

# 無機化学

2012年4月～2012年8月

水曜日1時間目114M講義室

第6回 5月23日

来週30日は休講(学会出張)

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

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

## 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・原子価結合法と分子軌道法
- 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

2

5月16日 量子力学的な調和振動子の振動運動のエネルギーを示し、エネルギー準位間隔、吸収線の間隔、最低エネルギーなどの特徴を説明せよ。

300

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

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

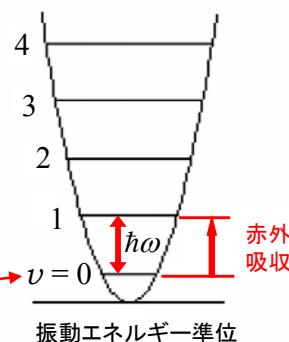
となり、すべての $v$ に対して同じである。

$v$ 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**

を持つ。

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



- 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

本日のチェックリスト

323

- 4 関数  $\Psi$  と  $\Psi^*$  は、 $\int \Psi_n^* \Psi_n d\tau = 0$  であれば、直交している。系の異なるエネルギーに対応する全ての波動関数は直交している。規格化直交関数とは、規格されていて、互いに直交する一組の関数である。
- 6 縮退波動関数とは、同じエネルギーに対応する異なる波動関数である。
- 7 トンネル現象とは、古典的には禁じられた領域に侵入したり、通り抜けたりすることである。通過強度は、(9・20a)式に与えられている。

4

□8 調和運動とは、変位に比例する復元力、 $F=-kx$ の存在のもとでの運動である。ここで、 $k$ は力の定数である。その結果、

$$V=(1/2)kx^2 \text{となる。}$$

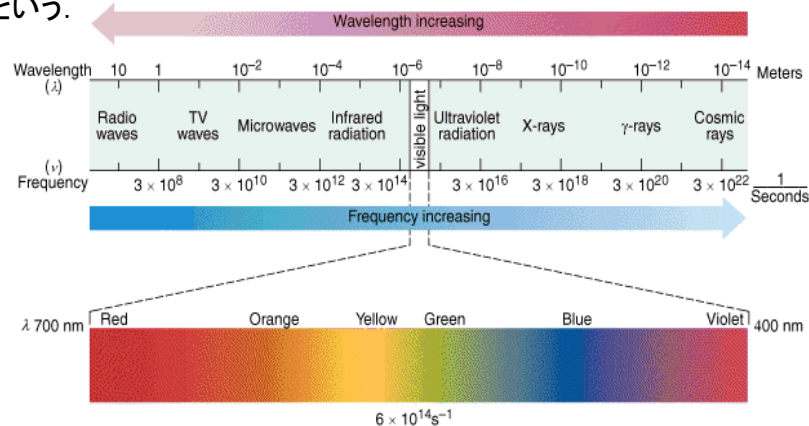
□9 量子力学的な調和振動子の波動関数とエネルギーは、それぞれ(9・28)式と(9・25)式に与えられている。

$$\Psi_v(x) = N_v H_v(y) e^{-\frac{y^2}{2}} \quad y = \frac{x}{\alpha}, \quad \alpha = \left( \frac{\hbar^2}{mk} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (9 \cdot 28)$$

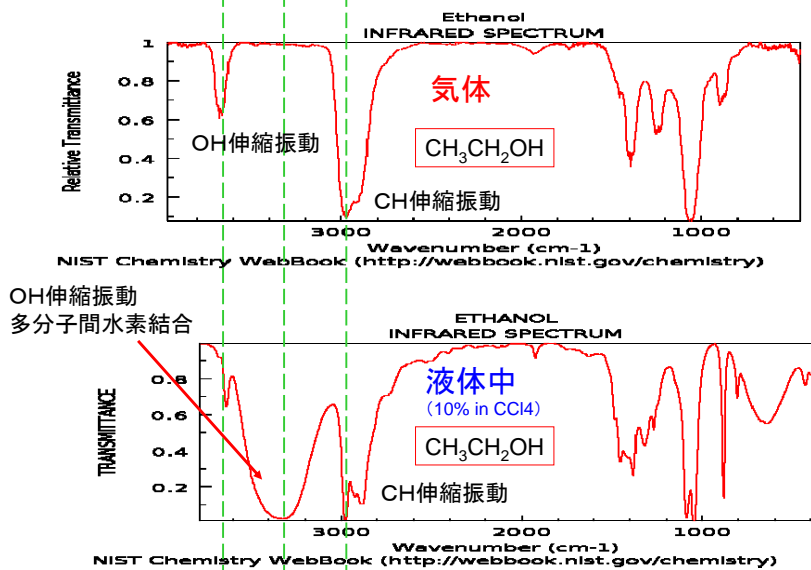
$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad \omega = \left( \frac{k}{m} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (9 \cdot 25)$$

電磁波スペクトル

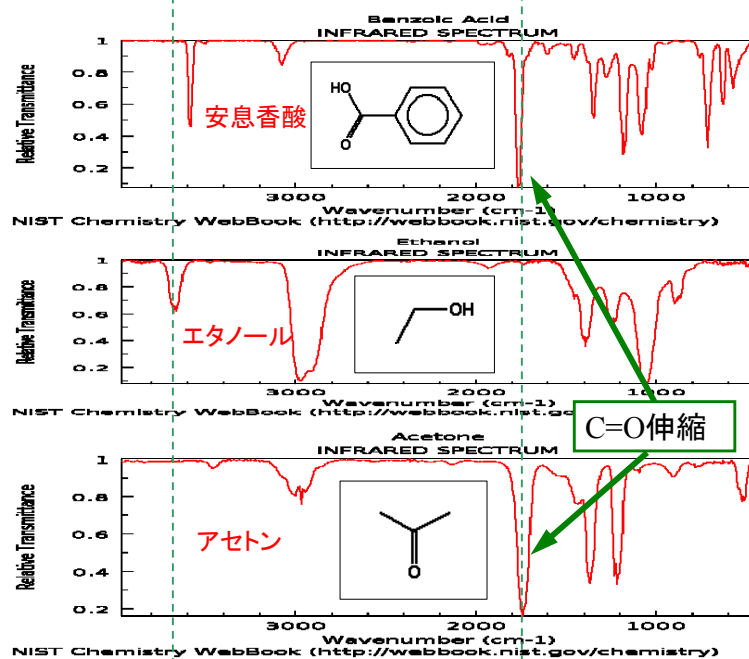
電磁波は、波長の短い、宇宙線、 $\gamma$ 線から、波長の長いマイクロ波、ラジオ波まで広く分布している。可視領域の電磁波を光という。



