

# 3次元系の量子力学

filename=quantum-3dim20200625A.tex

## 1 3次元系の量子力学を区別して取り上げる理由

1. 教育的であること: 3次元系は2次元系に比べてすこし複雑ではあるが、1,2次元系ではあらわれなかった量子力学の基本法則の特徴が現れること。[1],[2],[3]
2. 3次元系の量子力学の技術的応用が可能になってきたこと: 1980年代後半以来、ナノセンチメートル程度の微細加工の半導体技術により、固体素子中に井戸型ポテンシャル障壁を作りこむことが可能になった。[3]
3. 系の次元の違いによる新しい物理現象の発現(新しい概念の発見)の可能性、

## 2 3次元系におけるシュレディンガー方程式と波動関数

### 2.1 ハミルトニアン演算子とシュレディンガー方程式

ポテンシャル  $U(x, y, z; t)$  中を運動する粒子の運動を考える。運動量を量子化する, すなわち

$$p_x \rightarrow \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y \rightarrow \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z \rightarrow \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \quad (2.1)$$

するとハミルトニアン演算子  $\hat{H}$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z; t) \quad (2.2)$$

が得られる。ここで、 $\mu$  は量子的粒子の質量を意味する。以下では、記号  $m$  は角運動量の  $z$  成分の量子数として使用されるので、混乱をさけるため。シュレディンガー方程式はポテンシャルが時間依存の場合 ( $U(x, y, z; t)$ ) と、時間に依存しない場合 ( $U(x, y, z)$ ) でそれぞれ次のように与えられる:

$$\hat{H}\Psi(x, y, z; t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, y, z; t), \quad (\text{時間依存の場合}) \quad (2.3)$$

$$\hat{H}\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z), \quad (E: \text{エネルギー}) \quad (2.4)$$

$$\Psi(x, y, z; t) = \psi(x, y, z) \exp(-iEt/\hbar) \quad (\text{時間に依存しない場合}) \quad (2.5)$$

3次元においてラプラス演算子  $\nabla^2$  はデカルト座標では

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.6)$$

と表される。極座標 ( $x = r \sin \theta \cos \phi, y = r \sin \theta \sin \phi, z = r \cos \theta$ ) では

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (2.7)$$

$$= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (2.8)$$

$$= \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (2.9)$$

のように、複数の表現がある。特に、式 (2.9) の表現はヘルムホルツ方程式を取り扱う場合、圧倒的に有利である。

また、円柱座標 ( $x = r \cos \phi, y = r \sin \phi, z$ ) では

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.10)$$

$$= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.11)$$

となる。

(曲座標による表現の証明) 極座標を次のように導入する。

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cos \theta \quad (2.12)$$

$$(-\infty < x < \infty, -\infty < y < \infty, -\infty < z < \infty), \quad (2.13)$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad \tan \phi = \frac{y}{x}, \quad \tan \theta = \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z}, \quad (2.14)$$

$$(0 \leq r < \infty, 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \phi \leq 2\pi). \quad (2.15)$$

式 (2.14) より

$$\begin{aligned} \frac{\partial r}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x} (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} = \frac{1}{2} (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2-1} \times 2x = \frac{x}{r} \\ &= \sin \theta \cdot \cos \phi, \end{aligned}$$

が得られる。変数  $y, z$  についての偏微分も同様にして得られるので、まとめると、

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \sin \theta \cdot \cos \phi, \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \sin \theta \cdot \sin \phi, \quad \frac{\partial r}{\partial z} = \cos \theta \quad (2.16)$$

となる。また、“関数”  $\phi$  の変数  $x$  についての偏微分として

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{y}{x} \right) = \frac{\partial \tan \phi}{\partial x} \rightarrow -\frac{y}{x^2} = \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \frac{1}{\cos^2 \phi} \rightarrow \frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{\sin \phi}{r \cdot \sin \theta}$$

が得られる。変数  $y, z$  についての“関数”  $\phi$  の偏微分も、“関数”  $\theta$  の偏微分も同様にして得られるので、まとめると、

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{\sin \phi}{r \cdot \sin \theta}, \quad \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{\cos \phi}{r \cdot \sin \theta}, \quad \frac{\partial \phi}{\partial z} = 0, \quad (2.17)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\cos \theta \cos \phi}{r}, \quad \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{\cos \theta \sin \phi}{r}, \quad \frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{\sin \theta}{r} \quad (2.18)$$

が得られる。"変数" $x, y, z$ は、新しい変数 $r, \theta, \phi$ の"関数"であるとみなすことができるので、 $x, y, z$ についての偏微分演算子は

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} &= \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right) \frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right) \frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right) \frac{\partial}{\partial \phi}, \\ \frac{\partial}{\partial y} &= \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right) \frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right) \frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right) \frac{\partial}{\partial \phi}, \\ \frac{\partial}{\partial z} &= \left(\frac{\partial r}{\partial z}\right) \frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial z}\right) \frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right) \frac{\partial}{\partial \phi} \end{aligned}$$

のように、新しい変数 $r, \theta, \phi$ についての偏微分演算子の組み合わせにより表される。式(2.16), (2.17), (2.18)を用いると、変数 $x, y, z$ についての偏微分演算子は

$$\frac{\partial}{\partial x} = (\sin \theta \cos \phi) \frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\cos \theta \cos \phi}{r}\right) \frac{\partial}{\partial \theta} - \left(\frac{\sin \phi}{r \sin \theta}\right) \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = (\sin \theta \sin \phi) \frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\cos \theta \sin \phi}{r}\right) \frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\frac{\cos \phi}{r \sin \theta}\right) \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = (\cos \theta) \frac{\partial}{\partial r} - \left(\frac{\sin \theta}{r}\right) \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (2.21)$$

と求まる。式(2.19)とより

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial}{\partial x}\right) + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial}{\partial x}\right) + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial}{\partial x}\right) \quad (2.22)$$

