量子物理学特論

第11回

3次元の場合

- ⭐ 3次元のシュレディンガー方程式を議論する
- ⭐ 一般には次元が上がると，解くのが格段に難しくなる
- ⭐ 中心力場の場合には，簡単化することが可能
  - ⭐ 動径方向と角度変数を分離できて，1次元問題に帰着できる
- ⭐ 具体例：球対象井戸型ポテンシャル，水素原子

シュレディンガー方程式のつくりかた

古典粒子のハミルトニアン（エネルギー関数）

$$H_{\mathrm{cl}} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) = E$$

$$\Big\downarrow \quad E \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \qquad \vec{p} \to -i\hbar\nabla$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(t,\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})\right)\Psi(t,\vec{r})$$

ラプラシアン

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

ハミルトニアンの不定性

置き換えによるハミルトニアン$\hat{H}$には不定性がある

例：$H_{\mathrm{cl}} = xp = px = \dfrac{1}{2}(xp + px)$

$$\hat{H} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}x$$

$$\hat{H} = -i\hbar x\frac{\partial}{\partial x}$$

$$\hat{H} = -\frac{i\hbar}{2}\left(\frac{\partial}{\partial x}x + x\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

このように，色々なバリエーションがありえる

実際の物理系に対応するのがどれなのかは，
理論のもつべき対称性などで決めていく。

極座標によるシュレディンガー方程式

3次元空間内を動く自由粒子のハミルトニアンは，空間の並進や回転に対する不変性を要求すると，

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$$

の形に決まる。

球対称な場の中を運動している電子のシュレディンガー方程式を考えよう。

$$V(\vec{r}) = V(r)$$

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r)\right)\Psi$$

極座標によるシュレディンガー方程式

このような場合，極座標を使うのが便利。

$$(x, y, z) = (r\sin\theta\cos\varphi, r\sin\theta\sin\varphi, r\cos\theta)$$

極座標の場合のラプラシアンΔはどうなるか？

2次元の場合の練習：$(x, y) = (r\cos\theta, r\sin\theta)$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2} \qquad \theta = \tan^{-1}\frac{y}{x}$$

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} = \cos\theta \qquad \frac{\partial \theta}{\partial x} = -\frac{y}{x^2 + y^2} = -\frac{\sin\theta}{r}$$

$$\frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}} = \sin\theta \qquad \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{x}{x^2 + y^2} = \frac{\cos\theta}{r}$$

極座標によるシュレディンガー方程式

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

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

2階微分も同様にやる。

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \cos\theta \frac{\partial}{\partial r}\left(\cos\theta \frac{\partial \Psi}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial \Psi}{\partial \theta}\right) - \frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\cos\theta \frac{\partial \Psi}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial \Psi}{\partial \theta}\right)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} = \sin\theta \frac{\partial}{\partial r}\left(\sin\theta \frac{\partial \Psi}{\partial r} + \frac{\cos\theta}{r}\frac{\partial \Psi}{\partial \theta}\right) + \frac{\cos\theta}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta \frac{\partial \Psi}{\partial r} + \frac{\cos\theta}{r}\frac{\partial \Psi}{\partial \theta}\right)$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$$

宿題

1S-323の前にあるレポート提出ボックスもしくは
次回授業時に提出（7月18日締め切り）

$$(x, y, z) = (r \sin\theta \cos\varphi, r \sin\theta \sin\varphi, r \cos\theta)$$

とした時，3次元の極座標によるラプラシアンが次で
与えられることを示せ

$$\Delta\Psi = \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} \right) \Psi + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] \Psi$$

極座標によるシュレディンガー方程式

$$\Delta\Psi = \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)\Psi$$
$$+ \frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\Psi$$

さらに， $\dfrac{\partial^2}{\partial r^2} + \dfrac{2}{r}\dfrac{\partial}{\partial r} = \dfrac{1}{r^2}\dfrac{\partial}{\partial r}\left(r^2\dfrac{\partial}{\partial r}\right) = \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial^2}{\partial r^2}r$ より

$$\Delta\Psi = \left[\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial^2 r}r + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\Psi$$

シュレディンガー方程式は

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial^2 r}r + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\Psi + V(r)\Psi}$$

