量子物理学Ⅱ

5月27日

3次元のシュレーディンガー方程式

3次元のシュレーディンガー方程式

- 古典力学

$\boldsymbol{P} = (p_x, p_y, p_z)$

運動エネルギー $E = \dfrac{\boldsymbol{P}^2}{2m} = \dfrac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right)$

- 量子力学 ･･･ 演算子で置き換え

$p_x \rightarrow -i\hbar \dfrac{\partial}{\partial x}$

$$\left(\underline{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}} + V(x)\right)\psi(x) = E\,\psi(x)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\underline{\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)}$$

$\Delta = \dfrac{\partial^2}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial y^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial z^2}$ ･･･ ラプラシアン

$$\boxed{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(x, y, z)\right)\psi(x, y, z) = E\,\psi(x, y, z)}$$

例）原子核によるクーロンポテンシャル

3次元における球対称ポテンシャル

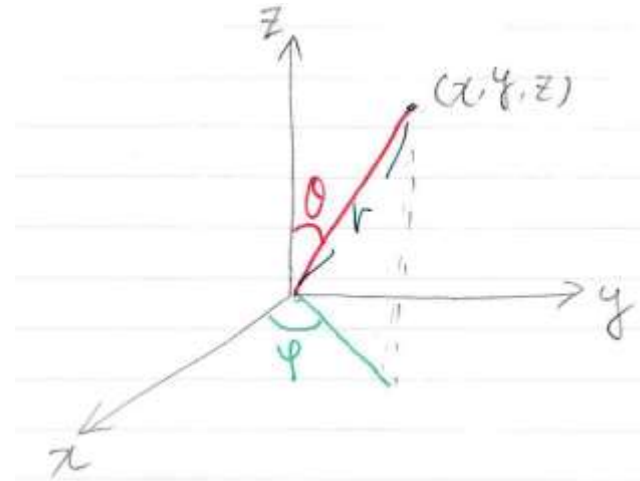
原点からの動径方向の距離 r の関数

↑

古典力学における中心力の問題

極座標で考える

極座標によるラプラシアン



$$
\begin{cases}
x = r\sin\theta\cos\varphi \\
y = r\sin\theta\cos\varphi \\
z = r\cos\theta
\end{cases}
$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$\tan\theta = \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z} \quad \Rightarrow \quad \theta = \tan^{-1}\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z}$$

$$\tan\varphi = \frac{y}{x} \quad \Rightarrow \quad \varphi = \tan^{-1}\frac{y}{x}$$

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

角運動量

円運動（古典）を考える。

質量 m、半径 r、速度 v、角速度 $\omega = \frac{v}{r}$、慣性モーメント $I = mr^2$

角運動量 $L = I\omega = mr^2 \frac{v}{r} = mrv = rp$

（運動量$p = mv$）

運動エネルギー $E = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2} mr^2\omega^2 = \frac{1}{2} I\omega^2 = \frac{L^2}{2mr^2}$

3次元のシュレーディンガー方程式（中心力⇒ $V(r)$）

波動関数　$\psi(r,\theta,\phi)$

波動方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta+V(r)\right)\psi=E\,\psi$$

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

ここで

$$\widehat{\boldsymbol{L}^2}\equiv-\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)$$

と定義すると

$$\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)-\frac{\widehat{\boldsymbol{L}^2}}{2mr^2}+V(r)\right)}_{\hat{H}}\psi=E\,\psi$$

円運動の運動エネルギーの形と一致

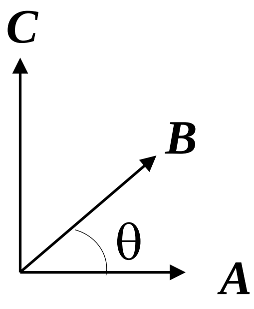
3次元のシュレーディンガー方程式の極座標表示の解を求める。

角運動量演算子

ベクトル積（外積）

大きさ：$|A||B|\sin\theta$

向き：
　$\boldsymbol{A}$から$\boldsymbol{B}$の方向に回転する
　右ネジの進む向き



$$\boldsymbol{C} = \boldsymbol{A} \times \boldsymbol{B}$$

角運動量　$\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}$

成分
$$\begin{cases} L_x = yp_z - zp_y \\ L_y = zp_x - xp_z \\ L_z = xp_y - yp_x \end{cases}$$

量子力学　演算子 ⇔ 物理量

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad \rightarrow \text{ エネルギー固有値}$$

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

角運動量演算子

$$\begin{cases} \widehat{L_x} = \hat{y}\widehat{p_z} - \hat{z}\widehat{p_y} = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \\ \widehat{L_y} = \hat{z}\widehat{p_x} - \hat{x}\widehat{p_z} = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) \\ \widehat{L_z} = \hat{x}\widehat{p_y} - \hat{y}\widehat{p_x} = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \end{cases}$$

（中心力問題　→　極座標で考える）

$$\begin{cases} \widehat{L_x} = -i\hbar\left(-\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\ \widehat{L_y} = -i\hbar\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\ \widehat{L_z} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \end{cases}$$

$$\widehat{\boldsymbol{L}^2} = \widehat{L_x^2} + \widehat{L_y^2} + \widehat{L_z^2} = -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)$$

