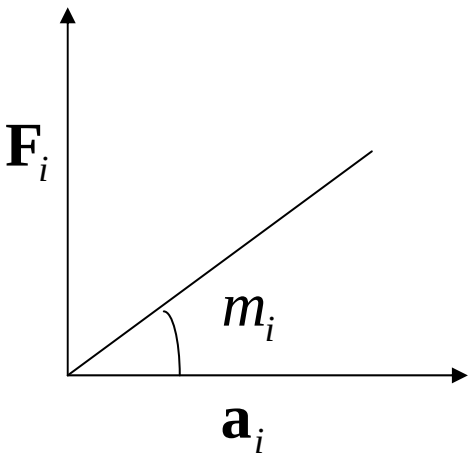
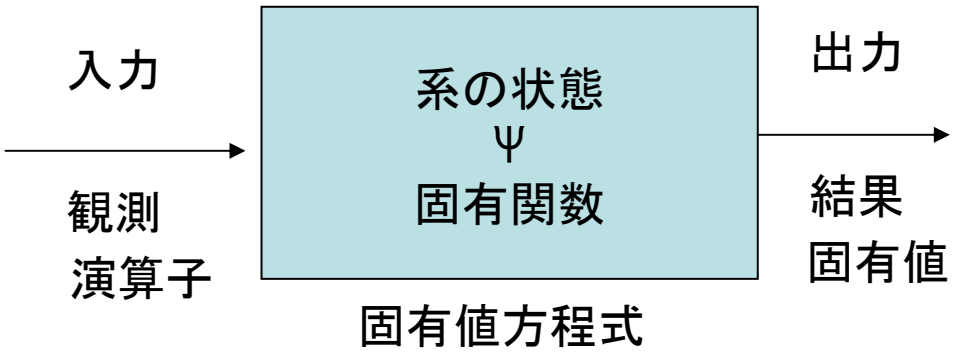
古典力学と量子力学の相違点

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right) - \frac{\partial L}{\partial x} = 0$$

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$





演算子の性質

1. 演算子の和と積

$$(\boldsymbol{\alpha}+\boldsymbol{\beta})f(x)=\boldsymbol{\alpha}f(x)+\boldsymbol{\beta}f(x) \qquad (1)$$

$$\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{\beta}f(x)=\boldsymbol{\alpha}[\boldsymbol{\beta}f(x)] \qquad (2)$$

$\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{\beta}=\boldsymbol{\beta}\boldsymbol{\alpha}$ は必ずしも成立しない（可換ではない）

2. エルミート演算子

$$\int\varphi^*(\boldsymbol{a}\psi)d\tau=\int\psi(\boldsymbol{a}^*\varphi^*)d\tau \qquad (3)$$

エルミート演算子の固有値は実数

証明

$$\boldsymbol{a}\psi=a\psi \qquad (4)$$

$$\boldsymbol{a}^*\psi^*=a^*\psi^* \qquad (5)$$

$$\int\psi^*(\boldsymbol{a}\psi)d\tau=a\int\psi^*\psi d\tau \qquad (6)$$

$$\int\psi(\boldsymbol{a}^*\psi^*)d\tau=a^*\int\psi\psi^*d\tau \qquad (7)$$

$\boldsymbol{a}$ がエルミートのとき、$a=a^*$ （実数のときのみ真）

3. 線形演算子

$$\boldsymbol{a}[c_1f_1(x)+c_2f_2(x)]=c_1\boldsymbol{a}f_1(x)+c_2\boldsymbol{a}f_2(x) \qquad (8)$$

線形ではない例　$\boldsymbol{a}f(x)=[f(x)]^2$ (9)

量子力学の構築

Postulate 1

系のすべての状態は、波動（状態）関数Ψによって記述される。
ΨΨ*dτは、系が体積素片dτ中に存在する確率を与える。

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1 \qquad (10)$$

Postulate 2

すべてのオブザーバブルに対して、対応する線形演算子が存在する。

位置の演算子 $\hat{x} \rightarrow x$ (11)

運動量の演算子 $\hat{p}_x \rightarrow \dfrac{h}{2\pi i}\dfrac{\partial}{\partial x} = \dfrac{\hbar}{i}\dfrac{\partial}{\partial x}$ (12)

他のオブザーバブルの演算子

$$\Omega\left(x_1, y_1, z_1, \ldots, p_{x1}, p_{y2}, p_{z2}, \ldots\right) \rightarrow \hat{\Omega}\left(\hat{x}_1, \hat{y}_1, \hat{z}_1, \ldots, \hat{p}_{x1}, \hat{p}_{y2}, \hat{p}_{z2}, \ldots\right) \qquad (13)$$

