

無機化学 2013年4月～2013年8月

水曜日1時間目114M講義室

9章 量子論:手法と応用

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章を概説する

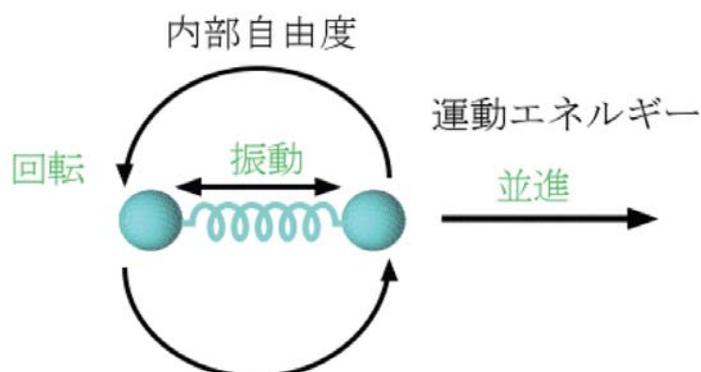
1

286

9章 量子論:手法と応用

量子力学にしたがって系の性質を見出すためには、その目的にかなったシュレディンガー方程式を解く必要がある。

この章では、「並進」、「振動」、「回転」を量子力学的に取り扱うことによって、波動関数とそのエネルギーを導く。この過程で自然に量子化が現れてくる。



2

○並進運動

1次元の自由運動のシュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi$$

(自由運動とは、ポテンシャルエネルギーがゼロの運動である)

あるいは、簡潔に表現すると、 $\mathcal{H}\psi = E\psi$ である。

ここで、 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2}$ である。

そして、一般解は

$$\Psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

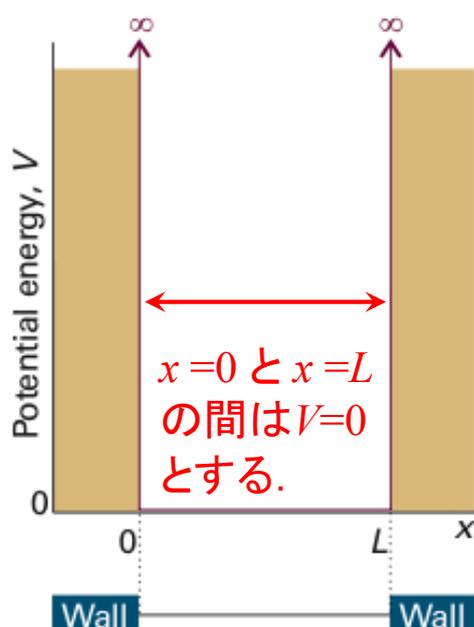
$$E = \frac{k^2\hbar^2}{2m}$$

である。

3

9・1 箱の中の粒子(a particle in a box)

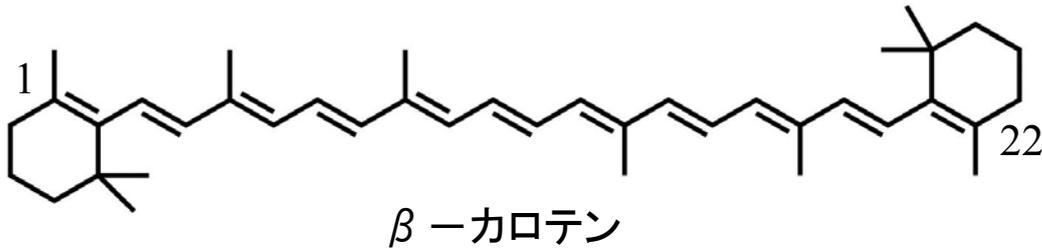
図9・1のようなポテンシャルにしたがう自由粒子、すなわち1次元の箱の中の粒子の問題を量子力学的に取り扱う。



質量 m の粒子は、 $x=0$ と $x=L$ にある2つの無限の高さを持つ壁の間に閉じ込められている。簡単のために、この間のポテンシャルエネルギーはゼロとする。

図9・1 通り抜けることができない壁のある、1次元領域にある粒子。 $x=0$ と $x=L$ の間でポテンシャルエネルギーはゼロとする。

4



二重結合と単結合が交互に連なったポリエンでは、炭素原子の数が増えると、光の吸収極大が長波長側にずれてくる。炭素鎖が長くなると、青、緑、赤色の可視光を吸収するので色が着いて見える。

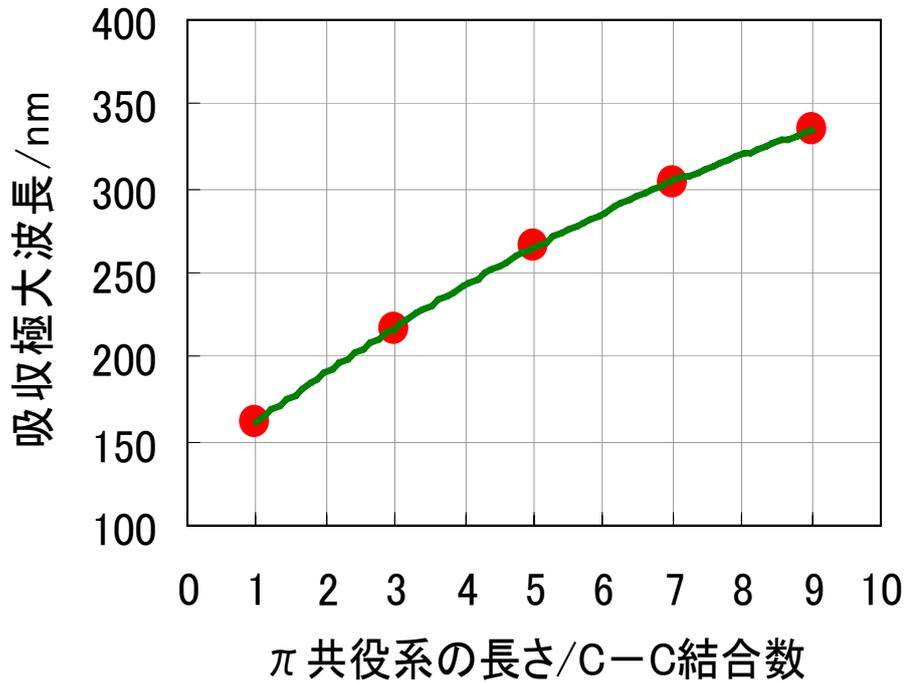
[数値例9・1] β-カロテンは直線形のポリエンで、22個の炭素原子鎖に沿って10個の単結合と11個の二重結合が交互に存在する。各CC結合長を140pmにとると、22個の炭素原子が作る箱の長さは0.294nmとなる。箱の中の粒子の問題を当てはめて、β-カロテンが吸収する波長を計算すると、1,240nmである。実験値は497nmであり、可視領域の光である。

