac{1}{2} \\ \frac{1}{\hbar\omega} \hat{H} &= \hat{n} + \frac{1}{2} \\ \hat{H} &= \hbar\omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (54)$$

- **ハミルトニアンは数演算子を用いて表現**できる。
⇒ 数演算子の固有状態がわかればハミルトニアンの固有状態がわかる。
- $\hat{n}$ がエルミート ⇔ ハミルトニアンがエルミート
- すでに (49) に近い形をしているが、まだ固有状態（～波動関数）や固有値を調べていないことに注意。もし $\hat{n}$ の固有値が非負整数 n であれば (49) の結果と一致する。
⇒ 以下でこれを示す

2.3 演算子の交換関係

演算子の交換関係の公式（第1回演習問題）

$$\begin{aligned} [\hat{A} + \hat{B}, \hat{C} + \hat{D}] &= [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{D}] + [\hat{B}, \hat{D}] \\ [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] &= \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \end{aligned}$$

生成消滅演算子の交換関係：

$$\begin{aligned} [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] &= \left[\frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left(\sqrt{m\omega} \hat{x} + i \frac{1}{\sqrt{m\omega}} \hat{p} \right), \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left(\sqrt{m\omega} \hat{x} - i \frac{1}{\sqrt{m\omega}} \hat{p} \right) \right] \\ &= \left[\frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \sqrt{m\omega} \hat{x}, -i \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \frac{1}{\sqrt{m\omega}} \hat{p} \right] + \left[\frac{1}{\sqrt{2\hbar}} i \frac{1}{\sqrt{m\omega}} \hat{p}, \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \sqrt{m\omega} \hat{x} \right] \end{aligned}$$

ここで $[\hat{x}, \hat{x}] = 0, [\hat{p}, \hat{p}] = 0$ より、交換しないところだけを残した。これより

$$\begin{aligned} [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] &= -i \frac{1}{2\hbar} [\hat{x}, \hat{p}] + i \frac{1}{2\hbar} [\hat{p}, \hat{x}] \\ &= -i \frac{1}{2\hbar} [\hat{x}, \hat{p}] - i \frac{1}{2\hbar} [\hat{x}, \hat{p}] \\ &= -i \frac{1}{\hbar} i \hbar = 1 \end{aligned}$$

この1は恒等演算子 $\hat{1}$ 。同じ演算子の交換関係は交換するので

$$\begin{aligned} [\hat{a}, \hat{a}] &= 0 \\ [\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger] &= ([\hat{a}, \hat{a}])^\dagger = 0 \end{aligned}$$

数演算子との交換関係

$$[\hat{n}, \hat{a}] = [\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}] = [\hat{a}^\dagger, \hat{a}] \hat{a} + \hat{a}^\dagger [\hat{a}, \hat{a}] = (-1) \hat{a} = -\hat{a} \quad (55)$$

$$[\hat{n}, \hat{a}^\dagger] = [\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}^\dagger] = [\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger] \hat{a} + \hat{a}^\dagger [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger \quad (56)$$

2.4 数演算子の固有状態

代数関係のみを用いて $\hat{n}$ に対する固有値と固有状態を構成する。

固有値 λ の固有状態を $|\lambda\rangle$ とする。

$$\hat{n} |\lambda\rangle = \lambda |\lambda\rangle \quad (57)$$

状態は規格化されているとする。

$$\langle \lambda | \lambda \rangle = 1 \quad (58)$$

この λ は**非負の実数**（エルミート性から言えるのは実数まで）

$$\begin{aligned} \because \quad \langle \lambda | \hat{n} | \lambda \rangle &= \langle \lambda | \lambda | \lambda \rangle = \lambda \langle \lambda | \lambda \rangle = \lambda \\ &= \langle \lambda | \hat{a}^\dagger \hat{a} | \lambda \rangle = (\hat{a} | \lambda \rangle)^\dagger (\hat{a} | \lambda \rangle) = \| \hat{a} | \lambda \rangle \|^2 \geq 0 \end{aligned}$$

消滅演算子 $\hat{a}$ を $|\lambda\rangle$ に作用させると、 $\hat{n}$ の固有値を 1 小さくする。

$$\because [\hat{n}, \hat{a}] = -\hat{a} \quad \leftarrow (55)$$

$$\hat{n}\hat{a} - \hat{a}\hat{n} = -\hat{a}$$

$$\hat{n}\hat{a} = \hat{a}\hat{n} - \hat{a}$$

$$= \hat{a}(\hat{n} - 1)$$

よって状態 $(\hat{a}|\lambda\rangle)$ の固有値は

$$\begin{aligned} \hat{n}(\hat{a}|\lambda\rangle) &= \hat{a}(\hat{n} - 1)|\lambda\rangle \\ &= \hat{a}(\lambda - 1)|\lambda\rangle \quad \leftarrow (57) \\ &= (\lambda - 1)(\hat{a}|\lambda\rangle) \end{aligned}$$

となり、元の状態 $|\lambda\rangle$ より固有値が 1 小さい。

生成演算子 $\hat{a}^\dagger$ を $|\lambda\rangle$ に作用させると、 $\hat{n}$ の固有値を 1 大きくする。

$$\because [\hat{n}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger \quad \leftarrow (56)$$

$$\hat{n}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{n} = \hat{a}^\dagger$$

$$\hat{n}\hat{a}^\dagger = \hat{a}^\dagger\hat{n} + \hat{a}^\dagger$$

$$= \hat{a}^\dagger(\hat{n} + 1)$$

よって状態 $(\hat{a}^\dagger|\lambda\rangle)$ の固有値は

$$\begin{aligned} \hat{n}(\hat{a}^\dagger|\lambda\rangle) &= \hat{a}^\dagger(\hat{n} + 1)|\lambda\rangle \\ &= \hat{a}^\dagger(\lambda + 1)|\lambda\rangle \quad \leftarrow (57) \\ &= (\lambda + 1)(\hat{a}^\dagger|\lambda\rangle) \end{aligned}$$

となり、元の状態 $|\lambda\rangle$ より固有値が 1 大きい。

生成消滅演算子を作用させた状態の規格化： $\hat{a}|\lambda\rangle = N_\lambda|\lambda - 1\rangle$ 、 $\hat{a}^\dagger|\lambda\rangle = N'_\lambda|\lambda + 1\rangle$ として（こう書ける理由は補足 A.4 参照）ノルムを計算すると（ N_λ は複素位相 $e^{i\theta}$ を含んでも良いが、結果を変えないので正の実数にする）

$$\begin{aligned} \|\hat{a}|\lambda\rangle\| &= \sqrt{(\hat{a}|\lambda\rangle)^\dagger(\hat{a}|\lambda\rangle)} = \sqrt{\langle\lambda|\hat{a}^\dagger\hat{a}|\lambda\rangle} = \sqrt{\langle\lambda|\hat{n}|\lambda\rangle} = \sqrt{\lambda\langle\lambda|\lambda\rangle} = \sqrt{\lambda} \\ \|N_\lambda|\lambda - 1\rangle\| &= \sqrt{(N_\lambda|\lambda - 1\rangle)^\dagger(N_\lambda|\lambda - 1\rangle)} = \sqrt{N_\lambda^2\langle\lambda - 1|\lambda - 1\rangle} = N_\lambda \\ \therefore \hat{a}|\lambda\rangle &= \sqrt{\lambda}|\lambda - 1\rangle \\ \|\hat{a}^\dagger|\lambda\rangle\| &= \sqrt{(\hat{a}^\dagger|\lambda\rangle)^\dagger(\hat{a}^\dagger|\lambda\rangle)} \\ &= \sqrt{\langle\lambda|\hat{a}\hat{a}^\dagger|\lambda\rangle} \\ &= \sqrt{\langle\lambda|(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a})|\lambda\rangle} \\ &= \sqrt{\langle\lambda|(\hat{a}^\dagger\hat{a} + [\hat{a}, \hat{a}^\dagger])|\lambda\rangle} \\ &= \sqrt{\langle\lambda|(\hat{n} + 1)|\lambda\rangle} \end{aligned} \tag{59}$$

$$\begin{aligned}
&= \sqrt{(\lambda+1)} \langle \lambda | \lambda \rangle \\
&= \sqrt{\lambda+1} \\
\|N'_\lambda |\lambda+1\rangle\| &= \sqrt{(N'_\lambda |\lambda+1\rangle)^\dagger (N'_\lambda |\lambda+1\rangle)} = \sqrt{(N'_\lambda)^2 \langle \lambda+1 | \lambda+1 \rangle} = N'_\lambda \\
\therefore \hat{a}^\dagger |\lambda\rangle &= \sqrt{\lambda+1} |\lambda+1\rangle
\end{aligned} \tag{60}$$

状態空間の性質

- 消滅演算子 $\hat{a}$ を作用させると固有値 λ が 1 小さい状態を作ることができる。
- 固有値 λ は非負である。

両者を満たすためには、固有値がそれ以上下げられない**最小固有値の状態 $|\Omega\rangle$ が存在**しなければならない。このとき

- $\hat{a} |\Omega\rangle = \mathbf{0}$ (零ベクトル、 $|\Omega\rangle$ が最小固有値の状態なので)
- $\hat{n} |\Omega\rangle = \hat{a}^\dagger \hat{a} |\Omega\rangle = \mathbf{0} = 0 |\Omega\rangle$ (状態 Ω の $\hat{n}$ の**固有値は 0**)
- $|\Omega\rangle$ に $\hat{a}^\dagger$ を作用させると、(0 から 1 ずつ増えていくので) 固有値が $(1, 2, \dots)$ の状態ができる。つまり **$\hat{n}$ の固有値は非負の整数**。
- 固有値 0 の状態なので $|\Omega\rangle = |0\rangle$ と表記し、 $(\hat{a}^\dagger)^n$ を作用させた状態を $|n\rangle$ と表記する。

例) もし固有値 $\lambda = 1.5$ という状態 $|1.5\rangle$ があったら矛盾

$$\hat{a} |1.5\rangle = \sqrt{1.5} |0.5\rangle, \quad \hat{a} |0.5\rangle = \sqrt{0.5} \underbrace{|-0.5\rangle}_{\lambda \text{ が負!}}$$

固有値 λ が整数なら OK

$$\hat{a} |2\rangle = \sqrt{2} |1\rangle, \quad \hat{a} |1\rangle = \sqrt{1} |0\rangle, \quad \hat{a} |0\rangle = \sqrt{0} |-1\rangle = \mathbf{0}$$

2.5 ハミルトニアン固有状態と固有エネルギー

$\hat{n}$ の固有状態 $|n\rangle$ ($\hat{n} |n\rangle = n |n\rangle$) は $\hat{H}$ の固有状態でもある。固有値は

$$\hat{H} |n\rangle = \hbar\omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2} \right) |n\rangle = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) |n\rangle$$

ハミルトニアンの固有値は固有エネルギーなので、調和振動子の固有エネルギーは (49) と一致！

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (n \text{ は非負整数 } 0, 1, 2, \dots) \tag{61}$$

今日のポイント

- 生成消滅演算子の交換関係と $\hat{n}$ の固有値の非負性から基底状態 $|0\rangle$ の存在が示される。
- 調和振動子の固有エネルギーは交換関係から導出できる。

2.6 固有状態の規格直交性

調和振動子の固有エネルギー E_n は分かったが、固有状態 $\{|n\rangle\}$ の性質や波動関数は？
 $\Rightarrow$ 調べたい物理量に対応する演算子の期待値を評価する。

規格化された固有状態 $|n\rangle$ を基底状態 $|0\rangle$ (前回の $|\Omega\rangle$) と生成演算子 $\hat{a}^\dagger$ で構成する。

式 (60) ($\hat{a}^\dagger |\lambda\rangle = \sqrt{\lambda+1} |\lambda+1\rangle$) より

$$\begin{aligned}\hat{a}^\dagger |0\rangle &= \sqrt{1} |1\rangle \quad \Rightarrow \quad |1\rangle = \frac{1}{\sqrt{1}} \hat{a}^\dagger |0\rangle \\ \hat{a}^\dagger |1\rangle &= \sqrt{2} |2\rangle \quad \Rightarrow \quad |2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{a}^\dagger |1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot 1}} (\hat{a}^\dagger)^2 |0\rangle\end{aligned}$$

これを繰り返すと ($n! = n(n-1) \cdots 2 \cdot 1$)

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle \quad (62)$$

エルミート演算子の異なる固有値に属する固有状態は直交する。よって規格化した $\{|n\rangle\}$ は

$$\langle \ell | n \rangle = \delta_{\ell n} \quad (63)$$

を満たす。直交性の証明：

$$\begin{aligned}\langle \ell | \hat{n} | n \rangle &= n \langle \ell | n \rangle \\ \langle \ell | \hat{n} | n \rangle &= \langle \ell | \hat{n}^\dagger | n \rangle \quad \leftarrow \hat{n} \text{ がエルミート} \\ &= (\hat{n} | \ell \rangle)^\dagger | n \rangle \\ &= (\ell | \ell \rangle)^\dagger | n \rangle \\ &= \ell \langle \ell | n \rangle \quad \leftarrow \ell \text{ は実数 (今の場合非負整数)} \\ \Rightarrow (n - \ell) \langle \ell | n \rangle &= 0 \\ \Rightarrow \langle \ell | n \rangle &= 0 \quad \text{for } n \neq \ell\end{aligned}$$

2.7 生成消滅演算子の行列要素

一般の演算子 $\hat{O}$ の **行列要素**

$$\langle \ell | \hat{O} | n \rangle \quad (64)$$

ℓ, n は整数なので、 $\langle \ell | \hat{O} | n \rangle$ を (ℓ, n) 成分として行列の形に並べると、全ての状態間の演算子の期待値が (無限次元の) 正方向行列で表現できる。

状態 $|n\rangle$ による演算子 $\hat{O}$ の期待値：行列要素の対角成分

$$\begin{aligned}
\langle n | \hat{O} | n \rangle &= \int dx \langle n | x \rangle \langle x | \hat{O} | n \rangle \quad \leftarrow (45) \\
&= \int dx \langle n | x \rangle \hat{O}_x \langle x | n \rangle \\
&= \int dx \phi_n^*(x) \hat{O}_x \phi_n(x) \quad \leftarrow \langle x | n \rangle = \phi_n(x) \\
&= (\phi_n, \hat{O}_x \phi_n) \tag{65}
\end{aligned}$$

$\hat{O}_x$ は演算子 $\hat{O}$ の座標表示。 ϕ_n は規格化されているので式 (9) と一致。

消滅演算子の行列要素の一般形：

$$\begin{aligned}
\langle \ell | \hat{a} | n \rangle &= \langle \ell | \sqrt{n} | n-1 \rangle \quad \leftarrow (59) \\
&= \sqrt{n} \delta_{\ell, n-1} \quad \leftarrow (63)
\end{aligned}$$

生成演算子の行列要素の一般形：

$$\begin{aligned}
\langle \ell | \hat{a}^\dagger | n \rangle &= \langle \ell | \sqrt{n+1} | n+1 \rangle \quad \leftarrow (60) \\
&= \sqrt{n+1} \delta_{\ell, n+1} \quad \leftarrow (63)
\end{aligned}$$

数演算子の行列要素の一般形：

$$\begin{aligned}
\langle \ell | \hat{n} | n \rangle &= \langle \ell | n | n \rangle \quad \leftarrow (57) \\
&= n \delta_{\ell n} \quad \leftarrow (63)
\end{aligned}$$

具体的に行列で表現すると (ℓn の番号は 0 から始まること、右辺は ℓn 成分の意味なので両辺はスカラーであることに注意)

$$\begin{aligned}
\langle \ell | \hat{a} | n \rangle &= \begin{pmatrix} \langle 0 | \hat{a} | 0 \rangle & \langle 0 | \hat{a} | 1 \rangle & \langle 0 | \hat{a} | 2 \rangle & \cdots \\ \langle 1 | \hat{a} | 0 \rangle & \langle 1 | \hat{a} | 1 \rangle & \langle 1 | \hat{a} | 2 \rangle & \cdots \\ \langle 2 | \hat{a} | 0 \rangle & \langle 2 | \hat{a} | 1 \rangle & \langle 2 | \hat{a} | 2 \rangle & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}_{\ell n} = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}_{\ell n} \\
\langle \ell | \hat{a}^\dagger | n \rangle &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}_{\ell n} \\
\langle \ell | \hat{n} | n \rangle &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 1 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 2 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}_{\ell n}
\end{aligned}$$

$\hat{n}$ の行列要素は対角的。

$\hat{a}$ と $\hat{a}^\dagger$ は対角成分（つまり期待値）を持たない。

$\leftarrow \hat{a}$ 、 $\hat{a}^\dagger$ の作用で固有値が n から $n \pm 1$ に変わった状態と $\langle n |$ は直交するため。

2.8 座標、運動量演算子の行列要素

$\hat{a}$ と $\hat{a}^\dagger$ の線形結合でかける任意の演算子の期待値が計算できる。

例えば、座標、運動量を生成消滅演算子の定義 (50)、(51) を使って書き直すと

$$\begin{aligned}\hat{a} + \hat{a}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} 2\sqrt{m\omega} \hat{x} \Rightarrow \hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \\ \hat{a} - \hat{a}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} i \frac{2}{\sqrt{m\omega}} \hat{p} \Rightarrow \hat{p} = -i \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger)\end{aligned}$$

で得られるので、座標演算子 $\hat{x}$ の行列要素は

$$\begin{aligned}\langle \ell | \hat{x} | n \rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle \ell | (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) | n \rangle \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\langle \ell | \hat{a} | n \rangle + \langle \ell | \hat{a}^\dagger | n \rangle) \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n} \delta_{\ell, n-1} + \sqrt{n+1} \delta_{\ell, n+1}) \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & \cdots \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}_{\ell n}\end{aligned}$$

運動量演算子 $\hat{p}$ の行列要素は

$$\begin{aligned}\langle \ell | \hat{p} | n \rangle &= -i \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} \langle \ell | (\hat{a} - \hat{a}^\dagger) | n \rangle \\ &= -i \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (\sqrt{n} \delta_{\ell, n-1} - \sqrt{n+1} \delta_{\ell, n+1}) \\ &= -i \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & \cdots \\ -\sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & \cdots \\ 0 & -\sqrt{2} & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}_{\ell n}\end{aligned}$$

行列要素は一般に複素数 ($\langle \ell |$ と $\hat{p} | n \rangle$ の内積)。

対角要素は0、つまり

$$\langle n | \hat{x} | n \rangle = 0, \quad \langle n | \hat{p} | n \rangle = 0$$

理由：

$$\begin{aligned}
\phi_n(x) &: \begin{cases} x \text{ の偶関数} & n \text{ が偶数} \\ x \text{ の奇関数} & n \text{ が奇数} \end{cases} \\
&\Rightarrow |\phi_n(x)|^2 : x \text{ の偶関数} \\
&\Rightarrow x|\phi_n(x)|^2 : x \text{ の奇関数} \\
&\Rightarrow -\infty \text{ から } +\infty \text{ で積分すると } 0 \\
\langle n | \hat{x} | n \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \langle n | x \rangle \langle x | \hat{x} | n \rangle \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \phi_n^*(x) x \phi_n(x) \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dx x |\phi_n(x)|^2 = 0
\end{aligned}$$

補足： $\hat{x}^2$ などの計算では

$$\begin{aligned}
\hat{x}^2 &= \frac{\hbar}{2m\omega} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^2 \\
&= \frac{\hbar}{2m\omega} (\hat{a}^2 + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a} + (\hat{a}^\dagger)^2)
\end{aligned}$$

の形のまま行列要素をとるより $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$ より $\hat{a}\hat{a}^\dagger = 1 + \hat{a}^\dagger\hat{a}$ と数演算子の定義を利用して

$$\hat{x}^2 = \frac{\hbar}{2m\omega} (\hat{a}^2 + 1 + 2\hat{n} + (\hat{a}^\dagger)^2)$$

とすると楽。

2.9 座標表示の波動関数

目標：座標表示の規格化された波動関数を導出する。

シュレディンガー方程式で得られる第 n 励起状態の波動関数 $\phi_n(x)$ ：

$$\langle x | n \rangle = \phi_n(x) \tag{66}$$

$$= \left(\frac{1}{2^n n!} \sqrt{\frac{m\omega}{\pi \hbar}} \right)^{1/2} H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) \exp \left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 \right) \tag{67}$$

$$= \begin{cases} \left(\frac{m\omega}{\pi \hbar} \right)^{1/4} \exp \left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 \right) & (n=0) \\ \left(\frac{m\omega}{\pi \hbar} \right)^{1/4} \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} x \exp \left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 \right) & (n=1) \\ \vdots & \end{cases} \tag{68}$$

座標基底 $|x\rangle$ ：座標演算子 $\hat{x}$ の固有状態

$$\hat{x} |x\rangle = x |x\rangle, \quad \langle x | \hat{x} = x \langle x | \tag{69}$$

運動量演算子は（補足 A.2 参照、符号に注意！）

$$\hat{p}|x\rangle = +i\hbar \frac{d}{dx}|x\rangle, \quad \langle x|\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}\langle x| \quad (70)$$

基底状態の条件 $\hat{a}|0\rangle = \mathbf{0}$ に左から $\langle x|$ をかけると

$$\begin{aligned} 0 &= \langle x|\hat{a}|0\rangle \\ &= \langle x|\frac{1}{\sqrt{2\hbar}}\left(\sqrt{m\omega}\hat{x} + i\frac{1}{\sqrt{m\omega}}\hat{p}\right)|0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar}}\left(\sqrt{m\omega}x + i\frac{1}{\sqrt{m\omega}}(-i\hbar\frac{d}{dx})\right)\langle x|0\rangle \quad \leftarrow (69), (70) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar}}\left(\sqrt{m\omega}x + \frac{\hbar}{\sqrt{m\omega}}\frac{d}{dx}\right)\phi_0(x) \quad \leftarrow (66) \end{aligned}$$

つまり

$$\frac{d\phi_0(x)}{dx} + \frac{m\omega}{\hbar}x\phi_0(x) = 0$$

これは変数分離で解くことができ、

$$\begin{aligned} \frac{d\phi_0}{dx} &= -\frac{m\omega}{\hbar}x\phi_0 \\ \frac{d\phi_0}{\phi_0} &= -\frac{m\omega}{\hbar}xdx \\ \int \frac{d\phi_0}{\phi_0} &= -\frac{m\omega}{\hbar} \int xdx \\ \ln \phi_0 &= -\frac{m\omega}{\hbar} \frac{x^2}{2} + C \\ \phi_0(x) &= \exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2 + C\right\} \\ &= C' \exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right\} \end{aligned}$$

C は積分定数で $C' = e^C$ 。 C' は規格化条件から決定できる：

$$\int dx |\phi_0(x)|^2 = (C')^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\left\{-\frac{m\omega}{\hbar}x^2\right\} = (C')^2 \sqrt{\frac{\pi\hbar}{m\omega}} = 1$$

よって（厳密には C' は複素数で良いが位相を正の実数になるように選択）

$$C' = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}$$

ここでガウス積分（補足 A.5 参照）

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (71)$$

を用いた。以上より、基底状態の波動関数は

$$\phi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right\} \quad (72)$$

となり式 (68) に一致。

第 1 励起状態 $|1\rangle$ の波動関数：式 (66) より

$$\begin{aligned} \phi_1(x) &= \langle x|1\rangle \\ &= \langle x|\frac{1}{\sqrt{1}}\hat{a}^\dagger|0\rangle \quad \leftarrow (62) \\ &= \langle x|\frac{1}{\sqrt{2\hbar}}\left(\sqrt{m\omega}\hat{x} - i\frac{1}{\sqrt{m\omega}}\hat{p}\right)|0\rangle \quad \leftarrow (51) \\ &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(x - i\frac{1}{m\omega}(-i\hbar\frac{d}{dx})\right)\langle x|0\rangle \quad \leftarrow (69), (70) \\ &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(x - \frac{\hbar}{m\omega}\frac{d}{dx}\right)\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right\} \quad \leftarrow (72) \\ &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(x\exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right\} - \frac{\hbar}{m\omega}\frac{d}{dx}\exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right\}\right) \\ &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(x\exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right\} - \frac{\hbar}{m\omega}\exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right\}\frac{d}{dx}\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right\}\right) \\ &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(x - \frac{\hbar}{m\omega}\left(-\frac{m\omega}{\hbar}x\right)\right)\exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right\} \\ &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}(1+1)x\exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right\} \\ &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}}x\exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right\} \end{aligned}$$

となり式 (68) に一致。

今日のポイント

- 任意の演算子を $\hat{a}$ 、 $\hat{a}^\dagger$ で表すことで状態 $|n\rangle$ の性質が調べられる。
- 調和振動子の波動関数 $\phi_n(x) = \langle x|n\rangle$ は交換関係から導出できる。

生成消滅演算子の考え方は講義後半の角運動量・スピンの議論や、量子場の理論での粒子描像など、よく利用される。

3 中心力場のシュレディンガー方程式

3次元のシュレディンガー方程式で中心力（ポテンシャルが原点からの距離のみの関数）の場合を考える。方針は以下の通り。

1. 極座標 (r, θ, ϕ) でシュレディンガー方程式を表現
2. 変数分離で (r, θ, ϕ) それぞれの微分方程式を導出
3. θ, ϕ の微分方程式が角運動量演算子で表記できることを確認
4. θ, ϕ の微分方程式を解き角運動量の固有値を求める（ポテンシャルに依らない）
5. r の微分方程式を解く（ポテンシャルに対する1次元問題）

3.1 3次元シュレディンガー方程式

時間に依存しないシュレディンガー方程式、空間3次元： $\mathbf{r} = (x, y, z)$ 、 $[\hat{r}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (73)$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(\hat{\mathbf{r}}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (74)$$

質量 μ (m は後ほど磁気量子数に使う)

$\hat{\mathbf{p}} = (\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z) = (-i\hbar\partial/\partial x, -i\hbar\partial/\partial y, -i\hbar\partial/\partial z)$ であり直交座標でのラプラシアン ∇^2 は

$$\nabla^2\psi = \frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\psi + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\psi \quad (75)$$

一般のポテンシャルは x, y, z の3変数に依存。

中心力：ポテンシャルが

$$r = |\mathbf{r}| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (76)$$

にのみ依存、つまり $V(\mathbf{r}) = V(r)$ 。

この場合、直交座標 (x, y, z) より極座標 (r, θ, ϕ) が便利なのでラプラシアンを極座標で表現する。

3.2 極座標とラプラシアン

直交座標 (x, y, z) の極座標 (r, θ, ϕ) 表示

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cos \theta \quad (77)$$

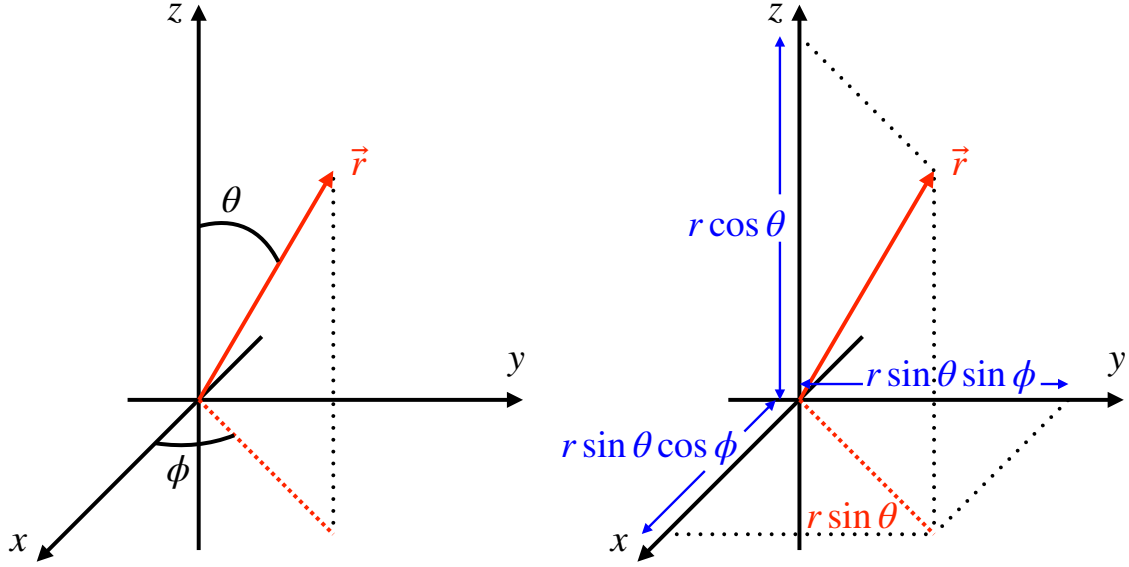


図 2: 3次元の極座標。

変数の範囲は

$$0 \leq r < +\infty, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \phi < 2\pi \quad (78)$$

極座標変数の直交座標表示

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad \cos \theta = \frac{z}{r} = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}, \quad \tan \phi = \frac{y}{x} \quad (79)$$

以下ラプラシアン ∇^2 の極座標表示を求める。

必要な公式：

$$\frac{\partial f(r, \theta, \phi)}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial f(r, \theta, \phi)}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial f(r, \theta, \phi)}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial f(r, \theta, \phi)}{\partial \phi} \quad (80)$$

手順 1：極座標変数 (r, θ, ϕ) の (x, y, z) 微分を求め一階微分を計算

$$\begin{aligned} \frac{\partial r}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x} (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} \\ &= \frac{1}{2} (x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} \frac{\partial}{\partial x} x^2 \\ &= \frac{1}{2r} 2x \\ &= \frac{x}{r} \\ &= \sin \theta \cos \phi \\ \frac{\partial}{\partial x} \cos \theta &= \frac{\partial}{\partial x} \frac{z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} \\ \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial \cos \theta}{\partial \theta} &= z \frac{\partial}{\partial x} (x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \theta}{\partial x}(-\sin \theta) &= z\left(-\frac{1}{2}\right)(x^2 + y^2 + z^2)^{-3/2} \frac{\partial}{\partial x} x^2 \\
-\sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial x} &= -\frac{1}{2} z (x^2 + y^2 + z^2)^{-3/2} 2x \\
-\sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial x} &= -\frac{xz}{r^3} \\
\frac{\partial \theta}{\partial x} &= \frac{xz}{r^3 \sin \theta} \\
&= \frac{r \sin \theta \cos \phi \cdot r \cos \theta}{r^3 \sin \theta} \\
&= \frac{\cos \theta \cos \phi}{r}
\end{aligned}$$

のように計算し（他の成分および別解は補足 A.6 参照）

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial r}{\partial x} & \frac{\partial \theta}{\partial x} & \frac{\partial \phi}{\partial x} \\ \frac{\partial r}{\partial y} & \frac{\partial \theta}{\partial y} & \frac{\partial \phi}{\partial y} \\ \frac{\partial r}{\partial z} & \frac{\partial \theta}{\partial z} & \frac{\partial \phi}{\partial z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi & \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} & -\frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \\ \sin \theta \sin \phi & \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} & \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \\ \cos \theta & -\frac{\sin \theta}{r} & 0 \end{pmatrix} \quad (81)$$

ただし以下に注意。

$$\left(\frac{\partial r}{\partial x} \right)_{y,z} \neq \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial r} \right)_{\theta,\phi}}$$

上の結果より、公式 (80) を使って一階微分が計算できる。

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial x} f &= \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} f + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} f + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi} f \\
&= \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} f + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} f - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} f \\
\frac{\partial}{\partial y} f &= \dots, \quad \frac{\partial}{\partial z} f = \dots
\end{aligned}$$

手順 2：二階微分を計算

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial x^2} f &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) \\
&= \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) \\
&= \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} \left(\sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} f + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} f - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} f \right) + \dots \\
&= \sin^2 \theta \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} f + \sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi \frac{-1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} f + \frac{\cos \theta \sin \theta \cos^2 \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} f \\
&\quad - \cos \phi \sin \phi \frac{-1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} f - \frac{\cos \phi \sin \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} f + \dots
\end{aligned}$$

ここで一階微分の項や $\frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi}$ のような項も出ること注意到。 $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$ 、 $\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ も同様に計算して全てを足すと（詳細は補足 A.7 参照、かなり長い）

$$\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \psi + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \psi + \frac{\cos \theta}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \psi + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \psi \quad (82)$$

手順3：一階微分と二階微分をまとめる

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial r^2}(rf) &= \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r}(rf) \\
&= \frac{\partial}{\partial r} \left(f + r \frac{\partial}{\partial r} f \right) \\
&= \frac{\partial}{\partial r} f + \left(\frac{\partial}{\partial r} r \right) \frac{\partial}{\partial r} f + r \frac{\partial^2}{\partial r^2} f \\
&= 2 \frac{\partial}{\partial r} f + r \frac{\partial^2}{\partial r^2} f
\end{aligned}$$

より (ψ を書かない略記に注意)

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\psi) = \frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \psi$$

同様に

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \theta}(\sin \theta f) &= \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \right) f + \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} f \\
&= \cos \theta f + \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} f
\end{aligned}$$

より

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta}(\sin \theta f) &= \frac{\cos \theta}{\sin \theta} f + \frac{\partial}{\partial \theta} f \\
\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \psi \right) &= \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \psi + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \psi
\end{aligned}$$

であるので、極座標でのラプラシアンは

$$\nabla^2 \psi = \underbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\psi)}_{\equiv \hat{A}\psi} + \frac{1}{r^2} \underbrace{\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \psi \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \psi \right]}_{\equiv \hat{B}\psi} \quad (83)$$

$$= \hat{A}\psi + \frac{1}{r^2} \hat{B}\psi \quad (84)$$

とかける。計量テンソルを使うと (83) が直接導出できる (補足 A.8 参照)。 $\hat{A}$ は r のみに依存する演算子、 $\hat{B}$ は θ, ϕ のみの演算子である。

3.3 変数分離

中心力の場合のシュレディンガー方程式 (73) より

$$\begin{aligned}
\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right) \psi(\mathbf{r}) &= E\psi(\mathbf{r}) \\
-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) &= [E - V(r)]\psi(\mathbf{r}) \\
\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) &= -\frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)]\psi(\mathbf{r})
\end{aligned}$$

ラプラシアンを極座標で書き、波動関数を $\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y(\theta, \phi)$ とすれば

$$\begin{aligned}\hat{A}[R(r)Y(\theta, \phi)] + \frac{1}{r^2}\hat{B}[R(r)Y(\theta, \phi)] &= -\frac{2\mu}{\hbar^2}[E - V(r)]R(r)Y(\theta, \phi) \\ Y(\theta, \phi)\hat{A}R(r) + \frac{R(r)}{r^2}\hat{B}Y(\theta, \phi) &= -\frac{2\mu}{\hbar^2}[E - V(r)]R(r)Y(\theta, \phi)\end{aligned}$$

両辺を $R(r)Y(\theta, \phi)$ で割り r^2 をかけると

$$\begin{aligned}\frac{r^2}{R(r)}\hat{A}R(r) + \frac{1}{Y(\theta, \phi)}\hat{B}Y(\theta, \phi) &= -\frac{2\mu}{\hbar^2}[E - V(r)]r^2 \\ \frac{r^2}{R(r)}\hat{A}R(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2}[E - V(r)]r^2 &= -\frac{1}{Y(\theta, \phi)}\hat{B}Y(\theta, \phi)\end{aligned}\tag{85}$$

となり、 r 依存の部分は左辺に、 θ, ϕ 依存の部分は右辺にまとまる。中心力 (V が θ と ϕ に依存しない) でなければポテンシャルが分離できない。両辺が常に一致するためには、これらは r にも θ, ϕ にも依らない定数でなければならない。この定数を λ とすると、 $R(r)$ に関する微分方程式 (動径方向のシュレディンガー方程式) は (変数が r のみなので偏微分は常微分に置き換える)

$$\begin{aligned}\frac{r^2}{R(r)}\hat{A}R(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2}[E - V(r)]r^2 &= \lambda \\ \frac{r^2}{rR(r)}\frac{d^2}{dr^2}[rR(r)] + \frac{2\mu}{\hbar^2}[E - V(r)]r^2 &= \lambda \\ \frac{d^2}{dr^2}[rR(r)] + \frac{2\mu}{\hbar^2}[E - V(r)]rR(r) &= \frac{\lambda}{r^2}[rR(r)] \\ \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}[rR(r)] + [E - V(r)]rR(r) &= \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\lambda}{r^2}[rR(r)] \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}[rR(r)] + V(r)[rR(r)] + \frac{\hbar^2\lambda}{2\mu r^2}[rR(r)] &= E[rR(r)]\end{aligned}\tag{86}$$

この方程式の特徴は

- $rR(r)$ を波動関数と思えば、1次元の問題の運動項、ポテンシャル項、遠心力項に対応する (ただし $0 \leq r < \infty$)。
- 定数 λ は角度 (θ, ϕ) 方向の方程式の解で決まる。
- 固有値 E と固有関数はポテンシャルに依存する。

λ を決めるために先に角度方向の計算を行う。

3.4 角度方向の方程式と角運動量

式 (85) の右辺も同じ定数 λ になるので

$$-\frac{1}{Y(\theta, \phi)} \hat{B}Y(\theta, \phi) = \lambda$$

$$\hat{B}Y(\theta, \phi) = -\lambda Y(\theta, \phi) \quad (87)$$

$$\hat{B} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (88)$$

この方程式の特徴は

- ポテンシャル $V(r)$ 、エネルギー E がないので **どんな中心力ポテンシャルに対しても共通**

以下では演算子 $\hat{B}$ が角運動量の 2 乗に比例することを示す。角運動量演算子：

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} \quad (89)$$

各成分を極座標で評価

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \\ &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ &= -i\hbar \left[y \left(\frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) - z \left(\frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \\ &= -i\hbar \left[r \sin \theta \sin \phi \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - r \cos \theta \left(\sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \\ &= -i\hbar \left[(-\sin^2 \theta \sin \phi - \cos^2 \theta \sin \phi) \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos \theta \cos \phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \\ &= i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \end{aligned} \quad (90)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (91)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (92)$$

角運動量演算子の 2 乗：

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (93)$$

各成分：

$$\begin{aligned} \hat{L}_x^2 &= i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \left[i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \\ &= \dots \end{aligned}$$

のように計算され、 $\hat{L}_y^2$ 、 $\hat{L}_z^2$ も計算し全て足すと（詳細と別解は補足 A.9 参照）

$$\begin{aligned}\hat{L}^2 &= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \\ &= -\hbar^2 \hat{B}\end{aligned}\tag{94}$$

つまり角度方向の方程式は

$$-\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2} Y(\theta, \phi) = -\lambda Y(\theta, \phi)\tag{95}$$

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \phi) = \hbar^2 \lambda Y(\theta, \phi)\tag{96}$$

と書き直すことができる。これは関数 $Y(\theta, \phi)$ が $\hat{L}^2$ の固有関数であり、固有値が $\hbar^2 \lambda$ であることを示している。動径方向の方程式 (86) の第 3 項が遠心力であることがわかる。

式 (94) の $\hat{L}^2$ 演算子の中には ϕ の関数が含まれない $\Rightarrow \phi$ の微分と交換する：

$$\hat{L}^2 \frac{\partial}{\partial \phi} Y = \frac{\partial}{\partial \phi} \hat{L}^2 Y \quad \left[\hat{L}^2, \frac{\partial}{\partial \phi} \right] Y = 0$$

$\Rightarrow \phi$ の微分のみを含む $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$ と交換する：

