

量子力学第 3

2006.8.22 版

2005 年冬学期

初貝

目次

第I部 散乱理論	6
1 一次元の散乱理論	6
1.1 転送行列の方法	6
1.1.1 転送行列と散乱状態、束縛状態	6
1.1.2 転送行列と散乱行列	12
1.2 グリーン関数と散乱の積分方程式	16
1.3 1次元におけるレビンソンの定理	22
2 三次元の散乱理論	29
2.1 散乱振幅と微分断面積	29
2.2 リップマン-シュインガーの式と散乱振幅	33
2.3 ボルン近似	35
2.4 部分波分解	37
2.4.1 球対称場中でのシュレディンガー方程式	37
2.4.2 位相のずれ	44
2.4.3 対数微分と位相のずれ	46
2.4.4 Jost 関数と束縛状態	49
3 時間依存の散乱理論	53
3.1 リップマン-シュインガー方程式	53
3.2 光学定理	58
第II部 相対論的量子力学	61
4 特殊相対論 (古典論)	61
4.1 ローレンツ変換	62
4.2 自由粒子の作用	65
4.3 電磁場中の粒子の運動 (ラグランジェ形式)	69
4.4 電磁場中の粒子の運動 (ハミルトン形式)	75
5 ディラック方程式	79
5.1 ディラック方程式の導出	79
5.2 ディラック方程式の対称性	82
5.2.1 ローレンツ不変性	85
5.3 自由ディラック方程式の平面波解	90
5.3.1 $m \neq 0$ の場合	92

5.4 非相対論的極限	93
-----------------------	----

第 III 部 多粒子系の量子力学 99

6 相互作用と第二量子化 99

6.1 1つの粒子の古典的運動方程式	99
6.2 1つの自由粒子の(第一)量子化	100
6.3 多粒子系の第一量子化	101
6.4 多粒子系の量子力学と粒子の入れ替えに関する対称性	103
6.5 第一量子化による N 個の自由粒子系	105
6.6 第二量子化	107
6.7 第二量子化における演算子と相互作用	110

7 フェルミ粒子系の一粒子状態と平均場近似 114

7.1 フェルミ演算子のユニタリ変換と一粒子軌道	114
7.2 一粒子状態の全エネルギー	116
7.3 平均場の方程式: ハートリーフォック方程式	120

8 スピンを持つ電子系で一粒子状態と平均場近似 125

8.1 多電子系のハミルトニアン	125
8.2 スピン軌道関数	125
8.3 一粒子状態の全エネルギー	126
8.4 電子系のハートリーフォック方程式	127

第 IV 部 多電子原子の電子構造 129

9 原子の 1 電子準位と周期律表 129

9.1 水素類似原子の 1 電子準位構造	129
9.2 多電子原子のハミルトニアン	137
9.3 元素の周期律と遮蔽効果	138

10 電子配置と多重項構造 142

10.1 多重項と摂動論	142
10.2 角運動量演算子とスピン軌道関数, 第二量子化	149
10.3 具体的な多重項の幾つかと対角和の方法	152
10.3.1 $(1s)(2s)$	152
10.3.2 $(1s)(1s)$	156
10.3.3 $(1s)(2s)(3s)$	156
10.3.4 $(2p)(3p)$	157

10.3.5	$(2p)^2$	159
10.3.6	pd	161
10.3.7	pds	161
10.4	電子-正孔変換と多重項 $(nl)^x$	161
10.4.1	多重項 $(nl)^x$	161
10.4.2	電子-正孔変換	162
10.5	フントの規則	165
10.6	スピン軌道相互作用	165

第 V 部 光と物質の相互作用 172

11 電磁場の古典論 172

11.1	Maxwell の方程式	172
11.2	ベクトルポテンシャルとスカラーポテンシャル	175
11.3	古典場の方程式	180
11.4	場の運動量	183
11.5	場の角運動量	185

12 場の量としての電磁場と相互作用する粒子系 186

12.1	ラグランジアン密度と運動方程式	186
12.2	エネルギー運動量テンソルと保存則	189

13 荷電粒子と電磁場の系の量子化 191

13.1	Hamiltonian	193
13.2	運動量	194

14 電磁場と物質の相互作用 195

14.1	フェルミの黄金律	197
14.2	遷移の行列要素と双極子遷移	199
14.3	光の放出	202
14.4	光の吸収	203

第 VI 部 付録 204

A ヘルムホルツ方程式の極座標での変数分離 204

B 球関数 205

B.1	Legendre の微分方程式	205
B.2	Legendre の陪微分方程式	206

B.3	球関数	206
C	球ベッセル関数	207
C.1	球ベッセル関数	207

第I部

散乱理論

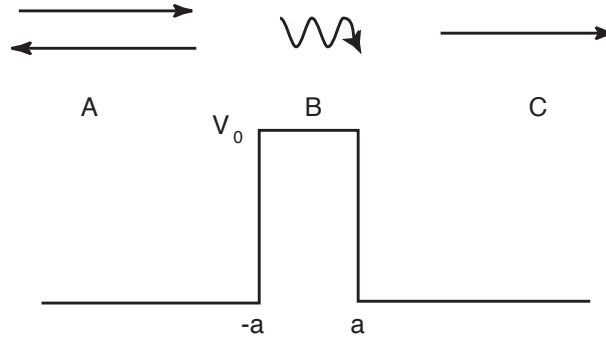
1 一次元の散乱理論

このセクションでは次の図のようなポテンシャルが存在する系に左から入射する粒子がある場合の1次元系における散乱現象を例として取り上げ散乱理論の基本を議論する。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = H \Psi(x, t)$$

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

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & x \in [-a, a] \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$



ここでは波動関数の時間依存性が分離できることを仮定して(定常状態)

$$\Psi(x, t) = e^{-i\omega t} \Psi(x)$$

$$H \Psi(x) = E \Psi(x), \quad E = \hbar \omega$$

のようにおく。

1.1 転送行列の方法

1.1.1 転送行列と散乱状態、束縛状態

まず次のように考えてみよう。系を A: $(-\infty, -a)$, B: $[-a, a]$, C: (a, ∞) と3つの領域に分ける。各領域 ($r = A, B, C$) での解はポテンシャルが定数だからある波

数 k_r を用いて

$$\Psi_r(x) = \xi^+ e^{ik_r x} + \xi^- e^{-ik_r x}, \quad \frac{\hbar^2 k_r^2}{2m} = E - V_r$$

と書ける。ここで一般に $x = \xi$ での波動関数の接続条件は前後の波動関数を Ψ_1 、 Ψ_2 として $\Psi_1(\xi) = \Psi_2(\xi)$ および $\Psi_1'(\xi) = \Psi_2'(\xi)$ であり、それを書き下すと

$$\begin{aligned} \xi_1^+ e^{ik_1 \xi} + \xi_1^- e^{-ik_1 \xi} &= \xi_2^+ e^{ik_2 \xi} + \xi_2^- e^{-ik_2 \xi} \\ k_1(\xi_1^+ e^{ik_1 \xi} - \xi_1^- e^{-ik_1 \xi}) &= k_2(\xi_2^+ e^{ik_2 \xi} - \xi_2^- e^{-ik_2 \xi}) \end{aligned}$$

となる。行列表示では、

$$\begin{aligned} M_\xi(k_1) \begin{pmatrix} \xi_1^+ \\ \xi_1^- \end{pmatrix} &= M_\xi(k_2) \begin{pmatrix} \xi_2^+ \\ \xi_2^- \end{pmatrix} \\ M_\xi(k) &= \begin{pmatrix} e^{ik\xi} & e^{-ik\xi} \\ k e^{ik\xi} & -k e^{-ik\xi} \end{pmatrix}, \quad M_\xi^{-1}(k) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} e^{-ik\xi} & \frac{1}{2k} e^{-ik\xi} \\ \frac{1}{2} e^{ik\xi} & -\frac{1}{2k} e^{ik\xi} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

と書け、書き直すと

$$\begin{pmatrix} \xi_1^+ \\ \xi_1^- \end{pmatrix} = T_\xi(k_1, k_2) \begin{pmatrix} \xi_2^+ \\ \xi_2^- \end{pmatrix} \quad T_\xi(k_1, k_2) = M_\xi^{-1}(k_1) M_\xi(k_2)$$

となる。特に、今の問題の場合これを繰り返し使って

$$\begin{pmatrix} \xi_A^+ \\ \xi_A^- \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} \xi_C^+ \\ \xi_C^- \end{pmatrix}, \quad T = T_{-a}(k_{out}, k_{in}) T_a(k_{in}, k_{out})$$

ここで

$$\frac{\hbar^2 k_{out}^2}{2m} = E, \quad \frac{\hbar^2 k_{in}^2}{2m} + V_0 = E$$

である。より複雑な散乱体における散乱も同様に扱える。

ここで境界条件として以下の2種類を考えよう。

- 境界条件I: $\Psi(x) \sim e^{ikx}$, $x \rightarrow \infty$

これは時間に依存する波動関数の $x \rightarrow +\infty$ での漸近形が $e^{i(kx - \omega t)}$ となることから分かるように $x \rightarrow +\infty$ では、 x 方向の正の向きに進行する波動 (散乱波のみ) であることを要求することに対応する。この状態は**散乱状態**と呼ばれ、具体的には $\xi_C^- = 0$, $(\xi_C^+ = 1)$ を条件として要求する。エネルギーが E は正であれば ($E > 0$) 必ずこの散乱状態は存在し、反射係数 $\mathcal{R}$ 透過係数 $\mathcal{T}$ は

$$\begin{pmatrix} \xi_A^+ \\ \xi_A^- \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} \\ T_{21} \end{pmatrix}$$

より定まる ξ_A^+ , ξ_A^- を用いて、

$$\begin{aligned}\mathcal{R} &= \frac{\xi_A^-}{\xi_A^+} = \frac{T_{21}}{T_{11}} \\ \mathcal{T} &= \frac{1}{\xi_A^+} = \frac{1}{T_{11}}\end{aligned}$$

と定まる。(反射率は $|\mathcal{R}|^2$ 、透過率は $|\mathcal{T}|^2$)

なお透過係数, 反射係数の間には、

$$|\mathcal{T}|^2 + |\mathcal{R}|^2 = 1$$

の関係がある。これは以下に述べるように微分方程式のロンスキー行列式を考察することで一般的に示せる。

ポテンシャル V が実である場合 $\Psi(x)$ が解であればその複素共役 $\Psi^*(x)$ も解である。またシュレディンガー方程式は1次の微分を含まないのでそのロンスキー行列式 $W(x) = W(\Psi(x), \Psi^*(x))$ は x に依存しない。¹ また漸近的に

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + \mathcal{R}e^{-ikx} & x \approx -\infty \\ \mathcal{T}e^{ikx} & x \approx \infty \end{cases}$$

ととれるのでロンスキー行列式を評価して $W(-\infty) = W(\infty)$ より $|\mathcal{T}|^2 + |\mathcal{R}|^2 = 1$ が従う。

別な言い方をすれば x 方向のカレント J_x を次のように定義し

$$\begin{aligned}J_x &= \frac{\hbar}{2mi} W(\psi^*, \psi) \\ &= \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^* \frac{d\psi}{dx} - \frac{d\psi^*}{dx} \psi \right)\end{aligned}$$

¹ $f(x)$ についての微分方程式

$$f'' + p(x)f' + q(x)f = 0$$

の2つの解 f_1, f_2 についてロンスキー行列式を

$$W(x) = W(f_1, f_2) = \det \begin{pmatrix} f_1 & f_2 \\ f_1' & f_2' \end{pmatrix}$$

とすると

$$W' = \det \begin{pmatrix} f_1 & f_2 \\ f_1'' & f_2'' \end{pmatrix} = \det \begin{pmatrix} f_1 & f_2 \\ -pf_1' - qf_1 & -pf_2' - qf_2 \end{pmatrix} = -pW$$

より

$$W(x) = W(y) e^{-\int_y^x dt p(t)}$$

その保存則として以下のように表現することもできる。

$$\frac{dJ_x}{dx} = 0.$$

2

- 境界条件 II: $\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)| dx < +\infty$ この条件を満たすためには、まず波数が純虚数であること、つまりエネルギーが E は負であること ($E < 0$) が必要であり、

$$k_{out} = i\kappa, \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar}$$

更にこのように k_{out} を定義したとき波動関数が指数関数的に発散しないためには、 $\xi_A^+ = 0$ ならびに、 $\xi_C^- = 0$ が必要である。具体的には、

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} \xi_C^+ \\ 0 \end{pmatrix}$$

と書いてこの第1式

$$T_{11} = 0$$

が波数 k に関する制限を与える。この状態を散乱状態に対して **束縛状態** と呼ぶ。

ここで散乱状態を議論した際の透過係数 T 、反射係数 R の定義を振り返ると束縛状態のエネルギー並びに波数は 透過係数、反射係数の複素 k 平面上の上半面での極 として定まることがわかる。

²まず $x \approx -\infty$ においては

$$\begin{aligned} W(-\infty) &= \det \begin{pmatrix} e^{ikx} + \mathcal{R}e^{-ikx} & e^{-ikx} + \mathcal{R}^*e^{ikx} \\ ik e^{ikx} - ik \mathcal{R}e^{-ikx} & -ik e^{-ikx} + ik \mathcal{R}^*e^{ikx} \end{pmatrix} \\ &= \det \begin{pmatrix} e^{ikx} + \mathcal{R}e^{-ikx} & e^{-ikx} + \mathcal{R}^*e^{ikx} \\ 2ik e^{ikx} & 2ik \mathcal{R}^*e^{ikx} \end{pmatrix} = \det \begin{pmatrix} e^{ikx} + \mathcal{R}e^{-ikx} & (1 - |\mathcal{R}|^2)e^{-ikx} \\ 2ik e^{ikx} & 0 \end{pmatrix} \\ &= 2ik(|\mathcal{R}|^2 - 1) \end{aligned}$$

また $x \approx \infty$ においては

$$\begin{aligned} W(\infty) &= \det \begin{pmatrix} T e^{ikx} & T^* e^{-ikx} \\ ik T e^{ikx} & -ik T^* e^{-ikx} \end{pmatrix} = \det \begin{pmatrix} T e^{ikx} & T^* e^{-ikx} \\ 0 & -2ik T^* e^{-ikx} \end{pmatrix} \\ &= -2ik|T|^2 \end{aligned}$$

転送行列による1次元箱型ポテンシャルでの散乱問題

簡単な箱型ポテンシャル中での散乱問題の具体的な計算をここで示そう。まず一つの境界での転送行列は³

$$T_{\xi}(k_1, k_2) = \frac{1}{2k_1} \begin{pmatrix} (k_1 + k_2)e^{-i(k_1-k_2)\xi} & (k_1 - k_2)e^{-i(k_1+k_2)\xi} \\ (k_1 - k_2)e^{i(k_1+k_2)\xi} & (k_1 + k_2)e^{i(k_1-k_2)\xi} \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} T &= T_{-a}(k_o, k_i)T_a(k_i, k_o) \\ &= \frac{1}{4k_i k_o} \begin{pmatrix} (k_o + k_i)e^{i(k_o-k_i)a} & (k_o - k_i)e^{i(k_o+k_i)a} \\ (k_o - k_i)e^{-i(k_o+k_i)a} & (k_o + k_i)e^{-i(k_o-k_i)a} \end{pmatrix} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} (k_i + k_o)e^{-i(k_i-k_o)a} & (k_i - k_o)e^{-i(k_i+k_o)a} \\ (k_i - k_o)e^{i(k_i+k_o)a} & (k_i + k_o)e^{i(k_i-k_o)a} \end{pmatrix} \\ T_{11} &= \frac{e^{i2k_o a}}{4k_i k_o} \left[(k_i + k_o)^2 e^{-2ik_i a} - (k_i - k_o)^2 e^{2ik_i a} \right] \\ T_{21} &= -\frac{1}{4k_i k_o} (k_i^2 - k_o^2) (e^{-2ik_i a} - e^{2ik_i a}) \\ T_{12} &= \frac{1}{4k_i k_o} (k_i^2 - k_o^2) (e^{-2ik_i a} - e^{2ik_i a}) \\ T_{22} &= \frac{e^{-i2k_o a}}{4k_i k_o} \left[(k_i + k_o)^2 e^{2ik_i a} - (k_i - k_o)^2 e^{-2ik_i a} \right] \end{aligned}$$

よって例えば

- 完全透過

$$T_{21} = 0$$

すなわち

$$\sin 2k_i a = \sin \frac{2a\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar} = 0$$

の時反射無し $\mathcal{R} = 0$ よって $|T| = 1$ と完全透過となる。

$$\begin{aligned} T_{\xi}(k_1, k_2) &= M_{\xi}^{-1}(k_1)M_{\xi}(k_2) \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} e^{-ik_1\xi} & \frac{1}{k_1}e^{-ik_1\xi} \\ e^{ik_1\xi} & -\frac{1}{k_1}e^{ik_1\xi} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{ik_2\xi} & e^{-ik_2\xi} \\ k_2e^{ik_2\xi} & -k_2e^{-ik_2\xi} \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2k_1} \begin{pmatrix} k_1e^{-ik_1\xi} & e^{-ik_1\xi} \\ k_1e^{ik_1\xi} & -e^{ik_1\xi} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{ik_2\xi} & e^{-ik_2\xi} \\ k_2e^{ik_2\xi} & -k_2e^{-ik_2\xi} \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2k_1} \begin{pmatrix} (k_1 + k_2)e^{-i(k_1-k_2)\xi} & (k_1 - k_2)e^{-i(k_1+k_2)\xi} \\ (k_1 - k_2)e^{i(k_1+k_2)\xi} & (k_1 + k_2)e^{i(k_1-k_2)\xi} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

- 束縛状態

$E \leq 0$ の時、すなわち $k_o = i\kappa$ (κ : 実として ($\frac{\hbar^2 k_o^2}{2m} = E$))

$$T_{11} = 0$$

の解を探すと

$$\left(\frac{k_i + i\kappa}{k_i - i\kappa} \right)^2 = e^{i4k_i a}$$

のとき束縛状態が存在する。

- トンネル現象

$$E < V_0$$

のとき古典的には粒子は障壁を越えられないが

$$\begin{aligned} k_i &= i\kappa_i \\ \kappa_i &= \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \end{aligned}$$

として透過率を計算すれば一般に $|T| > 0$ これは量子効果で障壁を越えたことを意味し、これをトンネル効果という。

ポテンシャルに比べて入射粒子のエネルギーが十分小さいとき ($|k_o| \ll |k_i| = \kappa$)⁴

$$|T|^2 \approx \frac{16k_o^2}{\kappa^2} \left(\frac{1}{1 - e^{-4\kappa a}} \right)^2 e^{-4\kappa a}$$

とポテンシャルの壁のあつさに関して著しく早く透過率が減少する。

- デルタ関数型ポテンシャル

$$V(x) = g\delta(x)$$

4

$$\begin{aligned} |T_{11}| &= \frac{\kappa}{4k_o} \left[\left(1 + \frac{k_o}{i\kappa} \right)^2 e^{2\kappa a} - \left(1 - \frac{k_o}{i\kappa} \right)^2 e^{-2\kappa a} \right] \\ &= \frac{\kappa}{4k_o} (e^{2\kappa a} - e^{-2\kappa a}) \\ |T|^2 &= \frac{1}{|T_{11}|^2} = \frac{16k_o^2}{\kappa^2} \frac{1}{(1 - e^{-4\kappa a})^2} e^{-4\kappa a} \end{aligned}$$

の場合⁵

$$V_0 2a \rightarrow g, \quad (|V_0| \rightarrow \infty, \quad a \rightarrow 0)$$

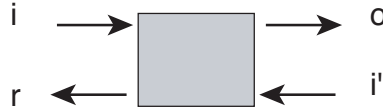
の極限を考えればよく、⁶ ($\frac{2m}{\hbar^2} g \equiv \tilde{g}$)

$$\begin{aligned} T_{11} &= 1 + i \frac{\tilde{g}}{2k_o}, & T_{21} &= -i \frac{\tilde{g}}{2k_o}, \\ T_{22} &= 1 - i \frac{\tilde{g}}{2k_o}, & T_{12} &= i \frac{\tilde{g}}{2k_o} \end{aligned}$$

よって

$$|T|^2 = \frac{1}{1 + \left(\frac{\tilde{g}}{2k_o}\right)^2}, \quad |\mathcal{R}|^2 = \frac{\left(\frac{\tilde{g}}{2k_o}\right)^2}{1 + \left(\frac{\tilde{g}}{2k_o}\right)^2}$$

1.1.2 転送行列と散乱行列



図のような配置で自由空間からある領域に入射、反射する波動関数があるとしよう。このとき左側の波動関数を $\psi_i e^{ikx} + \psi_r e^{-ikx}$ 右側の波動関数を $\psi_o e^{ikx} + \psi_{i'} e^{-ikx}$ とすると確率の保存から⁷

$$|\psi_i|^2 - |\psi_r|^2 = |\psi_o|^2 - |\psi_{i'}|^2$$

5

$$\begin{aligned} V_0 2a &\rightarrow g, \quad (|V_0| \rightarrow \infty, \quad a \rightarrow 0) \\ -k_i^2 2a &\rightarrow \frac{2m}{\hbar^2} g \equiv \tilde{g} \quad \left(-\frac{\hbar k_i^2}{2m} \rightarrow V_0\right) \\ |k_i| &\rightarrow \infty, \quad a \rightarrow 0, \quad (|k_i|a \rightarrow 0) \end{aligned}$$

6

$$\begin{aligned} T_{11} &= \frac{1}{4k_i k_o} \left((k_i + k_o)^2 - (k_i - k_o)^2 e^{i4k_i a} \right) \\ &\approx \frac{1}{4k_i k_o} \left(4k_i k_o - (k_i - 0)^2 i4k_i a \right) \\ &= 1 - i \frac{k_i^2 a}{k_o} = 1 + i \frac{\tilde{g}}{2k_o} \\ T_{21} &= -\frac{1}{4k_i k_o} (k_i^2 - 0)(-i4k_i a) \\ &= i \frac{k_i^2 a}{k_o} = -i \frac{\tilde{g}}{2k_o} \end{aligned}$$

⁷ ロンスキー行列式を計算する。

が導ける。ここで1次元の散乱行列 S を次のように定義して

$$\begin{pmatrix} \psi_r \\ \psi_o \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} \psi_i \\ \psi_{i'} \end{pmatrix}$$

すれば S はユニタリ行列となる。⁸

$$SS^\dagger = S^\dagger S = I$$

更に転送行列 T を次のように定義して

$$\begin{pmatrix} \psi_o \\ \psi_{i'} \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} \psi_i \\ \psi_r \end{pmatrix}$$

$$T^\dagger J T = J$$

$$J = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

が成立する。⁹

より詳しくは、散乱行列 S を

$$S = \begin{pmatrix} r & t' \\ t & r' \end{pmatrix}$$

としたとき (マルチチャンネルの場合をふくめて)

$$T = \begin{pmatrix} t^{\dagger-1} & r' t'^{-1} \\ -t'^{-1} r & t'^{-1} \end{pmatrix}$$

⁸保存則は

$$|\psi_r|^2 + |\psi_o|^2 = (\psi_r^*, \psi_o^*) \begin{pmatrix} \psi_r \\ \psi_o \end{pmatrix} = (\psi_i^*, \psi_{i'}^*) S^\dagger S \begin{pmatrix} \psi_i \\ \psi_{i'} \end{pmatrix} = (\psi_i^*, \psi_{i'}^*) \begin{pmatrix} \psi_i \\ \psi_{i'} \end{pmatrix}$$

これが任意の $\psi_i, \psi_{i'}$ で成立するから $S^\dagger S = I$.

⁹保存則は

$$|\psi_o|^2 - |\psi_{i'}|^2 = (\psi_o^*, \psi_{i'}^*) J \begin{pmatrix} \psi_o \\ \psi_{i'} \end{pmatrix} = (\psi_i^*, \psi_r^*) T^\dagger J T \begin{pmatrix} \psi_i \\ \psi_r \end{pmatrix} = (\psi_i^*, \psi_r^*) J \begin{pmatrix} \psi_i \\ \psi_r \end{pmatrix}$$

より

$$T^\dagger J T = J$$

と書ける。¹⁰ ここで

$$\begin{aligned} \mathbf{T}^{-1} &= \mathbf{J} \mathbf{T}^\dagger \mathbf{J} \\ (\mathbf{T} \mathbf{T}^\dagger)^{-1} &= (\mathbf{T}^{-1})^\dagger \mathbf{T}^{-1} = \mathbf{J} \mathbf{T} \mathbf{T}^\dagger \mathbf{J} \end{aligned}$$

より $\mathbf{T} \mathbf{T}^\dagger$ と $(\mathbf{T} \mathbf{T}^\dagger)^{-1}$ との固有値非負でその組は等しいからそれらの固有値はすべて

$$e^{\pm 2x_n}, x_n \geq 0$$

¹⁰ユニタリティーは

$$\mathbf{S}^\dagger \mathbf{S} = \begin{pmatrix} r^\dagger & t^\dagger \\ t'^\dagger & r'^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r & t' \\ t & r' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r^\dagger r + t^\dagger t & r^\dagger t' + t^\dagger r' \\ t'^\dagger r + r'^\dagger t & t'^\dagger t' + r'^\dagger r' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (*1)$$

$$\mathbf{S} \mathbf{S}^\dagger = \begin{pmatrix} r & t' \\ t & r' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r^\dagger & t^\dagger \\ t'^\dagger & r'^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r r^\dagger + t' t'^\dagger & r t^\dagger + t' r'^\dagger \\ t r^\dagger + r' t'^\dagger & t t^\dagger + r' r'^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (*2)$$

この関係式のもとで S 行列の定義より

$$\begin{aligned} \psi_r &= r \psi_i + t' \psi_{i'} \\ \psi_o &= t \psi_i + r' \psi_{i'} \end{aligned}$$

ここで $\psi_{i'} = 0$ を境界条件としてもし要求すれば t が透過率、 r が反射率を表すことは見て取れる。これを $\psi_o, \psi_{i'}$ について解いて転送行列を求めよう。まず第一式より

$$\psi_{i'} = -t'^{-1} r \psi_i + t'^{-1} \psi_r$$

第2式へいれて

$$\psi_o = t \psi_i - r' t'^{-1} r \psi_i + r' t'^{-1} \psi_r = (t - r' t'^{-1} r) \psi_i + r' t'^{-1} \psi_r$$

ここでユニタリティーより

$$\begin{aligned} 1 &= t t^\dagger + r' r'^\dagger = t t^\dagger + r' (t'^{-1} t') r'^\dagger = t t^\dagger + r' t'^{-1} (-r t^\dagger) \\ &= (t - r' t'^{-1} r) t^\dagger \end{aligned}$$

これから

$$\psi_o = t^{\dagger^{-1}} \psi_i + r' t'^{-1} \psi_r$$

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \psi_o \\ \psi_{i'} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} t^{\dagger^{-1}} & r' t'^{-1} \\ -t'^{-1} r & t'^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_i \\ \psi_r \end{pmatrix} \\ \mathbf{T} &= \begin{pmatrix} t^{\dagger^{-1}} & r' t'^{-1} \\ -t'^{-1} r & t'^{-1} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

とかけ、また少し計算すれば¹¹

$$\left(\mathbf{T}\mathbf{T}^\dagger + (\mathbf{T}\mathbf{T}^\dagger)^{-1} + 2\mathbf{I} \right)^{-1} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} tt^\dagger & \\ & t'^\dagger t' \end{pmatrix}$$

となるから $\frac{1}{\cosh x_n}$ が $t^\dagger t'$ および $t'^\dagger t$ の固有値の絶対値をあたえることとなる。¹²

11

$$\begin{aligned} \mathbf{T}\mathbf{T}^\dagger &= \begin{pmatrix} t^{\dagger-1} & r't'^{-1} \\ -t'^{-1}r & t'^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t^{-1} & -r^\dagger t'^{\dagger-1} \\ t'^{\dagger-1}r^\dagger & t'^{\dagger-1} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} t^{\dagger-1}t^{-1} + r't'^{-1}t'^{\dagger-1}r^\dagger & -t^{\dagger-1}r^\dagger t'^{\dagger-1} + r't'^{-1}t'^{\dagger-1} \\ -t'^{-1}rt^{-1} + t'^{-1}t'^{\dagger-1}r^\dagger & t'^{-1}rr^\dagger t'^{\dagger-1} + t'^{-1}t'^{\dagger-1} \end{pmatrix} \\ \mathbf{T}^{-1} &= \mathbf{J}\mathbf{T}^\dagger \mathbf{J} \\ (\mathbf{T}\mathbf{T}^\dagger)^{-1} &= (\mathbf{T}^{-1})^\dagger \mathbf{T}^{-1} = \mathbf{J}\mathbf{T}\mathbf{T}^\dagger \mathbf{J} \\ \mathbf{T}\mathbf{T}^\dagger + (\mathbf{T}\mathbf{T}^\dagger)^{-1} &= 2 \begin{pmatrix} t^{\dagger-1}t^{-1} + r't'^{-1}t'^{\dagger-1}r^\dagger & t'^{-1}rr^\dagger t'^{\dagger-1} + t'^{-1}t'^{\dagger-1} \\ (tt^\dagger)^{-1} + r'(t'^\dagger t')^{-1}r^\dagger & t'^{-1}rr^\dagger t'^{\dagger-1} + (t'^\dagger t')^{-1} \end{pmatrix} \\ &= 2 \begin{pmatrix} (tt^\dagger)^{-1} + r'(1 - r'^\dagger r')^{-1}r^\dagger & t'^{-1}rr^\dagger t'^{\dagger-1} + (t'^\dagger t')^{-1} \\ (tt^\dagger)^{-1} + (r'^{\dagger-1}r'^{-1} - 1)^{-1} & t'^{-1}rr^\dagger t'^{\dagger-1} + (t'^\dagger t')^{-1} \end{pmatrix} \\ &= 2 \begin{pmatrix} (tt^\dagger)^{-1} + (r'^{\dagger-1}r'^{-1} - 1)^{-1} & t'^{-1}rr^\dagger t'^{\dagger-1} + (t'^\dagger t')^{-1} \\ (tt^\dagger)^{-1} + (1 - r'r'^\dagger)^{-1} & 2(t'^\dagger t')^{-1} \end{pmatrix} = 4 \begin{pmatrix} (tt^\dagger)^{-1} & \\ & (t'^\dagger t')^{-1} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

よって

$$\left(\mathbf{T}\mathbf{T}^\dagger + (\mathbf{T}\mathbf{T}^\dagger)^{-1} + 2\mathbf{I} \right)^{-1} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} tt^\dagger & \\ & t'^\dagger t' \end{pmatrix}$$

12

$$(2 + e^{2x_n} + e^{-2x_n})^{-1} = ((e^{x_n} + e^{-x_n})^{-1})^2 = \frac{1}{4 \cosh x_n} \equiv \frac{1}{4} \begin{pmatrix} tt^\dagger & \\ & t'^\dagger t' \end{pmatrix}$$

1.2 グリーン関数と散乱の積分方程式

ここでは、シュレディンガー方程式を次のように書いてみる。

$$\begin{aligned}(E - H_0(x))\Psi(x) &= V(x)\Psi(x) \\ H_0(x) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}\end{aligned}$$

ここで $\delta(x)$ をディラックのデルタ関数として次のグリーン関数 $G_0(\xi)$ が求まったとすると

$$(E - H_0(\xi))G_0(\xi) = \delta(\xi)$$

斉次解 $\phi(x)$

$$(E - H_0(x))\Phi(x) = 0$$

をもちいて

$$\Psi(x) = \Phi(x) + \int_{-\infty}^{\infty} dy G_0(x-y)V(y)\Psi(y) \quad (\text{LS})$$

と書ける。¹³以下空間座標 x 依存性のかわりにエネルギー依存性をあらわに書いて、この計算を次のように形式的にかいてみよう。

$$\begin{aligned}(E - H_0)\Psi &= V\Psi, \\ (E - H_0)G_0(z) &= 1 \\ G_0(E) &= \frac{1}{E - H_0} \\ (E - H_0)\Phi &= 0 \\ \Psi &= \Phi + \frac{1}{E - H_0}V\Psi \\ &= \Phi + G_0V\Psi \quad (\text{LS})\end{aligned}$$

¹³これはシュレディンガー方程式に代入することですぐ確認できる。

この最後の式をリップマン-シュインガーの式という。^{14 15 16}

更に LS の式を変形すれば

$$\begin{aligned}\Psi &= (1 - G_0 V)^{-1} \Phi = (1 + G V) \Phi \\ G &= \frac{1}{E - H} \\ &= G_0 + G_0 V G = G_0 + G_0 (V G_0) + G_0 (V G_0)^2 + \dots\end{aligned}$$

¹⁴ここで演算子 $(z - H_0)$ の逆数は H_0 のエネルギー ϵ の固有状態 $|\epsilon\rangle$ をもちいて以下のように定義されていると考える。

$$G_0(z) = \sum_{\epsilon} \frac{1}{z - \epsilon} |\epsilon\rangle \langle \epsilon|$$

一般には $z = E$ の実のエネルギーに対しては $G_0(z)$ はここから見てとれる特異性のため定義されないので一般の複素エネルギー z に対して計算し最後に $z \rightarrow E \pm i\delta$ の極限をとる必要がある。この節では常にこの注意が必要である。(以下の具体的計算を確認の事)

¹⁵形式解と座標表示との間の関係は次のように考える。

$$\begin{aligned}(z - H_0)G_0 &= 1 \\ \langle x|(z - H_0)G_0|x'\rangle &= \langle x|x'\rangle \\ \int dx'' \int dp dp' \langle x|p\rangle \langle p|(z - H_0)|p'\rangle \langle p'|x''\rangle \langle x''|G_0|x'\rangle &= \langle x|x'\rangle\end{aligned}$$

ここで $\langle x|x'\rangle = \delta(x - x')$ は次のように $\hat{x}$ 演算子の固有値 x' の固有関数であり $\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle$ とみなせる。

$$\hat{x}\langle x|x'\rangle = \int dx'' x \langle x|x''\rangle \langle x''|x'\rangle = \int dx'' x \delta(x - x'') \delta(x'' - x') = x' \delta(x - x') = x' \langle x|x'\rangle$$

また $\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}$ は $\hat{p} = -i\hbar\partial_x$ 演算子の固有値 p の固有関数であり $\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle$ とみなせる。なお完全性と規格直交性は次のとおりである。

$$\begin{aligned}\int dx'' \langle x|x''\rangle \langle x'|x''\rangle^* &= \int dx'' \delta(x - x'') \delta(x' - x'') = \delta(x' - x') \quad \text{完全性} \\ \int dx \langle x|x'\rangle^* \langle x|x''\rangle &= \int dx \delta(x - x') \delta(x - x'') = \delta(x' - x'') \quad \text{規格直交性} \\ \int dp \langle x|p\rangle \langle x'|p\rangle^* &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dp e^{ip(x-x')/\hbar} = \frac{1}{\hbar} \delta((x-x')/\hbar) = \delta(x - x') \quad \text{完全性} \\ \int dx \langle x|p\rangle^* \langle x|p'\rangle &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dx e^{-i(p-p')x/\hbar} = \delta(p - p') \quad \text{規格直交性}\end{aligned}$$

よって $\langle x|G_0|x'\rangle = G_0(x, x')$ として

$$\begin{aligned}\langle p|(z - H_0)|p'\rangle &= \langle p|(z - \frac{\hat{p}^2}{2m})|p'\rangle = \delta(p - p') (z - \frac{p^2}{2m}) \\ \int dx'' \int dp dp' \langle x|p\rangle \langle p|(z - H_0)|p'\rangle \langle p'|x''\rangle G_0(x'', x') &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dx'' \int dp e^{ip(x-x'')/\hbar} (z - \frac{p^2}{2m}) G_0(x'', x') \\ &= \left(z + \frac{1}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) \int dx'' \delta(x - x'') G_0(x'', x') = \left(z + \frac{1}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) G_0(x, x')\end{aligned}$$

なお並進対称性より $G_0(x, x') = G_0(x - x')$

¹⁶平面波の種々の規格化についてまとめてみよう。

- まず一辺 L 体積 $V = L^3$ の箱の中で周期的境界条件を課せば

となる。¹⁷ ここで具体的な1次元のグリーン関数 G_0 をフーリエ解析の方法で求

$$\mathbf{k}_n = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z), \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \text{ として}$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \mathbf{n} \rangle &= \psi_n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}} \\ \langle n | n' \rangle &= \int_V d\mathbf{r} \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_{n'}(\mathbf{r}) = \delta_{nn'} : \text{規格化} \\ \sum_n \langle \mathbf{r} | n \rangle \langle n | \mathbf{r}' \rangle &= \sum_n \psi_n(\mathbf{r}) \psi_n^*(\mathbf{r}') = \frac{1}{V} \sum_n e^{-i(\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_{n'}) \cdot \mathbf{r}} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^3 \sum_n e^{-i(\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_{n'}) \cdot \mathbf{r}} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{-i(\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_{n'}) \cdot \mathbf{r}} \\ &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle \\ \sum_n |n\rangle \langle n| &= 1 : \text{完全性} \end{aligned}$$

- 波数表示で連続極限をとって

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle &= \psi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ \text{つまり } |\mathbf{k}\rangle &= \sqrt{\frac{V}{(2\pi)^3}} |\mathbf{n}\rangle \\ \langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{r} \psi_k^*(\mathbf{r}) \psi_{k'}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') : \text{規格化} \\ \int d\mathbf{k} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \mathbf{r}' \rangle &= \int d\mathbf{k} \psi_k(\mathbf{r}) \psi_k^*(\mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_n e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \\ &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle \\ \int d\mathbf{k} |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}| &= 1 : \text{完全性} \end{aligned}$$

- 運動量表示では

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle &= \psi_p(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar} \\ \text{つまり } |\mathbf{p}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{\hbar^3}} |\mathbf{k}\rangle = \sqrt{\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}} |\mathbf{n}\rangle \\ \langle \mathbf{p} | \mathbf{p}' \rangle &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{r} \psi_p^*(\mathbf{r}) \psi_{p'}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') : \text{規格化} \\ \int d\mathbf{p} \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \mathbf{r}' \rangle &= \int d\mathbf{p} \psi_p(\mathbf{r}) \psi_p^*(\mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \sum_n e^{-i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') / \hbar} \\ &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle \\ \int d\mathbf{p} |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p}| &= 1 : \text{完全性} \end{aligned}$$

¹⁷ ここで以下の関係式を用いた。

$$\begin{aligned} A^{-1}(B - A)B^{-1} &= (A^{-1}B - 1)B^{-1} = A^{-1} - B^{-1} \\ &= -B^{-1}(A - B)A^{-1} = B^{-1}(B - A)A^{-1} \end{aligned}$$

これに $A = E - H_0$ 、 $B = E - H_0 - V$ 、を代入すると

$$-G_0 V G = G_0 - G = -G V G_0$$

よって $(1 - G_0 V)G = G_0$ つまり

$$(1 - G_0 V)^{-1} = G G_0^{-1} = (G_0 + G V G_0) G_0^{-1} = 1 + G V$$

また有用な関係式として

$$G = G_0 + G_0 V G = G_0 + G_0 (V G_0) + G_0 (V G_0)^2 + \cdots$$

が得られる。

めると^{18 19 20}¹⁸空間座標をあらわにかいて、

$$G_0(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx} \hat{G}_0(k)$$

とすると $\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int dk e^{ikx}$ と書けるので

$$E = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$$

として $(E - H_0)G_0(x) = \delta(x)$ より $\hat{G}_0(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \frac{1}{K^2 - k^2}$ よって

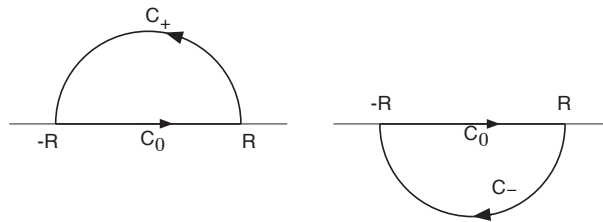
$$G_0(x) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \int_{-\infty}^{\infty} dk \frac{1}{K^2 - k^2} e^{ikx}$$

以下 E の正負で場合を分けて考えよう。

¹⁹まず $E \geq 0$ の場合、この積分は実軸上の特異性のため不確定である。そこでエネルギー E を複素エネルギーに拡張することを考え $E \rightarrow E \pm i0$ とする。これは $K \rightarrow K \pm i0$ とすることに対応し、それに対応して

$$\begin{aligned} G_0^\pm(x) &= \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \int_{-\infty}^{\infty} dk \frac{1}{2K} \left(\frac{1}{k + K \pm i0} - \frac{1}{k - K \mp i0} \right) e^{ikx} \\ &= \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) i \frac{1}{2K} \times \begin{cases} \mp e^{\pm iKx} & (x > 0) \\ \mp e^{\mp iKx} & (x < 0) \end{cases} \\ &= \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \frac{\mp i}{2K} e^{\pm iK|x|} \end{aligned}$$

ここで積分は図のような経路 $C_0 + C_+$ もしくは $C_0 + C_-$ にそう複素積分を用いて評価し、以下のジョルダンの補題を用いる。



$|f(z)|$ が上(下)半面において $|z| \rightarrow \infty$ のとき一様に 0 となるときの

$$\int_{C_\pm} dz f(z) e^{\pm iaz} \rightarrow 0, \quad (R \rightarrow \infty, a > 0)$$

²⁰次に $E < 0$ の場合

$$K = i\kappa = i \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar}, \quad \kappa > 0$$

とすれば積分をそのまま評価でき、明らかに $K \rightarrow K + i0$ ($E \rightarrow E + i0$) とした場合を採用すれば

$$G_0(E) = \begin{cases} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \frac{\mp i}{2K} e^{\pm iK|x|}, & K \rightarrow K \pm i0 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \pm i0, \quad E \rightarrow E \pm i0, E > 0 \\ \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \frac{-1}{2\kappa} e^{-\kappa|x|}, & \kappa = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar}, \quad E < 0 \end{cases}$$

となる。²¹ エネルギー $E > 0$ の場合このグリーン関数および斉次解として $+x$ 方向の進行波 $\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx}$ をとりリップマン-シュインガーの式に代入すると

$$\Psi^\pm(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} + \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \frac{(\mp i)}{2k} \int_{-\infty}^{\infty} dy V(y) e^{\pm ik|x-y|} \Psi^\pm(y)$$

以後前節 I の境界条件を満たす解を考えるとそれは $\Psi^+(x)$ であることがわかる。この $\Psi^+(x)$ に関して $x \ll -a$ においては、

$$\begin{aligned} \Psi^+(x) &\approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(e^{ikx} + e^{-ikx} f(k, -\infty) \right) \\ f(k, -\infty) &= \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \frac{-i\sqrt{2\pi}}{2k} \int_{-\infty}^{\infty} dy V(y) e^{iky} \Psi^+(y) \end{aligned}$$

$a \ll x$ においては、

$$\begin{aligned} \Psi^+(x) &\approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(e^{ikx} (1 + f(k, \infty)) \right) \\ f(k, \infty) &= \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \frac{-i\sqrt{2\pi}}{2k} \int_{-\infty}^{\infty} dy V(y) e^{-iky} \Psi^+(y) \end{aligned}$$

となる。これから反射係数 ($\mathcal{R}$)、透過係数 ($\mathcal{T}$) が

$$\mathcal{R} = f(k, -\infty), \quad \mathcal{T} = 1 + f(k, \infty)$$

と定まる。より具体的な表式を求めるには、 Ψ^+ の具体的な形が必要であるが、右辺で $\Psi^+(x) \approx \Phi(x)$ とする近似をボルン近似という。

良く

$$\begin{aligned} G_0^+(x) &= \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \frac{-i}{2K} e^{iK|x|} \\ &= \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \frac{-1}{2\kappa} e^{-\kappa|x|} \end{aligned}$$

となる。

²¹なおこの解は斉次解 $e^{\pm ikx}$ の線形結合の分だけ不定であることに注意しよう。この不定性は以下考える斉次解をどうとるかに吸収される。

積分方程式による1次元デルタ関数型ポテンシャルでの散乱問題

デルタ関数型ポテンシャル中 $V(x) = g\delta(x)$ での散乱問題の具体的な計算をここで示そう。以下の散乱の積分方程式より

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} + \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \frac{(-i)}{2k} \int_{-\infty}^{\infty} dy V(y) e^{ik|x-y|} \Psi(y)$$

$$\Psi(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} - i\tilde{g} \frac{1}{2k} e^{-ikx} \Psi(0), & x < 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} - i\tilde{g} \frac{1}{2k} e^{ikx} \Psi(0), & x > 0 \end{cases}$$

$x = 0$ として

$$\Psi(0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{1 + i\tilde{g} \frac{1}{2k}}$$

よって

$$\mathcal{T} = 1 - \frac{i}{2k} \tilde{g} \frac{1}{1 + i\tilde{g} \frac{1}{2k}} = \frac{1}{1 + \frac{i\tilde{g}}{2k}}, \quad \mathcal{R} = -\frac{\frac{i\tilde{g}}{2k}}{1 + \frac{i\tilde{g}}{2k}}$$

1.3 1次元におけるレビンソンの定理

ここでは束縛状態の個数と散乱状態とを結びつける Levinson の定理について述べよう。そのためシュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 f_{\pm\infty}}{dx^2} + V(x) f_{\pm\infty} = E f_{\pm\infty} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} f_{\pm\infty}$$

に対する次の新しい境界条件とその解を考えよう。

- $f_{\infty}(k, x) \rightarrow e^{ikx}, x \rightarrow \infty$
- $f_{-\infty}(k, x) \rightarrow e^{-ikx}, x \rightarrow -\infty$

これらの解に対する積分方程式を求めるため、グリーン関数として次のものをとろう。

$$\begin{aligned} G_{\infty} = G_1 &= -\frac{2m}{\hbar^2} \theta(x' - x) \frac{\sin k(x - x')}{k} \\ G_{-\infty} = G_2 &= \frac{2m}{\hbar^2} \theta(x - x') \frac{\sin k(x - x')}{k} \end{aligned}$$

22 23

²²グリーン関数を前とは異なる方法で求めてみよう。一般に $y = y(x)$ に関する2階の微分方程式のグリーン関数を考える。

$$G''(x, x') + p(x)G'(x, x') + q(x)G(x, x') = \delta(x - x'), \quad ' \text{ は } x \text{ 微分}$$

ただし独立な斉次解 $y_+(x), y_-(x)$ は求まっているとする。

$$y_i'' + p(x)y_i' + q(x)y_i = 0, \quad i = +, -$$

そこで定数変化法により、

$$G = C_+y_+ + C_-y_-$$

とすると、

$$G' = (C'_+y_+ + C'_-y_-) + (C_+y'_+ + C_-y'_-)$$

ここで

$$(C'_+y_+ + C'_-y_-) = 0$$

を要求して

$$G'' = (C_+y'_+ + C_-y'_-)' = (C'_+y'_+ + C'_-y'_-) + (C_+y''_+ + C_-y''_-)$$

よって

$$\begin{aligned} G'' + pG' + qG &= C_+(y''_+ + py'_+ + qy_+) + C_-(y''_- + py'_- + qy_-) \\ &\quad + C'_+y'_+ + C'_-y'_- = C'_+y'_+ + C'_-y'_- = \delta(x - x') \end{aligned}$$

これより

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} y_+ & y_- \\ y'_+ & y'_- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C'_+ \\ C'_- \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 \\ \delta(x - x') \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} C'_+ \\ C'_- \end{pmatrix} &= \frac{1}{W} \begin{pmatrix} y'_- & -y_- \\ -y'_+ & y_+ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \delta(x - x') \end{pmatrix} = \frac{1}{W} \begin{pmatrix} -y_- \delta(x - x') \\ y_+ \delta(x - x') \end{pmatrix} \\ W &= W(y_+, y_-) \end{aligned}$$

ゆえに

$$G(x, x') = \int_{b_-}^x dt \frac{-y_+(x)y_-(t)}{W(t)} \delta(t - x') + \int_{b_+}^x dt \frac{y_-(x)y_+(t)}{W(t)} \delta(t - x')$$

ここで b_+, b_- は積分定数で異なる境界条件を与える。

²³以下いくつかの場合を考えよう。

- $b_- = b_+ = x' - 0$ とすると

$$G_2(x, x') = \theta(x - x') \frac{-y_+(x)y_-(x') + y_-(x)y_+(x')}{W(x')}$$

- $b_- = b_+ = x' + 0$ とすると

$$G_1(x, x') = \theta(x' - x) \frac{y_+(x)y_-(x') - y_-(x)y_+(x')}{W(x')}$$

- $b_- = \infty, b_+ = -\infty$ とすると

これらに対して各々斉次解をくわえて次の積分方程式が得られる。

$$\begin{aligned} f_{\infty}(k, x) &= e^{+ikx} - \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{k} \int_x^{\infty} dx' \sin k(x-x') V(x') f_{\infty}(k, x') \\ f_{-\infty}(k, x) &= e^{-ikx} + \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{k} \int_{-\infty}^x dx' \sin k(x-x') V(x') f_{-\infty}(k, x') \end{aligned}$$

各々境界条件をみたすことはすぐに見て取れる。

ここでこれらの関数 $f_{\pm\infty}(k, x)$ を複素数 k の関数と見たときの解析性を調べておこう。まずこの積分方程式から複素数 k について

$$\text{Im } k > 0$$

であれば $f_{\pm\infty}(k, x)$ を逐次近似したときの積分が各項で収束することもわかるであろう。実はこのときこの級数自体も収束し $f_{\pm\infty}(k, x)$ は複素 k 平面上、上半平面で k について正則な関数となる。

この $f_{\infty}(k, x)$ と $f_{\infty}(-k, x)$ および $f_{-\infty}(k, x)$ と $f_{-\infty}(-k, x)$ およびはそのロンスキー行列式を $x \rightarrow \infty$ で評価して

$$\begin{aligned} W(f_{\infty}(k, x), f_{\infty}(-k, x)) &= -2ik \\ W(f_{-\infty}(k, x), f_{-\infty}(-k, x)) &= 2ik \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G(x, x') &= \int_x^{\infty} dt \frac{y_+(x)y_-(t)}{W(t)} \delta(t-x') + \int_{-\infty}^x dt \frac{by_-(x)y_+(t)}{W(t)} \delta(t-x') \\ &= \frac{y_+(\xi_{<})y_-(\xi_{>})}{W(x')} \\ \xi_{>} &= \max(x, x'), \quad \xi_{<} = \min(x, x') \end{aligned}$$

特に

$$\begin{aligned} (E - H_0)G_0 &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(k^2 + \frac{d^2}{dx^2} \right) G_0'' = \delta(x - x') \\ E &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \end{aligned}$$

に対しては $y_{\pm}(x) = e^{i\pm x}$ として $W(y_+, y_-) = \det \begin{pmatrix} e^{ikx} & e^{-ikx} \\ ik e^{ikx} & -ik e^{-ikx} \end{pmatrix} = -2ik$ であり、

•

$$\frac{\hbar^2}{2m} G_2(x, x') = \theta(x - x') \frac{\sin k(x - x')}{k}$$

•

$$\frac{\hbar^2}{2m} G_1(x, x') = -\theta(x' - x) \frac{\sin k(x - x')}{k}$$

となる。

であるから $k \neq 0$ で独立であり次のような展開が行える。²⁴

$$\begin{aligned} f_{-\infty}(k, x) &= c_{11}(k)f_{\infty}(k, x) + c_{12}(k)f_{\infty}(-k, x) \\ f_{\infty}(k, x) &= c_{21}(k)f_{-\infty}(-k, x) + c_{22}(k)f_{-\infty}(k, x) \end{aligned}$$

この第2式で $x \rightarrow \pm\infty$ を考えると

$$c_{21}e^{ikx} + c_{22}e^{-ikx} \quad (x \rightarrow -\infty), \quad e^{ikx} \quad (x \rightarrow \infty)$$

となることを意味しておりこれは散乱の境界条件を満たす解であり、透過係数、反射係数と次のような関係にある。

$$\begin{aligned} \mathcal{R} &= \frac{c_{22}}{c_{21}} \\ \mathcal{T} &= \frac{1}{c_{21}} = \frac{1}{T_{11}} : \text{転送行列の節参照} \end{aligned}$$

ここで $f_{\mp\infty}(k, x)$ の各表式と $f_{\pm\infty}(\pm k, x)$ とのロンスキー行列式を考えると次の関係式が導ける。

$$\begin{aligned} c_{11}(k) &= -\frac{1}{2ik}W(f_{-\infty}(k, x), f_{\infty}(-k, x)) \\ c_{12}(k) &= \frac{1}{2ik}W(f_{-\infty}(k, x), f_{\infty}(k, x)) \\ c_{21}(k) &= -\frac{1}{2ik}W(f_{\infty}(k, x), f_{-\infty}(k, x)) \\ c_{22}(k) &= \frac{1}{2ik}W(f_{\infty}(k, x), f_{-\infty}(-k, x)) \end{aligned}$$

特に $c_{21}(k)$ の表式は複素 k 平面上の上半面で正則な $f_{\pm\infty}(k, x)$ で表現されているから $c_{21}(k)$ も上半面で正則でありその上半面でのゼロ点 k_B が $\mathcal{T}$ の極すなわち束縛状態を与えることとなる。

さらに $c_{21}(k)$ については次の事実が示せる。

²⁴逐次代入して

$$\begin{aligned} f_{-\infty}(k) &= c_{11}(k)(c_{21}(k)f_{-\infty}(-k) + c_{22}(k)f_{-\infty}(k)) + c_{12}(k)(c_{21}(-k)f_{-\infty}(k) + c_{22}(-k)f_{-\infty}(-k)) \\ &= (c_{11}(k)c_{22}(k) + c_{12}(k)c_{21}(-k))f_{-\infty}(k) + (c_{11}(k)c_{21}(k) + c_{12}(k)c_{22}(-k))f_{-\infty}(-k) \end{aligned}$$

より $k \neq 0$ で

$$c_{11}(k)c_{22}(k) + c_{12}(k)c_{21}(-k) = 1, \quad c_{11}(k)c_{21}(k) + c_{12}(k)c_{22}(-k) = 0$$

同様に

$$\begin{aligned} f_{\infty}(k) &= c_{21}(k)(c_{11}(-k)f_{\infty}(-k) + c_{12}(-k)f_{\infty}(k)) + c_{22}(k)(c_{11}(k)f_{\infty}(k) + c_{12}(k)f_{\infty}(-k)) \\ &= (c_{12}(-k)c_{21}(k) + c_{11}(k)c_{22}(k))f_{\infty}(k) + (c_{11}(-k)c_{21}(k) + c_{12}(k)c_{22}(k))f_{\infty}(-k) \end{aligned}$$

より

$$c_{12}(-k)c_{21}(k) + c_{11}(k)c_{22}(k) = 1, \quad c_{11}(-k)c_{21}(k) + c_{12}(k)c_{22}(k) = 0$$

- $|k| \rightarrow \infty$ の時、 $c_{21}(k) = 1 + \mathcal{O}(\frac{1}{k})$

これは $|k| \rightarrow \infty$ すなわち入射エネルギーが十分大きいときはポテンシャルからの影響が無視できるため透過係数が $T \rightarrow 1$ となることおよび解析性からわかる。

- $c_{21}(k)$ のゼロ点 k_B は実軸上には存在せず、虚軸上にある。²⁵

²⁵ 転送行列の議論から明らか

- $c_{21}(k)$ のゼロ点 k_B はすべて 1 位である。すなわち $\dot{c}_{21}(k_B) \neq 0$ ²⁶

これより $\frac{d}{dk} \log c_{21}(k)$ を実軸と上半面の半円からなる積分路 C で積分することにより ($\frac{\dot{c}_{21}}{c_{21}} = \mathcal{O}(\frac{1}{k^2})$, $|k| \rightarrow \infty$ より半円からの寄与は消えて) 上半面にある c_{21} のゼロ点の数 N は偏角の原理から

²⁶ まず束縛状態をあたえる波数 k_B で $f_{\pm\infty}(k_B, x)$ はお互いに 1 次従属となる。

$$\begin{aligned} c_{21}(k_B) &= 0, & c_{11}(k_B)c_{22}(k_B) &= 1, & c_{11}(k_B) &\neq 0, & c_{22}(k_B) &\neq 0 \\ f_{\infty}(k_B, x) &= c_{22}(k_B)f_{-\infty}(k_B, x) \\ W(f_{\infty}(k_B, x), f_{-\infty}(k_B, x)) &= 0 \end{aligned}$$

よって k 微分を $\dot{}$ で書いて

$$\begin{aligned} \dot{c}_{21}(k_B) &= -\frac{1}{2ik_B} \left(W(\dot{f}_{\infty}(k_B, x), f_{-\infty}(k_B, x)) + W(f_{\infty}(k_B, x), \dot{f}_{-\infty}(k_B, x)) \right) \\ &= -\frac{1}{2ik_B} \left(\frac{1}{c_{22}} W(\dot{f}_{\infty}(k_B, x), f_{\infty}(k_B, x)) + c_{22} W(f_{-\infty}(k_B, x), \dot{f}_{-\infty}(k_B, x)) \right) \end{aligned}$$

これを評価するためにシュレディンガー方程式とそれを k で微分して

$$\begin{aligned} f'' + k^2 f &= \frac{2m}{\hbar^2} V f \\ \dot{f}'' + 2kf + k^2 \dot{f} &= \frac{2m}{\hbar^2} V \dot{f} \end{aligned}$$

これらからポテンシャルの項を消去すれば

$$f'' \dot{f} - \dot{f}'' f - 2kf^2 = \frac{d}{dx} W(\dot{f}, f) - 2kf^2 = 0$$

これを f_{∞} に使って $\text{Im } k > 0$ のとき $\lim_{x \rightarrow \infty} f_{\infty}(k, x) = 0$ から

$$W(\dot{f}_{\infty}, f_{\infty}) = -2k \int_x^{\infty} dx' [f_{\infty}(k, x')]^2$$

同様に $\text{Im } k > 0$ のとき $\lim_{x \rightarrow -\infty} f_{-\infty}(k, x) = 0$ から

$$W(\dot{f}_{-\infty}, f_{-\infty}) = 2k \int_{-\infty}^x dx' [f_{-\infty}(k, x')]^2$$

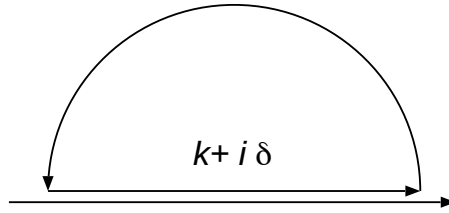
よって

$$\begin{aligned} \dot{c}_{21}(k_B) &= -\frac{1}{2ik_B} \left(-\frac{1}{c_{22}(k_B)} 2k_B \int_x^{\infty} dx' [f_{\infty}(k_B, x')]^2 + c_{22}(k_B) (-2k_B) \int_{-\infty}^x dx' [f_{-\infty}(k_B, x')]^2 \right) \\ &= -i \int_{-\infty}^{\infty} dx' [f_{\infty}(k_B, x') f_{-\infty}(k_B, x')] \\ &= -ic_{22}(k_B) \int_{-\infty}^{\infty} dx' [f_{-\infty}(k_B, x')]^2 = -i \frac{1}{c_{22}(k_B)} \int_{-\infty}^{\infty} dx' [f_{\infty}(k_B, x')]^2 \end{aligned}$$

これより $i\dot{c}_{21}(k_B)c_{22}(k_B)$ は束縛状態 $f_{\infty}(k_B, x)$ のノルムをあたえており零でない。

$$\begin{aligned}
N &= \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{d}{dk} \log c_{21}(k) = \frac{1}{2\pi i} \log c_{21}(k+i0) \Big|_{k=-\infty}^{\infty} \\
&= \frac{1}{2\pi} \left(\text{Arg } c_{21}(-\infty+i0) - \text{Arg } c_{21}(\infty+i0) \right) \\
&= \frac{1}{2\pi} \left(\text{Arg } T_{11}(-\infty+i0) - \text{Arg } T_{11}(\infty+i0) \right) \\
&= -\frac{1}{2\pi} \left(\text{Arg } \mathcal{T}(-\infty+i0) - \text{Arg } \mathcal{T}(\infty+i0) \right)
\end{aligned}$$

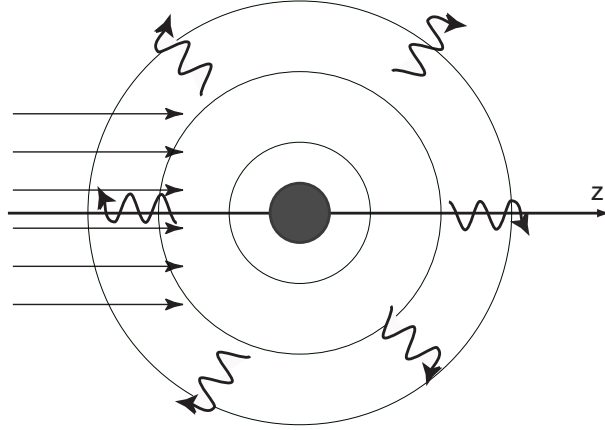
ここで偏角の変化は実軸上無限小だけ上半面にずれた直線上で数えるものとする。



この N は束縛状態の数でありこれが散乱状態の情報である透過係数 $\mathcal{T}$ (を複素 k 平面へ解析接続したもの) から定まることとなる。これをレビンソンの定理とよぶ。

2 三次元の散乱理論

ここでは前節で紹介した1次元系散乱理論、特に積分方程式による方法に従って三次元の散乱理論を議論する。具体的には、原点近傍に球対称の散乱体があり z 軸正方向へ平面波が入射している状況を考える。



2.1 散乱振幅と微分断面積

この状況における定常状態の境界条件として次のものを要求する。

$$\Psi(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left(e^{ikz} + \frac{f(\theta)}{r} e^{ikr} \right)$$

これは $mv = \hbar k$, $V_0 = (2\pi)^3$ として^{27 28}

²⁷ $\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ は $\int_{-\pi}^{\pi} dx \int_{-\pi}^{\pi} dy \int_{-\pi}^{\pi} dz |\Psi|^2 = 1$ よりわかるように体積 $v_0 = (2\pi)^3$ ごとに一粒子が存在することを意味する。

²⁸

$$\vec{\nabla} f = \frac{\partial f}{\partial r} \hat{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \theta} \hat{\theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial f}{\partial \phi} \hat{\phi}$$

より

$$\begin{aligned} \Psi_s^* \vec{\nabla} \Psi_s &= \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{f^*(\theta)}{r} e^{-ikr} \left(-\frac{f(\theta)}{r^2} e^{ikr} \hat{r} + \frac{f(\theta)}{r} e^{ikr} ik \hat{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial f(\theta)}{\partial \theta} \frac{1}{r} e^{ikr} \hat{\theta} \right) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{|f|^2}{r^2} ik \hat{r} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r^2}\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Psi_0 &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{ikz} \\ \vec{j}_0 &= \left(\frac{\hbar}{2mi} \right) \left(\Psi_0^* \vec{\nabla} \Psi_0 - (\vec{\nabla} \Psi_0^*) \Psi_0 \right) = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\hbar k}{m} \hat{z} = \frac{v}{V_0} \hat{z} \\ \Psi_s &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{f(\theta)}{r} e^{ikr} \\ \vec{j}_s &= \left(\frac{\hbar}{2mi} \right) \left(\Psi_s^* \vec{\nabla} \Psi_s - (\vec{\nabla} \Psi_s^*) \Psi_s \right) = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{|f(\theta)|^2 \hbar k}{r^2 m} \hat{r} + o\left(\frac{1}{r^2}\right) \approx \frac{v}{V_0} \frac{|f(\theta)|^2}{r^2} \hat{r}\end{aligned}$$

とかけることから無限遠では平面波と球面波の重ね合わせとなることを境界条件として要求することになる。

この $f(\theta)$ を散乱振幅という。ここで単位面積あたりの入射フラックス $\Phi_0 = \vec{j}_z \cdot \hat{z}$ と面積要素 $d\vec{S} = r^2 d\vec{\Omega}$ ($d\vec{\Omega} = d\Omega \hat{r}$) あたりの散乱されたフラックス $\Phi_s = \vec{j}_s \cdot d\vec{S}$ との比として微分散乱断面積 $\sigma(\theta)$ を

$$\Phi_s = \sigma(\theta) d\Omega \cdot \Phi_0$$

とすると

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2$$

となる。なお $\sigma_T = \int d\Omega \sigma(\theta)$ を全散乱断面積という。

ここで時間に依存するシュレディンガー方程式の解である波動関数 $\Psi(\vec{r}, t)$ に対して連続の方程式

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) &= 0 \\ \rho(\vec{r}, t) &= |\Psi(\vec{r}, t)|^2 \\ \vec{j}(\vec{r}, t) &= \frac{\hbar}{2mi} \left(\Psi^*(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \Psi(\vec{r}, t) - h.c. \right)\end{aligned}$$

が成り立つことが示せる。²⁹ これよりここで議論している定常状態の波動関数に対しては

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = 0$$

²⁹ 任意の体積領域 V 内の粒子数 N の時間変化 $\partial_t N = \partial_t \int_V d\vec{r} |\Psi(\vec{r})|^2$ の表式にシュレディンガー方程式を使って

$$\begin{aligned}\partial_t N &= \int d\vec{r} \left(\dot{\Psi}^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) + \Psi^*(\vec{r}) \dot{\Psi}(\vec{r}) \right) = \int_V d\vec{r} \frac{1}{i\hbar} \left(-H \Psi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) + \Psi(\vec{r}) H \Psi^*(\vec{r}) \right) \\ &= - \left(\frac{\hbar}{2mi} \right) \int_V d\vec{r} \left(-(\nabla^2 \Psi^*(\vec{r})) \Psi(\vec{r}) + \Psi^*(\vec{r}) \nabla^2 \Psi(\vec{r}) \right) \\ &= - \left(\frac{\hbar}{2mi} \right) \int_{\partial V} d\vec{S} \left(-(\vec{\nabla} \Psi^*(\vec{r})) \Psi(\vec{r}) + \Psi^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \Psi(\vec{r}) \right) = - \int_{\partial V} d\vec{S} \vec{j}(\vec{r}) \\ \vec{j}(\vec{r}) &= \left(\frac{\hbar}{2mi} \right) \left[\Psi^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \Psi(\vec{r}) - (\vec{\nabla} \Psi^*(\vec{r})) \Psi(\vec{r}) \right]\end{aligned}$$

これは $\vec{j}$ がカレント演算子であることを示しており、領域 V が任意であったことを使うと連続の

となる。これを原点中心の半径 R の大きな球面 S_R で囲まれる領域で積分してガウスの定理から³⁰

方程式

$$\partial_t |\Psi(\vec{r})|^2 + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0$$

が従う。これは直接もでる。

³⁰球面波の無限遠での振る舞いを束縛状態での波動関数から解析接続により統一的に記述することを考えると

$$\Psi(\vec{r}) \longrightarrow \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left(e^{ikz} + \frac{f(\theta)}{r} e^{ik^+ r} \right)$$

$$k^+ = k + i0 = k + i\epsilon$$

とする。さらに $R\epsilon \gg 1$ を仮定しよう。つまり系の大きさを最初に無限大としその後、最後に $\epsilon \rightarrow 0$ の極限をとることとする。よって

$$\begin{aligned} \Psi &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left(e^{ikr \cos \theta} + \frac{f}{r} e^{ik^+ r} \right) \\ V_0 \Psi^* \nabla \Psi \Big|_{r=R} &= \left(e^{-ikr \cos \theta} + \frac{f^*}{r} e^{-ik^- r} \right) \left(ik e^{ikr \cos \theta} + ik \frac{f}{r} e^{ik^+ r} \right) \hat{r} \Big|_{r=R} + \mathcal{O}(1/R^2) \\ &= \left(ik \cos \theta + ik \frac{f^*}{R} \cos \theta e^{iR(k \cos \theta - k^-)} + ik \frac{f}{R} e^{-iR(k \cos \theta - k^+)} \right) \hat{r} \\ &= \left(ik \cos \theta + ik \frac{f^*}{R} \cos \theta e^{ikR(\cos \theta - 1) - \epsilon R} + ik \frac{f}{R} e^{-ikR(\cos \theta - 1) - \epsilon R} \right) \hat{r} \\ V_0 \Psi^* \nabla \Psi \Big|_{r=R} - h.c. &= \left(2ik \cos \theta + ik \frac{f^*}{R} (1 + \cos \theta) e^{ikR(\cos \theta - 1) - \epsilon R} + ik \frac{f}{R} (1 + \cos \theta) e^{-ikR(\cos \theta - 1) - \epsilon R} \right) \hat{r} \end{aligned}$$

