

無機化学

2011年4月～2010年8月

第7回 6月1日

回転運動: 球面調和関数・角運動量とスピン

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25日 振動運動および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

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

である。隣り合う準位の間隔は

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

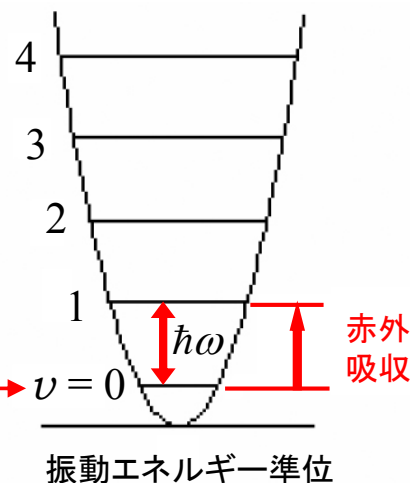
となり、すべての v に対して同じである。

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

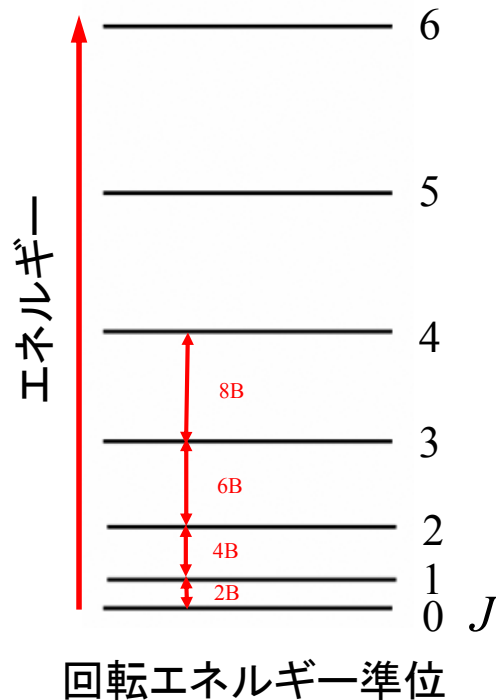
エネルギー準位と多重度

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

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			$e^{\pm im_l \phi}$
水素原子の 電子の運動	変数	クーロン引力 $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$	$(\frac{\rho}{n})^l L_{n,l} e^{-\frac{\rho}{2n}}$	$P_l^{ m_l }(\cos\theta)$	

$L_{n,l}$: 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 $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$
 $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$

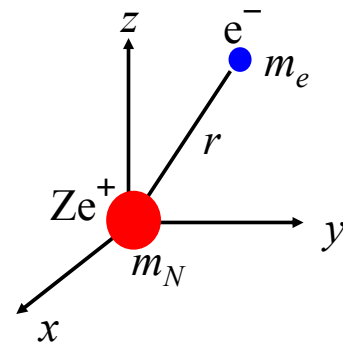
10・1 水素型原子の構造

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

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} &= E_{k核} + E_{k電子} + V \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \\
 \nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}
 \end{aligned}$$



授業内容

- 1回 元素と周期表・量子力学の起源
- 2回 波と粒子の二重性・シュレディンガー方程式
- 3回 波動関数のボルンの解釈・不確定性原理
- 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
- 11回 結晶構造
- 12回 非金属元素の化学
- 13回 典型元素の化学
- 14回 遷移元素の化学
- 15回 遷移金属錯体の構造・電子構造・分光特性

7

○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。

$$\text{角運動量 } J = \pm rp$$

$$\text{エネルギー } E = p^2/2m$$

mr^2 は慣性モーメント I であるから、

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

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。

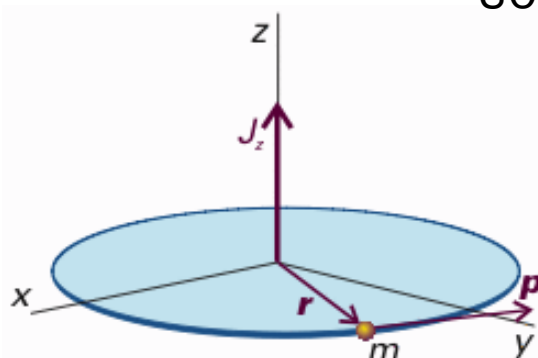


図9・27 xy 面内にある半径 r の円形通路の質点 m の粒子

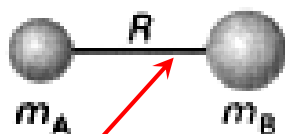
角運動量

=位置ベクトル×運動量

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

8

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

9

(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。

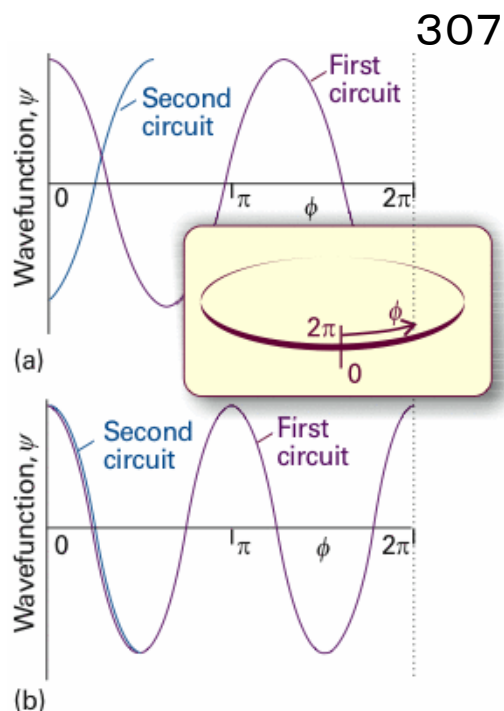
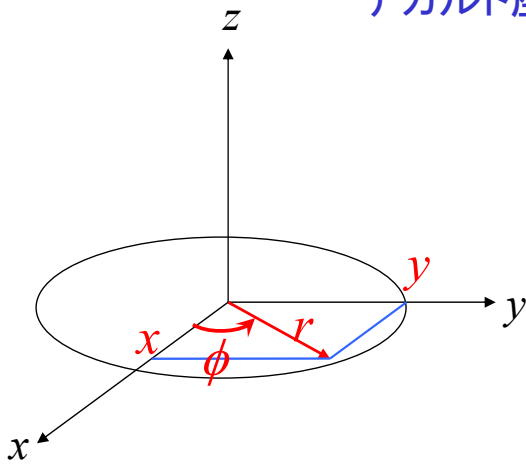


図9・28 環上の粒子のシュレディンガー方程式の二つの解

デカルト座標(x,y)と極座標(r,φ)の変換式



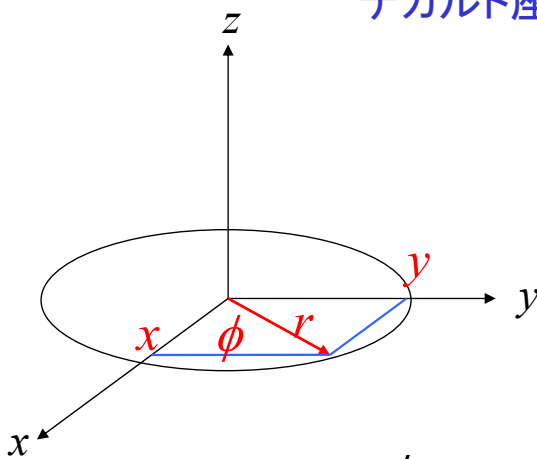
$$\begin{cases} x = r \cos \phi \\ y = r \sin \phi \\ r^2 = x^2 + y^2 \\ \tan \phi = \frac{y}{x} \end{cases}$$

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

同様に

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

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 $I = mr^2$)

