

無機化学

2015年4月～2015年8月

水曜日4時間目116M講義室
第6回 5月27日

回転運動: 球面調和関数
角運動量とスピン

担当教員: 福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

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20日

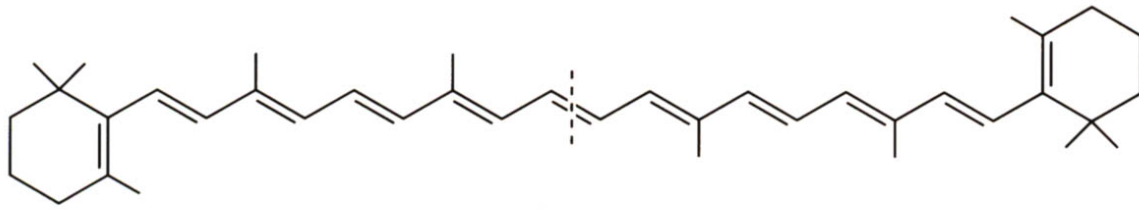
(1) (応用問題: 生物学とナノテクノロジー) 9・31 (p329)

β -カロテンが生体内で酸化されると、2つに割れて、2個のレチナール(ビタミンA)を形成するが、これは視覚を引き起こす色素の前駆体である。レチナールの共役系は、C原子11個とO原子1個からなる。レチナールの基底状態では、 $n=6$ までの各準位は2個の電子で占められている。平均の原子核間距離を140pmと仮定し、次の計算をせよ。

(a) 基底状態と1個の電子が $n=7$ の準位を占める第1励起状態の間のエネルギー間隔 ΔE

(b) これらの2つの状態の間の遷移を起こすのに必要な電磁波の振動数。

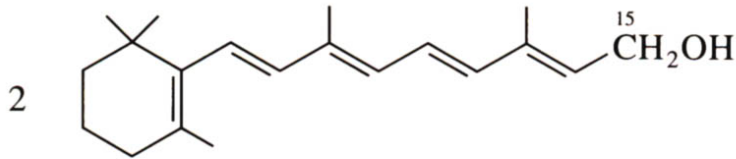
2



β-カロテン



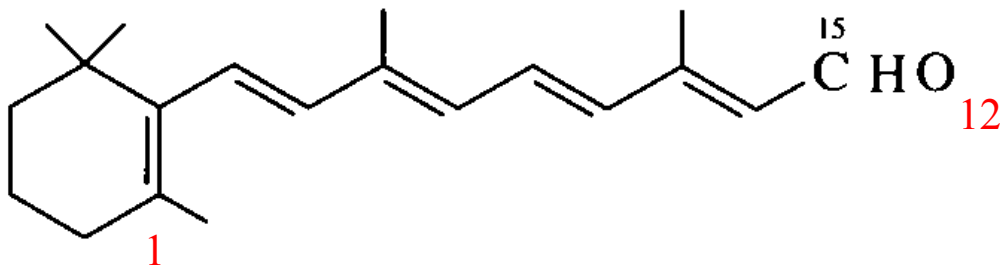
酸化切断



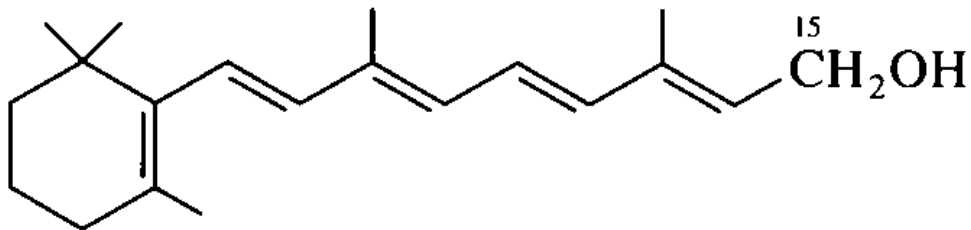
ビタミン A
(レチノール型)

図 7・27 β-カロテンからの
ビタミン A の生成

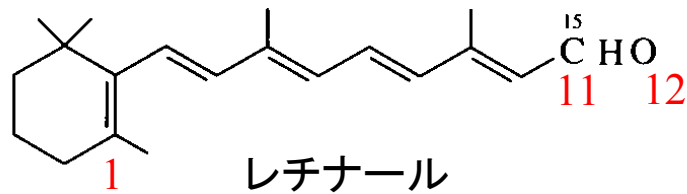
ビタミンAはβ-カロチンのようなカロチノイドから生合成される。



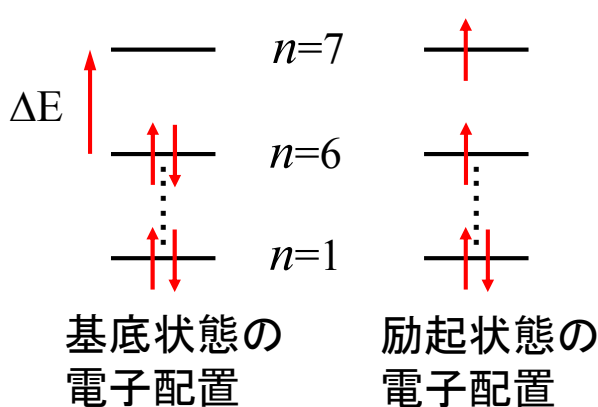
レチナール



ビタミン A
(レチノール型)



レチナールは、11個の炭素原子と1個の酸素原子鎖に沿って5個の単結合と6個の二重結合が交互に存在する。各CC結合長を140pmとすると、12個の原子が作る箱の長さは1.54nmとなる。12個の原子から1つずつのp電子が π 共役系に参加している。



12個の電子は $n=6$ までのエネルギー準位を占めている。レチナールに光を当てると光のエネルギーを吸収して、 $n=6$ から $n=7$ の準位に遷移する。

5月20日

(1) (応用問題: 生物学とナノテクノロジー) 9・31 (p329)

β -カロテンが生体内で酸化されると、2つに割れて、2個のレチナール(ビタミンA)を形成するが、これは視覚を引き起こす色素の前駆体である。レチナールの共役系は、C原子11個とO原子1個からなる。レチナールの基底状態では、 $n=6$ までの各準位は2個の電子で占められている。平均の原子核間距離を140pmと仮定し、次の計算をせよ。

(a) 基底状態と1個の電子が $n=7$ の準位を占める第1励起状態の間のエネルギー間隔 ΔE

$$\Delta E = E_7 - E_6$$

C-C結合距離を約140pmとすると、レチナールの箱の距離 L は、

$$L = 140 \times 11 \text{ pm} = 1.54 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$\Delta E = (2 \times 6 + 1) \frac{h^2}{8mL^2} = \frac{13 \times (6.626 \times 10^{-34})^2}{8 \times (9.110 \times 10^{-31}) \times (1.54 \times 10^{-9})^2} = 3.30 \times 10^{-19} \text{ J}$$