極座標によるシュレディンガー方程式

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial^2 r}r + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\Psi + V(r)\Psi}$$

なお，この場合の物理量Aの計算は，

$$\langle A\rangle = \int \Psi^* \hat{A}\Psi \boxed{r^2\sin\theta} dr d\theta d\varphi$$

ヤコビアン

となることに注意。

定常状態の方程式

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial^2 r}r + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\Psi + V(r)\Psi$$

$$\Psi = \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)\phi(\vec{r})$$

とおいて変数分離すると，$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\phi(\vec{r}) + V(r)\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r})$

これはいまの場合，

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\} + V(r)\right]\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r})}$$

となる。

以後はこの式に基づいて議論を進めていく。

角変数の分離

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}+V(r)\right]\phi(\vec{r})=E\phi(\vec{r})}$$

この方程式も実は変数分離が可能である。

$\phi(\vec{r})=R(r)Y(\theta,\varphi)$ として，上の式に代入して変数分離する

$$\frac{r}{R}\frac{d^2}{dr^2}(rR)+\frac{2mr^2}{\hbar^2}(E-V(r))=-\frac{1}{Y}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}\right]$$

rに関するものだけ　　θとφに関するものだけ

右辺も左辺も定数λに等しいとすると

$$\frac{r}{R}\frac{d^2}{dr^2}(rR)+\frac{2mr^2}{\hbar^2}(E-V(r))=\lambda$$

$$-\frac{1}{Y}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}\right]=\lambda$$

角変数の分離

動径方向 $$\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(rR) + \left\{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V(r)) - \frac{\lambda}{r^2}\right\}R = 0$$

角度部分 $$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2} + \lambda Y = 0$$

角度部分はエネルギーにもポテンシャルにも依存しない。

↓

どんな中心力ポテンシャルでも共通の形

角変数の分離

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}+\lambda Y=0$$

これはさらに変数分離可能。$Y(\theta,\varphi)=\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$

$$\sin\theta\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)\frac{1}{\Theta}+\lambda\sin^2\theta=-\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}$$

両辺=m^2とおく（質量と混同しないように！）。

$$\boxed{\begin{aligned}&\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}+m^2\Phi=0\\[2ex]&\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\left(\lambda-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)\Theta=0\end{aligned}}$$

Φの解

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m^2\Phi = 0 \longrightarrow \Phi = Ae^{\pm imt}$$

波動関数は，空間の各点で1つの決まった値を持つ

↓

φについて周期が2πでなければならない

規格化も考慮すると，

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{imt} \qquad m = 0, \pm1, \pm2, \pm3, \cdots$$

このmを磁気量子数という

$\int_0^{2\pi} \Phi_m^* \Phi_m d\varphi = 1$ ちなみに，$\int_0^{2\pi} \Phi_m^* \Phi_{m'} d\varphi = 0 \quad (m \neq m')$

Θの解

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

$Z=\cos\theta$ のように変数変換をして，$\Theta(\theta)=P^m(Z)$とおく。

$$\frac{d}{dZ}\left[(1-Z^2)\frac{dP^m}{dZ}\right]+\left[\lambda-\frac{m^2}{1-z^2}\right]P^m=0$$

m＝0の場合，$\frac{d}{dZ}\left[(1-Z^2)\frac{dP^0}{dZ}\right]+\lambda P^0=0$

ルジャンドル方程式

この方程式は，$\lambda=\ell(\ell+1)$の場合だけ，$Z=\pm1$で有限な解をもつ。　$\ell=0,1,2,3,\cdots$

ルジャンドル多項式

$$\frac{d}{dZ}\left[(1-Z^2)\frac{dP^0}{dZ}\right]+\lambda P^0=0$$

$P^0=\sum_{n=0}^{\infty}a_\ell Z^\ell$ として代入。

$$(1-Z^2)\sum\ell(\ell-1)a_\ell Z^{\ell-2}-2Z\sum\ell a_\ell Z^{\ell-1}+\lambda\sum a_\ell Z^\ell=0$$

