3次元系における量子力学

目次

Made by R. Okamoto (Emeritus Prof., Kyushu Inst. of Tech.)
filename=3dim-Quantum-Summary20200624.ppt

§1 位置演算子、運動量演算子と正準交換関係

空間の同質性を前提にして、1,2次元系と同様に、3次元系においても次のような正準交換関係を理論的に要請する（量子化手続き）

$$\hat{x} = x,\ \hat{p}_x = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial x} \rightarrow \left[\hat{x}, \hat{p}_x\right] = \mathrm{i}\hbar,$$

$$\hat{y} = y,\ \hat{p}_y = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial y} \rightarrow \left[\hat{y}, \hat{p}_y\right] = \mathrm{i}\hbar,$$

$$\hat{z} = z,\ \ \hat{p}_z = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial z} \rightarrow \left[\hat{z}, \hat{p}_z\right] = \mathrm{i}\hbar$$

$$\left[\hat{x}, \hat{y}\right] = \left[\hat{x}, \hat{z}\right] = \left[\hat{x}, \hat{p}_y\right] = \left[\hat{x}, \hat{p}_z\right] = 0,$$

$$\left[\hat{y}, \hat{z}\right] = \left[\hat{y}, \hat{p}_x\right] = \left[\hat{y}, \hat{p}_z\right] = 0,$$

$$\left[\hat{z}, \hat{p}_x\right] = \left[\hat{z}, \hat{p}_y\right] = 0,\quad \left[\hat{p}_x, \hat{p}_y\right] = \left[\hat{p}_x, \hat{p}_z\right] = \left[\hat{p}_y, \hat{p}_z\right] = 0,$$

§２ シュレーディンガー方程式と波動関数

シュレーディンガー方程式（ポテンシャルが時間依存の場合）

ハミルトニアン

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(x,y,z;t),\ \mu: \text{量子的粒子の質量}$$

mという記号は角運動量のz成分としても頻用されるので、混乱を避けるため。

$$\Delta \equiv \nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$\hat{H}\Psi(x,y,z;t) = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,y,z;t)$$

シュレーディンガー方程式（ポテンシャルが時間に依存しない場合，定常状態）

$$\text{when}\quad U = U(x,y,z)$$

$$\hat{H}\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$

$$\Psi(x,y,z;t) = \psi(x,y,z)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar}$$

波動関数の

規格化

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\left|\Psi(x,y,z,t)\right|^2 dxdydz = 1$$

§3 変数分離型のポテンシャルを持つ系のシュレーディンガー方程式

ポテンシャルが時間に依存せず，かつ，例えば，*x*, *y*, *z*軸方向の調和振動子のそれらの単純な和

$$\frac{1}{2}\mu\omega_1^2 x^2 + \frac{1}{2}\mu\omega_2^2 y^2 + \frac{1}{2}\mu\omega_3^2 z^2,\ \mu: \text{量子的粒子の質量}$$

で表されるように，それぞれ*x*, *y*, *z*の関数，*U*(*x*),*V*(*y*),*W*(*z*)の和で表される場合，ハミルトニアンは

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + \left[U(x) + V(y) + W(z)\right],\ \mu: \text{量子的粒子の質量}$$

と書ける. シュレディンガー方程式

$$\hat{H}\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$

は変数分離型の波動関数，$\psi(x,y,z)=X(x)\cdot Y(y)\cdot Z(z)$に対して

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x)\right]X_{n_x}(x) = E_{n_x}X_{n_x}(x),\ \mu: \text{量子的粒子の質量}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial y^2} + V(y)\right]Y_{n_y}(y) = E_{n_y}Y_{n_y}(y),$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial z^2} + W(z)\right]Z_{n_z}(z) = E_{n_z}Z_{n_z}(z),$$

$$E_{n_x,n_y,n_z} = E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z}$$

を解くことに帰着する.

§4 系の対称性と角運動量演算子

水素原子における電子と陽子間の電気力がそれらの距離rだけに依存し，方向にはよらないなど、考える量子系のポテンシャルに対称性がある場合、次のように定義される角運動量演算子を導入することが有意義である。

$$\hat{\ell}_x \equiv \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y} \right),$$

$$\hat{\ell}_y \equiv \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z} \right),$$

$$\hat{\ell}_z \equiv \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} \right)$$

古典物理学:「回転する勢い」として角運動量

$$\vec{\ell} \equiv \vec{r} \times \vec{p} = (yp_z - zp_y, zp_x - xp_z, xp_y - yp_x)$$

$$\vec{p} \equiv m\vec{v}$$

$$\hat{\vec{\ell}} \equiv (\hat{\ell}_x, \hat{\ell}_y, \hat{\ell}_z),\quad \hat{\vec{\ell}}^2 \equiv \hat{\ell}_x{}^2 + \hat{\ell}_y{}^2 + \hat{\ell}_z{}^2,$$