(b)これらの2つの状態の間の遷移を起こすのに必要な電磁波の振動数。

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}$$

$$= \frac{13h^2}{8mL^2} \times \frac{1}{h}$$

$$= \frac{13h}{8mL^2}$$

$$= \frac{13 \times (6.626 \times 10^{-34})}{8 \times (9.110 \times 10^{-31}) \times (1.54 \times 10^{-9})^2}$$

$$= 4.98 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} (\lambda = 602 \text{ nm})$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3.00 \times 10^8}{4.98 \times 10^{14}}$$

$$= 6.02 \times 10^{-7} \text{ m} = 602 \text{ nm}$$

「箱の中の粒子モデル」で計算された振動数は $4.98 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 、波長は602nmである。all-trans-レチナールの吸収極大波長 $\lambda_{\text{max}} \approx 370 \text{ nm}$ (†)であり、計算値は1.6倍大きい。 β -カロテンでは計算された波長は実験結果の2.5倍であった。

(† <http://www.chemistry.wustl.edu/~edudev/LabTutorials/Vision/Vision.html>)

7

○回転運動

9・6 二次元の回転: 環上の粒子

xy 面内における半径 r の回転運動を考える。

$$\text{角運動量 } J = \pm rp$$

$$\text{エネルギー } E = p^2/2m$$

mr^2 は慣性モーメント I であるから、

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

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。**

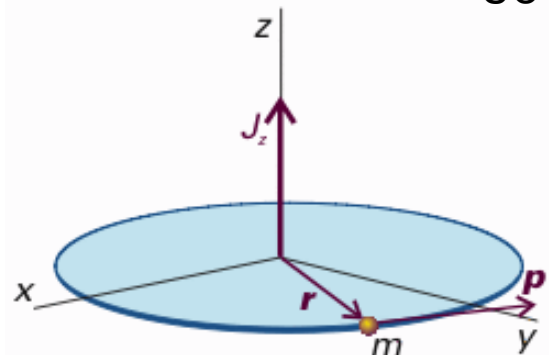


図9・27 xy 面内にある半径 r の円形通路上の質点 m の粒子

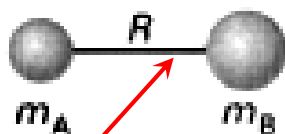
角運動量

=位置ベクトル×運動量

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

8

1. Diatomics



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

重心から質量 m_A の粒子Aまでの距離 r_A は $R \cdot m_B / (m_A + m_B)$.

重心から質量 m_B の粒子Bまでの距離 r_B は $R \cdot m_A / (m_A + m_B)$.

慣性モーメント $I = \sum mr^2$ は、

$$I = m_A r_A^2 + m_B r_B^2$$

$$= m_A \{R \cdot m_B / (m_A + m_B)\}^2 + m_B \{R \cdot m_A / (m_A + m_B)\}^2$$

$$= R^2 \cdot m_A m_B / (m_A + m_B)$$

$$= R^2 \cdot m_A m_B / m \quad \text{実効質量(換算質量)を用いると}$$

$$= \mu R^2$$

AとBの2粒子問題→質量 μ の1粒子問題

9

(a) 回転の量子化の定性的な起源

角運動量の式 $J = \pm rp$ と ド・ブロイ

の式 $\lambda = h/p$ から、

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

波長 λ は自由な値を取ることができず、

角運動量も離散的な値に制限される。

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

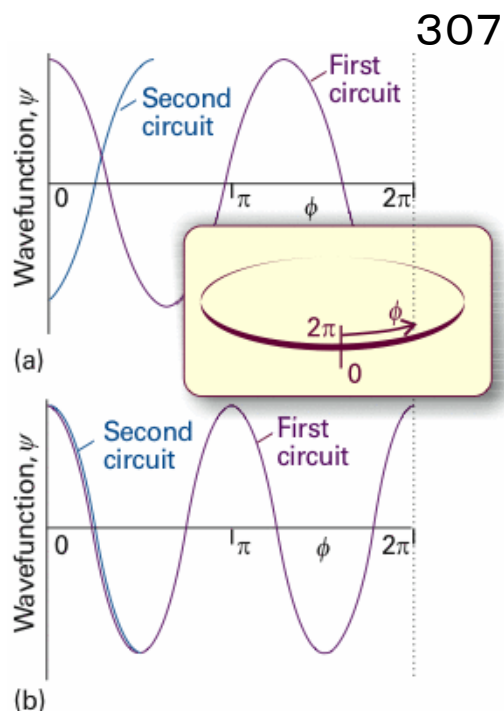
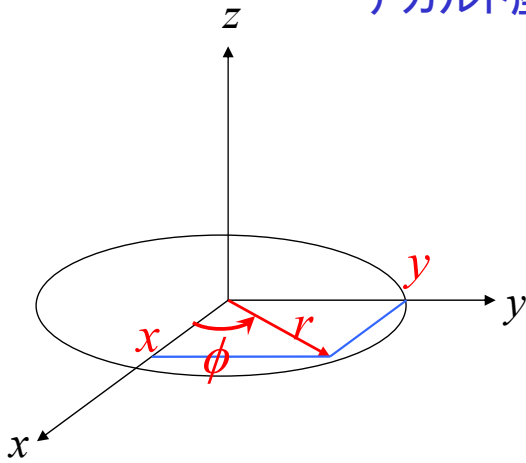


図9・28 環上の粒子のシュレディンガー方程式の二つの解

デカルト座標(x,y)と極座標(r,φ)の変換式



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

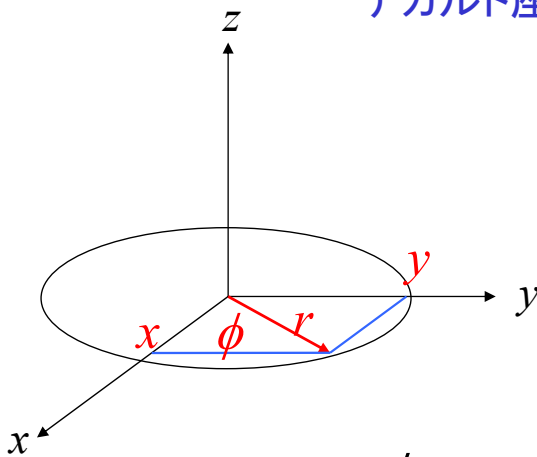
$$\begin{cases} r = (x^2 + y^2)^{1/2} \\ \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{1}{2}(x^2 + y^2)^{-1/2} \cdot 2x \\ = \frac{x}{(x^2 + y^2)^{1/2}} \\ = \frac{x}{r} = \frac{r \cos \phi}{r} = \cos \phi \end{cases}$$

同様に

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

「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

デカルト座標(x,y)と極座標(r,φ)の変換式



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

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

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

デカルト座標 (x,y) と極座標 (r,ϕ) の変換式のまとめ

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

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

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

デカルト座標(直交座標)におけるハミルトニアンを極座標に変換する準備が整った。

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

シュレディンガー方程式

(慣性モーメント $I = mr^2$)

