

無機化学

2012年4月～2012年8月

水曜日1時間目114M講義室
第7回 6月6日

角運動量とスピン・水素原子の構造と原子スペクトル

5月30日の補講は6月22日3時限目118M講義室で行います。

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

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23日 球面調和関数について知るところを書け。

球面調和関数のまとめ

(1) 半径 r 一定の(球面上の)三次元回転運動のシュレディンガー方程式の解は球面調和関数である。

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

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

(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。

2

EX

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 $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$	$\left(\frac{\rho}{n}\right)^l L_{n,l} e^{-\frac{\rho}{2n}}$	$P_l^{ m_l }(\cos \theta)$	$e^{\pm i m_l \phi}$

$L_{n,l}$: ラゲール多項式

$P_l^{|m_l|}(\cos \theta)$: ルジャンドル多項式

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

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

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

3

EX

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	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i \phi}$

4

半径 r 一定の(円上の)二次元回転運動のまとめ

EX

(1)シュレディンガー方程式の解(波動関数)

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

(2)エネルギー準位

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

$$J_z = m_l \hbar$$

軌道角運動量量子数 m_l は整数である。

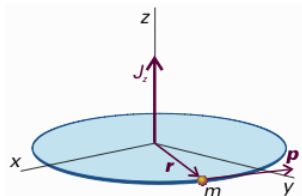


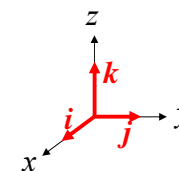
図9・27 xy 面内にある半径 r の円形通路の質点 m の粒子

角運動量 $J = r \times p$

5

根拠9・6 角運動量の量子化

角運動量 $J = r \times p$



309

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

古典力学的
角運動量

古典力学と量子力学の対応
変数

量子力学的
角運動量演算子

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

6

極座標表示にすると

310

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

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

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

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

7

極座標表示にすると

309

$$\hat{J}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad \Psi_{m_l}(\phi) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\pm im_l \phi}, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

J_z を $\Psi_{m_l}(\phi)$ に作用させる

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

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

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

8

波動関数の境界条件

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

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

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

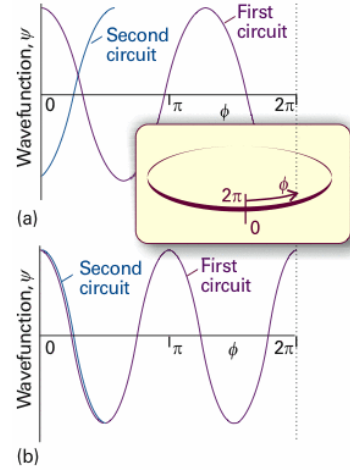
$$= \cos(2\pi m_l) \pm \sin(2\pi m_l)$$

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

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

m_l は整数でなければならない。

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



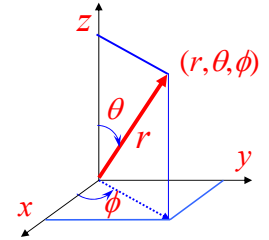
9.7 三次元の回転: 球面上の粒子

(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。



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

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)

