量子力学第三（学部）・量子力学特論（大学院）

押山淳教員

2008/02

試験問題

1. ポテンシャル $v(\boldsymbol{r})$ のもとで，互いに $g(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{r}') = e^2/|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|$ の相互作用を及ぼしあいながら，運動している N 電子系を考える．ある一電子状態 i の軌道を $\psi_i(\boldsymbol{x})$ とし，その状態の電子の生成演算子，消滅演算子を，それぞれ $\hat{a}_i^\dagger,\ \hat{a}_i$ とする．ここで $\boldsymbol{x}$ は空間座標 $\boldsymbol{r}$ とスピン座標 ξ をまとめて表記したものであり（$\boldsymbol{x} = (\boldsymbol{r},\ \xi)$），また軌道 $\psi(\boldsymbol{x})$ は空間座標 $\varphi(\boldsymbol{r})$ とスピン部分 $\chi(\xi)$ の積の形になっているものとする．（$\psi_i(\boldsymbol{x}) = \varphi_{\mu_i}(\boldsymbol{r})\chi_{\sigma_i}(\xi)$ および $i = (\mu_i,\ \sigma_i)$）この系のハミルトニアンは，

$$\hat{H} = \sum_{i,\ j} h_{ij}\hat{a}_i^\dagger\hat{a}_j + \frac{1}{2}\sum_{i,\ j,\ k,\ l} g_{ij;kl}\hat{a}_i^\dagger\hat{a}_j^\dagger\hat{a}_l\hat{a}_k$$

である．ここで行列要素 $h_{ij},\ g_{ij;kl}$ は，

$$h_{ij} = \int \mathrm{d}x\psi_i^*(\boldsymbol{x})\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v(\boldsymbol{r})\right]\psi_j(\boldsymbol{x})$$

$$g_{ij;\ kl} = \iint \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}_2\psi_i^*(\boldsymbol{x}_1)\psi_j^*(\boldsymbol{x}_2)g(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{r}_2)\psi_k(\boldsymbol{x}_1)\psi_l(\boldsymbol{x}_2)$$

である．積分は空間座標の積分とスピン座標の和を表している．電子が存在していない状態を $|0\rangle$ と書く．

(a) N 電子状態 $|G\rangle = \hat{a}_1^\dagger\hat{a}_2^\dagger\cdots\hat{a}_n^\dagger|0\rangle$ でのハミルトニアンの期待値が

$$\langle G|\hat{H}|G\rangle = \sum_i h_{ii} + \frac{1}{2}\sum_{i,\ j}(g_{ij;ij} - g_{ji;\ ij})$$

と書けることを示せ．

(b) ハミルトニアンの期待値を最小化することによって，軌道関数の空間部分 $\varphi_{\mu_i}(\boldsymbol{r})$ を定めたい．$i = (\mu_i,\ \sigma_i)$ 状態の φ_{μ_i} に対する変分方程式は，ラグランジュの未定乗数 ϵ_i を用いて，

$$\frac{\delta}{\delta\varphi_{\mu_i}^*(\boldsymbol{r})}\left(\langle G|\hat{H}|G\rangle - \sum_i \epsilon_i\int\psi_i^*(\boldsymbol{x})\psi_i(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}\right) = 0$$

である．これより，以下の Hartree-Fock 方程式を導け．

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v(\boldsymbol{r}) + e^2\int\frac{n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\right)\varphi_{\mu_i}(\boldsymbol{r})$$

$$-e^2\sum_{\mu_j}\sum_{\sigma_j}\delta_{\sigma_i\sigma_j}\left(\int\frac{\varphi_{\mu_j}^*(\boldsymbol{r}')\varphi_{\mu_i}(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\right)\varphi_{\mu_j}(\boldsymbol{r}) = \epsilon_i\varphi_{\mu_i}(\boldsymbol{r})$$