のようにしても求まるが、相当に複雑な式になり、証明は簡単でなくなる。

(参考) 演算子による置き換えはデカルト座標で行うべきこと\*

3次元空間においてポテンシャル $U(x, y, z)$ 中を運動する粒子の古典力学のハミルトニアン $\hat{H}$ は極座標 $(r, \phi, \theta)$ では対応する一般化運動量 $p_r = \mu \dot{r}, p_\phi = \mu r^2 \dot{\theta}, p_\theta = \mu r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}$ を用いて、

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\mu}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + U(x, y, z) \\ &= \frac{\mu}{2}(\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2) + U(r \sin \theta \cos \phi, r \sin \theta \sin \phi, r \cos \theta) \\ &= \frac{1}{2\mu} \left( p_r^2 + \frac{p_\theta^2}{r^2} + \frac{p_\phi^2}{r^2 \sin^2 \theta} \right) + U(r \sin \theta \cos \phi, r \sin \theta \sin \phi, r \cos \theta) \quad (2.23) \end{aligned}$$

となる。これを量子化する、すなわち

$$p_r \rightarrow \hat{p}_r = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r}, \quad p_\theta \rightarrow \hat{p}_\theta = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \theta}, \quad p_\phi \rightarrow \hat{p}_\phi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (2.24)$$

と置き換えると、ラプラス演算子は

$$\nabla^2 = \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (2.25)$$

となる。これは式 (2.7) または (2.8) で与えられるラプラス演算子とは明らかに異なる。

実は式 (2.7) または (2.8) で与えられるラプラス演算子を用いた結果が実験結果との一致を与える。2, 3次元における演算子への置き換えによる量子化はデカルト座標系で行わなければならない。極座標などへの変換が必要ならば、その後に変換すればよい。

この事実には、単に実験にあうかどうかということと独立に、数学的に深い根拠があることが知られている。関連したことは角度演算子、位相演算子、エネルギー大きさ演算子などに現れる。[4],[5],[6] 演算子が定義される領域に制限がある場合、すなわち有界 (bounded) な場合に起こり、物理量に対応する演算子のエルミート性 (自己共役性) と作用素としての波動関数の振る舞いに関連している。例えば、半径の場合にすでに注意したように、座標はマイナス無限大からプラス無限大まで定義されるが、半径はゼロから無限大まで定義される。角度はゼロから始まり、 $\pi$  または  $2\pi$  まで変化する。また粒子数はゼロから始まり、エネルギーには最低値がある。

## 2.2 3次元系における波動関数とその性質

### xyz 座標における波動関数の確率解釈と規格化

領域  $(x, y, z) - (x + dx, y + dy, z + dz)$  に粒子が観測される確率は

$$|\Psi(x, y, z; t)|^2 dx dy dz \quad (2.26)$$

に比例する。xyz 座標における波動関数の規格化条件は

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x, y, z; t) \Psi(x, y, z; t) dx dy dz = 1 \quad (2.27)$$

と与えられる。

### 極座標における波動関数の確率解釈と規格化

領域  $(r, \phi, \theta) - (r + dr, \phi + d\phi, \theta + d\theta)$  に粒子が観測される確率は

$$|\Psi(r, \phi, \theta; t)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (2.28)$$

に比例する。極座標における波動関数の規格化条件は

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \Psi^*(r, \phi, \theta; t) \Psi(r, \phi, \theta; t) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = 1 \quad (2.29)$$

と与えられる。

ここで、2次元系と類似の理由で、被積分関数として変数  $r^2 \sin \theta$  も追加的因子になることと変数の可動領域が  $(0 \leq r < \infty, 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \phi \leq 2\pi)$  であることに注意する。前者の事情が現れる理由は、3重積分における体積要素が変数変換によりヤコビアン (Jacobian) がつくこと、すなわち  $dxdydz = r^2 \sin \theta drd\theta d\phi$  となることにある。

$$dxdydz = Jdrd\theta d\phi, \quad (2.30)$$

$$\begin{aligned} J &\equiv \frac{D(x, y, z)}{D(r, \theta, \phi)} \\ &= \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \theta} & \frac{\partial x}{\partial \phi} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \theta} & \frac{\partial y}{\partial \phi} \\ \frac{\partial z}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial \theta} & \frac{\partial z}{\partial \phi} \end{vmatrix} \\ &= \begin{vmatrix} \sin \theta \cos \phi & r \cos \theta \cos \phi & -r \sin \theta \sin \phi \\ \sin \theta \sin \phi & r \cos \theta \sin \phi & r \sin \theta \cos \phi \\ \cos \theta & -r \sin \theta & 0 \end{vmatrix} \\ &= r^2 \sin \theta. \end{aligned} \quad (2.31)$$

この事情を直観的に理解するには極座標における体積要素が各辺の長さが、それぞれ、 $dr, r \sin \theta d\theta, r d\phi$  をもつ近似的な立方体の体積であることを使えばよい。さらに、波動関数  $\Psi$  は変数変換がなされる場合には一般には関数形が変化するが、煩雑になるので同じ関数記号を使用した。

## 2.3 座標の空間反転と波動関数のパリティ (偶奇性)

(後日、追加予定)

# 3 3次元系における角運動量演算子とその性質

## 3.1 角運動量演算子とその交換関係

2次元の場合と同様に、角運動量演算子 (の直交直線座標表示) は次のように与えられる。

$$\hat{\ell} = \frac{\hbar}{i} \mathbf{r} \times \nabla = \hat{\ell}_x \mathbf{i} + \hat{\ell}_y \mathbf{j} + \hat{\ell}_z \mathbf{k} \quad (3.1)$$

$$\iff \hat{\ell}_x = \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad \hat{\ell}_y = \frac{\hbar}{i} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad \hat{\ell}_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (3.2)$$

