水素原子の経路積分

adhara*

2018 年 5 月 20 日

概要

本ノートでは非相対論的水素原子の Schrödinger 方程式のグリーン関数を経路積分によって計算する。その際に Duru-Kleinert 変換を使用する。本ノートを書くにあたり Grosche, C. (1993) [*1] を参考にしている。

* Twitter @adhara_mathphys

*1 Grosche, C. (1993). An introduction into the Feynman path integral. arXiv preprint hep-th/9302097.

目次

1　問題設定と手法の概要

1.1　問題設定

非相対論的水素様原子に対する Schrödinger 方程式、

$$
\begin{aligned}
H\Psi(\boldsymbol{r}) &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{Z}{r}\right]\Psi(\boldsymbol{r}) \\
&= \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{\kappa}{r}\right]\Psi(\boldsymbol{r}) \\
&= E\Psi(\boldsymbol{r}) \qquad (1)
\end{aligned}
$$

から束縛状態のスペクトルと波動関数を求めることを考える。すなわち、式 1 においては $E < 0$ の解を求めるものとする。

1.2　手法の概要

本ノートではこの問題を解くにあたり、エネルギー表示のグリーン関数を経路積分により計算する。エネルギー表示のグリーン関数の極から束縛状態のエネルギーがわかる。

グリーン関数 $K(\boldsymbol{r}'', \boldsymbol{r}'; t)$ は波動関数が時間依存 Schrödinger 方程式方程式

$$
\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r}, t) = H\Psi(\boldsymbol{r}, t) \qquad (2)
$$

を満たす時に

$$\Psi(\boldsymbol{r}'', t) = \int d\boldsymbol{r}' K(\boldsymbol{r}'',' \boldsymbol{r}'; t)\Psi(\boldsymbol{r}', 0) \tag{3}$$

となるものである。ただし $t \geq 0$ としている。

上記のグリーン関数 $K(\boldsymbol{r}'', \boldsymbol{r}'; t)$ は経路積分により表される。

$$K(\boldsymbol{r}'', \boldsymbol{r}'; t) = \int_{\boldsymbol{r}(0)=r'}^{\boldsymbol{r}(t)=\boldsymbol{r}''} \mathcal{D}\boldsymbol{r}\ \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_0^t dtL\left(\boldsymbol{r}(t), \frac{d\boldsymbol{r}}{dt}(t)\right)\right) \tag{4}$$

ただし、$L(\boldsymbol{r}, d\boldsymbol{r}/dt)$ はハミルトニアンに対応するラグランジアンである。

$$L\left(\boldsymbol{r}, \frac{d\boldsymbol{r}}{dt}\right) = \frac{m_e}{2}\left(\frac{d\boldsymbol{r}}{dt}\right)^2 + \frac{\kappa}{r} \quad (\text{ただし } r = |\boldsymbol{r}|) \tag{5}$$

グリーン関数のエネルギー表示 $G(\boldsymbol{r}'', \boldsymbol{r}'; E)$ は時間フーリエ変換により与えられる。[*2]

$$G(\boldsymbol{r}'', \boldsymbol{r}'; E) = \int_0^\infty dt\ \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et\right)K(\boldsymbol{r}'', \boldsymbol{r}'; t) \tag{6}$$

上記の経路積分を実行することが必要である。しかしながら一般のポテンシャルで経路積分の計算は実行が可能

*2 グリーン関数が $t > 0$ で定義されていたことに注意

とは限らない。幸いにもクーロンポテンシャルについてはDuru-Kleinert より計算方法が示された。この手法は水素原子の問題を四次元の量子調和振動子の問題に置き換えるKustaanheimo-Stiefel 変換を利用したものであり、技巧に富んだものである。第二章でこの経路積分の実行を行う。

第三章ではグリーン関数（エネルギー表示）を求めるために必要な経路積分後に行うべき数学操作を紹介していく。色々な特殊関数に関する公式が登場するが、最終的にはグリーン関数の美しい表式が得られる。

2　経路積分の時空変換による積分実行

そのままの形では経路積分 6 の実行は難しい。Duru-Kleinert が提案した時空変換[*3]はその困難を解消するための時間変数と空間変数の同時変換である。本章ではそのDuru-Kleinert 変換と積分実行可能形式（調和振動子型の経路積分）への置き換えについて説明する。