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

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

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

ここで、

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

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

(直角座標)変数 $x, y \cdots 2$ 個

(極座標)変数 $\phi \cdots 1$ 個

シュレディンガー方程式 $\frac{d^2\Psi}{d\phi^2} = -m_l^2\Psi$

一般解は $\Psi(\phi) = Ne^{\pm im_l\phi}$

ここで、 N は規格化定数である。

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

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

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

したがって、

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

波動関数は1価でなければならないので、

$$\Psi(0) = \Psi(2\pi)$$

したがって、

$$m_l \lambda = 2\pi r$$

(波長の m_l 倍) = (円周)

このとき角運動量 J は量子化されている。

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

したがって、エネルギー E も量子化されている。

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

(b)回転の量子化

回転のエネルギー E は量子化されている

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

また、角運動量 J も量子化されている

$$J_z = m_l \hbar$$

古典力学と量子力学の対応

量子力学的角運動量演算子

変数 演算子

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

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

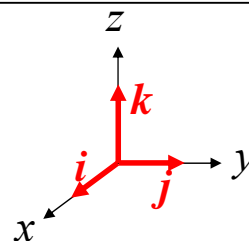
$$\begin{cases} \hat{J}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{J}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{J}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}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

17

根拠9・6 角運動量の量子化

角運動量 $J = r \times p$

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



古典力学的
角運動量

古典力学と量子力学の対応
変数 演算子

量子力学的
角運動量演算子

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

18

極座標表示にすると

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

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

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

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

19

極座標表示を用いると

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

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 $\pm m_l \hbar$ である。

20

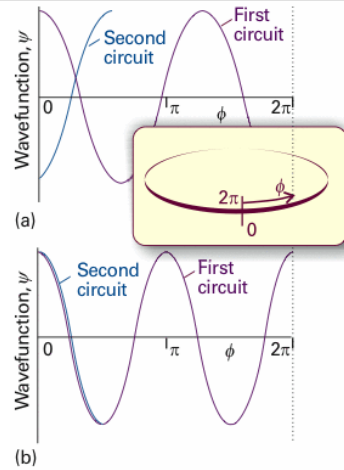
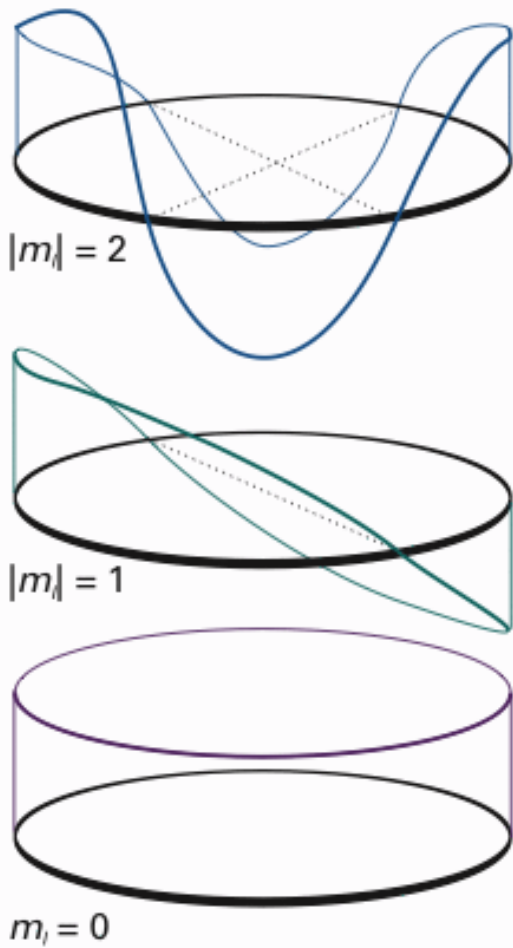


図9・28 環上の粒子のシュレディンガー方程式の二つの解

図9・31 環上の粒子の波動関数の実部。波長が短くなるにつれて、z軸のまわりの角運動量の大きさはħ単位で大きくなっていく。

1周回って位相が合うための境界条件

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

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

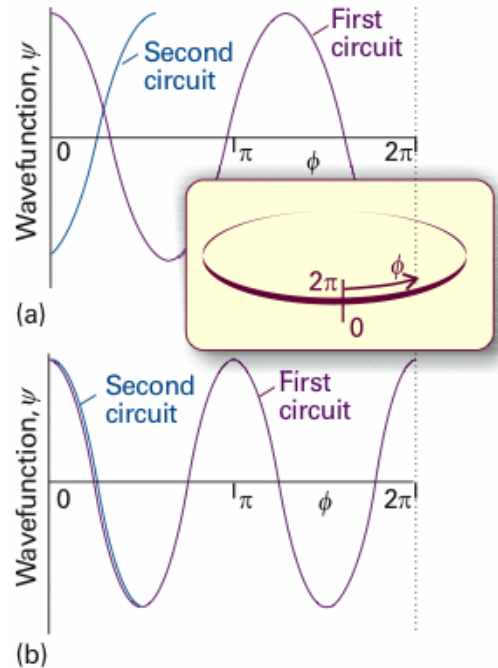
$$1 = e^{\pm i 2\pi m_l}$$

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

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

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

m は整数でなければならない。



$$\Psi_{m_l}(\phi) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\pm i m_l \phi}, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad E = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2mr_2} = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I}$$