さらに角運動量の2乗演算子も次式で定義する。

$$\hat{\ell}^2 \equiv \hat{\ell}_x^2 + \hat{\ell}_y^2 + \hat{\ell}_z^2. \quad (3.3)$$

(注意：角運動量演算子を  $\hbar\hat{\ell} = \frac{\hbar}{i}\mathbf{r} \times \nabla$  で定義する教科書もある。)

これらの角運動量演算子の間には次のような交換関係がなりたつ。

$$[\hat{\ell}_x, \hat{\ell}_y] = i\hbar\hat{\ell}_z, [\hat{\ell}_y, \hat{\ell}_z] = i\hbar\hat{\ell}_x, [\hat{\ell}_z, \hat{\ell}_x] = i\hbar\hat{\ell}_y, (\hat{\ell} \times \hat{\ell} = i\hbar\hat{\ell}) \quad (3.4)$$

$$[\hat{\ell}^2, \hat{\ell}_x] = [\hat{\ell}^2, \hat{\ell}_y] = [\hat{\ell}^2, \hat{\ell}_z] = 0, ([\hat{\ell}^2, \hat{\ell}] = 0). \quad (3.5)$$

すなわち、成分同士は相互に交換しないが、角運動量の2乗演算子と各成分間は交換可能である。この性質を利用して、固有状態として角運動量の2乗演算子と  $z$  成分の同時固有状態を用いることができる。この固有関数を  $Y_{\ell m}$  と記しておく。さらに、 $x, y$  成分の線型結合により、非エルミート型の新しい演算子 (昇降演算子) を定義すると、

$$\hat{\ell}_{\pm} \equiv \hat{\ell}_x \pm i\hat{\ell}_y, \hat{\ell}_{\pm}^{\dagger} = \hat{\ell}_{\mp}. \quad (3.6)$$

これらの式を用いて次の関係式が導かれる。

$$[\hat{\ell}_z, \hat{\ell}_{\pm}] = \pm\hbar\hat{\ell}_{\pm}. \text{ (複合同順)}, \quad (3.7)$$

$$[\hat{\ell}_+, \hat{\ell}_-] = 2\hbar\hat{\ell}_z, \quad (3.8)$$

$$[\hat{\ell}^2, \hat{\ell}_{\pm}] = 0, \quad (3.9)$$

$$\hat{\ell}^2 = \hat{\ell}_z^2 + \frac{1}{2}(\hat{\ell}_+\hat{\ell}_- + \hat{\ell}_-\hat{\ell}_+), \quad (3.10)$$

$$\hat{\ell}^2 = \hat{\ell}_-\hat{\ell}_+ + \hat{\ell}_z^2 + \hbar\hat{\ell}_z, \quad (3.11)$$

$$\hat{\ell}^2 = \hat{\ell}_+\hat{\ell}_- + \hat{\ell}_z^2 - \hbar\hat{\ell}_z. \quad (3.12)$$

これらの関係式は角運動量の種々の性質を計算する場合に使われる。

備考:量子力学における角運動量演算子の成分同士は可換ではない。しかし、類似のことが古典力学においてもある。すなわち、3次元空間において、異なる軸の周りの複数の回転操作の順序を変更すると、最終結果は異なるという事実がある。

### 3.2 角運動量演算子の極座標表示

角運動量演算子の極座標表示は次のように与えられる。

$$\hat{\ell}_x = i\hbar \left( \sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\theta \cos\phi}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \quad (3.13)$$

$$\hat{\ell}_y = i\hbar \left( -\cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\theta \sin\phi}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \quad (3.14)$$

$$\hat{\ell}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad (3.15)$$

$$\hat{\ell}_{\pm} = \hbar e^{\pm i\phi} \left( \pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (\text{複合同順}) \quad (3.16)$$

$$\hat{\ell}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} \quad (3.17)$$

(証明) 3次元角運動量演算子の、デカルト座標表現

$$\hat{\ell}_x = \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad \hat{\ell}_y = \frac{\hbar}{i} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad \hat{\ell}_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (3.18)$$

に、式(2.19),(2.20),(2.21)を代入すると、角運動量演算子の曲座標表現(3.13),(3.14),(3.15)が求まる。式(3.13)を2乗すると

$$\begin{aligned} \hat{\ell}_x^2 = & -\hbar^2 \left[ \left( \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right) \cos^2 \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \frac{\sin \phi \cos \phi (1 + \cos^2 \theta)}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right. \\ & \left. + 2 \left( \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right) \cos \phi \sin \phi \frac{\partial^2}{\partial \phi \partial \theta} + \cos^2 \phi \left( \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right)^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right], \end{aligned} \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned} \hat{\ell}_y^2 = & -\hbar^2 \left[ \left( \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right) \sin^2 \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\sin \phi \cos \phi (1 + \cos^2 \theta)}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right. \\ & \left. - 2 \left( \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right) \cos \phi \sin \phi \frac{\partial^2}{\partial \phi \partial \theta} + \sin^2 \phi \left( \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right)^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right], \end{aligned} \quad (3.20)$$

$$\hat{\ell}_z^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (3.21)$$

が求まる。これらの式(3.19),(3.20),(3.21)を用いると、式(3.17)が導出される。

### 3.3 角運動量演算子の固有関数、固有値

角運動量演算子の固有関数を二つの角度についての変数分離型として求める。

$$\hat{\ell}^2 Y(\theta, \phi) = \lambda Y(\theta, \phi), \quad (3.22)$$

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \Phi(\phi), \quad (3.23)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Phi(\phi) = -m^2 \Phi(\phi), \quad (3.24)$$

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\phi), \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots). \quad (3.25)$$

ここで、 $m$ は角運動量演算子の $z$ 成分の量子数(正負の整数)であって、粒子の質量ではない。 $\Phi_m(\phi)$ の性質を考慮すると

$$-\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \Theta(\theta) \right) \Phi(\phi) + \frac{\Theta(\theta)}{\sin^2 \theta} (-m^2) \Phi(\phi) \right\} = \lambda \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (3.26)$$

$$\rightarrow \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d}{d\theta} \Theta(\theta) \right) + \left( \lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta(\theta) = 0. \quad (3.27)$$