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

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

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

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 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 $x, y \cdots 2$ 個

(極座標)変数 $\phi \cdots 1$ 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。

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

したがって、エネルギー E も量子化されている。

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

(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

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

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

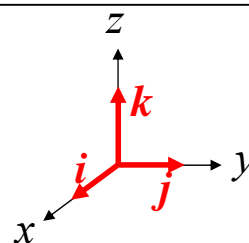
$$\begin{cases} \hat{J}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{J}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{J}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}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

17

根拠9・6 角運動量の量子化

角運動量 $J = r \times p$

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



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

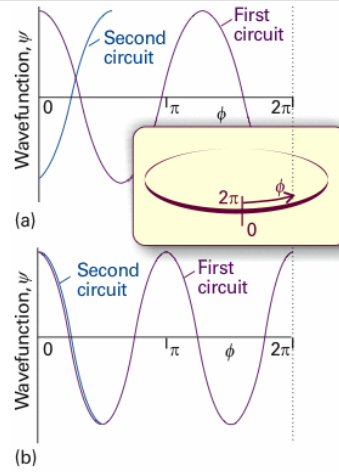
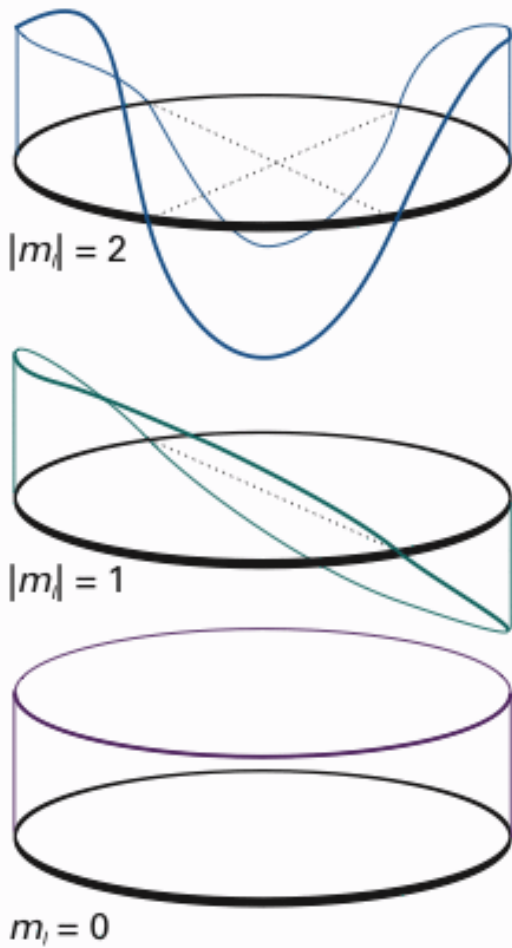


図9・28 環上の粒子のシュレディンガー方程式の二つの解

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

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

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

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

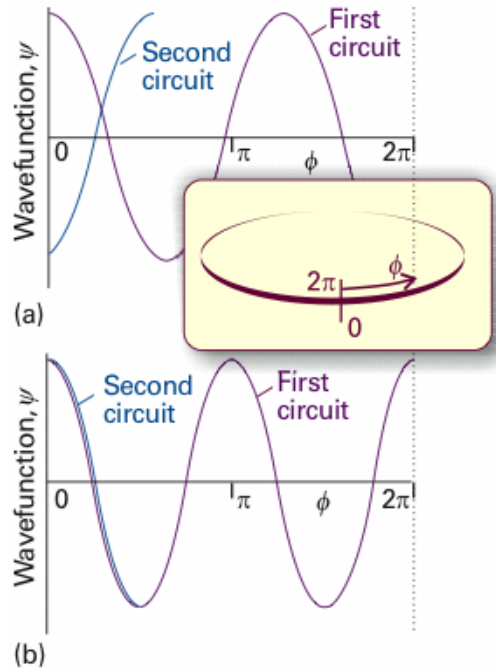
$$= \cos(2\pi m_l) \pm \sin(2\pi m_l)$$

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

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

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

	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			$e^{\pm im_l \phi}$
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

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

$P_l^{|m_l|}(\cos \theta)$: ルジャンドル多項式

$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

$m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$

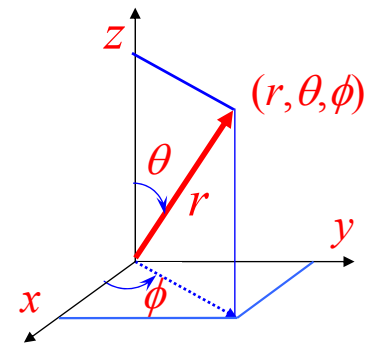
9・7 三次元回転: 球面上の粒子

(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。



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

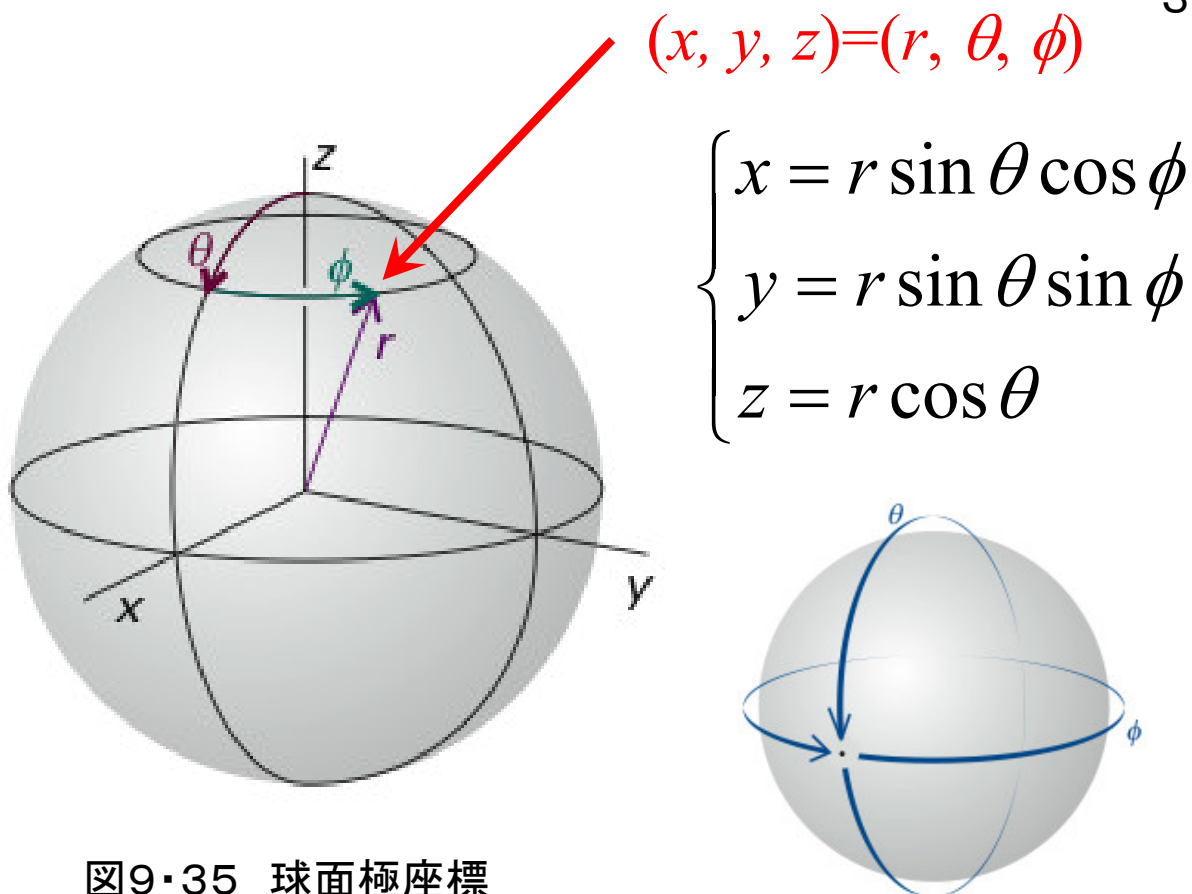
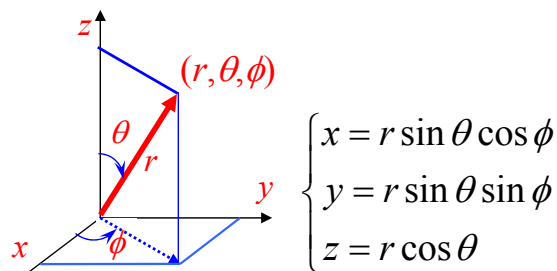