例　エネルギー演算子 $\mathrm{H} = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\left(\dfrac{\partial^2}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial y^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V$ (14)

Postulate 3

状態関数Ψがオブザーバブル Ωに対応する演算子の固有関数であり、固有値がωであるならば、Ωの観測によって確定値ωが得られる。ハミルトニアンに対する固有値は、系の全エネルギーを与える。

$$\hat{\Omega}\Psi = \omega\Psi \qquad (15)$$

$$\mathrm{H}\Psi = E\Psi \qquad \text{（Schrödinger方程式）} \qquad (16)$$

Theorem 1

ハミルトニアンの固有関数は、縮退の有る無しに関わらず直交関数系をなす。　　**証明は宿題**

Postulate 4

Shrödinger方程式の解、あるいは、一般に演算子$\hat{\Omega}$の固有関数の組、ψ_1, ψ_2, ψ_3, …は完全系をなす。
すなわち、任意の関数ϕ(x)は、これらの線形結合で展開できる。

$$\phi(x) = c_1\psi_1(x) + c_2\psi_2(x) + \cdots + c_i\psi_i(x) + \cdots \qquad (17)$$

ψ_iが規格化されていると仮定し、直交性の定理を用いると、係数c_iは次式で決定される。

$$c_i = \int \psi_i^*(x)\phi(x)dx \qquad (18)$$

Postulate 5

ψ_1, ψ_2はオブザーバブルΩの固有値ω_1, ω_2に対する固有関数とするとき、状態$\phi = c_1\psi_1 + c_2\psi_1$に対して、Ωの測定を行うと、$\omega_1, \omega_2$の値がそれぞれ$c_1^*c_1$, $c_2^*c_2$の確率で得られる。

Theorem 2

任意の状態ϕにおけるオブザーバブルΩの期待値は、

$$\langle\Omega\rangle = \int \phi^*\hat{\Omega}\phi d\tau \qquad (19)$$

Ψ_iがΩの固有関数で規格直交系をなしているとすると、

$$\int \phi^*\hat{\Omega}\phi d\tau = \int\left(\sum_i c_i^*\psi_i^*\right)\hat{\Omega}\left(\sum_i c_i\psi_i\right)d\tau$$

$$= \int\left(\sum_i c_i^*\psi_i^*\right)\left(\sum_i c_i\omega_i\psi_i\right)d\tau = \sum_i \omega_i c_i^* c_i \qquad (20)$$

Theorem 3

二つの演算子αとβが可換ならば、これら演算子の同時固有関数が存在する。

証明

$$\boldsymbol{\alpha}\psi_i^\alpha = a_i\psi_i^\alpha, \beta\psi_i^\beta = b_i\psi_i^\beta \qquad (21)$$

とする。 **Postulate 4**より

$$\boldsymbol{\alpha}\psi_i^\alpha = \boldsymbol{\alpha}\sum_j c_{ji}\psi_j^\beta = a_i\sum c_{ji}\psi_j^\beta \longrightarrow \sum_j c_{ji}(\boldsymbol{\alpha} - a_i)\psi_j^\beta = 0 \qquad (22)$$

αとβが可換のとき、

$$\boldsymbol{\beta}\left\{(\boldsymbol{\alpha} - a_i)\psi_j^\beta\right\} = (\boldsymbol{\alpha} - a_i)\boldsymbol{\beta}\psi_j^\beta = (\boldsymbol{\alpha} - a_i)b_j\psi_j^\beta = b_j\left\{(\boldsymbol{\alpha} - a_i)\psi_j^\beta\right\} \qquad (23)$$

したがって、この固有関数 $\left\{(\boldsymbol{\alpha} - a_i)\psi_j^\beta\right\}$ は、ψ_j^β と同一（定数倍であってもよい）あるいは恒等的にゼロ。

縮退がないと仮定すると、

$$(\boldsymbol{\alpha} - a_i)\psi_j^\beta = g_{ij}\psi_j^\beta \qquad g_{ij} \text{ は定数} \qquad (24)$$

この関係を式(22)に代入すると、$\sum_j c_{ji}g_{ij}\psi_j^\beta = 0$ となるから、

$$\sum_j c_{ji}g_{ij}\int \psi_k^{\beta *}\psi_j^\beta d\tau = c_{ki}g_{ik} = 0 \qquad (25)$$