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

球面調和関数には、2つの量子数 m_l, l が現れる。

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

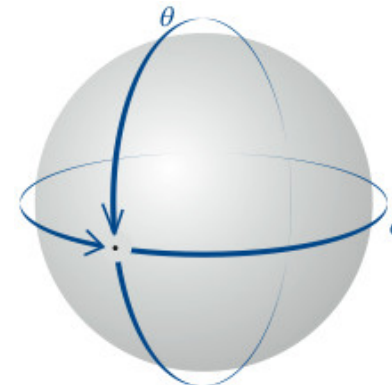


図9.34 球面上の粒子の波動関数は2つの境界条件を満たさなければならない。この要請から、粒子の回転状態を表す角運動量状態に対して2つの量子数が生じる。

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。

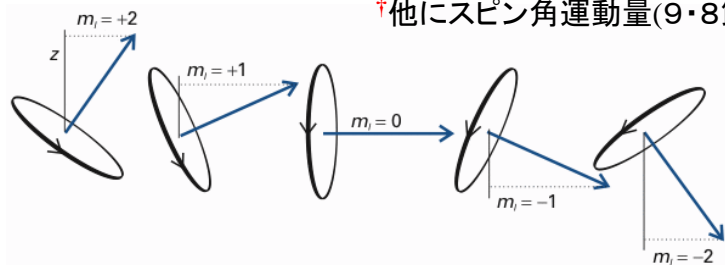


図9・38 $l=2$ のときの角運動量の許される値

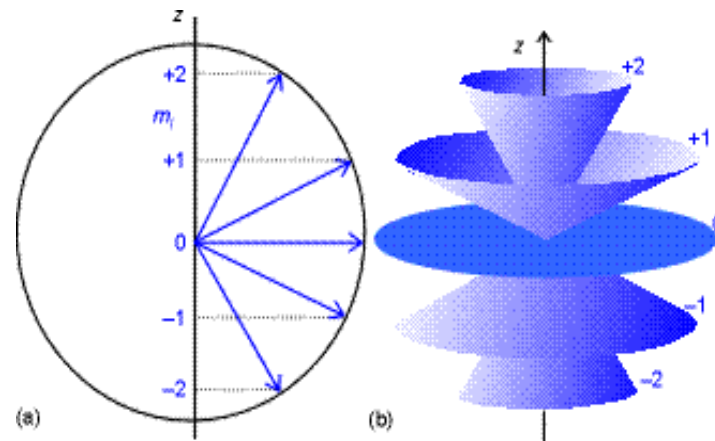


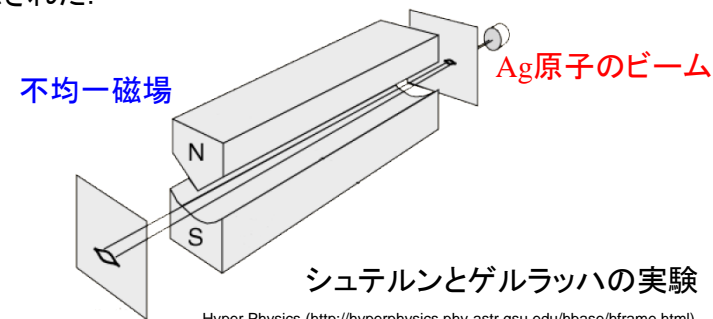
図9.40 角運動量のベクトルモデル (a)は図9.38をまとめたものであるが、z軸の回りの方位角は確定できないので、(b)のように円錐上のどこかにあって方位は特定できないモデルの方が良い。

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・波動関数のボルンの解釈
- 3回 並進運動：箱の中の粒子・振動運動：調和振動子・回転運動：球面調和関数
- 4回 **角運動量とスピン・水素原子の構造と原子スペクトル**
- 5回 多電子原子の構造・典型元素と遷移元素
- 6回 種々の化学結合：共有結合・原子価結合と分子軌道法
- 7回 種々の化学結合：イオン結合・配位結合・金属結合
- 8回 分子の対称性(1)対称操作と対称要素
- 9回 分子の対称性(2)分子の対称による分類・構造異性と立体異性
- 10回 結晶構造(1)7晶系とブラベ格子・ミラー指数
- 11回 結晶構造(2)種々の結晶格子・X線回折
- 12回 遷移金属錯体の構造・電子構造・分光特性
- 13回 非金属元素の化学
- 14回 典型元素の化学
- 15回 遷移元素の化学

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。



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。

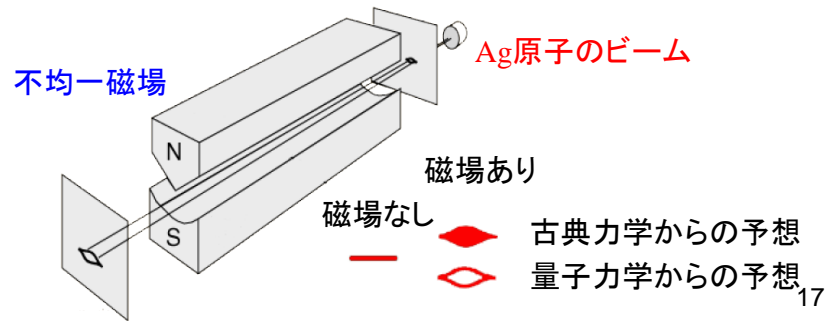
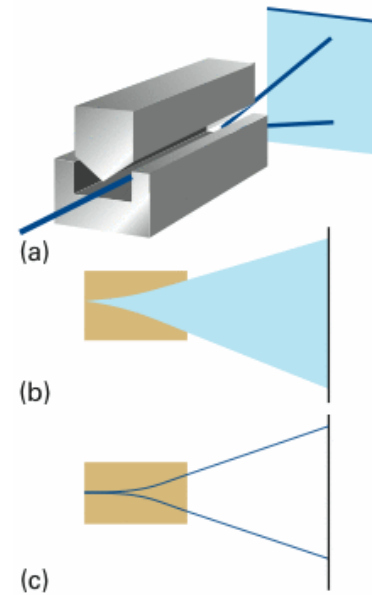