[*3] 特に Duru-Kleinert 変換と本ノートでは呼ぶことにする

2.1　Duru-Kleinert 変換

2.1.1　時間変数の変換

経路積分の 6 の扱いが難しい理由はラグランジアン 5 中のポテンシャル項の原点特異性にある。この特異性を除くために新たな時間変数

$$s(t) = \int_0^t \frac{d\tau}{r(\tau)} \tag{7}$$

を定義する。この時間変数の定義には原点からの距離 r が入っており、位置情報に応じて変化するようになっていることがわかる。

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{r(t)} > 0 \tag{8}$$

が成立している。すなわち、s は t の増加に対して狭義単調増加である。さらに

$$\frac{d\boldsymbol{r}}{dt} = \frac{d\boldsymbol{r}}{ds}\frac{ds}{dt} = \frac{1}{r(t)}\frac{d\boldsymbol{r}}{ds} \tag{9}$$

$$\frac{1}{r(t)}dt = ds \tag{10}$$

となり、この変数変換により原点特異性を除くことを試みる。

この変換を用いると式 4 は

$$
\begin{aligned}
&K(\boldsymbol{r}'', \boldsymbol{r}'; t) \\
&= \int_0^\infty d\sigma \int_{\boldsymbol{r}(s=0)=\boldsymbol{r}'}^{\boldsymbol{r}(s=\sigma)=\boldsymbol{r}''} \mathcal{D}\boldsymbol{r}(s) r'' \delta\left(t - \int_0^\sigma ds' r(s')\right) \\
&\times \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_0^\sigma ds\ L\left(\boldsymbol{r}(s), \frac{d\boldsymbol{r}}{ds}(s)\right)\right) \qquad (11)
\end{aligned}
$$

となる。ただし、

$$
L\left(\boldsymbol{r}, \frac{d\boldsymbol{r}}{ds}\right) = \frac{m_e}{2r}\left(\frac{d\boldsymbol{r}}{ds}\right)^2 + \kappa \qquad (12)
$$

である。経路積分中に出てくる r'' はデルタ関数内部の σ 微分の $\sigma = s(t)$ での値である。

経路積分のエネルギー表示 6 は

$$
\begin{aligned}
&G(\boldsymbol{r}'', \boldsymbol{r}'; E) \\
&= \int_0^\infty d\sigma \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\kappa\sigma\right) \int_{\boldsymbol{r}(s=0)=\boldsymbol{r}'}^{\boldsymbol{r}(s=\sigma)=\boldsymbol{r}''} \mathcal{D}\boldsymbol{r}(s) r'' \\
&\times \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_0^\sigma d\sigma\ \left[\frac{m_e}{2r}\left(\frac{d\boldsymbol{r}}{ds}\right)^2 + Er\right]\right) \qquad (13)
\end{aligned}
$$

のように変換される。

2.1.2　空間変数の変換（Kustaanheimo-Stiefel 変換）

さらに式 13 を計算可能な形にするために、空間変数の変換を行う。導入する変換は、三次元のクーロンポテンシャルの

問題を四次元の調和振動子の問題に変換する Kustaanheimo-Stiefel（KS）変換である。

KS 変換は三次元空間中の点 $(r, \theta, \phi) \in \mathbb{R}^3$ $(r \geq 0, 0 \leq \theta < \pi, 0 \leq \phi < 2\pi)$ を四次元空間の点に移す変換である。

$$\begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{pmatrix} = \sqrt{r} \begin{pmatrix} \sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\alpha+\phi}{2} \\ \sin\frac{\theta}{2}\sin\frac{\alpha+\phi}{2} \\ \cos\frac{\theta}{2}\cos\frac{\alpha-\phi}{2} \\ \cos\frac{\theta}{2}\sin\frac{\alpha-\phi}{2} \end{pmatrix} \tag{14}$$

ただし、$0 \leq \alpha < 4\pi$ の不定性のある変換である。

この変換を用いると、

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{r} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{15}$$

$$= \begin{pmatrix} u_3 & u_4 & u_1 & u_2 \\ -u_4 & u_3 & u_2 & -u_1 \\ -u_1 & -u_2 & u_3 & u_4 \\ -u_2 & u_1 & -u_4 & u_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{pmatrix} \tag{16}$$

$$=: A(\boldsymbol{u})\boldsymbol{u} \tag{17}$$

の関係が成立する。また、

$$A^T(\boldsymbol{u})A(\boldsymbol{u}) = rI \tag{18}$$

である。すなわち、

$$\boldsymbol{u}^2 = r \tag{19}$$

である。

■第四の変数の定義

KS 変換の問題点は $\mathbb{R}^3 \to \mathbb{R}^4$ が全単射ではないために、$\mathbb{R}^4$ で積分しようとするとヤコビアンが 0 になってしまうことである。[*4] これを防ぐために元の $\mathbb{R}^3$ にもう一次元加えて四次元空間から四次元空間への変換にするというテクニックがある。この変換を変形 KS 変換と呼ぶ。新たな次元に付随する座標 r_4 をどのように決めるべきかが次の問題となる。

この問題を考えるにあたり、$\boldsymbol{u}$ の差分 $\Delta\boldsymbol{u} := \boldsymbol{u}' - \boldsymbol{u}$ の A による変換について考える。$\boldsymbol{u}'$ の変換前の座標を $\boldsymbol{r}'$ とし、$\Delta\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}$ とする。

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{r}' \\ 0 \end{pmatrix} = A(\boldsymbol{u}')\boldsymbol{u}' \tag{20}$$