図9・35 球面極座標

三次元デカルト座標→三次元極座標

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

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



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

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 Λ^2 は

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

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

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \Lambda^2 \Psi &= E \Psi \\ \Lambda^2 \Psi &= -\frac{2E}{\hbar^2} m r^2 \Psi \\ &= -\frac{2E}{\hbar^2} I \Psi \\ &= -\varepsilon \Psi \end{aligned}$$

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

$\Psi(\theta, \phi)$ 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,

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

(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.

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

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.

$J = 0, 1, 2, \dots, J \geq |m|$ 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	$3 \sin^2 \theta$

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

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。

球面調和関数 $Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = Ne^{\pm im_l \phi} P_l^{|m_l|}(\cos \theta)$

球面調和関数には、2つの量子数 m_l , l が現れる。

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

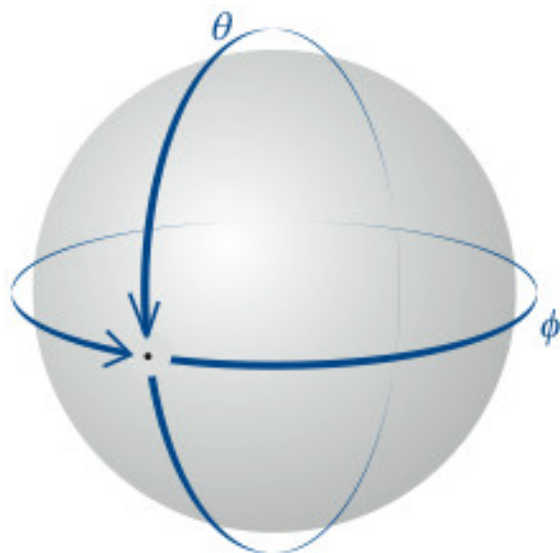


図9・34 球面上の粒子の波動関数は2つの境界条件を満たさなければならない。この要請から、粒子の回転状態を表す角運動量状態に対して2つの量子数が生じる。

三次元の回転のまとめ

(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

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

$$\text{多重度 } g_l = 2l + 1$$

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。

表9・3 球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$

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

量子数

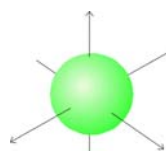
 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$