ここで変数変換を行う。

$$\xi = \cos \theta \rightarrow d\xi = -\sin \theta d\theta \rightarrow \frac{d}{d\theta} = \frac{d\xi}{d\theta} \frac{d}{d\xi} = -\sin \theta \frac{d}{d\xi}. \quad (3.28)$$

固有関数  $\Theta(\theta) \equiv P(\xi)(=P)$  の満たすべき方程式は

$$\frac{d}{d\xi} \left[ (1 - \xi^2) \frac{d}{d\xi} \right] P + \left( \lambda - \frac{m^2}{1 - \xi^2} \right) P = 0 \quad (3.29)$$

$$\rightarrow (1 - \xi^2) \frac{d^2 P}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dP}{d\xi} + \left( \lambda - \frac{m^2}{1 - \xi^2} \right) P = 0. \quad (3.30)$$

この微分方程式はルジャンドル (Legendre) の微分方程式と呼ばれ、有界性を要請すると  $\lambda = \ell(\ell + 1)$ ,  $\ell = 0, 1, 2, \dots$  のとき、ルジャンドルの陪多項式と呼ばれる特殊関数  $P_\ell^{|m|}(\xi)$  を解としてもつことが数学的に知られている。

固有関数の規格化を行って、角運動量の固有関数 ( $\hat{\ell}^2, \hat{\ell}_z$  の同時固有関数) は次のように表される。

$$Y_{\ell m}(\theta, \phi) \equiv (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} \cdot P_\ell^{|m|}(\cos \theta) \cdot e^{im\phi}, \quad (3.31)$$

$$Y_{\ell m}^*(\theta, \phi) = (-1)^m Y_{\ell -m}(\theta, \phi). \quad (3.32)$$

ここで  $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$  は球面調和関数 (spherical harmonics) と呼ばれる特殊関数の一つである。この関数の直交規格性は次式で表される。

$$\int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_{\ell m}^*(\theta, \phi) Y_{\ell' m'}(\theta, \phi) = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}. \quad (3.33)$$

球面調和関数の具体例: (複合同順)

$$Y_{00}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad (3.34)$$

$$Y_{1,\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}, \quad (3.35)$$

$$Y_{1,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta, \quad (3.36)$$

$$Y_{2,\pm 2}(\theta, \phi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{3 \cdot 5}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm i2\phi} = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{3 \cdot 5}{2\pi}} (1 - \cos 2\theta) e^{\pm i2\phi}, \quad (3.37)$$

$$Y_{2,\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3 \cdot 5}{2\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi} = \mp \frac{1}{4} \sqrt{\frac{3 \cdot 5}{2\pi}} \sin 2\theta e^{\pm i\phi}, \quad (3.38)$$

$$Y_{2,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (1 + 3 \cos 2\theta), \quad (3.39)$$

$$(3.40)$$



特殊な値

$$Y_{\ell m}(0, 0) = \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi}} \delta_{m0}, \quad (3.41)$$

$$Y_{\ell m}(0, \phi) = \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi}} \delta_{m0}. \quad (3.42)$$

### 3.4 波動関数の角度部分の空間分布

角運動量演算子の固有関数は、磁気量子数  $m$  がゼロではない場合には複素数となり直観的な理解が容易ではない。また、水素原子の量子力学的な取り扱いで議論されるように、軌道量子数  $\ell = 0$  の場合には、波動関数が球対称となり、波動関数の動径部分だけで波動関数の全体の空間的な分布が決まるが、 $\ell \neq 0$  の場合には、波動関数が球対称ではなくなり、波動関数の空間分布は動径部分だけではなく角度部分にも依存する。そのため、応用の利便性のために、波動関数、特にその角度部分の実数型表現が使用される。

球面調和関数  $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ ,  $Y_{\ell -m}(\theta, \phi)$  の一次結合より実数関数を作る。

1.  $\ell = 0$  (s 軌道) の場合 :  $Y_{0,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ .

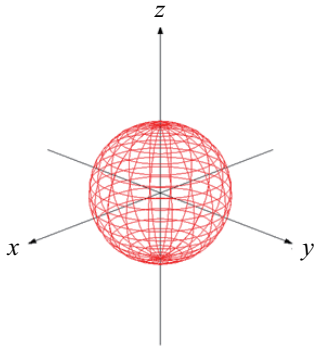


図 1: p 軌道の角度分布 [7]

2.  $\ell = 1$  (p 軌道) の場合 :

$$\begin{aligned} Y_{p_x} &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_{1,-1}(\theta, \phi) - Y_{1,+1}(\theta, \phi)] \\ &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi \\ &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \left( \frac{x}{r} \right), \end{aligned} \quad (3.43)$$

$$\begin{aligned}
Y_{p_y} &\equiv \frac{i}{\sqrt{2}}[Y_{1,-1}(\theta, \phi) + Y_{1,+1}(\theta, \phi)] \\
&= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi \\
&= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \left(\frac{y}{r}\right), \tag{3.44}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Y_{p_z} &\equiv Y_{1,0}(\theta, \phi) \\
&= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\
&= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \left(\frac{z}{r}\right). \tag{3.45}
\end{aligned}$$

