

# 基礎量子化学

2009年4月～8月

4月24日 第3回

## 13章 原子構造と原子スペクトル

### 水素型原子の構造とスペクトル

#### 13・1水素型原子の構造

#### 13・2原子オービタルと そのエネルギー

担当教員:

福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻准教授

前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.fukui-u.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

学科の公式ホームページから授業資料のページへリンクしてあります

「学科公式ホームページーカリキュラム・授業のシラバス」から「各教員の担当授業ページー前田(史)教員のページ」をクリックしてください。

教科書:

アトキンス物理化学(第6版)、東京化学同人

13章 原子構造と原子スペクトル

14章 分子構造

アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

13章 原子構造と原子スペクトル

14章 分子構造

1

4月17日

(1)ライマン系列の最短波長の遷移にともなって放射される電磁波の波長  $\lambda$  /nmを計算せよ.

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\tilde{\nu} = R_H \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty} \right) = \frac{109677}{1}$$

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{109677 \times 10^2} (\text{m}) = 9.12 \times 10^{-10} (\text{m}) = 91.2 (\text{nm})$$

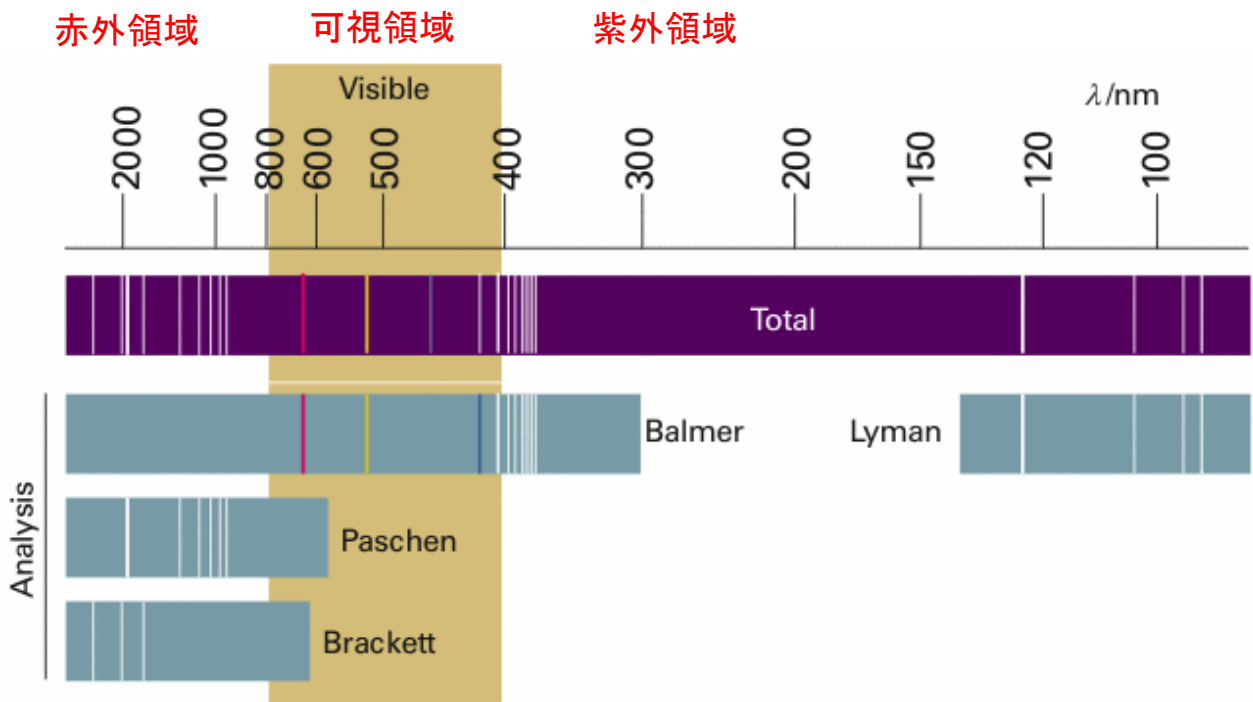
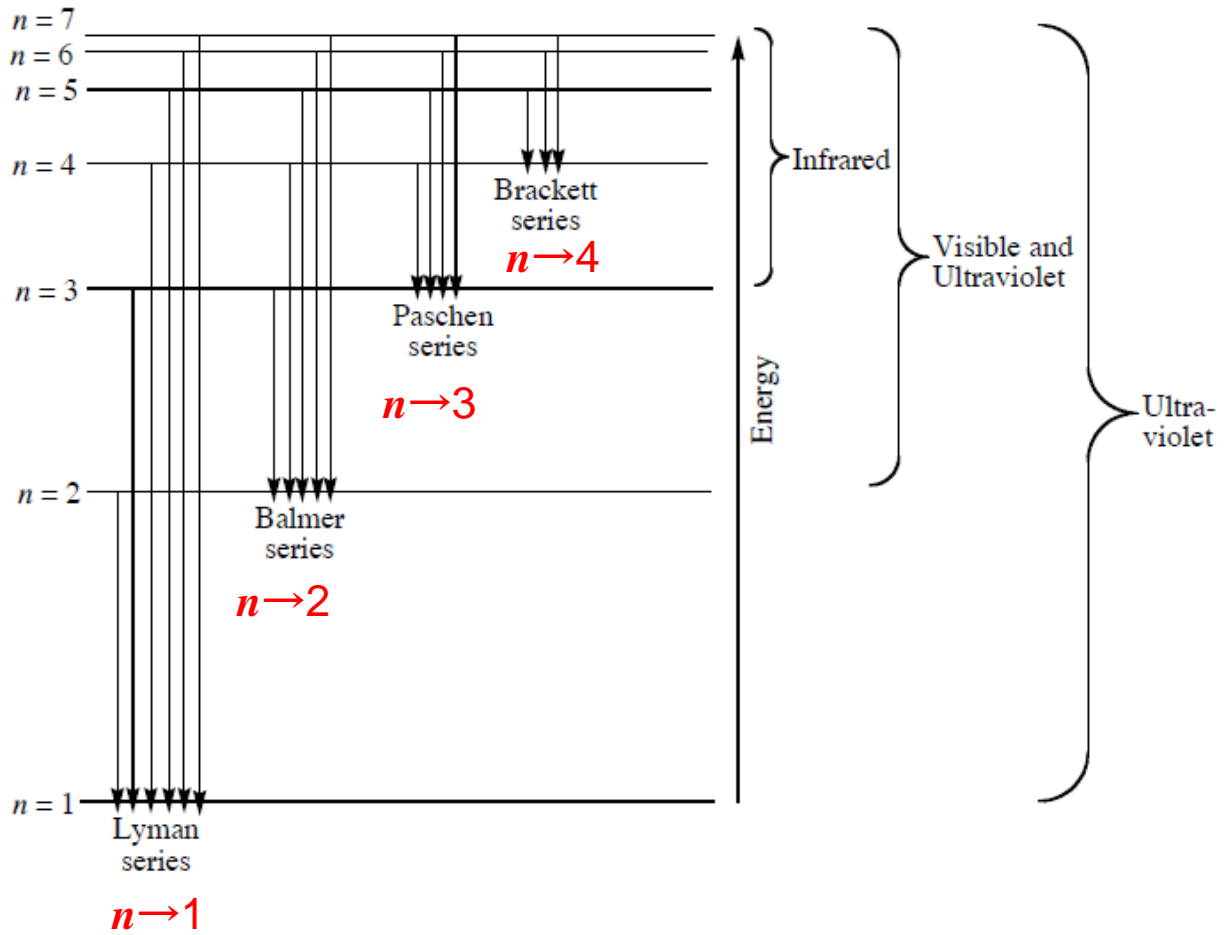
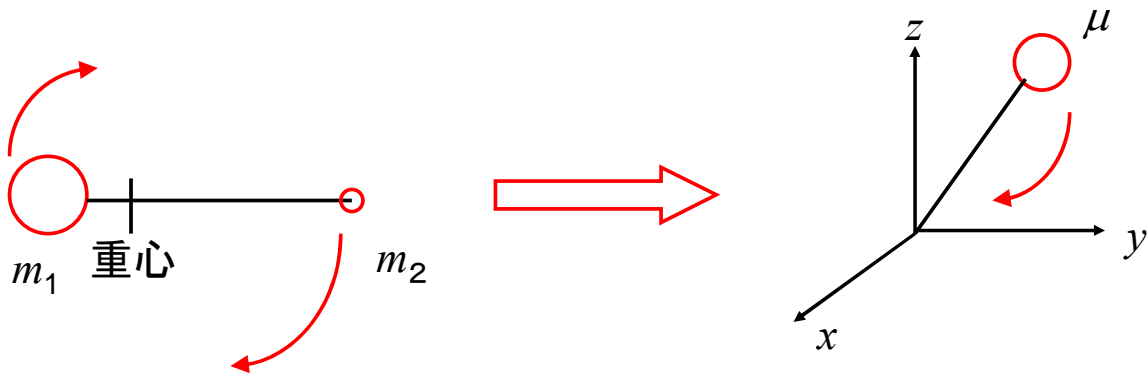


図13・1 水素原子のスペクトル 実測のスペクトルと、これを系列ごとに分解したもの. バルマー系列の線は可視領域にあることに注意せよ.

(2) 換算質量  $\mu$  を用いることの利点を簡単に説明せよ。



重心の回りを2つの  
質点が回転している

原点の回りを換算質量  $\mu$   
の質点が回転している

( $m_1 \gg m_2$ だと,  $\mu \approx m_2$ )

2体問題  $\longrightarrow$  1体問題

換算質量を用いると運動を簡単  
に表すことができる。

## 2009年度 授業内容

- |                    |             |
|--------------------|-------------|
| 1. 水素型原子の構造とスペクトル  | 8. 水素分子     |
| 2. 原子オービタルとそのエネルギー | 9. 等核二原子分子  |
| 3. スペクトル遷移と選択律     | 10. 多原子分子   |
| 4. 多電子原子の構造        | 11. 混成オービタル |
| 5. 一重項状態と三重項状態     | 12. 分子軌道法   |
| 6. ボルン・オッペンハイマー近似  | 13. 水素分子イオン |
| 7. 原子価結合法          | 14. ヒュッケル近似 |

水素型原子オービタルの1電子波動関数は、

$$\Psi(r, \theta, \phi) = \underline{R_{n,l}(r)} \underline{Y_{l,m}(\theta, \phi)}$$

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = N e^{\pm i m_l \phi} P_l^{|m_l|}(\cos \theta) \quad : \text{球面調和関数}$$

$$P_l^{|m_l|}(\cos \theta) : \text{ルジャンドル陪多項式}$$

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} \left(\frac{\rho}{a_0}\right)^l L_{n,l} e^{-\frac{\rho}{2a_0}} \quad : \text{動径波動関数}$$

$$\rho = \frac{2Zr}{a_0}, \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

$$L_{n,l} : \text{ラゲール陪多項式}$$

7

## 13・2 原子オービタルとそのエネルギー

### (a) エネルギー準位

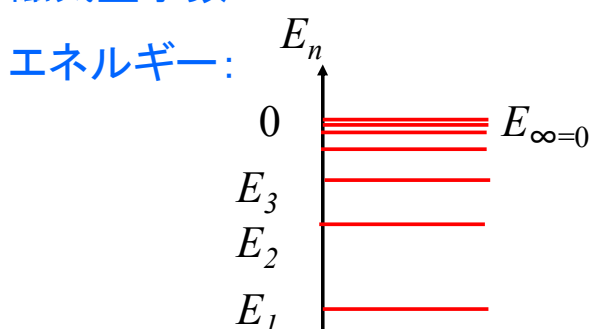
原子オービタルは原子内の電子に対する1電子波動関数である。

水素型原子オービタルは、 $n, l, m_l$  という3つの量子数で定義される。

主量子数:  $n = 1, 2, 3, \dots$

角運動量量子数(方位量子数):  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

磁気量子数:  $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$



$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}$$

8

球面調和関数  $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 

$l$	$m_l$	$Y_{lm}$
0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$
1	$\pm 1$	$\mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	$\pm 1$	$\mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}$
2	$\pm 2$	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$

