CONTENTS

シュレディンガー方程式 を解く

- ✶ 角度成分から原子の状態（軌道）を決定

$$\varphi(r,\theta,\phi) = R(r)Y(\theta,\phi) = R(r)\ \underline{\Theta(\theta)\ \Phi\ (\phi)}$$

$$Y(\theta,\phi)$$

- ✶ 固有状態

$$Y(\theta,\phi)$$

$$[\boldsymbol{L}^2, L_x] = [\boldsymbol{L}^2, L_y] = [\boldsymbol{L}^2, L_z] = 0$$
$$[L_z, L_\pm] = \pm\hbar\ L_\pm$$
$$\boldsymbol{L}^2 = L_+L_- + L_z^2 - \hbar L_z = L_-L_+ + L_z^2 + \hbar L_z$$

- ✶ 演算子（物理量）の行列表示

状態の決定

- 状態の決定

$[\boldsymbol{L}^2, L_z] = 0$：より$\boldsymbol{L}^2$と$L_z$に対する固有状態が存在する. (同時固有状態)

$\boldsymbol{L}^2$とL_zの固有値がλ, mであり, その固有関数を$\varphi(\lambda, m)$とする.

$$\begin{cases} \boldsymbol{L}^2\varphi(\lambda, m) = \lambda\varphi(\lambda, m) \\ L_z\varphi(\lambda, m) = m\varphi(\lambda, m) \end{cases}$$

I) $\boldsymbol{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ より $\boldsymbol{L}^2 - L_z^2 = L_x^2 + L_y^2$

$$\therefore \quad \boldsymbol{L}^2 - L_z^2\varphi(\lambda, m) = L_x^2 + L_y^2\,\varphi(\lambda, m)$$

☞ $$(\lambda - m^2)\varphi(\lambda, m) = (L_x^2 + L_y^2)\varphi(\lambda, m)$$

両辺に$\varphi^*(\lambda, m)$を掛けて全空間で積分すると..

$$(\lambda - m^2)\int \varphi^*(\lambda, m)\varphi(\lambda, m)d\boldsymbol{r} = \int \underline{\varphi^*(\lambda, m)\,(L_x^2 + L_y^2)\varphi(\lambda, m)}\,d\boldsymbol{r}$$

ここで.. $\int \varphi^* L_x^2\varphi d\boldsymbol{r} = \int \varphi^* L_x L_x\varphi d\boldsymbol{r} = \int (L_x\varphi)^\dagger(L_x\varphi)d\boldsymbol{r} \geq 0$

$\therefore \quad \lambda \geq m^2$ 　 λが決まっているとき, mの値には上限がある.

状態の決定

エルミート演算子

$$\int f^*(Og)dx = \int (O^\dagger f)^* g dx$$

$O = O^\dagger$ ：Oはエルミート演算子

II) $[L_z, L_\pm] = \pm\hbar\, L_\pm$ より $L_z L_\pm - L_\pm L_z = \pm\hbar\, L_\pm$

同様に,

$L_z L_- = L_- L_z - \hbar\, L_-$ 右から$\varphi(\lambda, m)$を掛けて..

$$L_z\{L_-\varphi(\lambda, m)\} = L_-\underline{L_z\varphi(\lambda, m)} - \hbar\, L_-\,\varphi(\lambda, m)$$

$$\hookrightarrow m\varphi(\lambda, m)$$

$$\therefore \quad L_z\{L_-\varphi(\lambda, m)\} = (m - \hbar)\{L_-\,\varphi(\lambda, m)\}$$

この結果から,$L_-\varphi(\lambda, m)$という関数は$m - \hbar$という固有値をもつL_zの固有関数であることを意味する.