同じ分子でも、赤外吸収スペクトルは環境により変化を受ける

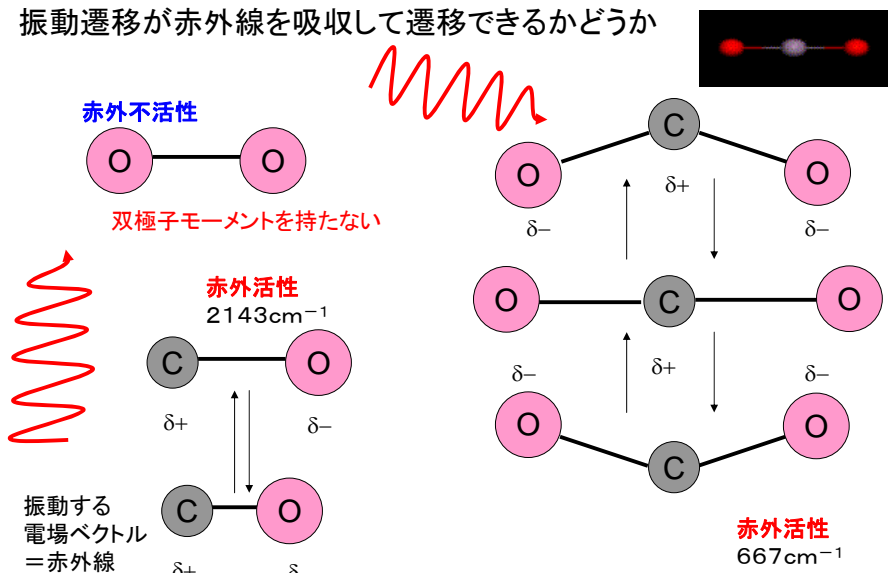


(米国標準局のホームページ参照)

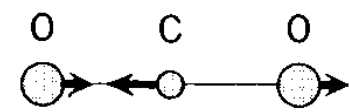
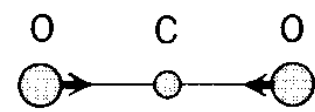
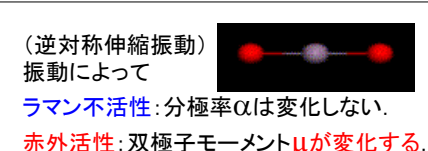
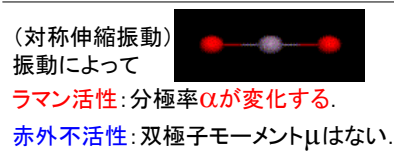
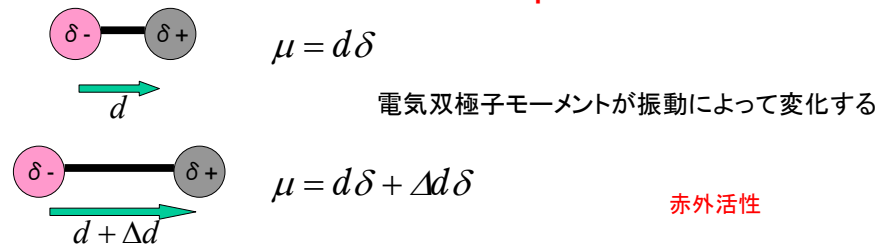


特性吸収帯の重ね合わせで表現できる

振動遷移が赤外線を吸収して遷移できるかどうか



双極子モーメントがある基準振動により変化すればその基準振動は赤外活性



選択律の違い—赤外吸収とラマン散乱の使い分け

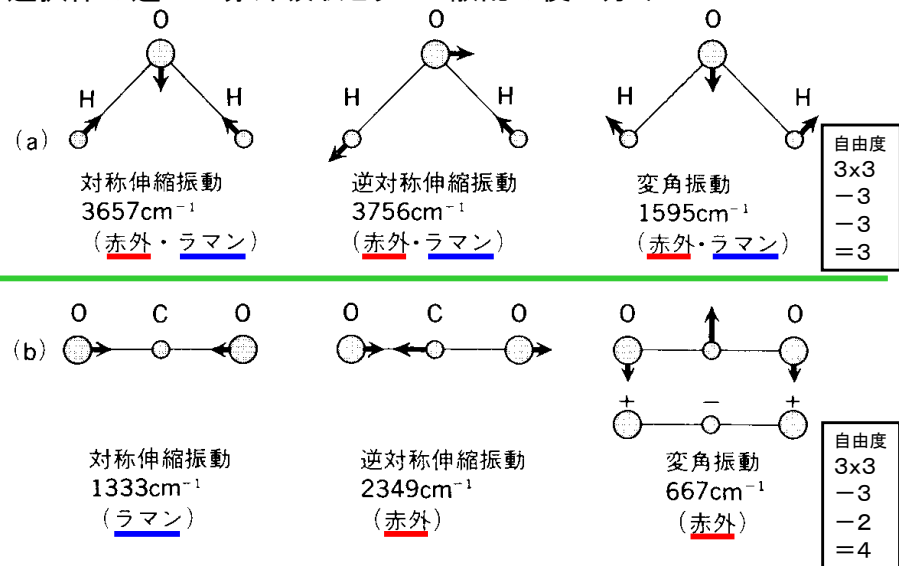
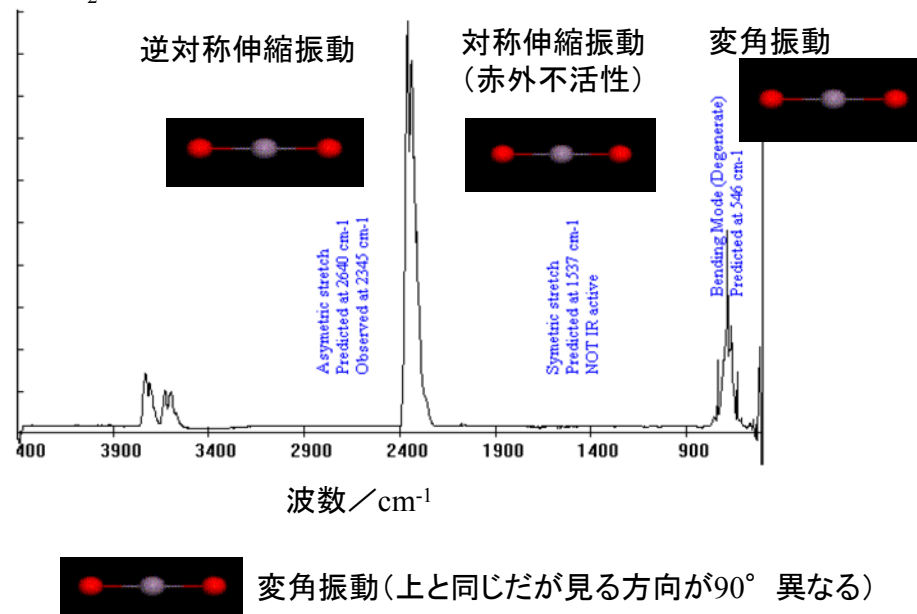


