

量子力学の基礎事項

名古屋大学大学院・環境学研究科
名古屋大学理学部・地球惑星科学科

教授 川邊岩夫

(2012年2月2日)

はじめに

この「量子力学の基礎事項」は、筆者が「ランタニド(III)イオンに対する多重項の理論」を理解する為に「量子力学、量子化学、原子分光学」などについて学んだ際に、書き留めた内容を再構成したものである。これらの分野の教科書や著書を手掛かりにして作った「量子力学についての筆者の自問自答のメモ」でもある。参照した文献を末尾に掲げ、これらの著者および著作に深く感謝する次第です。

10年ほど前、「ランタニドの化学と地球化学」の大学院講義録の附録として、§1～§12の内容を準備した。そこでは、大学初年級の知識を前提に、水素原子の Schrödinger 方程式から始め、「1中心多電子系」の Slater-Condon パラメーター、Racah パラメーターまでの解説を意図した。6年前に数十部を印刷製本し、受講院生と関連分野の研究者や教員に配布したが、残部は殆どない状態になった。新たに印刷製本するか電子媒体での配布を考えることにしたが、これを機会に、§13～§19の内容を新たに付け加えることにした。「電磁気学の単位系」、「ベクトル・ポテンシャルの平面波展開」、「調和振動子」、「電磁場における荷電粒子の運動のハミルトニアン」、「電気双極遷移」、「プランク分布とアインシュタイン係数」、「波動関数の偶奇性と分光学的選択則」、などの内容である。これらの追加により、元々意図した附録としても、また「量子力学の初等的な講義録」としても、利用して頂ければと考えた次第である。電磁気学にも関連する2～3の項目は、別の形で執筆した「電磁気学の基礎事項」や「解析力学の基礎事項」の本文や附録に掲げた内容に基づくもので、電磁気学と量子力学の接点をなす項目である。

量子力学の教科書は多くの良書が出版されている。その習得は、初級・中級・上級のレベルのそれぞれ各一冊を選び、段階を経ての習得努力を繰り返す他ないように思う。この「量子力学の基礎事項」を執筆するにあたって念頭に置いた読者は、**1)** 筆者と同様に『量子力学などは自らの「専門分野」ではない』と自認はするものの、量子力学との関わりは考えたいと思う研究者や大学院生、**2)** 理系学部に入學したばかりで、まだ細かな専門分野を決めていないが、量子力学を少しは知ってみたいと思う学生諸君、である。いずれも、かつての筆者自身の姿に重なっている。筆者は、大学理学部に入學した直後の時期に量子力学を自習し始めた経験がある。しかし、1年後には止めてしまった。この難解

なものの習得は無理と判断したことに依る。ところが、30 歳代半ばになってから再度、量子力学を学ぶことを決めた。「ランタニドの地球化学」を研究テーマの一つに選んだ時である。「ランタニド」の問題は 4f 電子の量子論であり 4f 電子の原子分光学であることを、Jørgensen, C. K. の著作から学んだことによる。今も、量子力学それ自体よりも「ランタニド」に興味がある。しかし、この興味の故に、量子力学や原子分光学を、ゆっくりではあるが、今も投出すこと無く、持続的に学ぶことが出来ている。こんな形で量子力学と向き合っている者もいることを知って頂くことは、念頭に置いた読者への支援となるものと思う。しかし、このような特殊な背景の筆者ゆえ、この内容は、量子力学自体を本格的学びたい方の期待に答えるものではない。ただ、初級から中級への階段を進む際のハードルを低くする手助けにはなると思う。また、「1 中心多電子系」の問題までしか扱っていないことを予め納得して頂くなら、それ自体も少しは参考となるかも知れない。

この「量子力学の基礎事項」の姉妹編として、「解析力学の基礎事項」、「電磁気学の基礎事項」、「統計力学の基礎事項」も執筆したので、準備が整い次第、何らかの形で公表し、利用して頂けるようにしたいと考えている。

2012 年 2 月 2 日

川邊 岩夫

はじめに	ii~iii
目次	iv~ix
§ 1 1 中心 1 電子系における電子のエネルギー状態	1
(1-1) 水素様原子・イオンにおける電子とその古典力学的全エネルギー	
(1-2) Schrödinger 方程式への移行 「量子力学の命題を受け入れる際の問題」	
(1-3) 極座標系への変換	
(1-4) 変数分離：動径方程式と角度方程式	
§ 2 角運動量と角運動量演算子	19
(2-1) 古典力学の角運動量	
(2-2) 角運動量演算子とその交換関係	
(2-3) 角運動量の 2 乗演算子と昇降演算子	
(2-4) 角運動量演算子の固有値	
(2-5) 固有関数の規格化と位相の約束, 「エルミート共役演算子とエルミート演算子」 「角運動量演算子の行列表示」	
(2-6) 極座標系で表現した角運動量演算子	
(2-7) \hat{l}_z と \hat{l}^2 の同時固有関数 $Y_{l,m}$: その求め方	
(2-8) 昇降演算子の繰り返し利用と軌道角運動量の量子数	
§ 3 Legendre の微分方程式と $Y_{l,0}$	32
(3-1) Legendre の多項式と 2 電子の静電反発エネルギー	
(3-2) Legendre の微分方程式と Legendre の多項式	
(3-3) Rodrigues の公式	
(3-4) Legendre 多項式の直交性と $Y_{l,0}$	
§ 4 1 中心 1 電子系角度方程式の解	66
(4-1) $Y_{l,0}$ に昇降演算子を繰り返し作用させた結果： $Y_{l,m}$	
(4-2) Legendre の陪微分方程式と陪多項式： $Y_{l,m}$ との関係	
(4-3) $Y_{l,m}$: 球面調和関数	