回転運動と水素原子の電子の運動

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

$L_{n,l}$: ラゲール多項式

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

$P_l^{|m_l|}(\cos \theta)$: ルジャンドル多項式

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

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

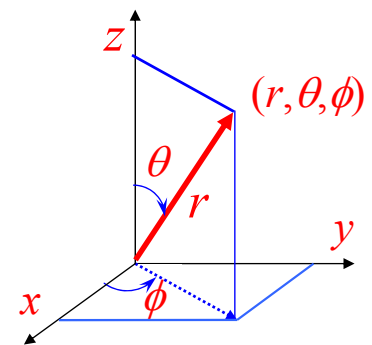
9・7 三次元の回転: 球面上の粒子

(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。



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

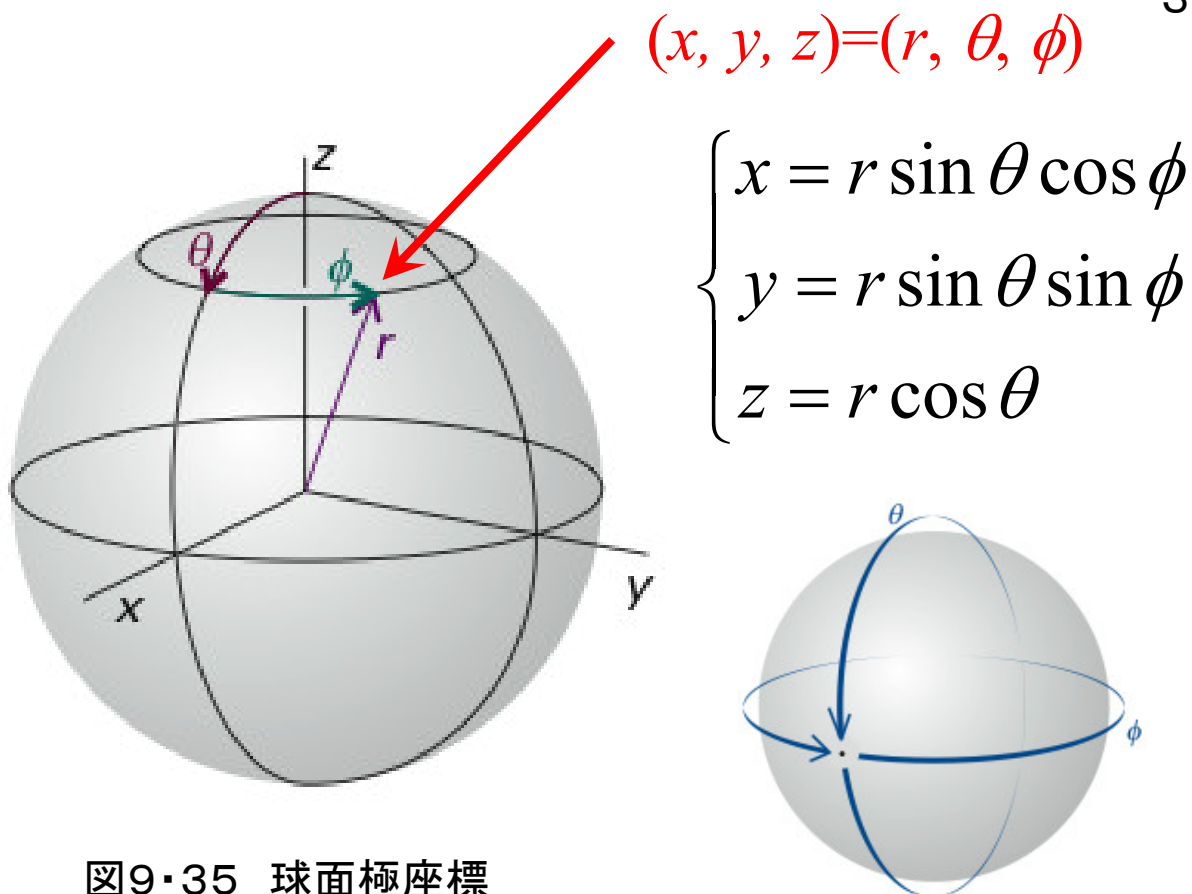
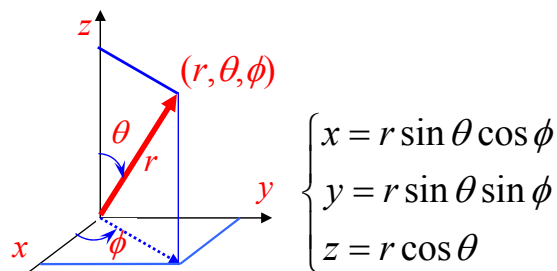


図9・35 球面極座標

三次元デカルト座標→三次元極座標

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

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



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

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。

半径 r の球面を自由に運動する粒子のデカルト座標ハミルトニアン

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

三次元デカルト座標から三次元極座標への変換

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

半径 r の球面を自由に運動する粒子の極座標ハミルトニアン

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{A^2}{r^2} + V\end{aligned}$$

シュレディンガー方程式はポテンシャルエネルギー $V=0$ として

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \Delta^2 \Psi = E \Psi$$

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

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

$$= -\varepsilon \Psi$$

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

$\Psi(\theta, \phi)$ は変数分離することができる

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

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

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

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

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

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

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

$$\left\{ \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m_l^2 \right. \quad (\text{A})$$

$$\left. \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \varepsilon \sin^2 \theta = m_l^2 \right. \quad (\text{B})$$

(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。

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

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	$3 \sin^2 \theta$

31

波動関数

$$\Psi(\theta, \phi) = N e^{\pm im_l \phi} P_l^{|m_l|}(\cos \theta)$$

(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。

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

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。

32

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。

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

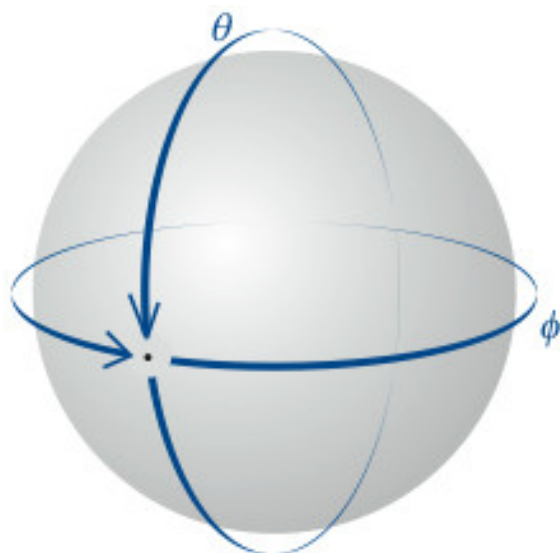


図9・34 球面上の粒子の波動関数は2つの境界条件を満たさなければならない。この要請から、粒子の回転状態を表す角運動量状態に対して2つの量子数が生じる。

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

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

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

(2) エネルギー準位と多重度

各 l に対して $2l+1$ 個の m_l

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

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。

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

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

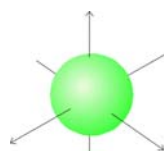
概形

EX

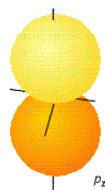
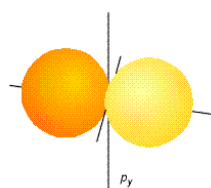
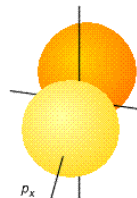
 l, m

0 0

定数



1 0

 $\cos \theta$  p_z 1 ± 1 $\sin \theta \sin \phi$  p_y 1 ± 1 $\sin \theta \cos \phi$  p_x 1, ± 1 は有理化して,

