1　量子力学の誕生

本日は晴天なり。吾輩は猫である。

2　一粒子の波動関数

2.1　確率の波

2.2　不確定性原理

2.3　波束の運動

2.4　定常状態

2.5　箱の中の自由粒子

2.6　調和振動子

3 次元空間で，原点 O からの距離に比例する引力

$$F_x = -kx, \quad F_y = -ky, \quad F_z = -kz \tag{2.1}$$

はポテンシャル

$$V(x, y, z) = \frac{k}{2}(x^2 + y^2 + z^2) \tag{2.2}$$

が導かれる．したがって，このような力を受けている粒子に対する Schödinger 方程式は

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2}{\partial^2 y} + \frac{\partial^2}{\partial^2 z}\right)\frac{k}{2}\left(x^2 + y^2 + z^2\right)\right\}\phi(r) = \epsilon\phi(r) \tag{2.3}$$

と表される．この場合の Hamiltonian は

$$H = H_x + H_y + H_z \tag{2.4}$$

のように書かれる．ただし

$$H_x = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial^2 x} + \frac{k}{2}x^2 \tag{2.5}$$

で，H_y, H_z も同様である．そこで，前節のときと同様に

$$\phi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z) \tag{2.6}$$

とおいて 2.3 に代入し，XYZ で割って x だけ,y だけ，z だけを含む項含む項の和に分けることによって

3　波動関数と物理量

4　中心力場内の粒子

4.1　極座標で表した Schrödinger 方程式

ポテンシャルが、原点からの距離 r のみに依存する関数 $V(r)$ の場合を考える．このときの定常状態に対する時間を含まない Schrödinger 方程式は

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V(r)\right\}\varphi(\boldsymbol{r})=\varepsilon\varphi(\boldsymbol{r}) \tag{4.1}$$

しかし，3 次元デカルト座標系では都合が悪いので，3 次元極座標系を代入する．

$$\left.\begin{aligned} x &= r\sin\theta\cos\phi \\ y &= r\sin\theta\sin\phi \\ z &= \quad r\cos\theta \end{aligned}\right\} \tag{4.2}$$

かなり面倒な計算を進めていけば

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} &= \sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\cos\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta}-\frac{1}{r}\frac{\sin\phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \\ \frac{\partial}{\partial y} &= \sin\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\cos\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{r}\frac{\cos\phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \\ \frac{\partial}{\partial z} &= \cos\theta\frac{\partial}{\partial r}-\frac{1}{r}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} \end{aligned}\right\} \tag{4.3}$$

が得られる．

これをさらに計算していけば，3 次元極座標系表記のラプラシアンとして

$$\boldsymbol{\nabla}^2\equiv\Delta=\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\Lambda \tag{4.4}$$

が得られる．ただし Λ は θ, ϕ に関する微分演算子で

$$\Lambda=\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \tag{4.5}$$

である．

ここで，式 4.3 を用いて角運動量を極座標で表しておこう．角運動量は

$$\begin{aligned} \boldsymbol{l} &= \boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p} \\ &= -i\hbar\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{\nabla} \end{aligned} \tag{4.6}$$

であるため，各成分は

$$\left.\begin{aligned}
l_x &= -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) = -i\hbar\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\\
l_y &= -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) = i\hbar\left(-\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\sin\phi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\\
l_z &= -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}
\end{aligned}\right\} \tag{4.7}$$

と計算できる．これに基づき，角運動量の 2 乗 $\boldsymbol{l}^2 = {l_x}^2 + {l_y}^2 + {l_z}^2$ を計算すると，実は

$$\boldsymbol{l}^2 = -\hbar^2\Lambda \tag{4.8}$$

となることが分かる．

話を Schödinger 方程式に戻そう．式 4.1 は，式 4.4 を代入することによって以下のような形となる．

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\Lambda\right) + V(r)\right\}\phi(r,\theta,\phi) = \varepsilon\phi(r,\theta,\phi) \tag{4.9}$$

この方程式を解くために，変数分離

$$\phi(r,\theta,\phi) = R(r)Y(\theta,\phi) \tag{4.10}$$

を行い，再度式 4.9 に代入すれば

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\left(\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr}\right)Y + \frac{R}{r^2}\Lambda Y\right\} + V(r)RY = \varepsilon RY \tag{4.11}$$

