

一 材料科学者のための 量子力学入門 一

はじめに - 古典物理学の完成と限界 -

18世紀にニュートン力学が確立し、19世紀になってマクスウェルが電磁気学を完成したことによりいわゆる古典物理学は確固とした基礎が築かれ、極端に言えばこの世の全ての現象はこれらの理論により説明可能と考えられていた時期があった。しかし、19世紀末頃から実験物理学の進歩、原子論の発展などにより、古典物理学では説明出来ない現象が現れ始め物理学者の頭を悩ませた。例えば、光速に近い超高速で運動する物体に対し、マクスウェル理論のわずかな綻びを手がかりに、アインシュタインが相対性原理を提唱し成功を収めた。また、原子や分子を対象とする現象についても、いろいろ奇妙な現象が見いだされたが、こちらの方は、アインシュタインの相対性理論のように一人の天才によって一気に解決するという訳にはいかず、多くの優れた物理学者の手により、量子力学が築かれていった。本講で取り扱っている固体の性質、特に電子の振る舞いを理解するためには、量子力学は不可欠で、相対性理論は知らなくても、量子力学は避けて通ることは出来ない。

ということで、ここでは、古典物理学では説明出来ない代表的な現象を紹介し、時代順に量子力学の発展を追い、固体の電子論を理解するのに必要最低限の理論を説明する。

§ 1. 量子力学の発展

1.1 プランクの黒体放射の理論 (1900年)

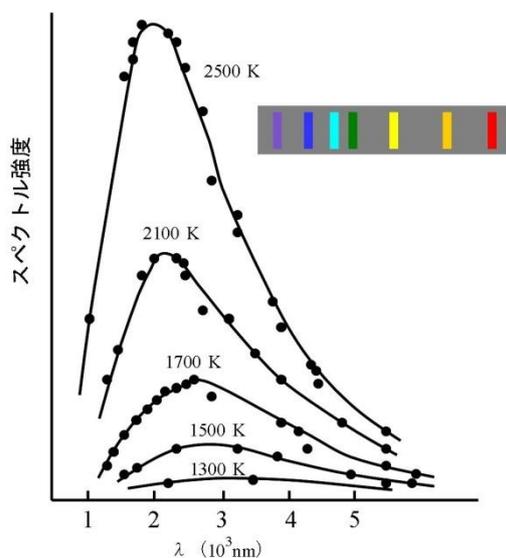


図 1 高温物体が発する光のスペクトル分布、実線はプランク分布則による理論値。右上の色スケールは対応する波長の単色光の色。

プランクが活躍していた 19 世紀末のドイツ

は新興工業国として鉄鋼業などが大いに栄えた時期であるこの頃、物理学の問題として盛んに議論されたのは、高熱の物体（例えば溶鉄）が発する光のスペクトルの解明がある。比較的温度の低い炭火などは赤色で、白熱灯は黄色っぽい光を出すことは誰でも経験的に知っていることである。図 1 に高温物体が発する光のスペクトル分布を示すが、高温ほどピークの位置が短波長側にずれていくことが分かる。この分布を説明するために古典論に従っているような試みがなされ、長波長側で Rayleigh-Jeans の公式、短波長側では Wien の公式などが提案され、部分的にはスペクトル分布を説明したが、スペクトルの全体を説明することには成功していなかった。

プランクは始めに、上記 2 つの公式の内挿式を提案し、図 1 に示すように極めてよい一致を得た。さらに考察をすすめることにより、光が作用量子（プランク定数 h ）と呼ぶ最小の単位に周波数を掛けたエネルギーを持つ粒子であると仮定することによりこの式を説明した。実際の証明は既に固体の物理学第 IV 講の最後に述べた通りである。ここに初めて、十分根拠のある光の粒子説が登場したわけである。

1.2 光電効果による光の粒子説 (1905年)

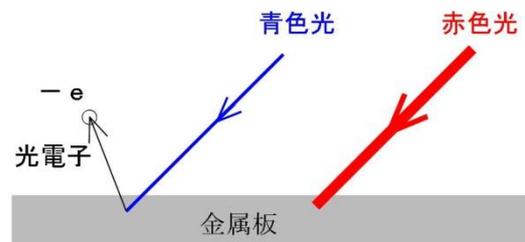


図 2 光電効果の概念図。

一方、アインシュタインは光電効果の解析から光の粒子性を唱えた。光電効果とは図 2 に示すように金属に光を照射すると電子が放出されるという現象である。ただ、どのような光でも生じるわけではなく、波長の長い赤色光だといくら強度を上げても光電子は放出されず、波長の短い青色光だと、輝度の弱い光でも光電子が放射される。この場合は光源の輝度が高いと、それに比例して放出される光電子の量も多くなる。また、放出された電子の速度（運動エネルギー）は光の波長が短いほど大きくなる（図 3）。この現象をアインシュタインは以下のように説明した。

(1) 振動数 ν の光を

$$E = h\nu \quad (1)$$

のエネルギー粒子とみなす。(h はプランク定数)

- (2) 金属中の自由電子が結晶の束縛を振り切り外部へ放出するには、その時なされる仕事に見合う一定のエネルギー W が必要である。
 (3) その結果、放出された光電子の最大エネルギーは

$$E_{\max} = h\nu - W \quad (2)$$

で与えられる。余談だが、アインシュタインに対するノーベル賞はこの仕事に対して与えられたものである。

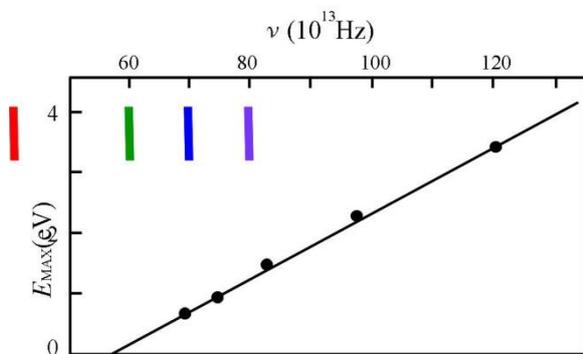


図 3 金属 Li から放射された光電子の最大エネルギー。色つきバーは光の色を示す。赤色光を照射しても光電子は放射されない。

なお、これに関連し、光が照射した物体に及ぼすわずかな圧力を解析し、アインシュタインは粒子像での光(光子, photon)は質量を持たないが、

$$p = \frac{h\nu}{c} \quad (c: \text{光速}) \quad (3)$$

で与えられる運動量を持つことを示した。この関係式は質量等価エネルギーの公式 $E = mc^2$ において、 $p = mc$ と置くと (1) 式から導ける。

1.3 電子の波動性 (De Broglie 1924)

従来波動として捉えられていた光(電磁波)が粒子としての性質を示すなら、逆に、粒子と考えられていた電子が波動としての性質を持つと考えるのは自然な発想であろう。ド・ブロイはこの場合、その運動量と波長の間にアインシュタインの関係式と同等の関係が成り立ち、運動量 p の電子は

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (\text{ド・ブロイ関係式}) \quad (4)$$

の波長の波動としての性質を示すはずだと粒子の波動性を予言した。

○ 実験による検証

ド・ブロイの予言は間をおかず Davission-Germer (1927) および G. P. Thomson (1928) により、電子線の干渉効果として実証された。現在では、材料科学の研究者にはおなじみの実験手段である電子顕微鏡を使えば容易に結晶による干渉効果を観測出来、結晶の構造や格子定数を求めることが出来る。

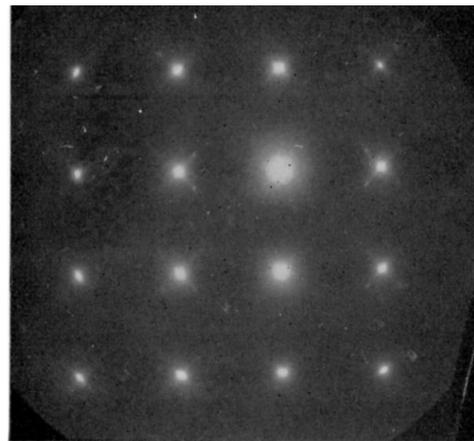


図 4 銀の薄膜に電子線を当てたとき生じる回折像

1.3 ハイゼンベルグの不確定性原理(1927)

光が粒子性を持ち、電子が波動性を示すことは理論的に予言され実験的にも検証された事実だが、これを古典物理学の枠内で理解することは極めて難しい、というより不可能である。

ニュートン力学では、例えば質点の運動を考えるとき、質点の大きさは 0 とし、その位置と運動量は測定精度さえ上げればいくらでも正確に測定出来ることを前提としている。実際、光学顕微鏡で観測出来るくらいの大きさの粒子を取り扱う限りその前提がくずれることはないと言っていい。しかし、原子や電子のような極微の世界の粒子を観測しようとする場合はどうだろうか？少なくとも、その当時は、原子レベルの大きさの粒子を観測する手段はなく、いくらでも正確に測定出来ると言うことを実証した人はいなかったはずである。そこで、ハイゼンベルグ(Heisenberg)は次のような思考実験を提唱しこの点を考察した。

まず、原子レベルの大きさの粒子が観測出来る超高倍率の顕微鏡があったとしよう。といっても光学理論からその波長は原子レベルの長さでなければならず可視光では無理であるが、とりあえず粒子が観測出来たとしよう。この場合、光を粒

子に当てるわけであるから、光と粒子の間には何らかの相互作用があったはずである。粒子は極めて軽いので、その相互作用の結果元の位置から動いてしまい、位置を正確に決めることが出来なくなる。ハイゼンベルグは光の持つ運動量として、アインシュタインによって与えられた (3 式を用いれば、粒子の位置と運動量の測定精度を

$$\Delta x \cdot \Delta p > h \quad (5)$$

以上に高めるのは原理的に不可能であることを示した。つまり、位置を正確に求めようとして波長の短い電磁波を当てれば運動量の擾乱、すなわち Δp が大きくなり、逆に小さな運動量を持つ光は波長が長くシャープな像が得られない (Δx が大) というわけである。この関係を ハイゼンベルグの不確定性原理 をよび量子力学を理解するための鍵を握る式である。

ハイゼンベルグはこの考察を推し進め、行列形式の量子力学を發展させたが、本講で取り扱う固体中の電子の振る舞いを記述するには後に述べるシュレーディンガーの波動方程式による量子力学の方が適しておりこれ以上立ち入らないことにする。なお、不確定性関係は波束の性質を考慮するとド・ブロイの式と等価であることを後に示す。

1.4 水素原子の構造とスペクトル

20 世紀初頭、量子力学の發展期において最も大きな関心ははらわれた物理学の問題は原子の構造とその性質といってもよい。ここでは、最も簡単な原子である水素原子の構造とその光吸収スペクトルの説明に量子力学がいかに関わってきたかを簡単に述べる。

1.4.1 太陽系モデルと古典物理学の破綻

イギリスのラザフォード (Rutherford) はラジウムから放射される α 線 (He^{2+} 原子核) を物質に照射したときの散乱角を解析することにより、原子は中心に小さいが重い正電荷を持った粒子が存在し、その回りを負の電荷を帯びた軽い部分を取り巻くという構造をしていることを明らかにした。

古典力学では、このような構造を取るモデルとしては、中心の + 電荷の回りを - 電荷の粒子 (電子) が回転し、電荷間のクーロン力が求心力として働く、いわゆる、原子の太陽系モデルが考えられる。実はこのようなモデルはそれ以前に、日本の長岡半太郎により予言されていたが、マックスウェルの電磁気学によると、円運動 (一般には加速度運動) をする荷電粒子は電磁波を放射し運動

エネルギーを失い、安定な軌道運動が保てないとの理由で受け入れられなかった。(図 5(b) 参考)

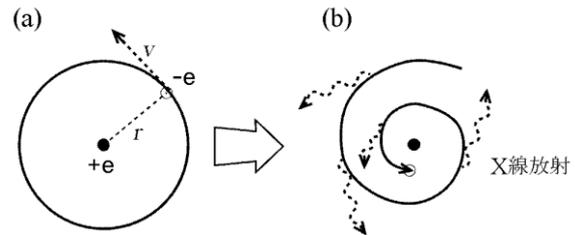


図 5 回転運動をする荷電粒子。電磁気学によれば電磁波を放射し運動エネルギーを失い、(b)のように電子は原子核に吸い込まれていくはずである。

しかし、ラザフォードが示した、中心に重い正電荷があり負電荷がそれを取りまくという描像は実験事実が指し示すものであり、太陽系モデルの当否はともかく、受け入れざるを得ないものであり、理論家に大きな課題を突きつけたことになった。

1.4.2 水素原子の光スペクトルの研究

少し時代は遡るが、19 世紀末頃、原子気体の発光・吸収スペクトルの実験的研究が盛んに行われ、原子の構造とその理論を築くための重要な情報が得られていた。特に、水素原子の発光スペクトルの波長は Balmer (1885) によって、

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad [n_1, n_2 : \text{整数}] \quad (6)$$

という極めてシンプルかつ正確な経験式が得られており、水素原子の構造の理論を構築する際説明しなければならない重要な実験事実である。

1.3.3 ボーアの理論 (1913) - 前期量子力学 -

ボーア (N. Bohr) はある仮定の下に、太陽系モデルに基づき、水素原子の構造とエネルギーレベルを計算し (6) 式で与えられる発光スペクトルの規則性を見事に説明した。その仮定は「回転する電子の軌道角運動量が