概形

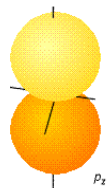
 l, m

0 0

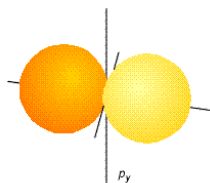
定数



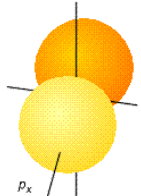
1 0

 $\cos\theta$ 

1 ±1

 $\sin\theta \sin\phi$ 

1 ±1

 $\sin\theta \cos\phi$ 

1, ±1は有理化して,

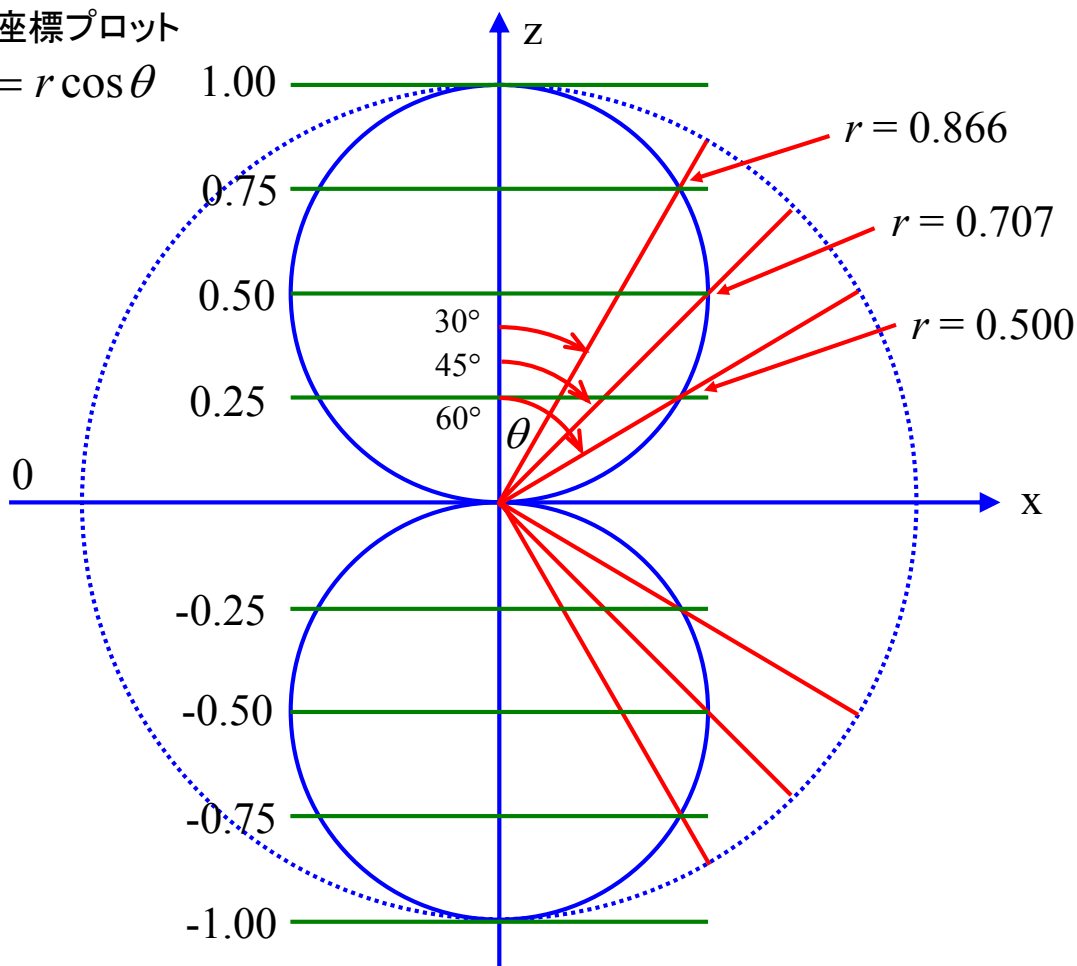
$$\frac{1}{2}(Y_{1,1} + Y_{1,-1})$$

と

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

を示してある。

極座標プロット

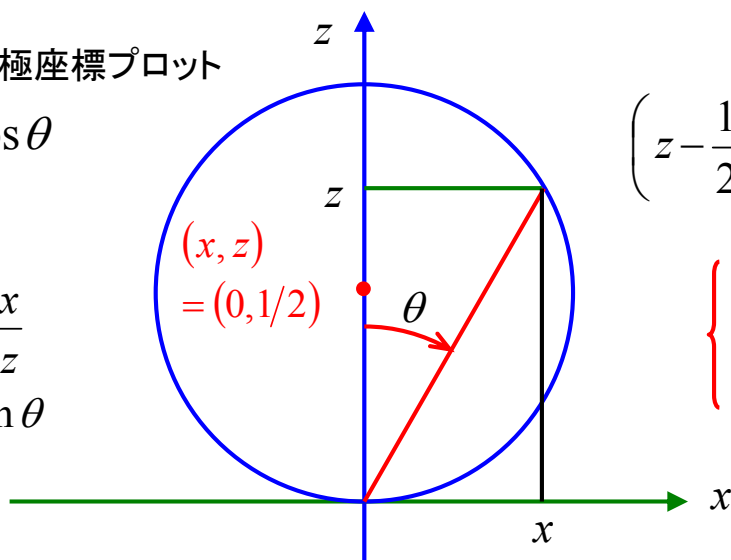
 $z = r \cos\theta$ 

x - z 面での極座標プロット

$$z = r \cos \theta$$

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

$$x = z \tan \theta$$



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

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

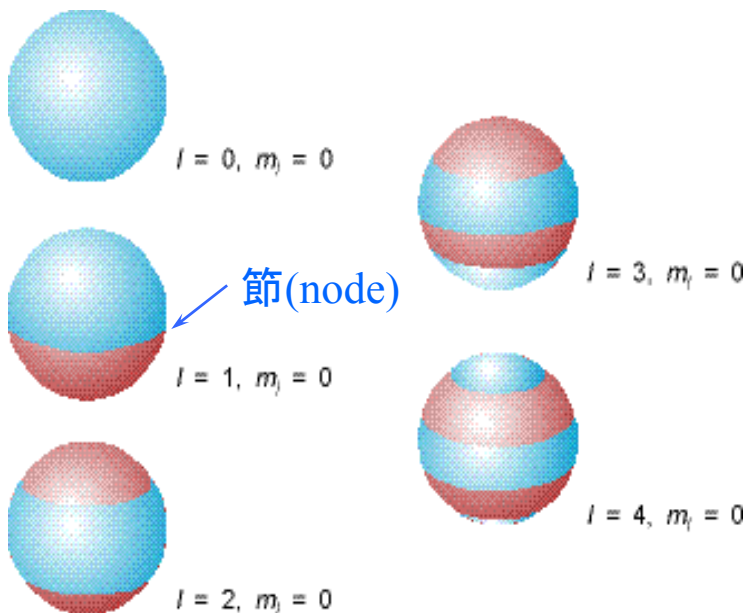
z	θ	$\tan \theta$	$x = z \tan \theta$	$(z - 1/2)^2 + x^2 = (1/2)^2$	$r = z / \cos \theta$
3/4	30°	1/√3	$\frac{3}{4} \times \frac{1}{\sqrt{3}} = \frac{\sqrt{3}}{4}$	$\left(\frac{3}{4} - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right)^2 = \frac{1}{16} + \frac{3}{16} = \frac{1}{4}$	$\sqrt{3}/2 =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

37

313

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

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

38

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。

$l=0$ は θ によらず定数, nodeはない。



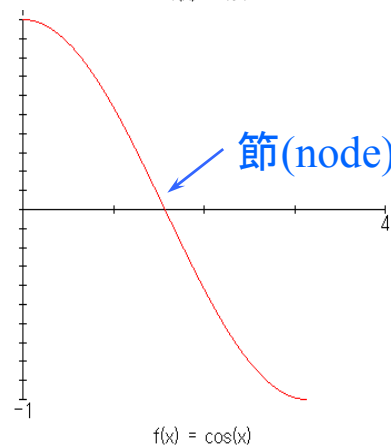
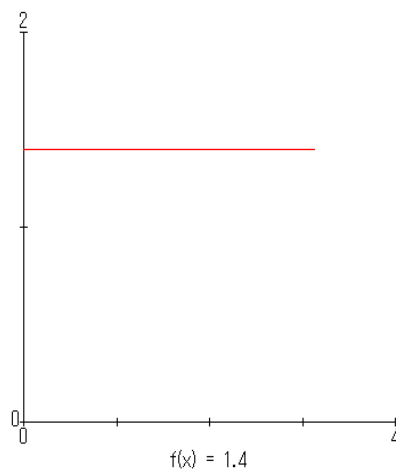
$$l = 0, m_l = 0$$

$l=1$ は $\cos\theta$, nodeは1つ, 赤道にある。



$$l = 1, m_l = 0$$

節(node)



$l=2$ は $3\cos^2\theta-1$, nodeは2つ。

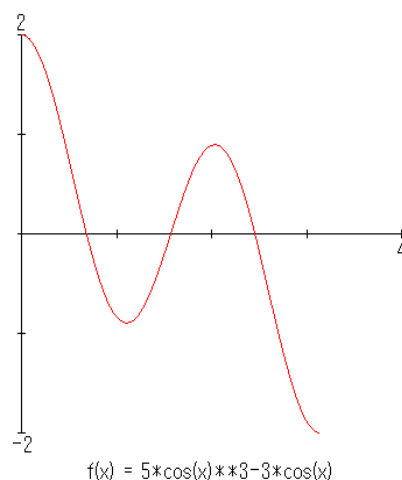
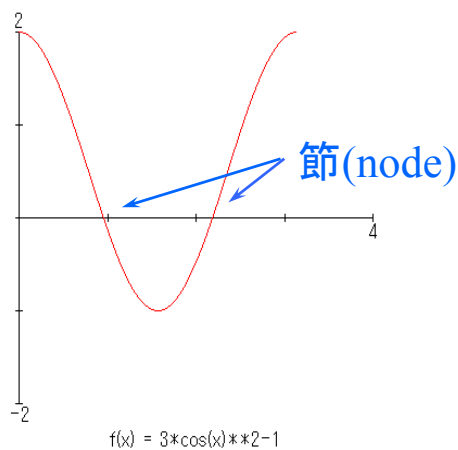