## 球面調和関数の規格化と直交性

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l'm'}^* Y_{lm} \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{l'l} \delta_{m'm}$$

ここで、クロネッカーの  $\delta$  関数は、

$$\delta_{l'l} = \begin{cases} 0 & l' \neq l \\ 1 & l' = l \end{cases}$$

第4の量子数であるスピン量子数  $m_s$  は  $\pm \frac{1}{2}$  である。

水素型原子の中の電子の状態を指定するためには、4つの量子数、つまり、 $n$ 、 $l$ 、 $m_l$ 、 $m_s$  の値を与えることが必要である。

また、電子のオービタル角運動量の大きさは  $\sqrt{l(l+1)}\hbar$  であり、その任意の軸上の成分は  $m_l\hbar$  である。すなわち、 $m_l$  は角運動量の  $z$  成分の値を決める量子数である。座標軸は空間に固定されていない。電場や磁場をかけたときに自動的に空間軸が決まり、それを  $z$  軸とすることができる。つまり、 $m_l$  は電場や磁場が原子にかかったときに重要な働きをする量子数である。

### (3)回転運動

#### 12・6 二次元の回転

$xy$ 面内における半径 $r$ の回転運動を考える。

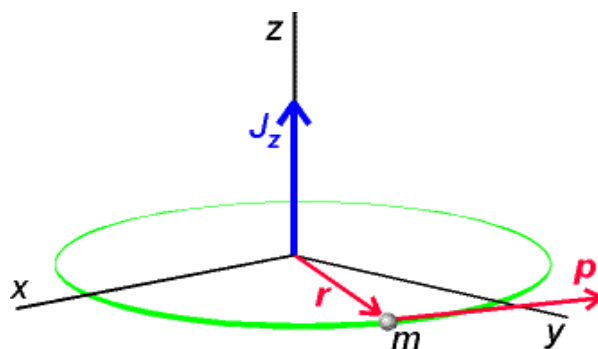
$$\text{角運動量 } J_z = \pm rp$$

$$\text{エネルギー } E = p^2/2m$$

$mr^2$ は慣性モーメント $I$ であるから、

$$E = J_z^2/2mr^2 = J_z^2/2I$$

となる。量子力学では、エネルギーが量子化されるので、角運動量も離散的な値しかとれない。



角運動量

=位置ベクトル×運動量

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{P}$$

#### (b)回転の量子化

回転のエネルギー $E$ は量子化されている  
また、角運動量 $J$ も量子化されている

$$E = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I}, m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$J_z = m_l \hbar$$

#### 古典力学と量子力学の対応

変数                  演算子

$$\mathbf{X} \rightarrow \hat{\mathbf{X}}$$

$$\mathbf{p}_x \rightarrow \hat{\mathbf{p}}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

#### 量子力学的角運動量演算子

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{J}_x = -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{J}_y = -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{J}_z = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{array} \right.$$

## (b)イオン化エネルギー

元素のイオン化エネルギー $I$ は、その元素のいろいろな原子のうちの一つの基底状態、すなわち最低エネルギー状態から電子を取り除くのに必要な最小のエネルギーである。

水素型原子のエネルギーは次式で表される。

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = -\frac{Z^2}{n^2} hcR_H$$

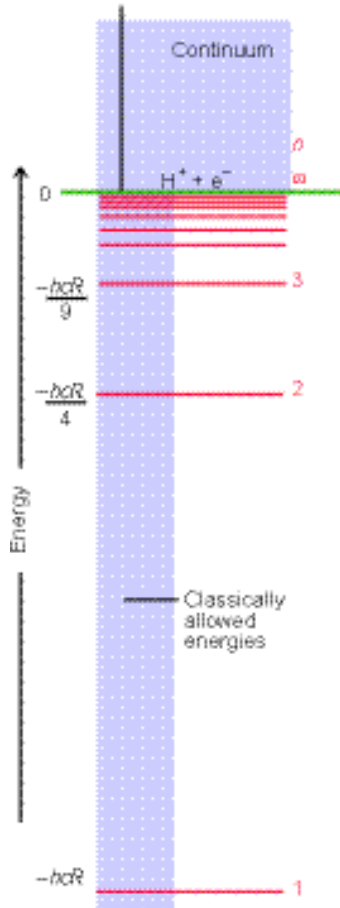
水素原子では、 $Z=1$ であるから、 $n=1$ のときの最低エネルギーは、

$$E_1 = -hcR_H$$

したがって、電子を取り除くのに必要なイオン化エネルギー $I$ は、

$$I = hcR_H$$

Energy of widely separated stationary electron and nucleus



イオン化エネルギー

$$I = hcR_H$$

図13・6 水素原子のエネルギー準位。

準位の位置は、プロトンと電子が無遠く離れて静止している状態を基準にした、相対的なものである。

## (c) 殻と副殻(shell and subshell)

$n$ が等しいオービタルは1つの副殻を作る.

$$n=1, 2, 3, 4, \dots$$

K L M N

$n$ が同じで,  $l$ の値が異なるオービタルは, その殻の副殻を形成する.

$$l=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$$

s p d f g h i

s, p, d, fの記号は, それぞれスペクトルの特徴を表わす英単語のイニシャルから取られており, 順番に意味はない。

s ←sharp, p←principal, d←diffuse, f←fundamental

$0 \leq l \leq n-1$ であるから,  $n, l, m_l$ , の組み合わせは次の表のようになる.

$n$	$l$	副殻	$m_l$	副殻の中のオービタルの数
1	0	1s	0	1
2	0	2s	0	1
2	1	2p	0, $\pm 1$	3
3	0	3s	0	1
3	1	3p	0, $\pm 1$	3
3	2	3d	0, $\pm 1, \pm 2$	5



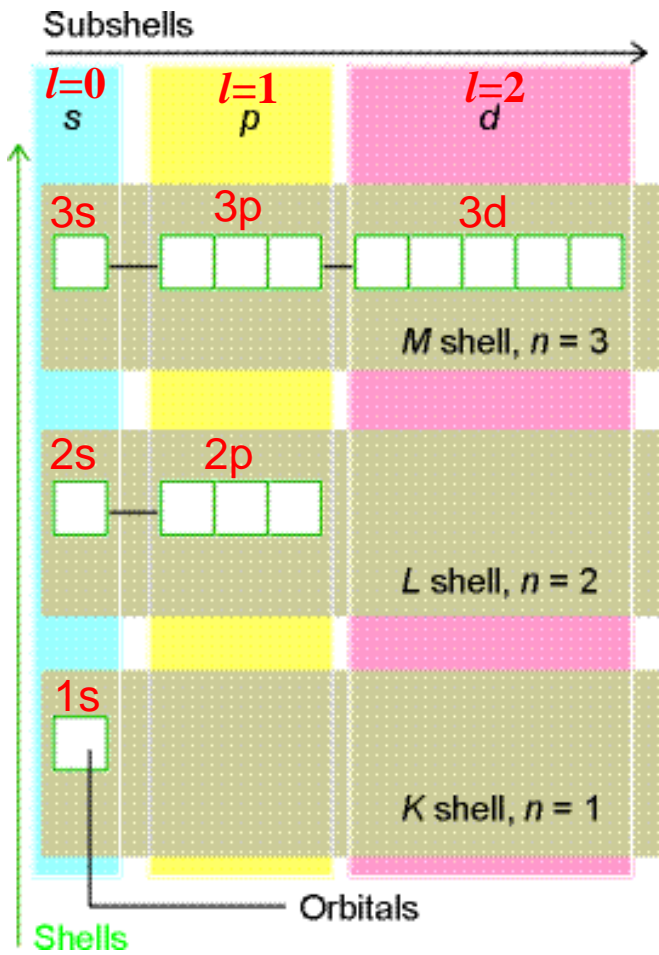


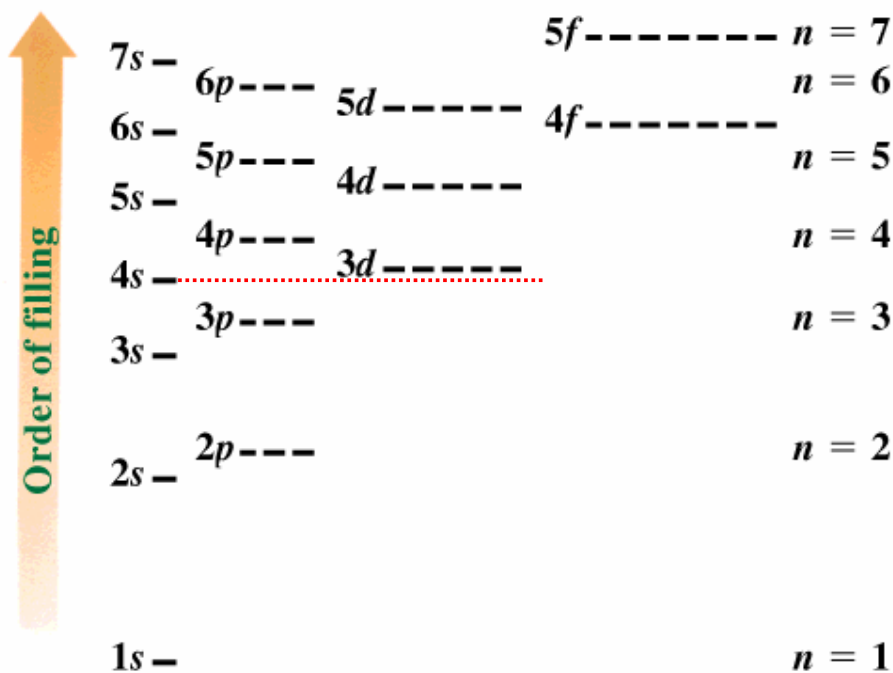
図13・9

殻(shell)は  $n$  で決まる.

副殻(subshell)は  $l$  で決まる.

副殻の中のオービタルの数は  $2l+1$  個である.

### Order of subshell filling for many electron atoms



# 元素の周期表

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18

**3d遷移金属元素**

Periodic Table of the Elements








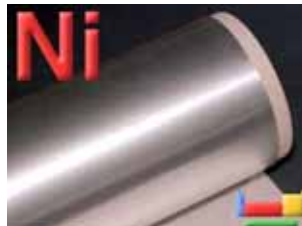

1	2											10	11	12	13	14	15	16	17	18															
1	2											10	11	12	13	14	15	16	17	18															
3	4											10	11	12	13	14	15	16	17	18															
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36										
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122

\* Lanthanide Series  
+ Actinide Series

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

ランタニド  
アクチニド

## 3d遷移元素


<p>スカンジウム</p>  <p><b>Sc</b></p> <p>[Ar].3d<sup>1</sup>.4s<sup>2</sup></p>	<p>チタン</p>  <p><b>Ti</b></p> <p>[Ar].3d<sup>2</sup>.4s<sup>2</sup></p>	<p>バナジウム</p>  <p><b>V</b></p> <p>[Ar].3d<sup>3</sup>.4s<sup>2</sup></p>	<p>クロム</p>  <p><b>Cr</b></p> <p>[Ar].3d<sup>5</sup>.4s<sup>1</sup></p>	<p>マンガン</p>  <p><b>Mn</b></p> <p>[Ar].3d<sup>5</sup>.4s<sup>2</sup></p>
<p>鉄</p>  <p><b>Fe</b></p> <p>[Ar].3d<sup>6</sup>.4s<sup>2</sup></p>	<p>コバルト</p>  <p><b>Co</b></p> <p>[Ar].3d<sup>7</sup>.4s<sup>2</sup></p>	<p>ニッケル</p>  <p><b>Ni</b></p> <p>[Ar].3d<sup>8</sup>.4s<sup>2</sup></p>	<p>銅</p>  <p><b>Cu</b></p> <p>[Ar].3d<sup>10</sup>.4s<sup>1</sup></p>	

• WebElements™ Periodic table (<http://www.webelements.com/>) より

## Electron configuration and the periodic table

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18

1s																				1s	
2s																					
3s																					
4s																					
5s																					
6s																					
7s																					


	s-block elements		d-block elements (transition metals)
	p-block elements		f-block elements: lanthanides (4f) and actinides (5f)

