

1 シュレディンガー方程式（復習）

1.1 シュレディンガー方程式

電子などの量子力学的粒子は波動関数 $\psi(t, x, y, z)$ により表される。この波動関数 ψ は シュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V \psi \quad (1.1)$$

を満たす。ここで m は粒子の質量、 $\hbar$ はプランク定数 h を 2π で割ったもの、 Δ は

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

で定められるラプラシアン、 $V(x, y, z)$ はポテンシャルである。 $V(x, y, z)$ は、粒子を質点と見なしたとき、それが点 (x, y, z) で持つ位置エネルギーである。

波動関数 ψ の満たす式 (1.1) から、積分

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(t, x, y, z)|^2 dx dy dz$$

は時間 t によらない定数となることが導ける。 ψ に定数 $\frac{1}{\sqrt{N}}$ を掛けたものを新たに ψ と書くと、上式より

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(t, x, y, z)|^2 dx dy dz = 1 \quad (1.2)$$

を得る、このように波動関数に適切な定数を掛けて (1.2) が成り立つようにすることを、波動関数の 規格化 と呼ぶ。

量子力学的粒子は、空間のいたる所に同時にある確率で存在する。波動関数はこの確率を与える。時刻 t に粒子が空間のある領域 Ω 内に存在する確率を $P(\Omega)$ と書くと、 $P(\Omega)$ は Ω を積分範囲とする積分

$$P(\Omega) = \int \int \int_{\Omega} |\psi(t, x, y, z)|^2 dx dy dz \quad (1.3)$$

で与えられる。ここで ψ は規格化された粒子の波動関数である。

1.2 定常シュレディンガー方程式

粒子の波動関数 ψ が

$$\psi(t, x, y, z) = f(t)u(x, y, z) \quad (1.4)$$

の形をしている場合を考える。右辺の関数 u を ψ と同じく波動関数と呼ぶことがあるが、ここでは区別のために u を粒子の 状態関数 と呼ぶ。状態関数 u の値が恒等的に 0 であると、葉動関数 (1.4) も 0 になってしまうから、 $u = 0$ であってはならない。(1.4) をシュレディンガー方程式 (1.1) に入れると、関数 $f(t)$ の形と状態関数 u に対する方程式が得られ、次のようなものとなる

$$f(t) = \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right) \quad (1.5)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta u + Vu = Eu \quad (1.6)$$

ここで E は未定の定数である。粒子の状態関数 $u(x, y, z)$ の満たすべき方程式 (1.6) を 定常シュレディンガー方程式 と呼ぶ。(1.6) の定数 E は粒子のエネルギーと解釈される。つまり、ある与えられた E の値に対し、(1.6) を満たす状態関数 $u \neq 0$ が存在するとき、それは粒子がエネルギー E を持つときの状態関数と解釈される。(1.5) より葉動関数 ψ と状態関数 u の関係式 (1.4) は

$$\psi(t, x, y, z) = \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right) u(x, y, z) \quad (1.7)$$

と表せる。

状態関数 u に適当な定数をかけて

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |u(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1 \quad (1.8)$$

が成り立つようにすることを、状態関数の規格化と呼ぶ。(1.7) より ψ と u の絶対値は等しいから、 u が規格化条件 (1.8) を満たすなら、(1.7) の ψ も規格化条件 (1.2) を満たす。 u を規格化された粒子の状態関数とするとき、粒子が空間領域 Ω 内に存在する確率 $P(\Omega)$ は

$$P(\Omega) = \iiint_{\Omega} |u(x, y, z)|^2 dx dy dz \quad (1.9)$$

で与えられる。この事は (1.3) に (1.7) を入れれば得られる。

1.3 固有値問題

量子力学的粒子のハミルトニアン H は

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V \quad (1.10)$$

で定められる．従って f を関数とすると

$$Hf = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta f + Vf$$

上式から確かめられるように，ハミルトニアン H は線形演算子である．つまり次の性質を持つ：

$$H(f+g) = Hf + Hg, \quad H(af) = aHf \quad (a \text{ は定数}) \quad (1.11)$$

この性質はまとめて次のように表すこともできる：

$$H(af + bg) = aHf + bHg$$

定常シュレディンガー方程式 (1.6) は，次のように表せる：

$$Hu = Eu \quad (1.12)$$

粒子のエネルギーが E という値のときの粒子の状態関数 u は，上式の解として得られる．ところが，上式が状態関数として認められる解，つまり $u = 0$ でない解を持つのは， E がある特別の値 $E_1, E_2, E_3, \dots$ のときのみである．従って粒子のエネルギーはそのような値 $E_1, E_2, E_3, \dots$ しかとることができないことになる．これをエネルギーの量子化と呼ぶ．

ハミルトニアン H の 固有値 とは，(1.12) が $u = 0$ 以外の解を持つような定数 E の値のことである．従って E_n を H 固有値とすると

$$Hu = E_n u$$

は $u = 0$ 以外の解 u を持つ，この解を固有値 E_n に属する 固有関数 と呼ぶ．ハミルトニアン H の固有値とは，粒子のエネルギーのとり得る値に他ならない．固有値 E_n に属する固有関数とは，粒子のエネルギーが E_n のときの粒子の状態関数に他ならない．

例えば、ばね型の力を受けている x 軸上の量子力学的粒子がハミルトニアンは

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

で与えられる。このハミルトニアン H の固有値、つまり式 $Hu = Eu$ が $u = 0$ 以外の解を持つような E の値は

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

である。これは粒子のエネルギーのとり得る値を表す。また固有値 E_n に属する固有関数 u_n 、つまり $Hu = E_n u$ を満たす $u = 0$ 以外の解は、 N_n を定数として

$$u_n(x) = N_n (-1)^n \frac{d^n e^{-q^2}}{dq^n} e^{q^2/2}, \quad q = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$$

である。これは粒子のエネルギーが E_n であるときの粒子の状態関数を表す。

u, v をハミルトニアン H の固有値 E_n に属する固有関数とする。このとき、和 $u + v$ と定数倍 au も、これらが 0 とならない限り、固有値 E_n に属する固有関数である。実際、 $Hu = E_n u, Hv = E_n v$ と (1.11) より

$$H(u + v) = Hu + Hv = E_n u + E_n v = E_n (u + v)$$

$$H(au) = aHu = aE_n u = E_n (au)$$

となり、 $H(u + v) = E_n (u + v), H(au) = E_n (au)$ が成り立つ。

1.4 関数の内積

$\bar{z}$ で z の複素共役を表す。関数 f, g の内積を (f, g) で表す。 x 軸上の関数 $f(x), g(x)$ を扱う場合は

$$(f, g) = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{f(x)} g(x) dx$$

である。空間変数 x, y, z を持つ関数 $f(x, y, z), g(x, y, z)$ を扱う場合は

$$(f, g) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{f(x, y, z)} g(x, y, z) |dx dy dz$$

である. a を定数とするとき

$$\begin{aligned}(f, g_1 + g_2) &= (f, g_1) + (f, g_2), & (f_1 + f_2, g) &= (f_1, g) + (f_2, g) \\ (f, ag) &= s(f, g), & (af, g) &= \bar{a}(f, g) \\ \overline{(f, g)} &= (g, f)\end{aligned}$$

関数 u の規格化は

$$(u, u) = 1$$

と表せる. ハミルトニアン H はエルミート演算子である. つまり

$$(f, Hg) = (Hf, g)$$

が成り立つ. このことから次の2つのことが導かれる:

・ハミルトニアン H の異なる固有値に属する固有関数は直交する. つまり

$$Hu - Eu, \quad Hu' = E'u' \quad E \neq E' \quad \Rightarrow \quad (u, u') = 0$$

・ハミルトニアン H の固有値は実数である.