図4・2 水(a)および二酸化炭素(b)の基準振動

CO<sub>2</sub>のIRスペクトル



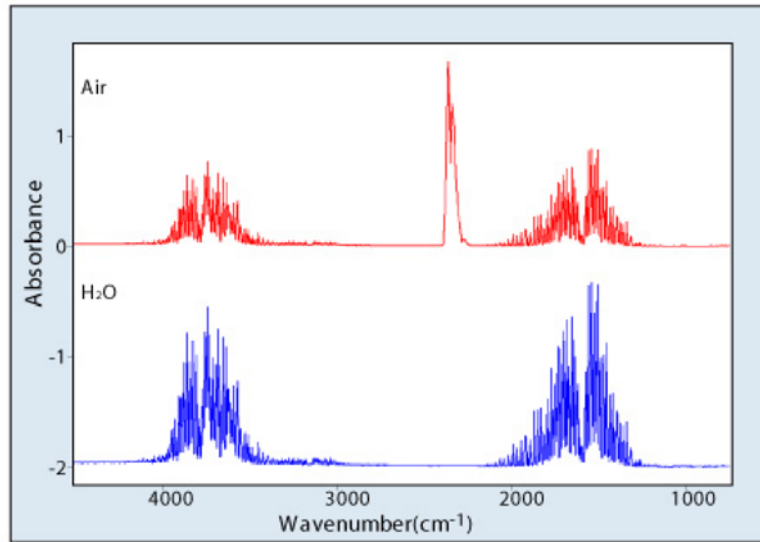


図6 大気(Air)と水分(H2O)のみの赤外スペクトル

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

 $L_{n,l}$  : ラゲール多項式 $P_l^{|m_l|}(\cos\theta)$  : ルジャンドル多項式 $n = 1, 2, 3, \dots$  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$  $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$ 大塚電子(株) [http://www.photal.co.jp/book/ftir\\_02\\_04\\_01.html](http://www.photal.co.jp/book/ftir_02_04_01.html)より引用

14

## 二原子分子の剛体回転子モデル

(詳細については「13章分子分光学」参照)

468

モデル: 分子 = 棒でつながった原子

 $m_1, m_2$ : 原子1, 2の質量

二原子分子の慣性モーメント

$$I = \mu r^2$$

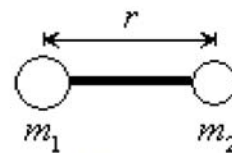


図 3.1 剛体回転子モデル

古典回転エネルギーと角運動量

$$E = \frac{1}{2} I \omega_x^2 + \frac{1}{2} I \omega_y^2 = \frac{J^2}{2I}$$

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 = (I\omega_x)^2 + (I\omega_y)^2$$

直線分子 = 二次元回転子

15

## 三次元の回転運動

468

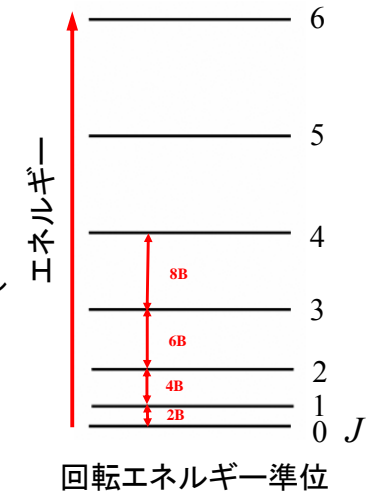
エネルギー準位と多重度

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

多重度  $g_J = 2J + 1$ 

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

16

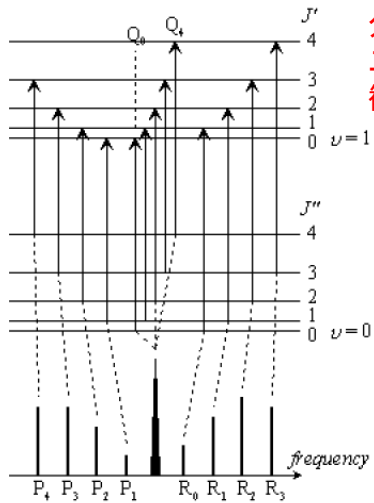
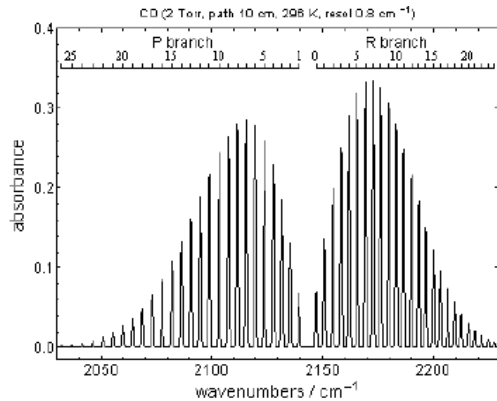