$$l = 2, m_l = 0$$

$l=3$ は $(5\cos^3\theta-3\cos\theta)$, nodeは3つ。



$$l = 3, m_l = 0$$



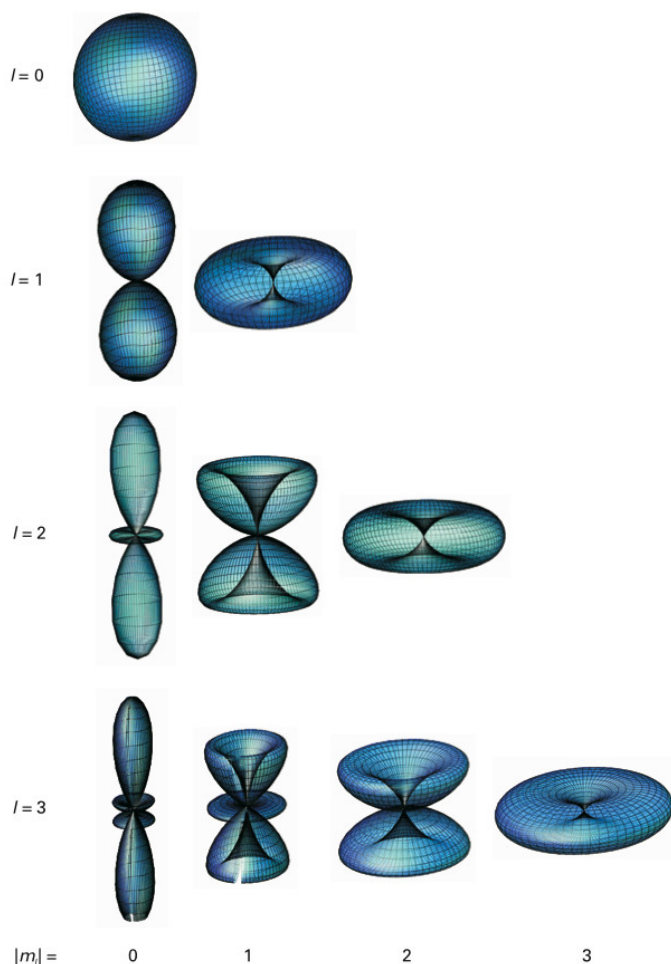


図9・37 $l=0, 1, 2, 3$ に対する波動関数のもっと完全な表現

(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。

[†]他にスピン角運動量(9・8節)がある。

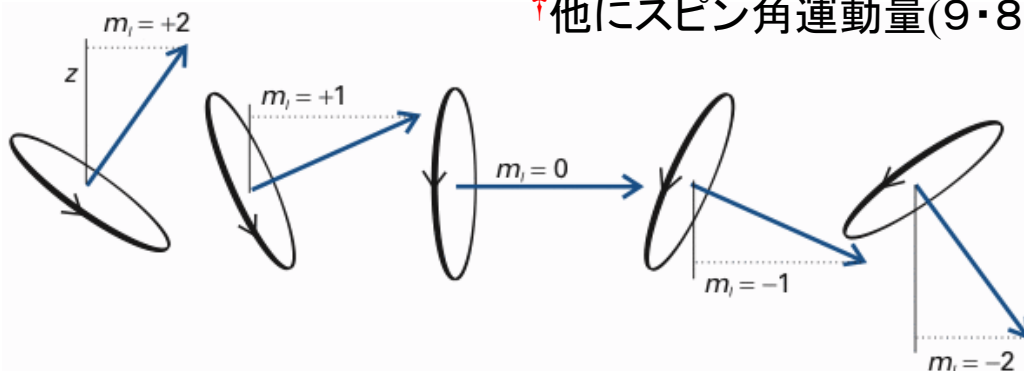


図9・38 $l=2$ のときの角運動量の許される値

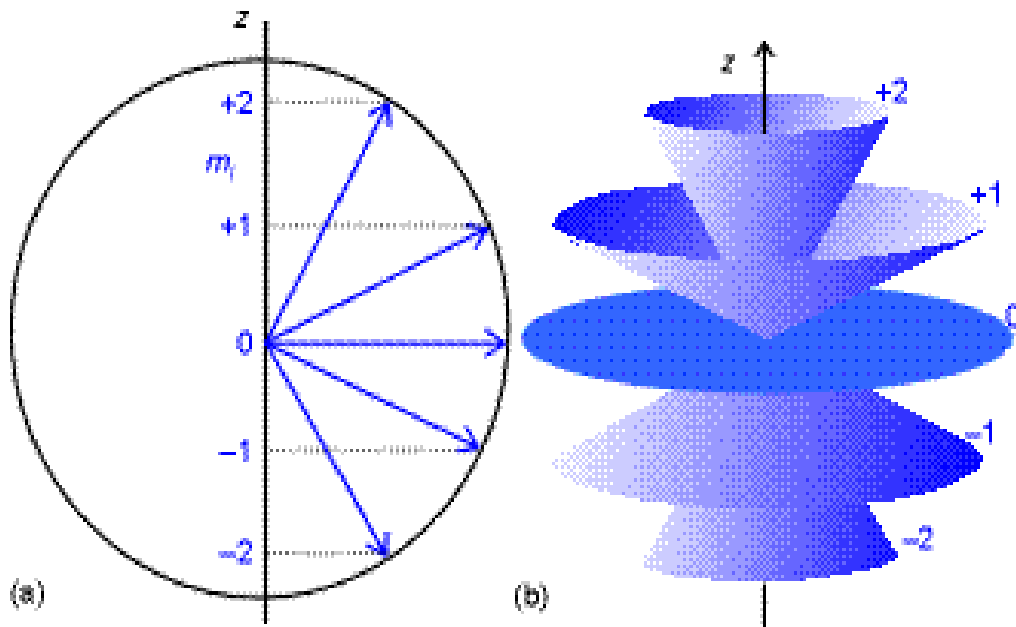
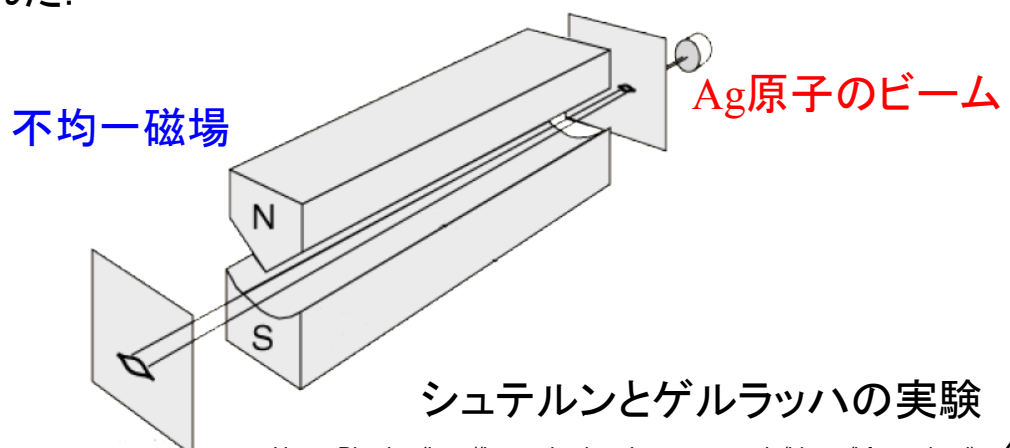


図9. 40 角運動量のベクトルモデル (a)は図9. 38をまとめたものであるが、 z 軸の回りの方位角は確定できないので、(b)のように円錐上のどこかにあって方位は特定できないモデルの方が良い。

9・8 スピン

1922年に、シュテルンとゲルラッハは**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ッハの実験

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。

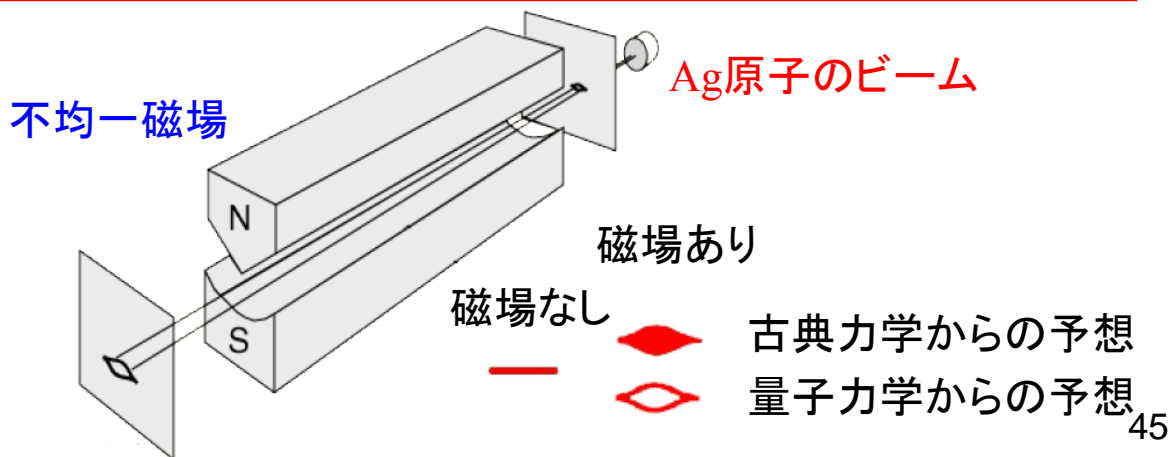
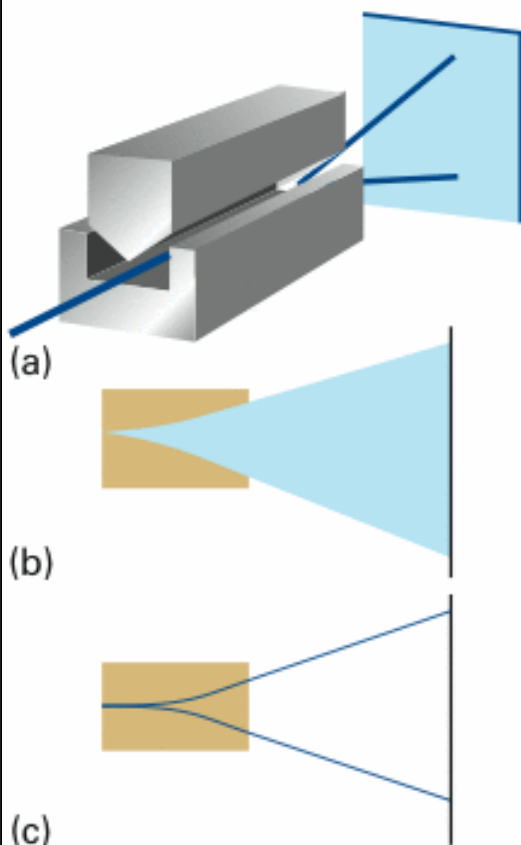