2 摂動展開 - 縮退のない場合

粒子のハミルトニアン H に小さな項を加えた次のようなハミルトニアン H' を考える:

$$H' = H + \lambda W$$

ここで λ は小さな実定数, W は実数値関数である. λW を H に対する摂動項と呼ぶ. ハミルトニアン H' は

$$H' = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V + \lambda W$$

と書けるから, ハミルトニアン H のポテンシャル V の部分を $V + \lambda W$ に変更したものである. ハミルトニアンが H から H' に変化したとき, 固有値がどのように変化するか, つまり粒子のエネルギーのとり得る値がどのようなものに変化するかを考える.

ここでは以下のような仮定を置く:

1. ハミルトニアン H は $E_0, E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$ という可算個の異なる固有値を持つとする.

2. どの固有値 E_n も縮退していないとする. つまり固有値 E_n に属する固有関数はある 1 つの関数とそれに 0 でない定数を掛けたものしかないとする. 固有値 E_n に属する規格化された固有関数を u_n で表す, 従って

$$Hu_n = E_n u_n, \quad (u_n, u_n) = 1, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

3. $u_0, u_1, u_2, \dots, u_n, \dots$ は完全系をなすとする. つまり, $(f, f) < \infty$ を満たすような関数 f も

$$f = \sum_{n=0}^{\infty} a_n u_n$$

の形に表すことができるとする. 係数 a_n の値は, 上式と u_m の内積をとり, ハミルトニアン H の固有関数 u_n の直交性を用いれば次のように求める:

$$(u_m, f) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n (u_m, u_n) = a_m (u_m, u_m) = a_m$$

従って $u_0, u_1, u_2, \dots, u_n, \dots$ が完全系をなすとするという仮定は次のようにも表せる:

$$f = \sum_{n=0}^{\infty} (u_n, f) u_n$$

いまハミルトニアン H' の固有値を $E'_0, E'_1, E'_2, \dots, E'_m, \dots$ とし, 固有値 E'_n に属する固有関数を u'_n で表す. 従って

$$H' u'_n = E'_n u'_n$$

H' は H に小さな定数 λ のついた項 λW を加えただけのものであるから, H' の固有値 E'_n や固有関数 u'_n は H の固有値 E_n や固有関数 u_n とあまり変わらないと推測できる. 特に $\lambda = 0$ であればこれらは等しいはずである. 従って E'_n と u'_n は次のような形に表せると予測する:

$$\begin{aligned} E'_n &= E_n + \lambda a_1 + \lambda^2 a_2 + \dots \\ u'_n &= u_n + \lambda f_1 + \lambda^2 f_2 + \dots \end{aligned}$$

ここで $a_1, q_2, \dots$ は何らかの実数, $f_1, f_2, \dots$ は何らかの関数である. 上式を

$$H'u'_n = E'_n u'_n$$

つまり

$$(H + \lambda W)u'_n = E'_n u'_n$$

に代入すると

$$\begin{aligned} & (H + \lambda W)(u_n + \lambda f_1 + \lambda^2 f_2 + \dots) \\ &= (E_n + \lambda a_1 + \lambda^2 a_2 + \dots)(u_n + \lambda f_1 + \lambda^2 f_2 + \dots) \end{aligned}$$

両辺を展開して整理すると

$$\begin{aligned} & Hu_n + \lambda(Hf_1 + Wu_n) + \lambda^2(Hf_2 + Wf_1) + \dots \\ &= E_n u_n + \lambda(E_n f_1 + a_1 u_n) + \lambda^2(E_n f_2 + a_1 f_1 + a_2 u_n) + \dots \end{aligned}$$

$Hu_n = E_n u_n$ より左辺の第1項と右辺の第1項は消去できるから

$$\begin{aligned} & \lambda(Hf_1 + Wu_n) + \lambda^2(Hf_2 + Wf_1) + \dots \\ &= \lambda(E_n f_1 + a_1 u_n) + \lambda^2(E_n f_2 + a_1 f_1 + a_2 u_n) + \dots \end{aligned}$$

両辺の λ の付いた項が等しく, また両辺の λ^2 の付いた項が等しいとすると

$$\begin{aligned} Hf_1 + Wu_n &= E_n f_1 + a_1 u_n \\ Hf_2 + Wf_1 &= E_n f_2 + a_1 f_1 + a_2 u_n \end{aligned}$$

上の第1式と u_n の内積をとると

$$(u_n, Hf_1) + (u_n, Wu_n) = (u_n, E_n f_1) + (u_n, a_1 u_n)$$

右辺を $(u_n, E_n f_1) = E_n(u_n, f_1)$ と $(u_n, a_1 u_n) = a_1(u_n, u_n) = a_1$ を用いて書き直すと上式は

$$(u_n, Hf_1) + (u_n, Wu_n) = E_n(u_n, f_1) + a_1$$

左辺を

$$(u_n, Hf_1) = (Hu_n, f_1) = (E_n u_n, f_1) = \overline{E_n}(u_n, f_1) = E_n(u_n, f_1)$$

を用いて書き直すと上式は

$$E_n(u_n, f_1) + (u_n, Wu_n) = E_n(u_n, f_1) + a_1$$

これより

$$a_1 = (u_n, Wu_n)$$

を得る．また，始めの式

$$Hf_1 + Wu_n = E_nf_1 + a_1u_n$$

と $u_m, m \neq n$ との内積をとると

$$(u_m, Hf_1) + (u_m, Wu_n) = E_n(u_m, f_1) + a_1(u_m, u_n)$$

左辺第 1 項を上と同様に書き直し，右辺に $(u_m, u_n) = 0$ を用いると上式は

$$E_m(u_m, f_1) + (u_m, Wu_n) = E_n(u_m, f_1)$$

これより

$$(u_m, f_1) = \frac{(u_m, Wu_n)}{E_n - E_m}, \quad m \neq n$$

次に先に λ^2 の項を比較して得られた式

$$Hf_2 + Wf_1 = E_nf_2 + a_1f_1 + a_2u_n$$

と u_n の内積をとると

$$(u_n, Hf_2) + (u_n, Wf_1) = E_n(u_n, f_2) + a_1(u_n, f_1) + a_2(u_n, u_n)$$

左辺第 1 項を上と同様に書き直し，右辺に上に求めた a_1 の値を用いると

$$E_n(u_n, f_2) + (u_n, Wf_1) = E_n(u_n, f_2) + (u_n, Wu_n)(u_n, f_1) + a_2$$

これより

$$a_2 = (u_n, Wf_1) - (u_n, Wu_n)(u_n, f_1)$$

$u_0, u_1, u_2, \dots, u_n, \dots$ の完全性を用いて右辺第 1 項の f_1 を

$$f_1 = \sum_{m=1}^{\infty} (u_m, f_1) u_m$$

と表すと、上式より

$$\begin{aligned}
a_2 &= (u_n, W \sum_{m=1}^{\infty} (u_m, f_1) u_m) - (u_n, W u_n)(u_n, f_1) \\
&= \sum_{m=1}^{\infty} (u_n, (u_m, f_1) W u_m) - (u_n, W u_n)(u_n, f_1) \\
&= \sum_{m=1}^{\infty} (u_m, f_1)(u_n, W u_m) - (u_n, f_1)(u_n, W u_n) \\
&= \sum_{m \neq n} (u_m, f_1)(u_n, W u_m)
\end{aligned}$$