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar \quad \left[\hbar = \frac{h}{2\pi} \right] \quad (7)$$

を満たすときのみ円軌道が安定に存在し得る」というものである。もちろんこれは古典電磁気学と矛盾することであるがとりあえず認めるとする。

以下、図 5(a) に示すようなモデルで許される軌道とそのエネルギーを計算する。中心電荷 (原子核) の電荷を $+e$ 、電子の電荷を $-e$ とすると、円運動の方程式 (遠心力 = 求心力) より、

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \Rightarrow r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mv^2} \quad (8)$$

これを (7) 式に代入すると、

$$v = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 n\hbar}, \quad r = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} n^2 \quad (9)$$

となり、許される電子の接線速度および軌道半径が求まる。従って、取り得る軌道のエネルギーは運動エネルギーと静電ポテンシャルエネルギーの和なので、

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 n^2 \hbar^2} = -R \frac{hc}{n^2} \quad (10)$$

で与えられる。すなわち、水素原子は n^2 に反比例するとびとびのエネルギー準位を持つことが許される。ここで、 R はリュードベリー (Rydberg) 定数とよばれ、

$$R = \frac{2\pi^2 me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} \quad (11)$$

で与えられる。従って、水素原子の基底状態、すなわち最低エネルギーの状態のエネルギーは

$$E_1 = -hcR = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \quad (12)$$

このときの軌道半径は、

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} = 0.5292 \times 10^{-10} \text{ m} \quad (13)$$

となる。 a_0 をボーア半径と呼び、原子単位系の長さの単位として使われる。

ボーアはさらに、それらの軌道のエネルギー差に相当する電磁波が放射・吸収されるとし、アインシュタインの関係式 (1) と合わせて、

$$h\nu = \Delta E = hcR \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (14)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (14b)$$

と、Balmer の式 (6) を見事に説明し、さらに、リュードベリー定数についても実験値とよく一致することを示した。

なぜ、 \hbar の整数倍の角運動量を持つ軌道のみが許されるかについての説明は出来ないが、ド・ブロイの関係式を用いると、条件 (7) 式は、軌道の円周が、それに対応する電子の波長の整数倍に等しいことと同等であることが証明出来る。すなわち、

$$2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{mv} \Rightarrow mvr = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

このように、ボーアの理論は、水素原子に関する限り大きな成功を収めたが、その後さらに他の現象に拡張しようとするとき色々問題点が生じてきた。列挙すると、

(i) 水素原子以外では定量的一致が得られない。

(ii) 一般性に乏しい。特に、円運動以外の系で許される軌道をどう取ればいいのか任意性が残る。

(iii) 例えば、磁場中でのスペクトル線の分裂が説明出来ない等、この理論では説明出来ない現象が見つかってきた。

ここで、(i)、(ii) については、さらに仮定を設け、理論を改良することによりある程度克服されたが、(iii) については基本的な誤りを含む可能性がある。具体的には、電子は軌道運動の他、自転 (スピン) をしており、水素原子の基底状態 ($n=1$) はボーアの理論によれば軌道角運動量 \hbar を持ち、それに伴って $1\mu_B$ (ボーア磁子数) の磁気モーメントを持つが、後に示す正しい理論では軌道角運動量は 0 で、 $(1/2)\hbar$ のスピン角運動量を持ち、それに伴って、同じ大きさの磁気モーメント $1\mu_B$ を持つ。しかし、磁気モーメントの大きさは同じであるが、磁場中では、前者の場合エネルギー準位は 3 つに分裂するのに対し、後者では 2 つに分裂し、実験 (Zeeman 分裂) は後者が正しいことを示している。

このように、ボーアの理論では説明出来ない実験事実が数多く現れ現在ではその使命を負えている。

1.5 シュレーディンガーの波動方程式 (1926)

ボーアの理論は電子の粒子像を出発点にしているがシュレーディンガー (Schrödinger) はド・ブロイの予言した波動性に注目し、波動としての電子が従うべき以下のような波動方程式を提案した。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) + V(x, y, z) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \quad (15)$$

ここで、 $\Psi(\mathbf{r})$ は波動関数とよばれ、一般には複素関数でありその2乗

$|\Psi(\mathbf{r})|^2 = \Psi^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r})$ は位置 \mathbf{r} に電子を見出す確率と考える。従って、規格化条件

$$\iiint_{\text{全空間}} \Psi^* \Psi \, dx dy dz = 1 \quad (16)$$

を満たす必要がある。 $V(x, y, z)$ は電子の感じるポテンシャル エネルギーであり、 E は電子のエネルギーと考える。この場合、ポテンシャル エネルギーと適当な境界条件を与えればどのような場合でも適応出来、一般性が高い。実際、この方法により原子や分子の性質のみならず、固体中の電子の振る舞いなども正しく理解出来、現在も物性物理学の問題を解く基礎方程式として使われている。

ところで、誰しも (15)式はどのようにして導かれたかという疑問を抱くのではなかろうか？ それに対する答えとしては、これはあくまで仮定であり、ニュートンの運動方程式がそれ以前にあった別より簡単な式から導かれたわけではないように、量子力学の出発点と考え、この式を解くことによって得られる結果が観測事実と矛盾せず定量的な一致まで得られるという有効性により確立したものと考えておけばよい。

ただし、ド・ブロイの関係式を媒介として古典物理学における波動方程式と関連付けることは可能である。以下、簡単のため1次元での連続弾性体中の音波の波動方程式（固体物理学第IV講 4.4）式との対応関係を調べる。

(4.4) 式での波動関数は位置 x における媒体の変位 $u(x)$ であったが、ここでは量子力学の波動関数 $\phi(x)$ とし、音速は $v = \sqrt{E/\rho}$ で与えられるので、(4.4) 式は、

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = 0 \quad (17)$$

とかける。 $\phi(x, t) = e^{-i\omega t} \psi(x)$ とおくと、

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\omega^2}{v^2} \psi = 0 \quad (18)$$

となり、ド・ブロイの式 (4)および、古典力学の全エネルギー $E = T + V$ より

$$\frac{\omega}{v} = \frac{2\pi}{\lambda} = p \frac{2\pi}{h} = \frac{p}{\hbar} \Rightarrow \frac{\omega^2}{v^2} = \frac{p^2}{\hbar^2}$$

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

これらの式を (18) 式に代入すると、

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \psi(x) = 0 \quad (19)$$

が得られ、これは1次元のシュレーディンガー波動方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} + V(x) \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (20)$$

に等しい。このことから、パラメータ E は古典力学の全エネルギーに対応した量であることがわかる。

すでに述べたように、 $|\Psi^2(\mathbf{r})|$ は位置 \mathbf{r} に電子が存在する確率を表す関数（確率密度）と解釈するが、アインシュタインは、シュレーディンガー方程式の圧倒的な成功にもかかわらず、このような確率論的解釈に最後まで反対したのは有名な話である。なお、 $|\Psi^2(\mathbf{r})|$ を確率密度と考えるのではなく、電子をいわば雲のようなイメージで捉え電子の密度 $\rho(\mathbf{r}) = \Psi^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r})$ を表す関数と捉えてもよく、実際、電子雲という言葉もあるが、素粒子としての電子は大きさの無い粒子で空間的に広がった存在と考えるのは誤りである。

1.6 その後の発展

シュレーディンガーの波動方程式は少なくとも原子や分子、固体中の電子の振る舞いを記述するには十分で現在でも広く使われているが、素粒子の世界など高エネルギーの分野では相対論的補正が無視できず、ディラックは相対性理論も取り込んだ量子力学を確立した。物性分野でも重い原子の電子状態の計算では相対論的補正が無視できず必要に応じて使われる。また、多粒子系や、電磁場との相互作用を取り扱うために場の量子論が展開されている。以下、本講で必要なシュレーディンガー波動方程式にもとづく量子力学の解法を述べる。

§ 2. 量子力学の方法 I

[エネルギー固有値、固有関数を求める]

はじめに、シュレーディンガー方程式をいかに解くかについての一般論を述べる。

(1) 問題に応じて、電子が感じるポテンシャル

$V(x, y, z)$ をきめる。具体的には、

(i) 自由電子: $V = 0$

(ii) 水素原子: $V(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

(iii) 調和振動体 (バネ): $V(x) = \frac{1}{2} k x^2$ など。

(2) 適当な境界条件の下で 微分方程式 (15)

を解く。(多くの場合 $x, y, z \rightarrow \pm\infty$ で $\phi \rightarrow 0$)

このとき、一般に E が特定の値 $E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$ をとるときのみ境界条件を満足する解が求まる。 E_1, E_2, \dots をエネルギー固有値、それに対応する解 ϕ_1, ϕ_2, \dots を固有関数という。これは、その系 (電子系) の取りうるエネルギー準位、状態に対応する。なお、1つのエネルギー固有値 E_n に対し複数の解 $\phi_{n1}, \phi_{n2}, \dots, \phi_{n1}$ が存在する場合がある。これを縮退しているといい、 l を縮退度とよぶ。

例に挙げたような簡単なポテンシャルの場合は、後で示すように、微分方程式を満たす関数が見つかり解析的に解けるが、このような場合は例外的で、解を得るためにはいろいろな工夫が必要である。

一般的にはコンピュータにより数値的に解くことができる。1次元の場合を例にとり説明すると、(20)式は

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2} \{V(x) - E\} \psi(x) \quad (21)$$

と、位置 x における関数の曲率を与える式でその位置での $\psi(x), d\psi/dx$ の値が与えられておればその周辺の関数値 $\psi(x \pm dx)$ 、その勾配 $d\psi(x \pm dx)/dx$ が求まり、この操作を繰り返し関数をつないでいくと解が求まる。ただし、境界条件を満たすためには E は任意の値はとれず一般にとびとびの値しかとれない。これがエネルギー固有値に相当し E が大きいほど得られる解の振動は激しくなる。この様子を図 6 に示す。

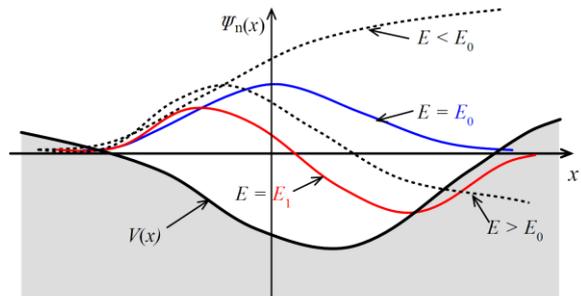


図 6 1次元波動方程式の数値解法。 $-\infty$ 位置で境界条件、 $\psi(-\infty) = 0, (d\psi/dx)_{-\infty} = 0$ を満たす値を与え、(21)式に従ってつないでいく。 E が適当な値であれば $+\infty$ においても境界条件を満たす解が見つかる。このとき最低の E では曲線は x 軸を横切らない。2番目の E では1度、 n 番目の E では $n-1$ 回 x 軸を切る。これがエネルギーの固有値である。

2.1 金属中の電子 (自由電子近似)

金属中の電子は結晶中を自由に動き廻ることができる。これを自由電子とよび、 $V(\mathbf{r}) = 0$ としてそのエネルギー、波動関数を求める。はじめに簡単のため1次元の場合について考える。

(20)式において $V(x) = 0$ とおくと、波動方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi(x) \quad (22)$$

と書ける。これは最も簡単な線形2次微分方程式であり、その一般解は、

$$\psi(x) = \alpha \exp(ikx) + \beta \exp(-ikx) \quad (23)$$

で与えられる。公式 $d \exp(ax)/dx = a \exp(ax)$ より、(23)式を(22)式に代入すると、

$$\frac{\hbar^2}{2m} k^2 \psi(x) = E\psi(x) \quad (24)$$

となり、微分方程式を満たす解であることは容易に確かめられる。ただし、 α, β は未定であり適当な境界条件を与え確定する必要がある。

金属中の電子に対する境界条件として、1辺 L の立方体に閉じこめられた、いわゆる箱の中の電子を考える。以下まず簡単のため1次元の場合について解を求める。

2.1.1 1次元箱の中の電子

この場合、電子の感じるポテンシャルは以下のようにすればよい。

$$\begin{aligned} V(x) &= 0 : 0 \leq x \leq L \\ V(x) &= \infty : x < 0, x > L \end{aligned} \quad (25)$$

これに対応する境界条件は

$$\psi(0) = 0, \psi(L) = 0 \quad (26)$$

となる。なぜなら、もし $x < 0$ 、 $x > L$ の領域で、 $\psi(x) \neq 0$ なら解は発散してしまうからである。

この境界条件を一般解 (23) 式に適用すると、

$$\begin{aligned} \psi(0) &= 0 \text{ より、} \alpha + \beta = 0. \text{ 従って、} \\ \psi(x) &= \alpha \{ \exp(ikx) - \exp(-ikx) \} = A \sin(kx) \\ &\text{でなければならない。} \end{aligned}$$

また、 $\psi(L) = 0$ より、 $\sin(kL) = 0$

従って、 $k_n L = n\pi$ 、すなわち、

$$k_n = \frac{\pi}{L} n : n = 1, 2, \dots \quad (27)$$

でなければならない。 k は波数に対応するので、この条件は固体物理第4講 6.4.1項で示した連続弾性体中で許されるフォノンのモードと同じで、半波長の整数倍が箱の長さに等しい場合に相当する。