(4-4) 球面調和関数の加法定理	
(4-5) Euler 角と座標系の回転	
(4-6) Euler 角での座標系回転：回転操作と変換行列	
(4-7) 固定座標系のもとでベクトルを回転させる操作	
§ 5 1 中心 1 電子系動径方程式の解	97
(5-1) 動径方程式の解の条件	
(5-2) Laguerre の多項式と微分方程式	
(5-3) Laguerre の陪多項式と陪微分方程式	
(5-4) 動径関数の規格化	
(5-5) 動径関数の直交性	
(5-6) 動径関数の境界条件とその直交性	
§ 6 電子のスピン	124
(6-1) スピン角運動量	
(6-2) 一般の角運動量とスピン角運動量	
§ 7 スピン・軌道相互作用	130
(7-1) 磁気モーメントと軌道角運動量	
(7-2) 軌道運動による磁気モーメントと外部磁場との相互作用	
(7-3) スピン・軌道相互作用：内部磁場と電子のスピン磁気モーメントの相互作用	
§ 8 1 中心多電子系における電子のエネルギー 状態	138
(8-1) 1 中心多電子系の 0 次近似：中心力場近似	
「0 次近似波動関数は 1 電子スピン軌道関数の積？」	
(8-2) 波動関数への制約：粒子の同等性・識別不可能性	
(8-3) 1 中心多電子系の全電子エネルギー	
「一電子演算子のスカラー積，二電子演算子のスカラー積」	
「反対称化積と単純積の比較」	
「全電子エネルギー，クーロン積分，交換積分の意味」	
(8-4) 変分法と Hartree-Fock の方程式	

「一電子軌道エネルギー と全電子エネルギー の関係」

「イオン化エネルギーと Koopmans の定理」

- § 9** 1 中心多電子系 0 次近似 \hat{H}_0 固有値の縮重と摂動法 164
- (9-1) 水素原子と現実原子における軌道エネルギーの縮重
 - (9-2) 摂動法
 - 「非縮重系」と「縮重系」
 - (9-3) 固有値問題とその解
 - (9-4) 永年方程式の単根と重根：楕円の主軸問題
- § 10** 角運動量の合成 184
- (10-1) 合成された角運動量
 - 「角運動量の復習」
 - 「 \hat{J}_1 と \hat{J}_2 から合成された演算子 \hat{J} 」,
 - 「直積の固有関数と合成系の固有関数」,
 - 「直積基底と合成系基底：Clebsch-Gordan 係数」
 - (10-2) 直積基底から合成系基底をつくる
 - 「合成系 j の最大値と最小値」
 - (10-3) 合成系固有関数を求める手続き
 - (10-4) Clebsch-Gordan 係数と Wigner の $3n-j$ 記号, Racah の V , W 係数
 - (10-5) 電子反発エネルギーと Wigner の $3-j$ 記号
- § 11** 1 中心多電子系の LS 多重項と J レベル 205
- (11-1) 1 中心多電子系における全角運動量の保存則
 - (11-2) 多電子系のエネルギーと LS 多重項
 - (11-3) スピン・軌道相互作用と全角運動量 $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$
 - (11-4) Russell-Saunders 結合と $^{2S+1}L_J$ レベル
 - 「スピン・軌道相互作用によるエネルギー分裂, 1 電子系および多電子系」
- § 12** 1 中心多電子系の電子配置平均エネルギー 224
- (12-1) 閉殻と開殻の LS 項

- (12-2) ヘリウム原子の基底および励起電子配置
- (12-3) 基底配置 $(1s)^2$ のLS項エネルギー
「クーロン積分に関する結果」
- (12-4) 励起配置 $(1s)(2s)$ のLS項エネルギー
- (12-5) $(np)(n'p)$ および $(np)^2$ 配置のLS項
- (12-6) $(np)^2$ 配置LS項の基底関数とエネルギー
- (12-7) 閉殻の存在とSlater積分： $(np)^2$ 配置LS項のエネルギー
- (12-8) $(np)^2$ 電子配置の配置平均エネルギー
- (12-9) $(nl)^q$ 配置平均エネルギーと電子間反発パラメーター
「Slater-CondonパラメーターとRacahパラメーター」
「 $(nl)^q$ 電子配置LS項エネルギーの一般式と相補的電子配置の問題」
「 $(nl)^q$ 電子配置系列におけるイオン化エネルギー」