ラプラシアンの極座標表示の一部と同じ形

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

3次元のシュレーディンガー方程式（中心力⇒ $V(r)$）

波動関数　$\psi(r,\theta,\phi)$

波動方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\,\Delta + V(r)\right)\psi = E\,\psi$$

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

ここで

$$\widehat{\boldsymbol{L}^2} \equiv -\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)$$

と定義すると

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{\widehat{\boldsymbol{L}^2}}{2mr^2} + V(r)\right)\psi = E\,\psi$$

3次元のシュレーディンガー方程式の極座標表示の解を求める。

（もう少し一般的なお話）

- <u>演算子の積と交換関係</u>

演算子　$\hat{A}$, $\hat{B}$

$$\hat{A}\,\hat{B}\,\psi = \hat{A}\left(\hat{B}\psi\right)$$

関数ψにまず$\hat{B}$を作用させ、次に$\hat{A}$を作用させる。

$$\hat{A}\,\hat{B} \neq \hat{B}\,\hat{A} \quad \Rightarrow$$ $\hat{A}$ と $\hat{B}$ は非可換

例）

運動量演算子　$\widehat{p_x} = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$

位置座標の演算子　$\hat{x} = x\times$　（掛けるという演算子）

$$\hat{p}\,\hat{x}\,\psi(x) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\left(x\psi(x)\right) = -i\hbar\left(\psi(x) + x\frac{\partial\psi(x)}{\partial x}\right) \qquad ①$$

$$\hat{x}\,\hat{p}\,\psi(x) = x\left(-i\hbar\frac{\partial\psi(x)}{\partial x}\right) \qquad ②$$

① − ②より

$$\underbrace{\boxed{(\hat{p}\,\hat{x} - \hat{x}\,\hat{p})}}_{\text{演算子が等しい}}\psi(x) = \underbrace{\boxed{-i\hbar}}\psi(x)$$

左辺と右辺の演算子をどんな関数に作用させても結果は等しい

（もう少し一般的なお話）

演算子 $\hat{A}$, $\hat{B}$

$$\hat{A}\,\hat{B}\ -\hat{B}\,\hat{A} \Rightarrow \left[\hat{A},\hat{B}\right]$$

演算子$\hat{A}$ と $\hat{B}$ の交換関係

交換子 commutator

特に、運動量と位置座標の交換関係

$$[\widehat{p_x},\hat{x}] = -i\hbar$$

を正準交換関係という。

一般に物理量は座標と運動量の関数として表されるので、その交換関係は正準交換関係からなる。

2つの演算子が可換である

⇒ 両者に共通な固有関数をつくることができる。（同時対角化）

（証明は復習課題で（教科書p.152））

2つの演算子が可換であるとき両者に共通な固有関数をつくることでできる（同時対角化可能である）

（証明）

$\hat{f}$ の固有関数ψ_n $\Rightarrow$ $\hat{f}\psi_n = f_n\psi_n$

両辺に演算子$\hat{g}$をかける

$$\hat{g}\hat{f}\psi_n = \hat{g}f_n\psi_n = f_n\hat{g}\psi_n$$

$\hat{f},\hat{g}$が可換であれば、

$$\hat{g}\hat{f}\psi_n = \hat{f}\hat{g}\psi_n$$

ここで、$\hat{g}\psi_n$を関数φ_nとおくと、

$$\hat{g}\hat{f}\psi_n = \hat{f}\hat{g}\psi_n = \hat{f}\varphi_n$$

よって、

$\hat{f}\varphi_n = f\varphi_n$ $\Rightarrow$ φ_nが$\hat{f}$の固有関数であり、f_nは固有値

もし、$\hat{f}$の固有値がf_nが縮退していないとすると、 $\varphi_n = c\psi_n$ （cは定数）

これより、

$$\hat{g}\psi_n = c\psi_n$$

$\Rightarrow$ ψ_nが$\hat{g}$の固有関数で、固有値がc

ψ_nは$\hat{f}$の固有関数であり、$\hat{g}$の固有関数でもある。

$\Rightarrow$ 同時対角化可能

- 演算子$\hat{A}$, $\hat{B}$が共通の固有関数ψを持つ場合

$$\hat{A}\psi = a\psi \quad \Rightarrow \quad \hat{B}\hat{A}\,\psi = \hat{B}(a\psi)$$

$$\hat{B}\psi = b\psi \quad \Rightarrow \quad \hat{A}\hat{B}\,\psi = \hat{A}(b\psi)$$

$$b\hat{A}\psi = ab\psi$$

$$a\hat{B}\psi = ab\psi$$

$$\left(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}\right)\psi = \hat{A}(b\psi) - \hat{B}(a\psi) = 0$$