図9・39 シュテルン-ゲルラッハ
の実験

(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

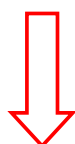
Ag : [Kr]4d¹⁰5s¹

価電子は $l=0$ の s 電子が1つ. $l=0$ すなわち軌道角運動量 = 0.

軌道回転運動に起因する磁気的な性質は持たない. しかし, シュテルンとゲルラッハの実験は, 巨視的な磁石と同じ振る舞いを示した.



電子に, 軌道角運動量以外の新しい角運動量の寄与がある.



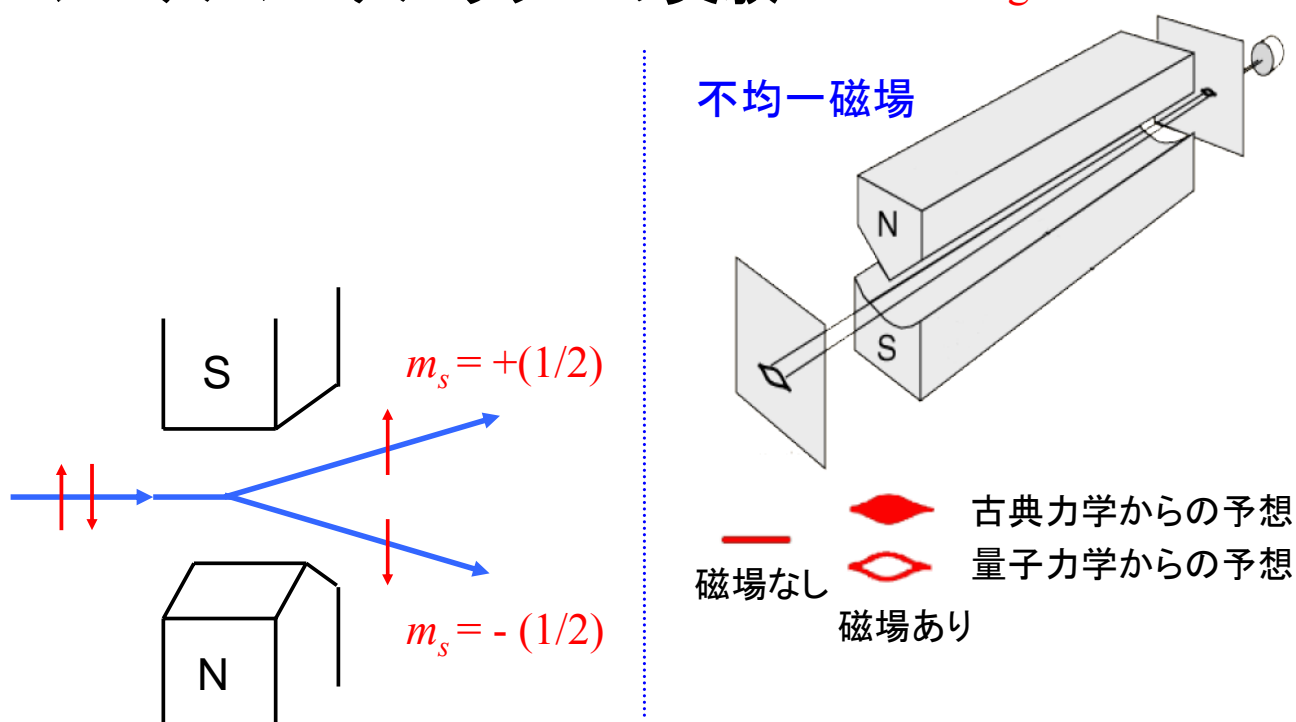
スピン角運動量

49

シュテルン・ゲルラッハの実験

EX

Ag原子のビーム



不均一な磁場中を通過したAg原子線は, 電子スピンの2つの値 $m_s = +1/2$ と $m_s = -1/2$ に対応する2本のビームに分かれた.

50

articles

原子物理の歴史を変えた安物の葉巻

シュテルン-ゲルラッハの実験

ブレチスラフ・フリードリッヒ、ダッドレー・ハーシュバック

シュテルンとゲルラッハの物語は、忍耐力、偶然性と運がときとして結びついてまさに正しい道が切り開かれていくことを教えている。

1922年、オットー・シュテルン(Otto Stern)とウォルター・ゲルラッハ(Walther Gerlach)によってドイツのフランクフルトで行われた空間量子化¹⁾の証明は、量子物理の英雄時代の到来を告げる1ケースほどの規範的な実験の地位を占める。概念的にエレガントで簡明なために、これはと引用される実験はない。この実験から、幾多の加法的発見、そしてたくさんの量子物理学者で、この物語のドラマチック性を高める詳かな歴史的事柄やこの物語がもたらす不磨の教訓を知るものは少ない。この話かな事柄とは、疑かなベド、安物の葉巻、タイムリーな葉巻、鉄道ストライキ、そしてシュテルンとゲルラッハに思惑を与えることになった自然界の微妙な仕掛けである。彼らは結局によって銀のビームを分離させることができたが、その成功は量子理論の開拓者たちをびっくりさせ、元気づけ、そして困惑させた。その中には彼らが実験に成功する前は、空間量子化を疑念ししようとする試みは、無稽気ではかかれていると見なしていたいく人かの人たちが含まれていた。

シュテルン-ゲルラッハ実験(SGE)から生まれたものや、空間量子化を量子状態の離散としての概念は無敵にある。それらの中には核磁気共鳴の原理、光学時計といったものだけでなく、ラムシフトや電子磁気モーメントの異常な増加のような規範的な発見があり、これらの発見によって量子電力学が開始された。原子核、タンパク質、そして銀河を調べる手段：人体やゲータの読み取り；食料品パックのバ

ーコードやヒトゲノムのDNA塩基対のスクラン。これらすべての技術は空間量子化された量子状態間の遷移を調べることによって生まれてくる。

フランクフルト大学の実験物理学新センターは最近、シュテルンとゲルラッハの名を記念して名前がつけられた(図1)。開所式に出発したことがきっかけとなって、40年以上シュテルンが著者の1人(ハーシュバック)に語った葉巻の物語を再現するのを目指した。これからシュテルンとゲルラッハの実験以前の経歴と当時の込み入った物理学を手に追ってみるが、彼らがフランクフルトで共同研究を行うに至った経緯がわかる。また、電子スピンの発見以前と以降のSGEの浮き沈みと受容過程についても記述し、われわれが葉巻の煙の向こうに映る「バック・トゥー・ザ・フューチャー」に登場するような大時代のビーム検出器をかい見たいときつづつを紹介しよう。シュテルンとゲルラッハが彼らの分子鏡分装置の構築に携わっているフランクフルトの記念帳に心を留めながら、私たちはヒトラー政権の悲劇的な終結のたに反対方向へと引き寄せられた幾人かの人々の科学者、その後たった軌跡について読者諸氏にお考えいただきたい。

混濁性のソーダ水から原子ビームへ

シュテルンは1912年にブレスラウ大学で物理学の博士号を得た。学位論文で、彼はいろいろな溶液中に溶かされた二酸化炭素溶液——ようするに一般的なソーダ水、の混濁性に関する理論と実験について論じた。息子自らの両親は、ホストク研究を自分の好き

Stern and Gerlach:
How a Bad Cigar Helped Reorient Atomic Physics

The history of the Stern-Gerlach experiment reveals how persistence, accident, and luck can sometimes combine in just the right ways.