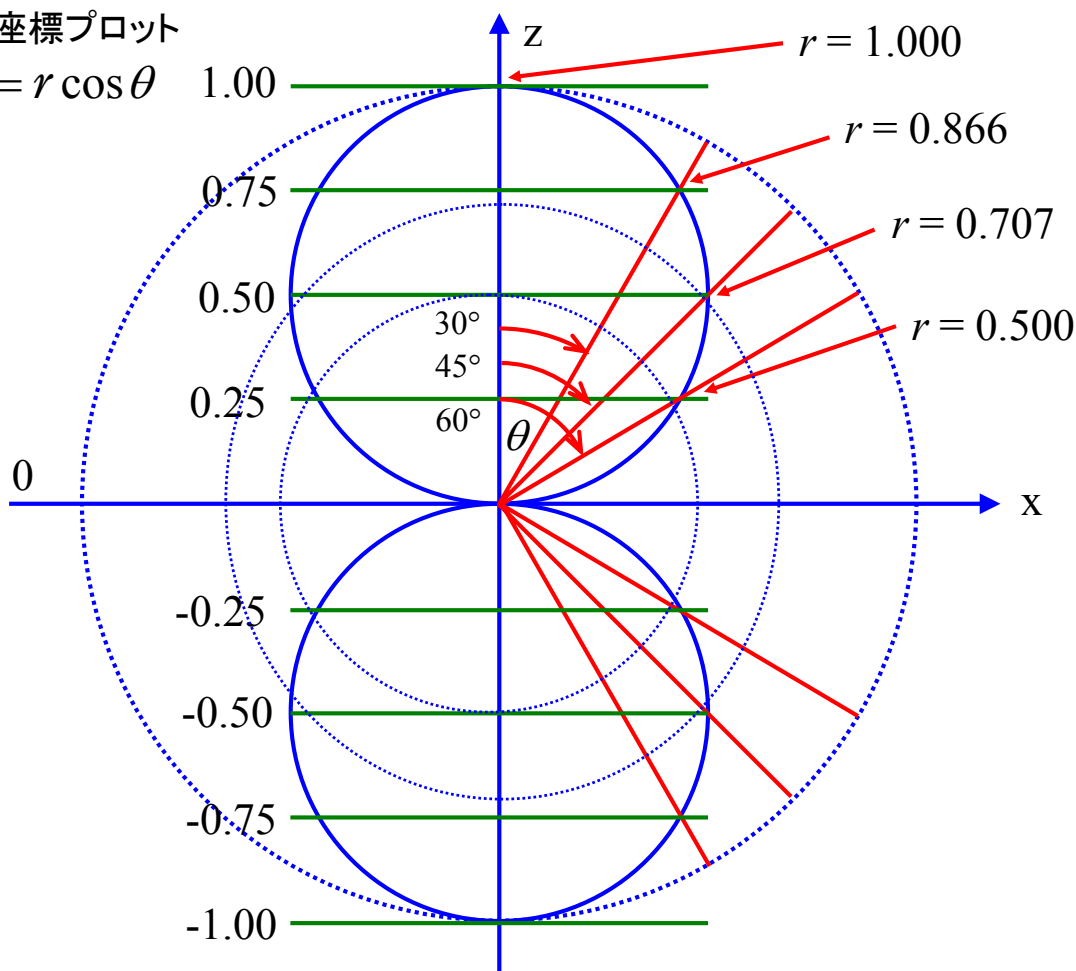
$$\frac{1}{2}(Y_{1,1} + Y_{1,-1})$$

と

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

を示してある。

$z = r \cos \theta$



$$z = r \cos 30^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2} \times \frac{\sqrt{3}}{2} = 0.75$$

$$z = r \cos 45^\circ = \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.5$$

$$z = r \cos 60^\circ = 0.5 \times 0.5 = 0.25$$

(c) 空間量子化

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

†他にスピン角運動量(9・8節)がある。

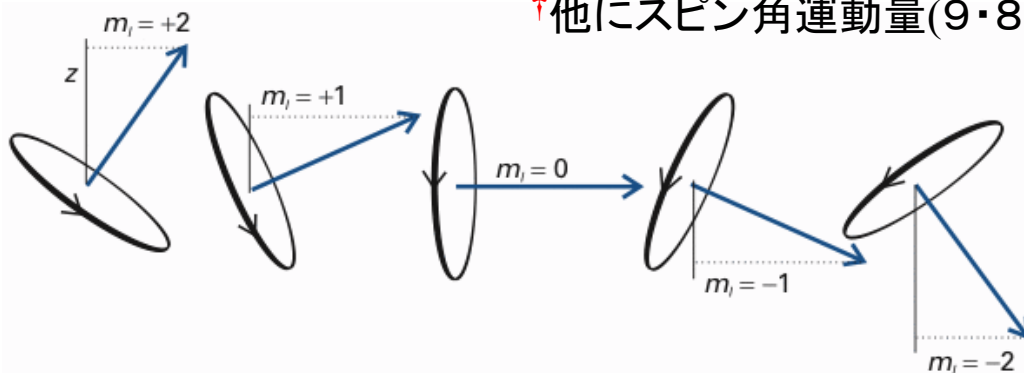


図9・38 $l=2$ のときの角運動量の許される値

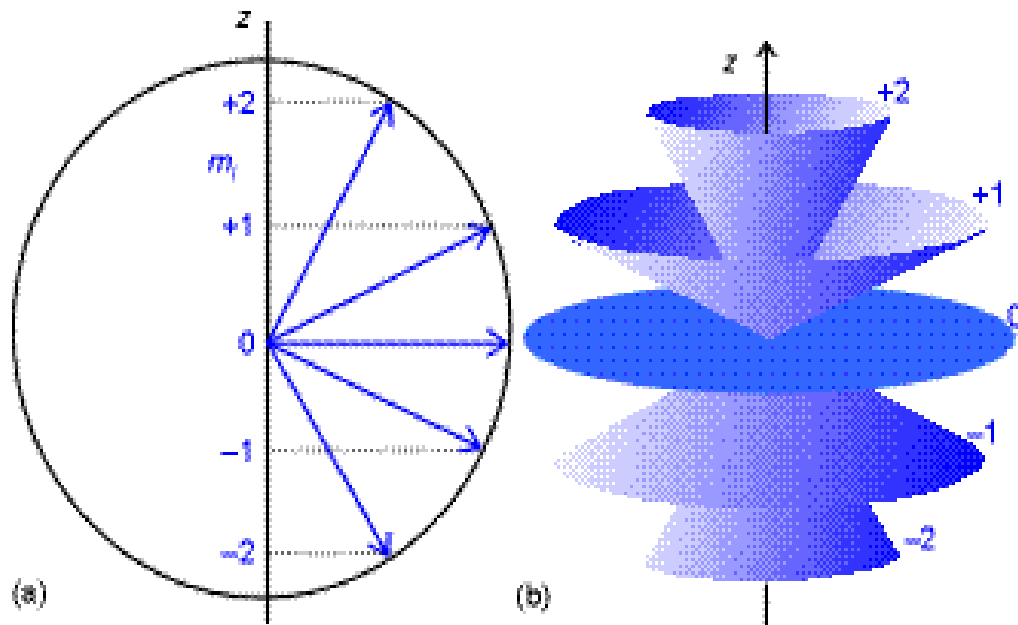
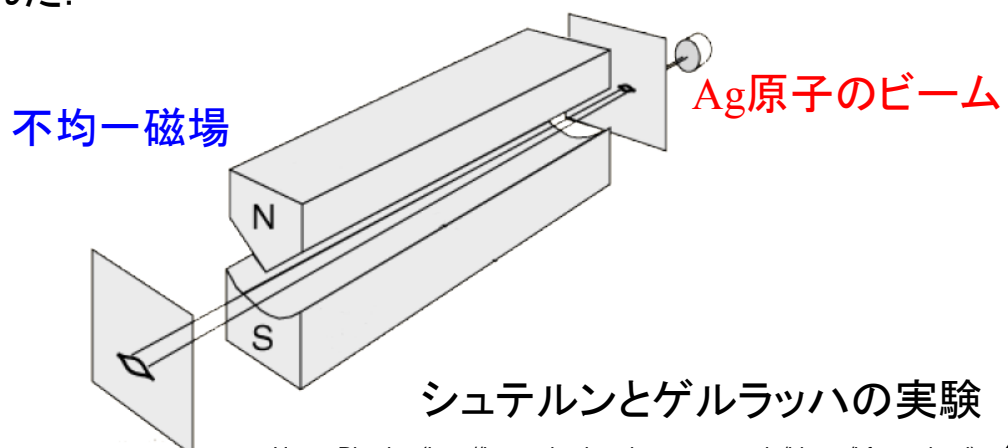