よって $(\ell+2)(\ell+1)a_{\ell+2}=(\ell^2+\ell-\lambda)a_\ell$

$\lambda=\ell(\ell+1)$ であれば，この級数展開は有限で止まる

このとき，解は ℓ 次多項式になる

$$P_\ell(Z)=\frac{1}{2^\ell\ell!}\frac{d^\ell}{dZ^\ell}(Z^2-1)^\ell$$

ルジャンドル多項式

ルジャンドル多項式

$$P_\ell^0(Z) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{dZ^\ell} (Z^2 - 1)^\ell$$

$$\ell = 0 \quad P_0^0(Z) = 1 \qquad \ell = 2 \quad P_2^0(Z) = \frac{1}{2}(3Z^2 - 1)$$

$$\ell = 1 \quad P_1^0(Z) = Z \qquad \ell = 3 \quad P_3^0(Z) = \frac{1}{2} Z(5Z^2 - 3)$$

$$\cdots$$

ルジャンドル陪関数

次はmが0でない場合を考える。

$$\frac{d}{dZ}\left[(1-Z^2)\frac{dP^m}{dZ}\right]+\left[\lambda-\frac{m^2}{1-z^2}\right]P^m=0$$

$\lambda=\ell(\ell+1)$ としておいて，

$P_\ell^m(Z)=(1-Z)^{|m|/2}\dfrac{d^{|m|}P_\ell^0(Z)}{dZ^{|m|}}$ をこの方程式に代入する

$$\frac{d}{dZ}\left[(1-Z)^2\frac{dP_\ell^0}{dZ}\right]+\ell(\ell+1)P_\ell^0=0$$

を使うと，

$$\frac{d}{dZ}\left[(1-Z^2)\frac{dP_\ell^m(Z)}{dZ}\right]+\left[\ell(\ell+1)-\frac{m^2}{1-Z^2}\right]P_\ell^m(Z)=0$$

球面調和関数

結局，

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{imt} \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \cdots$$

$$P_\ell^m(Z) = (1 - Z^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|} P_\ell^0(Z)}{dZ^{|m|}}$$

$$P_\ell^0(Z) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{dZ^\ell} (Z^2 - 1)^\ell \qquad \ell = 0, 1, 2, 3, \cdots$$

として，　$Y_\ell^m(\theta, \varphi) = N_{\ell m} P_\ell^m(\cos\theta) \Phi_m(\varphi)$　を得た。

規格化しておくと，

$$Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \varepsilon \sqrt{\frac{(2\ell + 1)(\ell - |m|)!}{4\pi(\ell + |m|)!}} P_\ell^m(\cos\theta) e^{im\varphi}$$

$$|m| \leq \ell \qquad \varepsilon = \begin{cases} (-1)^m & m > 0 \\ 1 & m \leq 0 \end{cases}$$

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi Y_\ell^{m*} * Y_{\ell'}^{m'} \sin\theta d\theta = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$$

球面調和関数

Y_ℓ^m の具体的な形を求めてみよう。

$$Y_0^0 = \boxed{}$$

$$Y_1^0 = \boxed{} \qquad Y_1^{\pm 1} = \boxed{}$$

$$Y_2^0 = \boxed{} \qquad Y_2^{\pm 1} = \boxed{}$$

$$Y_2^{\pm 2} = \boxed{}$$

軌道角運動量

実は球面調和関数は角運動量状態と対応している。

$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ 量子力学では，対応する演算子が

$$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} = -i\hbar\vec{r} \times \nabla$$

すなわち，

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

これらを極座標であらわすと，

軌道角運動量

$$\hat{L}_x = -\frac{\hbar}{i}\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i}\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

さらに，

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

$$= -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2} + \lambda Y = 0$$

軌道角運動量

$$\hat{L}^2 Y_\ell^m(\theta,\varphi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_\ell^m(\theta,\varphi)$$

また，

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi} Y_\ell^m = m\hbar Y_\ell^m \qquad Y_\ell^m \propto e^{im\varphi}$$

ゆえに，$Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ は $\hat{L}^2$ と $\hat{L}_z$ の固有関数であり，固有値はそれぞれ $\hbar^2\ell(\ell+1)$ ，$m\hbar$ となる。

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \pm \ell \qquad \ell = 0, 1, 2, \cdots$$