Bretislav Friedrich and Dudley Herschbach

The demonstration of space quantization, carried out in Frankfurt, Germany, in 1922 by Otto Stern and Walther Gerlach, ranks among the dozen or so canonical experiments that ushered in the heroic age of quantum physics. Perhaps no other experiment is so often cited for elegant conceptual simplicity. From it emerged both new intellectual vistas and a host of useful applications of quantum science. Yet even among atomic physicists, very few today are aware of the historical particulars that enhance the drama of the story and the abiding lessons it offers. Among the particulars are a warm bed, a bad cigar, a timely postcard, a railroad strike, and an uncanny conspiracy of Nature that rewarded Stern and Gerlach. Their ascent to the top of the field was not without its share of setbacks, including several who beforehand had regarded an attempt to observe space quantization as naive and foolhardy.

Descendants of the Stern-Gerlach experiment (SGE) and its key concept of sorting quantum states via space quantization are legion. Among them are the prototypes for nuclear magnetic resonance, optical pumping, the laser, and atomic clocks, as well as incisive discoveries such as the Lamb shift and the anomalous increment in the magnetic moment of the electron, which launched quantum electrodynamics. The means to probe nuclei, proteins, and galaxies; image bodies and brains; perform eye surgery; read music or data from compact disks; and scan bar codes on grocery packages or DNA base pairs in the human genome all stem from exploiting transitions between space-quantized quantum states.

A new center for experimental physics at the University of Frankfurt was recently named in honor of Stern and Gerlach (see figure 1). The opportunity to take part in the dedication prompted us to reenact the cigar story, as told to one of us (Herschbach) by Stern himself more than 40 years ago. Here we briefly trace the antecedent trajectories of Stern and Gerlach and the perplexing physics of the

Bretislav Friedrich (bretislav.friedrich@fbz-bmlin.mpg.de) has recently moved from Harvard University in Cambridge, Massachusetts, to become a senior scientist at the Fritz Haber Institute of the Max Planck Society in Berlin. Dudley Herschbach (dudley.herschbach@chemistry.harvard.edu) is a professor in the department of chemistry and chemical biology at Harvard.

time, which brought them to collaborate in Frankfurt. We also describe the vicissitudes and reception of the SGE, before and after the discovery of electron spin, and report how cigar smoke led us to a "back-to-the-future" deposition detector. Mindful of the memorial plaque at Frankfurt, depicting Stern and Gerlach on opposite sides of their split molecular beam, we also invite readers to reflect on the later trajectories of these two fine scientists—impelled in opposite directions by the tragic rise to power of Adolf Hitler.

From osmotic soda to atomic beams

Otto Stern received his doctorate in physical chemistry at the University of Breslau in 1912. In his dissertation, he presented theory and experiments on osmotic pressure of concentrated solutions of carbon dioxide in various solvents—just generalized soda water. His proud parents offered to support him for postdoctoral study anywhere he liked. "Motivated by a spirit of adventure," Stern became the first pupil of Albert Einstein, then in Prague; their discussions were held "in a café which was attached to a brother's."² Soon Einstein was recalled to Zurich. Stern accompanied him there and was appointed *privatdozent* for physical chemistry.

Under Einstein's influence, Stern became interested in light quanta, the nature of atoms, magnetism, and statistical physics. However, Stern was shocked by the iconoclastic atomic model of Niels Bohr. Shortly after it appeared in mid-1913, Stern and his colleague Max von Laue made an earnest vow: "If this nonsense of Bohr should in the end prove to be right, we will quit physics!"³ When Einstein moved to Berlin in 1914, Stern became *privatdozent* for theoretical physics at Frankfurt. World War I soon intervened, but even while serving in the German army, Stern managed to do significant work, including an unsuccessful but prescient experiment, an attempt to separate by diffusion a suspected hydrogen isotope of mass two.

After the war, Stern returned to Frankfurt and became assistant to Max Born in the Institute for Theoretical Physics. There began Stern's molecular beam odyssey (see figure 2). He had learned of the rudimentary experiments of Louis DuRoi in 1911, which demonstrated that "molecular rays" of sodium, formed by effusion into a vacuum, traveled in straight lines. Stern was captivated by the "simplicity and directness" of the method, which "enables us to make measurements on isolated neutral atoms or molecules with microscopic tools. . . . [and thereby is] especially valuable for testing and demonstrating directly fundamental assumptions of the theory."⁴

Born strongly encouraged Stern to pursue molecular beam experiments. Indeed, in 1919, Born himself undertook,

*1 [図1]この建造物はあまり見かけないが、磁気原子ビームによる空間量子化に対応する。

パリティ

Vol.19, No.11,

17-26 (2004)

大塚一郎

Stern and Gerlach: How a Bad Cigar Helped Reorient Atomic Physics

Bretislav Friedrich, Dudley Herschbach
Bretislav Friedrich (bretislav.friedrich@fbz-bmlin.mpg.de) has recently moved from Harvard University in Cambridge, Massachusetts, to become a senior scientist at the Fritz Haber Institute of the Max Planck Society in Berlin. Dudley Herschbach (dudley.herschbach@chemistry.harvard.edu) is a professor in the department of chemistry and chemical biology at Harvard.

Physics Today Vol. 53 No. 12
© 2003 American Institute of Physics

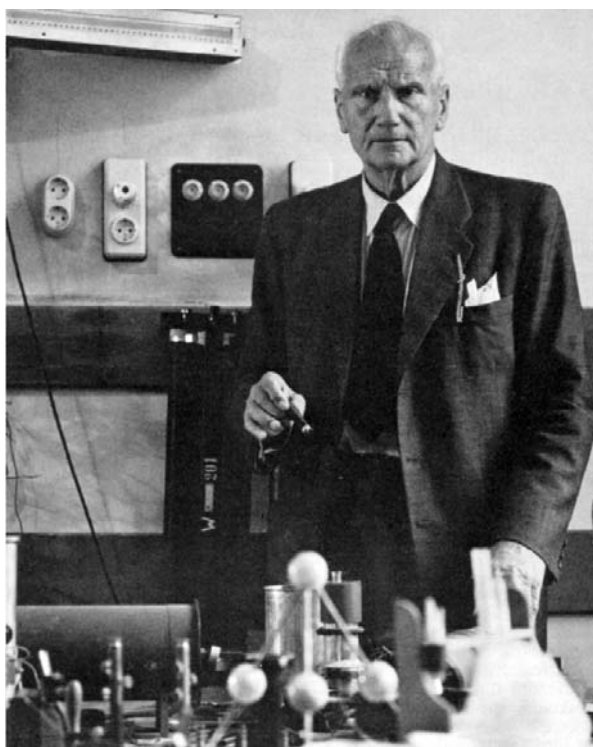
JOPF 19, No. 11, 2004-11

17

Physics Today, 56, 53-59(2003)

51

Figure 3. Walther Gerlach (1889–1979), cigar in hand, in his laboratory at the Institute for Physics in Munich, about 1950. (Photo courtesy of W. Schütz, *Phys. Bl.* 25, 343, 1969.)