この時、

$$\begin{aligned} & A\left(\frac{\boldsymbol{u}' + \boldsymbol{u}}{2}\right)\Delta\boldsymbol{u} \\ &= \frac{1}{2}\begin{pmatrix} \Delta\boldsymbol{r} \\ 2(-u_2u_1' + u_1u_2' - u_4u_3' + u_3u_4') \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2}\begin{pmatrix} \Delta\boldsymbol{r} \\ 2(-u_2\Delta u_1 + u_1\Delta u_2 - u_4\Delta u_3 + u_3\Delta u_4) \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{21}$$

---

*4 $\mathbb{R}^4$ のうち α が固定された三次元部分多様体で積分する手もある。(例えば $\alpha = 0$ を考えるとか) この場合はヤコビアンは 0 にならない代わりに積分範囲が複雑になる問題点がある。

となる。

したがって例えば

$$
\begin{aligned}
&r_4(s) \\
&= 2\int_0^s d\sigma \left(-u_2\frac{du_1}{d\sigma} + u_1\frac{du_2}{d\sigma} - u_4\frac{du_3}{d\sigma} + u_2\frac{du_4}{d\sigma}\right)
\end{aligned} \tag{22}
$$

とおくと、微小変化の領域では

$$
A\left(\frac{\boldsymbol{u}' + \boldsymbol{u}}{2}\right)\Delta\boldsymbol{u} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}\Delta\boldsymbol{r} \\ \Delta r_4\end{pmatrix} \tag{23}
$$

が成立する。ただし Δr_4 は $\boldsymbol{u}, \boldsymbol{u}'$ に対応する r_4, r_4' の差である。これにより、$(\boldsymbol{r}, r_4)$ と $\boldsymbol{u}$ の間の変形 KS 変換が定まった。この $(\boldsymbol{r}, r_4)$ と $\boldsymbol{u}$ の間の変換のヤコビアン $J(\boldsymbol{r}, r_4; \boldsymbol{u})(s)$ は

$$
J(\boldsymbol{r}, r_4; \boldsymbol{u})(s) = \det(2A(\boldsymbol{u}(s))) = 16r^2(s) \tag{24}
$$

で与えられる。

また、

$$
\begin{aligned}
\sum_{i=1}^{4}\left(\frac{dr_i}{ds}(s)\right)^2 &= \left(2A(\boldsymbol{u}(s))\frac{d\boldsymbol{u}}{ds}(s)\right)^2 \\
&= 4\left(\frac{d\boldsymbol{u}}{ds}(s)\right)^T A^T(\boldsymbol{u}(s))A(\boldsymbol{u}(s))\frac{d\boldsymbol{u}}{ds}(s) \\
&= 4r(s)\left(\frac{d\boldsymbol{u}}{ds}(s)\right)
\end{aligned} \tag{25}
$$

が成立する。

■第四の変数の経路積分中への導入

　第四の変数を定義することはできたが、式 13 には r_4 が元々あるわけではない。これを解決するためには次の経路積分の恒等式、

$$
\begin{aligned}
&1 \\
&= \int_{x_4(s=0)=0} \mathcal{D}r_4(s) \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_0^\sigma ds \frac{m_e}{2r}\left(\frac{dr_4}{ds}\right)^2\right) \\
&= \lim_{N\to\infty}\prod_{j=1}^{N}\left(\int_{-\infty}^{\infty} dr_4^{(j)}\left(\frac{m_e}{2\pi\mathrm{i}\epsilon\hbar\bar{r}^{(j)}}\right)^{\frac{1}{2}}\right) \\
&\times \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\sum_{j=1}^{N}\frac{m_e}{2\epsilon\bar{r}^{(j)}}\left(r_4^{(j)} - r_4^{(j-1)}\right)^2\right)
\end{aligned}
\tag{26}
$$

を経路積分 13 に挿入する。ただし $\epsilon = \sigma/N, r_4^{(0)} = 0$ で、

$$
\bar{r}^{(j)} I = A^t\left((\boldsymbol{u}^{(j)} + \boldsymbol{u}^{(j-1)})/2\right) A\left((\boldsymbol{u}^{(j)} + \boldsymbol{u}^{(j-1)})/2\right)
$$

とする。すなわち、

$$
\bar{r}^{(j)} = \left((\boldsymbol{u}^{(j)} + \boldsymbol{u}^{(j-1)})/2\right)^2 \tag{27}
$$