Harcourt Brace & Company items and derived items copyright ©1998 by Harcourt Brace & Company

MR08\_14.PIC

21

APR24

### (d) sオービタル

水素型原子の基底状態で占有されるオービタルは1sオービタルである。  $n=1$ であるから、必然的に  $l=m_l=0$ となる。  $Z=1$ の水素原子の場合、次のように書ける。

$$\Psi = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-r/a_0}$$

この関数は角度に無関係であって、半径一定のあらゆる点で同じ値を持つ、つまり球対称である。

電子の確率密度を描写する方法の一つは、 $|\psi|^2$ を影の濃さで表現することであるが、最も単純な手法は境界面だけを示す方法である。この境界面の形は、電子をほぼ90%以上の確率で含むものである。

22

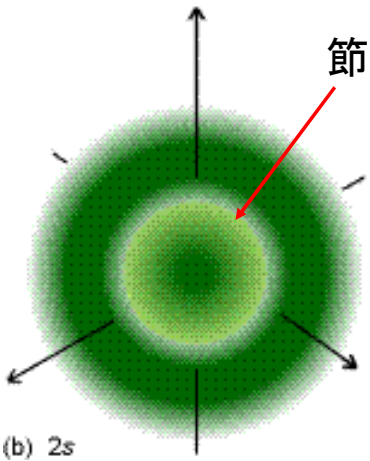
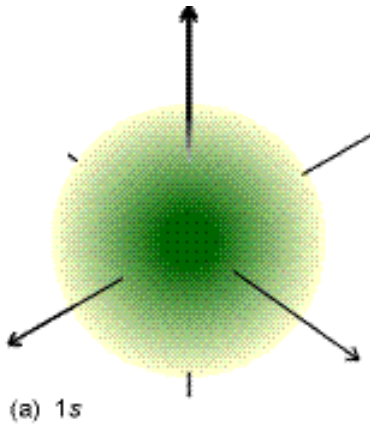


図13・11 1sと2sオービタルを電子密度を使って表したもの. 1sオービタルには節がないが, 2sオービタルには1つある. 図にはないが, 3sオービタルには2つの節がある.

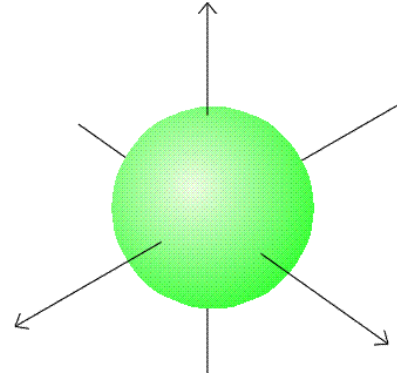


図13・12 sオービタルの境界面 球の中に電子を見出す確率は90%である.

### 例題13・2 オービタルの平均半径の計算

位置(動径) $r$ を求めるための演算子は  $\hat{r}$  である. 平均値を求めるためには, 期待値を計算すればよい. 期待値は(1)式で表される.

$$\langle r \rangle = \int \Psi^* \hat{r} \Psi d\tau = \int r |\Psi|^2 d\tau \quad (1)$$

波動関数を  $\psi$  とし, その動径部分を  $R$ , 角度部分を  $Y$  とすると,

$$\Psi = RY$$

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \int r |\Psi|^2 d\tau \\ &= \int r R^2 |Y|^2 d\tau \end{aligned}$$

$$= \int_0^\infty r R^2 r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y|^2 \sin \theta d\theta d\phi$$

$$= \int_0^\infty r^3 R^2 dr$$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l'm'}^* Y_{lm} \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{l'l} \delta_{m'm}$$

球調和関数は規格化されているので1である

水素型原子の1sオービタル動径波動関数はつぎのようである。

$$R_{1s} = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{\rho}{2}} \quad \text{ここで, } \rho = \frac{2Zr}{a_0}$$

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty 4 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 r^3 e^{-\frac{2Zr}{a_0}} dr \quad \frac{2Z}{a_0} = \alpha$$

$$= \frac{\alpha^3}{2} \int_0^\infty r^3 e^{-\alpha r} dr$$

$$= \frac{\alpha^3}{2} \frac{3!}{\alpha^4}$$

$$= \frac{3}{\alpha}$$

$$= \frac{3a_0}{2Z}$$

積分公式

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

25

### (e) 動径分布関数

半径 $r$ で厚さ $dr$ の球殻上のどこかに電子を見いだす確率は、球対称な1sオービタルの場合、

$$P(r) dr = \Psi^2 4\pi r^2 dr$$

である。この関数 $P(r) = 4\pi r^2 \Psi^2$ を動径分布関数という。

$4\pi r^2 dr$ は半径 $r$ で厚さ $dr$ の球殻の体積 $dV$ である。

$$\begin{aligned} dV &= \iint r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\ &= r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\ &= r^2 dr [-\cos \theta]_0^\pi [\phi]_0^{2\pi} \\ &= r^2 dr (-)(-1-1)(2\pi) \\ &= 4\pi r^2 dr \end{aligned}$$

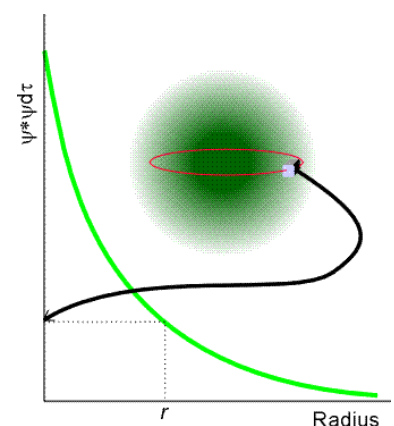
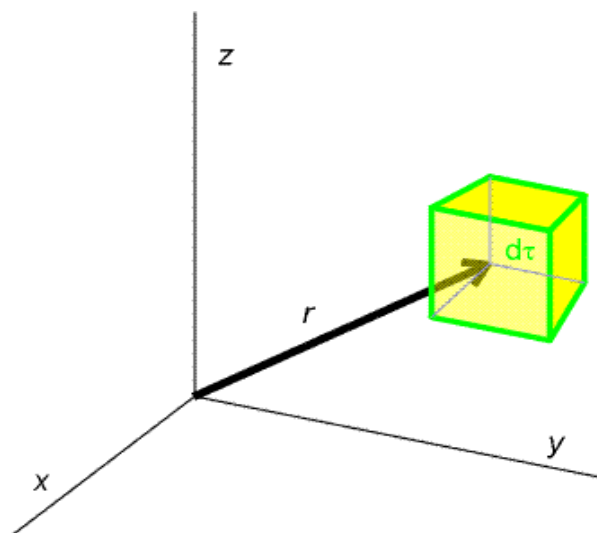


図13・14

26



11・16 3次元空間における波動関数のボルの解釈. 3次元の系において、位置 $r$ における領域 $d\tau = dx dy dz$ に粒子を見出す確率は $|\psi|^2 d\tau$ に比例する.

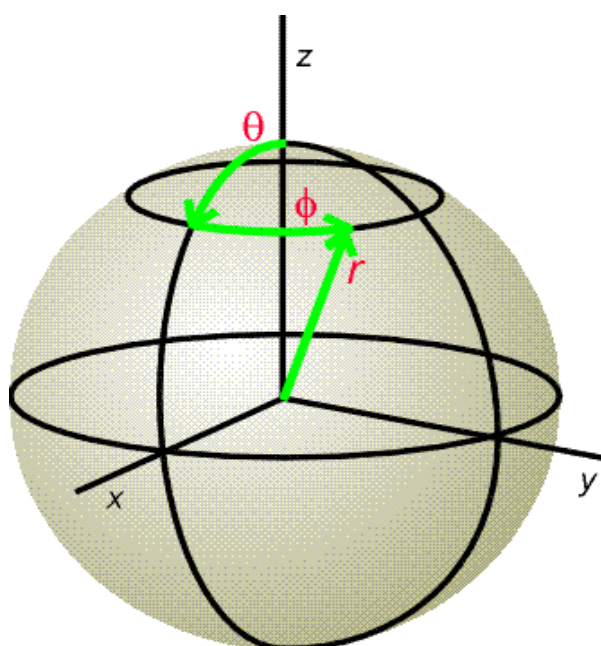


図11・18 球面極座標

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \phi$$

$$d\tau = dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

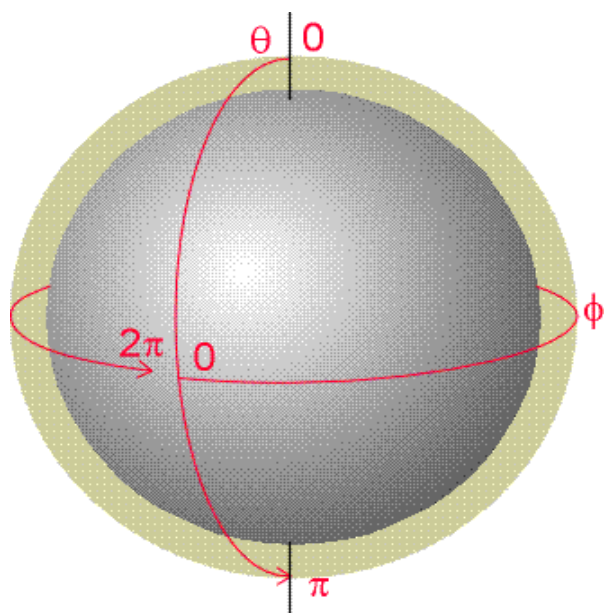


図11・19 球面極座標において

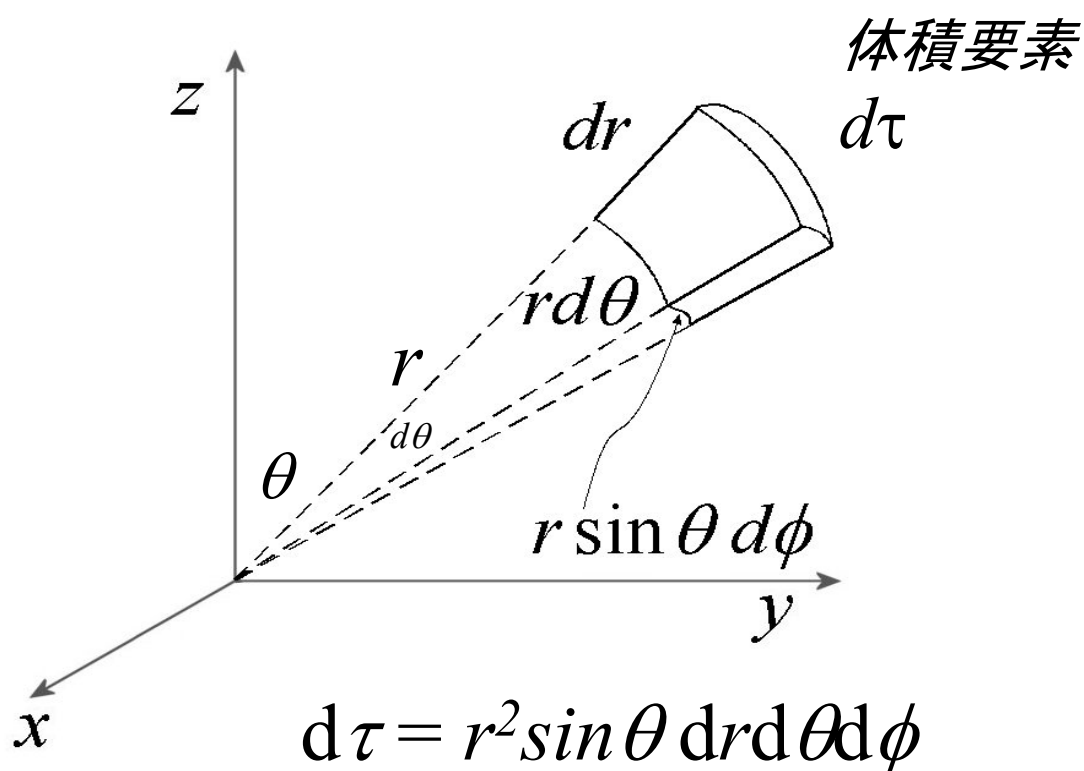
変数  $\theta$  は  $0 \rightarrow \pi$ ,

変数  $\phi$  は  $0 \rightarrow 2\pi$

まで変化する.