角運動量の2乗演算子

$$\hat{\ell}_\pm \equiv \hat{\ell}_x \pm \mathrm{i}\,\hat{\ell}_y$$

昇降演算子

$$\to \hat{\ell}_x = \frac{1}{2}\left(\hat{\ell}_+ + \hat{\ell}_- \right), \hat{\ell}_y = \frac{1}{2\mathrm{i}}\left(\hat{\ell}_+ - \hat{\ell}_- \right)$$

$$\to \hat{\vec{\ell}}^2 = \hat{\ell}_+\hat{\ell}_- + \hat{\ell}_z{}^2 - \hbar\hat{\ell}_z = \hat{\ell}_-\hat{\ell}_+ + \hat{\ell}_z{}^2 + \hbar\hat{\ell}_z$$

$$= \frac{1}{2}\left(\hat{\ell}_+\hat{\ell}_- + \hat{\ell}_-\hat{\ell}_+ \right) + \hat{\ell}_z{}^2$$

§5 角運動量演算子の正準交換関係

$$\left[\hat{\ell}_x, \hat{\ell}_y\right] = \mathrm{i}\,\hbar \hat{\ell}_z,\ \left[\hat{\ell}_y, \hat{\ell}_z\right] = \mathrm{i}\,\hbar \hat{\ell}_x,\ \left[\hat{\ell}_z, \hat{\ell}_x\right] = \mathrm{i}\,\hbar \hat{\ell}_y,$$

$$\left[\hat{\vec{\ell}}^2, \hat{\ell}_x\right] = \left[\hat{\vec{\ell}}^2, \hat{\ell}_y\right] = \left[\hat{\vec{\ell}}^2, \hat{\ell}_z\right] = 0,$$

$$\rightarrow \left[\hat{\ell}_z, \hat{\ell}_\pm\right] = \pm\hbar\,\hat{\ell}_\pm, \left[\hat{\ell}_+, \hat{\ell}_-\right] = 2\hbar\,\hat{\ell}_z$$

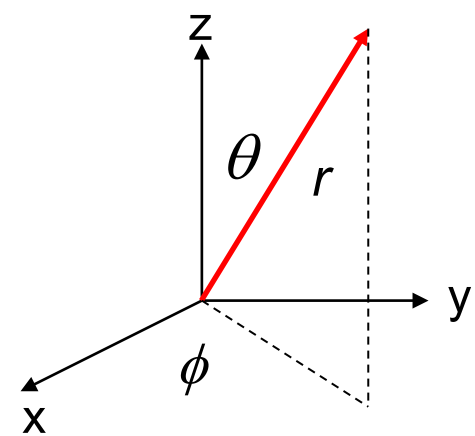
角運動量演算子の*x*、*y*、*z*成分はお互いに同時固有状態を持たないこと

角運動量演算子の二乗と*x*、*y*、*z*成分のどれかひとつは
お互いに同時固有状態を持つこと

$\longrightarrow$ 通常は角運動量演算子の二乗とz成分の同時固有状態を考える
(量子化軸としてz軸を選ぶこと)

§6 角運動量演算子の極座標表現

直交直線座標と極座標の関係



$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\phi \\ y = r\sin\theta\sin\phi, \\ z = r\cos\theta, \\ -\infty < x, y, z < \infty. \end{cases} \quad \begin{cases} r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}, 0 \le r < \infty, \\ \tan\phi = y/x, 0 \le \phi \le 2\pi \\ \tan\theta = \sqrt{x^2+y^2}/z, 0 \le \theta \le \pi. \end{cases}$$

それぞれの座標表示において，独立変数の定義域がかなり異なることに注意すべき.

角運動量演算子の極座標表現

$$\hat{\ell}_{\pm} = \hbar\, \mathrm{e}^{\pm \mathrm{i}\phi}\left(\pm\frac{\partial}{\partial\theta} + \mathrm{i}\frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \text{(複合同順)}$$

$$\hat{\ell}_{z} = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial\phi}$$

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

波動関数の角度変化率（方向依存性）としての(軌道）角運動量

§7 角運動量演算子の固有値と固有関数(固有状態)

$$\hat{\vec{\ell}}^2 Y_{\ell m}(\theta,\phi) = \hbar^2 \ell(\ell+1)\, Y_{\ell m}(\theta,\phi),$$

$$\hat{\ell}_z Y_{\ell m}(\theta,\phi) = \hbar\, m Y_{\ell m}(\theta,\phi),$$

$$\hat{\ell}_\pm Y_{\ell m}(\theta,\phi) = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1) - m(m\pm 1)}\, Y_{\ell m\pm 1}(\theta,\phi),$$