とする。上の恒等式では r_4 の始点は固定されているが終点は固定されていないことがポイントである。

恒等式 26 を経路積分 13 に挿入すると、

$$
\begin{aligned}
&G(\boldsymbol{r}'', \boldsymbol{r}'; E) \\
&= \int_0^{\infty} d\sigma \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\kappa\sigma\right) \int_{\boldsymbol{r}(s=0)=\boldsymbol{r}'}^{\boldsymbol{r}(s=\sigma)=\boldsymbol{r}''} \mathcal{D}\boldsymbol{r}(s) r'' \\
&\times \int_{x_4(s=0)=0} \mathcal{D}r_4(s) \\
&\times \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_0^{\sigma} d\sigma \ \left[\frac{m_e}{2r}\left(\frac{d\boldsymbol{r}}{ds}\right)^2 + \left(\frac{dr_4}{ds}\right)^2 + Er\right]\right) \\
&= \int_0^{\infty} d\sigma \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\kappa\sigma\right) \int_{-\infty}^{\infty} dr_4'' \\
&\times \int_{\boldsymbol{r}(s=0)=\boldsymbol{r}'}^{\boldsymbol{r}(s=\sigma)=\boldsymbol{r}''} \mathcal{D}\boldsymbol{r}(s) r'' \int_{x_4(s=0)=0}^{x_4(s=\sigma)=x_4''} \mathcal{D}r_4(s) \\
&\times \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_0^{\sigma} d\sigma \ \left[\frac{m_e}{2r}\left\{\left(\frac{d\boldsymbol{r}}{ds}\right)^2 + \left(\frac{dr_4}{ds}\right)^2\right\} + Er\right]\right)
\end{aligned}
$$

ここで変形 KS 変換を用いると式 19 と式 25 より、

$$
\begin{aligned}
&G(\boldsymbol{r}'', \boldsymbol{r}'; E) \\
&= \int_0^\infty d\sigma \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\kappa\sigma\right) \int_{-\infty}^{\infty} dr_4'' \\
&\times \int_{\boldsymbol{r}(s=0)=\boldsymbol{r}'}^{\boldsymbol{r}(s=\sigma)=\boldsymbol{r}''} \mathcal{D}\boldsymbol{r}(s) r'' \int_{x_4(s=0)=0}^{x_4(s=\sigma)=x_4''} \mathcal{D}r_4(s) \\
&\times \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_0^\sigma d\sigma \ \left[2m_e\left(\frac{d\boldsymbol{u}}{ds}\right)^2 + E\boldsymbol{u}^2\right]\right) \\
&= r'' \int_0^\infty d\sigma \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\kappa\sigma\right) \int_{-\infty}^{\infty} dr_4'' \\
&\times \lim_{N\to\infty} \prod_{j=1}^{N-1} \left(\int_{-\infty}^{\infty} d\boldsymbol{r}^{(j)} dr_4^{(j)} \left(\frac{m_e}{2\pi\mathrm{i}\epsilon\hbar\bar{r}^{(j)}}\right)^2\right) \left(\frac{m_e}{2\pi\mathrm{i}\epsilon\hbar\bar{r}^{(N)}}\right)^2 \\
&\times \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\sum_{j=1}^{N}\left[\frac{2m_e}{\epsilon}\left(\boldsymbol{u}^{(j)} - \boldsymbol{u}^{(j-1)}\right)^2 + E\epsilon\left(\boldsymbol{u}^{(j)}\right)^2\right]\right)
\end{aligned}
$$

さらに式 24 を用いると

$$
d\boldsymbol{r}^{(j)} dr_4^{(j)} = J(\boldsymbol{r}, r_4; \boldsymbol{u})(\boldsymbol{u}^{(j)}) d\boldsymbol{u}^{(j)} = 16\left(\bar{r}^{(j)}\right)^2 d\boldsymbol{u}^{(j)}
$$

なので、

$$
\begin{aligned}
&G(\boldsymbol{r}'', \boldsymbol{r}'; E) \\
&= r'' \int_0^\infty d\sigma \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\kappa\sigma\right) \int_{-\infty}^\infty dr_4'' \lim_{N\to\infty} \\
&\times \prod_{j=1}^{N-1} \left(\int_{-\infty}^\infty d\boldsymbol{u}^{(j)} 16 \left(\bar{r}^{(j)}\right)^2 \left(\frac{m_e}{2\pi\mathrm{i}\epsilon\hbar\bar{r}^{(j)}}\right)^2 \right) \left(\frac{m_e}{2\pi\mathrm{i}\epsilon\hbar\bar{r}^{(N)}}\right)^2 \\
&\times \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar} \sum_{j=1}^N \left[\frac{2m_e}{\epsilon} \left(\boldsymbol{u}^{(j)} - \boldsymbol{u}^{(j-1)}\right)^2 + E\epsilon \left(\boldsymbol{u}^{(j)}\right)^2 \right] \right) \\
&= \frac{1}{16} r'' \int_0^\infty d\sigma \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\kappa\sigma\right) \int_{-\infty}^\infty dr_4'' \lim_{N\to\infty} (\bar{r}^{(N)})^{-2} \\
&\times \prod_{j=1}^{N-1} \left(\int_{-\infty}^\infty d\boldsymbol{u}^{(j)} \left(\frac{2m_e}{\pi\mathrm{i}\epsilon\hbar}\right)^2 \right) \left(\frac{2m_e}{\pi\mathrm{i}\epsilon\hbar}\right)^2 \\
&\times \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar} \sum_{j=1}^N \left[\frac{2m_e}{\epsilon} \left(\boldsymbol{u}^{(j)} - \boldsymbol{u}^{(j-1)}\right)^2 + E\epsilon \left(\boldsymbol{u}^{(j)}\right)^2 \right] \right)
\end{aligned}
\tag{28}
$$