特定の軸方向性をもつ  $p$  軌道は原子が集まってできる分子や結晶での原子の結合や電子の振る舞いを理解するのに極めて重要なので、以下に図 2 に示す。

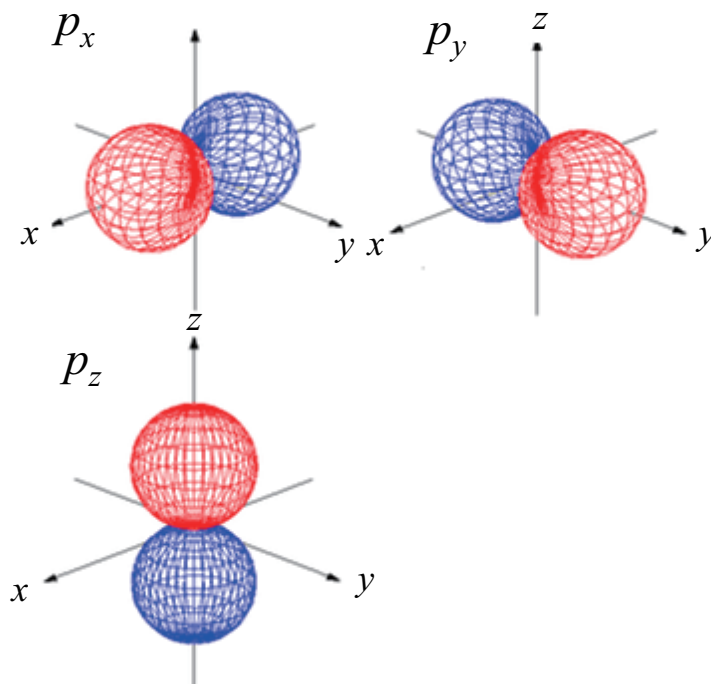


図 2:  $p$  軌道の角度分布 [8]

3.  $l = 2$ ( $d$  軌道) の場合 :

$$Y_{d_{zx}} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}[Y_{2,-1}(\theta, \phi) - Y_{2,1}(\theta, \phi)]$$

$$\begin{aligned}
&= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin(2\theta) \cos \phi \\
&= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \left( \frac{zx}{r^2} \right), \tag{3.46}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Y_{d_{yz}} &\equiv \frac{i}{\sqrt{2}} [Y_{2,-1}(\theta, \phi) + Y_{2,1}(\theta, \phi)] \\
&= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin(2\theta) \sin \phi \\
&= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \left( \frac{yz}{r^2} \right), \tag{3.47}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Y_{d_{x^2-y^2}} &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_{2,-2}(\theta, \phi) + Y_{2,2}(\theta, \phi)] \\
&= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos(2\phi) \\
&= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \left( \frac{x^2 - y^2}{r^2} \right), \tag{3.48}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Y_{d_{xy}} &\equiv \frac{i}{\sqrt{2}} [Y_{2,-2}(\theta, \phi) - Y_{2,2}(\theta, \phi)] \\
&= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \sin(2\phi) \\
&= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \left( \frac{xy}{r^2} \right), \tag{3.49}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Y_{d_{z^2}} &\equiv Y_{2,0}(\theta, \phi) \\
&= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
&= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \left( \frac{3z^2}{r^2} - 1 \right). \tag{3.50}
\end{aligned}$$

以下に注意すべきことを記す。

1. 球面調和関数の定義の一部（複合の有無）が文献により異なる場合があるので注意すること。
2. これらの実数化された関数は角運動量演算子  $\hat{\ell}^2$  の固有関数ではあるが、もはや  $\hat{\ell}_z$  の固有関数ではなくなることに注意すべきである。
3. また、波動関数は角度だけではなく、動径にも依存する。一般には、主量子数  $n$  が大きくなると、波動関数の動径部分の最大位置は原点よりも遠くなるので、波動関数の分布は「球」を引き伸ばした紡錘型になる。

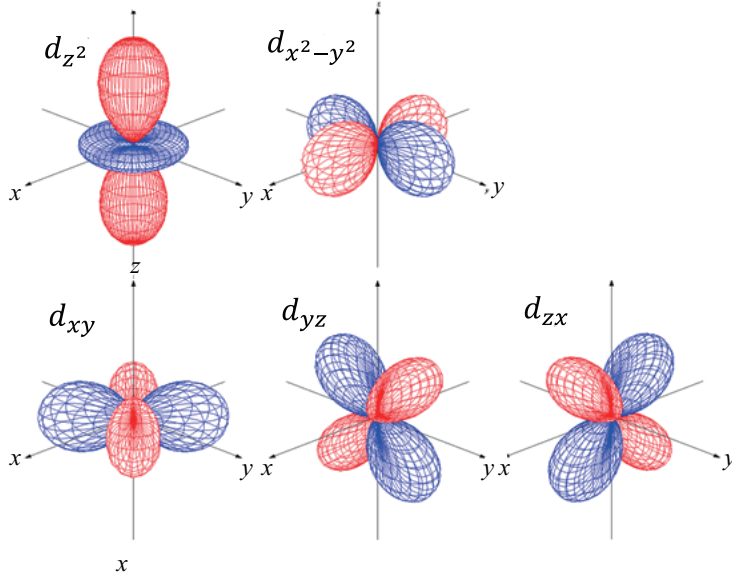


図 3: p 軌道の角度分布 [9]

### 3.5 角運動量演算子の行列要素

角運動量演算子の固有値とその行列要素をまとめて記す。

$$\hat{l}^2 Y_{\ell m} = \ell(\ell + 1)\hbar^2 Y_{\ell m}, \quad (\ell = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.51)$$

$$\hat{l}_z Y_{\ell m} = m\hbar Y_{\ell m}, \quad (-\ell \leq m \leq \ell), \quad (3.52)$$

$$\hat{l}_{\pm} Y_{\ell m} = \sqrt{\ell(\ell + 1) - m(m \pm 1)}\hbar Y_{\ell m \pm 1}, \quad (\text{複合同順}) \quad (3.53)$$

$$= \sqrt{(\ell \mp m)(\ell \pm m + 1)}\hbar Y_{\ell m \pm 1}, \quad (\text{複合同順}) \quad (3.54)$$

以下の議論においては、固有関数の具体的な関数形は関係ないので、角度変数  $\theta, \phi$  を付記することを省略する。

式 (3.51), (3.52), (3.53) の証明:

