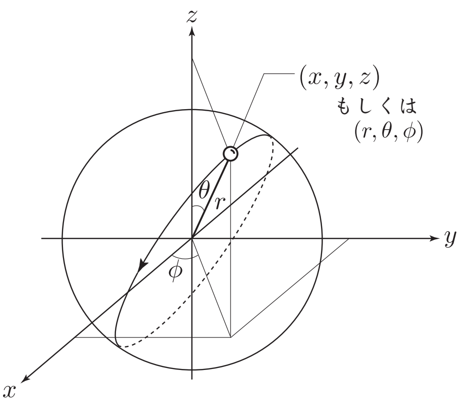
科　目　名	学年	番号	学　籍　番　号	氏　　　名
量子力学 I　第 8 回	2			

全問解答し，答え合わせ（自己採点）をして提出せよ。　　　**授業時間外の学習時間：_____時間_____分**

[1] 「詳解　量子化学の基礎」の 5 章（54 頁〜66 頁）を読みなさい。

[2] 半径 r_1 の球面上を運動する粒子を想定する。粒子の感じるポテンシャルエネルギーを次のように設定すれば，粒子は球面から飛び出すことなく運動する。

$$U(x,y,z) = \begin{cases} 0 \text{ ただし，} \boxed{\text{(a)}} = r_1^2 \text{ を満たす点} \\ \infty \text{ ただし，} \boxed{\text{(a) 再出}} = r_1^2 \text{ 以外の点} \end{cases} \tag{1}$$



Schrödinger 方程式は，次のように書き表される。

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2 Y}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 Y}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 Y}{\partial z^2}\right)+U(x,y,z)Y = EY \tag{2}$$

ただし，波動関数は Y で表した。図に示したように，3 次元での極座標では動径 r，$\boxed{\text{(b)}}$ 角 θ，$\boxed{\text{(c)}}$ 角 ϕ を用いて，任意の点の座標を (r,θ,ϕ) で表す。直交座標系 (x,y,z) から極座標系 (r,ϕ,θ) への変換関係を上式に代入すると次式が得られる（計算略）。

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right] +U(r,\phi,\theta)Y(\phi,\theta) = EY(\phi,\theta) \tag{3}$$

$$U(r,\phi,\theta) = \begin{cases} 0 \quad \text{ただし，} r = \boxed{\text{(d)}} \\ \infty \quad \text{ただし，} r \neq \boxed{\text{(d) 再出}} \end{cases} \tag{4}$$

ただし，$I := mr_1$ は $\boxed{\text{(e)}}$ である。直交座標系ではなく，極座標系を用いる理由は，Schrödinger 方程式を書き下すと変数が，$(x,y,z) \longrightarrow (\theta,\phi)$ と 1 つ $\boxed{\text{(f) 減る or 増える}}$ からである。

[3] ここで，$\boxed{\text{(g)}}$ の手法を使う。つまり，次式のように波動関数 Y が ϕ だけを変数として含む関数 $\Phi(\phi)$ と θ だけを変数として含む関数 $\Theta(\theta)$ の積で書き表せると仮定する。

$$Y = \boxed{\text{(h)}} \tag{5}$$

(5) 式を (3) 式に代入して方程式を整理すると次式が得られる。導出は問題 [8] とした。

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)+\frac{2IE}{\hbar^2}\sin^2\theta = -\frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\phi^2} \tag{6}$$

この式は，左辺は θ だけの関数であり，右辺は ϕ だけの関数である。これがつねに成立するためには，左辺も右辺も「定数」でなければならない。

$$\boxed{\text{(i)(6) 式の左辺を書け}} = \text{定数} \tag{7}$$

$$-\frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\phi^2} = \text{定数} \tag{8}$$

[4] 簡単そうな (8) 式から始める。(8) 式の定数を m^2 とおくと，(8) 式は，

$$-\frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\phi^2} = m^2 \tag{9}$$