変数の領域は、どうすれば球面全体を被うことができるかを考えれば良い. 角度  $\phi=0$  の位置に緯度  $\theta=0$  から  $\theta=\pi$  まで変化させた曲線を考える. この曲線を, 経度  $\phi=0$  から, ぐるっと一周  $\phi=2\pi$  まで回してやると球面全体をおおうことができる.

## 極座標の体積要素 $d\tau$



## 1sオービタルの動径分布関数

1sオービタルは

$$\psi_{1s} = \frac{4Z^3}{a_0^3} e^{-\frac{2Zr}{a_0}}$$

であるから、

$$P_{1s}(r) = \frac{4Z^3}{a_0^3} r^2 e^{-\frac{2Zr}{a_0}}$$

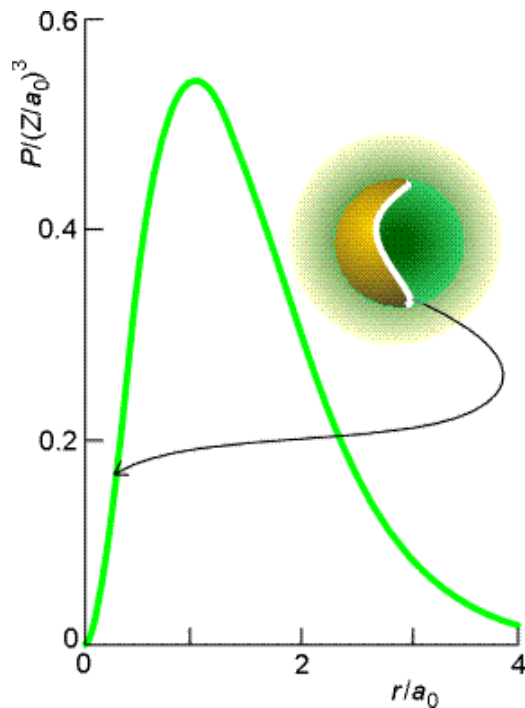
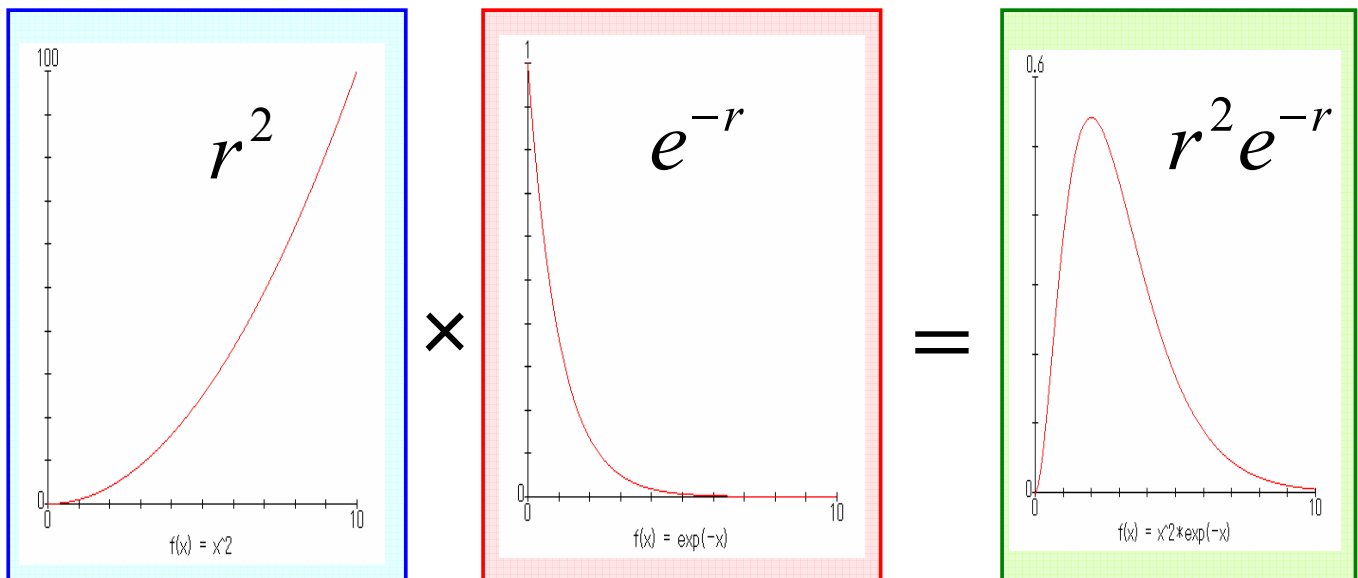


図13・15

$r^2$ の項は $r \rightarrow$ 大で増大するが、

指数関数項 $\exp(-2Zr/a_0)$ は $r \rightarrow$ 大で急速に減少し、 $r \rightarrow \infty$ でゼロとなる。

31



$r^2$ の項は $r \rightarrow$ 大で増大するが、

指数関数項 $\exp(-2Zr/a_0)$ は $r \rightarrow$ 大で急速に減少し、 $r \rightarrow \infty$ でゼロとなる。

したがって、これらの積 $r^2 \exp(-2Zr/a_0)$ は極大値をもつ。

32

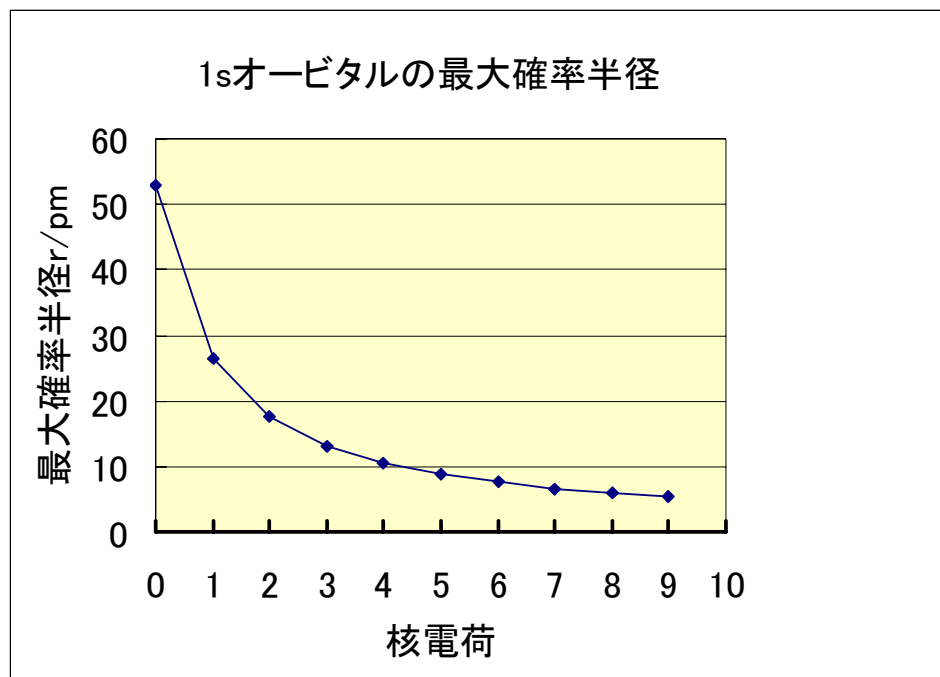


極大点では  $\frac{dP(r)}{dr} = 0$  である.

$$\begin{aligned}\frac{dP(r)}{dr} &= \frac{4Z^3}{a_0^3} \left( 2re^{-\frac{2Zr}{a_0}} + r^2 \left( -\frac{2Z}{a_0} \right) e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \right) \\ &= \frac{4Z^3}{a_0^3} e^{-\frac{2Zr}{a_0}} 2r \left( 1 - \frac{Z}{a_0} r \right) \\ &= 0\end{aligned}$$

水素原子, すなわち $Z=1$ のときは  $r=a_0$  (ボーア半径)で極大となる.

基底状態の水素原子で, 電子が見い出される確率が最も高い最大確率の半径はボーア半径 $a_0$ である. [例題13・3]



### 例題13・3 最大確率半径の計算

水素型原子において, 1sオービタルは原子核の電荷が増加するにつれて原子核に引き寄せられ最大確率半径は小さくなる.

1sオービタルではなく、一般的なオービタルについては、

$$P(r)=r^2R(r)^2$$

となる。ここで $R(r)$ は動径波動関数である。

[根拠13・3] ある電子の波動関数が $\Psi=RY$ であるときに、この電子を体積素片 $d\tau$ の中に見出す確率は

$$|\Psi|^2d\tau=|RY|^2d\tau$$

である。ここで、 $d\tau=r^2dr\sin\theta d\theta d\phi$ である。

角度に関係なく、一定距離 $r$ の位置に電子を見出す全確率は半径 $r$ の球の表面全体にわたってこの確率を積分したものであり $P(r)dr$ と書かれる。

すなわち

$$\begin{aligned} P(r)dr &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi R(r)^2 |Y(\theta, \phi)|^2 r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi \\ &= r^2 R(r)^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y(\theta, \phi)|^2 \sin\theta d\theta d\phi \\ &= r^2 R(r)^2 dr \end{aligned}$$

球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ は規格化されているので、 $\iint |Y(\theta, \phi)|^2 \sin\theta d\theta d\phi = 1$ である。したがって、動径分布関数 $P_{n,l}(r)=r^2R(r)^2$ である。

1sオービタルの場合も同様に、 $P(r)=r^2R(r)^2$ と書き表せる。しかし、球面調和関数 $Y_{0,0}(\theta, \phi) = (1/4\pi)^{1/2}$ は定数であるから、上式1行目において、波動関数 $\Psi^2=(RY)^2$ を積分の外に出せる。すると、残りの積分は $\iint r^2 \sin\theta d\theta d\phi = 4\pi r^2$ である。そのため、 $P(r)dr = |\Psi|^2 4\pi r^2 dr$ と書くのが一般的である。

2sオービタル ( $l=1, m_l=0$ )の動径分布関数は  $P(r)=r^2R(r)^2$  である.

$$Y_{1,0}(\theta, \phi) = (3/4\pi)^{1/2} \cos \theta$$

$$\begin{aligned} P(r)dr &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi R_{1,0}^2(r) |Y_{1,0}(\theta, \phi)|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi \\ &= R_{1,0}^2(r) \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y_{1,0}(\theta, \phi)|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi \\ &= R_{1,0}^2(r) r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (3/4\pi) \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi \\ &= R_{1,0}^2(r) r^2 dr (3/4\pi) (2/3) (2\pi) \\ &= R_{1,0}^2(r) r^2 dr \end{aligned}$$

