

無機化学

2010年4月～2010年8月

第7回 5月26日

振動運動, 回転運動

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.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi

教科書: アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

主に8・9章を解説するとともに10章・11章・12章を概要する

1

5月19日 振動運動および(二次元は説明してませんでした)三次元の回転運動における, エネルギー準位間隔, 吸収線の間隔, 最低エネルギー等について, それぞれの特徴をまとめよ.

振動運動 許されるエネルギー準位は

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega, \quad \omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots$$

- ① 振動エネルギー準位間隔は $\hbar\omega$ であり, 一定である。
- ② 最低エネルギーは $(1/2)\hbar\omega$ であり, ゼロ点エネルギーがある。

三次元の回転運動 エネルギー準位と多重度

$$E = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I}, \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad \text{多重度 } g_l = 2l + 1$$

- ① 回転エネルギー準位間隔は, $2B(J+1)$ であり, 一定ではない。
- ② 吸収線の間隔は $2B$ であり, 一定間隔である。
- ③ 最低エネルギーはゼロであり, ゼロ点エネルギーはない。

[1] 振動運動 許されるエネルギー準位は

300

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega, \quad \omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots$$

である。隣り合う準位の間隔は

$$E_{v+1} - E_v = \hbar \omega$$

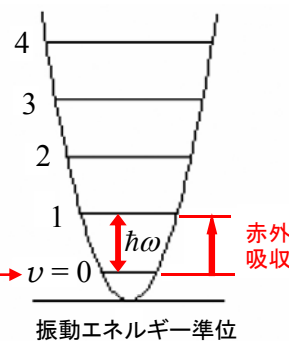
となり, すべての v に対して同じである。

v の許される最小値は0であるから,

調和振動子は **零点エネルギー**

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$$

を持つ。



- ① 振動エネルギー準位間隔は $\hbar\omega$ であり, 一定である。
- ② 最低エネルギーは $(1/2)\hbar\omega$ であり, ゼロ点エネルギーがある。

3

[2] 回転運動

468

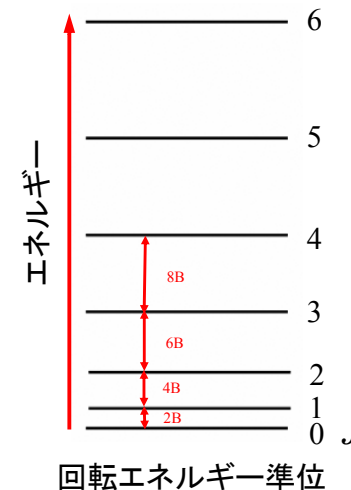
エネルギー準位と多重度

$$E = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I}, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

多重度 $g_l = 2l + 1$

l の与えられた値に対して, m_l の許される値が $2l + 1$ 個ある。すなわち, 各エネルギー準位の多重度は $2l + 1$ である。

回転エネルギー準位間隔は, $2B(J+1)$ であり, $J \rightarrow J+1$ の遷移で $J=0$ のとき $2B$, $J=1$ のとき $4B$, $J=2$ のとき $6B$ である。



- ① 回転エネルギー準位間隔は, $2B(J+1)$ であり, 一定ではない。
- ② 吸収線の間隔は $2B$ であり, 一定間隔である。
- ③ 最低エネルギーはゼロであり, ゼロ点エネルギーはない。

4

回転運動と水素原子の電子の運動

	半径 r	ポテンシャル エネルギー	波動関数 $\psi(r, \theta, \phi)$		
			動径部分 $R_{n,l}(r)$	角度部分 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$	
				$\Theta(\theta)$	$\Phi(\phi)$
平面(円)上の 2次元回転運動	一定	ゼロ			
球面上の 3次元回転運動	一定	ゼロ			
水素原子の 電子の運動	変数	クーロン引力 $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$	$(\frac{\rho}{n})^l L_{n,l} e^{-\frac{\rho}{2n}}$	$P_l^{ m_l }(\cos\theta)$	$e^{\pm im_l \phi}$

$L_{n,l}$: ラゲール多項式 $n = 1, 2, 3, \dots$
 $P_l^{|m_l|}(\cos\theta)$: ルジャンドル多項式 $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$
 $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$

授業内容

- 1回 元素と周期表・量子力学の起源
- 2回 古典力学の破綻・波と粒子の二重性
- 3回 シュレディンガー方程式・波動関数のボルンの解釈
- 4回 並進運動: 箱の中の粒子・トンネル現象
- 5回 振動運動: 調和振動子・回転運動: 球面調和関数
- 6回 角運動量とスピン・水素原子の構造と原子スペクトル
- 7回 多電子原子の構造・典型元素と遷移元素
- 8回 原子価結合法と分子軌道法
- 9回 種々の化学結合: イオン結合・共有結合・水素結合など
- 10回 分子の対称性と結晶構造
- 11回 非金属元素の化学
- 12回 典型元素の化学
- 13回 遷移元素の化学
- 14回 遷移金属錯体の構造・電子構造・分光特性

10・1 水素型原子の構造

原子番号がZ, すなわち核電荷が Ze^+ の水素型原子の中の電子のクーロンポテンシャルは,

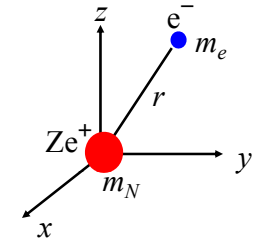
$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = E_{k核} + E_{k電子} + V$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$