と書ける。定数を m ではなく m^2 で与える理由はすぐにわかる。上式の両辺に $-\Phi$ をかけると次式が得られる。

$$\boxed{\text{(j)}} \tag{10}$$

これは $\boxed{\text{(k)}}$ 型ポテンシャルのときの Schrödinger 方程式式とまったく同じ形である。こ

れより，$\Phi(\phi)$ は次式で表されることがわかる。

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \qquad (11)$$

ただし，$m = 0, \pm 1, \pm 2 \cdots$

$m = 0, \pm 1, \pm 2$ に限って Φ_m の具体的な表式について書き出しておく。

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \qquad (12)$$

$$\Phi_{\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi} \qquad (13)$$

$$\Phi_{\pm 2} = \boxed{\quad (\ell) \quad} \qquad (14)$$

[5] 難しそうな (7) 式についても同様に書き下す。(8) 式 $= m^2$ とおいたので，当然だが (7) 式も m^2 に等しいとおく。

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right) + \frac{2IE}{\hbar^2}\sin^2\theta = m^2 \qquad (15)$$

この微分方程式の解法は少し（ではなく，かなり）長くなるから，ここでは結果だけを示す。

$$\Theta_{\ell,m}(\theta) = A\sin^{|m|}\theta\frac{\mathrm{d}^{|m|}}{(\mathrm{d}\cos\theta)^{|m|}}P_\ell(\cos\theta) \qquad (16)$$

ただし，

$$P_\ell(\cos\theta) = \boxed{\quad (\mathrm{m})\ \text{テキストを見て書け} \quad} \qquad (17)$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \pm \ell \qquad (18)$$

A はただの規格化定数で，

$$A = \sqrt{\frac{2\ell+1}{2}\frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} \qquad (19)$$

と表される。また，エネルギー準位は，

$$E = \ell(\ell+1)\frac{\hbar^2}{2I} \qquad \text{ただし，} \ell = 0, 1, 2, \cdots \qquad (20)$$

で表される。ここで，$P_\ell(\cos\theta)$ は $\boxed{\quad (\mathrm{n}) \quad}$ とよばれる**特殊関数**（とくしゅかんすう）である。$\sin^{|m|}\theta$ は $\sin\theta$ の $|m|$ 乗を表し，$\mathrm{d}^{|m|}/(\mathrm{d}\cos\theta)^{|m|}$ は $\cos\theta$ で $|m|$ 回微分することを意味する。

$\Theta_{\ell,m}(\theta)$ に m は絶対値 $|m|$ として入っていることに注意しよう。つまり，$\Theta_{\ell,m}(\theta)$ は $m = 1$ の場合と $m = -1$ の場合とで，まったく $\boxed{(\mathrm{o})\ \text{同じ or 異なる}}$ 形になる。$\Phi_m(\phi)$ は $m = 1$ と $m = -1$ の場合で異なる形をとるので，最終的に得られる波動関数 Y としては $m = 1$ と $m = -1$ で $\boxed{(\mathrm{p})\ \text{同じ or 異なる}}$ 形をとる。

[6] ここまでで，（天下り的ではあるが）3 次元空間を回転運動する粒子の波動関数 Y が，

$$\begin{aligned} Y &= \Theta_{\ell,m}(\theta)\cdot\Phi_m(\phi) \\ &= \sqrt{\frac{2\ell+1}{2}\frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}}\sin^{|m|}\theta\frac{\mathrm{d}^{|m|}}{(\mathrm{d}\cos\theta)^{|m|}}P_\ell(\cos\theta) \\ &\qquad \times\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi} \end{aligned} \qquad (21)$$

$$\text{ただし，} P_\ell(\cos\theta) = \frac{1}{2^\ell \ell!}\frac{\mathrm{d}^\ell}{(\mathrm{d}\cos\theta)^\ell}(\cos^2\theta - 1)^\ell \qquad (22)$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \pm \ell, \qquad \ell = 0, 1, 2, \cdots \qquad (23)$$

であることがわかった。この関数 Y は，一般に $\boxed{\quad (\mathrm{q}) \quad}$ とよばれる。これには，とびとびの値しか許されない $\boxed{\quad (\mathrm{r}) \quad}$ が m と ℓ の 2 個含まれている。m と ℓ は好き勝手な値をとれるわけではなく，$m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \pm \ell$ と m の絶対値の上限が ℓ によって規定されている点に注意が必要である。

[7] 一般に，ルジャンドルの多項式 $P_\ell(x)$ は，

$$P_\ell(x) = \frac{1}{2^\ell \ell!}\frac{\mathrm{d}^\ell}{\mathrm{d}x^\ell}\left(x^2 - 1\right)^\ell$$

で表され，これの陪関数としてルジャンドルの陪多項式 $P_\ell(x)^m$ が次式で与えられる。

$$P_\ell^m(x) = \left(1 - x^2\right)^{m/2}\frac{\mathrm{d}^m}{\mathrm{d}x^m}P_\ell(x)$$