(A) 式 (3.51) が成立することは式 (3.30) の直後の説明より明らかである。

(B) 式 (3.52) における、 $m$  のとりうる値を調べよう。エルミート演算子  $\hat{l}^2, \hat{l}_z$  の同時固有状態  $Y_{\ell m}$  は固有値が異なれば直交し、適当な規格化により、

$$\langle Y_{\ell m} | Y_{\ell' m'} \rangle = \delta_{\ell \ell'} \delta_{m m'} \quad (3.55)$$

と表される。(ここではディラックのブラケット表示を用いることにする。) ここで  $\hat{l}^2$  の期待値は

$$\langle Y_{\ell m} | \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 | Y_{\ell m} \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \langle Y_{\ell m} | \hat{\ell}_x^\dagger \hat{\ell}_x | Y_{\ell m} \rangle + \langle Y_{\ell m} | \hat{\ell}_y^\dagger \hat{\ell}_y | Y_{\ell m} \rangle + m^2 \hbar^2 \\
&= \langle (\hat{\ell}_x Y_{\ell m}) | (\hat{\ell}_x Y_{\ell m}) \rangle + \langle (\hat{\ell}_y Y_{\ell m}) | (\hat{\ell}_y Y_{\ell m}) \rangle + m^2 \hbar^2 \geq 0
\end{aligned} \tag{3.56}$$

となる。この結果より

$$\ell(\ell + 1) \geq 0. \tag{3.57}$$

が得られる。従って、 $\ell \geq 0$ となる。

式 (3.9) は、 $\hat{\ell}_\pm Y_{\ell m}$  もまた  $\hat{\ell}^2$  の  $\ell$  で特徴づけられる固有値をもつ固有関数であること、すなわち

$$\begin{aligned}
\hat{\ell}^2 (\hat{\ell}_\pm Y_{\ell m}) &= \hat{\ell}_\pm \hat{\ell}^2 Y_{\ell m} \\
&= \ell(\ell + 1) \hbar^2 (\hat{\ell}_\pm Y_{\ell m})
\end{aligned} \tag{3.58}$$

であることを意味する。また、式 (3.7) より

$$\begin{aligned}
\hat{\ell}_z \hat{\ell}_+ Y_{\ell m} &= (\hat{\ell}_+ \hat{\ell}_z + \hbar \hat{\ell}_+) Y_{\ell m} \\
&= m \hbar \hat{\ell}_+ Y_{\ell m} + \hbar \hat{\ell}_+ Y_{\ell m} \\
&= \hbar(m + 1) \hat{\ell}_+ Y_{\ell m}
\end{aligned} \tag{3.59}$$

となる。したがって、 $\hat{\ell}_+ Y_{\ell m}$  は、 $m$  の値が 1 だけ増した、 $\hat{\ell}_z$  の固有関数である。同様に

$$\hat{\ell}_z \hat{\ell}_- Y_{\ell m} = \hbar(m - 1) \hat{\ell}_- Y_{\ell m} \tag{3.60}$$

が得られる。従って、 $\hat{\ell}_- Y_{\ell m}$  は、 $m$  の値が 1 だけ減少した、 $\hat{\ell}_z$  の固有関数である。これら性質のために、 $\hat{\ell}_+$  は上昇演算子 (raising operator) および  $\hat{\ell}_-$  は下降演算子 (lowering operator) と呼ばれる。従って

$$\hat{\ell}_\pm Y_{\ell m} = C_\pm(\ell, m) Y_{\ell m \pm 1} \tag{3.61}$$

とおくことができる。

状態  $\hat{\ell}_\pm Y_{\ell m}$  のノルム (規格化値) は正値またはゼロである。

$$\langle (\hat{\ell}_\pm Y_{\ell m}) | (\hat{\ell}_\pm Y_{\ell m}) \rangle \geq 0. \tag{3.62}$$

この式に式 (3.6)、(3.11)、(3.12)、(3.52)、(3.53) を用いると

$$\begin{aligned}
\langle (\hat{\ell}_\pm Y_{\ell m}) | (\hat{\ell}_\pm Y_{\ell m}) \rangle &= \langle Y_{\ell m} | (\hat{\ell}_\pm)^\dagger \hat{\ell}_\pm | Y_{\ell m} \rangle \\
&= \langle Y_{\ell m} | (\hat{\ell}_\mp) \hat{\ell}_\pm Y_{\ell m} \rangle \\
&= \langle Y_{\ell m} | (\hat{\ell}^2 - \hat{\ell}_z^2 \pm \hbar \hat{\ell}_z) | Y_{\ell m} \rangle \geq 0.
\end{aligned} \tag{3.63}$$

すなわち

$$\ell(\ell + 1) \geq m^2 + m, \quad (3.64)$$

$$\ell(\ell + 1) \geq m^2 - m \quad (3.65)$$

が得られる。この式の左辺  $\ell(\ell + 1) \geq 0$  であるから、 $\ell \geq 0$  とみなせる。そこで式 (3.64) と (3.65) は

$$-\ell \leq m \leq \ell \quad (3.66)$$

であることを意味する。もし、 $m$  の値に最小値 ( $= m_{\min}$ ) があれば、対応する固有関数に対して

$$\hat{\ell}_- Y_{\ell m_{\min}} = 0 \quad (3.67)$$

となる。ここで、式 (3.12) を用い、それを固有関数  $Y_{\ell m_{\min}}$  に適用して、

$$\ell(\ell + 1)\hbar^2 = (m_{\min})^2\hbar^2 - m_{\min}\hbar^2 \quad (3.68)$$

が得られる。同様に、もし、 $m$  の値に最大値 ( $= m_{\max}$ ) があれば、対応する固有関数に対して

$$\hat{\ell}_+ Y_{\ell m_{\max}} = 0 \quad (3.69)$$

となる。ここで、式 (3.11) を用い、それを固有関数  $Y_{\ell m_{\max}}$  に適用して、

$$\ell(\ell + 1)\hbar^2 = (m_{\max})^2\hbar^2 + m_{\max}\hbar^2 \quad (3.70)$$

が得られる。従って、 $m_{\min} = -\ell$ ,  $m_{\max} = +\ell$  である。値  $m$  の最大値は、 $\hat{\ell}_+$  を繰り返し適用することによって、最小値から 1 ステップずつ到達できる。すなわち、