つまり, $L_-\varphi(\lambda, m) \propto \varphi(\lambda, m - \hbar)$

状態の決定

エルミート共役

行と列を入れ替えて（置換）複素共役をとる操作

行列：$A = (a_{ij})$に対して$A^\dagger = (a_{ji}^*)$

II) $[L_z, L_\pm] = \pm\hbar\, L_\pm$ より $L_z L_\pm - L_\pm L_z = \pm\hbar\, L_\pm$

$L_z L_+ = L_+ L_z + \hbar\, L_+$　　右から$\varphi(\lambda, m)$を掛けて..

$$L_z\{L_+\varphi(\lambda, m)\} = L_+\underline{L_z\varphi(\lambda, m)} + \hbar\, L_+\, \varphi(\lambda, m)$$

$$m\varphi(\lambda, m)$$

$$\therefore\quad L_z\{L_+\varphi(\lambda, m)\} = (m + \hbar)\{L_+\, \varphi(\lambda, m)\}$$

この結果から,$L_+\varphi(\lambda, m)$という関数は$m + \hbar$という固有値をもつL_zの固有関数であることを意味する.

つまり,　　$L_+\varphi(\lambda, m) \propto \varphi(\lambda, m + \hbar)$

状態の決定

$\lambda \geq m^2$　　λが決まっているとき, mの値には上限がある.

III)　mには最大値m_{max}があるので(II)の条件より

$$L_+\varphi(\lambda, m_{max}) = 0$$

同様にmには最大値m_{min}もあるので(II)の条件より

$$L_-\varphi(\lambda, m_{min}) = 0$$

また, 最大値と最小値はmを$\hbar$ずつ変える昇降演算子を使って結びついている.

☞　$\underline{m_{max} - m_{min} = \hbar(2l)}$　　($2l$は０以上の整数)

$m_{max} = |m_{min}|$　　$m_{max} = m$ とすると

$m_{max} - m_{min} = m - (-m) = 2m$

$L_+\varphi(\lambda, m_{max}) = 0$　　左からL_-を掛けて..

$\underline{L_-L_+}\varphi(\lambda, m_{max}) = 0$　　$\therefore\ (\boldsymbol{L}^2 - L_z^2 - \hbar L_z)\,\varphi(\lambda, m_{max}) = 0$

$L_-L_+ = \boldsymbol{L}^2 - L_z^2 - \hbar L_z$

$$\boxed{(\lambda - m_{max}^2 - \hbar m_{max})\,\varphi(\lambda, m_{max}) = 0}$$

状態の決定

$\lambda \geq m^2$　　λが決まっているとき, mの値には上限がある.

III)　mには最大値m_{max}があるので(II)の条件より

$$L_+\varphi(\lambda, m_{max}) = 0$$

同様にmには最大値m_{min}もあるので(II)の条件より

$$L_-\varphi(\lambda, m_{min}) = 0$$

また, 最大値と最小値はmを$\hbar$ずつ変える昇降演算子を使って結びついている.

☞　$\underline{m_{max} - m_{min} = \hbar(2l)}$　　($2l$は０以上の整数)

$m_{max} = |m_{min}|$　　$m_{max} = m$ とすると

$$m_{max} - m_{min} = m - (-m) = 2m$$

同様に,

$L_-\varphi(\lambda, m_{min}) = 0$　　左からL_+を掛けて..

$$\underline{L_+L_-}\varphi(\lambda, m_{min}) = 0$$

$$L_+L_- = \boldsymbol{L}^2 - L_z^2 + \hbar L_z$$

$$\therefore\ (\boldsymbol{L}^2 - L_z^2 + \hbar L_z)\,\varphi(\lambda, m_{min}) = 0$$

$$\boxed{\left(\lambda - m_{min}^2 + \hbar m_{min}\right)\varphi(\lambda, m_{min}) = 0}$$

状態の決定

以上より，

$$\boxed{\begin{aligned} \lambda - m_{max}^2 - \hbar m_{max} &= 0 \\ \lambda - m_{min}^2 + \hbar m_{min} &= 0 \end{aligned}}$$

辺々を引いてλを消去すると..

$$(m_{max} + m_{min})(m_{max} - m_{min} - \hbar) = 0$$

ここで..　$m_{max} - m_{min} = \hbar(2l)$ より

$$m_{max} = -m_{min} \Rightarrow \begin{cases} m_{max} = \hbar l \\ m_{min} = -\hbar l \end{cases}$$