軌道量子数　$\ell = 0,\ 1,\ 2, \cdots$　　角運動量の量子化

磁気量子数 $m = -\ell,\ -\ell+1, \cdots, \ell-1,\ \ell$　(ℓの各値に，$2\ell+1$個値が可能)

方向量子化

球面調和関数$Y_{\ell m}$(θ,Φ)の直交規格性

$$\int_{0(\theta)}^{\pi}\int_{0(\phi)}^{2\pi} Y^*_{\ell' m'}(\theta,\phi) Y_{\ell m}(\theta,\phi) \sin\theta d\theta d\phi = \delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'}$$

$$Y_{00}(\theta,\phi) = \tfrac{1}{\sqrt{4\pi}},$$

$$Y_{10}(\theta,\phi) = \tfrac{1}{2}\sqrt{\tfrac{3}{\pi}}\cos\theta,$$

$$Y_{1,\pm 1}(\theta,\phi) = \mp\tfrac{1}{2}\sqrt{\tfrac{3}{2\pi}}\sin\theta\cdot \mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\phi},$$

$$Y_{20}(\theta,\phi) = \tfrac{1}{4}\sqrt{\tfrac{5}{\pi}}(3\cos^2\theta - 1),$$

$$Y_{2,\pm 1}(\theta,\phi) = \mp\tfrac{1}{4}\sqrt{\tfrac{3\cdot 5}{2\pi}}\sin 2\theta\cdot \mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\phi},$$

$$Y_{2,\pm 2}(\theta,\phi) = \tfrac{1}{4}\sqrt{\tfrac{3\cdot 5}{2\pi}}\sin^2\theta\cdot \mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}2\phi}$$

角度そのものは現れずに、cos,sinなど
周期関数として含まれていることに注意。

§８ ブラ･ケットベクトルによる式の簡略化

角運動量演算子の代数的性質は方位角, θ,φに依存せず、量子数のみに依存する.

$$Y_{\ell m}(\theta,\phi) \equiv \langle \theta,\phi | \ell m \rangle : \text{球面調和関数} \Leftrightarrow | \ell m \rangle$$

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y^*_{\ell' m'}(\theta,\phi) Y_{\ell m}(\theta,\phi) \sin\theta d\theta d\phi \Leftrightarrow \langle \ell' m' | \ell m \rangle$$

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y^*_{\ell' m'}(\theta,\phi) \ell_z Y_{\ell m}(\theta,\phi) \sin\theta d\theta d\phi \Leftrightarrow \langle \ell' m' | \hat{\ell}_z | \ell m \rangle$$

$$\hat{\vec{\ell}}^2 | \ell\, m \rangle = \hbar^2 \ell(\ell+1) | \ell\, m \rangle,$$

$$\hat{\ell}_z | \ell\, m \rangle = \hbar m | \ell\, m \rangle,$$

$$\hat{\ell}_{\pm} | \ell\, m \rangle = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m \pm 1)}\, | \ell\, m \pm 1 \rangle,$$

$$\langle \ell' m' | \ell m \rangle = \delta_{\ell\ell'} \cdot \delta_{mm'}$$

$\ell = 0, 1, 2, \cdots$ 角運動量の量子化

$m = -\ell, -\ell+1, \cdots, \ell-1, \ell$ 方向量子化

(ℓの各値につき, $2\ell+1$個の離散的な値が可能)

§９ 角運動量演算子の行列表現

$$\left\langle \ell' m' \right| \hat{\ell}_z \left| \ell m \right\rangle = \hbar m \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'},$$

$$\left\langle \ell' m' \right| \vec{\hat{\ell}}^2 \left| \ell m \right\rangle = \hbar^2 \ell(\ell+1) \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'},$$

$$\left\langle \ell' m' \right| \hat{\ell}_\pm \left| \ell m \right\rangle = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m\pm1)} \delta_{\ell\ell'} \delta_{m',m\pm1}$$

$\ell = 1$の場合：$m, m' = 0, \pm1$

$$\hat{\ell}_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \hat{\ell}^2 = 2\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\hat{\ell}_+ = \sqrt{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \hat{\ell}_- = \sqrt{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