○回転運動

9・6 二次元の回転: 環上の粒子
 xy 面内における半径 r の回転運動を考える。

角運動量 $J = \pm rp$

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、

$$E = J_z^2/2I \quad (J_z \text{ は } z \text{ 成分})$$

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。

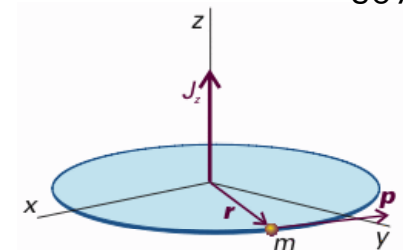
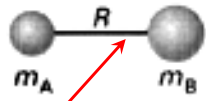


図9・27 xy 面内にある半径 r の円形通路の質点 m の粒子

角運動量
 = 位置ベクトル \times 運動量

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

1. Diatomics



$$I = \frac{m_A m_B}{m} R^2 = \mu R^2$$

重心から質量 m_A の粒子Aまでの距離は $R \cdot m_B / (m_A + m_B)$ 。
 重心から質量 m_B の粒子Bまでの距離は $R \cdot m_A / (m_A + m_B)$ 。

慣性モーメント $I = mr^2$ は、

$$\begin{aligned} I &= m_A \{R \cdot m_B / (m_A + m_B)\}^2 + m_B \{R \cdot m_A / (m_A + m_B)\}^2 \\ &= R^2 \cdot m_A m_B / (m_A + m_B) \\ &= R^2 \cdot m_A m_B / m \\ &= \mu R^2 \end{aligned}$$

実効質量(換算質量)を用いると

AとBの2粒子問題→質量 μ の1粒子問題

(a)回転の量子化の定性的な起源
 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 λ 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
 が合っていなければ消滅する。

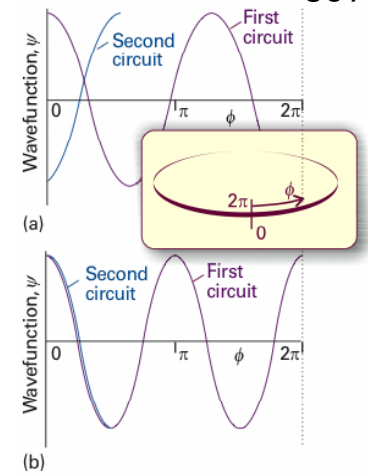
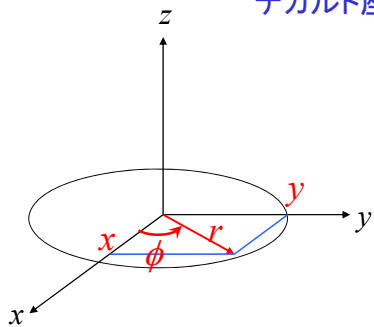


図9・28 環上の粒子のシュレディンガー方程式の二つの解

根拠9・5 環上の粒子のエネルギーと波動関数

デカルト座標(x,y)と極座標(r,φ)の変換式



$$\begin{cases} x = r \cos \phi \\ y = r \sin \phi \\ r^2 = x^2 + y^2 \\ \tan \phi = \frac{y}{x} \end{cases}$$

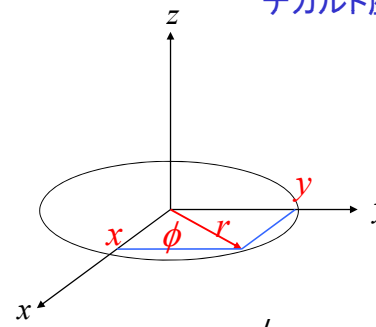
$$\begin{cases} r = (x^2 + y^2)^{1/2} \\ \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{1}{2}(x^2 + y^2)^{-1/2} \cdot 2x \\ = \frac{x}{(x^2 + y^2)^{1/2}} \\ = \frac{x}{r} = \frac{r \cos \phi}{r} = \cos \phi \end{cases}$$

同様に

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

根拠9・5 環上の粒子のエネルギーと波動関数

デカルト座標(x,y)と極座標(r,φ)の変換式



$$\begin{cases} x = r \cos \phi \\ y = r \sin \phi \\ r^2 = x^2 + y^2 \\ \tan \phi = \frac{y}{x} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \tan \phi = \frac{y}{x} \\ \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi} (\tan \phi) = -\frac{y}{x^2} \\ \frac{1}{\cos^2 \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{y}{x^2} \\ \frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{r \sin \phi \cos^2 \phi}{r^2 \cos^2 \phi} = -\frac{\sin \phi}{r} \\ \tan \phi = \frac{y}{x} \\ \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi} (\tan \phi) = \frac{1}{x} \\ \frac{1}{\cos^2 \phi} \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{1}{x} \\ \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{\cos^2 \phi}{r \cos \phi} = \frac{\cos \phi}{r} \end{cases}$$

デカルト座標(x,y)と極座標(r,φ)の変換式のまとめ

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

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

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

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。

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

シュレディンガー方程式

(慣性モーメント $I = mr^2$)

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi$$

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

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

$$= -m_l^2 \Psi$$

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φしか含まない簡単な形に書き直すことができた。

(直角座標)変数x, y...2個

(極座標)変数φ...1個

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、

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

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。

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

したがって、エネルギーEも量子化されている。

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

(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

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

また、角運動量 J も量子化されている

$$J_z = m_l \hbar$$

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

$$x \rightarrow \hat{x}$$

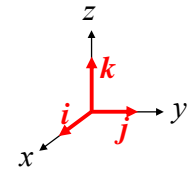
$$p_x \rightarrow \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