以下 $(1/R^2)$ の高次の項は無視して

$$\begin{aligned} 0 &= \int_S d\vec{S} \cdot \vec{j}_\infty \\ &= \left(\frac{\hbar}{2mi} \right) \int_S dS \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial r} - h.c. \right) \\ &= \int_S d\vec{S} (\hat{z} j_0 - \hat{z} j_0) + \int d\Omega \left[R^2 \cdot \frac{v}{V_0} \frac{|f(\theta)|^2}{R^2} \right] + \mathcal{O} \left(\frac{1}{R} \right) \\ &+ \left(\frac{\hbar}{2mi} \right) \int d\hat{\Omega} R^2 \frac{1}{(2\pi)^3} \left(e^{-ikz} (ik) \frac{f(\theta)}{R} e^{ikR} \hat{r} + \frac{f^*(\theta)}{R} e^{-ikR} (ik) e^{ikz} \hat{z} - h.c. \right) \\ &= \frac{v}{V_0} \int d\Omega |f(\theta)|^2 \\ &+ \left(\frac{i\hbar k}{2m} \right) \int d\Omega R^2 \frac{1}{(2\pi)^3} \left(e^{ikR(1-\cos \theta)} \frac{f(\theta)}{R} + \frac{f^*(\theta)}{R} e^{-ikR(1-\cos \theta)} \cos \theta \right. \\ &\quad \left. + e^{-ikR(1-\cos \theta)} \frac{f^*(\theta)}{R} + \frac{f(\theta)}{R} e^{ikR(1-\cos \theta)} \cos \theta \right) \\ &= \frac{v}{V_0} \int d\Omega |f(\theta)|^2 + \frac{\hbar k}{2m} \frac{1}{(2\pi)^3} R \int d\Omega (1 + \cos \theta) (f(\theta) e^{ikR(1-\cos \theta)} + f^*(\theta) e^{-ikR(1-\cos \theta)}) \\ &= \frac{v}{V_0} \int d\Omega |f(\theta)|^2 + \frac{\hbar k}{2m} \frac{1}{(2\pi)^3} R^2 \cdot 2\pi \frac{1}{kR} i(f(0) - f^*(0)) + \text{const.} e^{\pm ikR} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\int d\Omega e^{ikR(1-\cos\theta)} f(\theta) &= 2\pi f(0) \int_0^\pi d\theta \sin\theta e^{ikR(1-\cos\theta)} f(\theta) \rightarrow 2\pi f(0) \int_{-1}^1 dt e^{ikR(1-t)}, \quad kR \rightarrow \infty \\
&= 2\pi f(0) \frac{1}{-ikR} e^{ikR(1-t)} \Big|_{-1}^1 = 2\pi f(0) \frac{i}{kR} (1 - e^{-2ikR}) \\
&= 2\pi \frac{1}{kR} i f(0) + \text{const.} e^{-2ikR} \\
\int d\Omega e^{-ikR(1-\cos\theta)} f^*(\theta) &= -2\pi \frac{1}{kR} i f^*(0) + \text{const.} e^{2ikR}
\end{aligned}$$

³²以下が通常の議論である。

$$\begin{aligned}
0 &= \int_S d\vec{S} \cdot \vec{j}_\infty \\
&= \left(\frac{\hbar}{2mi} \right) \int_S dS \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial r} - h.c. \right) \\
&= \int_S d\vec{S} (\hat{z} \vec{j}_0 - \hat{z} \vec{j}_0) + \int d\Omega \left[R^2 \cdot \frac{v}{V_0} \frac{|f(\theta)|^2}{R^2} \right] + \mathcal{O}\left(\frac{1}{R}\right) \\
&+ \left(\frac{\hbar}{2mi} \right) \int d\hat{\Omega} R^2 \frac{1}{(2\pi)^3} \left(e^{-ikz} (ik) \frac{f(\theta)}{R} e^{ikR} \hat{r} + \frac{f^*(\theta)}{R} e^{-ikR} (ik) e^{ikz} \hat{z} - h.c. \right) \\
&= \frac{v}{V_0} \int d\Omega |f(\theta)|^2 \\
&+ \left(\frac{i\hbar k}{2mi} \right) \int d\Omega R^2 \frac{1}{(2\pi)^3} \left(e^{ikR(1-\cos\theta)} \frac{f(\theta)}{R} + \frac{f^*(\theta)}{R} e^{-ikR(1-\cos\theta)} \cos\theta \right. \\
&\quad \left. + e^{-ikR(1-\cos\theta)} \frac{f^*(\theta)}{R} + \frac{f(\theta)}{R} e^{ikR(1-\cos\theta)} \cos\theta \right) \\
&= \frac{v}{V_0} \int d\Omega |f(\theta)|^2 + \frac{\hbar k}{2m} \frac{1}{(2\pi)^3} R \int d\Omega (1 + \cos\theta) (f(\theta) e^{ikR(1-\cos\theta)} + f^*(\theta) e^{-ikR(1-\cos\theta)}) \\
&= \frac{v}{V_0} \int d\Omega |f(\theta)|^2 + \frac{\hbar k}{2m} \frac{1}{(2\pi)^3} R^2 \cdot 2\pi \frac{1}{kR} i (f(0) - f^*(0)) + \text{const.} e^{\pm ikR}
\end{aligned}$$

これを R の微小領域で平均すれば最後の項は落ちて

$$0 = \frac{v}{V_0} \int d\Omega |f(\theta)|^2 + \frac{v}{V_0} \frac{4\pi}{k} (-) \text{Im} f(0)$$

$$\begin{aligned}
\vec{j}_\infty &= \left(\frac{\hbar}{2mi} \right) \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial r} - h.c. \right) \\
0 &= \int_S d\vec{S} \cdot \vec{j}_\infty \\
&= \left(\frac{\hbar}{2mi} \right) \int_S dS \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial r} - h.c. \right) \\
&= \int_S d\vec{S} (\hat{z} \vec{j}_0 - \hat{z} \vec{j}_0) + \int d\Omega \left[R^2 \cdot \frac{v}{V_0} \frac{|f(\theta)|^2}{R^2} \right] + \mathcal{O} \left(\frac{1}{R} \right) \\
&+ \left(\frac{\hbar}{2mi} \right) \int d\Omega R^2 \frac{1}{(2\pi)^3} \left(e^{-ikz} (ik) \frac{f(\theta)}{R} e^{ikR} \hat{r} + \frac{f^*(\theta)}{R} e^{-ikR} (ik) e^{ikz} \hat{z} - h.c. \right)
\end{aligned}$$

これを R の微小領域で平均して

$$\text{Im } f(0) = \frac{k}{4\pi} \int d\Omega |f(\theta)|^2 = \frac{k}{4\pi} \sigma_T$$

この前方散乱振幅と全散乱断面積の関係を光学定理とよぶ。

2.2 リップマン-シュインガーの式と散乱振幅

前節で議論したリップマン-シュインガーの積分方程式をもちいて散乱振幅を求めることを考えよう。まず3次元の自由粒子系のグリーン関数は $G_0(\vec{r}) = G_0^\pm(\vec{r}, E)$ は次の方程式の解として定義され、

$$\begin{aligned}
(E - H_0(\vec{r}))G_0(\vec{r}) &= \delta(\vec{r}) \\
H_0(x) &= -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m}
\end{aligned}$$

具体的な関数形を前節と同様にフーリエ解析の方法で求めると³³

$$G_0(E) = \begin{cases} G_0^\pm(\vec{r}) = -\left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm iKr}}{r}, & K \rightarrow K \pm i0 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \pm i0, \quad E \rightarrow E \pm i0, E > 0 \\ G_0^+(\vec{r}, K \leftarrow i\kappa) = -\left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \frac{1}{4\pi} \frac{e^{-\kappa r}}{r}, & \kappa = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar}, \quad E < 0 \end{cases}$$

³³まず $E \geq 0$ の場合

$$E \pm i0 = \frac{\hbar^2 K_\pm^2}{2m}, \quad G_0^\pm(x) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3k \hat{G}_0^\pm(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

とにおいて定義式と $\delta(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ より $\hat{G}_0^\pm(\vec{k}) = \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{K^2 - k^2}$ よって

$$G_0^\pm(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \int d^3k \frac{1}{K^2 - k^2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

となる。ここでは、まず散乱状態を考え $E > 0$ として斉次解として z 軸正方向へ進む平面波 $\Phi(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{ikz}$ をとるとリップマンシュインガーの積分方程式は記号的には

$$\Psi^\pm = \Phi + \frac{1}{E \pm i0 - H_0} V \Psi^\pm$$

より具体的には

$$\Psi^\pm(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{ikz} - \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \frac{1}{4\pi} \int d\vec{r}' \frac{e^{\pm ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} V(\vec{r}') \Psi^\pm(\vec{r}')$$

となる。

ここで散乱体が有限の大きさ ($V(\vec{r}) \approx 0, r \gg a$) であり散乱体から十分離れた位置の波動関数を考えることにする。 $r \gg a$ $r' \approx a$ とすると³⁴

$$\begin{aligned} |\vec{r} - \vec{r}'| &= r - \hat{r} \cdot \vec{r}' + \mathcal{O}\left(\left(\frac{a}{r}\right)\right) \\ \frac{a}{|\vec{r} - \vec{r}'|} &= \frac{a}{r} + \mathcal{O}\left(\left(\frac{a}{r}\right)^2\right) \end{aligned}$$

この積分を極座標で評価すると ($\vec{r}$ の方向に z 軸をとって)

$$\begin{aligned} \int d^3k \frac{1}{K_\pm^2 - k^2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} &= \int_0^\infty dk k^2 \frac{1}{K_\pm^2 - k^2} (2\pi) \int_0^\pi d\theta \sin \theta e^{ikr \cos \theta} \\ &= \frac{\pi}{i} \frac{1}{r} \int_{-\infty}^\infty dk \frac{k}{K_\pm^2 - k^2} (e^{ikr} - e^{-ikr}) = \frac{\pi}{i} \frac{1}{r} 2 \int_{-\infty}^\infty dk \frac{-k}{K_\pm^2 - k^2} e^{ikr} \\ &= \frac{\pi}{i} \frac{1}{r} \int_{-\infty}^\infty dk \left(\frac{1}{k + K \pm i0} + \frac{1}{k - K \mp i0} \right) (-e^{ikr}) = \frac{\pi^2}{r} (-2) e^{\pm iKr} \end{aligned}$$

これから

$$G_0^\pm(\vec{r}) = - \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm iKr}}{r}$$

つぎに $E < 0$ の場合、一次元系の時と同様に

$$K = i\kappa = i \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar}, \quad \kappa > 0$$

とすれば積分をそのまま評価でき、 $K \rightarrow K + i0$ ($E \rightarrow E + i0$) とした場合を採用すれば良く

$$G_0(\vec{r}) = - \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \frac{1}{4\pi} \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

となる。

³⁴

$$\begin{aligned} |\vec{r} - \vec{r}'| &= (r^2 + r'^2 - 2\vec{r} \cdot \vec{r}')^{1/2} = r \left(1 - 2 \frac{\hat{r} \cdot \vec{r}'}{r} + \frac{r'^2}{r^2} \right)^{1/2} = r \left(1 - 2 \frac{\hat{r} \cdot \vec{r}'}{r} + \mathcal{O}\left(\left(\frac{a}{r}\right)^2\right) \right)^{1/2} \\ &= r - \hat{r} \cdot \vec{r}' + \mathcal{O}\left(\left(\frac{a}{r}\right)\right) \end{aligned}$$

だから

$$\Psi^\pm(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left[e^{ikz} + \frac{e^{\pm ikr}}{r} \left\{ -\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) \frac{(2\pi)^{3/2}}{4\pi} \int d\vec{r}' e^{\mp i\vec{k}_r \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \Psi^\pm(\vec{r}') \right\} \right] + \mathcal{O}\left(\left(\frac{a}{r}\right)\right)$$

ここで $\vec{k}_r = k\hat{r}$ は散乱方向の k ベクトルである。これは $\Psi^+(\vec{r})$ が境界条件を満たす解であることを示しており、散乱振幅は

$$f(\theta_{\vec{k}_r}) = -\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) \frac{(2\pi)^{3/2}}{4\pi} \int d\vec{r}' e^{-i\vec{k}_r \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \Psi^+(\vec{r}')$$

により与えられる。ここで入射波が $\Phi_{\vec{k}_z}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{ik_z \cdot \vec{r}}$, ($\vec{k}_z = k\hat{z}$) であることに注意すると³⁵

$$\begin{aligned} f(\theta_{\vec{k}_r}) &= -\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) \frac{(2\pi)^3}{4\pi} \langle \Phi_{\vec{k}_r} | V | \Psi^+ \rangle \\ &= -\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) \frac{(2\pi)^3}{4\pi} \langle \Phi_{\vec{k}_r} | T | \Phi_{\vec{k}_z} \rangle \\ T &= V + V \frac{1}{E_k - H + i0} V \end{aligned}$$

と書ける。

2.3 ボルン近似

もっとも簡単な近似として積分方程式において逐次近似の最低次として右辺の $\Psi^\pm$ に斉次解 Φ をとり

$$\Psi^\pm \approx \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{ikz} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{ik\hat{z} \cdot \vec{r}}$$

とする近似を (第一) ボルン近似という。この近似においては散乱振幅は

$$\begin{aligned} f_B(\theta_{\vec{k}}) &= -\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) \frac{1}{4\pi} \int d\vec{r} e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}} V(r) \\ \vec{k}' &= k\hat{z} \end{aligned}$$

ここで

$$\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$$

³⁵ $\Psi^+ = (1 + G^+ V) \Phi$ であることを用いた。

として $\vec{K}$ 方向の極座標 $(\bar{r}, \bar{\theta}, \bar{\phi})$ で計算すると³⁶

$$\begin{aligned} f_B(\theta_{\vec{k}}) &= -\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) \frac{1}{4\pi} \int d\bar{\phi} \int d\bar{\theta} \sin \bar{\theta} \int d\bar{r} \bar{r}^2 e^{iK\bar{r} \cos \bar{\theta}} V(\bar{r}) \\ &= -\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) \frac{1}{2} \int d\bar{r} \bar{r}^2 \frac{1}{iK\bar{r}} e^{iK\bar{r} \cos \bar{\theta}} \Big|_{\cos \bar{\theta}=-1}^{\cos \bar{\theta}=1} V(\bar{r}) \\ &= -\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) \frac{1}{K} \int dr r \sin(Kr) V(r) \end{aligned}$$

微分断面積は

$$\sigma = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^2 \left| \frac{1}{K} \int_0^\infty dr V(r) r \sin(Kr) \right|^2$$

となる。

ボルン近似の例 (ラザフォード散乱)

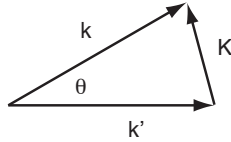
例えば湯川ポテンシャル

$$V(r) = \frac{Ae^{-\mu r}}{r}$$

の場合³⁷

$$f_B(\theta) = -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{A}{K^2 + \mu^2}$$

36



$$K = |\vec{K}| = \sqrt{2k^2(1 - \cos \theta)} = 2k \sin \frac{\theta}{2}$$

$$\begin{aligned} dK &= k \cos \theta / 2 d\theta \\ K dK &= k^2 \sin \theta d\theta \\ \sin \theta d\theta &= \frac{1}{k^2} K dK \end{aligned}$$

37

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dr \sin Kr r V(r) &= A \int_0^\infty dr e^{-\mu r} \sin Kr = \frac{A}{2i} \int_0^\infty dr \left(e^{(-\mu + iK)r} - e^{(-\mu - iK)r} \right) \\ &= A \frac{-1}{2i} \left(\frac{1}{-\mu + iK} - \frac{1}{-\mu - iK} \right) = \frac{AK}{K^2 + \mu^2} \end{aligned}$$

これは $\mu \rightarrow 0$, $A = -Ze^2$ とおくと

$$f_B \xrightarrow{\mu \rightarrow 0} \frac{m}{2(\hbar k)^2} \frac{Ze^2}{\sin^2 \theta/2}$$

となる。これは古典的なラザフォード散乱の公式に一致する。

2.4 部分波分解

以下しばらく、部分波分解による散乱問題を議論する。³⁸

2.4.1 球対称場中でのシュレディンガー方程式

シュレディンガー方程式

$$\begin{aligned} H\Psi(\vec{r}) &= E\Psi(\vec{r}) \\ H &= \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r) \\ \vec{p} &= \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \end{aligned}$$

の固有関数を

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}) &= R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) \\ x &= r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cos \theta \end{aligned}$$

の形で求めることを考える。

角運動量を

$$\begin{aligned} \vec{L} &\equiv \vec{r} \times \vec{p} \\ L_i &= \epsilon_{ijk} x_j p_k, \quad x_1 = x, \quad x_2 = y, \quad x_3 = z \end{aligned}$$

とすると³⁹

$$[L_i, L_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} L_k$$

³⁸球関数に関する数学的準備参照

³⁹ $[x_i, p_j] = x_i p_j - p_j x_i = i\hbar \delta_{ij}$ また

$$\begin{aligned} [L_i, L_j] &= \epsilon_{iab} \epsilon_{jcd} [x_a p_b, x_c p_d] = \epsilon_{iab} \epsilon_{jcd} (x_a [p_b, x_c p_d] + [x_a, x_c p_d] p_b) = \epsilon_{iab} \epsilon_{jcd} (x_a [p_b, x_c] p_d + x_c [x_a, p_d] p_b) \\ &= \epsilon_{iab} \epsilon_{jcd} (-i\hbar \delta_{bc} x_a p_d + i\hbar \delta_{ad} x_c p_b) = -i\hbar \epsilon_{iab} \epsilon_{jbd} x_a p_d + i\hbar \epsilon_{iab} \epsilon_{jca} x_c p_b \\ &= i\hbar (\delta_{ij} \delta_{ad} - \delta_{id} \delta_{aj}) x_a p_d - i\hbar (\delta_{ij} \delta_{bc} - \delta_{ic} \delta_{bj}) x_c p_b \\ &= i\hbar (\delta_{ij} x_a p_a - x_j p_i - \delta_{ij} x_b p_b + x_i p_j) = i\hbar (x_i p_j - x_j p_i) = i\hbar \epsilon_{ijk} L_k \\ &= i\hbar \epsilon_{ijk} \epsilon_{kab} x_a p_b = i\hbar (x_i p_j - x_j p_i) \end{aligned}$$

であり、この交換関係から良く知られているように (代数的関係だけから) $\vec{L}^2$ と L_z の同時固有状態が次のようにとれることが一般的にわかる。

$$\begin{aligned}\vec{L}^2 Y_{\ell m} &= \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{\ell m} \\ L_z Y_{\ell m} &= \hbar m Y_{\ell m} \\ m &= -\ell, \ell+1, \dots, \ell-1, \ell\end{aligned}$$

また⁴⁰

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} &= \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \vec{e}_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \vec{e}_r &= \frac{\widehat{\partial \vec{r}}}{\partial r} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta), \\ \vec{e}_\theta &= \frac{\widehat{\partial \vec{r}}}{\partial \theta} = (\cos \theta \cos \phi, \cos \theta \sin \phi, -\sin \theta), \\ \vec{e}_\phi &= \frac{\widehat{\partial \vec{r}}}{\partial \phi} = (-\sin \phi, \cos \phi, 0), \\ \vec{r} &= \vec{e}_r r\end{aligned}$$

より $\vec{L}$ が r によらず θ, ϕ のみの関数となることがみてとれ、具体的にも次のように求まる。⁴¹

$$\begin{aligned}L_x &= -i\hbar \left(-\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ L_y &= -i\hbar \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ L_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \vec{L}^2 &= -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\}\end{aligned}$$

この具体的な形をつかって $\vec{L}^2$ の固有値 $\hbar^2 \ell(\ell+1)$ を確定しよう。まず $Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ として固有方程式より

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

⁴⁰当然

$$\vec{r} = x\vec{e}_x + y\vec{e}_y + z\vec{e}_z$$

⁴¹

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = -i\hbar \vec{e}_\phi \frac{\partial}{\partial \theta} + i\hbar \vec{e}_\theta \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} = -i\hbar (-\sin \phi, \cos \phi, 0) \frac{\partial}{\partial \theta} + i\hbar (\cot \theta \cos \phi, \cot \theta \sin \phi, -1) \frac{\partial}{\partial \phi}$$

これを分離して

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m^2\Phi$$

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \{ \ell(\ell+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \} \Theta = 0$$

まず最初の式より

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots,$$

この m に関する条件は関数の一価性より従う。 Θ に付いての方程式から θ の全域での有界性を要求するとルジャンドルの陪関数を用いて

$$\Theta(\theta) \propto P_\ell^{|m|}(\theta), \quad \ell = 0, 1, 2, \dots, \quad m = -\ell, \ell+1, \dots, \ell$$

と書ける。⁴² これらを用いて規格化定数を次のように選ぶと

$$Y_{\ell m}(\theta, \phi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} P_\ell^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi}$$

$$\begin{aligned} L_x^2 &= -\hbar^2 (\sin\phi \partial_\theta + \cot\theta \cos\phi \partial_\phi) (\sin\phi \partial_\theta + \cot\theta \cos\phi \partial_\phi), \quad (\cot\theta)' = -\frac{1}{\sin^2\theta} \\ &= -\hbar^2 \left(\sin^2\phi \partial_\theta^2 - \frac{1}{\sin^2\theta} \sin\phi \cos\phi \partial_\phi + \cot\theta \sin\phi \cos\phi \partial_\theta \partial_\phi \right. \\ &\quad \left. + \cot\theta \cos^2\phi \partial_\theta + \cot\theta \cos\phi \sin\phi \partial_\phi \partial_\theta \right. \\ &\quad \left. - \cot^2\theta \sin\phi \cos\phi \partial_\phi + \cot^2\theta \cos^2\phi \partial_\phi^2 \right) \\ L_y^2 &= -\hbar^2 (\cos\phi \partial_\theta - \cot\theta \sin\phi \partial_\phi) (\cos\phi \partial_\theta - \cot\theta \sin\phi \partial_\phi) \\ &= -\hbar^2 \left(\cos^2\phi \partial_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta} \sin\phi \cos\phi \partial_\phi - \cot\theta \sin\phi \cos\phi \partial_\theta \partial_\phi \right. \\ &\quad \left. + \cot\theta \sin^2\phi \partial_\theta - \cot\theta \sin\phi \cos\phi \partial_\theta \partial_\phi \right. \\ &\quad \left. + \cot^2\theta \sin\phi \cos\phi \partial_\phi + \cot^2\theta \sin^2\phi \partial_\phi^2 \right) \\ L_x^2 + L_y^2 &= -\hbar^2 (\partial_\theta^2 + \cot\theta \partial_\theta + \cot^2\theta \partial_\phi^2) \\ L_z^2 &= -\hbar^2 \partial_\phi^2 \\ L^2 &= -\hbar^2 \left(\partial_\theta^2 + \cot\theta \partial_\theta + \frac{1}{\sin^2\theta} \partial_\phi^2 \right) \\ &= -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\theta} \partial_\theta (\sin\theta \partial_\theta) + \frac{1}{\sin^2\theta} \partial_\phi^2 \right) \end{aligned}$$

⁴² $x = \cos\theta$ として $\frac{d}{d\theta} = \frac{dx}{d\theta} \frac{d}{dx} = -\sin\theta \frac{d}{dx}$ これから $\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} (\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta}) = \frac{d}{dx} (\sin^2\theta \frac{d\Theta}{dx}) = \frac{d}{dx} ((1-x^2) \frac{d\Theta}{dx})$ よって

$$\{(1-x^2) \frac{d\Theta}{dx}\} + (\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{1-x^2}) \Theta = 0$$

(Legendre の陪微分方程式)

規格直交性

$$\langle Y_{\ell'm'} | Y_{\ell m} \rangle \equiv \int d\Omega Y_{\ell'm'}^*(\theta, \phi) Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \delta_{\ell, \ell'} \delta_{m m'}$$

昇降演算子の作用

$$L_{\pm} Y_{\ell m} = \hbar \sqrt{(\ell \mp m)(\ell \pm m + 1)} Y_{\ell m \pm 1}$$

複素共役

$$Y_{\ell m}^*(\theta, \phi) = (-)^m Y_{\ell -m}(\theta, \phi)$$

が成立する。⁴³

⁴³球面調和関数 $Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \Theta_{\ell m}(\theta) \Phi_m(\phi)$ を代数関係のみから導いてみよう。まず $L_z Y_{\ell m} = m \hbar Y_{\ell m}$ より $\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$ また

$$\begin{aligned} L_+ &= L_x + iL_y = \hbar e^{i\phi} (\partial_\theta + i \cot \theta \partial_\phi) \\ L_- &= L_x - iL_y = \hbar e^{-i\phi} (-\partial_\theta + i \cot \theta \partial_\phi) \end{aligned}$$

よって $L_+ Y_{\ell \ell} = 0$ から

$$\Theta'_{\ell \ell} - \ell \cot \theta \Theta_{\ell \ell} = 0, \rightarrow \Theta_{\ell \ell}(\theta) = C_\ell \sin^\ell \theta$$

規格化より

$$\begin{aligned} 1 &= |C_\ell|^2 \int_0^\pi d\theta \sin \theta \sin^{2\ell} \theta = 2|C_\ell|^2 \int_0^{\pi/2} d\theta \sin^{2\ell+1} \theta = C_\ell^2 B(\ell+1, 1) = |C_\ell|^2 \frac{\Gamma(\ell+1)\Gamma(1/2)}{\Gamma(\ell+3/2)} \\ &= |C_\ell|^2 \frac{\ell! \Gamma(1/2)}{(\ell+1/2)(\ell-1/2)(\ell-3/2) \cdots (1/2) \Gamma(1/2)} \\ &= |C_\ell|^2 \frac{\ell! 2^\ell}{(\ell+1/2)(2\ell-1)!!} = |C_\ell|^2 \frac{\ell! 2^\ell \cdot (2\ell+1) 2^\ell \ell!}{(\ell+1/2)(2\ell+1)!} = |C_\ell|^2 \frac{2(\ell! 2^\ell)^2}{(2\ell+1)!} \\ C_\ell &= e^{i\delta} \sqrt{\frac{(2\ell+1)!}{2}} \frac{1}{\ell! 2^\ell} \end{aligned}$$

また

よって

$$\begin{aligned} Y_{\ell m-1} &= \frac{1}{\sqrt{(\ell+m)(\ell-m+1)}} e^{-i\phi} (-\partial_\theta + i \cot \theta \partial_\phi) Y_{\ell m} \\ &= \frac{1}{\sqrt{(\ell+m)(\ell-m+1)}} (-)(\partial_\theta + m \cot \theta) \Theta_{\ell m} \Phi_{m-1}(\phi) = \Theta_{\ell m-1} \Phi_{m-1}(\phi) \\ \Theta_{\ell m-1} &= - \frac{1}{\sqrt{(\ell+m)(\ell-m+1)}} (\partial_\theta + m \cot \theta) \Theta_{\ell m} \end{aligned}$$

ここで

$$\begin{aligned} \sin^{1-m} \theta \frac{d}{d \cos \theta} (\sin^m \theta \Theta) &= \sin^{1-m} \theta \left(\frac{d \cos \theta}{d \theta} \right)^{-1} \frac{d}{d \theta} (\sin^m \theta \Theta) = -\sin^{-m} \theta (\Theta m \sin^{m-1} \theta \cos \theta + \sin^m \theta \partial_\theta \Theta) \\ &= -(\Theta m \cot \theta + \partial_\theta \Theta) \end{aligned}$$

これから

$$\begin{aligned}
\Theta_{\ell m-1} &= \frac{1}{\sqrt{(\ell+m)(\ell-m+1)}} \sin^{1-m} \theta \frac{d}{d \cos \theta} (\sin^m \theta \Theta_{\ell m}) \\
\Theta_{\ell m-2} &= \frac{1}{\sqrt{(\ell+m-1)(\ell-m+2)}} \sin^{2-m} \theta \frac{d}{d \cos \theta} (\sin^{m-1} \theta \Theta_{\ell m-1}) \\
&= \frac{1}{\sqrt{(\ell+m)(\ell+m-1) \cdot (\ell-m+1)(\ell-m+2)}} \sin^{1-m} \theta \left(\frac{d}{d \cos \theta} \right)^2 (\sin^m \theta \Theta_{\ell m}) \\
\Theta_{\ell m-k} &= \frac{\sqrt{(\ell+m-k)!(\ell-m)!}}{\sqrt{(\ell+m)!(\ell-m+k)!}} \sin^{k-m} \theta \left(\frac{d}{d \cos \theta} \right)^k (\sin^m \theta \Theta_{\ell m}) \\
&\quad \text{ここで } m \rightarrow \ell, k \rightarrow \ell - m \text{ として} \\
\Theta_{\ell m} &= \frac{\sqrt{(\ell+m)!(0)!}}{\sqrt{(2\ell)!(\ell-m)!}} \sin^{-m} \theta \left(\frac{d}{d \cos \theta} \right)^{\ell-m} (\sin^\ell \theta \Theta_{\ell \ell}) \\
&= e^{i\delta} \sqrt{\frac{2\ell+1}{2} \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!} \frac{1}{\ell! 2^\ell} \frac{1}{\sin^m \theta}} \left(\frac{d}{d \cos \theta} \right)^{\ell-m} (\sin^{2\ell} \theta) \\
&\quad \text{特に } m=0 \text{ として} \\
\Theta_{\ell 0} &= e^{i\delta} \sqrt{\frac{2\ell+1}{2} \frac{1}{\ell! 2^\ell}} \left(\frac{d}{d(\cos \theta)} \right)^\ell (\sin^{2\ell} \theta) = e^{i\delta} (-)^\ell \sqrt{\frac{2\ell+1}{2} \frac{1}{\ell! 2^\ell} \frac{d}{d(\cos \theta)}} (\cos^2 \theta - 1)^\ell \\
&= e^{i\delta} (-)^\ell \sqrt{\frac{2\ell+1}{2}} P_\ell(\cos \theta) \\
&\quad \text{よって } e^{i\delta} = (-)^\ell \text{ ととって} \\
\Theta_{\ell 0} &= \sqrt{\frac{2\ell+1}{2}} P_\ell(\cos \theta) \\
\Theta_{\ell m} &= (-)^\ell \sqrt{\frac{2\ell+1}{2} \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!} \frac{1}{\ell! 2^\ell} \frac{1}{\sin^m \theta}} \left(\frac{d}{d \cos \theta} \right)^{\ell-m} (\sin^{2\ell} \theta) \\
m &\leq 0, \\
\Theta_{\ell m} &= \sqrt{\frac{2\ell+1}{2} \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!} \frac{1}{\sin^m \theta}} \left(\frac{d}{d \cos \theta} \right)^{-m} P_\ell(\cos \theta) \\
&= \sqrt{\frac{2\ell+1}{2} \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} \sin^{|m|} \theta \left(\frac{d}{d \cos \theta} \right)^{|m|} P_\ell(\cos \theta)
\end{aligned}$$

一方

$$\begin{aligned}
Y_{\ell m+1} &= \frac{1}{\sqrt{(\ell-m)(\ell+m+1)}} e^{i\phi} (\partial_\theta + i \cot \theta \partial_\phi) Y_{\ell m} \\
&= \frac{1}{\sqrt{(\ell-m)(\ell+m+1)}} (\partial_\theta - m \cot \theta) \Theta_{\ell m} \Phi_{\ell m+1} \\
\Theta_{\ell m+1} &= \frac{1}{\sqrt{(\ell-m)(\ell+m+1)}} (\partial_\theta - m \cot \theta) \Theta_{\ell m}
\end{aligned}$$

一方、代数的関係だけから⁴⁴

$$\vec{L}^2 = r^2 \vec{p}^2 - r^2 p_r^2, \quad p_r^2 = -\hbar^2 (\partial_r^2 + \frac{2}{r} \partial_r)$$

と書けるので

$$\frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{1}{2m} p_r^2 + \frac{1}{2m} \frac{\vec{L}^2}{r^2}$$

$$\begin{aligned} \sin^{m+1} \theta \frac{d}{d \cos \theta} (\sin^{-m} \theta \Theta) &= \sin^{m+1} \theta \left(\frac{d \cos \theta}{d \theta} \right)^{-1} \frac{d}{d \theta} (\sin^{-m} \theta \Theta) = -\sin^m \theta (-\Theta m \sin^{-m-1} \theta \cos \theta + \sin^{-m} \theta \partial_\theta \Theta) \\ &= (\Theta m \cot \theta - \partial_\theta \Theta) \end{aligned}$$

これから

$$\begin{aligned} \Theta_{\ell m+1} &= (-) \frac{1}{\sqrt{(\ell-m)(\ell+m+1)}} \sin^{m+1} \theta \frac{d}{d \cos \theta} (\sin^{-m} \theta \Theta_{\ell m}) \\ \Theta_{\ell m+2} &= (-) \frac{1}{\sqrt{(\ell-m-1)(\ell+m+2)}} \sin^{m+2} \theta \frac{d}{d \cos \theta} (\sin^{-m-1} \theta \Theta_{\ell m+1}) \\ &= (-)^2 \frac{1}{\sqrt{(\ell-m)(\ell-m-1) \cdot (\ell+m+1)(\ell+m+2)}} \sin^{m+2} \theta \left(\frac{d}{d \cos \theta} \right)^2 (\sin^{-m} \theta \Theta_{\ell m}) \\ \Theta_{\ell m+k} &= (-)^k \frac{\sqrt{(\ell-m-k)!(\ell+m)!}}{\sqrt{(\ell-m)!(\ell+m+k)!}} \sin^{m+k} \theta \left(\frac{d}{d \cos \theta} \right)^k (\sin^{-m} \theta \Theta_{\ell m}) \\ m \rightarrow 0, k \rightarrow m \text{ とし } (m > 0) \\ \Theta_{\ell m} &= (-)^m \frac{\sqrt{(\ell-m)!\ell!}}{\sqrt{\ell!(\ell+m)!}} \sin^m \theta \left(\frac{d}{d \cos \theta} \right)^m \Theta_{\ell 0} \\ &= (-)^m \sqrt{\frac{2\ell+1}{2} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} \sin^m \theta \left(\frac{d}{d \cos \theta} \right)^m P_\ell(\cos \theta) \end{aligned}$$

また $P_\ell^{[m]}(\cos \theta) = \sin^{|m|} \theta \left(\frac{d}{d \cos \theta} \right)^{|m|} P_\ell(\cos \theta)$ より

$$\Theta_{\ell m} = (-)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2\ell+1}{2} \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} P_\ell^{[m]}(\cos \theta)$$

また $m \leq 0$ とあわせて $\Theta_{\ell-m} = (-)^m \Theta_{\ell m}$

⁴⁴ $\vec{r} \cdot \vec{p} = -i\hbar x_i \partial_i = -i\hbar r \frac{x_i}{r} \partial_i = -i\hbar r \frac{\partial x_i}{\partial r} \partial_i = -i\hbar r \partial_r$ であり、

$$\begin{aligned} \vec{L}^2 &= \epsilon_{ijk} \epsilon_{ilm} x_j p_k x_l p_m = (\delta_{jl} \delta_{km} - \delta_{jm} \delta_{kl}) x_j p_k x_l p_m \\ &= x_j p_k x_j p_k - x_j p_l x_l p_j = x_j (x_j p_k - i\hbar \delta_{jk}) p_k - x_j (x_l p_l - i\hbar \delta_{ll}) p_j \\ &= r^2 \vec{p}^2 - i\hbar \vec{r} \cdot \vec{p} - x_j (p_j x_l + i\hbar \delta_{lj}) p_l + 3i\hbar \vec{r} \cdot \vec{p} = r^2 \vec{p}^2 - (\vec{r} \cdot \vec{p})^2 + i\hbar \vec{r} \cdot \vec{p} \\ &= r^2 \vec{p}^2 - r^2 p_r^2 \\ p_r^2 &= \frac{1}{r^2} \left\{ (\vec{r} \cdot \vec{p})^2 - i\hbar \vec{r} \cdot \vec{p} \right\} = \frac{\hbar^2}{r^2} \left\{ -r \partial_r r \partial_r - r \partial_r \right\} = -\hbar^2 (\partial_r^2 + \frac{2}{r} \partial_r) \end{aligned}$$

ここで $\Psi(\vec{r}) = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ とするとシュレディンガー方程式から

$$\left\{ - \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + U(r) \right\} R_\ell(r) = k^2 R_\ell(r)$$

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E, \quad \frac{\hbar^2}{2m} U(r) = V(r)$$

となる。特にポテンシャルが定数 $V = V_0$ の場合 $x = kr$, $E - V_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ とおいて

$$\left\{ \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d}{dx} \right) + 1 - \frac{\ell(\ell+1)}{x^2} \right\} F_\ell(x) = 0$$

この方程式を球ベッセル方程式という。2 階の微分方程式は独立な 2 つの解を持ち⁴⁵ この解を用いてシュレディンガー方程式の一般解は

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\ell m} c_{\ell m} R_\ell(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi), \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

と書ける。

この動径部分の波動関数 R_ℓ に対する要求をここでまとめてみよう。

- 原点近傍での振舞

$V(r)$ が原点付近で特異性をもたないとき⁴⁶

$$R_\ell(kr) \xrightarrow{\vec{r} \rightarrow 0} (kr)^\ell$$

- 保存量

⁴⁵独立な解として 球ベッセル関数 $j_\ell(x)$ と球ノイマン関数 $n_\ell(x)$ の組または、第一種ハンケル関数 $h_\ell^{(1)}(x)$ と第二種ハンケル関数 $h_\ell^{(2)}(x)$ の組が用いられる。

$$F_\ell(x) = A_\ell j_\ell(x) + B_\ell n_\ell(x) = C_\ell h_\ell^{(1)}(x) + D_\ell h_\ell^{(2)}(x)$$

なおこれらは

$$j_\ell(x) = (-x)^\ell \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^\ell \left(\frac{\sin x}{x} \right) \xrightarrow{x \rightarrow 0} \frac{x^\ell}{(2\ell+1)!!}$$

$$n_\ell(x) = -(-x)^\ell \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^\ell \left(\frac{\cos x}{x} \right) \xrightarrow{x \rightarrow 0} -\frac{(2\ell-1)!!}{x^{\ell+1}}$$

と具体的に与えられる。

⁴⁶原点付近で $R_\ell \sim r^n$ とするとシュレディンガー方程式より $\{-n(n-1) - 2n + \ell(\ell+1)\} r^{n-2} \sim 0$ から

$$-n^2 - n + \ell^2 + \ell = (\ell - n)(\ell + n + 1) = 0$$

よって $r^\ell, \frac{1}{r^{\ell+1}}$ となるが原点で確率振幅が発散しないことを要求する。

特にポテンシャルが実の場合⁴⁷

$$\det \begin{pmatrix} rR_\ell & rR_\ell^* \\ (rR_\ell)' & (rR_\ell^*)' \end{pmatrix} = 0$$

は座標によらない保存量となる。($r \rightarrow 0$ を考える)

2.4.2 位相のずれ

ポテンシャルが有限の領域に限られている場合を考えよう。この場合ポテンシャルが無い領域では自由粒子であり波動関数は⁴⁸

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\ell} A_{\ell} \{ S_{\ell} h_{\ell}^{(1)}(kr) + h_{\ell}^{(2)}(kr) \} P_{\ell}(\cos \theta)$$

と書ける。まず無限遠での漸近条件を考え各部分波の振幅 A_{ℓ} を定めると⁴⁹

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{(2\ell+1)}{2} i^{\ell} \{ S_{\ell} h_{\ell}^{(1)}(kr) + h_{\ell}^{(2)}(kr) \} P_{\ell}(\cos \theta) \\ &\rightarrow \sum_{\ell} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{-i(2\ell+1)}{2} \frac{1}{kr} \{ S_{\ell} e^{ikr} - (-1)^{\ell} e^{-ikr} \} P_{\ell}(\cos \theta) \end{aligned}$$

⁴⁷ $R(x) = x^n \mathcal{R}(x)$ とすると $R' = nx^{n-1} \mathcal{R} + x^n \mathcal{R}'$, $R'' = n(n-1)x^{n-2} \mathcal{R} + 2nx^{n-1} \mathcal{R}' + x^n \mathcal{R}''$ によって

$$R'' + 2x^{-1} R' = n(n-1)x^{n-2} \mathcal{R} + 2nx^{n-1} \mathcal{R}' + x^n \mathcal{R}'' + 2nx^{n-2} \mathcal{R} + 2x^{n-1} \mathcal{R}' = x^n \mathcal{R}'' + 2(1+n)x^{n-1} \mathcal{R}' + \dots$$

よって $R(x) = x^{-1} \mathcal{R}(x)$ とすると $\mathcal{R}$ についての微分方程式には1階の微分がなく $\mathcal{R}_1, \mathcal{R}_2$ が解である場合そのロンスキー行列は不変となる。特にポテンシャルが実の場合 R と R^* のロンスキー行列式を考えると

$$\det \begin{pmatrix} rR & rR^* \\ (rR)' & (rR^*)' \end{pmatrix}$$

は座標によらない。

⁴⁸ 角度 ϕ をどこから計るかは自由だから波動関数は ϕ によらない。よって $Y_{\ell m=0}$ のみ寄与する。

⁴⁹ 引数の大きい場合の漸近形は

$$\begin{aligned} j_{\ell}(x) &\xrightarrow{x \rightarrow \infty} \frac{1}{x} \sin \left(x - \frac{\ell\pi}{2} \right), & n_{\ell}(x) &\xrightarrow{x \rightarrow \infty} -\frac{1}{x} \cos \left(x - \frac{\ell\pi}{2} \right) \\ h_{\ell}^{(1)}(x) &\xrightarrow{x \rightarrow \infty} (-i)^{\ell+1} \frac{e^{ix}}{x} & h_{\ell}^{(2)}(x) &\xrightarrow{x \rightarrow \infty} (i)^{\ell+1} \frac{e^{-ix}}{x} \end{aligned}$$

より

$$\Psi(\vec{r}) \rightarrow \sum_{\ell} A_{\ell} \frac{(-i)^{\ell+1}}{kr} \{ S_{\ell} e^{ikr} - (-1)^{\ell} e^{-ikr} \} P_{\ell}(\cos \theta)$$

ここで散乱振幅を完全系で $f(\theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} a_{\ell} P_{\ell}(\cos \theta)$ と展開し、更に入射波を次のように部分波に展開する。

$$e^{ikr \cos \theta} = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) i^{\ell} j_{\ell}(kr) P_{\ell}(\cos \theta)$$

$$j_{\ell}(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \frac{1}{x} \sin \left(x - \frac{\ell\pi}{2} \right) = \frac{1}{2ix} (e^{ix - i\frac{\ell\pi}{2}} - e^{-ix + i\frac{\ell\pi}{2}}) = \frac{1}{2ix} ((-i)^{\ell} e^{ix} - i^{\ell} e^{-ix})$$

また散乱振幅も S_ℓ をつかって

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1)(S_\ell - 1)P_\ell(\cos \theta)$$

と書けることがわかる。ここでの未定の係数 S_ℓ は散乱行列と呼ばれポテンシャルのある領域との境界条件から定まるがここではしばらく求まったものと考えて議論を進めよう。

ここで 各 ℓ 部分波についての動径部分に対する以前に議論した保存則を適用すると粒子数の保存則に対応して⁵⁰

$$|S_\ell| = 1$$

が得られる。よって

$$S_\ell = e^{i2\delta_\ell}, \quad \delta: \text{real}$$

これを用いて無限遠での境界条件を部分波に展開すると以下ようになる。

$$\begin{aligned} & \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left(e^{ikr \cos \theta} + \frac{f(\theta)}{r} e^{ikr} \right) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{2ikr} \sum_{\ell=0}^{\infty} \left\{ (2\ell+1) i^\ell ((-i)^\ell e^{ikr} - i^\ell e^{-ikr}) + 2ika_\ell e^{ikr} \right\} P_\ell(\cos \theta) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{2ikr} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \left\{ \left(1 + \frac{2ika_\ell}{(2\ell+1)} \right) e^{ikr} - (-)^\ell e^{-ikr} \right\} P_\ell(\cos \theta) \end{aligned}$$

これらを比較して

$$\begin{aligned} a_\ell &= \frac{(2\ell+1)}{2ik} (S_\ell - 1) \\ A_\ell \frac{(-i)^{\ell+1}}{kr} &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{(2\ell+1)}{2ikr} \end{aligned}$$

より

$$A_\ell = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{(2\ell+1)}{2} i^\ell$$

50

$$\begin{aligned} 0 &= \det \begin{pmatrix} S_\ell e^{ikr} - (-1)^\ell e^{-ikr} & S_\ell^* e^{-ikr} - (-1)^\ell e^{ikr} \\ ikS_\ell e^{ikr} + ik(-1)^\ell e^{-ikr} & -ikS_\ell^* e^{-ikr} - ik(-1)^\ell e^{ikr} \end{pmatrix} \\ &= \det \begin{pmatrix} S_\ell e^{ikr} - (-1)^\ell e^{-ikr} & S_\ell^* e^{-ikr} - (-1)^\ell e^{ikr} \\ 2ik(-1)^\ell e^{-ikr} & -2ikS_\ell^* e^{-ikr} \end{pmatrix} \\ &= \det \begin{pmatrix} S_\ell e^{ikr} - (-1)^\ell e^{-ikr} & \{|S_\ell|^2 - 1\}(-1)^\ell e^{ikr} \\ 2ik(-1)^\ell e^{-ikr} & 0 \end{pmatrix} = -2ik\{|S_\ell|^2 - 1\} \end{aligned}$$

として漸近形を書き直すと⁵¹

$$\Psi(\vec{r}) \longrightarrow \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \sum_{\ell} \frac{(2\ell+1)}{kr} i^{\ell} e^{i\delta_{\ell}} \sin(kr - \frac{\pi}{2}\ell + \delta_{\ell}) P_{\ell}(\cos\theta)$$

これをポテンシャルの無い場合の漸近形

$$\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{ikr \cos\theta} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{(2\ell+1)}{kr} i^{\ell} \sin(kr - \frac{\pi}{2}\ell) P_{\ell}(\cos\theta)$$

と比べると位相が δ_{ℓ} だけずれていることがわかり、 δ_{ℓ} を位相のずれと呼ぶ。

また全散乱断面積は⁵²

$$\sigma_T = \frac{4\pi}{k} \text{Im } f(0) = \sum_{\ell} \frac{4\pi}{k^2} (2\ell+1) \sin^2 \delta_{\ell}$$

を満たす。この第一式を光学定理という。これから $\delta_{\ell} = (n + \frac{1}{2})\pi, n : (\text{整数})$ の時 ℓ 波の散乱断面積が最大となり、 $\delta_{\ell} = n\pi$ のときに 0 となることがわかる。

2.4.3 対数微分と位相のずれ

具体的に位相のずれを決める際、半径 $r = a$ 内での波動関数と外での動径部分の波動関数の接続条件を各部分波ごとに考えよう。

$$\begin{aligned} R_{\ell}^{in}(a) &= R_{\ell}^{out}(a) \\ R_{\ell}^{in'}(a) &= R_{\ell}^{out'}(a) \end{aligned}$$

51

$$\begin{aligned} e^{i(2\delta_{\ell}+kr)} - e^{i(\pi\ell-kr)} &= e^{i(\delta_{\ell}+\frac{\pi}{2}\ell)} (e^{i(\delta_{\ell}+kr-\frac{\pi}{2}\ell)} - e^{i(-\delta_{\ell}+\frac{\pi}{2}\ell-kr)}) \\ &= e^{i(\delta_{\ell}+\frac{\pi}{2}\ell)} 2i \sin(kr - \frac{\pi}{2}\ell + \delta_{\ell}) \end{aligned}$$

52

$$\begin{aligned} \sigma_T &= \int d\Omega |f(\theta)|^2 = \frac{1}{4k^2} \sum_{\ell} (2\ell+1)^2 |S_{\ell} - 1|^2 2\pi \frac{2}{(2\ell+1)} \\ &= \frac{\pi}{k^2} \sum_{\ell} (2\ell+1) |S_{\ell} - 1|^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Im } f(0) &= \frac{f(0) - f^*(0)}{2i} = \frac{1}{2i} \frac{1}{2ik} \sum_{\ell} (2\ell+1) (S_{\ell} + S_{\ell}^* - 2) P_{\ell}(\cos\theta) \\ &= -\frac{1}{4k} \sum_{\ell} (2\ell+1) (-1)(1 - S_{\ell})(1 - S_{\ell}^*) = \frac{1}{4k} \sum_{\ell} (2\ell+1) |1 - S_{\ell}|^2 = \frac{1}{4k} 4 \sum_{\ell} (2\ell+1) \sin^2 \delta_{\ell} \end{aligned}$$

ここで 外部での波動関数は

$$R_\ell^{out}(r) = C(S_\ell h_\ell^{(1)}(kr) + h_\ell^{(2)}(kr))$$

と書け規格化因子 C は不明だからここで得られる条件は

$$\left. \frac{d \log R_\ell^{in}(r)}{dr} \right|_{r=a} = \left. \frac{d \log R_\ell^{out}(r)}{dr} \right|_{r=a} = k \frac{S_\ell h_\ell^{(1)'}(ka) + h_\ell^{(2)'}(ka)}{S_\ell h_\ell^{(1)}(ka) + h_\ell^{(2)}(ka)}$$

ここで

$$h^{(1,2)'}(ka) = \left. \frac{dh^{(1,2)}(x)}{dx} \right|_{x=ka}$$

よって内部のポテンシャルの影響を

$$f_\ell^{in} = \frac{1}{k} \left. \frac{d \log R_\ell^{in}(r)}{dr} \right|_{r=a}$$

としてパラメトライズすると

$$S_\ell = - \frac{h_\ell^{(2)}(ka) f_\ell^{in} - h_\ell^{(2)'}(ka)}{h_\ell^{(1)}(ka) f_\ell^{in} - h_\ell^{(1)'}(ka)}$$

また⁵³

$$\tan \delta_\ell = \frac{j_\ell(ka) f_\ell^{in} - j_\ell'(ka)}{n_\ell(ka) f_\ell^{in} - n_\ell'(ka)}$$

すなわち外部における波動関数は散乱領域の境界における対数微分のみで定まり、ポテンシャルの細部にはよらない。

低エネルギー散乱

低エネルギー散乱の場合

$$ka \ll 1$$

53

$$\tan \delta_\ell = \frac{1}{i} \frac{S_\ell - S_\ell^*}{S_\ell + S_\ell^* + 2}$$

であり、^{54 55}

$$\delta_\ell \propto \begin{cases} (ka)^2 & \ell = 0 \\ (ka)^{2\ell+1} & \ell \geq 1 \end{cases}$$

よって⁵⁶

$$f(\theta) = \frac{\delta_0}{k}$$

剛体球の場合

半径 $r = a$ の剛体球がある場合、 $r = a$ で $R(a) = 0$ と考えられるので

$$f_\ell^{in} = \infty$$

これより、

$$\tan \delta_\ell = \frac{j_\ell(ka)}{n_\ell(ka)}$$

特に低エネルギーの場合 $ka \ll 1$ として漸近形をもちいて⁵⁷

$$\tan \delta_\ell = -\frac{(ka)^{2\ell+1}}{(2\ell+1)!!(2\ell-1)!!}$$

となる。

54

$$\begin{aligned} \tan \delta_\ell &\rightarrow -\frac{1}{(2\ell+1)!!(2\ell-1)!!} (ka)^{2\ell+1} \frac{f_\ell^{in} - \ell/(ka)}{f_\ell^{in} + (\ell+1)/(ka)} \\ &= -\frac{1}{(2\ell+1)!!(2\ell-1)!!} \frac{ka f_\ell^{in} - \ell}{ka f_\ell^{in} + \ell + 1} (ka)^{2\ell+1} \\ &\propto \begin{cases} (ka)^2 & \ell = 0 \\ (ka)^{2\ell+1} & \ell \geq 1 \end{cases} \end{aligned}$$

⁵⁵剛体球の場合少し異なる。

⁵⁶

$$\begin{aligned} f(\theta) &= \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1)(S_\ell - 1)P_\ell(\cos \theta) \\ &\rightarrow \frac{1}{2ik} 2i\delta_0 = \frac{\delta_0}{k} \end{aligned}$$

⁵⁷

$$\begin{aligned} j_\ell(x) &\xrightarrow{x \rightarrow 0} \frac{x^\ell}{(2\ell+1)!!} \\ n_\ell(x) &\xrightarrow{x \rightarrow 0} -\frac{(2\ell-1)!!}{x^{\ell+1}} \end{aligned}$$

2.4.4 Jost 関数と束縛状態

動径部分の部分波の方程式を

$$\mathcal{R}(r) = rR(r)$$

について書くと前述のように、

$$\mathcal{R}'' - \left(U(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) \mathcal{R} = -k^2 \mathcal{R}$$

となる。この方程式には1次の微分項がないためその ロンスキー行列式は保存量となる。ここで3つの異なる境界条件を満たす解を考えよう。

- 物理的な解

原点での正則性を要求し規格化を

$$\mathcal{R} = \psi^\ell(k, r) \rightarrow r^{\ell+1} \quad (r \rightarrow 0)$$

とする。規格化を除きこれがいままで議論してきた解である。

- Jost の解

$$\mathcal{R} = f_\pm^\ell(k, r) \rightarrow e^{\pm ikr} \quad (k > 0, \quad r \rightarrow \infty)$$

ここでこれらの解の間の Wronskian を計算しておくとなぜ保存量であり、座標に依存せず、⁵⁸

$$W(f_+^\ell(k, r), f_-^\ell(k, r)) = -2ik$$

そこで

$$W(f_\pm^\ell(k, r), \psi^\ell(k, r)) = f_\pm^\ell(k)$$

とおき

$$f_\pm^\ell(k)$$

を Jost 関数という。

さらに方程式が2階であるから物理的な解は Jost の解でかけてその係数は Jost 関数で以下のように与えられる。

$$\psi^\ell(k, r) = \frac{-i}{2k} \{ f_-^\ell(k) f_+^\ell(k, r) - f_+^\ell(k) f_-^\ell(k, r) \}$$

⁵⁸

$$W(f_+^\ell(k, r), f_-^\ell(k, r)) = \det \begin{pmatrix} f_+ & f_- \\ f_+' & f_-' \end{pmatrix} = \det \begin{pmatrix} e^{ikr} & e^{-ikr} \\ ike^{ikr} & -ike^{-ikr} \end{pmatrix} = \det \begin{pmatrix} e^{ikr} & e^{-ikr} \\ 2ike^{ikr} & 0 \end{pmatrix} = -2ik$$

また物理的な解の漸近形を考えて散乱行列の定義と比較すると⁵⁹

$$f_{\pm}^{\ell}(k) = (\pm)^{\ell} f^{\ell}(k) e^{\mp i \delta_{\ell}(k)}$$

とかける。なお

$$S_{\ell} = (-1)^{\ell} \frac{f_{-}^{\ell}}{f_{+}^{\ell}}$$

となる。

特に 波数 k を複素数まで解析接続した場合、実のエネルギーで

$$k = i\kappa, \quad \kappa > 0$$

の時物理的な解が

$$\psi(i\kappa, r) \rightarrow f_{-}^{\ell}(i\kappa) e^{-\kappa r} - f_{+}^{\ell}(i\kappa) e^{\kappa r}$$

となるので

$$f_{+}^{\ell}(k = i\kappa) = 0$$

であれば全空間で規格化可能な解となり、束縛状態をあらわす。また上式より、この 束縛状態のエネルギーで散乱行列は極を持つことになる。

$$\frac{1}{S(k = i\kappa)} = 0$$

またポテンシャルが実であることより以下の対称性が従う。

- $\psi^{\ell}(k, r) = \psi^{\ell}(-k, r) = \psi^{\ell*}(k, r)$
- $f_{+}^{\ell}(k, r) = f_{-}^{\ell}(-k, r)$ よって $f_{+}^{\ell}(k) = f_{-}^{\ell}(-k)$
- $f_{+}^{\ell*}(k, r) = f_{-}^{\ell}(k, r)$ よって $f_{+}^{\ell*}(k) = f_{-}^{\ell}(k)$

これら Jost 関数ならびに位相のずれを複素平面に解析接続する議論を進めると 位相のずれの解析から束縛状態の個数がきまる ことがわかる。これを Levinson の定理とよぶ。

⁵⁹

$$\psi^{\ell}(k, r) = \frac{-i f_{+}^{\ell}(k)}{2k} \left(\frac{f_{-}^{\ell}}{f_{+}^{\ell}} e^{ikr} - e^{-ikr} \right) \quad (r \rightarrow \infty)$$

散乱行列の定義から

$$S_{\ell} = (-1)^{\ell} \frac{f_{-}^{\ell}}{f_{+}^{\ell}}$$

よって

$$f_{\pm}^{\ell}(k) = (\pm i)^{\ell} f^{\ell}(k) e^{\mp i \delta_{\ell}(k)}$$

3次元井戸型ポテンシャルの場合の S 波散乱

波動関数 $\mathcal{R} = rR$ の満たすべき方程式, 特に S 波 $\ell = 0$ の場合を考えよう。

$$\mathcal{R}'' + (k^2 - U(r))\mathcal{R} = 0$$

井戸型ポテンシャルの場合

$$U(x) = \begin{cases} U_0 & r \leq a \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

と仮定して

$$K^2 = k^2 - U_0$$

とにおいて⁶⁰

$$f_0^{in} = \frac{1}{ka}(Ka \cot Ka - 1)$$

これから⁶¹

$$\tan \delta_0 = \frac{ka \cot ka - Ka \cot Ka}{ka + Ka \cot Ka \cot ka}$$

⁶⁰境界条件

$$\mathcal{R}|_{r=0} = rR|_{r=0} = 0$$

を要求して

$$\begin{aligned} \mathcal{R} &= C \sin Kr \\ \frac{d \log R}{dr} &= \frac{d \log(r^{-1} \mathcal{R})}{r} = -\frac{1}{r} + K \frac{\cos Kr}{\sin Kr} \\ f_0^{in} &= \frac{1}{k} \frac{d \log R}{dr} \Big|_{r=a} = \frac{1}{ka} (Ka \cot Ka - 1) \end{aligned}$$

⁶¹

$$j_0(x) = \frac{\sin x}{x}, \quad j'_0(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^2}, \quad n_0(x) = -\frac{\cos x}{x}, \quad n'_0(x) = \frac{x \sin x + \cos x}{x^2},$$

より $x = ka$ として

$$\begin{aligned} \tan \delta_0 &= \frac{j_0(x)f_0^{in} - j'_0(x)}{n_0(x)f_0^{in} - n'_0(x)} = \frac{\frac{\sin x}{x} \frac{1}{x} (Ka \cot Ka - 1) - \frac{x \cos x - \sin x}{x^2}}{-\frac{\cos x}{x} \frac{1}{x} (Ka \cot Ka - 1) - \frac{x \sin x + \cos x}{x^2}} \\ &= \frac{\sin x Ka \cot Ka - x \cos x}{-\cos x Ka \cot Ka - x \sin x} = \frac{ka \cot ka - Ka \cot Ka}{ka + Ka \cot Ka \cot ka} \end{aligned}$$

よって低エネルギー $ka \ll 1$ においては⁶²

$$\tan \delta_0 = ka \frac{1 - a\sqrt{-U_0} \cot a\sqrt{-U_0}}{a\sqrt{-U_0} \cot a\sqrt{-U_0}}$$

剛体球の場合 $U_0 \rightarrow \infty$ で

$$\tan \delta_0 = -ka$$

と前の結果と一致し、一般にポテンシャルが弱いければ $a\sqrt{-U_0}$ について展開し、⁶³

$$\tan \delta_0 \rightarrow -\frac{U_0 ka^3}{3} \approx \delta_0$$

つまり引力なら $\delta_0 > 0$ 斥力なら $\delta_0 < 0$ となる。

更に束縛状態に関してはこの節で議論している積分方程式の方法をもちいて束縛状態を議論するには $E < 0$ でありかつ $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ で定まる k を $k \rightarrow i\kappa$, ($\kappa > 0$) とすることを思い出すと

$$\mathcal{R} \approx S_\ell h^{(1)}(kr) + h^{(2)}(kr) = S_\ell h_0^{(1)}(i\kappa r) + h_0^{(2)}(i\kappa r)$$

$$h_0^{(1)}(i\kappa r) = j_0(i\kappa r) + in_0(i\kappa r) = \frac{e^{-\kappa r}}{i\kappa r}, \quad h_0^{(2)}(i\kappa r) = j_0(i\kappa r) - in_0(i\kappa r) = \frac{e^{\kappa r}}{i\kappa r},$$

より規格化していない波動関数に関して

$$S_\ell \rightarrow \infty$$

が必要ながわかる。つまり、束縛状態のエネルギーは確かに散乱行列の極をあたえることが確認できた。具体的には今の場合⁶⁴

$$\tan \delta_0 + i = 0$$

から定まる。

⁶²

$$\begin{aligned} Ka &\xrightarrow{ka \rightarrow 0} a\sqrt{-U_0} \\ \tan \delta_0 &\xrightarrow{ka \rightarrow 0} ka \frac{1 - a\sqrt{-U_0} \cot a\sqrt{-U_0}}{a\sqrt{-U_0} \cot a\sqrt{-U_0}} \end{aligned}$$

⁶³

$$\cot x = \frac{1}{x} - \frac{1}{3}x \cdots$$

より

$$\tan \delta_0 \rightarrow ka \frac{1}{3} (a\sqrt{-U_0})^2 = -\frac{U_0 ka^3}{3}$$

⁶⁴

$$S_0 = \frac{e^{i\delta_0}}{e^{-i\delta_0}} = \frac{\cot \delta_0 + i}{\cot \delta_0 - i}$$

3 時間依存の散乱理論

3.1 リップマン-シュインガー方程式

ここでは時間に依存する形での散乱理論を議論し定常状態での議論との関係を理解したい。まずシュレディンガー方程式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle_S = H |\Psi(t)\rangle_S$$

$$H = H_0 + V$$

ここで $V = 0$ のときの形式解に注意して

$$|\Psi(t)\rangle_S = e^{-iH_0 t/\hbar} |\Psi(t)\rangle$$

とすれば ($|\Psi(t)\rangle$ を相互作用表示と呼ぶ。)⁶⁵

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = V(t) |\Psi(t)\rangle$$

$$V(t) = e^{iH_0 t/\hbar} V e^{-iH_0 t/\hbar}$$

これから

$$|\Psi(t)\rangle = U_+(t) |\Psi(-\infty)\rangle$$

として⁶⁶

$$U_+(t) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t d\tau V(\tau) U_+(\tau)$$

⁶⁵

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle_S = H_0 e^{-iH_0 t/\hbar} |\Psi(t)\rangle + e^{-iH_0 t/\hbar} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = (H_0 + V) e^{-iH_0 t/\hbar} |\Psi(t)\rangle$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = e^{iH_0 t/\hbar} V e^{-iH_0 t/\hbar} |\Psi(t)\rangle$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = V(t) |\Psi(t)\rangle$$

$$V(t) = e^{iH_0 t/\hbar} V e^{-iH_0 t/\hbar}$$

⁶⁶

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_+(t) = V(t) U_+(t)$$

$$U_+(-\infty) = 1$$

積分形では

$$U_+(t) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t d\tau V(\tau) U_+(\tau)$$

特に

$$|\Psi(+\infty)\rangle = S|\Psi(-\infty)\rangle$$

として $S = U_+(\infty)$.

$$S = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau V(\tau) U_+(\tau)$$

ここで時間 $t \rightarrow \pm\infty$ において相互作用が断熱的に消え $H \rightarrow H_0$ となるような状況を考える。そのために

$$V(t) \rightarrow V(t) e^{-0|t|/\hbar} = V^\epsilon(t)$$

としよう。この仮定の下で、初期状態として特に H_0 の固有状態 $|\Phi_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3}} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}$ をとれば^{67 68}

$$\begin{aligned} |\Psi(-\infty)\rangle &= |\Phi_i\rangle \\ H_0 |\Phi_i\rangle &= E_i |\Phi_i\rangle \\ \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle &= 1_{ij} = \delta(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j) \end{aligned}$$

$t: -\infty \rightarrow +\infty$ における遷移確率 W_{ji} として

$$W_{ji} = |\langle \Phi_j | S \Phi_i \rangle|^2 = |S_{ji}|^2$$

となる。ここで

$$T = S - 1$$

とすれば

$$\begin{aligned} i \neq j, \quad W_{ji} &= |T_{ji}|^2 \\ T_{ji} &= \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \langle \Phi_j | V^\epsilon(\tau) U_+^\epsilon(\tau) | \Phi_i \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{iE_j\tau/\hbar} \langle \Phi_j | V e^{-iH_0\tau/\hbar} e^{-0|\tau|/\hbar} U_+(\tau) | \Phi_i \rangle \end{aligned}$$

⁶⁷ $V = 0$ の場合相互作用表示の波動関数は定常状態の波動関数となる。
⁶⁸

$$\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j) \cdot \mathbf{r}} = 1_{ij} = \delta(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j)$$

よって

$$|\Psi_i^{(+)}(E)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i(E-H_0)\tau/\hbar} e^{-0|\tau|/\hbar} U_+(\tau) |\Phi_i\rangle$$

として

$$T_{ji} = \frac{1}{i\hbar} \langle \Phi_j | V | \Psi_i^{(+)}(E_j) \rangle$$

U_+ の積分方程式より^{69 70}

$$\begin{aligned}
 |\Psi_i^{(+)}(E)\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i(E-H_0)\tau/\hbar} e^{-0|\tau|/\hbar} |\Phi_i\rangle \\
 &\quad + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i(E-H_0)\tau/\hbar} e^{-0|\tau|/\hbar} \left(\int_{-\infty}^{\tau} d\tau' V^\epsilon(\tau') U_+^\epsilon(\tau') \right) |\Phi_i\rangle \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i(E-H_0)\tau/\hbar} e^{-0|\tau|/\hbar} |\Phi_i\rangle \\
 &\quad + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau' \int_{\tau'}^{\infty} d\tau e^{i(E-H_0)\tau/\hbar} e^{-0|\tau|/\hbar} V^\epsilon(\tau') U_+^\epsilon(\tau') |\Phi_i\rangle \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i(E-H_0)\tau/\hbar} e^{-0|\tau|/\hbar} |\Phi_i\rangle \\
 &\quad + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau' \int_{\tau'}^{\infty} d\tau e^{i(E-H_0)\tau/\hbar} e^{-0|\tau|/\hbar} e^{-0|\tau'|/\hbar} e^{iH_0\tau'/\hbar} V e^{-iH_0\tau'/\hbar} U_+^\epsilon(\tau') |\Phi_i\rangle \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i(E-H_0)\tau/\hbar} e^{-0|\tau|/\hbar} |\Phi_i\rangle \\
 &\quad + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau' e^{-0|\tau'|/\hbar} \int_{\tau'}^{\infty} d\tau e^{-0|\tau|/\hbar} e^{i(E-H_0)\tau/\hbar} e^{iH_0\tau'/\hbar} V e^{-iH_0\tau'/\hbar} U_+^\epsilon(\tau') |\Phi_i\rangle \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i(E-H_0)\tau/\hbar} e^{-0|\tau|/\hbar} |\Phi_i\rangle \\
 &\quad + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau' e^{-0|\tau'|/\hbar} \int_{\tau'}^{\infty} d\tau e^{-0|\tau|/\hbar} e^{i(E-H_0)(\tau-\tau')/\hbar} V e^{i(E-H_0)\tau'/\hbar} U_+^\epsilon(\tau') |\Phi_i\rangle \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i(E-H_0)\tau/\hbar} e^{-0|\tau|/\hbar} |\Phi_i\rangle \\
 &\quad + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau' e^{-0|\tau'|/\hbar} \int_0^{\infty} d\tau e^{-0|\tau|/\hbar} e^{i(E-H_0)\tau/\hbar} V e^{i(E-H_0)\tau'/\hbar} U_+^\epsilon(\tau') |\Phi_i\rangle \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i(E-H_0)\tau/\hbar} e^{-0|\tau|/\hbar} |\Phi_i\rangle \\
 &\quad + \frac{1}{i\hbar} \int_0^{\infty} d\tau e^{-0|\tau|/\hbar} e^{i(E-H_0)\tau/\hbar} V \int_{-\infty}^{\infty} d\tau' e^{-0|\tau'|/\hbar} e^{i(E-H_0)\tau'/\hbar} U_+^\epsilon(\tau') |\Phi_i\rangle \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i(E-H_0)\tau/\hbar} e^{-0|\tau|/\hbar} |\Phi_i\rangle \\
 &\quad + \frac{1}{i\hbar} \int_0^{\infty} d\tau e^{-0\tau/\hbar} e^{i(E-H_0)\tau/\hbar} V |\Psi_i^{(+)}(E)\rangle
 \end{aligned}$$