ただし，$m \geq 0$ とする。ここで，$x = \cos\theta$ を代入すると，ルジャンドルの多項式が，

$$P_\ell(\cos\theta) = \frac{1}{2^\ell \ell!}\frac{\mathrm{d}^\ell}{(\mathrm{d}\cos\theta)^\ell}(\cos^2\theta - 1)^\ell$$

となるのがわかるか。　　.... は，一目瞭然なので，つぎに行く。やはり，$x = \cos\theta$ を代入するとルジャンドルの陪多項式が，

$$P_\ell^m(\cos\theta) = \underbrace{(\underbrace{1 - \cos^2\theta}_{\sin^2\theta})^{m/2}}_{=\sin^m\theta}\frac{\mathrm{d}^m}{(\mathrm{d}\cos\theta)^m}P_\ell(\cos\theta)$$

となるのがわかるか。　　.... も，一目瞭然か。

[8] 3次元空間で回転運動する粒子（ただし半径は固定されている）の波動方程式を極座標で表現すると次式を得る。

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right]=EY(\phi,\theta) \tag{3}$$

これに波動関数 $Y=\Phi(\phi)\cdot\Theta(\theta)$ を代入して整理すると次式のようにまとまることを示せ。

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)+\frac{2IE}{\hbar^2}\sin^2\theta=-\frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\phi^2}$$

[9] 次に示した関数に $\ell=1, m=-1$ を代入し，$\Theta_{\ell,m}$ の具体的な表式を得なさい。

$$\Theta_{\ell,m}(\theta)=\sqrt{\frac{2\ell+1}{2}\frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}}\sin^{|m|}\theta\frac{\mathrm{d}^{|m|}}{(\mathrm{d}\cos\theta)^{|m|}}P_\ell(\cos\theta)$$

ただし，$P_\ell(\cos\theta)$ は $P_\ell(\cos\theta)=\dfrac{1}{2^\ell \ell!}\dfrac{\mathrm{d}^\ell}{(\mathrm{d}\cos\theta)^\ell}(\cos^2\theta-1)^\ell$ である。

[10] 問題 [9] と同様に計算し，下表を完成させよ（$P_\ell^m(\cos\theta)$ には $\sin\theta$ が含まれる場合もある）。なお，計算はノートで行え。

ℓ	m	$P_\ell(x) = \dfrac{1}{2^\ell \ell!}\dfrac{\mathrm{d}^\ell}{\mathrm{d}x^\ell}\left(x^2-1\right)^\ell$	$P_\ell^m(x) = \left(1-x^2\right)^{m/2}\dfrac{\mathrm{d}^m}{\mathrm{d}x^m}P_\ell(x)$	$P_\ell^m(\cos\theta)$	$\sqrt{\dfrac{2\ell+1}{2}\dfrac{(\ell-\lvert m\rvert)!}{(\ell+\lvert m\rvert)!}}$	$\Theta_{\ell,m}(\theta) = \sqrt{\dfrac{2\ell+1}{2}\dfrac{(\ell-\lvert m\rvert)!}{(\ell+\lvert m\rvert)!}}P_\ell^m(\cos\theta)$
0	0					
1	0					
	1					
2	0					
	1					
	2					

解答

[1]　なし

[2]　(a)：$x^2+y^2+z^2$　(b)：天頂　(c)：方位　(d)：r_1　(e)：慣性モーメント　(f)：減る

[3]　(g)：変数分離　(h)：$\Phi(\phi)\cdot\Theta(\theta)$　(i)：$\dfrac{\sin\theta}{\Theta}\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\dfrac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)+\dfrac{2IE}{\hbar^2}\sin^2\theta$

[4]　(j)：$\dfrac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\phi^2}=-m^2\Phi$　(k)：環状井戸　(ℓ)：$\dfrac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{\pm 2i\phi}$

[5]　(m)：$\dfrac{1}{2^\ell \ell!}\dfrac{\mathrm{d}^\ell}{(\mathrm{d}\cos\theta)^\ell}(\cos^2\theta-1)^\ell$　(n)：Legendre（ルジャンドル）の多項式　(o)：同じ　(p)：異なる

[6]　(q)：球面調和関数　(r)：量子数

[7]　なし

[8]　与式に $Y=\Theta_{\ell,m}(\theta)\cdot\Phi_m(\phi)$ を代入して，素直に式変形する。

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Big(\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)\Big)\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Big(\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)\Big)\right]=E\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)$$