ここで,

部分積分

$$\int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \left[ -\cos^3 \theta \right]_0^\pi - 2 \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta$$

$$\int uv' = [uv] - \int u'v$$

$$3 \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = 2$$

$$\begin{cases} u = \cos^2 \theta \\ v = -\cos \theta \end{cases}$$

$$\therefore \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{2}{3}$$

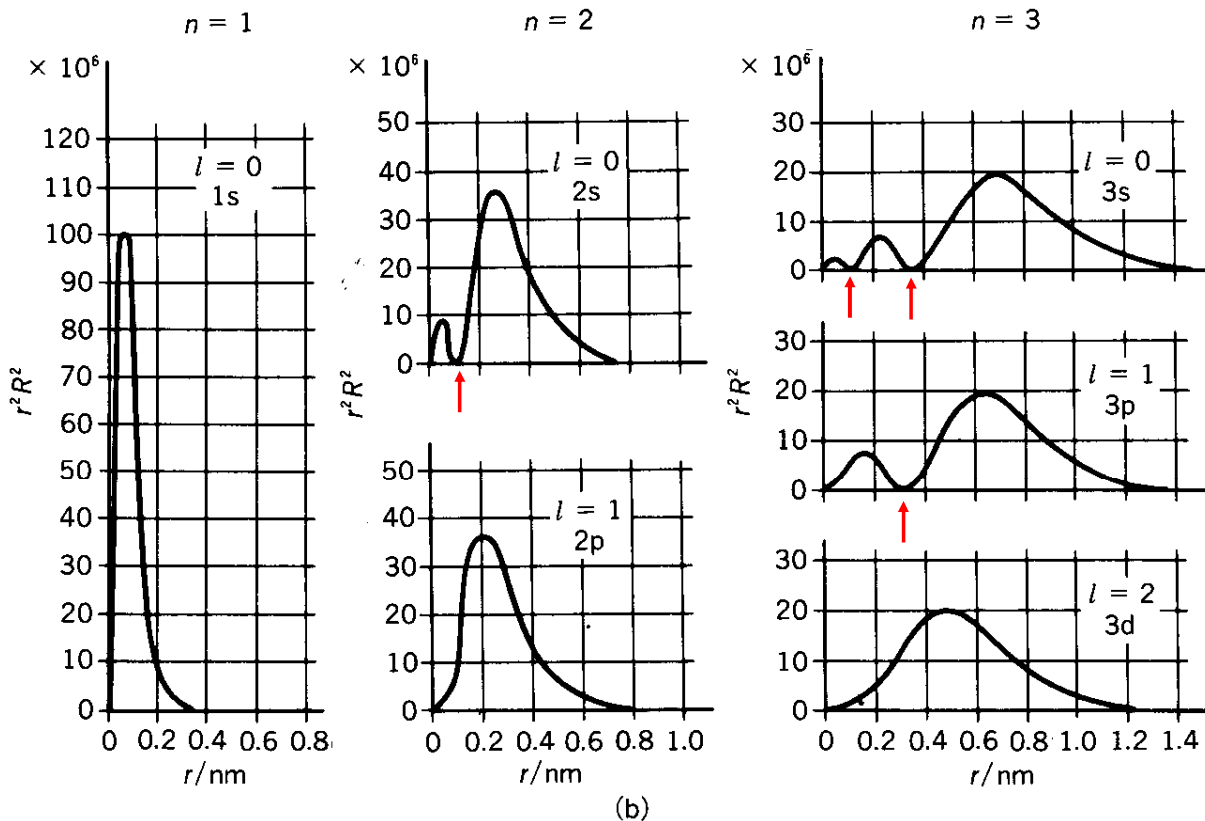


図 21・6 (a) 水素原子の波動関数の動径部分  $R(r)$ . (b) 動径分布関数  $r^2R^2$ . 電子が核から距離  $r$  と  $r+dr$  の間にある確率 (角度変数について平均化した後の) は  $4\pi r^2R^2 dr$  である [G. Herzberg, "Atomic Spectra", Dover, New York (1944)]

(f)  $p$  オービタル

$n$	$l$	副殻	$m_l$	副殻の中のオービタルの数
2	1	2p	0, $\pm 1$	3

$2p$  電子では,  $l = 1$  であり, その成分は  $m_l = -1, 0, 1$  の3通りがある.

$l = 1, m_l = 0$  の  $2p$  オービタルの波動関数は

$$p_0 = R_{2,1}(r)Y_{1,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{5}{2}} r \cos \theta e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$

$$= r \cos \theta f(r)$$

極座標では  $r \cos \theta = z$  であるから, このオービタルは  $P_z$  軌道ともいう.

39

$l = 1, m_l = \pm 1$  の  $2p$  オービタルの波動関数は次の形を持つ.

$$p_{\pm 1} = R_{2,1}(r)Y_{1,\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \frac{1}{8\pi^{1/2}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{2/5} r e^{-Zr/2a_0} \sin \theta e^{\pm i\phi}$$

$$= \mp \frac{1}{2^{1/2}} r \sin \theta e^{\pm i\phi} f(r)$$

この  $f$  依存性をもつ波動関数は  $z$  軸のまわりに時計回りか, 反時計回りの角運動量をもつ粒子に対応する. これらの関数を描くには, 実関数になるように一次結合,

$$p_x = -\frac{1}{2^{1/2}} (p_{+1} - p_{-1}) = r \sin \theta \cos \phi f(r) = x f(r)$$

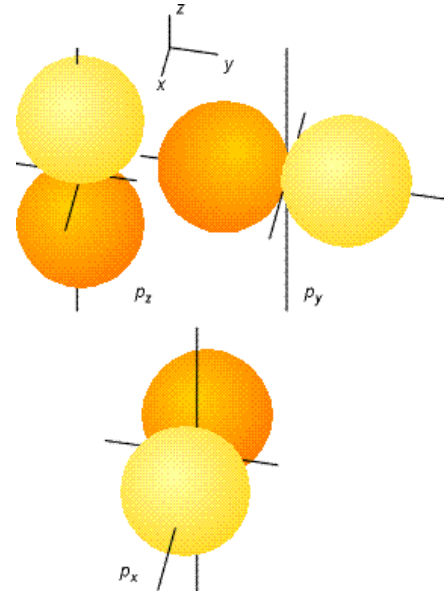
$$p_y = \frac{1}{2^{1/2}} (p_{+1} + p_{-1}) = r \sin \theta \sin \phi f(r) = y f(r)$$

をとるのが普通である.

40

$$\left\{ \begin{aligned} p_x &= -\frac{1}{2^{1/2}}(p_{+1} - p_{-1}) = r \sin \theta \cos \phi f(r) = x f(r) \\ p_y &= \frac{1}{2^{1/2}}(p_{+1} + p_{-1}) = r \sin \theta \sin \phi f(r) = y f(r) \\ p_z &= \frac{1}{4\sqrt{2}\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r \cos \theta e^{-\frac{Zr}{2a_0}} = r \cos \theta f(r) = z f(r) \end{aligned} \right.$$

$p_x$ と $p_y$ は、大きさが等しく符号が反対の $m_l$ から合成されているから定在波を与え、z軸のまわりに正味の角運動量をもたない。



41

### (g) dオービタル

$n$	$l$	副殻	$m_l$	副殻の中のオービタルの数
3	0	3s	0	1
3	1	3p	0, $\pm 1$	3
3	2	3d	0, $\pm 1$ , $\pm 2$	5

$n=3$ のとき,  $l=0,1,2$ を取ることができ, このM殻は, 1個の3sオービタル, 3個の3pオービタル, 5個の3dオービタルから成る.

42

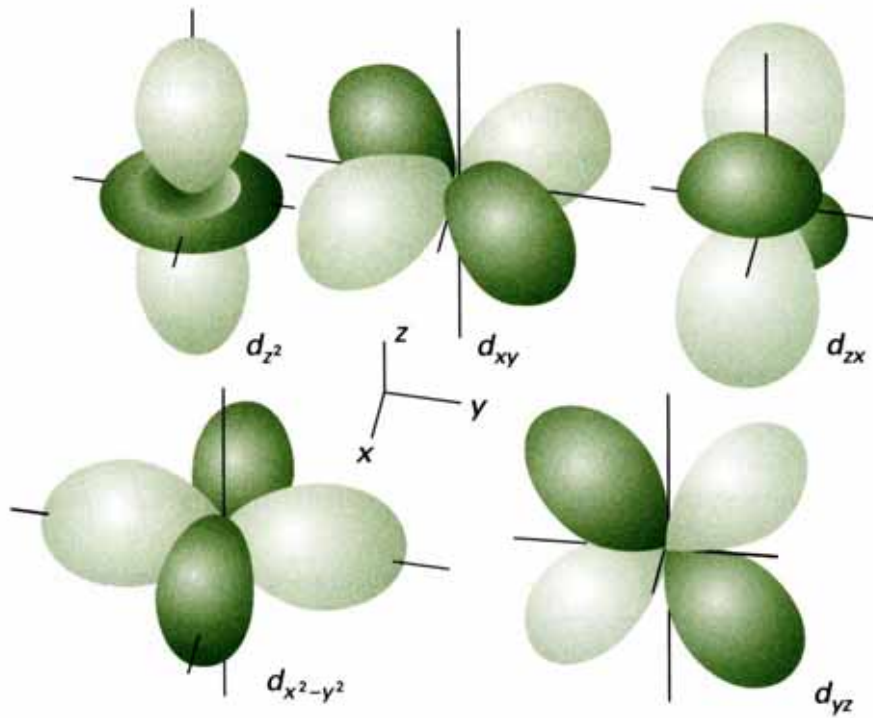


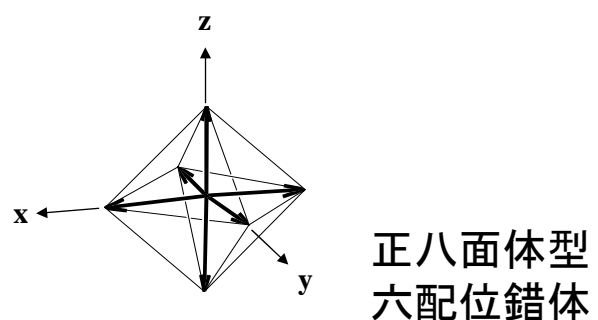
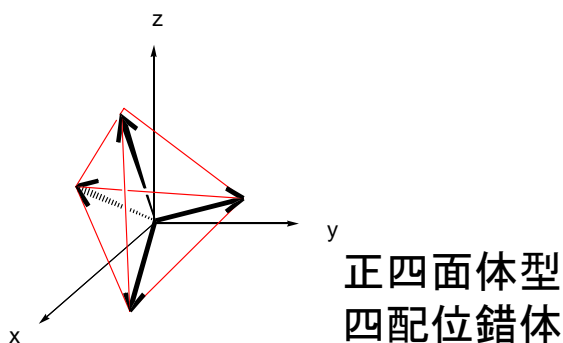
図13・18  $d$ オービタルの境界面. 2つの節面が原子核の位置で交差し, ローブを分断する. 暗い部分と明るい部分は波動関数の符号が互いに反対であることを示している.

43

## 結晶場中の電子エネルギー状態の分裂

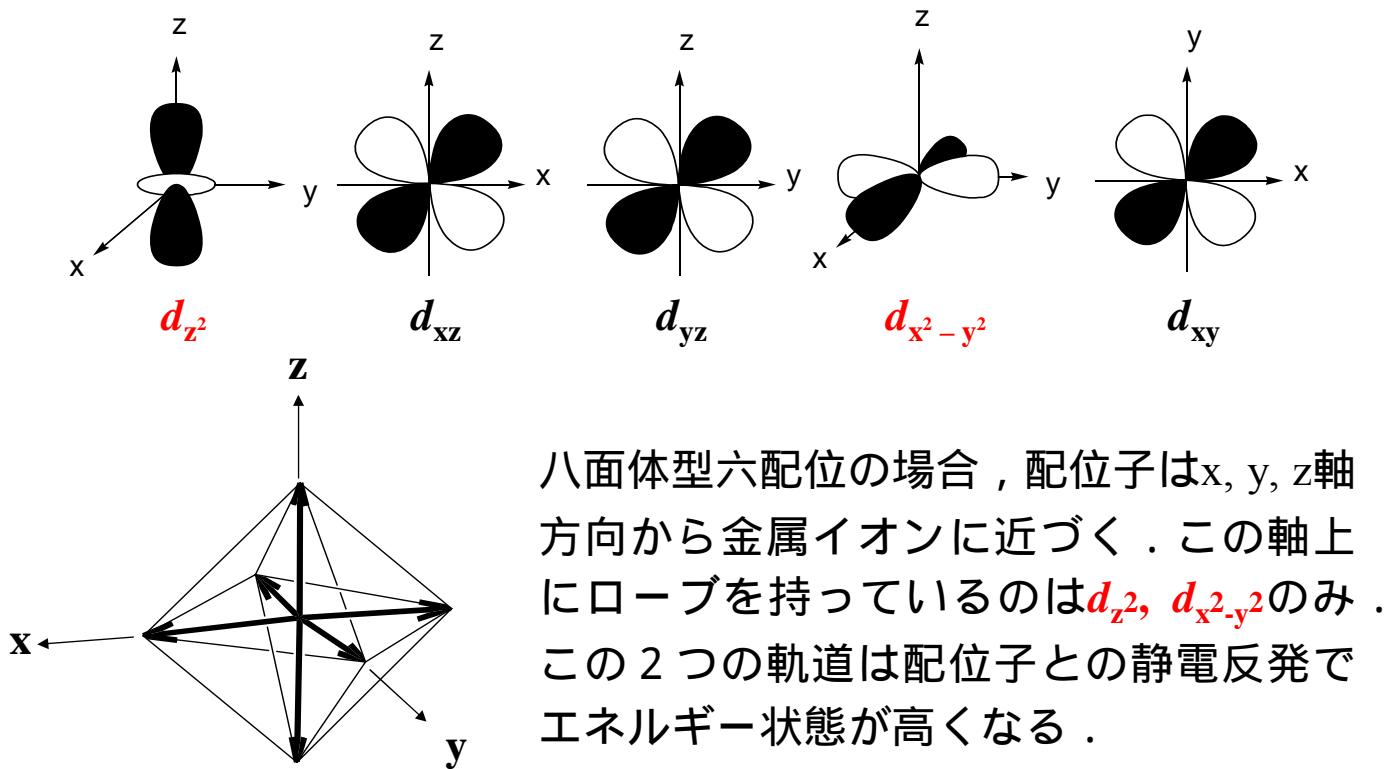
遷移金属原子が配位子によって取り囲まれている状態, すなわち金属錯体を考えよう.