よって

$$\left.\begin{aligned} \lambda &= m_{max}^2 + \hbar m_{max} \\ &= m_{min}^2 - \hbar m_{min} \end{aligned}\right\} = \hbar^2 l(l+1)$$

$$\therefore \quad \boxed{\lambda = \hbar^2 l(l+1)\,, \quad m = \hbar l, \hbar(l-1), \cdots - \hbar(l-1), -\hbar l}$$

状態の決定

- 昇降演算子

$$L_+\varphi(\lambda,m) \propto \varphi(\lambda,m+\hbar)$$

L_+は$\hbar$を単位にL_zの固有値を１つ高い状態に変化させる演算子である：上昇演算子

$$L_+\varphi(\lambda,m) = a\varphi(\lambda,m+1)$$ とおく.　　（$\hbar$を１とする）

aを求める

両辺のノルム（つまりベクトルの長さ）を計算する.

☞ それぞれのエルミート共役をとって掛け合わせると

$$\{a\varphi(\lambda,m+1)\}^\dagger = \varphi(\lambda,m+1)^* a^*$$

よって右辺は,

$$\int \varphi^* a^* a\varphi d\boldsymbol{r} = |a|^2 \underbrace{\int \varphi^* \varphi \, d\boldsymbol{r}}_{1} = |a|^2$$

左辺は,

$$L_+ = L_x + iL_y$$ より $$(L_+)^* = L_x - iL_y = L_-$$

状態の決定

- 昇降演算子

よって $\{L_+\varphi(\lambda,m)\}^\dagger = \varphi(\lambda,m)^*(L_+)^* = \varphi(\lambda,m)^*L_-$ より

左辺は,

$$\int \varphi^* L_- L_+ \varphi d\boldsymbol{r} = \int \varphi^*(\boldsymbol{L}^2 - L_z^2 - \hbar L_z)\varphi\, d\boldsymbol{r}$$

$$= \int \varphi^*\{\hbar^2 l(l+1) - \hbar^2 m^2 - \hbar^2 m\}\varphi\, d\boldsymbol{r}$$

$$= \hbar^2\{l(l+1) - \hbar^2 m^2 - \hbar^2 m\}\underbrace{\int \varphi^*\varphi\, d\boldsymbol{r}}_{1}$$

$$= \hbar^2(l^2 - m^2 + l - m) = \hbar^2(l-m)(l+m+1)$$

$$\therefore \quad \boxed{|a|^2 = \hbar^2(l-m)(l+m+1)}$$

状態の決定

- 下降演算子　　同様にして……

$$L_-\varphi(\lambda,m) \propto \varphi(\lambda,m-\hbar)$$

L_-は$\hbar$を単位にL_zの固有値を１つ低い状態に変化させる演算子である：下降演算子

$\Rightarrow$ $L_-\varphi(\lambda,m) = b\varphi(\lambda,m-1)$ とおく.　　（$\hbar$を１とする）

<u>bを求める</u>

両辺のノルム（つまりベクトルの長さ）を計算する.

☞ それぞれのエルミート共役をとって掛け合わせると

$$\{b\varphi(\lambda,m-1)\}^\dagger = \varphi(\lambda,m-1)^* b^*$$

よって右辺は,

$$\int \varphi^* b^* b\varphi d\boldsymbol{r} = |b|^2 \underbrace{\int \varphi^*\varphi\, d\boldsymbol{r}}_{1} = |b|^2$$

左辺は,

$$L_- = L_x - iL_y \text{ より } (L_-)^* = L_x + iL_y = L_+$$

状態の決定

- 下降演算子

よって $\{L_{-}\varphi(\lambda, m)\}^{\dagger} = \varphi(\lambda, m)^{*}(L_{-})^{*} = \varphi(\lambda, m)^{*}L_{+}$ より