ここで，$\dfrac{\partial\ \Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)}{\partial\theta}=\Phi(\phi)\dfrac{\mathrm{d}\Theta(\theta)}{\mathrm{d}\theta}$ と $\dfrac{\partial^2\ \Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)}{\partial\phi^2}=\Theta(\theta)\dfrac{\mathrm{d}^2\Phi(\phi)}{\mathrm{d}\phi^2}$ に注意すれば，以降の変形がわかるだろう。

$$\begin{aligned}
-\frac{\hbar^2}{2I}\left[\frac{\Phi(\phi)}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta(\theta)}{\mathrm{d}\theta}\right)+\frac{\Theta(\theta)}{\sin^2\theta}\frac{\mathrm{d}^2\Phi(\phi)}{\mathrm{d}\phi^2}\right]&=E\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)\\
\frac{\Phi(\phi)}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta(\theta)}{\mathrm{d}\theta}\right)+\frac{2IE}{\hbar^2}\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)&=-\frac{\Theta(\theta)}{\sin^2\theta}\frac{\mathrm{d}^2\Phi(\phi)}{\mathrm{d}\phi^2}\qquad\text{両辺に}-\frac{2I}{\hbar^2}\text{をかけて，移項した}\\
\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta(\theta)}{\mathrm{d}\theta}\right)+\frac{2IE}{\hbar^2}\sin^2\theta&=-\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{\mathrm{d}^2\Phi(\phi)}{\mathrm{d}\phi^2}\qquad\text{両辺に}\frac{\sin^2\theta}{\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)}\text{をかけた}
\end{aligned}$$

[9]　まず，$P_1(\cos\theta)$ を求める。

$$\begin{aligned}
P_1(\cos\theta)&=\frac{1}{2^1\cdot 1!}\times\overbrace{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\cos\theta}(\cos^2\theta-1)}^{*}\\
&=\frac{1}{2}\times 2\cos\theta=\cos\theta
\end{aligned}$$

*の微分は，$\cos\theta\to x$ とおけば，$(x^2-1)'=2x$ という簡単な微分をしているだけなのがわかる。次に，$\Theta_{1,-1}$ を求める。

$$\begin{aligned}
\Theta_{1,-1}&=\sqrt{\frac{2\cdot1+1}{2}\cdot\frac{(1-|-1|)!}{(1+|-1|)!}}\sin^{|-1|}\theta\frac{\mathrm{d}^{|-1|}}{(\mathrm{d}\cos\theta)^{|-1|}}\cdot\cos\theta\\
&=\sqrt{\frac{3}{2}\cdot\frac{0!}{2!}}\sin\theta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\cos\theta}\cdot\cos\theta\\
&=\frac{\sqrt{3}}{2}\sin\theta
\end{aligned}$$

ここで，$0!=1$ を用いた。

今日の講義でわからないことがあれば，お伝えください。また，講義に対する要望があればお書きください。感想などでも結構です。もちろん，成績等には一切関係ありません。

✎ **記述欄**

[10]

ℓ	m	$P_\ell(x)$	$P_\ell^m(x)$	$P_\ell^m(\cos\theta)$	$\sqrt{\frac{2\ell+1}{2}\frac{(\ell-\lvert m\rvert)!}{(\ell+\lvert m\rvert)!}}$	$\Theta_{\ell,m}(\theta)=\sqrt{\frac{2\ell+1}{2}\frac{(\ell-\lvert m\rvert)!}{(\ell+\lvert m\rvert)!}}P_\ell^m(\cos\theta)$
0	0	1	1	1	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$
1	0	x	x	$\cos\theta$	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta$
	1		$\sqrt{1-x^2}$	$\sin\theta$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}\sin\theta$
2	0	$\frac{3x^2-1}{2}$	$\frac{3x^2-1}{2}$	$\frac{3\cos^2\theta-1}{2}$	$\sqrt{\frac{5}{2}}$	$\sqrt{\frac{5}{8}}\left(3\cos^2\theta-1\right)$
	1		$3x\sqrt{1-x^2}$	$3\cos\theta\sin\theta$	$\sqrt{\frac{5}{12}}$	$\frac{\sqrt{15}}{2}\sin\theta\cos\theta$
	2		$3(1-x^2)$	$3\sin^2\theta$	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{3}}$	$\frac{\sqrt{15}}{4}\sin^2\theta$