となる。

2.2　経路積分の実行

　最後の表式は四次元空間の量子調和振動子の経路積分そのものとなり、積分を実行することができる。[*5]

[*5] $\lim_{N\to\infty}\bar{r}^{(N)} = r''$ を用いる。

すなわち、

$$
\begin{aligned}
&G(\boldsymbol{r}'', \boldsymbol{r}'; E) \\
&= \frac{1}{16} r'' \int_0^{\infty} d\sigma \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\kappa\sigma\right) \int_{-\infty}^{\infty} dr_4'' \\
&\times \int_{\boldsymbol{u}(0)=\boldsymbol{u}'(\boldsymbol{r}',0)}^{\boldsymbol{u}(\sigma)=\boldsymbol{u}''(\boldsymbol{r}'',r_4'')} \mathcal{D}\boldsymbol{u}(s) \\
&\times \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_0^{\sigma} ds \left[2m_e \left(\frac{d\boldsymbol{u}}{ds}\right)^2 + E\boldsymbol{u}^2\right]\right) \\
&= \frac{1}{16} r'' \int_0^{\infty} d\sigma \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\kappa\sigma\right) \int_{-\infty}^{\infty} dr_4'' \\
&\times \int_{\boldsymbol{u}(0)=\boldsymbol{u}'(\boldsymbol{r}',0)}^{\boldsymbol{u}(\sigma)=\boldsymbol{u}''(\boldsymbol{r}'',r_4'')} \mathcal{D}\boldsymbol{u}(s) \\
&\times \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_0^{\sigma} ds \left[\frac{M}{2} \left(\frac{d\boldsymbol{u}}{ds}\right)^2 - \frac{M\omega^2}{2}\boldsymbol{u}^2\right]\right) \\
&= \frac{1}{16} r'' \int_0^{\infty} d\sigma \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\kappa\sigma\right) \int_{-\infty}^{\infty} dr_4'' \\
&\times \left(\frac{M\omega}{2\pi\mathrm{i}\hbar\sin\omega\sigma}\right)^2 \\
&\times \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{M\omega}{2}\left[\boldsymbol{u}'(\boldsymbol{r}',0)^2 + \boldsymbol{u}''(\boldsymbol{r}'',x_4)^2\right]\cot\omega\sigma\right) \\
&\times \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{M\omega}{\sin\omega\sigma}\boldsymbol{u}'(\boldsymbol{r}',0)\cdot\boldsymbol{u}''(\boldsymbol{r}'',x_4)\right)
\end{aligned}
\tag{29}
$$

のように変形できる。ここで $M = 4m_e, \omega^2 = \left(\frac{-2E}{M}\right)$ とおい

て、四次元調和振動子における経路積分を実行した。これにて経路積分自体の実行は完了した。

3　残る積分の実行

式 29 では二つの変数による積分が未実行である。すなわち、変換後の時間に相当する σ による積分と新たに導入したダミー変数（四次元目の座標変数）r_4 による積分、が残されている。

3.1　r_4 による積分の実行

式 29 において、

$$\boldsymbol{u}'^2 = r' \tag{30}$$

$$\boldsymbol{u}''^2 = r'' \tag{31}$$

である。また、$\boldsymbol{u}', \boldsymbol{u}''$ の式 14 による表示を用いると、

$$\begin{aligned}
&\boldsymbol{u}' \cdot \boldsymbol{u}'' \\
&= (r' \cdot r'')^{\frac{1}{2}} \left(\sin\frac{\theta'}{2} \sin\frac{\theta''}{2} \cos\frac{\alpha'' + \phi'' - \alpha' - \phi'}{2} \right. \\
&\left. + \cos\frac{\theta'}{2} \cos\frac{\theta''}{2} \cos\frac{\alpha'' - \phi'' - \alpha' + \phi'}{2} \right)
\end{aligned} \tag{32}$$

で表すことができる。また式 24 を使うと、

$$\left(\frac{\partial r_4''}{\partial \alpha''}\right)_{r'',\theta'',\phi''} = \sum_{i=1}^{4} \frac{\partial r_4''}{\partial u_i''}\left(\frac{\partial u_i''}{\partial \alpha''}\right)_{r'',\theta'',\phi''} = r'' \tag{33}$$