よって、c_{ki}あるいはg_{ik}のいずれかがゼロ。g_{ik}がゼロとすると、

$$(\boldsymbol{\alpha} - a_i)\psi_j^\beta = 0; \boldsymbol{\alpha}\psi_j^\beta = a_i\psi_j^\beta \qquad (26)$$

c_{ki}がゼロとすると、

$$\int \psi_k^{\beta *}\psi_i^\alpha d\tau = \sum_j c_{ji}\int \psi_k^{\beta *}\psi_j^\beta d\tau = c_{ki} = 0 \qquad (27)$$

ψ_i^α は ψ_i^β に直交していることを示すが、前者は完全系をなすので、$\psi_k^\beta \in \psi_i^\alpha (i = 1,2,\cdots)$ でなければならない。

Theorem 4

2つの演算子αとβの固有関数である直交関数系の組ψ_iが存在するならば、αとβは可換である。

証明

任意の関数ϕをψ_iで展開し、ϕに対し(αβ−βα)を作用させると、

$$(\boldsymbol{\alpha\beta}-\boldsymbol{\beta\alpha})\phi=(\boldsymbol{\alpha\beta}-\boldsymbol{\beta\alpha})\sum_i c_i\psi_i=\sum_i c_i(a_ib_i-b_ia_i)\psi_i=0 \quad (28)$$

よって、ϕは任意なので、αとβは交換する。

Heisenbergの不確定性原理

$$\Delta p\Delta q\geq\frac{1}{2}\hbar \qquad (29)$$

位置qと運動量pは同時に確定した値をもたない。

↓

位置の演算子と運動量の演算子は可換でない。

$$\hat{x}\hat{p}\psi=x\times\frac{\hbar}{i}\frac{d\psi}{dx} \qquad (30)$$

$$\hat{p}\hat{x}\psi=\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}x\psi=\frac{\hbar}{i}\left(\psi+x\frac{d\psi}{dx}\right) \qquad (31)$$

$$\hat{x}\hat{p}-\hat{p}\hat{x}=i\hbar \qquad (32)$$

古典力学におけるハミルトンの運動方程式のような確定したqとpの間の関係式を書くことができない。qとpで張られる位相空間の中で確定した軌跡(trajectory)を描かない。

球面極座標系における Schrödinger方程式

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\Lambda^2$$

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}$$

rが一定のとき

$$\Lambda^2 Y(\theta,\phi) = -\varepsilon Y(\theta,\phi)$$

$$\downarrow$$

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

$$\downarrow$$

Θ はルジャンドル陪関数、Yは球面調和関数

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta} + \varepsilon\sin^2\theta = k_m^2$$

$$\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -k_m^2$$

角運動量

古典的表式

$$\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p} \qquad L_x = yp_z - zp_y, L_y = zp_x - xp_z, L_z = xp_y - yp_x \quad (33)$$

量子力学演算子

$$L_x = \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y} \right), L_y = \frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z} \right), L_z = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (34)$$

全角運動量 $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{i}L_x + \boldsymbol{j}L_y + \boldsymbol{k}L_z$ (35)

全角運動量の2乗 $\boldsymbol{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ (36)

デカルト座標系から極座標系への変換

$$L_x = \frac{\hbar}{i}\left(-\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \quad (37)$$

$$L_y = \frac{\hbar}{i}\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \quad (38)$$

$$L_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi} \quad (39)$$

$$L^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] \quad (40)$$

交換則を見出すために

$$L_xL_y = -\hbar^2\left(y\frac{\partial}{\partial x} + yz\frac{\partial^2}{\partial x\partial z} - xy\frac{\partial^2}{\partial z^2} - z^2\frac{\partial}{\partial x\partial y} + xz\frac{\partial^2}{\partial y\partial z} \right) \quad (41)$$

$$L_y L_x = -\hbar^2 \left(yz \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} - z^2 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} - xy \frac{\partial^2}{\partial z^2} + x \frac{\partial}{\partial y} + xz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \right) \quad (42)$$

ゆえに、

$$L_x L_y - L_y L_x = -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$= i\hbar \cdot \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = i\hbar L_z \quad (43)$$

$$L_y L_z - L_z L_y = i\hbar L_x \quad (44)$$

$$L_z L_x - L_x L_z = i\hbar L_y \quad (45)$$

式(39),(40)より、L^2とL_zが可換であることは容易に導ける。

$$L^2 L_z - L_z L^2 = 0 \quad (46)$$

L_x、L_yについても同様な関係成立。

式(46)と**theorem 3**より、L^2とL_zの同時固有関数が存在。
これを$Y_{l,m}$と置く。

$$L^2 Y_{l,m} = k_l Y_{l,m} \quad (47)$$

$$L_z Y_{l,m} = k_m Y_{l,m} \quad (48)$$

式(36),(47)より

$$\left(L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \right) Y_{l,m} = k_l Y_{l,m} \quad (49)$$