変形して

$$\frac{r^2}{R}\left(\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr}\right) + \frac{2m}{\hbar^2}\ r^2\left(\varepsilon - V(r)\right) = -\frac{\Lambda Y}{Y} \tag{4.12}$$

この式の左辺は r のみの関数，右辺は θ, ϕ のみの関数であるため，これらが等しいためには，両方とも定数でなければならない．その定義を λ とおけば

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} - \frac{\lambda}{r^2}R\right) + V(r)R = \varepsilon R \tag{4.13}$$

$$\Lambda Y(\theta,\phi) + \lambda Y(\theta,\phi) = 0 \tag{4.14}$$

という 2 つの微分方程式が得られる．さらに

$$R(r) = \frac{1}{r}\chi(r) \tag{4.15}$$

とおけば，式 4.13 は簡単になって

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2\chi}{dr^2}-\frac{\lambda}{r^2}\chi\right)+V(r)\chi=\varepsilon\chi \tag{4.16}$$

となる．これを解くためには，ポテンシャル $V(r)$ および固有値 λ の具体的な形を知っておく必要がある．ポテンシャルは問題の設定から，固有値は，次節の球関数についての微分方程式から知ることができる．

4.2　球関数と角運動量

角 θ, ϕ に関する微分方程式 (4.14) は，ポテンシャル $V(r)$ とは無関係であるため，解くことができる．Λ の具体的な形を入れれば，式 (4.14) は

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial Y}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}+\lambda Y=0 \tag{4.17}$$

と書ける．これを解くことは大変難しそうである．実際難しく，数学的な技巧を用いることにより解くことができる．今回は結果のみを乗せる．

固有方程式 (4.14) の固有値は

$$\lambda=l(l+1),\qquad l=0,1,2,... \tag{4.18}$$

そして，各 l に対する固有関数は，$2l+1$ 個の球面調和関数

$$Y_l^m(\theta,\phi)=(-1)^{\frac{m+|m|}{2}}\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\phi}\qquad(m=l,l-1,\cdots,-l+1,-l) \tag{4.19}$$

で与えられる．
ただし，$P_l^0\equiv P_l$ は以下の式で定義される **Legendre の多項式**であり，

$$P_l(\zeta)=\frac{1}{2^l l!}\frac{d^{\ l}}{(d\zeta)^l}(\zeta^2-1)^l \tag{4.20}$$

$P_l^{|m|}$ は以下の式で定義される **Legendre の陪関数**である．

$$P_l^{|m|}(\zeta)=(1-\zeta^2)^{|m|/2}\frac{d^{|m|}}{d\zeta^{|m|}}P_l(\zeta) \tag{4.21}$$

次に、球面関数の主な性質を挙げる．角運動量は式 (4.8) で与えられるから，

$$\boldsymbol{l}^2 Y_l^m(\theta,\phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta,\phi) \tag{4.22}$$

すなわち，

<u>球関数 Y_l^m は角運動量の 2 乗の固有関数で，その固有値は $\hbar^2 l(l+1)$ に等しい．</u>

$Y_l^m(\theta,\phi)$ の ϕ に関する部分は $e^{im\phi}$ である．そこで，式 (4.7) の l_z を考えると，

$$l_z Y_l^m(\theta,\phi) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi} Y_l^m(\theta,\phi) = m\hbar Y_l^m(\theta,\phi) \tag{4.23}$$