図 3.10 スペクトル枝

二原子分子の振動回転  
エネルギー準位

分子の振動と回転は同時に起こるので、  
二原子分子では振動回転スペクトルが  
観測される。



COの振動回転スペクトル

剛体回転子の問題は、分子の回転スペクトルから、原子  
の質量や結合長を決定するときに応用できる。

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

$$\Delta E_{J \leftarrow J-1} = E_J - E_{J-1} = hc2B(J+1)$$

$$\Delta E_{J+1 \leftarrow J} = E_{J+1} - E_J = hc2BJ$$

$$\therefore \Delta(\Delta E) = \Delta E_{J \leftarrow J-1} - \Delta E_{J+1 \leftarrow J} = hc2B$$

$$\Delta(\Delta \tilde{\nu}) = 2B$$

回転定数  $B$

$$hcB = \frac{\hbar^2}{2I}$$

$$\therefore B = \frac{\hbar}{4\pi I}$$

$$\Delta E = h\nu$$

$$\frac{\Delta E}{hc} = \frac{h\nu}{hc} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu}$$

回転スペクトルの吸収線は等間隔(2B)である。

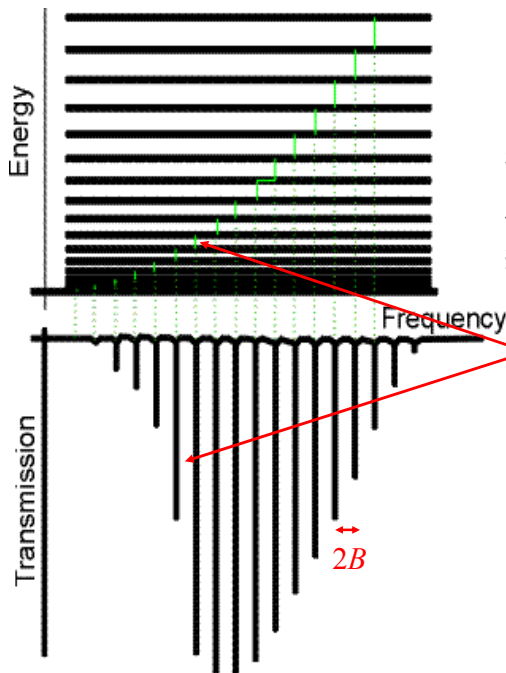


図13・19 直線回転子の  
回転エネルギー準位と、選  
択律  $\Delta J = \pm 1$  によって許さ  
れる遷移, および代表的な  
純回転スペクトル.

エネルギー準位が高くなるに連  
れて、占拠数は指数関数的に  
減少するはずだが途中まで強  
度が増大している。回転準位  
の場合は各準位の多重度は  $2J+1$   
である。高いエネルギー準位  
ほど多重度が増すので、収容  
できる粒子の数は増えるので、吸  
収強度はどこかで極大になり、  
その後は単調に減少する。

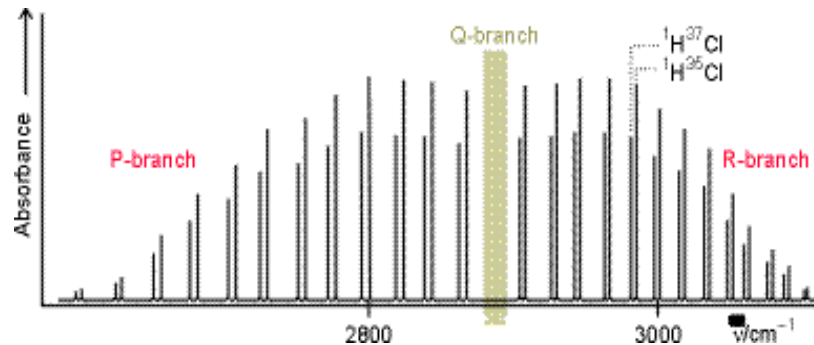


図13・34 HClの高分解能振動回転スペクトル。  $H^{35}Cl$ と $H^{37}Cl$   
の両方が寄与するので(天然存在比は3:1である), 吸収線は対  
になって現れる。

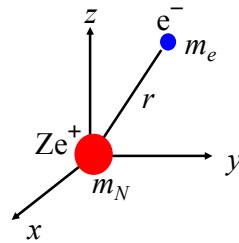
10・1 水素型原子の構造

原子番号がZ, すなわち核電荷がZe<sup>+</sup>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

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



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

○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。**

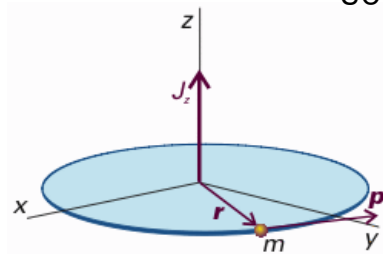


図9・27 xy面内にある半径rの円形通路の質点mの粒子

角運動量  
=位置ベクトル×運動量  
$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{P}$$

Table 16.1 Moments of inertia **慣性モーメント**

1. Diatomics



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

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

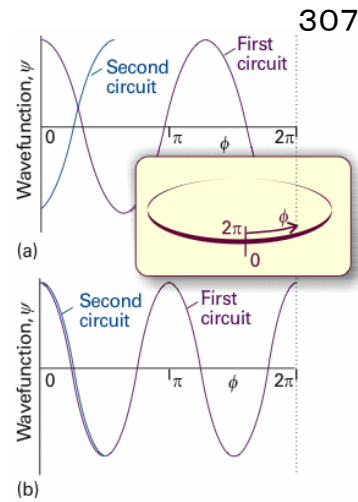
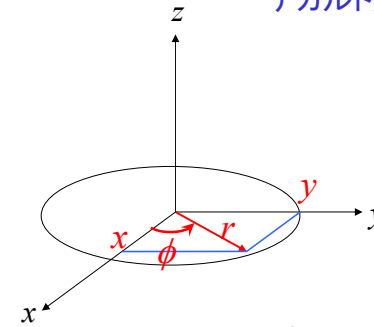


図9・28 環上の粒子のシュレディンガー方程式の二つの解

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



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

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

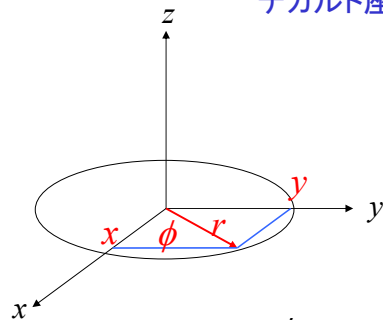
同様に

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

「量子力学を学ぶための解析力学入門」増補第2版、  
高橋康著、講談社

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



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

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

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)の変換式のまとめ

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

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

デカルト座標(直角座標)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 $\phi$ 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 $x, y \dots 2$ 個