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

17

根拠9・6 角運動量の量子化

$$\text{角運動量 } J = r \times p$$



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

古典力学的
角運動量

古典力学と量子力学の対応
変数 演算子

量子力学的
角運動量演算子

$$\begin{cases} J_x = (yp_z - zp_y) \\ J_y = (zp_x - xp_z) \\ J_z = (xp_y - yp_x) \end{cases} \begin{cases} x \rightarrow \hat{x} \\ p_x \rightarrow \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \end{cases} \begin{cases} \hat{J}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{J}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{J}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{cases}$$

18

極座標表示にすると

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

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

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

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

19

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。

20

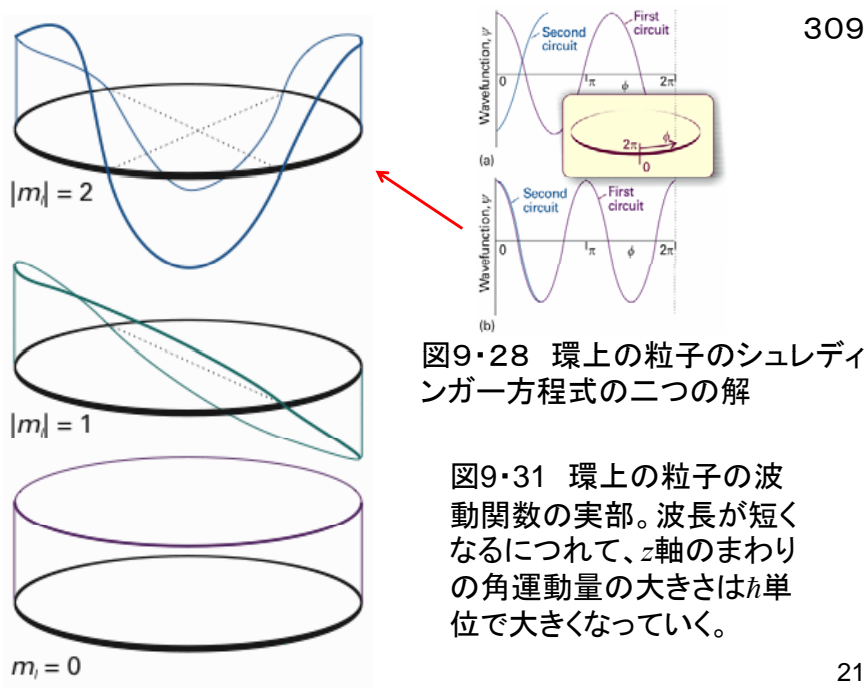


図9・28 環上の粒子のシュレディンガー方程式の二つの解

図9・31 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 単位で大きくなっていく。

波動関数の境界条件

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

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

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

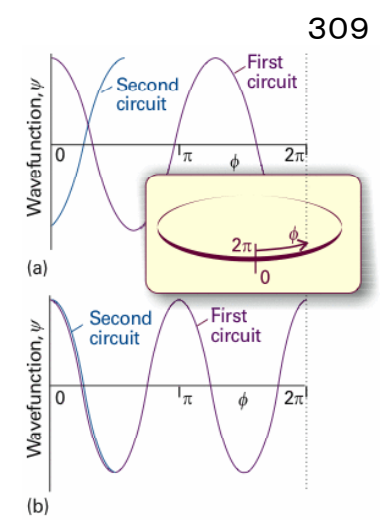
$$= \cos(2\pi m_l) \pm \sin(2\pi m_l)$$

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

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

m は整数でなければならない。

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



回転運動と水素原子の電子の運動

EX

	半径 r	ポテンシャルエネルギー	波動関数 $\psi(r, \theta, \phi)$		
			動径部分 $R_{n,l}(r)$	角度部分 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$	
				$\Theta(\theta)$	$\Phi(\phi)$
平面(円)上の2次元回転運動	一定	ゼロ			
球面上の3次元回転運動	一定	ゼロ			$e^{\pm i m_l \phi}$
水素原子の電子の運動	変数	クーロン引力 $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$	$\left(\frac{\rho}{n}\right)^l L_{n,l} e^{-\frac{\rho}{2n}}$	$P_l^{ m_l }(\cos\theta)$	

$L_{n,l}$: ラゲール多項式
 $P_l^{|m_l|}(\cos\theta)$: ルジャンドル多項式

$n = 1, 2, 3, \dots$
 $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$
 $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$

9・7 三次元の回転: 球面上の粒子

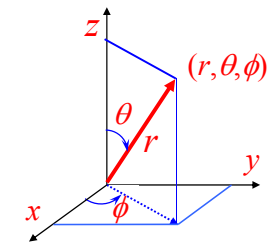
311

(a) シュレディンガー方程式

ハミルトニアン

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V$$

半径 r の球面を自由に運動する粒子の場合、ポテンシャルエネルギー $V=0$ であり、半径 r は定数であるから、波動関数は θ と ϕ の関数 $\Psi(\theta, \phi)$ である。