- (a) 同じ  $\ell$  の値をもつ異なる  $m$  の値をもつ  $(2\ell + 1)$  個の状態があること、
- (b)  $m$  は値

$$m = -\ell, -(\ell - 1), \dots, -1, 0, 1, 2, \dots, \ell - 1, \ell \quad (3.71)$$

をとりうることがわかる。

(C) 式 (3.53) の右辺の係数、すなわち式 (3.61) で導入された係数  $C_{\pm}(\ell m)$  を計算する。式 (3.61) で表される状態のノルムを計算すると

$$\begin{aligned} |C_{\pm}(\ell m)|^2 \langle Y_{\ell, m \pm 1} | Y_{\ell, m \pm 1} \rangle &= \langle Y_{\ell m} | \hat{\ell}_{\mp} \hat{\ell}_{\pm} Y_{\ell m} \rangle \\ &= \langle Y_{\ell m} | (\hat{\ell}^2 - \hat{\ell}_z^2 \mp \hbar \hat{\ell}_z) Y_{\ell m} \rangle \\ &= [\ell(\ell + 1) - m(m \pm 1)]\hbar^2 \\ &= [(\ell \mp m)(\ell \pm m + 1)]\hbar^2 \end{aligned} \quad (3.72)$$

が得られるので、位相を便利に選ぶと

$$C_+(lm) = \hbar\sqrt{(\ell - m)(\ell + m + 1)}, \quad (3.73)$$

$$C_-(lm) = \hbar\sqrt{(\ell + m)(\ell - m + 1)} \quad (3.74)$$

が導かれる。

- (D)  $|m\rangle$  の最大値は  $\ell$  であるにもかかわらず、角運動量 2 乗演算子  $\hat{\ell}^2$  の固有値が、 $\ell^2\hbar^2$  ではなく、 $\ell(\ell + 1)\hbar^2$  となることの意味：角運動量の  $x, y$  成分の揺らぎ  $\Delta l_x, \Delta l_y$  を次のように定義する。

$$(\Delta l_x)^2 \equiv \langle Y_{\ell m} | (\hat{\ell}_x)^2 | Y_{\ell m} \rangle - (\langle Y_{\ell m} | \hat{\ell}_x | Y_{\ell m} \rangle)^2, \quad (3.75)$$

$$(\Delta l_y)^2 \equiv \langle Y_{\ell m} | (\hat{\ell}_y)^2 | Y_{\ell m} \rangle - (\langle Y_{\ell m} | \hat{\ell}_y | Y_{\ell m} \rangle)^2. \quad (3.76)$$

式 (3.6) を代入して、

$$\begin{aligned} (\Delta l_x)^2 &= \frac{1}{4} \langle Y_{\ell m} | (\hat{\ell}_+^2 + \hat{\ell}_-^2 + \hat{\ell}_+ \hat{\ell}_- + \hat{\ell}_- \hat{\ell}_+) | Y_{\ell m} \rangle - \frac{1}{2} \langle Y_{\ell m} | (\hat{\ell}_+ + \hat{\ell}_-) | Y_{\ell m} \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{4} [(\ell + m)(\ell - m + 1) + (\ell - m)(\ell + m + 1)] \\ &= \frac{\hbar^2}{2} (\ell^2 + \ell - m^2). \end{aligned} \quad (3.77)$$

同様に、

$$(\Delta l_y)^2 = \frac{\hbar^2}{2} (\ell^2 + \ell - m^2) \quad (3.78)$$

となる。結局、揺らぎの 2 乗の和は

$$(\Delta l_x)^2 + (\Delta l_y)^2 = \hbar^2 (\ell^2 + \ell - m^2) \quad (3.79)$$

と書ける。ゆえに、 $m = \ell$  場合にも、一般には大きさ  $\ell$  に相当する揺らぎが残り、量子力学が古典力学とは対照的な結果をもたらすことの一例である。  
( $\ell = 0$  の場合にはこの量子力学的な揺らぎもなくなる。)

## 4 球対称ポテンシャルの下でのシュレディンガー方程式とその解

3次元系において、球対称ポテンシャル  $U(r)$ , ( $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ ) が働く場合、時間に依存しないシュレディンガー方程式は次のように表される：

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(r) \right] \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z), \quad (E : \text{エネルギー}) \quad (4.1)$$

この場合、ラプラス演算子  $\nabla^2$  は極座標 ( $x = r \sin \theta \cos \phi, y = r \sin \theta \sin \phi, z = r \cos \theta$ ) で表す方が都合である。

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (4.2)$$

$$= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (4.3)$$

極座標で表されたラプラス演算子  $\nabla^2$  の第二項、第三項は角運動量の 2 乗の演算子 (3.17) を用いると次のように書き直せる：

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{\ell}^2}{r^2 \hbar^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{\ell}^2}{r^2 \hbar^2}. \quad (4.4)$$

このような場合、波動関数  $\psi$  を動径部分  $R(r)$  と角度部分  $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$  の変数分離型として表現すると計算がかなり簡単になる。ここで、

$$\psi(x, y, z) = R(r)Y_{\ell m}(\theta, \phi). \quad (4.5)$$

この解を式 (4.1) に代入して、

$$\hat{\ell}^2 Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \ell(\ell + 1)\hbar^2 Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (4.6)$$

という関係を用いると、動径方向の波動関数  $R(r)$  が満たすべき微分方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} R \right] + U(r)R = ER \quad (4.7)$$