ここで，電子密度 $n(\boldsymbol{r})$ は，$\sum_{\mu_j}\sum_{\sigma_j}|\varphi_{\mu_j}(\boldsymbol{r})|^2$ で与えられる．

(c) $v(\boldsymbol{r})$ として，電子系の負の電荷をちょうど打ち消す，一様な正電荷 $\rho_+ = N|e|/\Omega$ によるポテンシャルを考える（系の体積を Ω とする）．このとき，

$$\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$$

が，Hartree-Fock 方程式の解となっていることを示し，対応するエネルギー $\epsilon_{\boldsymbol{k}}$ の表式を求めよ．

2. ベクトルポテンシャル $\boldsymbol{A}$ とスカラーポテンシャル ϕ で記述される静電磁場のもとでの，固有エネルギー E の状態に対する 4 成分波動関数 ϕ は，Dirac 方程式：

$$(E-e\phi)^2\psi = \left[c^2\left(\boldsymbol{p}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 + m^2c^4 - \frac{e\hbar c}{2}\sigma_{\lambda,\ \mu}\sigma_{\lambda\mu}F_{\lambda\mu}\right]\psi$$

を満たす．ここで，

$$F_{\lambda\mu} \equiv \left(\frac{\partial A_\mu}{\partial x_\lambda} - \frac{\partial A_\lambda}{\partial x_\mu}\right)$$

であり，４次元座標 $(x_1, x_2, x_3, x_4) = (x, y, z, ict)$，ベクトルポテンシャルの第４成分 $A_4 = i\phi$ を導入した．また，

$$\sigma_{\lambda\mu} = \frac{i}{2}(\gamma_\mu\gamma_\lambda - \gamma_\lambda\gamma_\mu)$$

であり，４次元行列 γ_λ は，２次元のパウリ行列：

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix},\ \sigma_2 = \begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix},\ \sigma_3 = \begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix},\ \sigma_4 = \begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}$$

を用いて，

$$\gamma_\lambda = i\begin{bmatrix}0 & -\sigma_\lambda\\ \sigma_\lambda & 0\end{bmatrix},\ (\lambda = 1,\ 2,\ 3),\ \gamma_4 = \begin{bmatrix}I & 0\\ 0 & -I\end{bmatrix}$$

と表わされる．

(a)

$$\sum_{\lambda=1}^{3}\sum_{\mu=1}^{3}\sigma_{\lambda\mu}F_{\lambda\mu} = 2\sum_{i=1}^{3}\overline{\sigma}_iB_i$$

を示せ．ただし，ここで $\overline{\sigma}_i$,

$$\overline{\sigma}_i = \begin{bmatrix}\sigma_i & 0\\ 0 & \sigma_i\end{bmatrix}$$

で定義される４次元行列であり，$\boldsymbol{B} = (B_1, B_2, B_3)$ は磁場である．

(b) $E = mc^2 + W$ とし，

$$\frac{W-e\phi}{mc^2} \ll 1$$

の非相対論的極限が成り立っているとする．またこのとき，４成分波動関数の上の２成分 ψ_+ と下の２成分 ψ_- とを混ぜる４次元行列を無視することができる．この場合，Dirac 方程式は，Schrodinger 方程式：

$$W\psi_+ = \left[\frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 + e\phi - \frac{e\hbar}{2mc}(\sigma_1B_1 + \sigma_2B_2 + \sigma_3B_3)\right]\psi_+$$

に帰着することを示せ．

3. 散乱ポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$ によって入射波 $\Psi_{\text{in}}(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$ が散乱される場合，因果律を満たす波動関数は,

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = \Psi_{\text{in}}(\boldsymbol{r}) - \frac{m}{2\pi\hbar^2}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \frac{e^{ik|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} V(\boldsymbol{r}')\Psi(\boldsymbol{r}')$$

と書ける．

(a) 散乱ポテンシャルは遠方で 0 になるものとする．その領域での波動関数の漸近形は,

$$f(\boldsymbol{k}_f) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}' e^{-i\boldsymbol{k}_f\cdot\boldsymbol{r}'} V(\boldsymbol{r}')\Psi(\boldsymbol{r}')$$