これから次のことから分かる．

<u>Y_l^m は角運動量の z 成分の固有関数で，その固有値は $m\hbar$ に等しい．</u>

ふつうこの場合には角運動量の大きさは $l\hbar$ であるという ($\hbar sqrt(l(l+1))$ ではないことに注意)．これらの z 成分が $m\hbar$ で，m が飛び飛びの値 l，$l-1$，$\cdots$，$-(l-1)$，$-l$ に限られるということは，角運動量ベクトルの方向が飛び飛びであることを意味し，これを**方向量子化**と呼ぶ．また，角運動量の大きさは，$\hbar$ を単位として l によって決まる．この l のことを**方位量子数**，その z 成分を示す m のことを**磁気量子数**という．

l_x や l_y については，それ自体を考えるよりも，以下を考えたほうが都合がよい．

$$l_+ \equiv l_x + il_y \qquad l_- \equiv l_x - il_y \tag{4.24}$$

これらを Y_m^l に作用させると，以下の式が得られる．

$$\left.\begin{aligned} l_+ Y_m^l(\theta,\phi) &= \hbar\sqrt{(l-m)(l+m+1)}\ Y_m^l(\theta,\phi) \\ l_- Y_m^l(\theta,\phi) &= \hbar\sqrt{(l+m)(l-m+1)}\ Y_m^l(\theta,\phi) \end{aligned}\right\} \tag{4.25}$$

これらの式をみてみると，$l_\pm$ は l_z の固有関数に作用してその m を 1 だけ上げたり下げたりする演算子であることがわかる．l_x や l_y で m が変化するということは，Y_m^l がこれらの演算子の固有状態にはなっていないことを示す．$Y_m^l(\theta,\phi)$ で表される量子状態で $\boldsymbol{l}^2$ を測れば $\hbar l(l+1)$，l_z を測れば $m\hbar$ を得られるが，そのような状態でさらに l_x，l_y まで決めようとしても，古典論のときのようにそこまでは決定できない．これは不確定性原理，あるいは粒子の波動性に起因する特性である．

ただし，z 軸の取り方は中心力を扱う以上任意である．つまり，より一般的には，一つの方向の成分に着目して，その固有状態をつくると，ほかの方向の成分までは決まらなくなってしまう，というふうに言える．

ちなみに，エネルギー演算子 (ハミルトニアン) の固有関数に直交性があることは分かっている

が，同じことは角運動量の固有関数である $Y_m^l(\theta,\phi)$ についても証明される．

$$\int\int Y_m^l(\theta,\phi)Y_{m'}^{l'}(\theta,\phi)\sin\theta d\theta d\phi=\delta_{ll'}\delta_{mm'} \tag{4.26}$$

4.3　水素原子

次に，動径方向の微分方程式を考える．式 (4.13) または式 (4.16) が，r に関する関数 $R(r)$ を決定する方程式である．ただし，角成分の l によって $\lambda=l(l+1)$ が変化することには注意する必要がある．

$\chi(r)=rR(r)$ に対する方程式を記せば

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2\chi}{dr^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}\chi\right)+V(r)\chi=\varepsilon\chi \tag{4.27}$$

であるが，これは 1 次元の Schödinger 方程式とよく似ている．異なるのは，{} の中の第 2 項の出現である．

いま，極座標で表した場合の運動を古典力学で考えると，運動を r 方向とそれに垂直な方向に分解して調べることになり，r の変化だけに着目すれば 1 次元の運動である．しかし，これは直交座標 (x,y,z) のうちの 1 つを考えるときと異なって，r を一定に保つためにも力 (向心力) が必要である．これはあたかも質点に遠心力 $mr(\omega)^2$ がはたらいているのと同等である．そのような遠心力は，ポテンシャル

$$U(r)=\frac{\boldsymbol{l}^2}{2mr^2} \tag{4.28}$$

から導くことができる (ただし，l は原点に関する質点の運動方程式で，一定)．実際，この式を微分してみると

$$-\frac{\partial U}{\partial r}=\frac{\boldsymbol{l}^2}{mr^3}=mr\omega^2 \tag{4.29}$$

となる．ここで，$\boldsymbol{l}^2$ に量子力学の固有値 $l(l+1)\hbar^2$ を入れれば

$$U(r)=\frac{\boldsymbol{l}^2}{2mr^2}\frac{l(l+1)}{r^2} \tag{4.30}$$

となる．これが式 (4.27) の {} 内の第 2 項である・

また，ポテンシャル $V(r)$ の具体形を決定するために，系を設定する必要がある．ここでは，原子に束縛された電子を考える．原点に電荷 Ze の核があり，それからの引力を受けて運動する電子 (電荷を $-e$ とする) を考える．ただし，核や電子の大きさは無視し，核は原点に固定されているものとする．電子が受ける力は，$-Ze^2/4\pi\epsilon_0 r^2$ で表されるクーロン力となる．このとき，ポテンシャルは

$$V(r)=-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \tag{4.31}$$

で与えられる．これを代入すると，式 (4.27) は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\chi}{dr^2}+\left\{\frac{l(l+1)}{r^2}-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right\}\chi=\varepsilon\chi \tag{4.32}$$