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0\tag{97}$$

互いに交換する演算子は同時対角化可能（補足 A.10 参照）。 $Y(\theta, \phi)$ は $\hat{L}^2$ だけでなく $\hat{L}_z$ の固有関数でもある。

$$\hat{L}_z Y(\theta, \phi) \propto Y(\theta, \phi)\tag{98}$$

3.5 角度変数分離と ϕ の方程式の解

式 (87) はさらに θ と ϕ に変数分離できる。 $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ とおくと

$$\begin{aligned}\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \Theta(\theta) \Phi(\phi) \right] + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Theta(\theta) \Phi(\phi) &= -\lambda \Theta(\theta) \Phi(\phi) \\ \Phi(\phi) \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \Theta(\theta) \right] + \frac{\Theta(\theta)}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Phi(\phi) &= -\lambda \Theta(\theta) \Phi(\phi)\end{aligned}$$

両辺を $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ で割り $\sin^2 \theta$ をかけると

$$\begin{aligned}\frac{\sin^2 \theta}{\Theta(\theta)} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \Theta(\theta) \right] + \frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Phi(\phi) &= -\lambda \sin^2 \theta \\ \frac{\sin^2 \theta}{\Theta(\theta)} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \Theta(\theta) \right] + \lambda \sin^2 \theta &= -\frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Phi(\phi)\end{aligned}$$

となり、 θ 依存の部分は左辺に、 ϕ 依存の部分は右辺にまとまる。両辺が常に一致するためには、これらは **θ にも ϕ にも依らない定数** でなければならない。この定数を m^2 とおくと（質量と混同しないように注意）、 $\Theta(\theta)$ に関する微分方程式は

$$\begin{aligned} \frac{\sin^2 \theta}{\Theta(\theta)} \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left[\sin \theta \frac{d}{d\theta} \Theta(\theta) \right] + \lambda \sin^2 \theta &= m^2 \\ \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left[\sin \theta \frac{d}{d\theta} \Theta(\theta) \right] + \lambda \sin^2 \theta \frac{\Theta(\theta)}{\sin^2 \theta} &= m^2 \frac{\Theta(\theta)}{\sin^2 \theta} \\ \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left[\sin \theta \frac{d}{d\theta} \Theta(\theta) \right] + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta(\theta) &= 0 \end{aligned} \quad (99)$$

また $\Phi(\phi)$ に関する微分方程式は

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{d^2}{d\phi^2} \Phi(\phi) &= m^2 \\ \frac{d^2}{d\phi^2} \Phi(\phi) &= -m^2 \Phi(\phi) \end{aligned} \quad (100)$$

式 (100) の解は二階微分すると自分に戻る関数なので、三角関数や指数関数を用いて一般解を書ける。一方で $Y(\theta, \phi)$ は $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$ の固有関数であるが、 $\Theta(\theta)$ は ϕ に依存しないので、 $\Phi(\phi)$ が $\hat{L}_z$ の固有関数でなければならない：

$$\hat{L}_z \Phi(\phi) = -i\hbar \frac{d}{d\phi} \Phi(\phi) \propto \Phi(\phi) \quad (101)$$

三角関数や $Ae^{im\phi} + Be^{-im\phi}$ などの関数は式 (100) の解ではあるが式 (101) を満たさない。両方を満たす関数としては

$$\Phi(\phi) = Ce^{im\phi}, \quad C: \text{定数} \quad (102)$$

である（ $De^{-im\phi}$ も解だが負の m も考慮すると (102) のみで全ての可能性が尽くされる）。この時

$$\hat{L}_z Y(\theta, \phi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \Theta(\theta) Ce^{im\phi} = -i\hbar(im)\Theta(\theta) Ce^{im\phi} = \hbar m Y(\theta, \phi) \quad (103)$$

となる。つまり、 **$Y(\theta, \phi)$ の $\hat{L}_z$ の固有値は $\hbar m$** である。

ϕ の範囲は 0 から 2π までであり、 $\phi = 0$ と $\phi = 2\pi$ は同じ状態である（波動関数の一価性）。つまり

$$\begin{aligned} \Phi(0) &= \Phi(2\pi) \\ C &= Ce^{m \times 2\pi i} \end{aligned}$$

これが成り立つのは $e^{m \times 2\pi i} = 1$ つまり m が整数の場合のみ。よって

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

となる。 $\hat{L}_z$ は角運動量の z 成分なので、量子力学では**角運動量は連続的な値ではなく離散的な値（ $\hbar$ の整数倍）に量子化**される。 m は**磁気量子数**と呼ばれる。

3.6 θ の方程式の解

θ に関する微分方程式 (99) で $z = \cos \theta$ に変数変換する。 $0 \leq \theta \leq \pi$ に対応する変数の範囲は

$$-1 \leq z \leq 1$$

磁気量子数 m は ϕ の方程式ですでに決定されているので、波動関数を

$$\Theta(\theta) = P^m(z)$$

と表記する (m は添字で、 m 乗ではない)。

$$\frac{dz}{d\theta} = -\sin \theta, \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d}{d\theta} = -\sin \theta \frac{d}{dz}$$

に注意すると

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left[\sin \theta \frac{d}{d\theta} \Theta(\theta) \right] + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta(\theta) &= 0 \\ \frac{1}{\sin \theta} (-\sin \theta) \frac{d}{dz} \left[\sin \theta (-\sin \theta) \frac{d}{dz} P^m(z) \right] + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) P^m(z) &= 0 \\ -\frac{d}{dz} \left[(\cos^2 \theta - 1) \frac{d}{dz} P^m(z) \right] + \left(\lambda - \frac{m^2}{1 - \cos^2 \theta} \right) P^m(z) &= 0 \\ \frac{d}{dz} \left[(1 - z^2) \frac{d}{dz} P^m(z) \right] + \left(\lambda - \frac{m^2}{1 - z^2} \right) P^m(z) &= 0 \end{aligned} \quad (104)$$

を得る。これはルジャンドル (Legendre) の陪微分方程式と呼ばれる。

$m = 0$ の場合、 $P^m(z)$ の添字 m を省略して表記し、

$$P(z) = P^{m=0}(z) \quad (105)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} \left[(1 - z^2) \frac{d}{dz} P(z) \right] + \lambda P(z) &= 0 \\ (1 - z^2) \frac{d^2}{dz^2} P(z) - 2z \frac{d}{dz} P(z) + \lambda P(z) &= 0 \end{aligned} \quad (106)$$

となる。これはルジャンドル (Legendre) の微分方程式である。解の性質を調べるために級数展開

$$P(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n \quad (107)$$

を代入すると (詳細は補足 A.11 参照)、

$$a_{\ell+2} = \frac{\ell(\ell+1) - \lambda}{(\ell+2)(\ell+1)} a_{\ell} \quad (108)$$

という a_ℓ に関する漸化式を得る。 $P(z)$ は波動関数の一部分なので、発散すると波動関数としての性質を満たさない（確率が無限大）。 $z = 1$ で $P(z)$ が発散しないためには**級数展開が有限項で終わる**必要がある。もし非負整数 ℓ に対し

$$\lambda = \ell(\ell + 1) \quad (109)$$

であれば、展開が有限項で終わり、発散しない解になる（詳細は HP の補足参照）。この場合の解を（有限項の和なので）**ルジャンドル多項式**と呼び $P_\ell(z)$ と書く。具体的な形は

$$P_\ell(z) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{dz^\ell} (z^2 - 1)^\ell \quad (110)$$

で与えられる。（ $z^{2\ell}$ を ℓ 回微分するので） **$P_\ell(z)$ の最大の次数の項は z^ℓ** 。具体形は（演習問題）

$$\begin{aligned} P_0(z) &= 1 \\ P_1(z) &= z \\ P_2(z) &= \frac{1}{2}(3z^2 - 1) \\ &\vdots \end{aligned}$$

$m \neq 0$ の場合、式 (104) の解はルジャンドル多項式 $P_\ell(z)$ を用いて（ m は負の整数もある）

$$P_\ell^m(z) = (1 - z^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{dz^{|m|}} P_\ell(z) \quad (111)$$

と表される（補足 A.12 参照）。これは**ルジャンドル陪多項式**と呼ばれる。ここで m は任意の整数であったが、 $P_\ell(z)$ が最大 z^ℓ なので、 ℓ 回以上微分すると 0 になってしまう。つまり m として可能な値は以下に限られる：

$$|m| \leq \ell \quad \Rightarrow \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell \quad (112)$$

3.7 球面調和関数

角運動量の量子化のまとめ（図 3）

- 角度方向の波動関数 $Y(\theta, \phi)$ は角運動量演算子 $\hat{L}^2$ 、 $\hat{L}_z$ の同時固有関数であり、固有値はそれぞれ（式 (96)、式 (109)、式 (103)、式 (112)）

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 Y(\theta, \phi) &= \ell(\ell + 1) \hbar^2 Y(\theta, \phi), \quad \ell = 0, 1, 2, \dots \\ \hat{L}_z Y(\theta, \phi) &= m \hbar Y(\theta, \phi), \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell \end{aligned}$$

- ℓ ：方位量子数、**角運動量の大きさ** $\leftarrow \sqrt{\ell(\ell + 1)} \hbar^2 \sim \ell \hbar$
- m ：磁気量子数、**角運動量の z 成分**、角運動量ベクトルの向きを指定

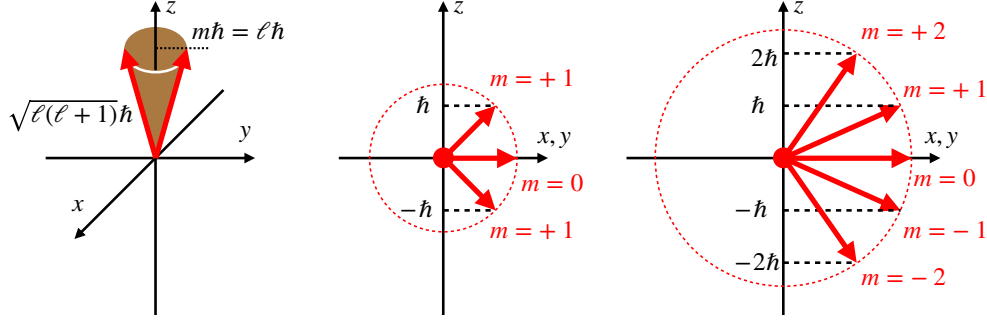


図 3: 量子力学の角運動量の模式図。左: $m = +l$ の状態、中: $l = 1$ の場合、右: $l = 2$ の場合。

球面調和関数: 式 (111) の θ 依存性、式 (102) の ϕ 依存性を持ち規格化された関数

$$Y_\ell^m(\theta, \phi) = N_{\ell m} P_\ell^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (113)$$

3次元の波動関数の規格化は、全空間内に粒子を見つける確率密度の積分が1になるので

$$\begin{aligned} 1 &= \int d^3r |\psi(\mathbf{r})|^2 \\ &= \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi r^2 \sin \theta |R(r) Y_\ell^m(\theta, \phi)|^2 \\ &= \int_0^\infty dr r^2 |R(r)|^2 \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi |Y_\ell^m(\theta, \phi)|^2 \\ &= \int_0^\infty dr r^2 |R(r)|^2 \int_{-1}^1 d\cos \theta \int_0^{2\pi} d\phi |Y_\ell^m(\theta, \phi)|^2 \end{aligned}$$

であり（演習問題）、動径波動関数を

$$\int_0^\infty dr r^2 |R_\ell(r)|^2 = 1 \quad (114)$$

と規格化すると、角度成分は

$$\int_{-1}^1 d\cos \theta \int_0^{2\pi} d\phi [Y_\ell^m(\theta, \phi)]^* Y_\ell^m(\theta, \phi) = 1 \quad (115)$$

となり、ここから規格化定数 $N_{\ell m}$ が決められる。規格化を行った具体的な形は

$$Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (116)$$

$$Y_1^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_1^{\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi} \quad (117)$$

⋮

異なる ℓ, m を持つ球面調和関数は直交するので、より一般的には

$$\int_{-1}^1 d\cos \theta \int_0^{2\pi} d\phi [Y_{\ell'}^{m'}(\theta, \phi)]^* Y_\ell^m(\theta, \phi) = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \quad (118)$$

3.8 動径方向のシュレディンガー方程式

動径方向のシュレディンガー方程式：式 (86) に $\lambda = \ell(\ell + 1)$ を代入

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} [rR_\ell(r)] + V(r)[rR_\ell(r)] + \frac{\ell(\ell + 1)\hbar^2}{2\mu r^2} [rR_\ell(r)] = E[rR_\ell(r)], \quad 0 \leq r < \infty \quad (119)$$

- 整数値の角運動量の大きさ ℓ を分光学的記法で指定する場合がある。

ℓ	0	1	2	3	4	...
記法	s	p	d	f	g	...

- 動径方程式 (119) 第 3 項は ℓ に依存する。
 $\Rightarrow \ell$ の値に応じて固有関数が異なるため $R(r)$ に添字 ℓ を追加
 元のシュレディンガー方程式の解の波動関数は（他の量子数を表す添字がつく場合もある）

$$\psi_{\ell,m}(\mathbf{r}) = R_\ell(r)Y_\ell^m(\theta, \phi) \quad (120)$$

固有エネルギー E は ℓ 毎に動径方程式を解いて求める。

- 動径方程式は磁気量子数 m に依存しない。
 ある ℓ に対して異なる m に対する $2\ell + 1$ 個の状態のエネルギーは同じ（縮退）。
 角運動量の大きさが同じであればエネルギーはベクトルの方向によらない。
 $\leftarrow$ 回転対称性の帰結、問題（シュレディンガー方程式）を解かなくても示せる。
- 波動関数 $u_\ell(r) = rR_\ell(r)$ を定義すると（ $\chi_\ell(r)$ と書く本も多い）

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} u_\ell(r) + \left[V(r) + \frac{\ell(\ell + 1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] u_\ell(r) = E u_\ell(r) \quad (121)$$

となる。これは 1 次元の量子力学で、ポテンシャルを $V(r) + (\text{遠心力})$ とした問題と同じ。
 遠心力項は符号が正、つまり常に斥力（補足 A.13 参照）。
 $r \rightarrow 0$ と $r \rightarrow \infty$ の境界条件を与えることで解が確定する。

$r \rightarrow 0$ での境界条件（発散はダメだが有限でも問題なさそう？）。
 （仮定：ポテンシャルは $r \rightarrow 0$ で $V(r) \sim r^{-2+\epsilon} (\epsilon > 0)$ と振る舞う）
 $\ell \neq 0$ のとき、 $r \rightarrow 0$ では

$$|E| \ll \frac{\ell(\ell + 1)\hbar^2}{2\mu r^2}, \quad |V(r)| \ll \frac{\ell(\ell + 1)\hbar^2}{2\mu r^2} \quad (122)$$

となるので、式 (121) は

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} u_\ell(r) + \frac{\ell(\ell + 1)\hbar^2}{2\mu r^2} u_\ell(r) = 0 \quad (r \rightarrow 0) \quad (123)$$

波動関数の原点での振る舞いは、実数 s を用いて

$$u_\ell(r) \sim r^s \quad (r \rightarrow 0, \ell \neq 0) \quad (124)$$

とできる（スケール不変性から r のべき関数のみ許される）。ただし $x \rightarrow 0$ のとき

$$f(x) \sim x^s \Leftrightarrow f(x) = (\text{定数}) \times x^s + \mathcal{O}(x^{s+\epsilon}) \quad (\epsilon > 0) \quad (125)$$

と表記する。これより $r \rightarrow 0$ では

$$\begin{aligned} -\frac{d^2}{dr^2}r^s + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}r^s &= 0 \\ -s(s-1)r^{s-2} + \ell(\ell+1)r^{s-2} &= 0 \\ [-s(s-1) + \ell(\ell+1)]r^{s-2} &= 0 \\ s(s-1) &= \ell(\ell+1) \end{aligned}$$

この解は $s = \ell + 1$ または $s = -\ell$ であるが、 ℓ が正なので（今 $\ell = 0$ を排除してあることに注意） $s = -\ell$ の解は波動関数が原点で発散するため不適。よって波動関数の原点での振る舞いは

$$u_\ell(r) \sim r^{\ell+1} \quad (r \rightarrow 0, \ell \neq 0) \quad (126)$$

つまり $r \rightarrow 0$ で波動関数はゼロになる：

$$u_\ell(0) = 0 \quad (\ell \neq 0) \quad (127)$$

$\ell = 0$ のとき、もし $u_0(0) = c \neq 0$ ならば元の波動関数は

$$\psi_{0,0}(\mathbf{r}) = R_0(r)Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{u_0(r)}{r} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \rightarrow \frac{c}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{r} \quad (r \rightarrow 0) \quad (128)$$

ここで（補足 A.14 参照）

$$\nabla^2 \frac{1}{r} = -4\pi\delta(\mathbf{r}) \quad (129)$$

を用いると、 $r \rightarrow 0$ でのシュレディンガー方程式は

$$\hat{H}\psi_{0,0}(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \psi_{0,0}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{c}{\sqrt{4\pi}} [-4\pi\delta(\mathbf{r})] + V(r)\psi_{0,0}(\mathbf{r}) \quad (r \rightarrow 0) \quad (130)$$

となるが、第1項が $\psi_{0,0}(\mathbf{r}) \propto 1/r$ に比例せず解にならない。よって仮定が間違っており、

$$u_0(0) = 0 \quad (131)$$

以上より、境界条件をまとめると**任意の ℓ で動径波動関数 u_ℓ はゼロ：**

$$u_\ell(r) = rR_\ell(r) = 0 \quad (r \rightarrow 0) \quad (132)$$

$r \rightarrow \infty$ での境界条件：ポテンシャルの振る舞いに依存（図 4）

- $r \rightarrow \infty$ で $V(r) \rightarrow \infty$ の場合

例) 調和振動子 $V(r) \propto r^2$ 、無限に高い井戸

全ての固有状態は**離散固有値**（とびとびの値）を持つ束縛状態、状態の規格化から

$$u_\ell(r) \rightarrow 0 \quad (r \rightarrow \infty) \quad (133)$$

が波動関数の境界条件となる（1次元の問題と同じ）。波動関数の規格化は、条件 (114) より

$$1 = \int_0^\infty dr \, r^2 |R_\ell(r)|^2 = \int_0^\infty dr \, |u_\ell(r)|^2 \quad (134)$$

- $r \rightarrow \infty$ で $V(r) = 0$ の場合

例) クーロンポテンシャル $V(r) \propto 1/r$

$E < 0$ に解が存在する場合は束縛状態（離散固有値）で、境界条件は式 (133)

全ての $E > 0$ に対して**連続固有値**を持つ散乱状態が存在、 $r \rightarrow \infty$ の境界条件は無し。

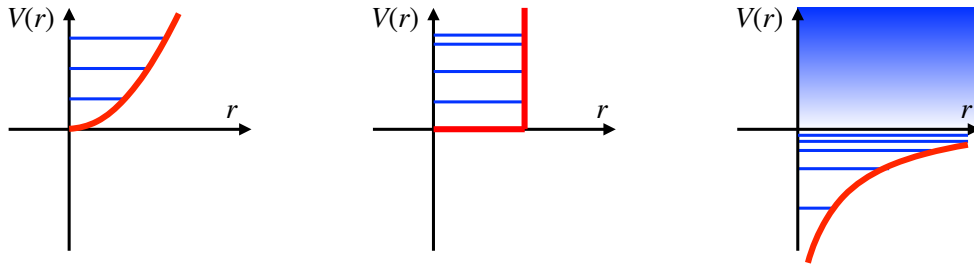


図 4: ポテンシャルと固有エネルギーの模式図。左：調和振動子ポテンシャル、中：無限に高い井戸型ポテンシャル、右：クーロンポテンシャル。

3.9 自由な3次元系（連続固有値）

ポテンシャルが $V(r) = 0$ ：相互作用なし、 $E > 0$ で**自由粒子**の運動

$\ell = 0$ のとき、式 (121) を用いると、 $u_0(r)$ に対する微分方程式は

$$\frac{d^2}{dr^2} u_0(r) = -\frac{2\mu E}{\hbar^2} u_0(r) \quad (135)$$

となるので、一般解は

$$u_0(r) = A \sin(kr) + B \cos(kr), \quad k = \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}} \quad (136)$$

となる。 A, B は積分定数。 $r \rightarrow 0$ の境界条件 (132) を満たすには $B = 0$ とする必要があり、

$u_0(r) = A \sin(kr)$ となる。散乱状態は規格化できないので A は決定できない。

$\ell \neq 0$ のとき、 $R_\ell(r)$ の方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} [r R_\ell(r)] + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} [r R_\ell(r)] = E [r R_\ell(r)] \quad (137)$$

で変数変換（無次元量 z は ξ と書かれることが多い）

$$k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}, \quad z = kr, \quad R_\ell(r) = y_\ell(z) \quad (138)$$

を行うと（演習問題）

$$\frac{d^2 y_\ell(z)}{dz^2} + \frac{2}{z} \frac{dy_\ell(z)}{dz} + \left[1 - \frac{\ell(\ell+1)}{z^2} \right] y_\ell(z) = 0 \quad (139)$$

とできる。この微分方程式は級数展開で解くことができ、 $y_\ell(z)$ の一般解は球ベッセル関数 $j_\ell(z)$ と球ノイマン関数 $n_\ell(z)$ の線形結合で与えられる：

$$R_\ell(r) = C j_\ell(kr) + D n_\ell(kr) \quad (140)$$

$$j_\ell(z) = (-z)^\ell \left(\frac{1}{z} \frac{d}{dz} \right)^\ell \left(\frac{\sin z}{z} \right), \quad n_\ell(z) = -(-z)^\ell \left(\frac{1}{z} \frac{d}{dz} \right)^\ell \left(\frac{\cos z}{z} \right) \quad (141)$$

$$j_0(z) = \frac{\sin z}{z}, \quad n_0(z) = -\frac{\cos z}{z} \quad (142)$$

z の関数としてのプロットを図5に示す。特徴は

- z の関数として振動しながら振幅が小さくなる
- $z = kr$ より、 r の関数としてみた場合の振動の周期は k に比例

式(140)の $\ell = 0$ の場合に $j_0(z)$ と $n_0(z)$ の具体形を代入すると

$$R_0(r) = C \frac{\sin(kr)}{kr} - D \frac{\cos(kr)}{kr}$$

$$u_0(r) = r R_0(r) = \frac{C}{k} \sin(kr) + \frac{-D}{k} \cos(kr)$$

より、 $A = C/k$ 、 $B = -D/k$ とすれば(136)に一致。

$j_\ell(z)$ と $n_\ell(z)$ の $z \rightarrow 0$ ($r \rightarrow 0$) のときの振る舞い（補足 A.15 参照）

$$j_\ell(z) \sim z^\ell \quad (z \rightarrow 0) \quad (143)$$

$$n_\ell(z) \sim z^{-\ell-1} \quad (z \rightarrow 0) \quad (144)$$

$j_\ell(z)$ は原点での波動関数の境界条件（ $u_\ell \sim r^{\ell+1}$ なら $R_\ell \sim u_\ell/r \sim r^\ell$ ）を満たしているが、 $n_\ell(z)$ は原点で発散しており、境界条件を満たさない（ポテンシャルがある場合の散乱解の $r \rightarrow \infty$ を記述するとき必要）。

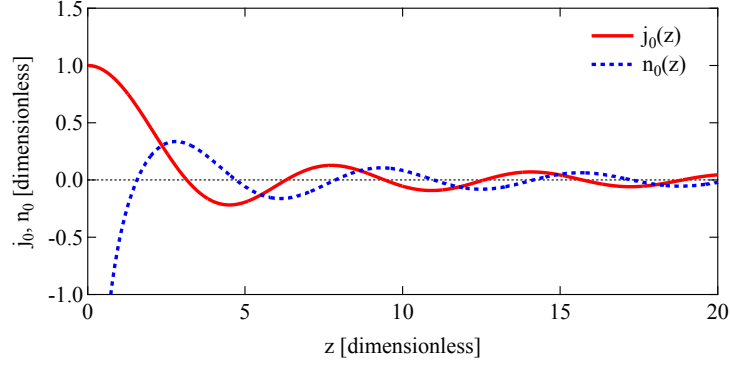


図 5: $\ell = 0$ の球ベッセル関数 $j_0(z)$ と球ノイマン関数 $n_0(z)$ 。

3.10 球対称井戸型ポテンシャル（離散固有値）

3次元ポテンシャルの例：半径 b の無限に高い球対称井戸型ポテンシャル

$$V(r) = \begin{cases} 0 & (0 \leq r \leq b) \\ \infty & (b < r) \end{cases} \quad (145)$$

井戸の中 ($0 \leq r \leq b$) のシュレディンガー方程式は $V(r) = 0$ なので前節の結果を使う。動径波動関数は原点での境界条件 ($rR_\ell(r)|_{r \rightarrow 0} = 0$) を満たす球ベッセル関数を使って

$$R_\ell(r) = A j_\ell(kr), \quad (0 \leq r \leq b) \quad (146)$$

と書ける。ここで $k^2 = 2\mu E/\hbar^2$ で、定数 A は規格化条件 (134) から決定できる（演習問題）。

井戸の外側 ($b < r$) ではポテンシャルが無限大なので、存在確率は0になり波動関数は0でなければならない。波動関数の連続性から、井戸の端 ($r = b$) での境界条件は

$$R_\ell(b) = 0 \quad (147)$$

となる ($b \neq 0$ であれば $u_\ell(b) = 0$ と $R_\ell(b) = 0$ は等価)。境界条件が2つ ($r = 0$ と $r = b$) 与えられると**離散固有値**を持つ束縛状態が解になる。

球ベッセル関数は振動関数： $j_\ell(z)$ の零点 ($j_\ell(z) = 0$ となる z の値) を $z_{n,\ell}$ (n は z が小さい方から順に零点をラベルする添字) とする。

境界条件 (147) を満たすには零点が井戸の端 $r = b$ に一致すれば良いので、解の条件は

$$kb = z_{n,\ell}$$

を満たす k が解になる。固有エネルギーに直すと

$$E_{n,\ell} = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} = \frac{\hbar^2 z_{n,\ell}^2}{2\mu b^2} \quad (148)$$

4 水素原子

4.1 問題設定と目標

水素原子：電子と陽子がクーロンポテンシャルで束縛された系

古典電磁気学の問題点：

- 加速度運動する電子はエネルギーを失い安定に存在できない
- 原子の放出する X 線のスペクトルの振動数が $1/n^2 - 1/m^2$ (n, m 整数) に比例？

以下示すこと：量子力学でクーロンポテンシャル問題 (e は素電荷、 ε_0 は真空の誘電率)

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r} \quad (149)$$

を解くと、

$$E_n \propto \frac{1}{n^2} \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (150)$$

という安定なエネルギー準位（固有状態）が得られる。

線スペクトル：異なる準位間を電子が遷移する際に出す電磁波のエネルギー

4.2 準備

微細構造定数：電磁気力の基本的な定数 (c は光速)、無次元

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c} \simeq \frac{1}{137} \quad \Rightarrow \quad V(r) = -\frac{\alpha\hbar c}{r} \quad (151)$$

ボーア半径：原子の典型的な長さスケール

$$a_B = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = \frac{\hbar}{m_e c \alpha} \simeq 5.29 \times 10^{-11} \text{ m} \quad (152)$$

電子（位置 $\mathbf{r}_e$ 、質量 m_e ）と陽子（位置 $\mathbf{r}_p$ 、質量 m_p ）の 2 粒子系のハミルトニアンとシュレディンガー方程式：

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_e^2}{2m_e} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_p^2}{2m_p} + V(|\hat{\mathbf{r}}_e - \hat{\mathbf{r}}_p|), \quad \hat{H}\Phi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p) = E\Phi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p) \quad (153)$$

$\Phi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p)$ は波動関数、ポテンシャルは 2 粒子の相対距離 $|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p|$ のみの関数

重心座標 $\mathbf{R}$ 、相対座標 $\mathbf{r}$ 、全質量 M 、換算質量 μ (図 6)

$$\mathbf{R} = \frac{m_e \mathbf{r}_e + m_p \mathbf{r}_p}{m_e + m_p}, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p, \quad M = m_e + m_p, \quad \mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \quad (154)$$

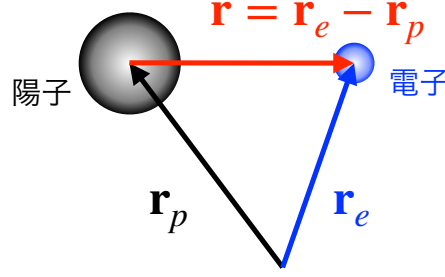


図 6: 水素原子と座標の定義。

このとき、ハミルトニアンは重心部分 $\hat{H}_{\text{cm}}$ と相対部分 $\hat{H}_{\text{rel}}$ の和でかける（演習問題）

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{cm}} + \hat{H}_{\text{rel}}, \quad \hat{H}_{\text{cm}} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M}, \quad \hat{H}_{\text{rel}} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(|\hat{\mathbf{r}}|) \quad (155)$$

波動関数を $\Phi(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_e) = \Psi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r})$ と変数分離すると、重心運動量が消える座標系では相対座標のシュレディンガー方程式が

$$\left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(|\hat{\mathbf{r}}|) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (156)$$

となる（演習問題）。これはポテンシャル $V(|\mathbf{r}|)$ 中の換算質量 μ を持つ 1 粒子のシュレディンガー方程式。水素原子の場合、陽子の質量が電子の質量の約 2000 倍なので、換算質量は

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \simeq \frac{0.511 \text{ MeV}/c^2 \times 938.272 \text{ MeV}/c^2}{0.511 \text{ MeV}/c^2 + 938.272 \text{ MeV}/c^2} \simeq 0.511 \text{ MeV}/c^2 \quad (157)$$

とほぼ電子質量になる。

4.3 シュレディンガー方程式

質量 μ 、ポテンシャルが $V(r) = -\hbar c \alpha / r$ の動径方向のシュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [r R_\ell(r)] + \left[-\frac{\hbar c \alpha}{r} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] R_\ell(r) = E R_\ell(r)$$

ポテンシャルが無限遠で 0 になるので、束縛状態は $E < 0$ の領域に存在。以下では束縛エネルギー B を

$$B = -E > 0$$

と定義し、変数を無次元化するために

$$\rho = \sqrt{\frac{8\mu B}{\hbar^2}} r, \quad \varepsilon = c\alpha \sqrt{\frac{\mu}{2B}}, \quad f_\ell(\rho) = R_\ell(r) \quad (158)$$

を導入すると（ ρ は無次元化した座標、 ε にエネルギーの情報 B が含まれる）、シュレディンガー方程式は

$$\frac{d^2}{d\rho^2} f_\ell(\rho) + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} f_\ell(\rho) - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} f_\ell(\rho) + \left(\frac{\varepsilon}{\rho} - \frac{1}{4} \right) f_\ell(\rho) = 0 \quad (159)$$

となる（演習問題）。

4.4 漸近解と級数展開

式 (159) を解く方針：1) $\rho \rightarrow \infty$ および 2) $\rho \rightarrow 0$ の振る舞い（漸近解）を調べたのち、残りの部分を級数展開する。

1) $\rho \rightarrow \infty$ のとき ($\rho \propto r$ より $r \rightarrow \infty$)、式 (159) で $1/\rho$ 、 $1/\rho^2$ に比例する項は無視できるので、

$$\begin{aligned}\frac{d^2}{d\rho^2} f_\ell(\rho) - \frac{1}{4} f_\ell(\rho) &= 0 \quad (\rho \rightarrow \infty) \\ \frac{d^2}{d\rho^2} F_\ell(\rho) &= \frac{1}{4} f_\ell(\rho) \quad (\rho \rightarrow \infty)\end{aligned}$$

この方程式の一般解は

$$f_\ell(\rho) = C_1 e^{-\rho/2} + C_2 e^{+\rho/2} \quad (\rho \rightarrow \infty) \quad (160)$$

であるが、束縛解の境界条件 ($\rho \rightarrow \infty$ で $f_\ell(\rho) \rightarrow 0$) より $C_2 = 0$ 、よって

$$f_\ell(\rho) = C_1 e^{-\rho/2} \quad (\rho \rightarrow \infty) \quad (161)$$

2) $\rho \rightarrow 0$ のとき ($\rho \propto r$ より $r \rightarrow 0$)、 $u_\ell(r) \sim r^{\ell+1}$ より、 $f_\ell(\rho) = R_\ell(r) = u_\ell(r)/r \sim r^\ell$ 、よって

$$f_\ell(\rho) \sim \rho^\ell \quad (\rho \rightarrow 0) \quad (162)$$

(161)、(162) の条件を満たす解の候補として

$$f_\ell(\rho) = \rho^\ell e^{-\rho/2} L_\ell(\rho) \quad (163)$$

を考える。 $L_\ell(\rho)$ を級数展開して

$$L_\ell(\rho) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^n = a_0 + a_1 \rho + \cdots \quad (164)$$

とすると、(162) の条件 ($\rho \rightarrow 0$) は

$$f_\ell(\rho) = \rho^\ell (1 - \rho/2 + \cdots) (a_0 + a_1 \rho + \cdots) \quad (\rho \rightarrow 0)$$

となるが、これが ρ^ℓ のように振る舞うには

$$a_0 \neq 0 \quad (165)$$

である必要がある。(161) の条件 ($\rho \rightarrow \infty$) は後ほど考慮する。

式 (163) の解の形を式 (159) に代入（演習問題）： $L_\ell(\rho)$ に対する **ラゲールの陪微分方程式**

$$\rho \frac{d^2}{d\rho^2} L_\ell(\rho) + (2\ell + 2 - \rho) \frac{d}{d\rho} L_\ell(\rho) + (\varepsilon - \ell - 1) L_\ell(\rho) = 0 \quad (166)$$

級数展開 (164) を代入すると

$$\begin{aligned}
& \rho \frac{d^2}{d\rho^2} \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^n + (2\ell + 2 - \rho) \frac{d}{d\rho} \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^n + (\varepsilon - \ell - 1) \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^n = 0 \\
& \sum_{n=0}^{\infty} n(n-1) a_n \rho^{n-1} + \sum_{n=0}^{\infty} (2\ell + 2) n a_n \rho^{n-1} - \sum_{n=0}^{\infty} n a_n \rho^n + \sum_{n=0}^{\infty} (\varepsilon - \ell - 1) a_n \rho^n = 0 \\
& \sum_{n=0}^{\infty} n(n-1+2\ell+2) a_n \rho^{n-1} + \sum_{n=0}^{\infty} (\varepsilon - \ell - 1 - n) a_n \rho^n = 0 \\
& \sum_{m=-1}^{\infty} (m+1)(m+2\ell+2) a_{m+1} \rho^m + \sum_{n=0}^{\infty} (\varepsilon - \ell - 1 - n) a_n \rho^n = 0
\end{aligned}$$

ここで $m = n - 1$ とした。任意の ρ でこれが成立するには、 ρ の各次数の係数が 0 にならない。 ρ^j の係数（第 1 項で $m = j$ 、第 2 項で $n = j$ の項）に注目すると

$$\begin{aligned}
(j+1)(j+2\ell+2)a_{j+1} + (\varepsilon - \ell - 1 - j)a_j &= 0 \\
(j+1)(j+2\ell+2)a_{j+1} &= -(\varepsilon - \ell - 1 - j)a_j \\
a_{j+1} &= \frac{j + \ell + 1 - \varepsilon}{(j+1)(j+2\ell+2)} a_j
\end{aligned} \tag{167}$$

を得る。式 (165) より ε が任意の実数であれば級数は無限次まで続いてしまうが、 j が大きい時

$$a_{j+1} = \frac{j + \dots}{j^2 + \dots} a_j \sim \frac{1}{j} a_j \quad (j \gg 1)$$

となるので、 $a_j \sim 1/(j-1)!$ に近づく。この無限和は指数関数

$$L_\ell(\rho) \sim \sum_j \frac{1}{(j-1)!} \rho^j = \rho \sum_j \frac{1}{(j-1)!} \rho^{j-1} = \rho \sum_j \frac{1}{j!} \rho^j = \rho e^\rho$$

に収束し、

$$f_\ell(\rho) \sim \rho^\ell e^{-\rho/2} \rho e^\rho = \rho^{\ell+1} e^{\rho/2}$$

となり、 $\rho \rightarrow \infty$ で発散してしまう。よって**級数展開が有限項で終わる**ことが必要である。 $L_\ell(\rho)$ の最大次数を $j = n_r$ とすると、 ε は

$$\varepsilon = n_r + \ell + 1 \tag{168}$$

となる。 n_r は最大次数なので**非負整数** ($0, 1, 2, \dots$) で、**動径量子数**と呼ぶ。 ℓ も角運動量の大きさなので非負整数である。よって ε は整数で、最小の値は $n_r = \ell = 0$ の場合の $\varepsilon = 1$ 。つまり ε は**正の整数** ($1, 2, \dots$) になる。これを**主量子数** n と書いて

$$n = n_r + \ell + 1 = 1, 2, \dots \tag{169}$$

となる。

4.5 エネルギー準位と縮退度

式 (158) の ε の定義に n を代入し、 $B = -E$ を用いると

$$\begin{aligned} n &= c\alpha\sqrt{\frac{\mu}{2(-E)}} \\ n^2 &= c^2\alpha^2\frac{\mu}{2(-E)} \\ E_n &= -\frac{\mu c^2\alpha^2}{2}\frac{1}{n^2} = -\frac{\mu e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\frac{1}{n^2} \quad (n = 1, 2, \dots) \end{aligned}$$

となる。級数展開が有限項で終わる条件から $\varepsilon = n$ が離散的になり、結果としてエネルギーが離散化された。 n で決まる固有エネルギー E_n のことをエネルギー準位と呼ぶ。水素原子のエネルギー準位の特徴は（図 7 参照）

- 主量子数（整数） n の -2 乗に比例
- $n = 1$ が基底状態、 $n > 1$ が励起状態（ $E_n > E_1$ ）をあらわす（絶対値が小さくなる）
- n が増えると準位間隔が狭くなり、 $E = 0$ と $E = E_1$ の間に無限個の準位が存在

主量子数 n に対し可能な n_r, ℓ の組み合わせは

$$\begin{aligned} n = 1 & \quad (n_r, \ell) = (0, 0) \\ n = 2 & \quad (n_r, \ell) = (1, 0), (0, 1) \\ & \quad \vdots \\ n = N & \quad (n_r, \ell) = (N-1, 0), (N-2, 1), \dots, (1, N-2), (0, N-1) \end{aligned}$$

つまり ℓ は 0 から $n-1$ までの n 個の値をとる。動径量子数 n_r は動径波動関数のノード（節）の数を表しているが、これに対する縮退度はない。よって水素原子の準位は**主量子数 n と角運動量 ℓ で指定**される。 $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$ に対し $s, p, d, f, \dots$ という分光学的表記を用いると

$$\begin{aligned} n = 1 & \quad 1s \\ n = 2 & \quad 2s, 2p \\ n = 3 & \quad 3s, 3p, 3d \\ & \quad \vdots \end{aligned}$$

となる。

各 ℓ に対し m の数が $2\ell + 1$ 個あるので、主量子数 n の準位の縮退度は

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 2 \sum_{\ell=0}^{n-1} \ell + \sum_{\ell=0}^{n-1} 1 = 2 \frac{n(0 + n - 1)}{2} + n = n^2$$