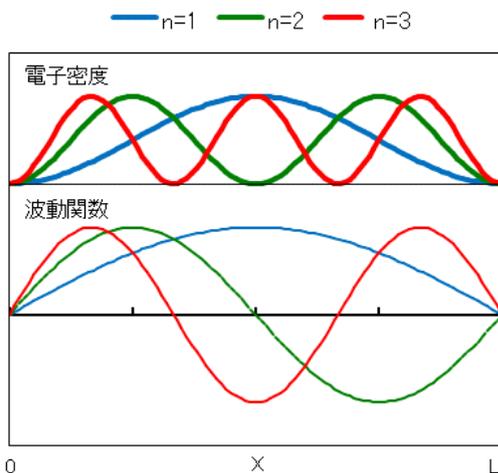


図7 1次元箱の中の自由電子。 $n=1, 2, 3$ までの波動関数 (下) および電子密度 (上) を示す。電子密度の周期は波動関数の倍になっていることに注意。

以上まとめると、波動関数は、

$$\begin{aligned} \psi_n(x) &= A_n \sin(k_n x) \quad (28) \\ k_n &= \frac{\pi}{L} n : n = 1, 2, \dots \end{aligned}$$

これに対応する固有エネルギーは、

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 n^2 \quad (29)$$

となる。規格化定数 A_n は、

$$A_n^2 \int_0^L \sin^2(kx) dx = 1$$

で与えられ、簡単な計算で、 $A_n = \sqrt{2/L}$ となる。図7に $n=1, 2, 3$ についての波動関数と電子密度を示す。なお、 $-n$ の解は $\psi_{-n} = -\psi_n$ なので、独立な解でない。

○ 有限ポテンシャル箱中の電子

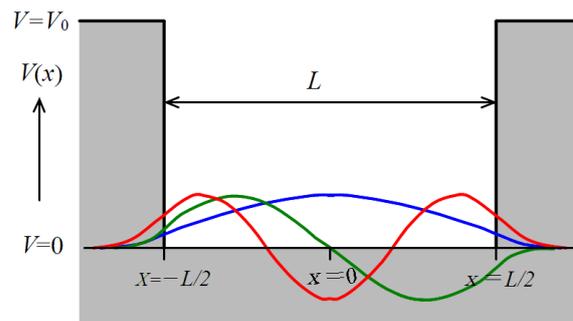


図8 有限ポテンシャル障壁箱中の電子の波動関数。図7に対応しエネルギーの低い3つの状態のみを示す。ただし、 x 軸は箱の中心を0とし、境界をそれぞれ $-L/2, L/2$ とする。この場合波動関数は対称または反対称関数となる。

現実の金属ではポテンシャル障壁は有限である。事実、光電子放射の存在でわかるように高エネルギーの光子を照射すると電子が飛び出してくる。このときの波動関数、固有エネルギーがどうなるかを考える。図8にこの場合のポテンシャルを示す。ポテンシャルは箱内 $-L/2 \leq x \leq L/2$ で $V=0$ 外部では V_0 とする。波動関数は、箱内では無限障壁の場合と同じく三角関数となる。箱外では、ポテンシャルが有限なので波動関数も有限であることが許される。関数型は低エネルギー電子 ($E < V_0$) に対しては (21) 式より、指数関数

$$\psi(x) = A' \exp(\pm k' x) : k' > 0 \quad (30)$$

となるはずである。解が発散しないためには $x \rightarrow \pm\infty$ で0になるよう、

$$\psi_n(x) = A' \exp\{ik'_n(x + L/2)\}: x < -L/2$$

$$\psi_n(x) = \pm A' \exp\{-ik'_n(x - L/2)\}: x > L/2$$

でなければならない。定数 A' 、 k' は境界で関数値および勾配が連続的に変化するように決める。複号は n が奇数の時は波動関数が y 軸に対し対称になるので同符号。偶数解は反対称になるので逆符号となる。このようにして得られる波動関数を図 8 に示す。エネルギー固有値は箱内における三角関数解の波長が少し長くなる分対応する無限大障壁の場合より少し低くなる。

2.1.2 周期的境界条件

箱の中の電子は定在波なので、伝導現象などを含めた金属中の電子の運動を記述するには進行波型の解 $\psi(x) = A \exp(ikx)$ の方が都合のいい場合が多い。この場合、少し人為的であるが、周期的境界条件 $\psi(x+L) = \psi(x)$ を適用する。1次元の場合、円周 L の円環状の針金中を運動する電子をイメージすればよい。

この条件を満たすには、

$$A \exp\{ik(x+L)\} = A \exp(ikx) \text{ より、}$$

$$\exp(ikL) = \cos(kL) + i \sin(kL) = 1$$

従って、 $k_n L = 2\pi n: n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ であればよい。すなわち、波動関数は

$$\psi_n(x) = A_n \exp(ik_n x),$$

$$k_n = \frac{2\pi}{L} n, n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (31)$$

となる。固有エネルギーは

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 n^2 \quad (32)$$

で与えられる。ここで n は (27) 式に対しては正整数、(31) 式に対しては整数であることに注意しよう。また、 k_n はほとんど連続的に分布するので、以下では n を省略する。この場合、電子密度は、

$$\rho(x) = \psi^* \psi = A^2 \exp(-ikx) \exp(ikx) = A^2$$

と空間中を一様に分布する。規格化定数は長さ L の中に電子 1 個が存在すると考えるので、

$A = \sqrt{1/L}$ である。なお、波動関数 (31) は x 方向に運動量 $p = \hbar k$ で進行する電子を表すがそれについては後に述べる。

2.1.3 3次元での自由電子

実際の金属中の電子は3次元空間を走り回っているわけで、3次元 Schrödinger 方程式を解かなければならない。幸い、自由電子の場合は変数分離法により、1次元の解によって表せる。もう少し一般的には、(15式において、ポテンシャル $V(x, y, z)$ が各座標成分の和の形で表せる場合、すなわち、

$V(x, y, z) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z)$ であれば、 x, y, z 成分毎に独立に解き、波動関数は各々の積を、エネルギーは各々の和を取ればよい。(証明は付録 A 参照)

(i) 3次元箱の中の自由電子

ポテンシャルは1次元の場合にならって、箱の外では ∞ 、内部では $V=0$ 、すなわち、

$$V = \infty: x < 0, x > L, y < 0, y > L, z < 0, z > L$$

$$V = 0: 0 \leq x \leq L, 0 \leq y \leq L, 0 \leq z \leq L$$

と書け、これは各成分 (=0) の和と見做せるので、変数分離法を適用すると、1次元の解 (28) より、波動関数は

$$\psi(x, y, z) = A \sin\left(\frac{\pi n_x}{L} x\right) \cdot \sin\left(\frac{\pi n_y}{L} y\right) \cdot \sin\left(\frac{\pi n_z}{L} z\right) \quad (33)$$

固有エネルギーは

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots \text{ 正整数} \quad (34)$$

となる。なお、この場合の最低エネルギー(基底状態)は $n_x = n_y = n_z = 1$ の1組のみであるが、次のエネルギー順位(第1励起状態)は、 n_x, n_y, n_z の内1つが2となる場合で3通り有り、それぞれ異なった状態(異なった波動関数)なので3重に縮退した解が得られることがわかる。なお、1辺の長さが異なる長方体の場合については[演習問題2]で求める。

○ 閉じこめられた電子の運動エネルギー

(34)式より、 L が小さいと最低エネルギーも大きくなる。ポテンシャルエネルギーは0なので、これは運動エネルギーの増加を意味する。以下にいろいろな L についての最低エネルギーを示す。

	大きさ		
	L [m]	[J]	[eV]
1cm	10^{-2}	1.8×10^{-33}	1.3×10^{-10}
分子	10^{-9}	1.8×10^{-19}	1.3
原子	10^{-10}	1.8×10^{-17}	1.3×10^2
原子核	10^{-14}	1.8×10^{-9}	1.3×10^{10}

表 1 箱に閉じこめられた電子のエネルギー

このように小さい空間に閉じこめられた電子は大きなエネルギーを持つことがわかる。言い換えれば、電子を小さな領域に閉じこめるには大きなエネルギーが必要である。

(ii) 周期的境界条件

1次元の場合と同様に、進行波型の解を得るために、 x, y, z 方向にそれぞれ周期的境界条件を導入する。すなわち、

$$\begin{aligned} X(x+L) &= X(x) \\ Y(y+L) &= Y(y) \\ Z(z+L) &= Z(z) \end{aligned} \quad (35)$$

ここで、 L は試料の大きさに対応するマクロ量である。変数分離法によれば、進行波型の3次元自由電子の波動関数とエネルギーは

$$\begin{aligned} \psi(x, y, z) &= A \exp(ik_x x) \exp(ik_y y) \exp(ik_z z) \\ &= A \exp[i(k_x x + k_y y + k_z z)] \end{aligned} \quad (36)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (37)$$

で与えられる。境界条件より、

$$k_x = \left(\frac{2\pi}{L} \right) \cdot n_x, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

k_y, k_z についても同様である。

さらに、波数と空間座標を表すベクトル量

$$\mathbf{k} = k_x \mathbf{x} + k_y \mathbf{y} + k_z \mathbf{z}, \quad \mathbf{r} = x \mathbf{x} + y \mathbf{y} + z \mathbf{z}$$

($\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$ はそれぞれ x, y, z 方向の基底ベクトル)

を導入すると、3次元進行波型自由電子の波動関数と、エネルギーは

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = A \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (38)$$

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 \quad (39)$$

と書ける。

2.2 調和振動子

バネ定数 k のバネの先端に質量 m の粒子がついた系を考える。古典力学では角振動数

$\omega = \sqrt{k/m}$ で単振動をする。逆に、バネ定数は $k = m\omega^2$ で与えられる。従って、この系のポテンシャルエネルギーは

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2 = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \quad (40)$$

と表せ、この系のシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \psi(x) = E \psi(x) \quad (41)$$

となる。式を簡単にするため、以下の変数およびパラメータを導入する。

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x, \quad \lambda = \frac{2E}{\hbar m} \quad (42)$$

これを使うと、(41) 式は

$$\left(-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right) \psi(\xi) = \lambda \psi(\xi) \quad (43)$$

と簡単化される。さらに、

$$\psi(\xi) = \exp(-\xi^2/2) f(\xi) \quad (44)$$

と置き、(43) 式に代入すると、 f に対する微分方程式

$$\frac{d^2 f}{d\xi^2} - 2\xi \frac{df}{d\xi} + (\lambda - 1) f = 0 \quad (45)$$

に還元される。このとき関数 f が有限項のべき級数として求まるなら $\xi \rightarrow \pm\infty$ で $\psi(\infty) = 0$ となるので、境界条件を満たす解が得られる。一方、同型の微分方程式は Hermite の微分方程式として知られており、 $\lambda - 1 = 2n$ (n : 整数) の時 Hermite 多項式と呼ばれる多項式解が得られ、

$$\begin{aligned} H_n(\xi) &= (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n} \\ &= \sum_{r=0}^{n/2} (-1)^r \frac{n!}{r!(n-2r)!} \cdot (2\xi)^{n-2r} \end{aligned} \quad (46)$$

で与えられる。低次の項を具体的に書くと、

$$H_0(\xi) = 1, \quad H_1(\xi) = 2\xi, \quad H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2$$

$$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi, \quad H_4(\xi) = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12$$

となる。変数、パラメータを元に戻し、 $\lambda = 2n + 1$ に留意すると、調和振動子に対するシュレーディンガー方程式の解は

$$\psi_n(x) = \left(\frac{\sqrt{2m\omega/\hbar}}{2^n n!} \right)^{1/2} H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) e^{-m\omega x^2/2\hbar} \quad (47)$$

と書け、固有エネルギーは

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (48)$$

となる。

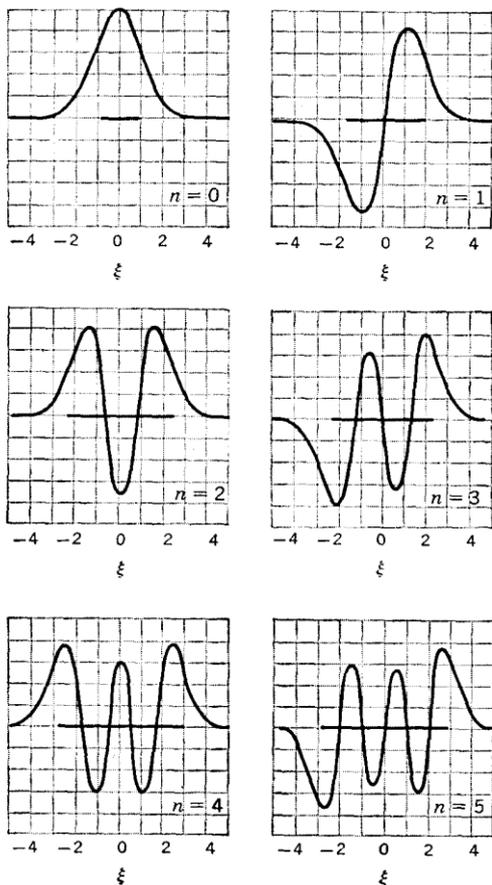


図 9 調和振動子の波動関数。横軸は (42) 式で与えられる x に対応する変数。横太棒は古典力学での振動範囲を表す。

波動関数を図示すると図 9 のようになり、 $n = 0$ の波動関数はガウス関数に他ならない。 n が増加すると解は振動し n 回 ξ 軸を切ることがわかる。また、 ξ 軸上の横棒は同じエネルギーをもつ古典的振動子の運動の範囲を示すが、ほぼ波動