である．ここで，長さの単位として **Bohr 半径**

$$a_0=\frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}=5.29177\times10^{-11}\ \mathrm{m} \tag{4.33}$$

を用い，変数を

$$\rho=\frac{Z}{a_0}r, \qquad \eta=\frac{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2}{Z^2me^4}\varepsilon \tag{4.34}$$

に変えると，式 (4.32) は

$$\frac{d^2\chi}{d\rho^2}+\left\{\frac{2}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right\}\chi=\eta\chi \tag{4.35}$$

のように簡単になる．

これを解くと，原点 $r=0$ の近くで ρ^l に比例し $r\to\infty$ のとき $\chi\to0$ となるような解は，η が $-1/n^2$ のときに等しいとき，すなわち ε が

$$\varepsilon_n=-\frac{Z^2me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2}\frac{1}{n^2} \qquad (n=1,2,3,\cdots) \quad (n\geq l+1) \tag{4.36}$$

のようにとびとびの値を取るときに限られることがわかる．さらに，規格化された解の形は

$$R_{nl}(r)=N_R\left(\frac{2r}{na_0}\right)^l e^{-r/na_0}\ L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) \tag{4.37}$$

である．ただし，N_R は規格化定数で，

$$N_R=\left(\frac{Z=1}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{2}{n}\right)^{3/2}\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} \tag{4.38}$$

であり，L_k^n は **Laguerre の陪多項式**である．図 1 に，水素原子の動径方向の波動関数の概形を示す．

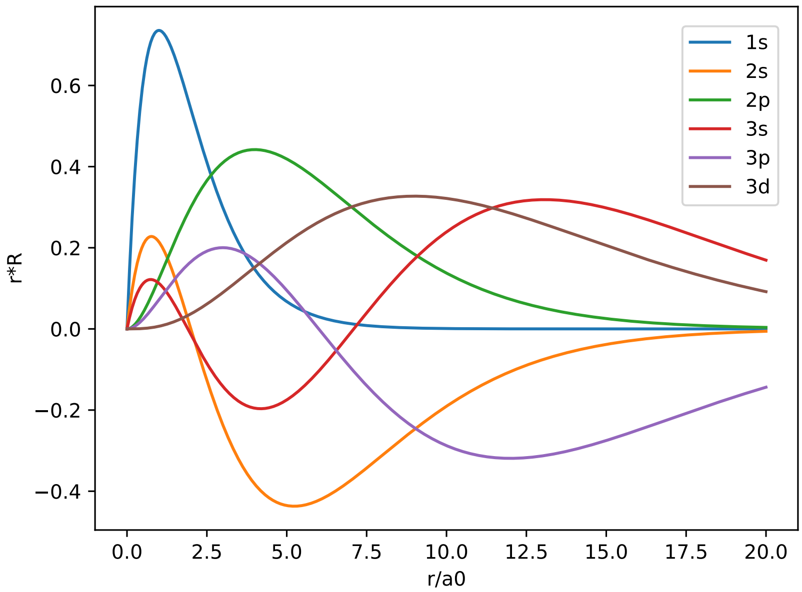

図 1: 水素原子 $(Z = 1)$ における $rR_{nl}(r)$ と r の関係

以上をまとめると，エネルギーは n と書いた量子数にだけ関係し，その値は式 (4.36) で与えられる．これは前期量子論で N.Bohr が導き出したのとまったく同じ結果であり，水素原子のスペクトルをよく説明できる．n を**主量子数**と呼ぶ.

参考文献

[1] 小出昭一郎「基礎物理学選書 5A 量子力学 (I)」裳華房

[2] 西森秀稔 「物理数学 (II) フーリエ解析とラプラス解析・偏微分方程式・特殊関数」丸善出版