量子論的な取り扱い

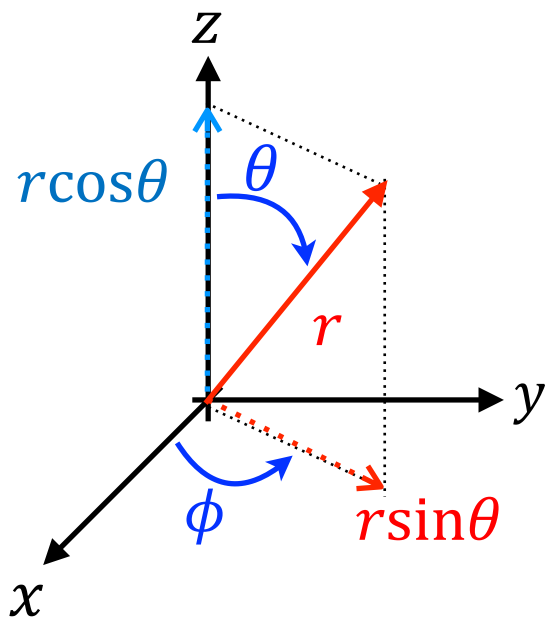
シュレディンガー方程式を解く

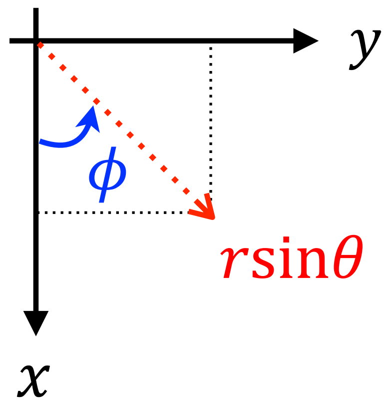
Schrödinger equation

✶ 直交座標から球座標（極座標）のSchrödinger方程式へ（３次元系）

$$H=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}+V(\boldsymbol{r})=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V(\boldsymbol{r})$$

＝３次元極座標（球座標）＝





デカルト座標（直交座標）(x, y, z)

球座標（極座標）(r, θ, ϕ)

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\phi \\ y = r\sin\theta\sin\phi \\ z = r\cos\theta \end{cases} \quad \Longleftrightarrow \quad \begin{cases} r = x^2 + y^2 + z^2 \\ \tan\theta = \dfrac{\sqrt{x^2+y^2}}{z} \\ \tan\phi = \dfrac{y}{x} \end{cases}$$

量子論的な取り扱い

- 極座標形式の全微分

$f = f(r, \theta, \phi)$ について…

$$\boldsymbol{r} = (x, y, z) = (r sin\theta cos\phi, r sin\theta sin\phi, r cos\theta)$$

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

$$tan\theta = \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z} \Rightarrow \theta = tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z}\right)$$

$$tan\phi = \frac{y}{x} \Rightarrow \phi = tan^{-1}\left(\frac{y}{x}\right)$$

以上より直交座標におけるSchrödinger eq.は波動関数を $\varphi(r, \theta, \phi)$

系のエネルギーを $\boldsymbol{E}$ として,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(x, y, z)\right]\varphi = E\varphi$$

$$\Downarrow$$

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

偏微分方程式の変数分離

量子論的な取り扱い

- ３次元球座標Schrödinger eq.

偏微分方程式の変数分離

$\varphi(r,\theta,\phi)$ の解を $\varphi(r,\theta,\phi)=R(r)Y(\theta,\phi)$ と変数分離形の解とおいて方程式に代入する

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

変形

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\right\}+V(r)-E\right]\varphi-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2 sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2 sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\varphi=0$$

$-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\varphi=-\frac{\hbar^2}{2mr^2}RY$ で割ると

$$-\frac{2mr^2}{\hbar^2}\frac{1}{R}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\right\}+V(r)-E\right]R+\frac{1}{Y}\left[\frac{1}{sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]Y=0$$

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

量子論的な取り扱い

- ３次元球座標Schrödinger eq.

偏微分方程式の変数分離

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

ここで左辺はrのみ, 右辺は θ,ϕ にのみそれぞれ依存する関数なので両辺とも$r,(\theta,\phi)$に依存しない定数となる. この定数を λ とおくと…

I) 左辺より

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\right\}+V(r)-E\right]R=-\frac{\hbar^2\lambda}{2mr^2}R$$

∴

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)-\frac{\lambda}{r^2}\right\}+V(r)\right]R(r)=ER(r)$$

$R(r)$ （動径方向）のみの関数

量子論的な取り扱い

- ３次元球座標Schrödinger eq.

偏微分方程式の変数分離

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

ここで左辺はrのみ, 右辺は θ,ϕ にのみそれぞれ依存する関数なので両辺とも$r,(\theta,\phi)$に依存しない定数となる. この定数を λ とおくと…

II) 右辺より

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

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

$Y(\theta,\phi)$（角度方向）のみの関数

量子論的な取り扱い

- ３次元球座標Schrödinger eq.