(極座標)変数 $\phi \dots 1$ 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。

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

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

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

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)

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。

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

(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

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

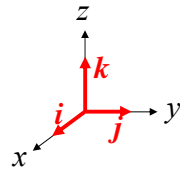
$$p_x \rightarrow \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

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



根拠9・6 角運動量の量子化

角運動量  $J=r \times p$



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

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

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

極座標表示にすると

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

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

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

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

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

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

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

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

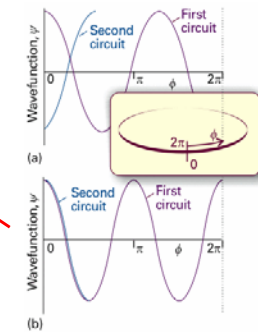
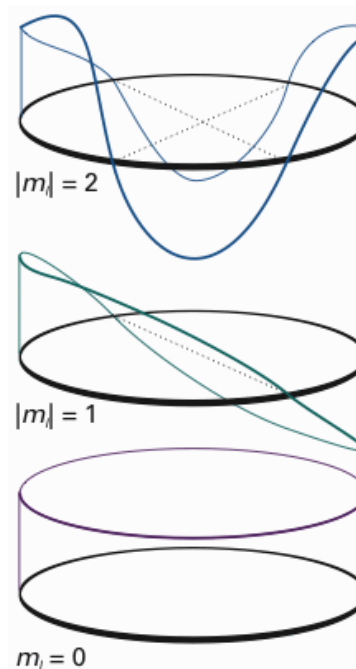


図9・28 環上の粒子のシュレディンガー方程式の二つの解

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

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

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

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

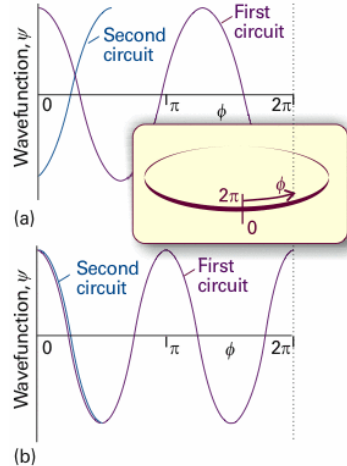
$$= \cos(2\pi m_l) \pm \sin(2\pi m_l)$$

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

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

$m_l$ は整数でなければならない。

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



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

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

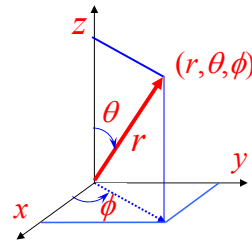
9・7 三次元の回転: 球面上の粒子

(a) シュレディンガー方程式

ハミルトニアン

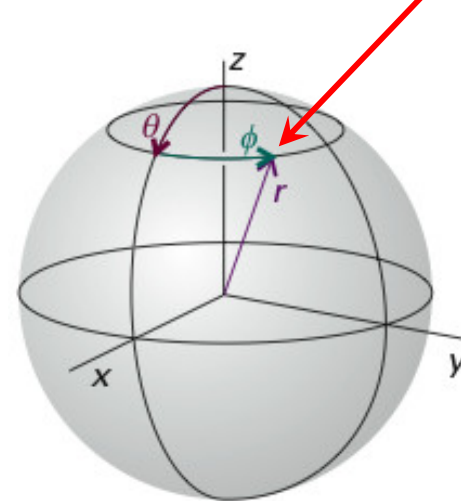
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V$$

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  $\theta$  と  $\phi$  の関数  $\Psi(\theta, \phi)$  である。



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

$$(x, y, z) = (r, \theta, \phi)$$



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

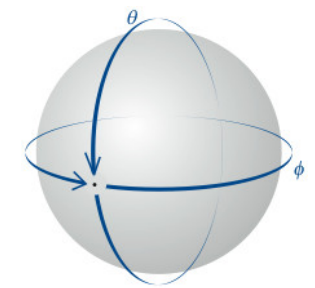
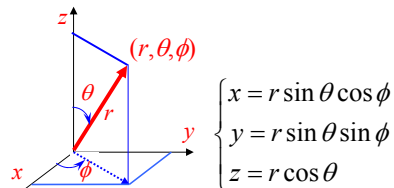


図9・35 球面極座標

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

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



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

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

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

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

$\Psi(\theta, \phi)$  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、

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

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  $\phi$  だけ、右辺は  $\theta$  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、

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

(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

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

(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。

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

45

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) 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。

46

球面調和関数  $Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = Ne^{\pm im_l \phi} P_l^{m_l}(\cos \theta)$  312

球面調和関数には、2つの量子数  $m_l, l$  が現れる。

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

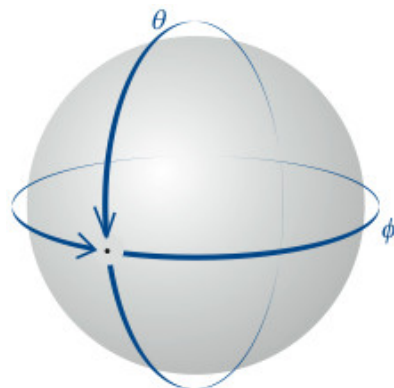


図9・34 球面上の粒子の波動関数は2つの境界条件を満たさなければならない。この要請から、粒子の回転状態を表す角運動量状態に対して2つの量子数が生じる。

47

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

$$Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = Ne^{\pm im_l \phi} P_l^{m_l}(\cos \theta)$$