⁷⁰デルタ関数の定義に注意

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{x \pm i0} &= P \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x) \\
 \delta(x) &= -\frac{1}{2\pi i} \left(\frac{1}{x+i0} - \frac{1}{x-i0} \right) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{1}{x-i0}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
|\Psi_i^{(+)}(E)\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i(E-E_i)\tau/\hbar} e^{-0|\tau|/\hbar} |\Phi_i\rangle \\
&\quad + \frac{1}{i\hbar} \int_0^{\infty} d\tau e^{-0\tau/\hbar} e^{i(E-H_0)\tau/\hbar} V |\Psi_i^{(+)}(E)\rangle \\
&= 2\pi\hbar\delta(E-E_i)|\Phi_i\rangle + \frac{1}{E+i0-H_0} V |\Psi_i^{(+)}(E)\rangle
\end{aligned}$$

そこで

$$|\Psi_i^{(+)}(E)\rangle = 2\pi\hbar\delta(E-E_i)|\Psi_i^{(+)}\rangle \quad (*)$$

と書けば

$$|\Psi_i^{(+)}\rangle = |\Phi_i\rangle + \frac{1}{E+i0-H_0} V |\Psi_i^{(+)}\rangle$$

とリップマン–シュインガーの方程式が導ける．なおここで (*) は⁷¹

$$e^{-iH_0t/\hbar} U_+(t) |\Phi_i\rangle = e^{-iE_i t/\hbar} |\Psi_i^{(+)}\rangle$$

この左辺は シュレディンガー表示の波動関数であり $|\Psi_i^{(+)}\rangle$ は定常状態の波動関数とみなせる．⁷²

$$\int_0^{\infty} d\tau e^{-0\tau/\hbar + i(E-H_0)\tau/\hbar} = \int_0^{\infty} d\tau e^{i(E+i0-H_0)\tau/\hbar} = -\frac{\hbar}{i} \frac{1}{E+i0-H_0} = -\frac{\hbar}{i} \left(P \frac{1}{E-H_0} - i\pi\delta(E-H_0) \right)$$

⁷¹

$$\begin{aligned}
|\Psi_i^{(+)}(E)\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i(E-H_0)\tau/\hbar} U_+(\tau) |\Phi_i\rangle \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i(E-E_i)\tau/\hbar} |\Psi_i^{(+)}\rangle \\
e^{-iH_0\tau/\hbar} U_+(\tau) |\Phi_i\rangle &= e^{-iE_i\tau/\hbar} |\Psi_i^{(+)}\rangle
\end{aligned}$$

⁷²ここで相互作用表示の状態ベクトル $|\Psi(t)\rangle$ シュレディンガー表示の状態ベクトル $|\Psi(t)\rangle_S$ の間の関係より

$$e^{-iH_0t/\hbar} U_+(t) |\Phi_i\rangle = e^{-iH_0t/\hbar} |\Psi_i(t)\rangle = |\Psi_i(t)\rangle_S = e^{-iE_i t/\hbar} |\Psi_i^{(+)}\rangle$$

最後の議論で $|\Psi_i(t)\rangle$ が $|\Phi_i\rangle$ と同じエネルギー E_i を持つとした．精密には系を一辺 L の箱に入れて考え，そのときのエネルギー解像度よりゆっくりと断熱的に相互作用が加えられるものとする．さらにその相互作用はポテンシャルが局所的であることより $1/L^3$ 程度のエネルギーシフトのみをあたえることに注意して $L \rightarrow \infty$ の極限をとったと考える．

3.2 光学定理

さらに⁷³

$$T_{ji} \equiv -2\pi i \delta(E_i - E_j) \mathbf{T}_{ji} \text{ として}$$

$$\mathbf{T}_{ji} = \langle \Phi_j | V | \Psi_i^{(+)} \rangle$$

これから単位時間当たりの $i \rightarrow j$ への散乱確率は次のとおりとなる。⁷⁴

$$w_{ji} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_i - E_j) |\mathbf{T}_{ji}|^2$$

$|\Psi_i^{(+)}\rangle \approx |\Phi_i\rangle$ と近似した場合フェルミの黄金率と呼ばれる。

ここでまずグリーン関数について

$$G_0^+ = \frac{1}{E + i0 - H_0}$$

$$G^+ = \frac{1}{E + i0 - H} = \frac{1}{E + i0 - H_0 - V} = [(G_0^+)^{-1} - V]^{-1} = [(1 - V G_0^+) G_0^+^{-1}]^{-1}$$

$$= G_0^+ (1 - V G_0^+)^{-1} = G_0^+ + G_0^+ (V G_0^+) + G_0^+ (V G_0^+)^2 + \cdots$$

$$= G_0^+ + (G_0^+ V) G_0^+ + (G_0^+ V)^2 G_0^+ + \cdots = (1 - G_0^+ V)^{-1} G_0^+$$

73

$$|\Psi_i^{(+)}(E)\rangle = 2\pi\hbar\delta(E - E_i)|\Psi_i^{(+)}\rangle$$

$$T_{ji} = \frac{1}{i\hbar} \langle \Phi_j | V | \Psi_i^{(+)}(E_j) \rangle$$

$$= -2\pi i \delta(E_j - E_i) \mathbf{T}_{ji} \text{ より}$$

$$\mathbf{T}_{ji} = \langle \Phi_j | V | \Psi_i^{(+)} \rangle$$

74

$$W_{ji} = 4\pi^2 (\delta(E_i - E_j))^2 |\mathbf{T}_{ji}|^2$$

$$= 4\pi^2 \delta(E_i - E_j) |\mathbf{T}_{ji}|^2 \left(\frac{1}{2\pi\hbar} \right) \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i(E_i - E_j)\tau/\hbar}$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_i - E_j) |\mathbf{T}_{ji}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau 1$$

$$w_{ji} = \frac{W_{ji}}{\int_{-\infty}^{\infty} d\tau 1} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_i - E_j) |\mathbf{T}_{ji}|^2$$

一方 LS 方程式を書き直して

$$|\Psi_i^{(+)}\rangle = |\Phi_i\rangle + G_{0,i}^{(+)}V|\Psi_i^{(+)}\rangle = (1 + G_{0,i}^{+}V + (G_{0,i}^{+}V)^2 + \cdots)|\Phi_i\rangle = (1 + G_i^{+}V)|\Phi_i\rangle,$$

$$G_{0,i}^{+} = G_0^{+}(E_i), \quad G_i^{+} = G^{+}(E_i)$$

$$V|\Psi_i^{(+)}\rangle = V(1 + G_i^{+}V)|\Phi_i\rangle \equiv T(E_i)|\Phi_i\rangle$$

$$T(E) = V(1 + G^{+}(E)V)$$

$$|\Psi_i^{(+)}\rangle = (1 + G_0^{+}(E_i)T(E_i))|\Phi_i\rangle$$

ここで $|\Psi_i^{(+)}\rangle$ と $|\Phi_i\rangle$ とは前ページの用にユニタリ変換で結び付いているので

$$\langle\Psi_j^{(+)}|\Psi_i^{(+)}\rangle = \langle\Phi_j|\Phi_i\rangle$$

一方

$$\mathbf{T}_{ji} = \langle\Phi_j|V|\Psi_i^{(+)}\rangle = \langle\Phi_j|T_i|\Phi_i\rangle$$

と書いて

$$\langle\Psi_j^{(+)}|\Psi_i^{(+)}\rangle = \langle\Phi_j|\Phi_i\rangle + \langle\Phi_j|G_{0i}^{+}T_i|\Phi_i\rangle + \langle\Phi_j|T_j^{*}G_{0,j}^{+*}|\Phi_i\rangle + \langle\Phi_j|T_j^{*}G_{0,j}^{+*}G_{0,i}^{+}T_i|\Phi_i\rangle$$

より⁷⁵

$$-\text{Im } \mathbf{T}_{ii} = \pi \sum_k \delta(E_i - E_k) |\mathbf{T}_{ik}|^2$$

75

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{1}{E_i - E_j + i0} \langle\Phi_j|T_i|\Phi_i\rangle + \frac{1}{E_j - E_i - i0} \langle\Phi_j|T_j^{*}|\Phi_i\rangle \\ &\quad + \sum_k \langle\Phi_j|T_j^{*}G_{0,j}^{+*}|\Phi_k\rangle \langle\Phi_k|G_{0,i}^{+}T_i|\Phi_i\rangle \\ &= \frac{1}{E_i - E_j + i0} \langle\Phi_j|T_i|\Phi_i\rangle + \frac{1}{E_j - E_i - i0} \langle\Phi_j|T_j^{*}|\Phi_i\rangle \\ &\quad + \sum_k \frac{1}{E_j - E_k - i0} \frac{1}{E_i - E_k + i0} \langle\Phi_j|T_j^{*}|\Phi_k\rangle \langle\Phi_k|T_i|\Phi_i\rangle \\ &= \left(P \frac{1}{E_i - E_j} - i\pi\delta(E_i - E_j) \right) (\mathbf{T}_{ji} - \mathbf{T}_{ij}^{*}) \\ &\quad + \frac{1}{E_j - E_i - i0} \sum_k \left(\frac{1}{E_i - E_k + i0} - \frac{1}{E_j - E_k - i0} \right) \mathbf{T}_{kj}^{*} \mathbf{T}_{ki} \\ &= \left(P \frac{1}{E_i - E_j} - i\pi\delta(E_i - E_j) \right) (\mathbf{T}_{ji} - \mathbf{T}_{ij}^{*}) \\ &\quad + \frac{1}{E_j - E_i - i0} \sum_k \left(P \frac{1}{E_i - E_k} - P \frac{1}{E_j - E_k} - i\pi(\delta(E_i - E_k) + \delta(E_j - E_k)) \right) \mathbf{T}_{kj}^{*} \mathbf{T}_{ki} \\ &= \left(P \frac{1}{E_i - E_j} - i\pi\delta(E_i - E_j) \right) (\mathbf{T}_{ji} - \mathbf{T}_{ij}^{*}) \\ &\quad - \left(P \frac{1}{E_i - E_j} - i\pi\delta(E_i - E_j) \right) \sum_k \left(P \frac{1}{E_i - E_k} - P \frac{1}{E_j - E_k} - i\pi(\delta(E_i - E_k) + \delta(E_j - E_k)) \right) \mathbf{T}_{kj}^{*} \mathbf{T}_{ki} \end{aligned}$$

なおこれは $S^\dagger S = 1$ に等しい。⁷⁶

またこれは次の光学定理とも同値である。⁷⁷

$$\text{Im } f(0) = \frac{k_i}{4\pi} \int d\Omega_k |f(\theta_k)|^2$$

よって

$$(\mathbf{T}_{ji} - \mathbf{T}_{ij}^*) = \sum_k \left(P \frac{1}{E_i - E_k} - P \frac{1}{E_j - E_k} - i\pi(\delta(E_i - E_k) + \delta(E_j - E_k)) \right) \mathbf{T}_{kj}^* \mathbf{T}_{ki}$$

ここで $i = j$ として

$$2i \text{Im } \mathbf{T}_{ji} = \sum_k -2i\pi\delta(E_i - E_k) |\mathbf{T}_{ki}|^2$$

76

$$\begin{aligned} (1 + T^\dagger)(1 + T) &= 1 \\ -(T + T^\dagger) &= T^\dagger T \\ 2\pi i \delta(E_i - E_j) (\mathbf{T}_{ij} - \mathbf{T}_{ij}^\dagger) &= -(2\pi i)^2 \sum_k \delta(E_i - E_k) \delta(E_k - E_j) \mathbf{T}_{ik}^\dagger \mathbf{T}_{kj} \\ 2\pi i \delta(E_i - E_j) (\mathbf{T}_{ij} - \mathbf{T}_{ji}^*) &= 4\pi^2 \delta(E_i - E_j) \sum_k \delta(E_i - E_k) \mathbf{T}_{ki}^* \mathbf{T}_{kj} \\ i = j \text{ として } -\text{Im } \mathbf{T}_{ii} &= \pi \sum_k \delta(E_i - E_k) |\mathbf{T}_{ik}|^2 \end{aligned}$$

77

$$\begin{aligned} \sum_k \delta(E_i - E_k) &= \int dk k_k^2 \delta\left(\frac{\hbar^2}{2m}(k_i^2 - k_k^2)\right) \int d\Omega_k \\ &= \frac{2m}{\hbar^2} \int dk k_k^2 \frac{1}{2k_k} \delta(k_i - k_k) \int d\Omega_k \\ f(\theta_{ij}) &= -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{(2\pi)^3}{4\pi} \mathbf{T}_{ij} \\ \text{Im } f(0) &= \pi \frac{2m}{\hbar^2} \int dk k_k \frac{1}{2k_k} \delta(k_i - k_k) k_k^2 \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int d\Omega_k |f(\theta_k)|^2 \\ &= \frac{k_i}{4\pi} \int d\Omega_k |f(\theta_k)|^2 \end{aligned}$$

第II部

相対論的量子力学

電子のスピンを議論するためにはどうしても相対論的効果の議論が必須である。
以下の数節でそれを行おう。

4 特殊相対論 (古典論)

まず相対論の古典論の復習から始めよう。以下次の記法を用いよう。

$$x^\mu = (x^0, x^1, x^2, x^3 = (ct, x, y, z)$$

またいわゆる特殊相対論における計量テンソル (後述) として

$$\begin{aligned} g_{\mu\nu} &= g_{\nu\mu} = \text{diag} (1, -1, -1, -1) \\ g^{\mu\nu} &= g^{\nu\mu} = (g_{\mu\nu})^{-1} = \text{diag} (1, -1, -1, -1) \\ g_{\mu\nu} g^{\nu\rho} &= \delta_\mu^\rho \end{aligned}$$

をとり添え字の上げ下げを

$$a_\mu = g_{\mu\nu} a^\nu$$

などとして行う。これより

$$g^\mu{}_\nu = g^{\mu\lambda} g_{\lambda\nu} = \delta^\mu{}_\nu$$

また一般に

$$a_0 = a^0, a_1 = -a^1, a_2 = -a^2, a_3 = -a^3$$

これらの記法により

$$a_\mu b^\mu = a^0 b^0 - \vec{a} \cdot \vec{b} = a_0 b_0 - \vec{a} \cdot \vec{b}$$

また

$$\partial_\mu = \frac{\partial}{\partial x^\mu} = \left(\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t}, \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

として

$$\partial_\mu \partial^\mu = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta = -\square$$

4.1 ローレンツ変換

ここでローレンツ変換とはノルム $|x|^2 = g_{\mu\nu}x^\mu x^\nu$ を保存する実の線形変換(座標変換)を指す。(時空間に固定された点を異なる座標系で計った時の座標を $x^\mu, x'^{\mu'}$ などとして)

$$\begin{aligned} x'^{\mu'} &= \Omega^{\mu'}_{\nu} x^\nu \\ (\Omega^{\mu'}_{\nu})^* &= \Omega^{\mu'}_{\nu} \\ |x'|^2 &= |x|^2 \\ g'_{\mu'\nu'} x'^{\mu'} x'^{\nu'} &= g_{\mu\nu} x^\mu x^\nu \\ g'_{\mu\nu} &= g_{\mu\nu} = \text{diag}(1, -1, -1, -1) \end{aligned}$$

これから以下の条件が導ける。^{78 79 80}

$$\begin{aligned} g_{\lambda\kappa} &= g'_{\mu'\nu'} \Omega^{\mu'}_{\lambda} \Omega^{\nu'}_{\kappa} \\ \delta_{\kappa}^{\rho} &= g_{\kappa}^{\rho} = \Omega^{\mu'}_{\rho} \Omega_{\mu'\kappa} = (\Omega_{\mu'}^{\rho} \Omega^{\mu'}_{\kappa}) \end{aligned}$$

78

$$\begin{aligned} g_{\mu\nu} g^{\nu\lambda} &= \delta_{\mu}^{\lambda} \\ &= g_{\mu}^{\lambda} \end{aligned}$$

79

$$\begin{aligned} x'^{\mu'} &= \Omega^{\mu'}_{\nu} x^\nu \\ (\Omega^{\mu'}_{\nu})^* &= \Omega^{\mu'}_{\nu} \\ g'_{\mu'\nu'} x'^{\mu'} x'^{\nu'} &= g'_{\mu'\nu'} \Omega^{\mu'}_{\lambda} x^\lambda \Omega^{\nu'}_{\kappa} x^\kappa = g_{\lambda\kappa} x^\lambda x^\kappa \text{ より} \\ g_{\lambda\kappa} &= g'_{\mu'\nu'} \Omega^{\mu'}_{\lambda} \Omega^{\nu'}_{\kappa} \\ \text{さらに } \delta_{\kappa}^{\rho} &= g^{\rho\lambda} g_{\lambda\kappa} \\ &= g^{\rho\lambda} g'_{\mu'\nu'} \Omega^{\mu'}_{\lambda} \Omega^{\nu'}_{\kappa} \\ &= \Omega^{\mu'}_{\rho} \Omega_{\mu'\kappa} \end{aligned}$$

⁸⁰任意の量 X, Y について

$$X^\mu Y_\mu = X_\kappa g^{\kappa\mu} Y^\lambda g_{\lambda\mu} = X_\kappa Y^\lambda g^{\kappa}_{\lambda} = X_\kappa Y^\kappa$$

逆変換は⁸¹

$$x'^{\mu} \Omega_{\mu}{}^{\kappa} = x^{\kappa}$$

なおつぎの関係式も成立する。⁸²

$$\begin{aligned} \Omega_{\nu\kappa} \Omega^{\rho\kappa} &= \delta_{\nu}^{\rho} \\ &= \Omega_{\nu}{}^{\kappa} \Omega^{\rho}{}_{\kappa} = g_{\nu}^{\rho} \end{aligned}$$

これらはあわせて次のように表現できる。⁸³

$$\begin{aligned} (\Omega^{-1})^{\mu}{}_{\nu} &= (\Omega)_{\nu}{}^{\mu} \\ (\Omega^{-1})_{\mu}{}^{\nu} &= \Omega^{\nu}{}_{\mu} \\ (\Omega^{-1})_{\mu\nu} &= \Omega^{\nu\mu} \\ (\Omega)_{\mu\nu} &\equiv \Omega_{\mu\nu} \text{ として} \\ \tilde{\Omega} \Omega &= \Omega \tilde{\Omega} = I \end{aligned}$$

81

$$\begin{aligned} x'^{\mu} g_{\mu\rho} &= g_{\rho\mu} \Omega^{\mu}{}_{\nu} x^{\nu} = \Omega_{\rho\nu} x^{\nu} \\ x'^{\mu} g_{\mu\rho} \Omega^{\rho\kappa} &= \Omega^{\rho\kappa} \Omega_{\rho\nu} x^{\nu} \\ x'^{\mu} \Omega_{\mu}{}^{\kappa} &= \delta_{\nu}^{\kappa} x^{\nu} = x^{\kappa} \end{aligned}$$

82

$$\begin{aligned} g_{\rho\kappa} x^{\rho} x^{\kappa} &= g_{\rho\kappa} x'^{\nu} \Omega_{\nu}{}^{\rho} x'^{\mu} \Omega_{\mu}{}^{\kappa} = g_{\nu\mu} x'^{\nu} x'^{\mu} \\ g_{\rho\kappa} \Omega_{\nu}{}^{\rho} \Omega_{\mu}{}^{\kappa} &= \Omega_{\nu\kappa} \Omega_{\mu}{}^{\kappa} = g_{\nu\mu} \\ \Omega_{\nu\kappa} \Omega^{\rho\kappa} &= g_{\nu\mu} g^{\mu\rho} = \delta_{\nu}^{\rho} \end{aligned}$$

83

$$(\Omega^{-1})^{\mu}{}_{\nu} = (\Omega)_{\nu}{}^{\mu}$$

としてみれば

$$\begin{aligned} (\Omega^{-1})^{\mu}{}_{\nu} \Omega^{\nu}{}_{\kappa} &= (\Omega)_{\nu}{}^{\mu} \Omega^{\nu}{}_{\kappa} = \delta_{\kappa}^{\mu} \\ \Omega^{\mu}{}_{\nu} (\Omega^{-1})^{\nu}{}_{\kappa} &= \Omega^{\mu}{}_{\nu} \Omega^{\nu}{}_{\kappa} = \delta_{\kappa}^{\mu} \end{aligned}$$

さらに

$$(\Omega^{-1})_{\mu}{}^{\nu} = ((\Omega^{-1})^{-1})^{\nu}{}_{\mu} = \Omega^{\nu}{}_{\mu}$$

ローレンツ変換の例

- z -軸まわりの ϕ 回転

$$\begin{pmatrix} ct' \\ x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ 0 & -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} ct^0 \\ x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

- x -軸方向の速度 $v = c \tanh \phi$ の特殊ローレンツ変換⁸⁴

$$\begin{pmatrix} ct' \\ x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cosh \phi & -\sinh \phi & 0 & 0 \\ -\sinh \phi & \cosh \phi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} ct \\ x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

テンソル

ある時空 P の物理量 $\mathcal{O}(P)$ が座標変換 $x \rightarrow x'$ (ある座標系で $\{x^\mu\}$ と指定される時空の点 $P(\{x^\mu\})$ が異なる座標系 $'$ 系では $P(\{x'^\mu\})$ と指定される。この関係より $x'^\mu = x'^\mu(\{x^\nu\})$ なる関数関係が定まる。)のもとでつぎの変換則に従うとき以下の各々の名前でよばれる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial x'^{\mu'}}{\partial x^\nu} &\equiv x'^{\mu'}_{,\nu} = \Omega^{\mu'}_{\nu} \\ \frac{\partial x^\nu}{\partial x'^{\mu'}} &\equiv x^\nu_{,\mu'} = \Omega_{\mu'}^{\nu} \\ x'^{\mu'}_{,\nu} x'^{\nu}_{,\kappa'} &= \frac{\partial x'^{\mu'}}{\partial x^\nu} \frac{\partial x^\nu}{\partial x'^{\kappa'}} = \delta^{\mu'}_{\kappa'} \\ x^\mu_{,\nu'} x^{\nu'}_{,\kappa} &= \frac{\partial x^\mu}{\partial x'^{\nu'}} \frac{\partial x'^{\nu'}}{\partial x^\kappa} = \delta^\mu_\kappa \end{aligned}$$

- スカラー

$$T' = T$$

⁸⁴これは $x = 0$ として

$$\begin{aligned} t' &= t \cosh \phi, & x' &= -ct \sinh \phi \\ \frac{x'}{t'} &= -c \tanh \phi \end{aligned}$$

これは x' -系が速度 $-c \tanh \phi$ で x -系に対して等速度運動していることを意味する。

- 反変ベクトル

$$T'^{\mu'} = \frac{\partial x'^{\mu'}}{\partial x^\nu} T^\nu = x'^{\mu'}_{,\nu} T^\nu = \Omega^{\mu'}_{\nu} T^\nu$$

- 共変ベクトル

$$T'_{\mu} = \frac{\partial x^\nu}{\partial x'^{\mu}} T_\nu = \Omega_{\mu}^{\nu} T_\nu$$

- 反変 1 階、共変 2 階のテンソル (例)

$$T'^{\mu_1}_{\kappa_1 \kappa_2} = \frac{\partial x'^{\mu_1}}{\partial x^{\nu_1}} \frac{\partial x^{\rho_1}}{\partial x'^{\kappa_1}} \frac{\partial x^{\rho_2}}{\partial x'^{\kappa_2}} T^{\nu_1}_{\rho_1 \rho_2} = \Omega^{\mu_1}_{\nu_1} \Omega_{\kappa_1}^{\rho_1} \Omega_{\kappa_2}^{\rho_2} T'^{\nu_1}_{\rho_1 \rho_2}$$

- 例えば 反変ベクトルと共変ベクトルの縮約 $A^\mu B_\mu$ はスカラーである。⁸⁵
- 逆に反変ベクトルとの縮約がスカラーとなるものは共変ベクトルであることも示せる。
- $g_{\mu\nu}$ は 2 階の共変テンソルである。⁸⁶

4.2 自由粒子の作用

このとき作用積分として次のものをとろう。

$$\begin{aligned} S &= -mc \int_a^b ds = \int_{t_a}^{t_b} L dt \\ ds^2 &= g_{\mu\nu} dx^\mu dx^\nu \\ L &= -mc \sqrt{g_{\mu\nu} \frac{dx^\mu}{dt} \frac{dx^\nu}{dt}} = -mc^2 \sqrt{1 - \frac{\vec{v}^2}{c^2}}, \quad \vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt} = \dot{\vec{r}} \end{aligned}$$

85

$$A'^{\mu} B'_{\mu} = \Omega^{\mu}_{\nu} A^{\nu} \Omega_{\mu}^{\kappa} B_{\kappa} = \Omega^{\mu}_{\nu} \Omega_{\mu}^{\kappa} A^{\nu} B_{\kappa} = g^{\mu\rho} \Omega_{\rho\nu} g_{\mu\eta} \Omega^{\eta\kappa} A^{\nu} B_{\kappa} = \Omega_{\rho\nu} \Omega^{\rho\kappa} A^{\nu} B_{\kappa} = A^{\nu} B_{\nu}$$

86

$$\begin{aligned} ds'^2 &= g'_{\mu\nu} dx'^{\mu} dx'^{\nu} = g'_{\mu\nu} \frac{\partial x'^{\mu}}{\partial x^{\rho}} dx^{\rho} \frac{\partial x'^{\nu}}{\partial x^{\kappa}} dx^{\kappa} \\ ds^2 &= g_{\rho\kappa} dx^{\rho} dx^{\kappa} \end{aligned}$$

より $ds = ds'$ から

$$\begin{aligned} g'_{\mu\nu} \frac{\partial x'^{\mu}}{\partial x^{\rho}} \frac{\partial x'^{\nu}}{\partial x^{\kappa}} &= g_{\rho\kappa} \\ g'_{\mu\nu} &= \frac{\partial x^{\rho}}{\partial x'^{\mu}} \frac{\partial x^{\kappa}}{\partial x'^{\nu}} g_{\rho\kappa} \end{aligned}$$

ローレンツ変換 $x'^{\mu} = \Omega^{\mu}_{\nu} x^{\nu}$ で ($g' = g$) で線素は不変 $ds = ds'$ であり、これはすなわち作用をローレンツ不変な形にあたえることができたことを意味する。

非相対論極限では

$$L \rightarrow -mc^2(1 - \frac{1}{2}\frac{v^2}{c^2}) = -mc^2 + \frac{1}{2}mv^2$$

と定数を除いて運動エネルギーを確かに与える。

運動量は

$$\begin{aligned}\vec{p} &= \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{r}}} = \frac{\partial L}{\partial \vec{v}} = \frac{m\vec{v}}{\sqrt{1 - \frac{\vec{v}^2}{c^2}}} \equiv M\vec{v} \\ M &= \frac{m}{\sqrt{1 - \frac{\vec{v}^2}{c^2}}}\end{aligned}$$

となり M を相対質量とよぼう。さらにハミルトニアン H すなわちエネルギー E は

$$\begin{aligned}H &= E = \vec{p} \cdot \dot{\vec{r}} - L = \vec{p} \cdot \vec{v} - L \\ &= \frac{mv^2}{\sqrt{1 - \frac{\vec{v}^2}{c^2}}} + mc^2 \sqrt{1 - \frac{\vec{v}^2}{c^2}} = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{\vec{v}^2}{c^2}}} = Mc^2\end{aligned}$$

とあたえられ非相対論極限で

$$E \rightarrow mc^2(1 + \frac{1}{2}\frac{v^2}{c^2}) = mc^2 + \frac{1}{2}mv^2$$

となり、静止エネルギー mc^2 が自然にあらわれる。またエネルギーと運動量の間に次の関係が導かれる。⁸⁷

$$\begin{aligned}c\vec{p} &= \frac{\vec{v}}{c}E \\ H &= E = c\sqrt{p^2 + m^2c^2}\end{aligned}$$

87

$$\vec{p} = \vec{v} \frac{E}{c^2}$$

を使ってエネルギーの式から v を消去すると

$$\begin{aligned}E^2(1 - \frac{v^2}{c^2}) &= m^2c^4 \\ E^2(1 - c^2 \frac{p^2}{E^2}) &= m^2c^4 \\ E^2 &= m^2c^4 + c^2p^2\end{aligned}$$

特に超相対論的 $v \approx c$ な時⁸⁸ $E \approx cp$ 特に光に対しては

$$E = cp$$

となる。

正準方程式は⁸⁹

$$\begin{aligned}\dot{\vec{r}} &= \vec{v} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}} = \frac{c^2 \vec{p}}{E} \\ \dot{\vec{p}} &= -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}} = 0\end{aligned}$$

第一式より $\vec{p} = \frac{E\vec{v}}{c^2} = M\vec{v}$ 第2式へこれを代入して

$$\dot{\vec{p}} = \frac{d(M\vec{v})}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{m\vec{v}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = 0$$

これが運動方程式となる。

よりローレンツ不変性をあきらかな形で議論すれば変分原理より曲線のパラメーター τ 微分を ' で書いて作用を一般のパラメーター τ で書き直し一般のパラメーターに対するラグランジアンをまた L と書き ($S = \int_{\tau_a}^{\tau_b} L d\tau$)⁹⁰

$$\frac{\delta L}{\delta x^\mu} = \frac{\partial L}{\partial x^\mu} - \frac{d}{d\tau} \frac{\partial L}{\partial x^{\mu'}} = -mc \frac{d}{d\tau} \left(\frac{g_{\mu\nu} x^{\nu'}}{\sqrt{g_{\rho\kappa} x^{\rho'} x^{\kappa'}}} \right) = 0$$

88

$$\begin{aligned}\frac{p^2}{E} &\approx \frac{m}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{E}{c^2} \\ E &\approx cp\end{aligned}$$

89

$$\dot{\vec{r}} = \vec{v} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}} = c \frac{2\vec{p}}{2\sqrt{p^2 + m^2 c^2}} = \frac{c^2 \vec{p}}{E}$$

90

$$\begin{aligned}L &= -mc \sqrt{g_{\mu\nu} \frac{dx^\mu}{d\tau} \frac{dx^\nu}{d\tau}} = -mc \sqrt{g_{\mu\nu} x^{\mu'} x^{\nu'}} \\ \frac{\delta L}{\delta x^\mu} &= \frac{\partial L}{\partial x^\mu} - \frac{d}{d\tau} \frac{\partial L}{\partial x^{\mu'}} = -mc \frac{d}{d\tau} \left(\frac{g_{\mu\nu} x^{\nu'}}{\sqrt{\quad}} \right) = 0\end{aligned}$$

ここでパラメター τ を $ds = cd\tau, (x^{\mu'}x_{\mu'} = c^2)$ (固有時と呼ぶ。) ととれば^{91 92}

$$\frac{d^2 x^\kappa}{d\tau^2} = 0$$

これをもって自由粒子と考える。また $\tau = t$ とすれば $\mu = 0$ 成分の関係式は⁹³

$$\frac{d}{dt} \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{dE}{dt} = 0$$

とエネルギーが保存することを意味し、 $\mu = i = 1, 2, 3$ から運動量の保存⁹⁴

$$\frac{d}{dt} \frac{mc\vec{r}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \vec{0}$$

⁹¹ ここでパラメター τ を $ds = cd\tau, (x^{\mu'}x_{\mu'} = c^2)$ ととれば

$$\begin{aligned} s &= \int_{s_a}^s ds = \int_{\tau_a}^{\tau} \sqrt{g_{\mu\nu}} \frac{dx^\mu}{d\tau} \frac{dx^\nu}{d\tau} d\tau = \int_{\tau_a}^{\tau} \sqrt{x^{\mu'}x_{\nu'}} d\tau \\ ds &= \sqrt{x^{\mu'}x_{\nu'}} d\tau = cd\tau \\ x^{\mu'}x_{\nu'} &= c^2 \end{aligned}$$

⁹²

$$g^{\kappa\mu} \frac{\delta L}{\delta x^\mu} = -mcg^{\kappa\mu} \frac{d}{d\tau} g_{\mu\nu} x^{\nu'} = -mc\delta^\kappa_\nu \frac{d^2 x^\nu}{d\tau^2} = -mc \frac{d^2 x^\kappa}{d\tau^2} = 0$$

⁹³

$$\frac{d}{dt} \frac{c}{c\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = 0$$

⁹⁴

$$\frac{d}{dt} \frac{-\dot{x}^\mu}{c\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = 0$$

が出る。後述のように4元運動量を $p_\mu = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}^\mu}$ ⁹⁵

$$\begin{aligned} p_0 &= -Mc = -\frac{E}{c} \\ p_i &= p_{x,y,z} = \left(\frac{m\dot{\vec{r}}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \right)_i \end{aligned}$$

とすると、これはローレンツ変換に関して共変ベクトルとなる。

4.3 電磁場中の粒子の運動 (ラグランジェ形式)

このとき作用積分として次のものをとろう。

$$\begin{aligned} S &= S_0 + S_{el} \\ S_0 &= -mc \int_a^b ds = -mc \int_{\tau_a}^{\tau_b} d\tau \sqrt{g_{\mu\nu} \dot{x}^\mu \dot{x}^\nu} = \int_{t_a}^{t_b} dt L_0 \\ L_0 &= -mc \sqrt{g_{\mu\nu} \dot{x}^\mu \dot{x}^\nu} \\ S_{el} &= -e \int A_\mu dx^\mu = -e \int_{\tau_a}^{\tau_b} A_\kappa \dot{x}^\kappa d\tau = \int_{t_a}^{t_b} dt L_{el} \\ L_{el} &= -e A_\mu \frac{dx^\mu}{dt} = -e\phi + e\dot{\vec{r}} \cdot \vec{A} \end{aligned}$$

ここで4元ベクトルポテンシャルは

$$\begin{aligned} A_0 &= A^0 = \frac{1}{c}\phi \\ A_i &= -A^i, \quad A^1 = A_x, A^2 = A_y, A^3 = A_z \end{aligned}$$

$\dot{x}^\mu = \frac{dx^\mu}{dt}$ は4元速度である。

なおこの作用のローレンツ不変性は A_μ が共変ベクトルであることから従う。また、この A_μ の共変性は Maxwell の方程式および電荷の保存則より観測事実として従う。⁹⁶

95

$$\begin{aligned} p_\mu &= -mc \frac{g_{\mu\nu} \dot{x}^\nu}{\sqrt{g_{\mu\nu} \dot{x}^\mu \dot{x}^\nu}} \\ p_0 &= -mc \frac{c}{c\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = -Mc = -\frac{E}{c} \\ p_i &= p_{x,y,z} = -mc \frac{-\dot{x}^i}{c\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \left(\frac{m\dot{\vec{r}}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \right)_i \end{aligned}$$

⁹⁶ この A_μ の共変性は Maxwell の方程式および電荷の保存則より観測事実として従う。

詳しくは後述の議論から Maxwell の方程式は $\vec{B} = \text{div } \vec{A}$, $\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \vec{\nabla} \phi$ として次の2式に等価である。

$$\begin{aligned}\square \vec{A} &= \Delta \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = \vec{\nabla}(\text{div } \vec{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \phi}{\partial t}) - \mu_0 \vec{j} \\ \Delta \phi &= -\frac{\partial}{\partial t} \text{div } \vec{A} - \frac{\rho}{\epsilon_0}\end{aligned}$$

これはローレンツ条件 (ゲージ) といわれる条件

$$\text{div } \vec{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial A^\mu}{\partial x^\mu} = \partial_\mu A^\mu = 0$$

のもとで

$$\begin{aligned}\square \vec{A} &= -\mu_0 \vec{j} \\ \square \phi &= -c^2 \mu_0 \rho\end{aligned}$$

となる。ここで4元カレント j^μ を

$$j_0 = c\rho, \quad j^1 = j_x, \quad j^2 = j_y, \quad j^3 = j_z$$

と定義すれば Maxwell の方程式は

$$\square A^\mu = -\mu_0 j^\mu$$

となる。

一方電荷の保存則

$$0 = \text{div } \vec{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = \partial_\mu j^\mu$$

は (実験的に) ローレンツ不変であるから j^μ は反変ベクトルであり、従って A^μ も反変ベクトルとなる。なおローレンツ条件 $\partial_\mu A^\mu = 0$ はスカラーに対する関係式となりローレンツ変換に対して不変であり

$$\square \partial_\mu A^\mu = -\mu_0 \partial_\mu j^\mu = 0$$

と場の方程式と両立する。

またゲージ変換

$$\begin{aligned}\vec{A} &\rightarrow \vec{\bar{A}} = \vec{A} + \vec{\nabla} \chi \\ \phi &\rightarrow \bar{\phi} = \phi - \frac{\partial \chi}{\partial t}\end{aligned}$$

は

$$A_\mu \rightarrow \bar{A}_\mu = A_\mu + \partial_\mu \chi$$

と書ける。

つぎに $\vec{E}$, $\vec{B}$ を4元形式で書こう。そこで2階の共変テンソルを

$$f_{\mu\nu} \equiv \partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu = -f_{\nu\mu}$$

この作用に変分原理を適用して運動方程式は⁹⁷ パラメターを固有時にとってロー

とすると

$$\begin{aligned}
 f_{01} &= \partial_0 A_1 - \partial_1 A_0 = -\frac{1}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t} - \frac{1}{c} \frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{1}{c} E_x \\
 f_{02} &= \frac{1}{c} E_y \\
 f_{03} &= \frac{1}{c} E_z \\
 f_{12} &= \partial_1 A_2 - \partial_2 A_1 = -\frac{\partial A_y}{\partial x} + \frac{\partial A_x}{\partial y} = -B_z \\
 f_{13} &= \partial_1 A_3 - \partial_3 A_1 = -\frac{\partial A_z}{\partial x} + \frac{\partial A_x}{\partial z} = B_y \\
 f_{23} &= \partial_2 A_3 - \partial_3 A_2 = -\frac{\partial A_z}{\partial y} + \frac{\partial A_y}{\partial z} = -B_x
 \end{aligned}$$

まとめて

$$f_{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{E_x}{c} & \frac{E_y}{c} & \frac{E_z}{c} \\ -\frac{E_x}{c} & 0 & -B_z & B_y \\ -\frac{E_y}{c} & B_z & 0 & -B_x \\ -\frac{E_z}{c} & -B_y & B_x & 0 \end{pmatrix}$$

確かにこれらはゲージ変換で不変である。

$$\begin{aligned}
 \bar{f}_{\mu\nu} &= \partial_\mu \bar{A}_\nu - \partial_\nu \bar{A}_\mu \\
 &= \partial_\mu (A_\nu + \partial_\nu \chi) - \partial_\nu (A_\mu + \partial_\mu \chi) = f_{\mu\nu}
 \end{aligned}$$

97

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta L_0}{\delta x^\mu} &= mc \frac{d}{d\tau} \left(\frac{g_{\mu\nu} x^{\nu'}}{\sqrt{g_{\alpha\beta} x^{\alpha'} x^{\beta'}}} \right) \\
 \frac{\delta L_{el}}{\delta x^\mu} &= -e \left(\partial_\mu (A_\kappa x^{\kappa'}) - \frac{dA_\mu}{d\tau} \right) \\
 &= -e \left(\partial_\mu (A_\kappa x^{\kappa'}) - x^{\nu'} \partial_\nu A_\mu \right) \\
 &= -e (x^{\kappa'} \partial_\mu A_\kappa - x^{\nu'} \partial_\nu A_\mu) \\
 &= -e (\partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu) x^{\nu'} = -f_{\mu\nu} x^{\nu'} = f_{\nu\mu} x^{\nu'}
 \end{aligned}$$

よりパラメターを固有時にとって

$$\begin{aligned}
 mg_{\mu\nu} \frac{d^2 x^\nu}{d\tau^2} + e \frac{dx^\nu}{d\tau} f_{\nu\mu} &= 0 \\
 mg^{\rho\mu} g_{\mu\nu} \frac{d^2 x^\nu}{d\tau^2} &= -e g^{\rho\mu} \frac{dx^\nu}{d\tau} f_{\nu\mu} \\
 m \frac{d^2 x^\rho}{d\tau^2} &= -e \frac{dx^\nu}{d\tau} f_\nu{}^\rho = -e \frac{dx_\nu}{d\tau} f^{\nu\rho}
 \end{aligned}$$

レンツ不変な形では

$$m \frac{d^2 x^\rho}{d\tau^2} = -e \frac{dx_\nu}{d\tau} f^{\nu\rho}$$

$$f_{\mu\nu} = \partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu = \begin{pmatrix} 0 & \frac{E_x}{c} & \frac{E_y}{c} & \frac{E_z}{c} \\ -\frac{E_x}{c} & 0 & -B_z & B_y \\ -\frac{E_y}{c} & B_z & 0 & -B_x \\ -\frac{E_z}{c} & 0 & B_x & 0 \end{pmatrix}$$

これを

$$m \frac{d^2 x^\rho}{d\tau^2} = F^\rho$$

$$F^\rho = -e \frac{dx_\nu}{d\tau} f^{\nu\rho}$$

と書いて F^ρ を4元力と呼ぶ。この運動方程式は4つすべてが独立ではなくその間に1つの線形関係⁹⁸

$$u_\mu F^\mu = 0$$

$$u_\mu = \frac{dx_\mu}{d\tau}$$

が存在する。ここで u^μ は4元速度であり

$$u^\mu u_\mu = c^2$$

$$u^\mu = (c \frac{dt}{d\tau}, \vec{v} \frac{dt}{d\tau})$$

$\tau = t$ とすれば

$$m \frac{d}{dt} \frac{g_{\mu\nu} \dot{x}^\nu}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = e \dot{x}^\kappa f_{\mu\kappa}$$

$$\frac{d\pi_\mu}{dt} = e \dot{x}^\kappa f_{\mu\kappa}, \quad (\pi_\mu \text{ は一般のパラメータ } \tau \text{ として時間 } t \text{ をとる、つまり } \tau = t \text{ としたときに使おう})$$

$$\pi_\mu = m \frac{g_{\mu\nu} \dot{x}^\nu}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = M g_{\mu\nu} \dot{x}^\nu = M \dot{x}_\mu$$

$$\pi_\mu \pi^\mu = \frac{m^2 \dot{x}_\mu \dot{x}^\mu}{1 - \frac{v^2}{c^2}} = \frac{m^2 (c^2 - v^2)}{1 - \frac{v^2}{c^2}} = m^2 c^2$$

$$\frac{dx_\mu}{d\tau} F^\mu = -e \frac{dx_\mu}{d\tau} \frac{dx_\kappa}{d\tau} f^{\kappa\mu} = 0 \quad f^{\kappa\mu} \text{ の反対称性}$$

である。⁹⁹

またこの運動方程式は時間 t を使えば次のようにかける。¹⁰⁰

$$\begin{aligned}\frac{d\pi_\mu}{dt} &= e\dot{x}^\kappa f_{\mu\kappa} \\ \pi_\mu &= m \frac{g_{\mu\nu}\dot{x}^\nu}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} = M\dot{x}_\mu = mu_\mu \\ \pi_\mu\pi^\mu &= m^2c^2\end{aligned}$$

これを各成分で書けば¹⁰¹

⁹⁹ これを書き直せば

$$\begin{aligned}u^0 &= c \frac{dt}{d\tau} \\ u^i &= \frac{dx^i}{d\tau}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\sqrt{\left(\frac{dt}{d\tau}\right)^2 - \frac{1}{c^2}\left(\frac{d\vec{r}}{d\tau}\right)^2} &= 1 \\ dt\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}} &= d\tau \\ M\dot{x}^\mu &= \frac{m}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\dot{x}^\mu = \frac{m}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\frac{dx^\mu}{dt} = m\frac{dx^\mu}{d\tau} = mu^\mu\end{aligned}$$

¹⁰⁰

$$\begin{aligned}\pi_\mu\pi^\mu &= M^2c^2 - \vec{\pi}^2 = m^2c^2 \\ \vec{\pi} &= M\vec{v} = (\pi^1, \pi^2, \pi^3) = (-\pi_1, -\pi_2, -\pi_3)\end{aligned}$$

¹⁰¹

$$\begin{aligned}\pi_0 &= \frac{mc \cdot 1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} = Mc \\ \pi_1 &= \frac{-m\dot{x}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} = -M\dot{x} = -\pi^1 = -\pi_x \\ \pi_2 &= -M\dot{y} - \pi^2 = -\pi_y, \quad \pi_3 = -M\dot{z} = -\pi^3 = -\pi_z\end{aligned}$$

第0成分より

$$\begin{aligned}\frac{d\pi_0}{dt} &= c \frac{dM}{dt} = e\dot{x}^\kappa f_{0\kappa} = \frac{e}{c}(\dot{x}E_x + \dot{y}E_y + \dot{z}E_z) \\ \frac{d(Mc^2)}{dt} &= e\vec{v} \cdot \vec{E}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(Mc^2)}{dt} &= e\vec{v} \cdot \vec{E} \\
\frac{d\vec{\pi}}{dt} &= e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \\
M^2c^2 - \vec{\pi}^2 &= m^2c^2
\end{aligned}$$

ここで

$$\begin{aligned}
M &= \frac{m}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \\
\vec{\pi} &= M\vec{v} = (\pi^1, \pi^2, \pi^3) = (-\pi_1, -\pi_2, -\pi_3) \\
\vec{v} &= \dot{\vec{r}}
\end{aligned}$$

さらに次式が確認できるから

$$\vec{v} \cdot \frac{d\pi}{dt} = e\vec{E} \cdot \vec{v} = \frac{dMc^2}{dt}$$

運動方程式としては $\frac{d\vec{\pi}}{dt} = e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$ のみが独立である。¹⁰²

第1成分より

$$\begin{aligned}
\frac{d\pi_1}{dt} &= -\frac{d(M\dot{x})}{dt} = e\dot{x}\kappa f_{1\kappa} = e\left(-\frac{c}{c}E_x - \dot{y}B_z + \dot{z}B_y\right) \\
\frac{d\pi_x}{dt} &= e(\vec{E} + \dot{\vec{r}} \times \vec{B})_x \\
\text{同様に} \quad \frac{d\pi_y}{dt} &= e(\vec{E} + \dot{\vec{r}} \times \vec{B})_y, \quad \frac{d\pi_z}{dt} = e(\vec{E} + \dot{\vec{r}} \times \vec{B})_z
\end{aligned}$$

102

$$\begin{aligned}
\vec{v} \cdot \frac{d\vec{\pi}}{dt} &= e\vec{E} \cdot \vec{v} \\
&= \frac{dM}{dt} \vec{v}^2 + M\vec{v} \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} \\
&= \frac{dM}{dt} v^2 + \frac{1}{2}M \frac{dv^2}{dt} \\
&= m \frac{\frac{d}{dt} \frac{v^2}{c^2}}{2(1 - \frac{v^2}{c^2})^{3/2}} v^2 + \frac{1}{2}M \frac{dv^2}{dt} \\
&= m \frac{v^2 + (1 - \frac{v^2}{c^2})c^2}{2(1 - \frac{v^2}{c^2})^{3/2}} \frac{d}{dt} \frac{v^2}{c^2} = \frac{m}{2(1 - \frac{v^2}{c^2})^{3/2}} \frac{dv^2}{dt} = \frac{dMc^2}{dt} \\
\vec{v} \cdot \frac{d\pi}{dt} &= e\vec{E} \cdot \vec{v} = \frac{dMc^2}{dt}
\end{aligned}$$

4.4 電磁場中の粒子の運動 (ハミルトン形式)

上記の議論をハミルトニアン形式で行おう。まず正準運動量を次のように定義する。 $(\tau = t)$ ¹⁰³

$$\begin{aligned} p_\mu &= \frac{\partial L}{\partial \dot{x}^\mu} \\ &= -\frac{m\dot{x}_\mu}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - eA_\mu = -M\dot{x}_\mu - eA_\mu \end{aligned}$$

各成分で書けば

$$\begin{aligned} p_0 &= -Mc - \frac{e}{c}\phi \\ p_1 &= M\dot{x} + eA_x \equiv p_x \\ p_2 &= M\dot{y} + eA_y \equiv p_y \\ p_3 &= M\dot{z} + eA_z \equiv p_z \end{aligned}$$

$$\vec{p} = \vec{\pi} + e\vec{A}$$

103

$$\begin{aligned} p_\mu &= \frac{\partial L}{\partial \dot{x}^\mu} \\ &= -mc \frac{g_{\mu\nu} \dot{x}^\nu}{\sqrt{g_{\mu\nu} \dot{x}^\mu \dot{x}^\nu}} - eA_\mu \\ &= -\frac{m\dot{x}_\mu}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - eA_\mu = -M\dot{x}_\mu - eA_\mu \\ &= -\pi_\mu - eA_\mu \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p_0 &= -Mc - eA_0 = -Mc - \frac{e}{c}\phi \\ p_1 &= -M\dot{x}_1 - eA_1 = +M\dot{x} + eA_x \\ p_2 &= -M\dot{x}_2 - eA_2 = +M\dot{y} + eA_y \\ p_3 &= -M\dot{x}_3 - eA_3 = +M\dot{z} + eA_z \end{aligned}$$

ハミルトニアン H は次のように定義される。^{104 105}

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\mu=1,2,3} p_{\mu} \dot{x}^{\mu} - L \\ &= c\sqrt{\vec{\pi}^2 + m^2 c^2} + e\phi \\ &= c\sqrt{(\vec{p} - e\vec{A})^2 + m^2 c^2} + e\phi \end{aligned}$$

104

$$\begin{aligned} \vec{\pi} &= M\vec{v} = \vec{p} - e\vec{A} \\ M^2 c^2 &= \vec{\pi}^2 + m^2 c^2 \end{aligned}$$

より

$$Mc = \sqrt{\vec{\pi}^2 + m^2 c^2}$$

またはより具体的に

$$\begin{aligned} (\vec{p} - e\vec{A})^2 &= M^2 v^2 \\ (\vec{p} - e\vec{A})^2 + m^2 c^2 &= \frac{m^2 v^2}{1 - \frac{v^2}{c^2}} + m^2 c^2 = m^2 \frac{v^2 + c^2(1 - \frac{v^2}{c^2})}{1 - \frac{v^2}{c^2}} \\ &= m^2 \frac{c^2}{1 - \frac{v^2}{c^2}} \\ \sqrt{(\vec{p} - e\vec{A})^2 + m^2 c^2} &= \frac{mc}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = Mc \end{aligned}$$

よって

$$Mc^2 = c\sqrt{(\vec{p} - e\vec{A})^2 + m^2 c^2}$$

105

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\mu=1,2,3} p_{\mu} \dot{x}^{\mu} - L \\ &= \sum_{\mu=0,1,2,3} p_{\mu} \dot{x}^{\mu} - p_0 \dot{x}^0 - L \\ &= -p_0 \dot{x}^0 + p_{\mu} \dot{x}^{\mu} - L \\ &= -p_0 \dot{x}^0 - M \dot{x}_{\mu} \dot{x}^{\mu} - e A_{\mu} \dot{x}^{\mu} - (-mc^2 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} - e A_{\mu} \dot{x}^{\mu}) \\ &= -p_0 \dot{x}^0 - M(c^2 - v^2) + mc^2 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \\ &= -p_0 \dot{x}^0 = Mc^2 + e\phi \\ &= c\sqrt{\vec{\pi}^2 + m^2 c^2} + e\phi \\ &= c\sqrt{(\vec{p} - e\vec{A})^2 + m^2 c^2} + e\phi \end{aligned}$$

なお非相対論的極限 $\frac{(\vec{p}-e\vec{A})^2}{2m} \ll mc^2$ では¹⁰⁶

$$H \approx mc^2 + \frac{(\vec{p}-e\vec{A})^2}{2m} + e\phi$$

議論を続けて正準方程式より¹⁰⁷

$$\begin{aligned}\vec{v} &\equiv \dot{\vec{r}} = \frac{\vec{\pi}}{M} \\ \dot{\vec{p}} &= e\vec{\nabla}(\vec{A} \cdot \vec{v} - \phi)\end{aligned}$$

106

$$\begin{aligned}H &= mc^2 \sqrt{1 + \frac{1}{m^2 c^2} (\vec{p} - e\vec{A})^2} + e\phi \\ &\approx mc^2 \left(1 + \frac{1}{2} (\vec{p} - e\vec{A})^2\right) + e\phi = mc^2 + \frac{(\vec{p} - e\vec{A})^2}{2m} + e\phi\end{aligned}$$

¹⁰⁷ 正準方程式は

$$\begin{aligned}\dot{\vec{r}} &= \frac{\partial H}{\partial \vec{p}} \\ \dot{\vec{p}} &= -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}}\end{aligned}$$

であり、第1式より $Mc = \sqrt{\vec{\pi}^2 + m^2 c^2}$, $\vec{\pi} = \vec{p} - e\vec{A} = M\vec{v}$ に注意して

$$\begin{aligned}\vec{v} &\equiv \dot{\vec{r}} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}} \\ &= \frac{\vec{\pi}}{\sqrt{\vec{\pi}^2 + m^2 c^2}} \\ &= \frac{\vec{\pi}}{M}\end{aligned}$$

また第2式より $\vec{\pi} = M\vec{v}$ から

$$\begin{aligned}\dot{\vec{p}} &= -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}} \\ &= c \frac{e\vec{\nabla}(\vec{\pi} \cdot \vec{A})}{\sqrt{\vec{\pi}^2 + m^2 c^2}} - e\vec{\nabla}\phi, \quad (\vec{\nabla} \text{は } \pi \text{ を微分しないものとする}) \\ &= e(\vec{\nabla}(\vec{A} \cdot \vec{v}) - \vec{\nabla}\phi), \quad (\vec{\nabla} \text{は } v \text{ を微分しないものとする : 通常の記法}) \\ &= e\vec{\nabla}(\vec{A} \cdot \vec{v} - \phi)\end{aligned}$$

ここで $\vec{p} = \vec{\pi} + e\vec{A}$ よりこの正準方程式は

$$\begin{aligned}
 \frac{d\vec{\pi}}{dt} &= e\vec{\nabla}(\vec{A} \cdot \vec{v} - \phi) - e\frac{d\vec{A}}{dt} \\
 &= e\vec{\nabla}(\vec{A} \cdot \vec{v} - \phi) - e\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - e(\vec{v} \cdot \vec{\nabla})\vec{A} \\
 &\quad (\vec{\nabla} \text{は } v \text{ を微分しないものとする : 通常の記法}) \\
 &= e\vec{E} + e(\vec{\nabla}(\vec{A} \cdot \vec{v}) - (\vec{v} \cdot \vec{\nabla})\vec{A}) \\
 &= e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})
 \end{aligned}$$

と前述の運動方程式を与える。非相対論的極限は自明であろう。¹⁰⁸

¹⁰⁸ v は $\vec{r}$ とは独立と考えているから $\vec{A} \times (\vec{B} \times \vec{C}) = (\vec{A} \cdot \vec{C})\vec{B} - (\vec{A} \cdot \vec{B})\vec{C} = \vec{B}(\vec{A} \cdot \vec{C}) - (\vec{A} \cdot \vec{B})\vec{C}$ より

$$\begin{aligned}
 \vec{v} \times \text{rot } \vec{A} &= \vec{v} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) \\
 &= \vec{\nabla}(\vec{v} \cdot \vec{A}) - (\vec{v} \cdot \vec{\nabla})\vec{A}
 \end{aligned}$$

または

$$\begin{aligned}
 (\vec{v} \times \text{rot } \vec{A})_i &= \epsilon_{ijk} v_j \epsilon_{klm} \partial_l A_m = (\delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}) v_j \partial_l A_m \\
 &= v_j \partial_i A_j - v_j \partial_j A_i
 \end{aligned}$$

5 ディラック方程式

5.1 ディラック方程式の導出

前節でもとめた相対論的ハミルトニアンに基づき量子化の手続きを進めよう。すなわち古典的ハミルトニアン

$$H_{cl} = c\sqrt{(\vec{p} - e\vec{A})^2 + m^2c^2} + e\phi$$

に対して置き換え $\vec{p} \rightarrow -i\hbar\vec{\nabla}$ を行い量子的なハミルトニアンを考えたい。しかしここで根号の扱いが困難であるから

$$H_{D,cl} = c\vec{\alpha} \cdot (\vec{p} - e\vec{A}) + \beta mc^2 + e\phi$$

とおき、形式的な等式

$$H_{cl} = H_{D,cl}$$

から根号を含まないハミルトニアン $H_{D,cl}$ を決定することを試みよう。具体的には

$$c^2 \left\{ (\vec{p} - e\vec{A})^2 + m^2c^2 \right\} = \left\{ c\vec{\alpha} \cdot (\vec{p} - e\vec{A}) + \beta mc^2 \right\}^2$$

を満たすように展開係数 $\vec{\alpha}, \beta$ を決めたい。そのためには

$$\begin{aligned} \alpha_x^2 = \alpha_y^2 = \alpha_z^2 = \beta^2 &= 1 \\ \{\alpha_i, \alpha_j\} &= \alpha_i\alpha_j + \alpha_j\alpha_i = 0, \quad i \neq j \\ \{\alpha_i, \beta\} &= \alpha_i\beta + \beta\alpha_i = 0 \end{aligned}$$

であれば良い。これを満たす $\vec{\alpha}, \beta$ は4次の行列であればよく、具体的にはディラックの表現と呼ばれる次のものが便利である。

$$\begin{aligned} \alpha_i &= \begin{pmatrix} \mathbf{O}_2 & \boldsymbol{\sigma}_i \\ \boldsymbol{\sigma}_i & \mathbf{O}_2 \end{pmatrix} \equiv \rho_1 \otimes \sigma_i \\ \beta &= \begin{pmatrix} \mathbf{I}_2 & \mathbf{O}_2 \\ \mathbf{O}_2 & -\mathbf{I}_2 \end{pmatrix} \equiv \rho_3 \otimes \mathbf{I}_2 \end{aligned}$$

ここで $\vec{\sigma}, \vec{\rho}$ は次のパウリ行列である。

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

これらは次の関係式をみたす。¹⁰⁹

$$\begin{aligned}
 \sigma_i \sigma_j &= i \epsilon_{ijk} \sigma_k, \quad (i \neq j) \\
 \sigma_i^2 &= \mathbf{I}_2 \\
 [\sigma_i, \sigma_j] &= 2i \epsilon_{ijk} \sigma_k \\
 \text{Tr } \sigma_x &= \text{Tr } \sigma_y = \text{Tr } \sigma_z = 0 \\
 \det \sigma_x &= \det \sigma_y = \det \sigma_z = -1 \\
 (\vec{\sigma} \cdot \vec{A})(\vec{\sigma} \cdot \vec{B}) &= (\vec{A} \cdot \vec{B}) \mathbf{I}_2 + i \vec{\sigma} \cdot (\vec{A} \times \vec{B})
 \end{aligned}$$

ここで記号 $\otimes$ は 2×2 行列の組から 4×4 行列を次のように構成する際に用いる (テンソル積)

$$\begin{aligned}
 (A \otimes B)_{ia,jb} &\equiv A_{ij} B_{ab} \\
 i, j &= 1, 2 \quad a, b = 1, 2 \\
 (i, a), (j, b) &= (1, 1), (1, 2), (2, 1), (2, 2)
 \end{aligned}$$

よってブロック行列の掛算を思い出せば次のようになる。

$$(A \otimes B)(C \otimes D) = (AC \otimes BD)$$

これは次の式から理解することもできる。

$$\begin{aligned}
 \{(A \otimes B)(C \otimes D)\}_{ia,jb} &= (A \otimes B)_{ia,kc} (C \otimes D)_{kc,jb} \\
 &= A_{ik} B_{ac} C_{kj} D_{cb} = (AC)_{ij} (BD)_{ab} \\
 &= (AC \otimes BD)_{ia,jb}
 \end{aligned}$$

また¹¹⁰

$$\begin{aligned}
 (\vec{\sigma} \cdot \vec{A})(\vec{\sigma} \cdot \vec{B}) &= \sigma_i A_i \sigma_j B_j = \frac{1}{2} \{ \sigma_i A_i \sigma_j B_j + \sigma_j A_j \sigma_i B_i \} \\
 &= \frac{1}{2} \left\{ \sum_{i=j} (\sigma_i \sigma_j A_i B_j + \sigma_j \sigma_i A_j B_i) + \sum_{i \neq j} (\sigma_i \sigma_j A_i B_j + \sigma_j \sigma_i A_j B_i) \right\} \\
 &= \frac{1}{2} \left\{ \sum_i 2 \sigma_i^2 A_i B_i + \sum_{i \neq j} \sigma_i \sigma_j (A_i B_j - A_j B_i) \right\} \\
 &= \vec{A} \cdot \vec{B} + i \frac{1}{2} \epsilon_{ijk} \sigma_k (A_i B_j - A_j B_i) \\
 &= \vec{A} \cdot \vec{B} + i \epsilon_{ijk} \sigma_k A_i B_j \\
 &= \vec{A} \cdot \vec{B} + i \vec{\sigma} \cdot \vec{A} \times \vec{B}
 \end{aligned}$$

¹¹⁰

$$\text{Tr } A \otimes B = \sum_{ia} (A \otimes B)_{ia,ia} = \sum_{ia} A_{ii} B_{aa} = \text{Tr } A \text{ Tr } B$$

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr} A \otimes B &= \mathrm{Tr} A \mathrm{Tr} B \\ [A \otimes I, B \otimes C] &= AB \otimes C - BA \otimes C = [A, B] \otimes C\end{aligned}$$

この $H_{D,cl}$ を用いて量子化 $\vec{p} \rightarrow -i\hbar\vec{\nabla}$ を行ったものがディラックハミルトニアン H_D であり、このときのシュレディンガー方程式はディラック方程式と呼ばれ次のようになる。

$$\begin{aligned}H_D &= c\vec{\alpha} \cdot \left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - e\vec{A}\right) + \beta mc^2 + e\phi \\ i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) &= H_D\Psi(\vec{r},t)\end{aligned}$$

ここで次のディラック行列 γ_μ , $\mu = 0, 1, 2, 3$ を導入しディラック方程式を書き直そう。¹¹¹

$$\begin{aligned}\gamma^\mu &= (\gamma^0, \vec{\gamma}) \\ \gamma^0 &= \beta \\ \vec{\gamma} &= (\gamma_x, \gamma_y, \gamma_z) = \beta\vec{\alpha} = (\gamma^1, \gamma^2, \gamma^3) \\ \{\gamma^\mu, \gamma^\nu\} &= 2g^{\mu\nu}\end{aligned}$$

$\vec{\alpha}, \beta$ のエルミート性は

$$\begin{aligned}\gamma^{0\dagger} &= \gamma^0 \\ \gamma^{i\dagger} &= -\gamma^i\end{aligned}$$

とかけるがこれはまとめて

$$\gamma^{\mu\dagger} = \gamma^0\gamma^\mu\gamma^0$$

と表現できる。

111

$$\gamma_1\gamma_1 = \beta\alpha_x\beta\alpha_x = -\beta\beta\alpha_x\alpha_x = -I$$

など

これからディラック方程式は¹¹²

$$\begin{aligned}\left\{i\hbar\gamma^\mu(\partial_\mu + i\frac{e}{\hbar}A_\mu) - mc\right\}\Psi &= 0 \\ (i\hbar\gamma^\mu D_\mu - mc)\Psi &= 0 \\ D_\mu &= \partial_\mu + i\frac{e}{\hbar}A_\mu\end{aligned}$$

とかける。ここで波動関数は4成分であることに注意しよう。

なお $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = H_D\Psi$ は

$$\begin{aligned}H_D &= \gamma^0(-i\hbar c\vec{\gamma} \cdot \vec{\nabla} + mc^2) \\ i\hbar c\partial_0\Psi &= H_D\Psi\end{aligned}$$

5.2 ディラック方程式の対称性

カレントの保存

ディラック方程式とそのエルミート共役を考えると¹¹³

$$\begin{aligned}\rho &= \Psi^\dagger\Psi \\ \vec{j} &= c\Psi^\dagger\vec{\alpha}\Psi\end{aligned}$$

112

$$\begin{aligned}\left\{i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - c\vec{\alpha} \cdot \left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - e\vec{A}\right) - \beta mc^2 - e\phi\right\}\Psi &= 0 \\ \frac{\gamma^0}{c} \times \\ \left\{\gamma^0\left(i\hbar\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} - e\frac{1}{c}\phi\right) - \vec{\gamma} \cdot (-i\hbar\vec{\nabla} - e\vec{A}) - mc\right\}\Psi &= 0 \\ \left\{i\hbar\gamma^0\left(\frac{\partial}{\partial(ct)} + ie\frac{1}{ch}\phi\right) + i\hbar\vec{\gamma} \cdot \left(\vec{\nabla} - i\frac{e}{\hbar}\vec{A}\right) - mc\right\}\Psi &= 0 \\ \left\{i\hbar\gamma^\mu(\partial_\mu + i\frac{e}{\hbar}A_\mu) - mc\right\}\Psi &= 0 \\ (i\hbar\gamma^\mu D_\mu - mc)\Psi &= 0 \\ D_\mu &= \partial_\mu + i\frac{e}{\hbar}A_\mu\end{aligned}$$

¹¹³ディラック方程式

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = c(-i\hbar\partial_i - eA_i)\alpha_i\Psi + (\beta mc^2 + e\phi)\Psi$$

のエルミート共役より

$$-i\hbar\frac{\partial\Psi^\dagger}{\partial t} = c(i\hbar\partial_i - eA_i)\Psi^\dagger\alpha_i + \Psi^\dagger(\beta mc^2 + e\phi)$$

として連続の方程式

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j} = 0$$

が成立する。

共変形式では $\bar{\Psi} = \Psi^\dagger \gamma^0$ としてカレントの保存則として次の関係が得られる。

114115

$$\begin{aligned}\partial_\mu j^\mu &= 0 \\ j^\mu &= \bar{\Psi} \gamma^\mu \Psi\end{aligned}$$

よって

$$\begin{aligned}i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(\Psi^\dagger \Psi) &= i\hbar(\dot{\Psi}^\dagger \Psi + \Psi^\dagger \dot{\Psi}) \\ &= -i\hbar \left\{ (\partial_i \Psi^\dagger \alpha_i) \Psi + \Psi^\dagger \alpha_i (\partial_i \Psi) \right\} \\ &= -i\hbar \partial_i (\Psi^\dagger \alpha_i \Psi)\end{aligned}$$

よって

$$\begin{aligned}\rho &= \Psi^\dagger \Psi \\ \vec{j} &= c \Psi^\dagger \vec{\alpha} \Psi\end{aligned}$$

として

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j} = 0$$

114

$$i\hbar \gamma^\mu (\partial_\mu \Psi) - e \gamma^\mu A_\mu \Psi - mc \Psi = 0$$