中心原子の電子状態は, 周りの配位子の静電場の影響を受ける. そのために $d$ オービタルのエネルギー状態の縮重が解けて  $E_g$  ( $d_z^2, d_{x^2-y^2}$ ) および  $T_{2g}$  ( $d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}$ ) の2つに分裂する. ここで,  $E_g$  および  $T_{2g}$  はオービタルの対称性を表わす記号である.



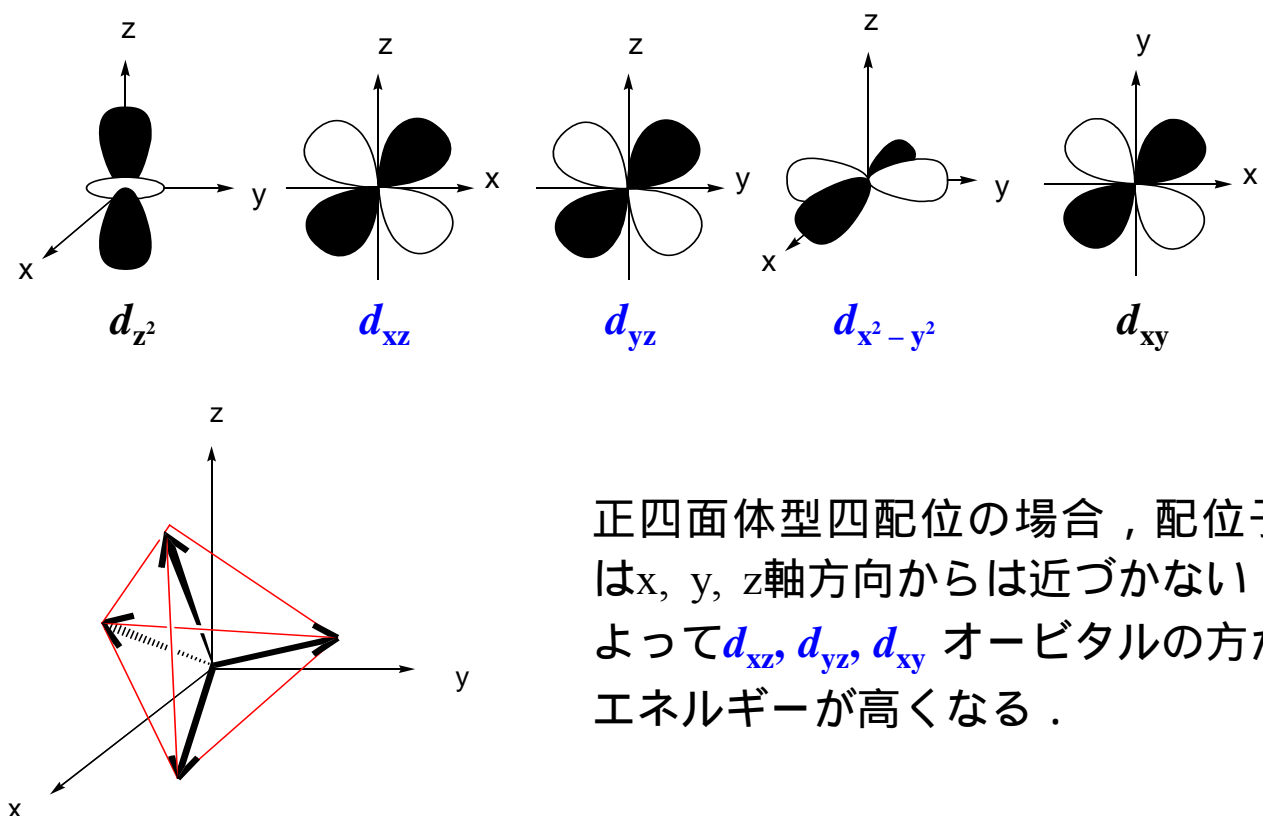
44

## 結晶場におけるエネルギー準位 ( 1 )

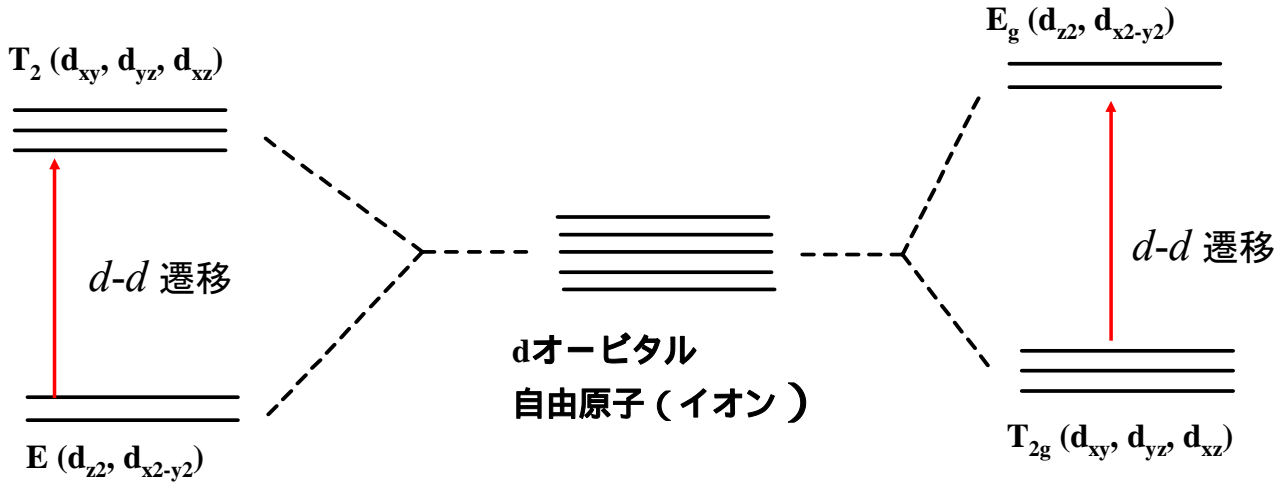


45

## 結晶場におけるエネルギー準位 ( 2 )

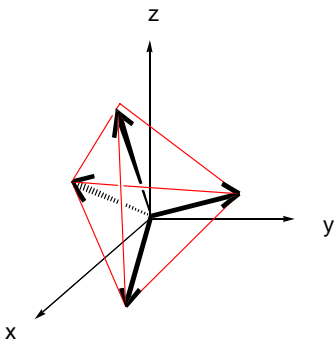


46

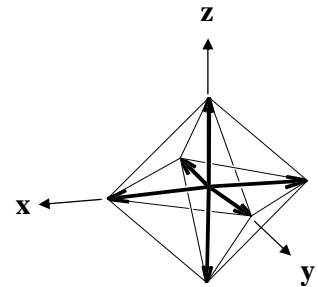


**正四面体型四配位**

**八面体型正六面体**



*d-d* 遷移のエネルギー差は可視光領域にあることが多い。金属イオン自身は無色であっても、遷移金属錯体は色が着いていることが多い。

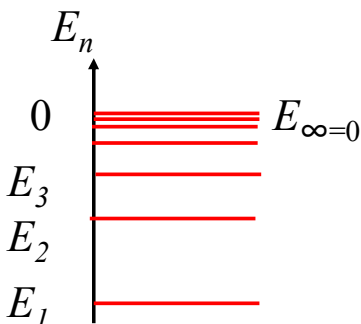


**13.3 スペクトル遷移と選択律**

原子オービタルは原子内の電子に対する1電子波動関数である。水素型原子オービタルは、 $n, l, m_l$ という3つの量子数で定義される。

- 主量子数:  $n = 1, 2, 3, \dots$
- 角運動量子数(方位量子数):  $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$
- 磁気量子数:  $m_l = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$
- エネルギー:

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}$$



エネルギーは主量子数  $n$  だけで決まっている。2sと2pオービタルのエネルギーは同じである。3s, 3p, 3dオービタルでも同様である(多電子原子ではこれらのエネルギーは同じではない)。



水素型原子オービタルの1電子波動関数は、

$$\Psi(r, \theta, \phi) = \underline{R_{n,l}(r)} \underline{Y_{l,m}(\theta, \phi)}$$

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = N e^{\pm i m_l \phi} P_l^{|m_l|}(\cos \theta) \quad : \text{球面調和関数}$$

$$P_l^{|m_l|}(\cos \theta) : \text{ルジャンドル陪多項式}$$

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} \left(\frac{\rho}{n}\right)^l L_{n,l} e^{-\frac{\rho}{2n}} \quad : \text{動径波動関数}$$

$$\rho = \frac{2Zr}{a_0}, \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

$$L_{n,l} : \text{ラゲール陪多項式}$$

第4の量子数であるスピン量子数  $m_s$  は  $\pm \frac{1}{2}$  である。

水素型原子の中の電子の状態を指定するためには、4つの量子数、つまり、 $n$ 、 $l$ 、 $m_l$ 、 $m_s$  の値を与えることが必要である。

また、電子のオービタル角運動量の大きさは  $\sqrt{l(l+1)}\hbar$  であり、その任意の軸上の成分は  $m_l\hbar$  である。すなわち、 $m_l$  は角運動量の  $z$  成分の値を決める量子数である。座標軸は空間に固定されていない。電場や磁場をかけたときに自動的に空間軸が決まり、それを  $z$  軸とすることができる。つまり、 $m_l$  は電場や磁場が原子にかかったときに重要な働きをする量子数である。

高いエネルギー準位  $E_2(n_2, l_2, m_2)$  から低いエネルギー準位  $E_1(n_1, l_1, m_1)$  へ遷移するときには、過剰なエネルギー  $\Delta E = h\nu$  を振動数  $\nu$  の電磁波の光子(光子)として放出する。

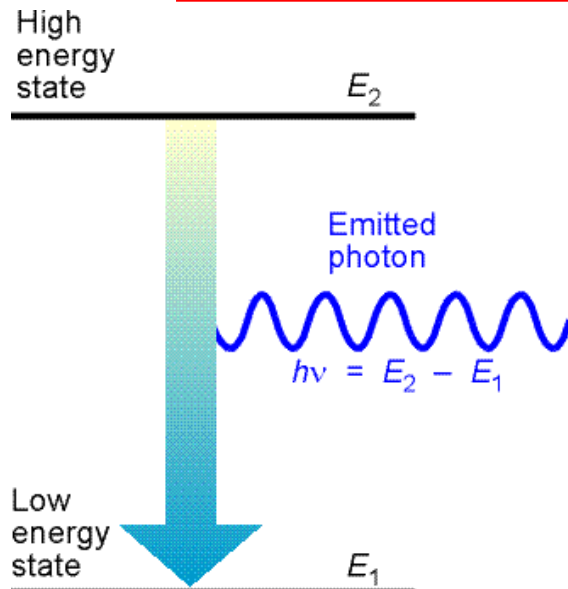


図13・2 フォトンが放出されるときにエネルギーが保存されるので、放出の前後の原子のエネルギーの差は、放出される光子のエネルギーに等しくなければならない。

51

しかし、あらゆる状態間の遷移が許容されるわけではない。  
 遷移によって角運動量が保存されなければならない(角運動量保存則)。  
 2sにいる電子は光を放出して1sに落ちる( $\Delta l = 0$ )ことはできない。  
 同様に、1sにいる電子に光をあてて励起すると2s ( $\Delta l = 0$ )ではなく2p ( $\Delta l = 1$ )へと遷移する。