5

	π 共役系の長さ (C-C結合の数)	最大吸収波長 (実測値)
	エチレン 1	162nm
	1,3-ブタジエン 3	217nm
	1,3,5-ヘキサトリエン 5	266nm
	1,3,5,7-オクタテトラエン 7	304nm
	1,3,5,7,9-デカペンタエン 9	334nm

6

π 共役系の長さ と 吸収極大波長の関係



7

(a) 許される解

287

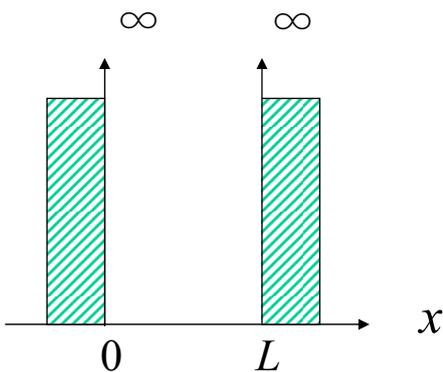
○自由粒子 E_k のあらゆる値が許される。

古典力学の結果と一致する。

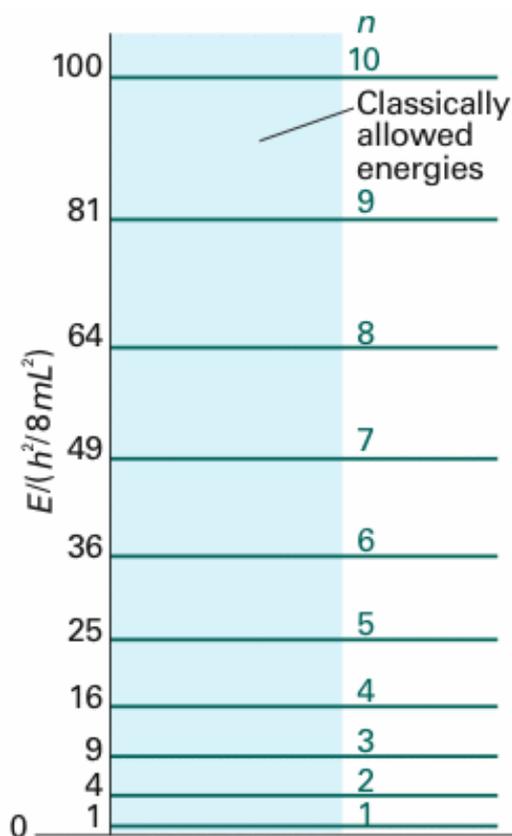
○束縛粒子 粒子がある領域に閉じ込められているときは、一定の境界条件を満たす波動関数しか許され

ない。 E_k がとり得る値が不連続になる

(量子化される)。



8



◎ $0 < x < L$ の領域に閉じ込められた粒子の波動関数とエネルギー

$$\Psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n=1,2,\dots$$

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

図9・2 箱の中の粒子に対して許されるエネルギー準位. エネルギー準位が n^2 の形で増加するから, 準位間隔が量子数の増加とともに増加することに注意せよ.

(c) 解の性質

波動関数 ψ_n は、

(1) 定在波である。→量子化

(2) $n-1$ 個の節(node)を持つ

(3) **ゼロ点エネルギー** $E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$ を持つ

粒子のとり得る最低エネルギーはゼロではない。(古典力学ではゼロが許されていて, 静止した粒子に相当する)

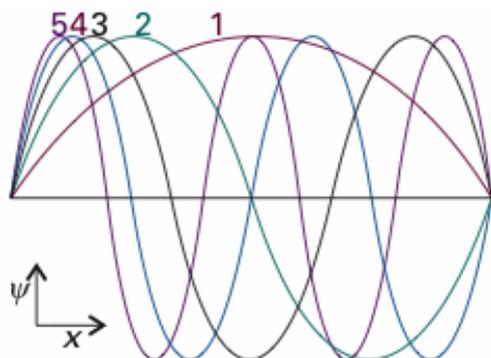


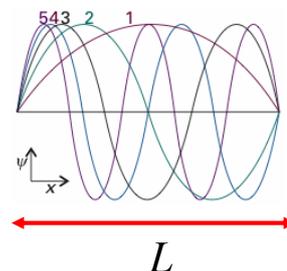
図9・3 箱の中の粒子の最初の5つの規格化した波動関数の例。各波動関数は定在波である。