図9・39 シュテルン-ゲルラッハの実験



(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ツハの実験は, 巨視的な磁石と同じ振る舞いを示した.

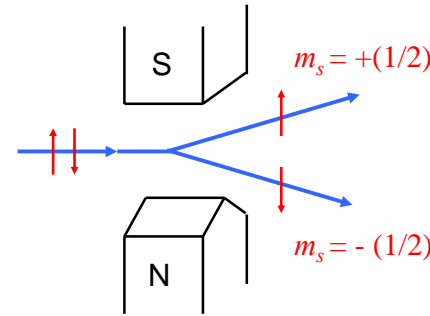
電子に, 軌道角運動量以外の新しい角運動量の寄与がある.

スピン角運動量

シュテルン・ゲルラツハの実験

EX
Ag原子のビーム

不均一磁場



— 古典力学からの予想
— 量子力学からの予想
磁場なし 磁場あり

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.

原子物理の歴史を変えた安物の葉巻 シュテルン・ゲルラツハの実験

ブレチスラフ・フリードリッヒ, ダッドレー・ハーシコバツク

シュテルンとゲルラツハの実験は, 近代物理学の歴史において重要な役割を果たした。この実験は、原子の磁気的性質を明らかにし、量子力学の発展に大きく貢献した。

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

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 Walter Gerlach, marks among the dates or so eminent experiments that ushered in the heroic age of quantum physics. Perhaps no other experiment is as often cited for elegant conceptual simplicity. From its conceptual simplicity, it has become a paradigm for the history of quantum physics. Yet even among atomic physicists, very few today are aware of the historical particulars that shape the story and the shading because it is often, among the particulars, one who had a cigar, a timely protest, a railroad strike, and an unemphatic conspiracy of Nature that reoriented Stern and Gerlach. Their success in splitting a beam of silver atoms by means of a magnetic field, radial, and unidirectional generating quantum theorists, including several who beforehand had expounded an attempt to observe space quantization as naive and foolish.

Observations of the Stern-Gerlach experiment (SGE) and its key concept of sorting quantum states via space quantization and spin. Among them are the principles for nuclear magnetic resonance, optical pumping, the laser, and atomic clocks, as well as isotopic discrimination via 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 using lasers and neutrinos, perform eye surgery, read music or data from compact disks, and wear heat-reflective protective gear or DNA base pairs in the human genome all stem from exploiting transitions between spin-quantized quantum states.

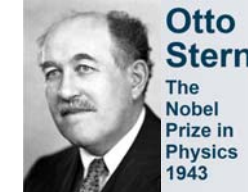
A new center for experimental physics at the University of Frankfurt was recently named in honor of Stern and Gerlach (see figure 1). The opportunity to take part in the dedication prompted us to recount the cigar story, as told to one of us (Herschbach) by Stern himself more than 40 years ago. Here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

Bretislav Friedrich (Bretislav Friedrich) is a physicist at the University of Cambridge, England. Dudley Herschbach (Dudley Herschbach) is a chemist at the Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, USA.

© 2003 American Institute of Physics, 0022-3778/03/5603-0000

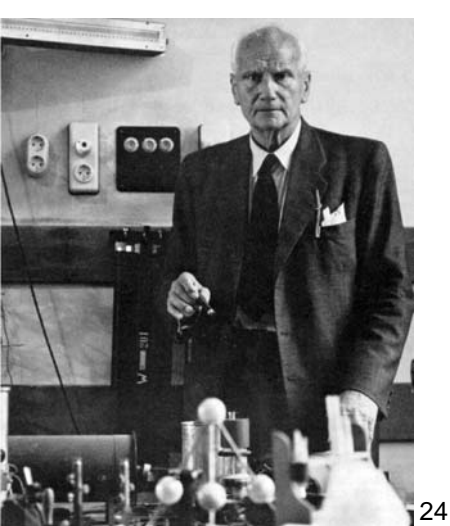


Figure 2. Otto Stern (1888–1969), cigar in hand, working in his molecular beam laboratory at the Institute for Physical Chemistry in Hamburg, about 1930. (Photo courtesy of Peter Toschek.)