また、 $L_z^2 Y_{l,m} = k_m^2 Y_{l,m}$ (50)

式(49)から(50)を引いて

$$\left(L_x^2 + L_y^2 \right) Y_{l,m} = \left(k_l - k_m^2 \right) Y_{l,m} \quad (51)$$

いま、ψ_iがL_xの固有値m_{xi}に対する固有関数であるとすると、

$Y_{l,m} = \sum_i c_i \psi_i$ のように展開できる。よって、

$$L_x^2 Y_{l,m} = \sum_i c_i m_{xi}^2 \psi_i = \sum_n \sum_p a_{n,p} Y_{n,p} \quad (52)$$

ここで、

$$a_{l,m} = \int Y_{l,m}^* L_x^2 Y_{l,m} d\tau = \int \left(\sum_i c_i^* \psi_i^* \right) \left(\sum_i c_i m_{xi}^2 \psi_i \right) d\tau = \sum_i |c_i|^2 m_{xi}^2 \quad (53)$$

同様に

$$L_y^2 Y_{l,m} = \sum_n \sum_p b_{n,p} Y_{n,p}; b_{n,p} = \sum_i |d_i|^2 m_{yi}^2 \quad (54)$$

式(51)と(52),(54)を比較して

$$k_l - k_m^2 = \sum_i \left(|c_i|^2 m_{xi}^2 + |d_i|^2 m_{yi}^2 \right) \quad (55)$$

L_xとL_yはエルミート演算子だから、m_{xi}^2 m_{yi}^2 は正。よって

$$k_l \geq k_m^2 \quad (56)$$

一方、交換関係より

$$L_z \left(L_x + iL_y \right) = \left(L_x + iL_y \right) \left(L_z + \hbar \right) \quad (57)$$

$$L_z \left(L_x - iL_y \right) = \left(L_x - iL_y \right) \left(L_z - \hbar \right) \quad (58)$$

宿題

式(57)の両辺を$Y_{l,m}$に作用させると、

$$L_z \left\{ \left(L_x + iL_y \right) Y_{l,m} \right\} = \left(L_x + iL_y \right) \left(L_z + \hbar \right) Y_{l,m} = \left(k_m + \hbar \right) \left\{ \left(L_x + iL_y \right) Y_{l,m} \right\} \quad (59)$$

したがって、$\left(L_x + iL_y \right) Y_{l,m}$ はL_zの固有関数であり、固有値は

$k_m + \hbar$ あるいはゼロ。また、L^2は式(57)のすべての演算子と

可換なので、$\left(L_x + iL_y \right) Y_{l,m}$ は、L^2の固有関数（固有値k_l)でもある。

同様な議論から、$\left(L_x - iL_y \right) Y_{l,m}$ は固有値 $k_m - \hbar$ あるいはゼロ

に対するL_zの固有関数、かつL^2の固有関数（固有値k_l）。

こうして、L^2に対し固有値k_lをもち、L_zに対して固有値

$$\cdots, k_m - 2\hbar, k_m - \hbar, k_m, k_m + \hbar, k_m + 2\hbar, \cdots \quad (60)$$

をもつ、一連の固有関数が得られた。

式(56)の条件が存在するため、この級数は両端で閉じなければならない。いま、$k_{m'}$を最低許容値、$k_{m''}$を最高値とし、$Y_{l,m'}$, $Y_{l,m''}$を対応する固有関数とすると、

$$(L_x + iL_y)Y_{l,m''} = 0 \qquad (61)$$

同様に、

$$(L_x - iL_y)Y_{l,m'} = 0 \qquad (62)$$

また、

$$\begin{aligned}
&(L_x - iL_y)(L_x + iL_y)Y_{l,m''} \\
&= \left\{L_x^2 + L_y^2 + i(L_xL_y - L_yL_x)\right\}Y_{l,m''} \\
&= \left(L_x^2 + L_y^2 - \hbar L_z\right)Y_{l,m''} = \left(L^2 - L_z^2 - \hbar L_z\right)Y_{l,m''} \\
&= \left(k_l - k_{m''}^2 - \hbar k_{m''}\right)Y_{l,m''} = 0 \qquad (63)
\end{aligned}$$