関数の広がりに対応を示している。図 10 に $n = 10$ についての確率密度を示すが、外側のピークほど確率密度が高くなる。一方、図中の点線は古典力学で得られるその位置での質点の微分滞在時間 $\Delta t/\Delta x = 1/v$ を表すが、この場合は最大振幅位置で運動が停止するので微分滞在時間は発散する。このように、量子数 n 、すなわちエネルギーが増加するほど、古典力学の解との対応が明確になってくる。このような対応関係は他の系でも一般的に成り立ち対応原理と呼ばれる。

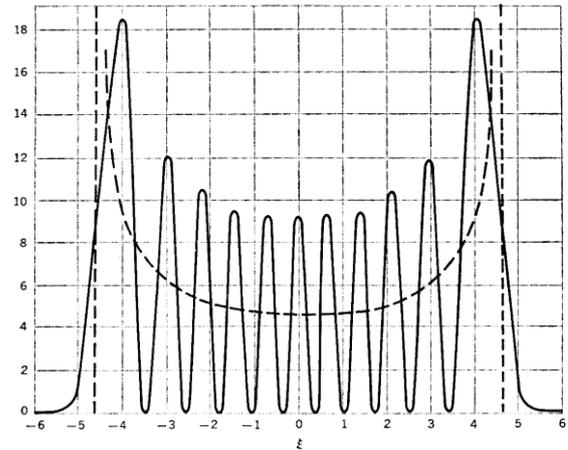


図 10 実線は $n = 10$ に対応する確率密度。点線は古典力学であられる質点の微分滞在時間

2.3 水素様原子

中心 (原子核) に $+Ze$ の電荷を置いたとき、中心から r 離れた位置で電子が感じるポテンシャルは、

$$V(x, y, z) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (49)$$

このような球対称ポテンシャル系においては、シュレーディンガー方程式を極座標系に変換することにより変数分離法が適応でき解くことが出来る。

2.3.1 極座標系での微分演算子

証明は略すが、極座標系での x, y, z 方向の偏微分は以下のように変換される。

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos\theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (50)$$

(参 1 4 章)

さらに、2 次微分演算子は、

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \\ & \quad + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \end{aligned} \quad (51)$$

と変換される。

従って、極座標系での水素様原子のシュレーディンガー方程式は、

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right\} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E\psi \end{aligned} \quad (52)$$

となる。

2.3.2 変数分離と各成分の解

波動関数 $\Psi(r, \theta, \phi)$ を

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi) \quad (53)$$

と置くと、直交座標系より少し複雑であるが変数分離法により、 r 、 θ 、 ϕ のみを含む微分方程式に還元できる。計算は少し複雑であり、詳細は例えば、参考書(1)等を見てもらうとして、結果のみを記すと、それぞれ、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R = ER \quad (54)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Theta + l(l+1)\Theta = 0 \quad (55)$$

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m^2 \Phi(\phi) = 0 \quad (56)$$

となる。

(i) ϕ 成分

(56) 式は最も簡単に解け、

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(\pm im\phi) \quad (57)$$

が解となる。角度についての周期性を満足するため m は整数でなければならない。 $1/\sqrt{2\pi}$ は規格化条件式

$$\int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\phi = 1 \quad (58)$$

より求まる規格化定数である。 m は磁気量子数と呼ばれる。

(ii) θ 成分

(55) 式は、 $\cos \theta = z$ とおくと、

$$\frac{d}{dz} \left\{ (1-z^2) \frac{d\Theta}{dz} \right\} + \left\{ l(l+1) - \frac{m^2}{1-z^2} \right\} \Theta = 0 \quad (59)$$

と書け、ルジャンドル (Legendre) の倍微分方程式として知られており、 l が正整数でかつ、 $|m| \leq l$ の条件の下では、以下の公式で解が与えられている。

$$\Theta_{l,m} = A_m P_l^{|m|}(z) = A_m (1-z^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{dz^{|m|}} P_l(z)$$

$$P_l(z) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dz^l} (z^2 - 1)^l$$

ここで、 $P_l^{|m|}(z)$ をルジャンドルの陪関数とよぶ。

l を方位量子数というのが、習慣的に $l=0, 1, 2, 3, \dots$ に対応して、s、p、d、f、g、 \dots 状態ということが多い。

θ 、 ϕ 両成分をまとめた関数

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\phi)$$

を球面調和関数と呼び、規格化条件を含めた一般式は、

$$Y_l^m(\theta, \phi) = (-1)^{(m+|m|)/2} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) \exp(im\phi) \quad (60)$$

で与えられる。

低次の解を、具体的に書き下すと、

$$\begin{aligned} Y_0^0 &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\ Y_1^0 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi} \\ Y_2^0 &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2 \theta - 1) \\ Y_2^{\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi} \\ Y_2^{\pm 2} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi} \end{aligned} \quad (61)$$

となる。

$Y_l^m(\theta, \phi)$ は θ 、 ϕ 空間で規格直交系をなし、

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_l^{m*} Y_{l'}^{m'} \sin\theta d\theta d\phi = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (62)$$

を満たす。また、後に示すように軌道角運動量を与える関数となっている。なお、 θ 、 ϕ 成分の式にはエネルギー固有値は含まれず、エネルギー固有値に直接には関係しない。

(iii) r 成分

r 成分の解法は少し複雑である。(54) 式において、 $y(r) = rR(r)$ なる関数を導入し、変数 r を (13) 式で与えられるボーア半径 a_0 で規格化し、さらにパラメータ E を

$$\rho = \frac{Z}{a_0} r, \quad \eta = \frac{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2}{Z^2 m_e e^4} E \quad (63)$$

と置き換えると、(54) 式は、

$$\frac{d^2 y}{d\rho^2} + \left\{ \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \eta \right\} y = 0 \quad (64)$$

と簡単化される。 $r \rightarrow \infty$ で $y(r) \rightarrow 0$ となる境界条件を満足する解は $\eta = -1/n^2$ のとき得られる、すなわち、取りうるエネルギーは

$$E_n = -\frac{Z^2 m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2} \quad n = 1, 2, \dots \quad (65)$$

(ただし、 $n \geq l+1$)

で与えられる。このときの波動関数を、 $R_{nl}(r)$ とし、低次の波動関数を書き下すと、

$$R_{10}(\rho) = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} 2e^{-\rho}$$

$$R_{20}(\rho) = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{\rho}{2} \right) e^{-\frac{\rho}{2}}$$

$$R_{21}(\rho) = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \rho e^{-\frac{\rho}{2}}$$

$$R_{30}(r) = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{2}{3\sqrt{3}} \left\{ 1 - \frac{2}{3}\rho + \frac{2}{27}\rho^2 \right\} e^{-\frac{\rho}{3}}$$

$$R_{31}(\rho) = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{8}{27\sqrt{6}} \left\{ 1 - \frac{1}{6}\rho \right\} \rho e^{-\frac{\rho}{3}}$$

$$R_{32}(\rho) = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{4}{81\sqrt{30}} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{3}}$$

(66)

となる。なお、関数 $R_{nl}(r)$ は以下のように規格直交系を作る。

$$\int_0^\infty R_{nl}(r) \cdot R_{n'l'}(r) r^2 dr = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \quad (67)$$

以上をまとめると、水素様原子の波動関数は

$$\begin{aligned} \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) &= R_{nl}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \phi) \\ &= R_{nl}(r) \cdot P_l^m(\cos\theta) \cdot \exp(im\phi) \end{aligned} \quad (68)$$

ここで、

$n = 1, 2, 3, \dots$: 主量子数

$l = 0, 1, 2, 3, \dots$: 方位量子数

(s, p, d, f, ...) $l \leq n-1$

$m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$: 磁気量子数

エネルギーは

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2(4\pi\epsilon_0)^2 a_0 n^2} = -\frac{Z^2 m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2} \quad (69)$$

で与えられる。

○ 2 p、3 d 軌道の実関数表示

p 軌道 ($l = 1$) は $m = 0, \pm 1$ について 3 重に、d 軌道 ($l = 2$) は $m = 0, \pm 1, \pm 2$ について 5 重に縮退している。このような場合、波動関数の解は一義的に決まらず、それらの任意の 1 次結合も同じ固有値 (エネルギー) を持つ固有関数である。p、d 軌道については以下に示すような実関数表示を使うことが多い。特に、結晶中での電子状態を論ずるときに便利である。

$$\begin{aligned} p_x &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{211} + \psi_{21-1}) \\ &= \frac{1}{2} R_{21} \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta (e^{i\phi} + e^{-i\phi}) \\ &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{R_{21}}{r} r \sin\theta \cos\phi = f(r) x \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p_y &= \frac{i}{\sqrt{2}} (\psi_{211} - \psi_{21-1}) \\ &= f(r) r \sin\theta \cos\phi = f(r) y \end{aligned}$$

$$p_z = \psi_{210} = f(r) r \cos\theta = f(r) z$$

$$\begin{aligned} d_{z^2} = \psi_{320} &= \frac{R_{32}}{r^2} \sqrt{\frac{5}{16\pi}} r^2 (3\cos^2\theta - 1) \\ &= g(r) (3z^2 - r^2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 d_{x^2-y^2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{322} + \psi_{32-2}) \\
 &= g(r)r^2 \sin^2 \theta \cos 2\phi = g(r)(x^2 - y^2) \\
 d_{xy} &= \frac{i}{\sqrt{2}}(\psi_{322} - \psi_{32-2}) \\
 &= g(r)r^2 \sin^2 \theta \sin 2\phi = g(r)xy \\
 d_{yz} &= \frac{i}{\sqrt{2}}(\psi_{321} - \psi_{32-1}) \\
 &= g(r)r^2 \sin \theta \cos \theta \sin \phi = g(r)yz \\
 d_{zx} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{321} + \psi_{32-1}) \\
 &= g(r)r^2 \sin \theta \cos \theta \cos \phi = g(r)zx
 \end{aligned}
 \tag{70}$$

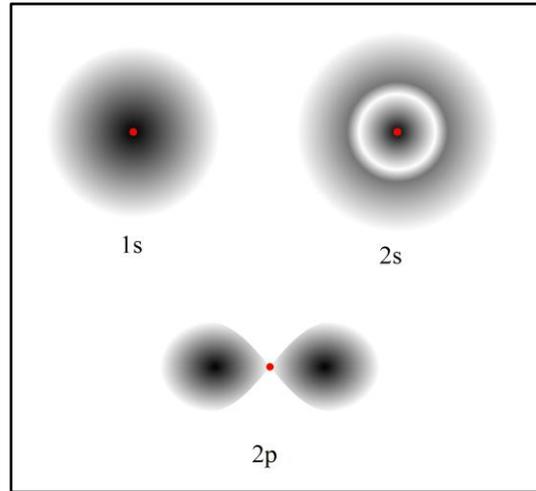


図 11 水素原子の基底状態 (1s) と第 1 励起状態 (2s、2p) の電子雲の概略図

2.3.3 物理的考察

前節では水素様原子の波動方程式の数学的解法をいささか形式的に述べたが、ここで得られた解の物理的意味を考察する。

(i) 基底状態

(69) 式より、最低エネルギー状態は $n = 1$ の場合 l についての条件式より、 $l = 0$ 、 $m = 0$ である。従って、波動関数には角度依存性はなく球対称である。動径関数は R_{10} であり電子密度は単純に指数関数的に減衰する。その様子を図 11 に示すが、要するに、中心にある正電荷が電子雲を引きつけた状態である。このときポテンシャルエネルギーは電子雲が中心に集まる、つまり収縮するほど減少 (負の値の絶対値が増加する) するが、先に述べたように電子を狭い領域に閉じこめようとする運動エネルギーが増加するので適当な大きさに収まる。図 12 に、1s 状態の電子雲の球殻素片 ($4\pi r^2 dr$) に対する密度、すなわち、 $4\pi r^2 R_{10}^2$ を示すが、最大密度を示す半径はボーア半径 a_0 に一致する。また、エネルギーもボーアモデルで得られる値と完全に一致する。ただし、球対称に分布する電子雲の形は太陽系モデルとはほど遠いものであり、また、後に示すが 1s 状態の軌道角運動量はボーアモデルが予想する \hbar ではなく、0 である。ただし、電子は自転しており、その角運動量 (スピン角運動量) は $\hbar/2$ であることが後に示された。

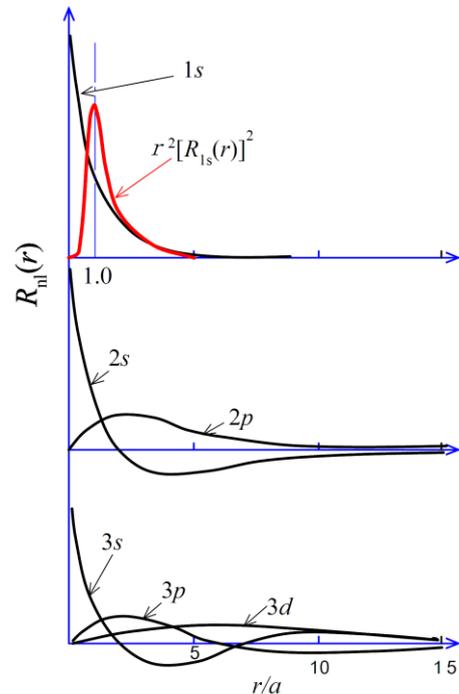


図 12 水素原子の動径波動関数 (黒線) と 1s 状態の動径密度 (赤線)