Otto Stern
The Nobel Prize in Physics 1943

Figure 3. Walter 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.)

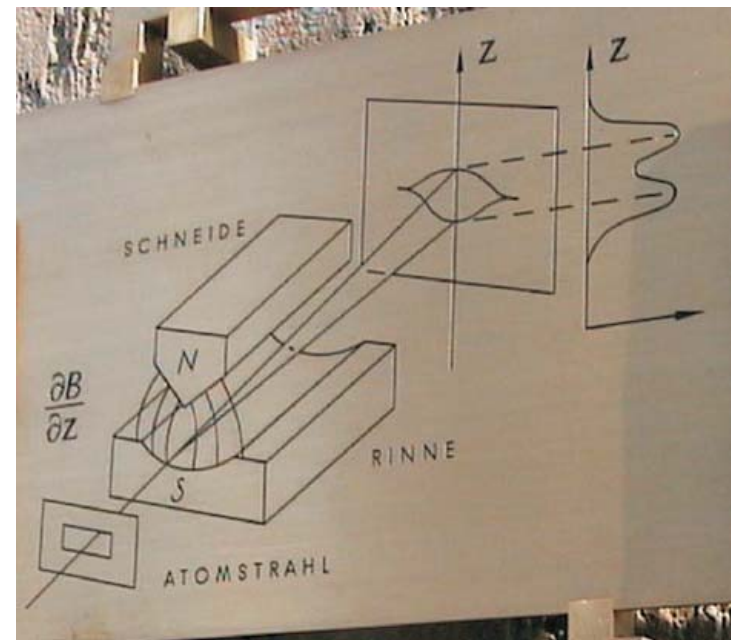




EX

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。

25



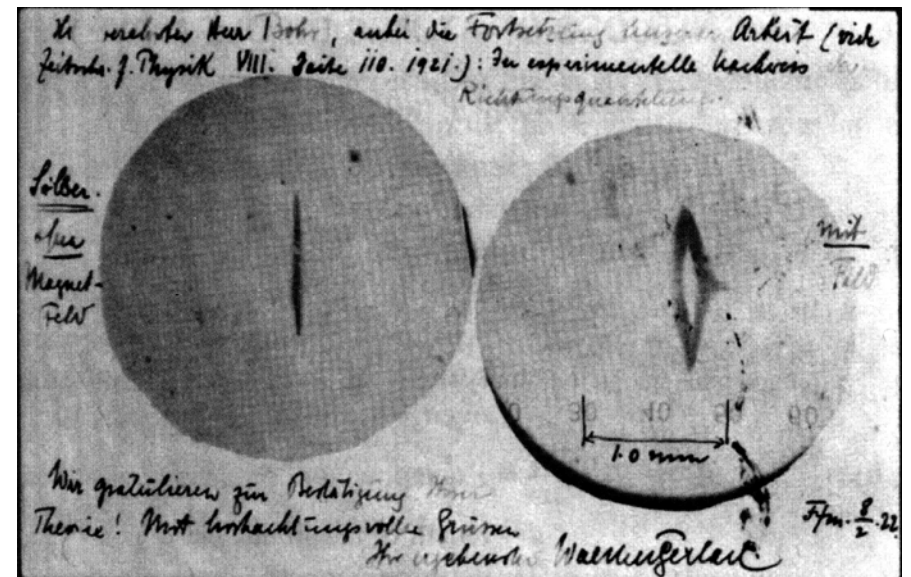
EX

シュテルンとゲルラッハの実験装置模式図

26



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

28

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。

10章 原子構造と原子スペクトル

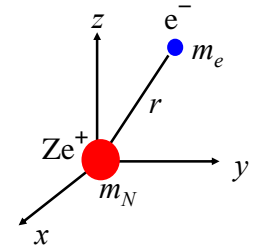
10・1 水素型原子の構造

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

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



EX

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 $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$	$N_{n,l} \left(\frac{\rho}{n}\right)^l L_{n-l} e^{-\frac{\rho}{2n}}$	$P_l^{ m_l }(\cos \theta)$	