左辺は,

$$\int \varphi^{*} L_{+} L_{-} \varphi d\boldsymbol{r} = \int \varphi^{*}(\boldsymbol{L}^{2} - L_{z}^{2} + \hbar L_{z})\varphi \, d\boldsymbol{r}$$

$$= \int \varphi^{*}\{\hbar^{2} l(l+1) - \hbar^{2} m^{2} + \hbar^{2} m\}\varphi \, d\boldsymbol{r}$$

$$= \hbar^{2}\{l(l+1) - \hbar^{2} m^{2} + \hbar^{2} m\} \underbrace{\int \varphi^{*}\varphi \, d\boldsymbol{r}}_{1}$$

$$= \hbar^{2}(l^{2} - m^{2} + l + m) = \hbar^{2}(l+m)(l-m+1)$$

$$\therefore \quad \boxed{|b|^{2} = \hbar^{2}(l+m)(l-m+1)}$$

状態の決定

以上をまとめると，

$$L_\pm \varphi(\lambda, m) = \hbar\sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)}\varphi(\lambda, m \pm 1)$$

ここで.....　$\varphi(\lambda, m) \propto Y_{lm}(\theta, \phi)(= \Theta_l(\theta)\Phi_m(\phi))$

$$\langle l, m' | L_z | l, m \rangle = m\hbar\delta_{m',m}$$

$$\langle l, m' | \boldsymbol{L}^2 | l, m \rangle = l(l+1)\hbar^2\delta_{m',m}$$

$$\langle l, m' | L_\pm | l, m \rangle = \hbar\sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)}\delta_{m',m\pm 1}$$

$L_\pm = L_x \pm iL_y$ ：昇降演算子（＋が昇, −が降）

状態の決定

- ブラーケット表記 bra-ket notation

$$\psi(x) = a_0\phi_0(x) + a_1\phi_1(x) + a_2\phi_2(x) + \cdots = \sum_i a_i\phi_i(x)$$

$$\psi^*(x) = a_0^*\phi_0^*(x) + a_1^*\phi_1^*(x) + a_2^*\phi_2^*(x) + \cdots = \sum_i a_i^*\phi_i^*(x)$$

$$\int \psi^*(x)\,\psi(x)dx = \int \sum_i a_i^*\phi_i^*(x) \sum_j a_j\phi_j(x)\,dx = \sum_{i,j} a_i^* a_j \int \phi_i^*(x)\phi_j(x)\,dx$$

$$= \sum_{i,j} a_i^* a_j \int \phi_i^*(x)\phi_j(x)\,dx = \sum_{i,j} a_i^* a_j\,\delta_{ij} = \sum_i a_i^* a_j$$

- 行ベクトル, 列ベクトルの導入

$$\langle\psi| = (a_0^* \quad a_1^* \quad a_2^* \quad \cdots \quad a_n^* \quad \cdots)$$

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ 2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix}$$

状態の決定

- ブラーケット表記 bra-ket notation

$$\psi(x) = a_0\phi_0(x) + a_1\phi_1(x) + a_2\phi_2(x) + \cdots = \sum_i a_i\phi_i(x)$$

$$\psi^*(x) = a_0^*\phi_0^*(x) + a_1^*\phi_1^*(x) + a_2^*\phi_2^*(x) + \cdots = \sum_i a_i^*\phi_i^*(x)$$

$$\int \psi^*(x)\,\psi(x)dx = \int \sum_i a_i^*\phi_i^*(x) \sum_j a_j\phi_j(x)\,dx = \sum_{i,j} a_i^* a_j \int \phi_i^*(x)\phi_j(x)\,dx$$

$$= \sum_{i,j} a_i^* a_j \int \phi_i^*(x)\phi_j(x)\,dx = \sum_{i,j} a_i^* a_j\,\delta_{ij} = \sum_i a_i^* a_i$$