エルミート共役より

$$-i\hbar (\partial_\mu \Psi^\dagger) \gamma^{\mu\dagger} - e \Psi^\dagger \gamma^{\mu\dagger} A_\mu - mc \Psi^\dagger = 0$$

$\bar{\Psi} = \Psi^\dagger \gamma^0$ として

$$-i\hbar (\partial_\mu \bar{\Psi}) \gamma^\mu - e \bar{\Psi} \gamma^\mu A_\mu - mc \bar{\Psi} = 0$$

よってカレントの保存則として次の関係が得られる。

$$\begin{aligned}\partial_\mu j^\mu &= 0 \\ j^\mu &= \bar{\Psi} \gamma^\mu \Psi\end{aligned}$$

¹¹⁵ローレンツ不変性をしめすためにはカレント j^μ が反変ベクトルであることを示す必要がある。逆にこの保存則が実験的に確認されることによりローレンツ不変性が保たれる。

自由粒子における全角運動量の保存

ここで自由粒子 ($\vec{A} = \vec{0}, \phi = 0$) をディラック表示で考えよう。¹¹⁶

$$H = c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2 = c\rho_1 \otimes \sigma_i p_i + \rho_3 mc^2$$

このとき

$$\begin{aligned}\vec{L} &= \vec{r} \times \vec{p} \\ L_i &= \epsilon_{ijk} r_j p_k\end{aligned}$$

に対して

$$[\frac{\hbar}{2}\vec{\sigma} + \vec{L}, H] = 0$$

つまり

$$\begin{aligned}[H, \vec{J}] &= 0 \\ \vec{J} &= \vec{L} + \vec{S} \\ \vec{S} &= \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}\end{aligned}$$

この $\vec{S}$ をスピンと呼び全角運動量 $\vec{J}$ は保存量となる。

116

$$H = c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2 = c\rho_1 \otimes \sigma_i p_i + \rho_3 mc^2$$

このとき

$$\begin{aligned}\vec{L} &= \vec{r} \times \vec{p} \\ L_i &= \epsilon_{ijk} r_j p_k\end{aligned}$$

に対して

$$\begin{aligned}[L_i, H] &= c\rho_1 \otimes \sigma_\ell [\epsilon_{ijk} r_j p_k, p_\ell] = i\hbar c\rho_1 \otimes \sigma_\ell \epsilon_{ijk} \delta_{j\ell} p_k \\ &= i\hbar c\rho_1 \otimes \epsilon_{ijk} \sigma_j p_k = i\hbar c\rho_1 \otimes (\vec{\sigma} \times \vec{p})_i\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}[AB, C] &= ABC - CAB \\ A[B, C] + [A, C]B &= ABC - ACB + (ACB - CAB)\end{aligned}$$

一方

$$\begin{aligned}[\sigma_i, H] &= c\rho_1 \otimes [\sigma_i, \sigma_\ell] p_\ell \\ &= 2ic\rho_1 \otimes \epsilon_{i\ell k} \sigma_k p_\ell \\ &= -2ic\rho_1 \otimes (\vec{\sigma} \times \vec{p})_i\end{aligned}$$

よって

$$[\frac{\hbar}{2}\vec{\sigma} + \vec{L}, H] = 0$$

自由粒子におけるエネルギーと運動量の保存

自由粒子 $A^\mu = 0$ では

$$\begin{aligned} H_D &= c\rho_1 \otimes \sigma_i p_i + \rho_3 mc^2 \\ [H_D, H_D] &= 0 \\ [H_D, \vec{p}] &= \vec{0} \end{aligned}$$

5.2.1 ローレンツ不変性

ローレンツ変換

$$\begin{aligned} x'^\mu &= \Omega^\mu{}_\nu x^\nu \\ x'^\mu \Omega_\mu{}^\kappa &= x^\kappa \end{aligned}$$

について D_μ は共変ベクトルとして変換するから¹¹⁷ ($D_\mu = D'_\nu \Omega^\nu{}_\mu$)

$$\hat{\gamma}^\mu = \Omega^\mu{}_\nu \gamma^\nu$$

として¹¹⁸

$$(i\hbar \hat{\gamma}^\nu D'_\nu - mc)\Psi(x) = 0$$

117

$$\partial'_\mu = \frac{\partial x^\nu}{\partial x'^\mu} \partial_\nu = \Omega_\mu{}^\nu \partial_\nu$$

$$\partial_\mu = \frac{\partial}{\partial x^\mu} = \frac{\partial x'^\nu}{\partial x^\mu} \frac{\partial}{\partial x'^\nu} = \Omega^\nu{}_\mu \partial'_\nu = \partial'_\nu \Omega^\nu{}_\mu$$

また A_μ の共変性より

$$\begin{aligned} A'_\mu(x') &= \Omega_\mu{}^\nu A_\nu(x) \\ A'_\mu(x') \Omega^\mu{}_\kappa &= \Omega_\mu{}^\nu A_\nu(x) \Omega^\mu{}_\kappa = g_{\mu\rho} \Omega^{\rho\nu} A_\nu(x) g^{\mu\tau} \Omega_{\tau\kappa} = \delta_\rho{}^\tau \Omega^{\rho\nu} A_\nu(x) \Omega_{\tau\kappa} \\ &= \Omega^{\rho\nu} A_\nu(x) \Omega_{\rho\kappa} = \delta^\nu{}_\kappa A_\nu(x) = A_\kappa(x) \end{aligned}$$

118

$$\begin{aligned} 0 &= (i\hbar \gamma^\mu D_\mu - mc)\Psi(x) = (i\hbar \gamma^\mu D'_\nu \Omega^\nu{}_\mu - mc)\Psi(x) \\ &= (i\hbar (\Omega^\nu{}_\mu \gamma^\mu) D'_\nu \Omega^\nu{}_\mu - mc)\Psi(x) \\ &= (i\hbar \hat{\gamma}^\nu D'_\nu - mc)\Psi(x) \end{aligned}$$

ここで¹¹⁹

$$\{\hat{\gamma}^\mu, \hat{\gamma}^\nu\} = 2g^{\mu\nu}$$

これより正則行列 Λ が存在しすべての μ に対して

$$\hat{\gamma}^\mu = \Lambda^{-1} \gamma^\mu \Lambda$$

となる Λ が存在することが知られている。(後述) これより次の通りディラック方程式はローレンツ共変となる。¹²⁰

$$(i\hbar\gamma^\mu D'_\mu - mc)\Psi'(x') = 0$$

ここで

$$\Psi'(x') = \Lambda\Psi(x)$$

であり、

$$x' = \mathcal{L}x, \quad x'^\mu = \Omega^\mu{}_\nu x^\nu$$

と書けば

$$\Psi'(x') = (\mathcal{L}\Psi)(x') = (\mathcal{L}\Psi)(\mathcal{L}x) = \Lambda\Psi(x)$$

変換行列の具体的な構成

ここで議論に使った Λ を具体的に構成してみよう。まず無限小ローレンツ変換を考え

$$\Omega^\mu{}_\nu = g^\mu{}_\nu + \delta\Omega^\mu{}_\nu$$

119

$$\begin{aligned} \{\hat{\gamma}^\mu, \hat{\gamma}^\nu\} &= \Omega^\mu{}_\kappa \Omega^\nu{}_\rho \{\gamma^\kappa, \gamma^\rho\} = 2\Omega^\mu{}_\kappa \Omega^\nu{}_\rho g^{\kappa\rho} \\ &= 2\Omega^\mu{}_\kappa \Omega^{\nu\kappa} = 2g^{\mu\tau} \Omega_{\tau\kappa} \Omega^{\nu\kappa} = 2g^{\mu\tau} \delta_\tau{}^\nu = 2g^{\mu\nu} \end{aligned}$$

120

$$\begin{aligned} (i\hbar\Lambda^{-1}\gamma^\mu\Lambda D'_\mu - mc)\Psi &= 0 \\ (i\hbar\gamma^\mu\Lambda D'_\mu - mc\Lambda)\Psi &\equiv (i\hbar\gamma^\mu D'_\mu - mc)\Psi'(x') = 0 \end{aligned}$$

とすれば微小量の1次までで $\Omega^\mu{}_\nu \Omega^\lambda{}_\mu = g^\lambda{}_\nu$ より¹²¹

$$\delta\Omega_{\lambda\nu} = -\delta\Omega_{\nu\lambda}$$

ここで $\Lambda^{-1}\gamma^\mu\Lambda = \Omega^\mu{}_\nu\gamma^\nu$ を書き直そう。まず

$$\Omega^\mu{}_\nu = g^\mu{}_\nu + \delta\Omega^\mu{}_\nu$$

$$\Omega^\mu{}_\nu\gamma^\nu = \gamma^\mu + \delta\Omega^\mu{}_\nu\gamma^\nu$$

$$\Lambda = I + \delta\Lambda \quad \text{として}$$

$$(I - \delta\Lambda)\gamma^\mu(I + \delta\Lambda) = \gamma^\mu - [\delta\Lambda, \gamma^\mu]$$

よって

$$\delta\Omega^\mu{}_\nu\gamma^\nu = -[\delta\Lambda, \gamma^\mu]$$

$$\delta\Omega_{\mu\nu}\gamma^\nu = -[\delta\Lambda, \gamma_\mu]$$

$$\delta\Lambda = -\frac{i}{4}\sigma^{\kappa\nu}\delta\Omega_{\kappa\nu}$$

として $\delta\Omega_{\mu\nu}$ の反対称性より

$$\sigma^{\mu\nu} = -\sigma^{\nu\mu}$$

と仮定して一般性を失わず、反対称性に注意して

$$\delta\Omega_{\mu\nu}\gamma^\nu = \frac{i}{4}[\sigma^{\kappa\nu}, \gamma_\mu]\delta\Omega_{\kappa\nu}$$

$$[\sigma^{\kappa\nu}, \gamma_\mu] = -2i(g_\mu^\kappa\gamma^\nu - g_\mu^\nu\gamma^\kappa)$$

121

$$\begin{aligned} g^\lambda{}_\nu &= (g^\mu{}_\nu + \delta\Omega^\mu{}_\nu)(g_\mu{}^\lambda + \delta\Omega_\mu{}^\lambda) \\ &= g^\lambda{}_\nu + \delta\Omega^\lambda{}_\nu + \delta\Omega_\nu{}^\lambda \\ 0 &= \delta\Omega^\lambda{}_\nu + \delta\Omega_\nu{}^\lambda \\ 0 &= \delta\Omega_{\lambda\nu} + \delta\Omega_{\nu\lambda} \end{aligned}$$

次の $\sigma^{\mu\nu}$ がこの関係式を満たすことが示せる。¹²²

$$\sigma^{\mu\nu} = \frac{i}{2} [\gamma^\mu, \gamma^\nu]$$

これを積分して¹²³

$$\begin{aligned}\Omega &= e^\omega, \\ \tilde{\omega} &= -\omega\end{aligned}$$

に対して (ω :実反対称)¹²⁴

122

$$\begin{aligned}\sigma^{\mu\nu} &= \frac{i}{2} [\gamma^\mu, \gamma^\nu] \\ \because [\gamma^\kappa \gamma^\nu, \gamma^\mu] &= \gamma^\kappa \gamma^\nu \gamma^\mu - \gamma^\mu \gamma^\kappa \gamma^\nu \\ &= \gamma^\kappa (-\gamma^\mu \gamma^\nu + 2g^{\mu\nu}) - \gamma^\mu \gamma^\kappa \gamma^\nu \\ &= -\gamma^\kappa \gamma^\mu \gamma^\nu + 2\gamma^\kappa g^{\mu\nu} - \gamma^\mu \gamma^\kappa \gamma^\nu \\ &= -2g^{\kappa\mu} \gamma^\nu + 2\gamma^\kappa g^{\mu\nu} \\ [[\gamma^\kappa, \gamma^\nu], \gamma^\mu] &= -2g^{\kappa\mu} \gamma^\nu + 2\gamma^\kappa g^{\mu\nu} - (-2g^{\nu\mu} \gamma^\kappa + 2\gamma^\nu g^{\mu\kappa}) \\ &= -4g^{\kappa\mu} \gamma^\nu + 4\gamma^\kappa g^{\mu\nu} \\ [[\gamma^\kappa, \gamma^\nu], \gamma_\mu] &= -4g_\mu^\kappa \gamma^\nu + 4\gamma^\kappa g_\mu^\nu \\ [\frac{i}{2} [\gamma^\kappa, \gamma^\nu], \gamma_\mu] &= -2i(g_\mu^\kappa \gamma^\nu - \gamma^\kappa g_\mu^\nu)\end{aligned}$$

123

$$\begin{aligned}\Omega &= e^\omega \\ \Omega \tilde{\Omega} &= I \text{より} \\ \tilde{\omega} &= -\omega\end{aligned}$$

成分表示では

$$(\tilde{\Omega})^\mu{}_\nu = \Omega_\nu{}^\mu$$

と書いて

$$\begin{aligned}(\Omega \tilde{\Omega})^\mu{}_\nu &= \Omega^\mu{}_\kappa \Omega_\nu{}^\kappa = \delta^\mu{}_\nu \\ (\Omega^{-1})^\kappa{}_\nu &= \Omega_\nu{}^\kappa \\ (\tilde{\omega})^\mu{}_\nu &= \omega_\nu{}^\mu = -\omega^\mu{}_\nu \\ (e^\omega)^\mu{}_\kappa (e^\omega)_\nu{}^\kappa &= (e^\omega)^\mu{}_\kappa (e^{\tilde{\omega}})^\kappa{}_\nu = (e^\omega)^\mu{}_\kappa (e^{\tilde{\omega}})^\kappa{}_\nu = \delta^\mu{}_\nu\end{aligned}$$

¹²⁴ まず

$$\hat{\gamma}^\kappa = (e^{t\omega})^\kappa{}_\lambda \gamma^\lambda \Big|_{t=1}$$

$$\Lambda = e^{-\frac{i}{4}\sigma^{\mu\nu}\omega_{\mu\nu}}$$

なお¹²⁵

$$\Lambda^\dagger = \gamma^0 \Lambda^{-1} \gamma^0$$

$$\Lambda(t) = e^{-\frac{it}{4}\sigma^{\mu\nu}\omega_{\mu\nu}} = e^{-\frac{it}{4}\sigma_\mu{}^\nu\omega^\mu{}_\nu}$$

として

$$\begin{aligned}\Gamma^\kappa(t) &= \Lambda(t)^{-1} \gamma^\kappa \Lambda(t) = e^{+\frac{it}{4}\sigma_\mu{}^\nu\omega^\mu{}_\nu} \gamma^\kappa e^{-\frac{it}{4}\sigma_\mu{}^\nu\omega^\mu{}_\nu} \\ \frac{\partial \Gamma^\kappa}{\partial t} &= \frac{i}{4} \Lambda^{-1} [\sigma_\mu{}^\nu, \gamma^\kappa] \Lambda \omega^\mu{}_\nu = \frac{1}{2} \Lambda^{-1} (g_\mu^\kappa \gamma^\nu - g^{\kappa\nu} \gamma_\mu) \Lambda \omega^\mu{}_\nu \\ &= \frac{1}{2} (g_\mu^\kappa \Gamma^\nu - g^{\kappa\nu} \Gamma_\mu) \omega^\mu{}_\nu = \frac{1}{2} (\Gamma^\nu \omega^\kappa{}_\nu - \Gamma_\mu \omega^{\mu\kappa}) = \frac{1}{2} (\Gamma^\nu \omega^\kappa{}_\nu - \Gamma^\mu \omega_\mu{}^\kappa) \\ &= \frac{1}{2} (\Gamma^\nu \omega^\kappa{}_\nu + \Gamma^\mu \omega_\mu{}^\kappa) = \omega^\kappa{}_\mu \Gamma^\mu\end{aligned}$$

$t=0$ で $\Gamma^\mu(0) = \gamma^\mu$ に注意して連立微分方程式の解として

$$\Gamma^\mu = (e^{t\omega})^\mu{}_\nu \gamma^\nu$$

$t=1$ として

$$\Gamma^\mu(1) = \hat{\gamma}^\mu$$

125

$$\begin{aligned}\sigma^{\mu\nu\dagger} &= \left(\frac{i}{2} [\gamma^\mu, \gamma^\nu] \right)^\dagger = -\frac{i}{2} [\gamma^{\nu\dagger}, \gamma^{\mu\dagger}] \\ &= \frac{i}{2} [\gamma^{\mu\dagger}, \gamma^{\nu\dagger}] = \gamma^0 \frac{i}{2} [\gamma^\mu, \gamma^\nu] \gamma^0 \\ &= \gamma^0 \sigma^{\mu\nu} \gamma^0 \\ \Lambda^\dagger &= e^{\frac{i}{4} (\sigma^{\mu\nu})^\dagger \omega_{\mu\nu}} \\ &= \gamma^0 e^{\frac{i}{4} (\sigma^{\mu\nu}) \omega_{\mu\nu}} \gamma^0 \\ &= \gamma^0 \Lambda^{-1} \gamma^0\end{aligned}$$

このローレンツ変換に対してカレントは

$$\begin{aligned}
 \Psi &= \Lambda^{-1} \Psi' = \gamma^0 \Lambda^\dagger \gamma^0 \Psi' \\
 j^\mu &= \bar{\Psi} \gamma^\mu \Psi \\
 &= \Psi^\dagger \gamma^0 \gamma^\mu \Psi \\
 &= \Psi'^\dagger \gamma^0 \Lambda \gamma^0 (\gamma^0 \gamma^\mu) \Lambda^{-1} \Psi' \\
 &= \Psi'^\dagger \gamma^0 \Lambda \gamma^\mu \Lambda^{-1} \Psi' \\
 &= \bar{\Psi}' \Lambda \gamma^\mu \Lambda^{-1} \Psi'
 \end{aligned}$$

ここで前節の議論から

$$\begin{aligned}
 \Omega^\mu{}_\nu \gamma^\nu &= \Lambda^{-1} \gamma^\mu \Lambda \\
 \Omega^\mu{}_\nu \Lambda \gamma^\nu \Lambda^{-1} &= \gamma^\mu \\
 \Omega_\mu{}^\kappa \Omega^\mu{}_\nu \Lambda \gamma^\nu \Lambda^{-1} &= g_\nu^\kappa \Lambda \gamma^\nu \Lambda^{-1} = \Lambda \gamma^\kappa \Lambda^{-1} = \\
 &= \Omega_\mu{}^\kappa \gamma^\mu = \gamma^\mu \Omega_\mu{}^\kappa
 \end{aligned}$$

よって¹²⁶

$$\begin{aligned}
 j'^\kappa &= \Omega^\kappa{}_\mu j^\mu \\
 j'^\mu &= \bar{\Psi}' \gamma^\mu \Psi'
 \end{aligned}$$

これはカレントが反変ベクトルとして変換することを意味し、保存則 $\partial_\mu j^\mu = 0$ がローレンツ不変であることを意味する。

5.3 自由ディラック方程式の平面波解

この節では $A^\mu = 0$ として具体的にディラック方程式の解を構成しよう。ディラックハミルトニアンを

$$H = c \vec{\alpha} \cdot \frac{\vec{\nabla}}{i} + \beta m c^2 = c \rho_1 \otimes \vec{\sigma} \cdot \vec{p} + \rho_3 m c^2$$

としてディラック方程式は

$$i \hbar c \partial_0 \Psi = H \Psi$$

126

$$\begin{aligned}
 j^\mu &= j'^\nu \Omega_\nu{}^\mu \\
 \Omega^\kappa{}_\mu j^\mu &= \Omega^\kappa{}_\mu \Omega_\nu{}^\mu j'^\nu = g_\nu^\kappa j'^\nu = j'^\kappa
 \end{aligned}$$

と書けるから

$$\begin{aligned}\Psi^{(+)}(x) &= e^{-ik_\mu x^\mu} u(k) \\ \Psi^{(-)}(x) &= e^{+ik_\mu x^\mu} v(k) \\ -k^\mu x^\mu &= -k^0 x^0 + k^i x^i = \vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t \\ (k_x, k_y, k_z) &= (k^1, k^2, k^3) = (-k_1, -k_2, -k_3) \\ k_0 &= k^0 = \frac{\omega}{c}\end{aligned}$$

と書いて

$$H^2 = (c^2 \vec{p}^2 + m^2 c^4) \mathbf{1}_4$$

に注意して平面波解は次の関係式を満たす。¹²⁷

$$\begin{aligned}\vec{p}\Psi^{(\pm)} &= \pm \hbar \vec{k} \Psi^{(\pm)} \\ H\Psi^{(\pm)} &= \pm E \Psi^{(\pm)} \\ Hu &= +Eu \\ Hv &= -Ev \\ E &= c\hbar k_0 = c\hbar k^0 = \hbar\omega \\ \hbar k_0 &= \sqrt{\hbar^2 \vec{k}^2 + m^2 c^2} \\ k_\mu k^\mu &= \left(\frac{mc}{\hbar}\right)^2\end{aligned}$$

127

$$\begin{aligned}H^2 &= c^2 \rho^2 \otimes (\vec{\sigma} \cdot \vec{p})^2 + \rho_3^2 m^2 c^4 + 2mc^2 (\rho_1 \rho_3 + \rho_3 \rho_1) \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ &= (c^2 \vec{p}^2 + m^2 c^4) \mathbf{1}_4\end{aligned}$$

または

$$\begin{aligned}H &= \gamma^0 (-i\hbar c \vec{\gamma} \cdot \vec{\nabla} + mc^2) \\ H^2 &= \gamma^0 (-i\hbar c \vec{\gamma} \cdot \vec{\nabla} + mc^2) \gamma^0 (-i\hbar c \vec{\gamma} \cdot \vec{\nabla} + mc^2) \\ &= -\hbar^2 c^2 \gamma^0 \gamma^i \gamma^0 \gamma^j (\vec{\nabla})_i (\vec{\nabla})_j + m^2 c^4 - i\hbar mc^2 (\gamma^i \gamma^0 + \gamma^i \gamma^0) (\vec{\nabla})_i \\ &= -\hbar^2 c^2 (-\gamma^i) \gamma^j (\vec{\nabla})_i (\vec{\nabla})_j + m^2 c^4 \\ &= -\hbar^2 c^2 \vec{\nabla}^2 + m^2 c^4 = c^2 \vec{p}^2 + m^2 c^4 \\ \vec{p}\Psi^{(\pm)} &= \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \Psi^{(\pm)} = \frac{\hbar}{i} (\mp i) (k_1, k_2, k_3) \Psi^{(\pm)} = \pm \hbar (k^1, k^2, k^3) \Psi^{(\pm)} = \pm \hbar \vec{k} \Psi^{(\pm)}\end{aligned}$$

一方ディラック方程式 $(i\hbar\gamma^\mu\partial_\mu u - mc)\Psi^{(\pm)} = 0$ から $\not{k} = k_\mu\gamma^\mu$ として¹²⁸

$$(\hbar\not{k} - mc)u = 0$$

$$(\hbar\not{k} + mc)v = 0$$

5.3.1 $m \neq 0$ の場合

静止した慣性系 $\vec{v} = 0$, $k^\mu = (\frac{mc}{\hbar}, 0, 0, 0)$ をとれば完全系として $u_{\text{rest}}^\alpha, v_{\text{rest}}^\alpha, \alpha = 1, 2$ が以下のようにとれる。¹²⁹

$$u_{\text{rest}}^1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad u_{\text{rest}}^2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad v_{\text{rest}}^1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad v_{\text{rest}}^2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\bar{u}^\alpha u^\beta = \delta_{\alpha\beta}, \quad \bar{v}^\alpha v^\beta = -\delta_{\alpha\beta}, \quad \bar{u}^\alpha v^\beta = \bar{v}^\alpha u^\beta = 0$$

$$u_{\text{rest}}^\alpha = \begin{pmatrix} \psi_{\text{rest}}^\alpha \\ 0 \end{pmatrix}, \quad v_{\text{rest}}^\alpha = \begin{pmatrix} 0 \\ \chi_{\text{rest}}^\alpha \end{pmatrix}$$

128

$$\begin{aligned} (\pm\hbar\not{k} - mc)\Psi^{(\pm)}(x) &= 0, \quad \not{k} = k_\mu\gamma^\mu \\ (\hbar\not{k} - mc)u &= 0 \\ (\hbar\not{k} + mc)v &= 0 \end{aligned}$$

129

$$\begin{aligned} mc(\gamma^0 - 1)u_{\text{rest}} &= mc \begin{pmatrix} 0 & & & \\ & 0 & & \\ & & -2 & \\ & & & -2 \end{pmatrix} u_{\text{rest}} = 0 \\ mc(\gamma^0 + 1)v_{\text{rest}} &= mc \begin{pmatrix} 2 & & & \\ & 2 & & \\ & & 0 & \\ & & & 0 \end{pmatrix} v_{\text{rest}} = 0 \end{aligned}$$

これを基にローレンツ変換により一般の平面波解を構成しよう。まず¹³⁰

$$\not{a}\not{b} = -ia_\mu b_\nu \sigma^{\mu\nu} + a_\mu b^\mu$$

$$\not{k}\not{k} = k_\mu k^\mu = k^2$$

から

$$u^\alpha = \frac{1}{mc} (\not{h}\not{k} + mc) u_{\text{rest}}^\alpha$$

$$= \frac{1}{mc} \begin{pmatrix} (\hbar k_0 + mc) \psi_{\text{rest}}^\alpha \\ \gamma_i \hbar k^i \psi_{\text{rest}}^\alpha \end{pmatrix} = \frac{1}{mc} \begin{pmatrix} (\frac{E}{c} + mc) \psi_{\text{rest}}^\alpha \\ (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \psi_{\text{rest}}^\alpha \end{pmatrix}$$

5.4 非相対論的極限

4成分のスピンルを2成分スピンル ψ, χ をつかって次のように書き

$$\Psi(x) = \begin{pmatrix} \psi(x) \\ \chi(x) \end{pmatrix}$$

ディラック方程式を次の型に書こう。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi \\ \chi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} mc^2 + e\phi & cP \\ cP & -mc^2 + e\phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi \\ \chi \end{pmatrix}$$

$$P = \vec{\alpha} \cdot \vec{\pi} = \vec{\sigma} \cdot (\vec{p} - e\vec{A})$$

さらに定常状態に関しては

$$\psi(x) = e^{-iEt/\hbar} \psi(\vec{r})$$

$$\chi(x) = e^{-iEt/\hbar} \chi(\vec{r})$$

として

$$(mc^2 + e\phi)\psi + cP\chi = E\psi$$

$$cP\psi + (-mc^2 + e\phi)\chi = E\chi$$

130

$$\not{a}\not{b} = a_\mu \gamma^\mu b_\nu \gamma^\nu = \frac{1}{2} (a_\mu b_\nu \gamma^\mu \gamma^\nu + a_\nu b_\mu \gamma^\nu \gamma^\mu) = \frac{1}{2} (a_\mu b_\nu \gamma^\mu \gamma^\nu + a_\nu b_\mu (-\gamma^\mu \gamma^\nu + 2g^{\mu\nu}))$$

$$= \frac{1}{2} (a_\mu b_\nu - a_\nu b_\mu) \gamma^\mu \gamma^\nu + a_\mu b^\mu = \frac{1}{2} a_\mu b_\nu [\gamma^\mu, \gamma^\nu] + a_\mu b^\mu$$

$$= -ia_\mu b_\nu \sigma^{\mu\nu} + a_\mu b^\mu$$

$$\sigma^{\mu\nu} = \frac{i}{2} [\gamma^\mu, \gamma^\nu]$$

以下非相対論的極限

$$e\phi \ll mc^2, \quad \frac{P^2}{2m} \ll mc^2, \quad E \approx mc^2$$

を考えるのに便利な型にディラック方程式を変形しよう。

$$W = E - mc^2$$

とすれば第2式より

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{c}{2M'c^2} P\psi = \frac{1}{2M'c} P\psi \\ 2M'c^2 &= E + mc^2 - e\phi = 2mc^2 + W - e\phi \\ M' &= m + \frac{1}{2c^2}(W - e\phi) \end{aligned}$$

これからディラック方程式は次のように厳密に書き直せる。¹³¹

$$(P \frac{1}{2M'} P + e\phi)\psi = W\psi$$

最低次の近似

最低次の近似として

$$M' = m$$

とすれば(シュレディンガー近似)

$$\begin{aligned} H_{sh}\psi &= W\psi \\ H_{sh} &= \frac{1}{2m}P^2 + e\phi \end{aligned}$$

ここで¹³²

$$P^2 = \vec{\pi}^2 - e\hbar\vec{\sigma} \cdot \vec{B}, \quad \vec{B} = \text{rot } A$$

131

$$\begin{aligned} (mc^2 + e\phi)\psi + P \frac{1}{2M'} P\psi &= E\psi \\ (P \frac{1}{2M'} P + e\phi)\psi &= W\psi \end{aligned}$$

132

$$\begin{aligned} P^2 &= (\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^2 = (\sigma_i \pi^i)(\sigma_j \pi^j) = \vec{\pi}^2 + \frac{1}{2}(\sigma_i \sigma_j - \sigma_j \sigma_i) \pi^i \pi^j \\ &= \vec{\pi}^2 + i\epsilon_{ijk} \sigma_i \pi_j \pi_k = \vec{\pi}^2 + i\epsilon_{ijk} \sigma_i (p_j - eA_j)(p_k - eA_k) \\ &= \vec{\pi}^2 - ie\epsilon_{ijk} \sigma_i (p_j A_k) = \vec{\pi}^2 - ie\epsilon_{ijk} \sigma_i \frac{\hbar}{i} (\partial_j A_k) \\ &= \vec{\pi}^2 - e\hbar\vec{\sigma} \cdot \vec{B}, \quad \vec{B} = \text{rot } A \end{aligned}$$

これから

$$\begin{aligned}
 H_{sh} &= \frac{(\vec{p} - e\vec{A})^2}{2m} + e\phi + \vec{\mu} \cdot \vec{B} \\
 \vec{\mu} &= -\frac{e\hbar}{2m}\vec{\sigma} \\
 &= -g\mu_B\vec{S}/\hbar, \quad (\vec{S} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}) \\
 \text{ここでボーア磁子 } \mu_B &= \frac{e\hbar}{2m} \\
 \text{いわゆる } g \text{ 因子 } g &= 2
 \end{aligned}$$

となる。

$\frac{v^2}{c^2}$ までの近似

つぎに近似の次数をあげて¹³³

$$\frac{1}{M'} \approx \frac{1}{m} - \frac{1}{2m^2c^2}(W - e\phi)$$

としよう。ここで $W - e\phi \approx mv^2$ と見積もり $\frac{v^2}{c^2}$ までとった。よって

$$P\frac{1}{2M'}P = \frac{P^2}{2m} - \frac{1}{4m^2c^2}WP^2 + \frac{e}{4m^2c^2}P\phi P$$

これから

$$\left(\frac{P^2}{2m} + e\phi + \frac{e}{4m^2c^2}P\phi P\right)\psi = W\left(1 + \frac{1}{4m^2c^2}P^2\right)\psi$$

ここで規格化について考えると

$$\chi = \frac{1}{2mc}P\psi$$

として

$$\begin{aligned}
 1 &= \int d^3r \Psi^\dagger \Psi = \int d^3r (\psi^\dagger \psi + \chi^\dagger \chi) \\
 &= \int d^3r \psi^\dagger \left(1 + \frac{1}{4m^2c^2}P^2\right)\psi
 \end{aligned}$$

¹³³

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{M'} &= \frac{1}{m} \left(1 + \frac{1}{2mc^2}(W - e\phi)\right)^{-1} \\
 &= \frac{1}{m} - \frac{1}{2m^2c^2}(W - e\phi) + o\left(\frac{v^2}{c^2}\right) \\
 &\approx \frac{1}{m} - \frac{1}{2m^2c^2}(W - e\phi)
 \end{aligned}$$

よって2成分の規格化された波動関数 ψ_N を

$$\begin{aligned}\psi_N &= \Omega\psi \\ 1 &= \int d^3r \psi_N^\dagger \psi_N\end{aligned}$$

とすれば

$$\Omega = 1 + \frac{1}{8m^2c^2}P^2$$

とすればよい。よって ψ_N についての方程式は^{134 135}

$$\left(\frac{P^2}{2m} + e\phi - \frac{P^4}{8m^3c^2} - \frac{e}{8m^2c^2}[P, [P, \phi]] \right) \psi_N = W\psi_N$$

次数を調べると

$$\begin{aligned}\frac{e}{8m^2c^2}[P, [P, \phi]] &\approx \frac{mv^2(mv)^2}{m^2c^2} = \frac{1}{2}mv^2 \cdot \left(\frac{v^2}{c^2} \right) \\ \frac{1}{8m^3c^2}P^4 &\approx \frac{(mv)^4}{m^3c^2} = \frac{1}{2}mv^2 \cdot \left(\frac{v^2}{c^2} \right)\end{aligned}$$

と $\frac{v^2}{c^2}$ までとっていることとなる。

¹³⁴ ここで $\{A^2, B\} - 2ABA = A^2B - BA^2 - 2ABA$, $[A, [A, B]] = A(AB - BA) - (AB - BA)A = A^2B - 2ABA + BA^2$ から $\{A^2, B\} - 2ABA = [A, [A, B]]$ を使う。

¹³⁵

$$\begin{aligned}\left(\frac{P^2}{2m} + e\phi + \frac{e}{4m^2c^2}P\phi P \right) \Omega^{-1}\psi_N &= W\Omega\psi_N \\ \Omega^{-1}\left(\frac{P^2}{2m} + e\phi + \frac{e}{4m^2c^2}P\phi P \right) \Omega^{-1}\psi_N &= W\psi_N \\ \left(\frac{P^2}{2m} + e\phi - \frac{P^4}{8m^3c^2} - \frac{e}{8m^2c^2}\{\phi, P^2\} + \frac{e}{4m^2c^2}P\phi P \right) \psi_N + o\left(\frac{v^2}{c^2}\right) &= W\psi_N \\ \left(\frac{P^2}{2m} + e\phi - \frac{P^4}{8m^3c^2} - \frac{e}{8m^2c^2}[P, [P, \phi]] \right) \psi_N &= W\psi_N\end{aligned}$$

$$P^4 = [\vec{\pi}^2 - e\hbar(\vec{\sigma} \cdot \vec{B})]^2$$

$$[P, \phi] = [\sigma_j(p_j - eA_j), \phi] = \sigma_j(p_j\phi) = -i\hbar\sigma_j\partial_j\phi$$

ここで静的な電場の場合 $\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi$ より

$$[P, [P, \phi]] = \hbar^2 \text{div } \vec{E} + 2\hbar\vec{\sigma} \cdot \vec{E} \times \vec{\pi}$$

よってこの次数までの近似〔パウリ近似〕で

$$H_{\text{pauli}}\psi_N = W\psi_N$$

$$H_{\text{pauli}} = H_{\text{sh}} + H_c$$

$$H_{\text{sh}} = \frac{1}{2m}(\vec{\pi}^2 - e\hbar\vec{\sigma} \cdot \vec{B})^2 + e\phi = \frac{1}{2m}\vec{\pi}^2 + e\phi - \frac{e\hbar}{2m}\vec{\sigma} \cdot \vec{B}$$

$$H_c = -\frac{(\vec{\pi}^2 - e\hbar\vec{\sigma} \cdot \vec{B})^2}{8m^3c^2} - \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2}\text{div } \vec{E} - \frac{e\hbar}{4m^2c^2}\vec{\sigma} \cdot \vec{E} \times \vec{\pi}$$

となる。ここで古典的ハミルトニアンの非相対論極限を考えると

$$H_{cl} = c\sqrt{\vec{\pi}^2 + m^2c^2} + e\phi = mc^2\sqrt{1 + \frac{\vec{\pi}^2}{m^2c^2}} + e\phi$$

$$\approx e\phi + mc^2\left(1 + \frac{1}{2}\frac{\vec{\pi}^2}{m^2c^2} - \frac{1}{8}\frac{\vec{\pi}^4}{m^4c^4}\right)$$

$$= e\phi + mc^2 + \frac{\vec{\pi}^2}{2m} - \frac{\vec{\pi}^4}{2m^3c^4}$$

でスピンの効果を含めて $\vec{\pi}^2 \rightarrow \vec{\pi}^2 - e\hbar\vec{\sigma} \cdot \vec{B}$ として H_c の第一項は相対論的な運動エネルギーの補正項と考えられる。

次の項は Darwin 項とよばれる。

$$P^4 = [\vec{\pi}^2 - e\hbar(\vec{\sigma} \cdot \vec{B})]^2$$

$$[P, \phi] = [\sigma_j(p_j - eA_j), \phi] = \sigma_j(p_j\phi) = -i\hbar\sigma_j\partial_j\phi$$

$$[P, [P, \phi]] = -i\hbar[\sigma_i(p_i - eA_i), \sigma_j\partial_j\phi]$$

$$= -\hbar^2[\sigma_i\partial_i, \sigma_j\partial_j\phi] + ie\hbar[\sigma_iA_i, \sigma_j\partial_j\phi]$$

$$= -\hbar^2\sigma_i\sigma_j\partial_i\partial_j\phi - \hbar^2\sigma_i\sigma_j(\partial_j\phi)\partial_i + \hbar^2\sigma_j\sigma_i(\partial_j\phi)\partial_i + ie\hbar[\sigma_i, \sigma_j]A_i\partial_j\phi$$

$$= -\hbar^2\Delta\phi - \hbar^2[\sigma_i, \sigma_j](\partial_j\phi)\partial_i - 2e\hbar\epsilon_{ijk}\sigma_kA_i(\partial_j\phi)$$

$$= -\hbar^2\Delta\phi - 2i\hbar^2\epsilon_{ijk}\sigma_k(\partial_j\phi)\partial_i - 2e\hbar\epsilon_{ijk}\sigma_kA_i(\partial_j\phi)$$

$$= \hbar^2\text{div } \vec{E} - 2i\hbar^2\vec{\sigma} \cdot \vec{E} \times \vec{\nabla} + 2e\hbar\vec{\sigma} \cdot \vec{A} \times \vec{E}$$

$$= \hbar^2\text{div } \vec{E} + 2\hbar\vec{\sigma} \cdot \vec{E} \times (\vec{p} - e\vec{A})$$

$$= \hbar^2\text{div } \vec{E} + 2\hbar\vec{\sigma} \cdot \vec{E} \times \vec{\pi}$$

最後の項は特に中心力場の場合を考えると¹³⁷

$$\begin{aligned}
 e\phi(\vec{r}) &= V(r), \quad \vec{A} = \vec{0} \\
 H_{LS} &\equiv -\frac{e\hbar}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot \vec{E} \times \vec{\pi} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \vec{\sigma} \cdot (\vec{r} \times \vec{p}) \\
 &= \left(\frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \right) \vec{s} \cdot \vec{\ell} \\
 \vec{s} &= \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \\
 \vec{\ell} &= \vec{r} \times \vec{p}
 \end{aligned}$$

となりスピン軌道相互作用とよばれる。

時間依存性のある場合 (最低次)

$$\Psi = e^{-imc^2t/\hbar} \begin{pmatrix} \psi \\ \chi \end{pmatrix}$$

として (定常状態の議論を考えてエネルギー mc^2 近傍でのおそいモードに着目して

$$\begin{aligned}
 mc^2\psi + i\hbar\partial_t\psi &= (mc^2 + e\phi)\psi + cP\chi \\
 mc^2\chi + i\hbar\partial_t\chi &= cP\psi + (-mc^2 + e\phi)\chi
 \end{aligned}$$

これから

$$\begin{aligned}
 i\hbar\partial_t\psi &= e\phi\psi + cP\chi \\
 i\hbar\partial_t\chi &= cP\psi + (-2mc^2 + e\phi)\chi
 \end{aligned}$$

まず $mv^2 \ll mc^2$, $e\phi \ll mc^2$ として第2式より

$$\chi = \frac{cP}{2mc^2}\psi$$

これから

$$\begin{aligned}
 i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} &= H_{sh}\psi \\
 H_{sh} &= \frac{P^2}{2m} = \frac{(\vec{p} - e\vec{A})^2}{2m} + e\phi + \vec{\mu} \cdot \vec{B}
 \end{aligned}$$

とシュレディンガー方程式が導かれる。

¹³⁷

$$\vec{E} = -\frac{\partial V}{\partial r} \hat{r} = -\frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \vec{r}$$

第III部

多粒子系の量子力学

6 相互作用と第二量子化

多くのフェルミ粒子からなる系における相互作用の効果を第二量子化の方法でどのように扱うかを考えよう。

まず1粒子の問題、次に粒子が N 個ある自由な（相互作用のない）多粒子問題、そして相互作用の順に考えていこう。

6.1 1つの粒子の古典的運動方程式

まず1次元のポテンシャル $V(x)$ 中の質量 m の古典的な粒子のニュートンの運動方程式は次のように与えられることを思い出そう。

$$m\ddot{x} = -\frac{\partial}{\partial x}V(x)$$

これは解析力学のハミルトニアン形式によれば次の正準方程式と同等である。

$$\begin{aligned} H_{cl}(x, p) &= \frac{\vec{p}^2}{2m} + V, \quad \vec{p} = m\vec{v} = m\dot{x} \\ \frac{\partial H_{cl}}{\partial x} &= -\dot{p} \\ \frac{\partial H_{cl}}{\partial p} &= \dot{x} \end{aligned}$$

ここでハミルトニアン $H_{cl}(x, p)$ は正準変数の組 (x, p) であらわされていることに注意しよう。¹³⁸ このとき系の状態は位相空間の一点 (x, y, z, p_x, p_y, p_z) で指定される。

同様に3次元では

$$m\ddot{\vec{r}} = -\vec{\nabla}V(\vec{r})$$

ハミルトニアン形式では

$$\begin{aligned} H_{cl}(\vec{r}, \vec{p}) &= \frac{\vec{p}^2}{2m} + V, \quad \vec{p} = m\dot{\vec{r}} \\ \frac{\partial H_{cl}}{\partial r_i} &= -\dot{p}_i \\ \frac{\partial H_{cl}}{\partial p_i} &= \dot{r}_i, \quad i = x, y, z \end{aligned}$$

¹³⁸ これを示せ。

6.2 1つの自由粒子の(第一)量子化

(第一)量子化とは解析力学のハミルトニアン形式において互いに共役な正準変数 (x, p) を演算子に置き換え対応するハミルトニアンに対してシュレディンガー方程式と呼ばれる方程式にしたがう波動関数を議論の基礎とすることである。具体的に上述の1次元の例ではまず、 $\hat{x}, \hat{p}$ を演算子としその間に交換子

$$[\hat{x}, \hat{p}] = \hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = i\hbar$$

なる交換関係を要求する。つぎにこの置き換えのもとで量子的な演算子としてのハミルトニアン H を構成し、波動関数 $\Psi(t)$ に対する次のシュレディンガー方程式を課する。

$$H^{1,Q} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x})$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H^{1,Q} \psi$$

ただし波動関数 ψ は内積空間 $(\cdot, \cdot)$ をつくり物理的な状態に関しては完全系を張り、ハミルトニアンはこの内積に関してエルミートであるとする $H = H^\dagger$ 。¹³⁹ これらの設定のもとで物理量はあるエルミート演算子 $\mathcal{O}$ に対応し時刻 t でその物理量を観測する際の期待値は物理系の状態が波動関数 $\psi(t)$ であれば

$$\text{期待値} = (\psi(t), \mathcal{O}\psi(t))$$

となる。この状態ベクトルの時間発展を規定するものがシュレディンガー方程式である。

具体的な表示としてよくとられるものが基底を('2乗可積分'な)関数空間とし内積として

$$(f, g) = \int_{-\infty}^{\infty} dx f^*(x)g(x), \quad \int_{-\infty}^{\infty} dx |f(x)|^2 < +\infty, \quad \int_{-\infty}^{\infty} dx |g(x)|^2 < +\infty$$

をとり

$$\hat{x} = x \cdot$$

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

とするものである。この表示のもとでは

$$H^{1,Q} = -\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$$

¹³⁹ 任意の状態ベクトル Ψ, Φ に関して演算子 $\mathcal{O}$ のエルミート共役 $\mathcal{O}^\dagger$ とはつぎの関係式をみたすものとする。

$$(\Psi, \mathcal{O}\Phi) = (\mathcal{O}^\dagger \Psi, \Phi)$$

となる。

一般にこの $H_{cl} \rightarrow H^{1,Q}$ の対応を (第一) 量子化と呼ぶ。

同様に 3 次元では

$$H^{1,Q} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}),$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(t, \vec{r}) = H^{1,Q}\psi(t, \vec{r})$$

となる。特にいまの場合ハミルトニアンが時間に依存しないので ($\partial_t H^{1,Q} = 0$) 定常状態として変数分離形の解として

$$\psi(\vec{r}, t) = e^{-i\epsilon t/\hbar}\phi(\vec{r})$$

を仮定すればシュレディンガー方程式は次の固有値問題となる。

$$H^{1,Q}\phi_k(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r}) \right] \phi_k(\vec{r}) = \epsilon_k \phi_k(\vec{r})$$

ここで一般には固有関数に対して或る種の境界条件が課せられることに注意しよう。なお波動関数は

$$\int d^3r \phi_k^*(\vec{r})\phi_{k'}(\vec{r}) = \delta_{kk'}$$

と規格直交化しておき、さらに完全系を作るとする。

$$\int d^3r \phi_k(\vec{r})\phi_k^*(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

自由空間の例

具体的な例としてさらに $V = 0$ であり、系が一辺 L の箱に入っているとして周期的境界条件 $\phi_\lambda(x+L, y, z) = \phi_\lambda(x, y+L, z) = \phi_\lambda(x, y, z+L) = \phi_\lambda(x, y, z)$ を要求するとラベル k として $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ をとることができ

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad \epsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}, \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z), \quad n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

となる。¹⁴⁰

6.3 多粒子系の第一量子化

N 粒子系の場合 j 番目の粒子の座標を $\vec{r}_j = (x_j, y_j, z_j)$ として N 粒子系の古典的運動方程式はポテンシャル $V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ が存在するばあい次のようになり

$$m\ddot{\vec{r}}_j = -\vec{\nabla}_j V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

¹⁴⁰規格直交性と完全性を示せ。

対応するハミルトン方程式は以下のとおりである。

$$\begin{aligned} H_{cl} &= \sum_j \frac{\vec{p}_j^2}{2m} + V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \\ \frac{\partial H_{cl}}{\partial r_j^\alpha} &= -\dot{p}_j^\alpha, \quad \alpha = x, y, z \\ \frac{\partial H_{cl}}{\partial p_j^\alpha} &= \dot{r}_j^\alpha \end{aligned}$$

ここで粒子間に相互作用がない場合

$$V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_j v(\vec{r}_j)$$

とかけると、以下しばらくこの相互作用のない場合を議論し相互作用はあとで議論しよう。¹⁴¹

この相互作用のない場合、(第一) 量子化すると

$$\begin{aligned} H_N^{1,Q} &= \sum_{j=1}^N h_j \\ h_j &= -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_j^2 + v(\vec{r}_j), \quad \vec{\nabla}_j = \left(\frac{\partial}{\partial x_j}, \frac{\partial}{\partial y_j}, \frac{\partial}{\partial z_j} \right) \\ i\hbar \dot{\Phi}(t, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= H_N^{1,Q} \Phi(t, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \end{aligned}$$

となる。ここで h_j は j 番目の粒子の座標にのみ作用する演算子で一粒子ハミルトニアンと呼ばれる。以下定常状態を考え、 N 粒子系の固有関数 $\Phi_\Lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ とその固有値 E_Λ を次の N 粒子系のシュレディンガー方程式を解いて求めたい。 $(\Lambda$ は N 粒子系の固有関数の名前付けのラベル)

$$H_N^{1,Q} \Phi_\Lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E_\Lambda \Phi_\Lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

これは偏微分方程式だからその解を(変数分離法により)次のように書き下せる。

$$\begin{aligned} \Phi_{k_1, k_2, \dots, k_N}(\vec{r}_1, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= \phi_{k_1}(\vec{r}_1) \phi_{k_2}(\vec{r}_2) \cdots \phi_{k_N}(\vec{r}_N) = \prod_{j=1}^N \phi_{k_j}(\vec{r}_j) \\ E_{k_1, k_2, \dots, k_N} &= \epsilon_{k_1} + \epsilon_{k_2} + \cdots + \epsilon_{k_N} = \sum_{j=1}^N \epsilon_{k_j} \end{aligned}$$

¹⁴¹一般に2体力まで考えたときのポテンシャルは

$$V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_j v(\vec{r}_j) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} g(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$$

となる。

ただし固有関数の名前付けとしては Λ として k_1 から k_N までの組 $k_1, k_2, \dots, k_N$ をとり (順序が重要)、各 $\phi_{k_j}(\vec{r}_j)$ は一粒子ハミルトニアン h_j の (k_j でラベルされる) 一粒子エネルギーと呼ばれる固有値 ϵ_{k_j} をもつ固有関数であり一粒子状態 k_j の波動関数と呼ばれる。つまり $h_j \phi_{k_j}(\vec{r}_j) = \epsilon_{k_j} \phi_{k_j}(\vec{r}_j)$ 。¹⁴²

ここで $k_1, k_2, \dots, k_N$ の順序を入れ替えた状態は一般には異なる状態になるがエネルギーは等しいことに注意する。

6.4 多粒子系の量子力学と粒子の入れ替えに関する対称性

まずより一般に対称操作 R により一般化された座標 x である点が座標 Rx である点に移動するとしよう。このとき関数 $\phi(x)$ に対する対称操作 O_R を

$$\begin{aligned} O_R \phi(Rx) &= \phi(x) \\ O_R \phi(x) &= \phi(R^{-1}x) \end{aligned}$$

と定義しよう。ここで $\psi(x) = H(x)\phi(x)$ とすれば

$$\begin{aligned} O_R \{H(x)\phi(x)\} &= O_R \psi(x) = \psi(R^{-1}x) = H(R^{-1}x)\phi(R^{-1}x) \\ O_R \{H(x)\phi(x)\} &= O_R \{H(x)O_R^{-1}O_R \phi(x)\} = O_R H(x)O_R^{-1}\phi(R^{-1}x) \end{aligned}$$

よって関数に作用する演算子としての $H(x)$ の変換は次のように与えられる。

$$H(R^{-1}x) = O_R H(x) O_R^{-1}$$

つまり $H(x)$ が対称操作 R で不変なら

$$\begin{aligned} H(R^{-1}x) &= H(x) \\ H &= O_R H O_R^{-1} \\ [H, O_R] &= H O_R - O_R H = 0 \end{aligned}$$

この事実を用いて多粒子系の量子力学において粒子の入れ替えに関する対称性を議論しよう。まず N 粒子系のハミルトニアン $H_N^{1,Q}$ は明らかに粒子の入れ替えについて不変である。これは i 番目と j 番目との粒子を入れ替える演算子を P_{ij} ($i, j = 1, \dots, N$) として

$$[H, P_{ij}] = 0, \quad P_{ij} H P_{ij}^{-1} = H$$

と書ける。よって多粒子系の波動関数はエネルギーと粒子入れ替えの同時固有状態ととれる、すなわち

$$\begin{aligned} H_N^{1,Q} \Phi_\Lambda &= E_\Lambda \Phi_\Lambda \\ P_{ij} \Phi_\Lambda(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) &= \Phi_\Lambda(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \\ &= p_{ij} \Phi_\Lambda(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) \end{aligned}$$

¹⁴²多粒子系のエネルギーが確かに上式で与えられることを確認せよ。

ここで粒子の入れ替えは2度おこなえば元に戻るので $P_{ij}^2 = 1$ であることに対応して P_{ij} の固有値 p_{ij} は $p_{ij}^2 = 1$ をみたす。すなわち $p_{ij} = \pm 1$ となる。

このうち $p_{ij} = +1$ の場合に粒子系はボーズ粒子系 (B)、 $p_{ij} = -1$ の場合をフェルミ粒子系 (F) であると呼び、この入れ替えに関する性質は構成粒子の基本的性質のひとつと考えられている。

つまりボーズ (B)、フェルミ (F) 粒子系の波動関数は次の性質を持つ。

$$\Phi_{\Lambda}(\cdots, \vec{r}_i, \cdots, \vec{r}_j, \cdots) = +\Phi_{\Lambda}(\cdots, \vec{r}_j, \cdots, \vec{r}_i, \cdots) \quad (\text{Boson})$$

$$\Phi_{\Lambda}(\cdots, \vec{r}_i, \cdots, \vec{r}_j, \cdots) = -\Phi_{\Lambda}(\cdots, \vec{r}_j, \cdots, \vec{r}_i, \cdots) \quad (\text{Fermion})$$

今求めた多粒子系の波動関数はこの対称性を満たさないなので最後に注意した縮退を用いて縮退した状態の線形結合からこの対称性を満たす波動関数を対称化及び反対称化の操作で作ろう。その結果を書くと

$$\begin{aligned} \Phi_{\{k_1, k_2, \dots, k_N\}}^B(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= \phi_{k_1}(\vec{r}_1) \phi_{k_2}(\vec{r}_2) \cdots \phi_{k_N}(\vec{r}_N) \\ &\quad [\text{Boson}] \quad + \phi_{\underline{k_2}}(\vec{r}_1) \phi_{\underline{k_1}}(\vec{r}_2) \cdots \phi_{k_N}(\vec{r}_N) + \cdots \\ &= \sum_{\substack{\text{All possible exchange of} \\ k_1, \dots, k_N}} \phi_{k_1}(\vec{r}_1) \phi_{k_2}(\vec{r}_2) \cdots \phi_{k_N}(\vec{r}_N) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_{\{k_1, k_2, \dots, k_N\}}^F(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= \phi_{k_1}(\vec{r}_1) \phi_{k_2}(\vec{r}_2) \cdots \phi_{k_N}(\vec{r}_N) \\ &\quad [\text{Fermion}] \quad - \phi_{\underline{k_2}}(\vec{r}_1) \phi_{\underline{k_1}}(\vec{r}_2) \cdots \phi_{k_N}(\vec{r}_N) + \cdots \\ &= \sum_{\substack{\text{All possible exchange} \\ P \text{ of } k_1, \dots, k_N}} (-1)^P \phi_{k_1}(\vec{r}_1) \phi_{k_2}(\vec{r}_2) \cdots \phi_{k_N}(\vec{r}_N) \end{aligned}$$

のようになる。この形では $k_1, k_2, \dots, k_N$ の順序には波動関数は依存しないこと (定数倍をのぞいて) に注意。またフェルミ粒子系の場合その行列式の性質より同じ一粒子状態があると波動関数は0となる。すなわち0でない意味のある波動関数はだぶった一粒子状態をもたない。これをパウリの排他原理という。

6.5 第一量子化による N 個の自由粒子系

ここまでの議論を $H_N^{1,Q}$ を H_N と書いてまとめよう。1 個の自由粒子のハミルトニアンを $h(\vec{r})$ に対して規格直交化された固有関数の完全系を次のように書く。¹⁴³

$$\begin{aligned} h(\vec{r})\phi_k(\vec{r}) &= \epsilon_k\phi_k(\vec{r}) \\ \sum_k \phi_k(\vec{r})\phi_k^*(\vec{r}') &= \delta(\vec{r}-\vec{r}') \quad \text{完全性} \\ \int d^3r \phi_k^*(\vec{r})\phi_{k'}(\vec{r}) &= \delta_{kk'} \quad \text{規格直交性} \end{aligned}$$

このとき N 個の自由粒子の (第一量子化した) ハミルトニアン H_N に関するフェルミ粒子系, ボーズ粒子系それぞれのシュレディンガー方程式

$$\begin{aligned} H_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= \sum_{i=1}^N h(\vec{r}_i) \\ H_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\Phi_\Lambda^{F,B}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= E_\Lambda\Phi_\Lambda^{F,B}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \end{aligned}$$

の固有関数はつぎの入れ換えに対する対称性をみたし

$$\begin{aligned} \Phi_\Lambda^B(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) &= +\Phi_\Lambda^B(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \quad (\text{Boson}) \\ \Phi_\Lambda^F(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) &= -\Phi_\Lambda^F(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \quad (\text{Fermion}) \end{aligned}$$

¹⁴³完全性に関しては

$$\phi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{ik \cdot \vec{r}}$$

より

$$\begin{aligned} \sum_k \phi_k(\vec{r})\phi_k^*(\vec{r}') &= \frac{1}{\delta k^3} (\delta k)^3 \sum_k \frac{1}{L^3} e^{ik \cdot (\vec{r}-\vec{r}')} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_V dV e^{ik \cdot (\vec{r}-\vec{r}')} = \delta^3(\vec{r}-\vec{r}') \end{aligned}$$

後で決める規格化定数を導入してそれぞれについて次のように書ける。

$$\begin{aligned}
 \Phi_{\Lambda=\{k_1, k_2, \dots, k_N\}}^B(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= C_B \left\{ \phi_{k_1}(\vec{r}_1) \phi_{k_2}(\vec{r}_2) \cdots \phi_{k_N}(\vec{r}_N) \right. \\
 &\quad \left. + \phi_{\underline{k_2}}(\vec{r}_1) \phi_{\underline{k_1}}(\vec{r}_2) \cdots \phi_{k_N}(\vec{r}_N) + \cdots \right\} \\
 &= C_B \sum_P \phi_{k_{P1}}(\vec{r}_1) \phi_{k_{P2}}(\vec{r}_2) \cdots \phi_{k_{PN}}(\vec{r}_N) \\
 &\equiv C_B \text{per } \mathbf{D}(\phi_{k_1} \phi_{k_2} \cdots \phi_{k_N}) \\
 \Phi_{\Lambda=\{k_1, k_2, \dots, k_N\}}^F(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= C_F \left\{ \phi_{k_1}(\vec{r}_1) \phi_{k_2}(\vec{r}_2) \cdots \phi_{k_N}(\vec{r}_N) \right. \\
 &\quad \left. - \phi_{\underline{k_2}}(\vec{r}_1) \phi_{\underline{k_1}}(\vec{r}_2) \cdots \phi_{k_N}(\vec{r}_N) + -\cdots \right\} \\
 &= C_F \sum_P (-1)^P \phi_{k_{P1}}(\vec{r}_1) \phi_{k_{P2}}(\vec{r}_2) \cdots \phi_{k_{PN}}(\vec{r}_N) \\
 &= C_F \det \mathbf{D}(\phi_{k_1} \phi_{k_2} \cdots \phi_{k_N}) \quad \text{Slater 行列式} \\
 \{\mathbf{D}(\phi_{k_1} \phi_{k_2} \cdots \phi_{k_N})\}_{i,j} &= \phi_{k_i}(\vec{r}_j) \\
 E_{\Lambda} &= \sum_{i=1}^N \epsilon_{k_i}
 \end{aligned}$$

ここで C_B, C_F はあとで定める規格化定数である。

Λ は N 粒子系の固有関数の名前付けのラベルだがこの形では $k_1, k_2, \dots, k_N$ の順序には波動関数は依存しないこと (定数倍をのぞいて) に注意しよう。そこで N 粒子系の状態の指定の方法を $k_1, k_2, \dots, k_N$ の内重なっているものはまとめることにして今までの

「粒子により占められている一粒子状態を指定する方法」

から

「一粒子状態のラベル k で指定される一粒子状態に対してそれぞれが何個ずつ重複して占有されているかを指定する方法」

へ変更する。なおこの重複度は一粒子状態 k の占有数と呼ばれる。すなわち N 粒子系の状態はすべての可能な一粒子状態 k の占有数を指定することで定まる、つまり一粒子状態 k の占有数を n_k として $\{n_k\}$ を与えることで指定されることになる。

なおこの占有数は、ボーズ粒子系なら $n_k = 0, 1, 2, 3, \dots$ フェルミ粒子系なら $n_k = 0, 1$ (パウリの原理) となる。

この表示を用いて N 粒子系のシュレディンガー方程式と N 粒子系のエネルギーは

$$\begin{aligned}
 H \Phi_{\{n_k\}}^{B,F}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= E_{\{n_k\}} \Phi_{\{n_k\}}^{B,F}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \\
 E_{\{n_k\}} &= \sum_k \epsilon_k n_k
 \end{aligned}$$

となる。

6.6 第二量子化

さらに以下の対応により新しいシュレディンガー方程式を考えよう

$$H_N \rightarrow \mathcal{H} = \sum_k \epsilon_k \hat{n}_k, \quad \hat{n}_k = d_k^\dagger d_k$$

$$\Phi_{\{n_k\}}^{B,F}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \rightarrow |\{n_k\}\rangle = \prod_k |n_k\rangle \equiv \prod_k \frac{1}{\sqrt{n_k!}} (d_k^\dagger)^{n_k} |0\rangle$$

ここで $[A, B]_{\mp} = AB \mp BA$ 、 $-$ は Boson (交換関係) $+$ は Fermion (反交換関係) として $d_k^\dagger, d_k$ は

$$[d_k^\dagger, d_{k'}^\dagger]_{\mp} = 0, \quad [d_k, d_{k'}]_{\mp} = 0, \quad [d_k, d_{k'}^\dagger]_{\mp} = \delta_{kk'}$$

をみたす生成消滅演算子である。

これから示せる $\hat{n}_k |n_k\rangle = n_k |n_k\rangle$ 、 $|n_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_k!}} (d_k^\dagger)^{n_k} |0\rangle$ に注意すると $\mathcal{H}$ に対するシュレディンガー方程式は

$$\begin{aligned} \mathcal{H} |\{n_k\}\rangle &= E_{\{n_k\}} |\{n_k\}\rangle \\ E_{\{n_k\}} &= \sum_k \epsilon_k n_k \end{aligned}$$

とかけエネルギーは前に与えた形と同じ形となる。ただし、真空 $|0\rangle$ は

$$\begin{aligned} \forall k, d_k |0\rangle &= 0 \\ \langle 0|0\rangle &= 1 \end{aligned}$$

により定義される。この対応 $H \rightarrow \mathcal{H}$ を第二量子化という。

ここに $|\{n_k\}\rangle$ は k のラベルを 1 次元的に順序付けしてその順序を $\prec$ で示して $k_1 \prec k_2 \prec k_3 \dots$ とし

$$\begin{aligned} |\{n_k\}\rangle &= |n_{k_1}, n_{k_2}, n_{k_3}, \dots\rangle \\ &= \prod_{k_1 \prec k_2 \prec k_3 \dots} \frac{1}{\sqrt{n_{k_i}!}} (d_{k_1}^\dagger)^{n_{k_1}} (d_{k_2}^\dagger)^{n_{k_2}} (d_{k_3}^\dagger)^{n_{k_3}} \dots |0\rangle \end{aligned}$$

を意味する。この状態の規格化は

$$\begin{aligned} \langle \{n_k\} | \{n'_k\} \rangle &= \delta_{\{n_k\} \{n'_k\}} \\ &= \prod \delta_{n_{k_1}, n'_{k_1}} \delta_{n_{k_2}, n'_{k_2}} \dots \end{aligned}$$

以下 $|\{n_k\}\rangle$ 中の n_k についてはゼロでないもののみを表示することとしよう。

場の演算子

ここで場の演算子とよばれる

$$\hat{\psi}(r) = \sum_k \phi_k(r) d_k$$

で定義される演算子を導入すると

$$\begin{aligned} [\hat{\psi}(\vec{r}), \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}')]_\pm &= \delta(\vec{r} - \vec{r}') \\ [\hat{\psi}(\vec{r}), \hat{\psi}(\vec{r}')]_\pm &= 0 \\ [\hat{\psi}^\dagger(\vec{r}), \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}')]_\pm &= 0 \end{aligned}$$

であり、自由粒子系のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \int d^3r \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} \right) \hat{\psi}(\vec{r})$$

とかける。この式は第一量子化でのエネルギーの表式で波動関数を演算子へ対応させた形をしている。これが第二量子化の名前の由来である。また一般の一粒子ハミルトニアンについても同様に議論できることはほぼ自明であろう。さらには後で演算子の一般的な対応を議論するが、当然そうしてもエネルギーの対応物として導出できることにも注意しよう。

つぎに状態ベクトルの対応を考えると第二量子化による状態ベクトル $|\{n_k\}\rangle$ と第一量子化での多粒子系の波動関数は次のように関係することとなる。¹⁴⁴

$$\begin{aligned} \Phi_{\{n_k\}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N | \{n_k\} \rangle \\ |\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\rangle &\equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}_1) \cdots \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}_N) |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \prod_{j=1}^N \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}_j) |0\rangle \end{aligned}$$

このとき規格化定数 C_F 、 C_B は次のように与えられる。

$$\begin{aligned} C_F &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \\ C_B &= \frac{1}{\sqrt{N! \prod_k n_k!}} \end{aligned}$$

¹⁴⁴ まずフェルミオンの時は

$$\begin{aligned} \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N | \{n_k\} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \langle 0 | \psi(\vec{r}_N) \cdots \psi(\vec{r}_1) | n_{k_1}, n_{k_2}, \dots, n_{k_N} \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i_1, \dots, i_N} \phi_{i_N}(\vec{r}_N) \cdots \phi_{i_1}(\vec{r}_1) \langle 0 | d_{i_N} \cdots d_{i_1} | n_{k_1}, n_{k_2}, \dots, n_{k_N} \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (\pm)^P \phi_{k_{PN}}(\vec{r}_N) \cdots \phi_{k_{P1}}(\vec{r}_1) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \phi_{k_i}(\vec{r}_j) \end{aligned}$$

なお規格化は¹⁴⁵

$$\int d^3r_1 \cdots \vec{r}_N |\Phi_\Lambda(\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_N)|^2 = 1$$

となっている。

さらに規格直交化条件

$$\langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N | \vec{r}_1', \dots, \vec{r}_N' \rangle = \frac{1}{N!} \sum_P (\pm)^P \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_{P1}') \cdots \delta(\vec{r}_N - \vec{r}_{PN}')^2$$

が成り立つことも示せる。

ボゾンの時は

$$\begin{aligned} \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N | \{n_k\} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \langle 0 | \psi(\vec{r}_N) \cdots \psi(\vec{r}_1) | n_{k_1}, n_{k_2}, \dots \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i_1, \dots, i_N} \phi_{i_N}(\vec{r}_N) \cdots \phi_{i_1}(\vec{r}_1) \langle 0 | d_{i_N} \cdots d_{i_1} | n_{k_1}, n_{k_2}, \dots \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i_1, \dots, i_N} \phi_{i_N}(\vec{r}_N) \cdots \phi_{i_1}(\vec{r}_1) \langle 0 | \cdots (d_{k_2})^{n_{k_2}} (d_{k_1})^{n_{k_1}} | n_{k_1}, n_{k_2}, \dots \rangle \\ &\quad \{i_1, \dots, i_N\} = \{ \overbrace{k_1, k_1 \cdots k_1}^{n_{k_1}}, \overbrace{k_2, k_2 \cdots k_2}^{n_{k_2}}, \dots \}, \text{ as a set} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i_1, \dots, i_N} \phi_{i_N}(\vec{r}_N) \cdots \phi_{i_1}(\vec{r}_1) \sqrt{n_{k_1}! n_{k_2}! \cdots} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \frac{1}{n_{k_1}! n_{k_2}! \cdots} \sum_P \phi_{i_{PN}}(\vec{r}_N) \cdots \phi_{i_{P1}}(\vec{r}_1) \sqrt{n_{k_1}! n_{k_2}! \cdots} \\ &\quad \text{置換でだぶってでるものまでは自然なフリー sum ではでてこない} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N! n_{k_1}! n_{k_2}! \cdots}} \sum_P \phi_{i_{PN}}(\vec{r}_N) \cdots \phi_{i_{P1}}(\vec{r}_1), \quad \{i_1, i_2, \dots, i_N\} = \{ \overbrace{k_1, k_1 \cdots k_1}^{n_{k_1}}, \overbrace{k_2, k_2 \cdots k_2}^{n_{k_2}}, \dots \} \end{aligned}$$