一般的に水素原子における光学遷移は  $l$  が1だけ変化するオービタルの間で起こる( $m_l$  は、0もしくは $\pm 1$ だけ変化する)。

$n$	$l$	副殻	$m_l$	副殻の中のオービタルの数
1	0	1s	0	1
2	0	2s	0	1
2	1	2p	0, $\pm 1$	3

52

これは、**光がスピン角運動量1を持つ**素粒子であることに起因する。角運動量保存則より、光吸収により電子が励起するときに光が消滅すると同時に軌道角運動量が1だけ変化しなければならないためである。

水素原子に対する選択律

$$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta m_l = 0, \pm 1$$

主量子数  $n$  は角運動量には直接関係していないので、上記の選択律さえ満足していれば、いくらでも変化できる。

数値例 4d電子はどのオービタルに放射遷移を起こすか。

(手順1)最初に  $l$  の値を決める。

(手順2)この量子数に対する選択率を当てはめる。

4d電子は  $l = 2$  である。 $\Delta l = \pm 1$  であるためには、 $l = 3$  (nf)または  $l = 1$  (np)のオービタルにしか遷移することはできない。nsやndのオービタルへの遷移は禁制である。

## 水素型原子における選択律

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m_l = 0, \pm 1$$

素粒子	スピン	例
フェルミ粒子	半整数	電子, 陽子, 中性子
ボース粒子	整数	光子

## 光子(フォトン)

質量は0, スピンは1, 振動数  $\nu$  の光子はエネルギー  $h\nu$  を持つ.

4月24日, 学生番号, 氏名

(1) 自習問題13・2 原子核の位置における2s電子の確率密度を計算せよ.  $[(Z/a_0)^3/8\pi]$

ヒント: 2s電子の量子数は,  $(n, l, m_l) = (2, 0, 0)$ である.

(2) 本日の授業についての質問, 意見, 感想, 苦情, 改善提案など.

4月24日, 学生番号, 氏名

(1) 自習問題13・2 原子核の位置における2s電子の確率密度を計算せよ.  $[(Z/a_0)^3/8\pi]$

ヒント: 2s電子の量子数は,  $(n, l, m_l) = (2, 0, 0)$ である.

表12・3より, 
$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = Y_{0,0}(\theta, \phi) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$$

表13・1より, 
$$R_{n,l}(r) = R_{2,0}(r) = \frac{1}{2(2)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{1}{2}\rho\right) e^{-\rho/4}$$

原子核の位置( $r = 0$ )における波動関数 $\psi$ は,

$$\Psi = Y_{0,0} R_{2,0}(0) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} = \left(\frac{1}{8\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}$$

(2) 本日の授業についての質問, 意見, 感想, 苦情, 改善提案など.

57

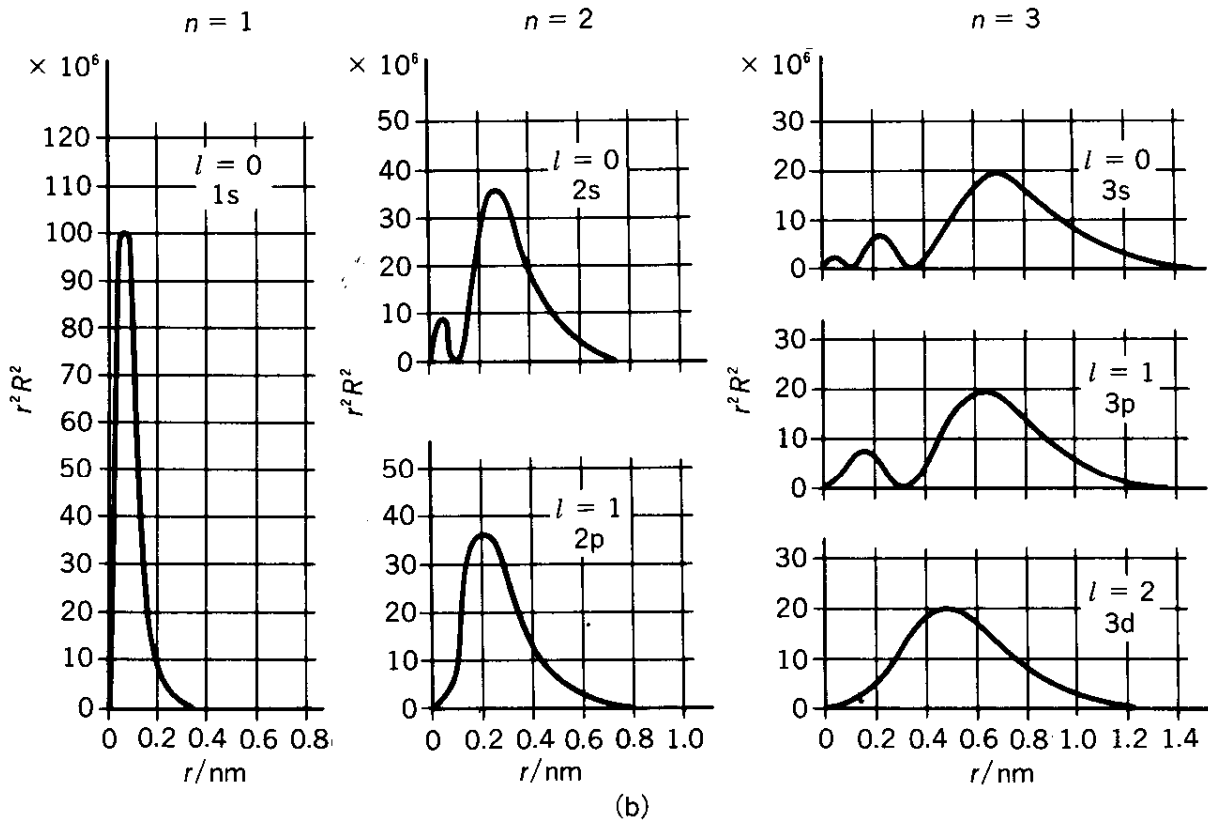


図 21・6 (a) 水素原子の波動関数の動径部分  $R(r)$ . (b) 動径分布関数  $r^2 R^2$ . 電子が核から距離  $r$  と  $r+dr$  の間にある確率 (角度変数について平均化した後の) は  $4\pi r^2 R^2 dr$  である [G. Herzberg, "Atomic Spectra", Dover, New York (1944)]

3sオービタル ( $l=2, m_l=0$ ) の動径分布関数は  $P(r)=r^2 R(r)^2$  である.

$$\begin{aligned}
 Y_{2,0}(\theta, \phi) &= (5/16\pi)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
 P(r)dr &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi R_{2,0}^2(r) |Y_{2,0}(\theta, \phi)|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi \\
 &= R_{2,0}^2(r) \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y_{2,0}(\theta, \phi)|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi \\
 &= R_{2,0}^2(r) r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (5/16\pi) (3 \cos^2 \theta - 1)^2 \sin \theta d\theta d\phi \\
 &= R_{2,0}^2(r) r^2 dr
 \end{aligned}$$

ここで,

$$\begin{aligned}
 \int_0^\pi (3 \cos^2 \theta - 1)^2 \sin \theta d\theta &= 9 \int_0^\pi \cos^4 \theta \sin \theta d\theta - 6 \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta + \int_0^\pi \sin \theta d\theta \\
 \int_0^\pi \cos^4 \theta \sin \theta d\theta &= [\cos^5 \theta]_0^\pi - 4 \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \\
 \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta &= \frac{2}{5} \\
 \therefore \int_0^\pi (3 \cos^2 \theta - 1)^2 \sin \theta d\theta &= \frac{8}{5}
 \end{aligned}$$

## 1sオービタルの動径分布関数

1sオービタルは

$$\psi_{1s} = \frac{4Z^3}{a_0^3} e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \quad (1)$$

である。この関数は指数関数的に単調に減少するのに、動径分布関数は図13・15のように極大値をもつ理由を説明せよ。なお、動径分布関数は(2)式に示したとおりにある、

$$P_{1s}(r) = \frac{4Z^3}{a_0^3} r^2 e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \quad (2)$$

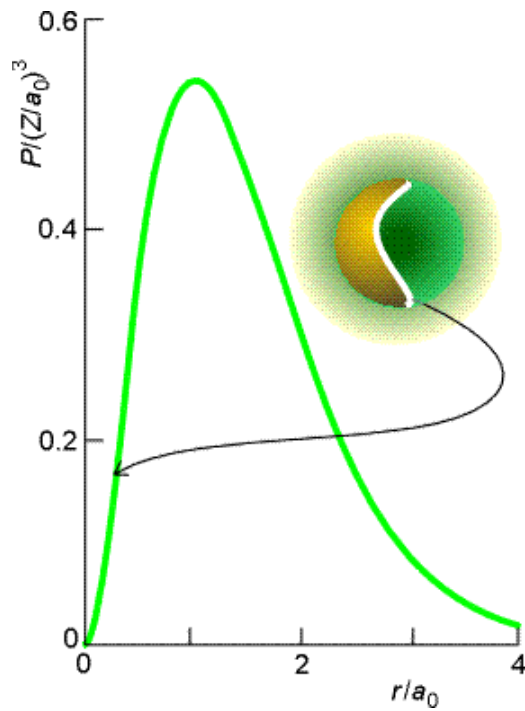


図13・15

### (3) 回転運動

#### 12・6 二次元の回転

$xy$ 面内における半径 $r$ の回転運動を考える。

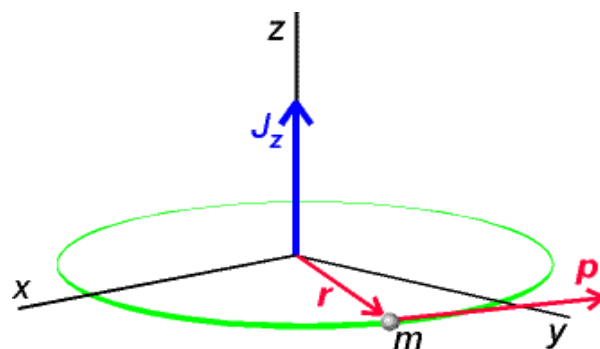
$$\text{角運動量 } J_z = \pm rp$$

$$\text{エネルギー } E = p^2/2m$$

$mr^2$ は慣性モーメント $I$ であるから、

$$E = J_z^2/2mr^2 = J_z^2/2I$$

となる。量子力学では、エネルギーが量子化されるので、角運動量も離散的な値しかとれない。



角運動量

=位置ベクトル×運動量

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{P}$$

63

(a) 量子化された回転の定性的な原因

角運動量の式  $J = \pm rp$  と ド・ブロイの式  $\lambda = h/p$  から、

$$J_z = \pm hr/\lambda$$

波長 $\lambda$ は自由な値を取ることができず、角運動量も離散的な値に制限される。

1周回って出発点に戻ってきたとき、2周目が1周目と位相が合っていれば定常的な回転運動が保持されるが、位相が合っていないければ消滅する。

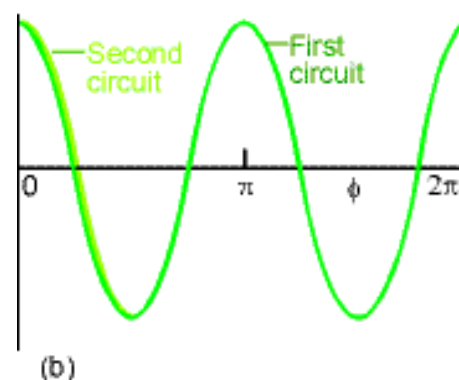
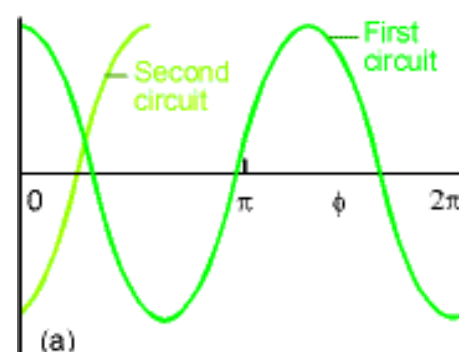
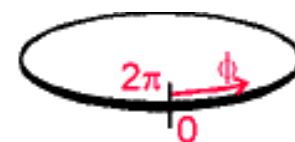