図9. 40 角運動量のベクトルモデル (a)は図9. 38をまとめたものであるが、 z 軸の回りの方位角は確定できないので、(b)のように円錐上のどこかにあって方位は特定できないモデルの方が良い。

9・8 スピン

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

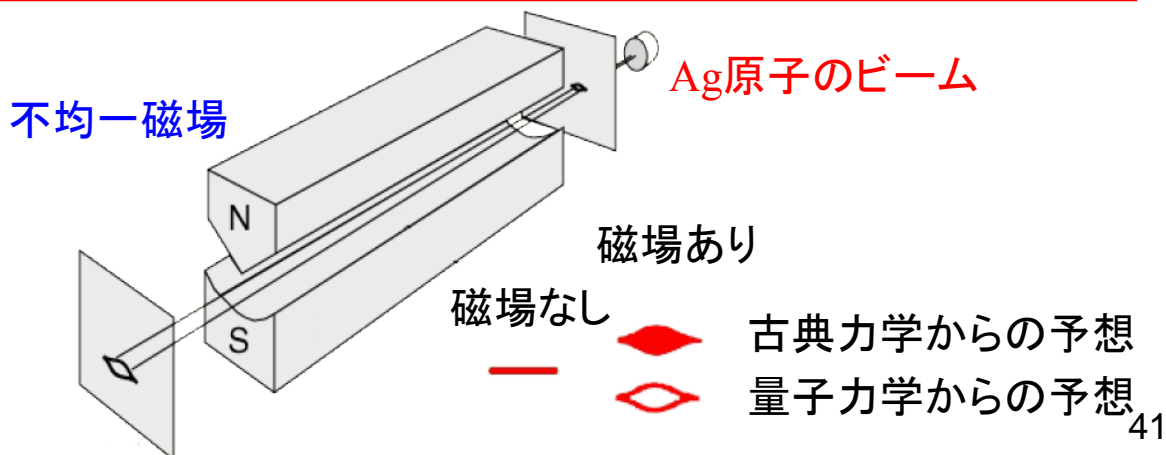


シュテルンとゲルラッハの実験

古典力学と量子力学で予想される結果は次のようになる。

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

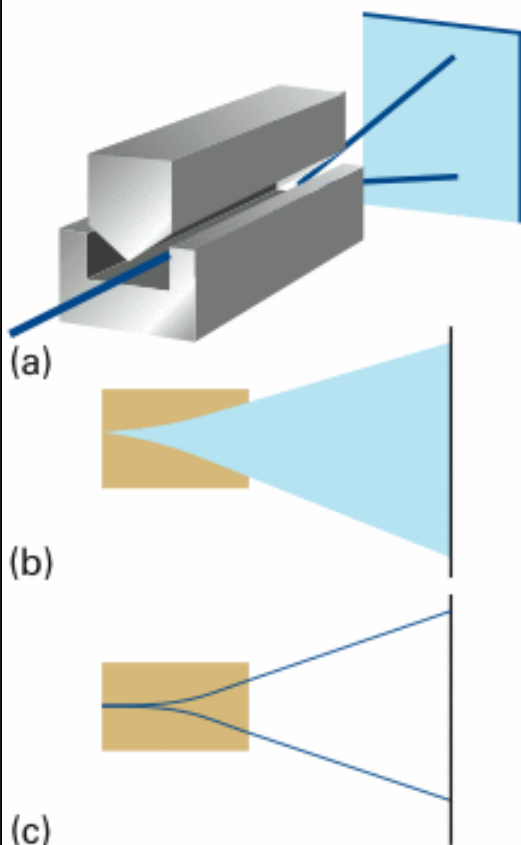
量子力学・・・角運動量は空間量子化されているので、離散的な
配向しか取ることができないので、数本の鋭い
原子の帯が観測されるであろう。



41

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。

42

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。

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

$$\text{角運動量の } z \text{ 成分} = m_l \hbar, \quad m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$

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はゼロである. したがって, 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.