¹⁴⁵規格化について議論しよう。まず、フェルミオンの場合

$$\begin{aligned} \int d^3r_1 \cdots \vec{r}_N |\Phi_{\{n_{k_i}\}}(\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_N)|^2 &= \frac{1}{N!} \sum_{PQ} (-)^P (-)^Q \int d^3r_1 \cdots d^3r_N \phi_{k_{Q1}}^*(\vec{r}_1) \phi_{k_{P1}}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{k_{Q2}}^*(\vec{r}_2) \phi_{k_{P2}}(\vec{r}_2) \cdots \\ &= \frac{1}{N!} \sum_P \int d^3r_1 \cdots d^3r_N \phi_{k_{P1}}^*(\vec{r}_1) \phi_{k_{P1}}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{k_{P2}}^*(\vec{r}_2) \phi_{k_{P2}}(\vec{r}_2) \cdots = 1 \end{aligned}$$

つぎに、ボゾンの場合

$$\begin{aligned} \int d^3r_1 \cdots \vec{r}_N |\Phi_{\{n_{k_i}\}}(\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_N)|^2 &= \frac{1}{N! n_{k_1}! n_{k_2}! \cdots} \sum_{PQ} \int d^3r_1 \cdots d^3r_N \phi_{i_{Q1}}^*(\vec{r}_1) \phi_{i_{P1}}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{i_{Q2}}^*(\vec{r}_2) \phi_{i_{P2}}(\vec{r}_2) \cdots \\ &\quad \{i_1, \dots, i_N\} = \{ \overbrace{k_1, k_1 \cdots k_1}^{n_{k_1}}, \overbrace{k_2, k_2 \cdots k_2}^{n_{k_2}}, \dots \}, \\ &= \frac{1}{n_{k_1}! n_{k_2}! \cdots} \sum_P \int d^3r_1 \cdots d^3r_N \phi_{i_1}^*(\vec{r}_1) \phi_{i_{P1}}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{i_2}^*(\vec{r}_2) \phi_{i_{P2}}(\vec{r}_2) \cdots = 1 \end{aligned}$$

6.7 第二量子化における演算子と相互作用

この節で次のように定義された第一量子化での1粒子演算子 F と2粒子演算子 G

$$F = \sum_{i=1}^N f(\vec{r}_i)$$

$$G = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} g(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$$

に対して第二量子化を行った場合どんな演算子に対応させればいいかを考えよう。

¹⁴⁶

まず N 粒子系の完全系 I_N として 以下のものがとれることを確認する。¹⁴⁷

¹⁴⁶第一量子化での1粒子演算子 F の例としては運動エネルギー

$$F = - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m}$$

また2粒子演算子 G の典型的例としてはクーロン相互作用

$$G = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

等がある。

¹⁴⁷まずフェルミオンの場合

$$\begin{aligned} \hat{I}_N &= \int d^3r_1 \cdots d^3r_N |\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N\rangle \langle \vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N| \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{i'_1, \cdots, i'_N} \sum_{i_1, \cdots, i_N} d_{i'_1}^\dagger \cdots d_{i'_N}^\dagger |0\rangle \langle 0| d_{i_1} \cdots d_{i_N} \\ &\quad \times \int d^3r_1 \cdots d^3r_N \phi_{i'_1}^*(\vec{r}_1) \phi_{i_1}(\vec{r}_1) \cdots \phi_{i'_N}^*(\vec{r}_N) \phi_{i_N}(\vec{r}_N) \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{i_1, \cdots, i_N} |n_{i_1} \cdots n_{i_N}\rangle \langle n_{i_1} \cdots n_{i_N}| \\ &= \sum_{i_1 < \cdots < i_N} |n_{i_1} \cdots n_{i_N}\rangle \langle n_{i_1} \cdots n_{i_N}| \quad \text{ゼロ以外のみ表示していることに注意} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
|\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}_1) \cdots \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}_N) |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \prod_{j=1}^N \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}_j) |0\rangle \\
\hat{I}_N &= \int d^3r_1 \cdots d^3r_N |\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\rangle \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N| \\
&= \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} \frac{\prod_{\alpha_i} n_{\alpha_i}!}{N!} |n_{\alpha_1} \cdots n_{\alpha_N}\rangle \langle n_{\alpha_1} \cdots n_{\alpha_N}| \\
&= \sum_{\alpha_1 \prec \alpha_2 \prec \cdots} |n_{\alpha_1} n_{\alpha_2} \cdots\rangle \langle n_{\alpha_1} n_{\alpha_2} \cdots|
\end{aligned}$$

任意の N 粒子状態 $\alpha = \{n_{\alpha_1} \cdots, n_{\alpha_N}\}$ および $\beta = \{n_{\beta_1} \cdots, n_{\beta_N}\}$ に対してつぎの演算子の行列要素を計算してみる。

$$\mathcal{F} = \int d^3r \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) f(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r})$$

$$\begin{aligned}
\langle \alpha | \mathcal{F} | \beta \rangle &= \int d^3r \int d^3r_1 \cdots d^3r_{N-1} \langle \alpha | \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) | \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N-1} \rangle f(\vec{r}) \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N-1} | \hat{\psi}(\vec{r}) | \beta \rangle \\
&= N \int d^3r_1 \cdots d^3r_{N-1} d^3r \langle \alpha | \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N-1}, \vec{r} \rangle f(\vec{r}) \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N-1}, \vec{r} | \beta \rangle \\
&= \int d^3r_1 \cdots d^3r_N \sum_{i=1}^N \Phi_\alpha^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) f(\vec{r}_i) \Phi_\beta(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \\
&= \int d^3r_1 \cdots d^3r_N \Phi_\alpha^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) F \Phi_\beta(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)
\end{aligned}$$

¹⁴⁸次にボゾンの場合

$$\begin{aligned}
\hat{I}_N &= \int d^3r_1 \cdots d^3r_N |\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\rangle \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N| \\
&= \frac{1}{N!} \sum_{i'_1, \dots, i'_N} \sum_{i_1, \dots, i_N} d_{i'_1}^\dagger \cdots d_{i'_N}^\dagger |0\rangle \langle 0| d_{i_1} \cdots d_{i_N} \\
&\quad \times \int d^3r_1 \cdots d^3r_N \phi_{i'_1}^*(\vec{r}_1) \phi_{i_1}(\vec{r}_1) \cdots \phi_{i'_N}^*(\vec{r}_N) \phi_{i_N}(\vec{r}_N) \\
&= \sum_{k_1, k_2, \dots} \frac{\prod_k n_k!}{N!} |n_{k_1}, n_{k_2}, \dots\rangle \langle n_{k_1}, n_{k_2}, \dots| \\
&\quad \{i_1, \dots, i_N\} = \{ \overbrace{k_1, k_1 \cdots k_1}^{n_{k_1}}, \overbrace{k_2, k_2 \cdots k_2}^{n_{k_2}}, \dots \} \\
&= \sum_{k_1 \prec k_2 \cdots} |n_{k_1}, n_{k_2}, \dots\rangle \langle n_{k_1}, n_{k_2}, \dots|, \quad \sum n_{k_i} = N
\end{aligned}$$

これにより 1 粒子演算子 F には $\mathcal{F}$ を対応させれば良いことがわかる。¹⁴⁹

同様に 2 粒子演算子に対しては

$$\mathcal{G} = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') g(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \hat{\psi}(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}), \quad g(r_i, r_j) = g(r_j, r_i), \quad (i \neq j)$$

の行列要素を計算してみると次のようになる。

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \mathcal{G} | \beta \rangle &= \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \int d^3r_1 \cdots d^3r_{N-2} \\ &\quad \times \langle \alpha | \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') | \vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_{N-2} \rangle g(\vec{r}, \vec{r}') \langle \vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_{N-2} | \hat{\psi}(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}) | \beta \rangle \\ &= \frac{1}{2} N(N-1) \int d^3r_1 \cdots d^3r_{N-2} d^3r d^3r' \\ &\quad \times \langle \alpha | \vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_{N-2}, \vec{r}, \vec{r}' \rangle g(\vec{r}, \vec{r}') \langle \vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_{N-2}, \vec{r}, \vec{r}' | \beta \rangle \\ &= \int d^3r_1 \cdots d^3r_N \\ &\quad \times \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \Phi_\alpha^*(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N) g(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \Phi_\beta(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N) \\ &= \int d^3r_1 \cdots d^3r_N \Phi_\alpha^*(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N) G \Phi_\beta(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N) \end{aligned}$$

これにより 2 粒子演算子 G には $\mathcal{G}$ を対応させればよい。¹⁵⁰ まとめると

$$\begin{aligned} F &\Leftrightarrow \mathcal{F} \\ G &\Leftrightarrow \mathcal{G} \end{aligned}$$

第二量子化した演算子の例

- 粒子密度演算子

$$\sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \longrightarrow \hat{n}(\vec{r}) = \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r})$$

- 全運動量エネルギー演算子¹⁵¹

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 \longrightarrow -\int d^3r \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \hat{\psi}(\vec{r}) = \int d^3r \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \hat{\psi}(\vec{r}) \right)^\dagger \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \hat{\psi}(\vec{r}) \right)$$

¹⁴⁹途中で $N-1$ 粒子系の完全系 I_{N-1} を挿入した

$$\hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) | \vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_{N-1} \rangle = (-1)^{N-1} \sqrt{N} | \vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_{N-1}, \vec{r} \rangle$$

および

$$\Phi_\alpha^*(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N) \Phi_\beta(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N)$$

は任意の r_i, r_j の入れ換えについて対称であることに注意する。

¹⁵⁰ $g(r_1, r_2) = g(r_2, r_1)$ としたが、一般には $G = \frac{1}{2} \sum_{i,j} g(r_i, r_j) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} g^S(r_i, r_j)$ としたとき $\mathcal{G} = \frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') g^S(\vec{r}, \vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r})$ となる。

¹⁵¹一度部分積分する

- 密度-密度相関演算子¹⁵²

$$\hat{n}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \longrightarrow \hat{n}(\vec{r}) \hat{n}(\vec{r}') - \delta(\vec{r} - \vec{r}') \hat{n}(\vec{r})$$

 152

$$\begin{aligned} \hat{n}(\vec{r}, \vec{r}') &= \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \\ \longrightarrow \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}) &= \pm \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}') \\ &= \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) (\hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}) - \delta(\vec{r} - \vec{r}')) \hat{\psi}(\vec{r}') = \hat{n}(\vec{r}) \hat{n}(\vec{r}') - \delta(\vec{r} - \vec{r}') \hat{n}(\vec{r}) \end{aligned}$$

7 フェルミ粒子系の一粒子状態と平均場近似

一般に相互作用をもつ多粒子系の固有状態をもとめることは非常に困難である。そこで種々の近似的手法が用いられるここでは最も基本的で重要な平均場近似、一粒子近似について議論したい。

まず最初に簡単化したスピンのないフェルミ粒子系を考えよう。この場合前節の議論に従い一体のポテンシャルとして $v(\vec{r})$, 電子間相互作用として $g(\vec{r} - \vec{r}')$ が働いている場合のハミルトニアンとしては

$$H = \int d^3r \psi^\dagger(\vec{r}) \left(\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \psi^\dagger(\vec{r}) \psi^\dagger(\vec{r}') g(\vec{r} - \vec{r}') \psi(\vec{r}') \psi(\vec{r})$$

をとろう。クーロン力の場合は

$$g(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

とすれば良い。

この系で粒子数 N を固定したときの基底状態 $|G\rangle$ を求める問題を考えよう。

$$N = \langle G | \hat{N} | G \rangle$$

$$\hat{N} = \int d^3r \hat{n}(\vec{r}), \quad \hat{n}(\vec{r}) = \psi^\dagger(\vec{r}) \psi(\vec{r})$$

これは $N > 2$ の場合解けない問題として有名である。(多体問題) そこで何らかの近似解を得ることを次の節以降で考えよう。

7.1 フェルミ演算子のユニタリ変換と一粒子軌道

この系の基底状態に対して次のかたちの試行関数を考えよう。¹⁵³

$$|G\rangle = c_1^\dagger c_2^\dagger \cdots c_N^\dagger |0\rangle$$

ここで c_j は第二量子化した際に用いたフェルミ粒子の消滅演算子の d_j からユニタリ変換 U_{ij} で次のように移るものとする。(真空 $|0\rangle$ は不変)

$$d_i = \sum_j U_{ij} c_j, \quad c_j = \sum_k U_{kj}^* d_k$$

$$U_{ij} = \{U\}_{ij}, \quad U^\dagger U = U U^\dagger = I$$

$$\sum_k U_{ik} U_{jk}^* = \sum_k U_{ki} U_{kj}^* = \delta_{ij}$$

¹⁵³ この形の波動関数を一粒子波動関数と呼ぶ。

対応して場の演算子は

$$\begin{aligned}\hat{\psi}(\vec{r}) &= \sum_j \phi_j(\vec{r}) d_j = \sum_k \varphi_k(\vec{r}) c_k \\ \varphi_k(\vec{r}) &= \sum_j \phi_j(\vec{r}) U_{jk}\end{aligned}$$

である。ここで $\varphi_j(\vec{r})$, $j = 1, 2, \dots$ は次のような規格直交化された完全系を作ることが示せる。¹⁵⁴

$$\begin{aligned}\int d^3r \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}) &= \delta_{ij} \\ \sum_j \varphi_j^*(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}') &= \delta(\vec{r} - \vec{r}')\end{aligned}$$

また逆に任意の規格直交化された完全系 $\{\varphi_k(\vec{r})\}$ の各関数は完全系 $\{\phi_j(\vec{r})\}$ で

$$\varphi_k(\vec{r}) = \sum_j \phi_j(\vec{r}) U_{jk}$$

と展開できるがこのときの展開係数から作る U_{ij} はユニタリ行列を作る。¹⁵⁵ よってこのユニタリ行列を使って定義される新しい演算子 $\{c_j\}$ もフェルミ粒子の反交換関係をみたす。¹⁵⁶ 以上より

$$\langle \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N | G \rangle = C_F \det\{\varphi_i(\vec{r}_j)\}$$

154

$$\begin{aligned}\int d^3r \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}) &= \int d^3r \phi_k^*(\vec{r}) U_{ki}^* \phi_l(\vec{r}) U_{lj} = U_{ki}^* U_{kj} = \delta_{ij} \\ \varphi_j(\vec{r}) \varphi_j^*(\vec{r}') &= \phi_k(\vec{r}) U_{kj} \phi_l^*(\vec{r}') U_{lj}^* = \phi_k(\vec{r}) \phi_k^*(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

155

$$\begin{aligned}\int d^3r \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}) &= \int d^3r \phi_k^*(\vec{r}) U_{ki}^* \phi_l(\vec{r}) U_{lj} = U_{ki}^* U_{kj} = \delta_{ij} \\ U_{jk} &= \int d^3r \phi_j^*(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r}) \\ U_{ik} U_{jk}^* &= \int d^3r' \phi_i^*(\vec{r}') \varphi_k(\vec{r}') \int d^3r \phi_j(\vec{r}) \varphi_k^*(\vec{r}) = \int d^3r \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) = \delta_{ij}\end{aligned}$$

156

$$\{c_i, c_j^\dagger\} = \{d_k U_{ki}^*, d_l^\dagger U_{lj}\} = U_{ki}^* U_{kj} = \delta_{ij}$$

となり、 $|G\rangle$ を考えることは基底状態をつくる1粒子軌道として $\varphi_k(\vec{r})$ をとることに対応する。この $\varphi_k(\vec{r})$ を変分原理より

$$\langle G|H|G\rangle$$

を極小とするようにとるのが次節以降で述べる平均場近似である。

この目的の為に順に $\langle G|H|G\rangle$ をなす各項を計算しよう。

7.2 一粒子状態の全エネルギー

まず $\{\hat{\psi}(\vec{r}), c_j^\dagger\} = \varphi_j(\vec{r})$ より $\hat{\psi}(\vec{r})c_j^\dagger = -c_j^\dagger\hat{\psi}(\vec{r}) + \varphi_j(\vec{r})$ よって

$$\begin{aligned}\hat{\psi}(\vec{r})|G\rangle &= \{-c_1^\dagger\hat{\psi}(\vec{r}) + \varphi_1(\vec{r})\}c_2^\dagger\cdots c_N^\dagger|0\rangle \\ &= -\sum_{j=1}^N(-1)^j\varphi_j(\vec{r})c_1^\dagger\cdots c_{j-1}^\dagger c_{j+1}^\dagger\cdots c_N^\dagger|0\rangle\end{aligned}$$

これよりエネルギーの一体の項は以下のようになる。

$$\begin{aligned}\langle G|\int d^3r \hat{\psi}^\dagger(\vec{r})\left(\frac{-\hbar^2\nabla^2}{2m} + v(\vec{r})\right)\hat{\psi}(\vec{r})|G\rangle &= \sum_{j=1}^N I(j) \\ I(j) &= \int d^3r \varphi_j^*(\vec{r})\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v(\vec{r})\right)\varphi_j(\vec{r})\end{aligned}$$

同様に

$$\begin{aligned}\hat{\psi}(\vec{r}')\hat{\psi}(\vec{r})|G\rangle &= \hat{\psi}(\vec{r}')\{-c_1^\dagger\hat{\psi}(\vec{r}) + \varphi_1(\vec{r})\}c_2^\dagger\cdots c_N^\dagger|0\rangle \\ &= -\sum_{j=1}^N(-1)^j\varphi_j(\vec{r})\hat{\psi}(\vec{r}')c_1^\dagger\cdots c_{j-1}^\dagger c_{j+1}^\dagger\cdots c_N^\dagger|0\rangle \\ &= \sum_{k<j}(-1)^{j+k}\varphi_k(\vec{r}')\varphi_j(\vec{r})c_1^\dagger\cdots c_{k-1}^\dagger c_{k+1}^\dagger\cdots c_{j-1}^\dagger c_{j+1}^\dagger\cdots c_N^\dagger|0\rangle \\ &\quad + \sum_{j<k}(-1)^{j+k+1}\varphi_k(\vec{r}')\varphi_j(\vec{r})c_1^\dagger\cdots c_{j-1}^\dagger c_{j+1}^\dagger\cdots c_{k-1}^\dagger c_{k+1}^\dagger\cdots c_N^\dagger|0\rangle \\ &= \sum_{k<j}(-1)^{j+k}\{\varphi_k(\vec{r}')\varphi_j(\vec{r}) - \varphi_j(\vec{r}')\varphi_k(\vec{r})\} \\ &\quad \times c_1^\dagger\cdots c_{k-1}^\dagger c_{k+1}^\dagger\cdots c_{j-1}^\dagger c_{j+1}^\dagger\cdots c_N^\dagger|0\rangle\end{aligned}$$

これより

$$\begin{aligned}
& \langle G | \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') g(\vec{r} - \vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}) | G \rangle \\
&= \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' g(\vec{r} - \vec{r}') \sum_{k < j} |\varphi_k(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}) - \varphi_j(\vec{r}') \varphi_k(\vec{r})|^2 \\
&= \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' g(\vec{r} - \vec{r}') \sum_{k \neq j} \{ |\varphi_k(\vec{r}')|^2 |\varphi_j(\vec{r})|^2 - \varphi_k^*(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}') \varphi_j^*(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r}) \} \\
&= \sum_{k < j} (J(k, j) - K(k, j))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
J(k, j) &= \int d^3r \int d^3r' |\varphi_k(\vec{r}')|^2 g(\vec{r} - \vec{r}') |\varphi_j(\vec{r})|^2 \\
&= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{|\varphi_k(\vec{r}')|^2 |\varphi_j(\vec{r})|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\
K(k, j) &= \int d^3r \int d^3r' \varphi_k^*(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}') g(\vec{r} - \vec{r}') \varphi_j^*(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r}) \\
&= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{\varphi_k^*(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}') \varphi_j^*(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|}
\end{aligned}$$

よって全エネルギー E_T は¹⁵⁷

$$E_T = \sum_i I(i) + \sum_{i < j} (J(i, j) - K(i, j))$$

となる。この J をクーロン積分, 交換積分といい、これらは正の量であり以下の

¹⁵⁷ $i = j$ の項はクーロン積分と交換積分でキャンセルしている。

関係を満たす。^{158 159 160}

$$J(i, j) \geq K(i, j) \geq 0$$

さらに¹⁶¹

$$J(i, i) + J(j, j) \geq 2J(i, j)$$

158

$$\begin{aligned} J(1, 2) - K(1, 2) &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \frac{1}{2} \left(|\varphi_1(\vec{r}')|^2 |\varphi_2(\vec{r})|^2 + |\varphi_1(\vec{r})|^2 |\varphi_2(\vec{r}')|^2 \right. \\ &\quad \left. - \varphi_1^*(\vec{r}') \varphi_2(\vec{r}') \varphi_2^*(\vec{r}) \varphi_1(\vec{r}) - \varphi_1^*(\vec{r}) \varphi_2(\vec{r}) \varphi_2^*(\vec{r}') \varphi_1(\vec{r}') \right) \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \frac{1}{2} (|Z|^2 |Y|^2 + |X|^2 |U|^2 - X^* Y Z U - Z^* U X Y^*) \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \frac{1}{2} |XU - YZ|^2 \geq 0 \\ X &= \varphi_1(\vec{r}'), \quad Y = \varphi_2(\vec{r}'), \quad Z = \varphi_2(\vec{r}), \quad U = \varphi_1(\vec{r}) \end{aligned}$$

¹⁵⁹ まず、

$$\frac{e^{-\mu r}}{r} = \frac{1}{2\pi^2} \int d^3k e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \frac{1}{k^2 + \mu^2} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \frac{4\pi}{k^2 + \mu^2}$$

で $\mu \rightarrow 0$ と解釈して

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{2\pi^2} \int d^3k e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \frac{1}{k^2} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \frac{4\pi}{k^2}$$

160

$$\begin{aligned} K(1, 2) &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2\pi^2} \int d^3k \frac{1}{k^2} \int d^3r \int d^3r' e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} \varphi_1^*(\vec{r}') \varphi_2(\vec{r}') \varphi_2^*(\vec{r}) \varphi_1(\vec{r}) \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2\pi^2} \int d^3k \frac{1}{k^2} \int d^3r e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \varphi_2^*(\vec{r}) \varphi_1(\vec{r}) \int d^3r' e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}'} \varphi_1^*(\vec{r}') \varphi_2(\vec{r}') \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2\pi^2} \int d^3k \frac{1}{k^2} \left| \int d^3r e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \varphi_2^*(\vec{r}) \varphi_1(\vec{r}) \right|^2 \geq 0 \end{aligned}$$

161

$$\begin{aligned} J(i, i) + J(j, j) - J(i, j) - J(j, i) &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \\ &\quad \times \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} (|\varphi_i(\vec{r})|^2 |\varphi_i(\vec{r}')|^2 + |\varphi_j(\vec{r})|^2 |\varphi_j(\vec{r}')|^2 - |\varphi_i(\vec{r})|^2 |\varphi_j(\vec{r}')|^2 - |\varphi_j(\vec{r})|^2 |\varphi_i(\vec{r}')|^2) \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \frac{4\pi}{k^2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}'} \times \left(|\varphi_i(\vec{r})|^2 - |\varphi_j(\vec{r})|^2 \right) \left(|\varphi_i(\vec{r}')|^2 - |\varphi_j(\vec{r}')|^2 \right) \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \frac{4\pi}{k^2} \left| \int d\vec{r} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \left(|\varphi_i(\vec{r})|^2 - |\varphi_j(\vec{r})|^2 \right) \right|^2 \geq 0 \end{aligned}$$

自由フェルミ粒子系での期待値

フェルミ粒子系に対して、フェルミエネルギー E_F まで一粒子状態をつめた多粒子状態が最も簡単な多粒子状態であり Fermi Sea と呼ばれる。これは第二量子化した表示で、

$$\begin{aligned} |F\rangle &= \prod_{\epsilon_{\vec{k}} \leq E_F} d_{\vec{k}}^\dagger |0\rangle \\ \epsilon_{\vec{k}} &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\ \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{k}} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \end{aligned}$$

と書ける。この Fermi Sea において第二量子化した演算子の期待値をいくつか計算してみよう。

- 粒子密度¹⁶²

$$\langle F | \hat{n}(\vec{r}) | F \rangle = \frac{N}{V} = \frac{1}{6\pi} k_F^3$$

- 粒子粒子相関関数¹⁶³

$$\begin{aligned} \langle F | \hat{n}(\vec{r}, \vec{r}') | F \rangle &= \left(\frac{N}{V} \right)^2 (1 - (f(k_F |\vec{r} - \vec{r}'|))^2) \\ f(k_F R) &= 3 \frac{\sin k_F R - k_F R \cos k_F R}{k_F^3 R^3} \end{aligned}$$

これはパウリの原理により粒子同士が実空間で避けあうことを示しており Exchange hole と呼ばれる。

¹⁶²

$$\begin{aligned} \langle F | \hat{n}(\vec{r}) | F \rangle &= \langle F | \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) | F \rangle \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} \langle F | d_{\vec{k}}^\dagger d_{\vec{k}'} | F \rangle \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, \epsilon_{\vec{k}} \leq E_F} \langle F | d_{\vec{k}}^\dagger d_{\vec{k}} | F \rangle = \frac{N}{V} \end{aligned}$$

一方

$$N = \sum_{\vec{k}, \epsilon_{\vec{k}} \leq E_F} 1 = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \int_{\epsilon_{\vec{k}} \leq E_F} d\vec{k} = V \frac{1}{8\pi^3} \frac{4\pi^2}{3} k_F^3 = V \frac{1}{6\pi} k_F^3$$

¹⁶³相互作用項の計算で $g(\vec{r} - \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{R}_A) \delta(\vec{r}' - \vec{R}_B)$ とすれば $J - K$ の計算からそのまま

7.3 平均場の方程式：ハートリーフック方程式

前節で計算した変分エネルギーを最低とする基底関数 $\varphi_i(\vec{r})$ を求めよう。基底関数が複素量であることより $\varphi_i^*(\vec{r})$ と $\varphi_i(\vec{r})$ とは独立に変分をとれることに注意して $\varphi_i^*(\vec{r})$ に関する変分をとる。ただし束縛条件として規格化の条件 $\int d^3r \varphi_i^*(\vec{r})\varphi_i(\vec{r}) = 1$ を N 個のラグランジュの未定乗数 ϵ_i , $i = 1, \dots, N$ をもちいて導入しておく。(直交条件は後で考える。)

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta \varphi_i^*(\vec{r})} \left(E_T - \sum_i \epsilon_i \int d^3r \varphi_i^*(\vec{r})\varphi_i(\vec{r}) \right) &= 0 \\ &= \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \int d^3r' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \epsilon_i \right) \varphi_i(\vec{r}) \\ &\quad - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \left(\int d^3r' \frac{\varphi_j^*(\vec{r}')\varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \varphi_j(\vec{r}) \end{aligned}$$

書き直すと

$$H_F \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r})$$

得られ

$$\begin{aligned} \langle F | \hat{n}(\vec{r}, \vec{r}') | F \rangle &= \sum_{k \leq k_F, k' \leq k_F} \int d^3r \int d^3r' \delta(\vec{r} - \vec{R}_A) \delta(\vec{r}' - \vec{R}_B) \\ &\quad \left(|\psi_{\vec{k}}(\vec{r}')|^2 |\psi_{\vec{k}'}(\vec{r})|^2 - \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}') \psi_{\vec{k}'}(\vec{r}') \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{k}'}(\vec{r}) \right) \\ &= \sum_{k \leq k_F, k' \leq k_F} \left(\frac{1}{V^2} - \frac{1}{V^2} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_B} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}_B} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{R}_A} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_A} \right) \\ &= \frac{1}{V^2} \sum_{k \leq k_F, k' \leq k_F} \left(1 - e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot (\vec{R}_A - \vec{R}_B)} \right) \\ &= \frac{1}{V^2} \left(\sum_{k \leq k_F} 1 \right)^2 - \frac{1}{V^2} \left| \sum_{k \leq k_F} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_A - \vec{R}_B)} \right|^2 = \left(\frac{N}{V} \right)^2 (1 - f(k_F |\vec{R}_A - \vec{R}_B|)) \end{aligned}$$

ここで

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} f(k_F |\vec{R}_A - \vec{R}_B|) &= \frac{1}{V} \sum_{k \leq k_F} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_A - \vec{R}_B)} = \frac{1}{V} \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int_{k \leq k_F} d\vec{k} e^{ik |\vec{R}_A - \vec{R}_B| \cos \theta} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} (2\pi) \int_0^{k_F} dk k^2 \frac{e^{ikR_{AB}} - e^{-ikR_{AB}}}{ikR_{AB}} = \frac{1}{2\pi^2 R_{AB}} \int_0^{k_F} \int_0^{k_F} dk k \sin kR_{AB} \\ &= k_F^3 \frac{1}{2\pi^2} \frac{\sin k_F R_{AB} - R_{AB} \cos k_F R_{AB}}{k_F^3 R_{AB}^3} \\ &= \frac{N}{V} 3 \frac{\sin k_F R_{AB} - R_{AB} \cos k_F R_{AB}}{k_F^3 R_{AB}^3} \end{aligned}$$

$\int_0^K dk \cos kR = \frac{1}{R} \sin KR$ より $\int_0^K dk k \sin kR = \frac{1}{R^2} (\sin KR - KR \cos KR)$ に注意。

ここで演算子 H_F は次のように定義される。

$$H_F \mathcal{O} = \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \int d^3r' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \mathcal{O}(\vec{r}) \\ - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \left(\int d^3r' \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \cdot \mathcal{O}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \varphi_j(\vec{r})$$

ここでこの非線形演算子 H_F は全ての i に共通であるからその解として直交系が自然にとれることとなる。¹⁶⁴ これをハートリーフォック方程式と呼ぶ。この方程式は方程式自体が解の φ_i によるため セルフコンシステントにその解を求める必要があることに注意しよう。一般に N 粒子系に対してこの方程式は複数の解

$$\{\varphi_i(\vec{r})\}, \quad i = 1, \dots, N$$

を持つが変分原理に基づき最低の全エネルギーを与えるものをその基底状態とする。この N 粒子系の基底状態を与える N 個の関数を順にならべて

$$\varphi_1^N(\vec{r}), \dots, \varphi_N^N(\vec{r})$$

としよう。

ここでハートリーフォック方程式の固有値 ϵ_i^N および全エネルギーは次のようにあたえられる。(粒子数 N 依存性をあらわに書いた。)¹⁶⁵

$$\epsilon_i^N = I^N(i) + \sum_{j=1}^N (J^N(i, j) - K^N(i, j)) \\ E_T^N = \sum_{i=1}^N I^N(i) + \sum_{i < j}^N (J^N(i, j) - K^N(i, j))$$

166

ここで $\varphi_\alpha(\vec{r})$ にある 1 電子を取り去る (無限遠まで移動する) ことを考えよう。つまり $\varphi_\alpha(\vec{r})$ 軌道をイオン化することを考える。このときハートリーフォック方

¹⁶⁴ H_F のエルミート性をしめせば縮退がなければ異なる固有値の固有関数は直交するがそのエルミート性も運動エネルギーを除けば自明であり、運動エネルギーのエルミート性もよく知られている。

¹⁶⁵ ハートリーフォック方程式に $\varphi_i^*(\vec{r})$ を掛けて全空間で積分して

$$\epsilon_i^N = I^N(i) + \sum_j (J^N(i, j) - K^N(i, j))$$

¹⁶⁶ ここでクーロン積分と交換積分の $i = j$ の項は打ち消しあっていることに注意する。(自己相互作用のキャンセル)

程式も変化するのでその解も全てが変化することとなるがその変化を無視する範囲では N 粒子系での基底状態を与える $\varphi_1^N(\vec{r}), \dots, \varphi_N^N(\vec{r})$ から φ_α を除いた電子配置からなる系 $|G, \alpha\rangle$

$$|G, \alpha\rangle = c_1^\dagger \cdots c_{\alpha-1}^\dagger c_{\alpha+1}^\dagger \cdots |0\rangle$$

が $N-1$ 粒子系として実現することとなる。この近似の範囲でイオン化した系の全エネルギーは

$$\begin{aligned} E_T^{N-1}(\alpha) &= \langle G, \alpha | H | G, \alpha \rangle \\ &= \sum_{i \neq \alpha} I^N(i) + \sum_{i < j; i \neq \alpha, j \neq \alpha} (J^N(i, j) - K^N(i, j)) \end{aligned}$$

となり、(電子系を緩和させないときの) イオン化エネルギー $\mathcal{I}(\alpha)$ を次のように定義すれば

$$\mathcal{I}(\alpha) = E_T^{N-1}(\alpha) - E_T^N$$

$-\epsilon_\alpha$ はその軌道のイオン化エネルギーを与える。^{167 168}

$$\mathcal{I}(\alpha) = -\epsilon_\alpha^N \quad (\text{Koopman の定理})$$

Fermi Sea とハートリーフック方程式

Fermi Sea がハートリーフック方程式の解となっていることを確認しよう。ただし電気的中性の条件を満たすために系は一様な正電荷の background のなかにあるものとする。すなわち 1 体のポテンシャルとして

$$v(\vec{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \rho_+ \int d^3r' \frac{e^{-\mu|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} = -4\pi\rho_+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\mu^2}, \quad \mu = +0$$

をとる。ここでは一様な正電荷の密度であるが電気的中性の条件より、

$$\rho_+ = \frac{N}{V}$$

¹⁶⁷

$$\begin{aligned} \mathcal{I}(\alpha) &= E_T^{N-1}(\alpha) - E_T^N \\ &= -I^N(\alpha) - \sum_{i=1}^N (J^N(\alpha, i) - K(\alpha, i)) \\ &= -\epsilon_\alpha^N \end{aligned}$$

¹⁶⁸一般に安定な粒子系では $\epsilon_i < 0$ である。

である。以下軌道関数 $\varphi_k = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ に対するハートリーフォック方程式を考える。
まずクーロン項の演算子の部分は ($|\varphi_k|^2 = \frac{1}{V}$ より)

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k' \leq k_F} \int d^3r' \frac{1}{V} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{N}{V} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = -v(\vec{r})$$

となりポテンシャル項と打ち消す。一方, 交換項は

$$\begin{aligned} & -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \sum_{k' \leq k_F} \frac{1}{V^{3/2}} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}'} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} \\ &= \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \sum_{k' \leq k_F} \frac{1}{V} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} e^{-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} \right) \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ &= \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \sum_{k' \leq k_F} \frac{1}{V} \frac{e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}}}{R} \right) \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \end{aligned}$$

と書ける。これはここでの軌道関数 $\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ がハートリーフォック方程式の固有関数であることを意味しており、その固有値 $\epsilon_{\vec{k}}$ は^{169 170}

$$\begin{aligned}\epsilon_{\vec{k}} &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \epsilon_{\vec{k}}^{ex} \\ \epsilon_{\vec{k}}^{ex} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \sum_{k' \leq k_F} \frac{1}{V} \frac{e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}}}{R} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\pi} \left(k_F + \frac{k_F^2 - k^2}{2k} \log \left| \frac{k_F + k}{k_F - k} \right| \right)\end{aligned}$$

となる。

169

$$\begin{aligned}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \sum_{k' \leq k_F} \frac{1}{V} \frac{e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}}}{R} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2\pi^2} \int d^3r' \int d\vec{K} \frac{e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}}}{K^2} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k' \leq k_F} \frac{1}{V} \frac{1}{2\pi^2} \int d\vec{K} (2\pi)^3 \delta(\vec{k} - \vec{k}' + \vec{K}) \frac{1}{K^2} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k' \leq k_F} \frac{1}{V} (4\pi) \frac{1}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\pi^2} \int_{k' \leq k_F} d\vec{k}' \frac{1}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\pi^2} 2\pi \int_0^{k_F} dk' k'^2 \int_1^{-1} d(\cos\theta) \frac{1}{k^2 + k'^2 - 2kk' \cos\theta} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\pi^2} 2\pi \int_0^{k_F} dk' k'^2 \frac{1}{-2kk'} \log \left| k^2 + k'^2 - 2kk't \right| \Bigg|_{t=-1}^{t=1} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \pi k \int_0^{k_F} dk' k' \log \left| \frac{k' + k}{k' - k} \right| \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\pi} \left(k_F + \frac{k_F^2 - k^2}{2k} \log \left| \frac{k_F + k}{k_F - k} \right| \right)\end{aligned}$$

170

8 スピンを持つ電子系での一粒子状態と平均場近似

8.1 多電子系のハミルトニアン

全節での議論を踏まえ、スピンをもつフェルミ粒子系の典型である多電子系を考察しよう。ハミルトニアンとしてはクーロン力がスピンによらないことに注意して通常次のものをとる。

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_{int} \\ H_0 &= \sum_{\sigma=1,2} \int d^3r \psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \left(\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\vec{r}) \right) \psi_{\sigma}(\vec{r}) \\ H_{int} &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'=1,2} \int d^3r \int d^3r' \psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \psi_{\sigma'}^{\dagger}(\vec{r}') \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \psi_{\sigma}(\vec{r}) \end{aligned}$$

8.2 スピン軌道関数

ハミルトニアンの中で相互作用以外の項 H_0 はスピン変数について単純な和となっているので変数分離型の一粒子固有状態 $|j\mu\rangle$ をもち、それは以下のように書ける。

$$\begin{aligned} H_0 |j\mu\rangle &= \epsilon_{j\mu} |j\mu\rangle \quad (\epsilon_{j\mu} = \epsilon_j) \\ |j\mu\rangle &= \varphi_j(\vec{r}) \chi_{\mu}(\sigma) c_{j\mu}^{\dagger} |0\rangle \\ \left(\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\vec{r}) \right) \varphi_j(\vec{r}) &= \epsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \end{aligned}$$

ここで $c_{j\mu}$ は反交換関係

$$\{c_{j\mu}, c_{j'\mu'}^{\dagger}\} = \delta_{jj'} \delta_{\mu\mu'}, \quad \{c_{j\mu}, c_{j'\mu'}\} = 0, \quad \{c_{j\mu}^{\dagger}, c_{j'\mu'}^{\dagger}\} = 0$$

に従うフェルミ粒子の消滅演算子であり、 $\chi_{\mu}(\sigma)$ は規格直交化されたスピン関数であり、例えば $s_z = \frac{\hbar}{2} \sigma_z$ の固有状態として $\mu = \uparrow\downarrow$ が次のようにとれる。¹⁷¹

$$s_z |\chi_{\uparrow}\rangle = \frac{\hbar}{2} |\chi_{\uparrow}\rangle \quad s_z |\chi_{\downarrow}\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\chi_{\downarrow}\rangle$$

$$\chi_{\uparrow}(\sigma) = |\chi_{\uparrow}\rangle_{\sigma}, \quad \chi_{\downarrow}(\sigma) = |\chi_{\downarrow}\rangle_{\sigma}, \quad \sigma = 1, 2$$

171

$$s_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad |\chi_{\uparrow}\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |\chi_{\downarrow}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

この場合 $\chi_{\uparrow}(1) = 1, \chi_{\uparrow}(2) = 0, \chi_{\downarrow}(1) = 0, \chi_{\downarrow}(2) = 1$ である。

これらのスピン関数は規格直交性

$$\langle \chi_\mu | \chi_{\mu'} \rangle = \sum_{\sigma} \chi_\mu^*(\sigma) \chi_{\mu'}(\sigma) = \delta_{\mu\mu'}$$

および完全性の条件

$$\begin{aligned} \sum_{\mu} |\chi_\mu\rangle \langle \chi_\mu| &= \mathbf{I}_2 \\ \sum_{\mu} \chi_\mu(\sigma) \chi_\mu^*(\sigma') &= \delta_{\sigma\sigma'} \end{aligned}$$

を満たす。

空間座標 $\vec{r}$ とスピン座標 $\sigma = 1, 2$ を $\tau = (\vec{r}, \sigma)$ として一緒に考えスピン軌道関数 $\phi_{j\mu}(\tau)$ を次のように定義する。

$$\phi_{j\mu}(\tau) = \varphi_j(\vec{r}) \chi_\mu(\sigma), \quad \tau = (\vec{r}, \sigma)$$

このスピン軌道関数を考えると前節の議論がスピンのある場合にもそのまま適用できることに注意しよう。

8.3 一粒子状態の全エネルギー

N 粒子系の一粒子波動関数として次のものをとろう。

$$|G\rangle = |j_1\mu_1, \dots, j_N\mu_N\rangle = c_{j_1\mu_1}^\dagger \cdots c_{j_N\mu_N}^\dagger |0\rangle$$

この状態での H_0 の期待値は前節にならい以下ようになる。¹⁷²

$$\begin{aligned} \langle G | H_0 | G \rangle &= \sum_{n=1}^N I(j_n) \\ I(j_n) &= \sum_{n=1}^N \int d^3r \, \varphi_{j_n}^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\vec{r}) \right) \varphi_{j_n}(\vec{r}) \end{aligned}$$

¹⁷² ここでスピン関数の規格化を用いている。($\langle \mu | \mu \rangle = 1$)

相互作用の期待値についてはこれも前節にならない

$$\begin{aligned}
 \langle G | H_{int} | G \rangle &= \sum_{n < n'} (J(k_n \mu_n, j_{n'} \tau_{n'}) - K(k_n \mu_n, j_{n'} \tau_{n'})) \\
 J(k \mu, j \nu) &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{|\varphi_k(\vec{r}')|^2 \langle \mu | \mu \rangle |\varphi_j(\vec{r})|^2 \langle \nu | \nu \rangle}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\
 &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{|\varphi_k(\vec{r}')|^2 |\varphi_j(\vec{r})|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = J(k, j) \\
 K(k \mu, j \nu) &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{\varphi_k^*(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}') \langle \mu | \nu \rangle \varphi_j^*(\vec{r}) \langle \nu | \mu \rangle \varphi_k(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\
 &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{\varphi_k^*(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}') \varphi_j^*(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \delta_{\mu\nu} = \begin{cases} K(k, j) & \mu = \nu \\ 0 & \mu \neq \nu \end{cases}
 \end{aligned}$$

となる。ここで交換積分はスピン関数が等しいものの間でのみ寄与することに注意する。よって全エネルギー E_T は

$$E_T = \sum_n I(j_n) + \sum_{n < n'} J(j_n, j_{n'}) - \sum_{\substack{n < n' \\ \mu_n = \mu_{n'}}} K(j_n, j_{n'})$$

となる。

8.4 電子系のハートリーフック方程式

前節で考えた一体波動関数

$$|G\rangle = |j_1 \mu_1, \dots, j_N \mu_N\rangle = c_{j_1 \mu_1}^\dagger \cdots c_{j_N \mu_N}^\dagger |0\rangle$$

に対して全エネルギーを変分の意味で停留とする軌道関数 $\varphi_i(\vec{r})$ を求めることを考えよう。ただしスピン関数は与えられているとする。対応してスピン $\uparrow$ をもつ電子の軌道関数を $\varphi_i^\uparrow$ 、スピン $\downarrow$ をもつ電子の軌道関数を $\varphi_i^\downarrow$ と書き、規格化の条件を合わせて N 個の未定乗数 $\epsilon_i^\uparrow, \epsilon_i^\downarrow$ をもちいて導入しておく。その結果はスピンの場合を参考にすると容易にハートリーフック方程式系として次のようになる。

$$\begin{aligned}
 H_F^\uparrow \varphi_i^\uparrow(\vec{r}) &= \epsilon_i^\uparrow \varphi_i^\uparrow(\vec{r}) \\
 H_F^\downarrow \varphi_i^\downarrow(\vec{r}) &= \epsilon_i^\downarrow \varphi_i^\downarrow(\vec{r})
 \end{aligned}$$

ここで演算子 $H_F^\uparrow$ および $H_F^\downarrow$ は次のように定義される。

$$\begin{aligned}
 H_F^\uparrow \mathcal{O} &= \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1}^N \int d^3r' \frac{|\varphi_{j_n}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \mathcal{O}(\vec{r}) \\
 &\quad - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n, \mu_n=\uparrow} \left(\int d^3r' \frac{\varphi_{j_n}^*(\vec{r}') \cdot \mathcal{O}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \varphi_{j_n}(\vec{r}) \\
 H_F^\downarrow \mathcal{O} &= \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1}^N \int d^3r' \frac{|\varphi_{j_n}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \mathcal{O}(\vec{r}) \\
 &\quad - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n, \mu_n=\downarrow} \left(\int d^3r' \frac{\varphi_{j_n}^*(\vec{r}') \cdot \mathcal{O}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \varphi_{j_n}(\vec{r})
 \end{aligned}$$

ここでこの非線形演算子 $H_F^\uparrow$ および $H_F^\downarrow$ はそれぞれのスピンの軌道関数の方程式に共通であるからその解として直交系が自然にとれることとなる。またスピンの異なるものの間ではスピン関数を考えれば直交することがわかる。

第IV部

多電子原子の電子構造

9 原子の1電子準位と周期律表

9.1 水素類似原子の1電子準位構造

ここでまず初めに水素類似原子の一粒子電子構造を求めておこう。まずハミルトニアンと対応するシュレディンガー方程式は

$$\begin{aligned} h &= \frac{p^2}{2m} - \frac{\alpha}{r} \\ h\psi &= E\psi \\ \alpha &= \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \end{aligned}$$

である。まず、角運動量演算子

$$\begin{aligned} \vec{L} &= \vec{r} \times \vec{p} \\ L_i &= \epsilon_{ijk} r_j p_k \end{aligned}$$

に対して^{173 174}

$$[\vec{L}, h] = 0$$

¹⁷³ まず、

$$\begin{aligned} [r_i, p_j]f &= r_i p_j f - p_j r_i f = r_i p_j f - (p_j r_i) f - r_i p_j f = +i\hbar \partial_j r_i f = i\hbar \delta_{ij} f \longrightarrow [r_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij} \\ [p_i, f]g &= p_i f g - f p_i g = (p_i f)g + f p_i g - f p_i g = (p_i f)g = -i\hbar (\partial_i f)g \longrightarrow [p_i, f] = -i\hbar (\partial_i f) \end{aligned}$$

$$[p_i, r^{-n}] = -i\hbar \partial_i (r_j r_j)^{-n/2} = i\hbar (n/2) (r_j r_j)^{-n/2-1} 2r_i = i\hbar n r^{-n-2} r_i$$

¹⁷⁴

$$[L_i, p_a] = \epsilon_{ijk} [r_j p_k, p_a] = \epsilon_{ijk} [r_j, p_a] p_k = i\hbar \epsilon_{iak} p_k$$

$$[L_i, p^2] = \epsilon_{iab} [r_a p_b, p_\ell p_\ell] = \epsilon_{iab} (p_\ell [r_a, p_\ell] + [r_a, p_\ell] p_\ell) p_b = 2i\hbar \epsilon_{i\ell b} p_\ell p_b = 0 \quad \text{より} \quad [\vec{L}, \frac{p^2}{2m}] = 0$$

$$[L_i, r^{-1}] = \epsilon_{iab} [r_a p_b, r^{-1}] = \epsilon_{iab} r_a [p_b, r^{-1}] = \epsilon_{iab} r_a i\hbar r^{-3} r_i = 0$$

$$\text{同様に} \quad [L_i, r^{-n}] = 0$$

よって

$$[\vec{L}, h] = 0$$

さらに (パウリに従って)

$$\vec{M} = \frac{1}{2m}(\vec{p} \times \vec{L} - \vec{L} \times \vec{p}) - \frac{\alpha}{r}\vec{r}$$

として¹⁷⁵

$$[\vec{M}, h] = 0$$

となる。

すなわち $\vec{L}$ と $\vec{M}$ とは保存量となる。

さらに

175

$$\begin{aligned} [(\vec{p} \times \vec{L} - \vec{L} \times \vec{p})_i, p^2] &= \epsilon_{ijk}[p_j L_k - L_j p_k, p_\ell p_\ell] = \epsilon_{ijk}(p_j [L_k, p^2] - [L_j, p^2] p_k) = 0 \\ [(\vec{p} \times \vec{L} - \vec{L} \times \vec{p})_i, r^{-1}] &= \epsilon_{ijk}[p_j L_k - L_j p_k, r^{-1}] = \epsilon_{ijk}([p_j, r^{-1}] L_k - L_j [p_k, r^{-1}]) = i\hbar r^{-3} \epsilon_{ijk}(r_j L_k - L_j r_k) \\ &= i\hbar r^{-3} \epsilon_{ijk}(r_j \epsilon_{kab} r_a p_b - \epsilon_{jab} r_a p_b r_k) \\ &= i\hbar r^{-3} \{(\delta_{ia} \delta_{jb} - \delta_{ib} \delta_{ja}) r_j r_a p_b + (\delta_{ia} \delta_{kb} - \delta_{ib} \delta_{ka}) r_a p_b r_k\} \\ &= i\hbar r^{-3} \{(r_j r_i p_j - r_j r_j p_i + r_i p_k r_k - r_k p_i r_k)\} \\ &= i\hbar r^{-3} \{r_j r_i p_j - r^2 p_i + r_i p_k r_k - r_k(r_k p_i + [p_i, r_k])\} \\ &= i\hbar r^{-3} (r_j r_i p_j - 2r^2 p_i + r_i p_k r_k + i\hbar r_i) \\ [r^{-1} r_i, p^2] &= -[p^2, r^{-1} r_i] = -r^{-1} [p^2, r_i] - [p^2, r^{-1}] r_i = 2i\hbar r^{-1} p_i - [p^2, r^{-1}] r_i \\ &= 2i\hbar r^{-1} p_i - p_\ell [p_\ell, r^{-1}] r_i - [p_\ell, r^{-1}] p_\ell r_i \\ &= 2i\hbar r^{-1} p_i - i\hbar p_\ell r^{-3} r_\ell r_i - i\hbar r^{-3} r_\ell p_\ell r_i \\ &= 2i\hbar r^{-1} p_i - i\hbar (r^{-3} p_\ell + [p_\ell, r^{-3}]) r_\ell r_i - i\hbar r^{-3} r_\ell p_\ell r_i \\ &= 2i\hbar r^{-1} p_i - i\hbar r^{-3} p_\ell r_\ell r_i - i\hbar [p_\ell, r^{-3}] r_\ell r_i - i\hbar r^{-3} r_\ell p_\ell r_i \\ &= i\hbar r^{-3} (2r^2 p_i - p_\ell r_\ell r_i - r_\ell p_\ell r_i) - 3(i\hbar)^2 r^{-5} r_\ell r_\ell r_i \\ &= i\hbar r^{-3} (2r^2 p_i - p_\ell r_\ell r_i - r_\ell p_\ell r_i - 3i\hbar r_i) \end{aligned}$$

より

$$\begin{aligned} [M_i, h] &= -\frac{\alpha}{2m} i\hbar r^{-3} (r_j r_i p_j + r_i p_k r_k - p_\ell r_\ell r_i - r_\ell p_\ell r_i - 2i\hbar r_i) \\ &= -\frac{\alpha}{2m} i\hbar r^{-3} (r_\ell r_i p_\ell + r_i p_\ell r_\ell - p_\ell r_\ell r_i - r_\ell p_\ell r_i - 2i\hbar r_i) \\ &= -\frac{\alpha}{2m} i\hbar r^{-3} (r_\ell [r_i, p_\ell] + [r_i, p_\ell r_\ell] - 2i\hbar r_i) \\ &= -\frac{\alpha}{2m} i\hbar r^{-3} (r_i [r_i, p_i] + [r_i, p_i] r_i - 2i\hbar r_i) = 0 \end{aligned}$$

$$[M_a, M_b] = -i\hbar \frac{2}{m} \epsilon_{abc} L_c$$

よって束縛状態 $E < 0$ に対しては

$$\tilde{M}_a = \sqrt{-\frac{m}{2E}} M_a$$

$$\begin{aligned} (\vec{p} \times \vec{L} - \vec{L} \times \vec{p})_i &= \epsilon_{ijk} (p_j L_k - L_j p_k) = \epsilon_{ijk} (p_j L_k - p_k L_j - [L_j, p_k]) \\ &= \epsilon_{ijk} (p_j L_k - p_k L_j - i\hbar \epsilon_{jkl} p_l) = \epsilon_{ijk} (p_j L_k - p_k L_j) - 2i\hbar \delta_{il} p_l \\ &= \epsilon_{ijk} (p_j L_k - p_k L_j) - 2i\hbar p_i \\ &= \epsilon_{ijk} (p_j \epsilon_{kab} - p_k \epsilon_{jab}) r_a p_b - 2i\hbar p_i \\ &= \{(\delta_{ia} \delta_{jb} - \delta_{ib} \delta_{ja}) p_j + (\delta_{ia} \delta_{kb} - \delta_{ib} \delta_{ka}) p_k\} r_a p_b - 2i\hbar p_i \\ &= p_j r_i p_j - p_j r_j p_i + p_k r_i p_k - p_k r_k p_i - 2i\hbar p_i \\ &= 2p_j r_i p_j - 2p_j r_j p_i - 2i\hbar p_i \\ &= 2p_j (p_j r_i + i\hbar \delta_{ij}) - 2p_j (p_i r_j + i\hbar \delta_{ij}) - 2i\hbar p_i \\ &= 2p^2 r_i - 2p_j p_i r_j - 2i\hbar p_i \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\frac{1}{4} [(\vec{p} \times \vec{L} - \vec{L} \times \vec{p})_a, (\vec{p} \times \vec{L} - \vec{L} \times \vec{p})_b] \\ &= [p^2 r_a - p_i p_a r_i - i\hbar p_a, p^2 r_b - p_j p_b r_j - i\hbar p_b] \\ &= [p^2 r_a, p^2 r_b - p_j p_b r_j - i\hbar p_b] \\ &\quad - [p_i p_a r_i, p^2 r_b - p_j p_b r_j - i\hbar p_b] \\ &\quad - i\hbar [p_a, p^2 r_b - p_j p_b r_j - i\hbar p_b] \\ &= [p^2 r_a, p^2 r_b] - [p^2 r_a, p_j p_b r_j] - i\hbar [p^2 r_a, p_b] \\ &\quad - [p_i p_a r_i, p^2 r_b] + [p_i p_a r_i, p_j p_b r_j] + i\hbar [p_i p_a r_i, p_b] \\ &\quad - i\hbar [p_a, p^2 r_b] + i\hbar [p_a, p_j p_b r_j] + (i\hbar)^2 [p_a, p_b] \\ &= \{p^2 [r_a, p^2] r_b + p^2 [p^2, r_b] r_a\} - \{p^2 [r_a, p_j p_b] r_j + p_j p_b [p^2, r_j] r_a\} - i\hbar p^2 [r_a, p_b] \\ &\quad - \{p_i p_a [r_i, p^2] r_b + p^2 [p_i p_a, r_b] r_i\} + \{p_i p_a [r_i, p_j p_b] r_j + p_j p_b [p_i p_a, r_j] r_i\} + i\hbar p_i p_a [r_i, p_b] \\ &\quad - i\hbar p^2 [p_a, r_b] + i\hbar p_j p_b [p_a, r_j] \\ &= \{2i\hbar p^2 p_a r_b - 2i\hbar p^2 p_b r_a\} - i\hbar \{p^2 (\delta_{aj} p_b + \delta_{ab} p_j) r_j - 2p_j p_b p_j r_a\} - (i\hbar)^2 p^2 \delta_{ab} \\ &\quad - \{2i\hbar p_i p_a p_i r_b - i\hbar p^2 (\delta_{ib} p_a + \delta_{ab} p_i) r_i\} + i\hbar \{p_i p_a (\delta_{ij} p_b + \delta_{ib} p_j) r_j - p_j p_b (\delta_{ij} p_a + \delta_{aj} p_i) r_i\} + (i\hbar)^2 p_i p_a \delta_{ib} \\ &\quad + (i\hbar)^2 p^2 \delta_{ab} - (i\hbar)^2 p_j p_b \delta_{aj} \\ &= \overbrace{\{2i\hbar p^2 p_a r_b - 2i\hbar p^2 p_b r_a\}}^4 - \overbrace{i\hbar \{p^2 (p_b r_a + \delta_{ab} p_j r_j) - 2p_j p_b p_j r_a\}}^5 - \overbrace{(i\hbar)^2 p^2 \delta_{ab}}^2 \\ &\quad - \overbrace{\{2i\hbar p_i p_a p_i r_b - i\hbar p^2 (p_a r_b + \delta_{ab} p_i r_i)\}}^4 + \overbrace{i\hbar \{p_i p_a p_b r_i + p_b p_a p_j r_j - p_i p_b p_a r_i - p_a p_b p_i r_i\}}^6 + \overbrace{(i\hbar)^2 p_b p_a}^3 \\ &\quad + \overbrace{(i\hbar)^2 p^2 \delta_{ab}}^2 - \overbrace{(i\hbar)^2 p_a p_b}^3 \\ &= i\hbar p^2 (p_a r_b - p_b r_a) = i\hbar p^2 (r_b p_a - r_a p_b) = -i\hbar p^2 (r_a p_b - r_b p_a) \end{aligned}$$

として

$$[\tilde{M}_a, \tilde{M}_b] = i\hbar\epsilon_{abc}L_c$$

と考えるとよい。

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2}[(\vec{p} \times \vec{L} - \vec{L} \times \vec{p})_a, r^{-1}r_b] \\ &= [p^2 r_a - p_i p_a r_i - i\hbar p_a, r^{-1}r_b] = [p^2 r_a, r^{-1}r_b] - [p_i p_a r_i, r^{-1}r_b] - i\hbar[p_a, r^{-1}r_b] \\ &= p_i [p_i, r^{-1}r_b] r_a + [p_i, r^{-1}r_b] p_i r_a - p_i [p_a, r^{-1}r_b] r_i - [p_i, r^{-1}r_b] p_a r_i - i\hbar[p_a, r^{-1}r_b] \\ &\quad ([p_\alpha, r^{-1}r_\beta] = r^{-1}[p_\alpha, r_\beta] + [p_\alpha, r^{-1}]r_\beta = -i\hbar r^{-1}\delta_{\alpha\beta} + i\hbar r^{-3}r_\alpha r_\beta) \\ &= i\hbar p_i (-r^{-1}\delta_{ib} + r^{-3}r_i r_b) r_a + i\hbar (-r^{-1}\delta_{ib} + r^{-3}r_i r_b) p_i r_a - i\hbar p_i (-r^{-1}\delta_{ab} + r^{-3}r_a r_b) r_i \\ &\quad - i\hbar (-r^{-1}\delta_{ib} + r^{-3}r_i r_b) p_a r_i - (i\hbar)^2 (-r^{-1}\delta_{ab} + r^{-3}r_a r_b) \\ &= i\hbar \{ -p_b r^{-1}r_a + \overbrace{p_i r^{-3}r_i r_b r_a}^3 - \overbrace{r^{-1}p_b r_a}^2 + \overbrace{r^{-3}r_i r_b p_i r_a}^1 + \delta_{ab} p_i r^{-1}r_i - \overbrace{p_i r^{-3}r_a r_b r_i}^3 \\ &\quad + \overbrace{r^{-1}p_a r_b}^2 - \overbrace{r^{-3}r_i r_b p_a r_i}^1 + i\hbar r^{-1}\delta_{ab} - i\hbar r^{-3}r_a r_b \} \\ &= i\hbar \{ -p_b r^{-1}r_a + \overbrace{r^{-1}(p_a r_b - p_b r_a)}^2 + \overbrace{r^{-3}r_i r_b (p_i r_a - p_a r_i)}^1 + \delta_{ab} p_i r^{-1}r_i + i\hbar r^{-1}\delta_{ab} - i\hbar r^{-3}r_a r_b \} \\ &= i\hbar \{ -p_b r^{-1}r_a + \overbrace{r^{-1}(r_b p_a - r_a p_b)}^2 + \overbrace{r^{-3}r_i r_b (r_a p_i - r_i p_a)}^1 + \delta_{ab} p_i r^{-1}r_i + i\hbar r^{-1}\delta_{ab} - i\hbar r^{-3}r_a r_b \} \\ &= i\hbar \{ -p_b r^{-1}r_a + r^{-1}(\overbrace{r_b p_a}^1 - r_a p_b) + r^{-3}r_i r_b r_a p_i - \overbrace{r^{-1}r_b p_a}^1 + \delta_{ab} p_i r^{-1}r_i + i\hbar r^{-1}\delta_{ab} - i\hbar r^{-3}r_a r_b \} \\ &= i\hbar \{ -p_b r^{-1}r_a - r^{-1}r_a p_b + r^{-3}r_i r_b r_a p_i + \delta_{ab} p_i r^{-1}r_i + i\hbar r^{-1}\delta_{ab} - i\hbar r^{-3}r_a r_b \} \end{aligned}$$

よって

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2}\{[(\vec{p} \times \vec{L} - \vec{L} \times \vec{p})_a, r^{-1}r_b] + [r^{-1}r_a, (\vec{p} \times \vec{L} - \vec{L} \times \vec{p})_b]\} \\ &= i\hbar \{ -p_b r^{-1}r_a + p_a r^{-1}r_b - r^{-1}(r_a p_b - r_b p_a) \} \\ &= i\hbar \{ -r^{-1}p_b r_a - [p_b, r^{-1}]r_a + r^{-1}p_a r_b + [p_a, r^{-1}]r_b - r^{-1}(r_a p_b - r_b p_a) \} \\ &= i\hbar \{ r^{-1}(-p_b r_a + p_a r_b) - r^{-1}(r_a p_b - r_b p_a) \} \\ &= i\hbar \{ r^{-1}(-r_a p_b + r_b p_a) - r^{-1}(r_a p_b - r_b p_a) \} \\ &= -2i\hbar r^{-1}(r_a p_b - r_b p_a) \end{aligned}$$

これらより

$$\begin{aligned} [M_a, M_b] &= [\frac{1}{2m}(\vec{p} \times \vec{L} - \vec{L} \times \vec{p})_a - \alpha r^{-1}r_a, \frac{1}{2m}(\vec{p} \times \vec{L} - \vec{L} \times \vec{p})_b - \alpha r^{-1}r_b] \\ &= -\frac{1}{m^2}i\hbar p^2(r_a p_b - r_b p_a) + \frac{\alpha}{m}2i\hbar r^{-1}(r_a p_b - r_b p_a) \\ &= -i\hbar \frac{2}{m} \left(\frac{p^2}{2m} - \frac{\alpha}{r} \right) \epsilon_{abc}L_c = -i\hbar \frac{2}{m} \hbar \epsilon_{abc}L_c \\ &\quad \epsilon_{abc}L_c = \epsilon_{abc}\epsilon_{cij}r_i p_j = (\delta_{ai}\delta_{bj} - \delta_{aj}\delta_{bi})r_i p_j = r_a p_b - r_b p_a \end{aligned}$$

また¹⁷⁷

$$\begin{aligned}\vec{L} \cdot \vec{M} &= \vec{M} \cdot \vec{L} = 0 \\ \vec{L} \cdot \vec{\tilde{M}} &= \vec{\tilde{M}} \cdot \vec{L} = 0\end{aligned}$$

さらに¹⁷⁸

$$\begin{aligned}[M_i, L_j] &= \epsilon_{ijk} M_k \\ [\tilde{M}_i, L_j] &= \epsilon_{ijk} \tilde{M}_k\end{aligned}$$

177

$$\begin{aligned}\vec{M} \cdot \vec{L} &= \frac{1}{2m} (\vec{p} \times \vec{L} - \vec{L} \times \vec{p})_i L_i - \alpha r^{-1} r_i L_i \\ &= \frac{1}{m} (p^2 r_i - p_j p_i r_j - i\hbar p_i) \epsilon_{iab} r_a p_b - \alpha r^{-1} r_i \epsilon_{iab} r_a p_b \\ &= -\frac{1}{m} \epsilon_{iab} (p_j p_i r_j r_a p_b + i\hbar p_i r_a p_b) \\ &= -\frac{1}{m} \epsilon_{iab} \{p_j p_i (p_b r_j r_a + [r_j r_a, p_b]) + i\hbar p_i (p_b r_a + [r_a, p_b])\} \\ &= -\frac{1}{m} \epsilon_{iab} \{p_j p_i [r_j r_a, p_b] + i\hbar p_i [r_a, p_b]\} \\ &= -\frac{1}{m} \epsilon_{iab} \{p_j p_i (\delta_{ja} p_b + \delta_{ab} r_a) + (i\hbar)^2 p_i \delta_{ab}\} = 0 \\ \vec{L} \cdot \vec{M} &= (\vec{M} \cdot \vec{L})^\dagger = 0\end{aligned}$$

178

$$\begin{aligned}[M_i, L_j] &= \frac{2}{m} \epsilon_{jab} [p^2 r_i - p_j p_i r_j - i\hbar p_i, r_a p_b] - \alpha \epsilon_{jab} [r^{-1} r_i, r_a p_b] \\ &= \frac{2}{m} \epsilon_{jab} \{[p^2, r_a] p_b r_i + p^2 r_a [r_i, p_b] \\ &\quad - [p_j p_i, r_a] p_b r_j - p_j p_i r_a [r_j, p_b] \\ &\quad - i\hbar [p_i, r_a] p_b\} \\ &\quad - \alpha \epsilon_{jab} r_a \{r^{-1} [r_i, p_b] + [r^{-1}, p_b] r_i\} \\ &= \frac{2i\hbar}{m} \epsilon_{jab} \{-2p_a p_b r_i + p^2 r_a \delta_{ib} \\ &\quad + (\delta_{ja} p_i + \delta_{ia} p_j) p_b r_j - p_j p_i r_a \delta_{jb} \\ &\quad + i\hbar \delta_{ia} p_b\} \\ &\quad - \alpha \epsilon_{jab} r_a \{r^{-1} \delta_{ib} - r^{-3} r_b r_i\} \\ &= \frac{2i\hbar}{m} \{\epsilon_{jai} p^2 r_a \\ &\quad + \epsilon_{jib} p_j p_b r_j \\ &\quad + \epsilon_{jib} i\hbar p_b\} \\ &\quad - \alpha \epsilon_{jai} r_a r^{-1} \\ &= i\hbar \epsilon_{ija} \left\{ \frac{2}{m} (p^2 r_a - p_j p_a r_j - i\hbar p_a) - \alpha r^{-1} r_a \right\} = \epsilon_{ija} M_a\end{aligned}$$

最後に M^2 を計算してみると¹⁷⁹

$$M^2 = \frac{2}{m} \hbar (L^2 + \hbar^2) + \alpha^2$$

179

$$\begin{aligned} M^2 &= \left\{ \frac{1}{2m} \epsilon_{iab} (p_a L_b - L_a p_b) - \alpha r^{-1} r_i \right\} \left\{ \frac{1}{2m} \epsilon_{icd} (p_c L_d - L_c p_d) - \alpha r^{-1} r_i \right\} \\ &= \frac{1}{4m^2} (\delta_{ac} \delta_{bd} - \delta_{ad} \delta_{bc}) (p_a L_b - L_a p_b) (p_c L_d - L_c p_d) \\ &\quad - \frac{\alpha}{2m} \epsilon_{iab} \{ (p_a L_b - L_a p_b) r^{-1} r_i + r^{-1} r_i (p_a L_b - L_a p_b) \} + \alpha^2 \\ &= \frac{1}{4m^2} \{ (p_a L_b - L_a p_b) (p_a L_b - L_a p_b) - (p_a L_b - L_a p_b) (p_b L_a - L_b p_a) \} \\ &\quad - \frac{\alpha}{2m} \epsilon_{iab} \{ (p_a L_b - L_a p_b) r^{-1} r_i + r^{-1} r_i (p_a L_b - L_a p_b) \} + \alpha^2 \end{aligned}$$