なる関数を用いて,

$$\Psi \simeq \Psi_{\text{in}} + \frac{e^{ikr}}{r} f(\boldsymbol{k}_f)$$

となることを示せ．ただし，$\boldsymbol{k}_f = k\boldsymbol{r}/|\boldsymbol{r}|$ である．

(b) 上の $f(\boldsymbol{k}_f)$ は，遠方の場所 $\boldsymbol{r}$ での波動関数の値を決めており，方向 $\boldsymbol{k}_f$ での散乱振幅と解釈できる．ポテンシャルが,

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

であるとき，散乱角 θ（$\boldsymbol{k}_i$ と $\boldsymbol{k}_f$ のなす角度）への微分散乱断面積 $\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}\Omega$ を，Born 近似[*1]を用いて計算せよ．

[*1] $f(\boldsymbol{k}_f)$ の表式において，Ψ を Ψ_{in} に置き換える近似．

略解

[*2]

1. (a) テキスト 99 頁から 101 頁参照.

 (b)

$$
\begin{aligned}
\langle G|\hat{H}|G\rangle &= \sum_i \int \mathrm{d}\boldsymbol{x}\psi_i^*(\boldsymbol{x}) + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\iint \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}_2\psi_i^*(\boldsymbol{x}_1)\psi_j^*(\boldsymbol{x}_2)g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\psi_i(\boldsymbol{x}_1)\psi_j(\boldsymbol{x}_2) \\
&\quad -\frac{1}{2}\sum_{i,j}\iint \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1\mathrm{d}\boldsymbol{x}_2\psi_j^*(\boldsymbol{x}_1)\psi_i^*(\boldsymbol{x}_2)g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\psi_i(\boldsymbol{x}_1)\psi_j(\boldsymbol{x}_2) \\
&= \sum_{\mu_i,\sigma_i}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\varphi_{\mu_i}^*(\boldsymbol{r})h\varphi_{\mu_i}(\boldsymbol{r})\sum_{\xi}|\chi_{\sigma_i}(\xi)|^2 \\
&\quad +\frac{1}{2}\sum_{\mu_i,\sigma_i}\sum_{\mu_j,\sigma_j}\iint \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\varphi_{\mu_i}^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_{\mu_j}^*(\boldsymbol{r}_2)g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\varphi_{\mu_i}(\boldsymbol{r}_1)\varphi_{\mu_j}(\boldsymbol{r}_2) \\
&\qquad \times\left[\sum_{\xi_1}|\chi_{\sigma_i}(\xi_1)|^2\right]\left[\sum_{\xi_2}|\chi_{\sigma_j}(\xi_2)|^2\right] \\
&\quad -\frac{1}{2}\sum_{\mu_i,\sigma_i}\sum_{\mu_j,\sigma_j}\iint \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\varphi_{\mu_j}^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_{\mu_i}^*(\boldsymbol{r}_2)g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\varphi_{\mu_i}(\boldsymbol{r}_1)\varphi_{\mu_j}(\boldsymbol{r}_2) \\
&\qquad \times\left[\sum_{\xi_1}|\chi_{\sigma_j}^*(\xi_1)\chi_{\sigma_i}(\xi_1)|^2\right]\left[\sum_{\xi_2}|\chi_{\sigma_i}^*\chi_{\sigma_j}(\xi_2)|^2\right] \\
&= \sum_{\mu_i,\sigma_i}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\varphi_{\mu_i}^*(\boldsymbol{r})h\varphi_{\mu_i}(\boldsymbol{r}) \\
&\quad +\frac{1}{2}\sum_{\mu_i,\sigma_i}\sum_{\mu_i,\sigma_i}\iint \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\varphi_{\mu_i}^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_{\mu_j}^*(\boldsymbol{r}_2)g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\varphi_{\mu_i}(\boldsymbol{r}_1)\varphi_{\mu_j}(\boldsymbol{r}_2) \\
&\quad -\frac{1}{2}\sum_{\mu_i,\sigma_i}\sum_{\mu_j,\sigma_j}\delta_{\sigma_i\sigma_j}\iint \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\varphi_{\mu_j}^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_{\mu_i}^*(\boldsymbol{r}_2)g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\varphi_{\mu_i}(\boldsymbol{r}_1)\varphi_{\mu_j}(\boldsymbol{r}_2)
\end{aligned}
$$