ド・ブローイの関係式と波動関数の境界条件から、箱の中の粒子のエネルギーを求めよ。

[解法]箱にちょうどあてはまるには、距離 L が半波長の n 倍でなければならない。

$$L = n \times \frac{1}{2} \lambda \quad n = 1, 2, \dots$$

$$\lambda = \frac{2L}{n} \quad n = 1, 2, \dots$$



波長 λ と運動量 p の間にはド・ブローイの関係式が成り立つ。

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{nh}{2L}$$

したがって、許されるエネルギーは

$$E_n = \frac{p^2}{2m} = \frac{n^2 h^2}{4L} \frac{1}{2m} = \frac{n^2 h^2}{8mL}$$

5月1日

279

自習問題8・5 $\cos ax$ は、(a) d/dx , (b) d^2/dx^2 の固有関数か？

$$(a) \frac{d}{dx} (\cos ax) = -a \sin ax$$

$\cos ax$ は、 d/dx の固有関数ではない。

$$(b) \frac{d^2}{dx^2} (\cos ax) = -a \frac{d}{dx} (\sin ax) = -a^2 (\cos ax)$$

$\cos ax$ は、 d^2/dx^2 の固有関数である。

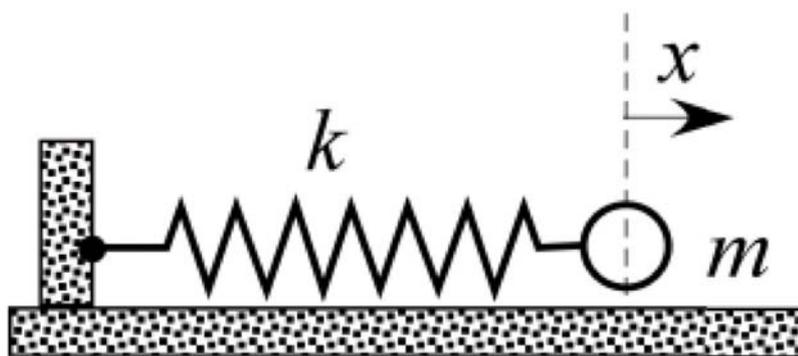
固有値は $-a^2$ である。

○振動運動

粒子が、その変位に比例する復元力、

$$F = -kx$$

を受けると、調和振動(harmonic motion)を行う。バネを x だけ伸ばすと、伸ばした長さに比例してバネが縮まろうとする力が働く。 k は力の定数である。



調和振動子

13

調和振動子に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

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

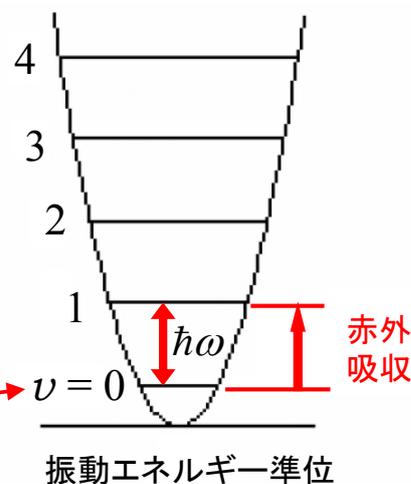
となり、すべての v に対して同じである。

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、零点エネルギーがある。

14

振動数

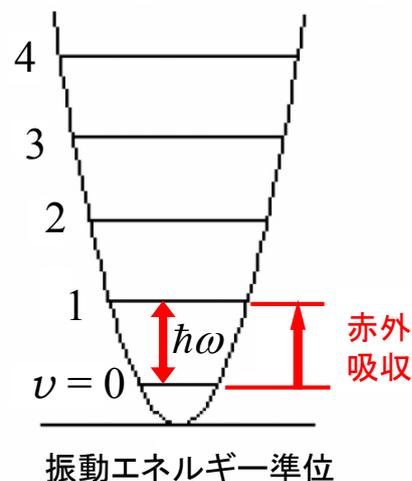
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_f}{\mu}}$$

エネルギー準位

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots$$

二原子分子の赤外吸収, cm^{-1} (μm)

HCl	2886 (3.47)
NO	1876 (5.33)
CO	2143 (4.67)

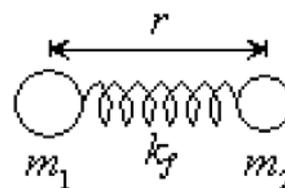


15

ばね定数 k_f [N m^{-1}] と結合次数, 結合解離エネルギー D [kJ mol^{-1}]

EX

	k_f	結合次数	D
HBr	384	1	366
Cl ₂	318	1	243
O ₂	1139	2	498
NO	1548	2.5	632
CO	1855	3	1076
N ₂	2241	3	945



ばね定数が高いほど、堅いばねである。三重結合を持つ N_2 の k_f は大きい。一方、塩素分子の単結合は k_f が小さく柔らかい結合である。

16

数値例9・3 分子振動の吸収振動数の計算

代表的なX-H型の化学結合の力の定数は 500Nm^{-1} くらいである。プロトンの質量はほぼ $1.7 \times 10^{-27}\text{kg}$ であるから(電子の質量は無視できる)

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} = \sqrt{\frac{500 \text{ kgms}^{-2}\text{m}^{-1}}{1.7 \times 10^{-27} \text{ kg}}} = 5.4 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

となり, 隣接準位間の間隔 ΔE は

$$\begin{aligned} \Delta E &= \hbar\omega = 1.05 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 5.4 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \\ &= 5.7 \times 10^{-20} \text{ J} \\ &= \frac{5.7 \times 10^{-20} \text{ J}}{1.60 \times 10^{-19} \text{ JeV}^{-1}} = 0.36 \text{ eV} \end{aligned}$$

1モルあたりにすると,

$$\Delta E = \hbar\omega = 5.7 \times 10^{-20} \text{ J} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 34 \text{ kJmol}^{-1}$$

17

結合の振動を一つの準位から直ぐ上の準位に励起するには, 振動数 ν が

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{5.7 \times 10^{-20} \text{ J}}{6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}} = 8.6 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

したがって, 波長 λ が

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3.0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}}{8.6 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}} = 3.5 \times 10^{-6} \text{ m} = 3.5 \mu\text{m}$$