$$\left(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}\right)\psi = 0$$

＊$\hat{A}$、$\hat{B}$に共通な固有関数は、交換子$[\hat{A}, \hat{B}]$の固有関数でもあり、その固有値は0である。

＊a, bが同時に決められるような量子状態が1つある。

$[\widehat{p_x}, \hat{x}] = -i\hbar \quad \Rightarrow$ xとp_xを同時に正確に決められる状態はない。

不確定性関係

- ハミルトニアン$\hat{H}$と$\widehat{\boldsymbol{L}^2}$の可換性

$$\left[\hat{H}, \widehat{\boldsymbol{L}^2}\right] = 0$$ ← 証明は復習課題で

⇒ 両者に共通の固有関数が存在する。

$\hat{H}$ の固有関数 → エネルギーを測定すると常に確定値

$\widehat{\boldsymbol{L}^2}$の固有関数 → 角運動量を測定すると常に確定値

系の状態が同時に記述される

⇒ エネルギーと角運動量が同時に保存

ここまでのまとめ

- 三次元シュレーディンガー方程式（極座標系）

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

波動関数 $\psi(r,\theta,\varphi)$、エネルギー固有値 E

- 角運動量演算子を考えて、$\hat{L^2}=\hat{L_x^2}+\hat{L_y^2}+\hat{L_z^2}$ とすると、

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

シュレーディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)-\frac{\hat{L^2}}{2mr^2}\psi+V(r)\psi=E\psi$$

3次元のシュレーディンガー方程式（中心力⇒ $V(r)$）

波動関数　$\psi(r,\theta,\phi)$

波動方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta+V(r)\right)\psi=E\,\psi$$

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

ここで

$$\boxed{\widehat{\boldsymbol{L}^2}\equiv-\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)}$$

θ,φに対する演算

と定義すると

$$\Bigg(\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)-\frac{\widehat{\boldsymbol{L}^2}}{2mr^2}+V(r)}_{\hat{H}}\Bigg)\psi=E\,\psi$$

これを解く！

ここで、　$\psi(r,\theta,\phi) = \underline{R(r)}\,\underline{Y(\theta,\varphi)}$ とおく

変数分離

三次元のシュレーディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)-\frac{\widehat{L^2}}{2mr^2}\psi+V(r)\psi=E\psi$$

に代入して$R(r)$ と$Y(\theta,\varphi)$の満たす方程式に分離する。

$Y(\theta,\varphi)$の満たす方程式は、θ,φにかかる演算子が$\widehat{L^2}$だけであることより、
$Y(\theta,\varphi)$を$\widehat{L^2}$の固有関数として、

$$\underline{\frac{\widehat{L^2}}{2mr^2}Y(\theta,\varphi)=\frac{\Lambda}{2mr^2}Y(\theta,\varphi)}$$

を満たす。ここでΛは演算子$\widehat{L^2}$の固有値。

$R(r)$に対する方程式は

$$\underline{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)+\frac{\Lambda}{2mr^2}R(r)+V(r)R(r)=ER(r)}$$

$$\frac{\widehat{L^2}}{2mr^2}Y(\theta,\varphi)=\frac{\Lambda}{2mr^2}Y(\theta,\varphi)$$

（とりあえず結果を・・・）

方位量子数

$\widehat{L}^2$の固有値　$\Lambda=\hbar^2\, l\,(l+1)$　　$(l=0,1,2,\cdots)$

角運動量が量子化されている。（とびとびの値）

$\Rightarrow$ 角運動量の大きさ $\sqrt{l(l+1)}\,\hbar$

$$\boxed{\widehat{L}^2\,Y(\theta,\varphi)=\hbar^2 l(l+1)\,Y(\theta,\varphi)}$$

$Y(\theta,\varphi)$ …球面調和関数

（$\widehat{L_x}$, $\widehat{L_y}$, $\widehat{L_z}$の中で最も取り扱いが簡単な$\widehat{L_z}$を考える）

$$\widehat{L_z}=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

この演算子に対する固有関数を$\Phi(\varphi)$とする。

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\Phi(\varphi)=\Lambda_z\Phi(\varphi)$$

← 一階微分で変わらない

Λ_z ：固有値

$$\Rightarrow \Phi(\varphi)=Ce^{i\frac{\Lambda_z}{\hbar}\varphi}$$

φが$\pm 2\pi$変わったときにΦが元にもどることより、

$$\Phi(0) = \Phi(2\pi) = Ce^{i\frac{\Lambda_z}{\hbar}2\pi}$$

$$\rightarrow \frac{\Lambda_z}{\hbar}\text{は整数} \quad \Lambda_z = m\hbar \qquad (m\text{: 整数})$$

$$e^{i\varphi} = \cos\varphi + i\sin\varphi$$

$$e^{in\varphi} = (\cos\varphi + i\sin\varphi)^n = \cos n\varphi + i\sin n\varphi$$

規格化条件より

$$\int_0^{2\pi} |\Phi(\varphi)|^2 d\varphi = 1 \quad \Rightarrow \quad C^2 \int_0^{2\pi} \left|e^{im\varphi}\right|^2 d\varphi = C^2 \int_0^{2\pi} \left(e^{im\varphi} \cdot e^{-im\varphi}\right) d\varphi$$

$$= C^2 \left[\varphi\right]_0^{2\pi} = 1$$

$$C^2 = \frac{1}{2\pi} \Rightarrow C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$$\boxed{\begin{aligned} \widehat{L_z}\Phi_m(\varphi) &= \hbar m \Phi_m(\varphi) \\ \Phi_m(\varphi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \end{aligned}}$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \rightarrow \text{磁気量子数}$$