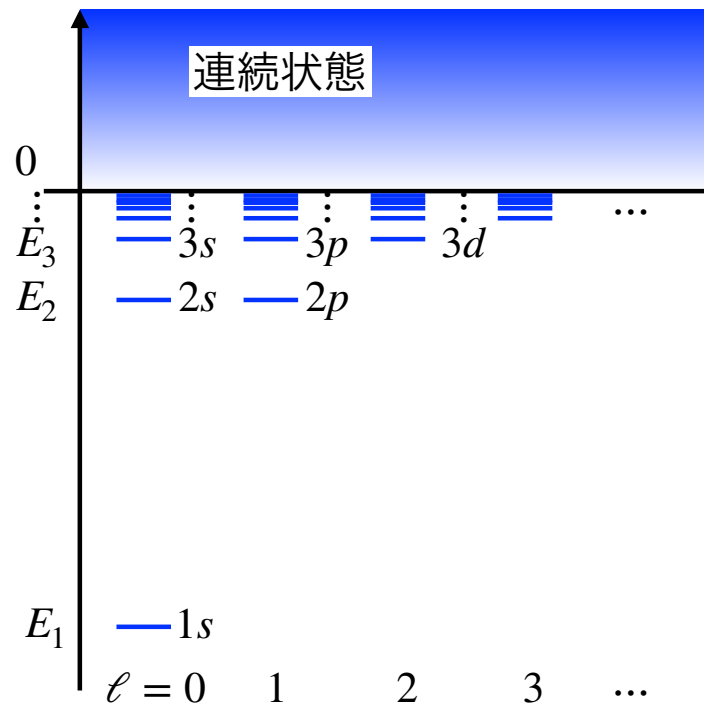


図 7: 水素原子のエネルギー準位。

となる。 n^2 の縮退度は回転対称性から決まる縮退度 $2\ell + 1$ より多い。より多くの状態が縮退することは、より強い対称性（隠れた対称性）の存在を示唆している。群論では 3 次元の回転対称性は $SO(3)$ という群で表現され、ここから $2\ell + 1$ 重の縮退が導かれるが、水素原子のハミルトニアンは $SO(4)$ という 4 次元の回転に相当する対称性を持つことが知られており、これが n^2 の縮退を与えている。生成消滅演算子のような代数的方法で解くことにより、隠れた対称性を明確にすることができる。

5 角運動量とスピン

5.1 目標

中心力ポテンシャルの計算で分かったこと

- 角度方向の解は球面調和関数 $Y_\ell^m(\theta, \phi)$
- $\hat{L}^2$ の固有値: $\ell(\ell + 1)\hbar^2$
- $\hat{L}_z$ の固有値: $m\hbar$
- ℓ は非負整数で $m = 0, \pm 1, \dots, \pm \ell$

角運動量演算子の交換関係のみで導出すると、 ℓ に対応する量が整数だけでなく半整数 ($1/2, 3/2, \dots$) でも許されることを示す。

スピン量子数の概念を導入し、物理系への応用を示す。

5.2 角運動量演算子の交換関係

角運動量演算子:

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = \begin{pmatrix} \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \\ \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z \\ \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \end{pmatrix} \quad (170)$$

空間 3 次元の座標と運動量の交換関係は $(x, y, z) = (1, 2, 3)$ として

$$[\hat{r}_a, \hat{p}_b] = i\hbar\delta_{ab}, \quad [\hat{r}_a, \hat{r}_b] = [\hat{p}_a, \hat{p}_b] = 0 \quad (a, b = 1, 2, 3) \quad (171)$$

つまり $[\hat{x}, \hat{p}_x] = [\hat{y}, \hat{p}_y] = [\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar$ でそれ以外 ($[\hat{x}, \hat{p}_y]$, $[\hat{x}, \hat{y}]$ など) は 0。

角運動量演算子の交換関係

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z] \\ &= [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z] - [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z] \\ &= [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x] + [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{x}\hat{p}_z] \\ &= \hat{y}[\hat{p}_z, \hat{z}]\hat{p}_x + \hat{x}[\hat{z}, \hat{p}_z]\hat{p}_y \\ &= \hat{y}(-i\hbar)\hat{p}_x + \hat{x}i\hbar\hat{p}_y \\ &= i\hbar(\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x) \\ &= i\hbar\hat{L}_z \\ [\hat{L}_y, \hat{L}_z] &= i\hbar\hat{L}_x \\ [\hat{L}_z, \hat{L}_x] &= i\hbar\hat{L}_y \end{aligned}$$

完全反対称テンソル ϵ_{ab} を用いると、これらはまとめて

$$[\hat{L}_a, \hat{L}_b] = i\hbar\epsilon_{abc}\hat{L}_c \quad (172)$$

と表される（繰り返し添字については和をとる、補足 A.16 参照）。

$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ と $\hat{L}_z$ は交換する

$$\begin{aligned} [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z] &= [\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2, \hat{L}_z] \\ &= [\hat{L}_x^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y^2, \hat{L}_z] \\ &= \hat{L}_x[\hat{L}_x, \hat{L}_z] + [\hat{L}_x, \hat{L}_z]\hat{L}_x + \hat{L}_y[\hat{L}_y, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y, \hat{L}_z]\hat{L}_y \\ &= \hat{L}_x(-i\hbar\hat{L}_y) + (-i\hbar\hat{L}_y)\hat{L}_x + \hat{L}_y(i\hbar\hat{L}_x) + (i\hbar\hat{L}_x)\hat{L}_y \\ &= 0 \end{aligned} \quad (173)$$

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_x] = 0 \quad (174)$$

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_y] = 0 \quad (175)$$

交換する演算子の組は同時対角化可能で、**同時固有状態**が存在する（補足 A.10 参照）。

例) $[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z] = 0 \Rightarrow Y_\ell^m$ が固有値 $\ell(\ell+1)\hbar^2$ と $m\hbar$ を持つ

例) 中心力の場合に $[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2] = 0 \Rightarrow \psi_\ell$ が固有値 E と $\ell(\ell+1)\hbar^2$ を持つ。

$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_x] = 0$ なので $\hat{\mathbf{L}}^2$ と $\hat{L}_x$ の同時固有状態も存在するが、 $[\hat{L}_x, \hat{L}_z] \neq 0$ なので $\hat{\mathbf{L}}^2$ と $\hat{L}_z$ と $\hat{L}_x$ の同時固有状態はない。

角運動量の大きさと 1 つの方向成分を決定（観測）すると、他の方向成分は不確定になる。

角運動量演算子はエルミート：

$$\hat{L}_x^\dagger = (\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y)^\dagger = \hat{p}_z^\dagger\hat{y}^\dagger - \hat{p}_y^\dagger\hat{z}^\dagger = \hat{p}_z\hat{y} - \hat{p}_y\hat{z} = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = \hat{L}_x$$

5.3 生成消滅（昇降）演算子

無次元の角運動量演算子 $\hat{j}$ を定義（ $\mathbf{L}$ の次元は xp と同じで $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$ より $\hbar$ と同じ）

$$\hat{j} = \frac{\hat{\mathbf{L}}}{\hbar} \quad (176)$$

交換関係は、式 (172) より（ $\hbar$ がなくなる）

$$[\hat{j}_a, \hat{j}_b] = i\epsilon_{abc}\hat{j}_c \quad (177)$$

生成演算子（上昇演算子とも呼ばれる）

$$\hat{j}_+ = \hat{j}_x + i\hat{j}_y \quad (178)$$

消滅演算子（下降演算子とも呼ばれる）

$$\hat{j}_- = \hat{j}_x - i\hat{j}_y \quad (179)$$

これらは $\hat{j}_\pm = \hat{j}_\mp^\dagger$ の関係にある。生成消滅演算子同士の交換関係 ($[\hat{j}_-, \hat{j}_-] = [\hat{j}_+, \hat{j}_+] = 0$)

$$[\hat{j}_+, \hat{j}_-] = [\hat{j}_x + i\hat{j}_y, \hat{j}_x - i\hat{j}_y] = -i[\hat{j}_x, \hat{j}_y] + i[\hat{j}_y, \hat{j}_x] = -ii\hat{j}_z + i(-i\hat{j}_z) = 2\hat{j}_z \quad (180)$$

生成消滅演算子と $\hat{j}_z$ 、 $\hat{j}^2$ との交換関係

$$\begin{aligned} [\hat{j}_z, \hat{j}_-] &= [\hat{j}_z, \hat{j}_x - i\hat{j}_y] = [\hat{j}_z, \hat{j}_x] - i[\hat{j}_z, \hat{j}_y] = i\hat{j}_y - i(-i\hat{j}_x) = -(\hat{j}_x - i\hat{j}_y) \\ &= -\hat{j}_- \quad ([\hat{n}, \hat{a}] = -\hat{a} \text{ と似ている}) \end{aligned} \quad (181)$$

$$[\hat{j}_z, \hat{j}_+] = \hat{j}_+ \quad ([\hat{n}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger \text{ と似ている}) \quad (182)$$

$$[\hat{j}^2, \hat{j}_-] = [\hat{j}^2, \hat{j}_x - i\hat{j}_y] = [\hat{j}^2, \hat{j}_x] - i[\hat{j}^2, \hat{j}_y] = 0 \quad (183)$$

$$[\hat{j}^2, \hat{j}_+] = 0 \quad (184)$$

$\hat{j}^2$ の表記（後で使うための変形）：

$$\hat{j}^2 = \hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2 + \hat{j}_z^2 \quad (185)$$

ここで

$$\begin{aligned} \hat{j}_+\hat{j}_- &= (\hat{j}_x + i\hat{j}_y)(\hat{j}_x - i\hat{j}_y) \\ &= \hat{j}_x^2 + i\hat{j}_y\hat{j}_x - i\hat{j}_x\hat{j}_y + \hat{j}_y^2 \\ &= \hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2 - i[\hat{j}_x, \hat{j}_y] \\ &= \hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2 + \hat{j}_z \\ \hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2 &= \hat{j}_+\hat{j}_- - \hat{j}_z \end{aligned}$$

なので

$$\hat{j}^2 = \hat{j}_+\hat{j}_- - \hat{j}_z + \hat{j}_z^2 \quad (186)$$

また式 (180) より $\hat{j}_+\hat{j}_- = \hat{j}_-\hat{j}_+ + 2\hat{j}_z$ なので

$$\hat{j}^2 = \hat{j}_-\hat{j}_+ + 2\hat{j}_z - \hat{j}_z + \hat{j}_z^2 = \hat{j}_-\hat{j}_+ + \hat{j}_z + \hat{j}_z^2 \quad (187)$$

5.4 固有状態

$\hat{j}^2$ と $\hat{j}_z$ は交換するので同時固有状態を持つ。それぞれの固有値を λ 、 m として、規格化された固有状態を $|\lambda, m\rangle$ と表記（まだ m は整数とは分かっていないことに注意）：

$$\hat{j}^2 |\lambda, m\rangle = \lambda |\lambda, m\rangle \quad (188)$$

$$\hat{j}_z |\lambda, m\rangle = m |\lambda, m\rangle \quad (189)$$

$$\langle \lambda, m | \lambda, m \rangle = 1 \quad (190)$$

$\hat{j}_\pm$ を作用させたときの λ の変化：式 (184)、式 (183) より

$$\hat{j}^2(\hat{j}_\pm |\lambda, m\rangle) = \hat{j}_\pm \hat{j}^2 |\lambda, m\rangle = \hat{j}_\pm \lambda |\lambda, m\rangle = \lambda(\hat{j}_\pm |\lambda, m\rangle)$$

つまり $\hat{j}_\pm$ を作用させても固有値 λ は変化しない。

$\hat{j}_\pm$ を作用させたときの m の変化：式 (181) と (182) をまとめると

$$\begin{aligned} [\hat{j}_z, \hat{j}_\pm] &= \pm \hat{j}_\pm \\ \hat{j}_z \hat{j}_\pm - \hat{j}_\pm \hat{j}_z &= \pm \hat{j}_\pm \\ \hat{j}_z \hat{j}_\pm &= \hat{j}_\pm \hat{j}_z \pm \hat{j}_\pm \\ \hat{j}_z(\hat{j}_\pm |\lambda, m\rangle) &= (\hat{j}_\pm \hat{j}_z \pm \hat{j}_\pm) |\lambda, m\rangle \\ &= \hat{j}_\pm(\hat{j}_z \pm 1) |\lambda, m\rangle \\ &= \hat{j}_\pm(m \pm 1) |\lambda, m\rangle \\ &= (m \pm 1)(\hat{j}_\pm |\lambda, m\rangle) \end{aligned}$$

つまり $\hat{j}_+$ ($\hat{j}_-$) を作用させるとは固有値 m が 1 大きい (1 小さい) 状態になる。

式 (185) ($\hat{j}^2 = \hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2 + \hat{j}_z^2$) を状態 $|\lambda, m\rangle$ で挟むと

$$\langle \lambda, m | \hat{j}^2 | \lambda, m \rangle = \langle \lambda, m | \hat{j}_x^2 | \lambda, m \rangle + \langle \lambda, m | \hat{j}_y^2 | \lambda, m \rangle + \langle \lambda, m | \hat{j}_z^2 | \lambda, m \rangle \quad (191)$$

左辺は、 $|\lambda, m\rangle$ は規格化してあることから

$$\langle \lambda, m | \hat{j}^2 | \lambda, m \rangle = \langle \lambda, m | \lambda | \lambda, m \rangle = \lambda \langle \lambda, m | \lambda, m \rangle = \lambda$$

一方右辺第 3 項は

$$\langle \lambda, m | \hat{j}_z^2 | \lambda, m \rangle = \langle \lambda, m | \hat{j}_z m | \lambda, m \rangle = \langle \lambda, m | m^2 | \lambda, m \rangle = m^2$$

であり、 $\hat{j}_x$ 、 $\hat{j}_y$ はエルミートなので

$$\begin{aligned} \langle \lambda, m | \hat{j}_x^2 | \lambda, m \rangle &= \langle \lambda, m | \hat{j}_x^\dagger \hat{j}_x | \lambda, m \rangle = \|\hat{j}_x |\lambda, m\rangle\|^2 \geq 0 \\ \langle \lambda, m | \hat{j}_y^2 | \lambda, m \rangle &\geq 0 \end{aligned}$$

よって式 (191) より

$$\lambda = \underbrace{\langle \lambda, m | \hat{j}_x^2 | \lambda, m \rangle + \langle \lambda, m | \hat{j}_y^2 | \lambda, m \rangle}_{\geq 0} + m^2 \quad (192)$$

$$\lambda \geq m^2 \geq 0 \quad (\hat{j}_z \text{ がエルミートなので } m \text{ は実数}) \quad (193)$$

となるが、この意味は

- λ は非負

- $\sqrt{\lambda} \geq |m|$ 、つまり $-\sqrt{\lambda} \leq m \leq \sqrt{\lambda}$ となり m に上限と下限がある。

実際の m の上限は必ずしも $\sqrt{\lambda}$ とは限らない (m を決めたときの $\hat{j}_x^2$ などの期待値がわからないので)。 m の**最大値を $j \geq 0$ と定義**すると、状態 $|\lambda, j\rangle$ ($\hat{j}_z$ の固有値 m が最大値 j である状態) に $\hat{j}_+$ を作用させても $m = j + 1$ の状態はないので

$$\hat{j}_+ |\lambda, j\rangle = 0 \quad (194)$$

となる。ここで式 (187) の $\hat{j}^2$ の表式を $|\lambda, j\rangle$ に作用させると

$$\begin{aligned} \hat{j}^2 |\lambda, j\rangle &= (\hat{j}_- \hat{j}_+ + \hat{j}_z + \hat{j}_z^2) |\lambda, j\rangle \\ \lambda |\lambda, j\rangle &= (j + j^2) |\lambda, j\rangle \end{aligned}$$

つまり

$$\lambda = j(j + 1) = j^2 + j \quad (195)$$

一方 $|\lambda, j\rangle$ に消滅演算子 $\hat{j}_-$ を作用させることで $m = j - 1, j - 2, \dots$ の状態が作られるが m には下限が存在するので、 n 回作用させた時に

$$\begin{aligned} (\hat{j}_-)^n |\lambda, j\rangle &\propto |\lambda, j - n\rangle \\ (\hat{j}_-)^{n+1} |\lambda, j\rangle &\propto \hat{j}_- |\lambda, j - n\rangle = 0 \end{aligned}$$

となる n が存在する。式 (186) の $\hat{j}^2$ の表式を $|\lambda, j - n\rangle$ に作用させると

$$\begin{aligned} \hat{j}^2 |\lambda, j - n\rangle &= (\hat{j}_+ \hat{j}_- - \hat{j}_z + \hat{j}_z^2) |\lambda, j - n\rangle \\ \lambda |\lambda, j - n\rangle &= [-(j - n) + (j - n)^2] |\lambda, j - n\rangle \\ \lambda &= -j + n + j^2 - 2nj + n^2 = n^2 + n(1 - 2j) + j^2 - j \end{aligned}$$

以上より

$$\begin{aligned} j^2 + j &= n^2 + n(1 - 2j) + j^2 - j \\ 0 &= n^2 + n(1 - 2j) - 2j \\ 0 &= (n - 2j)(n + 1) \end{aligned}$$

この解は $n = 2j$ または $n = -1$ であるが、 n は演算回数なので非負整数であることから、

$$j = \frac{n}{2} \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

を得る。このとき m の最小値は $j - n = j - 2j = -j$ となる。以上まとめると、

$$\lambda = j(j + 1) \quad (196)$$

$$m = j, j - 1, \dots, -j + 1, -j \quad (197)$$

ただし j は非負整数 ($0, 1, 2, \dots$ 、角運動量に対応) **または正の半整数** ($1/2, 3/2, 5/2, \dots$)。

5.5 固有状態の規格化

角運動量の場合と揃えて固有状態を m の最大値 j を用いて $|j, m\rangle$ と表記し直す。

$$\hat{j}^2 |j, m\rangle = j(j+1) |j, m\rangle, \quad \hat{j}_z |j, m\rangle = m |j, m\rangle \quad (198)$$

$\hat{j}_+ |j, m\rangle$ の $\hat{j}_z$ 固有値は $m+1$ であったので、定数 N_+ を用いて

$$\hat{j}_+ |j, m\rangle = N_+ |j, m+1\rangle \quad (199)$$

と書ける。 $|j, m\rangle$ 、 $|j, m+1\rangle$ とともに規格化されているとして N_+ を求める。

$\hat{j}_+^\dagger = \hat{j}_-$ と式 (187) から

$$\hat{j}^2 - \hat{j}_z - \hat{j}_z^2 = \hat{j}_- \hat{j}_+ = \hat{j}_+^\dagger \hat{j}_+ \quad (200)$$

であるので、式 (199) の左辺のノルムの 2 乗は

$$\begin{aligned} \|\hat{j}_+ |j, m\rangle\|^2 &= \langle j, m | \hat{j}_+^\dagger \hat{j}_+ |j, m\rangle \\ &= \langle j, m | \hat{j}^2 - \hat{j}_z - \hat{j}_z^2 |j, m\rangle \\ &= \langle j, m | [j(j+1) - m - m^2] |j, m\rangle \\ &= j(j+1) - m - m^2 \quad \leftarrow \text{状態 } |j, m\rangle \text{ の規格化} \end{aligned}$$

一方右辺は

$$\|N_+ |j, m+1\rangle\|^2 = N_+^* \langle j, m+1 | N_+ |j, m+1\rangle = |N_+|^2 \quad \leftarrow \text{状態 } |j, m+1\rangle \text{ の規格化}$$

よって $|N_+|^2 = j(j+1) - m - m^2$ となるが、正符号を選んで (Condon-Shortley の規約)

$$\begin{aligned} N_+ &= \sqrt{j^2 - m^2 + j - m} = \sqrt{(j-m)(j+m) + j - m} = \sqrt{(j-m)(j+m+1)} \\ \hat{j}_+ |j, m\rangle &= \sqrt{(j-m)(j+m+1)} |j, m+1\rangle \end{aligned} \quad (201)$$

同様に

$$\hat{j}_- |j, m\rangle = \sqrt{(j+m)(j-m+1)} |j, m-1\rangle \quad (202)$$

ここまでのまとめ

交換関係

$$[\hat{j}_a, \hat{j}_b] = i\epsilon_{abc} \hat{j}_c \quad (203)$$

を満たす演算子 $\hat{j}_a$ ($a = 1, 2, 3$) は $\hat{j}^2$ と $\hat{j}_z$ の同時固有状態 $|j, m\rangle$ を作ることができ、

$$\hat{j}^2 |j, m\rangle = j(j+1) |j, m\rangle, \quad j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \quad (204)$$

$$\hat{j}_z |j, m\rangle = m |j, m\rangle, \quad m = j, j-1, \dots, -j \quad (205)$$

j が半整数の場合、 $m = 0$ は含まれないことに注意 ($j = \frac{1}{2}$ のとき、 $m = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$)。微分方程式で考えた角運動量は j が整数の場合のみ ($Y_\ell^m(\theta, \phi) \propto e^{im\phi}$)。 $\hat{j}$ は一般化された角運動量演算子で j が半整数の場合はスピン角運動量に対応する (補足 A.17 の説明も参照)。

5.6 スピン

スピン角運動量

- 量子力学的な粒子（電子、核子、原子など）が持つ**固有の角運動量**
- 粒子の回転運動による角運動量（**軌道角運動量**と呼ぶ）と別に存在する**内部自由度**で、軌道角運動量 $\ell = 0$ の（空間的に回転していない）状態でも有限の値を持つ
- 複合粒子（原子 = 電子 + 原子核）だけでなく、素粒子（電子など）もスピンを持つ
- イメージは“自転”（軌道角運動量が公転）、ただし古典的な対応物は**無い**
- 大きさは $\hbar$ の非負整数または正の半整数倍 $(0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots)$

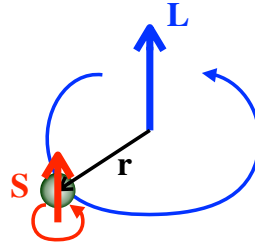


図 8: 軌道角運動量 L とスピン S の模式図。

5.7 スピン演算子

スピンに対応する演算子（無次元）を軌道角運動量と同様に導入

$$\hat{\mathbf{s}} = (\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z) \quad (206)$$

固有状態 $|s, m_s\rangle$ に対する作用

$$\hat{s}^2 |s, m_s\rangle = s(s+1) |s, m_s\rangle, \quad \hat{s}_z |s, m_s\rangle = m_s |s, m_s\rangle \quad (207)$$

交換関係などは $\hat{\mathbf{j}}$ と同じ： $([\hat{s}_a, \hat{s}_b] = i\epsilon_{abc}\hat{s}_c)$

$$[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hat{s}_z, \quad [\hat{s}_y, \hat{s}_z] = i\hat{s}_x, \quad [\hat{s}_z, \hat{s}_x] = i\hat{s}_y \quad (208)$$

$$\hat{s}_+ = \hat{s}_x + i\hat{s}_y, \quad \hat{s}_- = \hat{s}_x - i\hat{s}_y, \quad \hat{s}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2 \quad (209)$$

$$\hat{s}_+ |s, m_s\rangle = \sqrt{(s - m_s)(s + m_s + 1)} |s, m_s + 1\rangle \quad (210)$$

$$\hat{s}_- |s, m_s\rangle = \sqrt{(s + m_s)(s - m_s + 1)} |s, m_s - 1\rangle \quad (211)$$

スピン演算子 $\hat{\mathbf{s}}$ は座標、運動量、軌道角運動量と交換する

$$[\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{s}}] = 0, \quad [\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{s}}] = 0, \quad [\hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{s}}] = 0 \quad (212)$$

スピンを持つ粒子（電子など）は、軌道角運動量（大きさ ℓ 、 z 成分 m ）とスピン（大きさ s 、 z 成分 m_s ）を同時に持つ

$$|\psi\rangle = |\ell, m; s, m_s\rangle$$

角運動量の次元を持ったスピン演算子を $\hat{S} = \hbar \hat{s}$ とすると、軌道とスピンを合わせた全角運動量演算子 $\hat{J}$ は（角運動量の合成）

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S} \quad (213)$$

5.8 スピン 1/2 の固有状態

スピン $\frac{1}{2}$ （スピンの大きさ $s = \frac{1}{2}$ ）の状態を考える。 m_s は $+\frac{1}{2}$ または $-\frac{1}{2}$ 。

m_s はベクトルの z 方向成分なので、 $m_s = +1/2$ をスピン上向き $|\uparrow\rangle$ 、 $-1/2$ を下向き $|\downarrow\rangle$ と呼ぶ

$$|\uparrow\rangle = |s = \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle \quad (214)$$

$$|\downarrow\rangle = |s = \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle \quad (215)$$

式 (207) より、

$$\hat{s}^2 |\uparrow\rangle = \hat{s}^2 |s = \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) |s = \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle = \frac{3}{4} |\uparrow\rangle$$

$$\hat{s}^2 |\downarrow\rangle = \frac{3}{4} |\downarrow\rangle$$

$$\hat{s}_z |\uparrow\rangle = \hat{s}_z |s = \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle = +\frac{1}{2} |s = \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{2} |\uparrow\rangle$$

$$\hat{s}_z |\downarrow\rangle = -\frac{1}{2} |\downarrow\rangle$$

つまり $\hat{s}^2$ の固有値はどちらも $\frac{3}{4}$ 、 $\hat{s}_z$ の固有値は $\pm\frac{1}{2}$ 。式 (210) より

$$\hat{s}_+ |\uparrow\rangle = \hat{s}_+ |s = \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle = \sqrt{(\frac{1}{2} - \frac{1}{2})(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + 1)} |s = \frac{1}{2}, m_s = +\frac{3}{2}\rangle = 0$$

$$\hat{s}_- |\uparrow\rangle = \hat{s}_- |s = \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle = \sqrt{(\frac{1}{2} + \frac{1}{2})(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + 1)} |s = \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle = |\downarrow\rangle$$

$$\hat{s}_+ |\downarrow\rangle = |\uparrow\rangle$$

$$\hat{s}_- |\downarrow\rangle = 0$$

s が半整数の状態は球面調和関数では記述できないが、[行列](#)を用いて記述できる。

スピン $\frac{1}{2}$ 状態は 2 成分複素ベクトル（スピノルと呼ばれる）で表現：

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (216)$$

演算子は 2×2 行列で表現：

$$\hat{s}_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (217)$$

$$\hat{s}_+ = \hat{s}_x + i\hat{s}_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + i\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 - (-1) \\ 1 - 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (218)$$

$$\hat{s}_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (219)$$

$$\hat{s}^2 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{3}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (220)$$

演算子の固有値

$$\hat{s}_z |\uparrow\rangle = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} |\uparrow\rangle$$

$$\hat{s}^2 |\uparrow\rangle = \frac{3}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{3}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{3}{4} |\uparrow\rangle$$

$$\hat{s}_- |\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |\downarrow\rangle$$

パウリ行列 σ ：エルミートでトレースが 0 の行列

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (221)$$

$$\sigma_i^\dagger = \sigma_i, \quad \text{Tr } \sigma_i = 0 \quad (222)$$

パウリ行列の交換関係、反交換関係は（因子 2 に注意）

$$[\sigma_a, \sigma_b] = 2i\epsilon_{abc}\sigma_c, \quad \{\sigma_a, \sigma_b\} = \sigma_a\sigma_b + \sigma_b\sigma_a = 2\delta_{ab} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (223)$$

これより

$$\hat{s} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} \quad (224)$$

がスピン演算子の交換関係 $[\hat{s}_a, \hat{s}_b] = i\epsilon_{abc}\hat{s}_c$ を満たすことがわかる。

5.9 一般のスピン $1/2$ 状態

状態 $|\uparrow\rangle$ と $|\downarrow\rangle$ はスピン $\frac{1}{2}$ 状態の完全系を張るので、任意の方向を向いたスピン状態は複素数 $c_\uparrow, c_\downarrow$ を用いた線形結合で

$$|\sigma\rangle = c_\uparrow |\uparrow\rangle + c_\downarrow |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} c_\uparrow \\ c_\downarrow \end{pmatrix}, \quad c_\uparrow, c_\downarrow \in \mathbb{C} \quad (225)$$

となる。状態の規格化より

$$\begin{aligned} 1 = \langle \sigma | \sigma \rangle &= \left(c_{\uparrow}^* \langle \uparrow | + c_{\downarrow}^* \langle \downarrow | \right) \left(c_{\uparrow} | \uparrow \rangle + c_{\downarrow} | \downarrow \rangle \right) = |c_{\uparrow}|^2 \langle \uparrow | \uparrow \rangle + |c_{\downarrow}|^2 \langle \downarrow | \downarrow \rangle \\ &= |c_{\uparrow}|^2 + |c_{\downarrow}|^2 \end{aligned}$$

スピンの向きを極座標で表記すると $|\uparrow\rangle$ は $\theta = 0$ 、 $|\downarrow\rangle$ は $\theta = \pi$ の状態である（どちらも ϕ は任意）。一般の θ, ϕ 方向を向いた状態は

$$|\sigma\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |\uparrow\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi} |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi} \end{pmatrix} \quad (226)$$

$$\langle \sigma | = |\sigma\rangle^\dagger = \cos \frac{\theta}{2} \langle \uparrow | + \sin \frac{\theta}{2} e^{-i\phi} \langle \downarrow | = \left(\cos \frac{\theta}{2} \quad \sin \frac{\theta}{2} e^{-i\phi} \right) \quad (227)$$

と書ける。実際に、スピン演算子の期待値を計算すると

$$\begin{aligned} \langle \sigma | \hat{s}_x | \sigma \rangle &= \left(\cos \frac{\theta}{2} \quad \sin \frac{\theta}{2} e^{-i\phi} \right) \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi} \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \left(\cos \frac{\theta}{2} \quad \sin \frac{\theta}{2} e^{-i\phi} \right) \begin{pmatrix} \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi} \\ \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \\ &= \frac{e^{-i\phi} + e^{i\phi}}{2} \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} \\ &= \frac{1}{2} \sin \theta \cos \phi \\ \langle \sigma | \hat{s}_y | \sigma \rangle &= \left(\cos \frac{\theta}{2} \quad \sin \frac{\theta}{2} e^{-i\phi} \right) \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi} \end{pmatrix} \\ &= \frac{i}{2} \left(\cos \frac{\theta}{2} \quad \sin \frac{\theta}{2} e^{-i\phi} \right) \begin{pmatrix} -\sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi} \\ \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \\ &= \frac{e^{i\phi} - e^{-i\phi}}{2i} \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} \\ &= \frac{1}{2} \sin \theta \sin \phi \\ \langle \sigma | \hat{s}_z | \sigma \rangle &= \left(\cos \frac{\theta}{2} \quad \sin \frac{\theta}{2} e^{-i\phi} \right) \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi} \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \left(\cos \frac{\theta}{2} \quad \sin \frac{\theta}{2} e^{-i\phi} \right) \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ -\sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi} \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \left(\cos^2 \frac{\theta}{2} - \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) \\ &= \frac{1}{2} \cos \theta \end{aligned}$$

各成分は大きさ $r = \frac{1}{2}$ で角度 θ, ϕ の位置ベクトル $\mathbf{r} = (1/2, \theta, \phi)$ の極座標表示になっている（図2参照）。

6 角運動量と物理現象

6.1 目標

磁場中の荷電粒子の量子力学で軌道角運動量とスピンに関する物理現象を理解する

- **正常ゼーマン効果**：軌道角運動量を持った荷電粒子（スピン無し）のエネルギー (§6.2, §6.3)
- **ラーモア歳差運動**：スピンを持った荷電粒子（軌道角運動量無し）のエネルギーと時間発展 (§6.4, §6.5)

6.2 外部磁場と軌道角運動量

電磁場中に**電荷 Q** 、質量 m_Q の**軌道角運動量を持った**荷電粒子を置いた場合の相互作用。

§6.2, §6.3 では**スピン無し**。

静電場 $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ と静磁場 $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ ：スカラーポテンシャル $\phi(\mathbf{r})$ とベクトルポテンシャル $\mathbf{A}(\mathbf{r})$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla\phi(\mathbf{r}), \quad \mathbf{B}(\mathbf{r}) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}) \quad (228)$$

荷電粒子に対するローレンツ力を導く古典電磁気学のハミルトニアンは（補足 A.18 参照）

$$H = \frac{[\mathbf{p} - Q\mathbf{A}(\mathbf{r})]^2}{2m_Q} + Q\phi(\mathbf{r}) \quad (229)$$

よって量子力学のハミルトニアン演算子は

$$\hat{H} = \frac{[\hat{\mathbf{p}} - Q\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}})]^2}{2m_Q} + Q\phi(\hat{\mathbf{r}}) \quad (230)$$

$$= \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_Q} - \frac{Q}{2m_Q}(\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) + \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\mathbf{p}}) + Q\phi(\hat{\mathbf{r}}) + \frac{[Q\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}})]^2}{2m_Q} \quad (231)$$

これは形式的に以下のように演算子を置き換えることに対応する。

$$\hat{H} \rightarrow \hat{H} - Q\phi(\hat{\mathbf{r}}), \quad \hat{\mathbf{p}} \rightarrow \hat{\mathbf{p}} - Q\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (232)$$

以下、**弱い一様磁場**のみがある場合を考える。電場がないので式 (231) のスカラーポテンシャルの項は0であり、最後の項 ($\mathbf{A}^2$) は $\mathbf{B}^2$ に比例するので磁場が小さい時は第2項に比べて小さい。よって式 (231) 第2項のみを考える。

$$\hat{H}_{\text{軌道}} = -\frac{Q}{2m_Q}(\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) + \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\mathbf{p}}) \quad (233)$$

座標表示 ($\hat{\mathbf{p}} \rightarrow -i\hbar\nabla$, $\hat{\mathbf{r}} \rightarrow \mathbf{r}$) して波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ に対する作用を見ると

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{\text{軌道}}\psi(\mathbf{r}) &= \frac{i\hbar Q}{2m_Q}(\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) + \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \nabla)\psi(\mathbf{r}) \\
&= \frac{i\hbar Q}{2m_Q}[\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) + \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \nabla\psi(\mathbf{r})] \\
&= \frac{i\hbar Q}{2m_Q}[\{\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r})\}\psi(\mathbf{r}) + \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \nabla\psi(\mathbf{r}) + \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \nabla\psi(\mathbf{r})] \\
&= \frac{i\hbar Q}{m_Q}\mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \nabla\psi(\mathbf{r}) + \frac{i\hbar Q}{2m_Q}\{\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r})\}\psi(\mathbf{r})
\end{aligned}$$

となる。一様磁場 $\mathbf{B}$ (座標にも時間にも依存しない) のベクトルポテンシャルは (補足 A.19 参照)

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}, \quad \nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (234)$$

と書けるので、これを代入すると

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{\text{軌道}} &= -\frac{Q}{m_Q}\frac{1}{2}(\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \cdot (-i\hbar\nabla) \\
&= -\frac{Q}{2m_Q}(\mathbf{B} \times \hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\mathbf{p}} \quad \leftarrow (\text{座標表示から演算子に戻す}) \\
&= -\frac{Q}{2m_Q}\mathbf{B} \cdot (\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}) \quad \leftarrow \mathbf{A} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{C} \\
&= -\frac{Q}{2m_Q}\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{L}}
\end{aligned} \quad (235)$$

つまり荷電粒子が角運動量を持つと、磁場 $\mathbf{B}$ との相互作用からエネルギーが生じる。古典電磁気学で、電荷 Q の荷電粒子が角運動量 $\mathbf{L}$ で円運動すると円電流が生じ、微小な円電流の作る磁場は磁気双極子の作る磁場と同じであるため

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{Q\mathbf{L}}{2m_Q} \quad (236)$$

の磁気モーメントを持つとみなせる (補足 A.20 参照)。外部磁場 $\mathbf{B}$ の中におくと $E = -\mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\mu}$ のエネルギーを持つので (補足 A.21 参照)、これを量子化したものが相互作用ハミルトニアン (235) に対応している。**磁気回転比** γ_ℓ を量子力学的な軌道角運動量と磁気モーメントの比として定義する:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \gamma_\ell \hat{\mathbf{L}}, \quad \gamma_\ell = \frac{Q}{2m_Q} \quad (237)$$

磁場がある時の相互作用ハミルトニアンは

$$\hat{H}_{\text{軌道}} = -\mathbf{B} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}} = -\gamma_\ell \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{L}} \quad (238)$$

6.3 正常ゼーマン効果

水素原子を一様な z 方向正の向きで強さ B の磁場 ($\mathbf{B} = (0, 0, B)$) の中に置く。電子の質量を m_e とすると、電荷は $Q = -e$ ($e > 0$) なので、ハミルトニアンは

$$\hat{H}_{\text{磁場}} = \hat{H}_{\text{水素原子}} + \frac{eB}{2m_e}\hat{L}_z \quad (239)$$

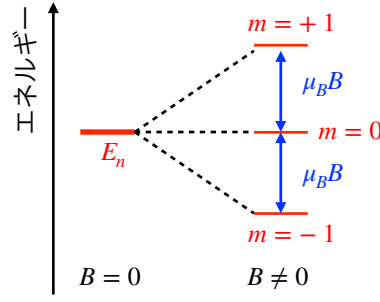


図 9: $\ell = 1$ 状態に対する正常ゼーマン効果。

磁場がないとき ($B = 0$) の固有関数と固有エネルギーは (m は磁気量子数)

$$\hat{H}_{\text{水素原子}} \psi_{n,\ell}^m(\mathbf{r}) = E_n \psi_{n,\ell}^m(\mathbf{r}) \quad (m \text{ に依らない}) \quad (240)$$

$$\psi_{n,\ell}^m(\mathbf{r}) = R_{n,\ell}(r) Y_\ell^m(\theta, \phi) \quad (241)$$

$Y_\ell^m(\theta, \phi)$ は $\hat{L}_z$ の固有関数なので、 $\psi_{n,\ell}^m(\mathbf{r})$ は磁場があるとき ($B \neq 0$) でも固有関数であり、

$$\hat{H}_{\text{磁場}} \psi_{n,\ell}^m(\mathbf{r}) = \left[\hat{H}_{\text{水素原子}} + \frac{eB}{2m_e} \hat{L}_z \right] \psi_{n,\ell}^m(\mathbf{r}) = E_{n,m} \psi_{n,\ell}^m(\mathbf{r}) \quad (m \text{ に依る}) \quad (242)$$

$$E_{n,m} = E_n + \frac{eBm\hbar}{2m_e} \quad (243)$$

磁場がなければ m が異なる状態は縮退していたが、磁場を加えると m の値によって異なるエネルギー固有値を持つ。磁場の効果で m の縮退が解けることを**正常ゼーマン効果**という。異なる m の状態のエネルギーが縮退するのは中心力の回転対称性 (x, y, z を入れ替えても不変) の帰結で、磁場を z 方向にかけたことで特定の方向が選ばれ**対称性が破れ**、 m の縮退が解ける。

例) $n = 2$ 、 $\ell = 1$ の状態 (2p 状態) のエネルギー

$$E_{2,m} = \begin{cases} E_2 + \frac{eB\hbar}{2m_e} & (m = +1) \\ E_2 & (m = 0) \\ E_2 - \frac{eB\hbar}{2m_e} & (m = -1) \end{cases}, \quad E_2 = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{4} \quad (244)$$

準位間隔は磁場の強さ B に比例。準位は奇数個 (ℓ が整数のとき $2\ell + 1$ は奇数) に分離。量子力学での軌道角運動量は $\hbar$ の整数倍なので、磁気モーメントの単位として**ボーア磁子**