[*2] 入力者が意味をわかっていないので深刻な打ち間違いの可能性があります.

と計算される．規格化の項も含めて，$\delta\varphi^*_{\mu_i}$ についての変分を取ると，

$$\delta\{\langle G|\hat{H}|G\rangle - \sum_i \epsilon_i \int \psi_i^*(\boldsymbol{x})\psi_i^*(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}\}$$

$$= \sum_{\sigma_i}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\delta\varphi^*_{\mu_i}(\boldsymbol{r})h\varphi_{\mu_i}(\boldsymbol{r}) + \sum_{\sigma_i}\sum_{\mu_j,\sigma_j}\Big(\iint \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_3\delta\varphi^*_{\mu_i}(\boldsymbol{r}_1)|\varphi_{\mu_j}(\boldsymbol{r}_2)|^2 g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\varphi_{\mu_i}(\boldsymbol{r}_1)$$

$$-\delta_{\sigma_i\sigma_j}\iint \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\delta\varphi^*_{\mu_i}(\boldsymbol{r}_1)\varphi^*_{\mu_j}(\boldsymbol{r}_2)g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\varphi_{\mu_j}(\boldsymbol{r}_1)\varphi_{\mu_i}(\boldsymbol{r}_2)\Big) - \sum_{\sigma_i}\epsilon_i\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\delta\varphi^*_{\mu_i}(\boldsymbol{r})\varphi_{\mu_i}(\boldsymbol{r})$$

$$= \sum_{\sigma_i}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\delta\varphi_{\mu_i}(\boldsymbol{r}_1)\big[h\varphi_{\mu_i}(\boldsymbol{r}_1) + e^2\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\frac{n(\boldsymbol{r}_2)}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\varphi_{\mu_i}(\boldsymbol{r}_1)$$

$$-e^2\sum_{\mu_j,\sigma_j}\delta_{\sigma_i\sigma_j}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\frac{\varphi^*_{\mu_j}(\boldsymbol{r}_2)\varphi_{\mu_i}(\boldsymbol{r}_2)}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\varphi_{\mu_j}(\boldsymbol{r}_1) - \epsilon_i\varphi_{\mu_i}(\boldsymbol{r}_1)\big]$$

である．これが任意の変分 $\delta\varphi^*_{\mu_i}$ に対して 0 となるためには，被積分関数が 0 でなければならない．すなわち Hartree-Fock 方程式である．

(c) $\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ を代入する．

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \frac{\hbar^2k^2}{2m}\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}),\ v(\boldsymbol{r})\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = -\frac{Ne^2}{\Omega}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\varphi_{\mu_i}(\boldsymbol{r}),$$

$$e^2\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\frac{n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\varphi_{\mu_i}(\boldsymbol{r}) = \frac{e^2N}{\Omega}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\varphi_{\mu_i}(\boldsymbol{r}),$$

$$-\frac{e^2}{\Omega^{3/2}}\sum_{\boldsymbol{k}'}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\frac{e^{-i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}'}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}'}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}e^{i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}} = -\frac{e^2}{\Omega}\left[\sum_{\boldsymbol{k}'}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\frac{e^{-i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\right]\frac{e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}}{\sqrt{\Omega}}$$

より，$\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ が解であり，

$$\epsilon_{\boldsymbol{k}} = \frac{\hbar^2k^2}{2m} - \frac{e^2}{\Omega}\sum_{\boldsymbol{k}'}\int\frac{e^{-i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{r}}}{r}\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \frac{\hbar^2k^2}{2m} - \sum_{\boldsymbol{k}'}\frac{4\pi e^2}{\Omega(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')^2}$$

が対応する固有エネルギー値.

