量子力学 3 演習 No.6 (99/11/18)

1. 遠く離れた 2 つの基底状態にある水素原子間に作用する力 (van der Waals 力) について考える。2 つの陽子の相対座標を$\mathbf{r}$、2 つの電子のそれぞれの陽子に対する相対座標を $\mathbf{r_1}$、$\mathbf{r_2}$とする。ハミルトニアンは $H = H_0 + V$、

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2}, \quad V = \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{|\mathbf{r} + \mathbf{r_2} - \mathbf{r_1}|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} + \mathbf{r_2}|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r_1}|}$$

である。

(a) V を $\mathbf{r}_i/r$ で展開すると $V = (e^2/r^3)\{\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 - (3/r^2)(\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}_1)(\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}_2)\} + O(1/r^4)$ となることを示せ。

(b) V を摂動とみなして、$1/r^3$の項によるエネルギーのずれが 1 次摂動でゼロになることを示せ。

(c) 実は $1/r^4$以上の高次の項の寄与も 1 次摂動ではゼロになり、$1/r^3$の項の 2 次摂動が支配的となる。このことから van der Waals ポテンシャルは $1/r^6$のように振舞うことがわかる。2 次摂動でエネルギーのずれを評価して、$\Delta E(r) \geq -8e^2a_0^5/r^6$となることを示せ。(行列要素の計算に必要な積分は $\mathbf{r}$ を z 軸方向にとって行うとよい。)

(d) 実数パラメーター A をもつ試行関数$\psi(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2}) = u_{100}(\mathbf{r_1})u_{100}(\mathbf{r_2})(1 + AV)$ (u_{100}は水素原子の基底状態の波動関数) を用いて変分法により$\Delta E(r) \leq -6e^2a_0^5/r^6$ となることを示せ。

2. スピン軌道相互作用を考慮すると、水素原子のハミルトニアンは

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{2m^2c^2}\frac{\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}}{r^3}$$

で与えられる。

(a) $\hat{\mathbf{J}}^2$、$\hat{J}_z$が$\hat{H}$と可換であることを示せ。

(b) スピン軌道相互作用によりエネルギー準位は $j = \ell \pm 1/2$ に分裂する。(微細構造と呼ばれる。) スピン軌道相互作用を摂動として、$2p$ 電子 $(n = 2, \ell = 1)$ のエネルギー準位の分裂の大きさが$\Delta E/|E_2| = \alpha^2/4$ となることを示せ。($\alpha = e^2/\hbar c \simeq 1/137$ は微細構造定数といわれる。)

3. 外場として与えられた電磁場中の電子について考える。

(a) スピンの 2 成分波動関数にパウリ行列が作用することを考慮して、自由電子のハミルトニアンを

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2 \tag{1}$$

と書く。これが通常のハミルトニアン$\hat{H} = \hat{\mathbf{p}}^2/2m$ と等しいことを示せ。
(まず、$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B})$ を示せ。)

(b) 式 (1) で

$$\hat{\mathbf{p}} \to \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}(\hat{\mathbf{x}}, t)$$

と置き換えることにより電磁場中の電子のハミルトニアンが得られる。電子のスピン演算子が$\hat{\mathbf{S}} = \hbar\boldsymbol{\sigma}/2$ となることに注意して、磁場とスピンとの相互作用ハミルトニアンが

$$\hat{H}_{S\text{-}B} = -\frac{e}{mc}\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{B}$$

となることを示せ。(すなわち、スピン角運動量による磁気双極子能率は軌道角運動量によるものの 2 倍になっている。)