52



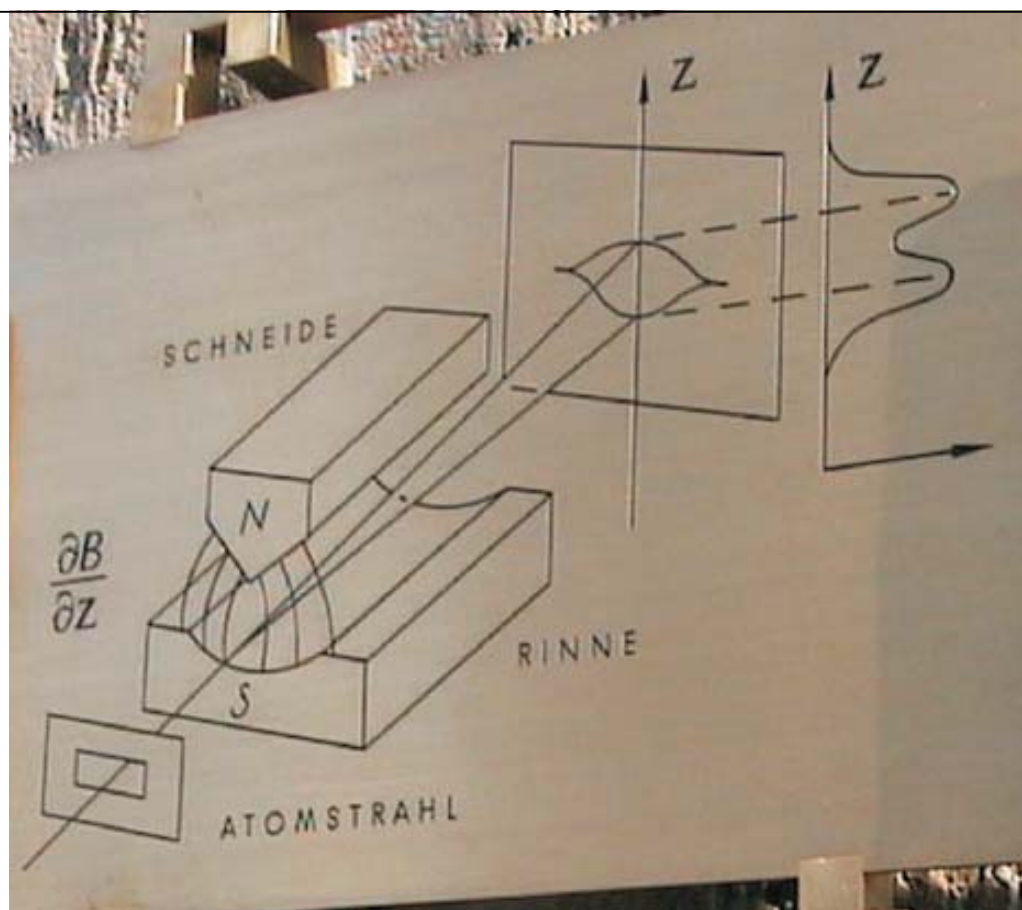
Figure 2. Otto Stern (1888–1969), cigar in hand, working in his molecular beam laboratory at the Institute for Physical Chemistry in Hamburg, about 1930. (Photo courtesy of Peter Toschek.)



Otto Stern
The Nobel Prize in Physics
1934



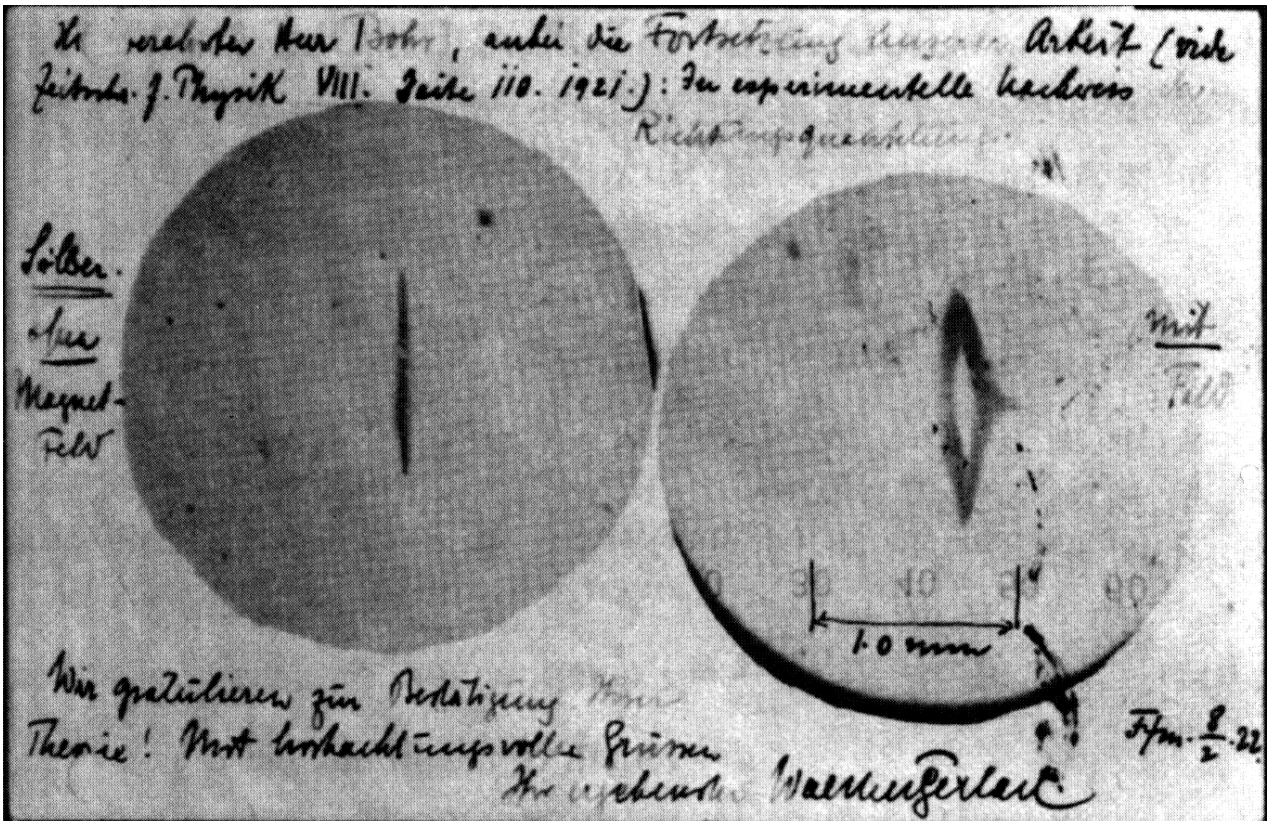
ドイツのフランクフルトでシュテルンとゲルラッハが実験をした建物の入り口に2002年2月、彼らを業績を記念して掲げられた記念プレート。中央の実験装置の拡大図を次のページに示す。



シュテルンとゲルラッハの実験装置模式図



シュテルンとゲルラッハの業績を記念するプレートは彼らが研究していた建物に取り付けられているが、そう大きくはない。



1922年2月8日付、ボーアに宛てたゲルラッハの葉書

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。

6月1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。