2. (a) λ と μ が 1 から 3 のとき，

$$\gamma_\lambda\gamma_\mu = \begin{bmatrix}\sigma_\lambda\sigma_\mu & 0\\ 0 & \sigma_\lambda\sigma_\mu\end{bmatrix},\ \sigma_{\lambda\mu} = \frac{i}{2}\begin{bmatrix}\sigma_\mu\sigma_\lambda-\sigma_\lambda\sigma_\mu & 0\\ 0 & \sigma_\mu\sigma_\lambda-\sigma_\lambda\sigma_\mu\end{bmatrix}$$

である．パウリ行列間の関係式，$\sigma_1\sigma_2=\sigma_2\sigma_1=i\sigma_3$ 等を用いて，

$$\sigma_{12} = \begin{bmatrix}\sigma_3 & 0\\ 0 & \sigma_3\end{bmatrix},\ \sigma_{23} = \begin{bmatrix}\sigma_1 & 0\\ 0 & \sigma_1\end{bmatrix},\ \sigma_{31} = \begin{bmatrix}\sigma_2 & 0\\ 0 & \sigma_2\end{bmatrix}$$

である.

$$\sigma_{\lambda\mu} = -\sigma_{\mu\lambda},\ F_{12} = (\mathrm{rot}\boldsymbol{A})_3,\ F_{23} = (\mathrm{rot}\boldsymbol{A})_1,\ F_{31} = (\mathrm{rot}\boldsymbol{A})_2,\ F_{\lambda\mu} = -F_{\mu\lambda}$$

を用いれば,

$$\sum_{\lambda=1}^3\sum_{\mu=1}^3\sigma_{\lambda\mu}F_{\lambda\mu} = F_{12}(\sigma_{12}-\sigma_{21}) + F_{23}(\sigma_{23}-\sigma_{32}) + F_{31}(\sigma_{31}-\sigma_{13}) = 2(B_2\overline{\sigma}_3 + B_1\overline{\sigma}_1 + B_2\overline{\sigma}_2)$$

となる.

（b）$E = W + mc^2$ を Dirac 方程式に代入し，左辺の $(W - e\phi)^2$ の項は小さいので無視すると，

$$2mc^2(W - e\phi)\psi = \left[c^2\left(\boldsymbol{p} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 - \frac{e\hbar c}{2}\sum_{\lambda\mu}\sigma_{\lambda\mu}F_{\lambda\mu}\right]\psi$$

となり，これを整理すると

$$W\Psi = \left[\frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 + e\phi - \frac{e\hbar}{4mc}\sum_{\lambda\mu}\sigma_{\lambda\mu}F_{\lambda\mu}\right]\psi$$

となる．ここで，$\sigma_{\lambda\mu}$ なる 4 次元行列のうち，添字に 4 が含まれるものは，上の 2 成分と下の 2 成分を混ぜ,

$$\sigma_{4i} = -i\begin{bmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{bmatrix}$$

とする．そこで最後の項でこの行列が含まれる項を無視すれば，上の 2 成分に対する Schrodinger 方程式を得る.

3.（a）与式の $|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|$ を $r' \ll r$ として展開する．$\boldsymbol{r}$ と $\boldsymbol{r}'$ のなす角を φ とすると,

$$|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'| \simeq r - r'\cos\varphi$$

である．従って与式の第 2 項は,

$$-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\frac{e^{ikr}e^{-ikr'\cos\varphi}}{r}V(\boldsymbol{r}')\Psi(\boldsymbol{r}') = \frac{e^{ikr}}{r}f(\boldsymbol{k}_f)$$

となる.

（b）テキスト 31 頁参照.