偏微分方程式の変数分離

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

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

更にこの方程式はrとθ,ϕについて変数分離形になっている

$Y(\theta,\phi)$ ➡ $Y(\theta,\phi)=\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ として代入

$\frac{1}{sin^2\theta}Y=\frac{1}{sin^2\theta}\Theta\Phi$ で割ると

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

$$\therefore\quad\boxed{\frac{sin^2\theta}{\Theta}\left\{\frac{1}{sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\lambda\right\}\Theta(\theta)=-\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Phi(\phi)}$$

量子論的な取り扱い

- ３次元球座標Schrödinger eq.

偏微分方程式の変数分離

$$\therefore \boxed{\frac{\sin^2\theta}{\Theta}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\lambda\right\}\Theta(\theta) = -\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Phi(\phi)}$$

ここで左辺はθのみ, 右辺は ϕ にのみそれぞれ依存する関数なので両辺とも (θ, ϕ) に依存しない定数となる. この定数を ν とおくと…

A) 左辺より

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

B) 右辺より

$$\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2}+\nu\Phi(\phi) = 0$$

量子論的な取り扱い

- ３次元球座標Schrödinger eq.

B) $$\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2}+\nu\Phi(\phi)=0$$

$\Phi(\phi)$ の一般解を$\Phi(\phi)=Aexp(\alpha\phi)$ とおいて $\alpha^2+\nu=0$ より $\alpha=\pm i\sqrt{\nu}$

$$\therefore\ \Phi(\phi)=Aexp(\pm i\sqrt{\nu}\phi)$$

ϕは方位角であるため, $\Phi(\phi)$はϕについての2πの周期性をもつ. $\Phi(\phi)=\Phi(\phi+2\pi)$

$$\therefore\ exp(=\pm i\sqrt{\nu}2\pi)=1 \Rightarrow \pm\sqrt{\nu}2\pi=2\pi m$$

$$\sqrt{\nu}=m \text{（整数）}$$

$$\therefore\ \Phi(\phi)=Aexp(im\phi)$$

$(m=0,\pm1,\pm2,\pm3\cdots)$：磁気量子数

規格化して

$$\int_0^{2\pi}|\Phi(\phi)|\,d\phi=|A|^2\int_0^{2\pi}d\phi=2\pi|A|^2\equiv1$$

$$\boxed{\Phi_m(\phi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}exp(im\phi)}$$ $(m=0,\pm1,\pm2,\pm3\cdots)$

mは量子化される

量子論的な取り扱い

- ３次元球座標Schrödinger eq.

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

(θ,ϕ)は半径”1”の点の位置を与えるものと考えられる.

$z=cos\theta$としてZの関数で記述すると.. $\Theta(\theta)=P(z)$

$$dz=-sin\theta d\theta \Longleftrightarrow \frac{d}{dz}=-\frac{1}{sin\theta}\frac{d}{d\theta}$$

$$\Downarrow$$

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

よって

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

$0\leq\theta\leq\pi$ に対して $|z|\leq 1$

量子論的な取り扱い

- Legendreの(陪)多項式：特殊関数

$$\lambda = l(l+1) \quad (l = 0,1,2,3,\cdots)$$

$$\frac{d}{dz}\left[(1-z^2)\frac{dP_l^m(z)}{dz}\right] + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{1-z^2}\right)P_l^m(z) = 0$$

l ：方位量子数（角運動量量子数）

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

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{\lambda}{r^2}\right\} + V(r)\right]R(r) = ER(r)$$

$$\Theta(\theta) = P(z)$$

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}exp(im\phi)$$

量子論的な取り扱い

- Legendreの(陪)多項式：特殊関数

$$P_0(t) = 1$$
$$P_1(t) = t$$
$$P_1^1(t) = (1-t^2)^{\frac{1}{2}}$$

$$P_2(t) = \frac{3}{2}t^2 - \frac{1}{2}$$
$$P_2^1(t) = 3(1-t^2)^{\frac{1}{2}}t$$
$$P_2^2(t) = 3(1-t^2)$$

$$P_3(t) = \frac{5}{2}t^2 - \frac{3}{2}t$$
$$P_3^1(t) = \frac{3}{2}(1-t^2)^{\frac{1}{2}}(5t^2-1)$$
$$P_3^2(t) = 15(1-t^2)t$$
$$P_3^3(t) = 15(1-t^2)^{\frac{3}{2}}$$

$$P_4(t) = \frac{35}{8}t^4 - \frac{15}{4}t^2 + \frac{3}{8}$$
$$P_4^1(t) = \frac{5}{2}(1-t^2)^{\frac{1}{2}}(7t^3-3t)$$
$$P_4^2(t) = \frac{15}{2}(1-t^2)(7t^2-1)$$
$$P_4^3(t) = 105(1-t^2)^{\frac{3}{2}}t$$
$$P_4^4(t) = 105(1-t^2)^2$$