がわかる。式 29 において r'', θ'', ϕ'' は固定されている（r_1'', r_2'', r_3'' より一意に定まるので）から、r_4'' と α'' のみに依存すると考えても良い。すなわち、

$$\int_{-\infty}^{\infty} dr_4 = r'' \int_0^{4\pi} d\alpha'' \tag{34}$$

のように積分変数変換をすることが可能である。

これにより、29 は

$$\begin{aligned}
&G(\boldsymbol{r}'', \boldsymbol{r}'; E) \\
&= \frac{1}{16}\int_0^{\infty} d\sigma \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\kappa\sigma\right)\int_0^{4\pi} d\alpha'' \\
&\times \left(\frac{M\omega}{2\pi\mathrm{i}\hbar\sin\omega\sigma}\right)^2 \\
&\times \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{M\omega}{2}\left[r' + r''\right]\cot\omega\sigma\right) \\
&\times \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{M\omega}{\sin\omega\sigma}(r'\cdot r'')^{\frac{1}{2}}\sin\frac{\theta'}{2}\sin\frac{\theta''}{2}\cos\frac{\alpha''+\phi''-\alpha'-\phi'}{2}\right) \\
&\times \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{M\omega}{\sin\omega\sigma}(r'\cdot r'')^{\frac{1}{2}}\cos\frac{\theta'}{2}\cos\frac{\theta''}{2}\cos\frac{\alpha''-\phi''-\alpha'+\phi'}{2}\right)
\end{aligned} \tag{35}$$

のように変形可能である。ここで α' についてコメントをすると、これは一つ勝手に決めて固定して良い（最初に経路積分の始点は固定するものとしていた)。したがって、例えば $\alpha' = 0$ として良い。

この後に使うべきは、次の第一種変形ベッセル関数のフーリエ展開公式である。

$$e^{z\cos\phi} = \sum_{\nu=-\infty}^{\infty} I_\nu(z) e^{\mathrm{i}\nu\phi} \tag{36}$$

これを用いるとグリーン関数は

$$\begin{aligned}
&G(\boldsymbol{r}'', \boldsymbol{r}'; E) \\
&= \frac{1}{16}\int_0^\infty d\sigma \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\kappa\sigma\right)\int_0^{4\pi} d\alpha'' \\
&\times \left(\frac{M\omega}{2\pi\mathrm{i}\hbar\sin\omega\sigma}\right)^2 \\
&\times \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{M\omega}{2}\left[r' + r''\right]\cot\omega\sigma\right) \\
&\times \sum_{m=-\infty}^{\infty}\sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{\mathrm{i}m\frac{\alpha'' - (\phi'' - \phi')}{2}} e^{\mathrm{i}n\frac{\alpha'' + (\phi'' - \phi')}{2}} \\
&\times I_m\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{M\omega}{\sin\omega\sigma}(r'\cdot r'')^{\frac{1}{2}}\cos\frac{\theta'}{2}\cos\frac{\theta''}{2}\right) \\
&\times I_n\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{M\omega}{\sin\omega\sigma}(r'\cdot r'')^{\frac{1}{2}}\sin\frac{\theta'}{2}\sin\frac{\theta''}{2}\right)
\end{aligned}$$

となるが、$I_\nu = I_{-\nu}, \int_0^{4\pi} d\alpha\ e^{in\frac{\alpha}{2}} = 4\pi\delta_{n,0}$ を用いると、

$$
\begin{aligned}
&G(\boldsymbol{r}'', \boldsymbol{r}'; E) \\
&= \frac{1}{4\pi}\int_0^\infty d\sigma \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\kappa\sigma\right)\left(\frac{M\omega}{2\mathrm{i}\hbar\sin\omega\sigma}\right)^2 \\
&\times \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{M\omega}{2}\left[r' + r''\right]\cot\omega\sigma\right) \\
&\times \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{\mathrm{i}n(\phi''-\phi')} \\
&\times I_n\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{M\omega}{\sin\omega\sigma}(r'\cdot r'')^{\frac{1}{2}}\cos\frac{\theta'}{2}\cos\frac{\theta''}{2}\right) \\
&\times I_n\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{M\omega}{\sin\omega\sigma}(r'\cdot r'')^{\frac{1}{2}}\sin\frac{\theta'}{2}\sin\frac{\theta''}{2}\right)
\end{aligned}
$$

となる。これにて r_4 積分は実行完了した。

3.2　グリーン関数の変数分離

次に行う積分は、σ 積分である。その前にグリーン関数の角度部分と動径部分の分離を行う。これは系の球対称性に伴うものである。

準備として

$$
\cos\gamma = \cos\frac{\theta'}{2}\cos\frac{\theta''}{2} + \sin\frac{\theta'}{2}\sin\frac{\theta''}{2}\cos(\phi'' - \phi') \quad (37)
$$

を導入する。ここで導入された γ は極座標表示で、A =

$(r', \theta', \phi'), \mathrm{B} = (r'', \theta'', \phi'')$ としたときに $\gamma = \angle\ AOB$ を満たす。次の公式、

$$I_0\left((z_1^2 + z_2^2 + 2z_1 z_2 \cos\phi)^{\frac{1}{2}}\right) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{\mathrm{i}n\phi} I_n(z_1) I_n(z_2) \tag{38}$$

と半角の公式

$$\cos^2\frac{\gamma}{2} = \frac{1}{2}\left(1 + \cos\gamma\right) \tag{39}$$

を用いると、式 37 は

$$\begin{aligned}
&G(\boldsymbol{r}'', \boldsymbol{r}'; E) \\
&= \frac{1}{4\pi}\int_0^{\infty} d\sigma \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\kappa\sigma\right)\left(\frac{M\omega}{2\mathrm{i}\hbar\sin\omega\sigma}\right)^2 \\
&\times \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{M\omega}{2}\left[r' + r''\right]\cot\omega\sigma\right) \\
&\times I_0\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{M\omega}{\sin\omega\sigma}(r'r'')^{\frac{1}{2}}\cos\frac{\gamma}{2}\right)
\end{aligned} \tag{40}$$