したがって、

$$k_l = k_{m''}^2 + \hbar k_{m''} \qquad (64)$$

同様に、式(62)から、

$$k_l = k_{m'}^2 - \hbar k_{m'} \qquad (65)$$

式(64)と(65)が$k_{m''} > k_{m'}$の条件で矛盾なく成立するためには、

$$k_{m''} = -k_{m'}$$

これと式(60)、すなわち、$k_{m''}$は $\hbar$の整数倍だけ$k_{m'}$より大きくなければならない、という条件が同時に満足されるためには、

$$k_{m''} = n\hbar; n = 0,1,2,\cdots or \frac{1}{2},\frac{3}{2},\frac{5}{2},\cdots \qquad (66)$$

これまでの議論でlについては特別な制限条件がないこと、
$k_{m''}$はlのみに依存することを考慮すると、n=lとおいてよいだろう。
すなわち、$k_{m''} = l\hbar$　したがって、

$$k_l = (l\hbar)^2 + \hbar(l\hbar) \qquad (67)$$

よって、

$$k_l = l(l+1)\hbar^2 \qquad (68)$$

このとき、k_mの可能な値は、

$$l\hbar, (l-1)\hbar, \cdots, -l\hbar \qquad (69)$$

したがって、mを

$$k_m = m\hbar, -l \le m \le l \qquad (70)$$

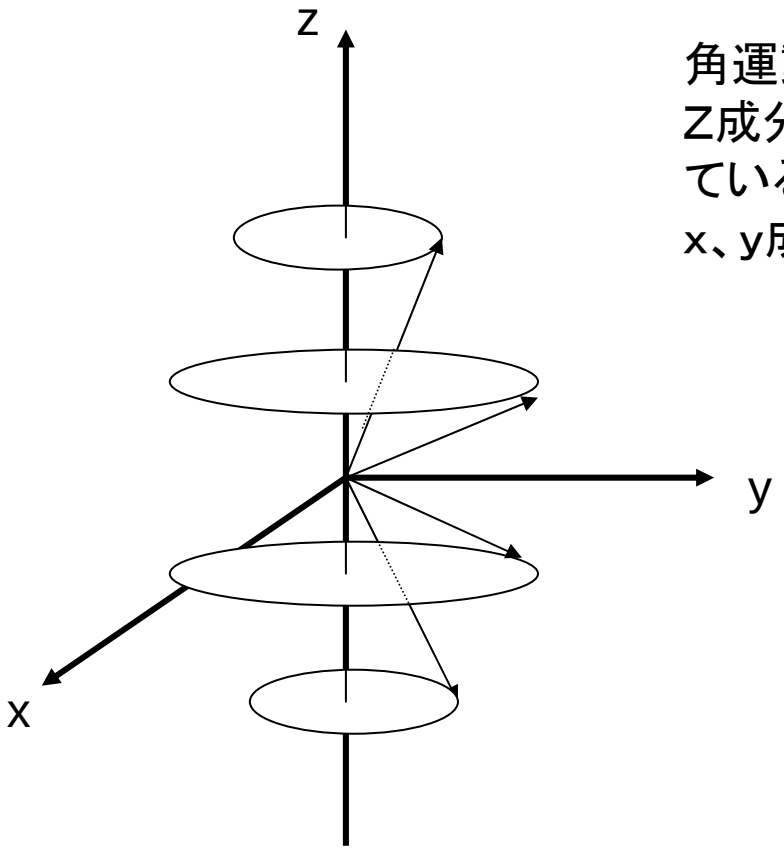
としてよい。lが整数ならmは整数、lが半整数ならmも半整数。
したがって、式(47),(48)は

$$L^2 Y_{l,m} = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m} \qquad (71)$$

$$L_z Y_{l,m} = m\hbar Y_{l,m} \qquad (72)$$

これらの関係は交換則のみから得られた。したがって、同じ
交換則にしたがう別の演算子についても成立する。
さらに、交換則を用いて議論を進めると、球面調和関数$Y_{l,m}$
の解析的な形まで導くことができる！！
H. Eyring et al., Quantum Chemistry, p. 45-47参照

角運動量のベクトル模型



角運動量の大きさと
Z成分だけが確定し
ていることを表わす。
x、y成分は不定。

	L_x	L_y	L_z	L^2
L_x				
L_y	×			
L_z	×	×		
L^2	○	○	○	