まず

$$\begin{aligned} & (p_a L_b - L_a p_b) (p_a L_b - L_a p_b) - (p_a L_b - L_a p_b) (p_b L_a - L_b p_a) \\ &= (p_a L_b - L_a p_b) (p_a L_b - L_a p_b - p_b L_a + L_b p_a) \\ &= (p_a L_b - p_b L_a - [L_a, p_b]) (p_a L_b - p_b L_a - [L_a, p_b] - p_b L_a + p_a L_b + [L_b, p_a]) \\ &= (p_a L_b - p_b L_a - i\hbar \epsilon_{abc} p_c) (p_a L_b - p_b L_a - i\hbar \epsilon_{abc} p_c - p_b L_a + p_a L_b + i\hbar \epsilon_{bac} p_c) \\ &= 2(p_a L_b - p_b L_a - i\hbar \epsilon_{abc} p_c) (p_a L_b - p_b L_a - i\hbar \epsilon_{abd} p_d) \\ &= 2 \left\{ p_a L_b (p_a L_b - p_b L_a - i\hbar \epsilon_{abd} p_d) \right. \\ &\quad \left. - p_b L_a (p_a L_b - p_b L_a - i\hbar \epsilon_{abd} p_d) \right. \\ &\quad \left. - i\hbar \epsilon_{abc} p_c (p_a L_b - p_b L_a - i\hbar \epsilon_{abd} p_d) \right\} \\ &= 2 \left\{ p_a L_b p_a L_b - p_a L_b p_b L_a - i\hbar \epsilon_{abd} p_a L_b p_d \right. \\ &\quad \left. - p_b L_a p_a L_b + p_b L_a p_b L_a + i\hbar \epsilon_{abd} p_b L_a p_d \right. \\ &\quad \left. - i\hbar \epsilon_{abc} p_c p_a L_b + i\hbar \epsilon_{abc} p_c p_b L_a - \hbar^2 \epsilon_{abd} \epsilon_{abc} p_c p_d \right\} \\ &= 2 \left\{ p_a (p_a L_b + [L_b, p_a]) L_b - p_a p_b L_b L_a - i\hbar \epsilon_{abd} p_a (p_d L_b + [L_b, p_d]) \right. \\ &\quad \left. - p_b p_a L_a L_b + p_b (p_b L_a + [L_a, p_b]) L_a + i\hbar \epsilon_{abd} p_b (p_d L_a + [L_a, p_d]) \right. \\ &\quad \left. - \hbar^2 2p^2 \right\} \\ &= 2 \left\{ p^2 L^2 - p_a p_b L_b L_a + \hbar^2 \epsilon_{abd} \epsilon_{bdc} p_a p_c \right. \\ &\quad \left. + p_b p_a L_a L_b + p^2 L^2 - \hbar^2 \epsilon_{abd} \epsilon_{adc} p_b p_c - 2\hbar^2 p^2 \right\} \\ &= 2 \left\{ 2p^2 L^2 - p_a p_b L_b L_a + \hbar^2 2\delta_{ac} p_a p_c \right. \\ &\quad \left. + p_b p_a L_a L_b + \hbar^2 2\delta_{bc} p_b p_c - 2\hbar^2 p^2 \right\} \\ &= 4p^2 L^2 + 4\hbar^2 p^2 + 2p_a p_b (L_a L_b - L_b L_a) = 4p^2 (L^2 + \hbar^2) \end{aligned}$$

エネルギー $E < 0$ の束縛状態に対しては¹⁸⁰

$$0 = \frac{2E}{m}((L \pm \tilde{M})^2 + \hbar^2) + \alpha^2$$

つぎに

$$\begin{aligned} \epsilon_{iab}\{(p_a L_b - L_a p_b)r^{-1}r_i &= \epsilon_{iab}\{p_a r^{-1}L_b r_i - L_a(r^{-1}p_b + [p_b, r^{-1}])r_i\} \\ &= \epsilon_{iab}\{(r^{-1}p_a + [p_a, r^{-1}])L_b r_i - r^{-1}L_a p_b r_i - i\hbar L_a r^{-3}r_b r_i\} \\ &= \epsilon_{iab}\{(r^{-1}p_a + i\hbar r^{-3}r_a)L_b r_i - r^{-1}L_a p_b r_i\} \\ &= \epsilon_{iab}\{r^{-1}p_a L_b r_i + i\hbar r^{-3}(L_b r_a + i\hbar \epsilon_{baj}r_j)r_i - r^{-1}L_a p_b r_i\} \\ &= \epsilon_{iab}\{r^{-1}p_a L_b r_i + i\hbar r^{-3}i\hbar \epsilon_{baj}r_j r_i - r^{-1}L_a p_b r_i\} \\ &\quad \text{ここで } [r_i, L_j] = \epsilon_{jab}[r_i, r_a p_b] = \epsilon_{jab}r_a[r_i, p_b] = i\hbar \epsilon_{jab}r_a \delta_{ib} = i\hbar \epsilon_{ija}r_a \\ &= r^{-1}\epsilon_{iab}(p_a L_b - L_a p_b)r_i + 2\hbar^2 r^{-1} \end{aligned}$$

これらをあわせて

$$\begin{aligned} M^2 &= \frac{p^2}{m^2}(L^2 + \hbar^2) \\ &\quad - \frac{\alpha}{2m}r^{-1}\{\epsilon_{iab}\left(r_i(p_a L_b - L_a p_b) + (p_a L_b - L_a p_b)r_i\right) + 2\hbar^2\} + \alpha^2 \end{aligned}$$

ここで

$$\begin{aligned} \epsilon_{iab}\{r_i(p_a L_b - L_a p_b) + (p_a L_b - L_a p_b)r_i\} &= \epsilon_{iab}\{r_i p_a L_b - r_i L_a p_b + p_a L_b r_i - L_a p_b r_i\} \\ &= \epsilon_{iab}\{r_i p_a L_b - r_i(p_b L_a + [L_a, p_b]) + (L_b p_a + [p_a, L_b])r_i - L_a p_b r_i\} \\ &= \epsilon_{iab}\{r_i p_a L_b - r_i p_b L_a - i\hbar r_i \epsilon_{abc} p_c + L_b p_a r_i + i\hbar \epsilon_{abc} p_c r_i - L_a p_b r_i\} \\ &= \epsilon_{iab}\{r_i p_a L_b - r_i p_b L_a + L_b p_a r_i - L_a p_b r_i\} \\ &= \epsilon_{iab}\{r_i p_a L_b - r_a p_i L_b + L_b p_a r_i - L_b p_i r_a\} \\ &= \epsilon_{iab}(r_i p_a - r_a p_i)L_b + L_b \epsilon_{iab}(p_a r_i - p_i r_a) \\ &= \epsilon_{iab}(r_i p_a - r_a p_i)L_b + L_b \epsilon_{iab}(r_i p_a - r_a p_i) = 2L^2 \end{aligned}$$

以上から

$$\begin{aligned} M^2 &= \frac{p^2}{m^2}(L^2 + \hbar^2) - \frac{\alpha}{m} \frac{2}{r}(L^2 + \hbar^2) + \alpha^2 \\ &= \frac{2}{m}h(L^2 + \hbar^2) + \alpha^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} -\frac{2E}{m}\tilde{M}^2 &= \frac{2E}{m}(L^2 + \hbar^2) + \alpha^2 \\ 0 &= \frac{2E}{m}(L^2 + \tilde{M}^2 + \hbar^2) + \alpha^2 \\ &= \frac{2E}{m}((L \pm \tilde{M})^2 + \hbar^2) + \alpha^2 \end{aligned}$$

一方

$$\begin{aligned}\vec{I} &= \frac{1}{2}(\vec{L} + \vec{M}) \\ \vec{J} &= \frac{1}{2}(\vec{L} - \vec{M})\end{aligned}$$

は¹⁸¹

$$\begin{aligned}[I_i, I_j] &= i\hbar\epsilon_{ijk}I_k \\ [J_i, J_j] &= i\hbar\epsilon_{ijk}J_k\end{aligned}$$

と角運動量の交換関係をみたしお互いに独立である。¹⁸²

$$[I_i, J_j] = 0$$

よって半奇整数 i, j を用いて

$$\begin{aligned}I^2 &= \hbar^2 i(i+1) \\ J^2 &= \hbar^2 j(j+1)\end{aligned}$$

とおけ、 $\vec{L} \cdot \vec{M} = 0$ より n を整数として¹⁸³

$$E = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

181

$$\begin{aligned}[I_i, I_j] &= \frac{1}{4} \left([\tilde{M}_i, \tilde{M}_j] + [\tilde{M}_i, L_j] + [L_i, \tilde{M}_j] + [L_i, L_j] \right) \\ &= \frac{i\hbar}{4} \epsilon_{ijk} (\tilde{L}_k + \tilde{M}_k + \tilde{M}_k + L_k) = \epsilon_{ijk} I_k \\ [J_i, J_j] &= \frac{1}{4} \left([\tilde{M}_i, \tilde{M}_j] - [\tilde{M}_i, L_j] - [L_i, \tilde{M}_j] + [L_i, L_j] \right) \\ &= \frac{i\hbar}{4} \epsilon_{ijk} (\tilde{L}_k - \tilde{M}_k - \tilde{M}_k + L_k) = \epsilon_{ijk} J_k\end{aligned}$$

182

$$\begin{aligned}[I_i, J_j] &= \frac{1}{4} [L_i + \tilde{M}_i, L_j - \tilde{M}_j] \\ &= \frac{1}{4} ([L_i, L_j] - [L_i, \tilde{M}_j] + [\tilde{M}_i, L_j] - [\tilde{M}_i, \tilde{M}_j]) \\ &= i\hbar\epsilon_{ijk} (L_k - \tilde{M}_k + \tilde{M}_k - L_k) = 0\end{aligned}$$

183

$$i = j = \frac{n-1}{2}$$

縮退度は $\vec{I} = \vec{L} + \vec{M}$ より $i = \frac{n-1}{2}$ に対して可能な L は

$$0, 1, \dots, \frac{n-1}{2}$$

あり全体の縮退度は

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

となる。

9.2 多電子原子のハミルトニアン

原点に $+Ze$ の電荷を持つ核がある多電子原子系のハミルトニアンとして第二量子化した次のものを考える。

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_{int} \\ H_0 &= \int d\tau \psi^\dagger(\tau) h(\tau) \psi^\dagger(\tau) \\ &= \sum_{\sigma} \int d\vec{r} \psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \right) \psi_{\sigma}(\vec{r}) \\ H_{int} &= \frac{1}{2} \int d\tau \int d\tau' \psi^\dagger(\tau) \psi^\dagger(\tau') g(|\tau - \tau'|) \psi(\tau') \psi(\tau) \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \psi_{\sigma'}^{\dagger}(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \psi_{\sigma}(\vec{r}) \\ \int d\tau &= \int d^3r \sum_{\sigma} \end{aligned}$$

ここで第二量子化された演算子

$$\psi(\tau) = \psi_{\sigma}(\vec{r}), \quad \tau = (\vec{r}, \sigma)$$

つまり

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{2E}{m} (4I^2 + \hbar^2) + \alpha^2 \\ &= \frac{2E\hbar^2}{m} (4i(i+1) + 1) + \alpha^2 \\ &= \frac{2E\hbar^2}{m} ((n-1)(n+1) + 1) + \alpha^2 = \frac{2E\hbar^2}{m} n^2 + \alpha^2 \\ E &= -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \end{aligned}$$

は

$$\phi_{\alpha\mu}(\tau) = \phi_{\alpha}(\vec{r})\chi_{\mu}(\sigma)$$

を中心力場中の束縛状態に関する規格化された完全系であるスピン軌道関数として以下のように定義される。

$$\begin{aligned}\psi(\tau) &= \psi_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_{\alpha,\mu} \phi_{\alpha}(\vec{r})\chi_{\mu}(\sigma)c_{\alpha\mu} \\ \{c_{\alpha\mu}^{\dagger}, c_{\alpha'\mu'}\} &= \delta_{\alpha\alpha'}\delta_{\mu\mu'}, \{c_{\alpha,\mu}, c_{\alpha'\mu'}\} = 0, \\ \alpha : nlm &= \{1s, 2s, 2p_{m=1} \cdots\} \\ \left(-\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}\right) \phi_{nlm}(\vec{r}) &= \epsilon_{nlm} \phi_{nlm}(\vec{r}) \\ \vec{\ell}^2 \phi_{nlm}(\vec{r}) &= \hbar^2 l(l+1) \phi_{nlm}(\vec{r}) \\ \ell_z \phi_{nlm}(\vec{r}) &= \hbar m \phi_{nlm}(\vec{r}) \\ \vec{\ell} &= \vec{r} \times \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \\ s_z \chi_{\uparrow\downarrow}(\sigma) &= \pm \frac{1}{2} \hbar \chi_{\uparrow\downarrow}(\sigma) \\ \vec{s}^2 \chi_{\uparrow\downarrow}(\sigma) &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1\right) \hbar^2 \chi_{\uparrow\downarrow}(\sigma)\end{aligned}$$

ここで角運動量およびスピンの保存することを用い分光学の記号

$$s(l=0), p(l=1), d(l=2), f(l=3), g(l=4), h(l=5), \cdots$$

を用いた。

9.3 元素の周期律と遮蔽効果

もし電子間の相互作用が無視でき、電子が独立に運動するとすれば H_0 の固有状態にエネルギーの低いものから準位あたり 2 個まで粒子を詰めていったものが N 電子系の基底状態となる。そこで H_0 の一粒子固有エネルギー ϵ_{nlm} についてまとめておく。

- n を主量子数, ℓ を軌道角運動量量子数, m を磁気角運動量量子数という。
- $n = 1, 2, 3, \cdots$ であり、 $\ell = 0, 1, 2, \cdots, n$ また $\ell = 0(s), \ell = 1(p), \ell = 2(d), \ell = 3(f)$ 等と書く。
- 磁気角運動量量子数についてはエネルギーは縮退している。(球対称ポテンシャル)

$$\epsilon_{nlm} = \epsilon_{nlm'}$$

- 軌道角運動量量子数についてもエネルギーは縮退している。(クーロン力の特殊性)

$$\epsilon_{nlm} = \epsilon_{n'l'm}$$

- 主量子数 n の小さいものほどエネルギーは小さい。

$$\begin{aligned} \epsilon_{nlm} &< \epsilon_{n'lm}, \quad n < n', \\ (1s) &< (2s) < (3s) < \cdots \\ (2p) &< (3p) < (4p) < \cdots \\ (3d) &< (4d) < \cdots \end{aligned}$$

電子間の相互作用を考えた場合原子核中心は他の電子密度も一般に大きいので核からの中心力が遮蔽される割合が大きくエネルギー的に低いと考えられる。また角運動量の小さい状態ほど原子核付近に存在する確率が大きい。この効果を考えると純粋なクーロン力の場合の軌道角運動量に対する縮退は解ける。これを考えにいと電子数の少ない方から元素の基底状態が次のような電子配置で与えられることが納得できるであろう。

まず

H^1	$(1s)^1$
He^2	$(1s)^2$
Li^3	$(He)(2s)^1$
Be^4	$(He)(2s)^2$
B^5	$(He)(2s)^2(2p)^1$
C^6	$(He)(2s)^2(2p)^2$
N^7	$(He)(2s)^2(2p)^3$
O^8	$(He)(2s)^2(2p)^4$
F^9	$(He)(2s)^2(2p)^5$
Ne^{10}	$(He)(2s)^2(2p)^6$
Na^{11}	$(Ne)(3s)$
Mg^{12}	$(Ne)(3s)^2$
Al^{13}	$(Ne)(3s)^2(3p)^1$
Si^{14}	$(Ne)(3s)^2(3p)^2$
P^{15}	$(Ne)(3s)^2(3p)^3$
S^{16}	$(Ne)(3s)^2(3p)^4$
Cl^{17}	$(Ne)(3s)^2(3p)^5$
Ar^{18}	$(Ne)(3s)^2(3p)^6$

ここまではクーロン力の場合で理解できる。クーロン力のみの場合次に $3d$ に入るが前述の遮蔽を考えると $(4s)$ の方がエネルギー的に低く

K^{19}	$(Ar)(4s)^1$
Ca^{20}	$(Ar)(4s)^2$

と $(4s)$ に先に入る。その後はしばらく $(3d)$ に電子がはいり遷移金属元素と呼ばれる。これらは最も中心から遠い電子は $(4s)^2$ と共通であるため化学的に似た性

質がある。

Sc^{21}	$(Ar)(3d)^1(4s)^2$
Ti^{22}	$(Ar)(3d)^2(4s)^2$
V^{23}	$(Ar)(3d)^3(4s)^2$
Cr^{24}	$(Ar)(3d)^5(4s)^1$ (例外)
Mn^{25}	$(Ar)(3d)^5(4s)^2$
Fe^{26}	$(Ar)(3d)^6(4s)^2$
Co^{27}	$(Ar)(3d)^7(4s)^2$
Ni^{28}	$(Ar)(3d)^8(4s)^2$
Cu^{29}	$(Ar)(3d)^{10}(4s)^1$ (例外)
Zn^{30}	$(Ar)(3d)^{10}(4s)^2$
$\vdots$	

10 電子配置と多重項構造

10.1 多重項と摂動論

前節では多電子の効果を遮蔽効果として平均して考えたが、ここで、クーロン相互作用を摂動論により考察してみよう。まず相互作用を含めた全ハミルトニアンが全軌道角運動量および全スピンを保存量とすることに注意しよう。これを第二量子化の表示で考察しよう。第二量子化での全軌道角運動量演算子ならびに全スピン演算子は一般論により

$$\begin{aligned}\vec{L} &= \int d^3r \sum_{\sigma} \psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \vec{\ell}(\vec{r}) \psi_{\sigma}(\vec{r}) \\ \vec{S} &= \int d^3r \sum_{\sigma, \sigma'} \psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \vec{s}_{\sigma\sigma'} \psi_{\sigma'}(\vec{r})\end{aligned}$$

となる。

上の演算子は特定の表示ではより具体的に次のように書ける。

$$\begin{aligned}\vec{\ell}(\vec{r}) &= -i\hbar\vec{r} \times \vec{\nabla} \\ \vec{s} &= \frac{\hbar}{2}[\vec{\sigma}]_{\sigma\sigma'}\end{aligned}$$

ここで $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ はパウリ行列とよばれる以下の行列である。¹⁸⁴

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

なおこれらは角運動量の交換関係¹⁸⁵

$$\begin{aligned}[L_i, L_j] &= i\hbar\epsilon_{ijk}L_k \\ [S_i, S_j] &= i\hbar\epsilon_{ijk}S_k\end{aligned}$$

¹⁸⁴

$$\sigma_{\alpha}^2 = I, \quad \sigma_{\alpha}\sigma_{\beta} = -\sigma_{\beta}\sigma_{\alpha} \quad (\alpha \neq \beta), \quad \sigma_x\sigma_y = i\sigma_z, \dots$$

¹⁸⁵例えば

$$\begin{aligned}L_x L_y &= \int d^3r \int d^3r' \sum_{\sigma} \sum_{\tau} \psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) (-i\hbar\vec{r} \times \vec{\nabla}_r)_x \psi_{\sigma}(\vec{r}) \psi_{\tau}^{\dagger}(\vec{r}') (-i\hbar\vec{r}' \times \vec{\nabla}_{r'})_y \psi_{\tau}(\vec{r}') \\ &= \int d^3r \int d^3r' \sum_{\sigma} \sum_{\tau} \psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) (-i\hbar\vec{r} \times \vec{\nabla}_r)_x \{ -\psi_{\tau}^{\dagger}(\vec{r}') \psi_{\sigma}(\vec{r}) + \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta_{\sigma\tau} \} (-i\hbar\vec{r}' \times \vec{\nabla}_{r'})_y \psi_{\tau}(\vec{r}') \\ &= \int d^3r \int d^3r' \sum_{\sigma} \sum_{\tau} \psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \psi_{\tau}^{\dagger}(\vec{r}') (-i\hbar\vec{r} \times \vec{\nabla}_r)_x (-i\hbar\vec{r}' \times \vec{\nabla}_{r'})_y \psi_{\tau}(\vec{r}') \psi_{\sigma}(\vec{r}) \\ &\quad + \int d^3r \sum_{\sigma} \psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) (-i\hbar\vec{r} \times \vec{\nabla}_r)_x (-i\hbar\vec{r} \times \vec{\nabla}_r)_y \psi_{\sigma}(\vec{r})\end{aligned}$$

を満たす。

よって

$$\begin{aligned}
 [L_x, L_y] &= \int d^3r \sum_{\sigma} \psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) [(-i\hbar\vec{r} \times \vec{\nabla}_r)_x, (-i\hbar\vec{r}' \times \vec{\nabla}_r)_y] \psi_{\sigma}(\vec{r}) \\
 &= i\hbar \int d^3r \sum_{\sigma} \psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) (-i\hbar\vec{r} \times \vec{\nabla}_r)_z \psi_{\sigma}(\vec{r}) \\
 &= i\hbar L_z
 \end{aligned}$$

またスピン演算子については例えば

$$\begin{aligned}
 S_x S_y &= \int d^3r \int d^3r' \sum_{\sigma\sigma'} \sum_{\tau\tau'} \psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \frac{\hbar}{2} [\sigma^x]_{\sigma\sigma'} \psi_{\sigma}(\vec{r}) \psi_{\tau}^{\dagger}(\vec{r}') \frac{\hbar}{2} [\sigma^y]_{\tau\tau'} \psi_{\tau}(\vec{r}') \\
 &= \frac{\hbar^2}{4} \int d^3r \int d^3r' \sum_{\sigma\sigma'} \sum_{\tau\tau'} \psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \frac{\hbar}{2} [\sigma^x]_{\sigma\sigma'} \{ -\psi_{\tau}^{\dagger}(\vec{r}') \psi_{\sigma'}(\vec{r}) + \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta_{\sigma'\tau} \} [\sigma^y]_{\tau\tau'} \psi_{\tau'}(\vec{r}') \\
 &= \frac{\hbar^2}{4} \int d^3r \int d^3r' \sum_{\sigma\sigma'} \sum_{\tau\tau'} \psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \psi_{\tau}^{\dagger}(\vec{r}') [\sigma^x]_{\sigma\sigma'} [\sigma^y]_{\tau\tau'} \psi_{\tau'}(\vec{r}') \psi_{\sigma'}(\vec{r}) \\
 &+ \frac{\hbar^2}{4} \int d^3r \sum_{\sigma\tau'} \psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) [\sigma^x \sigma^y]_{\sigma\tau'} \psi_{\tau'}(\vec{r})
 \end{aligned}$$

よって

$$\begin{aligned}
 [S_x, S_y] &= i\hbar \int d^3r \sum_{\sigma\sigma'} \psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \frac{\hbar}{2} [\sigma^z]_{\sigma\sigma'} \psi_{\sigma'}(\vec{r}) \\
 &= i\hbar S_z
 \end{aligned}$$

また $\vec{L}$ および $\vec{S}$ は相互作用を含むハミルトニアンとも可換である。^{186 187 188}

¹⁸⁶ まず

$$[H_0, \vec{L}] = 0$$

については

$$\begin{aligned} H_0 L_\alpha &= -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \int d^3r \int d^3r' \sum_\sigma \sum_{\sigma'} \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \vec{\nabla}_r^2 \psi_\sigma(\vec{r}) \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') \ell_\alpha^{r'} \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \\ &= -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \int d^3r \int d^3r' \sum_\sigma \sum_{\sigma'} \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \vec{\nabla}_r^2 (-\psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') \psi_\sigma(\vec{r}) + \delta(\vec{r}\vec{r}') \delta_{\sigma\sigma'}) \ell_\alpha^{r'} \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \\ &= -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \int d^3r \int d^3r' \sum_\sigma \sum_{\sigma'} \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \vec{\nabla}_r^2 \psi_\sigma(\vec{r}) \ell_\alpha^{r'} \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \\ &\quad - \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \int d^3r \sum_\sigma \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \vec{\nabla}_r^2 [\ell_\alpha^r \psi_\sigma(\vec{r})] \\ L_\alpha H_0 &= -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \int d^3r \int d^3r' \sum_\sigma \sum_{\sigma'} \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') \ell_\alpha^{r'} \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \vec{\nabla}_r^2 \psi_\sigma(\vec{r}) \\ &= -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \int d^3r \int d^3r' \sum_\sigma \sum_{\sigma'} \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') \ell_\alpha^{r'} (-\psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \psi_{\sigma'}(\vec{r}') + \delta(\vec{r}\vec{r}') \delta_{\sigma\sigma'}) \vec{\nabla}_r^2 \psi_\sigma(\vec{r}) \\ &= -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \int d^3r \int d^3r' \sum_\sigma \sum_{\sigma'} (-) \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \ell_\alpha^{r'} \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \vec{\nabla}_r^2 \psi_\sigma(\vec{r}) \\ &\quad - \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \int d^3r' \sum_{\sigma'} \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') \ell_\alpha^{r'} \vec{\nabla}_{r'}^2 \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \end{aligned}$$

より従う。

¹⁸⁷ 次に相互作用の項を考えよう。まず

$$\begin{aligned} \left(\frac{e^2}{2}\right)^{-1} H_{int} L_\alpha &= \int d^3r d^3r' d^3r'' \sum_{\sigma\sigma'\sigma''} \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') g(\vec{r} - \vec{r}') \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \psi_\sigma(\vec{r}) \psi_{\sigma''}^\dagger(\vec{r}'') \ell_\alpha^{r''} \psi_{\sigma''}(\vec{r}'') \\ &= \int d^3r d^3r' d^3r'' \sum_{\sigma\sigma'\sigma''} \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') g(\vec{r} - \vec{r}') \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \left(-\psi_{\sigma''}^\dagger(\vec{r}'') \psi_\sigma(\vec{r}) + \delta(\vec{r} - \vec{r}'') \delta_{\sigma\sigma''} \right) \ell_\alpha^{r''} \psi_{\sigma''}(\vec{r}'') \\ &= \int d^3r d^3r' d^3r'' \sum_{\sigma\sigma'\sigma''} \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') g(\vec{r} - \vec{r}') (-) \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \psi_{\sigma''}^\dagger(\vec{r}'') \psi_\sigma(\vec{r}) \ell_\alpha^{r''} \psi_{\sigma''}(\vec{r}'') \\ &\quad + \int d^3r d^3r' \sum_\sigma \sum_{\sigma'} \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') g(\vec{r} - \vec{r}') \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \ell_\alpha^r \psi_\sigma(\vec{r}) \\ &= \int d^3r d^3r' d^3r'' \sum_{\sigma\sigma'\sigma''} \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') g(\vec{r} - \vec{r}') \left(\psi_{\sigma''}^\dagger(\vec{r}'') \psi_{\sigma'}(\vec{r}') - \delta(\vec{r}' - \vec{r}'') \delta_{\sigma'\sigma''} \right) \psi_\sigma(\vec{r}) \ell_\alpha^{r''} \psi_{\sigma''}(\vec{r}'') \\ &\quad + \int d^3r d^3r' \sum_\sigma \sum_{\sigma'} \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') g(\vec{r} - \vec{r}') \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \ell_\alpha^r \psi_\sigma(\vec{r}) \\ &= \int d^3r d^3r' d^3r'' \sum_{\sigma\sigma'\sigma''} \psi_{\sigma''}^\dagger(\vec{r}'') \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') g(\vec{r} - \vec{r}') \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \psi_\sigma(\vec{r}) \ell_\alpha^{r''} \psi_{\sigma''}(\vec{r}'') \\ &\quad - \int d^3r d^3r' \sum_{\sigma\sigma'} \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') g(\vec{r} - \vec{r}') \psi_\sigma(\vec{r}) \ell_\alpha^{r'} \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \\ &\quad + \int d^3r d^3r' \sum_\sigma \sum_{\sigma'} \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') g(\vec{r} - \vec{r}') \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \ell_\alpha^r \psi_\sigma(\vec{r}) \end{aligned}$$

188 また

$$\begin{aligned}
\left(\frac{e^2}{2}\right)^{-1} L_\alpha H_{int} &= \int d^3r d^3r' d^3r'' \sum_{\sigma\sigma'\sigma''} \psi_{\sigma''}^\dagger(\vec{r}'') \ell_\alpha^{r''} \psi_{\sigma''}(\vec{r}'') \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') g(\vec{r} - \vec{r}') \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \psi_\sigma(\vec{r}) \\
&= \int d^3r d^3r' d^3r'' \sum_{\sigma\sigma'\sigma''} \psi_{\sigma''}^\dagger(\vec{r}'') \ell_\alpha^{r''} \left(-\psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \psi_{\sigma''}(\vec{r}'') + \delta(\vec{r} - \vec{r}'') \delta_{\sigma\sigma''} \right) \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') g(\vec{r} - \vec{r}') \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \psi_\sigma(\vec{r}) \\
&= \int d^3r d^3r' d^3r'' \sum_{\sigma\sigma'\sigma''} \psi_{\sigma''}^\dagger(\vec{r}'') (-) \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \ell_\alpha^{r''} \psi_{\sigma''}(\vec{r}'') \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') g(\vec{r} - \vec{r}') \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \psi_\sigma(\vec{r}) \\
&\quad + \int d^3r' d^3r'' \sum_{\sigma'\sigma''} \psi_{\sigma''}^\dagger(\vec{r}'') \ell_\alpha^{r''} \left(\psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') g(\vec{r}'' - \vec{r}') \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \psi_{\sigma''}(\vec{r}'') \right) \\
&= \int d^3r d^3r' d^3r'' \sum_{\sigma\sigma'\sigma''} \psi_{\sigma''}^\dagger(\vec{r}'') \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \ell_\alpha^{r''} \left(\psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') \psi_{\sigma''}(\vec{r}'') - \delta(\vec{r}' - \vec{r}'') \delta_{\sigma'\sigma''} \right) g(\vec{r} - \vec{r}') \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \psi_\sigma(\vec{r}) \\
&\quad + \int d^3r' d^3r'' \sum_{\sigma'\sigma''} \psi_{\sigma''}^\dagger(\vec{r}'') \ell_\alpha^{r''} \left(\psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') g(\vec{r}'' - \vec{r}') \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \psi_{\sigma''}(\vec{r}'') \right) \\
&= \int d^3r d^3r' d^3r'' \sum_{\sigma\sigma'\sigma''} \psi_{\sigma''}^\dagger(\vec{r}'') \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') \ell_\alpha^{r''} \psi_{\sigma''}(\vec{r}'') g(\vec{r} - \vec{r}') \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \psi_\sigma(\vec{r}) \\
&\quad - \int d^3r d^3r'' \sum_{\sigma\sigma''} \psi_{\sigma''}^\dagger(\vec{r}'') \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \ell_\alpha^{r''} \left(g(\vec{r} - \vec{r}'') \psi_{\sigma'}(\vec{r}'') \psi_\sigma(\vec{r}) \right) \\
&\quad + \int d^3r' d^3r'' \sum_{\sigma'\sigma''} \psi_{\sigma''}^\dagger(\vec{r}'') \ell_\alpha^{r''} \left(\psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') g(\vec{r}'' - \vec{r}') \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \psi_{\sigma''}(\vec{r}'') \right) \\
&= \int d^3r d^3r' d^3r'' \sum_{\sigma\sigma'\sigma''} \psi_{\sigma''}^\dagger(\vec{r}'') \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') g(\vec{r} - \vec{r}') \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \psi_\sigma(\vec{r}) \ell_\alpha^{r''} \psi_{\sigma''}(\vec{r}'') \\
&\quad + \int d^3r d^3r'' \sum_{\sigma\sigma''} \psi_{\sigma''}^\dagger(\vec{r}'') \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) g(\vec{r} - \vec{r}'') \psi_\sigma(\vec{r}) \ell_\alpha^{r''} \psi_{\sigma''}(\vec{r}'') \\
&\quad + \int d^3r d^3r'' \sum_{\sigma\sigma''} \psi_{\sigma''}^\dagger(\vec{r}'') \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \left(\ell_\alpha^{r''} g(\vec{r} - \vec{r}'') \right) \psi_\sigma(\vec{r}) \psi_{\sigma'}(\vec{r}'') \\
&\quad + \int d^3r' d^3r'' \sum_{\sigma'\sigma''} \psi_{\sigma''}^\dagger(\vec{r}'') \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') g(\vec{r}'' - \vec{r}') \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \ell_\alpha^{r''} \psi_{\sigma''}(\vec{r}'') \\
&\quad + \int d^3r' d^3r'' \sum_{\sigma'\sigma''} \psi_{\sigma''}^\dagger(\vec{r}'') \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') \left(\ell_\alpha^{r''} g(\vec{r}'' - \vec{r}') \right) \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \psi_{\sigma''}(\vec{r}'')
\end{aligned}$$

これより

$$\begin{aligned}
\left(\frac{e^2}{2}\right)^{-1} [H_{int}, L_\alpha] &= \int d^3r d^3r'' \sum_{\sigma\sigma'\sigma''} \psi_{\sigma''}^\dagger(\vec{r}'') \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') \left(\left(\ell_\alpha^{r'} + \ell_\alpha^{r''} \right) g(\vec{r}'' - \vec{r}') \right) \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \psi_{\sigma''}(\vec{r}'') \\
&= 0
\end{aligned}$$

ここで角運動量が一階の微分演算子であることを用いた。物理的には相互作用が二体力の内力であることが角運動量を保存する理由である。

189 190 191

¹⁸⁹ スピンについては

$$\begin{aligned}
H_0 S_\alpha &= \int d^3 r d^3 r' \sum_{\sigma \sigma' \sigma''} \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) h(r) \psi_\sigma(\vec{r}) \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') [s_\alpha]_{\sigma' \sigma''} \psi_{\sigma''}(\vec{r}') \\
&= \int d^3 r d^3 r' \sum_{\sigma \sigma' \sigma''} \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) h(r) \left(-\psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') \psi_\sigma(\vec{r}) + \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta_{\sigma \sigma'} \right) [s_\alpha]_{\sigma' \sigma''} \psi_{\sigma''}(\vec{r}') \\
&= \int d^3 r d^3 r' \sum_{\sigma \sigma' \sigma''} \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) h(r) [s_\alpha]_{\sigma' \sigma''} \psi_\sigma(\vec{r}) \psi_{\sigma''}(\vec{r}') \\
&\quad + \int d^3 r \sum_{\sigma \sigma''} \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) h(r) [s_\alpha]_{\sigma \sigma''} \psi_{\sigma''}(\vec{r}) \\
S_\alpha H_0 &= \int d^3 r d^3 r' \sum_{\sigma \sigma' \sigma''} \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') [s_\alpha]_{\sigma' \sigma''} \psi_{\sigma''}(\vec{r}') \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) h(r) \psi_\sigma(\vec{r}) \\
&= \int d^3 r d^3 r' \sum_{\sigma \sigma' \sigma''} \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') [s_\alpha]_{\sigma' \sigma''} \left(-\psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \psi_{\sigma''}(\vec{r}') + \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta_{\sigma \sigma''} \right) h(r) \psi_\sigma(\vec{r}) \\
&= \int d^3 r d^3 r' \sum_{\sigma \sigma' \sigma''} \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') [s_\alpha]_{\sigma' \sigma''} h(r) \psi_{\sigma''}(\vec{r}') \psi_\sigma(\vec{r}) \\
&\quad + \int d^3 r d^3 r' \sum_{\sigma \sigma'} \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') [s_\alpha]_{\sigma' \sigma} h(r) \psi_\sigma(\vec{r})
\end{aligned}$$

これから

$$[S_\alpha H_0] = 0$$

190

$$\begin{aligned}
[H_{int}, S_\alpha] &= \frac{1}{2} \int d^3 r d^3 r' g(|\vec{r} - \vec{r}'|) \int d^3 r'' \sum_{\sigma \sigma' \sigma'' \sigma'''} [\psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \psi_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}') \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \psi_\sigma(\vec{r}), \psi_{\sigma''}^\dagger(\vec{r}'') [s_\alpha]_{\sigma'' \sigma'''} \psi_{\sigma'''}(\vec{r}'')] \\
&= \frac{1}{2} \int d(1) \int d(2) g(1, 2) \int d(3) \int d(4) [\psi^\dagger(1) \psi^\dagger(2) \psi(2) \psi(1), \psi^\dagger(3) [s]_{34} \psi(4)]
\end{aligned}$$

ここで

$$\begin{aligned}
[\psi^\dagger(1) \psi^\dagger(2) \psi(2) \psi(1), \psi^\dagger(3) [s]_{34} \psi(4)] &= \psi^\dagger(1) \psi^\dagger(2) [\psi(2) \psi(1), \psi^\dagger(3) [s]_{34} \psi(4)] \\
&\quad + [\psi^\dagger(1) \psi^\dagger(2), \psi^\dagger(3) [s]_{34} \psi(4)] \psi(2) \psi(1) \\
&= \psi^\dagger(1) \psi^\dagger(2) [\psi(2) \psi(1), \psi^\dagger(3)] [s]_{34} \psi(4) \\
&\quad + \psi^\dagger(3) [s]_{34} [\psi^\dagger(1) \psi^\dagger(2), \psi(4)] \psi(2) \psi(1)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[\psi(2)\psi(1), \psi^\dagger(3)] &= \psi(2)\psi(1)\psi^\dagger(3) - \psi^\dagger(3)\psi(2)\psi(1) \\
&= \psi(2)(-\psi^\dagger(3)\psi(1) + \delta(31)) - \psi^\dagger(3)\psi(2)\psi(1) \\
&= \delta(31)\psi(2) - \delta(32)\psi(1) \\
[\psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2), \psi(3)] &= -\delta(31)\psi^\dagger(2) + \delta(32)\psi^\dagger(1) \\
[\psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2), \psi(4)] &= -\delta(41)\psi^\dagger(2) + \delta(42)\psi^\dagger(1)
\end{aligned}$$

よって

$$\begin{aligned}
[H_{int}, S_\alpha] &= \frac{1}{2} \int d(1) \int d(2) g(1, 2) \int d(4) \psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)(\psi(2)[s]_{14}\psi(4) - \psi(1)[s]_{24}\psi(4)) \\
&\quad + \frac{1}{2} \int d(1) \int d(2) g(1, 2) \int d(3) (-\psi^\dagger(3)[s]_{31}\psi^\dagger(2)\psi(2)\psi(1) + \psi^\dagger(3)[s]_{32}\psi^\dagger(1)\psi(2)\psi(1)) \\
&= \frac{1}{2} \int d(1) \int d(2) g(1, 2) \int d(3) \psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)(\psi(2)[s]_{13}\psi(3) - \psi(1)[s]_{23}\psi(3)) \\
&\quad + \frac{1}{2} \int d(1) \int d(2) g(1, 2) \int d(3) (-\psi^\dagger(3)[s]_{31}\psi^\dagger(2)\psi(2)\psi(1) + \psi^\dagger(3)[s]_{32}\psi^\dagger(1)\psi(2)\psi(1)) \\
&= \frac{1}{2} \int d(1) \int d(2) g(1, 2) \int d(3) \\
&\quad \times \{ \psi^\dagger(2)\psi(2)\psi^\dagger(1)[s]_{13}\psi(3) + \psi^\dagger(1)\psi(1)\psi^\dagger(2)[s]_{23}\psi(3) \\
&\quad - \psi^\dagger(2)\psi(2)\psi^\dagger(3)[s]_{31}\psi(1) - \psi^\dagger(1)\psi(1)\psi^\dagger(3)[s]_{32}\psi(2) \} = 0
\end{aligned}$$

この方法で

$$\begin{aligned}
[H_{int}, L_\alpha] &= \frac{1}{2} \int d(1)d(2)d(3) [\psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)g(12)\psi(2)\psi(1), \psi^\dagger(3)\ell_\alpha(3)\psi(3)] \\
&= \frac{1}{2} \int d(1)d(2)d(3) \\
&\quad \times \{ \psi^\dagger(3)\ell_\alpha(3)[\psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)g(12)\psi(2)\psi(1), \psi(3)] + [\psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)g(12)\psi(2)\psi(1), \psi^\dagger(3)]\ell_\alpha(3)\psi(3) \} \\
&= \frac{1}{2} \int d(1)d(2)d(3) \\
&\quad \times \{ \psi^\dagger(3)\ell_\alpha(3)[\psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2), \psi(3)]g(12)\psi(2)\psi(1) + \psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)g(12)[\psi(2)\psi(1), \psi^\dagger(3)]\ell_\alpha(3)\psi(3) \} \\
&= \frac{1}{2} \int d(1)d(2)d(3) \\
&\quad \times \{ \psi^\dagger(3)\ell_\alpha(3)(-\delta(31)\psi^\dagger(2) + \delta(32)\psi^\dagger(1))g(12)\psi(2)\psi(1) \\
&\quad + \psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)g(12)(\delta(31)\psi(2) - \delta(32)\psi(1))\ell_\alpha(3)\psi(3) \} \\
&= \frac{1}{2} \int d(1)d(2) \\
&\quad \times \left\{ \left(-\psi^\dagger(1)\ell_\alpha(1)\psi^\dagger(2) + \psi^\dagger(2)\ell_\alpha(2)\psi^\dagger(1) \right) g(12)\psi(2)\psi(1) \right. \\
&\quad \left. + \psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)g(12) \left(\psi(2)\ell_\alpha(1)\psi(1) - \psi(1)\ell_\alpha(2)\psi(2) \right) \right\} \\
&= \frac{1}{2} \int d(1)d(2) \\
&\quad \times \{ -\psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)\ell_\alpha(1)g(12)\psi(2)\psi(1) - \psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)\ell_\alpha(2)g(12)\psi(2)\psi(1) \\
&\quad + \psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)g(12)\ell_\alpha(1)\psi(2)\psi(1) + \psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)g(12)\ell_\alpha(2)\psi(2)\psi(1) \} \\
&= -\frac{1}{2} \int d(1)d(2) \{ \psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2) \left(\ell_\alpha(1)g(12) \right) \psi(2)\psi(1) + \psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2) \left(\ell_\alpha(2)g(12) \right) \psi(2)\psi(1) \} \\
&= -\frac{1}{2} \int d(1)d(2) \{ \psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2) \left((\ell_\alpha(1) + \ell_\alpha(2))g(12) \right) \psi(2)\psi(1) \} = 0
\end{aligned}$$

191 一般に

$$\begin{aligned}
\mathcal{A} &= \int d(1)\psi^\dagger(1)A(1)\psi(1), \quad \mathcal{B} = \int d(2)\psi^\dagger(2)B(2)\psi(2) \quad \text{として} \\
[\mathcal{A}, \mathcal{B}] &= \int d(1) \int d(2) [\psi^\dagger(1)A(1)\psi(1), \psi^\dagger(2)B(2)\psi(2)] \\
&= \int d(1) \int d(2) \left(\psi^\dagger(1)A(1)[\psi(1), \psi^\dagger(2)B(2)\psi(2)] + [\psi^\dagger(1)A(1), \psi^\dagger(2)B(2)\psi(2)]\psi(1) \right) \\
\psi^\dagger(1)A(1)[\psi(1), \psi^\dagger(2)B(2)\psi(2)] &= \psi^\dagger(1)A(1)\{ \psi(1)\psi^\dagger(2)B(2)\psi(2) - \psi^\dagger(2)B(2)\psi(2)\psi(1) \} \\
&= \psi^\dagger(1)A(1)\{ \psi(1)\psi^\dagger(2)B(2)\psi(2) + \psi^\dagger(2)B(2)\psi(1)\psi(2) \} \\
&= \psi^\dagger(1)A(1)\{ \psi(1)\psi^\dagger(2)B(2)\psi(2) + (-\psi(1)\psi^\dagger(2) + \delta(12))B(2)\psi(2) \} \\
&= \psi^\dagger(1)A(1)B(2)\psi(2)\delta(12) \\
[\psi^\dagger(1)A(1), \psi^\dagger(2)B(2)\psi(2)]\psi(1) &= \{ \psi^\dagger(1)A(1)\psi^\dagger(2)B(2)\psi(2) - \psi^\dagger(2)B(2)\psi(2)\psi^\dagger(1)A(1) \}\psi(1) \\
&= \{ \psi^\dagger(1)A(1)\psi^\dagger(2)B(2)\psi(2) - \psi^\dagger(2)B(2)(-\psi^\dagger(1)\psi(2) + \delta(12))A(1) \}\psi(1) \\
&= \psi^\dagger(1)\psi^\dagger(2)A(1)B(2)\psi(2)\psi(1) - \psi^\dagger(2)\psi^\dagger(1)B(2)A(1)\psi(1)\psi(2) - \psi^\dagger(2)B(2)A(1)\psi(1)\delta(12) \\
[\mathcal{A}, \mathcal{B}] &= \int d(1)\psi^\dagger(1)[A, B]\psi(1)
\end{aligned}$$

$$[H, \vec{L}] = 0, \quad [H, \vec{S}] = 0, \quad [\vec{L}, \vec{S}] = 0$$

よって各エネルギー固有状態を $\vec{S}^2, S_z, \vec{L}^2, \vec{L}_z$ との同時固有状態にとれる。そのうち $S_z = M_S, L_z = M_L$ の異なるものについてはエネルギーが縮退することになる。逆に $\vec{S}^2 = S(S+1), \vec{L}^2 = L(L+1)$ のことなる準位間にはハミルトニアン of 行列要素はなくエネルギーを考えるとときに別に考察すればよい。¹⁹²

具体的には電子配置 $\{(n\ell)^{n_\ell}\}$ ($1 \leq n_\ell \leq 2(2\ell+1)$) を与えたとき相互作用項が単なるスピンに関する和ではないことからそのスピンのごと異なるエネルギーをもちうることになる。この結果相互作用の無いときには縮退していた準位が全スピンの値ごとに分裂する。これを多重項と呼ぶ。

以下少し準備したあとでいくつかの例から考えよう。

10.2 角運動量演算子とスピン軌道関数, 第二量子化

その前に具体的な計算の準備として具体的なスピン軌道関数をもちいて角運動量演算子とスピン演算子をつぎのように書き直しておこう。¹⁹³

を用いればより簡単に示せる。

¹⁹²あるエルミート演算子 $\mathcal{O}$ が保存量つまりハミルトニアンと可換な時 $\mathcal{O}$ の異なる固有値に属する状態間ではハミルトニアンの行列要素はゼロになる。

$$\begin{aligned} [H, \mathcal{O}] &= H\mathcal{O} - \mathcal{O}H = 0 \\ \mathcal{O}|1\rangle &= o_1|1\rangle \\ \mathcal{O}|2\rangle &= o_2|2\rangle \\ o_1 &\neq o_2 \end{aligned}$$

このとき

$$\begin{aligned} 0 &= \langle o_1 | [H, \mathcal{O}] | o_2 \rangle \\ &= \langle o_1 | H\mathcal{O} - \mathcal{O}H | o_2 \rangle \\ &= (o_1 - o_2) \langle o_1 | H | o_2 \rangle \end{aligned}$$

$o_1 \neq o_2$ より

$$\langle o_1 | H | o_2 \rangle = 0$$

193

$$\begin{aligned} \ell_{\pm} \phi_{\ell m} &= \hbar \sqrt{(\ell \mp m)(\ell \pm m + 1)} \phi_{\ell m \pm 1} \\ \ell_z \phi_{\ell m} &= \hbar m \phi_{\ell m} \\ s_+ | \downarrow \rangle &= \hbar | \uparrow \rangle \\ s_- | \uparrow \rangle &= \hbar | \downarrow \rangle \\ s_z | \uparrow \rangle &= \frac{1}{2} \hbar | \uparrow \rangle \\ s_z | \downarrow \rangle &= -\frac{1}{2} \hbar | \downarrow \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
L_z &= \sum_{nlm\mu} \hbar m c_{nlm\mu}^\dagger c_{nlm\mu} \\
L_\pm &= L_x \pm iL_y \\
&= \sum_{nlm\mu} \hbar \sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)} c_{nlm\pm 1\mu}^\dagger c_{nlm\mu} \\
S_z &= \sum_{nlm} \frac{1}{2} \hbar (c_{nlm\uparrow}^\dagger c_{nlm\uparrow} - c_{nlm\downarrow}^\dagger c_{nlm\downarrow}) \\
S_+ &= \sum_{nlm} \hbar c_{nlm\uparrow}^\dagger c_{nlm\downarrow} \\
S_- &= \sum_{nlm} \hbar c_{nlm\downarrow}^\dagger c_{nlm\uparrow}
\end{aligned}$$

ここで場の演算子は

$$\psi_\sigma(\vec{r}) = \sum_{\alpha\mu} \phi_\alpha(\vec{r}) \chi_\mu(\sigma) c_{\alpha,\mu}, \quad \alpha = (nlm)$$

であり、対応してハミルトニアンのうち一体の項は

$$H_0 = \sum_{nlm,\mu} \epsilon_{nlm} c_{nlm,\mu}^\dagger c_{nlm,\mu}$$

$$\begin{aligned}
L_z &= \int d^3r \sum_\sigma \psi_\sigma(\vec{r}) \ell_z \psi_\sigma(\vec{r}) \\
&= \sum_{\mu\mu'} \chi_\mu^*(\sigma) \chi_{\mu'}(\sigma) \int d^3r \sum_{jj'} \phi_j^*(\vec{r}) \ell_z \phi_{j'}(\vec{r}) c_{j\mu}^\dagger c_{j'\mu'} \\
&= \sum_{nlm} \hbar m c_{nlm\mu}^\dagger c_{nlm\mu}
\end{aligned}$$

など

となる。さらに相互作用項は¹⁹⁴

$$\begin{aligned}
 H_{int} = & \sum_{n_1, l_1; n_2, l_2; n_3, l_3; n_4, l_4} I(n_1, l_1; n_2, l_2; n_3, l_3; n_4, l_4) \sum_{\ell, m} \sum_{\substack{m_1, m_2, m_3, m_4 \\ m_1 + m = m_4 \\ m_3 + m = m_2}} \sum_{\mu_1, \mu_2} c^\ell(l_1 m_1, l_4 m_4) c^\ell(l_2 m_2, l_3 m_3) \\
 & \times c_{\alpha_1, \mu_1}^\dagger c_{\alpha_2, \mu_2}^\dagger c_{\alpha_3, \mu_2} c_{\alpha_4, \mu_1} \\
 c^\ell(lm, l'm') = & \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} \int d\Omega Y_{lm}^*(\Omega) Y_{\ell, m-m'}(\Omega) Y_{l, m}(\Omega) : \text{実}
 \end{aligned}$$

194

$$\begin{aligned}
 H_{int} = & \sum_{\sigma\sigma'} \int d\vec{r} d\vec{r}' \psi_\sigma(\vec{r})^\dagger \psi_{\sigma'}(\vec{r}')^\dagger \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}' - \vec{r}|} \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \psi_\sigma(\vec{r}) \\
 = & \sum_{\sigma\sigma'} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}' - \vec{r}|} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4} \phi_{\alpha_1}^*(\vec{r}) \phi_{\alpha_2}^*(\vec{r}') \phi_{\alpha_3}(\vec{r}') \phi_{\alpha_4}(\vec{r}) \\
 & \times \sum_{\mu_1, \mu_2, \mu_3, \mu_4} \chi_{\mu_1}^*(\sigma) \chi_{\mu_2}^*(\sigma') \chi_{\mu_3}(\sigma') \chi_{\mu_4}(\sigma) c_{\alpha_1, \mu_1}^\dagger c_{\alpha_2, \mu_2}^\dagger c_{\alpha_3, \mu_3} c_{\alpha_4, \mu_4} \\
 = & \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}' - \vec{r}|} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4} \phi_{\alpha_1}^*(\vec{r}) \phi_{\alpha_2}^*(\vec{r}') \phi_{\alpha_3}(\vec{r}') \phi_{\alpha_4}(\vec{r}) \sum_{\mu_1, \mu_2} c_{\alpha_1, \mu_1}^\dagger c_{\alpha_2, \mu_2}^\dagger c_{\alpha_3, \mu_2} c_{\alpha_4, \mu_1} \\
 = & \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4} \int dr dr' \int d\Omega \int d\Omega' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}' - \vec{r}|} R_{n_1 l_1}^*(r) R_{n_2 l_2}^*(r') R_{n_3 l_3}(r') R_{n_4 l_4}(r) \\
 & \times Y_{l_1 m_1}^*(\Omega) Y_{l_2 m_2}^*(\Omega') Y_{l_3 m_3}(\Omega') Y_{l_4 m_4}(\Omega) \sum_{\mu_1, \mu_2} c_{\alpha_1, \mu_1}^\dagger c_{\alpha_2, \mu_2}^\dagger c_{\alpha_3, \mu_2} c_{\alpha_4, \mu_1} \\
 = & \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4} \sum_{\ell m} \frac{4\pi}{2\ell+1} \int dr R_{n_1 l_1}^*(r) R_{n_4 l_4}(r) \int dr' R_{n_2 l_2}^*(r') R_{n_3 l_3}(r') \cdot \frac{r_{<}^\ell}{r_{>}^{\ell+1}} \\
 & \times \int d\Omega Y_{l_1 m_1}^*(\Omega) Y_{\ell m}^*(\Omega) Y_{l_4 m_4}(\Omega) \int d\Omega' Y_{l_2 m_2}^*(\Omega') Y_{\ell m}(\Omega') Y_{l_3 m_3}(\Omega') \\
 & \times \sum_{\mu_1, \mu_2} c_{\alpha_1, \mu_1}^\dagger c_{\alpha_2, \mu_2}^\dagger c_{\alpha_3, \mu_2} c_{\alpha_4, \mu_1} \\
 = & \sum_{n_1, l_1; n_2, l_2; n_3, l_3; n_4, l_4} I(n_1, l_1; n_2, l_2; n_3, l_3; n_4, l_4) \sum_{\ell, m} \sum_{\substack{m_1, m_2, m_3, m_4 \\ m_1 + m = m_4 \\ m_3 + m = m_2}} \sum_{\mu_1, \mu_2} c^\ell(l_1 m_1, l_4 m_4) c^\ell(l_2 m_2, l_3 m_3) \\
 & \times c_{\alpha_1, \mu_1}^\dagger c_{\alpha_2, \mu_2}^\dagger c_{\alpha_3, \mu_2} c_{\alpha_4, \mu_1} \\
 c^\ell(lm, l'm') = & \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} \int d\Omega Y_{lm}^*(\Omega) Y_{\ell, m-m'}(\Omega) Y_{l, m}(\Omega) : \text{実}
 \end{aligned}$$

10.3 具体的な多重項の幾つかと対角和の方法

10.3.1 $(1s)(2s)$

この場合非摂動状態としては縮退した次の4個の状態が考えられる。

$$\begin{aligned} |(1s)^\uparrow(2s)^\uparrow\rangle &= c_{1s\uparrow}^\dagger c_{2s\uparrow}^\dagger |0\rangle \\ |(1s)^\uparrow(2s)^\downarrow\rangle &= c_{1s\uparrow}^\dagger c_{2s\downarrow}^\dagger |0\rangle \\ |(1s)^\downarrow(2s)^\uparrow\rangle &= c_{1s\downarrow}^\dagger c_{2s\uparrow}^\dagger |0\rangle \\ |(1s)^\downarrow(2s)^\downarrow\rangle &= c_{1s\downarrow}^\dagger c_{2s\downarrow}^\dagger |0\rangle \end{aligned}$$

これらを基底にして縮退摂動論による計算をする。つまり 4×4 のハミルトニアン行列を対角化するわけだが、前述したスピンと角運動量の保存則をまず考えてみよう。以下 $\hbar = 1$ としよう。これらの線形結合から全スピンの固有状態をつくってみよう。まず $S_+|(1s)^\uparrow(2s)^\uparrow\rangle = 0$, $S_z|(1s)^\uparrow(2s)^\uparrow\rangle = (\frac{1}{2} + \frac{1}{2}) |(1s)^\uparrow(2s)^\uparrow\rangle$ ¹⁹⁵ であるから、これは $S = 1$, $M_S = 1$ の固有状態である。つまり

$$\begin{aligned} \vec{S}^2|(1s)^\uparrow(2s)^\uparrow\rangle &= 1(1+1)|(1s)^\uparrow(2s)^\uparrow\rangle \\ S_z|(1s)^\uparrow(2s)^\uparrow\rangle &= 1 \cdot |(1s)^\uparrow(2s)^\uparrow\rangle \end{aligned}$$

つまり

$$|S = 1, M_S = 1\rangle = |(1s)^\uparrow(2s)^\uparrow\rangle$$

同様に

$$\begin{aligned} \vec{S}^2|(1s)^\downarrow(2s)^\downarrow\rangle &= 1(1+1)|(1s)^\downarrow(2s)^\downarrow\rangle \\ S_z|(1s)^\downarrow(2s)^\downarrow\rangle &= -1 \cdot |(1s)^\downarrow(2s)^\downarrow\rangle \end{aligned}$$

これは $|(1s)^\downarrow(2s)^\downarrow\rangle$ が $S = 1$, $M_S = -1$ の固有状態であることを示している。

$$|S = 1, M_S = -1\rangle = |(1s)^\downarrow(2s)^\downarrow\rangle$$

$M_S = 0$ の状態は $|(1s)^\uparrow(2s)^\downarrow\rangle$ と $|(1s)^\downarrow(2s)^\uparrow\rangle$ の線形結合から作られるがそのうち $S = 1$ の物は

$$\begin{aligned} S_-|(1s)^\uparrow(2s)^\uparrow\rangle &= (c_{1s\downarrow}^\dagger c_{1s\uparrow} + c_{1s\downarrow}^\dagger c_{2s\uparrow} + \cdots) |(1s)^\uparrow(2s)^\uparrow\rangle \\ &= |(1s)^\uparrow(2s)^\downarrow\rangle + |(1s)^\downarrow(2s)^\uparrow\rangle \end{aligned}$$

に比例し、¹⁹⁶規格化を考えて

$$\begin{aligned} |S = 1, M_S = 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|(1s)^\uparrow(2s)^\downarrow\rangle + |(1s)^\downarrow(2s)^\uparrow\rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{1s\uparrow}^\dagger c_{2s\downarrow}^\dagger + c_{1s\downarrow}^\dagger c_{2s\uparrow}^\dagger) |0\rangle \end{aligned}$$

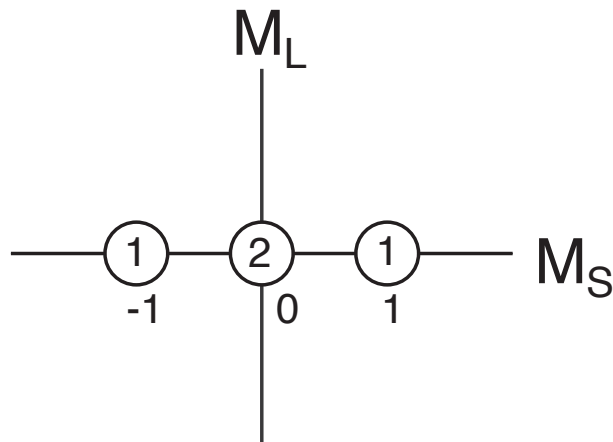
¹⁹⁵ 示せ。

¹⁹⁶ 示せ

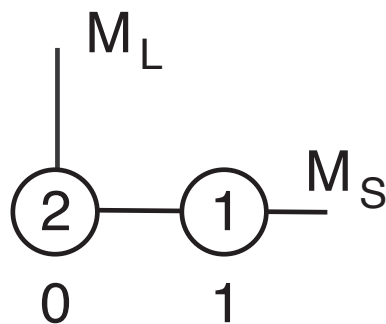
ここで角運動量の一般論からわかる残りの $S = 0$ の状態はこのよ状態に直交する

$$\begin{aligned} |S = 0, M_S = 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|(1s)^\uparrow(2s)^\downarrow\rangle - |(1s)^\downarrow(2s)^\uparrow\rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{1s\uparrow}^\dagger c_{2s\downarrow}^\dagger - c_{1s\downarrow}^\dagger c_{2s\uparrow}^\dagger)|0\rangle \end{aligned}$$

となる。つまりハミルトニアン行列を対角化することなく固有状態が得られた。これが保存量の重要な意味の一つである。この様子は軌道角運動量 M_L とスピン角運動量 M_S を使った基底の次元を示す次のような図を書くとうわかりやすい。



または負の部分省略して



一般に全角運動量 L 全スピン S の状態を ^{2S+1}L ($S(L=0)$, $P(L=1)$, $D(L=2)$, $F(L=3)$) と書く。例えば、上での $S = 1$ の 3 重に縮退した状態は 3S 、 $S = 0$ の状態は 1S となる。

3S のエネルギーは¹⁹⁷

$$\begin{aligned} E(^3S) &= \langle ^3S | H | ^3S \rangle = \langle (1s)^\uparrow (2s)^\uparrow | H | (1s)^\uparrow (2s)^\uparrow \rangle \\ &= I(1s) + I(2s) + J(1s, 2s) - K(1s, 2s) \end{aligned}$$

1S のエネルギーは¹⁹⁸

$$\begin{aligned} E(^1S) &= \langle ^1S | H | ^1S \rangle = I(1s) + I(2s) + J(1s, 2s) + K(1s, 2s) \\ |^1S\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|(1s)^\uparrow (2s)^\downarrow\rangle - |(1s)^\downarrow (2s)^\uparrow\rangle) \end{aligned}$$

ここでは直接 1S のエネルギーを求めたが、これを次のように考え直して見よう。ここでいま行ったことは基底のユニタリ変換によりハミルトニアン行列を対角化したことであるが、このユニタリ変換により行列のトレースは不変であることはよく知られている。よって 全角運動量の z 成分 M が保存量であることより、 M の異なるブロック間には行列要素はなく対角化の手続きは各 M ごとに行えることに注意すれば対角化前と後で対価和（トレース）は等しい。たとえば今の場合 $M=0$ のブロックは 2×2 行列で対角化前の基底は $(1s)^\uparrow (2s)^\downarrow, (1s)^\downarrow (2s)^\uparrow$ 対角化後は（このブロックからでる多重項を考えて） 1S と 3S であるから

$$\langle (1s)^\uparrow (2s)^\downarrow | H | (1s)^\uparrow (2s)^\downarrow \rangle + \langle (1s)^\downarrow (2s)^\uparrow | H | (1s)^\downarrow (2s)^\uparrow \rangle = \langle ^1S | H | ^1S \rangle + \langle ^3S | H | ^3S \rangle$$

よって

$$\begin{aligned} E(^1S) + E(^3S) &= E((1s)^\uparrow, (2s)^\downarrow) + E((1s)^\downarrow, (2s)^\uparrow) \\ &= 2(I(1s) + I(2s) + J(1s, 2s)) \end{aligned}$$

一方 $M=1$ のブロックからは

$$\begin{aligned} E(^3S) &= E((1s)^\uparrow, (2s)^\uparrow) \\ &= I(1s) + I(2s) + J(1s, 2s) - K(1s, 2s) \end{aligned}$$

¹⁹⁷ 縮退を利用して 3S として $|(1s)^\uparrow (2s)^\uparrow\rangle$ をとる。

¹⁹⁸

$$\begin{aligned} \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \psi_{\sigma}(\vec{r}) |(1s)^\uparrow (2s)^\downarrow\rangle &= (-1) \left(\varphi_{1s}(\vec{r}') |\uparrow\rangle_{\sigma'} \varphi_{2s}(\vec{r}) |\downarrow\rangle_{\sigma} - \varphi_{2s}(\vec{r}') |\downarrow\rangle_{\sigma'} \varphi_{1s}(\vec{r}) |\uparrow\rangle_{\sigma} \right) |0\rangle \\ \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \psi_{\sigma}(\vec{r}) |(1s)^\downarrow (2s)^\uparrow\rangle &= (-1) \left(\varphi_{1s}(\vec{r}') |\downarrow\rangle_{\sigma'} \varphi_{2s}(\vec{r}) |\uparrow\rangle_{\sigma} - \varphi_{2s}(\vec{r}') |\uparrow\rangle_{\sigma'} \varphi_{1s}(\vec{r}) |\downarrow\rangle_{\sigma} \right) |0\rangle \end{aligned}$$

よって

$$\langle ^1S | H_{int} | ^1S \rangle = \frac{1}{2} (2J(1s, 2s) - 2K(1s, 2s) + 4K(1s, 2s)) = J(1s, 2s) + K(1s, 2s)$$

よって

$$E(^1S) = I(1s) + I(2s) + J(1s, 2s) + K(1s, 2s)$$

となる。これを 対角和の方法 と呼ぶ。

更に座標表示での波動関数を求めておこう。

$$\begin{aligned}\Psi_{^3S, M_S=1}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \langle r_1, r_2; \sigma_1, \sigma_2 | ^3S \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(\vec{r}_1)\chi_{\uparrow}(\sigma_1) & \varphi_{1s}(\vec{r}_2)\chi_{\uparrow}(\sigma_2) \\ \varphi_{2s}(\vec{r}_1)\chi_{\uparrow}(\sigma_1) & \varphi_{2s}(\vec{r}_2)\chi_{\uparrow}(\sigma_2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(\vec{r}_1) & \varphi_{1s}(\vec{r}_2) \\ \varphi_{2s}(\vec{r}_1) & \varphi_{2s}(\vec{r}_2) \end{vmatrix} \chi_{\uparrow}(\sigma_1)\chi_{\uparrow}(\sigma_2) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_{1s}(\vec{r}_1)\varphi_{2s}(\vec{r}_2) - \varphi_{2s}(\vec{r}_1)\varphi_{1s}(\vec{r}_2) \right) \chi_{\uparrow}(\sigma_1)\chi_{\uparrow}(\sigma_2) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{1s}\varphi_{2s} - \varphi_{2s}\varphi_{1s}) \chi_{\uparrow}\chi_{\uparrow}\end{aligned}$$

同様に

$$\begin{aligned}\Psi_{^3S, M_S=-1}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_{1s}(\vec{r}_1)\varphi_{2s}(\vec{r}_2) - \varphi_{2s}(\vec{r}_1)\varphi_{1s}(\vec{r}_2) \right) \chi_{\downarrow}(\sigma_1)\chi_{\downarrow}(\sigma_2) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{1s}\varphi_{2s} - \varphi_{2s}\varphi_{1s}) \chi_{\downarrow}\chi_{\downarrow}\end{aligned}$$

残る $^3S, M_S = 0$ の波動関数は¹⁹⁹

$$\begin{aligned}\Psi_{^3S, M_S=0}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_{1s}(\vec{r}_1)\varphi_{2s}(\vec{r}_2) - \varphi_{2s}(\vec{r}_1)\varphi_{1s}(\vec{r}_2) \right) \frac{\chi_{\uparrow}(\sigma_1)\chi_{\downarrow}(\sigma_2) + \chi_{\downarrow}(\sigma_1)\chi_{\uparrow}(\sigma_2)}{\sqrt{2}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{1s}\varphi_{2s} - \varphi_{2s}\varphi_{1s}) \frac{\chi_{\uparrow}\chi_{\downarrow} + \chi_{\downarrow}\chi_{\uparrow}}{\sqrt{2}}\end{aligned}$$

これら 3S に属する関数は粒子の入れ換え $\vec{r}_1\sigma_1 \leftrightarrow \vec{r}_2\sigma_2$ に対して当然反対称であるがその空間成分は反対称スピン成分は対称であることに注意しよう。

199

$$\begin{aligned}\langle r_1, r_2; \sigma_1, \sigma_2 | (1s)^{\uparrow}(2s)^{\downarrow} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(\vec{r}_1)\chi_{\uparrow}(\sigma_1) & \varphi_{1s}(\vec{r}_2)\chi_{\uparrow}(\sigma_2) \\ \varphi_{2s}(\vec{r}_1)\chi_{\downarrow}(\sigma_1) & \varphi_{2s}(\vec{r}_2)\chi_{\downarrow}(\sigma_2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{1s}(\vec{r}_1)\varphi_{2s}(\vec{r}_2)\chi_{\uparrow}(\sigma_1)\chi_{\downarrow}(\sigma_2) - \varphi_{2s}(\vec{r}_1)\varphi_{1s}(\vec{r}_2)\chi_{\downarrow}(\sigma_1)\chi_{\uparrow}(\sigma_2))\end{aligned}$$

$$\langle r_1, r_2; \sigma_1, \sigma_2 | (1s)^{\downarrow}(2s)^{\uparrow} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{1s}(\vec{r}_1)\varphi_{2s}(\vec{r}_2)\chi_{\downarrow}(\sigma_1)\chi_{\uparrow}(\sigma_2) - \varphi_{2s}(\vec{r}_1)\varphi_{1s}(\vec{r}_2)\chi_{\uparrow}(\sigma_1)\chi_{\downarrow}(\sigma_2))$$