角運動量のz成分が量子化されている

（具体的に見てみると）

$$m = 0: \quad \Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$$m = 1: \quad \Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\varphi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (\cos\varphi + i\sin\varphi)$$

$$m = 2: \quad \Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm 2i\varphi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (\cos 2\varphi + i\sin 2\varphi)$$

例題6.3

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\varphi)\,\Phi_{m'}(\varphi) d\varphi = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{-im\varphi}\, e^{im'\varphi} d\varphi = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{-i(m-m')\varphi} d\varphi$$

$$m = m'$$

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi = 1$$

$$m \neq m'$$

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} [\cos\{(m-m')\varphi\} - i\sin\{(m-m')\varphi\}] d\varphi$$

$$= \frac{1}{2\pi}\frac{1}{m-m'} [\sin\{(m-m')\varphi\} + i\cos\{(m-m')\varphi\}]_0^{2\pi}$$

$$= \frac{1}{2\pi}\frac{1}{m-m'} (i - i) = 0$$

異なる固有値をもつ固有関数は直交する。

（古典力学との対応は？）

古典的な円運動

$$L_z = rp$$

ドブロイ波

$$p = \frac{2\pi\hbar}{\lambda}$$

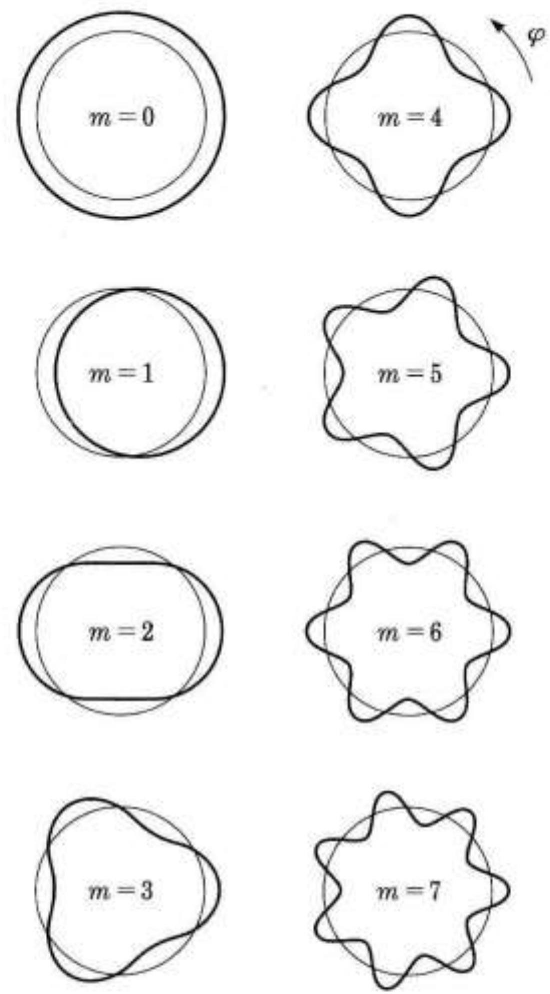
$$\Rightarrow \quad L_z = r\frac{2\pi\hbar}{\lambda} = \hbar\underline{\frac{2\pi r}{\lambda}}$$

波が円周上を一周するという関数の形より

$$\rightarrow \frac{2\pi r}{\lambda} = m \quad （m:\text{整数}）$$

$$\Rightarrow \quad L_z = m\hbar$$

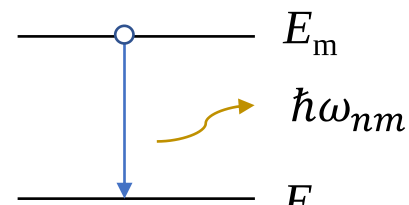
準古典的な量子化



いろいろなmの場合の$\widehat{L_z}$の固有関数$\Phi_m(\varphi)$

波動方程式の物理的解釈

・ボーアの原子構造論



定常状態と遷移

$E_1, E_2, E_3, \cdots$ （エネルギー準位）

$$h\nu = \hbar\omega_{nm} = E_m - E_n$$

軌道 と エネルギーが決まっていることを示す

ボーアの量子条件

角運動量 $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}$ に対して

$$L = n\hbar$$

古典的な軌道の中から、許される軌道を選び出す

量子化

ド・ブロイの量子条件

光の二重性：$p = \dfrac{h\nu}{c} = \dfrac{h}{\lambda}$, $E = \hbar\omega$

粒子も波動性を持つのでは？

ドブロイ波 $\lambda = \dfrac{2\pi\hbar}{p} = \dfrac{h}{p}$

$$a_n p_n = n\hbar \;\Rightarrow\; \frac{2\pi a_n}{\frac{2\pi\hbar}{p_n}} = n$$

$$\Rightarrow \frac{2\pi a_n}{\lambda} = n$$

（$\widehat{L_z}$の固有関数は求まったが、$\widehat{\boldsymbol{L}^2}$の固有関数はどうなるか？）

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

変数φはこの偏微分のところのみ
→ 変数分離で考える。

変数分離　$Y(\theta,\varphi) = \Theta(\theta)\Phi_m(\varphi)$

固有方程式

$$\frac{\widehat{L^2}}{2mr^2} Y(\theta,\varphi) = \frac{\Lambda}{2mr^2} Y(\theta,\varphi)$$