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (245)$$

を定義すると、正常ゼーマン効果による準位分裂の間隔は $\mu_B B$ となる (図 9)。

6.4 外部磁場とスピン

電磁場中に電荷 Q 、質量 m_Q の**スピンを持った**荷電粒子を置いた場合の相互作用。

§6.4, §6.5 では**軌道角運動量無し**。

スピンには古典的対応物がないので、古典電磁気学からハミルトニアンを決定できない。
ここでは軌道角運動量のハミルトニアン (238) との類推で、

$$\hat{H}_{\text{スピン}} = -\gamma_s \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}} = -\hbar\gamma_s \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{s}} \quad (246)$$

を考える。 γ_s は**スピンによる磁気回転比**で、粒子の性質を反映した値になる。軌道による磁気回転比から期待される値 $Q/(2m_Q)$ とのズレとして、 **g 因子**を導入する：

$$\gamma_s = g \frac{Q}{2m_Q} \quad (247)$$

スピン 1/2 の電子の場合、相対論的なディラック方程式から導出すると、

$$\gamma_s = \frac{-e}{m_e}, \quad g = 2 \quad (248)$$

を得る（さらに場の量子論による補正を加えると 2 から少しずれる）。

式 (246) の相互作用で z 方向の磁場 $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ の中の電子のエネルギーを考える。相互作用

$$\hat{H}_{\text{スピン}} = -\hbar\gamma_s B \hat{s}_z$$

は $\hat{s}_z$ の固有状態 $|\uparrow\rangle$ の固有エネルギーを $E_\uparrow$ 、 $|\downarrow\rangle$ の固有エネルギーを $E_\downarrow$ とすると

$$\hat{H}_{\text{スピン}} |\uparrow\rangle = -\hbar\gamma_s B \hat{s}_z |\uparrow\rangle = -\frac{\hbar\gamma_s B}{2} |\uparrow\rangle = E_\uparrow |\uparrow\rangle \quad (249)$$

$$E_\uparrow = -\frac{\hbar\gamma_s B}{2}, \quad E_\downarrow = \frac{\hbar\gamma_s B}{2} \quad (250)$$

ゼーマン効果のような準位の分裂と考えると、 $m_s = \pm 1/2$ の固有状態 $|\uparrow\rangle$ と $|\downarrow\rangle$ のエネルギーは磁場がなければ縮退していたが、磁場を加えると m_s の値によって異なるエネルギー固有値を持つ。スピンの半整数の場合、準位は**偶数個**に分裂する。異常ゼーマン効果の起源である。

6.5 ラーモア歳差運動

一様磁場中のスピン 1/2 の粒子の時間発展（時間とともに状態がどう変化するか）を考える。

時間に依存するシュレディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\sigma(t)\rangle = \hat{H}_{\text{スピン}} |\sigma(t)\rangle \quad (251)$$

時刻 t でのスピンの状態ベクトルは $|\uparrow\rangle$ 、 $|\downarrow\rangle$ の線形結合で

$$|\sigma(t)\rangle = c_\uparrow(t) |\uparrow\rangle + c_\downarrow(t) |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} c_\uparrow(t) \\ c_\downarrow(t) \end{pmatrix} \quad (252)$$

と書ける（この場合状態ベクトル $|\uparrow\rangle$ 、 $|\downarrow\rangle$ は時間に依存しない）。スピンの向きが時刻によって変化する、2つの状態の重みも t によって変化する。式 (250) の結果を使うと

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{スピン}} |\sigma(t)\rangle &= c_\uparrow(t) \hat{H}_{\text{スピン}} |\uparrow\rangle + c_\downarrow(t) \hat{H}_{\text{スピン}} |\downarrow\rangle \\ &= c_\uparrow(t) E_\uparrow |\uparrow\rangle + c_\downarrow(t) E_\downarrow |\downarrow\rangle \end{aligned}$$

なので、式 (251) に左から $\langle \uparrow |$ を作用させ、規格直交性を使うと

$$\begin{aligned}\langle \uparrow | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\sigma(t)\rangle &= \langle \uparrow | \hat{H}_{\text{スピン}} |\sigma(t)\rangle \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \uparrow | [c_{\uparrow}(t) |\uparrow\rangle + c_{\downarrow}(t) |\downarrow\rangle] &= \langle \uparrow | [c_{\uparrow}(t) E_{\uparrow} |\uparrow\rangle + c_{\downarrow}(t) E_{\downarrow} |\downarrow\rangle] \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_{\uparrow}(t) &= E_{\uparrow} c_{\uparrow}(t)\end{aligned}$$

これは $c_{\uparrow}(t)$ に関する微分方程式であり、解は

$$c_{\uparrow}(t) = c_{\uparrow}(0) \exp \left[-i \frac{E_{\uparrow}}{\hbar} t \right] = c_{\uparrow}(0) \exp \left[i \frac{\gamma_s B}{2} t \right]$$

となる。ここで積分定数を $t = 0$ の値を用いて表した。同様に

$$c_{\downarrow}(t) = c_{\downarrow}(0) \exp \left[-i \frac{E_{\downarrow}}{\hbar} t \right] = c_{\downarrow}(0) \exp \left[-i \frac{\gamma_s B}{2} t \right]$$

となる。初期状態として、角度 θ, ϕ を向いたスピン状態

$$|\sigma(0)\rangle = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} \exp \{i\phi\} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{\uparrow}(0) \\ c_{\downarrow}(0) \end{pmatrix} \quad (253)$$

を用いると、一般の時刻での状態は

$$|\sigma(t)\rangle = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \exp \{i \frac{\gamma_s B}{2} t\} \\ \sin \frac{\theta}{2} \exp \{i(\phi - \frac{\gamma_s B}{2} t)\} \end{pmatrix} \quad (254)$$

となる。これにより期待値を計算すると

$$\begin{aligned}\langle \sigma(t) | \hat{s}_x | \sigma(t) \rangle &= \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \exp \{i \frac{\gamma_s B}{2} t\} & \sin \frac{\theta}{2} \exp \{i(\phi - \frac{\gamma_s B}{2} t)\} \end{pmatrix} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \exp \{i \frac{\gamma_s B}{2} t\} \\ \sin \frac{\theta}{2} \exp \{i(\phi - \frac{\gamma_s B}{2} t)\} \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \exp \{i \frac{\gamma_s B}{2} t\} & \sin \frac{\theta}{2} \exp \{i(\phi - \frac{\gamma_s B}{2} t)\} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin \frac{\theta}{2} \exp \{i(\phi - \frac{\gamma_s B}{2} t)\} \\ \cos \frac{\theta}{2} \exp \{i \frac{\gamma_s B}{2} t\} \end{pmatrix} \\ &= \frac{\exp \{i(\phi - \frac{\gamma_s B}{2} t - \frac{\gamma_s B}{2} t)\} + \exp \{-i(\phi - \frac{\gamma_s B}{2} t - \frac{\gamma_s B}{2} t)\}}{2} \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} \\ &= \frac{\exp \{i(\phi - \gamma_s B t)\} + \exp \{-i(\phi - \gamma_s B t)\}}{2} \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} \\ &= \frac{1}{2} \sin \theta \cos(\phi - \gamma_s B t)\end{aligned}$$

同様に

$$\begin{aligned}\langle \sigma(t) | \hat{s}_y | \sigma(t) \rangle &= \frac{1}{2} \sin \theta \sin(\phi - \gamma_s B t) \\ \langle \sigma(t) | \hat{s}_z | \sigma(t) \rangle &= \frac{1}{2} \cos \theta\end{aligned}$$

z 方向成分を一定に保ちながら x, y 平面内を歳差運動する (**ラーモア歳差運動**)。スピン状態のエネルギー差から歳差運動が生まれる。

7 角運動量の合成

7.1 目標

角運動量が複数存在する系を、全体の（合成された）角運動量で記述する。

- 水素原子中の電子：電子のスピンと軌道角運動量
- 2 電子系：電子 A のスピンと電子 B のスピン（運動していれば軌道角運動量も）

基本的には**ベクトルの足し算**。群論では $SU(2)$ の表現のテンソル積の規約分解に対応する。

角運動量 j_{cl}^A と j_{cl}^B をもつ 2 質点系の古典力学、系の全角運動量は

$$\mathbf{j}_{\text{cl}} = \mathbf{j}_{\text{cl}}^A + \mathbf{j}_{\text{cl}}^B$$

これを**角運動量の合成**と呼ぶ。合成角運動量 $\mathbf{j}_{\text{cl}}$ の長さは

$$j_{\text{cl}} = \sqrt{(\mathbf{j}_{\text{cl}}^A + \mathbf{j}_{\text{cl}}^B)^2} = \sqrt{(j_{\text{cl}}^A)^2 + (j_{\text{cl}}^B)^2 + 2\mathbf{j}_{\text{cl}}^A \cdot \mathbf{j}_{\text{cl}}^B} = \sqrt{(j_{\text{cl}}^A)^2 + (j_{\text{cl}}^B)^2 + 2j_{\text{cl}}^A j_{\text{cl}}^B \cos \theta}$$

となり、最大値は $\theta = 0$ の場合（ベクトルを同じ向きで足す）で $j_{\text{cl}} = j_{\text{cl}}^A + j_{\text{cl}}^B$ 、最小値は $\theta = \pi$ の（反対向きで足す）で $j_{\text{cl}} = |j_{\text{cl}}^A - j_{\text{cl}}^B|$ となる。古典的には j_{cl} は最大と最小の間の任意の実数。

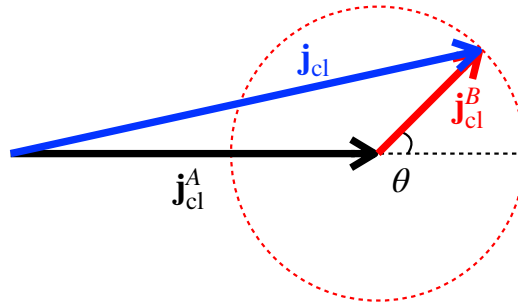


図 10: 古典的な角運動量の合成。

7.2 角運動量の合成

2 つの独立な角運動量演算子 $\hat{\mathbf{j}}^A$ 、 $\hat{\mathbf{j}}^B$ を持つ系を考える。それぞれの交換関係と固有状態

$$[\hat{j}_a^A, \hat{j}_b^A] = i\epsilon_{abc}\hat{j}_c^A, \quad [\hat{j}_a^B, \hat{j}_b^B] = i\epsilon_{abc}\hat{j}_c^B \quad (255)$$

$$(\hat{\mathbf{j}}^A)^2 |j^A, m^A\rangle = j^A(j^A + 1) |j^A, m^A\rangle, \quad (\hat{\mathbf{j}}^B)^2 |j^B, m^B\rangle = j^B(j^B + 1) |j^B, m^B\rangle \quad (256)$$

$$\hat{j}_3^A |j^A, m^A\rangle = m^A |j^A, m^A\rangle, \quad \hat{j}_3^B |j^B, m^B\rangle = m^B |j^B, m^B\rangle \quad (257)$$

2つの角運動量が独立という仮定から、 A と B の角運動量は交換する

$$[\hat{j}_a^A, \hat{j}_b^B] = 0 \quad (\text{任意の } a, b = 1, 2, 3) \quad (258)$$

それぞれの角運動量の大きさと第3成分は相手に独立に選ぶことができるので、合成系の状態は両方の角運動量の大きさと第3成分 j^A, m^A, j^B, m^B で指定できる。合成系をテンソル積表現と呼び、

$$|j^A, m^A, j^B, m^B\rangle = |j^A, m^A\rangle \otimes |j^B, m^B\rangle \quad (259)$$

と表記する（補足 A.22 参照）。固定した j^A, j^B に対し、磁気量子数は $|m^A| \leq j^A, |m^B| \leq j^B$ なので

$$\begin{aligned} & |j^A, \textcolor{red}{j}^A, j^B, \textcolor{blue}{j}^B\rangle, \quad |j^A, j^A, j^B, \textcolor{blue}{j}^B - 1\rangle, \quad \dots, \quad |j^A, j^A, j^B, -\textcolor{blue}{j}^B\rangle \\ & |j^A, \textcolor{red}{j}^A - 1, j^B, j^B\rangle, \quad |j^A, j^A - 1, j^B, j^B - 1\rangle, \quad \dots \\ & \vdots \\ & |j^A, -\textcolor{red}{j}^A, j^B, j^B\rangle, \quad |j^A, -j^A, j^B, j^B - 1\rangle, \quad \dots \end{aligned} \quad (260)$$

という状態が可能で、全体で $(2j^A + 1)(2j^B + 1)$ 個の状態が存在する。

角運動量はベクトルなので、**合成系の角運動量演算子**を

$$\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{j}}^A + \hat{\mathbf{j}}^B = \hat{\mathbf{j}}^A \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{\mathbf{j}}^B \quad (261)$$

と定義すると、 $\hat{\mathbf{j}}$ も角運動量の交換関係を満たす。

$$[\hat{j}_a, \hat{j}_b] = i\epsilon_{abc}\hat{j}_c, \quad [\hat{\mathbf{j}}^2, \hat{j}_3] = 0 \quad (262)$$

確認)

$$\begin{aligned} [\hat{j}_1, \hat{j}_2] &= [\hat{j}_1^A + \hat{j}_1^B, \hat{j}_2^A + \hat{j}_2^B] \\ &= [\hat{j}_1^A, \hat{j}_2^A] + [\hat{j}_1^B, \hat{j}_2^B] \\ &= i\hat{j}_3^A + i\hat{j}_3^B \\ &= i(\hat{j}_3^A + \hat{j}_3^B) = i\hat{j}_3 \end{aligned}$$

角運動量の一般論から、交換関係 (262) を満たす演算子の固有状態は

$$\hat{\mathbf{j}}^2 |j, m\rangle = j(j+1) |j, m\rangle, \quad \hat{j}_3 |j, m\rangle = m |j, m\rangle \quad (263)$$

と量子数 j, m によって特定できる。合成系の任意の状態は j^A, m^A, j^B, m^B で表記したテンソル積表現 (259) の線形結合で記述できるので、固有状態 $|j, m\rangle$ を展開すると

$$|j, m\rangle = \sum_{m^A, m^B} C_{j^A m^A j^B m^B}^{jm} |j^A, m^A, j^B, m^B\rangle \quad (264)$$

となる。展開係数 $C_{j^A m^A j^B m^B}^{jm}$ を**クレプシュ-ゴルダン (Clebsch-Gordan) 係数**と呼ぶ。これは状態の完全性 $\sum_{m^A, m^B} |j^A, m^A, j^B, m^B\rangle \langle j^A, m^A, j^B, m^B| = 1$ より

$$C_{j^A m^A j^B m^B}^{jm} = \langle j^A, m^A, j^B, m^B | j, m \rangle \quad (265)$$

と表記できる。

合成系の j, m の決定

- テンソル積表現の状態 $|j^A, m^A, j^B, m^B\rangle$ に $\hat{j}_3$ を作用させると、

$$\begin{aligned}
 \hat{j}_3 |j^A, m^A, j^B, m^B\rangle &= (\hat{j}_3^A + \hat{j}_3^B) |j^A, m^A, j^B, m^B\rangle \\
 &= (\hat{j}_3^A \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{j}_3^B) (|j^A, m^A\rangle \otimes |j^B, m^B\rangle) \\
 &= \hat{j}_3^A |j^A, m^A\rangle \otimes \hat{1} |j^B, m^B\rangle + \hat{1} |j^A, m^A\rangle \otimes \hat{j}_3^B |j^B, m^B\rangle \\
 &= m^A |j^A, m^A\rangle \otimes |j^B, m^B\rangle + m^B |j^A, m^A\rangle \otimes |j^B, m^B\rangle \\
 &= (m^A + m^B) |j^A, m^A, j^B, m^B\rangle
 \end{aligned}$$

である。つまりこの状態は $m = m^A + m^B$ を持つ。

- m の**最大値**は $m = j^A + j^B$ ($m^A = j^A$, $m^B = j^B$ のとき)、**最小値**は $m = -j^A - j^B$
- j は量子化された角運動量ベクトルの“長さ”。古典的な合成角運動量ベクトルの長さは、 $|j_{cl}^A - j_{cl}^B| \leq j_{cl} \leq j_{cl}^A + j_{cl}^B$ の任意の値を取りうるが、量子力学では j は離散的な値しか取れないので、**可能な j の値**として

$$j = j^A + j^B, j^A + j^B - 1, \dots, |j^A - j^B| \quad (266)$$

が得られる。確認：各 j について $2j + 1$ 個の m がとれるので、全ての状態の数は

$$\sum_{j=|j^A-j^B|}^{j^A+j^B} (2j+1)$$

で与えられる。この和を評価する上では一般性を失わず $j^A > j^B$ として良いので

$$\begin{aligned}
 \sum_{j=j^A-j^B}^{j^A+j^B} (2j+1) &= 2 \sum_{j=j^A-j^B}^{j^A+j^B} j + \sum_{j=j^A-j^B}^{j^A+j^B} 1 \\
 &= 2 \frac{[j^A + j^B - (j^A - j^B) + 1](j^A - j^B + j^A + j^B)}{2} \\
 &\quad + j^A + j^B - (j^A - j^B) + 1 \\
 &= (2j^B + 1)2j^A + 2j^B + 1 \\
 &= (2j^A + 1)(2j^B + 1)
 \end{aligned}$$

となり、式 (260) のテンソル積表現の状態数と一致する。

- $m = j^A + j^B$ の状態は $|j, m\rangle$ でもテンソル積表現でも 1 通りしかないので

$$|j^A + j^B, j^A + j^B\rangle = |j^A, j^A, j^B, j^B\rangle \quad (267)$$

となる。消滅演算子

$$\hat{j}_- = \hat{j}_1 - i\hat{j}_2 = \hat{j}_1^A + \hat{j}_1^B - i\hat{j}_2^A - i\hat{j}_2^B = \hat{j}_-^A + \hat{j}_-^B \quad (268)$$

を定義し両辺に作用させることでクレプシュ-ゴルダン係数が決定できる。¹

¹ただし位相に不定性があり、通常使われるクレプシュ-ゴルダン係数の表は Condon-Shortley の規約に基づく。

7.3 2電子系のスピン

スピン 1/2 を持った電子 A と電子 B 、軌道角運動量は考えない。テンソル積表現の状態は

$$|s^A, m_s^A, s^B, m_s^B\rangle \in \{ |\uparrow^A, \uparrow^B\rangle, |\uparrow^A, \downarrow^B\rangle, |\downarrow^A, \uparrow^B\rangle, |\downarrow^A, \downarrow^B\rangle \} \quad (269)$$

の4つが可能 ($s^A = s^B = 1/2$ は省略し m_s^A, m_s^B のみを矢印で表記)。これは式 (260) に対応し、状態数は $(2 \times \frac{1}{2} + 1)(2 \times \frac{1}{2} + 1) = 4$ である。それぞれのスピン演算子を $\hat{s}^A$ 、 $\hat{s}^B$ と書くと、合成系のスピン演算子は (式 (261) に対応)

$$\hat{s} = \hat{s}^A + \hat{s}^B \quad (270)$$

合成系のスピンの大きさ s の取りうる値は、 $s_A = s_B = 1/2$ なので、

$$s = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1, \quad s = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \quad (271)$$

つまり**スピン1とスピン0の2通り** (式 (266) に対応)。スピン1の磁気量子数 m_s は ± 1 と 0 がとれるので、合成系のスピンの表した状態は

$$|s, m_s\rangle \in \{ |0, 0\rangle, |1, +1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle \} \quad (272)$$

の4つが可能。これが式 (269) の状態の線形結合で書かれる。式 (269) の状態を m_s で分類すると、 $m_s = m_s^A + m_s^B$ なので

$$m_s = +1 \quad : \quad |\uparrow^A, \uparrow^B\rangle, \quad (273)$$

$$m_s = 0 \quad : \quad |\uparrow^A, \downarrow^B\rangle, |\downarrow^A, \uparrow^B\rangle, \quad (274)$$

$$m_s = -1 \quad : \quad |\downarrow^A, \downarrow^B\rangle, \quad (275)$$

よって m_s が最大 (+1) と最小 (-1) の状態は

$$|1, +1\rangle = |\uparrow^A, \uparrow^B\rangle, \quad \text{式 (267) に対応} \quad (276)$$

$$|1, -1\rangle = |\downarrow^A, \downarrow^B\rangle \quad (277)$$

$m_s = 0$ の状態を得るには、

$$\hat{j}_- |j, m\rangle = \sqrt{(j+m)(j-m+1)} |j, m-1\rangle \quad (278)$$

の関係を使う。スピンの消滅演算子は $\hat{s}_- = \hat{s}_-^A + \hat{s}_-^B$ 。 $|1, +1\rangle$ に消滅演算子を作用させると、

$$\hat{s}_- |1, +1\rangle = \sqrt{(1+1)(1-1+1)} |1, 0\rangle = \sqrt{2} |1, 0\rangle \quad (279)$$

一方それぞれのスピンを用いて表現すると

$$\begin{aligned} \hat{s}_- |1, +1\rangle &= (\hat{s}_-^A + \hat{s}_-^B) |\uparrow^A, \uparrow^B\rangle \\ &= \hat{s}_-^A |\uparrow^A\rangle \otimes |\uparrow^B\rangle + |\uparrow^A\rangle \otimes \hat{s}_-^B |\uparrow^B\rangle \\ &= |\downarrow^A, \uparrow^B\rangle + |\uparrow^A, \downarrow^B\rangle \end{aligned}$$

より

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\downarrow^A, \uparrow^B\rangle + |\uparrow^A, \downarrow^B\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} |\downarrow^A, \uparrow^B\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow^A, \downarrow^B\rangle \quad (280)$$

となる。この計算で得られたクレプシュ-ゴルダン係数は、式 (264) と比較して

$$C_{1/2, -1/2, 1/2, +1/2}^{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad C_{1/2, +1/2, 1/2, -1/2}^{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (281)$$

である。状態 $|0, 0\rangle$ は、 $|1, 0\rangle$ に直交し、 $|\downarrow^A, \uparrow^B\rangle$ と $|\uparrow^A, \downarrow^B\rangle$ の線形結合で書かれる状態なので、

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow^A, \downarrow^B\rangle - |\downarrow^A, \uparrow^B\rangle) \quad (282)$$

とできる。まとめると、

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow^A, \downarrow^B\rangle - |\downarrow^A, \uparrow^B\rangle) \quad (283)$$

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\downarrow^A, \uparrow^B\rangle + |\uparrow^A, \downarrow^B\rangle) \quad (284)$$

$$|1, +1\rangle = |\uparrow^A, \uparrow^B\rangle, \quad |1, -1\rangle = |\downarrow^A, \downarrow^B\rangle, \quad (285)$$

スピン 0 の状態はスピン A と B の**入れ替えに対して反対称** (符号が反転する)

$$|0, 0\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|\downarrow^A, \uparrow^B\rangle - |\uparrow^A, \downarrow^B\rangle) = -\frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow^A, \downarrow^B\rangle - |\downarrow^A, \uparrow^B\rangle) = -|0, 0\rangle$$

スピン 1 の状態は**入れ替えに対して対称** (符号が変わらない)。

応用：スピン間相互作用によるエネルギー

$$\hat{H} = -J \hat{\mathbf{s}}^A \cdot \hat{\mathbf{s}}^B \quad (286)$$

定義を利用して

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{s}}^2 &= (\hat{\mathbf{s}}^A + \hat{\mathbf{s}}^B)^2 = (\hat{\mathbf{s}}^A)^2 + (\hat{\mathbf{s}}^B)^2 + 2\hat{\mathbf{s}}^A \cdot \hat{\mathbf{s}}^B \\ \hat{\mathbf{s}}^A \cdot \hat{\mathbf{s}}^B &= \frac{\hat{\mathbf{s}}^2 - (\hat{\mathbf{s}}^A)^2 - (\hat{\mathbf{s}}^B)^2}{2} \end{aligned}$$

と書けるので、

$$\begin{aligned} \hat{H} |0, 0\rangle &= -J \frac{\hat{\mathbf{s}}^2 - (\hat{\mathbf{s}}^A)^2 - (\hat{\mathbf{s}}^B)^2}{2} |0, 0\rangle \\ &= -J \frac{0(0+1) - 1/2(1/2+1) - 1/2(1/2+1)}{2} |0, 0\rangle \\ &= \frac{3J}{4} |0, 0\rangle \\ \hat{H} |1, m_s\rangle &= -J \frac{1(1+1) - 1/2(1/2+1) - 1/2(1/2+1)}{2} |1, m_s\rangle \\ &= -\frac{J}{4} |1, m_s\rangle \end{aligned}$$

となり、スピン 0 と 1 でエネルギーが異なる。 $J > 0$ の場合、スピンの揃った状態の方がエネルギーが低い。スピン 1 の状態は第 3 成分 m_s の値に依らずに同じ固有値を持つ。

8 摂動論

8.1 目標

これまでに扱った量子力学の問題：解析的に**解ける問題**

ポテンシャル $\hat{V} \rightarrow$ 固有状態 $|n\rangle$ 、固有エネルギー E_n の**式**が得られる

調和振動子、井戸型ポテンシャル、水素原子、など。解ける問題はごく一部で、一般の問題は

- 数値計算で固有状態、固有エネルギーを求める
- 近似法を使う（摂動論、変分法、WKB 近似など）

のどちらかで解く。ここでは近似法のうち、**時間に依存しない摂動論**を扱う。

- 縮退がない場合：形式論 (§8.2, §8.3)、例（調和振動子 §8.4）
- 縮退がある場合：形式論 (§8.5)、例（シュタルク効果 §8.6）

8.2 摂動論（縮退がない場合）

非摂動ハミルトニアン $\hat{H}_0$ と**摂動項** $\lambda\hat{V}$ の和の $\hat{H}$ を考える。

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V} \quad (287)$$

λ は $\hat{V}$ のべきを数えるための実定数、計算の最後に $\lambda = 1$ とおく。シュレディンガー方程式は

$$\hat{H}|n\rangle = (\hat{H}_0 + \lambda\hat{V})|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (288)$$

$$|n\rangle : \text{厳密な固有状態} \quad E_n : \text{厳密な固有エネルギー（直接計算できない）} \quad (289)$$

n は 1 次元調和振動子の数演算子の固有値のような、固有状態を指定するラベル。

λ の値を変えるとハミルトニアンが変わるので E_n と $|n\rangle$ は λ に**依存**する。

非摂動ハミルトニアン $\hat{H}_0$ ：解けるもの ($|n\rangle_0 = |\phi_n^{(0)}\rangle$ と書くことが多い)

$$\hat{H}_0|n\rangle_0 = E_n^{(0)}|n\rangle_0 \quad (290)$$

$E_n^{(0)}$ 、 $|n\rangle_0$ は**既知**とする。縮退がないという仮定から、 $E_n^{(0)} \neq E_m^{(0)}$ ($n \neq m$) である。異なる固有エネルギーを持つ固有状態は直交するので、状態を規格化すると

$${}_0\langle m|n\rangle_0 = \delta_{mn} \quad (291)$$

となる。固有状態の完全性

$$\sum_m |m\rangle_0 {}_0\langle m| = \hat{1} \quad (292)$$

より、任意の状態 $|\phi\rangle$ は $|m\rangle_0$ の線形結合で書ける：

$$|\phi\rangle = \sum_m |m\rangle_0 {}_0\langle m|\phi\rangle = \sum_m c_m |m\rangle_0, \quad c_m \equiv {}_0\langle m|\phi\rangle \quad (293)$$

$\lambda = 0$ のとき、式 (288) の解は

$$|n\rangle = |n\rangle_0 \quad (\lambda = 0) \quad (294)$$

$$E_n = E_n^{(0)} \quad (\lambda = 0) \quad (295)$$

である。 $\lambda \neq 0$ のときの解を λ でべき級数展開すれば

$$|n\rangle = |n\rangle_0 + \lambda |n\rangle_1 + \lambda^2 |n\rangle_2 + \cdots \quad (296)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots \quad (297)$$

となる。以下、

$$|n\rangle_i : i \text{ 次の摂動での固有関数のずれ} \quad (298)$$

$$E_n^{(i)} : i \text{ 次の摂動での固有エネルギーのずれ} \quad (299)$$

を非摂動ハミルトニアン $\hat{H}_0$ の解を用いて計算する。コメント：

- 厳密解 $|n\rangle$ 、 E_n を知るには無限個 ($i = 1, \dots, \infty$) の $|n\rangle_i$ 、 $E_n^{(i)}$ が必要（つまり不可能）
- 現実には最初の何項かで計算を打ち切る（つまり近似）
- 近似が有効なのは $\hat{H}_0$ に対して**摂動部分 $\hat{V}$ が小さい**場合。

8.3 摂動による固有エネルギーと固有状態の変化

シュレディンガー方程式 (288) にべき展開を代入する。左辺は

$$\begin{aligned} \hat{H} |n\rangle &= (\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) (|n\rangle_0 + \lambda |n\rangle_1 + \lambda^2 |n\rangle_2 + \cdots) \\ &= \hat{H}_0 |n\rangle_0 + \lambda (\hat{V} |n\rangle_0 + \hat{H}_0 |n\rangle_1) + \lambda^2 (\hat{V} |n\rangle_1 + \hat{H}_0 |n\rangle_2) + \cdots \end{aligned}$$

右辺は

$$\begin{aligned} E_n |n\rangle &= (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots) (|n\rangle_0 + \lambda |n\rangle_1 + \lambda^2 |n\rangle_2 + \cdots) \\ &= E_n^{(0)} |n\rangle_0 + \lambda (E_n^{(1)} |n\rangle_0 + E_n^{(0)} |n\rangle_1) + \lambda^2 (E_n^{(2)} |n\rangle_0 + E_n^{(1)} |n\rangle_1 + E_n^{(0)} |n\rangle_2) + \cdots \end{aligned}$$

なので、 λ の各べきの係数を比較すると

$$\hat{H}_0 |n\rangle_0 = E_n^{(0)} |n\rangle_0 \quad (300)$$

$$\hat{V} |n\rangle_0 + \hat{H}_0 |n\rangle_1 = E_n^{(1)} |n\rangle_0 + E_n^{(0)} |n\rangle_1 \quad (301)$$

$$\hat{V} |n\rangle_1 + \hat{H}_0 |n\rangle_2 = E_n^{(2)} |n\rangle_0 + E_n^{(1)} |n\rangle_1 + E_n^{(0)} |n\rangle_2 \quad (302)$$

などが得られる。式 (300) は非摂動ハミルトニアンシュレディンガー方程式 (290) で自動的に満たされている。式 (301)、式 (302) でそれぞれ $|n\rangle_1$ 、 $|n\rangle_2$ を左辺にまとめると

$$(E_n^{(0)} - \hat{H}_0) |n\rangle_1 = (\hat{V} - E_n^{(1)}) |n\rangle_0 \quad (303)$$

$$(E_n^{(0)} - \hat{H}_0) |n\rangle_2 = (\hat{V} - E_n^{(1)}) |n\rangle_1 - E_n^{(2)} |n\rangle_0 \quad (304)$$

式 (303) に左から ${}_0\langle m|$ をかける

$$\begin{aligned} {}_0\langle m| (E_n^{(0)} - \hat{H}_0) |n\rangle_1 &= {}_0\langle m| (\hat{V} - E_n^{(1)}) |n\rangle_0 \\ E_n^{(0)} {}_0\langle m|n\rangle_1 - {}_0\langle m| \hat{H}_0 |n\rangle_1 &= {}_0\langle m| \hat{V} |n\rangle_0 - E_n^{(1)} {}_0\langle m|n\rangle_0 \\ E_n^{(0)} {}_0\langle m|n\rangle_1 - {}_0\langle m| E_m^{(0)} |n\rangle_1 &= {}_0\langle m| \hat{V} |n\rangle_0 - E_n^{(1)} \delta_{mn} \\ (E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) {}_0\langle m|n\rangle_1 &= {}_0\langle m| \hat{V} |n\rangle_0 - E_n^{(1)} \delta_{mn} \end{aligned} \quad (305)$$

ここで非摂動ハミルトニアンのシュレディンガー方程式 $\hat{H}_0 |m\rangle_0 = E_m^{(0)} |m\rangle_0$ と、 $\hat{H}_0$ がエルミートであることとエネルギー固有値が実であることより

$$\begin{aligned} {}_0\langle m| \hat{H}_0 &= \left(\hat{H}_0^\dagger |m\rangle_0 \right)^\dagger \\ &= \left(\hat{H}_0 |m\rangle_0 \right)^\dagger \\ &= \left(E_m^{(0)} |m\rangle_0 \right)^\dagger \\ &= (E_m^{(0)})^* {}_0\langle m| \\ &= E_m^{(0)} {}_0\langle m| \end{aligned}$$

を用いた。

$E_n^{(1)}$ の決定： $m = n$ のとき、 $E_n^{(0)} - E_m^{(0)} = 0$ で $\delta_{mn} = 1$ なので、式 (305) は

$$\begin{aligned} 0 &= {}_0\langle n| \hat{V} |n\rangle_0 - E_n^{(1)} \\ E_n^{(1)} &= {}_0\langle n| \hat{V} |n\rangle_0 \end{aligned} \quad (306)$$

となる。これが 1 次の摂動の公式である。摂動を 1 次で打ち切ったとすると、固有エネルギーは、 $\lambda = 1$ として

$$\begin{aligned} E_n &\approx E_n^{(0)} + E_n^{(1)} \\ &= {}_0\langle n| \hat{H}_0 |n\rangle_0 + {}_0\langle n| \hat{V} |n\rangle_0 \\ &= {}_0\langle n| \hat{H} |n\rangle_0 \end{aligned} \quad (307)$$

と**非摂動固有状態によるハミルトニアンの行列要素**で近似される。 $|n\rangle_0$ は $\hat{H}$ の固有状態でないことに注意。

$|n\rangle_1$ の決定：1 次の摂動による固有状態のずれ $|n\rangle_1$ は、式 (293) のように展開できるので、

$$|n\rangle_1 = \sum_m c_{mn} |m\rangle_0, \quad c_{mn} \equiv {}_0\langle m|n\rangle_1 \quad (308)$$

となる (c_{mn} を c_m と表記する場合もあるが、 $|n\rangle_1$ を展開したときの $|m\rangle_0$ の係数なので厳密には m, n 両方必要)。ここで $m \neq n$ の場合の係数は式 (305) より

$$(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) {}_0\langle m|n\rangle_1 = {}_0\langle m|\hat{V}|n\rangle_0 \quad (m \neq n)$$

$$c_{mn} = \frac{{}_0\langle m|\hat{V}|n\rangle_0}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (m \neq n)$$

と計算できる。縮退がないという仮定で $E_n^{(0)} - E_m^{(0)} \neq 0$ となっていることに注意。 $m = n$ の場合の係数 $c_{nn} = {}_0\langle n|n\rangle_1$ は式 (305) では決定できないのでそのまま残すと、式 (308) より

$$|n\rangle_1 = \sum_{m \neq n} \frac{{}_0\langle m|\hat{V}|n\rangle_0}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m\rangle_0 + c_{nn} |n\rangle_0 \quad (309)$$

となる (${}_0\langle m|\hat{V}|n\rangle_0$ は行列ではなく数であることに注意)。ここで m は n 以外の全ての可能な値について和をとる。 c_{nn} は状態の規格化で決定できるが、以下の計算には影響しないのでこのままにする。 m の和は一般には無限和になるが、実際には行列要素 ${}_0\langle m|\hat{V}|n\rangle_0$ が有限個の m を除いて 0 になり有限で済む場合もある。

摂動を 1 次で打ち切ったとすると、固有状態は、 $\lambda = 1$ として

$$|n\rangle \approx |n\rangle_0 + |n\rangle_1$$

$$= |n\rangle_0 + \sum_{m \neq n} \frac{{}_0\langle m|\hat{V}|n\rangle_0}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m\rangle_0 + c_{nn} |n\rangle_0$$

$$= (1 + c_{nn}) |n\rangle_0 + \sum_{m \neq n} \frac{{}_0\langle m|\hat{V}|n\rangle_0}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m\rangle_0$$

摂動項 $\hat{V}$ の効果で 0 次の状態 $|n\rangle_0$ に他の状態 $|m\rangle_0$ ($m \neq n$) が混ざる。行列要素 ${}_0\langle m|\hat{V}|n\rangle_0$ が大きく、エネルギー差 $|E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|$ が小さい状態ほど混ざり具合が大きい。

$E_n^{(2)}$ の決定：式 (304) に左から ${}_0\langle m|$ をかける

$${}_0\langle m|(E_n^{(0)} - \hat{H}_0)|n\rangle_2 = {}_0\langle m|(\hat{V} - E_n^{(1)})|n\rangle_1 - E_n^{(2)} {}_0\langle m|n\rangle_0$$

$$(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) {}_0\langle m|n\rangle_2 = {}_0\langle m|(\hat{V} - E_n^{(1)})|n\rangle_1 - E_n^{(2)} \delta_{mn} \quad (310)$$

$m = n$ のとき、左辺は 0 となり、残りは $|n\rangle_1$ で表現できるので

$$\begin{aligned}
E_n^{(2)} &= {}_0\langle n | (\hat{V} - E_n^{(1)}) | n \rangle_1 \\
&= {}_0\langle n | \hat{V} | n \rangle_1 - E_n^{(1)} \underbrace{{}_0\langle n | n \rangle_1}_{=c_{nn}} \\
&= {}_0\langle n | \hat{V} \left(\sum_{m \neq n} \frac{{}_0\langle m | \hat{V} | n \rangle_0}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} | m \rangle_0 + c_{nn} | n \rangle_0 \right) - E_n^{(1)} c_{nn} \\
&= \sum_{m \neq n} \frac{{}_0\langle n | \hat{V} | m \rangle_0 {}_0\langle m | \hat{V} | n \rangle_0}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + c_{nn} \underbrace{{}_0\langle n | \hat{V} | n \rangle_0}_{=E_n^{(1)}} - c_{nn} E_n^{(1)} \\
&= \sum_{m \neq n} \frac{|{}_0\langle n | \hat{V} | m \rangle_0|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}
\end{aligned} \tag{311}$$

を得る。最後の変形では $\hat{V}$ がエルミートであることを使った（演習問題参照）。これが 2 次の摂動の公式である。 $E_n^{(1)} \propto \hat{V}$ 、 $E_n^{(2)} \propto \hat{V}^2$ となっていることに注意。

式 (311) 分子は「状態 $|n\rangle_0$ が $\hat{V}$ で $|m\rangle_0$ に遷移して、また戻ってくる」と解釈できる。行列要素が大きくエネルギー差 $|E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|$ が小さい状態 $|m\rangle_0$ ほど 2 次のエネルギーの摂動に寄与する。場の量子論のループ積分に対応する。

n が基底状態の場合、 $E_n^{(0)} < E_m^{(0)}$ が成り立つので $E_n^{(0)} - E_m^{(0)} < 0$ 。分子は非負であるので、

$$E_n^{(2)} \leq 0 \quad (\text{基底状態の場合}) \tag{312}$$

つまり**基底状態のエネルギーの 2 次の摂動は必ず 0 か負**であると言える。

摂動公式まとめ

エネルギーの 1 次の摂動：非摂動固有状態 $|n\rangle_0$ での摂動項 $\hat{V}$ の固有値

$$E_n^{(1)} = {}_0\langle n | \hat{V} | n \rangle_0 \tag{313}$$

$$E_n \approx {}_0\langle n | \hat{H}_0 | n \rangle_0 + {}_0\langle n | \hat{V} | n \rangle_0 = {}_0\langle n | \hat{H} | n \rangle_0 \tag{314}$$