が求まる。動径  $r$  について微分に関係ない項とポテンシャル部分をまとめると

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right] + \left[ U(r) + \frac{\ell(\ell + 1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] R = ER \quad (4.8)$$

と書き直すことができる。この方程式において、2次元の場合と同様に、真のポテンシャル  $U(r)$  に加えて、元来は運動エネルギー演算子の一部であった部分があたかも斥力ポテンシャルと同じ機能をもつと解釈できる。そこで運動エネルギー演算子の一部

$$\frac{\ell(\ell + 1)\hbar^2}{2\mu r^2} \quad (4.9)$$

を遠心力項と呼ぶことがある。ここで解  $R(r)$  はポテンシャル  $U(r)$  の関数形が、例えば水素原子における電気力のように動径に反比例する形など、具体的に与えられれば、量子数  $\ell$  の値に依存して決まる。



ここで、動径方向のシュレーディンガー方程式 (4.8) を次の式で定義される関数  $\chi(r)$  とその微分を用いて表してみよう。

$$R(r) = \frac{\chi(r)}{r}, \quad \chi(r) \equiv rR(r), \quad (4.10)$$

$$\frac{1}{r} \frac{d^2\chi(r)}{dr^2} = \frac{d^2R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr}. \quad (4.11)$$

式 (4.10) と (4.11) を (4.8) に代入すると、関数  $\chi(r)$  とその微分を用いた動径方向のシュレーディンガー方程式が得られる。

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{d^2\chi(r)}{dr^2} \right] + \left[ U(r) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] \chi(r) = E\chi(r). \quad (4.12)$$

半径方向のシュレーディンガー方程式のこの表現は、1階微分の項が消去されているために、種々の解析において有用である。

ここで、式 (4.12) の解が満たすべき境界条件を調べる [10]。

1. 束縛状態 ( $E < 0$ ) に対する  $\chi(r)$  の無限遠方における漸近的振る舞い：

波動関数が規格化できるためには

$$\int_0^\infty |R(r)|r^2 dr = \int_0^\infty |\chi(r)|^2 dr = 1 \quad (4.13)$$

でなければならない。すなわち

$$r \rightarrow \infty \text{ において } \chi(r) \leq O\left(\frac{1}{\sqrt{r}}\right). \quad (4.14)$$

ここで、 $O$  は括弧内の関数程度の大きさであることを意味する記号である。

2.  $\chi(r)$  の原点における振る舞い：

(a)  $\ell \neq 0$  の場合：

$\ell \neq 0$  の場合、 $r$  が十分に小さい領域では、遠心力障壁は、 $U(r) - E$  に、はるかに大きい。そこでは、式 (4.12) は

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{d^2\chi(r)}{dr^2} \right] + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \chi(r) = 0 \quad (4.15)$$

となる。式) に、解の候補  $\chi(r) \equiv r^s$  を代入すると、 $s(s-1) = \ell(\ell+1)$  となるので、 $s = \ell + 1$  または  $s = -\ell$  となる。ゆえに

$$\chi(r) = r^{\ell+1} \text{ または } \chi(r) = r^{-\ell} \quad (4.16)$$

となる。 $\chi(r) = r^{-\ell}$ のように振る舞う解は原点において発散し、規格化条件(4.14)を満たしていない。従って、物理的な解にはなり得ない。 $r^{\ell+1}$ のように振る舞う解のみが物理的に可能で

$$\chi(0) = 0, (\ell \neq 0 \text{ のとき}) \quad (4.17)$$

となる。

(b)  $\ell = 0$  の場合 :

ここで、 $\chi(0) = c \neq 0$ と仮定してみる。原点付近においては、波動関数は $\psi(\mathbf{r}) = c/(\sqrt{4\pi r})$ のように振る舞う。ゆえに

$$\begin{aligned} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) &= \frac{c}{\sqrt{4\pi}} \nabla^2 \frac{1}{r} \\ &= -\sqrt{4\pi} c \delta(\mathbf{r}) \\ \rightarrow \hat{H} \psi(\mathbf{r}) &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(r) \right] \psi(\mathbf{r}) \\ &= \frac{\hbar^2}{2\mu} \sqrt{4\pi} c \delta(\mathbf{r}) + U(r) \psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (4.18)$$

となる。ここで、 $\delta$ 関数についての公式

$$\nabla^2 \frac{1}{r} = -4\pi \delta(\mathbf{r}) \quad (4.19)$$

を用いた。ところが、シュレーディンガー方程式は、 $\hat{H}\psi = E\psi$ のように、 $\psi$ について同次式なので、 $\chi(0) = c \neq 0$ である限り、シュレーディンガー方程式を満たさない。ゆえに、 $\chi(0) = 0$ でなければならない。

## 参考文献

- [1] 山内恭彦、武田 堯「大学演習 量子物理学」、裳華房、1974年。
- [2] 有馬朗人「量子力学」、朝倉書店、1994年。
- [3] 齋藤理一郎「量子物理学」、培風館、1995年。
- [4] 江沢 洋「量子と場」、角運動量のパラドックス、ダイヤモンド社。
- [5] メシア「量子力学2」、5ページ脚注他、東京図書。
- [6] 岩波講座・現代物理学の基礎「量子力学III」、特に16章（演算子と状態）
- [7] [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/ja/thumb/4/43/S\\_orbit.png/240px-S\\_orbit.png](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/ja/thumb/4/43/S_orbit.png/240px-S_orbit.png)

- [8] [https://ja.wikipedia.org/wiki/\%E3%83%95%E3%82%A1%E3%82%A4%E3%83%AB:P\\_orbit.png](https://ja.wikipedia.org/wiki/\%E3%83%95%E3%82%A1%E3%82%A4%E3%83%AB:P_orbit.png)
- [9] <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/ja/thumb/0/05/DorbitL.png/420px-DorbitL.png>
- [10] 猪木慶治, 川合 光「基礎量子力学」講談社サイエンティフィック、2009年。  
特に、pp.116-117.