角運動量演算子の行列表現は下記の正準交換関係を満たす:

$$\left[\hat{\ell}_x, \hat{\ell}_y\right] = \mathrm{i}\,\hbar \hat{\ell}_z,\ \left[\hat{\ell}_y, \hat{\ell}_z\right] = \mathrm{i}\,\hbar \hat{\ell}_x,\ \left[\hat{\ell}_z, \hat{\ell}_x\right] = \mathrm{i}\,\hbar \hat{\ell}_y,$$

$$\left[\hat{\vec{\ell}}^2, \hat{\ell}_x\right] = \left[\hat{\vec{\ell}}^2, \hat{\ell}_y\right] = \left[\hat{\vec{\ell}}^2, \hat{\ell}_z\right] = 0,$$

$$\rightarrow \left[\hat{\ell}_z, \hat{\ell}_\pm\right] = \pm\hbar\,\hat{\ell}_\pm,\ \left[\hat{\ell}_+, \hat{\ell}_-\right] = 2\hbar\,\hat{\ell}_z$$

$$\begin{aligned}
[\hat{\ell}_+, \hat{\ell}_-] &= \sqrt{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \sqrt{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} - \sqrt{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \sqrt{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
&= 2\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} - 2\hbar^2 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
&= 2\hbar \cdot \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = 2\hbar \hat{\ell}_z.
\end{aligned}$$

§１０　角運動量の量子的揺らぎ

$$\left(\Delta\ell_x\right)^2 \equiv \left\langle \ell\, m \,|\, \hat{\ell}_x^2 \,|\, \ell\, m \right\rangle - \left\langle \ell\, m \,|\, \hat{\ell}_x \,|\, \ell\, m \right\rangle^2$$

$$= \hbar^2 (\ell^2 + \ell - m^2)/2$$

$$\left(\Delta\ell_y\right)^2 \equiv \left\langle \ell\, m \,|\, \hat{\ell}_y^2 \,|\, \ell\, m \right\rangle - \left\langle \ell\, m \,|\, \hat{\ell}_y \,|\, \ell\, m \right\rangle^2$$

$$= \hbar^2 (\ell^2 + \ell - m^2)/2$$

$$\left(\Delta\ell_z\right)^2 \equiv \left\langle \ell\, m \,|\, \hat{\ell}_z^2 \,|\, \ell\, m \right\rangle - \left\langle \ell\, m \,|\, \hat{\ell}_z \,|\, \ell\, m \right\rangle^2$$

$$= 0$$

$\longrightarrow$ for when $\ell{=}0$: $\left(\Delta\ell_x\right)^2 = \left(\Delta\ell_y\right)^2 = 0$

for when $\ell{=}1,\ m = 0, \pm 1$: $\left(\Delta\ell_x\right)^2 = \left(\Delta\ell_y\right)^2 = (2 - m^2)\hbar^2$

§11　中心力の場合の動径方向のシュレディンガー方程式

$$V(x,y,z) \to V(r)$$

変数変換

$$x = r\sin\theta\cos\phi,$$
$$y = r\sin\theta\sin\phi,$$
$$z = r\cos\theta$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r),\ \mu:\text{量子的粒子の質量}$$

$$\hat{H}\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$

ラプラシアン（ラプラスの演算子）

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

$$= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{\hat{\ell}^2}{r^2\hbar^2}$$

$$\hat{\ell}^2/\hbar^2 = -\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

$$\psi(x,y,z) = R(r)Y_{\ell m}(\theta,\phi)$$

$$\hat{\vec{\ell}}^2\ Y_{\ell m}(\theta,\phi) = \ell(\ell+1)\hbar^2\ Y_{\ell m}(\theta,\phi)$$

動径方向のシュレーディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{d^2R(r)}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR(r)}{dr}\right]+\left[V(r)+\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right]R(r)=E\ R(r)$$

μ：量子的粒子の質量

「遠心力」ポテンシャル

有効ポテンシャル

別の表現

$$R(r)=\frac{\chi(r)}{r},\quad \chi(r)\equiv r\cdot R(r)$$

$$\rightarrow \frac{d^2\chi(r)}{dr^2}=\frac{d^2R(r)}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR(r)}{dr}$$

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

もとのシュレディンガー方程式に比べて

１階微分がないので、数学的解法が容易になる！

境界条件

1) 束縛状態(E<0)に対する無限遠方における振る舞い:
 波動関数が規格化できるためには以下の条件(自乗可積分)を満たす必要がある。

$$\int_0^\infty |R(r)|^2 r^2\, dr = \int_0^\infty |\chi(r)|^2\, dr = 1$$

$$\therefore r \to \infty \text{において，} \ \chi(r) \le O\left(\frac{1}{\sqrt{r}}\right)$$

2) 原点における振る舞い:

$$\chi(0) = 0,\ (\ell = 0,1,2,\cdots)$$