に代入して計算すると

$$-h^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right] \Theta(\theta) = \Lambda\Theta(\theta)$$

という方程式が導かれる。（導出は次ページ）

$\Theta(\theta)$はθのみの関数なので、上式の偏微分は全微分の形で記載できる

$$-h^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right] \Theta(\theta) = \Lambda\Theta(\theta)$$

【前ページの式の導出】（教科書 p.128 演習問題 [6]）

$$\frac{\widehat{L^2}}{2mr^2}Y(\theta,\varphi)=\frac{\Lambda}{2mr^2}Y(\theta,\varphi) \qquad (1)$$

$$\widehat{\boldsymbol{L}^2}=-\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right) \qquad (2)$$

$$Y(\theta,\varphi)=\Theta(\theta)\Phi_m(\varphi) \qquad (3)$$

(2)、(3)を(1)に代入すると、

$$-\hbar^2\left[\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)\Phi_m(\varphi)+\frac{1}{\sin^2\theta}\Theta(\theta)\frac{\partial^2\Phi_m(\varphi)}{\partial\varphi^2}\right)\right]=\Lambda\Theta(\theta)\Phi_\mathrm{m}(\varphi) \quad (4)$$

両辺を$\Phi_\mathrm{m}(\varphi)$で割ると、

$$-\hbar^2\left[\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{1}{\Phi_m(\varphi)}\frac{\partial^2\Phi_m(\varphi)}{\partial\varphi^2}\right)\right]\Theta(\theta)=\Lambda\Theta(\theta) \qquad (5)$$

いま

$$\Phi_m(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi} \qquad (m=0,\pm1,\pm2,\cdots) \qquad (6)$$

なので、これを(5)に代入すると

$$-h^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right]\Theta(\theta)=\Lambda\Theta(\theta)$$

$$-h^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d}{d\theta}\right)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right]\Theta(\theta)=\Lambda\Theta(\theta)$$

$z=\cos\theta$とおくと　　$\dfrac{d}{d\theta}=\dfrac{dz}{d\theta}\dfrac{d}{dz}=-\sin\theta\dfrac{d}{dz}$

$$-h^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\left(-\sin\theta\frac{d}{dz}\right)\left(\sin\theta\left(-\sin\theta\frac{d}{dz}\right)\right)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right]\Theta(\theta)=\Lambda\Theta(\theta)$$

$\Theta(\theta)\rightarrow P(z)$とすると

$$\boxed{\frac{d}{dz}\left((1-z^2)\frac{dP(z)}{dz}\right)-\frac{m^2}{1-z^2}P(z)=-\tilde{\Lambda}\,P(z)}$$

$\tilde{\Lambda}=\dfrac{\Lambda}{\hbar^2}$ とおいた

ルジャンドル（Legendre）の陪微分方程式

<u>m=0 の場合</u>

$$\boxed{\frac{d}{dz}\left((1-z^2)\frac{dP(z)}{dz}\right)=-\tilde{\Lambda}\,P(z)}$$

ルジャンドルの微分方程式

ルジャンドルの（陪）微分方程式から･･･

→ $\tilde{\Lambda}$が特定な値でないと$z = \pm 1$で発散する。

→ 解である関数は波動関数であることから、関数がいたるところで有限

→ 固有値 $\tilde{\Lambda}$が特定の値に限られる。（$\tilde{\Lambda}$は離散値）

→ 離散的な固有値の場合$P(z)$は多項式

ルジャンドル陪多項式／ルジャンドル多項式

$P(z)$が多項式であることよりこの方程式を解く。

$$\frac{d}{dz}\left((1-z^2)\frac{dP(z)}{dz}\right) = -\widetilde{\Lambda}\, P(z)$$

(1) $P(z)$が0次の多項式

$$P(\mathrm{z}) = const.$$

$$\Rightarrow \ \widetilde{\Lambda} = 0$$

(2) $P(z)$が1次の多項式

$$P_1(\mathrm{z}) = az + b$$

$$\frac{d}{dz}\left((1-z^2)\cdot a\right) = -\widetilde{\Lambda}(az+b)$$

$$-2az = -\widetilde{\Lambda}(az+b)$$

$\Rightarrow$ $\widetilde{\Lambda} = 2$、aは任意、b=0

$$P_1(\mathrm{z}) = az$$

(3) $P(z)$が2次の多項式　例題6.4

$$P_2(\mathrm{z}) = az^2 + bz + c$$

$$\frac{d}{dz}\left((1-z^2)(2az+b)\right) = -\tilde{\Lambda}(az^2+bz+c)$$

$$-6az^2 - 2bz + 2a = -\tilde{\Lambda}(az^2+bz+c)$$

$\Rightarrow$ $\tilde{\Lambda} = 6$、aは任意、b=0、 $c = -\frac{a}{3}$

$$P_1(\mathrm{z}) = az^2 - \frac{a}{3}$$

(4) $P(z)$が l 次の多項式

$$P_l(\mathrm{z}) = az^l + bz^{l-1} + cz^{l-2} + \cdots$$

$\Rightarrow$ $\tilde{\Lambda} = l\,(l+1)$、$a$は任意

このとき、

$\Lambda = \hbar^2\tilde{\Lambda} = \hbar^2 l\,(l+1)$　　$(\,l = 0, 1, 2, \cdots)$ (導出は次ページ)

