3. 水素原子

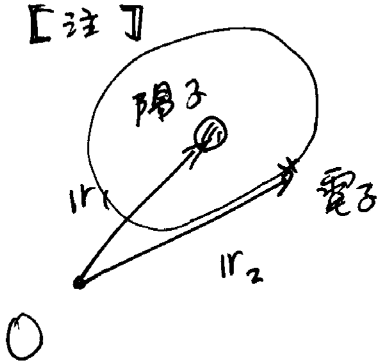
3-1 保存量と量子数

水素原子の Hamiltonian

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \underbrace{\frac{Ze^2}{r}}$$

ポテンシャルは陽子が生みだしている。

【注】



$$\hat{H} = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

ここで $\begin{cases} \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \\ \mathbf{R} = \dfrac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \end{cases}$ を導入.

また $\begin{cases} M \equiv m_1 + m_2 & \text{：全質量} \\ \mu \equiv \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} & \text{：換算質量} \end{cases}$ とすると

$$\boxed{\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{e^2}{r}}$$ となる

（重心運動）

スペクトルには影響しない

$$\begin{cases} M \simeq 940 + 0.51 \quad \mathrm{MeV}/c^2 \\ \mu \simeq \dfrac{940 \times 0.51}{940 + 0.51} \simeq 0.51 \end{cases}$$

$\mu \cong m$ 電子の質量 としてよい。

- 水素原子の Schrödinger 方程式

$$\boxed{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}\right)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})}$$

($Z=1$ が水素原子)

⇓

- $$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\hat{\mathbb{L}}^2}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r}$$

$$(\hat{H}\psi = E\psi)$$

- $$\begin{cases} \hat{\mathbb{L}}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \\ \hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \hat{\mathbb{L}}^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta,\varphi) \\ \hat{L}_z Y_{lm}(\theta,\varphi) = \hbar m Y_{lm}(\theta,\varphi) \end{cases}$$

- $\psi(\mathbf{r}) = R(r)\,Y_{lm}(\theta,\varphi)$ とかける

- 固有値方程式である。

E が固有値

【保存量】

$$\begin{cases} \hat{H} = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \dfrac{Ze^2}{r} \\ \hat{L}^2 = -\hbar^2\left[\dfrac{1}{\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\dfrac{\partial}{\partial\theta}\right) + \dfrac{1}{\sin^2\theta}\dfrac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \\ \hat{L}_z = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial\varphi} \end{cases}$$

保存量とは？　$\dfrac{dF}{dt} = 0$ のときFは保存量

量子力学では　$F \equiv \int \psi^*_{(r,t)} \hat{F} \psi_{(r,t)} d^3r$

（但し　$i\hbar\dfrac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi, \ -i\hbar\dfrac{\partial\psi^*}{\partial t} = \hat{H}\psi^*$ ）

よって

$$i\hbar\frac{dF}{dt} = i\hbar\int\left[\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\hat{F}\psi + \psi^*\hat{F}\frac{\partial\psi}{\partial t}\right]d^3r$$

$$= \int\psi^*\left[-\hat{H}\hat{F} + \hat{F}\hat{H}\right]\psi\, d^3r$$

$$\therefore \boxed{i\hbar\frac{dF}{dt} = \int\psi^*_{(r,t)}\left[\hat{F}, \hat{H}\right]\psi_{(r,t)}\, d^3r}$$

よって　保存量 $\Rightarrow$ $[\hat{F}, \hat{H}] = 0$ と同じ

【表示の問題】

1. Heisenberg 表示 : ψ_H

- 普通に使うのは Schrödinger 表示 $\psi(r,t)$
  - 状態が時間による
  - オペレータは時間によらない!!

- Heisenberg 表示 ψ_H

$$\boxed{\psi_H \equiv e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\psi(r,t)}$$

と定義する

このとき $i\hbar\dfrac{\partial\psi_H}{\partial t} = -\hat{H}e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\psi + e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{H}\psi$

$\left(\because\ i\hbar\dfrac{\partial\psi}{\partial t} = H\psi\right)$

よって $i\hbar\dfrac{\partial\psi_H}{\partial t} = [e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}, \hat{H}]\psi = 0$

$\therefore$ $\boxed{\dfrac{\partial\psi_H}{\partial t} = 0}$ ψ_H は時間によらない!