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

(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。

48

表9・3 球面調和関数  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$

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

EX

49

量子数  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$

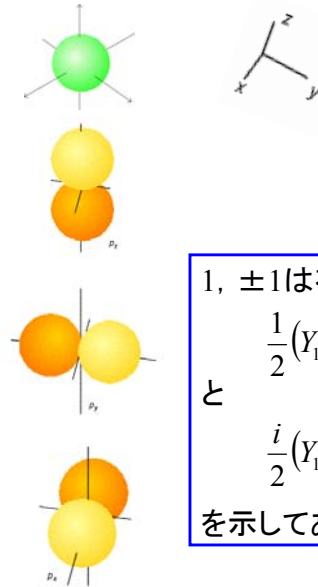
$l, m$   
0 0 定数

1 0  $\cos \theta$

1  $\pm 1$   $\sin \theta \sin \phi$

1  $\pm 1$   $\sin \theta \cos \phi$

概形

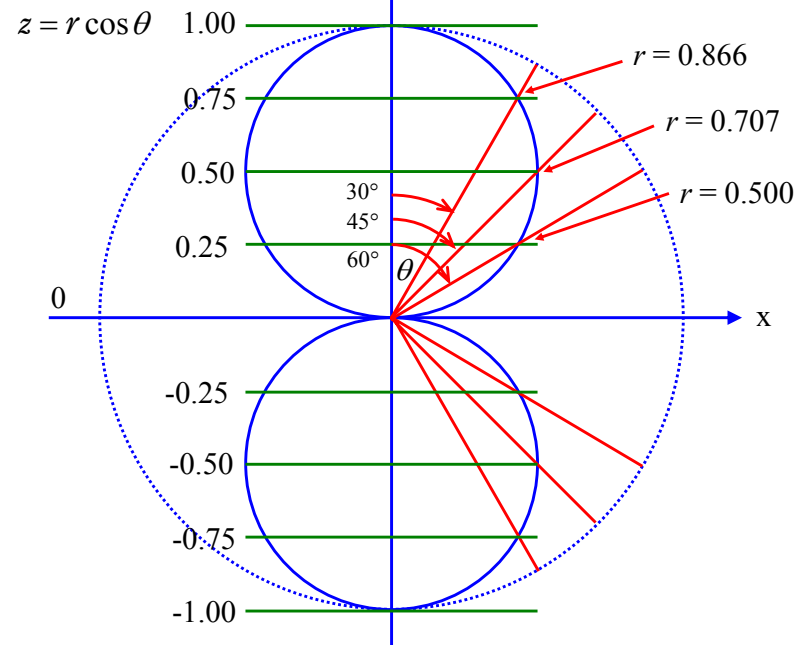


1,  $\pm 1$ は有理化して,  
 $\frac{1}{2}(Y_{1,1} + Y_{1,-1})$   
 と  
 $\frac{i}{2}(Y_{1,1} - Y_{1,-1})$   
 を示してある。

EX

50

極座標プロット



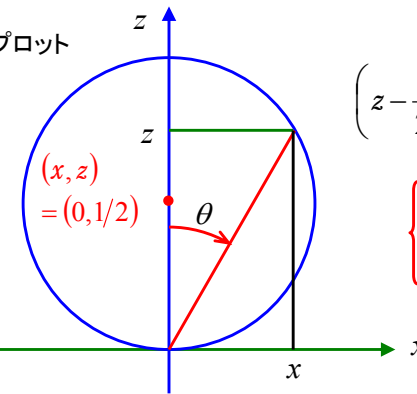
EX

51

x-z面での極座標プロット

$z = r \cos \theta$

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



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

中心  $(x, z) = (0, \frac{1}{2})$   
 半径  $\frac{1}{2}$

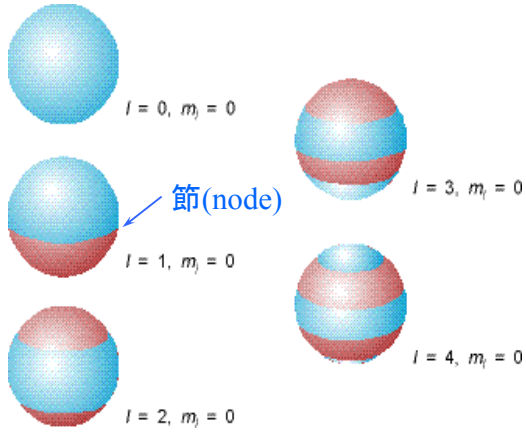
EX

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

52

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.

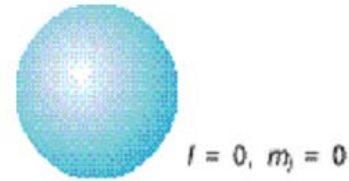


角運動量のz成分の大きさを表す  $m_l$  は全てゼロ.

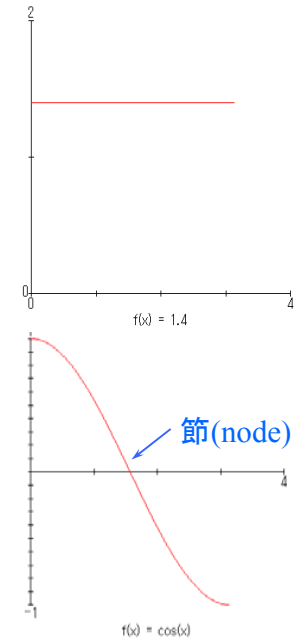
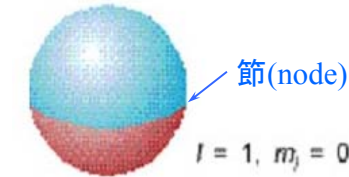
波動関数は

- $l=0$ は定数,
- $l=1$ は  $\cos\theta$ ,
- $l=2$ は  $3\cos^2\theta-1$ ,
- $l=3$ は  $(5\cos^3\theta-3\cos\theta)$

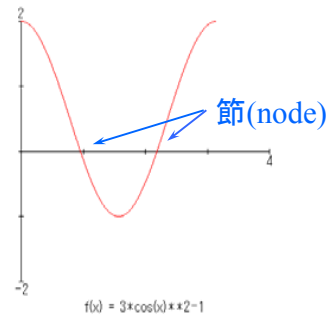
角運動量のz成分の大きさを表す  $m_l$  は全てゼロである.  
 $l=0$ は  $\theta$ によらず定数, nodeはない.



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



$l=2$ は  $3\cos^2\theta-1$ , nodeは2つ.



