量子物理学特論

No.11

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。

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

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

変数分離を利用する。

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

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

角変数の分離

さらに変数分離。

$$\phi(\vec{r}) = R(r)Y(\theta, \varphi)$$

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。

$\downarrow$

どんな中心力ポテンシャルでも共通の形

球面調和関数

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

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

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

として角度変数に対する規格化された解は，

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

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

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

動径方向について

$\phi(\vec{r}) = R(r)Y(\theta, \varphi)$ のRが満たすべき方程式は，

$$\frac{1}{r}\frac{d^2}{d^2r}(rR_\ell) + \left\{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V(r)) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right\}R_\ell = 0$$

となる。

この方程式には，量子数m（質量ではない）が含まれない。これは，球対称な場合に，空間に特殊な方向が存在しないことを反映している。

動径方向について

$$\frac{1}{r}\frac{d^2}{d^2 r}(rR_\ell) + \left\{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V(r)) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right\}R_\ell = 0$$

$R_\ell(r) = \dfrac{\chi_\ell(r)}{r}$ とおいて，式に代入すると，

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\chi_\ell(r)}{dr^2} + \left[V(r) + \boxed{\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2}}\right]\chi_\ell(r) = E\chi_\ell(r)$$

遠心力ポテンシャル

ほぼ1次元のシュレディンガー方程式と同じ形。

動径方向について

- エネルギーの値を与えると，この方程式の解は完全に決まる（縮退しない）。つまり，球対称な場合の波動関数はE,ℓ ,mの値によって完全に決定される。

- E,ℓを指定しても，(2ℓ+1)個の縮退した解がある。

- 波動関数の規格化条件は，

$$\int |\varphi(\vec{r})|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = \int_0^\infty r^2 |R_\ell(r)|^2 dr = \int_0^\infty |\chi_\ell(r)|^2 dr = 1$$

動径方向について

$\lim_{r \to 0} V(r) r^2 = 0$ と仮定する。

原点近傍での動径関数のふるまいを調べる。

$\ell \neq 0$ の場合　　原点近傍では遠心力ポテンシャルが優位。

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\chi_\ell}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\chi_\ell \simeq 0$$

$\chi_\ell \simeq r^s$ とすると，$s(s-1) = \ell(\ell+1)$ が得られる。

よって $s = \ell + 1, -\ell$ つまり $\chi_\ell \simeq r^{\ell+1}, \boxed{r^{-\ell}}$ 原点で発散！

原点付近では $\chi_\ell \simeq r^{\ell+1}$ の解のみが物理的に許され，

$$\chi_\ell(0) = 0 (\ell \neq 0)$$ となる。

なお $\ell = 0$ の場合も $\chi_\ell(0) = 0$ となる。

水素原子

eの電荷をもつ陽子と−eの電荷を持つ電子の間に働くクーロンポテンシャルは，$V(r) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}$

古典力学の場合と同様に，陽子と電子の重心運動を分離すると，水素原子のシュレディンガー方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + V(r)\right]\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r}) \qquad \mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \simeq m_e$$

これを解いていく。

水素原子

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}\right]\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r})$$

$\phi(\vec{r}) = R_\ell(r)Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ として変数分離すると

$$\frac{d^2R_\ell}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR_\ell}{dr} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left\{E + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r} - \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right\}R_\ell = 0$$

この方程式を解いていく。

水素原子

$$\frac{d^2R_\ell}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR_\ell}{dr}+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left\{E+\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}-\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right\}R_\ell=0$$

rが大きいところでは，漸近的に $\dfrac{d^2R_\ell}{dr^2}=-\dfrac{2\mu E}{\hbar^2}R_\ell$

束縛状態に対応して，E<0とすると，r→∞で

$$R_\ell(r)\simeq\exp\left(-\sqrt{\frac{2\mu|E|}{\hbar^2}}r\right)$$ となることがわかる

これを踏まえて，次の無次元量を定義する $\rho=\sqrt{\dfrac{8\mu|E|}{\hbar^2}}r$

$$\frac{d^2R_\ell}{d\rho^2}+\frac{2}{\rho}\frac{dR_\ell}{d\rho}-\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}R_\ell+\left(\frac{A}{\rho}-\frac{1}{4}\right)R_\ell=0$$