一方の 1S の関数は

$$\begin{aligned}\Psi_{1S, M_S=0}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_{1s}(\vec{r}_1) \varphi_{2s}(\vec{r}_2) + \varphi_{2s}(\vec{r}_1) \varphi_{1s}(\vec{r}_2) \right) \frac{\chi_{\uparrow}(\sigma_1) \chi_{\downarrow}(\sigma_2) - \chi_{\downarrow}(\sigma_1) \chi_{\uparrow}(\sigma_2)}{\sqrt{2}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_{1s} \varphi_{2s} + \varphi_{2s} \varphi_{1s} \right) \frac{\chi_{\uparrow} \chi_{\downarrow} - \chi_{\downarrow} \chi_{\uparrow}}{\sqrt{2}}\end{aligned}$$

となる。これは空間成分は対称、スピン成分は反対称である。この空間成分の波動関数の違いが物理的にはエネルギーの差を生み出している。

10.3.2 (1s)(1s)

この場合は非摂動状態としては次の1個の状態が考えられるだけである。

$$|(1s)^{\uparrow}(1s)^{\downarrow}\rangle = c_{1s\uparrow}^{\dagger} c_{2s\downarrow}^{\dagger} |0\rangle$$

よって $M_S = 0$ のみであり当然 $S = 0$ となり状態は 1S のみとなる。

10.3.3 (1s)(2s)(3s)

この場合は非摂動状態としては縮退した $2^3 = 8$ 個の状態が考えられる。その状態を M_S で書き並べると

m_{1s}	m_{2s}	m_{3s}	M_S
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$

よって

M_S	状態数
$\frac{3}{2}$	1
$\frac{1}{2}$	3

$$\begin{array}{c} M_L \\ | \\ \textcircled{3} \text{---} \textcircled{1} \\ \frac{1}{2} \quad \frac{3}{2} \end{array} \quad M_S = \begin{array}{c} | \\ \textcircled{1} \text{---} \textcircled{1} \\ M_S \end{array} + 2 \begin{array}{c} | \\ \textcircled{1} \text{---} \textcircled{0} \end{array}$$

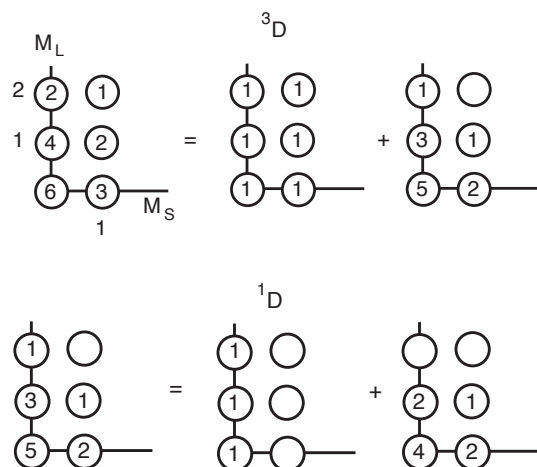
つまり 4S が1つと 2S が2つ生じる事になる。

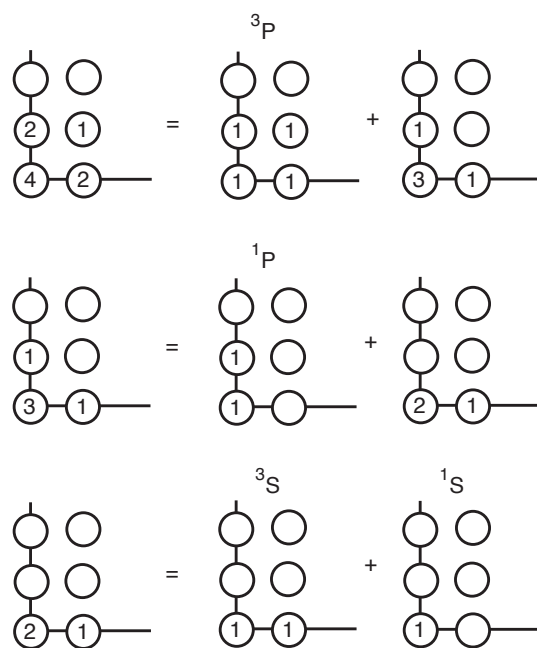
10.3.4 $(2p)(3p)$

この場合は非摂動状態としては縮退した $(2 \times 3)^2 = 36$ 個の状態が考えられる。
その可能な基底となる状態を M_S, M_L で書き並べると次のようになる。

M_S	M_L	$(2p_{\ell_z})^{\uparrow,\downarrow}(3p_{\ell_z})^{\uparrow,\downarrow}$
1	2	$(2p_1)^{\uparrow}(3p_1)^{\uparrow}$
0	2	$(2p_1)^{\uparrow}(3p_1)^{\downarrow}, (2p_1)^{\downarrow}(3p_1)^{\uparrow}$
-1	2	$(2p_1)^{\downarrow}(3p_1)^{\downarrow}$
1	1	$(2p_1)^{\uparrow}(3p_0)^{\uparrow}, (2p_0)^{\uparrow}(3p_1)^{\uparrow}$
0	1	$(2p_1)^{\uparrow}(3p_0)^{\downarrow}, (2p_1)^{\downarrow}(3p_0)^{\uparrow}, (2p_0)^{\uparrow}(3p_1)^{\downarrow}, (2p_0)^{\downarrow}(3p_1)^{\uparrow}$
-1	1	$(2p_1)^{\downarrow}(3p_0)^{\downarrow}, (2p_0)^{\downarrow}(3p_1)^{\downarrow}$
1	0	$(2p_1)^{\uparrow}(3p_{-1})^{\uparrow}, (2p_0)^{\uparrow}(3p_0)^{\uparrow}, (2p_{-1})^{\uparrow}(3p_1)^{\uparrow}$
0	0	$(2p_1)^{\uparrow}(3p_{-1})^{\downarrow}, (2p_0)^{\uparrow}(3p_0)^{\downarrow}, (2p_{-1})^{\uparrow}(3p_1)^{\downarrow}, (2p_1)^{\downarrow}(3p_{-1})^{\uparrow}, (2p_0)^{\downarrow}(3p_0)^{\uparrow}, (2p_{-1})^{\downarrow}(3p_1)^{\uparrow}$
-1	0	$(2p_1)^{\downarrow}(3p_{-1})^{\downarrow}, (2p_0)^{\downarrow}(3p_0)^{\downarrow}, (2p_{-1})^{\downarrow}(3p_1)^{\downarrow}$
1	-1	$(2p_{-1})^{\uparrow}(3p_0)^{\uparrow}, (2p_0)^{\uparrow}(3p_{-1})^{\uparrow}$
0	-1	$(2p_{-1})^{\uparrow}(3p_0)^{\downarrow}, (2p_{-1})^{\downarrow}(3p_0)^{\uparrow}, (2p_0)^{\uparrow}(3p_{-1})^{\downarrow}, (2p_0)^{\downarrow}(3p_{-1})^{\uparrow}$
-1	-1	$(2p_{-1})^{\downarrow}(3p_0)^{\downarrow}, (2p_0)^{\downarrow}(3p_{-1})^{\downarrow}$
1	-2	$(2p_{-1})^{\uparrow}(3p_{-1})^{\uparrow}$
0	-2	$(2p_{-1})^{\uparrow}(3p_{-1})^{\downarrow}, (2p_{-1})^{\downarrow}(3p_{-1})^{\uparrow}$
-1	-2	$(2p_{-1})^{\downarrow}(3p_{-1})^{\downarrow}$

よって





つまり ${}^3D, {}^1D, {}^3P, {}^1P, {}^3S, {}^1S$ が多重項として生じることになる。

そのエネルギーは対角和の方法によれば $E(\alpha, \beta) = \langle \alpha | H | \beta \rangle$ として ${}^3D = E({}^3D)$ などと書いて

$$\begin{aligned}
{}^3D &= \langle (2p_1)^\uparrow (3p_1)^\uparrow | H | (2p_1)^\uparrow (3p_1)^\uparrow \rangle = E((2p_1)^\uparrow (3p_1)^\uparrow) \quad (M_S = 1, M_L = 2) \\
&= I(2p_1) + I(3p_1) + J(2p_1, 3p_1) - K(2p_1, 3p_1) \\
{}^1D + {}^3D &= E((2p_1)^\uparrow (3p_1)^\downarrow) + E((2p_1)^\downarrow (3p_1)^\uparrow) \quad (M_S = 0, M_L = 2) \\
&= 2I(2p_1) + 2I(3p_1) + 2J(2p_1, 3p_1) \\
{}^3P + {}^3D &= E((2p_1)^\uparrow (3p_0)^\uparrow) + E((2p_0)^\uparrow (3p_1)^\uparrow) \quad (M_S = 1, M_L = 1) \\
&= I(2p_1) + I(3p_0) + I(2p_0) + I(3p_1) \\
&\quad + J(2p_1, 3p_0) - K(2p_1, 3p_0) + J(2p_0, 3p_1) - K(2p_0, 3p_1) \\
{}^3S + {}^3P + {}^3D &= E((2p_1)^\uparrow (3p_{-1})^\uparrow) + E((2p_0)^\uparrow (3p_0)^\uparrow) + E((2p_{-1})^\uparrow (3p_1)^\uparrow) \quad (M_S = 1, M_L = 0) \\
&= I(2p_1) + I(3p_{-1}) + I(2p_0) + I(3p_0) + I(2p_{-1}) + I(3p_1) \\
&\quad + J(2p_1, 3p_{-1}) - K(2p_1, 3p_{-1}) + J(2p_0, 3p_0) - K(2p_0, 3p_0) \\
&\quad + J(2p_{-1}, 3p_1) - K(2p_{-1}, 3p_1) \\
{}^1P + {}^3P + {}^1D + {}^3D &= E((2p_1)^\uparrow (3p_0)^\downarrow) + E((2p_1)^\downarrow (3p_0)^\uparrow) \\
&\quad + E((2p_0)^\uparrow (3p_1)^\downarrow) + E((2p_0)^\downarrow (3p_1)^\uparrow) \quad (M_S = 0, M_L = 1) \\
&= I(2p_1) + I(3p_0) + I(2p_1) + I(3p_0) + I(2p_0) + I(3p_1) + I(2p_0) + I(3p_1) \\
&\quad + J(2p_1, 3p_0) + J(2p_1, 3p_0) + J(2p_0, 3p_1) + J(2p_0, 3p_1) \\
{}^1S + {}^3S + {}^1P + {}^3P + {}^1D + {}^3D &= E((2p_1)^\uparrow (3p_{-1})^\downarrow) + E((2p_0)^\uparrow (3p_0)^\downarrow) + E((2p_{-1})^\uparrow (3p_1)^\downarrow) + E((2p_1)^\downarrow (3p_{-1})^\uparrow) \\
&\quad + E((2p_0)^\downarrow (3p_0)^\uparrow) + E((2p_{-1})^\downarrow (3p_1)^\uparrow) \quad (M_S = 0, M_L = 0) \\
&= 2I(2p_1) + 2I(3p_{-1}) + 2I(2p_0) + 2I(3p_0) + 2I(3p_1) + 2I(2p_{-1}) \\
&\quad + J((2p_1, 3p_{-1}) + J(2p_0, 3p_0)) + J(2p_{-1}, 3p_1) + J(2p_1, 3p_{-1}) + \\
&\quad + J(2p_0, 3p_0) + J(2p_{-1}, 3p_1)
\end{aligned}$$

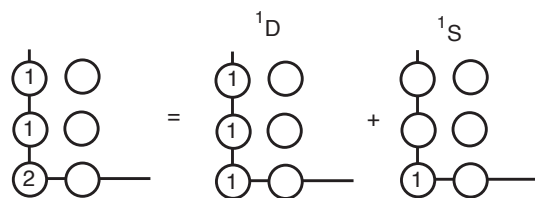
順序を少し変えてまとめると

$$\begin{pmatrix} 1 & & & & & \\ 1 & 1 & & & & \\ & 1 & 1 & & & \\ 1 & 1 & 1 & 1 & & \\ 1 & & 1 & & 1 & \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} {}^3D \\ {}^1D \\ {}^3P \\ {}^1P \\ {}^3S \\ {}^1S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} * \\ * \\ * \\ * \\ * \\ * \end{pmatrix}$$

これは左辺の行列式が 1 だから解をもつ。

10.3.5 $(2p)^2$

この場合は非摂動状態としては縮退した ${}_6C_2 = 15$ 個の状態が考えられる。その可能な基底となる状態を M_S, M_L で書き並べると次のようになる。



つまり ${}^3P, {}^1D, {}^1S$ が多重項として生じることになる。

次に対角和の方法でエネルギーを求めると

$$\begin{aligned}
 {}^1D &= E((2p_1)^\uparrow(2p_1)^\downarrow) \quad (M_S = 0, M_L = 2) \\
 &= 2I(2p_1) + J(2p_1, 2p_1) \\
 {}^3P &= E(2p_1^\uparrow, (2p_0)^\uparrow) \quad (M_S = 1, M_L = 1) \\
 &= I(2p_1) + I(2p_0) + J(2p_1, 2p_0) - K(2p_1, 2p_0) \\
 {}^1S + {}^1D + {}^3P &= E((2p_1)^\uparrow(2p_{-1})^\downarrow) + E((2p_1)^\downarrow(2p_{-1})^\uparrow) + E((2p_0)^\uparrow(2p_0)^\downarrow) \quad (M_S = 0, M_L = 0) \\
 &= 2I(2p_1) + 2I(2p_0) + 2I(2p_{-1}) + 2J(2p_1, 2p_{-1}) + J(2p_0, 2p_0)
 \end{aligned}$$

よりエネルギーが決定する。

他の多重項の例を結果のみをのべると

10.3.6 pd

$${}^3F, {}^3D, {}^3P, {}^1F, {}^1D, {}^1P$$

10.3.7 pds

$${}^4F, {}^4D, {}^4P, 2({}^2F), 2({}^2D), 2({}^2P)$$

10.4 電子-正孔変換と多重項 $(nl)^x$

10.4.1 多重項 $(nl)^x$

このように特定の軌道にのみ電子をつめた多重項についても結果を述べると

- $p^1 : {}^2P$
- $p^2 : {}^3P, {}^1D, {}^1S$

- $p^3 : {}^4S, {}^2D, {}^2P$
- $p^4 : {}^3P, {}^1D, {}^1S$
- $p^5 : {}^2P$
- $d^1 : {}^2D$
- $d^2 : {}^3F, {}^3P, {}^1G, {}^1D, {}^1S$
- $d^3 : {}^4F, {}^4P, {}^2H, {}^2G, {}^2F, 2({}^2D), {}^2P$
- $d^4 : {}^5D, {}^3H, {}^3G, 2({}^3F), {}^3D, 2({}^3P), {}^1I, 2({}^1G), {}^1F, 2({}^1D), 2({}^1S)$
- $d^5 : {}^6S, {}^4G, {}^4F, {}^4D, {}^4P, {}^2I, {}^2H, 2({}^2G), 2({}^2F), 3({}^2D), {}^2P, {}^2S$
- $d^6 : {}^5D, {}^3H, {}^3G, 2({}^3F), {}^3D, 2({}^3P), {}^1I, 2({}^1G), {}^1F, 2({}^1D), 2({}^1S)$
- $d^7 : {}^4F, {}^4P, {}^2H, {}^2G, {}^2F, 2({}^2D), {}^2P$
- $d^8 : {}^3F, {}^3P, {}^1G, {}^1D, {}^1S$
- $d^9 : {}^2D$

となり $(nl)^x$ と $(nl)^{2(2l+1)-x}$ とが同じ多重項をあたえる。これは電子-正孔対称性による。これを理解しよう。

10.4.2 電子-正孔変換

まず特定の電子配置 (nl) に限ったとき角運動量とスピン演算子が次のようになることに注意する。

$$\begin{aligned}
 L_z &= \sum_m \sum_\mu \hbar m c_{m\mu}^\dagger c_{m\mu} \\
 L_\pm &= \sum_m \sum_\mu \hbar \sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)} c_{m\pm 1\mu}^\dagger c_{m\mu} \\
 S_z &= \frac{1}{2} \hbar \sum_m (c_{m\uparrow}^\dagger c_{m\uparrow} - c_{m\downarrow}^\dagger c_{m\downarrow}) \\
 S_+ &= \hbar \sum_m c_{m\uparrow}^\dagger c_{m\downarrow} \\
 S_- &= \hbar \sum_m c_{m\downarrow}^\dagger c_{m\uparrow}
 \end{aligned}$$

ここで

$$U = \prod_m \prod_\mu (c_{m\mu} + c_{m\mu}^\dagger)$$

とすると

$$U^\dagger U = U U^\dagger = 1$$

と U はユニタリ演算子である。²⁰⁰ さらに

$$\begin{aligned}\vec{L}' &= U \vec{L} U^\dagger, \\ \vec{S}' &= U \vec{S} U^\dagger\end{aligned}$$

として

$$\begin{aligned}L'_z &= -L_z, & L'_\pm &= -L_\mp \\ S'_z &= -S_z, & S'_\pm &= -S_\mp\end{aligned}$$

であるから²⁰¹

$$\begin{aligned}\vec{L}'^2 &= \frac{1}{2}(L'_+ L'_- + L'_- L'_+) + L_z'^2 = \vec{L}^2 \\ \vec{S}'^2 &= \vec{S}^2\end{aligned}$$

よってある多重項 $|G\rangle$ に対して

$$\begin{aligned}\vec{L}^2 |G\rangle &= \hbar L(L+1) |G\rangle \\ \vec{S}^2 |G\rangle &= \hbar S(S+1) |G\rangle\end{aligned}$$

²⁰⁰

$$(c + c^\dagger)(c^\dagger + c) = cc^\dagger + c^\dagger c = 1$$

²⁰¹

$$\begin{aligned}(c + c^\dagger)c(c + c^\dagger) &= c^\dagger cc^\dagger = c^\dagger \\ (c + c^\dagger)c^\dagger(c + c^\dagger) &= c\end{aligned}$$

より

$$\begin{aligned}U c_{m\mu} U^\dagger &= c_{m\mu}^\dagger \\ U c_{m\mu}^\dagger U^\dagger &= c_{m\mu}\end{aligned}$$

であれば²⁰²

$$\begin{aligned}\vec{L}'^2|G'\rangle &= \hbar L(L+1)|G'\rangle \\ \vec{S}'^2|G'\rangle &= \hbar S(S+1)|G'\rangle \\ |G'\rangle &= U|G\rangle\end{aligned}$$

よって

$$\begin{aligned}L'_z &= \sum_m \sum_\mu \hbar m c_{m\mu} c_{m\mu}^\dagger \\ &= \sum_m \sum_\mu \hbar m (1 - c_{m\mu}^\dagger c_{m\mu}) = -L_z \\ L'_\pm &= \sum_m \sum_\mu \hbar \sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)} c_{m\pm 1\mu} c_{m\mu}^\dagger \\ &= - \sum_m \sum_\mu \hbar \sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)} c_{m\mu}^\dagger c_{m\pm 1\mu} \\ L'_+ &= - \sum_m \sum_\mu \hbar \sqrt{(l - m)(l + m + 1)} c_{m\mu}^\dagger c_{m+1\mu} \\ &= - \sum_{m'} \sum_\mu \hbar \sqrt{(l - m' + 1)(l + m')} c_{m'-1\mu}^\dagger c_{m'\mu}, \quad m' = m + 1 \\ &= -L_- \\ L'_- &= - \sum_m \sum_\mu \hbar \sqrt{(l + m)(l - m + 1)} c_{m\mu}^\dagger c_{m-1\mu} \\ &= - \sum_{m'} \sum_\mu \hbar \sqrt{(l + m' + 1)(l - m')} c_{m'+1\mu}^\dagger c_{m'\mu}, \quad m' = m - 1 \\ &= -L_+ \\ S'_z &= \frac{1}{2} \hbar \sum_m (c_{m\uparrow} c_{m\uparrow}^\dagger - c_{m\downarrow} c_{m\downarrow}^\dagger) = -S_z \\ S'_+ &= \hbar \sum_m c_{m\downarrow} c_{m\uparrow}^\dagger = -S_- \\ S'_- &= \hbar \sum_m c_{m\uparrow} c_{m\downarrow}^\dagger = -S_+\end{aligned}$$

202

$$\begin{aligned}U \vec{L}'^2 U^\dagger U|G\rangle &= \hbar L(L+1)U|G\rangle \\ U \vec{S}'^2 U^\dagger U|G\rangle &= \hbar S(S+1)U|G\rangle\end{aligned}$$

より

となる。ここですぐ確認できるように²⁰³

$$|G\rangle \in (nl)^x \leftrightarrow |G'\rangle \in (nl)^{2(2l+1)-x}$$

であるから一般に $(nl)^x$ と $(nl)^{2(2l+1)-x}$ とは同じ多重項を作ることとなる。

10.5 フントの規則

前節において行ったようにして現れる多重項は決定できるが、そのエネルギーを決めるにはより具体的な計算(積分)をすることが必要である。ただその最低エネルギーを与える状態に関してはフントの規則といわれる次の経験則が知られている。

フントの規則： 一つの電子配置から生ずる多重項のうちスピンの最大の準位が最低のエネルギーをもつ。またスピンの最大のものが複数次あるときは軌道角運動量がおおきいものが最低のエネルギーをもつ。またそれがいくつかある場合は軌道角運動量 L が最大のものが最低エネルギーを持つ。

これは経験則ではあるが、広く成立しており物理的には、前に例でみた通りスピンの最大なものはスピン関数が電子の入れ換えに関して対称であり、パウリの原理から空間部分の波動関数は反対称となる。つまり任意の2つの電子座標が一致するとき波動関数はゼロとなる。これより電子間のクーロン相互作用エネルギーを得することになると考えれば良い。またスピンの同じ場合の軌道角運動量については軌道角運動量のおおきいものほど遠心力で遠くを運動しているためお互いに近づく確率が小さいためと理解することもできよう。最後の L についての部分は平行スピンを詰めていく場合 m の大きいもの程近くにくる確率がクーロン反発が小さいためであると理解できる。

10.6 スピン軌道相互作用

原子内の電子も原子番号が大きなものになると相対論的な補正が重要となる。そのうち最も重要な項がスピン軌道相互作用といわれるものであるが、前述の手続

²⁰³例えば d^x の場合

$$|t\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle$$

なら

$$|t'\rangle = U|t\rangle = c_{-2\uparrow}^\dagger c_{-2\downarrow}^\dagger c_{-1\uparrow}^\dagger c_{-1\downarrow}^\dagger c_{0\uparrow}^\dagger c_{0\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger |0\rangle$$

きに従えば第二量子化して次のような項が付加される。²⁰⁴

$$\begin{aligned}
 H_{SO} &= C \int d^3r \sum_{\sigma\sigma'} \psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \vec{s}_{\sigma\sigma'} \cdot \vec{\ell} \psi_{\sigma'}(\vec{r}), \quad C = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \\
 &= C \sum_{nl} \sum_{n'l'} \int dr r^2 \phi_{nl}^*(r) \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \phi_{n'l'}(r) \longrightarrow \xi(nl, n'l') \\
 &\times \sum_{\sigma\sigma'} \sum_{\mu\mu'} \chi_{\mu}^*(\sigma) \vec{s}_{\sigma\sigma'} \chi_{\mu'}(\sigma) \cdot \int d\Omega Y_{lm}^*(\Omega) \vec{\ell} Y_{l'm'}(\Omega) c_{nlm\mu}^{\dagger} c_{n'l'm'\mu'} \\
 &= \sum_{nn'l} \xi(nl, n'l) \sum_m \sum_{\mu\mu'} \langle Y_{lm} \chi_{\mu} | (\vec{s} \cdot \vec{\ell}) | Y_{l'm'} \chi_{\mu'} \rangle c_{nlm\mu}^{\dagger} c_{n'l'm'\mu'}
 \end{aligned}$$

この項の効果を L, S の固有状態である多重項に対して議論する限りハミルトニアンに次のような項が実効的に付加すれば議論できることが知られている。

$$H_{SO}^{eff} = A \vec{S} \cdot \vec{L}$$

この事実を認めれば、すぐわかるようにこの項を取り入れるとスピンと軌道角運動量は保存しなくなる。しかし

$$\begin{aligned}
 H_{SO}^{eff} &= A \frac{1}{2} (\vec{J}^2 - \vec{S}^2 - \vec{L}^2) \\
 \vec{J} &= \vec{S} + \vec{L}
 \end{aligned}$$

204

$$\begin{aligned}
 H_{SO} &= C \int d^3r \sum_{\sigma\sigma'} \psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \vec{s}_{\sigma\sigma'} \cdot \vec{\ell} \psi_{\sigma'}(\vec{r}), \quad C = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \\
 &= C \sum_{nl} \sum_{n'l'} \int dr r^2 \phi_{nl}^*(r) \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \phi_{n'l'}(r) \longrightarrow \xi(nl, n'l') \\
 &\times \sum_{\sigma\sigma'} \sum_{\mu\mu'} \chi_{\mu}^*(\sigma) \vec{s}_{\sigma\sigma'} \chi_{\mu'}(\sigma) \cdot \int d\Omega Y_{lm}^*(\Omega) \vec{\ell} Y_{l'm'}(\Omega) c_{nlm\mu}^{\dagger} c_{n'l'm'\mu'} \\
 &= \sum_{nn'l} \xi(nl, n'l) \sum_m \\
 &\times \left[\frac{1}{2} \left\{ \langle \chi_{\uparrow} | s_{+} | \chi_{\downarrow} \rangle \int d\Omega Y_{lm-1}^*(\Omega) \ell_{-} Y_{lm}(\Omega) c_{nlm-1\uparrow}^{\dagger} c_{n'l'm\downarrow} \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \langle \chi_{\downarrow} | s_{-} | \chi_{\uparrow} \rangle \int d\Omega Y_{lm+1}^*(\Omega) \ell_{-} Y_{lm}(\Omega) c_{nlm-1\uparrow}^{\dagger} c_{n'l'm\downarrow} \right\} \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{\mu} \langle \chi_{\mu} | s_z | \chi_{\mu} \rangle \int d\Omega Y_{lm}^*(\Omega) \ell_z Y_{lm}(\Omega) c_{nlm\mu}^{\dagger} c_{n'l'm\mu} \right] \\
 &= \sum_{nn'l} \xi(nl, n'l) \sum_m \frac{\hbar^2}{2} \left\{ \sqrt{(l+m)(l-m+1)} c_{nlm-1\uparrow}^{\dagger} c_{n'l'm\downarrow} + \sqrt{(l-m)(l+m+1)} c_{nlm+1\uparrow}^{\dagger} c_{n'l'm\downarrow} \right. \\
 &\quad \left. + m(c_{nlm\uparrow}^{\dagger} c_{n'l'm\uparrow} - c_{nlm\downarrow}^{\dagger} c_{n'l'm\downarrow}) \right\}
 \end{aligned}$$

と書くとうわかるように スピンと軌道角運動量を合成した $\vec{J}$ は保存量となる。

$$\begin{aligned}\vec{J}^2 &= J(J+1) \\ J &= |L-S|, |L-S|+1, \dots, L+S\end{aligned}$$

すなわち前節で議論した多重項の内 1S 以外の縮退のある準位はさらにこのスピン軌道相互作用により分裂することになる。この多重項がさらに分裂した構造を **微細構造** という。この微細構造は

$$E_{SO}^J = A \frac{1}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

で与えられその準位間隔は

$$\Delta E_{SO}^J = E_{SO}^J - E_{SO}^{J-1} = AJ$$

と一つの多重項内では J に比例する。これを **ランデの間隔則** と言う。²⁰⁵

H_{SO} と H_{SO}^{eff} の同値性

$$\begin{aligned}H_{am} &= \int d\tau \psi^\dagger(\tau) \xi(r) s_a \ell_m \psi(\tau), \quad a, m = x, y, z \\ H_{SO} &= H_{xx} + H_{yy} + H_{zz}\end{aligned}$$

とする。まず、 $[s_a, s_b] = i\hbar \epsilon_{abc} s_c$ より $\vec{S} = \int d\tau \psi(\tau) \vec{s} \psi(\tau)$ に対して

$$[S_a, H_{bm}] = \int d\tau \psi^\dagger(\tau) \xi(r) [s_a, s_b] \ell_m \psi(\tau) = i\hbar \epsilon_{abc} H_{cm}$$

よって $H_{\pm m} = H_{xm} \pm iH_{ym}$ として

$$(H_{xm}, H_{ym}, H_{zm})$$

は S について既約ベクトル演算子となる。また同様に

$$(H_{ax}, H_{ay}, H_{az})$$

も L について既約ベクトル演算子となる。

²⁰⁵ ここではクーロン相互作用による多重項分裂をまず考えその後でスピン軌道相互作用による微細構造を考えた。これを RS 結合の理論と呼ぶが、原子番号が大きい場合 J のみが本質的に保存量となる。 J により分類される準位を直接扱わなければならない。これを JJ 結合の理論という。

ここで

$$(T_x, T_y, T_z)$$

が、ある角運動量演算子 $\vec{J}$ に対して

$$[J_\alpha, T_\beta] = i\hbar \epsilon_{\alpha\beta\gamma} T_\gamma$$

を満たすとき J について既約ベクトル演算子であるという。²⁰⁶ まず、ゼロにならない交換関係は次のとおりである。

$$[J_z, T_\pm] = \pm \hbar T_\pm$$

$$[J_+, T_-] = 2\hbar T_z$$

$$[J_-, T_+] = -2\hbar T_z$$

次に J^2, J_z の固有関数 $|jm\rangle$ について

$$\begin{aligned} \langle jm|[J_z, T_\pm]|jm'\rangle &= \pm \hbar \langle jm|T_\pm|jm'\rangle \\ &= \hbar(m - m') \langle jm|T_\pm|jm'\rangle \end{aligned}$$

よって

$$\langle jm|T_\pm|jm'\rangle \neq 0, \quad m - m' = \pm 1$$

また

$$J_+|jm\rangle = \hbar\sqrt{(j-m)(j+m+1)}|jm+1\rangle$$

$$J_-|jm\rangle = \hbar\sqrt{(j+m)(j-m+1)}|jm-1\rangle$$

より

$$\begin{aligned} 0 &= \langle jm|[J_-, T_-]|jm'\rangle \\ &= \hbar\sqrt{(j-m)(j+m+1)}\langle jm+1|T_-|jm'\rangle - \hbar\sqrt{(j+m')(j-m'+1)}\langle jm|T_-|jm'-1\rangle \end{aligned}$$

²⁰⁶

$$[J_a, T_a] = 0$$

$$[J_z, T_x] = i\hbar T_y$$

$$[J_z, T_y] = -i\hbar T_x \text{ より}$$

$$[J_z, T_\pm] = \pm \hbar T_\pm$$

$$[J_+, T_+] = (i[J_x, T_y] + i[J_y, T_x]) = 0$$

$$[J_+, T_-] = (-i[J_x, T_y] + i[J_y, T_x]) = 2\hbar T_z$$

$$[J_-, T_+] = (i[J_x, T_y] - i[J_y, T_x]) = -2\hbar T_z$$

$$[J_-, T_-] = (-i[J_x, T_y] - i[J_y, T_x]) = 0$$

$m' = m + 2$ として

$$\begin{aligned} \sqrt{(j-m)(j+m+1)}\langle jm+1|T_-|jm+2\rangle &= \sqrt{(j+m+2)(j-m-1)}\langle jm|T_-|jm+1\rangle \\ \frac{\langle jm+1|T_-|jm+2\rangle}{\sqrt{(j+m+2)(j-m-1)}} &= \frac{\langle jm|T_-|jm+1\rangle}{\sqrt{(j+m+1)(j-m)}} = m \text{ によらない} \end{aligned}$$

ここで

$$\langle jm|J_-|jm+1\rangle = \sqrt{(j-m)(j+m+1)}\hbar$$

より

$$\langle jm|T_-|jm+1\rangle = c_- \langle jm|J_-|jm+1\rangle$$

また

$$\begin{aligned} 0 &= \langle jm|[J_+, T_+]|jm'\rangle \\ &= \hbar\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\langle jm-1|T_+|jm'\rangle - \hbar\sqrt{(j-m')(j+m'+1)}\langle jm|T_+|jm'+1\rangle \end{aligned}$$

$m' = m - 2$ として

$$\begin{aligned} \sqrt{(j+m)(j-m+1)}\langle jm-1|T_+|jm-2\rangle &= \sqrt{(j-m+2)(j+m-1)}\langle jm|T_+|jm-1\rangle \\ \frac{\langle jm-1|T_+|jm-2\rangle}{\sqrt{(j-m+2)(j+m-1)}} &= \frac{\langle jm|T_+|jm-1\rangle}{\sqrt{(j+m)(j-m+1)}} = m \text{ によらない} \end{aligned}$$

ここで

$$\langle jm|J_+|jm-1\rangle = \sqrt{(j-m+1)(j+m)}\hbar$$

より

$$\langle jm|T_+|jm-1\rangle = c_+ \langle jm|J_+|jm-1\rangle$$

続いて

$$\begin{aligned} 0 &= \langle jm|[J_z, T_z]|jm'\rangle = \hbar(m-m')\langle jm|T_z|jm'\rangle \\ \langle jm|T_z|jm'\rangle &\neq 0, \quad m = m' \end{aligned}$$

さらに

$$\begin{aligned} 0 &= \langle jm|[J_+, T_-]|jm\rangle = 2\hbar\langle jm|T_z|jm\rangle \\ &= \hbar\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\langle jm-1|T_-|jm\rangle - \hbar\sqrt{(j-m)(j+m+1)}\langle jm|T_-|jm+1\rangle \\ &= c_- \hbar\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\langle jm-1|J_-|jm\rangle - \hbar\sqrt{(j-m)(j+m+1)}\langle jm|J_-|jm+1\rangle \\ &= c_- 2\hbar\langle jm|J_z|jm\rangle \end{aligned}$$

これから

$$\langle jm|T_z|jm\rangle = c_- \langle jm|J_z|jm\rangle$$

最後に

$$\begin{aligned} 0 &= \langle jm|[J_-, T_+]|jm\rangle = -2\hbar \langle jm|T_z|jm\rangle \\ &= \hbar \sqrt{(j-m)(j+m+1)} \langle jm+1|T_+|jm\rangle - \hbar \sqrt{(j+m)(j-m+1)} \langle jm|T_+|jm-1\rangle \\ &= c_+ \hbar \sqrt{(j-m)(j+m+1)} \langle jm+1|J_+|jm\rangle - \hbar \sqrt{(j+m)(j-m+1)} \langle jm|J_+|jm-1\rangle \\ &= c_+ 2\hbar \langle jm|J_z|jm\rangle \end{aligned}$$

これから

$$\langle jm|T_z|jm\rangle = c_+ \langle jm|J_z|jm\rangle$$

つまり

$$c_- = c_+$$

以上より

$$\begin{aligned} \langle jm|\vec{T}|jm'\rangle &= c \langle jm|\vec{J}|jm'\rangle \\ c &\equiv \frac{\langle j||T||j\rangle}{\sqrt{j(j+1)(2j+1)}} \end{aligned}$$

と m によらない還元行列要素 $\langle j||T||j\rangle$ を定義することができる。

よって

$$\begin{aligned} \langle LSM_L M_S|H_{SO}|LSM_L M_S\rangle &= c \langle LSM_L M_S|\vec{L} \cdot \vec{S}|LSM_L M_S\rangle \\ c &= \frac{\langle LS||H_{SO}||LS\rangle}{\sqrt{L(L+1)(2L+1)S(S+1)(2S+1)}} \end{aligned}$$

具体的には例えば d^n , ($n \leq 5$) のときフントの規則から基底状態はスピン最大

$$^S L, \quad S = \frac{n}{2}$$

軌道角運動最大の状態となり、

$$L = 3n - (1 + 2 + \cdots + n) = 3n - \frac{n(n+1)}{2} = \frac{5n - n^2}{2} = \frac{(5-n)n}{2}$$

よって $M_S = S, M_L = L$ の状態

$$|M_S = S, M_L = L\rangle = c_{3-1\uparrow}^\dagger c_{3-2\uparrow}^\dagger \cdots c_{3-n\uparrow}^\dagger |0\rangle$$

で両辺を計算して

$$\begin{aligned}\zeta_d \hbar^2 \frac{1}{2} L &= c S L \text{ より} \\ c &= \hbar^2 \frac{\zeta_d}{2S} \\ \zeta_d &= \int dr r^2 |\phi_{nl=2}(r)|^2 > 0\end{aligned}$$

また $n \geq 6$ のときは

$$\begin{aligned}S &= \frac{10-n}{2} \\ L &= -\{3(10-n) - (1+2+\cdots+(10-n))\} \\ &= -3(10-n) + \frac{(10-n)(11-n)}{2} = \frac{(10-n)(n-5)}{2}\end{aligned}$$

状態は

$$|M_S = S, M_L = L\rangle = c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow}^\dagger c_{0\uparrow}^\dagger c_{-1\uparrow}^\dagger c_{-2\uparrow}^\dagger c_{3-1\downarrow}^\dagger c_{3-2\downarrow}^\dagger \cdots c_{3-(n-5)\downarrow}^\dagger |0\rangle$$

この状態で両辺を計算して

$$\begin{aligned}\zeta_d \hbar^2 (-) \frac{1}{2} (2+1+\cdots+(3-(n-5))) &= \zeta_d \hbar^2 (-) \frac{(10-n)(n-5)}{2} = c S L \text{ より} \\ c &= -\hbar^2 \frac{\zeta_d}{2S}\end{aligned}$$

$d^{1,2,3,4,5}$ のとき $c > 0$ で常位、 $d^{6,7,8,9}$ のとき $c < 0$ で逆位とよぶ。なお d^0, d^{10} のときは $c = 0$ である。

第V部

光と物質の相互作用

11 電磁場の古典論

この節では光に関する量子現象を理解する事を目的として Maxwell 方程式に従う電磁場の古典論を議論する。

11.1 Maxwell の方程式

真空中に電荷 e_i の粒子が座標 $\vec{r}_i$ にある場合 ($i = 1, \dots, N$) の Maxwell から初めよう。

$$\begin{aligned}\text{rot } \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} &= 0 \\ \text{rot } \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} &= \vec{j} \\ \text{div } \vec{D} &= \rho \\ \text{div } \vec{B} &= 0\end{aligned}$$

ここで

$$\begin{aligned}\vec{D} &= \epsilon_0 \vec{E} \\ \vec{H} &= \frac{1}{\mu_0} \vec{B}\end{aligned}$$

と真空中の誘電率および透磁率を用いてかける。更に電荷密度および電流密度は粒子の座標を用いて

$$\begin{aligned}\rho(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^N e_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \\ \vec{j}(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^N e_i \dot{\vec{r}}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)\end{aligned}$$

となる。なお、これらは次の電荷の保存則をみたす。²⁰⁷

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j} = 0$$

この系のもう一つの基本方程式として $\vec{r}_i$ にある粒子に対して以下のローレンツ力にしたがう運動方程式を仮定する。ただし m_i を粒子の質量とする。

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = e_i \vec{E}(\vec{r}_i) + e_i \dot{\vec{r}}_i \times \vec{B}(\vec{r}_i)$$

ここで粒子の運動エネルギー T の時間変化を考えると²⁰⁸

$$\dot{T} = \int dV \vec{E} \cdot \vec{j}$$

207

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \sum_i e_i \frac{\partial}{\partial t} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \\ &= \sum_i e_i \dot{\vec{r}}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \\ &= \sum_i e_i \dot{\vec{r}}_i \cdot (-1) \vec{\nabla}_{\vec{r}} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \end{aligned}$$

また

$$\operatorname{div} \vec{j} = \sum_i e_i \dot{\vec{r}}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t))$$

208

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sum_i \frac{1}{2} m_i \dot{\vec{r}}_i^2 &= \sum_i m_i \dot{\vec{r}}_i \cdot \ddot{\vec{r}}_i = \sum_i e_i \dot{\vec{r}}_i \cdot (\vec{E}_i + \dot{\vec{r}}_i \times \vec{B}_i) \\ &= \sum_i e_i \dot{\vec{r}}_i \cdot \vec{E}_i = \int dV \vec{E} \cdot \vec{j} \\ E_i &= E(\vec{r}_i), \quad B_i = B(\vec{r}_i) \end{aligned}$$

となる。ここで V は $\vec{r}_i$ を含む任意の領域である。一方 Maxwell の方程式から²⁰⁹

$$\begin{aligned}\vec{P} &= \vec{E} \times \vec{H} \\ E_{em} &= \int dV \mathcal{E}_{em} \\ \mathcal{E}_{em} &= \frac{1}{2}(\epsilon_0 \vec{E}^2 + \mu_0 \vec{H}^2)\end{aligned}$$

として

$$\frac{d}{dt}(T + E_{em}) + \int_{\partial V} d\vec{S} \cdot \vec{P} = 0$$

これより、 P は電磁場の運動量、 E_{em} は電磁場のエネルギーであることがわかる。
(P はポインティングベクトルといわれる。)

²⁰⁹Maxwell の方程式より

$$\begin{aligned}\vec{H} \cdot \text{rot } \vec{E} + \mu_0 \vec{H} \cdot \dot{\vec{H}} &= 0 \\ \vec{E} \cdot \text{rot } \vec{H} - \epsilon_0 \vec{E} \cdot \dot{\vec{E}} &= \vec{E} \cdot \vec{j}\end{aligned}$$

差をとって

$$\begin{aligned}-\text{div}(\vec{E} \times \vec{H}) - \frac{1}{2} \frac{d}{dt}(\epsilon_0 \vec{E}^2 + \mu_0 \vec{H}^2) &= \vec{E} \cdot \vec{j} \\ \text{div } \vec{P} + \frac{d\mathcal{H}_{em}}{dt} + \vec{E} \cdot \vec{j} &= 0\end{aligned}$$

ここで

$$\begin{aligned}\text{div}(\vec{A} \times \vec{B}) &= \partial_i \epsilon_{ijk} A_j B_k \\ &= \epsilon_{ijk} (\partial_i A_j) B_k + \epsilon_{ijk} A_j (\partial_i) B_k \\ &= \epsilon_{kij} (\partial_i A_j) B_k - \epsilon_{jik} A_j (\partial_i) B_k \\ &= \text{rot } \vec{A} \cdot \vec{B} - \vec{A} \cdot \text{rot } \vec{B}\end{aligned}$$

11.2 ベクトルポテンシャルとスカラーポテンシャル

まず $\text{div } \vec{B} = 0$ より^{210 211 212}

$$\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$$

²¹⁰任意のベクトル場 $\vec{X}$ は

$$\begin{aligned}\vec{X} &= \vec{X}_T + \vec{X}_L \\ \text{div } \vec{X}_T &= 0 \\ \text{rot } \vec{X}_L &= 0\end{aligned}$$

とかける。ここで $\vec{X}_L$ 、 $\vec{X}_T$ はそれぞれ縦成分 (longitude)、横成分 (transverse) という。空間の全領域でこのベクトル場が定義できるとき、

$$\begin{aligned}\vec{X}_T &= \text{rot } \vec{A} \\ \vec{X}_L &= \text{grad } \phi\end{aligned}$$

とポテンシャルで表現できる。

²¹¹これらは任意のベクトル場を

$$\vec{X}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} X_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

とフーリエ展開したとき、

$$\begin{aligned}\text{div } X &= \sum_{\vec{k}} i\vec{k} \cdot \vec{X}_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ \text{rot } X &= \sum_{\vec{k}} i\vec{k} \times \vec{X}_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}\end{aligned}$$

となることより、

$$\vec{e}_{\vec{k}\sigma=0} = \frac{\vec{k}}{k}, \quad \vec{e}_{\vec{k}\sigma=1}, \quad \vec{e}_{\vec{k}\sigma=2}$$

を右手系の規格直交系として

$$\begin{aligned}\vec{X}_L &= \sum_{\vec{k}} (\vec{X}_{\vec{k}} \cdot \vec{e}_{\vec{k},0}) \vec{e}_{\vec{k},0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \sum_{\vec{k}} \frac{(\vec{X}_{\vec{k}} \cdot \vec{k}) \vec{k}}{k^2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ (\vec{X}_L)_\alpha &= \sum_{\vec{k}} \frac{k_\alpha k_\beta}{k^2} X_\beta e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ \vec{X}_T &= \sum_{\vec{k}} \sum_{\sigma=1,2} (\vec{X}_{\vec{k}} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\sigma}) \vec{e}_{\vec{k}\sigma} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \sum_{\vec{k}} \left(\vec{X}_{\vec{k}} - \frac{(\vec{X}_{\vec{k}} \cdot \vec{k}) \vec{k}}{k^2} \right) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ (\vec{X}_T)_\alpha &= \sum_{\vec{k}} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{k_\alpha k_\beta}{k^2} \right) X_\beta e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \sum_{\vec{k}} \left(\sum_{\sigma=1,2} (\vec{e}_{\vec{k}\sigma})_\alpha (\vec{e}_{\vec{k}\sigma})_\beta \right) X_\beta e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}\end{aligned}$$

なお完全系の条件より

$$\sum_{\sigma} (\vec{e}_{\vec{k}\sigma})_\alpha (\vec{e}_{\vec{k}\sigma})_\beta = \frac{k_\alpha k_\beta}{k^2} + \sum_{\sigma=1,2} (\vec{e}_{\vec{k}\sigma})_\alpha (\vec{e}_{\vec{k}\sigma})_\beta = \delta_{\alpha\beta}$$

よって

$$\sum_{\sigma=1,2} (\vec{e}_{\vec{k}\sigma})_\alpha (\vec{e}_{\vec{k}\sigma})_\beta = \delta_{\alpha\beta} - \frac{k_\alpha k_\beta}{k^2}$$

よって

$$\text{rot} \left(\vec{E} + \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right) = 0$$

となる。これは次の議論からしたがう。任意のベクトル $\vec{v}$ に関して

$$\begin{aligned} \vec{v} &= (\vec{v} \cdot \vec{e}_\sigma) \vec{e}_\sigma \\ v_\alpha &= v_\beta (\vec{e}_\sigma)_\beta (\vec{e}_\sigma)_\alpha \end{aligned}$$

より

$$(\vec{e}_\sigma)_\beta (\vec{e}_\sigma)_\alpha = \delta_{\alpha\beta}$$

関数展開における類似の公式は

$$\sum_j \psi_j^*(x) \psi_j(x') = \delta(x - x')$$

²¹²微分形式とベクトル解析の公式の関係をまとめてみよう。

$$\begin{aligned} \Omega_0 &= f \\ d\Omega_0 &= \partial_i f dx_i : \text{grad } f \\ d^2\Omega_0 &= \partial_j \partial_i f dx_j \wedge dx_i = 0 : \text{rot grad } f = 0 \\ \Omega_1 &= A_i dx_i : \vec{A} \\ d\Omega_1 &= \partial_j A_i dx_j \wedge dx_i : \text{rot } \vec{A} \\ d^2\Omega_1 &= \partial_k \partial_j A_i dx_k \wedge dx_j \wedge dx_i = 0 : \text{div rot } \vec{A} = 0 \\ \Omega_2 &= A_i * dx_i = \epsilon_{ijk} A_i dx_j \wedge dx_k : \vec{A} \\ d\Omega_2 &= \partial_\ell A_i dx_\ell * dx_i = \partial_i A_i dx_1 \wedge dx_2 \wedge dx_3 : \text{div } \vec{A} \\ d^2\Omega_2 &= 0 \end{aligned}$$

ここで

$$\begin{aligned} *1 &= dx_1 \wedge dx_2 \wedge dx_3 \\ *dx_1 &= dx_2 \wedge dx_3, *dx_2 = dx_3 \wedge dx_1, *dx_3 = dx_1 \wedge dx_2, \\ *(dx_1 \wedge dx_2) &= dx_3, *(dx_2 \wedge dx_3) = dx_1, *(dx_3 \wedge dx_1) = dx_2, \\ *(dx_1 \wedge dx_2 \wedge dx_3) &= 1 \end{aligned}$$

として

$$\begin{aligned} A &= A_i dx_i \\ *dA &= \text{rot } A = (\text{rot } A)_i dx_i \\ *d * A &= \text{div } A \\ d\phi &= \text{grad } \phi = \nabla \phi \\ *d * d\phi &= \Delta \phi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{div rot } \vec{A} &= *d * (*dA) = d(dA) = 0 \\ \text{rot grad } f &= *d(df) = 0 \end{aligned}$$

これから

$$\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \vec{\nabla} \phi$$

とベクトルポテンシャル $\vec{A}$ 、スカラーポテンシャル ϕ を用いて、物理量は書きなおせる。

ここで $\chi(\vec{r}, t)$ を任意の時空間の関数としてつぎのゲージ変換

$$\begin{aligned}\vec{A} &\rightarrow \vec{A}' = \vec{A} + \vec{\nabla} \chi \\ \phi &\rightarrow \phi' = \phi - \frac{\partial \chi}{\partial t}\end{aligned}$$

をおこなっても対応する物理量 $\vec{E}$, $\vec{B}$ は不変であることに注意する。

$$\vec{E}' = \vec{E}, \quad \vec{B}' = \vec{B}$$

つまり、ポテンシャルによる記述には自由度が残っていることに注意しよう。以下 Maxwell の方程式をこのポテンシャルで書き直そう。

まず $\text{rot } \vec{H} - \dot{\vec{D}} = \vec{j}$ より²¹³

$$\begin{aligned}-\square \vec{A} &\equiv \frac{1}{c^2} \ddot{\vec{A}} - \Delta \vec{A} = -\vec{\nabla}(\text{div } \vec{A} + \frac{1}{c^2} \dot{\phi}) + \mu_0 \vec{j} \\ c^2 &= \frac{1}{\epsilon_0 \mu_0}\end{aligned}$$

また $\text{div } \vec{D} = \rho$ より

$$-\Delta \phi = \text{div } \dot{\vec{A}} + \frac{1}{\epsilon_0} \rho$$

ここで特定のクーロンゲージ

$$\text{div } \vec{A} = 0$$

をとると Maxwell 方程式は次の2つの関係式となる。

$$\begin{aligned}-\square \vec{A} &= \mu_0 \vec{j} \\ -\Delta \phi &= \frac{1}{\epsilon_0} \rho\end{aligned}$$

積分公式については

$$\begin{aligned}\int_V d\Omega_2 &= \int_{\partial V} \Omega_2 : \int_V \text{div } \vec{A} dV = \int_{\partial V} \vec{A} \cdot d\vec{S} \\ \int_S d\Omega_1 &= \int_{\partial S} \Omega_1 : \int_S \text{rot } \vec{A} \cdot d\vec{S} = \int_{\partial S} \vec{A} \cdot d\vec{r} \\ \int_L d\Omega_0 &= \int_{\partial L} \Omega_0 : \int_L \text{grad } f \cdot d\vec{r} = f(\vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\vec{r}_{ini}}^{\vec{r}=\vec{r}_{fin}}\end{aligned}$$

²¹³ $\frac{1}{\mu_0} \text{rot rot } \vec{A} - \epsilon_0 (-\ddot{\vec{A}} - \vec{\nabla} \phi) = \vec{j}$ よって $\vec{\nabla} \text{div } \vec{A} - \Delta \vec{A} + \frac{1}{c^2} (\ddot{\vec{A}} + \nabla \dot{\phi}) = \mu_0 \vec{j}$

ここで

$$\vec{J} = \vec{j} - \epsilon_0 \vec{\nabla} \dot{\phi}$$

このスカラーポテンシャルに関する方程式はすぐ積分できて²¹⁴

$$\phi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{e_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i|}$$

よって

$$\vec{J} = \sum_i \left(-\frac{\partial}{\partial t} \vec{\nabla} \frac{e_i}{4\pi|\vec{r} - \vec{r}_i|} + e_i \dot{\vec{r}}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right)$$

なお²¹⁵

$$\text{div } \vec{J} = 0$$

ここで系が一辺体積 V の なかにあるとして周期的境界条件のもとで A をフーリエ変換しよう。²¹⁶

$$\begin{aligned} \vec{A} &= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} \vec{A}_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ \vec{k} &= \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z), \quad n_i = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots \end{aligned}$$

ここで $\text{div } \vec{A} = 0$ より $\vec{k} \cdot \vec{A}_{\vec{k}} = 0$ よってベクトルポテンシャルを次の形に書こう。²¹⁷

$$\hat{k} \cdot \vec{e}_{k\sigma=1} = 0, \hat{k} \cdot \vec{e}_{k\sigma=2} = 0, \quad \vec{e}_{k1} \cdot \vec{e}_{k2} = 0$$

として、

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 V}} \sum_{\vec{k}} \sum_{\sigma=1,2} \vec{e}_{\vec{k}\sigma} q_{\vec{k}\sigma}(t) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

²¹⁴

$$-\Delta f(\vec{r}) = \delta(\vec{r})$$

の解は

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi r}$$

²¹⁵

$$\text{div } \vec{J} = -\frac{\partial}{\partial t} \epsilon_0 \Delta \phi + \text{div } \vec{j} = \frac{\partial}{\partial t} \rho + \text{div } \vec{j} = 0$$

²¹⁶

$$A_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \int dV \vec{A}(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

²¹⁷

$$\vec{A}_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0}} \sum_{\sigma=1,2} \vec{e}_{\vec{k}\sigma} q_{\vec{k}\sigma}(t)$$

また A が実であることより、 $\vec{e}_{-\vec{k}\sigma} = \vec{e}_{\vec{k}\sigma}$ ととると、 $\vec{A}_{-\vec{k}} = \vec{A}_{\vec{k}}^*$ よって

$$q_{\vec{k}\sigma}^*(t) = q_{-\vec{k}\sigma}(t)$$

と書ける。同様に

$$\begin{aligned}\phi(\vec{r}, t) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} \phi_{\vec{k}}(t) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ \vec{j}(\vec{r}, t) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} \vec{j}_{\vec{k}}(t) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}\end{aligned}$$

と書き $\square \vec{A} = \mu_0 \vec{J}$ について議論しよう。まず縦成分 ($\vec{k}$ 方向の成分) に関しては $\text{div } \vec{A} = 0$ より

$$\epsilon_0 i k^2 \dot{\phi}_{\vec{k}} - \vec{k} \cdot \vec{j}_{\vec{k}} = 0$$

しかし一方ポアソン方程式を時間微分し連続の方程式をつかって

$$\epsilon_0 \Delta \phi = -\dot{\rho} = \nabla_r \cdot \vec{j}$$

これからフーリエ成分については $-k^2 \dot{\phi}_{\vec{k}} = i\vec{k} \cdot \vec{j}_{\vec{k}}$ よって縦成分の関係式は自動的に満たされている。次に横成分に関しては²¹⁸

$$\begin{aligned}\ddot{q}_{\vec{k}\sigma} + \omega_k^2 q_{\vec{k}\sigma} &= \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 V}} \vec{e}_{\vec{k}\sigma} \cdot \int dV \vec{j}(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 V}} \sum_i e_i (\vec{e}_{\vec{k}\sigma} \cdot \dot{\vec{r}}_i) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \quad (\omega = ck)\end{aligned}$$

これがベクトルポテンシャルの満たすべき方程式で Maxwell の方程式と同値な方程式である。これは偏光 $\vec{e}_{\vec{k}\sigma}$ ごとの強制振動の方程式である。

218

$$\begin{aligned}\vec{e}_{\vec{k}\sigma} \cdot \left(-\square \vec{A}(\vec{r}) \right) &= \vec{e}_{\vec{k}\sigma} \cdot \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 V}} \sum_{\vec{k}} \sum_{\sigma=1,2} \vec{e}_{\vec{k}\sigma} \left(\frac{1}{c^2} \ddot{q}_{\vec{k}\sigma} + k^2 q_{\vec{k}\sigma} \right) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 V}} \sum_{\vec{k}} \left(\frac{1}{c^2} \ddot{q}_{\vec{k}\sigma} + k^2 q_{\vec{k}\sigma} \right) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ \vec{e}_{\vec{k}\sigma} \cdot \mu_0 \vec{J}(\vec{r}) &= \vec{e}_{\vec{k}\sigma} \cdot \vec{j}(\vec{r}) = \mu_0 \frac{1}{\sqrt{V}} \vec{e}_{\vec{k}\sigma} \cdot \sum_{\vec{k}} \vec{j}_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}\end{aligned}$$

より

$$\frac{1}{c^2} \ddot{q}_{\vec{k}\sigma} + k^2 q_{\vec{k}\sigma} = \mu_0 \sqrt{\epsilon_0} \vec{e}_{\vec{k}\sigma} \cdot \vec{j}_{\vec{k}} = \frac{\mu_0 \sqrt{\epsilon_0}}{\sqrt{V}} \int dV \vec{e}_{\vec{k}\sigma} \cdot \vec{j}(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

11.3 古典場の方程式

まず電磁場のエネルギーを考え2つの部分に分けよう。^{219 220}

$$\begin{aligned}
 E_{em} &= \frac{1}{2} \int dV \left(\epsilon_0 (\dot{\vec{A}} + \vec{\nabla} \phi)^2 + \frac{1}{\mu_0} (\text{rot } \vec{A})^2 \right) \\
 &= E_{rad} + E_{coulomb} \\
 E_{rad} &= \frac{1}{2} \int dV \left(\epsilon_0 \dot{\vec{A}}^2 + \frac{1}{\mu_0} (\text{rot } \vec{A})^2 \right) \\
 E_{coulomb} &= \epsilon_0 \frac{1}{2} \int dV \left(2 \dot{\vec{A}} \vec{\nabla} \phi + \vec{\nabla} \phi \cdot \vec{\nabla} \phi \right) \\
 &= -\epsilon_0 \frac{1}{2} \int dV \left(2 \phi \text{div } \dot{\vec{A}} + \phi \Delta \phi \right) \\
 &= \frac{1}{2} \int dV \rho \phi \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e_i e_j}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\
 &= \sum_{i < j} \frac{e_i e_j}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + (\text{自己相互作用の発散項})
 \end{aligned}$$

ここで $E_{coulomb}$ はクーロン相互作用であり (自己相互作用の発散項はここでは考えないこととする) E_{rad} は輻射場のエネルギーである。

ここで

$$p_{\vec{k}\sigma}(t) = \dot{q}_{-\vec{k}\sigma}(t)$$

とすると

$$\begin{aligned}
 \vec{A}(\vec{r}, t) &= \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 V}} \sum_{\vec{k}} \sum_{\sigma=1,2} \vec{e}_{\vec{k}\sigma} q_{\vec{k}\sigma}(t) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\
 \dot{\vec{A}}(\vec{r}, t) &= \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 V}} \sum_{\vec{k}} \sum_{\sigma=1,2} \vec{e}_{\vec{k}\sigma} p_{\vec{k}\sigma}(t) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}
 \end{aligned}$$

219

$$\int dV \text{div} (f \vec{\nabla} g) = \int dV \vec{\nabla} f \cdot \vec{\nabla} g + \int dV f \Delta g = \int_{\partial V} d\vec{S} \cdot f \vec{\nabla} g$$

より、境界項が周期的境界条件できえるため

$$\int dV \vec{\nabla} f \cdot \vec{\nabla} g = - \int dV f \Delta g = - \int dV (\Delta f) g$$

220

$$\int \text{div} (\phi \dot{\vec{A}}) = \int_{\partial V} d\vec{S} \cdot \phi \dot{\vec{A}} = 0$$

から

$$\int dV \phi \text{div } \dot{\vec{A}} = - \int dV \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \phi$$

これを E_{rad} に代入して²²¹

$$E_{rad} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \sum_{\sigma=1,2} \left(p_{\vec{k}\sigma} p_{-\vec{k}\sigma} + c^2 k^2 q_{\vec{k}\sigma} q_{-\vec{k}\sigma} \right)$$

よって運動エネルギー $T = \frac{1}{2} \sum_i \dot{\vec{r}}^2$ を加えて古典的エネルギーとしては

$$H = T + E_{rad} + E_{coulomb}$$

となる。そこで正準変数としては 輻射場の $q_{\vec{k}\sigma}, p_{\vec{k}\sigma}$, 粒子系の $\vec{r}_i$, その共役運動量として

$$\vec{P}_i = m_i \dot{\vec{r}}_i + e_i \vec{A}(\vec{r}_i) = m_i \dot{\vec{r}}_i + e_i \vec{A}_i$$

をとりハミルトニアンとして以下のものをとると

$$\begin{aligned} H &= H_{part} + H_{rad} + H_{coulomb} \\ H_{part} &= \sum_i \frac{1}{2m_i} (\vec{P}_i - e_i \vec{A}(\vec{r}_i))^2 \\ &= \sum_i \frac{1}{2m_i} \left(\vec{P}_i - e_i \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 V}} \sum_{\vec{k}\sigma} \vec{e}_{\vec{k}\sigma} q_{\vec{k}\sigma} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \right)^2 \\ H_{rad} &= +\frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \sum_{\sigma=1,2} \left(p_{\vec{k}\sigma} p_{-\vec{k}\sigma} + c^2 k^2 q_{\vec{k}\sigma} q_{-\vec{k}\sigma} \right) \\ H_{coulomb} &= \sum_{i<j} \frac{e_i e_j}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \end{aligned}$$

以下の正準方程式から

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial q_{\vec{k}\sigma}} &= -\dot{p}_{\vec{k}\sigma} \\ \frac{\partial H}{\partial p_{\vec{k}\sigma}} &= \dot{q}_{\vec{k}\sigma} \\ \frac{\partial H}{\partial r_{\vec{k}\sigma}^\alpha} &= -\dot{P}_{\vec{k}\sigma}^\alpha \\ \frac{\partial H}{\partial P_{\vec{k}\sigma}^\alpha} &= \dot{r}_{\vec{k}\sigma}^\alpha \end{aligned}$$

²²¹ 磁場のエネルギーに関しては

$$\begin{aligned} \text{div} (\vec{A} \times \text{rot} \vec{A}) &= \text{rot} \vec{A} \cdot \text{rot} \vec{A} - \vec{A} \cdot \text{rot rot} \vec{A}, \quad (\vec{\nabla} \cdot (\vec{A} \times \vec{B}) = \vec{\nabla} \times \vec{A} \cdot \vec{B} - \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{B}) \\ &= \text{rot} \vec{A} \cdot \text{rot} \vec{A} - \vec{A} \cdot \text{grad div} \vec{A} + \vec{A} \cdot \Delta \vec{A} \end{aligned}$$

より表面項が消えることおよび $\text{div} \vec{A} = 0$ を使って

$$\int dV \text{rot} \vec{A} \cdot \text{rot} \vec{A} = - \int dV \vec{A} \cdot \Delta \vec{A}$$

粒子の運動方程式²²²

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = e_i (\vec{E}(\vec{r}_i) + \dot{\vec{r}}_i \times B(\vec{r}_i))$$

と Maxwell の方程式

²²²粒子系に対しては

$$\begin{aligned} \dot{r}_i^\alpha &= \frac{\partial H}{\partial P_i^\alpha} \\ &= \frac{1}{m_i} (P_i^\alpha - e_i A^\alpha(\vec{r}_i)) \\ -\dot{P}_i^\alpha &= \frac{\partial H}{\partial r_i^\alpha} \\ &= \frac{1}{m_i} (\vec{P}_i - e_i \vec{A}(\vec{r}_i)) \cdot (-e_i) \partial_\alpha \vec{A}(\vec{r}_i) + e_i \partial_\alpha \phi(\vec{r}_i) \\ &= -e_i \dot{r}_i^\beta \partial_\alpha A^\beta(\vec{r}_i) + e_i \partial_\alpha \phi(\vec{r}_i) \end{aligned}$$

ここで

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r_i^\alpha} H_{coulomb} &= \frac{\partial}{\partial r_i^\alpha} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a < b} \frac{1}{|\vec{r}_a - \vec{r}_b|} \\ &= \frac{\partial}{\partial r_i^\alpha} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j(\neq i)} \frac{1}{|\vec{r}_a - \vec{r}_b|} \\ &= \partial_\alpha e_i \phi(\vec{r}_i) = \partial_\alpha e_i \phi_i \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \vec{A}_i &= \vec{A}(\vec{r}_i) \\ \frac{d}{dt} \vec{A}_i &= \left. \frac{d\vec{A}(\vec{r})}{dt} \right|_{\vec{r}=\vec{r}_i} + \dot{\vec{r}}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \vec{A}_i \end{aligned}$$

に注意する。よって

$$\begin{aligned} m_i \ddot{r}_i^\alpha &= \dot{P}_i^\alpha - e_i \dot{A}_i^\alpha(\vec{r}_i) - e_i \dot{\vec{r}}_i \cdot \vec{\nabla}_i A_i^\alpha(\vec{r}_i) \\ &= e_i \dot{r}_i^\beta \partial_\alpha A^\beta(\vec{r}_i) - e_i \partial_\alpha \phi(\vec{r}_i) \\ &\quad - e_i \dot{A}_i^\alpha(\vec{r}_i) - e_i \dot{r}_i^\beta \partial_\beta A_i^\alpha(\vec{r}_i) \\ &= e_i (-\partial_\alpha \phi(\vec{r}_i) - \dot{A}_i^\alpha(\vec{r}_i) + \dot{r}_i^\beta \partial_\alpha A^\beta(\vec{r}_i) - \dot{r}_i^\beta \partial_\beta A_i^\alpha(\vec{r}_i)) \end{aligned}$$

ここで

$$\begin{aligned} (\dot{\vec{r}} \times \text{rot } \vec{A})_\alpha &= \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \dot{r}^\beta \epsilon_{\gamma\eta\xi} \partial_\eta A^\xi \\ &= (\delta_{\alpha\eta} \delta_{\beta\xi} - \delta_{\alpha\xi} \delta_{\beta\eta}) \dot{r}^\beta \partial_\eta A^\xi \\ &= \dot{r}^\beta \partial_\alpha A^\beta - \dot{r}^\beta \partial_\beta A^\alpha \end{aligned}$$

より

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = e_i (\vec{E}(\vec{r}_i) + \dot{\vec{r}}_i \times B(\vec{r}_i))$$

223

$$\ddot{q}_{-\vec{k}\sigma} + c^2 k^2 q_{-\vec{k}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 V}} \sum_i e_i (\dot{\vec{r}}_i \cdot \vec{e}_{\vec{k}\sigma}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i}$$

がでる。

なおゲージ不変な粒子の速度は

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{1}{m_i} (P_i - e_i \vec{A}(\vec{r}_i))$$

となることに注意しよう。

最後に場の量を正準変数で書いておこう。

$$\begin{aligned} \vec{E} &= -\dot{\vec{A}} - \vec{\nabla}\phi \\ &= -\frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 V}} \sum_{\vec{k}\sigma} \vec{e}_{\vec{k}\sigma} p_{\vec{k}\sigma} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} - \vec{\nabla}\phi \\ \vec{B} &= \text{rot } \vec{A} \\ &= \frac{i}{\sqrt{\epsilon_0 V}} \sum_{\vec{k}\sigma} \vec{k} \times \vec{e}_{\vec{k}\sigma} q_{\vec{k}\sigma} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \end{aligned}$$