状態（波動関数）の 1 次の摂動：摂動項 $\hat{V}$ により $|n\rangle_0$ 以外の状態が混ざる

$$|n\rangle_1 = \sum_{m \neq n} \frac{{}_0\langle m | \hat{V} | n \rangle_0}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} | m \rangle_0 + c_{nn} | n \rangle_0 \tag{315}$$

エネルギーの 2 次の摂動：基底状態に対して必ず 0 か負

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|{}_0\langle n | \hat{V} | m \rangle_0|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{316}$$

8.4 調和振動子と摂動

1次元調和振動子の $\hat{H}_0$ と摂動項 $\hat{V}$ (これは $\hat{H}$ が解ける問題)

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (317)$$

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2, \quad \hat{V} = \frac{1}{2}\varepsilon m\omega^2\hat{x}^2 \quad (318)$$

ε は摂動の次数を数えるパラメーター。 $\hat{H}_0$ の固有状態と固有エネルギー

$$\hat{H}_0 |n\rangle_0 = E_n^{(0)} |n\rangle_0 \quad (319)$$

$$E_n^{(0)} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (320)$$

$|n\rangle_0$ は §2 で $|n\rangle$ と表記していたもの。**厳密解** (摂動でなく求める解) は

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m(1 + \varepsilon)\omega^2\hat{x}^2 \\ &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\tilde{\omega}^2\hat{x}^2, \quad \tilde{\omega} = \sqrt{(1 + \varepsilon)}\omega \end{aligned} \quad (321)$$

より、

$$\begin{aligned} E_n &= \hbar\tilde{\omega} \left(n + \frac{1}{2}\right) \\ &= \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) (1 + \varepsilon)^{1/2} \\ &= \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) \left(1 + \frac{\varepsilon}{2} - \frac{\varepsilon^2}{8} + \dots\right) \end{aligned} \quad (322)$$

基底状態 ($n = 0$) のエネルギーは

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{4}\varepsilon - \frac{\hbar\omega}{16}\varepsilon^2 + \dots \quad (323)$$

摂動計算で ε 、 ε^2 の項が再現されることを確認する。

摂動計算：生成消滅演算子 $\hat{a}$ 、 $\hat{a}^\dagger$ を使って摂動項を表現

$$\begin{aligned} \hat{V} &= \frac{1}{2}\varepsilon m\omega^2\hat{x}^2 \\ &= \frac{1}{2}\varepsilon m\omega^2 \frac{\hbar}{2m\omega} (\hat{a}^2 + 2\hat{n} + 1 + (\hat{a}^\dagger)^2) \\ &= \frac{1}{4}\hbar\omega\varepsilon (\hat{a}^2 + 2\hat{n} + 1 + (\hat{a}^\dagger)^2) \end{aligned}$$

また、

$$\begin{aligned} \hat{a}^2 |n\rangle_0 &= \hat{a}\sqrt{n} |n-1\rangle_0 \\ &= \sqrt{n(n-1)} |n-2\rangle_0 \\ (\hat{a}^\dagger)^2 |n\rangle_0 &= \hat{a}^\dagger\sqrt{n+1} |n+1\rangle_0 \\ &= \sqrt{(n+1)(n+2)} |n+2\rangle_0 \end{aligned}$$

より、 ${}_0\langle \ell | n \rangle_0 = \delta_{\ell n}$ に注意)

$${}_0\langle \ell | \hat{V} | n \rangle_0 = \frac{1}{4} \hbar \omega \varepsilon \left[\sqrt{n(n-1)} \delta_{\ell, n-2} + (2n+1) \delta_{\ell, n} + \sqrt{(n+1)(n+2)} \delta_{\ell, n+2} \right]$$

である。基底状態 $n = 0$ の場合、 $n - 2 = -2$ は負なので第 1 項は消え、

$${}_0\langle \ell | \hat{V} | 0 \rangle_0 = \frac{1}{4} \hbar \omega \varepsilon \left[\delta_{\ell, 0} + \sqrt{2} \delta_{\ell, 2} \right]$$

となる。つまり $\ell = 0$ と $\ell = 2$ 以外の行列要素は 0 である。エネルギーの 1 次の摂動は

$$E_0^{(1)} = {}_0\langle 0 | \hat{V} | 0 \rangle_0 = \frac{1}{4} \hbar \omega \varepsilon \left[\delta_{0,0} + \sqrt{2} \delta_{0,2} \right] = \frac{1}{4} \hbar \omega \varepsilon$$

エネルギーの 2 次の摂動は

$$\begin{aligned} E_0^{(2)} &= \sum_{m \neq 0} \frac{{}_0\langle 0 | \hat{V} | m \rangle_0 {}_0\langle m | \hat{V} | 0 \rangle_0}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}} \\ &= \frac{{}_0\langle 0 | \hat{V} | 2 \rangle_0 {}_0\langle 2 | \hat{V} | 0 \rangle_0}{E_0^{(0)} - E_2^{(0)}} \\ &= \frac{\frac{\sqrt{2}}{4} \hbar \omega \varepsilon \frac{\sqrt{2}}{4} \hbar \omega \varepsilon}{\frac{\hbar \omega}{2} - \frac{5\hbar \omega}{2}} \\ &= \varepsilon^2 \hbar \omega \frac{16}{4} \frac{2}{-2} \\ &= -\frac{1}{16} \varepsilon^2 \hbar \omega \end{aligned}$$

$\hbar \omega > 0$ より、 $E_0^{(2)} < 0$ となっている（基底状態の 2 次の摂動は 0 または負）。

摂動論で計算した基底状態のエネルギーは

$$\begin{aligned} E_0 &= E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} + \dots \\ &= \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{4} \varepsilon - \frac{\hbar \omega}{16} \varepsilon^2 + \dots \end{aligned} \tag{324}$$

となり、厳密解の展開 (323) と一致する。

8.5 摂動論（縮退がある場合）

問題設定：非摂動ハミルトニアンに縮退がある（同じ $E_n^{(0)}$ を持つ固有状態が N 個存在する）

$$\hat{H}_0 |n, \alpha\rangle_0 = E_n^{(0)} |n, \alpha\rangle_0, \quad \alpha = 1, 2, \dots, N \tag{325}$$

例) 水素原子の場合、 n が主量子数、 α が磁気量子数 m ($|m| \leq \ell$) と角運動量 ℓ ($0 \leq \ell < n$) の両方、 $N = n^2$ 、厳密には N に添字 n をつける (N_n : n 番目の状態の縮退度)。規格直交条件は

$${}_0\langle m, \alpha | n, \beta \rangle_0 = \delta_{n,m} \delta_{\alpha,\beta} \quad (326)$$

n, α **両方の量子数が一致した場合のみ 1** で、他は直交していることを表している。特に、同じ固有エネルギー $E_n^{(0)}$ を持つ状態も量子数 α (例えば角運動量) が異なると直交する:

$${}_0\langle n, \alpha | n, \beta \rangle_0 = \delta_{\alpha,\beta} \quad (327)$$

固有値 $E_n^{(0)}$ を持つ一般の状態 $|n\rangle_0$ は $|n, \alpha\rangle_0$ の線形結合

$$|n\rangle_0 = \sum_{\alpha=1}^N c_\alpha |n, \alpha\rangle_0 \quad (328)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 |n\rangle_0 &= \sum_{\alpha=1}^N c_\alpha \hat{H}_0 |n, \alpha\rangle_0 \\ &= E_n^{(0)} |n\rangle_0 \end{aligned} \quad (329)$$

摂動入りのハミルトニアンでは縮退が解けうる (α ごとに異なるエネルギーになりうる)

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (330)$$

$$\hat{H} |n, \alpha\rangle = E_{n,\alpha} |n, \alpha\rangle \quad (331)$$

$\lambda = 0$ の解

$$|n, \alpha\rangle = |n\rangle_0 = \sum_{\beta=1}^N c_\beta |n, \beta\rangle_0 \quad (\lambda = 0) \quad (332)$$

$$E_{n,\alpha} = E_n^{(0)} \quad (\lambda = 0) \quad (333)$$

注) $\lambda = 0$ では縮退するので右辺は α に依存しない、和をとる添字 β はなんでも良いので、左辺で既に使われている α と別の記号を用いる。もともと N 個の状態の線形結合をとるので、厳密には N 種類の $|n\rangle_0$ があり、それを指定する別の添字を $|n\rangle_0$ と c_β につける必要があるが、ここでは N 個ある $|n\rangle_0$ のうち一つに注目して話を進める。

厳密解の λ によるべき級数展開 ($E_{n,\alpha}^{(1)}$ 、 $|n, \alpha\rangle_1$ は未知)

$$|n, \alpha\rangle = \sum_{\beta=1}^N c_\beta |n, \beta\rangle_0 + \lambda |n, \alpha\rangle_1 + \cdots \quad (334)$$

$$E_{n,\alpha} = E_n^{(0)} + \lambda E_{n,\alpha}^{(1)} + \cdots \quad (335)$$

シュレディンガー方程式に展開を代入して、 λ^1 の係数より (式 (303) に対応)

$$\sum_{\beta=1}^N c_\beta \hat{V} |n, \beta\rangle_0 + \hat{H}_0 |n, \alpha\rangle_1 = E_{n,\alpha}^{(1)} \sum_{\beta=1}^N c_\beta |n, \beta\rangle_0 + E_n^{(0)} |n, \alpha\rangle_1 \quad (336)$$

を得る。左から ${}_0\langle n, \gamma |$ (n は同じ、 $\gamma \neq \alpha$) をかけると、

$$\begin{aligned} {}_0\langle n, \gamma | \hat{H}_0 | n, \alpha \rangle_1 &= {}_0\langle n, \gamma | E_n^{(0)} | n, \alpha \rangle_1 \\ &= E_n^{(0)} {}_0\langle n, \gamma | n, \alpha \rangle_1 \end{aligned} \quad (337)$$

より右辺第2項とキャンセルするので、式(336)は

$$\begin{aligned} \sum_{\beta=1}^N c_\beta {}_0\langle n, \gamma | \hat{V} | n, \beta \rangle_0 &= E_{n,\alpha}^{(1)} \sum_{\beta=1}^N c_\beta \underbrace{{}_0\langle n, \gamma | n, \beta \rangle_0}_{\delta_{\gamma,\beta}} \\ \sum_{\beta=1}^N {}_0\langle n, \gamma | \hat{V} | n, \beta \rangle_0 c_\beta &= E_{n,\alpha}^{(1)} c_\gamma \end{aligned} \quad (338)$$

となる。縮退がない場合の ${}_0\langle n | \hat{V} | n \rangle_0 = E_n^{(1)}$ に対応。式(338)は行列で書くと

$$\begin{pmatrix} {}_0\langle n, 1 | \hat{V} | n, 1 \rangle_0 & {}_0\langle n, 1 | \hat{V} | n, 2 \rangle_0 & \cdots & {}_0\langle n, 1 | \hat{V} | n, N \rangle_0 \\ {}_0\langle n, 2 | \hat{V} | n, 1 \rangle_0 & {}_0\langle n, 2 | \hat{V} | n, 2 \rangle_0 & \cdots & {}_0\langle n, 2 | \hat{V} | n, N \rangle_0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ {}_0\langle n, N | \hat{V} | n, 1 \rangle_0 & {}_0\langle n, N | \hat{V} | n, 2 \rangle_0 & \cdots & {}_0\langle n, N | \hat{V} | n, N \rangle_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} = E_{n,\alpha}^{(1)} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix}$$

とあらわせる。行列が既知（摂動項と非摂動固有状態で計算できる）で、 $E_{n,\alpha}^{(1)}$ と $\{c_1, c_2, \dots, c_N\}$ が未知、つまり**行列の固有値問題**。行列の固有値が N 個の $E_{n,\alpha}^{(1)}$ （1次の摂動のエネルギー）を与え、固有値 α ごとに固有ベクトルの成分 c_γ が決まる。

8.6 シュタルク効果

水素原子を一様な z 方向正の向きで強さ E の電場 ($\mathbf{E} = (0, 0, E)$) の中に置く（スピンは考えない）。電荷は $Q = -e$ ($e > 0$)、スカラーポテンシャルは $\phi(\mathbf{r}) = -Ez$ なので、ハミルトニアンは

$$\hat{H}_{\text{電場中の水素原子}} = \underbrace{\hat{H}_{\text{水素原子}}}_{\hat{H}_0} + \underbrace{eE\hat{z}}_{\hat{V}} \quad (339)$$

電場がないとき ($E = 0$) の固有関数と固有エネルギーは

$$\hat{H}_{\text{水素原子}} |n, \ell, m\rangle_0 = E_n^{(0)} |n, \ell, m\rangle_0 \quad (340)$$

固有エネルギーは主量子数 n にのみ依存するので、縮退した状態を指定するラベルは $\alpha = \{\ell, m\}$ 。ゼーマン効果（磁場）の場合と異なり、 $|n, \ell, m\rangle_0$ は演算子 $\hat{z}$ の固有状態ではない $\Rightarrow$ 摂動で扱う。

$n = 2$ では $2s : |2, 0, 0\rangle_0$ と $2p : |2, 1, 1\rangle_0, |2, 1, 0\rangle_0, |2, 1, -1\rangle_0$ の4つの状態が縮退。行列要素は (m が同じでパリティが異なる状態間のみ遷移可能、演習問題参照)

$${}_0\langle 2, 0, 0 | \hat{V} | 2, 1, 0 \rangle_0 = {}_0\langle 2, 1, 0 | \hat{V} | 2, 0, 0 \rangle_0 = -3eEa_B, \quad \text{それ以外} = 0 \quad (341)$$

$a_B = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/(m_e e^2)$ はボーア半径。関連する行列要素が全て 0 なので状態 $|2, 1, 1\rangle_0$ 、 $|2, 1, -1\rangle_0$ は 1 次の摂動でエネルギーが変化しない、つまり

$$E_{2,\{\ell,m\}}^{(1)} = 0 \quad (m = \pm 1)$$

$|2, 0, 0\rangle$ と $|2, 1, 0\rangle$ は 1 次の摂動で縮退が解ける。この 2 成分に対する公式 (338) は

$$\begin{pmatrix} {}_0\langle 2, 0, 0 | \hat{V} | 2, 0, 0 \rangle_0 & {}_0\langle 2, 0, 0 | \hat{V} | 2, 1, 0 \rangle_0 \\ {}_0\langle 2, 1, 0 | \hat{V} | 2, 0, 0 \rangle_0 & {}_0\langle 2, 1, 0 | \hat{V} | 2, 1, 0 \rangle_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix} = E_{2,\alpha}^{(1)} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 0 & -3eEa_B \\ -3eEa_B & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix} = E_{2,\alpha}^{(1)} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix}$$

(c_ℓ は $|2, \ell, 0\rangle_0$ の係数) この行列の固有値は

$$0 = \det \left[\begin{pmatrix} 0 & -3eEa_B \\ -3eEa_B & 0 \end{pmatrix} - \lambda \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right]$$

$$0 = \det \begin{pmatrix} -\lambda & -3eEa_B \\ -3eEa_B & -\lambda \end{pmatrix}$$

$$0 = \lambda^2 - (3eEa_B)^2$$

より $\lambda = \pm 3eEa_B$ と求められる。固有値 $+3eEa_B$ を与える状態を $|2, +\rangle$ 、 $-3eEa_B$ を与える状態を $|2, -\rangle$ とすると、それぞれの固有ベクトルの成分 $\{c_0^\pm, c_1^\pm\}$ を計算して規格化することで

$$|2, +\rangle = c_0^+ |2, 0, 0\rangle_0 + c_1^+ |2, 1, 0\rangle_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} |2, 0, 0\rangle_0 - \frac{1}{\sqrt{2}} |2, 1, 0\rangle_0$$

$$|2, -\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |2, 0, 0\rangle_0 + \frac{1}{\sqrt{2}} |2, 1, 0\rangle_0$$

となり、1 次の摂動でのエネルギーは以下ようになる (図 11)。

$$E_{2,\ell,m} = \begin{cases} E_2^{(0)} + 3eEa_B & |2, +\rangle \\ E_2^{(0)} & |2, 1, 1\rangle, |2, 1, -1\rangle \\ E_2^{(0)} - 3eEa_B & |2, -\rangle \end{cases}, \quad E_2^{(0)} = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{4} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_B} \frac{1}{4} \quad (342)$$

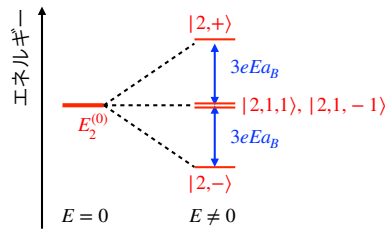


図 11: 水素原子の $n = 2$ 状態に対するシュタルク効果の模式図。

量子力学IIのまとめ

- ブラケットの導入 (§1)

- 状態を表す記法 $|\psi\rangle$ 、状態の集合はベクトル空間を作る

- 調和振動子の代数的方法 (§2)

- 生成消滅演算子と交換関係を用いて固有エネルギーや波動関数が計算できる

- 中心力のシュレディンガー方程式 (§3)、応用：水素原子 (§4)

- 中心力の場合、極座標の動径変数 r と角度変数 θ, ϕ が分離 (回転対称性)
- 角度方向の解は球面調和関数 $Y_\ell^m(\theta, \phi)$ 、角運動量演算子 $\hat{\mathbf{L}}$ の固有値は量子化される

$$\hat{\mathbf{L}}^2 Y_\ell^m(\theta, \phi) = \ell(\ell+1)\hbar^2 Y_\ell^m(\theta, \phi), \quad \ell: \text{非負整数、角運動量ベクトルの大きさ}$$

$$\hat{L}_z Y_\ell^m(\theta, \phi) = m\hbar Y_\ell^m(\theta, \phi), \quad m = 0, \pm 1, \dots, \pm \ell \quad \text{磁気量子数、ベクトルの方向}$$

- 動径方向のシュレディンガー方程式からエネルギー固有値が得られる ($2\ell+1$ 重縮退)
- 水素原子のエネルギー

$$E_n = -\frac{\mu c^2 \alpha^2}{2} \frac{1}{n^2} = -\frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (n = 1, 2, \dots)$$

- 角運動量の代数的方法 (§5)、応用：ゼーマン効果、ラーモア歳差運動 (§6)、合成 (§7)

- 角運動量演算子の固有値と固有状態は交換関係で計算できる
- スピン (整数または半整数の角運動量)：量子力学的粒子の内部自由度
- パウリ行列 ($\sigma_i^\dagger = \sigma_i, \text{Tr } \sigma_i = 0$)：スピン 1/2 の演算子は $\mathbf{S} = \hbar \boldsymbol{\sigma}/2$

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

- 荷電粒子の角運動量は電磁場と結合しエネルギーを生じる
- 角運動量 j^A と j^B を合成すると $j^A + j^B, j^A + j^B - 1, \dots, |j^A - j^B|$ の角運動量ができる

- 摂動論、応用：シュタルク効果 (§8)

- エネルギーの 1 次の摂動：非摂動固有状態 $|n\rangle_0$ での摂動項 $\hat{V}$ の固有値

$$E_n^{(1)} = {}_0\langle n | \hat{V} | n \rangle_0$$

$$E_n \approx {}_0\langle n | \hat{H}_0 | n \rangle_0 + {}_0\langle n | \hat{V} | n \rangle_0 = {}_0\langle n | \hat{H} | n \rangle_0$$

- エネルギーの 2 次の摂動：基底状態に対して必ず 0 か負

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{{}_0\langle n | \hat{V} | m \rangle_0^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

A 補足

A.1 位置演算子の固有状態と波動関数

式 (43) の位置演算子の固有状態 $|x\rangle$ と、ブラ・ケットと波動関数の対応 $\langle x|\psi\rangle = \psi(x, t)$ の説明。結論としては、 $\langle x|\psi\rangle = \psi(x, t)$ は定義であり、このように定義することで状態ベクトルから始めて座標表示の結果が導出できる。

まず、位置演算子の固有値方程式

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle$$

の $|x\rangle$ の意味は、演算子 $\hat{x}$ に対して固有値 x を持つ固有状態である。 $|x\rangle$ の具体形はわからないが、この式を満たす性質を持つ状態 $|x\rangle$ が存在すると考える。物理的な意味は以下のように与えられるが、脚注にあるように、位置の不定性が 0 になる極限をとった状態と考える必要がある。例えば固有値 x_0 を持つ状態 $|x_0\rangle$ の場合、固有値方程式は

$$\hat{x}|x_0\rangle = x_0|x_0\rangle$$

となる。状態 $|x_0\rangle$ で演算子 $\hat{x}$ の期待値（粒子の位置の期待値）を計算すると

$$\langle x\rangle = \frac{\langle x_0|\hat{x}|x_0\rangle}{\langle x_0|x_0\rangle} = \frac{\langle x_0|x_0|x_0\rangle}{\langle x_0|x_0\rangle} = \frac{x_0\langle x_0|x_0\rangle}{\langle x_0|x_0\rangle} = x_0$$

となる。つまり、粒子の位置が $x = x_0$ に局在した状態に対応する²。波動関数が $\langle x|\psi\rangle = \psi(x, t)$ で与えられることを認めて、状態 $|x_0\rangle$ の波動関数 $\psi_{x_0}(x, t)$ を求めると (x_0 は固定された定数、 x は座標を表す変数)

$$\psi_{x_0}(x, t) = \langle x|x_0\rangle = \delta(x - x_0) \quad \leftarrow (44)$$

となり、確かに $x = x_0$ に局在した波動関数をしている。

2次元ユークリッド（実ベクトル）空間のベクトル $\mathbf{r}$ は、直交座標では (x, y) で、極座標では (r, θ) で表される。どちらの座標を使っても、同じベクトル $\mathbf{r}$ を表現していることに変わりはなく、他の座標系を用いることも可能である。問題によって、使いやすい座標系を選んで計算して良い。座標系を選ぶことは、基底を選ぶことと等価である。式 (20) の基底 $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2\}$ は、実ベクトル空間の基底にもなっていて、任意のベクトル $\mathbf{r}$ は

$$\mathbf{r} = x\mathbf{e}_1 + y\mathbf{e}_2$$

²ただし分子分母の $\langle x_0|x_0\rangle$ は式 (44) から $\delta(0) \rightarrow \infty$ になることに注意。この発散は、物理的には不確定性関係より位置が 1 点に局在した状態は量子力学的に許されないこと、数学的には連続スペクトルを持つ波動関数が規格化できないことを表している。厳密には有限の不確定性を持った波束の極限と考える。

と展開できる。つまり、直交座標での表現 (x, y) は、ベクトル $\mathbf{r}$ を基底 $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2\}$ で展開したときの展開係数である。このとき、展開係数 (x, y) は（ユークリッド空間の）内積を用いて

$$x = \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{r}, \quad y = \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{r}$$

あるいはブラ・ケットで書いて

$$x = \langle \mathbf{e}_1 | \mathbf{r} \rangle, \quad y = \langle \mathbf{e}_2 | \mathbf{r} \rangle$$

と計算できる（ベクトル $\mathbf{r}$ を $|\mathbf{r}\rangle$ と表記）。

抽象的な状態ベクトル $|\psi\rangle$ と波動関数 $\psi(x, t)$ は、それぞれベクトルを $\mathbf{r}$ および (x, y) と表記することに対応する。

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &\leftrightarrow \mathbf{r} \\ \psi(x, t) &\leftrightarrow (x, y) \end{aligned}$$

波動関数がベクトル空間を作ること、 $|x\rangle$ がその基底になることを認めると、上と同様に任意の状態ベクトル $|\psi\rangle$ が基底 $\{|x\rangle\}$ で展開できて（式 (46)）、

$$|\psi\rangle = \int dx |x\rangle \langle x | \psi \rangle$$

となる。座標表示の波動関数 $\psi(x, t)$ は、この展開係数を用いて定義する：

$$\langle x | \psi \rangle = \psi(x, t)$$

つまり、座標表示の波動関数 $\psi(x, t)$ は、状態ベクトル $|\psi\rangle$ を基底 $\{|x\rangle\}$ で展開したときの展開係数である。同様に考えて、運動量表示の波動関数（別の基底によるベクトルの表現）が欲しければ $\{|p\rangle\}$ で展開すれば良いし、もっと別の基底を持ってきても良い。 $|\psi\rangle$ は基底によらずにベクトルをあらわしているのに対し、波動関数 $\psi(x, t)$ は座標基底を用いた $|\psi\rangle$ の具体的な表現である。このように定義すると、例えば式 (35) の内積が以下のように確認できる。

$$\langle \psi_a | \psi_b \rangle = \int dx \langle \psi_a | x \rangle \langle x | \psi_b \rangle = \int dx (\langle x | \psi_a \rangle)^* \langle x | \psi_b \rangle = \int dx \psi_a^*(x, t) \psi_b(x, t)$$

A.2 演算子の座標表示

演算子の座標表示 (43) の具体例と運動量演算子 $\hat{p}$ の座標基底 $|x\rangle$ への作用 (70)。

座標演算子 $\hat{x}$ と運動量演算子 $\hat{p}$ の状態 $|x\rangle$ への作用は

$$\begin{aligned}\hat{x}|x\rangle &= x|x\rangle, & \langle x|\hat{x} &= x\langle x| \\ \hat{p}|x\rangle &= i\hbar\frac{d}{dx}|x\rangle, & \langle x|\hat{p} &= -i\hbar\frac{d}{dx}\langle x|\end{aligned}$$

与えられる。これは式 (43) の例になっており、演算子 $\hat{x}, \hat{p}$ の座標表示 $x, -i\hbar d/dx$ は $|x\rangle$ ではなく $\langle x|$ に作用した際に得られる。 $|x\rangle$ が座標演算子 $\hat{x}$ の固有状態であり、 $\hat{x}$ がエルミートであることから、 $\hat{x}$ は $\langle x|$ に作用しても $|x\rangle$ に作用しても同じ x を与えるが、運動量演算子 $\hat{p}$ は $\langle x|$ に作用したときに符号が反転することに注意。直感的には $\hat{p} \rightarrow -i\hbar d/dx$ は座標表示の波動関数 $\phi(x)$ に対して作用させる際の置き換えであり、これはブラケットで書くと $\phi(x) = \langle x|\phi\rangle$ と表され、ここに $|x\rangle$ ではなく $\langle x|$ が入っているため、 $\hat{p}$ を $\langle x|$ に作用させた方と同じ演算になると理解できる。以下では運動量演算子 $\hat{p}$ の $|x\rangle, \langle x|$ への作用が上記で与えられることを確認する。より厳密には、運動量演算子から並行移動の演算子を作り、無限小変換を考えることで導くことができる（例えば 猪木慶治・川合光「量子力学 I」（講談社サイエンティフィク）p.189 参照）。

式 (44)、(45)、より、状態ベクトルの規格化と完全性は

$$\langle x|x'\rangle = \delta(x-x'), \quad \int dx |x\rangle \langle x| = 1$$

与えられる。交換関係 $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$ の行列要素を考えると³

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

ここで任意の関数 $f(x)$ に対し

$$\begin{aligned}\int dx f(x)x\frac{d}{dx}\delta(x) &= -\int dx \frac{d}{dx}[f(x)x]\delta(x) \quad \leftarrow (\text{部分積分、表面項は}\delta(x)\text{が消えるので}) \\ &= -\int dx \left[x\frac{df(x)}{dx} + f(x) \right] \delta(x) \\ &= -\int dx f(x)\delta(x) \quad \leftarrow \int xg(x)\delta(x)dx = 0\end{aligned}$$

³より厳密には以下の計算の式 (A1) は $\delta(x-x')$ に x の任意関数をかけた項を持ちうるが、この項は位相因子の選び方で状態ベクトルに吸収できるため、結果として式 (A1) の形を選ぶことができる。近藤慶一「量子力学講義 I」（共立出版）p.182 参照。

より

$$x \frac{d}{dx} \delta(x) = -\delta(x)$$

である。 $x \rightarrow x - x'$ と置き換えると、 $d(x - x') = dx$ より

$$\begin{aligned} (x - x') \frac{d}{dx} \delta(x - x') &= -\delta(x - x') \\ \frac{1}{x - x'} \delta(x - x') &= -\frac{d}{dx} \delta(x - x') \end{aligned}$$

となるので、

$$\langle x | \hat{p} | x' \rangle = -i\hbar \frac{d}{dx} \delta(x - x') \quad (\text{A1})$$

を得る。よって

$$\begin{aligned} \langle x | \hat{p} &= \int dx' \langle x | \hat{p} | x' \rangle \langle x' | \\ &= \int dx' \left[-i\hbar \frac{d}{dx} \delta(x - x') \right] \langle x' | \\ &= -i\hbar \frac{d}{dx} \int dx' \delta(x - x') \langle x' | \\ &= -i\hbar \frac{d}{dx} \langle x | \end{aligned} \quad (\text{A2})$$

また

$$\begin{aligned} \hat{p} | x \rangle &= \int dx' | x' \rangle \langle x' | \hat{p} | x \rangle \\ &= \int dx' | x' \rangle \left[-i\hbar \frac{d}{dx'} \delta(x' - x) \right] \\ &= -i\hbar \int dx' | x' \rangle \left[\frac{d}{dx'} \delta(x' - x) \right] \end{aligned}$$

この場合 (A2) と異なり微分が dx' になっているためそのまま積分の外に出せず、 δ 関数にも微分がかかっているので通常の積分ができない。そこで部分積分を行うと

$$\hat{p} | x \rangle = i\hbar \int dx' \left[\frac{d}{dx'} | x' \rangle \right] \delta(x' - x) \quad \leftarrow (\text{表面項は } \delta(x' - x) \text{ が消えるので } 0)$$

となる。 δ 関数の微分が外れたので積分が実行でき

$$\hat{p} | x \rangle = i\hbar \frac{d}{dx} | x \rangle$$

つまり

$$\langle x | \hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx} \langle x |, \quad \hat{p} | x \rangle = +i\hbar \frac{d}{dx} | x \rangle$$

となる。

演算子の座標表示を用いることで、これまで波動関数を用いて計算されていた結果が状態ベクトルで表現できることがわかる。例えば、式 (41) の状態ベクトルのシュレディンガー方程式より

$$\begin{aligned}\hat{H}|\phi\rangle &= E|\phi\rangle \\ \int dx |x\rangle \langle x| \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) \right] |\phi\rangle &= E \int dx |x\rangle \langle x|\phi\rangle \\ \int dx \left[\frac{(-i\hbar \frac{d}{dx})^2}{2m} + V(x) \right] |x\rangle \langle x|\phi\rangle &= E \int dx |x\rangle \langle x|\phi\rangle \\ \int dx \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \phi(x) |x\rangle &= E \int dx \phi(x) |x\rangle \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \phi(x) &= E\phi(x)\end{aligned}$$

と座標表示のシュレディンガー方程式が得られる。

A.3 生成消滅演算子

調和振動子の生成消滅演算子 (50)、(51) に対する一つの考え方。

古典力学の調和振動子のハミルトニアン

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2$$

を考える。ここでは x, p は演算子ではないことに注意。質量、長さ、時間を L, M, T のべきで表すと、各物理量の次元は

$$x \sim [L], \quad p \sim [LMT^{-1}], \quad m \sim [M], \quad \omega \sim [T^{-1}], \quad \hbar \sim [L^2MT^{-1}]$$

である。これらの組み合わせで無次元の位置 X 、運動量 P を作るには

$$X = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x, \quad P = \sqrt{\frac{1}{\hbar m\omega}}p$$

とすれば良い。ハミルトニアンを無次元変数で書き直し、 $\hbar\omega$ をくくり出して形式的に因数分解すれば

$$\begin{aligned} H &= \frac{\hbar\omega}{2} \left[\frac{p^2}{\hbar m\omega} + \frac{m\omega}{\hbar}x^2 \right] \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} [X^2 + P^2] \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} (X + iP)(X - iP) \\ &= \hbar\omega \left(\frac{X + iP}{\sqrt{2}} \right) \left(\frac{X - iP}{\sqrt{2}} \right) \end{aligned}$$

とできる。ここで分解した各項は

$$\begin{aligned} \frac{X + iP}{\sqrt{2}} &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x + i\sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}}p = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left(\sqrt{m\omega}x + i\sqrt{\frac{1}{m\omega}}p \right) \sim a \\ \frac{X - iP}{\sqrt{2}} &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left(\sqrt{m\omega}x - i\sqrt{\frac{1}{m\omega}}p \right) \sim a^\dagger \end{aligned}$$

と生成消滅演算子と同じ形をしている。つまり生成消滅演算子はハミルトニアンから $\hbar\omega$ （上記よりエネルギーの次元 $[L^2MT^{-2}]$ を持つ）をくくり出して“因数分解”して得たものと考えることができる。ただし演算子にすると $\hat{x}$ と $\hat{p}$ が交換しないため、ハミルトニアンとの関係に $+1/2$ の項が出ることに注意。

A.4 数演算子の固有値が非縮退であること

調和振動子の計算で $\hat{n}(\hat{a}|\lambda\rangle) = (\lambda - 1)(\hat{a}|\lambda\rangle)$ から $\hat{a}|\lambda\rangle = N_\lambda|\lambda - 1\rangle$ とできることの説明。

$\hat{n}(\hat{a}|\lambda\rangle) = (\lambda - 1)(\hat{a}|\lambda\rangle)$ から厳密にいえることは「状態 $(\hat{a}|\lambda\rangle)$ の $\hat{n}$ の固有値は $\lambda - 1$ である」ということで、これが $|\lambda - 1\rangle$ (固有値は $\lambda - 1$) の定数倍になるためには、数演算子 $\hat{n}$ の固有値が**非縮退 (縮退がない)** であるという条件が必要である。「固有値が非縮退」の意味は、ある固有値を持った固有ベクトルは定数倍を除いて一意的 (ひとつしかない) ということである。非縮退であれば、 $(\hat{a}|\lambda\rangle)$ と $|\lambda - 1\rangle$ は線形従属 (比例関係) になるので、 $\hat{a}|\lambda\rangle = N_\lambda|\lambda - 1\rangle$ とかけることが従う。

縮退の具体例として、行列 $\hat{A}$ とベクトル $|a\rangle, |b\rangle$ を

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}, \quad |a\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |b\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

と定義すると、

$$\hat{A}|a\rangle = 1|a\rangle, \quad \hat{A}|b\rangle = 1|b\rangle$$

なので $|a\rangle$ と $|b\rangle$ はどちらも $\hat{A}$ の固有値 1 の固有ベクトルであるが、 $|a\rangle$ と $|b\rangle$ は線形独立、つまり $c_1|a\rangle + c_2|b\rangle = \mathbf{0}$ となるのは $c_1 = c_2 = 0$ しかない。この場合は、同じ固有値 1 を持つ固有ベクトルが 2 つあるので、固有値 1 は縮退しているという。定数 α に対して $|a\rangle \neq \alpha|b\rangle$ から明らかなように、縮退がある場合は、固有値が同じでも固有ベクトルが定数倍になるとは限らない。

調和振動子の数演算子の固有値が非縮退であることは、以下の 2 通りの方法で示すことができる。比較的簡単に示すには、

- 1次元量子力学の束縛状態の波動関数は非縮退

という性質を利用することができる⁴。この性質自体は、例えば国広悌二「量子力学」(東京図書)p.22などで説明されている。調和振動子の場合、数演算子 $\hat{n}$ とハミルトニアン $\hat{H}$ の固有状態が同じ (§2.5) であり、ハミルトニアン $\hat{H}$ の固有状態は 1次元量子力学の束縛状態 (無限遠で波動関数が 0 になる状態) であるので、上記の性質が使え、 $\hat{n}$ の固有状態が非縮退であることがわかる。もっと直接に

- 数演算子 $\hat{n}$ の固有状態は非縮退

も示すことができるが (例えば清水明「新版 量子論の基礎」(サイエンス社)p.178 参照)、導出には状態空間についてのやや高度な知識が必要となる (同書内で解説されている)。

⁴空間 1 次元以外の場合はこの性質は成り立たない。実際に §3 で扱うように空間 3 次元では角運動量による固有値の縮退が生じる。

A.5 ガウス積分

ガウス積分の公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (71)$$

の導出。

左辺を I と置いて、 I^2 を計算すると

$$\begin{aligned} I &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} \\ I^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-\alpha y^2} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-\alpha(x^2+y^2)} \end{aligned}$$

I^2 の計算で、同じ積分変数を使ってはいけないことに注意。2次元極座標 $(x, y) = (r \cos \theta, r \sin \theta)$ に変数変換すると、 $dx dy = r dr d\theta$ より

$$\begin{aligned} &= \int_0^{\infty} dr r \int_0^{2\pi} d\theta e^{-\alpha r^2} \\ &= 2\pi \int_0^{\infty} dr r e^{-\alpha r^2} \end{aligned}$$

$X = r^2$ とすると、 $dX = 2r dr$ なので

$$\begin{aligned} I^2 &= 2\pi \int_0^{\infty} \frac{dX}{2r} r e^{-\alpha X} = \pi \int_0^{\infty} dX e^{-\alpha X} = \pi \left[\frac{e^{-\alpha X}}{-\alpha} \right]_0^{\infty} = \frac{\pi}{\alpha} \\ I &= \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \end{aligned}$$

を得る。公式の両辺を α で微分すると

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} &= \frac{d}{d\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \\ \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{d}{d\alpha} e^{-\alpha x^2} &= \sqrt{\pi} \frac{d}{d\alpha} \alpha^{-1/2} \\ - \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-\alpha x^2} &= \sqrt{\pi} \frac{-1}{2} \alpha^{-3/2} \\ \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-\alpha x^2} &= \frac{1}{2\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \end{aligned}$$