この結果に上に求めた

$$(u_m, f_1) = \frac{(u_m, W u_n)}{E_n - E_m}, \quad m \neq n$$

を用いると

$$a_2 = \sum_{m \neq n} \frac{(u_n, W u_m)(u_m, W u_n)}{E_n - E_m}$$

W が実数値関数であることから

$$(u_m, W u_n) = (W u_m, u_n) = \overline{(u_n, W u_m)}$$

従って上の結果は次のようにも表せる：

$$a_2 = \sum_{m \neq n} \frac{|(u_n, W u_m)|^2}{E_n - E_m}$$

こうして $E'_n = E_n + \lambda a_1 + \lambda * 2a_2 + \dots$ の a_1, a_2 が求まり、

$$E'_n = E_n + \lambda(u_n, W u_n) + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|(u_n, W u_m)|^2}{E_n - E_m} + \dots$$

を得る。ここで右辺第3項の和は $m \neq n$ なる全ての整数 $m \geq 0$ についての和である。

3 応用 - 非調和振動子

ここでは変数が x のみの場合を扱う。 x 軸上の量子力学的粒子がばね型の力を受けているとき（調和振動子）そのハミルトニアンは

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

で与えられる．このハミルトニアン H の固有値は

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

であり，固有値 E_n に属する固有関数 u_n は

$$u_n(x) = N_n H_n(q) e^{-q^2/2}, \quad q = \frac{x}{b}, \quad b = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

で与えられる．ここで $H_n(q)$ はエルミート多項式

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

また N_b は u_n を規格化して

$$(u_n, u_n) = \int_{-\infty}^{\infty} |u_n(x)|^2 dx = 1$$

とするために掛けた定数である．いま

$$W = x^4$$

と置き，ハミルトニアン H' を次のように定める：

$$H' = H + \lambda W = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 + \lambda x^4$$

前記の摂動論によれば，このハミルトニアン H' の固有値 E_n は，元のハミルトニアン H の固有値 E_n と固有関数 u_n を用いて次のように表される：

$$E'_n = E_n + \lambda(u_n, W u_n) + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|(u_n, W u_m)|^2}{E_n - E_m} + \dots$$

右辺の最初の2項までを具体的に書けば

$$E'_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega + \lambda(u_n, x^4 u_n) + \dots$$

となる．この右辺第2項の内積を計算する．

エルミート多項式に対して成り立つ漸化式

$$q H_n(q) = n H_{n-1}(q) + \frac{1}{2} H_{n+1}(q)$$

を用いて $q^4 H_n(q)$ を定数 $\times$ エルミート多項式の形の項の和で表す。まずこの漸化式より

$$\begin{aligned}
q^2 H_n(q) &= q(q H_n(q)) = q \left(n H_{n-1}(q) + \frac{1}{2} H_{n+1}(q) \right) \\
&= n q H_{n-1}(q) + \frac{1}{2} q H_{n+1}(q) \\
&= n \left((n-1) H_{n-2}(q) + \frac{1}{2} H_n(q) \right) \\
&\quad + \frac{1}{2} \left((n+1) H_n(q) + \frac{1}{2} H_{n+2}(q) \right) \\
&= n(n-1) H_{n-2}(q) + \left(n + \frac{1}{2} \right) H_n(q) + \frac{1}{4} H_{n+2}(q)
\end{aligned}$$

この結果を利用すると

$$\begin{aligned}
q^4 H_n(q) &= q^2 (q^2 H_n(q)) \\
&= q^2 \left(n(n-1) H_{n-2}(q) + \left(n + \frac{1}{2} \right) H_n(q) + \frac{1}{4} H_{n+2}(q) \right) \\
&= n(n-1) q^2 H_{n-2}(q) + \left(n + \frac{1}{2} \right) q^2 H_n(q) + \frac{1}{4} q^2 H_{n+2}(q) \\
&= \left(\frac{n(n-1)}{4} + \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{(n+2)(n+1)}{4} \right) H_n(q) \\
&\quad + c_1 H_{n-4}(q) + c_2 H_{n-2}(q) + c_3 H_{n+2}(q) + c_4 H_{n+4}(q) \\
&= \frac{3}{4} (2n^2 + 2n + 1) H_n(q) \\
&\quad + c_1 H_{n-4}(q) + c_2 H_{n-2}(q) + c_3 H_{n+2}(q) + c_4 H_{n+4}(q)
\end{aligned}$$

ここで $c_1, \dots, c_4$ は以下でその値が重要ではない定数。従って

$$\begin{aligned}
x^4 u_n(x) &= (bq)^4 N_n H_n(q) e^{-q^2/2} = q^4 H_n(q) N_n b^4 e^{-q^2/2} \\
&= \frac{3}{4} (2n^2 + 2n + 1) b^4 N_n H_n(q) e^{-q^2/2} \\
&\quad + c_1 H_{n-4}(q) e^{-q^2/2} + c_2 H_{n-2}(q) e^{-q^2/2} \\
&\quad + c_3 H_{n+2}(q) e^{-q^2/2} + c_4 H_{n+4}(q) e^{-q^2/2} \\
&= \frac{3}{4} (2n^2 + 2n + 1) b^4 u_n(x) \\
&\quad + c_5 u_{n-4}(x) + c_6 u_{n-2}(x) + c_7 u_{n+2}(x) + c_8 u_{n+4}(x)
\end{aligned}$$

この結果とハミルトニアン H の固有関数 u_n の直交性より

$$(u_n, x^4 u_n) = \frac{3}{4}(2n^2 + 2n + 1) \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2$$

従って

$$E'_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega + \lambda \frac{3}{4}(2n^2 + 2n + 1) \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 + \dots$$

4 摂動論 - 縮退のある場合

H の固有値 E_n が縮退しているとする。つまり固有値 E_n に属する固有関数で互いに直交するものが複数あるとする。それらの固有関数を規格化したものを $u_{n1}, u_{n2}, \dots, u_{nN}$ と表す。従って

$$\begin{aligned} H u_{nk} &= E_n u_{nk}, \quad k = 1, 2, \dots, N \\ (u_{nk}, u_{nk}) &= 1 \\ j \neq k &\Rightarrow (u_{nj}, u_{nk}) = 0 \end{aligned}$$

これらの固有関数 $u_{n1}, u_{n2}, \dots, u_{nN}$ をそれぞれ定数倍して足しあわせたもの

$$u_n = \sum_{k=1}^N c_k u_{nk}$$

も

$$H u_n = E_n u_n$$

を満たす。従って $u_n = 0$ でなければ、つまり係数 $c_1, c_2, \dots, c_N$ のうち少なくともひとつが 0 でなければ、 u_n は H の固有値 E_n に属する固有関数である。