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

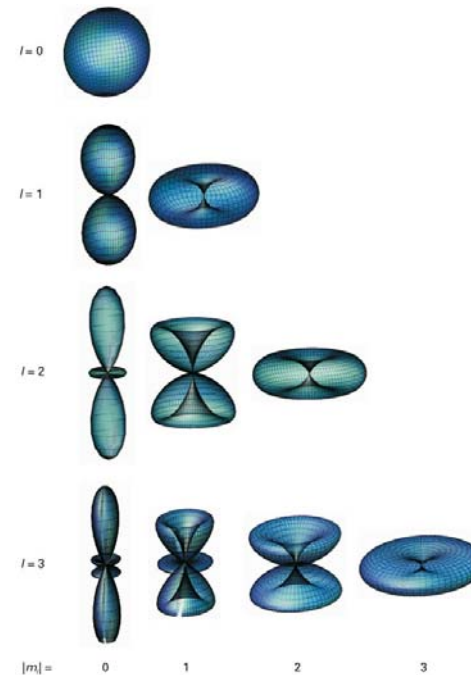
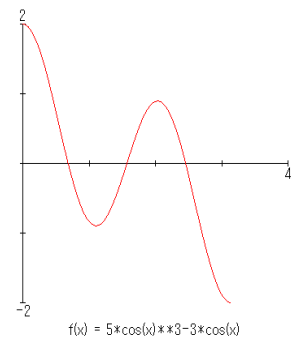
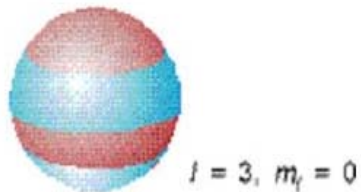


図9・37  $l=0, 1, 2, 3$ に対する波動関数のもっと完全な表現



(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。

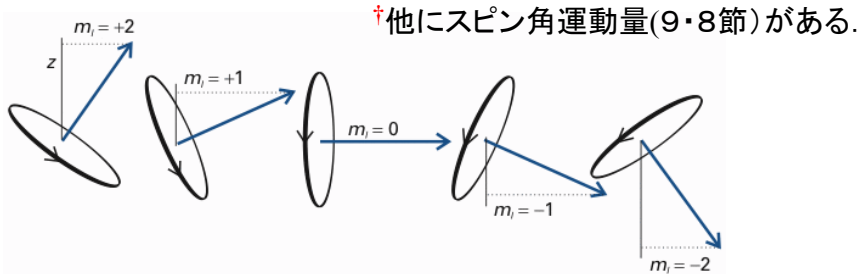


図9・38  $l=2$  のときの角運動量の許される値

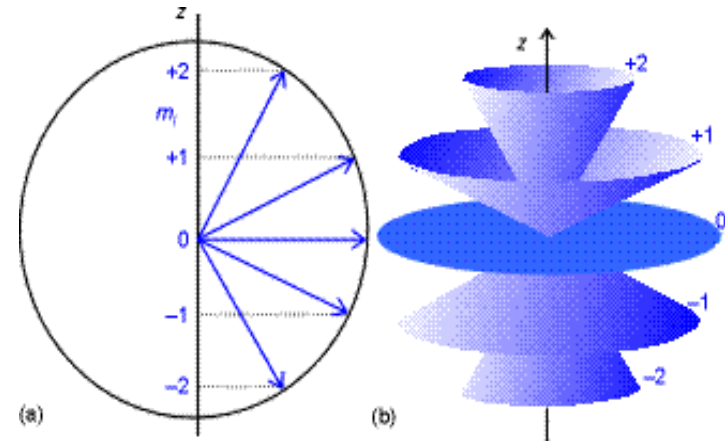
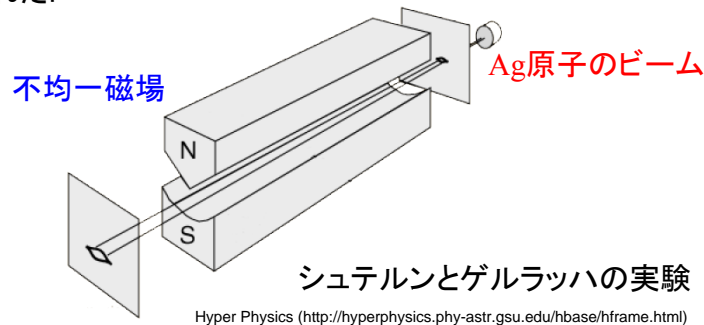


図9. 40 角運動量のベクトルモデル (a)は図9. 38をまとめたものであるが、z軸の回りの方位角は確定できないので、(b)のように円錐上のどこかにあって方位は特定できないモデルの方が良い。

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 Hyper Physics (<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html>) 59

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。

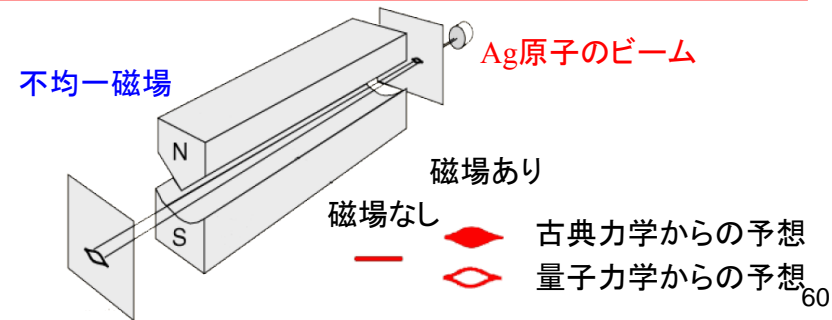
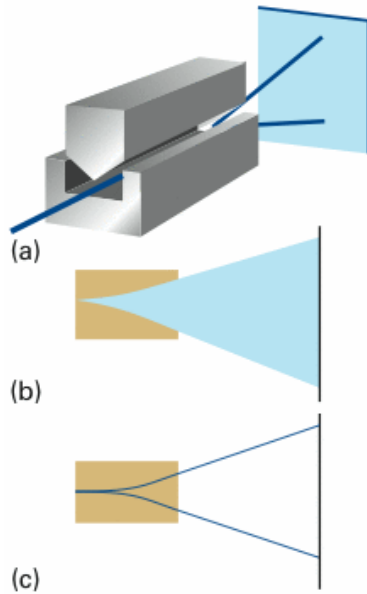


図9・39 シュテルン-ゲルラッハの実験



(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 :  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$   
 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。

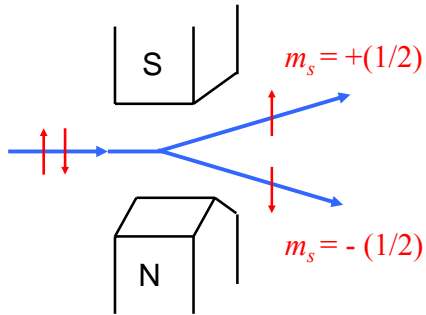
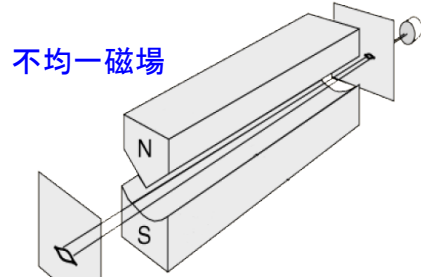