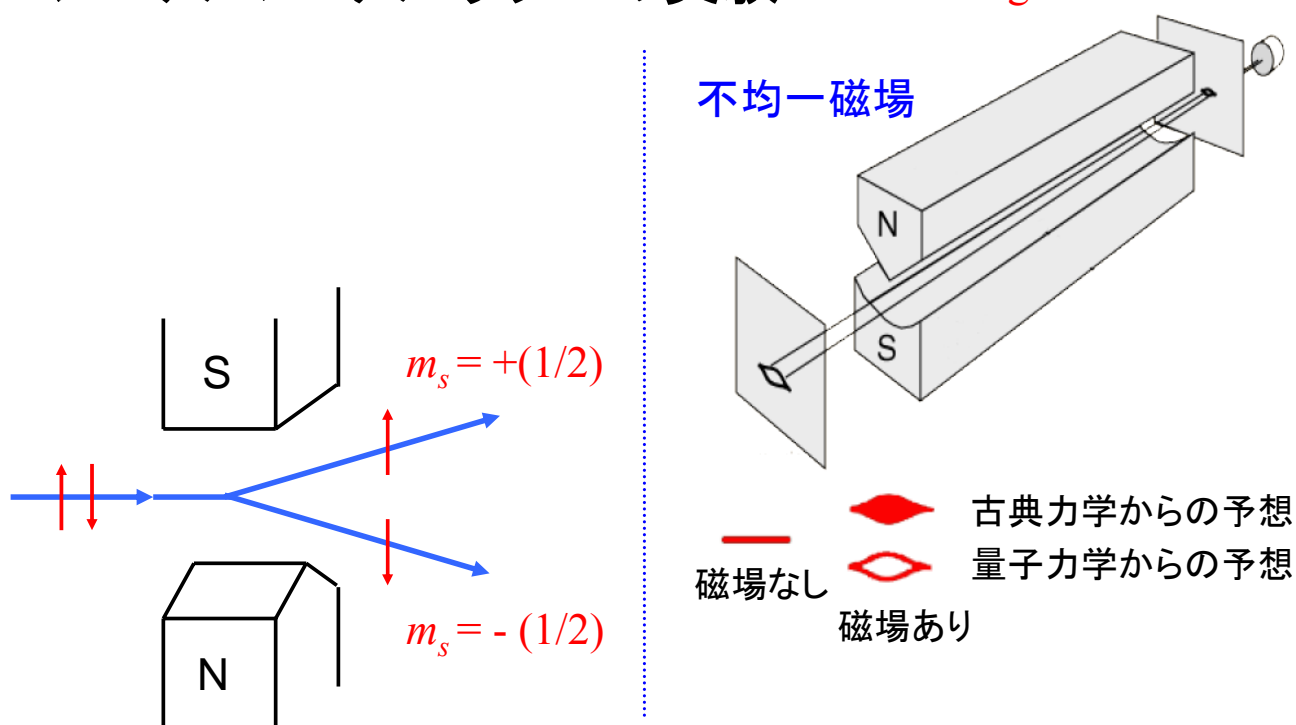
スピン角運動量

45

シュテルン・ゲルラッハの実験

EX

Ag原子のビーム



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

46

articles

原子物理の歴史を変えた安物の葉巻

シュテルン-ゲルラッハの実験

ブレチスラフ・フリードリッヒ、ダッドレー・ハーシュバック

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

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

*1 [脚注]この記述はあまり見かけないが、磁気量子化による空間量子化に対応する。

コードやヒトゲノムのDNA塩基対のスクラン、これらすべての技術は空間量子化された量子状態間の遷移を測ることに由来して生まれてくる。

フランクフルト大学の実験物理学新センターは最近、シュテルンとゲルラッハの名を記念して名前がつけられた(図1)。開所式に出発したことがきっかけとなって、40年以上前シュテルンが著者の1人(ハーシュバック)に語った葉巻の物語を再現することを思い立った。これからシュテルンとゲルラッハの実験以前の経歴と当時の込み入った物理学を手に追ってみるが、彼らがフランクフルトで共同研究を行うに至った経緯がわかる。また、電子スピンの発見以前と以降のSGEの浮き沈みと受容過程についても記述し、われわれが葉巻の煙の向こうに映る「バック・トゥー・ザ・フューチャー」に登場するような大時代のビーム検出器をかい見たいときをつつを紹介しよう。シュテルンとゲルラッハが彼らの分子鏡分選装置の構築に携わっているフランクフルトの記念館に心を留めながら、私たちはヒトラー政権の悲劇的な特許のたに反対方向へと引き寄せられた優れた2人の科学者が、その後たった軌跡について読者諸氏にお考えいただきたい。

混濁性のソーダ水から原子ビームへ

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

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

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

Bretislav Friedrich and Dudley Herschbach

The demonstration of space quantization, carried out in Frankfurt, Germany, in 1922 by Otto Stern and Walther Gerlach, ranks among the dozen or so canonical experiments that ushered in the heroic age of quantum physics. Perhaps no other experiment is so often cited for elegant conceptual simplicity. From it emerged both new intellectual vistas and a host of useful applications of quantum science. Yet even among atomic physicists, very few today are aware of the historical particulars that enhance the drama of the story and the abiding lessons it offers. Among the particulars are a warm bed, a bad cigar, a timely postcard, a railroad strike, and an uncanny conspiracy of Nature that rewarded Stern and Gerlach. Their ascent to the top of the field was not a straight line. It was a path of discovery, including several who beforehand had regarded an attempt to observe space quantization as naive and foolish.

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

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

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

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

From osmotic soda to atomic beams

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

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

After the war, Stern returned to Frankfurt and became assistant to Max Born in the Institute for Theoretical Physics. There began Stern's molecular beam odyssey (see figure 2). He had learned of the rudimentary experiments of Louis DuRoi in 1911, which demonstrated that "molecular rays" of sodium, formed by effusion into a vacuum, traveled in straight lines. Stern was captivated by the "simplicity and directness" of the method, which "enables us to make measurements on isolated neutral atoms or molecules with microscopic tools. . . . [and thereby] is especially valuable for testing and demonstrating directly fundamental assumptions of the theory."³

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

パリティ

Vol.19, No.11,

17-26 (2004)

大塚一郎

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

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

Physics Today Vol. 56 No. 12
© 2003 American Institute of Physics

Physics Today Vol. 56 No. 11
© 2003 American Institute of Physics

17

Physics Today, 56, 53-59(2003)

47

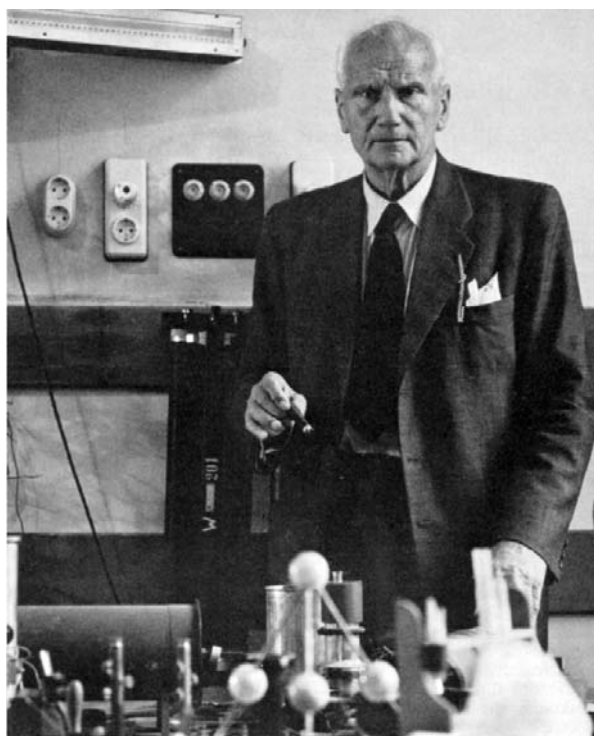


Figure 2. Otto Stern (1888-1969), cigar in hand, working in his molecular beam laboratory at the Institute for Physical Chemistry in Hamburg, about 1930. (Photo courtesy of Peter Toschek.)