$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

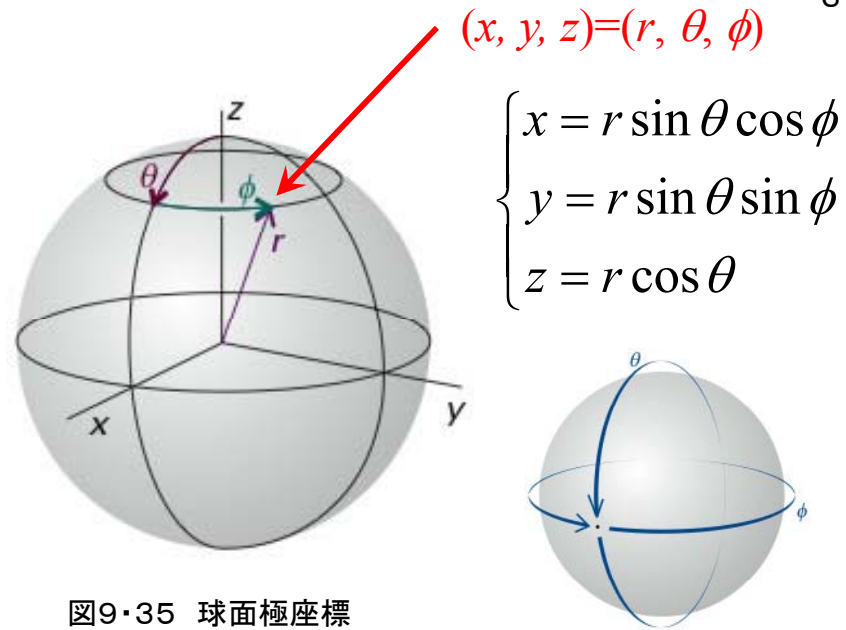
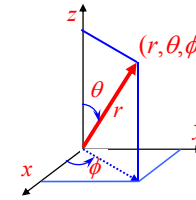


図9・35 球面極座標

$$\begin{cases} \frac{\partial r}{\partial z} = \cos \theta \\ \frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{\sin \theta}{r} \\ \frac{\partial \phi}{\partial z} = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} \frac{\partial r}{\partial y} = \sin \theta \sin \phi \\ \frac{\partial \theta}{\partial y} = -\frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \\ \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \end{cases} \quad \begin{cases} \frac{\partial r}{\partial x} = \sin \theta \cos \phi \\ \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \\ \frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \phi} \end{cases}$$



$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

根拠9・7 変数分離法の球面上の粒子への応用

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} A^2 \end{aligned}$$

三次元デカルト座標→三次元極座標

ここで、ルジャンドル演算子 A^2 は

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

球面上を運動する粒子の場合は、 r = 定数であるから r に関する微分の項はゼロになるので、ルジャンドル演算子の部分だけを考えれば良い。

シュレディンガー方程式はポテンシャルエネルギー $V=0$ として

$$-\frac{\hbar^2}{2m r^2} A^2 \Psi = E \Psi$$

$$A^2 \Psi = -\frac{2E}{\hbar^2} m r^2 \Psi$$

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

$$= -\varepsilon \Psi$$

$$\text{ここで、} I = m r^2, \quad \varepsilon = \frac{2EI}{\hbar^2}$$

$\Psi(\theta, \phi)$ は変数分離することができる

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

$\Psi(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ をシュレディンガー方程式に代入する, 311

$$\left\{ \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right\} \Theta \Phi = -\varepsilon \Theta \Phi$$

$$\frac{\Theta}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} + \frac{\Phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) = -\varepsilon \Theta \Phi$$

両辺を $\Theta\Phi$ で割り, $\sin^2 \theta$ をかけると,

$$\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = -\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) - \varepsilon \sin^2 \theta$$

左辺は ϕ だけ, 右辺は θ だけの関数であり, この等式がなりたつためには, 両辺が定数でなければならない. 定数を $-m_l^2$ とすると,

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} &= -m_l^2 & (A) \\ \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \varepsilon \sin^2 \theta &= m_l^2 & (B) \end{aligned} \right.$$

29

(A)は, 二次元の回転運動で既に解いたものと同じである 312

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

(B)は物理学でよく知られた方程式であり, ルジャンドル方程式とよばれる. 解はルジャンドル陪多項式で表される.

$$\Theta(\theta) = P_J^{|m_l|}(\cos \theta)$$

ルジャンドル陪多項式

ここで,

$$\varepsilon = \frac{2IE}{\hbar^2} = J(J+1)$$

でなければならない.

$J = 0, 1, 2, \dots, J \geq |m_l|$ である.

J	m	$P_J^{ m }(\cos \theta)$
0	0	1
1	0	$\cos \theta$
1	± 1	$\sin \theta$
2	0	$\frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)$
2	± 1	$3 \sin \theta \cos \theta$
2	± 2	$3 \sin^2 \theta$

30

波動関数 $\Psi(\theta, \phi) = N e^{\pm i m_l \phi} P_l^{|m_l|}(\cos \theta)$ (Nは規格化定数) 312

は 球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ とよばれる.

ここで量子数 m_l と l が現れる.

$$l = 0, 1, 2, \dots, \quad m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

これらは, 水素原子の波動関数にも現れ, l は方位量子数, m_l は磁気量子数とよばれる.

エネルギー E は,

$$E = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I}, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

であり, 量子化されている.

31

球面調和関数 $Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = N e^{\pm i m_l \phi} P_l^{|m_l|}(\cos \theta)$ 312

球面調和関数には, 2つの量子数 m_l, l が現れる.

$$l = 0, 1, 2, \dots, \quad m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

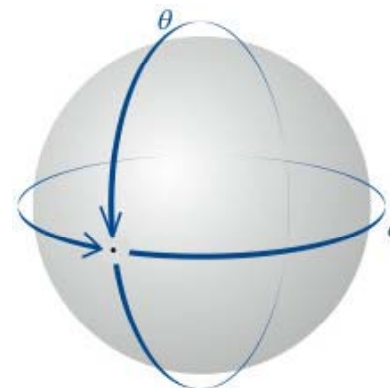


図9・34 球面上の粒子の波動関数は2つの境界条件を満たさなければならない。この要請から、粒子の回転状態を表す角運動量状態に対して2つの量子数が生じる。

32

三次元の回転のまとめ

EX

(1)シュレディンガー方程式の解(つまり波動関数)