- 行ベクトル, 列ベクトルの導入

$$\int \psi^*(x)\,\psi(x)dx = \langle\psi|\psi\rangle = \begin{pmatrix} a_0^* & a_1^* & a_2^* & \cdots & a_n^* & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$$\langle\psi|^\dagger = |\psi\rangle$$

$$|\psi\rangle^\dagger = \langle\psi|$$

波動関数は無限次元の複素ベクトルである！ ⇨ ヒルベルト空間

状態の決定

- 演算子の行列表示

$$\langle l, m' | L_z | l, m \rangle = m\hbar\delta_{m',m}$$

$$\langle l, m' | \boldsymbol{L}^2 | l, m \rangle = l(l+1)\hbar^2\delta_{m',m}$$

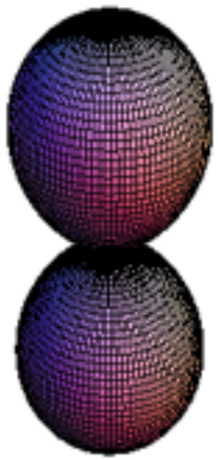
$$\langle l, m' | L_\pm | l, m \rangle = \hbar\sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)}\delta_{m',m\pm 1}$$

$L_\pm = L_x \pm iL_y$ ：昇降演算子（+が昇, −が降）

- $l = 1$ の場合について（水素のp軌道）

lを与えるとmの範囲が決まる（$\hbar$を単位に..）

$$l = 1\text{，}\quad m = 0, \pm 1$$

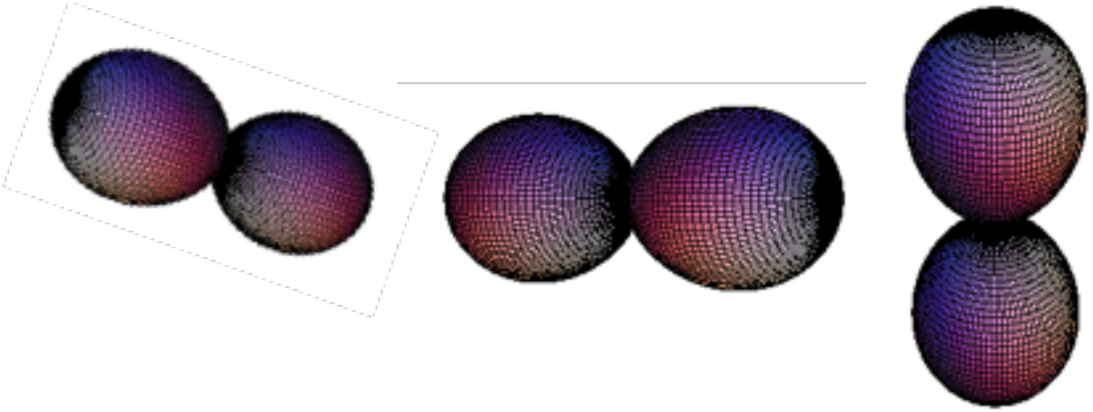


状態の決定

- 演算子の行列表示

  $l=1$， $m=0,\pm1$ の場合

  状態の基底



$$|1>\equiv|l,m=+1>\equiv\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}\quad|0>\equiv|l,m=0>\equiv\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}\quad|-1>\equiv|l,m=-1>\equiv\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$$

L_z を求める

演算子L_zの行列要素

$$\boxed{F_{mn}\equiv\int\varphi_m^*F\varphi_n\,d\boldsymbol{r}\equiv\langle m|F|n\rangle}$$

$$\boxed{F\equiv(F_{mn})\equiv\begin{pmatrix}F_{11}&F_{12}&F_{13}&&\\F_{21}&F_{22}&F_{23}&\cdots&F_{2n}\\F_{31}&F_{32}&F_{33}&&\\&\vdots&&\ddots&\vdots\\&F_{n1}&&\cdots&F_{nn}\end{pmatrix}}$$

状態の決定

- 演算子の行列表示

$$\langle l, m'|L_z|l, m\rangle = m\hbar\delta_{m',m}$$

$\therefore$

$$(L_z)_{11} = \langle 1|\underline{L_z|1\rangle} = \hbar\langle 1|1\rangle = \hbar$$

$$\hbar|1\rangle$$

$$(L_z)_{10} = \langle 1|\underline{L_z|0\rangle} = 0$$

$$0$$

$$(L_z)_{1-1} = \langle 1|\underline{L_z|-1\rangle} = -\hbar\langle 1|-1\rangle = 0$$

$$-\hbar|-1\rangle$$

$$(L_z)_{01} = \langle 0|\underline{L_z|1\rangle} = \hbar\langle 0|1\rangle = 0$$