のように、 x の偶数べきを挟んだガウス積分の公式も得られる。

A.6 極座標変数の直交座標微分

極座標変数の直交座標微分 (81) の導出。

微分を定義通り計算すると

$$\begin{aligned}
\frac{\partial r}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x} (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} = \frac{1}{2} (x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} \frac{\partial}{\partial x} x^2 = \frac{1}{2r} 2x = \frac{x}{r} = \sin \theta \cos \phi \\
\frac{\partial}{\partial x} \cos \theta &= \frac{\partial}{\partial x} \frac{z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} \\
\frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial \cos \theta}{\partial \theta} &= z \frac{\partial}{\partial x} (x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} \\
\frac{\partial \theta}{\partial x} (-\sin \theta) &= z \left(-\frac{1}{2}\right) (x^2 + y^2 + z^2)^{-3/2} \frac{\partial}{\partial x} x^2 \\
-\sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial x} &= -\frac{1}{2} z (x^2 + y^2 + z^2)^{-3/2} 2x \\
-\sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial x} &= -\frac{xz}{r^3} \\
\frac{\partial \theta}{\partial x} &= \frac{xz}{r^3 \sin \theta} = \frac{r \sin \theta \cos \phi \cdot r \cos \theta}{r^3 \sin \theta} = \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \\
\frac{\partial}{\partial x} \tan \phi &= \frac{\partial}{\partial x} \frac{y}{x} \\
\frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi} \tan \phi &= y \frac{\partial}{\partial x} x^{-1} \\
\frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{1}{\cos^2 \phi} &= y(-x^{-2}) \\
\frac{\partial \phi}{\partial x} &= -\cos^2 \phi \frac{y}{x^2} = -\cos^2 \phi \frac{r \sin \theta \sin \phi}{(r \sin \theta \cos \phi)^2} = -\frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \\
\frac{\partial r}{\partial y} &= \frac{\partial}{\partial y} (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} = \frac{1}{2} (x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} \frac{\partial}{\partial y} y^2 = \frac{1}{2r} 2y = \frac{y}{r} = \sin \theta \sin \phi \\
\frac{\partial}{\partial y} \cos \theta &= \frac{\partial}{\partial y} \frac{z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} \\
\frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial \cos \theta}{\partial \theta} &= z \frac{\partial}{\partial y} (x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} \\
\frac{\partial \theta}{\partial y} (-\sin \theta) &= z \left(-\frac{1}{2}\right) (x^2 + y^2 + z^2)^{-3/2} \frac{\partial}{\partial y} y^2 \\
-\sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial y} &= -\frac{1}{2} z (x^2 + y^2 + z^2)^{-3/2} 2y \\
-\sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial y} &= -\frac{yz}{r^3} \\
\frac{\partial \theta}{\partial y} &= \frac{yz}{r^3 \sin \theta} = \frac{r \sin \theta \sin \phi \cdot r \cos \theta}{r^3 \sin \theta} = \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \\
\frac{\partial}{\partial y} \tan \phi &= \frac{\partial}{\partial y} \frac{y}{x} \\
\frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi} \tan \phi &= \frac{1}{x}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{1}{\cos^2 \phi} &= \frac{1}{x} \\
\frac{\partial \phi}{\partial y} &= \frac{\cos^2 \phi}{r \sin \theta \cos \phi} = \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \\
\frac{\partial r}{\partial z} &= \frac{\partial}{\partial z} (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} = \frac{1}{2} (x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} \frac{\partial}{\partial z} z^2 = \frac{1}{2r} 2z = \frac{z}{r} = \cos \theta \\
\frac{\partial}{\partial z} \cos \theta &= \frac{\partial}{\partial z} \frac{z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} \\
\frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial \cos \theta}{\partial \theta} &= (x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} + z \frac{\partial}{\partial z} (x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} \\
\frac{\partial \theta}{\partial z} (-\sin \theta) &= \frac{1}{r} + z \left(-\frac{1}{2}\right) (x^2 + y^2 + z^2)^{-3/2} \frac{\partial}{\partial z} z^2 \\
-\sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial z} &= \frac{r^2}{r^3} - \frac{1}{2} z (x^2 + y^2 + z^2)^{-3/2} 2z \\
-\sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial z} &= -\frac{-r^2 + z^2}{r^3} \\
\frac{\partial \theta}{\partial z} &= \frac{z^2 - r^2}{r^3 \sin \theta} = \frac{r^2 \cos^2 \theta - r^2}{r^3 \sin \theta} = \frac{\cos^2 \theta - 1}{r \sin \theta} = \frac{-\sin^2 \theta}{r \sin \theta} = -\frac{\sin \theta}{r} \\
\frac{\partial}{\partial z} \tan \phi &= \frac{\partial}{\partial z} \frac{y}{x} \\
\frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \phi} \tan \phi &= 0 \\
\frac{\partial \phi}{\partial z} &= 0
\end{aligned}$$

以上をまとめると (81) を得る。

別解) 直交座標変数 (x, y, z) の極座標微分は簡単に計算でき

$$\begin{aligned}
\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{\partial}{\partial \theta} \\ \frac{\partial}{\partial \phi} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial r} \\ \frac{\partial x}{\partial \theta} & \frac{\partial y}{\partial \theta} & \frac{\partial z}{\partial \theta} \\ \frac{\partial x}{\partial \phi} & \frac{\partial y}{\partial \phi} & \frac{\partial z}{\partial \phi} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \\ r \cos \theta \cos \phi & r \cos \theta \sin \phi & -r \sin \theta \\ -r \sin \theta \sin \phi & r \sin \theta \cos \phi & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \tag{A3}
\end{aligned}$$

である。求めたい変換はこれの逆変換なので

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \\ r \cos \theta \cos \phi & r \cos \theta \sin \phi & -r \sin \theta \\ -r \sin \theta \sin \phi & r \sin \theta \cos \phi & 0 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{\partial}{\partial \theta} \\ \frac{\partial}{\partial \phi} \end{pmatrix}$$

と逆行列を計算すれば良い。定義通り余因子行列を計算すると

$$\begin{aligned}
& \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \\ r \cos \theta \cos \phi & r \cos \theta \sin \phi & -r \sin \theta \\ -r \sin \theta \sin \phi & r \sin \theta \cos \phi & 0 \end{pmatrix}^{-1} \\
&= \frac{1}{\Delta} \begin{pmatrix} r^2 \sin^2 \theta \cos \phi & -(-r \sin \theta \cos \theta \cos \phi) & -r(\sin^2 \theta + \cos^2 \theta) \sin \phi \\ -(-r^2 \sin^2 \theta \sin \phi) & r \sin \theta \cos \theta \sin \phi & -(-r(\sin^2 \theta + \cos^2 \theta) \cos \phi) \\ r^2 \sin \theta \cos \theta (\cos^2 \phi + \sin^2 \phi) & -(r \sin^2 \theta (\cos^2 \phi + \sin^2 \phi)) & 0 \end{pmatrix} \\
&= \frac{1}{\Delta} \begin{pmatrix} r^2 \sin^2 \theta \cos \phi & r \sin \theta \cos \theta \cos \phi & -r \sin \phi \\ r^2 \sin^2 \theta \sin \phi & r \sin \theta \cos \theta \sin \phi & r \cos \phi \\ r^2 \sin \theta \cos \theta & -r \sin^2 \theta & 0 \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

で行列式 Δ は変数変換のヤコビアンなので $r^2 \sin \theta$ 、よって

$$\begin{aligned}
\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} &= \frac{1}{r^2 \sin \theta} \begin{pmatrix} r^2 \sin^2 \theta \cos \phi & r \sin \theta \cos \theta \cos \phi & -r \sin \phi \\ r^2 \sin^2 \theta \sin \phi & r \sin \theta \cos \theta \sin \phi & r \cos \phi \\ r^2 \sin \theta \cos \theta & -r \sin^2 \theta & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{\partial}{\partial \theta} \\ \frac{\partial}{\partial \phi} \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi & \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} & -\frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \\ \sin \theta \sin \phi & \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} & \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \\ \cos \theta & -\frac{\sin \theta}{r} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{\partial}{\partial \theta} \\ \frac{\partial}{\partial \phi} \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

この各成分が以下のように対応するので、式 (81) を得る。

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial r}{\partial x} & \frac{\partial \theta}{\partial x} & \frac{\partial \phi}{\partial x} \\ \frac{\partial r}{\partial y} & \frac{\partial \theta}{\partial y} & \frac{\partial \phi}{\partial y} \\ \frac{\partial r}{\partial z} & \frac{\partial \theta}{\partial z} & \frac{\partial \phi}{\partial z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{\partial}{\partial \theta} \\ \frac{\partial}{\partial \phi} \end{pmatrix}$$

となる。

別解の別解) 極座標の ∇ が

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

であることに注意し、極座標に変換した後の微分演算子を ∇ に揃えて表記すると、最初の変換は

$$\begin{aligned}
\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{\partial}{\partial \theta} \\ \frac{\partial}{\partial \phi} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \\ r \cos \theta \cos \phi & r \cos \theta \sin \phi & -r \sin \theta \\ -r \sin \theta \sin \phi & r \sin \theta \cos \phi & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \\
\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \\ \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \\ \cos \theta \cos \phi & \cos \theta \sin \phi & -\sin \theta \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

と書くことができる。ここでの変換行列は $R^{-1} = R^t$ を満たす直交行列なので、逆行列は転置で与えられ、

$$\begin{aligned}
\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \\ \cos \theta \cos \phi & \cos \theta \sin \phi & -\sin \theta \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \\ \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi & \cos \theta \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \sin \phi & \cos \phi \\ \cos \theta & -\sin \theta & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \\ \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi & \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} & -\frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \\ \sin \theta \sin \phi & \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} & \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \\ \cos \theta & -\frac{\sin \theta}{r} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{\partial}{\partial \theta} \\ \frac{\partial}{\partial \phi} \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

となる。

A.7 極座標のラプラシアン（直接計算）

極座標のラプラシアン

$$\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \psi + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \psi + \frac{\cos \theta}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \psi + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \psi \quad (82)$$

の導出。

まず、関数 $f(r, \theta, \phi)$ の x, y, z による 2 階微分を計算する。 $(\partial f / \partial x)$ を一つの関数とみなして偏微分の座標変換の式を使うと、

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} f &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) \\ &= \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) \\ &= \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (A4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial y^2} f &= \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) \\ &= \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) \end{aligned} \quad (A5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial z^2} f &= \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right) \\ &= \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right) - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (A6)$$

以下、この各項を評価する。式 (A4) 第 1 項は

$$\begin{aligned} \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) &= \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} \left(\sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} f + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} f - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} f \right) \\ &= \sin^2 \theta \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} f \\ &\quad + \sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi \frac{-1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} f + \frac{\sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} f \\ &\quad - \sin \phi \cos \phi \frac{-1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} f - \frac{\sin \phi \cos \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} f \\ &= \sin^2 \theta \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} f - \frac{\sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} f + \frac{\sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} f \\ &\quad + \frac{\sin \phi \cos \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} f - \frac{\sin \phi \cos \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} f \end{aligned} \quad (A7)$$

式 (A4) 第 2 項は

$$\begin{aligned}
\frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) &= \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} f + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} f - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} f \right) \\
&= \frac{\cos \theta \cos^2 \phi}{r} \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} f + \frac{\sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} f \\
&\quad + \frac{\cos \theta \cos^2 \phi}{r^2} (-\sin \theta) \frac{\partial}{\partial \theta} f + \frac{\cos^2 \theta \cos^2 \phi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} f \\
&\quad - \frac{\cos \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2} \left(\frac{-1}{\sin^2 \theta} \cos \theta \right) \frac{\partial}{\partial \phi} f - \frac{\cos \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} f \\
&= \frac{\cos^2 \theta \cos^2 \phi}{r} \frac{\partial}{\partial r} f + \frac{\sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} f \\
&\quad - \frac{\sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} f + \frac{\cos^2 \theta \cos^2 \phi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} f \\
&\quad + \frac{\cos^2 \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} f - \frac{\cos \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} f
\end{aligned} \tag{A8}$$

式 (A4) 第 3 項は

$$\begin{aligned}
-\frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) &= -\frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} f + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} f - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} f \right) \\
&= -\frac{\sin \phi}{r} (-\sin \phi) \frac{\partial}{\partial r} f - \frac{\sin \phi \cos \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} f \\
&\quad - \frac{\sin \phi \cos \theta}{r^2 \sin \theta} (-\sin \phi) \frac{\partial}{\partial \theta} f - \frac{\cos \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} f \\
&\quad + \frac{\sin \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} f + \frac{\sin^2 \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} f \\
&= \frac{\sin^2 \phi}{r} \frac{\partial}{\partial r} f - \frac{\sin \phi \cos \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} f \\
&\quad + \frac{\cos \theta \sin^2 \phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} f - \frac{\cos \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} f \\
&\quad + \frac{\sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} f + \frac{\sin^2 \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} f
\end{aligned} \tag{A9}$$

となる。次に式 (A5) 第 1 項は

$$\begin{aligned}
\sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) &= \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} \left(\sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} f + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} f + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} f \right) \\
&= \sin^2 \theta \sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} f \\
&\quad + \sin \theta \cos \theta \sin^2 \phi \frac{-1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} f + \frac{\sin \theta \cos \theta \sin^2 \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} f \\
&\quad + \sin \phi \cos \phi \frac{-1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} f + \frac{\sin \phi \cos \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} f \\
&= \sin^2 \theta \sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} f - \frac{\sin \theta \cos \theta \sin^2 \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} f + \frac{\sin \theta \cos \theta \sin^2 \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} f
\end{aligned}$$

$$- \frac{\sin \phi \cos \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} f + \frac{\sin \phi \cos \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} f \quad (\text{A10})$$

式 (A5) 第 2 項は

$$\begin{aligned} \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) &= \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} f + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} f + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} f \right) \\ &= \frac{\cos \theta \sin^2 \phi}{r} \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} f + \frac{\sin \theta \cos \theta \sin^2 \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} f \\ &\quad + \frac{\cos \theta \sin^2 \phi}{r^2} (-\sin \theta) \frac{\partial}{\partial \theta} f + \frac{\cos^2 \theta \sin^2 \phi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} f \\ &\quad + \frac{\cos \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2} \left(\frac{-\cos \theta}{\sin^2 \theta} \right) \frac{\partial}{\partial \phi} f + \frac{\cos \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} f \\ &= \frac{\cos^2 \theta \sin^2 \phi}{r} \frac{\partial}{\partial r} f + \frac{\sin \theta \cos \theta \sin^2 \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} f \\ &\quad - \frac{\sin \theta \cos \theta \sin^2 \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} f + \frac{\cos^2 \theta \sin^2 \phi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} f \\ &\quad - \frac{\cos^2 \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} f + \frac{\cos \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} f \end{aligned} \quad (\text{A11})$$

式 (A5) 第 3 項は

$$\begin{aligned} \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) &= \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} f + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} f + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} f \right) \\ &= \frac{\cos \phi}{r} \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} f + \frac{\cos \phi \sin \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} f \\ &\quad + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r^2 \sin \theta} \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} f + \frac{\cos \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} f \\ &\quad + \frac{\cos \phi}{r^2 \sin^2 \theta} (-\sin \phi) \frac{\partial}{\partial \phi} f + \frac{\cos^2 \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} f \\ &= \frac{\cos^2 \phi}{r} \frac{\partial}{\partial r} f + \frac{\cos \phi \sin \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} f \\ &\quad + \frac{\cos \theta \cos^2 \phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} f + \frac{\cos \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} f \\ &\quad - \frac{\sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} f + \frac{\cos^2 \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} f \end{aligned} \quad (\text{A12})$$

となる。最後に式 (A6) 第 1 項は

$$\begin{aligned} \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right) &= \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} f - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} f \right) \\ &= \cos^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial r^2} f \\ &\quad - \sin \theta \cos \theta \left(\frac{-1}{r^2} \right) \frac{\partial}{\partial \theta} f - \frac{\sin \theta \cos \theta}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} f \\ &= \cos^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial r^2} f + \frac{\sin \theta \cos \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} f - \frac{\sin \theta \cos \theta}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} f \end{aligned} \quad (\text{A13})$$

式 (A6) 第 2 項は

$$\begin{aligned}
-\frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right) &= -\frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} f - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} f \right) \\
&= -\frac{\sin \theta}{r} (-\sin \theta) \frac{\partial}{\partial r} f - \frac{\sin \theta \cos \theta}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} f \\
&\quad + \frac{\sin \theta}{r^2} \cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} f + \frac{\sin^2 \theta}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} f \\
&= \frac{\sin^2 \theta}{r} \frac{\partial}{\partial r} f - \frac{\sin \theta \cos \theta}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} f + \frac{\sin \theta \cos \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} f + \frac{\sin^2 \theta}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} f \quad (A14)
\end{aligned}$$

となる。以上を利用し

$$\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \psi + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi$$

を ψ の極座標微分の各項ごとに調べる。

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi \text{ の項} &: \sin^2 \theta \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi + \sin^2 \theta \sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi + \cos^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi \quad \leftarrow (A7), (A10), (A13) \\
&= [\sin^2 \theta (\cos^2 \phi + \sin^2 \phi) + \cos^2 \theta] \frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi \\
&= (\sin^2 \theta + \cos^2 \theta) \frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi \\
&= \frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi \\
\frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} \psi \text{ の項} &: \frac{\sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} \psi + \frac{\sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} \psi + \frac{\sin \theta \cos \theta \sin^2 \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} \psi \\
&\quad + \frac{\sin \theta \cos \theta \sin^2 \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} \psi - \frac{\sin \theta \cos \theta}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} \psi - \frac{\sin \theta \cos \theta}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} \psi \\
&\quad \leftarrow (A7), (A8), (A10), (A11), (A13), (A14) \\
&= \left[2 \frac{\sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi}{r} + 2 \frac{\sin \theta \cos \theta \sin^2 \phi}{r} - 2 \frac{\sin \theta \cos \theta}{r} \right] \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} \psi \\
&= \left[2 \frac{\sin \theta \cos \theta}{r} - 2 \frac{\sin \theta \cos \theta}{r} \right] \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} \psi \\
&= 0 \\
\frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} \psi \text{ の項} &: -\frac{\sin \phi \cos \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} \psi - \frac{\sin \phi \cos \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} \psi + \frac{\sin \phi \cos \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} \psi + \frac{\cos \phi \sin \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} \psi \\
&\quad \leftarrow (A7), (A9), (A10), (A12) \\
&= 0 \\
\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \psi \text{ の項} &: \frac{\cos^2 \theta \cos^2 \phi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \psi + \frac{\cos^2 \theta \sin^2 \phi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \psi + \frac{\sin^2 \theta}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \psi \quad \leftarrow (A8), (A11), (A14) \\
&= \left[\frac{\cos^2 \theta (\cos^2 \phi + \sin^2 \phi)}{r^2} + \frac{\sin^2 \theta}{r^2} \right] \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \psi \\
&= \left[\frac{\cos^2 \theta (\cos^2 \phi + \sin^2 \phi)}{r^2} + \frac{\sin^2 \theta}{r^2} \right] \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \psi
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{(\cos^2 \theta + \sin^2 \theta)}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \psi \\
&= \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \psi \\
\frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} \psi \text{ の項} &: -\frac{\cos \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} \psi - \frac{\cos \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} \psi + \frac{\cos \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} \psi \\
&\quad + \frac{\cos \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} \psi \quad \leftarrow (\text{A8}), (\text{A9}), (\text{A11}), (\text{A12}) \\
&= 0 \\
\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \psi \text{ の項} &: \frac{\sin^2 \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \psi + \frac{\cos^2 \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \psi \quad \leftarrow (\text{A9}), (\text{A12}) \\
&= \frac{\sin^2 \phi + \cos^2 \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \psi \\
&= \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \psi \\
\frac{\partial}{\partial r} \psi \text{ の項} &: \frac{\cos^2 \theta \cos^2 \phi}{r} \frac{\partial}{\partial r} \psi + \frac{\sin^2 \phi}{r} \frac{\partial}{\partial r} \psi + \frac{\cos^2 \theta \sin^2 \phi}{r} \frac{\partial}{\partial r} \psi + \frac{\cos^2 \phi}{r} \frac{\partial}{\partial r} \psi + \frac{\sin^2 \theta}{r} \frac{\partial}{\partial r} \psi \\
&\quad \leftarrow (\text{A8}), (\text{A9}), (\text{A11}), (\text{A12}), (\text{A14}) \\
&= \left[\frac{\cos^2 \theta (\cos^2 \phi + \sin^2 \phi)}{r} + \frac{\sin^2 \phi + \cos^2 \phi}{r} + \frac{\sin^2 \theta}{r} \right] \frac{\partial}{\partial r} \psi \\
&= \left[\frac{(\cos^2 \theta + \sin^2 \theta)}{r} + \frac{1}{r} \right] \frac{\partial}{\partial r} \psi \\
&= \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \psi \\
\frac{\partial}{\partial \theta} \psi \text{ の項} &: -\frac{\sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \psi - \frac{\sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \psi + \frac{\cos \theta \sin^2 \phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \psi \\
&\quad - \frac{\sin \theta \cos \theta \sin^2 \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \psi - \frac{\sin \theta \cos \theta \sin^2 \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \psi + \frac{\cos \theta \cos^2 \phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \psi \\
&\quad + \frac{\sin \theta \cos \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \psi + \frac{\sin \theta \cos \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \psi \\
&\quad \leftarrow (\text{A7}), (\text{A8}), (\text{A9}), (\text{A10}), (\text{A11}), (\text{A12}), (\text{A13}), (\text{A14}) \\
&= \left[-2 \frac{\sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi}{r^2} + \frac{\cos \theta \sin^2 \phi}{r^2 \sin \theta} \right. \\
&\quad \left. - 2 \frac{\sin \theta \cos \theta \sin^2 \phi}{r^2} + \frac{\cos \theta \cos^2 \phi}{r^2 \sin \theta} \right. \\
&\quad \left. + 2 \frac{\sin \theta \cos \theta}{r^2} \right] \frac{\partial}{\partial \theta} \psi \\
&= \left[-2 \frac{\sin \theta \cos \theta (\cos^2 \phi + \sin^2 \phi)}{r^2} + 2 \frac{\sin \theta \cos \theta}{r^2} + \frac{\cos \theta (\sin^2 \phi + \cos^2 \phi)}{r^2 \sin \theta} \right] \frac{\partial}{\partial \theta} \psi \\
&= \frac{\cos \theta}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \psi
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \phi} \psi \text{ の項} : & \frac{\sin \phi \cos \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} \psi + \frac{\cos^2 \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \psi + \frac{\sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \psi - \frac{\sin \phi \cos \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} \psi \\
& - \frac{\cos^2 \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \psi - \frac{\sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \psi \quad \leftarrow (\text{A7}), (\text{A8}), (\text{A9}), (\text{A10}), (\text{A11}), (\text{A12}) \\
& = 0
\end{aligned}$$

以上まとめると

$$= \frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \psi + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \psi + \frac{\cos \theta}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \psi + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \psi$$

を得る。

A.8 極座標のラプラシアン (計量テンソル)

極座標のラプラシアン

$$\nabla^2\psi = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\psi) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \psi \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \psi \right] \quad (83)$$

の計量テンソルを使った導出。

3次元の曲線座標でのラプラシアンは一般に

$$\nabla^2\psi = \frac{1}{\sqrt{g}} \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial}{\partial q^i} \left(\sqrt{g} g^{ij} \frac{\partial}{\partial q^j} \right) \psi$$

と与えられる (導出は国広悌二「量子力学」(東京図書)p.78、猪木慶治・川合光「量子力学I」(講談社サイエンティフィク)p.286などを参照)。計量テンソルなどの定義は

$$g_{ij} = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial x^k}{\partial q^i} \frac{\partial x^k}{\partial q^j}, \quad g = \det g_{ij}, \quad \sum_{k=1}^3 g^{ik} g_{kj} = \delta_j^i \quad (g^{ij} \text{は } g_{ij} \text{の逆行列})$$

であり、極座標の場合の計算には

$$(q_1, q_2, q_3) = (r, \theta, \phi)$$

とすれば良い。計量テンソル g_{ij} を計算すると⁵

$$\begin{aligned} g_{11} &= \frac{\partial x}{\partial r} \frac{\partial x}{\partial r} + \frac{\partial y}{\partial r} \frac{\partial y}{\partial r} + \frac{\partial z}{\partial r} \frac{\partial z}{\partial r} \\ &= \sin^2\theta \cos^2\phi + \sin^2\theta \sin^2\phi + \cos^2\theta \\ &= \sin^2\theta + \cos^2\theta \\ &= 1 \\ g_{12} = g_{21} &= \frac{\partial x}{\partial r} \frac{\partial x}{\partial \theta} + \frac{\partial y}{\partial r} \frac{\partial y}{\partial \theta} + \frac{\partial z}{\partial r} \frac{\partial z}{\partial \theta} \\ &= \sin\theta \cos\phi r \cos\theta \cos\phi + \sin\theta \sin\phi r \cos\theta \sin\phi + \cos\theta(-r \sin\theta) \\ &= r \sin\theta \cos\theta \cos^2\phi + r \cos\theta \sin\theta \sin^2\phi - r \sin\theta \cos\theta \\ &= r \sin\theta \cos\theta - r \sin\theta \cos\theta \\ &= 0 \\ g_{13} = g_{31} &= \frac{\partial x}{\partial r} \frac{\partial x}{\partial \phi} + \frac{\partial y}{\partial r} \frac{\partial y}{\partial \phi} + \frac{\partial z}{\partial r} \frac{\partial z}{\partial \phi} \\ &= \sin\theta \cos\phi(-r \sin\theta \sin\phi) + \sin\theta \sin\phi r \sin\theta \cos\phi + \cos\theta \times 0 \\ &= -r \sin^2\theta \sin\phi \cos\phi + r \sin^2\theta \sin\phi \cos\phi \end{aligned}$$

⁵極座標での微小線素が $ds^2 = dr^2 + r^2 d\theta^2 + r^2 \sin^2\theta d\phi^2$ であることを使えば係数から計量テンソルがすぐ得られる。

$$\begin{aligned}
&= 0 \\
g_{22} &= \frac{\partial x}{\partial \theta} \frac{\partial x}{\partial \theta} + \frac{\partial y}{\partial \theta} \frac{\partial y}{\partial \theta} + \frac{\partial z}{\partial \theta} \frac{\partial z}{\partial \theta} \\
&= r^2 \cos^2 \theta \cos^2 \phi + r^2 \cos^2 \theta \sin^2 \phi + r^2 \sin^2 \theta \\
&= r^2 (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta) \\
&= r^2 \\
g_{23} = g_{32} &= \frac{\partial x}{\partial \theta} \frac{\partial x}{\partial \phi} + \frac{\partial y}{\partial \theta} \frac{\partial y}{\partial \phi} + \frac{\partial z}{\partial \theta} \frac{\partial z}{\partial \phi} \\
&= r \cos \theta \cos \phi (-r \sin \theta \sin \phi) + r \cos \theta \sin \phi r \sin \theta \cos \phi + \cos \theta \times 0 \\
&= -r^2 \sin \theta \cos \theta \sin \phi \cos \phi + r^2 \sin \theta \cos \theta \sin \phi \cos \phi \\
&= 0 \\
g_{33} &= \frac{\partial x}{\partial \phi} \frac{\partial x}{\partial \phi} + \frac{\partial y}{\partial \phi} \frac{\partial y}{\partial \phi} + \frac{\partial z}{\partial \phi} \frac{\partial z}{\partial \phi} \\
&= r^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi + r^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi \\
&= r^2 \sin^2 \theta
\end{aligned}$$

つまり

$$g_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & r^2 & 0 \\ 0 & 0 & r^2 \sin^2 \theta \end{pmatrix}$$

を得る。これを用いて

$$\begin{aligned}
\sqrt{g} &= \sqrt{r^4 \sin^2 \theta} = r^2 \sin \theta \\
g^{ij} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{r^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

ここで対角行列の逆行列は各成分の逆数をとったもので与えられることを用いた。以上より

$$\begin{aligned}
\nabla^2 \psi &= \frac{1}{r^2 \sin \theta} \sum_{ij} \frac{\partial}{\partial q^i} \left(r^2 \sin \theta g^{ij} \frac{\partial}{\partial q^j} \right) \psi \\
&= \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \sin \theta g^{11} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(r^2 \sin \theta g^{22} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial \phi} \left(r^2 \sin \theta g^{33} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \psi \\
&= \left[\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \psi \\
&= \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \psi
\end{aligned}$$

を得る。第1項は

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi = \frac{1}{r^2} \left(2r \frac{\partial}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) \psi = \frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \psi = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\psi)$$

となるので

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

を得る。

A.9 角運動量演算子

角運動量演算子と L^2 の極座標表示の計算。

以下では $\hat{L}_x$ などが作用する関数を省略するが、微分演算子は常に右にある関数を微分することに注意。角運動量演算子の各成分を極座標で評価する。

$$\begin{aligned}
\hat{L}_x &= \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \\
&= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\
&= -i\hbar \left[y \left(\frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) - z \left(\frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \\
&= -i\hbar \left[r \sin \theta \sin \phi \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - r \cos \theta \left(\sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \\
&= -i\hbar \left[\left(-\sin^2 \theta \sin \phi - \cos^2 \theta \sin \phi \right) \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos \theta \cos \phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \\
\hat{L}_x &= i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
\hat{L}_y &= \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z \\
&= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\
&= -i\hbar \left[r \cos \theta \left(\sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) - r \sin \theta \cos \phi \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \\
&= -i\hbar \left[\left(\cos^2 \theta \cos \phi + \sin^2 \theta \cos \phi \right) \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos \theta \sin \phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \\
\hat{L}_y &= -i\hbar \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
\hat{L}_z &= \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \\
&= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \\
&= -i\hbar \left[r \sin \theta \cos \phi \left(\sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right. \\
&\quad \left. - r \sin \theta \sin \phi \left(\sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \\
&= -i\hbar \left[\cos^2 \phi \frac{\partial}{\partial \phi} + \sin^2 \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \\
\hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}
\end{aligned}$$

角運動量演算子の2乗：

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

各成分：

$$\begin{aligned}
\hat{L}_x^2 &= i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \left[i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \\
&= -\hbar^2 \left[\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \\
&= -\hbar^2 \left[\sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \sin \phi \cos \phi \left(\frac{\partial \cot \theta}{\partial \theta} \right) \frac{\partial}{\partial \phi} + \cot \theta \sin \phi \cos \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} \right. \\
&\quad + \cot \theta \cos \phi \left(\frac{\partial \sin \phi}{\partial \phi} \right) \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \sin \phi \cos \phi \frac{\partial^2}{\partial \phi \partial \theta} \\
&\quad \left. + \cot^2 \theta \cos \phi \left(\frac{\partial \cos \phi}{\partial \phi} \right) \frac{\partial}{\partial \phi} + \cot^2 \theta \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \\
&= -\hbar^2 \left[\sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \sin \phi \cos \phi \left(\frac{-1}{\sin^2 \theta} \right) \frac{\partial}{\partial \phi} + \cot \theta \sin \phi \cos \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} \right. \\
&\quad + \cot \theta \cos \phi (\cos \phi) \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \sin \phi \cos \phi \frac{\partial^2}{\partial \phi \partial \theta} \\
&\quad \left. + \cot^2 \theta \cos \phi (-\sin \phi) \frac{\partial}{\partial \phi} + \cot^2 \theta \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \\
&= -\hbar^2 \left[\sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \cos^2 \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + 2 \cot \theta \sin \phi \cos \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} \right. \\
&\quad \left. + \cot^2 \theta \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} - \frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta} \sin \phi \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \\
\hat{L}_y^2 &= -i\hbar \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \left[-i\hbar \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \\
&= -\hbar^2 \left[\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \\
&= -\hbar^2 \left[\cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \sin \phi \cos \phi \left(\frac{\partial \cot \theta}{\partial \theta} \right) \frac{\partial}{\partial \phi} - \cot \theta \sin \phi \cos \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} \right. \\
&\quad - \cot \theta \sin \phi \left(\frac{\partial \cos \phi}{\partial \phi} \right) \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \cos \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} \\
&\quad \left. + \cot^2 \theta \sin \phi \left(\frac{\partial \sin \phi}{\partial \phi} \right) \frac{\partial}{\partial \phi} + \cot^2 \theta \sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \\
&= -\hbar^2 \left[\cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \sin \phi \cos \phi \left(\frac{-1}{\sin^2 \theta} \right) \frac{\partial}{\partial \phi} - \cot \theta \sin \phi \cos \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} \right. \\
&\quad \left. - \cot \theta \sin \phi (-\sin \phi) \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \cos \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \cot^2 \theta \sin \phi (\cos \phi) \frac{\partial}{\partial \phi} + \cot^2 \theta \sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Big] \\
& = -\hbar^2 \left[\cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \sin^2 \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - 2 \cot \theta \sin \phi \cos \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} \right. \\
& \quad \left. + \cot^2 \theta \sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta} \sin \phi \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \\
\hat{L}_z^2 & = \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
& = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}
\end{aligned}$$

のように計算されるので、全て足すと

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{L}}^2 & = -\hbar^2 \left[\sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \cos^2 \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + 2 \cot \theta \sin \phi \cos \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} \right. \\
& \quad \left. + \cot^2 \theta \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} - \frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta} \sin \phi \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \\
& \quad - \hbar^2 \left[\cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \sin^2 \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - 2 \cot \theta \sin \phi \cos \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} \right. \\
& \quad \left. + \cot^2 \theta \sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta} \sin \phi \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \\
& \quad - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \\
& = -\hbar^2 \left[(\sin^2 \phi + \cos^2 \phi) \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta (\cos^2 \phi + \sin^2 \phi) \frac{\partial}{\partial \theta} \right. \\
& \quad \left. + \cot^2 \theta (\cos^2 \phi + \sin^2 \phi) \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \\
& = -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos^2 \theta + \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \\
& = -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \\
& = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]
\end{aligned}$$

よって

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{L}}^2 Y(\theta, \phi) & = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} Y(\theta, \phi) \right] + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} Y(\theta, \phi) \right] \\
& = -\hbar^2 \hat{B} Y(\theta, \phi)
\end{aligned}$$

を得る。

別解) 示したいのは $\hat{B} = -\hat{\mathbf{L}}^2/\hbar^2$ であるので、変数分離前の式に戻ると

$$\begin{aligned}\nabla^2 &= \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \hat{B} \\ \nabla^2 &= \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2 r^2}\end{aligned}\tag{A15}$$

を示せばよい。角運動量演算子を成分表示すると、

$$(\hat{\mathbf{L}})_i = (\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}})_i = \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{r}_j \hat{p}_k$$

ここで添字の 1,2,3 はそれぞれ x, y, z 成分を表し、完全反対称テンソルは $\epsilon_{123} = 1$ として全ての添字の入れ替えに対して反対称である。このとき角運動量の 2 乗は

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{L}}^2 &= (\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}) \cdot (\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}) \\ &= \sum_i \sum_{jk} \epsilon_{ijk} \hat{r}_j \hat{p}_k \sum_{lm} \epsilon_{ilm} \hat{r}_l \hat{p}_m \\ &= \sum_{jklm} \left(\sum_i \epsilon_{ijk} \epsilon_{ilm} \right) \hat{r}_j \hat{p}_k \hat{r}_l \hat{p}_m \\ &= \sum_{jklm} (\delta_{jl} \delta_{km} - \delta_{jm} \delta_{kl}) \hat{r}_j \hat{p}_k \hat{r}_l \hat{p}_m \\ &= \sum_{jk} (\hat{r}_j \hat{p}_k \hat{r}_j \hat{p}_k - \hat{r}_j \hat{p}_k \hat{r}_k \hat{p}_j)\end{aligned}\tag{A16}$$

ここで公式⁶

$$\sum_i \epsilon_{ijk} \epsilon_{ilm} = \delta_{jl} \delta_{km} - \delta_{jm} \delta_{kl}$$

を使った。位置と運動量の交換関係は、3 次元の場合は同じ成分同士で交換させたときにのみ $i\hbar$ となるので

$$[\hat{r}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij}, \quad \Rightarrow \quad \hat{r}_i \hat{p}_j - \hat{p}_j \hat{r}_i = i\hbar \delta_{ij}$$

これを用いると式 (A16) の第 1 項は

$$\begin{aligned}\sum_{jk} \hat{r}_j \hat{p}_k \hat{r}_j \hat{p}_k &= \sum_{jk} \hat{r}_j (\hat{r}_j \hat{p}_k - i\hbar \delta_{jk}) \hat{p}_k \\ &= \sum_{jk} \hat{r}_j \hat{r}_j \hat{p}_k \hat{p}_k - i\hbar \sum_{jk} \hat{r}_j \hat{p}_k \delta_{jk} \\ &= \sum_j \hat{r}_j \hat{r}_j \sum_k \hat{p}_k \hat{p}_k - i\hbar \sum_j \hat{r}_j \hat{p}_j \\ &= (\hat{\mathbf{r}}^2)(\hat{\mathbf{p}}^2) - i\hbar \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}\end{aligned}$$

⁶完全反対称性により ϵ の添字は全て異なるので、左辺の i を例えば 1 に固定すると (j, k) 、 (l, m) として許されるのは (2,3) または (3,2)。これらの組み合わせは必ず 2 つの添字の組が一致し、反対称性から符号を決めると右辺が得られる。

となる。一方第2項は

$$\begin{aligned}
-\sum_{jk} \hat{r}_j \hat{p}_k \hat{r}_k \hat{p}_j &= -\sum_{jk} (\hat{p}_k \hat{r}_j + i\hbar \delta_{kj}) \hat{r}_k \hat{p}_j \\
&= -\sum_{jk} \hat{p}_k \hat{r}_j \hat{r}_k \hat{p}_j - i\hbar \sum_{jk} \delta_{kj} \hat{r}_k \hat{p}_j \\
&= -\sum_{jk} \hat{p}_k \hat{r}_k \hat{r}_j \hat{p}_j - i\hbar \sum_j \hat{r}_j \hat{p}_j \\
&= -\sum_{jk} (\hat{r}_k \hat{p}_k - i\hbar \delta_{kk}) \hat{r}_j \hat{p}_j - i\hbar \sum_j \hat{r}_j \hat{p}_j \\
&= -\sum_k \hat{r}_k \hat{p}_k \sum_j \hat{r}_j \hat{p}_j + i\hbar \sum_k \delta_{kk} \sum_j \hat{r}_j \hat{p}_j - i\hbar \sum_j \hat{r}_j \hat{p}_j \\
&= -(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}})(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + 3i\hbar(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) - i\hbar(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) \\
&= -(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}})(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + 2i\hbar(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}})
\end{aligned}$$

ここで

$$\begin{aligned}
[\hat{r}_i, \hat{r}_j] &= 0, \quad \Rightarrow \quad \hat{r}_i \hat{r}_j = \hat{r}_j \hat{r}_i \\
\sum_k \delta_{kk} &= \delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33} = 3
\end{aligned}$$

を用いた。以上まとめると

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{L}}^2 &= (\hat{\mathbf{r}}^2)(\hat{\mathbf{p}}^2) - i\hbar \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}} - (\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}})(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + 2i\hbar(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) \\
(\hat{\mathbf{r}}^2)(\hat{\mathbf{p}}^2) &= (\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}})(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) - i\hbar \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{L}}^2
\end{aligned}$$

を得る。座標表示では

$$\begin{aligned}
-\hbar^2 r^2 \nabla^2 &= -i\hbar(\mathbf{r} \cdot \nabla)[-i\hbar(\mathbf{r} \cdot \nabla)] - i\hbar(-i\hbar(\mathbf{r} \cdot \nabla)) + \hat{\mathbf{L}}^2 \\
-\hbar^2 r^2 \nabla^2 &= -\hbar^2(\mathbf{r} \cdot \nabla)(\mathbf{r} \cdot \nabla) - \hbar^2(\mathbf{r} \cdot \nabla) + \hat{\mathbf{L}}^2 \\
\nabla^2 &= \frac{1}{r^2}(\mathbf{r} \cdot \nabla)(\mathbf{r} \cdot \nabla) + \frac{1}{r^2}(\mathbf{r} \cdot \nabla) - \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2 r^2}
\end{aligned}$$

となる。ここで $\mathbf{r}$ は動径方向を向いているので、 $\mathbf{r}$ との内積をとると ∇ の動径方向成分、つまり $\partial/(\partial r)$ が残る。よって

$$\begin{aligned}
\mathbf{r} \cdot \nabla &= r \frac{\partial}{\partial r} \\
(\mathbf{r} \cdot \nabla)(\mathbf{r} \cdot \nabla) &= r \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) \\
&= r \frac{\partial}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2}
\end{aligned}$$

となるので

$$\begin{aligned}\nabla^2 &= \frac{1}{r^2} \left(r \frac{\partial}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) + \frac{1}{r^2} r \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2 r^2} \\ &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2 r^2} \\ &= \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2 r^2}\end{aligned}$$