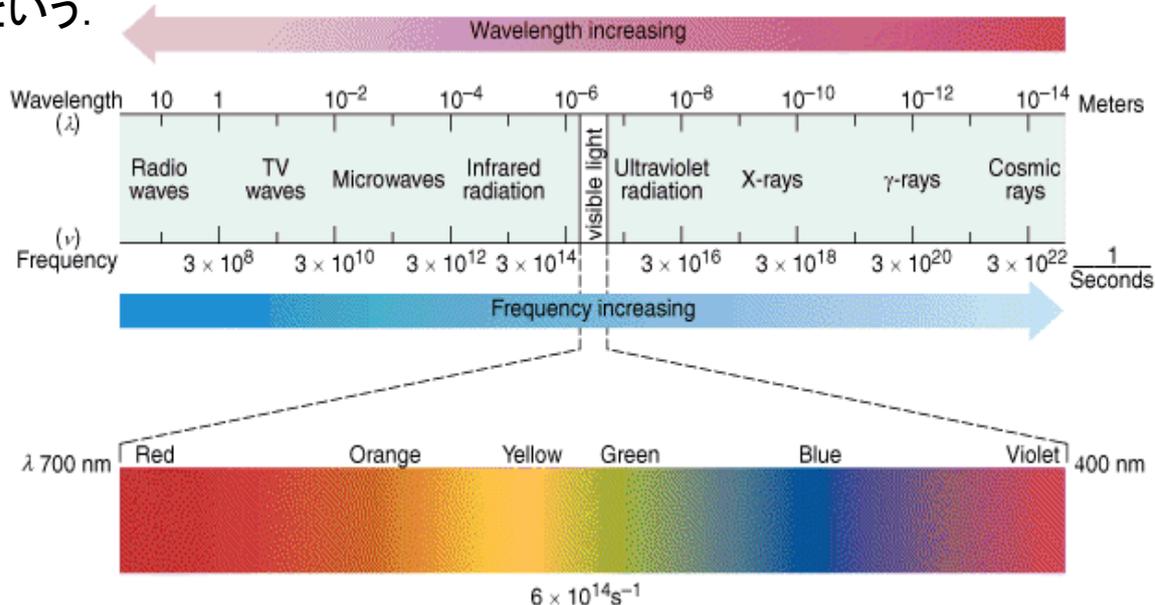
の電磁波が必要となる。だから, **分子の隣接振動エネルギー準位間の遷移は赤外線**で刺激され, **あるいは赤外線を放出することになる。**

赤外線あるいは遠赤外線は, ヒトの目には感じられないが物質の振動エネルギー準位を励起させるので, 暖かく感じる。

18

電磁波スペクトル

電磁波は、波長の短い、宇宙線、 γ 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。



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

$Y_{l,m}(\theta, \phi)$: 球面調和関数

$L_{n,l}$: ラゲール多項式

$P_l^{|m_l|}(\cos \theta)$: ルジャンドル多項式

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

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

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

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)

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

$$I = \mu r^2$$

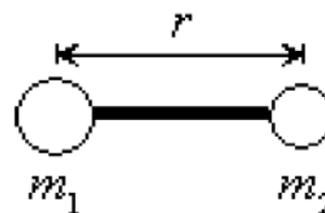


図 3.1 剛体回転子モデル

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

21

三次元の回転運動

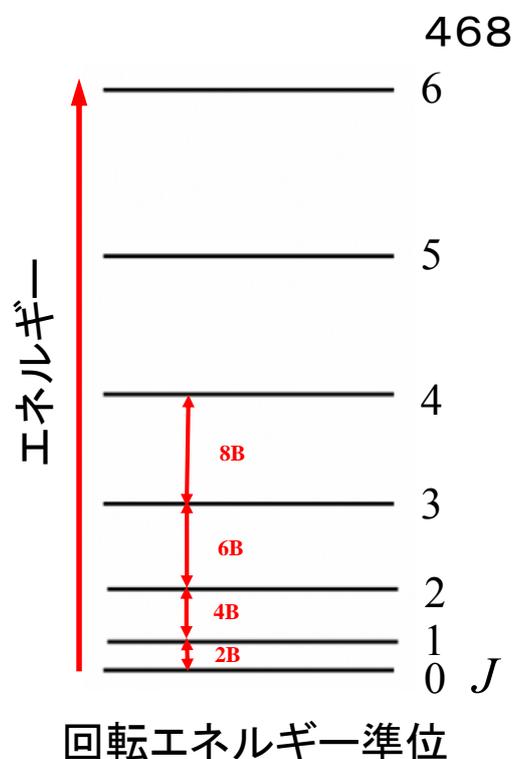
エネルギー準位と多重度

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

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。

22

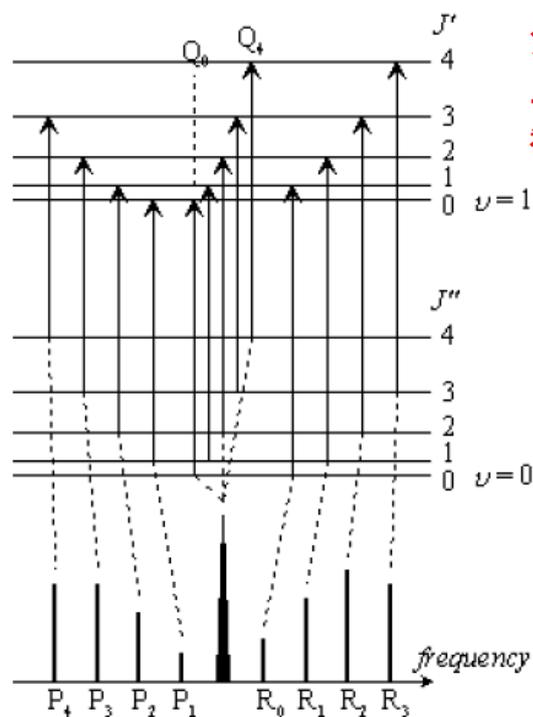
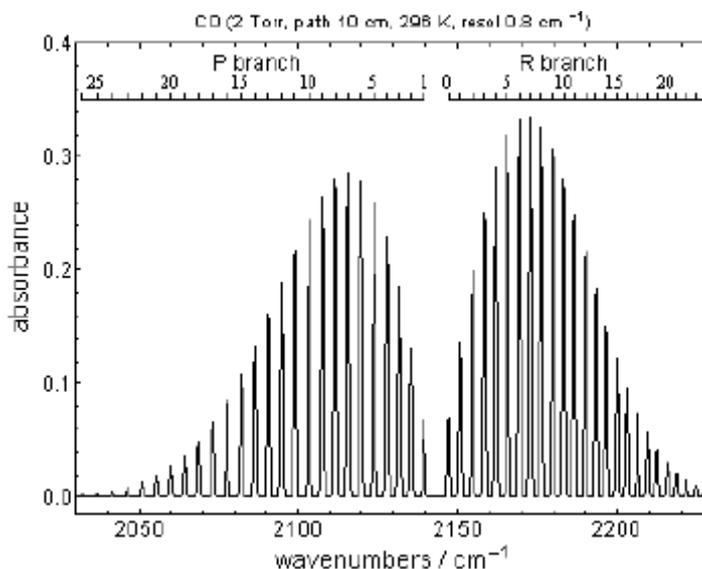