2. Heisenberg 表示でのオペレータ : $\hat{F}_H$

$$\boxed{\hat{F}_H \equiv e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}}\,\hat{F}\,e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}}$$

と定義

(Schrödinger 表示では
時間によらない)

この時

$$\langle \psi_H | \hat{F}_H | \psi_H \rangle = \langle \psi e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{F} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \psi \rangle$$

$$= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$$

期待値はどの表示でも等しい

$\Downarrow$

観測量だから当然である!!

3. Heisenberg 方程式

$$\boxed{i\hbar \frac{d\hat{F}_H}{dt} = [\hat{F}_H, \hat{H}]}$$

を Heisenberg 方程式という。

(証明)

$$\hat{F}_H = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{F} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}$$

$$i\hbar \frac{d\hat{F}_H}{dt} = -\hat{H} e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{F} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} + e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{F}\hat{H} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}$$

$$= -\hat{H}\hat{F}_H + \hat{F}_H\hat{H}$$

$$= [\hat{F}_H, \hat{H}]$$

よって

$$i\hbar\frac{d\hat{F}_H}{dt} = [\hat{F}_H, \hat{H}]$$

が成立する。

(注) Heisenberg 表示では状態 ψ_H は時間によらない。よって

$$i\hbar\frac{d}{dt}\langle\psi_H|\hat{F}_H|\psi_H\rangle = \langle\psi_H|[\hat{F}_H, \hat{H}]|\psi_H\rangle$$

となっている。これは期待値に対する方程式

$$\boxed{i\hbar\frac{d}{dt}\langle\psi|\hat{F}|\psi\rangle = \langle\psi|[\hat{F}, \hat{H}]|\psi\rangle}$$

そのものである。

4. Heisenberg 方程式とスピン演算子 $\hat{S}$

Heisenberg 表示で考える と

$$i\hbar \frac{d\hat{S}}{dt} = [\hat{S}, \hat{H}]$$

ここで Zeeman 効果の Hamiltonian は

$$\hat{H} = -\frac{e\hbar}{2mc}\sigma\cdot\mathbb{B} = -\frac{e}{mc}\hat{S}\cdot\mathbb{B}$$

$\mathbb{B} = (0, 0, B)$ とすれば $\boxed{\hat{H} = -\frac{eB}{mc}\hat{S}_z}$

◦ $\hat{S}$ の時間変化：

(a) $\hat{S}_z$: $i\hbar \frac{d\hat{S}_z}{dt} = [\hat{S}_z, -\frac{eB}{mc}\hat{S}_z] = 0$

(b) $\hat{S}_x, \hat{S}_y$

$$i\hbar \frac{d\hat{S}_x}{dt} = [\hat{S}_x, -\frac{eB}{mc}\hat{S}_z] = i\hbar \frac{eB}{mc}\hat{S}_y$$

同様にして $\frac{d\hat{S}_y}{dt} = -\frac{eB}{mc}\hat{S}_x$

この微分方程式の解は，例えば

$$\begin{cases} \hat{S}_x = \hat{S}_0 \sin\omega t \\ \hat{S}_y = -\hat{S}_0 \cos\omega t \end{cases}$$ となっている

$\boxed{\omega = \frac{eB}{\ldots}}$ を Larmor 振動数という

(註) 古典力学との比較

Zeeman効果に対応する力は Lorentz力である

$\therefore \quad m\ddot{\mathbf{r}} = e\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B} \qquad , \mathbf{B} = (0, 0, B)$

よって

$$\begin{cases} m\ddot{x} = eB\dot{y} \\ m\ddot{y} = -eB\dot{x} \\ m\ddot{z} = 0 \end{cases}$$

この解は，例えば

$$\begin{cases} x = A\sin\omega t \\ y = -A\cos\omega t \end{cases}$$ となっている

$$\boxed{\omega = \frac{eB}{m}}$$ である

◎ Heisenberg方程式が古典力学に似ているのは，これが期待値に対する時間発展をみているからである