いまハミルトニアン H がハミルトニアン

$$H' = H + \lambda W$$

に変化し、このとき H の固有値 E_n が H' の固有値 E'_n に変化したとする。 H' の固有値 E'_n に属する固有関数を u'_n と書く。つまり

$$H' u'_n = E'_n u'_n$$

このために

$$\begin{aligned}E'_n &= E_n + \lambda a_1 + \lambda^2 a_2 + \cdots \\u'_n &= u_n + \lambda f_1 + \lambda^2 f_2 + \cdots\end{aligned}$$

と置く．ここで u_n は上記した H の固有値 E_n に属する固有関， $a_1, a_2, \dots$ は何らかの実数， $f_1, f_2, \dots$ は何らかの関数である．後に示すように得られる a_1 の値はひとつとは限らず，また u_b を表した式中の係数 $c_1, c_2, \dots, c_N$ の値は a_1 の値に依存して定まる．上式を

$$H'u'_n = E'_n u'_n$$

つまり

$$(H + \lambda W)u'_n = E'_n u'_n$$

に代入すると

$$\begin{aligned}(H + \lambda W)(u_n + \lambda f_1 + \cdots) \\= (E_n + \lambda a_1 + \cdots)(u_n + \lambda f_1 + \cdots)\end{aligned}$$

両辺を展開して整理すると

$$Hu_n + \lambda(Hf_1 + Wu_n) + \cdots = E_n u_n + \lambda(E_n f_1 + a_1 u_n) + \cdots$$

$Hu_n = E_n u_n$ より左辺の第 1 項と右辺の第 1 項は消去できる．両辺の λ の付いた項が等しいとすると

$$Hf_1 + Wu_n = E_n f_1 + a_1 u_n$$

上式と u_{nj} の内積をとると

$$(u_{nj}, Hf_1) + (u_{nj}, Wu_n) = E_n(u_{nj}, f_1) + a_1(u_{nj}, u_n)$$

左辺を

$$(u_{nj}, Hf_1) = (Hu_{nj}, f_1) = (E_n u_{nj}, f_1) = \overline{E_n}(u_{nj}, f_1) = E_n(u_{nj}, f_1)$$

を用いて書き直せるから上式は

$$(u_{nj}, Wu_n) = a_1(u_{nj}, u_n)$$

この式は

$$u_n = \sum_{k=1}^N c_k u_{nk}$$

より

$$(u_{nj}, W \sum_{k=1}^N c_k u_{nk}) = a_1 (u_{nj}, \sum_{k=1}^N c_k u_{nk})$$

と表せ、これを整理して書くと

$$\sum_{k=1}^N c_k (u_{nj}, W u_{nk}) = a_1 \sum_{k=1}^N c_k (u_{nj}, u_{nk})$$

$j \neq k$ なら $(u_{nj}, u_{nk}) = 0$ より、上式は

$$\sum_{k=1}^N c_k (u_{nj}, W u_{nk}) = a_1 c_j$$

となり、この式は W_{jk} を

$$W_{jk} = (u_{nj}, W u_{nk})$$

で定めると次のように書ける：

$$\sum_{k=1}^N W_{jk} c_k = a_1 c_j, \quad j = 1, 2, \dots, N$$

上式と $c_1, c_2, \dots, c_N$ のうち少なくともひとつは 0 でないという条件を

$$\mathcal{W} = \begin{pmatrix} W_{11} & W_{12} & \cdots & W_{1N} \\ W_{21} & W_{22} & \cdots & W_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ W_{N1} & W_{N2} & \cdots & W_{NN} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix}$$

と置いて表すと

$$\mathcal{W}\mathbf{c} = a_1 \mathbf{c}, \quad \mathbf{c} \neq \mathbf{0}$$

となる．この式が成立するのは a_1 が行列 $\mathcal{W}$ の固有値、 $\mathbf{c}$ がその固有値 a_1 に属する固有ベクトルのときである．つまり E'_n と u'_n が

$$E'_n = E_n + \lambda a_1 + \cdots$$

$$u'_n = u_n + \lambda f_1 + \dots$$

の形に表せるなら、 a_1 は行列 $\mathcal{W}$ の固有値のひとつであり、また

$$u_n = \sum_{k=1}^N c_k u_{nk}$$

の係数 $c_1, c_2, \dots, c_N$ を成分とするベクトル $\mathbf{c}$ は行列 $\mathcal{W}$ のその固有値 a_1 に属する固有ベクトルでなければならない。

行列 $\mathcal{W}$ は $N \times N$ 行列であるから、その固有値は最大 N 個ある。それらの固有値 a_1 を求めるには特製方程式（永年方程式）

$$|\mathcal{W} - a_1 I| = 0$$

つまり

$$\begin{vmatrix} W_{11} - a_1 & W_{12} & \cdots & W_{1N} \\ W_{21} & W_{22} - a_1 & \cdots & W_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ W_{N1} & W_{N2} & \cdots & W_{NN} - a_1 \end{vmatrix} = 0$$

が成り立つような a_1 の値を求めればよい。

5 応用 - シュタルク効果

水素原子の電子のハミルトニアンは

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - k\frac{e^2}{r}, \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

であり、その固有値は

$$E_n = -\frac{mk^2e^4}{2\hbar^2n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

である。空間局座標

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta$$

とボーア半径

$$a = \frac{\hbar^2}{mke^2}$$

および関数

$$L_n^k(x) = \frac{1}{n!} x^{-k} e^x \frac{d^n (x^{n+k} e^{-x})}{dx^n}$$

$$P_\ell^m(x) = \frac{(-1)^\ell}{2^\ell \ell!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{\ell+m}}{dx^{\ell+m}} (x^2-1)^\ell$$

を用いると, H の固有値 E_n に属する固有関数は,

$$u_{n\ell m} = N_{n\ell} r^\ell \exp\left(-\frac{r}{na}\right) L_{n-\ell-1}^{2\ell+1} \left(\frac{2r}{na}\right) P_\ell^m(\cos\theta) e^{im\varphi}$$

と表せる. ここで ℓ, m は

$$0 \leq \ell \leq n-1, \quad -\ell \leq m \leq \ell$$

の範囲にある整数であり, 従って固有値 E_n に属する固有関数は n^2 種ある. 固有値 E_n に属する上の固有関数 $u_{nm\ell}$ は m, ℓ が異なれば互いに直交する.

水素原子に z 軸正方向を向く一様な電場 E をかけると, 水素原子のハミルトニアン H は次のハミルトニアン H' に変化する.

$$H' = H + eEz$$

これを

$$\lambda = eE, \quad W = z$$

と置いて

$$H' = H + \lambda W,$$

と表す.