図 3.10 スペクトル枝

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

23

チェックリスト

323

第9章

□1 自由な粒子の波動関数は $\Psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ であって、

$E = k^2 \hbar^2 / 2m$ である。

□2 長さLの一次元の箱の中の粒子の波動関数とエネルギーは、

それぞれ $\Psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$, $n=1,2,\dots$, $E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}$

である。ゼロ点エネルギー、つまり許される最低のエネルギーは

$E_1 = \frac{\hbar^2}{8mL^2}$ である。

□3 対応原理とは、量子力学で大きな量子数に到達すると古典力学が現れてくる、という原理である。

24

□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、

$V=(1/2)kx^2$ 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。

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

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

25

○回転運動

9・6 二次元の回転：環上の粒子

xy 面内における z 軸まわりの半径 r の回転運動を考える。

角運動量 $J_z = \pm rp$

エネルギー $E = p^2/2m = J_z^2/2mr^2$

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。**

307

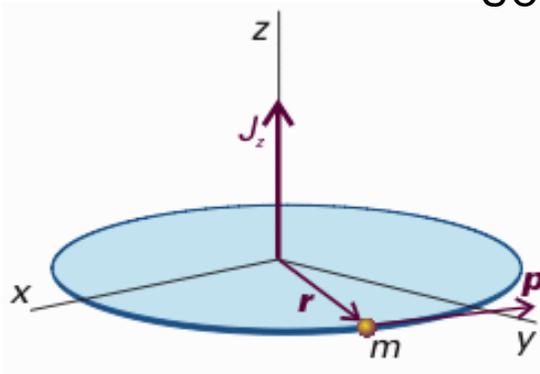


図9・27 xy 面内にある半径 r の円形通路の質点 m の粒子

角運動量

=位置ベクトル×運動量

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

26

(a) 回転の量子化の定性的な起源

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

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

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

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

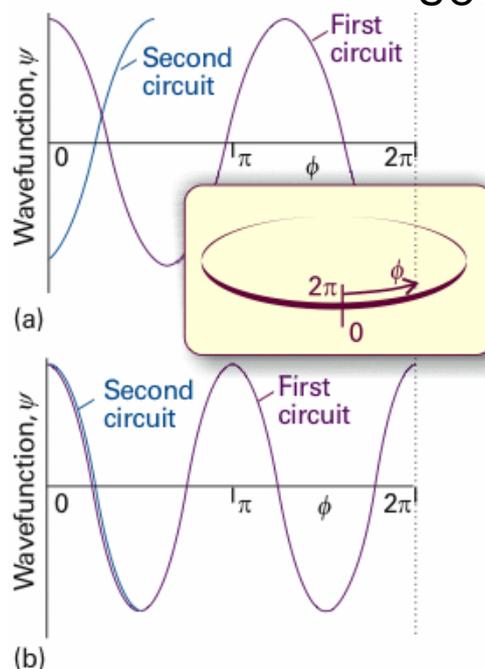
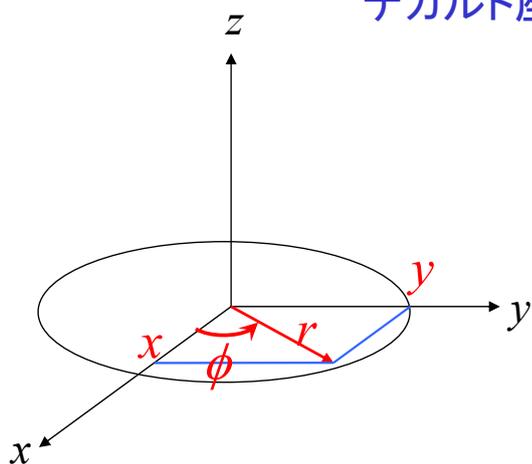


図9・28 環上の粒子のシュレディンガー方程式の二つの解

根拠9・5 環上の粒子のエネルギーと波動関数

デカルト座標 (x, y) と極座標 (r, ϕ) の変換式



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

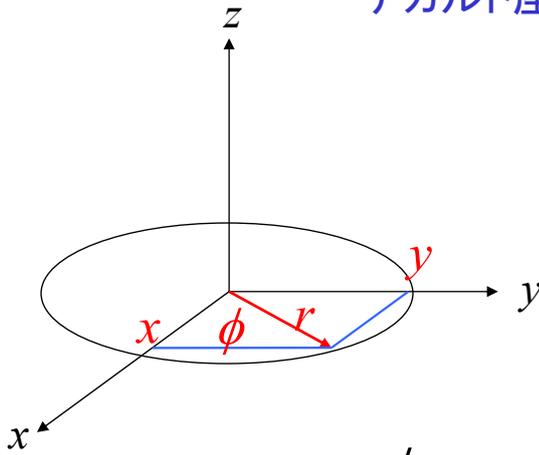
$$\begin{cases} r^2 = x^2 + y^2 \\ \tan \phi = \frac{y}{x} \end{cases}$$