11.4 場の運動量

また電磁場の運動量 $\vec{G}_{em}$ はポインティングベクトルから次のように計算される。

²²³ 輻射場については

$$\begin{aligned} -\dot{p}_{\vec{k}\sigma} &= \frac{\partial H}{\partial q_{\vec{k}\sigma}} \\ &= c^2 k^2 q_{-\vec{k}\sigma} + \sum_i \frac{1}{m_i} \left(\vec{P}_i - e_i \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 V}} \sum_{\vec{k}\sigma} \vec{e}_{\vec{k}\sigma} q_{\vec{k}\sigma} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \right) \cdot \left(-e_i \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 V}} \vec{e}_{\vec{k}\sigma} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \right) \\ &= c^2 k^2 q_{-\vec{k}\sigma} + \sum_i \frac{1}{m_i} (\vec{P}_i - e_i \vec{A}_i) \cdot \left(-e_i \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 V}} \vec{e}_{\vec{k}\sigma} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \right) \\ &= c^2 k^2 q_{-\vec{k}\sigma} - \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 V}} \sum_i e_i (\dot{\vec{r}}_i \cdot \vec{e}_{\vec{k}\sigma}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \\ \dot{q}_{\vec{k}\sigma} &= \frac{\partial H}{\partial p_{\vec{k}\sigma}} = p_{-\vec{k}\sigma} \\ \ddot{q}_{-\vec{k}\sigma} &= \dot{p}_{-\vec{k}\sigma} \\ &= -c^2 k^2 q_{-\vec{k}\sigma} + \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 V}} \sum_i e_i (\dot{\vec{r}}_i \cdot \vec{e}_{\vec{k}\sigma}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\vec{G} &= \frac{1}{c^2} \int dV \vec{P} = \frac{1}{c^2} \int dV \vec{E} \times \vec{H} \\
&= -\frac{1}{c^2} \frac{1}{\mu_0} \int dV (\dot{\vec{A}} + \vec{\nabla} \phi) \times \text{rot } \vec{A} \\
&= \vec{G}_{em}^0 + \vec{G}'_{em} \\
\vec{G}_{em}^0 &= -\frac{1}{c^2} \frac{1}{\mu_0} \int dV \dot{\vec{A}} \times \text{rot } \vec{A} \\
\vec{G}'_{em} &= -\frac{1}{c^2} \frac{1}{\mu_0} \int dV \vec{\nabla} \phi \times \text{rot } \vec{A}
\end{aligned}$$

まず、純輻射場の運動量 $\vec{G}_{em}^0$ は正準変数で次のように書ける。²²⁴

$$\vec{G}_{em}^0 = -i \sum_{\vec{k}\sigma} \vec{k} p_{\vec{k}\sigma} q_{\vec{k}\sigma}$$

さらに粒子の存在からくる項を次のように変形しよう (部分積分ならびに周期的境界条件から境界項がきえることとクロンゲージの条件に注意)

$$\begin{aligned}
\vec{G}'_{em} &= -\frac{1}{c^2} \frac{1}{\mu_0} \int dV \vec{\nabla} \times (\phi \text{rot } \vec{A}) - \phi \text{rot rot } \vec{A} \\
&= -\frac{1}{c^2} \frac{1}{\mu_0} \int dV \phi \Delta \vec{A} = -\frac{1}{c^2} \frac{1}{\mu_0} \int dV (\Delta \phi) \vec{A} \\
&= \frac{1}{c^2} \frac{1}{\epsilon_0 \mu_0} \int dV \rho \vec{A} = \sum_j e_j \vec{A}_j
\end{aligned}$$

よって全運動量 $\vec{G}_T$ を粒子系の運動量と輻射場の運動量の和として

$$\begin{aligned}
\vec{G}_T &= \sum_j m_j \dot{\vec{r}}_j + \vec{G}_{em} \\
&= \sum_j \vec{P}_j + \vec{G}_{em}^0
\end{aligned}$$

224

$$\begin{aligned}
\vec{G}_{em}^0 &= -\frac{1}{c^2} \frac{1}{\mu_0} \int dV \dot{\vec{A}} \times \text{rot } \vec{A} \\
&= -\frac{1}{c^2} \frac{1}{\mu_0} \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0}} \sum_{\vec{k}} \sum_{\sigma} \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0}} \vec{e}_{\vec{k}\sigma} p_{\vec{k}\sigma} \times (i\vec{k} \times \sum_{\sigma'} \vec{e}_{\vec{k}\sigma'} q_{\vec{k}\sigma'}) \\
&= -i \sum_{\vec{k}} \sum_{\sigma\sigma'} p_{\vec{k}\sigma} q_{\vec{k}\sigma'} \vec{e}_{\vec{k}\sigma} \times (\vec{k} \times \vec{e}_{\vec{k}\sigma'}) \\
&= -i \sum_{\vec{k}\sigma} \vec{k} p_{\vec{k}\sigma} q_{\vec{k}\sigma} \\
&\quad \vec{e} \times (\vec{k} \times \vec{e}) = \vec{k}, \quad (|\vec{e}| = 1)
\end{aligned}$$

となる。

11.5 場の角運動量

次に電磁場の角運動量 $\vec{J}_{em}$ を計算しておこう。

$$\begin{aligned}
 \vec{J}_{em} &= \frac{1}{c^2} \int dV \vec{r} \times \vec{P} = \frac{1}{c^2} \int dV \vec{r} \times (\vec{E} \times \vec{H}) \\
 &= -\frac{1}{c^2} \frac{1}{\mu_0} \int dV \vec{r} \times (\dot{\vec{A}} + \vec{\nabla} \phi) \times \text{rot } \vec{A} \\
 &= \vec{J}_{em}^0 + J'_{em} \\
 \vec{J}_{em}^0 &= -\frac{1}{c^2} \frac{1}{\mu_0} \int dV \vec{r} \times (\dot{\vec{A}} \times \text{rot } \vec{A}) \\
 \vec{J}_{em} &= -\frac{1}{c^2} \frac{1}{\mu_0} \int dV \vec{r} \times (\vec{\nabla} \phi \times \text{rot } \vec{A})
 \end{aligned}$$

まず、純輻射場の角運動量 $\vec{J}_{em}^0$ を次のように2つの部分に分ける。²²⁵

$$\begin{aligned}
 \vec{J}_{em} &= \vec{J}_{em}^{\ell} + J_{em}^s \\
 \vec{J}_{em}^{\ell} &= -\frac{1}{\mu_0 c^2} \int_V d^3 r \dot{A}_j \vec{\ell} A_j \\
 \vec{J}_{em}^s &= -\frac{1}{\mu_0 c^2} \int_V d^3 r \dot{\vec{A}} \times \vec{A} \\
 &= -\sum_{k, \sigma \sigma'} (\vec{e}_{k\sigma} \times \vec{e}_{k\sigma'}) p_{k\sigma} q_{k\sigma'}
 \end{aligned}$$

225

$$\begin{aligned}
 (\dot{\vec{A}} \times \text{rot } \vec{A})_i &= \epsilon_{ijk} \dot{A}_j \epsilon_{klm} \partial_l A_m = (\delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}) \dot{A}_j \partial_l A_m \\
 &= \dot{A}_j \partial_i A_j - \dot{A}_j \partial_j A_i = \dot{A}_j \partial_i A_j - \partial_j (\dot{A}_j A_i) + \frac{\partial}{\partial t} (\partial_j A_j) A_i \\
 &= \dot{A}_j \partial_i A_j - \partial_j (\dot{A}_j A_i) \\
 (\vec{r} \times (\dot{\vec{A}} \times \text{rot } \vec{A}))_a &= \epsilon_{abc} r_b \dot{A}_j \partial_c A_j - \epsilon_{abc} r_b \partial_j (\dot{A}_j A_i) \\
 &= \epsilon_{abc} r_b \dot{A}_j \partial_c A_j - \partial_j (\epsilon_{abc} r_b \dot{A}_j A_i) + \epsilon_{abc} \partial_j (r_b) \partial_j (\dot{A}_j A_c) \\
 &= \epsilon_{abc} r_b \dot{A}_j \partial_c A_j - \partial_j (\epsilon_{abc} r_b \dot{A}_j A_c) + \epsilon_{abc} \dot{A}_b A_c \\
 &= \dot{A}_j (\vec{\ell} A_j)_a - \partial_j (\epsilon_{abc} r_b \dot{A}_j A_c) + \epsilon_{abc} \dot{A}_b A_c
 \end{aligned}$$

境界項を落として

$$\int_V d^3 r \vec{r} \times (\dot{\vec{A}} \times \text{rot } \vec{A}) = \int_V d^3 r \dot{A}_j \vec{\ell} A_j + \int_V d^3 r \dot{\vec{A}} \times \vec{A}$$

さらに粒子の存在からくる項を数回部分積分して変形すると次のようになる。²²⁶

$$\vec{J}_{em} = -\epsilon_0 \int dV \Delta\phi \vec{r} \times \vec{A} = \int dV \rho \vec{r} \times \vec{A} = \sum_j \vec{r}_j \times (e_j \vec{A}_j)$$

よって全角運動量 $\vec{J}_T$ を粒子系の角運動量と輻射場の角運動量の和として

$$\begin{aligned} \vec{J}_T &= \sum_j \vec{r}_j \times (m_j \dot{\vec{r}}_j) + \vec{J}_{em} = \sum_j \vec{L}_j + \vec{J}_{em}^0 \\ \vec{L}_j &= \vec{r}_j \times (m_j \dot{\vec{r}}_j + e_j \vec{A}_j) = \vec{r}_j \times \vec{P}_j \end{aligned}$$

となる。

12 場の量としての電磁場と相互作用する粒子系

12.1 ラグランジアン密度と運動方程式

前節の議論から Maxwell 方程式は

$$\begin{aligned} \square \vec{A} &= \vec{\nabla}(\text{div } \vec{A} + \frac{1}{c^2} \dot{\phi}) - \mu_0 \vec{j} \\ \frac{1}{c} \Delta\phi &= -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \text{div } \vec{A} - \mu_0 c \rho \end{aligned}$$

226

$$\vec{\nabla} \phi \times \text{rot } \vec{A} = \vec{\nabla} \times (\phi \text{rot } \vec{A}) - \phi \text{rot rot } \vec{A} = \vec{\nabla} \times (\phi \text{rot } \vec{A}) + \phi \Delta \vec{A}$$

$$\begin{aligned} \vec{r} \times (\vec{\nabla} \phi \times \text{rot } \vec{A}) &= \vec{r} \times (\vec{\nabla} \times (\phi \text{rot } \vec{A})) + \vec{r} \times \phi \Delta \vec{A} \\ [\vec{r} \times (\vec{\nabla} \times (\phi \text{rot } \vec{A}))]_i &= \epsilon_{ijk} r_j \epsilon_{klm} \partial_l (\phi \text{rot } \vec{A})_m = (\delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}) r_j \partial_l (\phi \text{rot } \vec{A})_m \\ &= r_j \partial_i (\phi \text{rot } \vec{A})_j - r_j \partial_j (\phi \text{rot } \vec{A})_i \\ &= \partial_i (r_j \phi (\text{rot } \vec{A})_j) - \phi (\text{rot } \vec{A})_i - \partial_j (r_j \phi (\text{rot } \vec{A})_i) + 3 \phi (\text{rot } \vec{A})_i \\ &= \partial_i (r_j \phi (\text{rot } \vec{A})_j) - \partial_j (r_j \phi (\text{rot } \vec{A})_i) + 2 \phi (\text{rot } \vec{A})_i \\ [\vec{r} \times \phi \Delta \vec{A}]_i &= \epsilon_{ijk} r_j \phi \partial_l \partial_l A_k \\ &= \partial_l (\epsilon_{ijk} r_j \phi \partial_l A_k) - \epsilon_{ijk} \phi \partial_j A_k - \epsilon_{ijk} r_j (\partial_l \phi) \partial_l A_k \\ &= \partial_l (\epsilon_{ijk} r_j \phi \partial_l A_k) - \epsilon_{ijk} \phi \partial_j A_k - \partial_l (\epsilon_{ijk} r_j (\partial_l \phi) A_k) + \epsilon_{ijk} (\partial_j \phi) A_k + \epsilon_{ijk} r_j (\partial_l \partial_l \phi) A_k \\ &= \partial_l (\epsilon_{ijk} r_j \phi \partial_l A_k) - \epsilon_{ijk} \phi \partial_j A_k - \partial_l (\epsilon_{ijk} r_j (\partial_l \phi) A_k) + \partial_j (\epsilon_{ijk} \phi A_k) - \epsilon_{ijk} \phi (\partial_j A_k) + \epsilon_{ijk} r_j (\partial_l \partial_l \phi) A_k \\ &= \partial_l (\epsilon_{ijk} r_j \phi \partial_l A_k) - \partial_l (\epsilon_{ijk} r_j (\partial_l \phi) A_k) + \partial_j (\epsilon_{ijk} \phi A_k) - 2 \phi (\text{rot } \vec{A})_i + (\Delta \phi) (\vec{r} \times \vec{A})_i \end{aligned}$$

$$\vec{J}_{em} = -\epsilon_0 \int dV \Delta\phi \vec{r} \times \vec{A} = \int dV \rho \vec{r} \times \vec{A} = \sum_j \vec{r}_j (e_j \times \vec{A}_j)$$

となる。²²⁷ これらをまとめてローレンツ変換に対して共変な形で Maxwell 方程式は次のように書ける。

$$\begin{aligned}\partial_\mu(\partial^\mu A^\nu - \partial^\nu A^\mu) &= \mu_0 j^\nu \\ \partial_\mu f^{\mu\nu} &= \mu_0 j^\nu\end{aligned}$$

ここで前に述べたように

$$\begin{aligned}A_0 &= \frac{1}{c}\phi \\ A_1 &= -A^1 = -A_x \\ A_2 &= -A^2 = -A_y \\ A_3 &= -A^3 = -A_z \\ f^{\mu\nu} &= \partial^\mu A^\nu - \partial^\nu A^\mu \\ j^0 &= c\rho \\ j^i &= (\vec{j})_i\end{aligned}$$

である。

これを最小作用の原理から導く作用は粒子系のものを含めて次のように与えられる。 $(\tau_{(i)})$ は i 番目の粒子の固有時間である。 $d\tau_{(i)} = dt\sqrt{1 - \frac{v_i^2}{c^2}}$

227

$$\begin{aligned}\square \vec{A} &= \vec{\nabla}(\text{div } \vec{A} + \frac{1}{c^2}\dot{\phi}) - \mu_0 \vec{j} \\ \frac{1}{c}\Delta\phi &= -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\text{div } \vec{A} - \mu_0 c\rho\end{aligned}$$

まず

$$\text{div } \vec{A} + \frac{1}{c^2}\frac{\partial\phi}{\partial t} = \partial_\mu A^\mu$$

に注意して第1式は

$$-\partial_\mu \partial^\mu A^i = -\partial^i \partial_\mu A^\mu - \mu_0 j^i$$

第2式は次のように書きなおせるから

$$\begin{aligned}\square \frac{1}{c}\phi + \frac{1}{c^3}\frac{\partial\phi}{\partial t} &= -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\left(\partial_\mu A^\mu - \frac{1}{c^2}\frac{\partial\phi}{\partial t}\right) - \mu_0 c\rho \\ -\partial_\mu \partial^\mu A^0 &= -\partial^0 \partial_\mu A^\mu - \mu_0 j^0\end{aligned}$$

これらをまとめて Maxwell 方程式は次のように書ける。

$$\begin{aligned}\partial_\mu(\partial^\mu A^\nu - \partial^\nu A^\mu) &= \mu_0 j^\nu \\ \partial_\mu f^{\mu\nu} &= \mu_0 j^\nu\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S_{em} &= S_0 + S_{rad} + S_{el} = \int d^4x (\mathcal{L}_0(x) + \mathcal{L}_{rad}(x) + \mathcal{L}_{el}(x)) \\
&\quad (d^4x = dx^0 dx^1 dx^2 dx^3 = c dt d^3r) \\
\mathcal{L}_0(x) &= - \sum_i m_i c \int d\tau_{(i)} \sqrt{g_{\mu\nu} \frac{dx_{(i)}^\mu}{d\tau_{(i)}} \frac{dx_{(i)}^\nu}{d\tau_{(i)}}} \delta^4(x - x_{(i)}) \\
S_0 &= - \sum_i m_i c \int d\tau_{(i)} \sqrt{g_{\mu\nu} \frac{dx_{(i)}^\mu}{d\tau_{(i)}} \frac{dx_{(i)}^\nu}{d\tau_{(i)}}} = - \sum_i m_i c \int dt \sqrt{g_{\mu\nu} \dot{x}_{(i)}^\mu \dot{x}_{(i)}^\nu} \\
\mathcal{L}_{rad}(x) &= - \frac{1}{4\mu_0 c} f_{\mu\nu} f^{\mu\nu} \\
S_{rad} &= - \frac{1}{4\mu_0} \int dt d^3r f_{\mu\nu} f^{\mu\nu} \\
\mathcal{L}_{el}(x) &= -j^\mu(x) A_\mu(x) \\
S_{el} &= \int d^4x \mathcal{L}_{el}(x) = - \sum_i \int dt e_i A_\mu(x_{(i)}) \dot{x}_{(i)}^\mu = \sum_i \int dt e_i (- \phi(\vec{r}_i, t) + \dot{\vec{r}}_i \cdot \vec{A}(\vec{r}_i, t)) \\
j^\mu(x) &= \sum_i c e_i \int d\tau_{(i)} \delta^4(x - x_{(i)}) x_{(i)}'^\mu = (c \sum_i e_i \delta^3(\vec{r} - \vec{r}_i), e_i \dot{\vec{r}}_i \delta^3(\vec{r} - \vec{r}_i))
\end{aligned}$$

輻射場の運動方程式は

$$\begin{aligned}
\frac{\delta \mathcal{L}_{rad}}{\delta A_\mu(x)} &= \frac{1}{4\mu_0} \partial_\nu \frac{\partial}{\partial \partial_\nu A_\mu} (\partial_\kappa A_\rho - \partial_\rho A_\kappa) (\partial^\kappa A^\rho - \partial^\rho A^\kappa) \\
&= \frac{1}{\mu_0} \partial_\nu f^{\nu\mu} \\
\frac{\delta \mathcal{L}_{el}}{\delta A_\mu(x)} &= -j^\mu
\end{aligned}$$

また粒子系についてはすでに議論した。

12.2 エネルギー運動量テンソルと保存則

次に Maxwell 方程式 (場の方程式) $\partial_\mu f^{\mu\nu} = \mu_0 j^\nu$ に $f_{\lambda\nu}$ をかけると少し計算して²²⁸

$$\begin{aligned}\partial_\mu T^\mu{}_\lambda &= f_{\lambda\nu} j^\nu \\ T^\mu{}_\lambda &= \frac{1}{\mu_0} \left(f^{\kappa\mu} f_{\kappa\lambda} - \frac{1}{4} \delta^\mu{}_\lambda f^{\kappa\nu} f_{\kappa\nu} \right)\end{aligned}$$

この $T^\mu{}_\lambda$ を電磁場のエネルギー運動量テンソルと呼ぶ。具体的には $T^{\mu\nu} = g^{\lambda\nu} T^\mu{}_\lambda$

$$\begin{aligned}T^{\mu\nu} &= \frac{1}{\mu_0} \left(g^{\lambda\nu} g_{\kappa\alpha} g_{\lambda\beta} f^{\kappa\mu} f^{\alpha\beta} - \frac{1}{4} g^{\lambda\nu} \delta^\mu{}_\lambda f^{\kappa\nu} f_{\kappa\nu} \right) \\ &= \frac{1}{\mu_0} \left(g_{\kappa\alpha} f^{\kappa\mu} f^{\alpha\nu} - \frac{1}{4} g^{\mu\nu} f^{\kappa\nu} f_{\kappa\nu} \right)\end{aligned}$$

228

$$\begin{aligned}f_{\lambda\nu} \partial_\mu f^{\mu\nu} &= \partial_\mu (f_{\lambda\nu} f^{\mu\nu}) - f^{\mu\nu} \partial_\mu f_{\lambda\nu} \\ &= \partial_\mu (f_{\lambda\nu} f^{\mu\nu}) - \frac{1}{2} f^{\mu\nu} (\partial_\mu f_{\lambda\nu} - \partial_\nu f_{\lambda\mu}), \quad f^{\mu\nu} = -f^{\nu\mu} \\ &= \partial_\mu (f_{\lambda\nu} f^{\mu\nu}) - \frac{1}{2} f^{\mu\nu} (\partial_\mu f_{\lambda\nu} + \partial_\nu f_{\mu\lambda} + \partial_\lambda f_{\nu\mu}) + \frac{1}{2} f^{\mu\nu} \partial_\lambda f_{\nu\mu} \\ &= \partial_\mu (f_{\lambda\nu} f^{\mu\nu}) + \frac{1}{2} f^{\mu\nu} \partial_\lambda f_{\nu\mu} \\ &= \partial_\mu (f_{\lambda\nu} f^{\mu\nu}) - \frac{1}{4} \partial_\lambda (f^{\mu\nu} f_{\mu\nu}) = \partial_\mu (f_{\lambda\nu} f^{\mu\nu}) - \frac{1}{4} \partial_\lambda (f^{\kappa\nu} f_{\kappa\nu}) \\ &= \partial_\mu (f_{\lambda\nu} f^{\mu\nu}) - \frac{1}{4} \delta^\mu{}_\lambda \partial_\mu (f^{\kappa\nu} f_{\kappa\nu}) \\ &= \partial_\mu \left(f^{\kappa\mu} f_{\kappa\lambda} - \frac{1}{4} \delta^\mu{}_\lambda f^{\kappa\nu} f_{\kappa\nu} \right)\end{aligned}$$

ここで

$$\partial_\mu f_{\lambda\nu} + \partial_\nu f_{\mu\lambda} + \partial_\lambda f_{\nu\mu} = \partial_\mu (\partial_\lambda A_\nu - \partial_\nu A_\lambda) + \partial_\nu (\partial_\mu A_\lambda - \partial_\lambda A_\mu) + \partial_\lambda (\partial_\nu A_\mu - \partial_\mu A_\nu) = 0$$

として $T^{\mu\nu} = T^{\nu\mu}$ と対称であり具体的には次のように書ける.²²⁹

$$\begin{aligned} T^{00} &= -\frac{1}{2}(\epsilon_0 \vec{E}^2 + \mu_0 \vec{H}^2) = -\mathcal{H}_{em} \\ T^{k0} &= -\frac{1}{c}(\vec{P})_k, \quad \vec{P} = \vec{E} \times \vec{H} \\ T^{kl} &= \epsilon_0 E_k E_l + \mu_0 H_k H_l - \delta_{kl} \frac{1}{2}(\epsilon_0 \vec{E}^2 - \mu_0 \vec{H}^2) \end{aligned}$$

また

$$\partial_\mu T^{\mu\kappa} = f^{\kappa\nu} j_\nu$$

229

$$\begin{aligned} f_{\mu\nu} &= \begin{pmatrix} 0 & \frac{E_x}{c} & \frac{E_y}{c} & \frac{E_z}{c} \\ -\frac{E_x}{c} & 0 & -B_z & B_y \\ -\frac{E_y}{c} & B_z & 0 & -B_x \\ -\frac{E_z}{c} & 0 & B_x & 0 \end{pmatrix}_{\mu\nu} \\ f^{\alpha\beta} &= g^{\alpha\mu} g^{\nu\beta} f_{\mu\nu} \\ &= \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \frac{E_x}{c} & \frac{E_y}{c} & \frac{E_z}{c} \\ -\frac{E_x}{c} & 0 & -B_z & B_y \\ -\frac{E_y}{c} & B_z & 0 & -B_x \\ -\frac{E_z}{c} & 0 & B_x & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \right\}_{\alpha\beta} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & -\frac{E_x}{c} & -\frac{E_y}{c} & -\frac{E_z}{c} \\ \frac{E_x}{c} & 0 & -B_z & B_y \\ \frac{E_y}{c} & B_z & 0 & -B_x \\ \frac{E_z}{c} & -B_y & B_x & 0 \end{pmatrix}_{\alpha\beta} \end{aligned}$$

より

$$f^{\alpha\beta} f_{\alpha\beta} = -\frac{2}{c^2} \vec{E}^2 + 2\vec{B}^2$$

$$\begin{aligned} T^{00} &= \frac{1}{\mu_0} \left(-\frac{1}{c^2} \vec{E}^2 - \frac{1}{4} \left(-\frac{2}{c^2} \vec{E}^2 + 2\vec{B}^2 \right) \right) = -\frac{1}{2}(\epsilon_0 \vec{E}^2 + \mu_0 \vec{H}^2) = -\mathcal{H}_{em} \\ T^{10} &= \frac{1}{c\mu_0} \left(-B_z E_y + B_y E_x \right) = -\frac{1}{c} (\vec{E} \times \vec{H})_1 \end{aligned}$$

他の空間成分をまとめて $T^{k0} = -\frac{1}{c} \vec{P}_k, \quad \vec{P} = \vec{E} \times \vec{H}$

$$\begin{aligned} \text{さらに} \quad T^{kl} &= \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{1}{c^2} E_k E_l + B_k B_l + \delta_{kl} \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{c^2} \vec{E}^2 + \vec{B}^2 \right) \right) \\ &= \epsilon_0 E_k E_l + \mu_0 H_k H_l - \delta_{kl} \frac{1}{2} (\epsilon_0 \vec{E}^2 - \mu_0 \vec{H}^2) \end{aligned}$$

ここで i 番目の粒子の運動方程式を $\frac{d\pi_{(i)}^\mu}{dt} = e_i \dot{x}_{\kappa(i)} f^{\mu\kappa}$ と書けば

$$\int_V d^3r j(x) = \sum_i e_i \dot{x}_{\kappa(i)} f^{\mu\kappa}$$

に注意して²³⁰

$$\frac{d}{dt} \sum_i \pi_{(i)}^\mu = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \int_V d^3r T^{0\mu}$$

各成分で書いて

$$\begin{aligned} \sum_i M_i c^2 + \int_V d^3r \mathcal{H}_{em}(\vec{r}) &= const. \\ \sum_i M_i \vec{v}_i + \int_V d^3r \vec{P}(\vec{r}) &= const. \end{aligned}$$

これはエネルギーと運動量の保存則をあらわす。

13 荷電粒子と電磁場の系の量子化

前節で与えた古典的正準方程式にしたがって量子化しよう。具体的には輻射場の正準変数 $q_{\vec{k}\sigma}, p_{\vec{k}\sigma}$, および粒子系の正準変数 $\vec{r}_i$, その共役運動量として $\vec{P}_i = m_i \dot{\vec{r}}_i + e_i \vec{A}$ を演算子としてその間に交換関係

$$\begin{aligned} [q_{\vec{k}\sigma}, p_{\vec{k}'\sigma'}] &= i\hbar \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\sigma\sigma'} \\ [r_i^\alpha, P_j^\beta] &= i\hbar \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \end{aligned}$$

を課す。ここでは具体的な表示として粒子系に対しては微分表示

$$\vec{P}_i = -i\hbar \vec{\nabla}_i$$

230

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sum_i \pi_{(i)}^\mu &= \int_V d^3r \partial_\nu T^{\nu\mu} \\ &= \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \int_V d^3r T^{0\mu} + \int_V \partial_i T^{i\mu} \\ &= \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \int_V d^3r T^{0\mu} + \int_S dS_i T^{i\mu} = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \int_V d^3r T^{0\mu} \end{aligned}$$

をとろう。また輻射場に対してはボーズ粒子による表現

$$\begin{aligned} q_{\vec{k}\sigma} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k}}(a_{-\vec{k}\sigma}^\dagger + a_{\vec{k}\sigma}) \\ p_{\vec{k}\sigma} &= i\sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2}}(a_{\vec{k}\sigma}^\dagger - a_{-\vec{k}\sigma}) \\ [a_{\vec{k}\sigma}, a_{\vec{k}'\sigma'}^\dagger] &= \delta_{\vec{k}\vec{k}'}\delta_{\sigma\sigma'} \\ [a_{\vec{k}\sigma}, a_{-\vec{k}'\sigma'}] &= 0 \\ [a_{\vec{k}\sigma}^\dagger, a_{-\vec{k}'\sigma'}^\dagger] &= 0 \end{aligned}$$

をとろう。

この表示でベクトルポテンシャルは²³¹

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_o V}} \sum_{\vec{k}\sigma} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k}} \vec{e}_{\vec{k}\sigma} (a_{\vec{k}\sigma}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} + a_{\vec{k}\sigma} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}})$$

となる。

231

$$\begin{aligned} \vec{A}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{\epsilon_o V}} \sum_{\vec{k}\sigma} \vec{e}_{\vec{k}\sigma} q_{\vec{k}\sigma} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\epsilon_o V}} \sum_{\vec{k}\sigma} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k}} \vec{e}_{\vec{k}\sigma} (a_{-\vec{k}\sigma}^\dagger + a_{\vec{k}\sigma}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\epsilon_o V}} \sum_{\vec{k}\sigma} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k}} \vec{e}_{\vec{k}\sigma} (a_{\vec{k}\sigma}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} + a_{\vec{k}\sigma} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}) \end{aligned}$$

場の量の交換関係

ここで場の量の交換関係を計算しておこう。²³²

$$\begin{aligned} [A_\alpha(\vec{r}), A_\beta(\vec{r}')] &= 0 \\ [E_\alpha(\vec{r}), E_\beta(\vec{r}')] &= 0 \\ [B_\alpha(\vec{r}), B_\beta(\vec{r}')] &= 0 \\ [E_\alpha(\vec{r}), A_\kappa(\vec{r}')] &= i\hbar \frac{1}{\epsilon_0 V} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \partial'_\gamma \delta(\vec{r} - \vec{r}') \end{aligned}$$

13.1 Hamiltonian

よってハミルトニアンは古典系のものをここでの演算子で書き直して²³³

232

$$\begin{aligned} [A_\alpha(\vec{r}), A_\beta(\vec{r}')] &= 0 \\ [E_\alpha(\vec{r}), E_\beta(\vec{r}')] &= 0 \\ [B_\alpha(\vec{r}), B_\beta(\vec{r}')] &= 0 \\ [E_\alpha(\vec{r}), A_\beta(\vec{r}')] &= -\frac{1}{\epsilon_0 V} \sum_{\vec{k}\sigma} (\vec{e}_{\vec{k}\sigma})_\alpha (\vec{e}_{\vec{k}\sigma})_\beta [p_{\vec{k}\sigma}, q_{\vec{k}\sigma}] e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')} \\ &= \frac{i\hbar}{\epsilon_0 V} \sum_{\vec{k}\sigma} (\vec{e}_{\vec{k}\sigma})_\alpha (\vec{e}_{\vec{k}\sigma})_\beta e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')} \\ &= \frac{i\hbar}{\epsilon_0 V} \sum_{\vec{k}} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{k_\alpha k_\beta}{k^2} \right) e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')} \\ [E_\alpha(\vec{r}), B_\beta(\vec{r}')] &= \epsilon_{\beta\gamma\kappa} \partial'_\gamma [E_\alpha(\vec{r}), A_\kappa(\vec{r}')] \\ &= -\frac{\hbar}{\epsilon_0 V} \sum_{\vec{k}} \left(\delta_{\alpha\kappa} - \frac{k_\alpha k_\kappa}{k^2} \right) \epsilon_{\beta\gamma\kappa} k_\gamma e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')} \\ &= -\frac{\hbar}{\epsilon_0 V} \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\beta\gamma\alpha} k_\gamma e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')} \\ &= i \frac{\hbar}{\epsilon_0 V} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \partial'_\gamma \delta(\vec{r} - \vec{r}') \end{aligned}$$

233

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_k \left(p_{\vec{k}\sigma} p_{-\vec{k}\sigma} + \omega_k^2 q_{\vec{k}\sigma} q_{-\vec{k}\sigma} \right) &= \sum_k \frac{\hbar\omega_k}{4} \left(-(a_{\vec{k}\sigma}^\dagger - a_{-\vec{k}\sigma})(a_{-\vec{k}\sigma}^\dagger - a_{\vec{k}\sigma}) + (a_{-\vec{k}\sigma}^\dagger + a_{\vec{k}\sigma})(a_{\vec{k}\sigma}^\dagger + a_{-\vec{k}\sigma}) \right) \\ &= \sum_k \hbar\omega_k \frac{1}{4} (a_{-\vec{k}\sigma} a_{-\vec{k}\sigma}^\dagger + a_{\vec{k}\sigma}^\dagger a_{\vec{k}\sigma}) + a_{-\vec{k}\sigma}^\dagger a_{-\vec{k}\sigma} + a_{\vec{k}\sigma} a_{\vec{k}\sigma}^\dagger \\ &= \sum_k \hbar\omega_k \frac{1}{2} (a_{\vec{k}\sigma} a_{\vec{k}\sigma}^\dagger + a_{\vec{k}\sigma}^\dagger a_{\vec{k}\sigma}) \\ &= \sum_k \hbar\omega_k (a_{\vec{k}\sigma}^\dagger a_{\vec{k}\sigma} + \frac{1}{2}) \end{aligned}$$

234

$$\begin{aligned}
H &= H_{part} + H_{rad} + H_{coulomb} \\
H_{part} &= \sum_i \frac{1}{2m_i} (-i\hbar \vec{\nabla}_i - e_i \vec{A}(\vec{r}_i))^2 \\
\vec{A}(\vec{r}_i) &= \frac{1}{\sqrt{\epsilon_o V}} \sum_{\vec{k}\sigma} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k}} \vec{e}_{\vec{k}\sigma} (a_{\vec{k}\sigma}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} + a_{\vec{k}\sigma} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i}) \\
H_{rad} &= \sum_{\vec{k}} \sum_{\sigma=1,2} \hbar\omega_k (n_{\vec{k}\sigma} + \frac{1}{2}) \\
n_{\vec{k}\sigma} &= a_{\vec{k}\sigma}^\dagger a_{\vec{k}\sigma} \\
H_{coulomb} &= \sum_i \frac{e_i e_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}
\end{aligned}$$

となる。

13.2 運動量

また場の運動量は²³⁵

$$\vec{G}_{em}^0 = \sum_{\vec{k}\sigma} \hbar \vec{k} n_{\vec{k}\sigma}$$

234

$$\vec{A}(\vec{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_o V}} \sum_{\vec{k}\sigma} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k}} \vec{e}_{\vec{k}\sigma} (a_{\vec{k}\sigma}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} + a_{\vec{k}\sigma} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i})$$

235

$$\begin{aligned}
G_{em}^0 &= -i \sum_{\vec{k}\sigma} \vec{k} p_{\vec{k}\sigma} q_{\vec{k}\sigma} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}\sigma} \hbar \vec{k} (a_{\vec{k}\sigma}^\dagger - a_{-\vec{k}\sigma}) (a_{-\vec{k}\sigma}^\dagger + a_{\vec{k}\sigma}) \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}\sigma} \hbar \vec{k} (a_{\vec{k}\sigma}^\dagger a_{-\vec{k}\sigma}^\dagger - a_{-\vec{k}\sigma} a_{\vec{k}\sigma} + a_{\vec{k}\sigma}^\dagger a_{\vec{k}\sigma} - a_{-\vec{k}\sigma} a_{-\vec{k}\sigma}^\dagger) \\
&= \sum_{\vec{k}\sigma} \hbar \vec{k} a_{\vec{k}\sigma}^\dagger a_{\vec{k}\sigma} \quad (\vec{k} \leftrightarrow -\vec{k})
\end{aligned}$$

最後の変形では $(\vec{k} \leftrightarrow -\vec{k})$ に注意する。

となり、粒子の運動量を加えて

$$\begin{aligned}\vec{G}_T &= \vec{G}_p + \vec{G}_{em}^0 \\ &= \sum_i \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_i + \sum_{\vec{k}\sigma} \hbar \vec{k} n_{\vec{k}\sigma} \\ \vec{G}_p &= \sum_i \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_i\end{aligned}$$

ここで運動量とハミルトニアンの交換子は

$$[H, \vec{G}_T] = 0$$

となることも示せる。²³⁶

14 電磁場と物質の相互作用

ここでもし A, A^2 の項がなければ粒子系と輻射場は分離するのでこの項を摂動ハミルトニアンと考え、以下摂動論により議論を進めよう。ここでクーロンゲージをとっているため²³⁷

$$\vec{P}_i \cdot \vec{A}(\vec{r}_i) = \vec{A}(\vec{r}_i) \cdot \vec{P}_i$$

であることに注意し系のハミルトニアンを次のように分離する。

$$H = H_0 + H_{int}$$

236

$$\begin{aligned}[e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j}, \vec{\nabla}_j] &= -i\vec{k}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} \\ [a, a^\dagger a] &= a \\ [a^\dagger, a^\dagger a] &= -a^\dagger \\ [(\vec{A}(\vec{r}_i))_\alpha, \vec{G}_T] &= \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 V}} \sum_{\vec{k}\sigma} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k}} (\vec{e}_{\vec{k}\sigma})_\alpha \left([a_{\vec{k}\sigma}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i}, \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_i + \hbar \vec{k} n_{\vec{k}\sigma}] \right. \\ &\quad \left. + [a_{\vec{k}\sigma} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i}, \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_i + \hbar \vec{k} n_{\vec{k}\sigma}] \right) = 0 \\ [H_{part}, \vec{G}_T] &= 0 \\ [H, \vec{G}_T] &= [H_{part} + H_{rad} + H_{coulomb}, \vec{G}_p + \vec{G}_{em}^0] \\ &= [H_{rad} + H_{coulomb}, \vec{G}_p + \vec{G}_{em}^0] \\ &= [H_{coulomb}, \vec{G}_p + \vec{G}_{em}^0] \\ &= [H_{coulomb}, \vec{G}_p] = 0\end{aligned}$$

237

$$[\vec{P}_i, \vec{A}(\vec{r}_i)]^* = \vec{A}_i \cdot \vec{P}_i(*) + (\vec{P}_i \cdot \vec{A}_i)^* - \vec{A}_i \cdot (\vec{P}_i^*) = -i\hbar \text{div } \vec{A}(\vec{r}_i) = 0$$

ここで H_0 は粒子系と放射場の分離した以下のハミルトニアンであり、

$$\begin{aligned} H_0 &= H_p + H_{rad} \\ H_p &= -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + \sum_i \frac{e_i e_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ H_{rad} &= \sum_{\vec{k}} \sum_{\sigma=1,2} \hbar \omega_k (n_{\vec{k}\sigma} + \frac{1}{2}) \end{aligned}$$

H_{int} はベクトルポテンシャルによる粒子系と放射場の相互作用である。

$$\begin{aligned} H_{int} &= H^{(1)} + H^{(2)} \\ H^{(1)} &= \sum_i \frac{i\hbar e_i}{m_i} \vec{A}(\vec{r}_i) \cdot \vec{\nabla}_i \\ &= \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 V}} \sum_i \frac{i\hbar e_i}{m_i} \sum_{\vec{k}\sigma} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k}} (a_{-\vec{k}\sigma}^\dagger + a_{\vec{k}\sigma}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} (\vec{e}_{\vec{k}\sigma} \cdot \vec{\nabla}_i) \\ H^{(2)} &= \sum_i \frac{\hbar(e_i)^2}{2m_i} \vec{A}(\vec{r}_i)^2 \\ &= \sum_i \frac{\hbar(e_i)^2}{2m_i} \frac{1}{\epsilon_0 V} \sum_{\vec{k}\vec{k}'\sigma\sigma'} \frac{\hbar(\vec{e}_{\vec{k}\sigma} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\sigma'})}{2\sqrt{\omega_k \omega_{k'}}} (a_{-\vec{k}\sigma}^\dagger + a_{\vec{k}\sigma}) (a_{-\vec{k}'\sigma'}^\dagger + a_{\vec{k}'\sigma'}) e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}_i + \vec{k}'\cdot\vec{r}_i)} \end{aligned}$$

よって非摂動系の基底は粒子系の固有状態 $\Psi_m(\{\vec{r}_i\})$ 固有エネルギー E_m および放射場の状態ベクトル $|\{n_{\vec{k}\sigma}\}\rangle$ により次のように書ける。(ゼロ点エネルギーは除いた)

$$\begin{aligned} H_0 |m; \{n_{\vec{k}\sigma}\}\rangle &= (E_m + \sum_{\vec{k}\sigma} n_{\vec{k}\sigma} \hbar \omega_{\vec{k}}) |m; \{n_{\vec{k}\sigma}\}\rangle \\ |m; \{n_{\vec{k}\sigma}\}\rangle &= |\{n_{\vec{k}\sigma}\}\rangle \Psi_m(\{\vec{r}_i\}) \\ H_p \Psi_m(\{\vec{r}_i\}) &= E_m \Psi_m(\{\vec{r}_i\}) \\ H_{rad} |\{n_{\vec{k}\sigma}\}\rangle &= \sum_{\vec{k}\sigma} n_{\vec{k}\sigma} \hbar \omega_{\vec{k}} |\{n_{\vec{k}\sigma}\}\rangle \end{aligned}$$

特に $H^{(1)}$ は光子1つの吸収放出に関係し $H^{(2)}$ は光子2つが関与する過程を記述する。

以上粒子系に対する相対論的效果を無視してきたが最低次の相対論的補正が

$$-\frac{e\hbar}{2m} \vec{\sigma} \cdot \text{rot } \vec{A}$$

であったことに対応して次の項が摂動ハミルトニアンとして付け加わる。

$$\begin{aligned}
H^{(s)} &= - \sum_i \frac{e_i \hbar}{2m_i} \vec{\sigma} \cdot \text{rot}_i \vec{A}_i = - \sum_i \frac{e_i \hbar}{2m_i} \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla}_i \times \vec{A}_i \\
&= - \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 V}} \sum_i \sum_{k, \sigma} \frac{ie_i \hbar}{2m_i} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k}} (a_{-\vec{k}\sigma}^\dagger + a_{\vec{k}\sigma}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \vec{\sigma} \cdot (\vec{e}_{\vec{k}\sigma} \times \vec{k})
\end{aligned}$$

14.1 フェルミの黄金律

ここで摂動論による状態の遷移確率に関するフェルミの黄金律を復習しておこう。まず非摂動系とその状態

$$H_0 |n\rangle = E_n |n\rangle$$

を考え全系が (時間に依存しない) ハミルトニアン

$$H = H_0 + H_{int}$$

に支配されているとする。このとき時間 0 に状態が非摂動状態 a にあったとして単位時間あたりに非摂動状態 b へ遷移する確率を求めよう。ただし摂動項は十分小さく、更に観測時間は十分長いことを仮定する。

- 相互作用表示

シュレディンガー方程式

$$i\hbar \partial_t \Psi = (H_0 + H_{int}) \Psi$$

において

$$\Psi = e^{-iH_0 t/\hbar} \Psi^I$$

とすると²³⁸

$$\begin{aligned}
i\hbar \partial_t \Psi^I &= H_{int}^I \Psi^I \\
H_{int}^I &= e^{iH_0 t/\hbar} H_{int} e^{-iH_0 t/\hbar}
\end{aligned}$$

これを相互作用表示という。よって

$$\Psi^I(t) = \sum_n c_n(t) |n\rangle$$

とすれば

$$\begin{aligned}
i\hbar \dot{c}_n &= \sum_m \langle n | H_{int}^I | m \rangle c_m \\
&= \sum_m \langle n | H_{int} | m \rangle e^{i(E_n - E_m)t/\hbar} c_m
\end{aligned}$$

²³⁸代入せよ

なおこれより確率の保存

$$\frac{d}{dt} \sum_n |c_n(t)|^2 = 0$$

はすぐに導ける。(自明か?)

もとに戻り

$$c_a(t=0) = 1, \quad c_n(t=0) = 0, \quad (n \neq a)$$

として時間が初期条件からあまりたっていないと仮定し逐次近似解を求めると²³⁹

$$c_b(t) = \langle b | H_{int} | a \rangle \frac{e^{i(E_b - E_a)t/\hbar} - 1}{E_b - E_a}$$

よって

$$|c_b(t)|^2 = |\langle b | H_{int} | a \rangle|^2 \frac{2 \cos(E_b - E_a)t/\hbar}{(E_b - E_a)^2}$$

ここで^{240 241}

$$\delta(x) = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{1 - \cos \alpha x}{\pi \alpha x^2}$$

をもちいると単位時間に a から b に遷移する確率 $w_{a \rightarrow b}$ が以下のように与えられることを意味する。²⁴²

$$w_{a \rightarrow b} = \frac{1}{t} |c_b(t)|^2 \longrightarrow \frac{2\pi}{\hbar} |\langle b | H_{int} | a \rangle|^2 \delta(E_b - E_a)$$

つまり遷移はエネルギーは等しいが状態のことなるものあいだで起こる。さらに例えば終状態 b が連続スペクトルに属する場合エネルギー間隔 dE_b における状態密度が $\rho(E_b)$ であるとすれば状態数は $\rho(E_b)dE_b$ なので遷移確率は

$$\int w_{a \rightarrow b} \rho(E_b) dE_b = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle b | H_{int} | a \rangle|^2 \rho(E_b)$$

となる。これをフェルミの黄金律という。²⁴³

²³⁹

$$i\hbar \dot{c}_b(t) = \langle b | H_{int} | a \rangle e^{i(E_b - E_a)t/\hbar} c_a$$

²⁴⁰ これより逐次近似の有効範囲は

$$|\langle b | H_{int} | a \rangle| \ll |E_b - E_a|$$

であり時間にはよらないことがわかる。

²⁴¹

$$\int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{1 - \cos \alpha y}{y^2} = \pi$$

²⁴² このデルタ関数での置き換えは

$$\frac{|E_a - E_b|t}{\hbar} \gg 1$$

で正当化される。つまりエネルギーが近い状態ほど観測時間が十分に長くなければならない。

²⁴³ 近似である。

14.2 遷移の行列要素と双極子遷移

光の吸収、放出等を一次の過程に限りフェルミの黄金律の範囲内で議論する。そのためには次の行列要素

$$\begin{aligned}\langle m_b; \{n_{\vec{k}\sigma}\}_b | H^{(1)} | m_a; \{n_{\vec{k}\sigma}\}_a \rangle &= \sum_{\vec{k}\sigma} M_{ba}^p(\vec{k}, \sigma) M_{ba}^{rad}(\vec{k}, \sigma) \\ M_{ba}^p(\vec{k}, \sigma) &= \int \prod d\vec{r}_i \Psi_b^*(\{\vec{r}_i\}) \left(\sum_i \frac{i\hbar e_i}{m_i} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} (\vec{e}_{\vec{k}\sigma} \cdot \vec{\nabla}_i) \right) \Psi_a(\{\vec{r}_i\}) \\ M_{ba}^{rad}(\vec{k}, \sigma) &= \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 V}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k}} \langle \{n_{\vec{k}\sigma}\}_b | (a_{-\vec{k}\sigma}^\dagger + a_{\vec{k}\sigma}) | \{n_{\vec{k}\sigma}\}_a \rangle\end{aligned}$$

を計算することとなる。²⁴⁴ まず輻射場については以下の評価を用いる。

$$\begin{aligned}\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} \langle n-1 | a | n \rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} \sqrt{n} \\ \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} \langle n+1 | a^\dagger | n \rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} \sqrt{n+1}\end{aligned}$$

次に粒子系の波動関数 $\Psi_m(\{\vec{r}_i\})$ による ($m = a, b$) 行列要素 $M_{ba}^p(\vec{k}\sigma)$ について少し議論しよう。まず原子の半径を a として遷移の前後のエネルギー差 E を見積もって原子の束縛エネルギー

$$E = \hbar\omega \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a}$$

とすれば、関与する光の波数 k は

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c} = \frac{E}{\hbar c} \approx \frac{1}{a} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} = \alpha \frac{1}{a}$$

よって

$$k \approx \frac{\alpha}{a} \ll \frac{1}{a}, \quad \alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137},$$

ここで α は微細構造定数とよばれる無次元の物理定数である。つまり粒子系の波動関数が有限の値をもつ領域においては光の波数と

$$\vec{k} = 0$$

のみを考えれば良いと考えられる。更に粒子系のハミルニアン H_p に対して²⁴⁵

$$\begin{aligned}[H_p, \vec{r}_i] &= -\frac{\hbar^2}{m} \vec{\nabla}_i \\ [H_p, r_{i,\alpha}] &= -\frac{\hbar^2}{m} \partial_{i,\alpha}\end{aligned}$$

²⁴⁴ フェルミ粒子系を考える。ボーズ系の場合は規格化に注意する

²⁴⁵

$$[\frac{p^2}{2m}, r] = \frac{p}{2m} 2[p, r] = \frac{p}{2m} 2(-i\hbar) = -ip \frac{\hbar}{m}$$

これから状態が固有状態であることをつかって

$$\begin{aligned}
M_{ba}^p &\approx M_{ba}^{p,e-dipole} \\
M_{ba}^{p,e-dipole} &= (E_b - E_a) \int \prod d\vec{r}_i \Psi_b^*(\{\vec{r}_i\}) \left(\sum_i (\vec{e}_{\vec{k}=0,\sigma} \cdot \vec{r}_i) \frac{ie_i}{\hbar} \right) \Psi_a(\{\vec{r}_i\}) \\
&= (E_b - E_a) \langle b | \sum_i (\vec{e}_{\vec{k}=0,\sigma} \cdot \vec{r}_i) \frac{ie_i}{\hbar} | a \rangle \\
&= -i\omega_{ba} \mu_{\sigma,ba}^T \\
\mu_{\sigma,ba}^T &= \sum_i \langle b | \mu_{\sigma}^i | a \rangle, \quad \hbar\omega_{ba} = E_b - E_a \\
\langle b | \cdots | a \rangle &\equiv \int \prod d\vec{r}_i \Psi_b^*(\{\vec{r}_i\}) (\cdots) \Psi_a(\{\vec{r}_i\}), \\
\mu_{\sigma}^i &= \vec{e}_{\vec{k},\sigma} \cdot \vec{\mu}_i, \quad \vec{\mu}_i = e_i \vec{r}_i \quad (\text{電気双極子})
\end{aligned}$$

書ける。この $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \rightarrow 1$ とする近似を電気双極子近似という。

一般にこの $b \rightarrow a$ の遷移の強さを表す量として振動子強度 f_{ba} を次のように定義する。

$$f_{ab} = \frac{2m}{e^2 \hbar \omega_{ba}} |M_{ba}^p|^2$$

この振動子強度について電気双極子遷移に関しては次の総和則が成立する。²⁴⁶

$$\sum_b f_{ba} = N$$

²⁴⁶ まず次の2重交換子を確認しよう。

$$\begin{aligned}
\left[\sum_i^N r_{i,\alpha}, [H_p, \sum_j^N r_{j,\beta}] \right] &= \frac{1}{2m} \left[\sum_i^N r_{i,\alpha}, \left[\sum_k^N p_k^2, \sum_j^N r_{j,\beta} \right] \right] \\
&= -2i\hbar \frac{1}{2m} \left[\sum_i^N r_{i,\alpha}, \sum_j^N p_{j,\beta} \right] \\
&= (-2i\hbar)(i\hbar) \frac{1}{2m} N \delta_{\alpha\beta} = \frac{\hbar^2}{m} N \delta_{\alpha\beta} \\
\left[\sum_i^N (\vec{e}_{\sigma} \cdot \vec{r}_i), [H_p, \sum_j^N (\vec{e}_{\sigma} \cdot \vec{r}_j)] \right] &= (\vec{e}_{\sigma})_{\alpha} (\vec{e}_{\sigma})_{\alpha} \frac{\hbar^2}{m} N = \frac{\hbar^2}{m} N
\end{aligned}$$

$[x, [H, x]] = [x, Hx - xH] = xHx - x^2H - Hx^2 + xHx = 2xHx - x^2H - Hx^2$ から

$$\begin{aligned}
\langle a | [x, [H, x]] | a \rangle &= 2\langle a | xHx | a \rangle - \langle a | x^2H | a \rangle - \langle a | Hx^2 | a \rangle \\
&= 2\langle a | xHx | a \rangle - E_a \langle a | x^2 | a \rangle - E_a \langle a | x^2 | a \rangle \\
&= 2 \sum_b \langle a | x | b \rangle \langle b | Hx | a \rangle - 2E_a \sum_b \langle a | x | b \rangle \langle b | x | a \rangle \\
&= 2 \sum_b (E_b - E_a) |\langle b | x | a \rangle|^2
\end{aligned}$$

通常いくつかの遷移が主要な寄与をあたえるので、それらの主要な寄与は $\mathcal{O}(1)$ であることを意味する。

電気双極子近似による寄与が対称性のために 0 となる場合次の次数を考慮する必要がある。そこで $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} \rightarrow 1 + i\vec{k}\cdot\vec{r}_i$ として

$$M_{ba}^p \approx M_{ba}^{p,e-d} + \int \prod d\vec{r}_i \Psi_b^*(\{\vec{r}_i\}) \left(\frac{i\hbar e_i}{m_i} \sum_i i\vec{k}\cdot\vec{r}_i (\vec{e}_{\vec{k},\sigma} \cdot \vec{\nabla}_i) \right) \Psi_a(\{\vec{r}_i\})$$

ここで²⁴⁷

$$(\vec{k}\cdot\vec{r})(\vec{e}\cdot\vec{\nabla}) = \frac{1}{2}(\vec{k}\times\vec{e})\cdot\vec{\ell} + \frac{1}{2}[H_p, (\vec{k}\cdot\vec{r})(\vec{e}\cdot\vec{r})]$$

より

$$\begin{aligned} M_{ba}^p &\approx M_{ba}^{p,e-d} + M_{ba}^{p,e-q} + M_{ba}^{p,m-d_2} \\ M_{ba}^{p,e-q} &= (E_b - E_a) \int \prod d\vec{r}_i \Psi_b^*(\{\vec{r}_i\}) \left(\sum_i (\vec{k}\cdot\vec{r}_i) (\vec{e}_{\vec{k},\sigma} \cdot \vec{r}_i) \frac{ie_i}{2\hbar} \right) \Psi_a(\{\vec{r}_i\}) \\ M_{ba}^{p,m-d_1} &= \int \prod d\vec{r}_i \Psi_b^*(\{\vec{r}_i\}) \left(\sum_i \frac{i\hbar e_i}{m_i} \left(\frac{1}{2}(\vec{k}\times\vec{e}_{\vec{k},\sigma})\cdot\vec{\ell} \right) \right) \Psi_a(\{\vec{r}_i\}) \end{aligned}$$

この $M_{ba}^{p,e-q}$ を電気 2 重極子遷移の行列要素とよぶ。さらに $M_{ba}^{p,m-d_1}$ からの寄与は $H^{(s)}$ の 1 次の寄与を $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 1$ と双極子近似で扱うときの寄与 $M_{ba}^{p,m-d_2}$ とまよって $x = \sum_i \vec{e}_\sigma \cdot \vec{r}_i$ として $\langle a|a \rangle = 1$ と中間状態の完全性より

$$\sum_b f_{ba} = \sum_b \frac{2m}{e^2 \hbar} \omega_{ba} |\mu_{\sigma,ba}^T|^2 = \sum_b \frac{2}{e^2 m \hbar^2} (E_b - E_a) |\mu_{\sigma,ba}^T|^2 = N$$

²⁴⁷ まず次の関係式を確認する。

$$\begin{aligned} (\vec{k}\times\vec{e})(\vec{r}\times\vec{\nabla}) &= \epsilon_{ijk} k_j e_k \epsilon_{iab} r_a \partial_b = (\delta_{ja} \delta_{kb} - \delta_{jb} \delta_{ka}) k_j e_k r_a \partial_b \\ &= k_j e_k r_j \partial_k - k_j e_k r_k \partial_j \\ [H_p, r_i r_j] &= r_i [H_p, r_j] + [H_p, r_i] r_j = -\frac{\hbar^2}{m} (r_i \partial_j + \partial_j r_i) \end{aligned}$$

よって

$$\begin{aligned} (\vec{k}\cdot\vec{r})(\vec{e}\cdot\vec{\nabla}) &= k_i r_i e_j \partial_j = \frac{1}{2} k_i e_j (r_i \partial_j - r_j \partial_i) + \frac{1}{2} k_i e_j (r_i \partial_j + r_j \partial_i) \\ &= \frac{1}{2} (\vec{k}\times\vec{e})\cdot(\vec{r}\times\vec{\nabla}) + \frac{1}{2} [H_p, (\vec{k}\cdot\vec{r})(\vec{e}\cdot\vec{r})] \end{aligned}$$

めて次の磁気双極子遷移の行列要素と呼ぶ。

$$M_{ba}^{p,m-d} = \int \prod d\vec{r}_i \Psi_b^*(\{\vec{r}_i\}) \left(\sum_i \frac{i\hbar e_i}{2m_i} (\vec{e}_{k\sigma} \times \vec{k}) \cdot \vec{M} \right) \Psi_a(\{\vec{r}_i\})$$

$$\vec{M} = \vec{\ell} + \vec{\sigma} = \vec{\ell} + 2\vec{s}$$

もっとも簡単な電気双極子近似での計算に入る前に輻射場の状態密度を計算しておこう。系が一辺 L の箱に入っていると考えるとエネルギーが $[E, E + dE]$ にある状態数 $\rho(E)dE$ は立体角 $d\Omega$ 波数 $[k, k + dk]$ に分解して²⁴⁸

$$\rho(E) = V \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\omega^2}{\hbar c^3} d\Omega$$

14.3 光の放出

前節の議論から次のような遷移の過程を考えると

	原子系の状態	原子系のエネルギー	輻射場
始状態	a	E_a	$\{n_i\}$
終状態	b	E_b	$\exists_\nu n_\nu + 1$

放出される光のエネルギーについてエネルギー保存 (フェルミの黄金律のデルタ関数) より

$$\hbar\omega = E_a - E_b$$

であり、フェルミの黄金律から単位時間あたり立体角 $d\Omega$ に偏光 σ で放出される確率 $w d\Omega$ は

$$w d\Omega = \frac{2\pi}{\hbar} \times \frac{1}{\epsilon_0 V} \omega^2 |\mu_\sigma^T|^2 \times \frac{\hbar}{2\omega} (\bar{n}_{k\sigma} + 1) \times \rho(E)$$

ここで輻射場の光子数としては波数 k 偏光 σ のものについて平均をとったものを $\bar{n}_{k\sigma}$ として導入した。これを整理して

$$w = w_{sp} + w_{ind} = \frac{\omega^3}{8\pi^2 \epsilon_0 \hbar c^3} |\mu_\sigma^T|^2 (\bar{n}_{k\sigma} + 1)$$

$$w_{sp} = \frac{\omega^3}{8\pi^2 \epsilon_0 \hbar c^3} |\mu_\sigma^T|^2 \bar{n}_{k\sigma}$$

$$w_{ind} = \frac{\omega^3}{8\pi^2 \epsilon_0 \hbar c^3} |\mu_\sigma^T|^2$$

²⁴⁸

$$\rho dE = \frac{dk k^2 d\Omega}{(\frac{2\pi}{L})^3} = V \frac{k^2 dk d\Omega}{(2\pi)^3}$$

$$E = \hbar c k$$

$$\rho(E) = V \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{E^2}{(\hbar c)^3} d\Omega = V \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\omega^2}{\hbar c^3} d\Omega$$

このうち $\bar{n}_{k\sigma}$ に比例する w_{ind} を誘導放出、残りの項を自然放出と呼ぶ。

14.4 光の吸収

吸収に関与する遷移の過程も放出の場合と同じなので $n_{\vec{k}\sigma} + 1 \rightarrow n_{\vec{k}\sigma}$ として以下になる。

$$w_a = \frac{\omega^3}{8\pi^2\epsilon_0\hbar c^3} |\mu_\sigma^T|^2 \bar{n}_{k\sigma}$$

この表式は光の入射強度 $I(\omega)d\omega$ を²⁴⁹

$$I(\omega)d\omega = c \frac{\hbar\omega n}{V} \rho_\omega d\omega = (\text{速度})(\text{エネルギー密度})\rho_\omega d\omega$$

として

$$w_a = \frac{\pi}{\epsilon_0 \hbar^2 c} |\mu_\sigma^T|^2 I(\omega)$$

と書けることに注意しよう。

なお2準位系 a, b が輻射場を介して熱平衡になっているとすると ($E_b - E_a = \hbar\omega$) それぞれの準位にある原子数を N_a, N_b , として粒子系の方の遷移行列要素を $A_{a \rightarrow b} = A_{b \rightarrow a}$ として

$$N_b A_{b \rightarrow a}(n+1) = N_a A_{a \rightarrow b} n$$

ここで原子系にボルツマン分布

$$\frac{N_b}{N_a} = e^{-(E_b - E_a)/k_B T} = e^{-\hbar\omega/k_B T}$$

を仮定すると

$$n = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

というプランクの輻射公式がでる。

²⁴⁹

$$\rho(E)dE = \tilde{\rho}(\omega)d\omega$$

より

$$\tilde{\rho}(\omega) = \rho(E)\hbar$$

$$I(\omega) = \frac{\hbar^2 \omega c n}{V} \rho(E)$$

第VI部 付録

A ヘルムホルツ方程式の極座標での変数分離

ヘルムホルツ方程式

$$\Delta u + k^2 u = 0$$

を考える。極座標

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

として

$$\begin{aligned} \Delta_{3D} &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \\ \Delta_{2D} &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \\ &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \end{aligned}$$

よって3次元において

$$u(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

としたとき

$$\begin{aligned} \Delta u + k^2 u &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial R}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \Theta \Phi + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} + k^2 R \Theta \Phi = 0 \\ \sin^2 \theta \left(\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + k^2 r^2 \right) + \sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) &= -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} \end{aligned}$$

独立変数を考えて

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -\mu^2 = (\text{定数})$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + k^2 r^2 = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{\mu^2}{\sin^2 \theta}$$

よって両辺を定数 λ として

$$\begin{aligned}\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left(k^2 - \frac{\lambda}{r^2} \right) R &= 0 \\ \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(\lambda - \frac{\mu^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta &= 0\end{aligned}$$

まず Φ に関しては $\Phi(\phi) = e^{i\mu\phi}$ で一価性より $\mu = m = \text{整数}$

$$\Phi(\phi) = e^{i\mu\phi}, \quad m = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots$$

次に Θ については $x = \cos \theta$ として

$$\frac{d}{d\theta} = \frac{dx}{d\theta} \frac{d}{dx} = -\sin \theta \frac{d}{dx}$$

より

$$\begin{aligned}\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) &= \frac{d}{dx} \left(\sin^2 \theta \frac{d\Theta}{dx} \right) \\ &= \frac{d}{dx} \left((1-x^2) \frac{d\Theta}{dx} \right)\end{aligned}$$

よって

$$\frac{d}{dx} \left((1-x^2) \frac{d\Theta}{dx} \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-x^2} \right) \Theta = 0$$

これは Legendre の陪微分方程式と呼ばれ Sturm-Liouville 型の方程式

$$\frac{d}{dx} \left(p(x) \frac{du}{dx} \right) + (\lambda \rho(x) - q(x)) u = 0$$

である。そのうち

$$\lambda = \ell(\ell+1), \quad \ell = 0, 1, 2, \dots$$

の時 $x = \pm 1$ で有界な解が存在しそれを $P_\ell^m(x)$ と書き第一種の Legendre 陪関数という。

B 球関数

B.1 Legendre の微分方程式

$$\begin{aligned}\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dP_\ell}{dx} \right] + \lambda P_\ell &= \frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dP_\ell}{dx} \right] + \ell(\ell+1) P_\ell \\ &= (1-x^2) P_\ell'' - 2x P_\ell' + \ell(\ell+1) P_\ell = 0\end{aligned}$$

をルジャンドルの微分方程式といい、その閉区間 $[-1, 1]$ で有界な解は $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$ の時のみであり、そのとき解は多項式となりルジャンドル多項式と呼ばれる。この多項式は以下の性質を持つ。

$$\begin{aligned}
 P_\ell(x) &= \sum_{n=0}^{\ell} C_n x^n, \quad \left(C_n = \prod_{j=0}^{n-1} \frac{\ell(\ell+1) - j(j+1)}{2(j+1)^2} \right) \\
 &= \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{dx^\ell} (x^2 - 1)^\ell \\
 P_0(x) &= 1 \\
 P_1(x) &= x \\
 P_2(x) &= \frac{3}{2}x^2 - \frac{1}{2} \\
 &\vdots \\
 \int_{-1}^1 dx P_{\ell'}(x) P_\ell(x) &= \delta_{\ell\ell'} \frac{2}{2\ell+1}
 \end{aligned}$$

また母関数展開と言われる次の展開式が成り立つ。

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \sum_{\ell=0}^{\infty} P_\ell(\cos \theta) \frac{1}{r_{>}} \left(\frac{r_{<}}{r_{>}} \right)^\ell$$

B.2 Legendre の陪微分方程式

$$\left\{ (1-x^2) \frac{dP_\ell^m}{dx} \right\} + \left(\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right) P_\ell^m = 0$$

をルジャンドルの陪微分方程式というがその解はルジャンドルの微分方程式の解 $P_\ell(x)$ から

$$P_\ell^m(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} P_\ell(x)$$

として得られる。これらは次の直交関係を満たす。

$$\int_{-1}^1 dx P_\ell^m(x) P_{\ell'}^m(x) = \delta_{\ell\ell'} \frac{2}{2\ell+1} \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!}$$

B.3 球関数

ここで球関数 $Y_{\ell m}$ を次のように定義する。

$$Y_{\ell m}(\theta, \phi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} P_\ell^m(\cos \theta) e^{im\phi}$$

これらは次のいくつかの関係式をみたす。

- 規格直交性

$$\langle Y_{\ell'm'} | Y_{\ell m} \rangle \equiv \int d\Omega Y_{\ell'm'}^*(\theta, \phi) Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \delta_{\ell, \ell'} \delta_{mm'}$$

- 昇降演算子の作用

$$L_{\pm} Y_{\ell m} = \hbar \sqrt{(\ell \mp m)(\ell \pm 1)} Y_{\ell m \pm 1}$$

- 加法定理

$$Y_{\ell m=0}(\cos 0) Y_{\ell m=0}(\omega) = \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}^*(\theta', \phi') Y_{\ell m}(\theta, \phi)$$

ここで ω は (θ, ϕ) 方向と (θ', ϕ') 方向のなす角であり

$$\cos \omega = \cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta' \cos(\phi - \phi')$$

が成り立つ。

これを書き直すと

$$\begin{aligned} P_{\ell}(\cos \omega) &= P_{\ell}(\cos \theta) P_{\ell}(\cos \theta') + 2 \sum_{m=1}^{\ell} \frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!} P_{\ell}^m(\cos \theta) P_{\ell}^m(\cos \theta') \cos m(\phi - \phi') \\ &= \frac{4\pi}{2\ell + 1} \sum_m Y_{\ell m}^*(\theta', \phi') Y_{\ell m}(\theta, \phi) \end{aligned}$$

となる。

C 球ベッセル関数

C.1 球ベッセル関数

球ベッセル方程式

$$\left\{ \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d}{dx} \right) + 1 - \frac{\ell(\ell + 1)}{x^2} \right\} R(x) = 0$$

は2つの独立な解をもちそれらは、原点で正則な解 (球ベッセル関数) $j_{\ell}(x)$ と非正則な解 (球ノイマン関数) $n_{\ell}(x)$ と呼ばれ具体的に次のように書ける。

$$\begin{aligned} j_{\ell}(x) &= (-x)^{\ell} \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^{\ell} \left(\frac{\sin x}{x} \right) \xrightarrow{x \rightarrow 0} \frac{x^{\ell}}{(2\ell + 1)!!} \\ n_{\ell}(x) &= -(-x)^{\ell} \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^{\ell} \left(\frac{\cos x}{x} \right) \xrightarrow{x \rightarrow 0} -\frac{(2\ell - 1)!!}{x^{\ell+1}} \end{aligned}$$

また場合によっては第一種, 第二種ハンケル関数を

$$\begin{aligned} h_\ell^{(1)}(x) &= j_\ell(x) + in_\ell(x) \\ h_\ell^{(2)}(x) &= j_\ell(x) - in_\ell(x) \end{aligned}$$

と定義し、独立な2解とすることもある。特にの大きい場合の漸近形は

$$\begin{aligned} j_\ell(x) &\xrightarrow{x \rightarrow \infty} \frac{1}{x} \sin\left(x - \frac{\ell\pi}{2}\right) \\ n_\ell(x) &\xrightarrow{x \rightarrow \infty} -\frac{1}{x} \cos\left(x - \frac{\ell\pi}{2}\right) \\ h_\ell^{(1)}(x) &\xrightarrow{x \rightarrow \infty} (-i)^{\ell+1} \frac{e^{ix}}{x} \\ h_\ell^{(2)}(x) &\xrightarrow{x \rightarrow \infty} (i)^{\ell+1} \frac{e^{-ix}}{x} \end{aligned}$$

となる。

これらを用いた重要な2つの公式を述べる。

$$e^{ikr \cos \theta} = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) i^\ell j_\ell(kr) P_\ell(\cos \theta)$$

$$\frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} = ik \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) j_\ell(kr_{<}) h_\ell^{(1)}(kr_{>}) P_\ell(\hat{r} \cdot \hat{r}')$$