$L_{n,l}$: ラゲール多項式

$P_l^{|m_l|}(\cos \theta)$: ルジャンドル多項式

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

水素型原子の電子のエネルギー

(a) 変数分離

(原子のエネルギー) =

(原子全体の並進運動) + (原子の内部エネルギー)

シュレディンガー方程式も2つの項の和に分離して書くことができる。

1) 原子全体の並進運動

質量 $m = m_N + m_e$ の粒子の自由並進運動

この問題は、すでに1次元の自由粒子の問題として解いてある

2) 原子の内部エネルギー

① 重心のまわりの回転運動エネルギー

② 核-電子間クーロンエネルギー

これ以降は、内部相対座標だけを考えることにする。

シュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi + V\Psi = E\Psi$$

ここで、 $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ である。

ポテンシャルエネルギー V は r だけの関数であり、角度 (θ, ϕ) には無関係である。 Ψ を半径 r だけの関数 $R(r)$ と角度だけの関数 $Y(\theta, \phi)$ に変数分離できる。

$$\Psi(r, \theta, \phi) = \underbrace{R_r(r)}_{\text{動径分布関数}} \underbrace{Y_{l,m}(\theta, \phi)}_{\text{球面調和関数}}$$

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R_r(r)Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (10\cdot7)$$

動径波動関数 球面調和関数

水素型原子の電子のシュレディンガー方程式を解くために、動径部分と角度部分に変数分離した。

(1) 角度部分: θ と ϕ の関数 $Y(\theta, \phi)$

角度部分のシュレディンガー方程式は、3次元の剛体回転子の問題と同じであり、すでに § 9・7 で解が球面調和関数になることがわかっている。

(2) 動径部分: r だけの関数 $R(r)$

動径部分については新たに解を求めなければならない。

3次元における ∇^2 は、次のようにルジャンドル演算子 A^2 を含んだ式で表される。

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

ここで、ルジャンドル演算子 A^2 は次式で表される。

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

波動関数 $\Psi(r, \theta, \phi) = R_r(r)Y_{l,m}(\theta, \phi)$ を、次のシュレディンガー方程式に代入すれば良い。

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi + V\Psi = E\Psi \quad (10\cdot9)$$

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi + V\Psi &= E\Psi \quad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} A^2 \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} A^2 \right\} \Psi + V\Psi &= E\Psi \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} A^2 \right\} RY + VRY &= ERY \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{Y}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) R + (V-E)RY &= \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{R}{r^2} \right) A^2 Y \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) R + (V-E) &= \frac{\hbar^2}{2\mu r^2 Y} A^2 Y \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu R} \left(2r \frac{dR}{dr} + r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} \right) + (V-E)r^2 &= \frac{\hbar^2}{2\mu Y} A^2 Y \end{aligned}$$

そうすると、左辺に $R(r)$ だけ、右辺に $Y(\theta, \phi)$ だけを含む式の形に書くことができる。

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R} \left(r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + 2r \frac{dR}{dr} \right) + (V - E)r^2 = \frac{\hbar^2}{2\mu Y} \Lambda^2 Y$$

この式が、任意の (r, θ, ϕ) に対して、常に成り立つためには両辺が定数でなければならない。この定数を

$$-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu}$$

と書くと、次の式が得られる。

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + 2r \frac{dR}{dr} \right) + (V - E)r^2 = -\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu} R & (A) \\ \frac{\hbar^2}{2\mu} \Lambda^2 Y = -\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu} Y & (B) \end{cases}$$

(B)はすでに解いてあり、解は球面調和関数 $Y(\theta, \phi)$ である。

(A)は次のように書き直すことができる。

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right) + V_{eff} R = ER$$

ここで、

$$V_{eff} = -\frac{Zr^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \quad (10 \cdot 10)$$

(b) 動径部分に対する解

動径部分の解はラゲールの陪多項式を用いて取り扱うことができる。

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} \left(\frac{\rho}{n} \right)^l L_{n-l} \left(\frac{\rho}{n} \right) e^{-\frac{\rho}{2n}} \quad (10 \cdot 14)$$