球面調和関数

$$Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = N e^{\pm i m_l \phi} P_l^{|m_l|}(\cos \theta)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, \quad m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

(2)エネルギー準位と多重度

$$E = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I}, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

多重度 $g_l = 2l + 1$

l の与えられた値に対して、 m_l の許される値が $2l + 1$ 個ある。すなわち、各エネルギー準位の多重度は $2l + 1$ である。

33

表9・3 球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$

EX

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

34

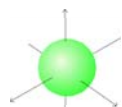
量子数 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$

概形

EX

l, m

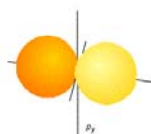
0 0 定数



1 0 $\cos \theta$



1 ± 1 $\sin \theta \sin \phi$



1 ± 1 $\sin \theta \cos \phi$



1, ± 1 は有理化して,

$$\frac{1}{2}(Y_{1,1} + Y_{1,-1}) \quad \text{と}$$

$$\frac{i}{2}(Y_{1,1} - Y_{1,-1})$$

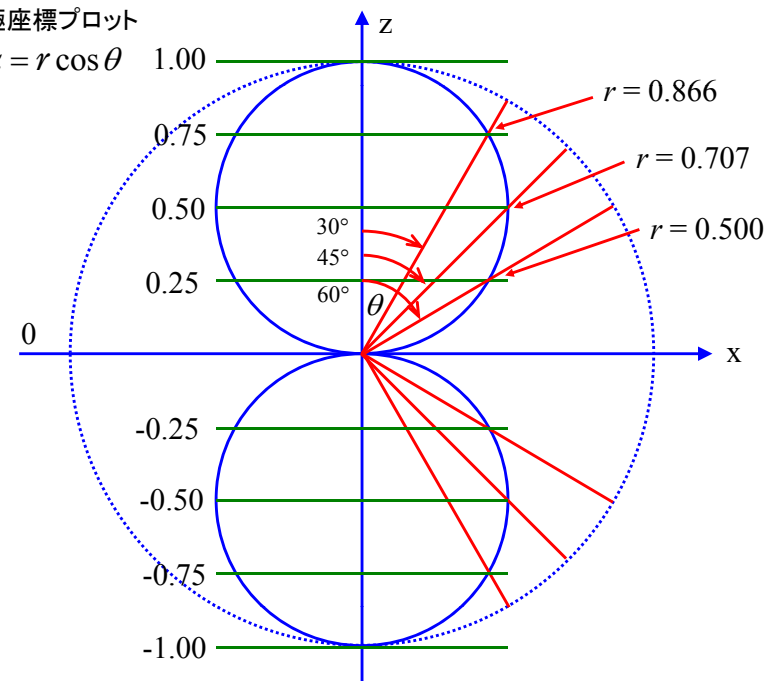
を示してある。

35

極座標プロット

$$z = r \cos \theta$$

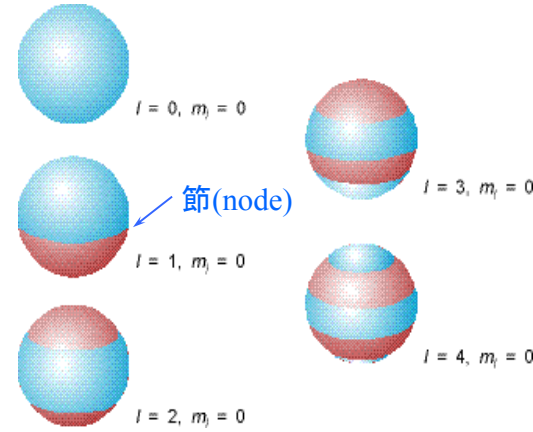
EX



36

図9・36 球面上の粒子の波動関数を表す図

図の色が違っている境界線は節(node), すなわち関数の符号がマイナスからプラスへ変わる点を示す. $l=0$ から3までの関数は表9・3に与えられている.



角運動量のz成分の大きさを表す m_l は全てゼロ.

波動関数は

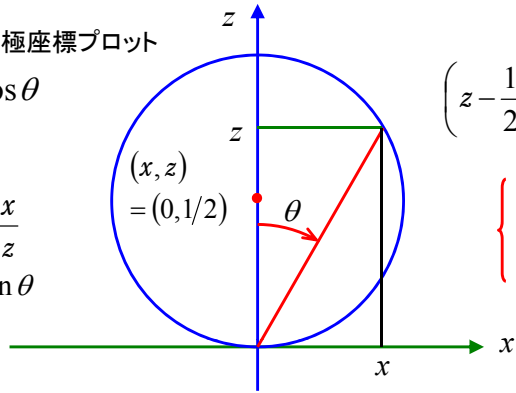
$$\left\{ \begin{array}{l} \ell = 0 \text{ は定数,} \\ \ell = 1 \text{ は } \cos\theta, \\ \ell = 2 \text{ は } 3\cos^2\theta - 1, \\ \ell = 3 \text{ は } (5\cos^3\theta - 3\cos\theta) \end{array} \right.$$

x-z面での極座標プロット

$$z = r \cos \theta$$

$$\tan \theta = \frac{x}{z}$$

$$x = z \tan \theta$$



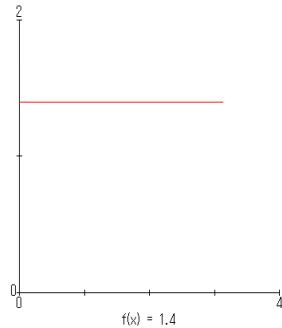
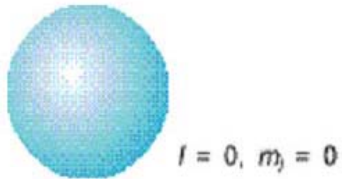
$$\left(z - \frac{1}{2}\right)^2 + x^2 = \left(\frac{1}{2}\right)^2$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{中心 } (x, z) = \left(0, \frac{1}{2}\right) \\ \text{半径 } \frac{1}{2} \end{array} \right.$$