ハミルトニアン H' の固有値 E'_2 を

$$E'_2 = E_2 + \lambda a_1 + \dots$$

と置いて a_1 を求める. ハミルトニアン H の固有値 E_2 に属する 4 種の固有関数 $u_{200}, u_{210}, u_{211}, u_{21-1}$ をそれぞれ $u_{21}, u_{22}, u_{23}, u_{24}$ と書くと

$$u_{21} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}} \left(\frac{r}{2a} - 1 \right) e^{-r/2a}$$

$$\begin{aligned}
u_{22} &= \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-r/2a} \cos \theta \\
u_{23} &= \frac{1}{\sqrt{16\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-r/2a} \sin \theta e^{i\varphi} \\
u_{24} &= \frac{1}{\sqrt{16\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-r/2a} \sin \theta e^{i-\varphi}
\end{aligned}$$

である。摂動論によれば、 a_1 の値の値を求めるには

$$W_{jk} = (u_{2j}, W u_{2k})$$

と置いて a_1 に対する式

$$\begin{vmatrix}
W_{11} - a_1 & W_{12} & W_{13} & W_{14} \\
W_{21} & W_{22} - a_1 & W_{23} & W_{24} \\
W_{31} & W_{32} & W_{33} - a_1 & W_{34} \\
W_{41} & W_{42} & W_{43} & W_{44} - a_1
\end{vmatrix} = 0$$

を解けばよい。ここで

$$W_{kj} = (u_{2k}, z u_{2j}) = (z u_{2k}, u_{2j}) = \overline{(u_{2j}, z u_{2k})} = \overline{W_{jk}}$$

空間曲座標を用いると $dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$ と表せるから

$$(u, v) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{u} v dx dy dz = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} \bar{u} v r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

従って

$$W_{jk} = (u_{2j}, z u_{2k}) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} \overline{u_{2j}} u_{2k} r^3 \cos \theta \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

$k = 3, 4$ で $j \neq k$ の場合、上式を

$$W_{jk} = \int_0^{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\int_0^{2\pi} \overline{u_{2j}} u_{2k} d\varphi \right) r^3 \cos \theta \sin \theta dr d\theta$$

と書いて右辺括弧内の φ についての積分を計算すると 0 となるから $W_{jk} = 0$ 。 $W_{kj} = \overline{W_{jk}}$ より $j = 3, 4$ で $k \neq j$ の場合も $W_{jk} = 0$ 。 また $j = k = 1, 2, 3, 4$ の場合、

$$W_{jk} = \int_0^{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\int_0^{\pi} \overline{u_{2j}} u_{2k} \cos \theta \sin \theta d\theta \right) r^3 dr d\varphi$$

と書いて括弧内の θ についての積分を計算すると 0 となる. 結局 W_{12}, W_{21} 以外は 0. また

$$\begin{aligned}
 W_{12} &= (u_{21}, zu_{22}) \\
 &= \frac{1}{8\pi a^3} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \overline{\left(\frac{r}{2a} - 1\right) e^{-r/2a} \frac{r}{2a} e^{-r/2a} \cos \theta} r^3 \cos \theta \sin \theta dr d\theta d\varphi \\
 &= \frac{1}{8\pi a^3} \int_0^{2\pi} 1 d\varphi \cdot \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \cdot \int_0^\infty \left(\frac{r^5}{4a^2} - \frac{r^4}{2a}\right) e^{-r/a} dr \\
 &= \frac{1}{8\pi a^3} \cdot 2\pi \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{a^4}{4} \int_0^\infty (r^5 - 2r^4) e^{-s} ds \\
 &= \frac{a}{24} (5! - 2 \cdot 4!) = 3a
 \end{aligned}$$

ここで次式を用いた：

$$\int_0^\infty t^n e^{-t} dx = n!$$

従って a_1 に対する式は

$$\begin{vmatrix} -a_1 & 3a & 0 & 0 \\ 3a & -a_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -a_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -a_1 \end{vmatrix} = 0$$

これより

$$a_1^2(a_1 - 3a)(a_1 + 3a) = 0$$

結局, 求めるハミルトニアン H' の固有値 $E'_2 = E_2 + \lambda a_1 + \dots = E_2 + eEa_1 + \dots$ は λ の 1 乗までの近似で

$$E'_2 = E_2, E_2, E_2 + 3aeE, E_2 - 3aeE$$

となる. これは水素原子の電子のエネルギー順位 E_2 が, 原子に電場 E をかけたとき 3 つの順位 $E_2, E_2 + 3aeE, E_2 - 3aeE$ に分裂することを示す.

6 散乱問題

6.1 進行波

関数 $f(x-a)$ のグラフは $f(x)$ のグラフを横に座標 a だけ移動したものである。従って関数

$$A \cos(kx - \omega t) = A \cos\left(k\left(x - \frac{\omega}{k}t\right)\right)$$

のグラフは $A \cos kx$ のグラフを横に $\frac{\omega}{k}t$ だけ移動したものであり、この移動量 $\frac{\omega}{k}t$ は時間 t とともに増える。従って上の関数は $A \cos kx$ の形をした波が時間とともに横に移動していく様子を表す。この波の進行方向は、定数 k と ω の符号が同じなら右、異なれば左である。実際、時間が $\Delta t > 0$ 経過する間のグラフの移動量 $\frac{\omega}{k}\Delta t$ は、 k, ω が同符号なら正、異符号なら負である。

より一般に、関数

$$Ae^{i(kx - \omega t)} = A(\cos(kx - \omega t) + i \sin(kx - \omega t))$$

は、 k と ω が同符号の場合には右へ、異符号の場合には左へ進行する複素数値の波を表す。

6.2 進行波で表される波動関数

1次元シュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V\psi$$

の解で $\psi(t, x) = f(t)u(x)$ の形をしたものは

$$\psi(t, x) = \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right) u(x) \quad (6.1)$$

で与えられる。ここで u は1次元定常シュレディンガー方程式

$$Eu = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + Vu \quad (6.2)$$

の解である。いま $E > 0$ とし k を正定数とする。関数 u が

$$u(x) = Ce^{ikx}$$

の形をしている場合、葉導関数 (6.1) は

$$\psi(t, x) = Ce^{i(kx - \frac{E}{\hbar}t)}$$

となる。 $E, k > 0$ としているから、 k, E は同符号であり、従って上の ψ は右正方向に進行する波を表す、また u が

$$u(x) = Ce^{-ikx}$$

の形をしている場合、 (6.1) は

$$\psi(t, x) = Ae^{i((-k)x - \frac{E}{\hbar}t)}$$

となる。 $-k$ と E は異符号であるからこの ψ は左負方向に進行する波を表す、

結局、波動関数 (6.1) は u が Ce^{ikx} の形のとき正方向へ向かう波、 Ce^{-ikx} の形のとき負方向へ向かう波となる。このため Ce^{ikx}, Ce^{-ikx} 自体を正方向へ向かう波、負方向へ向かう波と呼ぶことがある。

6.3 階段型ポテンシャルによる散乱

古典力学によれば、 x 軸上を動く物体の受ける力 F はポテンシャル（位置エネルギー） V により定まり、

$$F = -\frac{dV}{dx}$$

で与えられる。従って、物体はポテンシャル V のグラフの傾きが 0 ではない所で、その傾きに応じた大きさの力を受ける。この力の向きは V のグラフの傾きが正なら負方向、負なら正方向である。

x 軸左遠方からやってきた量子力学的粒子を表す波が、原点でポテンシャル V のもたらす力を受けて散乱される様子を考える。粒子のエネルギーは正、つまり

$$E > 0$$

とし、ポテンシャル V は次のような階段状の関数であるとする：

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \text{ のとき} \\ V_0 & x \geq 0 \text{ のとき} \end{cases}$$

いま $E > V_0$ の場合を考える． $k_1, k_2 > 0$ とし、(6.1) の u として

$$u(x) = \begin{cases} u_1(x) = A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x} & x < 0 \text{ のとき} \\ u_2(x) = A_2 e^{ik_2 x} & x \geq 0 \text{ のとき} \end{cases}$$