$$\hbar|1\rangle$$

$$(L_z)_{00} = \langle 0|\underline{L_z|0\rangle} = 0$$

$$0$$

$$(L_z)_{0-1} = \langle 0|\underline{L_z|-1\rangle} = -\hbar\langle 0|-1\rangle = 0$$

$$-\hbar|-1\rangle$$

$$(L_z)_{-11} = \langle -1|\underline{L_z|1\rangle} = \hbar\langle -1|1\rangle = 0$$

$$\hbar|1\rangle$$

$$(L_z)_{-10} = \langle -1|\underline{L_z|0\rangle} = 0$$

$$0$$

$$(L_z)_{1-1} = \langle -1|\underline{L_z|-1\rangle} = -\hbar\langle -1|-1\rangle = -\hbar$$

$$-\hbar|-1\rangle$$

状態の決定

- 演算子の行列表示

以上より..

$$\boxed{L_z = \hbar\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}}$$

$$\begin{array}{c|c} & \begin{array}{ccc} |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle \end{array} \\ \begin{array}{c} \langle 1| \\ \langle 0| \\ \langle -1| \end{array} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \end{array}$$

$$F \equiv (F_{mn})$$

行　列

状態の決定

- 演算子の行列表示

同様にして..

$$\langle l,m'|\boldsymbol{L}^2|l,m\rangle = l(l+1)\hbar^2\delta_{m',m}$$

$$(\boldsymbol{L}^2)_{11} = \langle 1|\underline{\boldsymbol{L}^2|1\rangle} = 2\hbar^2\langle 1|1\rangle = 2\hbar^2$$

$$2\hbar^2|1\rangle$$

$$(\boldsymbol{L}^2)_{10} = \langle 1|\underline{\boldsymbol{L}^2|0\rangle} = 2\hbar^2\langle 1|0\rangle = 0$$

$$2\hbar^2|0\rangle$$

$$(\boldsymbol{L}^2)_{1-1} = \langle 1|\underline{\boldsymbol{L}^2|-1\rangle} = 2\hbar^2\langle 1|-1\rangle = 0$$

$$2\hbar^2|-1\rangle$$

$$(\boldsymbol{L}^2)_{01} = \langle 0|\underline{\boldsymbol{L}^2|1\rangle} = \hbar\langle 0|1\rangle = 0$$

$$2\hbar^2|1\rangle$$

$$(\boldsymbol{L}^2)_{00} = \langle 0|\underline{\boldsymbol{L}^2|0\rangle} = 2\hbar^2\langle 0|0\rangle = 2\hbar^2$$

$$2\hbar^2|0\rangle$$

$$(\boldsymbol{L}^2)_{0-1} = \langle 0|\underline{\boldsymbol{L}^2|-1\rangle} = 2\hbar^2\langle 0|-1\rangle = 0$$

$$2\hbar^2|-1\rangle$$

$$(\boldsymbol{L}^2)_{-11} = \langle -1|\underline{\boldsymbol{L}^2|1\rangle} = 2\hbar^2\langle -1|1\rangle = 0$$

$$2\hbar^2|1\rangle$$

$$(\boldsymbol{L}^2)_{-10} = \langle -1|\underline{\boldsymbol{L}^2|0\rangle} = 2\hbar^2\langle -1|0\rangle = 0$$

$$2\hbar^2|0\rangle$$

$$(\boldsymbol{L}^2)_{1-1} = \langle -1|\underline{\boldsymbol{L}^2|-1\rangle} = 2\hbar^2\langle -1|-1\rangle = 2\hbar^2$$

$$2\hbar^2|-1\rangle$$

状態の決定

- 演算子の行列表示

以上より..

$$\boxed{L^2 = 2\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}$$

$$\begin{array}{c|ccc} & |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle \\ \hline \langle 1| & 1 & 0 & 0 \\ \langle 0| & 0 & 1 & 0 \\ \langle -1| & 0 & 0 & 1 \end{array}$$

$$F \equiv (F_{mn})$$

行　列