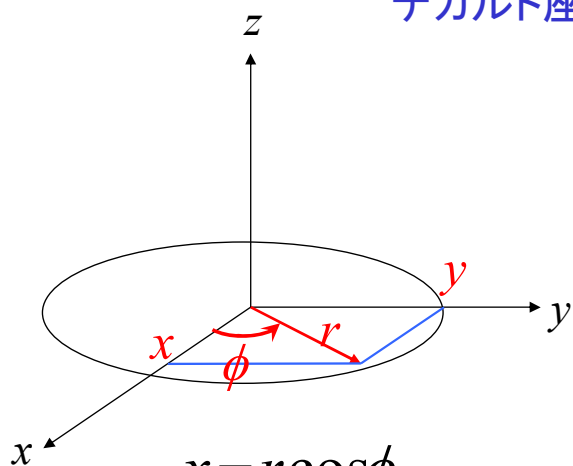
図12・22 環上の粒子に対するシュレディンガー方程式の二つの解。

64



### 根拠12・3 回転運動の量子力学的取り扱い

#### デカルト座標(x,y)と極座標(r,φ)の変換式



$$\left\{ \begin{array}{l} x = r \cos \phi \\ y = r \sin \phi \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} r^2 = x^2 + y^2 \\ \tan \phi = \frac{y}{x} \end{array} \right.$$

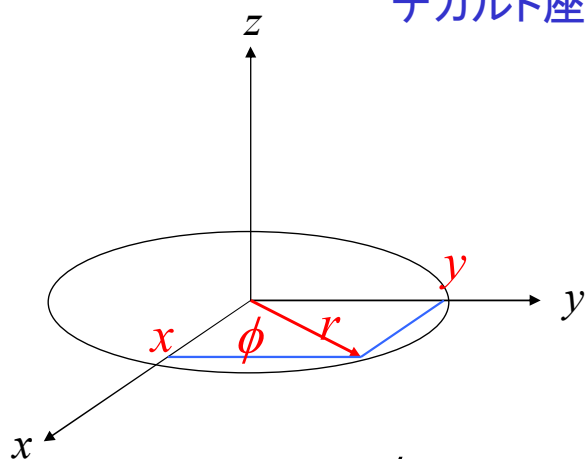
$$\left\{ \begin{array}{l} r = (x^2 + y^2)^{1/2} \\ \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{1}{2} (x^2 + y^2)^{-1/2} \cdot 2x \\ = \frac{x}{(x^2 + y^2)^{1/2}} \\ = \frac{x}{r} = \frac{r \cos \phi}{r} = \cos \phi \end{array} \right.$$

同様に

$$\frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r} = \frac{r \sin \phi}{r} = \sin \phi$$

### 根拠12・3 回転運動の量子力学的取り扱い

#### デカルト座標(x,y)と極座標(r,φ)の変換式



$$\left\{ \begin{array}{l} x = r \cos \phi \\ y = r \sin \phi \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} r^2 = x^2 + y^2 \\ \tan \phi = \frac{y}{x} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \tan \phi = \frac{y}{x} \\ \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi} (\tan \phi) = -\frac{y}{x^2} \\ \frac{1}{\cos^2 \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{y}{x^2} \\ \frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{r \sin \phi \cos^2 \phi}{r^2 \cos^2 \phi} = -\frac{\sin \phi}{r} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \tan \phi = \frac{y}{x} \\ \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi} (\tan \phi) = -\frac{1}{x} \\ \frac{1}{\cos^2 \phi} \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{1}{x} \\ \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{\cos^2 \phi}{r \cos \phi} = \frac{\cos \phi}{r} \end{array} \right.$$

## 根拠12・3 回転運動の量子力学的取り扱い

デカルト座標 $(x,y)$ と極座標 $(r,\phi)$ の変換式のまとめ

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi} = -\frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi} = \frac{\cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \end{array} \right.$$

$$\therefore \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{\sin^2 \phi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\cos^2 \phi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

デカルト座標(直交座標)におけるハミルトニアンを極座標に変換する準備が整った。

67

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

シュレディンガー方程式

(慣性モーメント  $I = mr^2$ )

$$H\Psi = E\Psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\phi^2} \Psi = E\Psi$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{d\phi^2} \Psi &= -\frac{2IE}{\hbar^2} \Psi \\ &= -m_l^2 \Psi \end{aligned}$$

ここで、

$$m_l^2 = \frac{2IE}{\hbar^2}$$

極座標を用いることによって、シュレディンガー方程式を1つの変数 $\phi$ しか含まない簡単な形に書き直すことができた。

68

シュレディンガー方程式  $\frac{d^2\Psi}{d\phi^2} = -m_l^2\Psi$

一般解は  $\Psi(\phi) = Ne^{\pm im_l\phi}$

ここで、 $N$ は規格化定数である。

$$\int \Psi_m^* \Psi_n d\tau = 1$$

$$N^* N \int_0^{2\pi} e^{im\phi} e^{-im\phi} d\phi = N^* N \int_0^{2\pi} d\phi = N^* N [\phi]_0^{2\pi} = 2\pi N^* N = 1$$

$$\therefore |N| = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$$

したがって、

$$\Psi_{m_l}(\phi) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\pm im_l\phi}$$

69

波動関数は1価でなければならないので、

$$\Psi(0) = \Psi(2\pi)$$

したがって、

$$m_l \lambda = 2\pi r$$

(波長の $m_l$ 倍) = (円周)

1周回って出発点に戻ってきたとき、  
2周目が1周目と位相が合うための  
条件。

このとき角運動量  $J$  は量子化されている。

$$J = \frac{hr}{\lambda} = h \cdot \frac{r}{\lambda} = h \cdot \frac{m_l}{2\pi} = m_l \hbar, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$$

したがって、エネルギー  $E$  も量子化されている。

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{J_z^2}{2mr_2} = \frac{J_z^2}{2I} = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I} \left( \begin{array}{l} +、-は右回りと \\ 左回りに対応している \end{array} \right)$$

70

(b)回転の量子化

回転のエネルギー $E$ は量子化されている

また、角運動量 $J$ も量子化されている

$$E = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I}, m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$J_z = m_l \hbar$$

古典力学と量子力学の対応

量子力学的角運動量演算子

変数	演算子
$\mathbf{x}$	$\hat{\mathbf{x}}$
$\mathbf{p}_x$	$\hat{\mathbf{p}}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}$

$$\begin{cases} \hat{J}_x = -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{J}_y = -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{J}_z = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{cases}$$

角運動量  $J=r \times p$

$$J = r \times p = \begin{bmatrix} i & j & k \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{bmatrix} = (yp_z - zp_y)i + (zp_x - xp_z)j + (xp_y - yp_x)k$$

古典力学的  
角運動量

古典力学と量子力学の対応

量子力学的  
角運動量演算子

$$\begin{cases} J_x = (yp_z - zp_y) \\ J_y = (zp_x - xp_z) \\ J_z = (xp_y - yp_x) \end{cases}$$

変数	演算子
$\mathbf{x}$	$\hat{\mathbf{x}}$
$\mathbf{p}_x$	$\hat{\mathbf{p}}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}$

$$\begin{cases} \hat{J}_x = -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{J}_y = -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{J}_z = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{cases}$$

極座標表示にすると

$$\hat{J}_z = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} = -\frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\begin{aligned} \therefore x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} &= \frac{r \cos \phi \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} - \frac{-r \sin \phi \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ &= (\cos^2 \phi + \sin^2 \phi) \frac{\partial}{\partial \phi} = \frac{\partial}{\partial \phi} \end{aligned}$$

73

極座標表示にすると

$$\hat{J}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$J_z$ を  $\Psi_{m_l}(\phi)$ に作用させる

$$\begin{aligned} \hat{J}_z \Psi &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} N e^{\pm i m_l \phi} = -i\hbar N (\pm i m_l) e^{\pm i m_l \phi} \\ &= -i^2 (\pm m_l \hbar N) e^{\pm i m_l \phi} \\ &= (\pm m_l \hbar) N e^{\pm i m_l \phi} \\ &= (\pm m_l \hbar) \Psi \end{aligned}$$

$$\therefore \hat{J}_z \Psi_{m_l}(\pm \phi) = (\pm m_l \hbar) \Psi_{m_l}(\pm \phi)$$

$\Psi_{m_l}(\phi)$ は $J_z$ の固有関数であり、固有値は $m_l \hbar$ である。

74

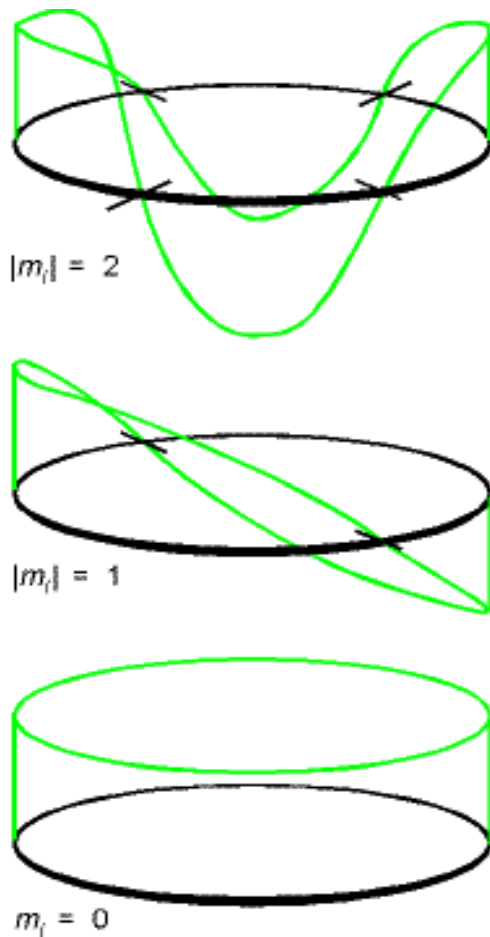


図12・25 環上の粒子の波動関数の実部。波長が短くなるにつれて、 $z$ 軸のまわりの角運動量の大きさは $\hbar$ 単位で大きくなる。

波動関数の境界条件

$$\Psi_{m_l}(0) = \Psi_{m_l}(2\pi)$$

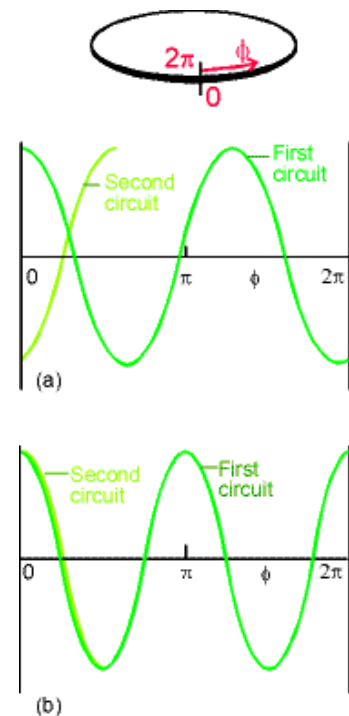
$$\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\pm i 2\pi m_l}$$

$$1 = e^{\pm i 2\pi m_l}$$

$$= \cos(2\pi m_l) \pm \sin(2\pi m_l)$$

$$= \cos(2\pi m_l)$$

$$\therefore m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$



$$\Psi_{m_l}(\phi) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\pm i m_l \phi}, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$