と式 (A15) を得る。

A.10 交換する演算子と同時固有状態

交換する演算子に対して、同時固有状態が存在することの説明。

演算子 $\hat{A}, \hat{B}$ が交換する場合

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0$$

を考える。 $\hat{A}$ の固有値 a_i を持つ固有状態を $|a_i\rangle$ とすると

$$\hat{A}|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle$$

左から $\hat{B}$ を作用させると、

$$\begin{aligned}\hat{B}\hat{A}|a_i\rangle &= a_i\hat{B}|a_i\rangle \\ \hat{A}\hat{B}|a_i\rangle &= a_i\hat{B}|a_i\rangle \quad \leftarrow [\hat{A}, \hat{B}] = 0 \\ \hat{A}(\hat{B}|a_i\rangle) &= a_i(\hat{B}|a_i\rangle)\end{aligned}\tag{A17}$$

となる。これは状態 $\hat{B}|a_i\rangle$ の $\hat{A}$ の固有値が a_i であることを示している。

1) $\hat{A}$ の固有値に縮退がない場合

固有値 a_i を持つ状態は $|a_i\rangle$ のみなので、 $\hat{B}|a_i\rangle$ は $|a_i\rangle$ に比例する。比例係数を b_i とおくと

$$\hat{B}|a_i\rangle = b_i|a_i\rangle$$

となり、これは $|a_i\rangle$ が固有値 b_i を持つ $\hat{B}$ の固有状態であることを示している。よってこの状態を $|a_i, b_i\rangle$ と書き直すと

$$\begin{aligned}\hat{A}|a_i, b_i\rangle &= a_i|a_i, b_i\rangle \\ \hat{B}|a_i, b_i\rangle &= b_i|a_i, b_i\rangle\end{aligned}$$

という同時固有状態が存在することになる。

2) $\hat{A}$ の固有値に縮退がある場合

固有値 a_i を持つ状態が N 個存在する (N 重に縮退している) とする。異なる状態を区別するために添字 n を導入すると、

$$\begin{aligned}\hat{A}|a_i^{(n)}\rangle &= a_i|a_i^{(n)}\rangle \quad (n = 1, 2, \dots, N) \\ \langle a_i^{(n)}|a_i^{(m)}\rangle &= \delta_{nm}\end{aligned}$$

となる。どの $|a_i^{(n)}\rangle$ に $\hat{A}$ を作用させても同じ a_i を返すので、 $C^{(n)}$ を定数として $|a_i^{(n)}\rangle$ の線形結合

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^N C^{(n)} |a_i^{(n)}\rangle$$

を作ると、 $|\psi\rangle$ の $\hat{A}$ の固有値は a_i になる：

$$\hat{A}|\psi\rangle = \sum_{n=1}^N C^{(n)} \hat{A} |a_i^{(n)}\rangle = \sum_{n=1}^N C^{(n)} a_i |a_i^{(n)}\rangle = a_i \sum_{n=1}^N C^{(n)} |a_i^{(n)}\rangle = a_i |\psi\rangle$$

つまり、固有値 a_i を持つ一般の状態は $|a_i^{(n)}\rangle$ の線形結合で書ける。 $|a_i^{(n)}\rangle$ に対し (A17) を適用すると

$$\hat{A}(\hat{B} |a_i^{(n)}\rangle) = a_i(\hat{B} |a_i^{(n)}\rangle)$$

となるため、 $\hat{B} |a_i^{(n)}\rangle$ は固有値 a_i を持つ $\hat{A}$ の固有状態であり、 $|\psi\rangle$ のように展開できる。添字 n は既に使っているので、和をとる添字を m にして、展開係数を $b_i^{(m,n)}$ (固有値 a_i を持つ n 番目の状態を展開した時の m 番目の状態の係数) とすると

$$\hat{B} |a_i^{(n)}\rangle = \sum_{m=1}^N b_i^{(m,n)} |a_i^{(m)}\rangle$$

左から $\langle a_i^{(\ell)}|$ をかけると

$$\langle a_i^{(\ell)}| \hat{B} |a_i^{(n)}\rangle = \sum_{m=1}^N b_i^{(m,n)} \langle a_i^{(\ell)}| a_i^{(m)}\rangle = \sum_{m=1}^N b_i^{(m,n)} \delta_{\ell m} = b_i^{(\ell,n)}$$

となる。つまり $b_i^{(\ell,n)}$ は $\hat{B}$ の行列要素である。 $\hat{B}$ がエルミート演算子のとき、 $\hat{B}$ の行列要素はエルミート行列になる。任意のエルミート行列はユニタリー行列で対角化できるので、相似変換で

$$\langle a_i^{(\ell)}| \hat{B} |a_i^{(n)}\rangle \sim \begin{pmatrix} b_i^{(1)} & & & \\ & b_i^{(2)} & & \\ & & \ddots & \\ & & & b_i^{(N)} \end{pmatrix}$$

となる。これは、適切な $|a_i^{(m)}\rangle$ の線形結合を取ると、 $\hat{B}$ の固有値が $b_i^{(n)}$ となるような状態が作れることを意味している。よって固有値 $b_i^{(n)}$ を与えるような $|a_i^{(m)}\rangle$ の線形結合を $|a_i, b_i^{(n)}\rangle$ と書き直すと

$$\begin{aligned} \hat{A} |a_i, b_i^{(n)}\rangle &= a_i |a_i, b_i^{(n)}\rangle \\ \hat{B} |a_i, b_i^{(n)}\rangle &= b_i^{(n)} |a_i, b_i^{(n)}\rangle \end{aligned}$$

という同時固有状態が存在することになる。

A.11 ルジャンドル多項式

ルジャンドルの微分方程式

$$(1 - z^2) \frac{d^2}{dz^2} P(z) - 2z \frac{d}{dz} P(z) + \lambda P(z) = 0 \quad (106)$$

の有限の（発散しない）解を得るには ℓ を非負整数として $\lambda = \ell(\ell + 1)$ が成立する必要があり、解がルジャンドル多項式 $P_\ell(z)$ になることの説明。

解の性質を調べるために級数展開

$$P(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n \quad (107)$$

を代入すると、

$$\begin{aligned} (1 - z^2) \frac{d^2}{dz^2} \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n - 2z \frac{d}{dz} \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n + \lambda \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n &= 0 \\ \sum_{\ell=0}^{\infty} \left[(1 - z^2) a_n \frac{d}{dz} n z^{n-1} - 2z a_n n z^{n-1} + \lambda a_n z^n \right] &= 0 \\ \sum_{n=0}^{\infty} [(1 - z^2) a_n n(n-1) z^{n-2} - 2n a_n z^n + \lambda a_n z^n] &= 0 \\ \sum_{n=0}^{\infty} n(n-1) a_n z^{n-2} + \sum_{n=0}^{\infty} [-(n^2 - n) - 2n + \lambda] a_n z^n &= 0 \\ \sum_{m=-2}^{\infty} (m+2)(m+1) a_{m+2} z^m + \sum_{n=0}^{\infty} (-n^2 - n + \lambda) a_n z^n &= 0 \quad (m+2 = n) \end{aligned}$$

z のべきの各項が 0 にならないといけなないので、 z^ℓ の項の係数に注目すると

$$\begin{aligned} (\ell+2)(\ell+1) a_{\ell+2} + (-\ell^2 - \ell + \lambda) a_\ell &= 0 \\ (\ell+2)(\ell+1) a_{\ell+2} &= (\ell^2 + \ell - \lambda) a_\ell \\ a_{\ell+2} &= \frac{\ell(\ell+1) - \lambda}{(\ell+2)(\ell+1)} a_\ell \end{aligned} \quad (108)$$

という a_ℓ に関する漸化式を得る。 a_0, a_1 （2 階の微分方程式なので積分定数は 2 つ）を与えれば式 (108) が全ての a_ℓ を決定し、固有関数 $P(z)$ が定まる。もし λ が任意の実数で $a_0 \neq 0, a_1 \neq 0$ なら級数は $\ell \rightarrow \infty$ の次数まで続く。 ℓ が大きいときの係数は

$$a_{\ell+2} = \frac{\ell^2 + \dots}{\ell^2 + \dots} a_\ell \sim a_\ell \quad \ell \gg 1$$

となることから、十分大きい ℓ では係数は一定の値に収束する

$$\lim_{\ell \rightarrow \infty} a_\ell = a$$

このとき、 $P(z)$ の $z = 1$ での値は

$$P(z = 1) = \sum_{\ell=0}^{\infty} a_{\ell} \sim \sum_{\ell \gg 1}^{\infty} a = \infty$$

と発散してしまう。 $P(z)$ は波動関数の一部分なので、発散すると波動関数としての性質を満たさない（確率が無限大）。 $z = 1$ で $P(z)$ が発散しないためには**級数展開が有限項で終わる**必要がある。 λ が任意の実数のままで発散しない解を作るには

$$a_0 = a_1 = 0$$

つまり全ての項の係数を 0 にして

$$P(z) = 0$$

とするしかないが、これは物理的意味のない自明な解 $\psi(\mathbf{r}) = 0$ になってしまう。もし非負整数 ℓ に対し

$$\lambda = \ell(\ell + 1) \tag{109}$$

であれば、

$$\begin{aligned} & \vdots \\ a_{\ell-2} &= \frac{(\ell-4)(\ell-3) - \ell(\ell+1)}{(\ell-2)(\ell-3)} a_{\ell-4} = \frac{-8\ell+12}{(\ell-2)(\ell-3)} a_{\ell-4} \\ a_{\ell} &= \frac{(\ell-2)(\ell-1) - \ell(\ell+1)}{\ell(\ell-1)} a_{\ell-2} = \frac{-4\ell+2}{\ell(\ell-1)} a_{\ell-2} \\ a_{\ell+2} &= \frac{\ell(\ell+1) - \ell(\ell+1)}{(\ell+2)(\ell+1)} a_{\ell} = 0 \\ & \vdots \end{aligned}$$

のように、 $a_{\ell-2}, a_{\ell-4}, \dots$ が有限であっても $a_{\ell+2}, a_{\ell+4}, \dots$ は全て 0 になる。 $a_{\ell-2}, a_{\ell-4}, \dots$ を有限にするには、

1.) ℓ が偶数の場合： $a_0 \neq 0$

2.) ℓ が奇数の場合： $a_1 \neq 0$

という条件が必要である（ $\lambda = \ell(\ell+1)$ であったとしても、 $a_0 = a_1 = 0$ であれば自明な解 $P(z) = 0$ になってしまう）。

a_{ℓ} から 1 ずれた系列の漸化式、つまり 1.) の場合の奇数次項、2.) の場合の偶数次項について考える。この級数は $\lambda = \ell(\ell+1)$ としても初項が 0 でない限り無限に続く。よって意味のある解を得るためには

1.) ℓ が偶数の場合： $a_1 = 0$

2.) ℓ が奇数の場合： $a_0 = 0$

という条件が必要であり、これを**要請する**（シュレディンガー方程式を解く際に、束縛状態の波動関数が無限遠での境界条件を満たすように遠方で発散する解を捨てる操作と同じ）。まとめると、物理的に意味のある解の条件は非負整数 ℓ に対し $\lambda = \ell(\ell + 1)$ として、

1.) ℓ が偶数の場合： $a_0 \neq 0$ 、 $a_1 = 0$

2.) ℓ が奇数の場合： $a_1 \neq 0$ 、 $a_0 = 0$

となる。つまり 1.) の場合 $P(z)$ は有限の偶数べきのみの多項式、2.) の場合は有限の奇数べきのみの多項式になる。この場合の解を（有限項の和なので）**ルジャンドル多項式**と呼び $P_\ell(z)$ と書く。具体的な形は

$$P_\ell(z) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{dz^\ell} (z^2 - 1)^\ell \quad (110)$$

で与えられる。（ $z^{2\ell}$ を ℓ 回微分するので） **$P_\ell(z)$ の最大の次数の項は z^ℓ** 。具体形は

$$P_0(z) = 1$$

$$P_1(z) = z$$

$$P_2(z) = \frac{1}{2}(3z^2 - 1)$$

$$P_3(z) = \frac{1}{2}(5z^3 - 3z)$$

$$P_4(z) = \frac{1}{8}(35z^4 - 30z^2 + 3)$$

$\vdots$

A.12 ルジャンドル陪微分方程式

ルジャンドル陪多項式

$$P_\ell^m(z) = (1 - z^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|} P_\ell(z)}{dz^{|m|}} \quad (111)$$

がルジャンドル陪微分方程式 ($\lambda = \ell(\ell + 1)$) を代入

$$\frac{d}{dz} \left[(1 - z^2) \frac{d}{dz} P_\ell^m(z) \right] + \left(\ell(\ell + 1) - \frac{m^2}{1 - z^2} \right) P_\ell^m(z) = 0 \quad (104)$$

の解になっていることの説明。

$m = 0$ の場合、式 (111) は

$$P_\ell^m(z) = (1 - z^2)^0 \frac{d^0 P_\ell(z)}{dz^0} = P_\ell(z)$$

とルジャンドル多項式に帰着し、式 (104) もルジャンドルの微分方程式になるため、明らかに解になっている。 $m < 0$ の場合、式 (104) は

$$\frac{d}{dz} \left[(1 - z^2) \frac{d}{dz} P_\ell^{-|m|}(z) \right] + \left(\ell(\ell + 1) - \frac{m^2}{1 - z^2} \right) P_\ell^{-|m|}(z) = 0$$

となるが、これは $P_\ell^{|m|}(z)$ に対する微分方程式と同じ形をしている。つまり解 $P_\ell^{-|m|}(z)$ と $P_\ell^{|m|}(z)$ は同じ形をしており、 $m > 0$ の場合に式 (111) が式 (104) を満たすことを示せば良い。

以下 $m > 0$ とし

$$P_\ell^m(z) = (1 - z^2)^{m/2} \frac{d^m P_\ell(z)}{dz^m}$$

について考える。方針は以下のとおり：

- 1.) ルジャンドルの微分方程式を z で m 階微分する
- 2.) $P_\ell^m(z)$ の z による 1 階、2 階微分を計算する
- 3.) 1.) の結果に $(1 - z^2)^{m/2}$ をかけて 2.) を用いることで $P_\ell^m(z)$ が式 (104) を満たすことを示す。

1.) 準備として以下の微分を計算する

$$\begin{aligned}
\frac{d^m}{dz^m} \left[z^2 \frac{d^2}{dz^2} P_\ell(z) \right] &= \frac{d^{m-1}}{dz^{m-1}} \left[2z \frac{d^2}{dz^2} P_\ell(z) + z^2 \frac{d^3}{dz^3} P_\ell(z) \right] \\
&= \frac{d^{m-2}}{dz^{m-2}} \left[\frac{d}{dz} \left(2z \frac{d^2}{dz^2} P_\ell(z) \right) + \frac{d}{dz} \left(z^2 \frac{d^3}{dz^3} P_\ell(z) \right) \right] \\
&= \frac{d^{m-2}}{dz^{m-2}} \left[2 \frac{d^2}{dz^2} P_\ell(z) + 2z \frac{d^3}{dz^3} P_\ell(z) + 2z \frac{d^3}{dz^3} P_\ell(z) + z^2 \frac{d^4}{dz^4} P_\ell(z) \right] \\
&= \frac{d^{m-2}}{dz^{m-2}} \left[2 \frac{d^2}{dz^2} P_\ell(z) + 4z \frac{d^3}{dz^3} P_\ell(z) + z^2 \frac{d^4}{dz^4} P_\ell(z) \right] \tag{A18}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{d^{m-3}}{dz^{m-3}} \left[2 \frac{d^3}{dz^3} P_\ell(z) + \frac{d}{dz} \left(4z \frac{d^3}{dz^3} P_\ell(z) \right) + \frac{d}{dz} \left(z^2 \frac{d^4}{dz^4} P_\ell(z) \right) \right] \\
&= \frac{d^{m-3}}{dz^{m-3}} \left[2 \frac{d^3}{dz^3} P_\ell(z) + 4 \frac{d^3}{dz^3} P_\ell(z) + 4z \frac{d^4}{dz^4} P_\ell(z) + 2z \frac{d^4}{dz^4} P_\ell(z) + z^2 \frac{d^5}{dz^5} P_\ell(z) \right] \\
&= \frac{d^{m-3}}{dz^{m-3}} \left[6 \frac{d^3}{dz^3} P_\ell(z) + 6z \frac{d^4}{dz^4} P_\ell(z) + z^2 \frac{d^5}{dz^5} P_\ell(z) \right] \tag{A19}
\end{aligned}$$

ここで (A18) と (A19) を比較すると、第 2 項の係数は微分を 1 回処理するごとに (z^2 を微分して出てくる) $2z$ が加算されるので n 回目には $2nz$ 、第 1 項の係数は毎回 ($2(n-\ell)z$ を微分して出てくる) 第 2 項の係数が加えられるので

$$\sum_{\ell=1}^n 2(n-\ell) = 2n \sum_{\ell=1}^n 1 - 2 \sum_{\ell=1}^n \ell = 2n^2 - 2 \frac{n(n+1)}{2} = n^2 - n = n(n-1)$$

となる。よって n 個の微分を処理した段階で

$$\frac{d^m}{dz^m} \left[z^2 \frac{d^2}{dz^2} P_\ell(z) \right] = \frac{d^{m-n}}{dz^{m-n}} \left[n(n-1) \frac{d^n}{dz^n} P_\ell(z) + 2nz \frac{d^{n+1}}{dz^{n+1}} P_\ell(z) + z^2 \frac{d^{n+2}}{dz^{n+2}} P_\ell(z) \right]$$

となることがわかる。最終的に m 個全ての微分を処理すると ($n = m$ とすると)

$$\frac{d^m}{dz^m} \left[z^2 \frac{d^2}{dz^2} P_\ell(z) \right] = m(m-1) \frac{d^m}{dz^m} P_\ell(z) + 2mz \frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}} P_\ell(z) + z^2 \frac{d^{m+2}}{dz^{m+2}} P_\ell(z)$$

となることがわかる。同様に

$$\begin{aligned}
\frac{d^m}{dz^m} \left[z \frac{d}{dz} P_\ell(z) \right] &= \frac{d^{m-1}}{dz^{m-1}} \left[\frac{d}{dz} P_\ell(z) + z \frac{d^2}{dz^2} P_\ell(z) \right] \\
&= \frac{d^{m-2}}{dz^{m-2}} \left[\frac{d^2}{dz^2} P_\ell(z) + \frac{d}{dz} \left(z \frac{d^2}{dz^2} P_\ell(z) \right) \right] \\
&= \frac{d^{m-2}}{dz^{m-2}} \left[\frac{d^2}{dz^2} P_\ell(z) + \frac{d^2}{dz^2} P_\ell(z) + z \frac{d^3}{dz^3} P_\ell(z) \right] \\
&= \frac{d^{m-2}}{dz^{m-2}} \left[2 \frac{d^2}{dz^2} P_\ell(z) + z \frac{d^3}{dz^3} P_\ell(z) \right] \\
&= \frac{d^{m-3}}{dz^{m-3}} \left[2 \frac{d^3}{dz^3} P_\ell(z) + \frac{d}{dz} \left(z \frac{d^3}{dz^3} P_\ell(z) \right) \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{d^{m-3}}{dz^{m-3}} \left[2 \frac{d^3}{dz^3} P_\ell(z) + \frac{d^3}{dz^3} P_\ell(z) + z \frac{d^4}{dz^4} P_\ell(z) \right] \\
&= \frac{d^{m-3}}{dz^{m-3}} \left[3 \frac{d^3}{dz^3} P_\ell(z) + z \frac{d^4}{dz^4} P_\ell(z) \right] \\
&= \dots \\
&= \frac{d^{m-n}}{dz^{m-n}} \left[n \frac{d^n}{dz^n} P_\ell(z) + z \frac{d^{n+1}}{dz^{n+1}} P_\ell(z) \right] \\
&= \dots \\
&= m \frac{d^m}{dz^m} P_\ell(z) + z \frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}} P_\ell(z)
\end{aligned}$$

となる。以上を利用してルジャンドルの微分方程式を m 階微分すると

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{d^m}{dz^m} \left[(1-z^2) \frac{d^2}{dz^2} P_\ell(z) - 2z \frac{d}{dz} P_\ell(z) + \ell(\ell+1) P_\ell(z) \right] \\
&= \frac{d^{m+2}}{dz^{m+2}} P_\ell(z) - \frac{d^m}{dz^m} \left[z^2 \frac{d^2}{dz^2} P_\ell(z) \right] - 2 \frac{d^m}{dz^m} \left[z \frac{d}{dz} P_\ell(z) \right] + \ell(\ell+1) \frac{d^m}{dz^m} P_\ell(z) \\
&= \frac{d^{m+2}}{dz^{m+2}} P_\ell(z) - m(m-1) \frac{d^m}{dz^m} P_\ell(z) - 2mz \frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}} P_\ell(z) - z^2 \frac{d^{m+2}}{dz^{m+2}} P_\ell(z) \\
&\quad - 2m \frac{d^m}{dz^m} P_\ell(z) - 2z \frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}} P_\ell(z) + \ell(\ell+1) \frac{d^m}{dz^m} P_\ell(z) \\
&= \frac{d^{m+2}}{dz^{m+2}} P_\ell(z) - z^2 \frac{d^{m+2}}{dz^{m+2}} P_\ell(z) \\
&\quad - 2mz \frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}} P_\ell(z) - 2z \frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}} P_\ell(z) \\
&\quad - m(m-1) \frac{d^m}{dz^m} P_\ell(z) - 2m \frac{d^m}{dz^m} P_\ell(z) + \ell(\ell+1) \frac{d^m}{dz^m} P_\ell(z) \\
&= (1-z^2) \frac{d^{m+2}}{dz^{m+2}} P_\ell(z) - 2(m+1)z \frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}} P_\ell(z) + [\ell(\ell+1) - m(m+1)] \frac{d^m}{dz^m} P_\ell(z) \quad (\text{A20})
\end{aligned}$$

という関係を得る。

2.) 次にルジャンドル陪多項式 ($m > 0$) を z で微分すると

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dz} P_\ell^m(z) &= \frac{d}{dz} \left[(1-z^2)^{m/2} \frac{d^m P_\ell(z)}{dz^m} \right] \\
&= \frac{m}{2} (1-z^2)^{m/2-1} (-2z) \frac{d^m P_\ell(z)}{dz^m} + (1-z^2)^{m/2} \frac{d^{m+1} P_\ell(z)}{dz^{m+1}} \\
&= -mz (1-z^2)^{-1} (1-z^2)^{m/2} \frac{d^m P_\ell(z)}{dz^m} + (1-z^2)^{m/2} \frac{d^{m+1} P_\ell(z)}{dz^{m+1}} \\
&= -\frac{mz}{1-z^2} P_\ell^m(z) + (1-z^2)^{m/2} \frac{d^{m+1} P_\ell(z)}{dz^{m+1}} \\
(1-z^2)^{m/2} \frac{d^{m+1} P_\ell(z)}{dz^{m+1}} &= \frac{d}{dz} P_\ell^m(z) + \frac{mz}{1-z^2} P_\ell^m(z) \quad (\text{A21})
\end{aligned}$$

という関係を得る。この結果を用いて $P_\ell^m(z)$ を z で 2 階微分すると

$$\begin{aligned}
\frac{d^2}{dz^2} P_\ell^m(z) &= \frac{d}{dz} \left[-\frac{mz}{1-z^2} P_\ell^m(z) + (1-z^2)^{m/2} \frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}} P_\ell(z) \right] \\
&= \frac{d}{dz} \left[-\frac{mz}{1-z^2} \right] P_\ell^m(z) - \frac{mz}{1-z^2} \frac{d}{dz} P_\ell^m(z) \\
&\quad + \frac{d}{dz} \left[(1-z^2)^{m/2} \right] \frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}} P_\ell(z) + (1-z^2)^{m/2} \frac{d^{m+2}}{dz^{m+2}} P_\ell(z) \\
&= -\frac{m}{1-z^2} P_\ell^m(z) - mz(-1)(1-z^2)^{-2}(-2z) P_\ell^m(z) - \frac{mz}{1-z^2} \frac{d}{dz} P_\ell^m(z) \\
&\quad + \frac{m}{2} (1-z^2)^{m/2-1} (-2z) \frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}} P_\ell(z) + (1-z^2)^{m/2} \frac{d^{m+2}}{dz^{m+2}} P_\ell(z) \\
&= \frac{-m+mz^2}{(1-z^2)^2} P_\ell^m(z) + \frac{-2mz^2}{(1-z^2)^2} P_\ell^m(z) - \frac{mz}{1-z^2} \frac{d}{dz} P_\ell^m(z) \\
&\quad - \frac{mz}{1-z^2} (1-z^2)^{m/2} \frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}} P_\ell(z) + (1-z^2)^{m/2} \frac{d^{m+2}}{dz^{m+2}} P_\ell(z) \\
&= \frac{-m-mz^2}{(1-z^2)^2} P_\ell^m(z) - \frac{mz}{1-z^2} \frac{d}{dz} P_\ell^m(z) \\
&\quad - \frac{mz}{1-z^2} (1-z^2)^{m/2} \frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}} P_\ell(z) + (1-z^2)^{m/2} \frac{d^{m+2}}{dz^{m+2}} P_\ell(z)
\end{aligned}$$

ここで (A21) を使うと

$$\begin{aligned}
\frac{d^2}{dz^2} P_\ell^m(z) &= -\frac{m+mz^2}{(1-z^2)^2} P_\ell^m(z) - \frac{mz}{1-z^2} \frac{d}{dz} P_\ell^m(z) \\
&\quad - \frac{mz}{1-z^2} \left[\frac{d}{dz} P_\ell^m(z) + \frac{mz}{1-z^2} P_\ell^m(z) \right] + (1-z^2)^{m/2} \frac{d^{m+2}}{dz^{m+2}} P_\ell(z) \\
&= -\frac{m+mz^2}{(1-z^2)^2} P_\ell^m(z) - \frac{2mz}{1-z^2} \frac{d}{dz} P_\ell^m(z) - \frac{m^2 z^2}{(1-z^2)^2} P_\ell^m(z) + (1-z^2)^{m/2} \frac{d^{m+2}}{dz^{m+2}} P_\ell(z) \\
&= -\frac{m+mz^2+m^2 z^2}{(1-z^2)^2} P_\ell^m(z) - \frac{2mz}{1-z^2} \frac{d}{dz} P_\ell^m(z) + (1-z^2)^{m/2} \frac{d^{m+2}}{dz^{m+2}} P_\ell(z)
\end{aligned}$$

よって

$$(1-z^2)^{m/2} \frac{d^{m+2}}{dz^{m+2}} P_\ell(z) = \frac{m+mz^2+m^2 z^2}{(1-z^2)^2} P_\ell^m(z) + \frac{2mz}{1-z^2} \frac{d}{dz} P_\ell^m(z) + \frac{d^2}{dz^2} P_\ell^m(z) \quad (\text{A22})$$

を得る。

3.) 最後に (A20) に $(1-z^2)^{m/2}$ をかけて (A21) と (A22) およびルジャンドル陪多項式の定義を代入すると

$$\begin{aligned}
0 &= (1-z^2)(1-z^2)^{m/2} \frac{d^{m+2}}{dz^{m+2}} P_\ell(z) - 2(m+1)z(1-z^2)^{m/2} \frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}} P_\ell(z) \\
&\quad + [\ell(\ell+1) - m(m+1)](1-z^2)^{m/2} \frac{d^m}{dz^m} P_\ell(z)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
0 &= (1 - z^2) \left[\frac{m + mz^2 + m^2z^2}{(1 - z^2)^2} P_\ell^m(z) + \frac{2mz}{1 - z^2} \frac{d}{dz} P_\ell^m(z) + \frac{d^2}{dz^2} P_\ell^m(z) \right] \\
&\quad - 2(m + 1)z \left[\frac{d}{dz} P_\ell^m(z) + \frac{mz}{1 - z^2} P_\ell^m(z) \right] \\
&\quad + [\ell(\ell + 1) - m(m + 1)] P_\ell^m(z) \\
0 &= (1 - z^2) \frac{d^2}{dz^2} P_\ell^m(z) + \frac{m + mz^2 + m^2z^2}{1 - z^2} P_\ell^m(z) + 2mz \frac{d}{dz} P_\ell^m(z) \\
&\quad - 2(m + 1)z \frac{d}{dz} P_\ell^m(z) + \frac{-2(m^2 + m)z^2}{1 - z^2} P_\ell^m(z) \\
&\quad + [\ell(\ell + 1) - m(m + 1)] P_\ell^m(z) \\
0 &= (1 - z^2) \frac{d^2}{dz^2} P_\ell^m(z) \\
&\quad + 2mz \frac{d}{dz} P_\ell^m(z) + (-2mz - 2z) \frac{d}{dz} P_\ell^m(z) \\
&\quad + \frac{m + mz^2 + m^2z^2}{1 - z^2} P_\ell^m(z) + \frac{-2(m^2 + m)z^2}{1 - z^2} P_\ell^m(z) + [\ell(\ell + 1) - m(m + 1)] P_\ell^m(z) \\
0 &= (1 - z^2) \frac{d^2}{dz^2} P_\ell^m(z) - 2z \frac{d}{dz} P_\ell^m(z) \\
&\quad + \left[\ell(\ell + 1) + \frac{m + (m^2 + m)z^2 - 2(m^2 + m)z^2 - (m^2 + m)(1 - z^2)}{1 - z^2} \right] P_\ell^m(z) \\
0 &= (1 - z^2) \frac{d^2}{dz^2} P_\ell^m(z) - 2z \frac{d}{dz} P_\ell^m(z) + \left(\ell(\ell + 1) - \frac{m^2}{1 - z^2} \right) P_\ell^m(z)
\end{aligned}$$

これは

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dz} \left[(1 - z^2) \frac{d}{dz} P_\ell^m(z) \right] &= \frac{d^2}{dz^2} P_\ell^m(z) + \frac{d}{dz} \left[(-z^2) \frac{d}{dz} P_\ell^m(z) \right] \\
&= \frac{d^2}{dz^2} P_\ell^m(z) - 2z \frac{d}{dz} P_\ell^m(z) - z^2 \frac{d^2}{dz^2} P_\ell^m(z) \\
&= (1 - z^2) \frac{d^2}{dz^2} P_\ell^m(z) - 2z \frac{d}{dz} P_\ell^m(z)
\end{aligned}$$

より式 (104) と等価である。よってルジャンドル陪多項式はルジャンドル陪微分方程式の解である。

A.13 遠心力ポテンシャル

動径方向のシュレディンガー方程式 (121) の第 3 項が遠心力であることの説明。

$\hat{L}^2$ の固有値が $\ell(\ell+1)\hbar^2$ であることより、この項は波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ に作用する演算子として

$$\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\psi(\mathbf{r}) = \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2}\psi(\mathbf{r})$$

と書ける。以下、古典力学で中心力ポテンシャルを極座標表示すると、動径方向の運動エネルギー以外に上の表式に対応する項があらわれ、遠心力と解釈できることを示す。

位置座標 $\mathbf{r}$ にある古典粒子（質量 μ ）が中心力ポテンシャル $V(r)$ 中で運動している。エネルギー E は運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和なので

$$E = \frac{1}{2}\mu\mathbf{v}^2 + V(r) \quad (\text{A23})$$

角運動量は

$$\mathbf{L} = \mu\mathbf{r} \times \mathbf{v}$$

成分で書くと

$$L_i = \mu\epsilon_{ijk}r_jv_k$$

よって角運動量の 2 乗は

$$\begin{aligned} L^2 &= \sum_i L_i L_i \\ &= \mu^2 \sum_{ijk\ell m} \epsilon_{ijk}r_jv_k\epsilon_{i\ell m}r_\ell v_m \\ &= \mu^2 \sum_{ijk\ell m} \epsilon_{ijk}\epsilon_{i\ell m}r_jv_kr_\ell v_m \\ &= \mu^2 \sum_{jklm} (\delta_{j\ell}\delta_{km} - \delta_{jm}\delta_{k\ell})r_jv_kr_\ell v_m \\ &= \mu^2 \left(\sum_{jklm} \delta_{j\ell}\delta_{km}r_jv_kr_\ell v_m - \sum_{jklm} \delta_{jm}\delta_{k\ell}r_jv_kr_\ell v_m \right) \\ &= \mu^2 \left(\sum_{jk} r_jv_kr_jv_k - \sum_{jk} r_jv_kr_kv_j \right) \\ &= \mu^2\mathbf{r}^2\mathbf{v}^2 - \mu^2(\mathbf{r} \cdot \mathbf{v})^2 \end{aligned}$$

これより ($r = |\mathbf{r}|$)

$$\frac{L^2}{\mu r^2} = \mu\mathbf{v}^2 - \mu\left(\frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \mathbf{v}\right)^2$$

であるが、 $\mathbf{r}/r$ は $\mathbf{r}$ 方向の単位ベクトルなので、 $\mathbf{r} \cdot \mathbf{v}/r$ は速度 $\mathbf{v}$ の r 方向成分である。これを v_r と書くと

$$\frac{\mathbf{L}^2}{\mu r^2} = \mu \mathbf{v}^2 - \mu v_r^2$$

となるので、運動エネルギーは

$$\frac{1}{2} \mu \mathbf{v}^2 = \frac{1}{2} \mu v_r^2 + \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu r^2}$$

と書ける。よって式 (A23) のエネルギーは

$$E = \frac{1}{2} \mu v_r^2 + \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu r^2} + V(r)$$

とかける。中心力では角運動量が保存するので、第 1 項を（動径方向の）運動エネルギー、残りを有効ポテンシャルと見做した r に関する 1 次元運動と考えることができる。元のポテンシャル $V(r)$ に加えて、回転運動からくる

$$\frac{\mathbf{L}^2}{2\mu r^2}$$

がポテンシャルに追加されている。この項は常に正であることから斥力であり、 r 方向の力を計算すると

$$F_r = -\frac{d}{dr} \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu r^2} = \frac{\mathbf{L}^2}{\mu r^3}$$

等速円運動の場合、 $v = r\omega$ で $\mathbf{v}$ と $\mathbf{r}$ が直交するので $|\mathbf{L}| = \mu r^2 \omega$ 、これを代入して

$$F_r = \frac{(\mu r^2 \omega)^2}{\mu r^3} = \mu r \omega^2 \quad (\text{等速円運動})$$

となり、遠心力を表していることがわかる。

A.14 $1/r$ のラプラシアン

公式 (129)

$$\nabla^2 \frac{1}{r} = -4\pi\delta(\mathbf{r})$$

の説明。

ナイーブには、 $r \neq 0$ のとき左辺が 0 になることと、ガウスの定理より

$$\int \nabla^2 \frac{1}{r} dV = \int \nabla \frac{1}{r} \cdot \mathbf{n} dS = - \int \frac{\mathbf{r}}{r^3} \cdot \mathbf{n} dS = - \int \frac{1}{r^2} dS = - \frac{4\pi r^2}{r^2} = -4\pi$$

より、 $r = 0$ の点で $-4\pi\delta(\mathbf{r})$ となることを示すが、この導出ではガウスの定理を特異性のある $\mathbf{r}/r^3$ という関数に使っており、厳密ではない。しかし最終的に同じ等式が得られるので、簡易的な説明としてよく使われる。

そもそも左辺は $r = 0$ で微分できないことから通常関数として定義されておらず、超関数として考える必要がある。超関数⁷は、テスト関数をかけて積分した値を返す汎関数（関数から数への写像）として定義される。また、超関数の微分は、テスト関数の微分を通じて定義される。超関数として定義した式 (129) の意味は、 $r = 0$ で正則な関数 $f(\mathbf{r})$ を用いて

$$\int d^3r \frac{1}{r} \nabla^2 f(\mathbf{r}) = -4\pi \int d^3r \delta(\mathbf{r}) f(\mathbf{r})$$

が成り立つことである。左辺のラプラシアンが $f(\mathbf{r})$ にかかることに注意。右辺は

$$-4\pi \int d^3r f(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}) = -4\pi f(\mathbf{0})$$

であるので、左辺がこれに等しいことを示す。原点を中心とした半径 ϵ の球領域を V_ϵ 、全空間から V_ϵ を引いたものを V'_ϵ とすると

$$\int d^3r \frac{1}{r} \nabla^2 f(\mathbf{r}) = \int_{V_\epsilon} d^3r \frac{1}{r} \nabla^2 f(\mathbf{r}) + \int_{V'_\epsilon} d^3r \frac{1}{r} \nabla^2 f(\mathbf{r})$$

右辺で $\epsilon \rightarrow 0$ の極限を取ると、第 1 項は ($f(\mathbf{r})$ が原点に特異性がないので) $\sim 4\pi\epsilon^3/3\epsilon$ となり消え、

$$\begin{aligned} \int d^3r f(\mathbf{r}) \nabla^2 \frac{1}{r} &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{V'_\epsilon} d^3r \frac{1}{r} \nabla^2 f(\mathbf{r}) \\ &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{V'_\epsilon} d^3r \left[\nabla \cdot \left\{ \frac{1}{r} \nabla f(\mathbf{r}) \right\} - \left(\nabla \frac{1}{r} \right) \cdot \nabla f(\mathbf{r}) \right] \\ &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{V'_\epsilon} d^3r \left[\nabla \cdot \left\{ \frac{1}{r} \nabla f(\mathbf{r}) \right\} - \nabla \cdot \left\{ \left(\nabla \frac{1}{r} \right) f(\mathbf{r}) \right\} + \left(\nabla^2 \frac{1}{r} \right) f(\mathbf{r}) \right] \end{aligned}$$

⁷超関数についてはライトヒル「フーリエ解析と超関数」（ダイヤモンド社）などを参照。

V'_ϵ では $r \neq 0$ なので第3項は $\nabla^2 r^{-1}$ が常にゼロで消える。また、 $r \neq 0$ より第1,2項の被積分関数に特異性はないのでガウスの定理と $\nabla r^{-1} = -\mathbf{r}/r^3$ が使える、

$$\int d^3r f(\mathbf{r}) \nabla^2 \frac{1}{r} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{\partial V'_\epsilon} dS \mathbf{n} \cdot \left[\frac{1}{r} \nabla f(\mathbf{r}) - \frac{\mathbf{r}}{r^3} f(\mathbf{r}) \right]$$

ここで $\partial V'_\epsilon$ は半径 ϵ の球面で $\mathbf{n}$ は $\partial V'_\epsilon$ の法線ベクトルである。第1項は($f(\mathbf{r})$ が原点に特異性がないので) $\epsilon \rightarrow 0$ で $\sim 4\pi\epsilon^2/\epsilon$ となり消え、第2項は $\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} = r$ に注意すると

$$\begin{aligned} \int d^3r f(\mathbf{r}) \nabla^2 \frac{1}{r} &= - \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{\partial V'_\epsilon} dS \frac{f(\mathbf{r})}{r^2} \\ &= - \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{4\pi\epsilon^2}{\epsilon^2} f(\mathbf{r})|_{|\mathbf{r}|=\epsilon} \\ &= -4\pi f(\mathbf{0}) \end{aligned}$$

となる。これは右辺に一致する。

A.15 球ベッセル関数、球ノイマン関数の漸近形

球ベッセル関数、球ノイマン関数の $r \rightarrow 0$ での漸近形 (143)、(144) の説明。

演算子 $z^{-1}(d/dz)$ を z のべき乗に作用させると

$$\left(\frac{1}{z} \frac{d}{dz}\right) z^n = \begin{cases} \frac{1}{z} n z^{n-1} = n z^{n-2} & (n \neq 0) \\ 0 & (n = 0) \end{cases}$$