(ii) 励起状態 (2s、2p)

2 番目にエネルギーの高い状態 (第 1 励起状態) は $n = 2$ に属する、 $l = 0$ (2s) および、 $l = 1$ の場合であり、 $l = 1$ の状態は複素数表示だと、 $m = -1, 0, 1$ の 3 つの状態、実関数表示だと、 p_x 、 p_y 、 p_z の 3 つの状態が対応する。いずれにしても第 1 励起状態は 4 重に縮退している。この内、2s 状態は図 11 に示すように原子核位置に最大密度をもつ球対称分布をするが、動径方向に振動しており 1 個の節球面を持つ。2p 状態は電子密度が x 軸 (または y 軸、z 軸) 方向に伸びており、 $x = 0$ 面が節面 ($\Psi = 0$ の面) となっている。

いずれの場合も1枚の節面を持つのが特徴である。さらに、さらに $n=2$ に属する第2励起状態は図示しないが、2面の節面を持つ関数である。

○ 2次元振動膜との比較

シュレーディンガー波動方程式の解についての理解を深めるため、古典的な振動である2次元振動膜の振動モードと比較する。図13に古典的な波動として、周辺を固定した2次元円状膜である太鼓(ティンパニー)の振動モード(高調波)を示すが、球対称を円対称に節面を節線と読み替えれば類似する振動モードが見られ、節線数が増えるほど振動数(エネルギーに対応)が増加することが見て取れるであろう。

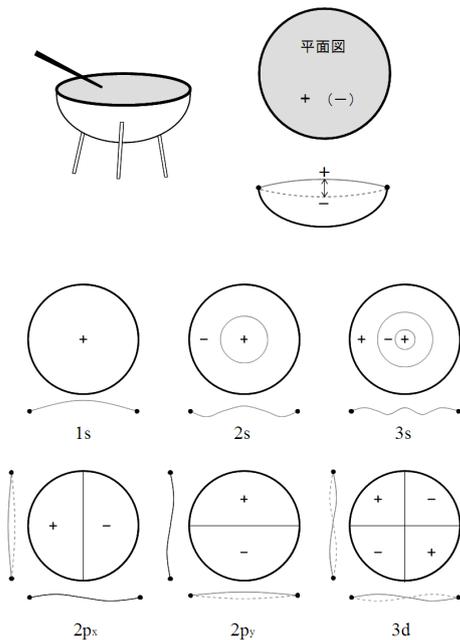


図13 ティンパニー(周辺を固定した2次元振動膜)の振動モード

§3 量子力学の方法 II 【物理量と演算子】

前章ではシュレーディンガー方程式を適当な境界条件で解くことにより与えられた系の取りうるエネルギーと対応する波動関数(電子密度分布)が求まることを述べたが、例えば金属中を伝搬する電子の速度(運動量)などはどのようにして求めればいいのか? ここでは、物理量と演算子の関係をのべる。

3.1 量子力学における運動量

波動方程式 (15は運動量演算子として

$$p_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, p_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, p_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \quad (71)$$

を定義することにより、

$$\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)\psi + V(x, y, z)\psi = E\psi \quad (72)$$

とかける。いいかえれば、演算子

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(x, y, z) \end{aligned} \quad (73)$$

を定義することにより、シュレーディンガー方程式は

$$\mathcal{H}\psi = E\psi \quad (74)$$

と書ける。

\mathcal{H} は古典力学の[運動エネルギー]+[ポテンシャルエネルギー]の型をしていることに注意すると、エネルギーを表す演算子とみなせる。 \mathcal{H} をハミルトニアン(Hamiltonian)と呼ぶ。同時に、 $(\hbar/i)(\partial/\partial x)$ はx方向への運動量を表す演算子とみなせることがわかる。

従って、シュレーディンガー方程式を解くということは、問題とする系のハミルトニアンを立て、境界条件を設定し、その固有値(エネルギー)、固有関数を求めることといえる。

数学の復習[固有方程式と固有値]

一般に、演算子 \mathcal{A} (微分記号など)を関数 $f(\mathbf{r})$ に作用させると、 $\mathcal{A}f(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r})$ のように異なった関数に変換される。しかし、特別な場合、 $\mathcal{A}f(\mathbf{r}) = af(\mathbf{r})$ [a は定数]となることがある。この関係式を固有方程式といい、 $f(\mathbf{r})$ を固有関数、 a を固有値と呼ぶ。

もうすこし一般的にいうと、量子力学においては、問題とする物理量に対する演算子を定義し、それを波動関数 ψ に作用させることにより、 ψ で表せる状態にある電子の物理量(エネルギー、運動量など)を求めることが出来る。このとき、固有方程式が成り立つ時のみ、その状態に対応する物理量(固有値)は正確に定まる。すなわち、何度観測してもいつも同じ値が得られる。それに反し、固有方程式が成り立たない場合はその物理量は正確には定まらない。すなわち、その量を観測する毎に異なった値が得られる。ただし、その平均値は、

$$\langle a \rangle = \frac{\iiint \psi^* \mathcal{A} \psi \, dx dy dz}{\iiint \psi^* \psi \, dx dy dz} \quad (75)$$

で与えられる。ここで、 ψ が規格化された関数であれば当然 分母=1 である。

3.2 自由電子の運動量

周期的境界条件の下で求めた 1 次元自由電子の波動関数 (31 は古典力学での波動関数の類推から x 方向に進行する波であることが予想されるが、ここでは量子力学の理論に従い、その運動量を調べてみよう。

そのため、波動関数 $A \exp(ikx)$ に運動量演算子を働かせると、

$$\begin{aligned} p_x \psi_k(x) &= \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} A \exp(ikx) \\ &= \hbar k A \exp(ikx) = \hbar k \psi_k(x) \end{aligned} \quad (76)$$

となり、運動量固有値 $p_x = \hbar k$ を持つ状態を表すことがわかる。 k は波数 $= 2\pi/\lambda$ に相当するので、 $p_x = \hbar k / 2\pi = \hbar / \lambda$ となり、ド・ブロイの関係式が成り立つ。このとき、電子密度分布は、 $\rho(x) = \psi^*(x)\psi(x) = A^2 e^{-ikx} e^{ikx} = A^2$ (一定) となり、空間中に一様に分布する。すなわち、電子の位置は定まらない。いいかえれば、運動量は正確に定まるので不確定性が無く、 $\Delta p = 0$ とみなせ、位置は定まらないので、 $\Delta x = \infty$ とみなせる、従って、ハイゼンベルグの不確定性関係 $\Delta p \cdot \Delta x \geq \hbar$ と矛盾しない。

以上は 1 次元自由電子の場合だが、3 次元についても同様である。3 次元運動量に対し、ベクトル演算子

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{p}} &= p_x \hat{\mathbf{x}} + p_y \hat{\mathbf{y}} + p_z \hat{\mathbf{z}} \\ &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \hat{\mathbf{x}} + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \hat{\mathbf{y}} + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \hat{\mathbf{z}} \end{aligned} \quad (77)$$

を定義し、(38) 式で与えられる、進行波型の自由電子の波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ に作用させると、

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{p}} \psi(\mathbf{r}) &= \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x} \hat{\mathbf{x}} + \frac{\partial}{\partial y} \hat{\mathbf{y}} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{\mathbf{z}} \right) A e^{ik_x x} e^{ik_y y} e^{ik_z z} \\ &= \hbar (k_x \hat{\mathbf{x}} + k_y \hat{\mathbf{y}} + k_z \hat{\mathbf{z}}) A e^{ik_x x} e^{ik_y y} e^{ik_z z} \\ &= \hbar \mathbf{k} \psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (78)$$

となり、 $\psi(\mathbf{r})$ は運動量の固有状態であり、固有値は $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ であることがわかる。従って、

(38) 式は、運動量 $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ で進行する波を表す。

一方、箱の中の電子 (28) の型の波動関数について見ると、

$$p_x \sin(kx) = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \sin(kx) = \frac{\hbar}{i} k \cdot \cos(kx) \quad (79)$$

となり、固有状態でないことが分かる。この時、運動量の平均値は 0 となる。

演習問題 1 1 次元箱の中の電子について ① 運動量の平均値、および ② 位置の平均値を求めよ。なお、位置の演算子は x である。

○ 電子の粒子像

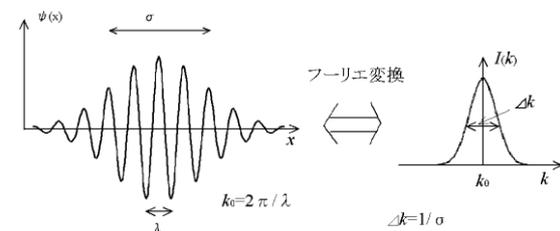


図 14 波束の広がり と フーリエ成分の関係。左図は、右図のように、波数 k_0 を中心にガウス分布で与えられるフーリエ成分を持つコサイン波を合成した波束を表す。すなわち、

$$\varphi(x) = \sum_k \exp\{- (k - k_0)^2 / 2(\Delta k)^2\} \cos(kx)$$

で与えられる。波束の広がり σ と、分布関数の巾 Δk は反比例の関係にある。これは、古典的な波についての図であるが量子力学の波動関数についても同じような関係がある。

空間中を運動量 p で運動する電子の粒子像を表すには、波数 $k_0 = p/\hbar$ を中心に、波束を作ればよい。実空間で σ の範囲で分布する波束を合成するには、 k_0 を中心に $\Delta k = 1/\sigma$ の範囲の波を合成すればよい。この場合、位置も運動量も正確には決められないが、位置の不確定さは $\Delta x = \sigma$ 、運動量の不確定さは $\Delta p = \hbar \Delta k = \hbar / \sigma$ であり、従って、 $\Delta p \cdot \Delta x = \hbar$ と不確定性関係の範囲で決定できることが分かる。つまり、Schrödinger 波動方程式から出発して求めた電子の振る舞いはハイゼンベルグが粒子の位置観測に関する思考実験より導いた、位置と運動量に関する不確定性関係を満たしていることがわかる。

3.2 量子力学における角運動量

3.2.1 軌道角運動量の演算子

角運動量の演算子は、古典力学における角運動量の定義 $\mathbf{L} = \mathbf{p} \times \mathbf{r}$ において、運動量 \mathbf{p} を (75) 式で与えられる演算子に置き換えることにより、

$$\hat{\mathbf{L}} = \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}} =$$

$$\begin{aligned} & (y\hat{p}_z - z\hat{p}_y)\mathbf{x} + (z\hat{p}_x - x\hat{p}_z)\mathbf{y} + (x\hat{p}_y - y\hat{p}_x)\hat{\mathbf{z}} \\ & = \hbar(l_x\mathbf{x} + l_y\mathbf{y} + l_z\hat{\mathbf{z}}) \end{aligned} \quad (80)$$

で与えられる。ここで、角運動量の演算子を無次元量とするため両辺に \hbar をかけておく。以下では、 \hbar を省略した無次元量を角運動量と呼ぶが、実際の角運動量の大きさはこれに \hbar を掛けたものであることに注意しておこう。

導出は省略するが (参 1 4 章)、極座標系 (r, θ, ϕ) に変換すると、

$$l_x = \frac{1}{i} \left(-\sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \cdot \cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \quad (81a)$$

$$l_y = \frac{1}{i} \left(\cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \cdot \sin\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \quad (81b)$$

$$l_z = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial\phi} \quad (81c)$$

となり、特に z 方向成分は容易に計算できる。

3.2.2 水素様原子の軌道角運動量

(i) z 方向成分

(68) 式で与えられる水素様原子の波動関数について、角運動量演算子を作用させてみよう。

まず、 z 方向成分を調べると、

$$\begin{aligned} l_z \psi_{nlm}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial\phi} \left[R_{nl}(r) A_{lm} P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi} \right] \\ &= m \left[R_{nl}(r) A_{lm} P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi} \right] \\ &= m \psi_{nlm}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (82)$$

が成り立ち、 $\psi_{nlm}(\mathbf{r})$ は l_z の固有状態であることが分かる。すなわち、いつ観測しても固有値が得られる。

次に、 x 成分を調べると、

$$l_x \psi_{nlm}(\mathbf{r}) \neq C \psi_{nlm}(\mathbf{r}) \quad (83)$$

(C : 定数) であり、 $\psi_{nlm}(\mathbf{r})$ は l_x の固有関数

でなく、角運動量の x 成分は定まらない。そこで、 x 成分の平均値を調べることにする。なお、上の計算でわかるように、角運動量演算子には動径方向 r の微分を含まないので、動径関数 $R_{nlm}(r)$ は定数と見なせるので、以後波動関数としては (60) 式で与えられる球面調和関数のみを考えることにする。