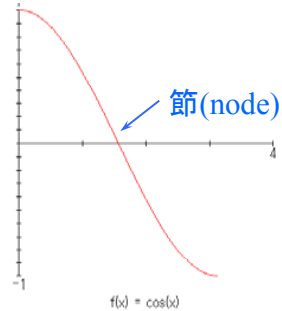
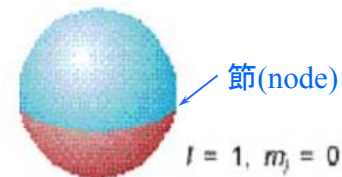
z	θ	$\tan \theta$	$x = z \tan \theta$	$(z - 1/2)^2 + x^2 = (1/2)^2$	$r = z / \cos \theta$
3/4	30°	1/√3	$\frac{3}{4} \times \frac{1}{\sqrt{3}} = \frac{\sqrt{3}}{4}$	$\left(\frac{3}{4} - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right)^2 = \frac{1}{16} + \frac{3}{16} = \frac{1}{4}$	$\sqrt{3}/2 = 0.866$
1/2	45°	1	$\frac{1}{2} \times 1 = \frac{1}{2}$	$\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{4}$	$1/\sqrt{2} = 0.707$
1/4	60°	√3	$\frac{1}{4} \times \sqrt{3} = \frac{\sqrt{3}}{4}$	$\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right)^2 = \frac{1}{16} + \frac{3}{16} = \frac{1}{4}$	1/2 = 0.5

角運動量のz成分の大きさを表す m_l は全てゼロである.

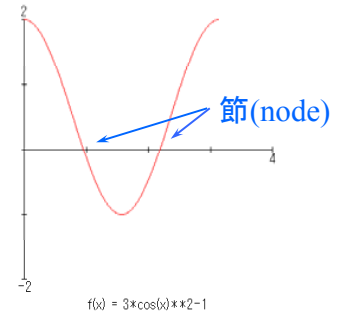
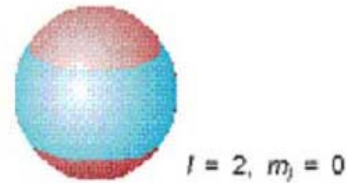
$\ell = 0$ は θ によらず定数, nodeはない.



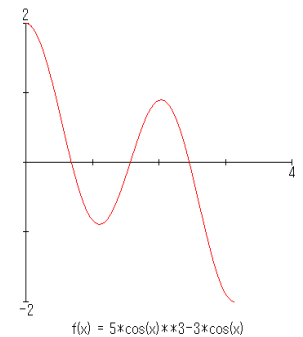
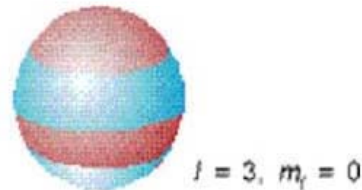
$\ell = 1$ は $\cos \theta$, nodeは1つ, 赤道にある.



$\ell = 2$ は $3\cos^2\theta - 1$, nodeは2つ.



$\ell = 3$ は $(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$, nodeは3つ.



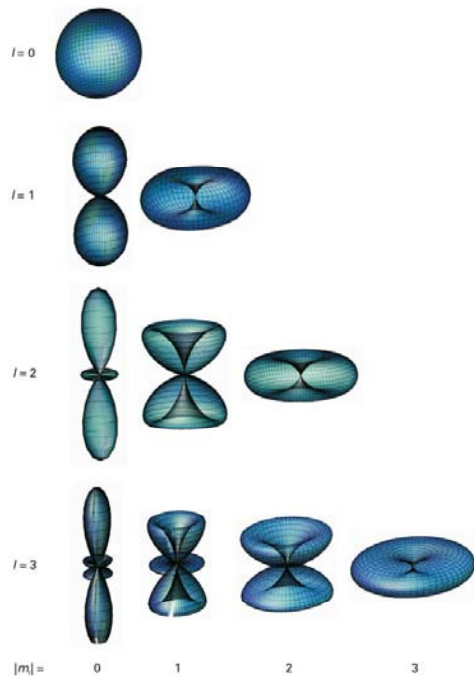


図9・37 $l=0, 1, 2, 3$ に対する波動関数のもっと完全な表現

(c)空間量子化

ここまで、単に角運動量と言ってきたが、正確には**軌道(オービタル)角運動量[†]**という。角運動量の大きさは $\{l(l+1)\}^{1/2}\hbar$ と一定であり、かつz成分(z軸方向への射影)が $m_l=l, l-1, \dots, -l+1, -l$ ということは、角運動量ベクトルの向きが自由な方向をとれず、離散的な限られた向きしか取れないことを意味する。 $l=2$ のときに許される配向は図のようになる。このことを**空間量子化**という。