より、定数 ($n = 0$) の場合は 0 になるが、それ以外の場合 z のべきを 2 減らす。球ベッセル関数でこの演算子が作用するのは

$$\begin{aligned} \frac{\sin z}{z} &= \frac{1}{z} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)!} z^{2n+1} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)!} z^{2n} \\ &= 1 + \frac{(-1)}{3!} z^2 + \frac{(-1)^2}{5!} z^4 + \dots \end{aligned}$$

であり、これは偶数べきのみを含んでいる。 $z^{-1}(d/dz)$ を作用させると定数項が消え、残りの項のべきが 2 下り、全体として定数 (z^0) から始まる z の偶数べきの形になる。これを ℓ 回繰り返しても同様なので、 z の最低次は定数になることがわかる。よって球ベッセル関数の定義で $(-z)^\ell$ をかけると式 (143) が確認できる。具体的に係数を計算するには、

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{z} \frac{d}{dz}\right) \frac{\sin z}{z} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)!} \left(\frac{1}{z} \frac{d}{dz}\right) z^{2n} \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)!} 2n z^{2n-2} \\ &= \frac{(-1)}{3!} 2 + \frac{(-1)^2}{5!} 4 z^2 + \dots \\ \left(\frac{1}{z} \frac{d}{dz}\right)^2 \frac{\sin z}{z} &= \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)!} 2n(2n-2) z^{2n-4} \\ &= \frac{(-1)^2}{5!} 4 \cdot 2 + \frac{(-1)^3}{7!} 6 \cdot 4 z^2 + \dots \\ \left(\frac{1}{z} \frac{d}{dz}\right)^\ell \frac{\sin z}{z} &= \sum_{n=\ell}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)!} 2n(2n-2) \cdots (2n-2(\ell-1)) z^{2n-2\ell} \\ &= \frac{(-1)^\ell}{(2\ell+1)!} 2\ell(2\ell-2) \cdots 2 + \mathcal{O}(z^2) \end{aligned}$$

となる。この定数は

$$\begin{aligned} \frac{(-1)^\ell}{(2\ell+1)!!} 2\ell(2\ell-2)\cdots 2 &= (-1)^\ell \frac{2\ell(2\ell-2)\cdots 2}{(2\ell+1)(2\ell)(2\ell-1)(2\ell-2)\cdots 3\cdot 2\cdot 1} \\ &= (-1)^\ell \frac{1}{(2\ell+1)(2\ell-1)\cdots 3\cdot 1} \\ &= (-1)^\ell \frac{1}{(2\ell+1)!!} \end{aligned}$$

とかける。ここで二重階乗は

$$(2n+1)!! = \prod_{k=0}^n (2k+1) = (2n+1)(2n-1)\cdots 3\cdot 1, \quad -1!! = 1$$

で定義される。よって式 (141) の球ベッセル関数 $j_\ell(z)$ の $z \rightarrow 0$ の振る舞いは

$$\begin{aligned} j_\ell(z) &= (-z)^\ell \left(\frac{1}{z} \frac{d}{dz} \right)^\ell \left(\frac{\sin z}{z} \right) \\ &= (-1)^\ell z^\ell \left[(-1)^\ell \frac{1}{(2\ell+1)!!} + \mathcal{O}(z^2) \right] \\ &= \frac{1}{(2\ell+1)!!} z^\ell + \mathcal{O}(z^2) \end{aligned}$$

となり、式 (143) の係数を決めることができる。

一方

$$\begin{aligned} \frac{\cos z}{z} &= \frac{1}{z} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n)!} z^{2n} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n)!} z^{2n-1} \\ &= z^{-1} + \frac{(-1)}{2!} z + \frac{(-1)^2}{4!} z^3 + \cdots \end{aligned}$$

であり、これは奇数べきのみを含んでいる。 $z^{-1}(d/dz)$ を作用させると全ての項のべきが2下り、 z^{-3} から始まる z の奇数べきの形になる。球ベッセル関数の場合と異なり、定数を含まないため最低次数が小さくなることに注意。これを ℓ 回繰り返すと z の最低次は $z^{-1-2\ell}$ になることがわかる。よって球ノイマン関数の定義で $-(-z)^\ell$ をかけると式 (143) が確認できる。具体的には

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{z} \frac{d}{dz} \right) \frac{\cos z}{z} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n)!} (2n-1) z^{2n-3} \\ &= (-1) z^{-3} + \frac{(-1)}{2!} 1 z^{-1} + \frac{(-1)^2}{4!} 3 z^1 + \cdots \\ \left(\frac{1}{z} \frac{d}{dz} \right)^2 \frac{\cos z}{z} &= \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n)!} (2n-1)(2n-3) z^{2n-5} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= (-1)(-3)z^{-5} + \frac{(-1)}{2!}1(-1)z^{-3} + \frac{(-1)^2}{4!}3 \cdot 1z^{-1} + \dots \\
\left(\frac{1}{z} \frac{d}{dz}\right)^\ell \frac{\sin z}{z} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n)!} (2n-1)(2n-3) \cdots (2n-1-2(\ell-1)) z^{2n-1-2\ell} \\
&= (-1)(-3) \cdots (-1-2(\ell-1)) z^{-1-2\ell} + \mathcal{O}(z^{1-2\ell})
\end{aligned}$$

となる。最低次の係数は

$$\begin{aligned}
(-1)(-3) \cdots (-1-2(\ell-1)) &= \underbrace{(-1)(-3) \cdots (1-2\ell)}_{\ell \text{個}} \\
&= (-1)^\ell (2\ell-1)(2\ell-3) \cdots 3 \cdot 1 \\
&= (-1)^\ell (2\ell-1)!!
\end{aligned}$$

となる。よって式 (141) の球ノイマン関数 $n_\ell(z)$ の $z \rightarrow 0$ の振る舞いは

$$\begin{aligned}
n_\ell(z) &= -(-z)^\ell \left(\frac{1}{z} \frac{d}{dz}\right)^\ell \left(\frac{\cos z}{z}\right) \\
&= -(-1)^\ell z^\ell [(-1)^\ell (2\ell-1)!! z^{-1-2\ell} + \mathcal{O}(z^{1-2\ell})] \\
&= -(2\ell-1)!! z^{-\ell-1} + \mathcal{O}(z^{-\ell+1})
\end{aligned}$$

となり、式 (143) の係数を決めることができる。

A.16 完全反対称テンソルを使った角運動量の計算

完全反対称テンソル ϵ_{ijk} と式 (172) の説明⁸

- 1) 添字 i, j, k は 1 から 3 の値をとる
- 2) $\epsilon_{123} = 1$ と定義
- 3) どの 2 つの添字の入れ替えに対しても反対称 (− 符号が出る)

$$\epsilon_{ijk} = -\epsilon_{jik} \quad (i, j \text{ の入れ替え})$$

$$\epsilon_{ijk} = -\epsilon_{ikj} \quad (j, k \text{ の入れ替え})$$

3) の性質より、同じ添字を含むものは 0 になる。例えば、 ϵ_{iij} の i と i を入れ替えると (同じ添字を “入れ替え” ているので表記は変わらず − 符号のみが出る)

$$\epsilon_{iij} = -\epsilon_{iij}$$

$$2\epsilon_{iij} = 0$$

$$\epsilon_{iij} = 0$$

よって 0 でないのは i, j, k 全てが異なる値になった場合のみ。2) の定義を用いると

$$\epsilon_{123} = \epsilon_{231} = \epsilon_{312} = +1$$

$$\epsilon_{321} = \epsilon_{213} = \epsilon_{132} = -1$$

であることがわかる。つまり

- 添字が 123 の偶置換 ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ の順番に並んでいる) であれば +1
- 添字が 123 の奇置換 ($3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ の順番に並んでいる) であれば −1
- それ以外 (112、223、など全て) は 0

である。よく使う公式として

$$\epsilon_{ijk}\epsilon_{mnk} = \delta_{im}\delta_{jn} - \delta_{in}\delta_{jm}$$

がある。ここでダミー添字 (繰り返し添字) は和をとる規約を採用する。

ϵ_{ijk} を用いると外積は

$$(\mathbf{a} \times \mathbf{b})_k = \epsilon_{ijk}a_ib_j$$

⁸本文では虚数単位 i 、無次元の角運動量演算子 $\mathbf{j}$ と区別するために添え字は a, b, c を用いたが、補足では一般的によく使われる i, j, k などを用いる。どちらでも結果は同じ。

なので角運動量演算子は

$$\hat{L}_k = \epsilon_{ijk} \hat{r}_i \hat{p}_j$$

となる。角運動量の交換関係は（繰り返し添字は必ず他で使っていない文字を使う。左辺に i, j の添字があるので、計算のどの段階でも右辺各項には i, j が一つずつあるはず。 $\delta_{ab} x_a = x_b$ などを使う。）

$$\begin{aligned} [\hat{L}_i, \hat{L}_j] &= [\epsilon_{ik\ell} \hat{r}_k \hat{p}_\ell, \epsilon_{jmn} \hat{r}_m \hat{p}_n] \\ &= \epsilon_{ik\ell} \epsilon_{jmn} [\hat{r}_k \hat{p}_\ell, \hat{r}_m \hat{p}_n] \\ &= \epsilon_{ik\ell} \epsilon_{jmn} \{ \hat{r}_k [\hat{p}_\ell, \hat{r}_m \hat{p}_n] + [\hat{r}_k, \hat{r}_m \hat{p}_n] \hat{p}_\ell \} \\ &= \epsilon_{ik\ell} \epsilon_{jmn} \{ \hat{r}_k [\hat{p}_\ell, \hat{r}_m] \hat{p}_n + \hat{r}_m [\hat{r}_k, \hat{p}_n] \hat{p}_\ell \} \\ &= \epsilon_{ik\ell} \epsilon_{jmn} \{ \hat{r}_k (-i\hbar \delta_{\ell m}) \hat{p}_n + \hat{r}_m i\hbar \delta_{kn} \hat{p}_\ell \} \\ &= i\hbar \{ -\epsilon_{ik\ell} \epsilon_{jmn} \delta_{\ell m} \hat{r}_k \hat{p}_n + \epsilon_{ik\ell} \epsilon_{jmn} \delta_{kn} \hat{r}_m \hat{p}_\ell \} \\ &= i\hbar \{ -\epsilon_{ik\ell} \epsilon_{j\ell n} \hat{r}_k \hat{p}_n + \epsilon_{ik\ell} \epsilon_{jmk} \hat{r}_m \hat{p}_\ell \} \\ &= i\hbar \{ \epsilon_{ik\ell} \epsilon_{jn\ell} \hat{r}_k \hat{p}_n - \epsilon_{ik\ell} \epsilon_{jmk} \hat{r}_m \hat{p}_\ell \} \\ &= i\hbar \{ (\delta_{ij} \delta_{kn} - \delta_{in} \delta_{jk}) \hat{r}_k \hat{p}_n - (\delta_{ij} \delta_{\ell m} - \delta_{im} \delta_{j\ell}) \hat{r}_m \hat{p}_\ell \} \\ &= i\hbar (\delta_{ij} \hat{r}_k \hat{p}_k - \hat{r}_j \hat{p}_i - \delta_{ij} \hat{r}_\ell \hat{p}_\ell + \hat{r}_i \hat{p}_j) \\ &= i\hbar (\hat{r}_i \hat{p}_j - \hat{r}_j \hat{p}_i) \end{aligned}$$

一方

$$\begin{aligned} i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{L}_k &= i\hbar \epsilon_{ijk} (\epsilon_{\ell mk} \hat{r}_\ell \hat{p}_m) \\ &= i\hbar (\delta_{i\ell} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{j\ell}) \hat{r}_\ell \hat{p}_m \\ &= i\hbar (\delta_{i\ell} \delta_{jm} \hat{r}_\ell \hat{p}_m - \delta_{im} \delta_{j\ell} \hat{r}_\ell \hat{p}_k) \\ &= i\hbar (\hat{r}_i \hat{p}_j - \hat{r}_j \hat{p}_i) \end{aligned}$$

であるので、

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{L}_k$$

と式 (172) を得る。同様に

$$\begin{aligned} [\hat{L}^2, \hat{L}_i] &= [\hat{L}_j \hat{L}_j, \hat{L}_i] \\ &= \hat{L}_j [\hat{L}_j, \hat{L}_i] + [\hat{L}_j, \hat{L}_i] \hat{L}_j \\ &= \hat{L}_j i\hbar \epsilon_{jik} \hat{L}_k + i\hbar \epsilon_{jik} \hat{L}_k \hat{L}_j \\ &= i\hbar \epsilon_{jik} \hat{L}_j \hat{L}_k + i\hbar \epsilon_{kij} \hat{L}_j \hat{L}_k \quad (\text{第2項で } k \text{ と } j \text{ のダミー添字を付け替え}) \\ &= i\hbar \epsilon_{jik} \hat{L}_j \hat{L}_k - i\hbar \epsilon_{jik} \hat{L}_j \hat{L}_k \quad (\text{第2項の } \epsilon \text{ の添字を入れ替え}) \\ &= 0 \end{aligned}$$

と式 (173)、(174)、(175) も計算できる。

A.17 角運動量代数と群論

一般化された角運動量の交換関係から導出した固有状態が半整数の j を許すことの説明。

ポイントのまとめ

- 物理系の対称性は群で表される⁹。
- 群の（局所的な）性質は微小変換を与える生成子の交換関係で決まる。
- 対称性に従う状態は群の規約表現（多重項）で分類できる。
- 3次元空間の回転を表す群は $SO(3)$ で生成子は軌道角運動量演算子 $\hat{\mathbf{L}}/\hbar$ 。
- $SO(3)$ の（一価）表現は角運動量の大きさ $\ell = 0, 1, 2, \dots$ で分類される¹⁰。空間回転の角運動量（軌道角運動量）の固有状態としてシュレディンガー方程式から導かれるのはこれらの状態のみ。
- 2次元複素ベクトルの“回転”を表す群は $SU(2)$ で生成子は $\boldsymbol{\sigma}/2$ 。
- $SU(2)$ の表現はスピンの大きさ $s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$ で分類される。
- $SO(3)$ と $SU(2)$ の生成子の交換関係はどちらも $[\hat{j}_i, \hat{j}_j] = i\epsilon_{ijk}\hat{j}_k$
 $\Rightarrow$ 交換関係のみから導いた状態 $|j, m\rangle$ は $SO(3)$ の表現（整数の j ）だけでなく $SU(2)$ の表現（整数と半整数の j ）も含むため、半整数の j が許される

位置ベクトル $\mathbf{r}$ （3次元実ベクトル）の空間回転変換は

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \rightarrow \mathbf{r}' = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = R\mathbf{r}$$

と 3×3 行列 R で表される。具体的に z 軸まわりの角度 θ の回転は

$$R = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

のように書ける。これは3成分実ベクトルの内積（ $(^t)$ は転置）

$$(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}) = (\mathbf{r}^{(1)})^t \mathbf{r}^{(2)} = \begin{pmatrix} x^{(1)} & y^{(1)} & z^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x^{(2)} \\ y^{(2)} \\ z^{(2)} \end{pmatrix} = x^{(1)}x^{(2)} + y^{(1)}y^{(2)} + z^{(1)}z^{(2)}$$

⁹群論についての詳細は佐藤光「群と物理」（丸善）や H. ジョージアイ「物理学におけるリー代数」（吉岡書店）などの教科書を参照、ただしここでの説明は J.J. サクライ「現代の量子力学」（吉岡書店）3章の内容で十分。

¹⁰スピノル表現を用いると半整数の表現が可能であるが、これらは回転群の二価表現になっている。座標表示で波動関数の一価性を課して得られるのは整数表現のみ。

を不変に保つ変換行列で、 3×3 直交行列 ($R^{-1} = R^t$ を満たす行列、 R^t は転置) で表される：

$$(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}) = (\mathbf{r}^{(1)})^t \mathbf{r}^{(2)} \rightarrow (R\mathbf{r}^{(1)})^t R\mathbf{r}^{(2)} = (\mathbf{r}^{(1)})^t R^t R \mathbf{r}^{(2)} = (\mathbf{r}^{(1)})^t \mathbf{r}^{(2)} = (\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)})$$

特に $\mathbf{r}^{(2)} = \mathbf{r}^{(1)}$ のとき、 $(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(1)}) = |\mathbf{r}^{(1)}|^2$ つまりベクトルの長さを不変に保つので、回転を表すことがわかる。このような変換 R (を抽象化したもの) を群論では $SO(3)$ と呼ぶ (S は行列式が 1 であること¹¹、 O は直交行列 orthogonal matrix、 3 は 3×3 行列に由来)。空間回転の微小変換を与える演算子は軌道角運動量 $\hat{L}/\hbar$ であり¹²、3次元空間の回転の自由度 3 (x 軸まわり、 y 軸まわり、 z 軸まわり) に対応して 3 つの演算子 $\hat{L}_x$ 、 $\hat{L}_y$ 、 $\hat{L}_z$ がある。交換関係は

$$\left[\frac{\hat{L}_i}{\hbar}, \frac{\hat{L}_j}{\hbar} \right] = i\epsilon_{ijk} \frac{\hat{L}_k}{\hbar}$$

となり、これが $SO(3)$ の (局所的な) 性質を特徴づける。対称性に従う状態は群の規約表現が指定する多重項に分類される。2 つの状態が縮退する表現は二重項、3 つの状態が縮退する表現は三重項、のように、縮退する状態の数で多重項の名前が決まる。回転対称性の場合、多重項は量子化された角運動量の大きさ $\ell = 0, 1, 2, \dots$ で指定され、ある ℓ に対し $2\ell + 1$ 個の m の状態が縮退するので

$\ell = 0$: 一重項

$\ell = 1$: 三重項

$\ell = 2$: 五重項

$\vdots$

が可能である。これらの状態は空間回転の角運動量 (軌道角運動量) の固有状態としてシュレディンガー方程式から導かれる球面調和関数で表現される。 n 重項は n 成分ベクトルと $n \times n$ 行列でも表現できる。

2次元複素ベクトル $\mathbf{a}$ に対し、 2×2 行列による変換

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \rightarrow \mathbf{a}' = U\mathbf{a}$$

を考える。特に内積 († はエルミート共役つまり転置複素共役)

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \mathbf{a}^\dagger \mathbf{b} = \begin{pmatrix} a_1^* & a_2^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = a_1^* b_1 + a_2^* b_2$$

を不変に保つ変換は

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \mathbf{a}^\dagger \mathbf{b} \rightarrow (U\mathbf{a})^\dagger U\mathbf{b} = \mathbf{a}^\dagger U^\dagger U\mathbf{b} = \mathbf{a}^\dagger \mathbf{b} = (\mathbf{a}, \mathbf{b})$$

¹¹直交行列の行列式は ± 1 で、 $O(3)$ と $SO(3)$ の生成子は同じで局所的な性質は同じ (大域的な性質に違いがある)。

¹²例えば z 軸まわりの角度 θ の回転は演算子 $\exp\{-i\theta\hat{L}_z/\hbar\}$ で与えられる。ただし指数関数の肩に演算子がある場合は級数展開 $e^x = \sum_n x^n/n!$ で定義されているものとする。

となる必要があるので ($U^\dagger$ は転置複素共役つまりエルミート共役)、

$$U^\dagger U = 1 \quad \Leftrightarrow \quad U^{-1} = U^\dagger$$

を満たす行列、つまり 2×2 ユニタリー行列である。ここで

$$U_0 = e^{i\phi} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \phi \in \mathbb{R}$$

のように単位行列と位相変換の積に比例するような行列も $(U_0)^{-1} = U_0^\dagger$ を満たすが、これはベクトルの成分 a_1, a_2 の比を変化させないのでここでは考えないことにすると¹³、2次元複素ベクトルの内積を不変に保つ“回転”を

$$U^{-1} = U^\dagger \quad \text{かつ} \quad \det U = 1$$

を満たす行列 U で表すことができる¹⁴。このような変換 U (を抽象化したもの) を群論では $SU(2)$ と呼ぶ (S は行列式が 1 であること、 U はユニタリー行列 unitary matrix、2 は 2×2 行列に由来)。 $SU(2)$ の微小変換を与える演算子 $\hat{s}$ はパウリ行列 (を抽象化したもの) を使って

$$\hat{s} = \frac{\sigma}{2}$$

と書ける。これは一般に U を

$$U = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}, \quad a, b, c, d \in \mathbb{C}$$

と書くと

$$U^{-1} = \frac{1}{\det U} \begin{pmatrix} d & -b \\ -c & a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d & -b \\ -c & a \end{pmatrix}$$

$$U^\dagger = \begin{pmatrix} a^* & c^* \\ b^* & d^* \end{pmatrix}$$

より $d = a^*, c = -b^*$ となり、 $SU(2)$ の行列は

$$U = \begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix}, \quad \det U = |a|^2 + |b|^2 = 1$$

と書けることから、 U の独立な自由度は、 a, b の 2 つの複素数 (実部と虚部がある) の自由度 4 から $\det U = 1$ の条件 1 を引いた 3 自由度であることがわかり、微小変換も 3 つのパウリ行列で表現できることがわかる。微小変換の演算子 s の交換関係は、パウリ行列の交換関係を使うことで

$$[\hat{s}_i, \hat{s}_j] = i\epsilon_{ijk} \hat{s}_k$$

¹³ 行列 U_0 は $U(1)$ 変換で、 $U(2) = U(1) \otimes SU(2)$ と分解して $SU(2)$ だけ考えることに対応する。

¹⁴ $\det U_0 = e^{2i\phi} \neq 1$ であるので。

となり、これが $SU(2)$ の（局所的な）性質を特徴づける。 $SU(2)$ の多重項はスピンの大きさ $s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$ で指定され、ある s に対し $2s + 1$ 個の m_s の状態が縮退するので

$s = 0$: 一重項

$s = \frac{1}{2}$: 二重項

$s = 1$: 三重項

$\vdots$

が可能である。

$SO(3)$ と $SU(2)$ は生成子の交換関係が同じであるので、局所同型という。交換関係を使って状態を構成する方法では、元の群が $SO(3)$ だったか $SU(2)$ だったかは分からないので、最も一般的な状態を構成すると、 $SO(3)$ の表現（実空間の回転変換から出る状態）以外に $SU(2)$ の表現（複素ベクトルの“回転”から出る状態）も導かれる。つまり、§3 のシュレディンガー方程式から球面調和関数を出す計算と、§5 の交換関係 $[\hat{j}_i, \hat{j}_j] = i\epsilon_{ijk}\hat{j}_k$ から状態を構成する計算は、同じものを計算しているのではなく、§5の方がより一般的な“回転”の下での変換を扱っており、 $SO(3)$ だけでなく $SU(2)$ の表現も $|j, m\rangle$ として得られたことがわかる。

A.18 静電磁場のハミルトニアン

古典電磁気学で荷電粒子に対するローレンツ力を導くハミルトニアンの説明。

用語の確認

- 一般の電磁場：座標 $\mathbf{r}$ 、時間 t 両方に依存、 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ 、 $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$
- 静電磁場：時間 t に依存しない、 $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ 、 $\mathbf{B}(\mathbf{r})$
- 一様電磁場：座標 $\mathbf{r}$ 、時間 t 両方に依存しない、強さは定数、 $\mathbf{E}$ 、 $\mathbf{B}$

静電磁場 $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ 、 $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ 中を運動する電荷 Q の荷電粒子はローレンツ力を受けるので、運動方程式は

$$m_Q \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = Q \left(\mathbf{E}(\mathbf{r}) + \frac{d\mathbf{r}}{dt} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}) \right) \quad (\text{A24})$$

である。静電磁場はスカラーポテンシャル $\phi(\mathbf{r})$ とベクトルポテンシャル $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ を用いて（場が時間 t に依存する場合は、電場にベクトルポテンシャルの時間微分項が必要）

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}) &= -\nabla \phi(\mathbf{r}), \quad \mathbf{B}(\mathbf{r}) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}) \\ E_i(\mathbf{r}) &= -\frac{\partial \phi(\mathbf{r})}{\partial r_i}, \quad B_i(\mathbf{r}) = \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} \frac{\partial A_k(\mathbf{r})}{\partial r_j} \end{aligned} \quad (\text{A25})$$

と書ける。式 (A24) をラグランジュ形式で記述するために必要なラグランジアン L は

$$L = \frac{m_Q}{2} \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \right)^2 - Q\phi(\mathbf{r}) + Q\mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{m_Q}{2} \sum_{i=1}^3 \frac{dr_i}{dt} \frac{dr_i}{dt} - Q\phi(\mathbf{r}) + Q \sum_{i=1}^3 A_i(\mathbf{r}) \frac{dr_i}{dt} \quad (\text{A26})$$

であることを以下確認する。オイラー・ラグランジュ方程式は

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial (dr_i/dt)} - \frac{\partial L}{\partial r_i} = 0 \quad (\text{A27})$$

なので、第1項を計算すると（最初の2は2乗されている dr_i/dt の微分が2通りあるため）

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial (dr_i/dt)} &= \frac{d}{dt} \left(\frac{m_Q}{2} 2 \frac{dr_i}{dt} + Q A_i(\mathbf{r}) \right) \\ &= m_Q \frac{d^2 r_i}{dt^2} + Q \frac{d}{dt} A_i(\mathbf{r}) \\ &= m_Q \frac{d^2 r_i}{dt^2} + Q \left(\frac{\partial}{\partial t} A_i(\mathbf{r}) + \sum_{j=1}^3 \frac{dr_j}{dt} \frac{\partial}{\partial r_j} A_i(\mathbf{r}) \right) \\ &= m_Q \frac{d^2 r_i}{dt^2} + Q \sum_{j=1}^3 \frac{dr_j}{dt} \frac{\partial A_i(\mathbf{r})}{\partial r_j} \end{aligned}$$

となる。ここで座標 $\mathbf{r}$ が時間 t に依存する場合の常微分の公式

$$\frac{d}{dt}f(t, \mathbf{r}) = \frac{\partial}{\partial t}f(t, \mathbf{r}) + \sum_{j=1}^3 \frac{dr_j}{dt} \frac{\partial}{\partial r_j} f(t, \mathbf{r})$$

と静電場の場合はベクトルポテンシャルが時間に陽に依存しないこと ($\partial A_i / \partial t = 0$) を用いた。
式 (A27) 第2項は (微分する座標の添字が i なので L 内で和をとる添字を j として)

$$-\frac{\partial L}{\partial r_i} = -\frac{\partial}{\partial r_i} \left[-Q\phi(\mathbf{r}) + Q \sum_{j=1}^3 A_j(\mathbf{r}) \frac{dr_j}{dt} \right] = Q \frac{\partial \phi(\mathbf{r})}{\partial r_i} - Q \sum_{j=1}^3 \frac{dr_j}{dt} \frac{\partial A_j(\mathbf{r})}{\partial r_i}$$

よって式 (A27) より

$$\begin{aligned} 0 &= m_Q \frac{d^2 r_i}{dt^2} + Q \sum_{j=1}^3 \frac{dr_j}{dt} \frac{\partial A_i(\mathbf{r})}{\partial r_j} + Q \frac{\partial \phi(\mathbf{r})}{\partial r_i} - Q \sum_{j=1}^3 \frac{dr_j}{dt} \frac{\partial A_j(\mathbf{r})}{\partial r_i} \\ m_Q \frac{d^2 r_i}{dt^2} &= -Q \frac{\partial \phi(\mathbf{r})}{\partial r_i} - Q \sum_{j=1}^3 \frac{dr_j}{dt} \left(\frac{\partial A_i(\mathbf{r})}{\partial r_j} - \frac{\partial A_j(\mathbf{r})}{\partial r_i} \right) \end{aligned}$$

ここで式 (A25) の磁場の定義と公式 $\sum_i \epsilon_{ijk} \epsilon_{ilm} = \delta_{jl} \delta_{km} - \delta_{jm} \delta_{kl}$ を使うと

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^3 \epsilon_{ilm} B_i(\mathbf{r}) &= \sum_{i,j,k=1}^3 \epsilon_{ilm} \epsilon_{ijk} \frac{\partial A_k(\mathbf{r})}{\partial r_j} = \sum_{j,k=1}^3 (\delta_{jl} \delta_{km} - \delta_{jm} \delta_{kl}) \frac{\partial A_k(\mathbf{r})}{\partial r_j} \\ &= \frac{\partial A_m(\mathbf{r})}{\partial r_l} - \frac{\partial A_l(\mathbf{r})}{\partial r_m} \end{aligned}$$

と書けることと、式 (A25) の電場の定義を用いると

$$\begin{aligned} m_Q \frac{d^2 r_i}{dt^2} &= Q E_i(\mathbf{r}) - Q \sum_{j=1}^3 \frac{dr_j}{dt} \sum_{k=1}^3 \epsilon_{kji} B_k(\mathbf{r}) \\ &= Q E_i(\mathbf{r}) + Q \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} \frac{dr_j}{dt} B_k(\mathbf{r}) \\ &= Q \left(\mathbf{E}(\mathbf{r}) + \frac{d\mathbf{r}}{dt} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}) \right)_i \end{aligned}$$

となり、運動方程式 (A24) が得られる。ここで外積の定義 $(\mathbf{A} \times \mathbf{B})_i = \sum_{j,k} \epsilon_{ijk} A_j B_k$ を用いた。

次に式 (A26) をハミルトン形式で記述するために、座標 $\mathbf{r}$ の正準共役量 $\mathbf{p}$ を計算すると

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial (dr_i/dt)} = m_Q \frac{dr_i}{dt} + Q A_i(\mathbf{r}), \quad \frac{dr_i}{dt} = \frac{p_i - Q A_i(\mathbf{r})}{m_Q}$$

となり、ハミルトニアンは

$$\begin{aligned}
H &= \sum_{i=1}^3 p_i \frac{dr_i}{dt} - L \\
&= \sum_{i=1}^3 \left[m_Q \frac{dr_i}{dt} + Q A_i(\mathbf{r}) \right] \frac{dr_i}{dt} - \left[\frac{m_Q}{2} \sum_{i=1}^3 \frac{dr_i}{dt} \frac{dr_i}{dt} - Q \phi(\mathbf{r}) + Q \sum_{i=1}^3 A_i(\mathbf{r}) \frac{dr_i}{dt} \right] \\
&= \frac{m_Q}{2} \sum_{i=1}^3 \frac{dr_i}{dt} \frac{dr_i}{dt} + Q \phi(\mathbf{r}) \\
&= \frac{m_Q}{2} \sum_{i=1}^3 \frac{p_i - Q A_i(\mathbf{r})}{m_Q} \frac{p_i - Q A_i(\mathbf{r})}{m_Q} + Q \phi(\mathbf{r}) \\
&= \frac{[\mathbf{p} - Q \mathbf{A}(\mathbf{r})]^2}{2m_Q} + Q \phi(\mathbf{r})
\end{aligned}$$

となる。これがローレンツ力を運動方程式として導く古典力学のハミルトニアンである。ラグランジュ形式、およびハミルトン形式では、電磁場そのものではなくスカラーポテンシャルとベクトルポテンシャルが式に現れる。

A.19 一様磁場のベクトルポテンシャル

一様磁場に対するベクトルポテンシャルの説明。

ベクトルポテンシャルとして

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r} \quad (\text{A28})$$

を選ぶ。磁場 $\mathbf{B}$ 自体が座標に依存しない場合でも対応するベクトルポテンシャルは $\mathbf{r}$ に依存することに注意（そうでないと ∇ をかけると 0 になる）。 $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ の各成分は

$$A_x(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}(B_y z - B_z y), \quad A_y(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}(B_z x - B_x z), \quad A_z(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}(B_x y - B_y x)$$

となる。これを用いて式 (A25) 右辺の各成分を計算すると（一様磁場なので $\mathbf{B}$ の成分はどの座標で微分してもゼロ）

$$\begin{aligned}
(\nabla \times \mathbf{A})_x &= \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{2}(B_x y - B_y x) \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{2}(B_z x - B_x z) \right) = \frac{1}{2} B_x - \frac{1}{2} (-B_x) \\
&= B_x \\
(\nabla \times \mathbf{A})_y &= \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{2}(B_y z - B_z y) \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{2}(B_x y - B_y x) \right) = \frac{1}{2} B_y - \frac{1}{2} (-B_y) \\
&= B_y \\
(\nabla \times \mathbf{A})_z &= \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{2}(B_z x - B_x z) \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{2}(B_y z - B_z y) \right) = \frac{1}{2} B_z - \frac{1}{2} (-B_z) \\
&= B_z
\end{aligned}$$

となり正しく磁場が得られる。よって式 (A28) は一様磁場 $\mathbf{B}$ に対するベクトルポテンシャルになっている。式 (A28) $\Rightarrow$ 一様磁場 $\mathbf{B}$ を示したが、一様磁場 $\mathbf{B}$ を導くベクトルポテンシャルは（ゲージ変換の自由度があるので）式 (A28) だけに限られないことに注意。式 (A28) は対称ゲージと呼ばれるゲージを選択した場合の結果である。成分の具体形を用いて

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{A} &= \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{2} (B_y z - B_z y) + \frac{\partial}{\partial y} \frac{1}{2} (B_z x - B_x z) + \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{2} (B_x y - B_y x) \\ &= 0\end{aligned}$$

であることもわかる。

A.20 角運動量と磁気モーメント

古典電磁気学での角運動量と磁気モーメントの関係の説明。

電荷 Q の粒子が半径 b の円周上を速度 v で円運動するとき（図 12 左）、粒子が 1 周するのにかかる時間は $2\pi b/v$ なので、流れる円電流 I （単位時間あたりに通過する電荷量）は

$$I = \frac{Qv}{2\pi b}$$

である。半径 b が十分小さい時、円電流 I が作る磁場は、磁気モーメントの大きさ

$$\mu = \pi b^2 I$$

の磁気双極子が作る磁場と等価である。円運動による角運動量の大きさは、位置ベクトル $\mathbf{r}$ （大きさは常に b で動径方向）と運動量ベクトル $\mathbf{p}$ の向き（円の接線方向）が直交していることから $L = rp = bmv$ となる。よって以下の結果を得る。

$$\mu = \pi b^2 \frac{Qv}{2\pi b} = \frac{Qvb}{2} = \frac{Qvbm}{2m} = \frac{QL}{2m}$$

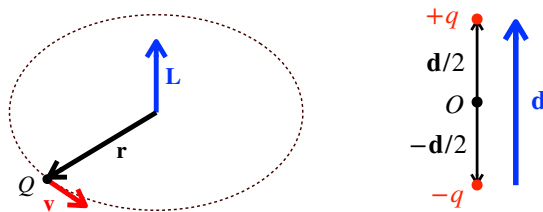


図 12: 左：円運動する荷電粒子。右：電気双極子。

A.21 磁場中の磁気双極子のエネルギー

磁場 $\mathbf{B}$ 中の磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ の磁気双極子のエネルギーが $E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ となることの説明。

以下、この問題と等価な電場 $\mathbf{E}$ 中の電気双極子（双極子モーメント $\mathbf{p}$ ）の持つ静電エネルギーを考える。電気双極子の中心を原点にとり、電荷 $+q$ が位置 $\mathbf{d}/2$ 、電荷 $-q$ が位置 $-\mathbf{d}/2$ にあるとすれば（図 12 右）電気双極子モーメントは $\mathbf{p} = q\mathbf{d}$ となる。外部電場 $\mathbf{E}$ に対応する位置 $\mathbf{r}$ でのスカラーポテンシャルを $\phi(\mathbf{r})$ とすると、電気双極子の持つ静電エネルギー U は

$$U = q\phi(\mathbf{d}/2) - q\phi(-\mathbf{d}/2)$$

となる。双極子の大きさ $|\mathbf{d}|$ が十分小さい場合、テイラー展開 $\phi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{0}) + \nabla\phi(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=\mathbf{0}} \cdot \mathbf{r} + \mathcal{O}(r^2)$ より

$$\begin{aligned} U &= q \left[\phi(\mathbf{0}) + \nabla\phi(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=\mathbf{0}} \cdot \frac{\mathbf{d}}{2} \right] - q \left[\phi(\mathbf{0}) + \nabla\phi(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=\mathbf{0}} \cdot \left(-\frac{\mathbf{d}}{2} \right) \right] + \mathcal{O}(d^2) \\ &= q\mathbf{d} \cdot \nabla\phi(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=\mathbf{0}} + \mathcal{O}(d^2) \\ &= -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} + \mathcal{O}(d^2) \end{aligned}$$

となる。よって電場中の電気双極子が持つエネルギーは $-\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$ で与えられる。

A.22 テンソル積

演算子と状態のテンソル積の説明。

直感的な理解：記号 $\otimes$ の前と後ろに独立なベクトルと演算子があり、 $\otimes$ の前後でそれぞれ演算を行う。固有値などはそれぞれの積になる。

位置ベクトルの具体例：位置 $\mathbf{r}^A$ に質点 A 、位置 $\mathbf{r}^B$ に質点 B がある 2 質点系を考える。質点 A の位置と質点 B の位置は独立に選べるので、全系の状態は、テンソル積

$$\mathbf{r}^{AB} \equiv \mathbf{r}^A \otimes \mathbf{r}^B = \begin{pmatrix} r_1^A \\ r_2^A \\ r_3^A \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} r_1^B \\ r_2^B \\ r_3^B \end{pmatrix}$$

で指定できる。成分表示では

$$[\mathbf{r}^A \otimes \mathbf{r}^B]_{ij} = r_i^A r_j^B$$

と書かれ、 i, j はそれぞれ独立に 1, 2, 3 の値を取れるので 9 個の成分がある。独立なベクトルを並べて積をとったものをテンソルと呼び、2 個のベクトルのテンソル積は 2 階テンソル、 n 個のベクトルのテンソル積は n 階テンソルと呼ばれる。3 × 3 直交行列 R_A を用いて位置ベクトル $\mathbf{r}^A$ を

$$\mathbf{r}^A \rightarrow \mathbf{r}^{A'} = R^A \mathbf{r}^A = \begin{pmatrix} R_{11}^A & R_{12}^A & R_{13}^A \\ R_{21}^A & R_{22}^A & R_{23}^A \\ R_{31}^A & R_{32}^A & R_{33}^A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_1^A \\ r_2^A \\ r_3^A \end{pmatrix}$$

と変換すると、質点 A の座標を回転させることができる。 R^A は位置 $\mathbf{r}^A$ にある状態を回転させる演算子とみなすことができる。同様に $\mathbf{r}^B$ の回転は

$$\mathbf{r}^B \rightarrow \mathbf{r}^{B'} = R^B \mathbf{r}^B$$

である。質点 A と質点 B は独立に回転できるので、それぞれの座標の任意の回転は、テンソル積

$$R^{AB} \equiv R^A \otimes R^B$$

で表現できる。テンソル積状態の変換は

$$R^{AB} \mathbf{r}^{AB} = R^A \mathbf{r}^A \otimes R^B \mathbf{r}^B = \mathbf{r}^{A'} \otimes \mathbf{r}^{B'}$$

となり、変換後の状態は質点 A が R^A で、質点 B が R^B でそれぞれ回転されたものになる。変換後の状態との内積をとると、

$$(\mathbf{r}^{A'} \otimes \mathbf{r}^{B'}) \cdot (\mathbf{r}^A \otimes \mathbf{r}^B) = \sum_{i,j} r_i^{A'} r_j^{B'} r_i^A r_j^B = \sum_i r_i^{A'} r_i^A \sum_j r_j^{B'} r_j^B = (\mathbf{r}^{A'} \cdot \mathbf{r}^A)(\mathbf{r}^{B'} \cdot \mathbf{r}^B)$$

と、それぞれの内積（スカラー）の積になる。上記をスピンなどのベクトル空間に一般化したものも同様にテンソル積と呼ぶ。