(ii) x 、 y 成分 (昇降演算子による角運動量成分の計算)

x 、 y 方向成分の計算は少し面倒なので、

$$l_+ = l_x + il_y, \quad l_- = l_x - il_y \quad (84)$$

なる演算子を定義する。そうすると (証明は省略するが)、球面調和関数の性質により、

$$l_+ Y_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{(l-m)(l+m+1)} Y_l^{m+1}(\theta, \phi) \quad (85a)$$

$$l_- Y_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{(l+m)(l-m+1)} Y_l^{m-1}(\theta, \phi) \quad (85b)$$

$$l_z Y_l^m(\theta, \phi) = m Y_l^m(\theta, \phi) \quad (85c)$$

$$-l \leq m \leq l$$

が一般的に成立する。このように、演算子 l_+ (l_-) は m が 1 つ大きい (小さい) 状態に変換する演算子であり、昇降演算子と呼ばれる。この関係式を使い、 l_x, l_y の平均値を計算する。

$Y_l^m(\theta, \phi)$ に l_x を作用させると、

$$\begin{aligned} l_x Y_l^m &= \frac{1}{2} (l_+ + l_-) Y_l^m \\ &= \frac{1}{2} \left[\sqrt{(l-m)(l+m+1)} Y_l^{m+1} \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{(l+m)(l-m-1)} Y_l^{m-1} \right] \end{aligned} \quad (86)$$

となり、 $m \pm 1$ の状態の和で表せる。従って、状態 ψ_{nlm} に対する l_x の平均値は (75) 式を適用し、

$$\langle l_x \rangle = \iint Y_l^{m*} l_x Y_l^m \sin\theta d\theta d\phi \quad (87)$$

を計算すればよい。球面調和関数の積分定理、

(62) 式を使えば容易に $\langle l_x \rangle = 0$ となることがわかる。同様に、 $\langle l_y \rangle = 0$ も成り立つ。

iii) 角運動量の大きさ (絶対値の 2 乗)

上に示したように、量子力学における角運動量の z 成分は常に一定であるが、 x 、 y 成分は不定であり、平均値は 0 となる。従って、コマの回転運動のような古典的な角運動量ベクトルと異なり z 成分が最大値 l (コマの場合は 垂直に立っているとき) を取る場合も x 、 y 成分は完全には

0 でなく揺らいでいる。これは角運動量に関する不確定性原理による。従って、角運動量の絶対値（ベクトルの長さ）は l より大きいことが予測される。これを調べるため、各成分の 2 乗の和を昇降演算子法により計算する。

$$l^2 = l_x^2 + l_y^2 + l_z^2 = \frac{1}{2}(l_+ l_- + l_- l_+) + l_z^2 \quad (88)$$

より、

$$l^2 Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (89)$$

となり $Y_l^m(\theta, \phi)$ は演算子 l^2 の固有状態であり、固有値は $l(l+1)$ となる。いいかえれば、角運動量の絶対値（ベクトルの長さ）は $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ と考えてよい。

以上をまとめると、水素様原子の軌道(68)は絶対値 $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ 、 z 方向成分 $m\hbar$ が決まった値を持つ角運動量の固有状態であり、 x 、 y 成分は不定でその平均値は 0 である。この様子を図 15 のような模式図で表すことがある。これを角運動量のベクトルモデルと呼ぶ。量子力学や磁性物理学の参考書では角運動量やそれに伴う磁気モーメントを演算子としてではなく、ベクトルとして取り扱うことが多いが、これは古典的なベクトルではなく上記のような性質を備えたベクトルであることに注意してほしい。

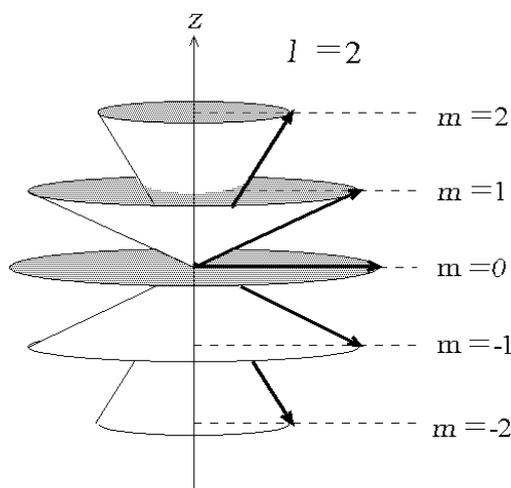


図 15 角運動量のベクトルモデル。矢印は角運動量ベクトルを表すがその位置は円錐面のどこにあるか分からない。古典論の場合は角周波数でラーモアの歳差運動をする。

3.2.3 一般的な角運動量とスピン角運動量

軌道角運動量の場合、 l は正整数であり、磁気量子数 m は $+1$ から -1 まで $2l+1$ の状態を取りうる。いいかえれば、磁気量子数 m は正負対称でかつ $\Delta m=1$ の間隔でなければならない。このような条件は l が整数の時だけでなく、半整数 $1/2, 3/2, 5/2 \dots$ についても可能であり、関係式 (85a) を満足する状態が考えられる。しかし、半整数の固有値を持つ波動関数は存在せず、微分演算子である角運動量演算子の定義 (81a) 式は使えない。古典力学において角運動量は軌道回転運動の場合だけでなく剛体の回転の場合にも定義できたように、量子力学でも電子の自転に伴う角運動量を表すためにはより一般的な状態関数と角運動量の定義が必要である。

ここで、角運動量の演算子と状態関数間の関係式 (85a) 式に注目する。ここでは、微分演算子と波動関数の角度部分の間の関係式になっているが、角運動量やその成分を計算するとき、波動関数の空間的な分布を知る必要はなく、その状態を表す量子数 l と m がわかれば十分であり、あえて微分や積分計算を実行する必要はなく、関係式 (85a) 式をつかえば角運動量の固有値や平均値は計算出来る。そこで、状態を表す関数は $Y_l^m(\theta, \phi)$ の代わりに、より一般的な角運動状態を表す状態関数 χ_j^m を考え、関係式(85)を角運動量演算子と回転状態の定義式と考える。すなわち、方位量子数 l の代わりに半整数も含むより一般的な角運動量の量子数 j 、その z (磁場方向) 成分の量子数 m を持つ状態関数 χ_{jm} を定義すればよい。すこし抽象的になったが、 j が正整数すなわち軌道角運動量の場合は $\chi_j^m = Y_j^m(\theta, \phi)$ と球面調和関数に対応し、半整数であるスピン角運動量については空間座標の波動関数で表すことは出来ない。

このような表示を使い、(85) 式に対応する関係式、

$$j_+ \chi_j^m = \sqrt{(j-m)(j+m+1)} \chi_j^{m+1} \quad (90a)$$

$$j_- \chi_j^m = \sqrt{(j+m)(j-m+1)} \chi_j^{m-1} \quad (90b)$$

$$l_z \chi_j^m = m \chi_j^m \quad (90c)$$

$$-l \leq m \leq l$$

を一般的な角運動量の定義式と見なすことが出来る。ここで、状態 χ_j^m は全角運動量が

$\sqrt{j(j+1)}\hbar$ 、その z 成分が $m\hbar$ の回転状態を表す。そして、これらの関係式を満たす演算子

を角運動量演算子の定義とする。このとき、 l の場合と同様に、

$$j_x = \frac{1}{2}(j_+ + j_-), \quad j_y = \frac{1}{2i}(j_+ - j_-)$$

$$j^2 = j_x^2 + j_y^2 + j_z^2 = \frac{1}{2}(j_+ j_- + j_- j_+) + j_z^2 \quad (91)$$

の関係式が成り立ち、従って、(89)式に対応して、

$$j^2 \chi_j^m = j(j+1) \chi_j^m \quad (92)$$

が成り立ち、 χ_j^m が j_z の固有状態であると同時に、全角運動量 j^2 の固有状態でもあることがわかる。

また、 $j_+ \chi_j^j = 0, j_- \chi_j^{-j} = 0$ であり、 m の取り得る範囲は、 $m = -j, -j+1, \dots, j-1, j$ の $2j+1$ 個に限られる。

○ 電子のスピン角運動量

電子はそれ自身自転をしており角運動量を持っている。この場合、回転方向の異なる2つの状態しか取り得ず、 $j = 1/2$ の場合に相当し、習慣的に j の代わりに s で表わす。スピン状態関数は習慣的に、

$$\alpha = \chi_{1/2}^{1/2} : + \text{ (または Up) スピン状態}$$

$$\beta = \chi_{1/2}^{-1/2} : - \text{ (または Down) スピン状態}$$

と定義される。これに關係式(90a)を適用すると、

$$s_z \alpha = \frac{1}{2} \alpha, \quad s_z \beta = -\frac{1}{2} \beta$$

$$s^2 \alpha = \frac{3}{4} \alpha, \quad s^2 \beta = \frac{3}{4} \beta$$

$$s_+ \alpha = 0, \quad s_+ \beta = \alpha, \quad s_- \alpha = \beta, \quad s_- \beta = 0$$

となり、電子スピン角運動量は、絶対値 $\frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$ 、z 方向成分 $\pm \frac{1}{2} \hbar$ をもつ。従って、ベクトルモデルでは図 16 で表せる。なお、+スピン状態を \uparrow 、-スピン状態を \downarrow と表すこともある。

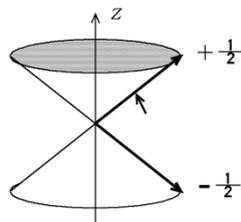


図 16 スピン角運動量のベクトルモデル

○ その他の角運動量

習慣的に1個の電子の軌道角運動量は l 、スピン角運動量は s 、軌道角運動量とスピン角運動量の和(全角運動量 後述)を j 、複数電子の合成角運動量はそれぞれ大文字で L, S, J 、原子核のスピン角運動量を I で表す。ただし、これらは無次元量であり、角運動量の大きさはこれらに \hbar を掛けたものである。

§ 4 近似解 (摂動法と変分法)

量子力学の出発点は与えられたポテンシャル $V(\mathbf{r})$ についてシュレーディンガー方程式を解き、固有値(エネルギー)と波動関数を求めること、いい換えれば、問題とする系のハミルトニアンを立て、境界条件を設定し、その固有値と固有関数を求めることであった。

しかし、シュレーディンガー方程式が解析的に解けるのは、第2章で取り上げた、 $V(\mathbf{r})=0$ (自由電子)、 $V=kx^2$ (調和振動子)、 $V(\mathbf{r})=-Ze^2/r$ (水素様原子) という、きわめて限られた場合のみであり、一般には数値的に解くか、何らかの近似法によらねばならない。ここでは、代表的な近似法である、摂動法と変分法について説明する。

4.1 固有関数の完全直交性 (数学的準備)

はじめに、これらの近似法を説明するに当たって重要な数学的基礎として、任意の関数が規格直交系をなす関数により級数展開出来ることを証明は省略して述べておく。簡単のため $a \leq x \leq b$ 内で定義される変数を x とする1次元系を考える。いま、 $f_0(x), f_1(x), f_2(x), \dots$ を規格直交関数の組をとする。すなわち、

$$\int_a^b f_i^*(x) f_j(x) dx = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{for } i=j \\ 0 & \text{for } i \neq j \end{cases} \quad (93)$$

が成り立つとき、任意の関数 $F(x)$ は、

$$F(x) = \sum_n a_n f_n(x) \quad (94)$$

と展開でき、展開係数は

$$a_n = \int_a^b f_n^*(x) F(x) dx \quad (95)$$

で与えられる。

具体的な例として、 $-l \leq x \leq l$ で定義された(この範囲外では周期 $2L$ の周期関数とする)任意の関数 $F(x)$ は

$$F(x) = \sum_n a_n \sin \frac{n\pi}{l} x + \frac{1}{2} b_0 + \sum_n b_n \cos \frac{n\pi}{l} x \quad (96)$$

で与えられ、フーリエ級数としていられている。

複素関数に拡張すると、

$$F(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} c_n \exp(in\pi x/l) \quad (97a)$$

$$c_n = \frac{1}{2l} \int_{-l}^l F(\xi) \exp(in\pi \xi/l) d\xi \quad (97b)$$

で与えられる。このとき、 l を十分大きく（無限大まで）取っておけば周期関数でなくとも任意の1次元関数に適応可能である。ここで、 $l = L/2$ とおくと、関数 $c_n \exp(2\pi i n x/L)$ は 2.1.2 節で求めた周期的境界条件での自由電子の波動関数

$A_n \exp(ik_n x)$ に他ならない。この関係式は3次元にも容易に拡張可能で、任意の3次元複素関数 $F(x, y, z)$ は3次元進行波波動関数 (38)式によって、

$$F(x, y, z) = F(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \quad (98)$$

と展開可能である。

実は、証明は略すが、「シュレーディンガー波動方程式の固有解の集合は完全規格直交系をなす」ことが知られている。従って、「任意の関数（特異点などを含まない自然関数）はシュレーディンガー方程式の固有解で展開出来る」という重要な定理を得る。

この定理に従って、極座標系で表された任意の関数は、水素原子の波動関数の組を用いて、

$$F(r, \theta, \phi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l c_{nlm} R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (99)$$

と展開可能である。以下のシュレーディンガー方程式の近似解法を展開するとき常にこの定理を念頭に置いておく必要がある。

4.2 摂動法

摂動法は古典力学では、惑星の運動に対する他の惑星からの引力による完全楕円軌道からのずれを計算する方法で、正確に解ける系の運動に対し、微小な力（ポテンシャルエネルギー）が働いたときの影響を見積もる方法である。量子力学においては、容易に解ける系の解を求めておき、これに微小なポテンシャルが働いたとき、元の解からどれほど変化するかを見積もる方法である。ここでは、これからの議論に必要な、必要最小限の公式を述べておく。式の導出法など詳しいことは量子力学のテキスト（参1 7章）に委ねることにする。