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

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



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

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

29

デカルト座標(x,y)と極座標(r,φ)の変換式のまとめ

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

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

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

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。

30

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

シュレディンガー方程式

(慣性モーメント $I = mr^2$)

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

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

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

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

ここで、

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

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

(直角座標) 変数 $x, y \cdots 2$ 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。

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

33

(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

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

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

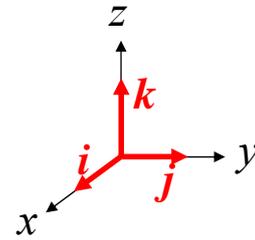
$$x \rightarrow \hat{x}$$

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

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

34

角運動量 $J=r \times p$



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

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

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

35

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

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

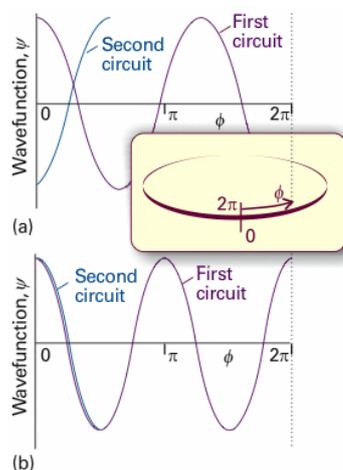
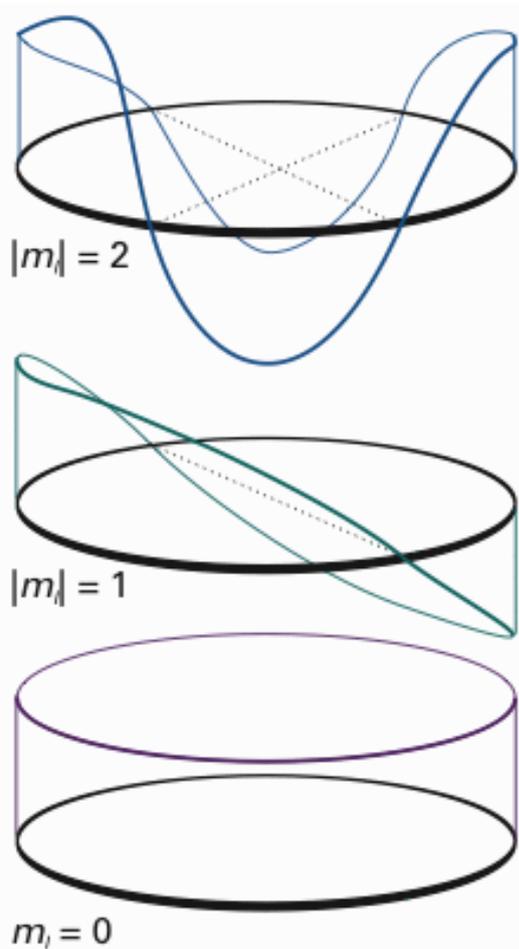
J_z を $\Psi_{m_l}(\phi)$ に作用させる

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

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

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

37



309

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。

38

波動関数の境界条件

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

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

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

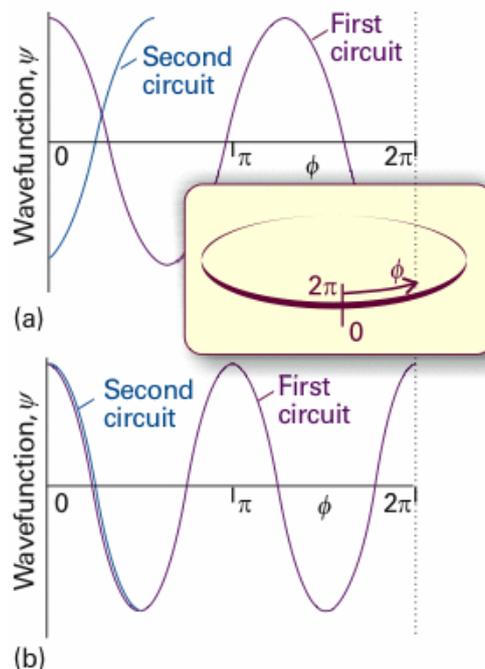
$$= \cos(2\pi m_l) \pm \sin(2\pi m_l)$$

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

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

m_l は整数でなければならない。

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



39

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

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

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

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

40

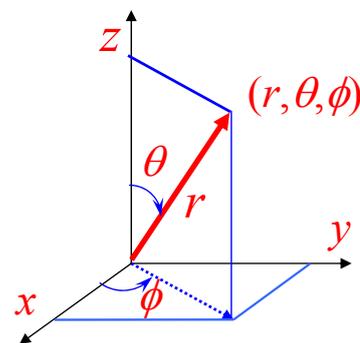
9・7 三次元の回転: 球面上の粒子

(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。



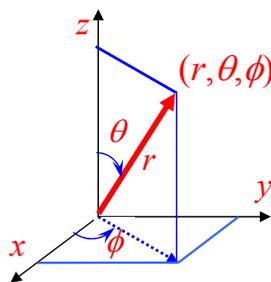
$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