となる。

さらに、変形ベッセル関数に関する展開公式、

$$
\begin{aligned}
I_0\left(z\cos\frac{\gamma}{2}\right) &= \frac{2}{z}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\gamma)I_{2l+1}(z) \\
&= 4\pi\frac{2}{z}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}Y_l^m(\theta',\phi')Y_l^{m*}(\theta'',\phi'')I_{2l+1}(z)
\end{aligned}
\tag{41}
$$

を用いると、

$$
\begin{aligned}
&G(\boldsymbol{r}'',\boldsymbol{r}';E) \\
&= (r'r'')^{-\frac{1}{2}}\int_0^{\infty}d\sigma\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\kappa\sigma\right)\left(\frac{M\omega}{2\mathrm{i}\hbar\sin\omega\sigma}\right) \\
&\times\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{M\omega}{2}\left[r'+r''\right]\cot\omega\sigma\right) \\
&\times\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}Y_l^m(\theta',\phi')Y_l^{m*}(\theta'',\phi'')I_{2l+1}\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{M\omega}{\sin\omega\sigma}(r'r'')^{\frac{1}{2}}\right)
\end{aligned}
\tag{42}
$$

となる。変数分離できることがわかったので、動径部分のグリーン関数 $G(r'',r';E)$ を

$$
G(\boldsymbol{r}'',\boldsymbol{r}';E) =: \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}Y_l^m(\theta',\phi')Y_l^{m*}(\theta'',\phi'')G(r'',r';E)
\tag{43}
$$

によって定義すれば、

$$G(r'', r'; E) = (r'r'')^{-\frac{1}{2}} \int_0^\infty d\sigma \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\kappa\sigma\right)\left(\frac{M\omega}{2\mathrm{i}\hbar\sin\omega\sigma}\right) \times \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{M\omega}{2}\left[r' + r''\right]\cot\omega\sigma\right) \times I_{2l+1}\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{M\omega}{\sin\omega\sigma}(r'r'')^{\frac{1}{2}}\right) \tag{44}$$

であることがわかる。

3.3 σ 積分の実行

いよいよ最後の σ 積分の実行である。しかしながら、ω が実数の時はこの積分は困難である。E が負の束縛状態の時はまさに ω が実数になるので問題である。[*6] このような時に使われる計算テクニックは Wick 回転と呼ばれるものである。すなわち、実数の ω のところに純虚数 $\mathrm{i}\Omega$ を代入した場合の積分を実行し、最後に解析接続により実数の ω を $\mathrm{i}\Omega$ のところに代入するという方法である。[*7]

[*6] $M = 4m_e, \omega^2 = \left(\frac{-2E}{M}\right)$ であった。

[*7] 今回の積分は ω の偶関数となっているので解析接続で戻す時に符号は正でも負でも構わない、と考えている。本当にこの解析接続が大丈夫かどうかは機会があればきちんと記したい。

3.3.1 Wick 回転

式 44 において、ω のところ純虚数 $\mathrm{i}\Omega$ を代入する。ただし $\Omega > 0$ とする。その際に

$$\sin(\mathrm{i}\Omega\sigma) = \mathrm{i}\sinh(\Omega\sigma) \tag{45}$$

$$\cot(\mathrm{i}\Omega\sigma) = -\mathrm{i}\coth(\Omega\sigma) \tag{46}$$

を用いると、

$$\begin{aligned} G(r'', r'; E(\mathrm{i}\Omega)) = (r'r'')^{-\frac{1}{2}} \int_0^\infty d\sigma \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\kappa\sigma\right)\left(\frac{M\Omega}{2\mathrm{i}\hbar\sinh\Omega\sigma}\right) \\ \times \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{M\Omega}{2}[r' + r'']\coth\Omega\sigma\right) \\ \times I_{2l+1}\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{M\Omega}{\sinh\Omega\sigma}(r'r'')^{\frac{1}{2}}\right) \\ = (r'r'')^{-\frac{1}{2}} \int_0^\infty du \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{\kappa u}{\Omega}\right)\left(\frac{M}{2\mathrm{i}\hbar\sinh u}\right) \\ \times \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{M\Omega}{2}[r' + r'']\coth u\right) \\ \times I_{2l+1}\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{M\Omega}{\sinh u}(r'r'')^{\frac{1}{2}}\right) \end{aligned} \tag{47}$$

となる。ここで、$E(\mathrm{i}\Omega) = \frac{M\Omega^2}{2} > 0$ であり、最後の行の変換は ($u = \Omega\sigma$ の置換積分) である。