このように，量子力学では，角運動量は $\hbar$ をユニットとして飛び飛びの値をとる。

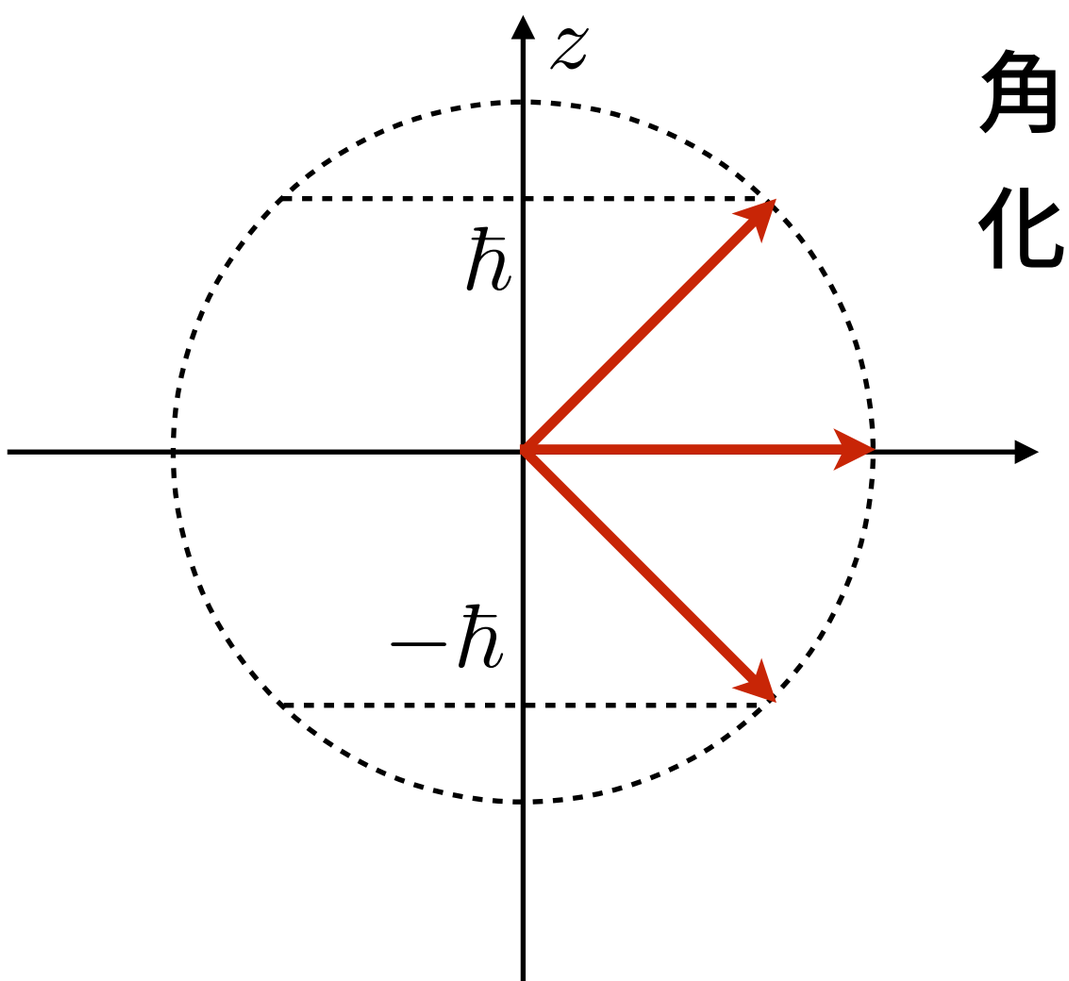
球面調和関数は，軌道角運動量の絶対値Lと，z成分L_zの量子数 ℓ ，m が決まれば完全に決まる。

軌道角運動量

角運動量のx成分やy成分について考える。

$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] \neq 0 \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_y] \neq 0$ であるから，L_xやL_yとL_zは同時には値が確定しない。

$\ell = 1$の場合，$L^2 = 2\hbar^2 \qquad L = \sqrt{2}\hbar$



角運動量の方向も量子化される

常に $L_z \leq \ell\hbar < \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar = L$