4.2.1 基底状態に縮退がない場合

今、正確に解けるハミルトニアンを \mathcal{H}_0 とし、その解を ψ_n^0 、固有エネルギーを E_n^0 とする。すなわち、

$$\mathcal{H}_0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 \quad (100)$$

上に述べた定理より、 ψ_n^0 は完全直交系をなし、任意の関数 $\Psi(r)$ は ψ_n^0 の1次結合で表せる。すなわち、

$$\Psi(r) = \sum_{n=0} a_n \psi_n^0(r), \quad \int \psi_n^{0*} \psi_n^0 dr = \delta_{n'n} \quad (101)$$

外乱によるポテンシャルを $\lambda V'$ (λ は微小なパラメータ) とすると、全ハミルトニアンは $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$ と書ける。ここで、 $\mathcal{H}' = \lambda V'$ を摂動ハミルトニアンとよぶ。

例えば、水素原子に弱い電場ポテンシャル $e\mathcal{E}z$ が働いた場合、

$$\mathcal{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad \mathcal{H}' = e\mathcal{E}z \quad (102)$$

と書ける。

今、 n 番目の準位には縮退がなく、摂動がない場合のエネルギー準位を E_n^0 、波動関数 ψ_n^0 とする。摂動が働くと n 番目のエネルギー準位 E_n^0 、波動関数 ψ_n^0 は以下のように変化する。

$$E_n = E_n^0 + \mathcal{H}'_{nn} - \sum_{m \neq n} \frac{|\mathcal{H}'_{mn}|^2}{E_m^0 - E_n^0} + \dots \quad (103)$$

$$\mathcal{H}'_{mn} = \int \psi_m^{0*}(r) \mathcal{H}'(r) \psi_n^0(r) dr \quad (104)$$

$$\psi_n(r) = \psi_n^0 - \sum_{m \neq n} \frac{\mathcal{H}'_{mn}}{E_m^0 - E_n^0} \psi_m^0 + \dots \quad (105)$$

ここで、(103)式の右辺第2項を1次摂動エネルギーとよび、元の状態（波動関数 ψ_n^0 ）に対する \mathcal{H}' の平均値とみなせる。(105)式の右辺第2項は摂動による波動関数の変形を表し、 n 以外の状態（波動関数）が混ざることによって生じる。また、(103)式の右辺第3項は2次摂動エネルギー (E_n^2 とする) とよび、変形した波動関数に対する \mathcal{H}' の補正值とみなせる。

なお (104) 式で定義される \mathcal{H}'_{mn} に代わって

$$\int \psi_m^0(r) \mathcal{H}'(r) \psi_n^0(r) dr = \langle m | \mathcal{H}' | n \rangle \quad (106)$$

と表すこともある。ここで、 $\langle m | \mathcal{H}' | n \rangle$ をブラケット表示とよび、数学的にはエルミット行列の性質を持ち、角運動量などのより一般的な量子論の展開につかわれるが、ここでは積分表示を簡略化する表示法として使用する。

○ 例 水素原子のシュタルク効果

摂動理論の応用の一例として、水素原子に電場をかけたときに生じる分極（シュタルク効果）の大きさを見積もる。

基底状態（1 s）にある水素原子に z 方向に電場 E をかけると、電子に働く力は $-eE$ 従って電場ポテンシャルは eEz となる。極座標では $z = r \cos \theta$ なので、摂動のハミルトニアンは (102) 式に示したように

$\mathcal{H}' = eEz = eEr \cos \theta$ と書ける。1 s 波動関数は

$$\psi_{1s} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

従って 1 次摂動エネルギーは

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_{1s,1s} &= \langle 1s | eEr \cos \theta | 1s \rangle \\ &= \frac{eE}{\pi a_0^3} \int_0^\infty e^{-2r/a_0} r^3 dr \int_0^\pi \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \end{aligned} \quad (107)$$

θ についての積分は 0 となるので、1 次摂動エネルギーは 0 となる。

次に、2 次摂動エネルギーおよび波動関数の変形を計算するために

$$\begin{aligned} \langle 1s | \mathcal{H}' | nlm \rangle &= eE \langle 1s | r \cos \theta | nlm \rangle \\ &= \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} eE \int_0^\infty R_{nl}(r) e^{-r/a_0} r^3 dr \\ &\quad \times \int_0^\pi Y_l^{m*}(\theta, \phi) \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \end{aligned} \quad (108)$$

を求める。 $\cos \theta$ を球面調和関数で表すと、(61)

$$\text{式より、} \cos \theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0(\theta, \phi) \quad \text{と書け、}$$

球面調和関数の直交性 (62)

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_l^{m*} Y_{l'}^{m'} \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

より、(108) 式は、 $l=1, m=0$ 以外の項は全て 0 になる。すなわち、値を持つ項は (70) 式

より、 $\psi_{n10} \equiv |n10\rangle$ すなわち p_z 波動関数のみであり、(108) 式は、

$$\langle n10 | \mathcal{H}' | 1s \rangle = \sqrt{\frac{4}{3a_0^3}} eE \int_0^\infty R_{n0}(r) e^{-r/a_0} r^3 dr \quad (109)$$

を計算すればよい。これを、(104) 式に代入することにより 2 次摂動エネルギーが求まる。具体的な計算は少々面倒だが結果は 2 次摂動エネルギーとして、

$$E_{1s}^2 = -\frac{9}{4} (4\pi\epsilon_0) a_0^3 E^2 \quad (110)$$

を得る。

一方、巨視的には分極率 α の物質に電場 E をかけたときのエネルギー変化は

$$\Delta E = -\frac{1}{2} \alpha E^2 \quad (111)$$

と書けるので、水素原子の分極率は

$$\alpha = \frac{9}{2} (4\pi\epsilon_0) a_0^3 \quad (112)$$

で与えられる。

波動関数の変形も (109) 式を (104) 式に代入することにより得られるが、定性的には図 17 に示すように 1 s 波動関数に $-p_z$ 関数を足し合わせることで偏極した状態が得られるとして説明できる。

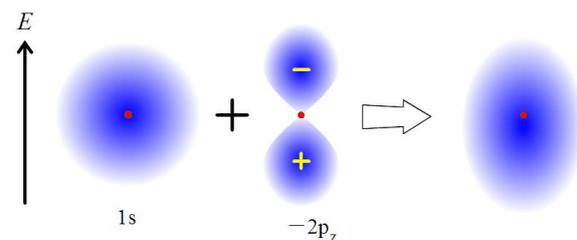


図 17 水素原子に電場をかけたときの波動関数の変形

4.2.2 基底状態が縮退している場合

無摂動系の基底状態が縮退している場合、その波動関数の任意の一次結合も同じエネルギーをもつ固有関数となり解は一義的には決まらない。すなわち、

$\mathcal{H}_0 \psi_1^0 = E_0 \psi_1^0, \mathcal{H}_0 \psi_2^0 = E_0 \psi_2^0, \mathcal{H}_0 \psi_3^0 = E_0 \psi_3^0, \dots$ が成り立つとき、その任意の 1 次結合、

$$\Psi = \sum_i \alpha_i \psi_i^0 \quad (113)$$

は

$$\mathcal{H}_0\Psi = E_0\Psi \quad (114)$$

を満たす。ここに、摂動項 \mathcal{H}' を導入すると、縮退が解け（エネルギー準位が分裂し）、各々の固有エネルギーに属す波動関数が一義的に決まる（縮退が一部残留することもある）。すなわち、各々の固有値を与える α_i の組が求まる。

導出法は専門書に任せるとして、分裂したエネルギーは以下の行列式を解くことによって求められる。

$$\begin{vmatrix} \mathcal{H}'_{11} - E & \mathcal{H}'_{12} & \cdots & \mathcal{H}'_{1N} \\ \mathcal{H}'_{21} & \mathcal{H}'_{22} - E & \cdots & \mathcal{H}'_{2N} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \mathcal{H}'_{N1} & \mathcal{H}'_{N2} & \cdots & \mathcal{H}'_{NN} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (115)$$

固有値が求まれば波動関数も求まる。その方法は省略するが、線形代数における固有値と固有ベクトルを求める方法と同じである。（基底ベクトルが固有関数に相当する）

○ 例 軸対称結晶場内での p 波動関数

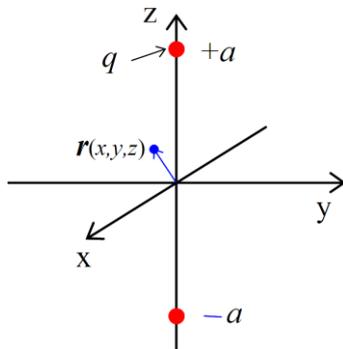


図 18 軸対称結晶場

水素様原子の p 状態 ($l=1$) は 3 重に縮退している。従って、その波動関数は、(68)式で $l=1, m=-1, 0, +1$ と置いたもの、あるいは、(70)式で与えられる実数表示の p_x, p_y, p_z 関数のどちらを採用してもよい。いま、前者を採用し、原子の上下、 z 軸方向、 $+a, -a$ 離れた位置に電荷 q を置き他場合の摂動効果を調べる。これは原子（又はイオン）が固体中で軸対称結晶場中に置かれた場合に相当する。この場合、原子の近く $\mathbf{r}(x, y, z)$ $|\mathbf{r}| \ll a$ の位置（図 18 参照）での電場ポテンシャルすなわち摂動ポテンシャルは簡単な計算より、

$$V(x, y, z) = A(3z^2 - r^2) \quad (116a)$$

極座標では

$$V = Ar^2(3\cos^2\theta - 1) \quad (116b)$$

で表せる（厳密には原点でのポテンシャルが 0 となるよう負の電荷を軸対称に配置した場合に相当する）。 A は電荷 q および距離 a で決まる定数であり、 $q > 0$ であれば、電子の感じるポテンシャルは $A < 0$ となる。

3 つの波動関数は、

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \Psi_{n10} = R_{n1}(r)Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}R_{n1}(r)\cos\theta \\ \psi_2 &= \Psi_{n11} = R_{n1}(r)Y_1^1 = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}R_{n1}(r)\sin\theta e^{i\phi} \\ \psi_3 &= \Psi_{n1-1} = R_{n1}(r)Y_1^{-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}R_{n1}(r)\sin\theta e^{-i\phi} \end{aligned} \quad (117)$$

であり、(115) 式の行列要素 \mathcal{H}'_{ij} は、

$$\mathcal{H}'_{11} = \frac{3}{4\pi}A \int_0^\infty R_{n1}(r)r^4 dr \times \int_0^\pi \cos^2\theta(3\cos^2\theta - 1)\sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \quad (118)$$

ここで、

$\int_0^\infty R_{n1}(r)r^4 dr = B (> 0)$ とし、 $\cos\theta = t$ とおくと、

$$\mathcal{H}'_{11} = \frac{3}{2}AB \int_{-1}^1 (3t^4 - t^2) dt = \frac{4}{5}AB \quad (119)$$

$$\mathcal{H}'_{22} = \mathcal{H}'_{33} = -\frac{2}{5}AB$$

が得られる。従って行列式は

$$\begin{vmatrix} \frac{4}{5}AB - E & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{2}{5}AB - E & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{2}{5}AB - E \end{vmatrix} = 0 \quad (120)$$

となり。解（摂動エネルギー） $E = (4/5)AB$ および、 $E = -(2/5)AB$ （2 重根）が得られる。以上の結果は物理的には以下のように理解できる。

図 18 に示したような軸対称結晶場中に p 軌道を持つ原子を置いた場合、電子密度は図 19 に示すような分布を示すが、 $l=1, m=0$ の軌道、

すなわち p_z 軌道は正電荷の方向にのびた分布をしており正電荷 q により静電エネルギーが低下する ($A < 0$ であることに注意。それに対し、 $l=1, m=\pm 1$ 軌道、あるいは p_x, p_y 軌道は x - y 面内に高い密度を持ち静電エネルギーは相対的に高くなる。

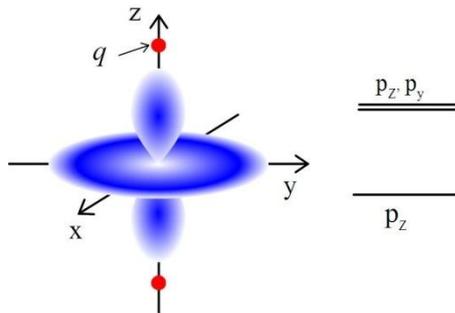


図 19 軸対称結晶場中での p 波動関数

4.3 変分法

シュレーディンガー方程式の近似解を得るもう一つの重要な手段である変分法は、すでに述べた「シュレーディンガー波動方程式の固有解の集合は完全規格直交系をなす」従って、「任意の関数 (特異点などを含まない自然関数) はシュレーディンガー方程式の固有解で展開出来る」という定理に基づく。

今、仮に何らかの方法により正しい固有解の組 (仮想完全直交系) が得られたとする。当然基底状態 ψ_0 も含まれそのときのエネルギーは最低値

E_0 をとる。実際には正しい解は解析的には求まらないので、物理的洞察により正しい解に近いと思われる試行関数を作りそのエネルギーの平均値、

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\iiint \psi^* \mathcal{H} \psi \, dx dy dz}{\iiint \psi^* \psi \, dx dy dz} \quad (121)$$