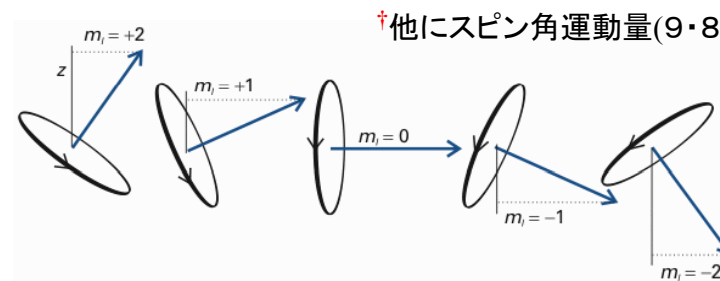


図9・38 $l=2$ のときの角運動量の許される値

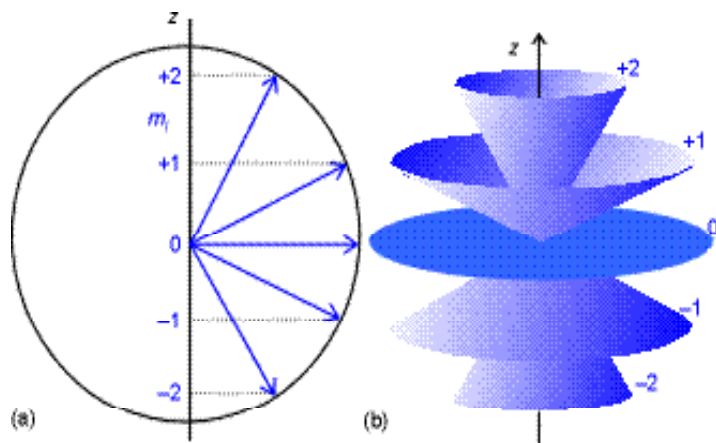
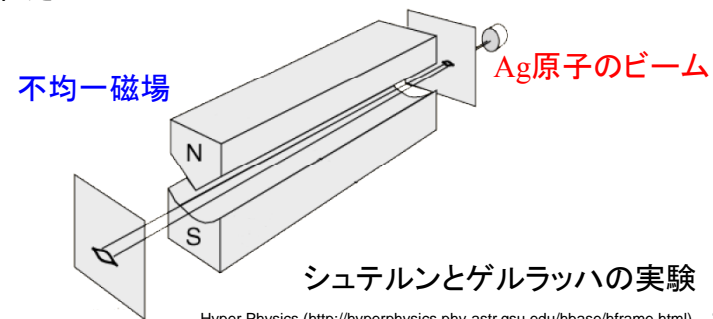


図9. 40 角運動量のベクトルモデル (a)は図9. 38をまとめたものであるが、z軸の回りの方位角は確定できないので、(b)のように円錐上のどこかにあって方位は特定できないモデルの方が良い。

9・8 スピン

1922年に、シュテルンとゲルラツハは**角運動量の空間量子化**を確かめる実験を行なった。彼らは、銀の原子線を不均一な磁場の中へ入射させた。原子核のまわりを、負の電荷を帯びた電子が回転するならば、小さな磁石として振る舞い、磁場と相互作用するであろう。そして、古典力学と量子力学では、異なる実験結果が得られると予想された。



シュテルンとゲルラツハの実験
Hyper Physics (<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html>)

古典力学と量子力学で予想される結果は次のようになる。

古典力学・・・角運動量の配向はどんな値でも取れるので、幅広い帯状になるであろう。

量子力学・・・角運動量は空間量子化されているので、離散的な配向しか取ることができないので、数本の鋭い原子の帯が観測されるであろう。

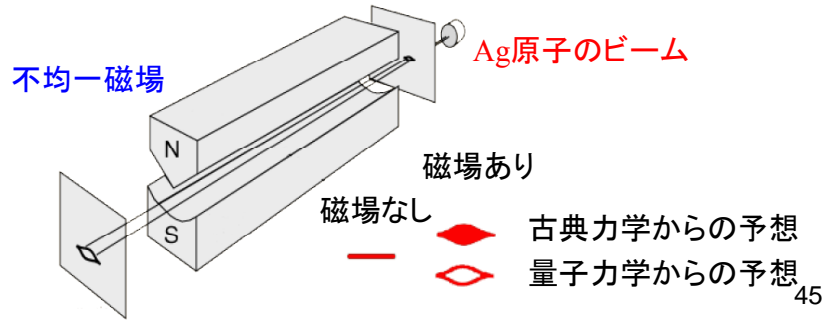
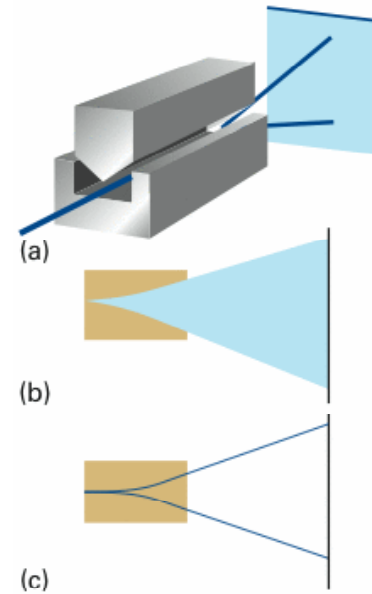


図9・39 シュテルン-ゲルラッハの実験



(a) 銀の原子線を不均一な磁場の中へ入射させた。古典力学からは(b)、量子力学からは(c)の結果が予想された。

(b)古典力学から予想される結果

角運動量の配向はどんな値でもとれるから、幅広い帯状になる。

(c)量子力学から予想される結果

角運動量は量子化されているので数種類の鋭い帯になる。銀原子を使った実験で観測された。

シュテルンとゲルラッハの実験から、

Ag原子ビームの2本の帯

が観測された。古典力学から予想される結果とは明らかに違った。しかし、量子力学から予想された結果とも少し食い違っていた。軌道(オービタル)角運動量の大きさとz成分は、次のように量子化されている。

$$\text{角運動量の大きさ} = \{l(l+1)\}^{1/2} \hbar, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

$$\text{角運動量の } z \text{ 成分} = m_l \hbar, \quad m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