の形のものをとる． $x < 0$ では u は右に進む波 $A_1 e^{ik_1 x}$ と左に進む波 $B_1 e^{-ik_1 x}$ からなる．これらはそれぞれ V の値の変化点 $x = 0$ に入射している波と、この点で反射されている波を表す． $x > 0$ では u は右に進む波 $A_2 e^{ik_2 x}$ のみからなる．これは V の変化点 $x = 0$ を通過した波を表す．

k_1, k_2 の値は (6.2) から定まる． $x < 0$ の範囲では $u(x) = u_1(x)$, $V(x) = 0$ であるから (6.2) は

$$Eu_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_1}{dx^2}$$

となる．これより

$$E = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m}$$

従って

$$k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (6.3)$$

を得る． $x > 0$ の範囲では $u(x) = u_2(x)$, $V(x) = V_0$ であるから (6.2) は

$$Eu_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_2}{dx^2} + V_0 u_2$$

となる．これより

$$k_2 = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar} \quad (6.4)$$

次に A_1, B_1, A_2 を求める． $u(x)$ が原点 $x = 0$ で連続であるためには

$$u_1(0) = u_2(0)$$

でなければならない．これより

$$A_1 + B_1 = A_2 \quad (6.5)$$

また $u(x)$ の導関数 $\frac{du}{dx}(x)$ も原点 $x = 0$ で連続であることを要請すると

$$\frac{du_1}{dx}(0) = \frac{du_2}{dx}(0)$$

でなければならない。これより

$$ik_1(A_1 - B_1) = ik_2A_2$$

つまり

$$A_1 - B_1 = \frac{k_2}{k_1}A_2 \quad (6.6)$$

これと (6.5) より

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right) A_2 \\ B_1 &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{k_2}{k_1} \right) A_2 \end{aligned}$$

従って

$$\frac{B_1}{A_1} = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}$$

これと (6.3),(6.4) より

$$\frac{B_1}{A_1} = \frac{\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} - \frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}}{\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} + \frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}} = \frac{\sqrt{E} - \sqrt{E-V_0}}{\sqrt{E} + \sqrt{E-V_0}}$$

従って

$$\left| \frac{B_1}{A_1} \right|^2 = \frac{(2E - V_0 - 2\sqrt{E(E-V_0)})^2}{V_0^2}$$

反射波の振幅 B_1 の絶対値の 2 乗を入射波の振幅 A_1 の絶対値の 2 乗で割ったこの $|B_1/A_1|^2$ は反射率と呼ばれ、入射した量子力学的粒子が反射される割合を示す。 $E > V_0$ であるから、 x 軸の左方から来たエネルギー E を持つ通常の力学の粒子はポテンシャル V が 0 から V_0 に変わる点 $x = 0$ を問題なく通過するが、同じエネルギー E を持つ量子力学的粒子は $x = 0$ において上に求めた反射率の割合で反射される。

いま

$$\frac{E - V_0}{V_0} \ll 1 \quad (6.7)$$

とする ($\ll 1$ は 1 に比べて非常に小さいという意味)。このとき

$$\begin{aligned} \left| \frac{B_1}{A_1} \right|^2 &= \frac{(V_0 + 2(E - V_0) - 2\sqrt{E(E - V_0)})^2}{V_0^2} \\ &= \left(1 + \frac{2(E - V_0)}{V_0} - 2\sqrt{\left(\frac{E - V_0}{V_0} \right)^2 + \frac{E - V_0}{V_0}} \right)^2 \\ &\approx \left(1 - 2\sqrt{\frac{E - V_0}{V_0}} \right)^2 \approx 1 - 4\sqrt{\frac{E - V_0}{V_0}} \end{aligned}$$

これは $E > V_0$ であっても (6.7) の状況では粒子はかなりの率で跳ね返されることを示している。

$E < V_0$ の場合は

$$k_2 = \pm i \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$

$|A_2 e^{ik_2 x}| < \infty$ ($x \rightarrow \infty$) でなければならないから、上のマイナス符号は不適である。従って

$$k_2 = i \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$

前と同様にしてこれより

$$\frac{B_1}{A_1} = \frac{\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} - i \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}}{\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} + i \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}} = \frac{\sqrt{E} - i\sqrt{V_0 - E}}{\sqrt{E} + i\sqrt{V_0 - E}}$$

6.4 トンネル効果

古典力学では物体のエネルギーは

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + V(x)$$

で与えられる．この右辺第2項は0か正であるから

$$E \geq V(x)$$

を得る．物体は上式が成り立たなくなるような位置 x に行くことはできない．従って，物体はポテンシャル（位置エネルギー） $V(x)$ が物体のエネルギー E より大きくなるような領域を通り抜けることはできない．これに対し，量子力学的粒子はこのような領域をある確率で通り抜ける．これをトンネル効果と呼ぶ．

粒子のエネルギー $E > 0$ とし， V を次のような関数とする：

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x < 0, x > a \text{ のとき} \\ V_0 & 0 \leq x \leq a \text{ のとき} \end{cases}$$

まず $E > V_0$ の場合を考える． $k_1, k_2, k_3 > 0$ とし， u として x 軸の左遠方から来る波で

$$u(x) = \begin{cases} u_1(x) = A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x} & x < 0 \text{ のとき} \\ u_2(x) = A_2 e^{ik_2 x} + B_2 e^{-ik_2 x} & 0 \leq x \leq a \text{ のとき} \\ u_3(x) = A_3 e^{ik_3 x} & x > a \text{ のとき} \end{cases}$$

の形のものをとる． $x < 0$ では u は右に進む波 $A_1 e^{ik_1 x}$ と左に進む波 $B_1 e^{-ik_1 x}$ からなる．これらはそれぞれ V の値の変化点 $x = 0$ に入射している波と，この点で反射されている波を表す．同様に， $0 \leq x \leq a$ でも u は右に進む波と左に進む波からなる．これらはそれぞれ V の変化点 $x = 0$ を通過して V の次の変化点 $x = a$ に入射している波と，この点 $x = a$ で反射されている波を表す． $x > a$ では u は右に進む波 $A_3 e^{ik_3 x}$ のみからなる．これは V の変化点 $x = a$ を通過した波を表す．

k_1, k_2, k_3 の値を求める． $x < 0$ の範囲では $u(x) = u_1(x)$, $V(x) = 0$ であるから (6.2) は

$$Eu_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_1}{dx^2}$$

となる．右辺の微分を実行すると上式は

$$Eu_1 = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} u_1$$

となる．従って

$$k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

また $x > a$ の範囲では $u(x) = u_3(x)$, $V(x) = 0$ であるから (6.2) は上と同じ形の式

$$Eu_3 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_3}{dx^2}$$

となる．右辺の微分を実行して

$$Eu_3 = \frac{\hbar^2 k_3^2}{2m} u_3$$

従って

$$k_3 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

結局

$$k_1 = k_3 = k, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

である． $0 \leq x \leq a$ の範囲では $u(x) = u_2(x)$, $V(x) = V_0$ であるから (6.2) は

$$Eu_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_2}{dx^2} + V_0 u_2$$

となる．右辺の微分を実行すると

$$Eu_2 = \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m} u_2 + V_0 u_2$$