§ 13 電磁場の法則と単位系

274

- (13-1) マックスウェル方程式：CGS ガウス単位系とSI単位系
- (13-2) SI単位系の普及と旧来の電磁気学単位系
- (13-3) 電磁気学単位系の構成
- (13-4) 電磁気学の法則における比例定数
- (13-5) 一般的比例係数を用いたマックスウェル方程式
- (13-6) 単位系で異なる電磁気学の比例定数の定義
「MKSA有理単位系(SI単位系)における比例定数」
「CGS静電単位系とCGS電磁単位系における比例定数」
「CGSガウス単位系における比例定数」
- (13-7) 誘電率，透磁率，対称化定数による単位系の分類

§ 14 真空電磁場ベクトル・ポテンシャルの平面波展開

294

- (14-1) 真空電磁場のベクトル・ポテンシャル (**A**)
- (14-2) 立方体の周期的境界条件と**A**に関する波動方程式の解
- (14-3) クーロン条件 ($\text{div}\mathbf{A} = 0$) との関連
- (14-4) ベクトル・ポテンシャル (**A**) から求める **E**, **B**
- (14-5) 電磁場のエネルギー
- (14-6) 電磁場の全エネルギーと調和振動子のエネルギーの対応

§ 15 調和振動子の量子論 310

- (15-1) 調和振動子に対する Schrödinger 方程式
- (15-2) 漸近解の性質とその利用
- (15-3) 多項式の解
- (15-4) 有限多項式による波動関数と離散的エネルギー固有値
- (15-5) Hermite の多項式と調和振動子の波動関数
 - 「Hermite 多項式の母関数と Hermite の微分方程式」
 - 「Hermite 多項式の直接表現」
 - 「Hermite 多項式による波動関数の直交性と規格化積分」
- (15-6) 演算子の代数的関係に基づく調和振動子の量子論
 - 「調和振動子系での“昇・降”演算子」
 - 「固有関数と固有値」
 - 「正準変数 (P, Q) で表現した上昇・下降演算子」
 - 「フォノンに関する“生成演算子”と“消滅演算子”」
 - 「フォトンとフォノン」

§ 16 電磁場での荷電粒子の運動 : Lagrangian と Hamiltonian 334

- (16-1) 荷電粒子の運動に対する Lagrangian
- (16-2) 荷電粒子の運動に対する Hamiltonian
- (16-3) Schrodinger 方程式への移行と荷電粒子と輻射場の相互作用
 - 「電磁場(輻射場)の \hat{H}_R とベクトル・ポテンシャル」
 - 「Heisenberg 表示から Schrödinger 表示への変更」
 - 「複合系に対する非定常状態の摂動」

§ 17 複合系の非定常状態に対する摂動論 347

- (17-1) 非定常状態に対する摂動論
- (17-2) 始状態と終状態, 遷移確率
- (17-3) 単位時間当たりの遷移確率
- (17-4) 物質と輻射場の複合系
- (17-5) 光の吸収と放出 : 物質と輻射場の相互作用
- (17-6) 状態密度 $\rho(\epsilon_k)$ を考慮した遷移確率

「光子の状態数と状態密度」	
「測定の不確定さ($\Delta\varepsilon$, $\Delta\Omega$)を考慮した遷移確率」	
(17-7) 双極近似と電気双極遷移	
(17-8) 自発放出の遷移確率と誘導放出・吸収の遷移確率の違い	
「自発放出の単位時間当たりの全遷移確率」	
「誘導放出・誘導吸収の遷移確率」	
§ 18 プランク分布式とアインシュタイン係数	379
(18-1) Planck による空洞輻射の理論式	
(18-2) アインシュタイン係数	
(18-3) エネルギー状態に縮退がある場合	
(18-4) アインシュタイン係数の量子力学的計算式	
§ 19 波動関数の偶奇性と分光学的選択則	389
(19-1) 波動関数の偶奇性と電気双極遷移の許容・禁止	
(19-2) Legendre 多項式と Legendre 陪多項式の偶奇性	
(19-3) 球面調和関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ の偶奇性	
(19-4) 1 電子波動関数の偶奇性とスピン状態の選択則	
(19-5) 許容光学遷移での量子数変化	
「一次元調和振動子の光学遷移」	
「水素原子 (1 中心 1 電子系) の許容光学遷移」	
(19-6) Laporte の規則と原子スペクトルでの選択則	
(19-7) “Laporte 禁制” の $d \rightarrow d$ 遷移と $f \rightarrow f$ 遷移	
文献	408