さらに

$$\sinh u = \frac{1}{\sinh v} \tag{48}$$

による置換積分をする。この時、

$$\begin{aligned}
\coth u &= \cosh v \\
\frac{du}{\sinh u} &= -dv \\
e^u &= \coth \frac{v}{2}
\end{aligned}$$

を用いて、

$$\begin{aligned}
G(r'', r'; E(\mathrm{i}\Omega)) = (r'r'')^{-\frac{1}{2}} \frac{M}{2\mathrm{i}\hbar} \int_0^\infty dv \left(\coth \frac{v}{2}\right)^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{\kappa}{\Omega}} \\
\times \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{M\Omega}{2}[r' + r'']\cosh v\right) \\
\times I_{2l+1}\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar} M\Omega (r'r'')^{\frac{1}{2}} \sinh v\right)
\end{aligned} \tag{49}$$

となる。最後に使われる公式[*8]が

$$\begin{aligned}
&\int_0^\infty dx \left(\coth \frac{x}{2}\right)^{2\nu} \exp\left[-\frac{a_1 + a_2}{2} t \coth x\right] I_{2\mu}\left(t\sqrt{a_1 a_2} \sinh x\right) \\
&= \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2} + \mu - \nu\right)}{t\sqrt{a_1 a_2}\Gamma(1 + 2u)} W_{\nu,\mu}(a_1 t) M_{\nu,\mu}(a_2 t)
\end{aligned}$$

---

*8 参考にした Grosche, C. (1993). An introduction into the Feynman path integral. arXiv preprint hep-th/9302097. にも載っている。

である。ただし、$a_1 > a_2, \mathrm{Re}\left(\frac{1}{2}+\mu-\nu\right) > 0$ で $M_{\nu,\mu}, W_{\nu,\mu}$ はそれぞれ第一種 Whittaker 関数、第二種 Whitter 関数である。Whittaker 関数は Kummer の合流型超幾何関数を用いると、

$$M_{\nu,\mu}(z) = \exp(-z/2) z^{\mu+\frac{1}{2}} M\left(\frac{1}{2}+\mu-\nu, 1+2\mu; z\right) \tag{50}$$

$$W_{\nu,\mu}(z) = \exp(-z/2) z^{\mu+\frac{1}{2}} U\left(\frac{1}{2}+\mu-\nu, 1+2\mu; z\right) \tag{51}$$

で表される。公式に $\nu = \frac{\mathrm{i}\kappa}{2\hbar\Omega}, \mu = \frac{2l+1}{2}, t = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}M\Omega, a_1 = \max(r_1, r_2) = r_>, a_2 = \min(r_1, r_2) = r_<$ を代入すれば式 49 に適用可能である。すなわち、

$$\begin{aligned} & G(r'', r'; E(\mathrm{i}\Omega)) \\ &= (r'r'')^{-1} \frac{M}{2\mathrm{i}\hbar} \frac{\Gamma\left(l+1-\frac{\mathrm{i}\kappa}{2\hbar\Omega}\right)}{\Gamma(2l+2)\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}M\Omega\right)} W_{\frac{\mathrm{i}\kappa}{2\hbar\Omega}, \frac{2l+1}{2}}(r_> t) M_{\frac{\mathrm{i}\kappa}{2\hbar\Omega}, \frac{2l+1}{2}}(r_< t) \end{aligned} \tag{52}$$

となる。

3.3.2　グリーン関数

最後に $\mathrm{i}\Omega$ のところに ω を代入すればいいよいよグリーン関数が求まる。$M=4m_e, \omega^2=\left(\frac{-2E}{M}\right)$ を用いると、

$$
\begin{aligned}
&G(r'',r';E)\\
&=\frac{1}{\mathrm{i}r'r''}\sqrt{-\frac{m_e}{2E}}\frac{\Gamma\left(l+1-\frac{\kappa}{\hbar}\sqrt{-\frac{m_e}{2E}}\right)}{(2l+1)!}\\
&\times W_{\frac{\kappa}{\hbar}\sqrt{-\frac{m_e}{2E}},\frac{2l+1}{2}}\left(\frac{1}{\hbar}\sqrt{-\frac{8E}{m_e}}r_>\right)\\
&\times M_{\frac{\kappa}{\hbar}\sqrt{-\frac{m_e}{2E}},\frac{2l+1}{2}}\left(\frac{1}{\hbar}\sqrt{-\frac{8E}{m_e}}r_<\right)
\end{aligned}
\tag{53}
$$

のように表される。

3.3.3　束縛状態のエネルギースペクトル

グリーン関数が極を持つ条件より定まる。すなわち、ガンマ関数の引数が非正整数となる条件

$$
l+1-\frac{\kappa}{\hbar}\sqrt{-\frac{m_e}{2E}}=-n_r \quad (n_r\in\mathbb{Z}_{\geq 0}) \tag{54}
$$

より定まる。これにより、

$$
E=-\frac{1}{2(l+n_r+1)^2}\frac{\kappa^2 m_e}{\hbar^2} \tag{55}
$$

のようにエネルギーが求まる。