Otto Stern
The Nobel Prize in Physics 1934

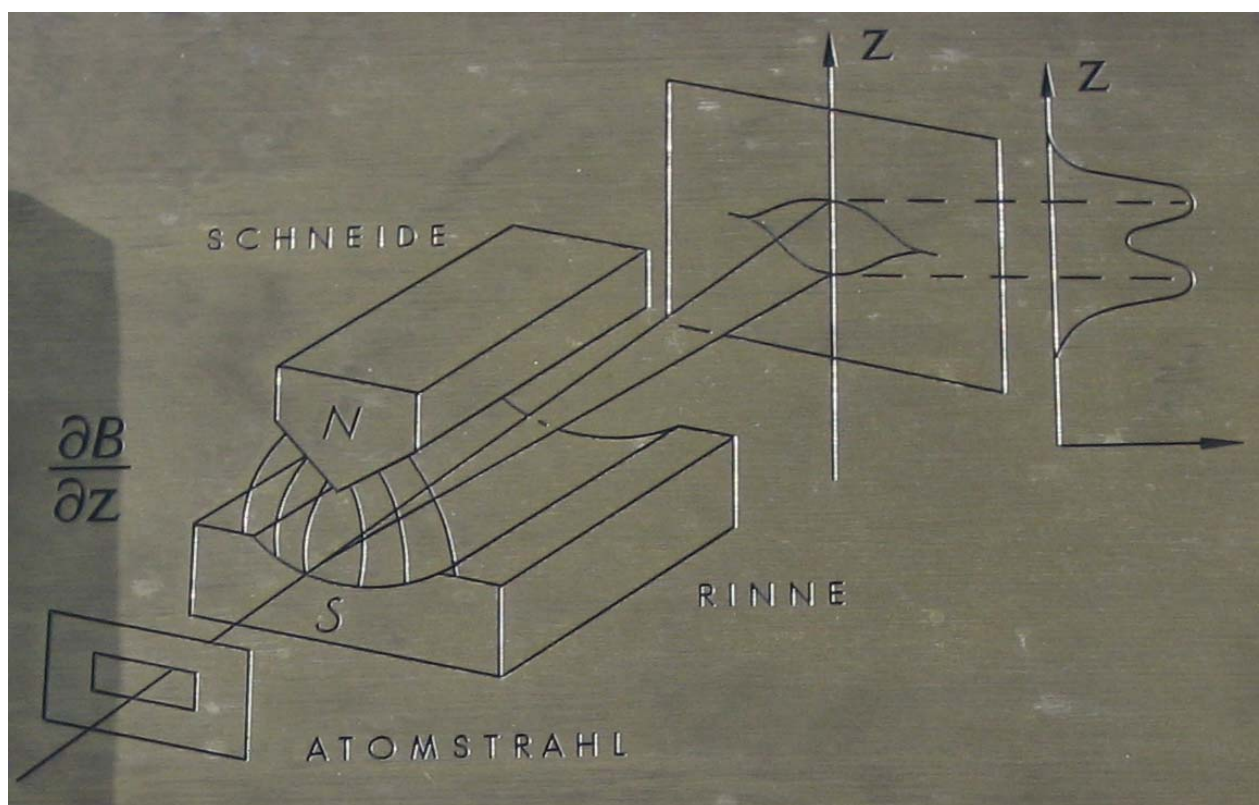
Figure 3. Walther Gerlach (1889-1979), cigar in hand, in his laboratory at the Institute for Physics in Munich, about 1950. (Photo courtesy of W. Schütz, Phys. Bl. 25, 343, 1969.)



48



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。中央の実験結果の拡大図を次のページに示す。



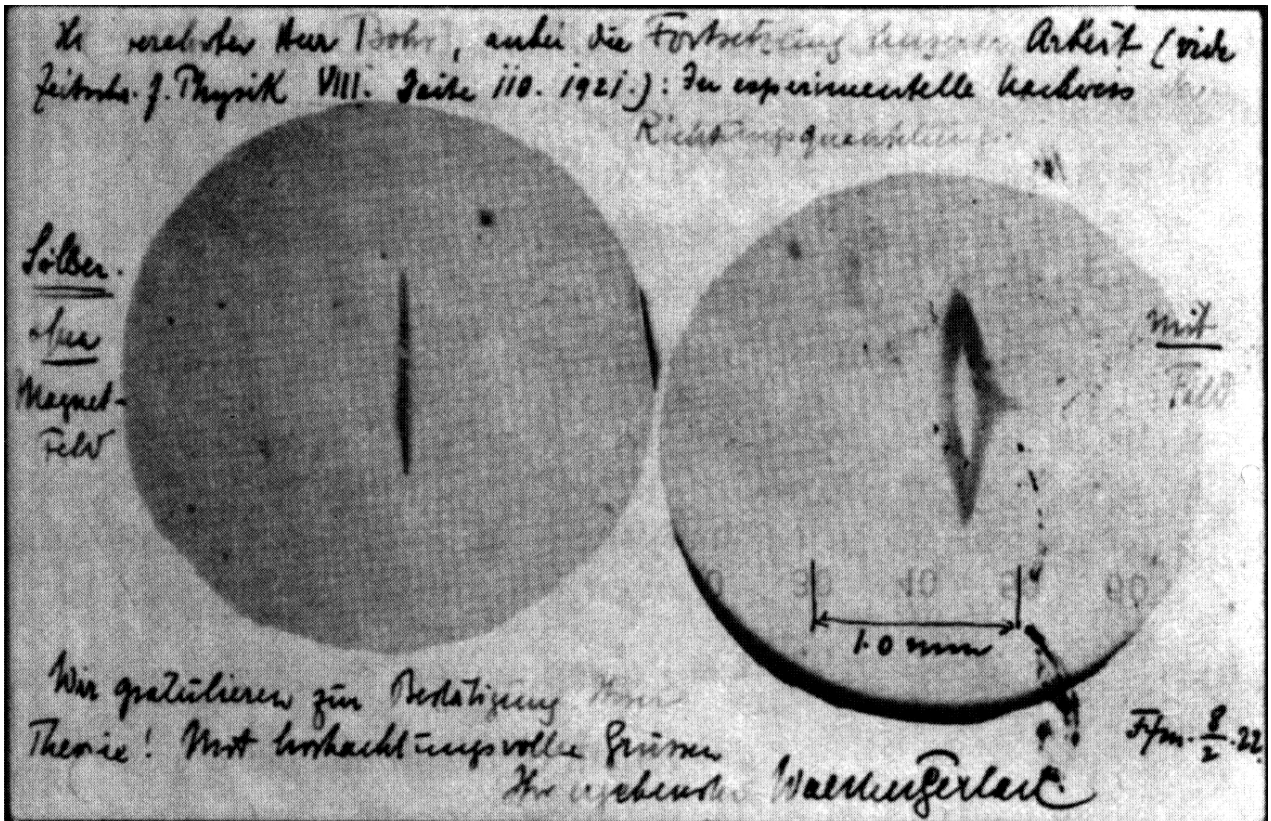
シュテルンとゲルラッハの実験の模式図



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

The Physical Tourist in Frankfurt (1)

<http://backreaction.blogspot.jp/2007/08/physical-tourist-in-frankfurt-1.html>



1922年2月8日付、ボアに宛てたゲルラッハの葉書

スピン角運動量のまとめ

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

大きさ $\{s(s+1)\}^{1/2}\hbar$

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

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

5月27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。