方位量子数(軌道角運動量)

l	0	1	2	3
軌道	s	p	d	f

【前ページの式の導出】（教科書 p.128 演習問題 [7]）

$P(z)$が l 次の多項式

$$P_l(\mathrm{z}) = az^l + bz^{l-1} + cz^{l-2} + \cdots$$

これを

$$\frac{d}{dz}\left((1-z^2)\frac{dP(z)}{dz}\right) = -\tilde{\Lambda}\,P(z)$$

に代入すると、

$$\frac{d}{dz}\left((1-\boxed{z^2)\big(alz^{l-1}} + b(l-1)z^{l-2} + \cdots)\right) = -\tilde{\Lambda}\left(az^l + bz^{l-1} + \cdots\right)$$

z の (l+1)次 ⇒ 微分されて z の l次

$$\frac{d}{dz}\left(-alz^{l+1}\right) + \frac{d}{dz}\left(\cdots\right) = -\tilde{\Lambda}\left(az^l + bz^{l-1} + \cdots\right)$$

$$-al(l+1)z^l + \left(\cdots\right) = -\tilde{\Lambda}\left(az^l + bz^{l-1} + \cdots\right)$$

z^lの項を比べて、

$$\tilde{\Lambda} = l(l+1)$$

$$\Lambda = \hbar^2\tilde{\Lambda} = \hbar^2 l(l+1)$$

（ルジャンドル多項式の係数の決定）

規格化条件

$$\iiint dx\, dy\, dz\, |\psi(x, y, x)|^2 = 1$$

極座標

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\, Y(\theta, \varphi) = R(r)\, \Theta(\theta)\, \Phi(\varphi)$$

$$\int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi\, |R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)|^2 = 1$$

積分変数の変換

$x = f(u,v,w)$、$y = g(u,v,w)$、$z = h(u,v,w)$ によって、(x,y,z) 座標から (u,v,w) 座標に変換されるとき、以下の式が成り立つ

$$\int\int\int F(x,y,z)dxdydz = \int\int\int F\left[f(u,v,w), g(u,v,w), h(u,v,w)\right]\left|\frac{\partial(x,y,z)}{\partial(u,v,w)}\right| dudvdw \tag{1}$$

ここで、

$$J \equiv \frac{\partial(x,y,z)}{\partial(u,v,w)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial u} & \frac{\partial x}{\partial v} & \frac{\partial x}{\partial w} \\ \frac{\partial y}{\partial u} & \frac{\partial y}{\partial v} & \frac{\partial y}{\partial w} \\ \frac{\partial z}{\partial u} & \frac{\partial z}{\partial v} & \frac{\partial z}{\partial w} \end{vmatrix} \tag{2}$$

は**ヤコビアン**または**ヤコビの行列式**と呼ばれる。

例）
3 次元直交座標 $\rightarrow$ 極座標を考える。

$$\begin{aligned} x &= r\sin\theta\cos\phi \\ y &= r\sin\theta\sin\phi \\ z &= r\cos\theta \end{aligned}$$

に対してヤコビアンを求めると

$$\begin{aligned} J &= \frac{\partial(x,y,z)}{\partial(r,\theta,\phi)} = \begin{vmatrix} \sin\theta\cos\phi & r\cos\theta\cos\phi & -r\sin\theta\sin\phi \\ \sin\theta\sin\phi & r\cos\phi\sin\phi & r\sin\theta\cos\phi \\ \cos\theta & -r\sin\theta & 0 \end{vmatrix} \\ &= r^2\sin\theta \end{aligned}$$

となる。

（ルジャンドル多項式の係数の決定）

規格化条件

$$\iiint dx\, dy\, dz\, |\psi(x, y, x)|^2 = 1$$

極座標

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\, Y(\theta, \varphi) = R(r)\, \Theta(\theta)\, \Phi(\varphi)$$

$$\int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi\, |R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)|^2 = 1$$

$$\boxed{\int_0^\infty r^2 |R(r)|^2 dr} \cdot \boxed{\int_0^\pi \sin\theta |\Theta(\theta)|^2 d\theta} \cdot \boxed{\int_0^{2\pi} |\Phi(\varphi)|^2 d\varphi} = 1$$

それぞれの積分が 1 となるように

$z = \cos\theta$とおくと

$$\frac{d}{d\theta} = \frac{dz}{d\theta}\frac{d}{dz} = -\sin\theta \frac{d}{dz}$$

$$\int_{-1}^1 |P(z)|^2 dz = 1$$

$P_0(z) = a$: $\quad a = \frac{1}{\sqrt{2}}$

$P_1(z) = az$: $\quad a = \sqrt{\frac{3}{2}}$

$P_2(z) = az^2 - \frac{a}{3}$: $\quad a = \frac{3}{2}\sqrt{\frac{5}{2}}$

直交性（教科書p.128 演習問題[9]）

ルジャンドルの微分方程式

$$\underline{\frac{d}{dz}\left((1-z^2)\frac{d}{dz}\right)}P(z) = -\widetilde{\Lambda}\,P(z)$$