すなわち、角運動量は空間量子化されており、 $2l+1$ 個の配向を生じる。Ag原子ビームが2本に分裂するのなら、 $l=1/2$ になるが、 l は0を含む正の整数でなければならないことと矛盾する。

スピン角運動量の発見

シュテルンとゲルラッハの実験結果は、彼らが観測していたのは軌道(オービタル)角運動量ではなく、電子の自分自身の軸の周りの回転運動から生じるものであるという提案によって解決された。新しい物理量であるスピン角運動量の発見である。

軌道(オービタル)角運動量と区別するために、次のような記号が用いられる。

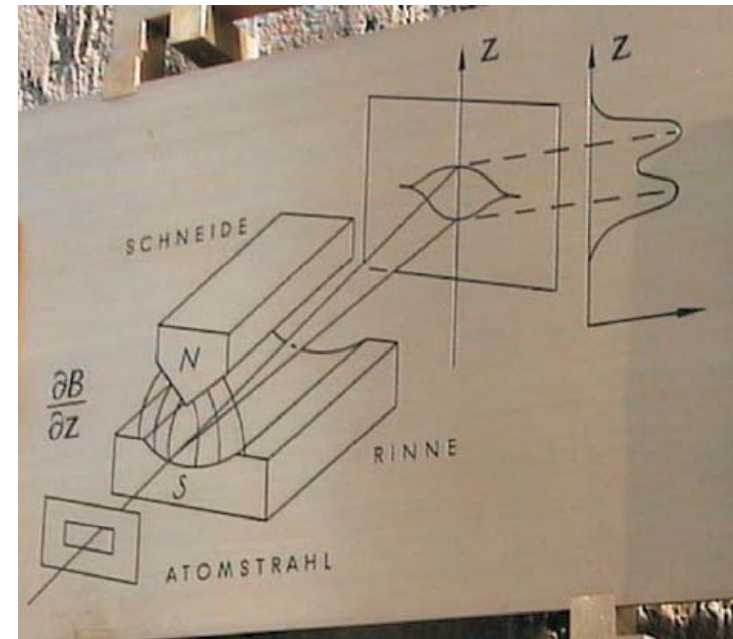
	量子数	z軸成分
軌道(オービタル)角運動量	l	m_l
スピン角運動量	s	m_s



EX

ドイツのフランクフルトでシュテルンとゲルラッハが実験をした建物の入り口に2002年2月、彼らを業績を記念して掲げられた記念プレート。中央の実験装置の拡大図を次のページに示す。

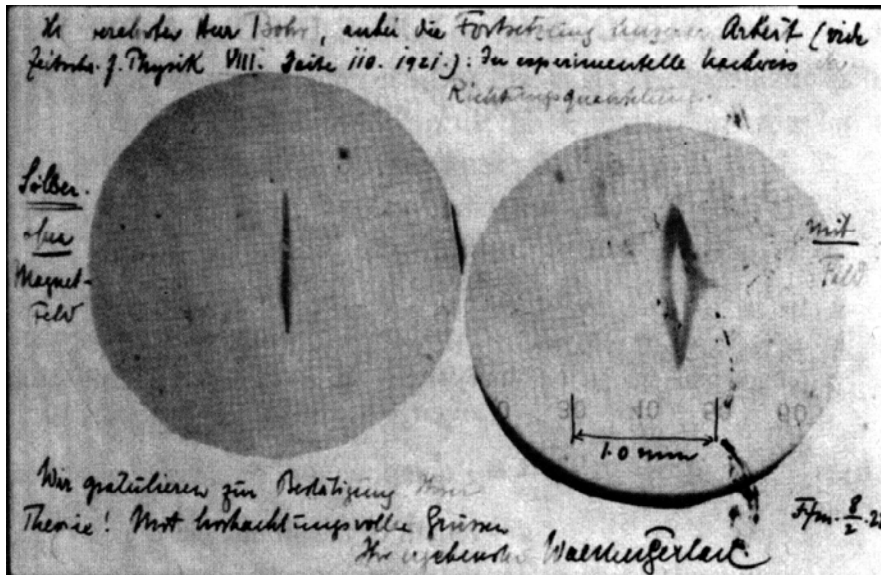
53



EX

シュテルンとゲルラッハの実験装置模式図

54



1922年2月8日付、ボーアに宛てたゲルラッハの葉書

55

318

スピン角運動量のまとめ

スピン角運動量は、スピン量子数 s と、 z 軸上への射影をあらわす m_s を使って表す。

大きさ $\{s(s+1)\}^{1/2}\hbar$

z 成分 $m_s = s, s-1, \dots, -s+1, -s$ $2s+1$ 個の値をとりうる

シュテルン-ゲルラッハの実験によると、Ag原子ビームが2本に分裂したということは、電子スピン量子数は整数ではなく、半整数の1/2であることを意味する。

56

5月26日, 学生番号, 氏名

(1)シュテルンとゲルラッハの実験によって, 電子スピンは整数値ではなく, 半整数の $1/2$ であることが明らかとなった. シュテルンとゲルラッハの実験を図示して簡単に説明し, 電子スピンの $1/2$ であることを説明せよ.

(2)本日の授業についての意見, 感想, 苦情, 改善提案などを書いてください.