ここで、

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

R は r^l に比例するので、 $l=0$ のとき(s軌道)以外は原子核の位置でゼロになる。

s電子以外は原子核と相互作用を持たない。したがって、電子と原子核の相互作用を考えると、他の電子は無視して、s電子だけを考慮すれば良い。

表 10. 1 水素型原子の動径波動関数

Table 10.1 Hydrogenic radial wavefunctions

Orbital	n	l	$R_{n,l}$
1s	1	0	$2 \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2s	2	0	$\frac{1}{8^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$
2p	2	1	$\frac{1}{24^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$
3s	3	0	$\frac{1}{243^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} (6 - 6\rho + \rho^2) e^{-\rho/2}$
3p	3	1	$\frac{1}{486^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} (4 - \rho) \rho e^{-\rho/2}$
3d	3	2	$\frac{1}{2430^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$

$\rho = (2Z/na)r$ with $a = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / \mu e^2$. For an infinitely heavy nucleus (or one that may be assumed to be so), $\mu = m_e$ and $a = a_0$, the Bohr radius. The full wavefunction is obtained by multiplying R by the appropriate Y given in Table 9.3.

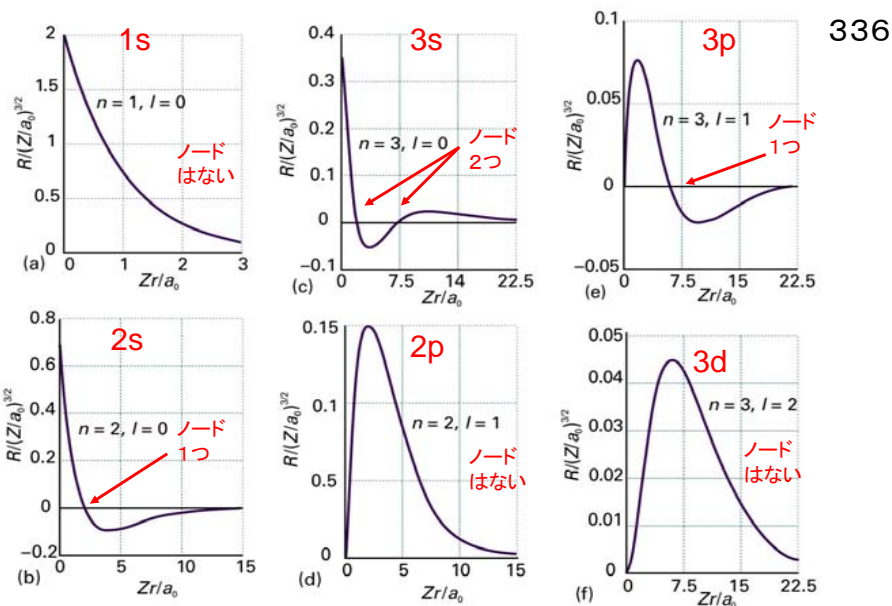


Figure 10-4
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

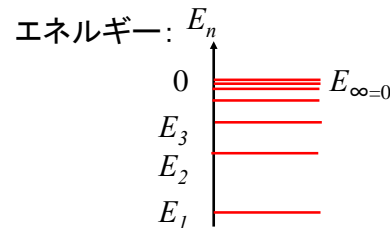
図10・4 原子番号Zの水素型原子の動径波動関数 41

10・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: $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$



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

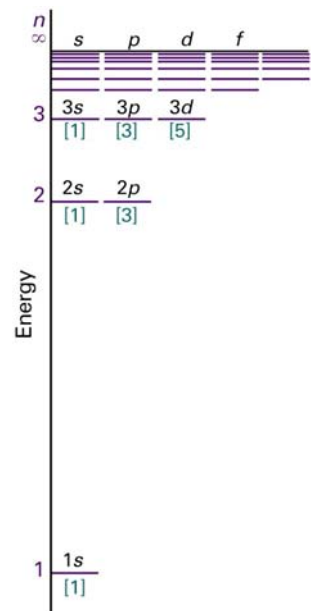


Figure 10-7
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図10・7 水素型原子のエネルギーは主量子数 n だけで定義される。

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

主量子数が同じオービタルは全て同じエネルギーを持つ。

水素型原子オービタルの1電子波動関数は、

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

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

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

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

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

$$L_{n,l} \quad \text{: ラゲール陪多項式}$$

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るわけではない。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。

6月6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 $1/2$ である根拠を説明せよ。

(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。