となり，これより

$$k_2 = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}$$

$$u_1(x) = A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx}$$

$$u_2(x) = A_2 e^{ik_2 x} + B_2 e^{-ik_2 x}$$

$$u_3(x) = A_3 e^{ikx}$$

$$u_1(0) = u_2(0), \quad \frac{du_1}{dx}(0) = \frac{du_2}{dx}(0)$$

$$A_1 + B_1 = A_2 + B_2, \quad ik(A_1 - B_1) = ik_2(A_2 - B_2)$$

$$2A_1 = \left(1 + \frac{k}{k_2}\right)A_2 + \left(1 - \frac{k}{k_2}\right)B_2$$

$$\begin{aligned}
2B_2 &= (1 - \frac{k}{k_2})A_1 + (1 + \frac{k}{k_2})B_1 \\
u_2(a) &= u_3(0), \quad \frac{du_2}{dx}(0) = \frac{du_3}{dx}(0) \\
A_2e^{ik_2a} + B_2e^{-ik_2a} &= A_3e^{ika}, \quad ik_2(A_2e^{ik_2a} - B_2e^{-ik_2a}) = ikA_3e^{ika} \\
2A_2 &= (1 + \frac{k}{k_2})A_3e^{ika}e^{-ik_2a} \\
2B_2 &= (1 - \frac{k}{k_2})A_3e^{ika}e^{ik_2a} \\
(1 + \frac{k}{k_2})A_1 + (1 - \frac{k}{k_2})B_1 &= (1 + \frac{k}{k_2})A_3e^{ika}e^{-ik_2a} \\
(1 - \frac{k}{k_2})A_1 + (1 + \frac{k}{k_2})B_1 &= (1 - \frac{k}{k_2})A_3e^{ika}e^{ik_2a} \\
((1 + \frac{k}{k_2})^2 - (1 - \frac{k}{k_2})^2)A_1 &= ((1 + \frac{k}{k_2})^2e^{-ik_2a} - (1 - \frac{k}{k_2})^2e^{ik_2a})A_3e^{ika} \\
4kk_2A_1 &= ((k_2 + k)^2e^{-ik_2a} - (k_2 - k)^2e^{ik_2a})A_3e^{ika} \\
4kk_2A_1 &= ((k_2^2 + k^2)(e^{-ik_2a} - e^{ik_2a}) + 2kk_2(e^{-ik_2a} + e^{ik_2a}))A_3e^{ika} \\
4kk_2A_1 &= (-2i(k_2^2 + k^2)\sin k_2a + 4kk_2\cos k_2a)A_3e^{ika} \\
A_1 &= (\cos k_2a - i\frac{k_2^2 + k^2}{2kk_2}\sin k_2a)A_3e^{ika} \\
|A_1|^2 &= (\cos^2 k_2a + \frac{(k_2^2 + k^2)^2}{4k^2k_2^2}\sin^2 k_2a)|A_3|^2 \\
\frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} &= \frac{4k^2k_2^2}{4k^2k_2^2\cos^2 k_2a + (k_2^2 + k^2)^2\sin^2 k_2a} \\
\frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} &= \frac{4k^2k_2^2}{4k^2k_2^2 + (k_2^2 - k^2)^2\sin^2 k_2a} \\
\frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} &= \frac{4E(E - V_0)}{4E(E - V_0) + V_0^2\sin^2 k_2a} \\
0 &< E < V_0 \\
E &= \frac{\hbar^2k_2^2}{2m} + V_0 \\
k_2 &= \pm iK, \quad K = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}
\end{aligned}$$

$$\frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} = \frac{-4E(V_0 - E)}{-4E(V_0 - E) + V_0^2 \sin^2 k_2 a}$$

$$\frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} = \frac{4E(V_0 - E)}{V_0^2 \sinh^2 Ka - 4E(V_0 - E)}$$

7 パウリ方程式とスピン

磁場内の量子力学的粒子を扱う際、粒子のスピンという属性が重要になる。この属性は自転を意味するものではない。量子力学的粒子には自転という概念を用いることはできない。しかしながら、スピンを自転に例えることはある。電磁場内を運動する、スピンを持つ粒子に対する方程式は、シュレディンガー方程式にある置き換えを行うことで得られる。

以下では空間座標を x, y, z を x_1, x_2, x_3 と書く。また記号

$$\partial_j = \frac{\partial}{\partial x_j}$$

を用いる。運動量演算子 p_j ($j = 1, 2, 3$) は

$$p_j = -\frac{\hbar}{i} \partial_j, \quad j = 1, 2, 3$$

により定められる。これらを成分とするベクトル

$$\vec{p} = \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix}$$

に対し、内積 $\vec{p} \cdot \vec{p}$ を p^2 と書く。従って

$$p^2 = \vec{p} \cdot \vec{p} = p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 = -\hbar^2 \Delta$$

シュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{2m} p^2 \psi + V \psi \quad (7.1)$$

と表せる。

粒子が電磁場内にある場合、(7.1) に電磁場の効果を取り入れる必要が

ある。粒子の電荷の大きさを e とし、光速を c で表す。電場 $\vec{E}$ と磁束密度 $\vec{B}$ は電磁ポテンシャル $\vec{A}, \Phi$ を用いて次の形に表すことができる。

$$\vec{E} = -\nabla\Phi - \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}, \quad \vec{B} = \nabla \times \vec{A}$$

(7.1) 右辺の $p^2 = \vec{p} \cdot \vec{p}$ の $\vec{p}$ と左辺のエネルギー演算子 $-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}$ をそれぞれ

$$\vec{\pi} = \vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}, \quad -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t} - e\Phi \quad (7.2)$$

に置き変えると次式が得られる：

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{1}{2m}\pi^2\psi + e\Phi\psi + V\psi \quad (7.3)$$

ここで π^2 は内積 $\vec{\pi} \cdot \vec{\pi}$ を表す。従って

$$\pi^2 = \vec{\pi} \cdot \vec{\pi} = \pi_1^2 + \pi_2^2 + \pi_3^2 = \sum_{j=1}^3 \left(p_j - \frac{e}{c}A_j \right)^2$$

(7.3) が電磁場内の荷電粒子に対するシュレディンガー方程式である。

粒子のスピンも考慮する場合、(7.3) に更なる置き換えを施す。スピンには無数の種類があり、それらには $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$ という数でラベル付けがされている。ここでは電子や陽子のようなスピン $\frac{1}{2}$ の粒子の場合を扱う。次の3つの行列はパウリ行列と呼ばれる：

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (7.4)$$

$\vec{\sigma}$ でこれらの行列を成分に持つベクトルを表す。つまり

$$\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{pmatrix}$$

$\vec{\sigma}$ と (7.2) の $\vec{\pi}$ の内積は

$$\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi} = \sigma_1\pi_1 + \sigma_2\pi_2 + \sigma_3\pi_3$$

$$\begin{aligned}
&= \begin{pmatrix} 0 & \pi_1 \\ \pi_1 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & -i\pi_2 \\ i\pi_2 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \pi_3 & 0 \\ 0 & -\pi_3 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \pi_3 & \pi_1 - i\pi_2 \\ p_1 + i\pi_2 & -\pi_3 \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

という 2 行 2 列の行列となる。電磁場内のシュレディンガー方程式 (7.3) の π^2 を

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})^2 = (\vec{\sigma} \cdot \vec{p})(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})$$