スピン角運動量

# シュテルン・ゲルラッハの実験

EX  
Ag原子のビーム

不均一磁場



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。

65

## 原子物理の歴史を変えた安物の葉巻

プレチスラブ・フリードリッヒ、ダッドレー・ハーシュバック

1922年、オットー・シュテルン(Otto Stern)とワルター・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物理実験の証明は、原子物理学の発展の重要な瞬間をもたらした。彼らの実験は、磁場の不均一性を利用して、原子の磁気モーメントを測定することによって、原子の磁気モーメントが空間的に離れて存在することを示した。この発見は、原子の磁気モーメントが空間的に離れて存在することを示した。この発見は、原子の磁気モーメントが空間的に離れて存在することを示した。

パリティ

Vol.19, No.11,  
17-26 (2004)

大塚一朗

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

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

Physics Today, 56, 53-59(2003)

## 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.

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 as essential experiments that ushered in the heroic age of quantum physics. Perhaps no other experiment is so often cited for elegant conceptual simplicity. From its coverage both in introductory texts and a host of useful applications of quantum theory, it has become a staple of the quantum physics curriculum. Yet even among atomic physicists, very few today are aware of the historical particulars that ushered the discovery of the experiment and the subsequent development of quantum theory. Among the particulars are a warty but a had cigar, a timely gust of wind, a railroad strike, and an untimely resignation of Stern that reoriented Stern and Gerlach. Their experiment, which revealed the existence of the magnetic field, started, elated, and undaunted quantum theory, including several who had been trained by Stern and Gerlach.

Under Einstein's influence, Stern became interested in light quanta, the nature of atoms, magnetism, and statistical physics. However, Stern was shocked by the non-relativistic atomic model of Niels Bohr. Shortly after it appeared in 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!" When Einstein moved to Berlin in 1914, Stern became president of the theoretical physics at Frankfurt. World War I soon intervened, but even while serving in the German army, Stern continued to do significant work, including an unsuccessful but prominent experiment, an attempt to separate by diffusion a suspected hydrogen isotope of mass 2.

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 experiments of Louis Debye in 1919, which demonstrated that molecules exist in straight lines. Stern was recognized by the "simplicity and inventiveness" of the method, which "allows 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."

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

Physics Today, 56, 53-59(2003)

66



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.)

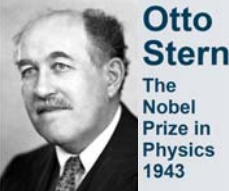


Figure 3. Walther Gerlach (1889–1979), cigar in hand, in his laboratory at the Institute for Physics in Munich, about 1950. (Photo courtesy of W. Schütz, Phys. Bl. 25, 343, 1969.)



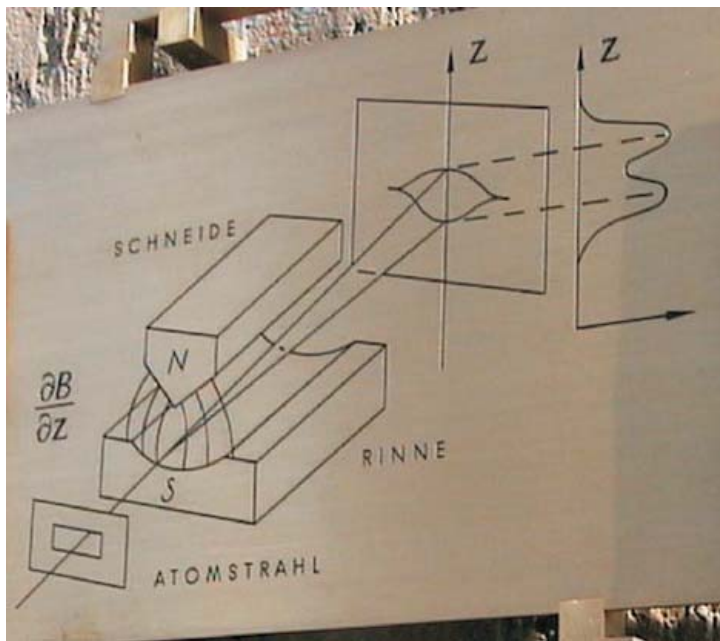
67



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。

68





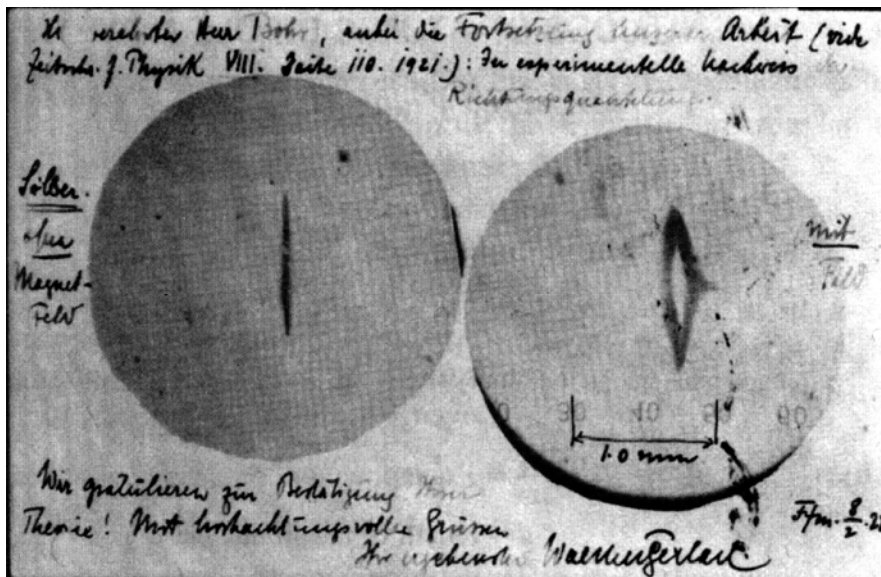
シュテルンとゲルラッハの実験装置模式図

EX

69



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

71

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。

72

5月23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.