41

三次元デカルト座標 → 三次元極座標

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

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



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

42

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

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,

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

45

(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	$3 \sin^2 \theta$

46

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。

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

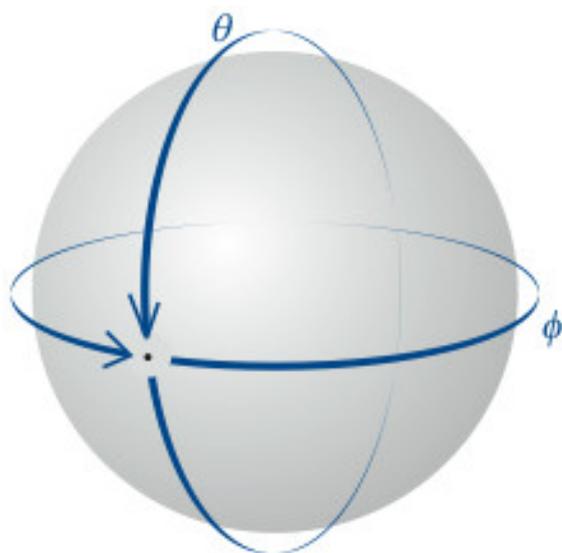


図9・34 球面上の粒子の波動関数は2つの境界条件を満たさなければならない。この要請から、粒子の回転状態を表す角運動量状態に対して2つの量子数が生じる。

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

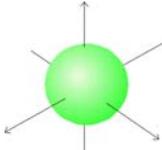
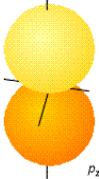
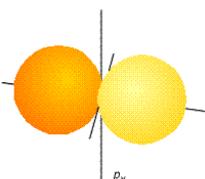
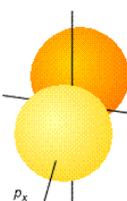
$$E = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I}, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

$$\text{多重度 } g_l = 2l + 1$$

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。

(c) 空間量子化

314

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。

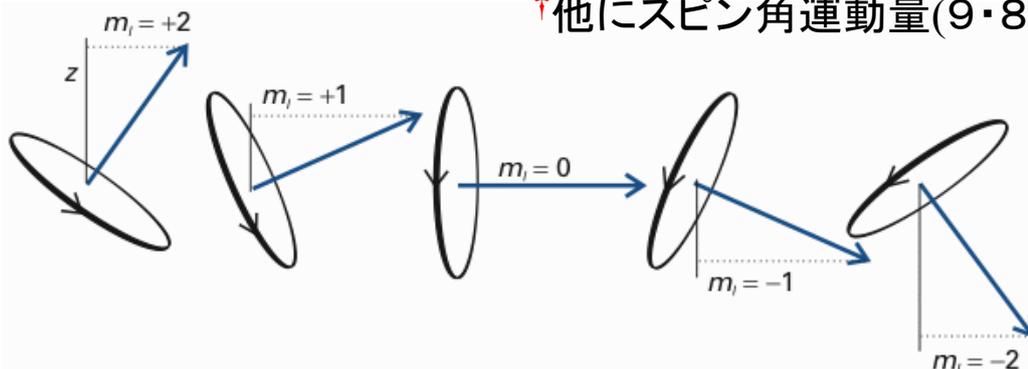


図9・38 $l=2$ のときの角運動量の許される値

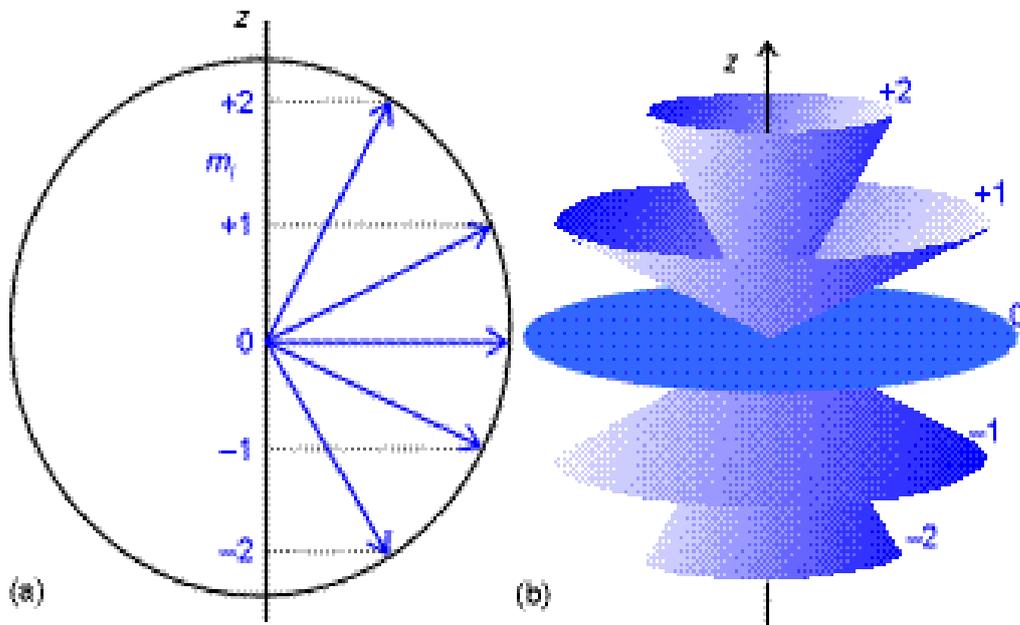


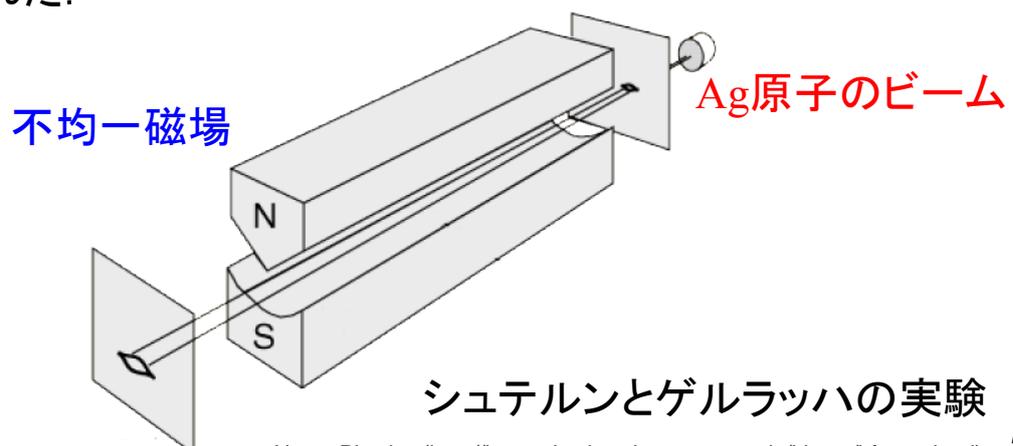
図9. 40 角運動量のベクトルモデル (a)は図9. 38をまとめたものであるが、 z 軸の回りの方位角は確定できないので、(b)のように円錐上のどこかにあって方位は特定できないモデルの方が良い。