に置き換え、また波動関数 ψ を 2 成分波動関数

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \quad (7.5)$$

に置き換えると次式となる：

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{2m} (\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^2 \Psi + e\Phi \Psi + V \Psi \quad (7.6)$$

上式は電磁場内を運動する、スピン $\frac{1}{2}$ の荷電粒子に対する方程式であり、パウリ方程式と呼ばれる。

パウリ方程式から磁場と電子のスピン相互作用の形を導く。このためにパウリ行列はの持つ次の性質を用いる：

$$\sigma_1 \sigma_2 = i\sigma_3, \quad \sigma_2 \sigma_3 = i\sigma_1, \quad \sigma_3 \sigma_1 = i\sigma_2 \quad (7.7)$$

$$\sigma_j^2 = I \quad (7.8)$$

$$\sigma_j \sigma_k + \sigma_k \sigma_j = 0, \quad j \neq k \quad (7.9)$$

ここで I は 2 行 2 列の単位行列を表す。 $\vec{\pi}$ の成分

$$\pi_j = p_j - \frac{e}{c} A_j$$

に対し

$$\begin{aligned}
(\pi_j \pi_k - \pi_k \pi_j) f &= \left(\frac{\hbar}{i} \partial_j - \frac{e}{c} A_j \right) \left(\frac{\hbar}{i} \partial_k - \frac{e}{c} A_k \right) f \\
&\quad - \left(\frac{\hbar}{i} \partial_k - \frac{e}{c} A_k \right) \left(\frac{\hbar}{i} \partial_j - \frac{e}{c} A_j \right) f
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{\hbar e}{ic} \partial_j (A_k f) - \frac{\hbar e}{ic} A_j \partial_k f + \frac{\hbar e}{ic} \partial_k (A_j f) + \frac{\hbar e}{ic} A_k \partial_j f \\
&= -\frac{\hbar e}{ic} (\partial_j A_k) f + \frac{\hbar e}{ic} (\partial_k A_j) f \\
&= -\frac{\hbar e}{ic} (\partial_j A_k - \partial_k A_j) f
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^2 \Psi &= (\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})(\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}) \Psi = \left(\sum_{j=1}^3 \sigma_j \pi_j \right) \left(\sum_{k=1}^3 \sigma_k \pi_k \right) \Psi \\
&= \sum_{j,k=1}^3 \sigma_j \sigma_k \pi_j \pi_k \Psi = \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^3 (\sigma_j \sigma_k \pi_j \pi_k + \sigma_k \sigma_j \pi_k \pi_j) \Psi \\
&= \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^3 (\sigma_j \sigma_k \pi_j \pi_k + \sigma_k \sigma_j \pi_j \pi_k - \sigma_k \sigma_j (\pi_j \pi_k - \pi_k \pi_j)) \Psi \\
&= \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^3 (\sigma_j \sigma_k + \sigma_k \sigma_j) \pi_j \pi_k \Psi \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^3 \sigma_k \sigma_j (\pi_j \pi_k - \pi_k \pi_j) \Psi \tag{7.10}
\end{aligned}$$

この (7.10) の第 1 項は

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^3 (\sigma_j \sigma_k + \sigma_k \sigma_j) \pi_j \pi_k \Psi &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 2 \sigma_j \sigma_j \pi_j \pi_j \Psi \\
&= \sum_{j=1}^3 I \pi_j^2 \Psi = \left(\sum_{j=1}^3 \pi_j^2 \right) I \Psi \\
&= \pi^2 \Psi
\end{aligned}$$

また (7.10) の第 2 項は

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^3 \sigma_k \sigma_j (\pi_j \pi_k - \pi_k \pi_j) \Psi \\
&= -\frac{\hbar e}{2ic} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^3 \sigma_k \sigma_j (\partial_j A_k - \partial_k A_j) \Psi
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\hbar e}{2ic} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^3 \sigma_j \sigma_k (\partial_j A_k - \partial_k A_j) \Psi \\
&= \frac{\hbar e}{2ic} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j < k}}^3 \sigma_j \sigma_k (\partial_j A_k - \partial_k A_j) \Psi + \frac{\hbar e}{2ic} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j > k}}^3 \sigma_j \sigma_k (\partial_j A_k - \partial_k A_j) \Psi \\
&= \frac{\hbar e}{2ic} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j < k}}^3 \sigma_j \sigma_k (\partial_j A_k - \partial_k A_j) \Psi + \frac{\hbar e}{2ic} \sum_{\substack{j,k=1 \\ k > j}}^3 \sigma_k \sigma_j (\partial_k A_j - \partial_j A_k) \Psi \\
&= \frac{\hbar e}{2ic} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j < k}}^3 \sigma_j \sigma_k (\partial_j A_k - \partial_k A_j) \Psi - \frac{\hbar e}{2ic} \sum_{\substack{j,k=1 \\ k > j}}^3 \sigma_j \sigma_k (\partial_k A_j - \partial_j A_k) \Psi \\
&= \frac{\hbar e}{ic} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j < k}}^3 \sigma_j \sigma_k (\partial_j A_k - \partial_k A_j) \Psi
\end{aligned}$$

(7.10) に対するこれらの結果より

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^2 \Psi = \pi^2 \Psi - \frac{\hbar e}{ic} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j < k}}^3 \sigma_j \sigma_k (\partial_j A_k - \partial_k A_j) \Psi \quad (7.11)$$

を得る.

$$\begin{aligned}
\sigma_1 \sigma_2 (\partial_1 A_2 - \partial_2 A_1) &= i \sigma_3 B_3 \\
\sigma_2 \sigma_3 (\partial_2 A_3 - \partial_3 A_2) &= i \sigma_1 B_1 \\
\sigma_1 \sigma_3 (\partial_1 A_3 - \partial_3 A_1) &= (-i \sigma_2)(-B_2) = i \sigma_2 B_2
\end{aligned}$$

これより (7.11) は

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^2 \Psi = \pi^2 \Psi - \frac{\hbar e}{c} (\vec{B} \cdot \vec{\sigma}) \Psi$$

と書き直せる. 従ってパウリ方程式 (7.6) は次のようにも表せる:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{2m} \pi^2 \Psi - \frac{\hbar e}{2mc} (\vec{B} \cdot \vec{\sigma}) \Psi + e \Phi \Psi + V \Psi \quad (7.12)$$

$$\begin{aligned}
\vec{B} \cdot \vec{\sigma} &= B_1 \sigma_1 + B_2 \sigma_2 + B_3 \sigma_3 \\
&= \begin{pmatrix} B_3 & B_1 - i B_2 \\ B_1 + i B_2 & -B_3 \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\vec{B} \cdot \vec{\sigma})\Psi &= \begin{pmatrix} B_3 & B_1 - iB_2 \\ B_1 + iB_2 & -B_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} B_3\psi_1 + (B_1 - iB_2)\psi_2 \\ (B_1 + iB_2)\psi_1 - B_3\psi_2 \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_z \end{pmatrix}$$

$$(\vec{B} \cdot \vec{\sigma})\Psi = \begin{pmatrix} B_3\psi_1 \\ -B_3\psi_2 \end{pmatrix}$$

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{2m} \pi^2 \Psi - \frac{\hbar e}{2mc} (\vec{B} \cdot \vec{\sigma}) \Psi \quad (7.13)$$