（この演算子がエルミート演算子であることを示せれば、あとは調和振動子のところで見た直交性の確認と同様にできる）

5/20講義資料

任意の関数ψ_1、ψ_2に対して

$$\int \psi_1^*(\hat{f}\psi_2)dx = \int (\hat{g}\psi_1)^*\psi_2 dx$$

が成り立つとき、$\hat{g}$を$\hat{f}$の共役演算子といい、$\hat{g} = \hat{f}^\dagger$と表記する。

これを用いると、

$$\int \psi_1^*(\hat{f}\psi_2)dx = \int \left(\hat{f}^\dagger\psi_1\right)^*\psi_2 dx$$

と表される。

ここで、

$$\hat{f}^\dagger = \hat{f}$$

が成り立つ場合、$\hat{f}$は共役演算子（またはエルミート演算子）と呼ばれる。

物理量に対応する演算子はエルミート演算子

$$\hat{f} = \frac{d}{dz}\left((1-z^2)\frac{d}{dz}\right)$$としてエルミート演算子かを考える。

$$\int_{-1}^{1} P_l^* \frac{d}{dz}\left((1-z^2)\frac{d}{dz}\right) P_{l'} dz$$

$$= \left[P_l^* \left((1-z^2)\frac{d\psi_l}{dz}\right)\right]_{-1}^{1} - \int_{-1}^{1} \frac{dP_{l'}^*}{dz}(1-z^2)\frac{dP_l}{dz}\, dz$$

$$= \left[-\frac{P_{l'}^*}{dz}((1-z^2)P_l)\right]_{-1}^{1} - \int_{-1}^{1} \frac{d}{dz}(1-z^2)\frac{dP_{l'}^*}{dz} P_l\, dz$$

$$= \int_{-1}^{1} \left(\underline{\frac{d}{dz}\left((1-z^2)\frac{d}{dz}\right)} P_{l'}\right)^* P_l\, dz$$

エルミート演算子

調和振動子の時の証明と同様に(5/20講義資料)

$$l(l+1)\int_{-1}^{1} P_l^* P_{l'}\, dz = l'(l'+1)\int P_l^* P_{l'} dz$$

$$(l-l')(l+l'+1)\int_{-1}^{1} P_l^* P_{l'}\, dz = 0$$

$l \neq l'$のとき

$$\int_{-1}^{1} P_l^* P_{l'}\, dz = 0 \quad \Rightarrow$$ l の異なるP_lどうしは直交する。

エルミート演算子$\hat{f}$

$\hat{f}$の固有値は実数

$\Downarrow$

異なる固有値に対する固有関数は直交する

$Y_{lm}(\theta,\varphi)$は$\widehat{\boldsymbol{L}^2}$と$\widehat{L_z}$に共通の固有関数

$\widehat{\boldsymbol{L}^2}$の固有値　$l(l+1)\hbar^2$、 $\widehat{L_z}$の固有値　$m\hbar$

$\widehat{\boldsymbol{L}^2}$と$\widehat{L_z}$は同時対角化されている。
（$\widehat{\boldsymbol{L}^2}$と$\widehat{L_z}$は可換）　教科書 第8章

$|m| \leq l$ の関係がある

$l = 0,1,2,3,\ldots$

$m = -l, -l+1, \ldots, -1,0,1,\ldots, l-1, l \quad \Rightarrow \quad (2l+1)$ 個

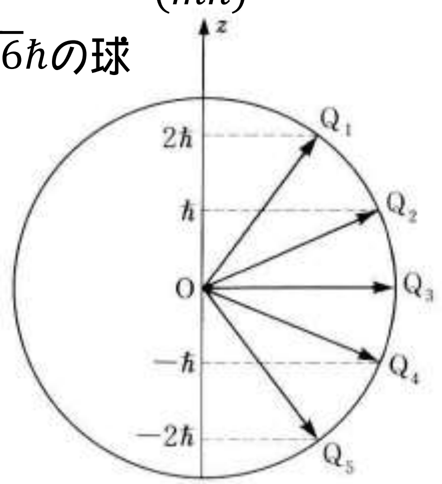
⇒ $\widehat{\boldsymbol{L}^2}$の固有値　$l(l+1)\hbar^2$は、$(2l+1)$ 個に縮退している。

例）$l = 2$　⋯　$\widehat{\boldsymbol{L}^2}$の固有値　$l(l+1)\hbar^2 = 6\hbar^2$、$|\boldsymbol{L}| = \sqrt{6}\hbar$