53

9・8 スピン

318

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。



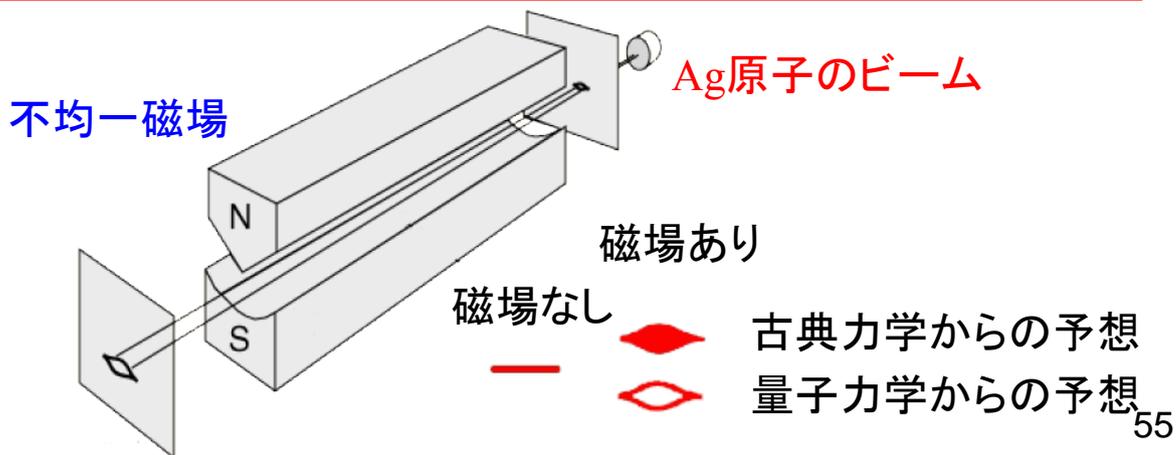
シュテルンとゲルラッハの実験

54

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。

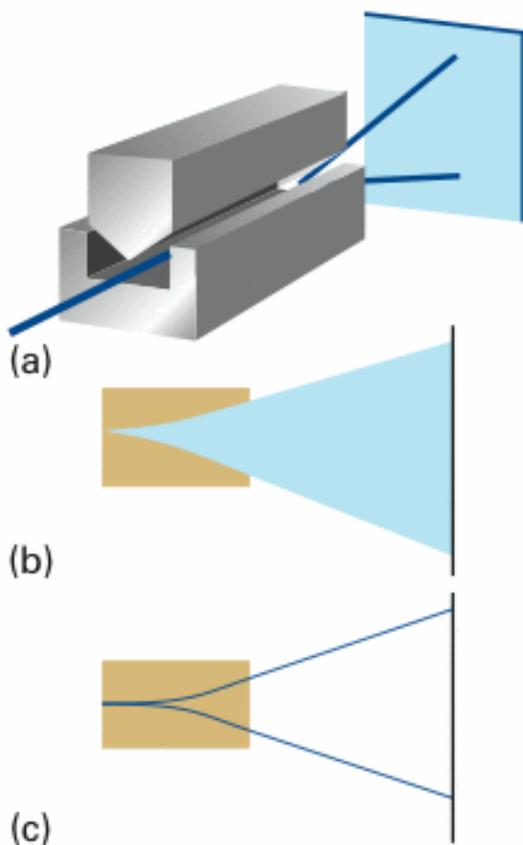
量子力学・・・角運動量は空間量子化されているので、離散的な
配向しか取ることができないので、数本の鋭い
原子の帯が観測されるであろう。



55

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。

56

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。

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

角運動量のz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。

57

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

58

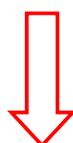
Ag : [Kr]4d¹⁰5s¹

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

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

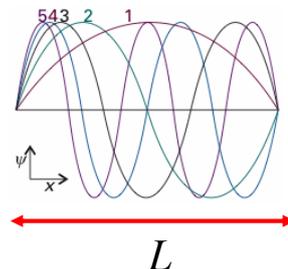
シュテルン-ゲルラッハの実験によると, Ag原子ビームが2本に分裂したということは, 電子スピン量子数は整数ではなく, 半整数の $1/2$ であることを意味する.

ド・ブローイの関係式と波動関数の境界条件から、箱の中の粒子のエネルギーを求めよ。

[解法]箱にちょうどあてはまるには、距離 L が半波長の n 倍でなければならない。

$$L = n \times \frac{1}{2} \lambda \quad n = 1, 2, \dots$$

$$\lambda = \frac{2L}{n} \quad n = 1, 2, \dots$$



波長 λ と運動量 p の間にはド・ブローイの関係式が成り立つ。

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{nh}{2L}$$

したがって、許されるエネルギーは

$$E_n = \frac{p^2}{2m} = \frac{n^2 h^2}{4L} \frac{1}{2m} = \frac{n^2 h^2}{8mL}$$

小テスト(2)

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。

[1]Ag : $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$ の最外殻電子がs電子であり、軌道角運動量を持たない、すなわち軌道角運動量を持たないのに磁気的な相互作用を示した。

[2]軌道角運動量を J とすると、 $J(J+1)$ 本に分裂する。2本に分裂したことは、角運動量が $1/2$ でなければならない。これは、通常の軌道角運動量が整数値を持つことから予想外の結果であった。

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。