を計算する。得られた値 $\langle E \rangle$ は当然 $\langle E \rangle > E_0$ のはずである。なぜなら、どのような関数を取ろうと、仮想完全直交系で展開すれば、必ず ψ_0 以外のよりエネルギーの高い状態関数を含むからである。いいかえれば、より小さな $\langle E \rangle$ を与える試行関数ほど正しい基底状態に近いといえる。通常、試行関数にパラメータを埋め込んでおき、 $\langle E \rangle$ が極値を取るパラメータを求める。

○ 例 1：水素原子のシュタルク効果

ここで再び水素原子に電場をかけたときの分極効果を変分法で計算する。すでに述べたように、ハミルトニアンは $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + e\mathcal{E}z$ (\mathcal{H}_0 は水素原子のハミルトニアン) である。試行関数は図 17 で表せるような電子雲の重心が z 方向に偏った関数であることが予想され、

$$\psi = \psi_{1s} (1 + \gamma z), \quad \psi_{1s} = Ae^{-r/a_0} \quad (122)$$

を採用する。これを、(121) 式に代入し計算すると、

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \varepsilon_{1s} + 4\pi\varepsilon_0 \frac{2e\mathcal{E}a_0^2\gamma + \gamma^2\hbar^2/2m}{1 + a_0^2\gamma^2} \quad (123)$$

となり、 $d\langle \varepsilon \rangle / d\gamma = 0$ より極値を与える γ を求めると、

$$\gamma \approx -\frac{2ea_0^2m}{\hbar^2} \mathcal{E} \quad (124)$$

が得られる。定数 A は規格化条件により定めればよい。得られた γ 値を (123) 式に代入すると、

$$\langle \varepsilon \rangle = \varepsilon_{1s} - \frac{2e^2a_0^4m}{\hbar^2} \mathcal{E}^2 = \varepsilon_{1a} - 8\pi\varepsilon_0a_0^3\mathcal{E}^2$$

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2} \quad (125)$$

が得られる。これを摂動法で得られた解

(110) 式と比較すると、ファクターがわずかに違う同形の解が得られる。

○ 例 2：水素分子イオン

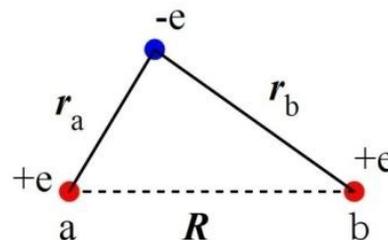


図 20 水素分子イオン

実際の分子や結晶の電子状態は変分法によって計算されることが多い。ここでは、最も簡単な分子である水素分子イオン (2 個のプロトンと 1 個の電子からなる系) について概要を紹介する。この系のハミルトニアンは図 20 で定義される変数を使って、

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \right) \quad (126)$$

試行関数として2つの水素原子の1s波動関数の和を選ぶ。すなわち、

$$\begin{aligned} \psi &= C_A \varphi_a^{1s} + C_B \varphi_b^{1s} \\ \varphi_a^{1s} &= (\pi a^3)^{-1/2} e^{-r_a/a_0}, \varphi_b^{1s} = (\pi a^3)^{-1/2} e^{-r_b/a_0} \end{aligned} \quad (127)$$

この式を(121)に代入し極値を与える結合定数 C_A, C_B を求める。詳細は省略するが、解が存在するための条件式として、

$$\begin{aligned} \begin{vmatrix} \mathcal{H}_{aa} - E & \mathcal{H}_{ab} - S_{ab}E \\ \mathcal{H}_{ab} - S_{ab}E & \mathcal{H}_{bb} - E \end{vmatrix} &= 0 \\ S_{XY} &= \int \varphi_X^{1s} \varphi_Y^{1s} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (128)$$

が得られ、これを解くことにより、

$$E_1 = \frac{\mathcal{H}_{aa} + \mathcal{H}_{ab}}{1 + S_{ab}}, \quad E_2 = \frac{\mathcal{H}_{aa} - \mathcal{H}_{ab}}{1 - S_{ab}} \quad (129)$$

と取り得るエネルギーが求まる。それに対応する波動関数として、

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{ab})}} (\varphi_a^{1s} + \varphi_b^{1s}) \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{ab})}} (\varphi_a^{1s} - \varphi_b^{1s}) \end{aligned} \quad (130)$$

が求まる。 ψ_1 は結合軌道であり、 ψ_2 は反結合軌道である。

§ 5 状態間遷移 — 時間を含む摂動論 —

5.1 時間を含む波動方程式

これまで述べてきた話は全て定常状態に関するものであった。すなわち、固有状態、固有エネルギーが求まればその状態はいつまでも続くと考えており、時間経過に伴う変化は考えていなかった。ここでは、時間を含むシュレーディンガー方程式から出発し、状態間遷移の確率を求める。

時間を含むより一般的なシュレーディンガー波動方程式は、

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right\} \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (131)$$

で与えられる。これまで扱ってきたのはポテンシャル $V(\mathbf{r}, t)$ に時間を含まない場合であり、この

ときは、

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) e^{-iEt/\hbar} \quad (132)$$

と置くことにより変数分離が可能で、これを

(131)式に代入すると、時間を含まないシュレーディンガー方程式(15)式が得られる。また状態関数についても、物理的に意味のある確率密度は、 $\Psi^* \Psi = \psi^* e^{iEt/\hbar} \psi e^{-iEt/\hbar} = \psi^* \psi$ と時間を含まない。しかし、ポテンシャル V が時間的に変動する場合は変数分離で解くことが出来ずより一般的に求める必要がある。ここでは、時間 $t=0$ までは、時間に依存しないポテンシャル V_0 中で定常状態にあり、 $t=0$ から時間に依存する摂動ポテンシャル $V'(t)$ を与えたとき、すなわち、

$$(\mathcal{H}^0 + V') \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (133)$$

であたえられる系の状態変化を調べる。

いま V_0 中での定常解は求められており、その固有関数は $\psi_n^0(\mathbf{r})$ 固有エネルギーは E_n であるとする。すなわち、

$$\mathcal{H}^0 \psi_n^0(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_n^0(\mathbf{r}, t) = E_n \psi_n^0 e^{-iE_n t/\hbar} \quad (134)$$

$t < 0$ では、ある固有状態 ψ_n^0 にあったとして、その後摂動ポテンシャル V' をかけると状態は変化する。 t 時間後の状態関数を $\Psi(\mathbf{r}, t)$ で表わすと、 Ψ_n^0 は完全直交系を作るのでその一次結合

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_j a_j(t) \Psi_j^0(\mathbf{r}, t) = \sum_j a_j(t) \psi_j^0 e^{-iE_j t/\hbar} \quad (135)$$

で表せるはずである。

この式を(133)に代入すると、

$$\begin{aligned} \sum_j a_j(t) \mathcal{H}^0 \psi_j^0 + \sum_j a_j(t) V' \psi_j^0 &= \\ i\hbar \sum_j \left(\frac{\partial}{\partial t} a_j(t) \right) \psi_j^0 + i\hbar \sum_j a_j(t) \frac{\partial \psi_j^0}{\partial t} & \end{aligned} \quad (136)$$

となり、(134)式より左辺第1項と右辺第2項は打ち消しあい、

$$i\hbar \sum_j \frac{\partial a_j(t)}{\partial t} \psi_j^0 = \sum_j a_j(t) V' \psi_j^0 \quad (137)$$

が成り立つ。この式の両辺に $\Psi_n^{0*}(\mathbf{r})$ をかけて空間積分をすると、 Ψ_n^0 は直交関数なので、左辺は $i = n$ のとき以外は 0 となり、

$$\frac{\partial}{\partial t} a_n(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_j a_j(t) \int \Psi_n^{0*} V' \Psi_j^0 d\mathbf{r} \quad (138)$$

と係数 $a_n(t)$ の時間変化率が求まる。以下に具体的な例として基底状態にある水素原子に原子半径より充分波長の長い電磁波をかけたときの、時間変化、とくに t 時間後に励起状態 n へ遷移する確率を求める。

5.2 水素原子の遷移確率

電磁波というまでもなく電場と磁場がマクスウェル方程式に従って波動として伝搬するわけであるが、これを基底状態にある水素原子に当てると、その電場成分が、4.2.1 節で例示したシュタルク効果と同じ原理で電気双極子を誘起し、電場は時間的に振動しているので、電子雲を揺さぶり励起状態に遷移することが予想される。電磁波の波長が電子軌道の直径より充分大きく、電場成分が z 方向に振動する直線偏光を照射した場合、電子が電磁波より受けるポテンシャルは

$$V'(r, t) = e\mathcal{E}z \cos \omega t = \frac{1}{2} e\mathcal{E}z (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (139)$$

で与えられる。この摂動ポテンシャルを t 時間与えた後、 n 番目の準位に励起される確率を (138) 式から求める。

初期状態 ($t \leq 0$) は $a_0 = a_{1s} = 1$

$a_n = 0$ ($n \neq 0$) なので、(138) 式は、

$$\frac{da_n}{dt} = -\frac{i}{2\hbar} e\mathcal{E} \int \Psi_n^{0*} z \Psi_0^0 d\mathbf{r} \cdot \{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}\} \\ = -\frac{i}{2\hbar} e\mathcal{E} \mathcal{H}'_{n0} \left\{ e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_0 + \hbar\omega)t} + e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_0 - \hbar\omega)t} \right\}$$

$$\mathcal{H}'_{nm} = e\mathcal{E}_0 \int \Psi_n^{0*} z \Psi_m^0 d\mathbf{r} \quad (140)$$

となり、これを t で積分すると、

$$a_n(t) = \mathcal{H}'_{n0} \left\{ \frac{1 - e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_0 + \hbar\omega)t}}{E_n - E_0 + \hbar\omega} + \frac{1 - e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_0 - \hbar\omega)t}}{E_n - E_0 - \hbar\omega} \right\} \quad (141)$$

t 時間後に状態 n にある確率は状態関数 (135) 式において Ψ_n^0 の係数の 2 乗 $a_n^*(t)a_n(t)$ で与えられる。 $E_n - E_0 > 0$ なので、括弧内第 2 項のみ分母が 0 となり大きな値を取り得るので第 1 項は省略し計算すると

$$a_n^*(t)a_n(t) = 4 |\mathcal{H}'_{n0}|^2 \frac{\sin^2 \left\{ \frac{(E_n - E_0 - \hbar\omega)t}{2\hbar} \right\}}{(E_n - E_0 - \hbar\omega)^2} \quad (142)$$

が得られる。

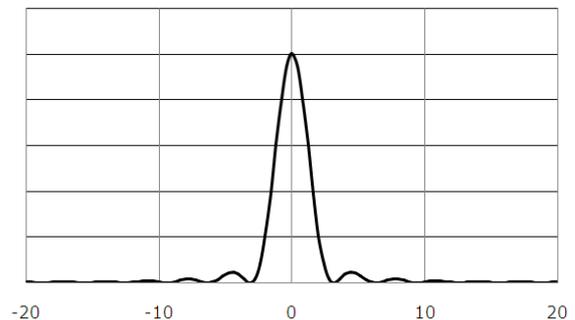


図 21 $\sin^2 x/x^2$ のグラフ。最大値は 1.0

ここで、関数 $\frac{\sin^2 x}{x^2}$ は図 21 に示すように、 $x = 0$ で鋭いピークを示す。従って、 $\hbar\omega = E_n - E_0$ のとき、すなわち入射電磁波のエネルギーが準位のエネルギー差に等しいときのみ状態間遷移を起こしうる。エネルギー保存則から当然の結果である。ただし、これは必要条件であり、実際に遷移が生じるためには状態間の行列要素が $\mathcal{H}'_{0n} \neq 0$ を満たさねばならない。水素原子の場合 4.2.1 節で述べたように、 p_z 状態のみが非対角要素を持ち励起される。状態間遷移についてはいろいろな選択則が知られているが、これらは $\mathcal{H}'_{nm} \neq 0$ を与えるものである。

参 考 書

参 1 小出昭一郎：量子力学 (I) (裳華房 1969)

付録 A 変数分離法

$\Psi(x, y, z) = X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z)$ 、 $E = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z$ と置きシュレーディンガー方程式 (15) に代入すると、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \cdot Y \cdot Z + [V_x(x) - \varepsilon_x] X \cdot Y \cdot Z - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} \cdot X \cdot Z + [V_y(y) - \varepsilon_y] X \cdot Y \cdot Z - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} \cdot X \cdot Y + [V_z(z) - \varepsilon_z] X \cdot Y \cdot Z = 0$$

と書ける。 $X(x)Y(y)Z(z)$ で割ると、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + V_x(x) - \varepsilon_x \right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + V_y(y) - \varepsilon_y \right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} + V_z(z) - \varepsilon_z \right] = 0$$

x, y, z は独立変数、かつ各 [] 内は 1 つの変数のみの等式なので 各項が 0 でなければならない。すなわち、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + V_x(x)X(x) = \varepsilon_x X(x), \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} + V_y(y)Y(y) = \varepsilon_y Y(y), \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} + V_z(z)Z(z) = \varepsilon_z Z(z)$$

と 1 次元の式を解けばよい。