$\widehat{L_z}$の固有値　$-2\hbar, -\hbar, 0, \hbar, 2\hbar$

$(m\hbar)$

半径$\sqrt{6}\hbar$の球



角運動量の方向は、これらの方向に限られる。

⇒　方向量子化

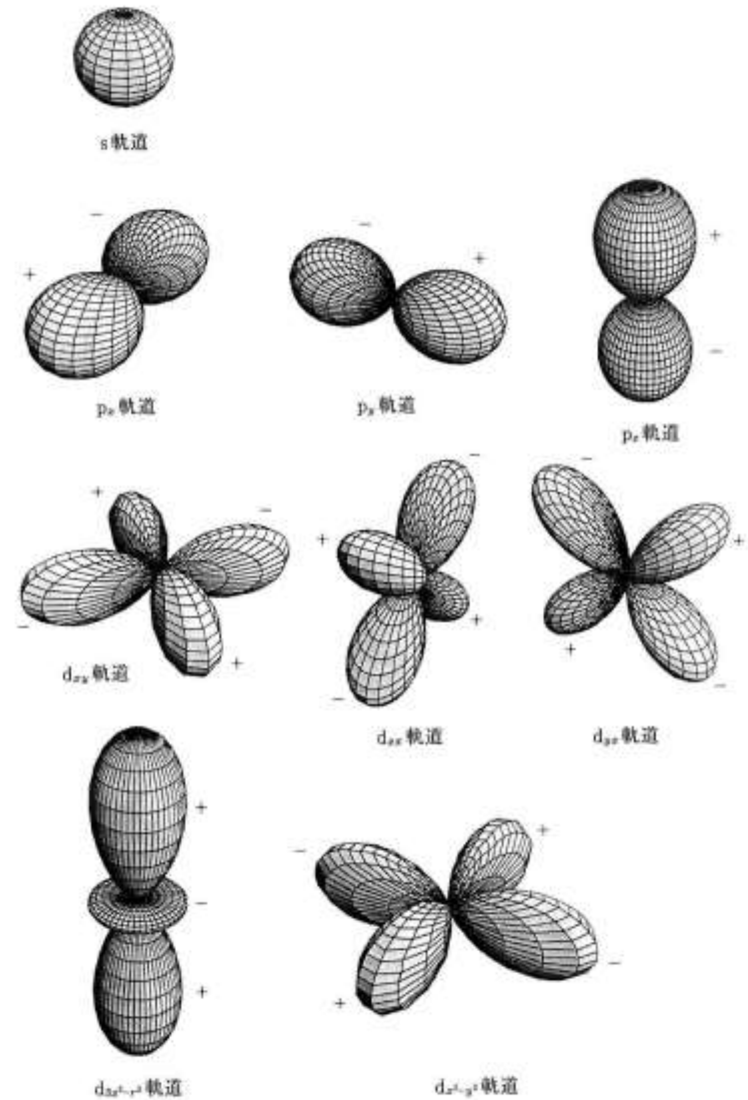
（方向量子化の実証…Stern-Gerlachの実験）

ルジャンドルの陪多項式から電子の軌道
（確率）が議論できる。

$$P_l^m(z) = (1 - z^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m P_l(z)}{dz^m}$$

角運動量の波動関数の絶対値の2乗
　⇒　粒子の存在確率の方向分布

角運動量のz成分を確定すると、x成分、y成分は不確定になる。



各原点からの距離rが$r = Y(\theta, \varphi)$
を満たすように曲面を描いている。

3次元のシュレーディンガー方程式のまとめ

$$\widehat{\boldsymbol{L}^2} \equiv -\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)-\frac{\widehat{\boldsymbol{L}^2}}{2mr^2}+V(r)\right)\psi = E\,\psi$$

- 変数分離、球面調和関数
  $\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)Y(\theta,\varphi)$ と変数分離して、元のシュレーディンガー方程式を考えると、

$$\frac{\hat{L}^2}{2mr^2}Y(\theta,\varphi)=\frac{\Lambda}{2mr^2}Y(\theta,\varphi)$$

  という形が得られ、$Y(\theta,\varphi)$ は $\hat{L}^2$ の固有関数となる。（Λ は固有値）
  これを解くと、

$$\hat{L}^2Y(\theta,\varphi)=\hbar^2 l(l+1)Y(\theta,\varphi)\quad(l=0,1,2,\cdots)\ (l:\text{方位量子数})$$
$$\hat{L}_zY(\theta,\varphi)=\hbar mY(\theta,\varphi)\quad(m=0,\pm1,\pm2,\cdots)\ (m:\text{磁気量子数})$$

  $Y(\theta,\varphi)$ を球面調和関数という。

- ルジャンドル多項式
  ルジャンドルの陪微分方程式

$$\frac{d}{dz}\left[(1-z^2)\frac{dP(z)}{dz}\right]-\frac{m^2}{1-z^2}P(z)=-\tilde{\Lambda}P(z)$$

  ルジャンドルの微分方程式（$m=0$ の場合）

$$\frac{d}{dz}\left[(1-z^2)\frac{dP(z)}{dz}\right]=-\tilde{\Lambda}P(z)$$

  $\hat{L}^2$ の固有関数 $Y(\theta,\varphi)$ はこれを解くことで得られる。

- 演算子の可換性
  ２つの演算子が可換である ⇒ 両者に共通な固有関数を作ることができる（同時対角化）
  $\hat{L}^2$ と $\hat{L}_z$ は同時対角化されている。

- 物理的意味
  角運動量の波動関数の絶対値の２乗 ⇒ 粒子の存在確率の方向分布