ここで，$A=\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar}\sqrt{\dfrac{\mu}{2|E|}}$

水素原子

$$\frac{d^2 R_\ell}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{dR_\ell}{d\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}R_\ell + \left(\frac{A}{\rho} - \frac{1}{4}\right)R_\ell = 0$$

ρが大きい時，$R_\ell \simeq e^{-\rho/2}$

$R_\ell = e^{-\rho/2}F_\ell(\rho)$ とすると，

$$\frac{d^2 F_\ell}{d\rho^2} + \left(\frac{2}{\rho} - 1\right)\frac{dF_\ell}{d\rho} + \left\{\frac{A-1}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}\right\}F_\ell = 0$$

次に，ρが小さい時は，以前に見たように $R_\ell \simeq \dfrac{\rho^{\ell+1}}{\rho} = \rho^\ell$

とふるまうはずだから，$F_\ell = \rho^\ell L(\rho)$ とすると

$$\rho\frac{d^2 L}{d\rho^2} + (2\ell + 2 - \rho)\frac{dL}{d\rho} + (A - 1 - \ell)L = 0$$

水素原子

$$\rho\frac{d^2L}{d\rho^2}+(2\ell+2-\rho)\frac{dL}{d\rho}+(A-1-\ell)L=0$$

ここで，$L(\rho)=\sum_{n=0}^{\infty}a_n\rho^n$として代入してみると

$$\sum_{n=0}^{\infty}\left[(n+1)\left\{na_{n+1}+(2\ell+2)a_{n+1}\right\}+(A-1-\ell-n)a_n\right]\rho^{n-1}=0$$

各項の係数が０になるから，$\dfrac{a_{n+1}}{a_n}=\dfrac{n+\ell+1-A}{(n+1)(n+2\ell+2)}$

ただし，nが大きくなると，$\dfrac{a_{n+1}}{a_n}\sim\dfrac{1}{n}$ だから $L(\rho)\simeq e^{\rho}$

であり，$R_\ell\sim\rho^{\ell}e^{\rho/2}$ $\longleftarrow$ 無限遠方で発散！

波動関数が収束するには$\boxed{n_r}+\ell+1-A=0$が必要

最高次の次数

水素原子

$$n_r + \ell + 1 - A = 0 \quad A = n_r + \ell + 1 \equiv \boxed{n}$$

主量子数という

nは正の整数で $n \geq \ell + 1$

$$A = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar}\sqrt{\frac{\mu}{2|E|}}$$ より，Eは $$\boxed{E_n = -\frac{e^4\mu}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2}\frac{1}{n^2}}$$

のように量子化される！

n=1の場合， $E_1 = -13.6\ \mathrm{eV}$ が得られる。

基底状態の波動関数

A=n=1(ℓ=0)の場合の波動関数を求めてみよう。

$$\rho\frac{d^2L}{d\rho^2}+(2\ell+2-\rho)\frac{dL}{d\rho}+(A-1-\ell)L=0$$

$$R_\ell=\rho^\ell e^{-\rho/2}L(\rho)$$

ボーア半径

$$\rho\frac{d^2L}{d\rho^2}+(2-\rho)\frac{dL}{d\rho}=0$$ この場合，L=定数

$$R_{n=1,\ell=0}(r)=Ce^{-\rho/2}=C\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$ ただし，$a_0=\dfrac{(4\pi\varepsilon_0)\hbar^2}{\mu e^2}$

$$\int_0^\infty r^2|R|^2dr=1$$ より $$\boxed{R_{n=1,\ell=0}(r)=2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)}$$

最終課題

1S-323の前にあるレポート提出ボックスに提出
（8月7日締め切り）

1. 何か具体的な状況(授業中にやった内容と同じでも可)を設定し，シュレディンガー方程式を解いて波動関数を求め，結果を考察してA4の用紙にまとめてください。
2. 量子力学を学んで，どういう点が難しく感じたかを分析し詳しく書いてください。